



HAL
open science

Contribution à l'étude de la fonctionnalisation et del'intercalation des nanotubes de carbone –Application à l'élaboration de structures nanofilamentaires

Fadel Chamssedine

► **To cite this version:**

Fadel Chamssedine. Contribution à l'étude de la fonctionnalisation et del'intercalation des nanotubes de carbone –Application à l'élaboration de structures nanofilamentaires. Matériaux. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2005. Français. NNT : 2005CLF21600 . tel-00011692

HAL Id: tel-00011692

<https://theses.hal.science/tel-00011692>

Submitted on 27 Feb 2006

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.

Numéro d'ordre : D.U. 1600

UNIVERSITE BLAISE PASCAL

(U.F.R. de recherche Scientifique et Technique)

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES

N° : 459

THESE

présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR D'UNIVERSITE

Spécialité : Chimie, Sciences des Matériaux

Par **Fadel CHAMSSSEDINE**

Diplômé d'Etudes Approfondies

Contribution à l'étude de la fonctionnalisation et de
l'intercalation des nanotubes de carbone –
Application à l'élaboration de structures nanofilamentaires

Soutenue publiquement le 27 octobre 2005, devant la commission d'examen :

Président :	M. Ph. TOUZAIN
Rapporteurs :	Mme S. BONNAMY M. R. VANGELISTI
Examineurs :	M. Z. FAWAL M. B. MOREL M. D. CLAVES M. A. HAMWI

Remerciements

Ce manuscrit est le fruit de quatre années de travail réalisé au Laboratoire des Matériaux Inorganiques (LMI-CNRS) de l'Université Blaise-Pascal (UBP) de Clermont-Ferrand.

En premier lieu, je voudrais remercier Monsieur André HAMWI et Monsieur Rachid MAHIOU, directeurs successifs du LMI, de m'avoir accueilli au sein de leur laboratoire.

Ce travail a été dirigé par Monsieur André HAMWI, professeur et Monsieur Daniel CLAVES, maître de conférences, à l'Université Blaise-Pascal. Je tiens à exprimer toute ma connaissance à ces deux personnes qui, au cours de ces quatre années m'ont encadré de la plus belle des façons. Leur patience, leur gentillesse et leur esprit critique envers mon travail m'ont beaucoup aidé. Sans eux ce manuscrit ne serait certainement pas ce qu'il est. Un grand merci à vous deux.

Je suis très honoré que Monsieur Philippe TOUZAIN, professeur émérite à l'Université de Grenoble, ait accepté de présider le jury de thèse.

Je tiens également à remercier Madame Sylvie BONNAMY, directeur de recherche au CRMD d'Orléans et Monsieur René VANGELISTI, maître de conférences à l'Université de Nancy, qui ont accepté d'être rapporteurs de ce travail. Je les remercie sincèrement de m'avoir consacré un peu de leur temps.

Je ne manquerai pas d'adresser également mes remerciements envers Monsieur Ziad FAWAL, professeur à l'Université Libanaise et Monsieur Bertrand

MOREL, ingénieur recherche et développement à COMURHEX, qui ont accepté de se déplacer pour me faire l'honneur de juger mon mémoire et d'assister à ma soutenance.

Je remercie chaleureusement Katia, Jérôme et Marc qui m'ont aidé et encouragé durant cette thèse, sans oublier Jean-Marie avec qui nous avons réalisé les expériences de spectroscopie Raman.

Je tiens désormais à remercier l'ensemble du laboratoire et plus particulièrement mes collègues de bureau Céline et Audrey.

Enfin, je voudrais remercier les personnes extérieures au laboratoire qui m'ont soutenu tout au long de ces années. Mes pensées vont directement vers ma femme Nariman, mon fils Hikmat et bien sûr mes parents et mon frère Ahmad qui m'ont toujours soutenu et encouragé. Je tiens à leur dédier ce travail. Sans eux je n'aurais jamais eu la chance et le courage d'atteindre ce niveau d'étude. Je tiens également à saluer et à remercier tous mes amis et toute ma famille qui m'ont soutenu durant ma thèse.

SOMMAIRE GENERAL

INTRODUCTION GENERALE.....	8
CHAPITRE 1 : GENERALITES SUR LES NANOTUBES DE CARBONE.....	11
1. LES DIFFERENTES VARIETES ALLOTROPIQUES DU CARBONE ET LEUR DIMENSIONNALITE	12
1.1. DIAMANT – 3D	12
1.2. GRAPHITE – 2D.....	13
1.3. CARBYNES – 1D	13
1.4. FULLERENES – 0D.....	14
2. LES NANOTUBES DE CARBONE	15
2.1. INTRODUCTION	15
2.2. LES NANOTUBES DE CARBONE MONOFEUILLETS.....	15
2.3. LES NANOTUBES DE CARBONE MULTIFEUILLETS	17
3. SYNTHESE DES NANOTUBES DE CARBONE.....	18
3.1. DECHARGE D'UN ARC ELECTRIQUE.....	19
3.2. ABLATION LASER.....	19
3.3. METHODES CATALYTIQUES (CVD).....	19
4. EXTRACTION ET PURIFICATION DES NANOTUBES DE CARBONE	21
5. PROPRIETES ET APPLICATIONS POTENTIELLES DES NANOTUBES DE CARBONE.....	23
5.1. PROPRIETES MECANQUES.....	23
5.2. PROPRIETES ELECTRIQUES.....	23
5.3. DOMAINES D'APPLICATIONS POTENTIELLES DES NANOTUBES DE CARBONE	24
6. BIBLIOGRAPHIE	25

CHAPITRE 2 : CHIMIE D'ADDITION DES NANOTUBES DE CARBONE.....30

1. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....32

1.1. INTRODUCTION..... 32

1.2. OXYGENATION..... 32

1.3. FLUORATION DES NANOTUBES DE CARBONE 33

1.3.1. Nanotubes de carbone multiparois (MWCNT)..... 33

1.3.2. Nanotubes de carbone monoparois (SWCNT) 34

2. ETUDE DE L'OXYGENATION DES NANOTUBES DE CARBONE36

2.1. NANOTUBES DE CARBONE UTILISES 36

2.1.1. MWCNTs (lot 1)..... 37

2.1.2. MWCNTs (lot 2)..... 41

2.1.3. SWCNTs (lot 3)..... 44

2.2. ASPECTS EXPERIMENTAUX..... 47

2.3. NATURE DES GROUPES FONCTIONNELS GREFFES 47

2.4. DETERMINATION DU NOMBRE DE SITES ACIDES 50

2.5. RESULTATS 51

2.5.1. Cas de la fonctionnalisation par l'acide nitrique 51

2.5.1.1. Détermination du nombre de sites acides par gramme de carbone 51

2.5.1.2. Détermination du nombre de sites acides par atome de carbone de la paroi externe 52

2.5.2. Cas de la fonctionnalisation en présence de permanganate de potassium 54

2.6. DISCUSSION 54

3. ETUDE DE LA FLUORATION DES NANOTUBES DE CARBONE	56
3.1. FLUORATION A HAUTE TEMPERATURE (520°C).....	56
3.1.1. Nanotubes de carbone utilisés	56
3.1.2. Techniques expérimentales de synthèse des tubes fluorés	57
3.1.3. Résultats.....	58
3.1.3.1. <i>MWCNTs (lot 1) fluorés à 520°C</i>	58
3.1.3.2. <i>MWCNTs (lot 2) fluorés à 520°C</i>	61
3.1.3.3. <i>SWCNTs (lot 3) fluorés à 520°C</i>	64
3.1.4. Nature de la liaison chimique	65
3.1.5. Discussion	66
3.2. FLUORATION DES SWCNTs AUX TEMPERATURES MODEREES.....	68
3.2.1. Nanotubes de carbone utilisés	68
3.2.2. Aspects expérimentaux	69
3.2.3. Résultats.....	70
3.2.4. Nature de la liaison chimique C-F	72
3.2.5. Conclusion	76
4. ETUDE DE L'OXYFLUORATION DES NANOTUBES DE CARBONE	77
4.1. SYNTHESE	77
4.2. CARACTERISATION.....	78
4.2.1. SWCNTs fluorés partiellement : composition et nature de la liaison chimique.....	78
4.2.2. SWCNTs oxyfluorés : composition chimique, nature de la liaison C-F et des groupements oxygénés	82
4.2.2.1. <i>Discussion</i>	87
4.3. CONCLUSION	88
5. BIBLIOGRAPHIE	89

CHAPITRE 3 : STOCKAGE DU FLUOR DANS LES NANOTUBES DE CARBONE MONOPAROIS.....	92
1. INTRODUCTION	93
2. TECHNIQUES EXPERIMENTALES	93
3. SITES DE STOCKAGE POSSIBLES DU FLUOR DANS LES SWCNTS EN FAGOT	95
3.1. Canaux tubulaires.....	95
3.2. Canaux interstitiels intertubes	97
3.3. Surface externe du fagot	98
4. RESULTATS EXPERIMENTAUX.....	99
4.1. Composition chimique des produits obtenus	99
4.2. Analyses thermogravimétriques - Stabilité.....	100
4.2.1. Discussion.....	103
4.3. Etude de la nature de la liaison C-F.....	104
4.3.1. Spectroscopie infra-rouge	104
4.3.2. RMN ¹⁹ F.....	105
4.3.3. Discussion.....	109
4.4. Spectroscopie RAMAN	110
4.4.1. Evolution du désordre après fluoration.....	111
4.4.2. Evolution du désordre après défluoration.....	114
5. ETUDE DE LA REVERSIBILITE DE LA FLUORATION A BASSE TEMPERATURE	116
6. CONCLUSION	119
7. BIBLIOGRAPHIE	120

CHAPITRE 4 : INTERCALATION DE L'HEXAFLUORURE DE TUNGSTENE DANS LES MWCNTS – APPLICATION A LA SYNTHESE DE MATERIAUX NANOSTRUCTURES.....121

1. INTERCALATION DE WF_6 DANS LES MWCNTS 122

1.1. GENERALITES 122

1.2. OBJECTIFS..... 123

1.3. ASPECTS EXPERIMENTAUX..... 123

1.3.1. NANOTUBES DE CARBONE UTILISES 124

1.3.2. MODE OPERATOIRE 126

1.4. ANALYSE STRUCTURALE..... 127

1.4.1. ASPECT EXPERIMENTAL 127

1.4.2. DECONVOLUTION DES SIGNAUX..... 127

1.4.3. MODELE STRUCTURAL 129

1.4.4. SIMULATION DES PROFILS DE DIFFUSION 130

1.5. DISCUSSION 134

2. APPLICATION A LA SYNTHESE DE NANOPARTICULES D'OXYFLUORURE DE TUNGSTENE..... 135

2.1. INTRODUCTION 135

2.2. ASPECTS EXPERIMENTAUX 135

2.3. CARACTERISATION 136

2.4. DISCUSSION 139

2.5. CONCLUSION 140

3. BIBLIOGRAPHIE 141

CHAPITRE 5 : ETUDE PRELIMINAIRE DE L'APPLICATION DES NANOTUBES DE CARBONE FONCTIONNALISES A L'ELABORATION DE STRUCTURES NANOFILAMENTAIRES INORGANIQUES.....	143
1. INTRODUCTION.....	145
2. APERÇU DES PRINCIPALES METHODES DE SYNTHESE DE STRUCTURES NANOFILAMENTAIRES	145
2.1. METHODES DIRECTES	146
2.1.1. Méthodes hydrothermales et solvothermales	146
2.1.2. Méthode catalytique	146
2.1.3. Ablation laser	148
2.1.4. Croissance spontanée (évaporation, cristallisation)	148
2.2. METHODES TEMPLATES	149
2.2.1. Membranes, zéolites	149
2.2.2. L'apport récent des nanotubes de carbone	150
3. ETUDE PRELIMINAIRE DE L'ELABORATION D'HALOGENURES NANOFILAMENTAIRES.....	153
3.1. INTRODUCTION	153
3.2. DEPOT PAR PHASE VAPEUR DE SODIUM ET D'YTTRIUM SUR DES MWCNTs FLUORES	153
3.2.1. Synthèse.....	153
3.2.2. Résultats	154
3.2.3. Conclusion.....	158

3.3. DISPERSION DES MWCNTs FLUORES PAR DEPOT D'UNE SUSPENSION SUR UN SUPPORT	159
3.3.1. Mode opératoire	159
3.3.2. Résultats	159
3.3.3. Conclusion.....	161
3.4. DISPERSION DES MWCNTs FLUORES PAR METHODE SPIN-COATING .	161
3.4.1. Application aux réactions avec le sodium et l'yttrium.....	161
3.4.2. Discussion.....	164
3.5. REACTION DES MWCNT FLUORES AVEC LE BUTYL-LITHIUM	164
3.5.1. Aspects expérimentaux.....	165
3.5.2. Résultats et discussion.....	165
3.6. CONCLUSION DE L'ETUDE PRELIMINAIRE	167
4. BIBLIOGRAPHIE.....	168

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

L'actualité physico-chimique dans le domaine du carbone restera marquée pour de nombreuses années encore par l'avènement des nanotubes de carbone. Ce dernier né de la famille du carbone a cristallisé l'intérêt de la communauté scientifique par ses propriétés intrinsèques ainsi que pour ses applications potentielles.

Sur le plan chimique, la fluoration des composés carbonés, étude intéressante en elle-même, a connu un renouveau suite à la découverte des nanotubes de carbone. On peut également envisager le stockage de différents éléments ainsi que l'intercalation de fluorures, dans les différents sites de ce matériau carboné. Parallèlement, des études menées sur la réactivité de ces entités tubulaires nanométriques les ont révélés, de manière surprenante, comme étant d'excellents précurseurs de forme vis-à-vis de l'obtention de structures nanofilamentaires.

Notre étude est présentée en cinq chapitres. Le premier fait le point sur la bibliographie. Il est consacré à la comparaison de la structure des nanotubes de carbone à celle des autres formes organisées du carbone, qu'il s'agisse des formes traditionnelles ou des nouvelles variétés récemment apparues. Les différentes techniques de synthèse des nanotubes de carbone sont brièvement passées en revue, avant de décrire les principales méthodes d'extraction et de purification. Nous évoquerons également les propriétés mécaniques et électroniques de ces édifices carbonés ainsi que leurs domaines potentiels d'application.

Le second chapitre est consacré à la fonctionnalisation des nanotubes de carbone par l'oxygène et le fluor ainsi qu'à une étude de leur bi-fonctionnalisation par les deux éléments. Nous nous sommes également attachés à mettre en oeuvre une étude comparative de lots de nanotubes de nature diverse.

Nous avons ensuite étudié, dans un troisième chapitre, le stockage de fluor dans les nanotubes de carbone monoparois en forme de fagots par l'intermédiaire de réactions à basse température. Les techniques expérimentales mises en oeuvre lors de cette étude seront présentées. Nous discuterons également le type d'interaction C-F mis en jeu.

Une étude de la réactivité chimique des nanotubes de carbone ne serait pas complète sans une incursion dans le domaine de la chimie d'intercalation. Aussi, dans le chapitre 4, abordons nous l'étude d'un composé modèle via l'intercalation de l'hexafluorure de tungstène dans l'espace interplanaire des nanotubes de carbone multiparois. Une tentative de valorisation de ce type de composés en matière d'élaboration de matériaux nanostructurés a été réalisée.

Afin de ne pas se limiter à une étude purement académique, nous avons tenté de pousser plus avant l'aspect application des divers dérivés synthétisés au cours de ce travail. Le dernier chapitre est donc consacré à l'étude préliminaire de l'élaboration de structures nanofilamentaires de type halogénures par le biais des nanotubes de carbone fonctionnalisés en qualité de précurseurs de forme.

CHAPITRE 1 : GENERALITES SUR LES NANOTUBES DE CARBONE

1. LES DIFFERENTES VARIETES ALLOTROPIQUES DU CARBONE ET LEUR DIMENSIONNALITE	12
1.1. DIAMANT – 3D	12
1.2. GRAPHITE – 2D.....	13
1.3. CARBYNES – 1D	13
1.4. FULLERENES – 0D.....	14
2. LES NANOTUBES DE CARBONE	15
2.1. INTRODUCTION	15
2.2. LES NANOTUBES DE CARBONE MONOFEUILLETS.....	15
2.3. LES NANOTUBES DE CARBONE MULTIFEUILLETS	17
3. SYNTHESE DES NANOTUBES DE CARBONE.....	18
3.1. DECHARGE D'UN ARC ELECTRIQUE.....	19
3.2. ABLATION LASER.....	19
3.3. METHODES CATALYTIQUES (CVD).....	19
4. EXTRACTION ET PURIFICATION DES NANOTUBES DE CARBONE	21
5. PROPRIETES ET APPLICATIONS POTENTIELLES DES NANOTUBES DE CARBONE.....	23
5.1. PROPRIETES MECANIQUES.....	23
5.2. PROPRIETES ELECTRIQUES.....	23
5.3. DOMAINES D'APPLICATIONS POTENTIELLES DES NANOTUBES DE CARBONE	24
6. BIBLIOGRAPHIE	25

Le carbone est un atome surprenant, capable de se lier d'une manière variée à un grand nombre d'atomes identiques ou différents. Cet élément fondamental existe sous une large variété de structures et de formes.

1. Les différentes variétés allotropiques du carbone et leur dimensionnalité

L'origine du riche polymorphisme de l'élément carbone est liée à l'aptitude de l'atome correspondant à former différents types de liaisons chimiques homopolaires, avec un nombre de coordination variée. Aussi, les propriétés d'un matériau carboné dépendront-elles étroitement de la géométrie adoptée par l'édifice atomique. Une classification en grandes familles des formes existantes repose donc sur la dimensionnalité des structures cristallines rencontrées, où la dimensionnalité se définit comme le nombre de direction de l'espace dans lesquelles existent des liaisons fortes. Ainsi, parmi les variétés cristallines organisées du carbone identifiées à ce jour, on distinguera des réseaux tridimensionnels, bidimensionnels, unidimensionnels et enfin de dimensionnalité nulle.

1.1. Diamant – 3D

Dans le diamant, le carbone cristallise dans un système cubique à faces centrées, dans lequel chaque atome de carbone (qui occupe le centre d'un tétraèdre) est lié à quatre autres (état d'hybridation sp^3). Le paramètre de maille de cette structure est de 0,356 nm, et la distance inter-atomique est de 0,154 nm.

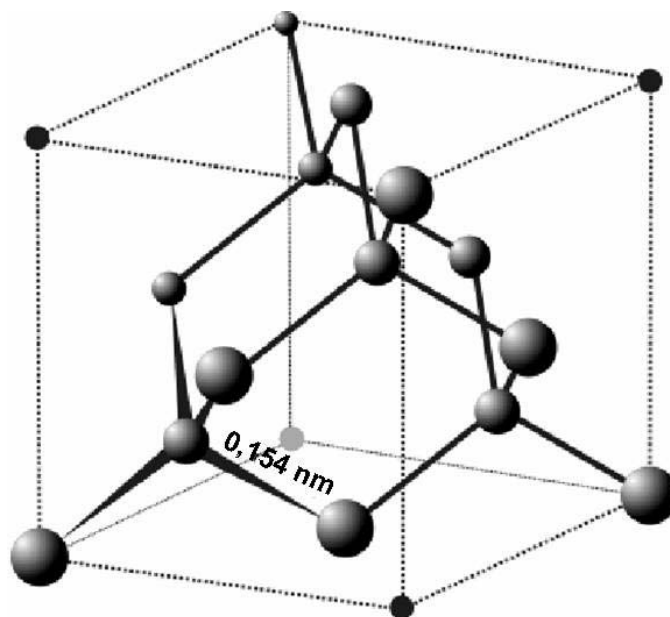


Figure 1 : Disposition des atomes de carbone dans la structure cubique du diamant.

1.2. Graphite – 2D

Le graphite, l'une des variétés allotropiques du carbone, présente une structure lamellaire constituée d'un empilement de feuillets. Chaque feuillet, ou plan de graphène, est constitué d'atomes de carbone hybridés en sp^2 fortement liés par des liaisons covalentes, formant un réseau hexagonal de paramètre de maille $a = b = 0,246$ nm, la longueur de la liaison C–C étant de 0,142 nm. Les liaisons entre les couches planes sont faibles, de type Van der Waals.

La structure thermodynamiquement stable est décrite par la séquence d'empilement de plans ABAB (figure 2), les plans A et B étant décalés d'une longueur de liaison. La distance inter-feuillets est de 0,335 nm. (Le paramètre $c = 2 \times 0,335$)

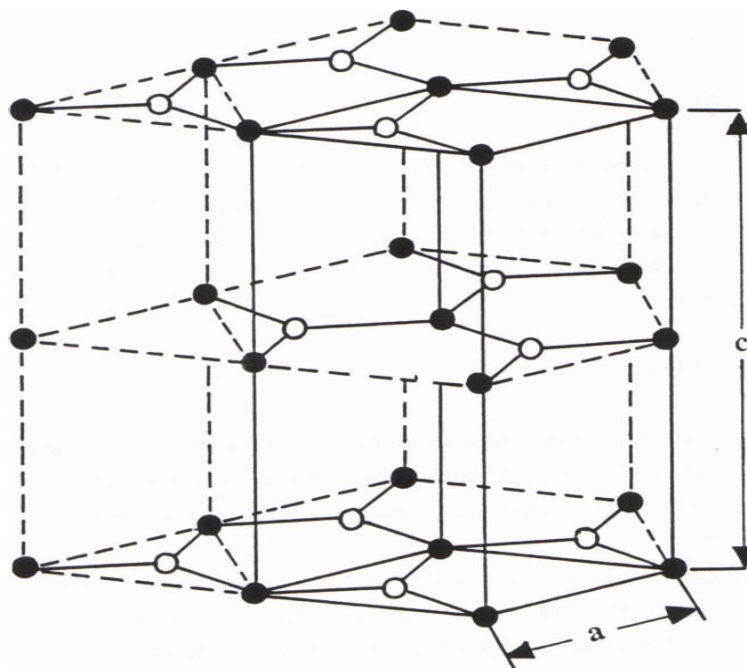


Figure 2 : Graphite : Empilement ABAB.

1.3. Carbynes – 1D

Les carbynes sont des formes monodimensionnelles du carbone, organisées en petites chaînes d'atomes. Tous les atomes de carbone sont dans un état d'hybridation sp^1 . Il existe deux structures différentes de carbynes figurées ci-dessous.

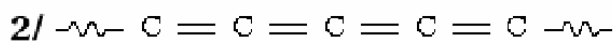
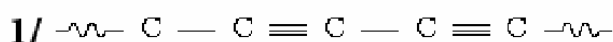


Figure 3 : Carbynes. 1/ Type dit polyne. 2/ Type dit cumulène

1.4. Fullèrenes – 0D

Les fullerènes ont été découverts en 1985 par Kroto et al. [1]. Il s'agit de molécules composées uniquement d'atomes de carbone et pouvant prendre la forme d'une sphère, d'un ellipsoïde ou d'un tube. Ils sont similaires au graphite, qui est composé de feuilles d'anneaux hexagonaux liés, mais contiennent des anneaux pentagonaux, et parfois heptagonaux, ce qui empêche la feuille d'être plate. Les fullerènes constituent une famille d'aggrégats atomiques fermés et creux, renfermant un nombre pair d'atomes de carbones (exemple 36, 60, 70, 76 ou 84 pour les plus abondants) et dont la géométrie rappelle celle des dômes géodésiques créés par l'architecte Buckminster Fuller. A l'état solide, ces molécules sphéroïdales s'empilent à la manière de grosses boules placées les unes sur les autres. La cohésion de l'édifice cristallin, de type moléculaire, est donc assurée par les forces de Van der Waals, conférant au solide sa dimensionnalité nulle.

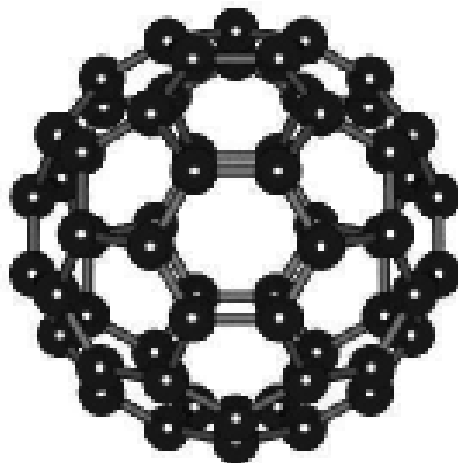


Figure 4 : Fullerène C_{60} .

Dans un plan de graphène, les atomes de carbone sont dans un état d'hybridation sp^2 . La forte courbure nécessaire pour fermer le plan de graphène et obtenir un fullerène provoque un phénomène de ré-hybridation. Les atomes de carbone des fullerènes sont donc dans un état hybride intermédiaire sp^2 / sp^3 .

Ces entités fascinantes fûts le point de départ pour la construction par l'esprit de nouvelles nanostructures. Les fullerènes les plus connus sont le C_{60} , le C_{70} , le C_{84} et les nanotubes macromoléculaires de type fullerénique avec une extrémité des tubes fermée par un couvercle, de sorte que les couvercles forment un fullerène s'ils sont regroupés.

2. Les nanotubes de carbone

2.1. Introduction

La découverte des fullerènes a créé un véritable engouement pour la recherche de nouvelles nanostructures carbonées. Six ans plus tard (en 1991) un nouveau membre de la famille du carbone, le nanotube, analogue macromoléculaire des fullerènes, fût découvert par Iijima [2].

Un nanotube de carbone est un objet tubulaire de dimension nanométrique en diamètre et de longueur micrométrique, constitué entièrement d'atomes de carbone. Il consiste en un feuillet de graphène, enroulé sur lui-même, en forme de cylindre, qui peut ou non être fermé à ses extrémités par des semi-fullerène.

On distingue deux types de nanotubes:

- Les nanotubes monofeuillets ou monoparois.
- Les nanotubes multifeuillets ou multiparois.

2.2. Les nanotubes de carbone monofeuillets

Les nanotubes monofeuillets ou monoparois (SWCNT "Single Wall Carbon Nano Tubes") sont constitués d'une seule paroi:

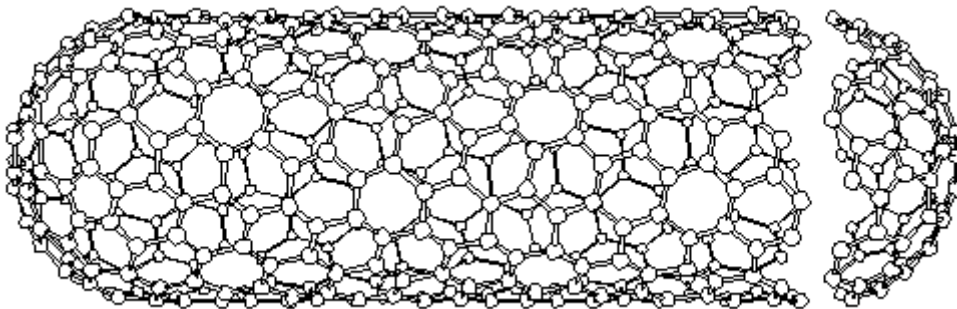


Figure 5: Nanotube de carbone (SWCNT).

Chaque tube pourra être caractérisé par l'hélicité ou la chiralité, mesurant l'orientation des hexagones de carbone de la surface du nanotube par rapport à l'axe du tube. L'hélicité est en général décrite par deux entiers (n, m) parfois appelés indices de Hamada, du nom de celui qui les introduisit pour la première fois en 1992 [3]. L'angle chiral est par convention le plus petit angle que fait l'axe du tube avec les liaisons carbone (compris entre 0 et 30°).

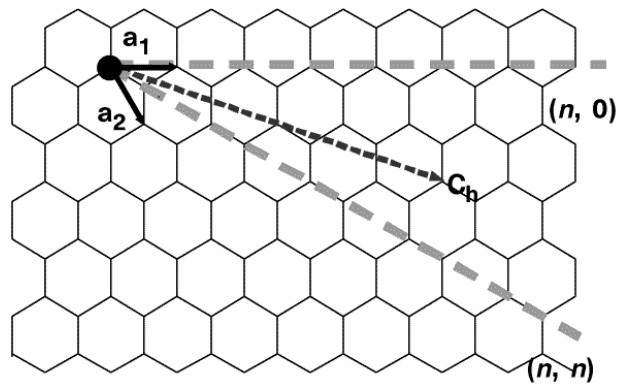


Figure 6: Schéma montrant les possibilités d'enroulement d'un feuillet graphitique.

Un nanotube peut être achiral ou chiral. Un nanotube chiral a une symétrie spirale (6, 4). Il existe deux structures extrêmes de nanotubes achiraux: "Zigzag" (10, 0), et "armchair" (10, 10).

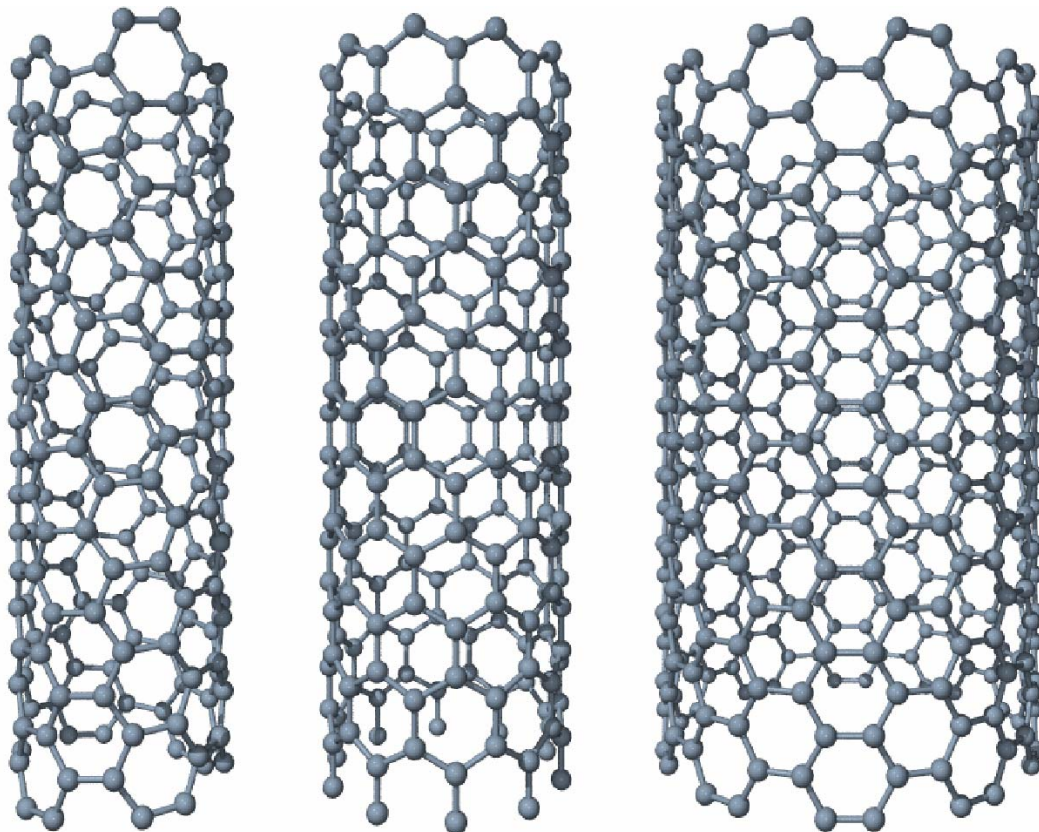


Figure 7 : Nanotubes de carbone monofeuillets. Gauche : Nanotube chiral (6,4). Centre : Nanotube zig-zag (10,0). Droite : Nanotube armchair (10,10).

A l'état condensé, les nanotubes monoparois ont tendance à se rassembler et s'aligner pour former des faisceaux de nanotubes où les tubes sont faiblement liés entre-eux par des forces

de Van der Waals (figures 8 et 9). On dit qu'ils sont sous forme de fagots (bundles), aussi appelés faisceaux. Les faisceaux contiennent typiquement environ 10 à 50 nanotubes alignés et ont des diamètres de l'ordre de 5 à 20 nm [4, 5].



Figure 8: Représentation schématique d'un faisceau de nanotubes - Schéma de gauche: réseau hexagonal résultant d'une coupe transversale.

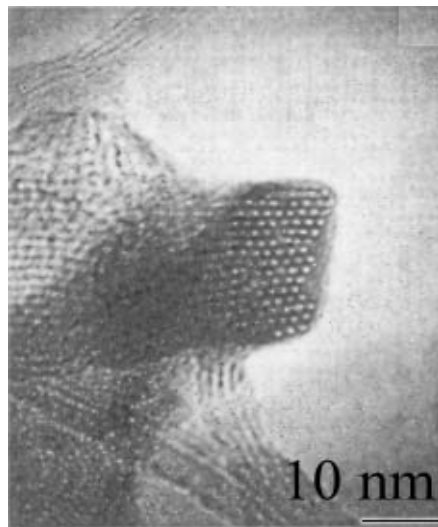


Figure 9: Faisceau de nanotubes vu en coupe par microscopie en transmission [4].

2.3. Les nanotubes de carbone multifeuillets

Les nanotubes multifeuillets ou multiparois (MWCNT "Multi Wall Carbon Nano Tubes") sont constitués de plusieurs parois. L'espacement entre deux feuillets est de l'ordre de 0,34 nm ce qui rapproche sa structure de celle du graphite. Deux structures sont possibles (figure 10), basées respectivement sur un emboîtement de tubes concentriques, dite en « poupées russes », ou sur l'enroulement d'un unique feuillet graphitique en spirale, dite en « rouleau de

parcemin ». La présentation la plus adéquate reste un sujet de controverse, mais il est probable que les 2 puissent exister. Le diamètre du plus petit tube, ou celui de la spirale interne, détermine la taille du canal central du nanotube. Généralement, le diamètre interne d'un nanotube multifeuillets est de l'ordre de 2 nanomètres, alors que les diamètres extérieurs peuvent aller de 20 nm jusqu'à 100 nm en fonction du nombre de parois. Les longueurs des tubes sont de quelques centaines de nanomètres à plusieurs microns.

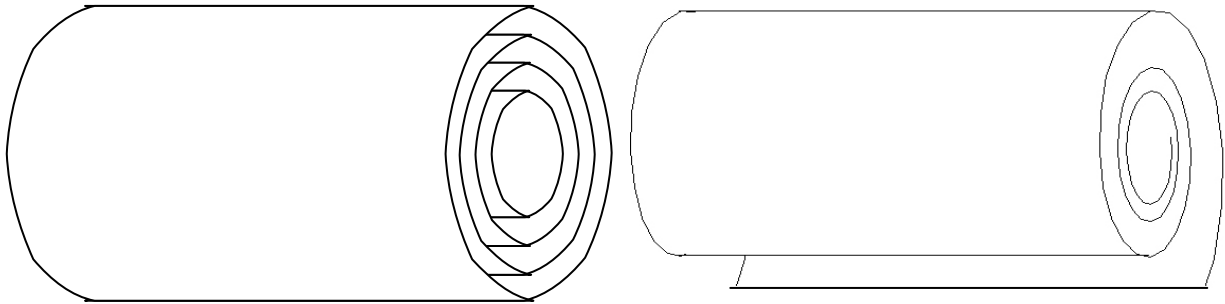


Figure 10: Structures possibles des MWCNT.

Gauche : type poupée russe. Droite : type rouleau de parchemin.

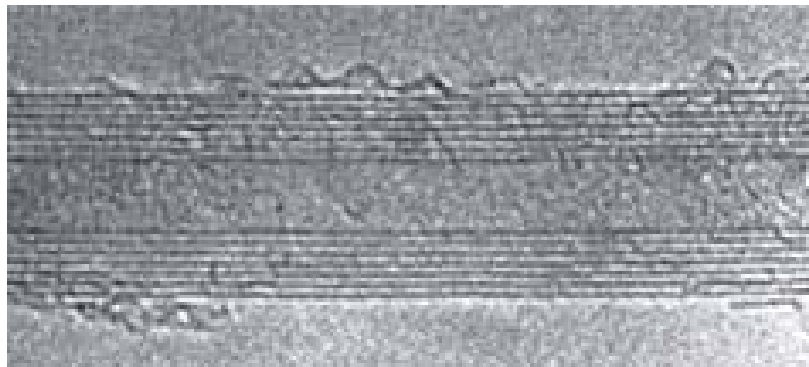


Figure 11: Cliché en microscopie électronique par transmission d'un MWCNT [2], permettant de distinguer les différentes parois, parfaitement parallèles.

3. Synthèse des nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone peuvent être préparés par différentes méthodes. Si la synthèse par décharge d'un arc électrique entre deux électrodes de graphite sous pression réduite d'hélium [6] est historiquement la plus répandue, d'autres procédés tels que l'ablation laser [7] ou la décomposition catalytique de molécules contenant du carbone [8] sont disponibles. Les NTC peuvent aussi être obtenus par voie électrochimique à l'aide d'électrodes de graphite en

milieu sels fondus [9-10], par vaporisation-condensation de graphite dopé (Co, Ni) à l'aide de l'énergie solaire [11-12] ou encore par pyrolyse de polymères organiques [13].

3.1. Décharge d'un arc électrique

Les nanotubes de carbone multifeuillets peuvent être synthétisés, sans l'aide d'un catalyseur métallique [2, 14], à partir d'électrodes en graphite pur (les diamètres externes des nanotubes sont généralement compris entre 2 nm et 30 nm), mais des électrodes graphite-métal sont nécessaires à l'obtention de nanotubes de carbone monofeuillet [5, 15, 16], de diamètre généralement compris entre 0,7 nm et 5 nm selon le catalyseur métallique utilisé.

3.2. Ablation laser

Guo et al. [17] ont proposé une méthode de synthèse des nanotubes de carbone monofeuillet basée sur la vaporisation d'un mélange de carbone et d'un métal de transition par un faisceau laser. Les nanotubes sont obtenus avec un rendement compris entre 70% et 90% et sont de meilleure qualité (pas de dépôts de carbone amorphe) que ceux obtenus par la méthode de l'arc électrique. Leur diamètre est compris entre 1 nm et 1,6 nm [18] et ils se regroupent en faisceaux dont la longueur peut atteindre 100 μm [4].

3.3. Méthodes catalytiques (CVD)

Les méthodes catalytiques visent à décomposer un flux gazeux contenant un hydrocarbure (principalement CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 et C_6H_6 , généralement en mélange avec H_2) ou du CO sur de petites particules d'un métal de transition (Fe, Co, Ni, Mo...). De nombreux paramètres, dont la température et la durée du traitement, la composition et le débit du mélange gazeux, la nature et la taille des particules catalytiques, jouent sur la nature des espèces carbonées qui sont produites.

Les méthodes CVD sont souvent utilisées pour la production des tubes multiparois [19-32]. Les multiparois issus d'un mode de synthèse de type CVD présentent une morphologie bien graphitée avec généralement des défauts de surface.

Les principaux travaux utilisant les méthodes CVD pour la synthèse de NTC monoparois sont ceux des groupes de Smalley [33-34], Dai [35-36], Nagy [37-38], Dresselhaus [39], Rao [40], Liu [41], Resasco [42] et Peigney [43-46]. Il est intéressant de noter que les nanotubes de carbone obtenus par les méthodes catalytiques sont généralement plus longs (de quelques dizaines à quelques centaines de μm) que ceux obtenus par la méthode de décharge d'un arc

électrique, mais du même ordre de grandeur que ceux produits par ablation laser. Ces méthodes semblent les plus prometteuses pour la synthèse de NTC monoparois à grande échelle, par leur simplicité de mise en œuvre et le grand nombre de paramètres contrôlables qu'elles offrent.

4. Extraction et purification des nanotubes de carbone

La synthèse des nanotubes de carbone nécessite généralement l'utilisation d'un catalyseur métallique. Selon les conditions opératoires, les nanotubes de carbone ne sont pas les seuls produits de réaction, d'autres formes carbonées peuvent être présentes à l'issue de la synthèse (carbone amorphe, graphite, fibre de carbone, etc....) ainsi que des résidus catalytiques souvent encapsulés dans des couches de graphène. Dans le cas de catalyseurs supportés, l'élimination du support doit être envisagée. L'utilisation des nanotubes implique, quelque soit leur type et la méthode de synthèse, la mise en œuvre d'un processus de purification préalable pour éliminer les impuretés de différente nature présentes. Les méthodes de purification combinent souvent une étape d'oxydation (à l'air ou en solution) et une étape physique (centrifugation, utilisation d'ultrasons, filtration).

L'oxydation sous air est la méthode la plus employée, seule ou combinée à d'autres procédés. Ajayan et al. [47] indiquent que la perte de masse associée à l'oxydation sous air des nanotubes est sensible à partir de 700°C. Les zones concernées par l'oxydation sont celles qui présentent des défauts ou bien celles dont la courbure, engendrée par la présence de pentagones (cycles de 5 atomes à la place de cycles à 6 atomes), est maximale. En conséquence, les extrémités des nanotubes et les nanoparticules sont les entités les plus touchées par l'oxydation. L'oxydation de la partie purement cylindrique est beaucoup plus lente et s'effectue probablement paroi par paroi. Yao et al. [48] ont observé que les nanotubes de carbone sont déjà ouverts après un traitement sous air de 10 minutes à 470°C. Tsang et al. [49] ont développé une méthode chimique d'ouverture des nanotubes, elle consiste à placer à reflux les nanotubes de carbone dans une solution d'acide nitrique pendant 24 heures à 140°C. Environ 90% des tubes sont ouverts. L'acide chlorhydrique permet aussi d'ouvrir les nanotubes en employant un léger reflux [50].

Des méthodes chimiques faisant appel à des oxydants puissants en solution sont aussi employées [51-52]. Les meilleurs résultats sont obtenus pour KMnO_4 en présence de MnO_2 (85% d'ouverture), OsCl_3 en présence de NaIO_4 (81% d'ouverture), et RuCl_3 en présence de NaIO_4 (91% d'ouverture).

L'ouverture par reflux dans l'acide nitrique ou dans d'autres milieux oxydants présentent l'inconvénient de conduire à la fonctionnalisation partielle des atomes de carbone, par formation de liaisons C=O et rupture de liaisons C-C par exemple [53].

D'un point de vue pratique, les MWCNT produits catalytiquement sont plus faciles à purifier car ils ne contiennent comme impuretés que le catalyseur et son support, alors que les SWCNT produits par arc électrique ou ablation laser contiennent énormément de carbone amorphe. Un traitement à l'acide fluorhydrique est utilisé pour éliminer les différents supports tels que l'alumine [54], la silice [55] ou encore des zéolites [56], suivi par un traitement par l'acide nitrique [57-58], chlorhydrique [59], ou un mélange des deux [60] afin d'éliminer les autres impuretés telles que le carbone amorphe et le catalyseur. La durée de traitement est souvent supérieure à deux jours.

Li et al. [61] mentionnent une procédure de purification des nanotubes associant une ultrasonication et une filtration, avec un rendement de 40% et une pureté de 95%. D'autres auteurs ont filtré sous ultrasons pendant 4 heures sur une membrane de 0.8 μm de porosité pour obtenir un produit pur à plus de 90% [62]. Bonard et al. [63] ont ajouté un surfactant, avant de filtrer sous ultrasons, pour agréger les particules et obtenir un rendement de purification de 90%. Bandow et al. [64] ont utilisé plusieurs filtrations avec des solvants différents, permettant d'éliminer les carbones de type fullerènes et les nanoparticules catalytiques. Zhou et al. [65] ont purifié des SWCNT par une méthode en deux étapes, comprenant un reflux dans une solution H_2O_2 20% suivie de plusieurs filtrations avec des solvants différents. Liu et al. [66] ont traité des nanotubes par HNO_3 pendant 45 heures, les nanoparticules sont ensuite séparées des nanotubes par filtration tangentielle.

5. Propriétés et applications potentielles des nanotubes de carbone

L'intérêt pour les nanotubes de carbone a surtout été éveillé par diverses études prédisant de multiples propriétés exceptionnelles. Sur le plan physique, les chercheurs se sont surtout intéressés aux propriétés des nanotubes de carbone monoparois, et les multiparois restent peu caractérisés.

5.1. Propriétés mécaniques

Les études théoriques, puis expérimentales, ont montré que les NTC possèdent d'excellentes caractéristiques mécaniques. Le module de Young d'un tube multifeuillets a été calculé [67] comme étant jusqu'à 1,4 fois plus important que celui d'un Whisker de graphite (environ 1 TPa). Une autre étude, réalisée par Wong et al. [68] à l'aide d'un microscope à force atomique, a permis de mesurer un module de Young moyen d'environ 1,28 TPa, indépendamment du diamètre du tube.

Malgré leur grande rigidité, les NTC se plient au-delà d'une certaine contrainte : L'observation directe par microscopie électronique en transmission (MET) en haute résolution met immédiatement en évidence leur extraordinaire flexibilité [69-70]. La courbure semble en effet entièrement réversible jusqu'à un angle critique qui atteint 110° pour un tube monofeuillet [71].

5.2. Propriétés électriques

Les études théoriques suggèrent que tous les tubes « armchairs » sont des conducteurs électroniques de type métallique, ainsi que les tubes zigzags pour lesquels l'indice n est un multiple de 3. Dans le cas général, il est prédit que seuls les tubes pour lesquels $(m + 2n)/3$ prend une valeur entière peuvent être des conducteurs de type métallique. Dans le cas contraire, les tubes doivent posséder des propriétés semi-conductrices.

Les caractéristiques électriques des NTC ont été étudiées de manière théorique [72-76] et expérimentale [3, 77, 78]. Les mesures réalisées sur des tubes multifeuillets isolés montrent que chaque tube possède ses propres caractéristiques électriques [75, 78] conduisant à un comportement métallique ou non. Les valeurs de résistivité à 300 K (mesure à 4 pointes) sont comprises entre $1,2 \cdot 10^{-4}$ et $5,1 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ [79].

Des mesures plus récentes concernent des tubes monofeuillets individuels et montrent qu'ils se comportent comme des fils quantiques, dans lesquels la conduction semble se produire par sauts d'énergie quantifiés [80].

5.3. Domaines d'applications potentielles des nanotubes de carbone

La propriété de conduction électrique, permet d'envisager de nouvelles applications en micro-électronique. Cette propriété permettrait aussi aux nanotubes de carbone d'être à la base de multiples matériaux à hautes performances.

L'émission de champ par les NTC est sans doute à l'heure actuelle leur application potentielle la plus prometteuse. De nombreux auteurs [81-83] ont étudié ce phénomène parmi lesquels Saito et al. [83] (Samsung, Corée) qui ont réalisé des dispositifs comportant une cathode de NTC et un écran phosphorescent, capables d'émettre dans le visible avec une brillance excellente. Ces dispositifs consomment très peu d'énergie et sont d'un coût de fabrication concurrentiel.

La grande rigidité des NTC, ainsi que leur diamètre nanométrique et leur flexibilité ont permis à Dai et al. [84] de réaliser une pointe pour microscopie à champ proche en collant un NTC sur une pointe de microscope à force atomique (AFM).

De nombreux chercheurs ont également utilisé les NTC pour le renforcement des matrices composites de type polymère ou céramique [85].

6. Bibliographie

- [1] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature* **318** 162 (1985)
- [2] S. Iijima, *Nature* **354** 56 (1991)
- [3] N. Hamada, S. I. Sawada, A. Oshiyama, *phys. Rev. Lett.* **68** 1579 (1992)
- [4] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y. H. Lee, S. G. Kim, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, G. E. Scuseria, D. Tomanek, J. E. Fischer, R. E. Smalley, *Science* **273** 483 (1996)
- [5] C. Journet, W. K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M. Lamy de la chapelle, S. Lefrant, P. Deniard, R. Lee, J. E. Fischer, *Nature* **388** 756 (1997)
- [6] C. Journet, P. Bernier, *Appl. Phys. A* **67** 1 (1998)
- [7] T. Guo, P. Nikolaev, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, R. E. Smalley, D. Tomanek, *J. Phys. Chem.* **99** 10694 (1995)
- [8] Ch. Laurent, E. Flahaut, A. Peigney, A. Rousset, *New J. Chem.* 1229 (1998)
- [9] W. K. Hsu, J. P. Hare, M. Terrones, P. F. J. Harris, H. W. Kroto, D. R. M. Walton, *Nature (London)* **377** 687 (1995)
- [10] W. K. Hsu, M. Terrones, J. P. Hare, P. F. J. Harris, H. W. Kroto, D. R. M. Walton, *Chem. Phys. Lett.* **262** 161 (1996)
- [11] C. L. Fields, R. J. Pitts, D. Mischler, C. Bingham, A. Lewandowski, D. L. Schulz, T. A. Bekkedahl, K. M. Jones, M. J. Heben, *Proc. Int. Symp. on Solar Thermal Concentrating Technologies* (Köln, Germany : October 6-11, 1996)
- [12] D. Laplaze, P. Bernier, W. M. Maser, G. Flamand, T. Guillard, A. Loiseau, *Carbon* **36** 685 (1998)
- [13] W. S. Cho, E. Hamada, Y. Kondo, K. Takayanagani, *Appl. Phys. Lett.* **69** 278 (1996)
- [14] T. W. Ebbesen, P. M. Ajayan, *Nature* **358** 220 (1992)
- [15] S. Iijima, T. Ichihashi, *Nature* **363** 603 (1993)
- [16] D. S. Bethune, C. H. Kiang, M. S. De Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, R. Beyers, *Nature* **363** 605 (1993)
- [17] T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* **243** 49 (1995)

- [18] P. Nikolaev, A. Thess, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* **266** 422 (1997)
- [19] P. Pinheiro, M. C Schouler, P. Gadelle, M. Mermoux, E. Dooryhée, *Carbon* **38** 1469 (2000)
- [20] A. Hamwi, H. Alvergnat, S. Bonnamy, F. Béguin, *Carbon* **35** 723 (1997)
- [21] F. Béguin, S. Delpoux-Ouldriane, K. Szostak, *Japanese Patent* No. 5941/02 (15 January 2002), *Canadian Patent* No. 2374848 (6 March 2002), *USA Patent* No. 10/095121 (12 March 2002).
- [22] S. Delpoux, K. Szostak, E. Frackowiak, S. Bonnamy, F. Béguin, *J. Nanosci. Nanotech.* **2** 481 (2002)
- [23] J. M. Hou, Y. Wang, P. P. Tang, X. M. Wu, G. D. Lin, H. B. Zhang, *Yingyong Huaxue* **22(2)** 117 (2005)
- [24] M. J. Yacaman, M. M. Yoshida, L. Rendon, J. G. Santisteban, *Appl. Phys. Lett.* **62** 202 (1993)
- [25] V. Ivanov, J. B. Nagy, Ph. Lambin, A. A. Lucas, X. B. Zhang, X. F. Zhang, D. Bernaerts, G. Van Tendeloo, S. Amelinckx, J. Van, Landuyt, *Chem. Phys. Lett.* **223** 329 (1994)
- [26] J. Liu, M. J. Casavant, M. Cox, D.A. Walters, P. Boul, W. Lu, A.J. Rimberg, K.A. Smith, D. T. Colbert, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* **303** 125 (1999)
- [27] P. Mauron, C. Emmenegger, P. Sudan, P. Wenger, S. Rentsch, A. Zuttel, *Diam. Rel. Mat.* **12** 780 (2003)
- [28] B. C. Satishkumar, A. Govindaraj, C. N. R. Rao, *Chem. Phys. Lett.* **307** 158 (1999)
- [29] C. Jin Lee, S. C. Lyu, H.-W. Kim, C.-Y. Park, C.-W. Yang, *Chem. Phys. Lett.* **359** 109 (2002)
- [30] M. Ge, K. Sattler, *Science* **260** 515 (1993)
- [31] M. Ge, K. Sattler, *Appl. Phys. Lett.* **64** 710 (1994)
- [32] G. Gulino, R. Vieiraa, J. Amadoua, P. Nguyena, M. J. Ledouxa, S. Galvagnob, G. Centib, C. Pham-Huu, *Appl. Catalys. A: General* **279 (1-2)** 89(2005)
- [33] H. Dai, A. G. Rinzler, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* **260** 471 (1996)
- [34] J. H. Hafner, M. J. Bronikowski, B. R. Azamian, P. Nikolaev, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, K. A. Smith, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* **296** 195 (1998)
- [35] J. Kong, A. M. Cassell, H. Dai, *Chem. Phys. Lett.* **292** 567 (1998)
- [36] A. M. Cassell, J. A. Raymakers, J. Kong, H. Dai, *J. Phys. Chem. B* **109** 6484 (1999)

- [37] J. F. Colomer, P. Piedigrosso, I. Willems, C. Journet, P. Bernier, G. Van Tendeloo, A. Fonseca, J. B. Nagy, *Chem. Soc. Faraday Trans.* **94** 3753 (1998)
- [38] J. F. Colomer, G. Bister, I. Willems, Z. Konya, A. Fonseca, G. Van Tendeloo, J. B. Nagy, *Chem. Commun.* 1343 (1999)
- [39] H. M. Cheng, F. Li, X. Sun, S. D. M. Brown, M. A. Pimenta, A. Marucci, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Chem. Phys. Lett.* **289** 602 (1998)
- [40] B. C. Satishkumar, A. Govindaraj, R. Sen, C. N. R. Rao, *Chem. Phys. Lett.* **293** 47 (1998)
- [41] Y. Li, J. Liu, Y. Wang, Z. L. Wang, *Chem. Mater.* **13** 1008 (2001)
- [42] J. E. Herrera, L. Balzano, A. Borgna, W. E. Alvarez, D. E. Resasco, *J. Catal.* **204** 129 (2001)
- [43] A. Peigney, Ch. Laurent, F. Dobigeon, A. Rousset, *J. Mater. Res.* **12** 613 (1997)
- [44] E. Flahaut, A. Govindaraj, A. Peigney, Ch. Laurent, A. Rousset, C. N. R. Rao, *Chem. Phys. Lett.* **300** 236 (1999)
- [45] E. Flahaut, A. Peigney, Ch. Laurent, A. Rousset, *J. Mater. Chem.* **10** 249 (2000)
- [46] A. Peigney, P. Coquay, E. Flahaut, R. E. Vandenberghe, E. De Grave, Ch. Laurent, *J. Phys. Chem. B* **105** 9699 (2001)
- [47] P. M. Ajayan, T. W. Ebbesen, T. Ichihashi, S. Iijima, K. Tanigaki, H. Hiura, *Nature* **362** 522 (1993)
- [48] N. Yao, V. Lordi, S. X. C. Ma, E. Dujardin, A. Krishnan, M. M. J. Treacy, T. W. Ebbesen, *J. Mater. Res.* **13** 2432 (1998)
- [49] S. C. Tsang, Y. K. Chen, P. J. F. Harris, M. L. H. Green, *Nature* **372** 159 (1994)
- [50] J. Sloan, J. Hammer, M. Zweifka-Sibley, M.L.H. Green, *Chem. Commun.* **347** (1998)
- [51] J. Cook, J. Sloan, A. Chu, R. J. R. Heesom, M. L. H. Green, J. L. Hutchinson, M. Kawasaki, *JEOL News 32E* **1** 2 (1996)
- [52] K. C. Hwang, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **173** (1995)
- [53] K. Esumi, M. Ishigami, A. Nakajima, K. Sawada, H. Honda, *Carbon* **34** 279 (1995)
- [54] G. Che, B. B. Lakshmi, E. R. Fisher, C. R. Martin, *Nature* **393** 346 (1998)
- [55] V. Ivanov, A. Fonseca, J. B. Nagy, A. Lucas, Ph. Lambin, D. Bernaerts, X. B. Zhang, *Carbon* **33** 1727 (1995)
- [56] J. F. Colomer, P. Piedigrosso, I. Willems, C. Journet, P. Bernier, G. Van Tendeloo, A. Fonseca, J. B. Nagy, *Chem. Soc. Faraday Trans.* **94** 3753 (1998)
- [57] E. Couteau, K. Hernadi, J. W. Seo, L. Thiên-Nga, Cs. Mikó, R. Gaál, L. Forro, *Chem. Phys. Lett.* **378** 9 (2003)

- [58] F. H. Koa, C. Y. Leea, C. J. Koa, T. C. Chu, *Carbon* **43** 727 (2005)
- [59] H. Kathyayinib, N. Nagarajua, A. Fonseca, J. B. Nagy, *J. Molecular Catalysis A: Chemical* **223** 129 (2004)
- [60] C. M. Chena, M. Chen, F. C. Leub, S. Y. Hsub, S. C. Wangb, S. C. Shia, C. F. Chena, *Diamond and Related Materials* **13** 1182 (2004)
- [61] F. Li, H. M. Cheng, Y. T. Xing, P. H. Tan, G. Su, *Carbon* **38** 2041 (2000)
- [62] K. B. Shelimov, R. O. Esenaliev, A. G. Rinzler, C. B. Huffman, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* **282** 429 (1998)
- [63] J. M. Bonard, T. Stora, J. P. Salvetat, F. Maier, T. Stöckli, C. Duschl, L. Forro, W. A. Heer, A. Châtelain, *Adv. Mater.* **9** 827 (1997)
- [64] S. Bandow, A.M. Rao, K.A. Williams, A. Thess, R.E. Smalley, P.C. Eklund, *J. Phys. Chem.* **101** 8839 (1997)
- [65] O. Zhou, B. Gao, C. Bower, L. Fleming, H. Shimoda, *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.* **340** 541 (2000)
- [66] J. Liu, A. G. Rinzler, H. Dai, J. H. Hafner, R. K. Bradley, P. J. Boul, A. Lu, T. Iverson, K. Shelimov, C. B. Huffman, F. Rodriguez-Macias, Y. S. Shon, T. R. Lee, D. T. Colbert, R. E. Smalley, *Science* **280** 1253 (1998)
- [67] S. B. Sinnott, C. T. White, D. W. Brenner, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **359** 241 (1995)
- [68] E. W. Wong, P. E. Sheehan, C. M. Lieber, *Science* **277** 1971 (1997)
- [69] J. F. Després, E. Daguerre, K. Lafdi, *Carbon* **33** 87 (1995)
- [70] M. R. Falvo, G. J. Clary, R. M. Taylor III, V. Chi, F. P. Brooks Jr, S. Washburn, R. Superfine, *Nature (London)* **389** 582 (1997)
- [71] S. Iijima, Ch. Brabec, A. Maiti, J. Bernholc, *J. Phys. Chem.* **104** 2089 (1996)
- [72] S. J. Tans, M. H. Devoret, H. Dai, A. Thess, R. E. Smalley, L. J. Geerligs, C. Dekker, *Nature (London)* **386** 474 (1997)
- [73] A. Y. Kasumov, I. I. Khodos, P. M. Ajayan, C. Colliex, *Europhys. Lett.* **34** 429 (1996)
- [74] Ph. Lambin, A. A. Lucas, J. C. Charlier, *J. Phys. Chem. Solids* **58** 1833 (1997)
- [75] H. Dai, E. W. Wong, C. M. Lieber, *Science* **272** 523 (1996)
- [76] L. Langer, L. Stockman, J. P. Heremans, V. Bayot, C. H. Olk, C. Van Haesendonck, Y. Bruynserade, J. P. Issi, *J. Mater. Res.* **9** 927 (1994)
- [77] J. W. Mintmire, B. I. Dunlap, C. T. White, *Phys. Rev. Lett.* **68** 631 (1992)
- [78] T. W. Ebbesen, H. J. Lezec, H. Hiura, J. W. Bennett, H. F. Ghaemi, T. Thio, *Nature (London)* **382** 54 (1996)
- [79] X. Blase, A. Rubio, S. G. Louie, M. L. Cohen, *Europhys. Lett.* **28** 335 (1994)

- [80] J. W. G. Wildöer, L. C. Venema, A. G. Rinzler, R. E. Smalley, C. Dekker, *Nature (London)* **391** 59 (1998)
- [81] W. A. De Heer, A. Chatelain, D. Ugarte, *Science* **270** 1179 (1995)
- [82] Q. H. Wang, T. D. Corrigan, J. Y. Dai, R. P. H. Chang, A. R. Krauss, *Appl. Phys. Lett.* **70** 3308 (1997)
- [83] Y. Saito, K. Hamaguchi, S. Uemura, K. Uchida, Y. Tasaka, F. Ikazaki, M. Yumura, A. Kasuya, Y. Nishina, *Appl. Phys. A* **67** 95 (1998)
- [84] H. Dai, J. H. Hafner, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, R. E. Smalley, *Nature (London)* **384** 147 (1998)
- [85] A. Peigney, Ch. Laurent, O. Dumortier, A. Rousset, *J. Eur. Ceram. Soc.* **18** 1995 (1998)

CHAPITRE 2 : CHIMIE D'ADDITION DES NANOTUBES DE CARBONE

1. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....	32
1.1. INTRODUCTION.....	32
1.2. OXYGENATION.....	32
1.3. FLUORATION DES NANOTUBES DE CARBONE	33
1.3.1. Nanotubes de carbone multiparois (MWCNT).....	33
1.3.2. Nanotubes de carbone monoparois (SWCNT)	34
2. ETUDE DE L'OXYGENATION DES NANOTUBES DE CARBONE	36
2.1. NANOTUBES DE CARBONE UTILISES	36
2.1.1. MWCNTs (lot 1).....	37
2.1.2. MWCNTs (lot 2).....	41
2.1.3. SWCNTs (lot 3).....	44
2.2. ASPECTS EXPERIMENTAUX.....	47
2.3. NATURE DES GROUPES FONCTIONNELS GREFFES	47
2.4. DETERMINATION DU NOMBRE DE SITES ACIDES	50
2.5. RESULTATS	51
2.5.1. Cas de la fonctionnalisation par l'acide nitrique	51
2.5.1.1. Détermination du nombre de sites acides par gramme de carbone	51
2.5.1.2. Détermination du nombre de sites acides par atome de carbone de la <i>paroi externe</i>	52
2.5.2. Cas de la fonctionnalisation en présence de permanganate de potassium	54
2.6. DISCUSSION	54

3. ETUDE DE LA FLUORATION DES NANOTUBES DE CARBONE	56
3.1. FLUORATION A HAUTE TEMPERATURE (520°C).....	56
3.1.1. Nanotubes de carbone utilisés	56
3.1.2. Techniques expérimentales de synthèse des tubes fluorés	57
3.1.3. Résultats.....	58
3.1.3.1. <i>MWCNTs (lot 1) fluorés à 520°C</i>	58
3.1.3.2. <i>MWCNTs (lot 2) fluorés à 520°C</i>	61
3.1.3.3. <i>SWCNTs (lot 3) fluorés à 520°C</i>	64
3.1.4. Nature de la liaison chimique	65
3.1.5. Discussion	66
3.2. FLUORATION DES SWCNTs AUX TEMPERATURES MODEREES.....	68
3.2.1. Nanotubes de carbone utilisés	68
3.2.2. Aspects expérimentaux	69
3.2.3. Résultats.....	70
3.2.4. Nature de la liaison chimique C-F	72
3.2.5. Conclusion	76
4. ETUDE DE L'OXYFLUORATION DES NANOTUBES DE CARBONE	77
4.1. SYNTHESE	77
4.2. CARACTERISATION.....	78
4.2.1. SWCNTs fluorés partiellement : composition et nature de la liaison chimique.....	78
4.2.2. SWCNTs oxyfluorés : composition chimique, nature de la liaison C-F et des groupements oxygénés	82
4.2.2.1. <i>Discussion</i>	87
4.3. CONCLUSION	88
5. BIBLIOGRAPHIE	89

1. Etude bibliographique

1.1. Introduction

Comme indiqué dans le premier chapitre, les nanotubes possèdent de remarquables propriétés intrinsèques. Pour contrôler ou même améliorer ces propriétés, il peut s'avérer utile de fonctionnaliser les nanotubes de carbone. Parmi les principaux procédés de fonctionnalisation, la fluoration et l'oxygénation sont de très loin les plus abordés dans la littérature.

1.2. Oxygénation

L'oxydation des nanotubes est la méthode la plus utilisée pour la modification de surface des nanotubes. Ceci est lié à sa simplicité de mise en œuvre et aux possibilités de réactions subséquentes qu'elle génère.

La découverte de la modification des parois graphitiques des nanotubes de carbone par les oxydants fait suite aux travaux menés sur les méthodes de purification, conduisant à l'ouverture des extrémités des tubes. Les carbones au voisinage des défauts locaux, créés par rupture de liaison C-C, deviennent alors porteurs de groupements oxygénés. De nombreux chercheurs se sont ainsi intéressés à la fonctionnalisation des nanotubes de carbone. Les premiers travaux de ce type datent du milieu des années 90. Inspirée des méthodes initialement connues dans le cas de l'oxygénation du graphite ou des fibres de carbone, la voie la plus répandue est basée sur l'oxydation à chaud par l'acide nitrique concentré ou par le mélange $\text{H}_2\text{SO}_4 / \text{HNO}_3$. Employé indifféremment dans le cas des tubes multiparois [1-5] ou monoparois [6-8], ce procédé conduit en général à l'obtention de groupements de type carboxyle, hydroxyle, et carbonyle la plupart du temps, parfois identifiables par spectroscopie IR [2, 3, 5] ou XPS [2, 4, 7].

Quelques auteurs [9] ont proposé l'emploi d'une solution de permanganate de potassium en qualité d'oxydant, ce réactif ayant lui aussi été utilisé avec succès pour l'oxydation du graphite. D'autres oxydants ont depuis été testés, tel que $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ [10]. Ces oxydants ont permis d'aboutir à des fonctionnalités de surface identiques par rapport à l'emploi de HNO_3 .

Esumi et al. Ainsi que Rao et al. [1, 11] semblent avoir été les premiers (en 1995) à proposer une méthode, reprise ensuite par d'autres [2, 12], de quantification des fonctionnalités de surface à caractère acide, par titrage acide-base en retour. Haddon et al. [12]

ont proposé une extension de celle-ci via un titrage intermédiaire des seules fonctions carboxyliques par NaHCO_3 , avant titrage de la totalité des groupes acides (lactones, phénols, acides carboxyliques) par NaOH / HCl . Tous les procédés décrits dérivent de la méthode sélective développée par Boehm [13] dans les années 1960 et axée sur le dosage sélectif des fonctionnalités de surface dans les charbons actifs.

La simple oxydation par traitement thermique à l'air engendre elle aussi, dès 300°C , l'apparition de fonctionnalités oxygénées en surface des tubes de carbone. A la différence de l'oxydation en milieu aqueux, génératrice de nombreux groupements carboxyliques, cette méthode semble plutôt orientée sur la génération de groupements phénoliques ou carbonylés [4].

Les méthodes hydrothermales [14] et le greffage par plasma radio-fréquence [15] ont également fait une apparition récente dans ce domaine.

Parmi les propriétés recensées, l'introduction de groupes oxygénés s'avère augmenter les interactions avec les solvants [16], dans lesquels les nanotubes oxydés se dispersent beaucoup mieux. Plusieurs auteurs [3, 11] ont observé qu'une suspension dans l'eau ou l'éthanol de nanotubes oxydés est stable. Certains [1] ont évoqué un changement de couleur très prononcé des lots de tubes utilisés suite à une fonctionnalisation excessive, traduisant la disparition de la plupart des liaisons $\text{C}=\text{C}$ au niveau des parois carbonées. Liu et al. [17] ont montré que l'oxydation en milieu acide peut également permettre d'obtenir des tubes de longueurs calibrées, suite aux phénomènes de coupure parfois engendrés par le traitement.

L'oxygénation des nanotubes de carbone a ouvert une voie vers l'élaboration de nombreux dérivés, basée sur la réactivité des fonctionnalités oxygénées. Les groupements carboxyles peuvent ainsi donner lieu à des réactions quantitatives d'estérification, ou à la formation d'amides. Une compilation récente (2004) des résultats dans ce domaine, ainsi qu'en matière d'oxygénation, est proposée par Kuzmany et al. [18].

1.3. Fluoration des nanotubes de carbone

1.3.1. Nanotubes de carbone multiparois (MWCNT)

Les premiers travaux de fluoration des nanotubes multiparois sont dus à Hamwi et al. [19] (en 1997) et montrent que la température de fluoration influe sur la microtexture des nanotubes. La réaction à haute température (500°C) entre les nanotubes multiparois et le fluor

gazeux produit un composé de formule $CF_{1,0}$ dans lequel la structure tubulaire initiale est déformée, bien que subsiste une empreinte nanofilamentaire, comme en témoigne le cliché ci-dessous (Figure 1). Le renforcement du caractère sp^3 des atomes de carbone se traduit par des ondulations des feuillets nuisant à la préservation d'un empilement régulier de ceux-ci.

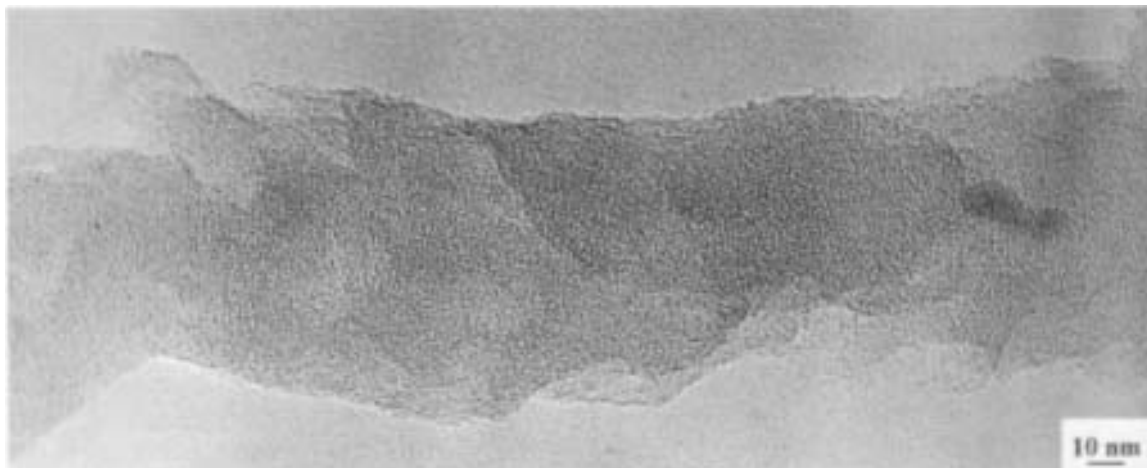


Figure 1 : Cliché en microscopie électronique par transmission d'un nanotube de carbone multiparois fluoré [19].

Trois ans plus tard, Okotrub et al. [20] ont utilisé BrF_3 pour fluorer des MWCNTs à température ambiante. Une fluoration partielle ($CF_{0,3}$) a été obtenue. Récemment, d'autres auteurs [21] ont utilisé XeF_2 pour fluorer des MWCNTs à température ambiante. Leurs résultats illustrent un faible taux de fluoration ($CF_{0,04}$).

1.3.2. Nanotubes de carbone monoparois (SWCNT)

Mickelson et al. [22] ont été les premiers à fluorer des nanotubes de carbone monoparois en 1998. La fluoration a été réalisée à des températures comprises entre 150 et 600°C. L'augmentation de la température s'est traduite par une fixation de plus en plus importante du fluor. Leur étude a montré qu'à partir de 325°C, la fluoration entraîne la destruction partielle des nanotubes. Ces mêmes auteurs [23] ont étudié ensuite le mécanisme de fluoration de nanotubes de carbone monoparois par microscopie à effet tunnel (STM) et ont ainsi montré que la fluoration se produit par addition 1-2 ou 1-4 des atomes de fluor dans les hexagones du réseau de carbone. Ce phénomène se traduit par une fluoration inhomogène dans la direction de l'axe du tube. Un tel mécanisme est illustré par la figure 2 ci-après.

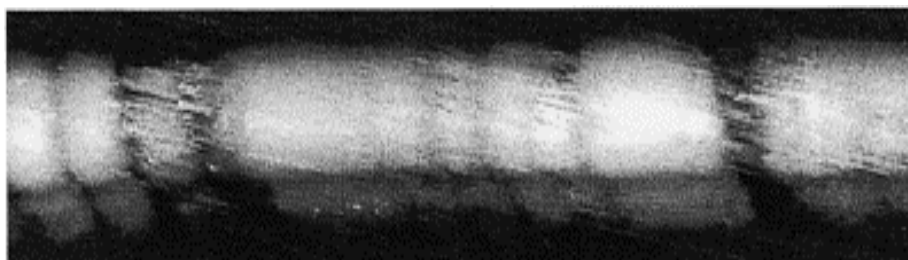


Figure 2 : Image STM d'un nanotube fluoré à 250°C pendant 12h. Les zones claires correspondent aux sections fluorées [23]

Hattori et al. [24] ont réussi à ne fluorer que le canal central interne de nanotubes, en laissant ceux-ci enrobés par la membrane d'alumine à partir de laquelle ils avaient été synthétisés par voie « template ».

Récemment, Kawasaki et al. [25] ont montré qu'une fluoration des nanotubes de carbone monoparois à température ambiante, pendant un mois, permet l'obtention d'un composé de formule $CF_{0,23}$ à partir de SWCNTs fermés à leurs extrémités au $CF_{0,28}$ dans le cas de nanotubes ouverts. La structure tubulaire des produits est conservée.

Parmi les propriétés chimiques recensées, on pourra noter que la fluoration est réversible sous l'action de réducteurs, tels que l'hydrazine [22]. Mickelson et al. ont fait état d'expériences de solvation sur les nanotubes monoparois fluorés [26] et montré que ces derniers, dispersés dans l'alcool par l'ultrasonication, forment une suspension métastable qui peut persister jusqu'à une semaine, ce qui ouvre la voie à des expériences en phase liquide. Ces mêmes auteurs ont également étudié la réactivité des nanotubes de carbone fluorés et ont montré une substitution possible des fluors par des chaînes alkyl [27].

Sur le plan des propriétés physiques, l'incorporation de fluor change drastiquement les propriétés électroniques des nanotubes et leur résistance qui est de l'ordre de quelques dizaines d'Ohms avant tout traitement passe à 20 M Ω après fluoration [22].

2. Etude de l'oxygénation des nanotubes de carbone

Au début de ce chapitre, nous avons présenté les divers procédés mis au point permettant d'oxyder des nanotubes de carbone. Bien qu'il existe une littérature déjà fournie sur le sujet, il n'existe pas à notre connaissance d'étude comparative de l'oxygénation de lots de nanotubes de nature diverse, permettant une analyse des facteurs entrant en jeu dans la valeur du rapport O/C final. Cette approche était également pour nous l'occasion de tenter de cerner les conditions permettant d'aboutir à un taux de fonctionnalisation prédéfini.

Nous avons donc procédé à l'oxydation à chaud, en milieu nitrique concentré, de lots de nanotubes de caractéristiques très différentes.

2.1. Nanotubes de carbone utilisés

Les divers types des nanotubes de carbone utilisés dans cette étude sont :

- Des nanotubes de carbone multiparois (MWCNTs) obtenus par décharge d'un arc électrique (nommé lot 1), commercialisés par Aldrich.
- Des nanotubes de carbone multiparois (MWCNTs) obtenus par méthode catalytique à basse température (CVD) (nommé lot 2), fournis par le Laboratoire de Thermodynamique et Physico-Chimie Métallurgique (LTPCM) de Grenoble.
- Des nanotubes de carbone monoparois (SWCNTs) obtenus par décharge d'un arc électrique (nommé lot 3), fabriqués et commercialisés par Nanoledge (Montpellier).

Après leurs synthèses respectives, la présence de résidus catalytiques, de graphite et / ou de carbone amorphe ont nécessité une purification des échantillons. Nous avons repris la méthode de purification utilisée précédemment au laboratoire par Giraudet et al. [28]. Cette méthode comporte deux étapes. La première est une oxydation sous air à une température modérée. Cette température, déterminée par ATG, correspond à celle de début de combustion significative des nanotubes sous air. La durée du traitement est fixée à 20 minutes. Le temps de traitement utilisé est court afin que seules les liaisons les plus fragiles, c'est-à-dire celles situées en bout de tubes, soient attaquées. Les particules catalytiques métalliques, situées aux extrémités des tubes la plupart du temps, sont donc dégagées de leur gangue carbonée. Ce traitement thermique contribue également à l'élimination du carbone amorphe.

La deuxième étape consiste en un traitement par l'acide chlorhydrique concentré, pendant une nuit, destiné à dissoudre les particules catalytiques ainsi que leur support dans le cas des tubes CVD.

L'étape terminale consiste en un lavage à l'eau distillée puis en un premier séchage à 100°C suivi d'un second sous vide à 150°C pendant une nuit.

2.1.1. MWCNTs (lot 1)

Ces nanotubes ont été élaborés par la méthode de décharge d'arc électrique, l'Yttrium étant utilisé comme catalyseur.

L'analyse thermogravimétrique sous air de ces nanotubes, représentée figure 3, montre une stabilité jusqu'à 660°C. La température de calcination, déterminée par ATG, a donc été fixée à 725°C.

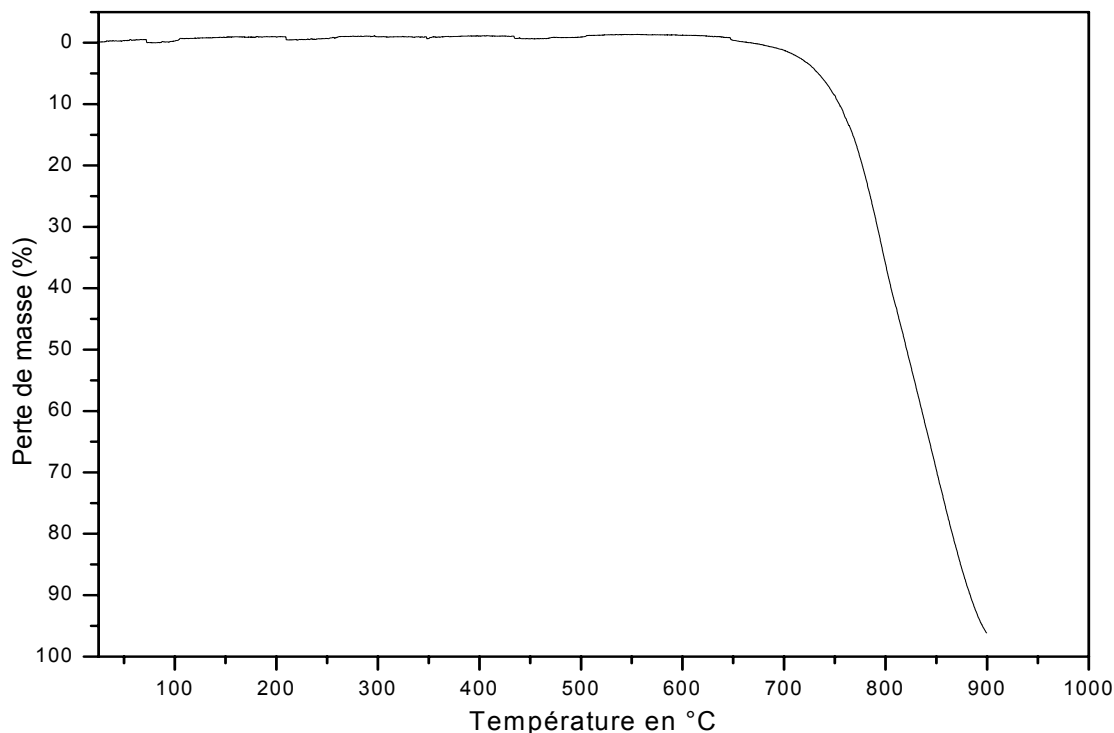


Figure 3 : ATG des nanotubes (lot 1) avant purification (Sous air, 1°C / min)

Les images obtenues par microscopie électronique en transmission des nanotubes purifiés (figure 4) montrent la présence d'impuretés carbonées résiduelles en quantité importante, malgré le traitement subi. Le nombre de parois des nanotubes est de l'ordre de 20 comme en témoignent les clichés MET représentés figure 4.

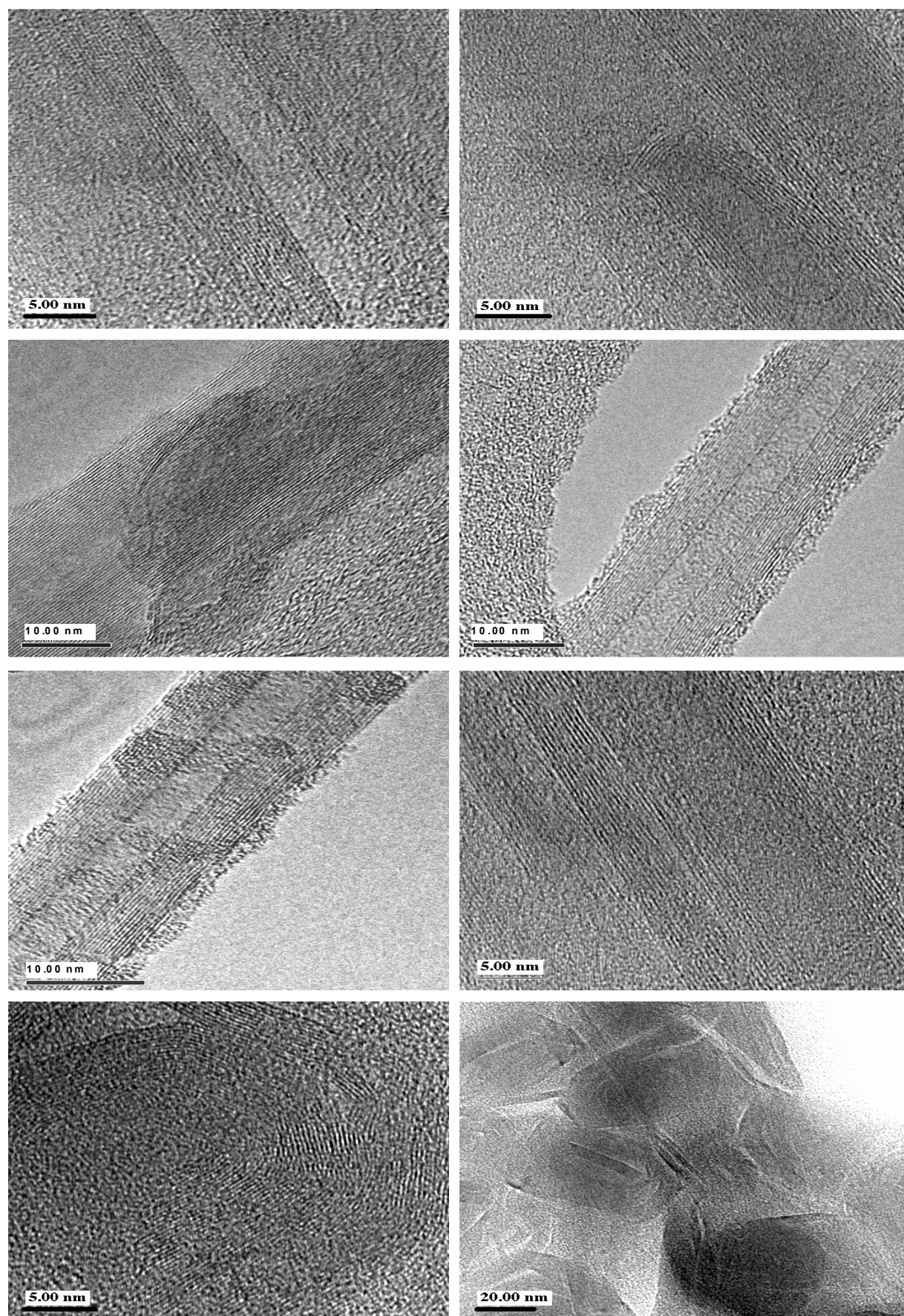


Figure 4 : Observation par microscopie électronique en transmission des MWCNTs (lot 1), après purification.

Le diffractogramme des nanotubes du lot 1 purifié est présenté figure 5. Celui-ci présente une raie principale, que l'on qualifiera de (002) par analogie avec celle issue du graphite cristallin.

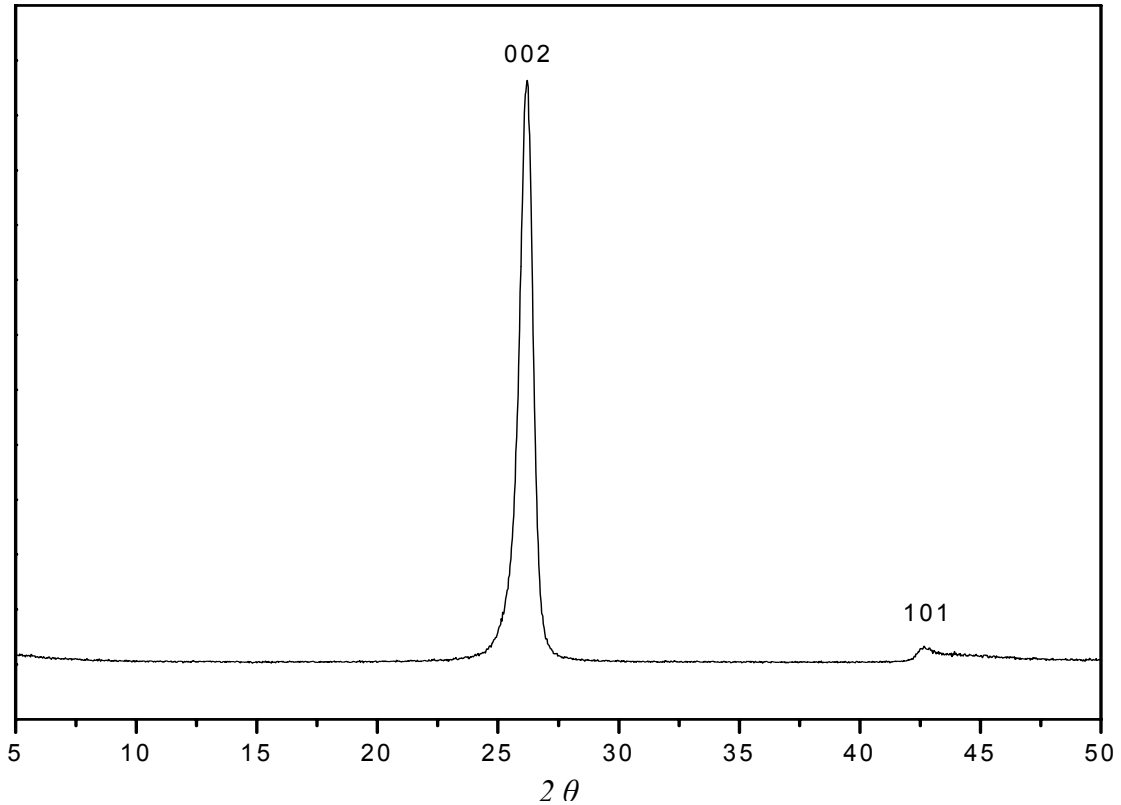


Figure 5 : Diffractogramme (K_α Cu) des MWCNTs (lot 1), après purification.

Le nombre de parois des nanotubes peut être calculé, à partir du pic (002) du diffractogramme X, en divisant la longueur de cohérence (L_c) par la distance entre deux plans réticulaires. La longueur de cohérence est donnée par l'équation de Scherrer :

$$L_c = \frac{K \times \lambda}{\Delta 2\theta \times \cos \theta}$$

Avec :

- K : facteur de forme, égale à 0,94
- λ : longueur d'onde du faisceau de rayons X
- $\Delta 2\theta$: différence entre la largeur à mi-hauteur et l'élargissement instrumental, que l'on peut ici négliger devant la contribution de l'échantillon à la largeur de raie.

La distance entre deux plans réticulaires est donnée par la loi de Bragg :

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta_{(002)}}$$

On en déduit alors l'équation suivante, permettant de calculer le nombre moyen N de parois par tube :

$$(N-1) = \frac{2K}{\Delta 2\theta} \times \tan \theta$$

La raie (002) du spectre de diffraction X montre une asymétrie à la base. Cette asymétrie est due à la présence de deux pics dont l'un correspond aux nanotubes multiparois et à partir duquel on doit calculer le nombre N de parois. Un deuxième correspond aux nanoparticules de carbone graphitées, présentes en grande quantité dans l'échantillon d'après l'observation en MET. Un modèle de déconvolution est proposé ci-dessous.

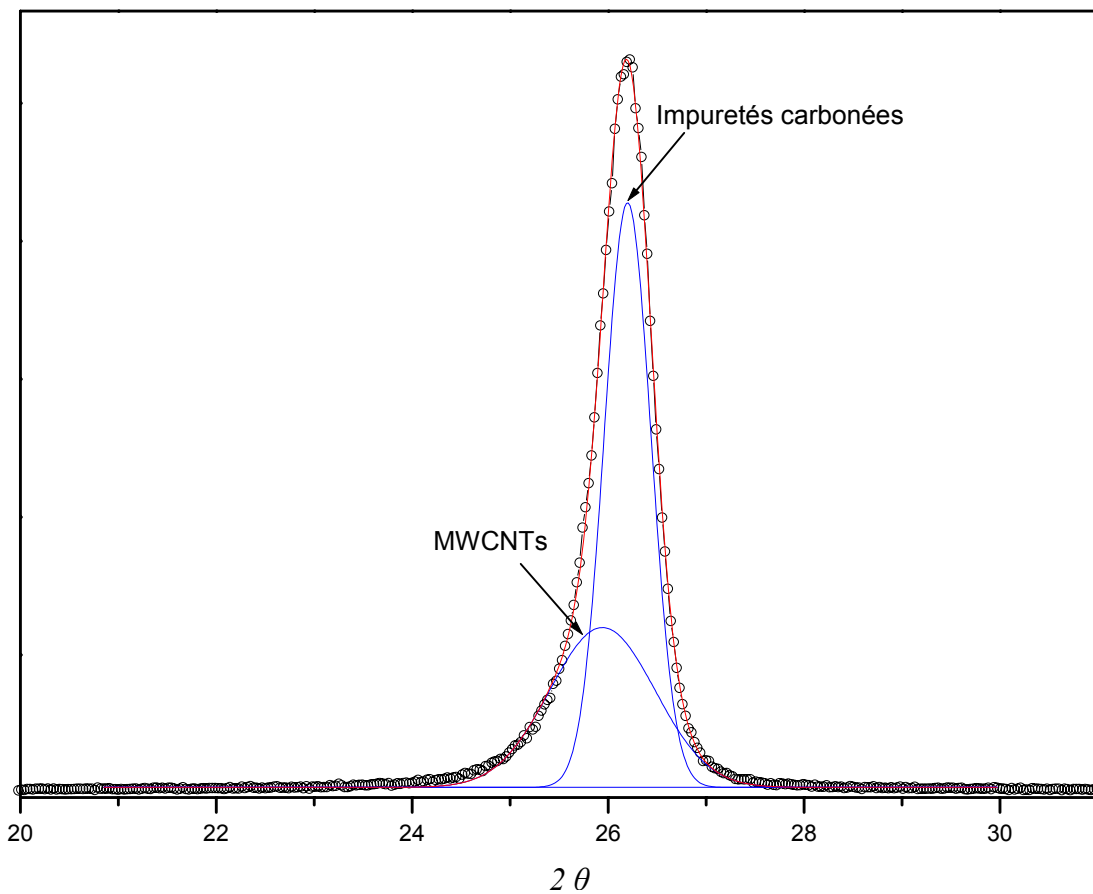


Figure 6 : Déconvolution de la raie 002, distinguant celle des MWCNTs (lot1)

A partir de ce modèle, la raie (002) correspondant aux nanotubes mutiparois apparaît centrée à $25,94^\circ$ (2 théta), correspondant à une distance entre les parois des nanotubes de 0,343 nm. La largeur à mi-hauteur du pic (002) des nanotubes multiparois est de l'ordre de 1,27 degré, équivalent à 0,022 radian. Le nombre moyen de parois calculé par ce modèle est donc de l'ordre de 21 parois, en accord raisonnable avec les observations par MET (figure 5).

2.1.2. MWCNTs (lot 2)

Ce lot contient des nanotubes de carbone multiparois. Ces derniers ont été obtenus par dismutation à 510°C du monoxyde de carbone sur des particules catalytiques de cobalt déposées sur oxyde de Magnésium, selon la réaction :



L'ensemble des opérations est décrit par Pinheiro et al. en ref. [29].

L'analyse thermogravimétrique montre une combustion plus aisée par rapport au lot précédent. La calcination à l'air a donc été effectuée à 430°C pendant 20 minutes, préalablement au traitement par l'acide chlorhydrique pendant une nuit.

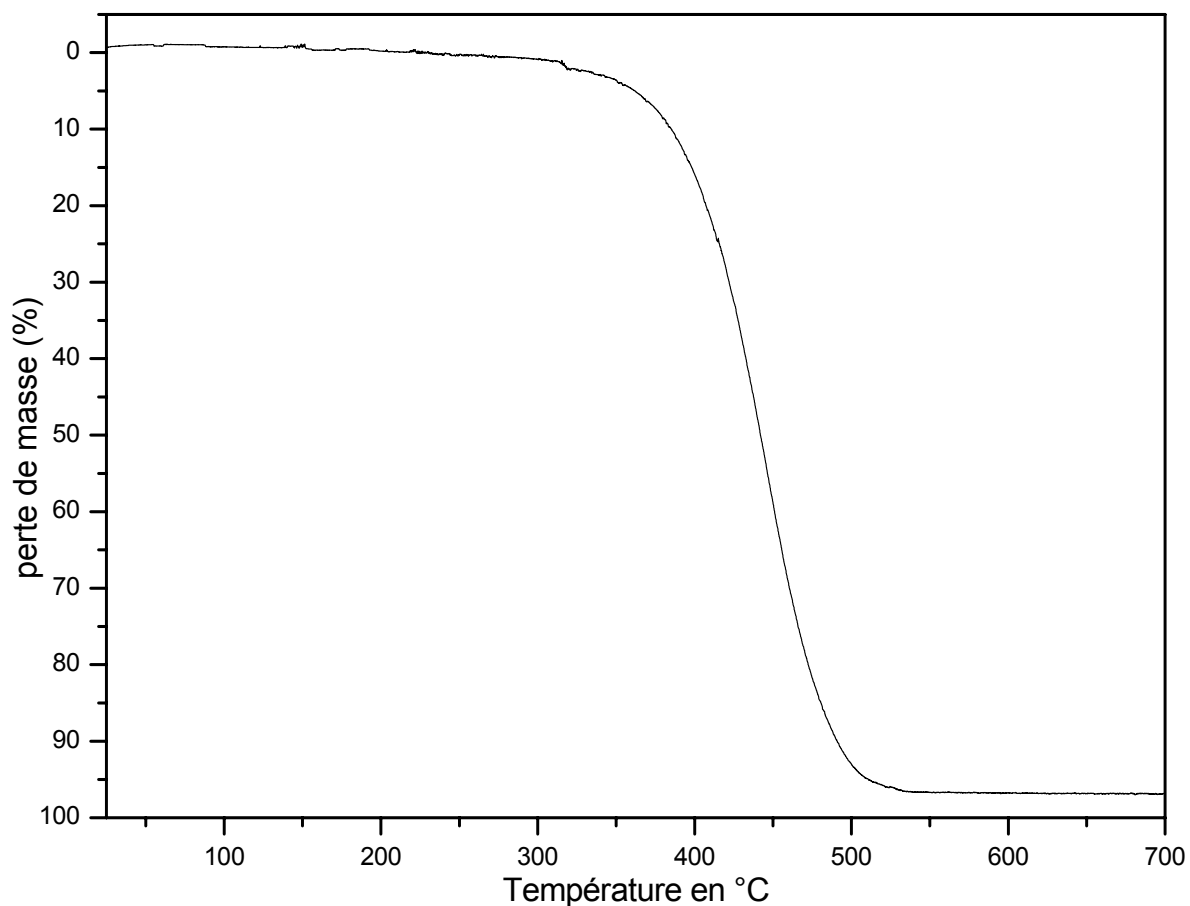


Figure 7 : ATG des nanotubes (lot 2) avant purification (sous air, 1°C / min)

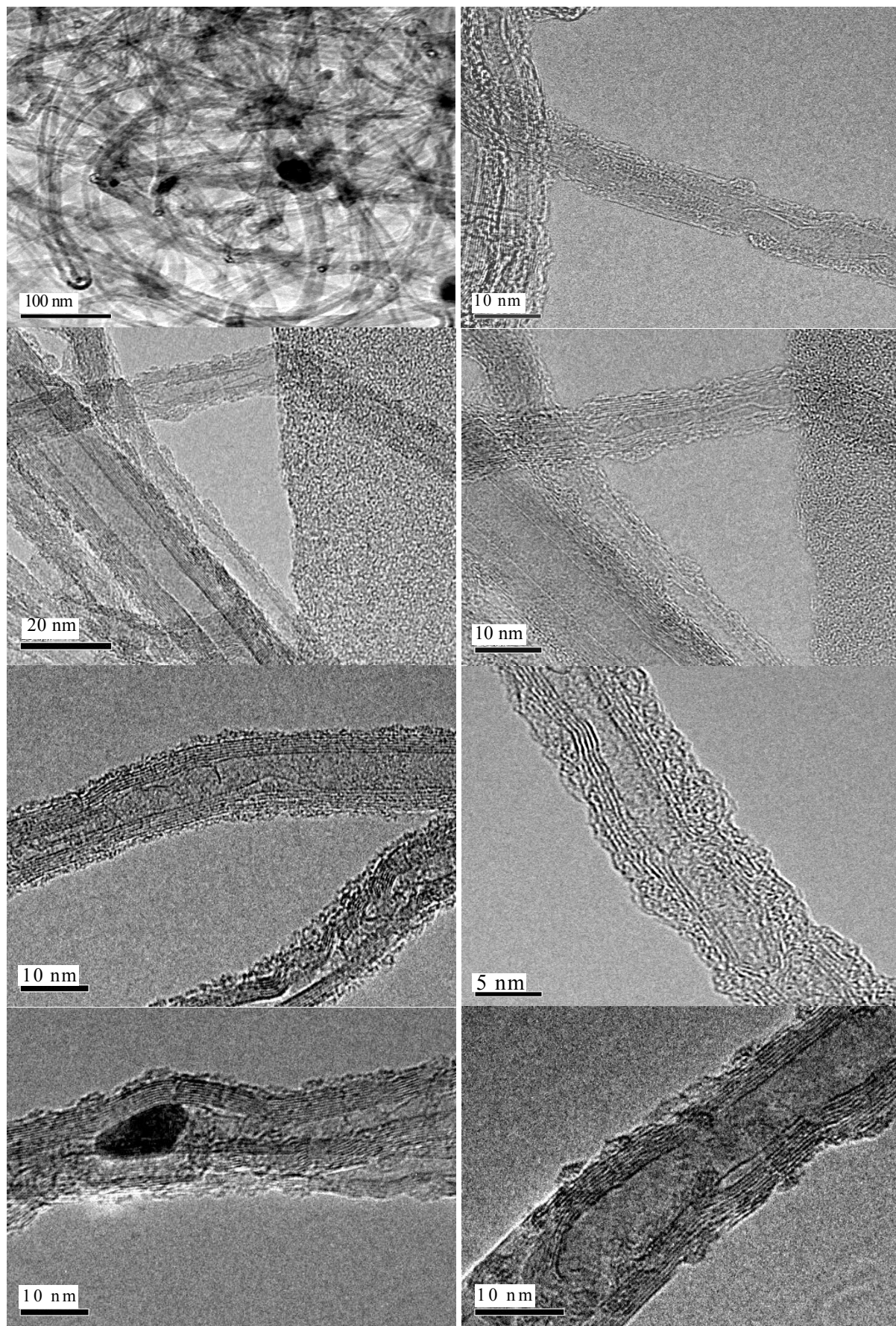


Figure 8 : Observation par microscopie électronique en transmission des MWCNTs (lot 2), avant purification.

La figure 8 présente les images des nanotubes, obtenues par microscopie électronique en transmission après leur synthèse. La présence des particules catalytiques de Co sur certaines images apparaît très nettement. Le nombre de parois observé varie entre 5 et 10. Les tubes ainsi élaborés contiennent de nombreux défauts (disjonction, ondulation, alignement aléatoire) tant en surface qu'au cœur, en raison de la température de synthèse, très basse, qui ne permet pas aux couches de s'organiser suffisamment.

Le diffractogramme des nanotubes de carbone purifiés est représenté figure 9. La raie (002) du spectre est centrée à $2\theta = 25,83^\circ$. La distance moyenne entre deux parois est donc de 0,345 nm. La largeur à mi-hauteur ($\Delta 2\theta$) est de l'ordre de $2,73^\circ$, équivalent à 0,048 radian. Le nombre moyen de parois calculé est donc de l'ordre de 10, à nouveau en accord avec les observations directe par microscopie.

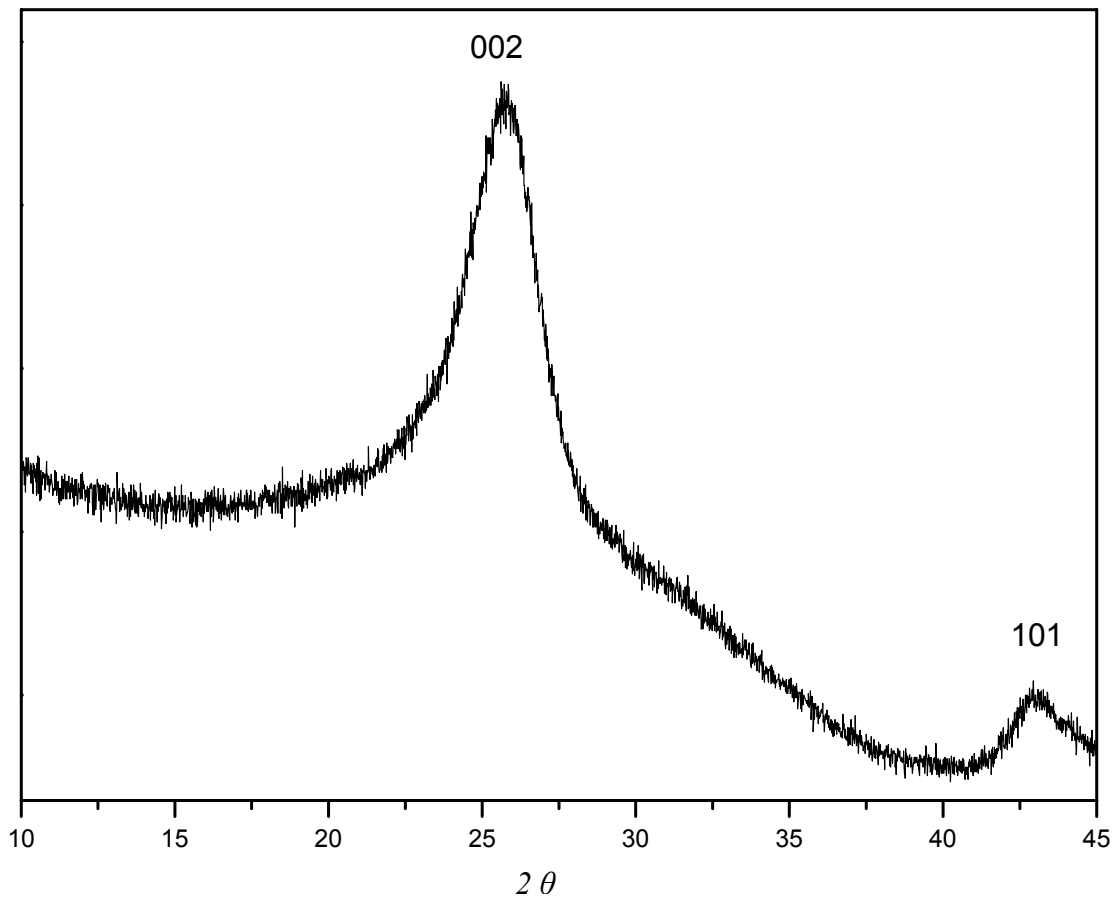


Figure 9 : Diffractogramme des MWCNTs (lot 2), après purification.

2.1.3. SWCNTs (lot 3)

Ces nanotubes de carbone monoparois proviennent de la société montpellieraine Nanoledge. Ils sont élaborés par la méthode de l'arc électrique. Le produit comporte un taux important d'impuretés, constituées selon le fabricant, de Nickel (catalyseur $\approx 12\%$), de carbone amorphe ($\approx 25\%$) et de nanoparticules graphitiques ($\approx 10\%$).

Ces nanotubes ont été purifiés à partir de la même méthode que celle utilisée pour les MWCNTs précédents. La température de calcination a été fixée à 500°C . La figure 10 montre le thermogramme du produit brut.

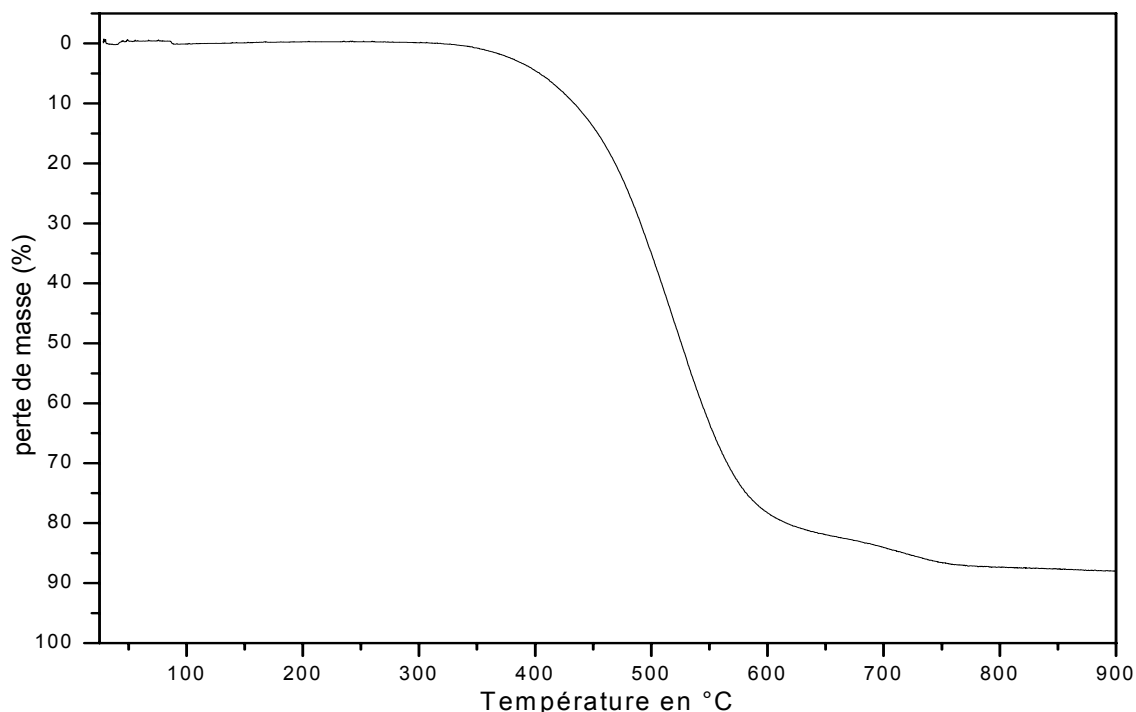


Figure 10 : ATG des nanotubes (lot3) avant purification (sous air, $1^\circ\text{C} / \text{min}$).

Les nanotubes produits sont en forme de fagots. Ces derniers consistent en un empilement quasi-compact de tubes de diamètre $\Phi \approx 1 \text{ nm}$ (figure 11). Le diamètre externe des fagots est voisin de 10-15 nm, soit ≈ 60 -130 tubes. La présence des impuretés est également visible. Le carbone semi-cristallin est figuré par les clichés d et g. Le carbone amorphe est observé sur le cliché f. La présence de quelques MWCNTs est également constatée (clichés g et h). Le cliché e montre la présence des particules de catalyseur (Nickel) après purification.

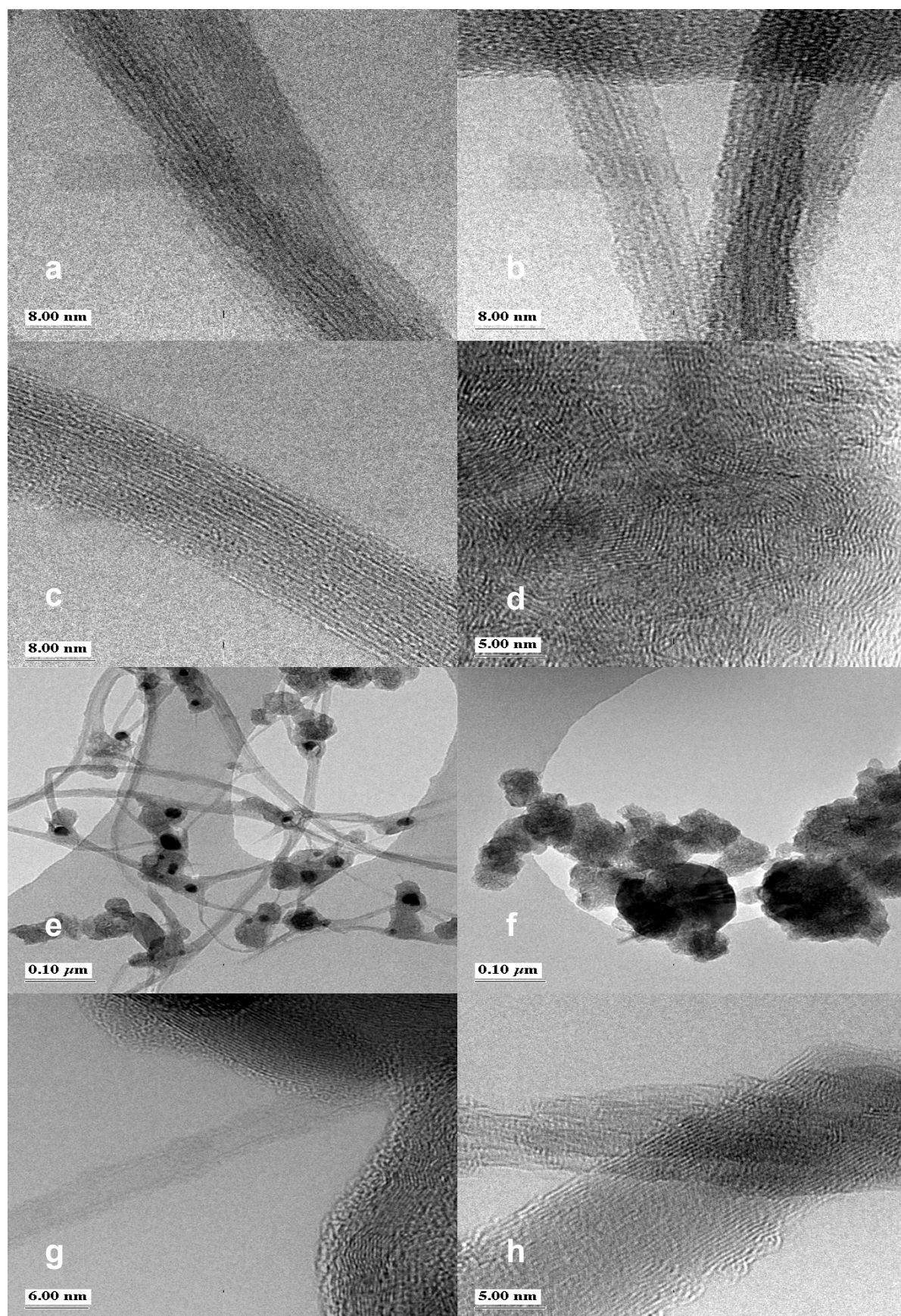


Figure 11 : Observation par microscopie électronique en transmission des SWCNTs (lot 3), après purification.

La figure 12 représente les diffractogrammes respectifs des nanotubes après purification.

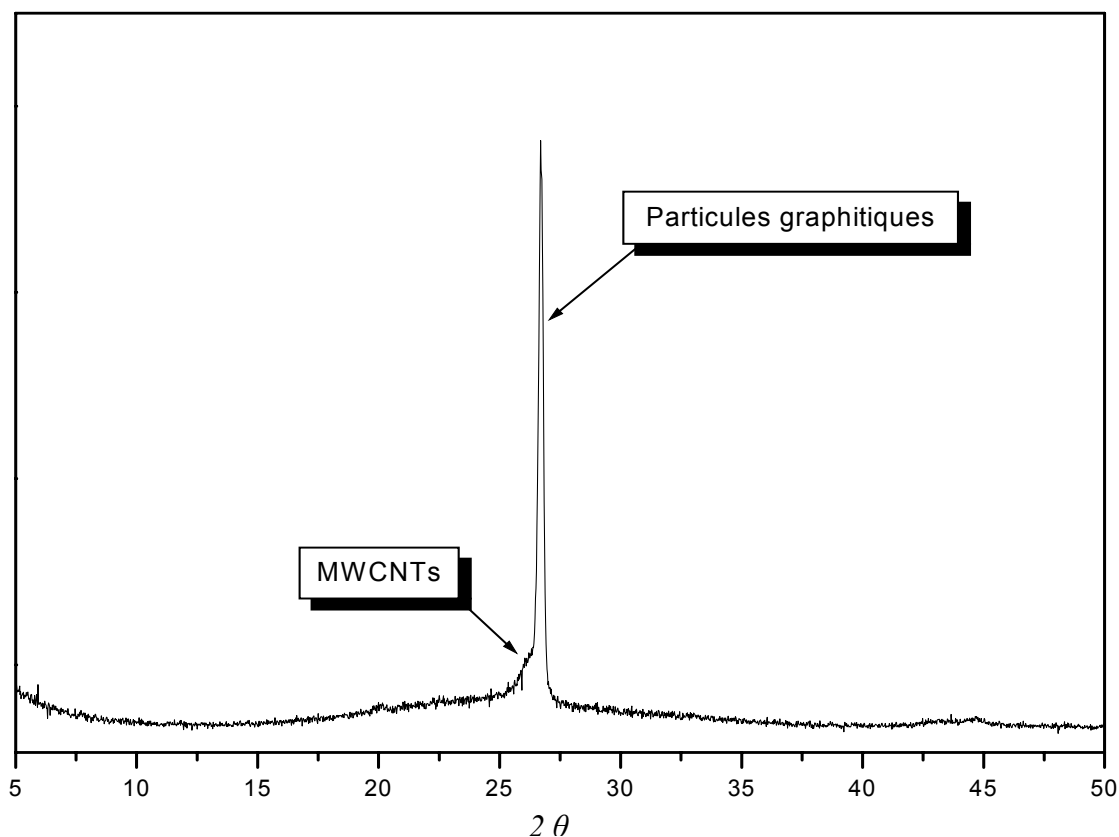


Figure 12 : Diffractogrammes des SWCNTs (lot 3) après purification.

La présence de la raie (002) et celle d'un épaulement aux bas angles indiquent respectivement la présence de nanoparticules carbonées graphitiques, et de quelques MWCNTs, impossibles à éliminer par calcination. On remarque l'absence de la raie caractéristique des SWCNTs en fagots, traditionnellement présente vers 6° dans ce type d'échantillon. Cette absence est probablement due à une mauvaise organisation interne des fagots.

Tableau I : Récapitulatif des différentes caractéristiques des lots utilisés :

Lot	Nature	Nombre moyen de parois		Impuretés résiduelles
1	MWCNTs (arc)	20		Coques semi-cristallines à graphitiques
2	MWCNTs (catalytiques)	5 à 10		Particules catalytiques (Co)
3	SWCNTs (arc)	Nombre de nanotubes par fagots	Diamètre moyen des fagots	Particules catalytiques (Ni), carbone amorphe, nanoparticules graphitiques
		60 à 130 tubes	10 à 15 nm	

2.2.Aspects expérimentaux

Les réactions d'oxydation ont été réalisées dans 75 mL d'acide nitrique 11 M, sur 30 mg de nanotubes purifiés. Le mélange réactionnel est chauffé au reflux à 100°C pendant des temps variables allant de 12h à 72h. Une étape de filtration suivie d'un séchage sous vide nous a permis de récupérer les nanotubes fonctionnalisés par des groupements oxygénés, dont certains à caractère acide (-COOH et -OH).

A titre de comparaison, quelques essais de fonctionnalisation ont été effectués en présence de permanganate de potassium 0,1 M sur les nanotubes des lots 1 et 3. Cet oxydant fort a été utilisé dans le but de favoriser la fonctionnalisation. Cette réaction a été menée pendant 15 heures sous reflux à 100°C. Le dioxyde de manganèse formé, qui colore la solution et rend les tubes invisibles, est ensuite réduit par de l'oxalate d'ammonium jusqu'à éclaircissement complet de la solution.

Les échantillons ont été systématiquement caractérisés par spectroscopie IR. Un à deux milligrammes de produit sont mélangés à 200 mg de KBr déshydraté. Après homogénéisation, le mélange est pressé pour obtenir une pastille qui sera ensuite analysée.

2.3.Nature des groupes fonctionnels greffés

L'étude par spectroscopie infra-rouge a permis de vérifier l'efficacité du traitement par l'acide nitrique, vis à vis de la création de fonctionnalités oxygénées de surface. La médiocre qualité des spectres obtenus, probablement liée au caractère conducteur des échantillons, permet néanmoins de procéder à l'identification de celles-ci, qui s'avèrent multiples.

A l'examen des spectres obtenus dans le cas des SWCNTs ou des MWCNTs synthétisés par décharge d'arc (figure 13), on retrouve une bande large caractéristique des groupements hydroxyles, ainsi qu'une bande large similaire aux plus bas nombres d'onde, que nous attribuons aux -OH de groupes carboxyliques, généralement signalés dans la zone 2500-3200 cm^{-1} . Il est à noter que ce dernier signal est également présent dans le cas du précurseur carboné avant fonctionnalisation et témoigne de la présence initiale d'oxygène dans celui-ci. Un ensemble de raies comprises dans le domaine 1650-1750 cm^{-1} permet de mettre en évidence des groupements carbonyles de natures diverses, comprenant les $>\text{C}=\text{O}$ des groupements carboxyliques précités. Enfin, un massif recouvre la zone 1050-1450 cm^{-1} , caractéristique des C-O de type éther, alcool et acide.

On remarquera dans le cas des MWCNTs issus des procédés catalytique ou arc électrique, la prédominance du signal C-O. Ce phénomène pourrait résulter de la formation dans ce cas de figure d'une plus grande quantité de groupements de type alkoxy, la genèse d'atomes d'oxygène pontants étant facilitée par la présence initiale de défauts au niveau des parois, surtout dans le cas des tubes catalytiques.

Dans le cas de la fonctionnalisation par le permanganate, on remarque l'amenuisement des signaux des -OH alcooliques, au profit de l'augmentation des -OH carboxyliques, ce qui peut se concevoir aisément puisque l'ion permanganate est classiquement un oxydant des fonctions alcools. On retrouve également les bandes caractéristiques des groupements >C=O et C-O.

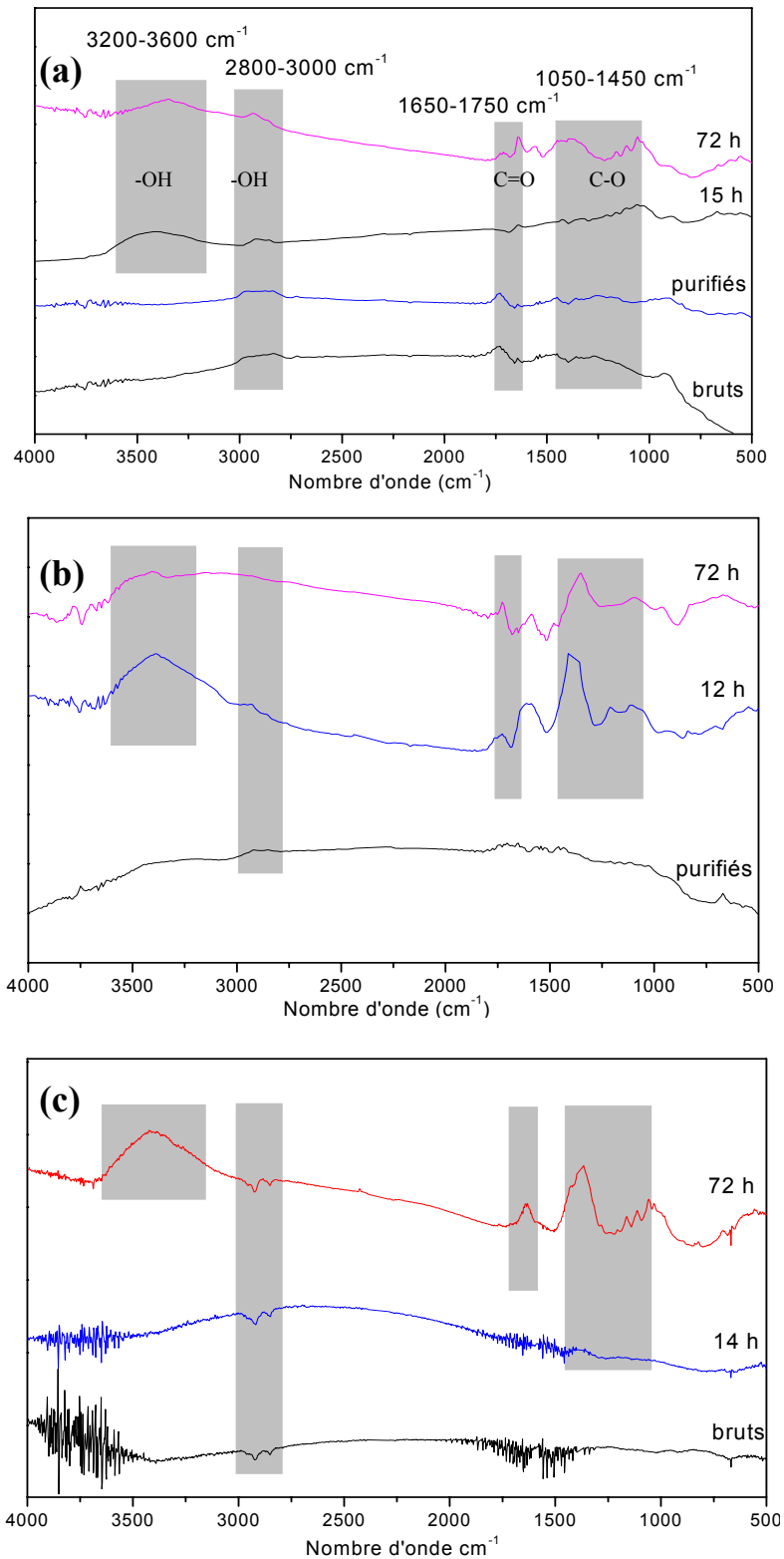


Figure 13 : Spectres Infra-Rouge des différents lots de nanotubes de carbone fonctionnalisés par l'acide nitrique.

a : SWCNTs synthétisés par décharge d'arc.

b : MWCNTs synthétisés par décharge d'arc.

c : MWCNTs issus d'un mode de synthèse catalytique.

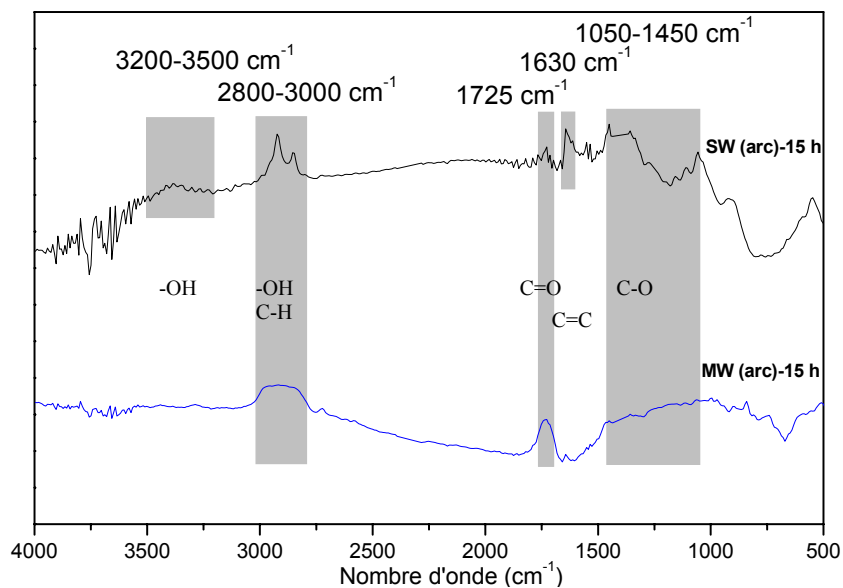


Figure 14 : Spectres Infra-Rouge des nanotubes de carbone mono et multiparois, synthétisés par décharge d'arc, fonctionnalisés par le permanganate.

Tableau II : Fonctionnalités principales obtenues à partir des différentes lots utilisés :

Lot	Nature	Fonctionnalités HNO ₃	Fonctionnalités KMnO ₄
1	MWCNTs (arc)	-OH -COOH	-COOH
2	MWCNTs (catalytiques)	-OH C-O	
3	SWCNTs (arc)	-OH -COOH	-COOH

2.4. Détermination du nombre de sites acides

Les nanotubes fonctionnalisés ont été caractérisés plus spécifiquement par le dosage des sites acides. Les nanotubes de carbone bruts purifiés, avant réaction avec HNO₃, comportent eux aussi quelques sites acides, probablement générés durant la purification ou leur élaboration.

Le contrôle de la fonctionnalisation ainsi que la détermination du nombre de sites acides créés ont été effectués par dosage acide – base en retour. 10 mg des nanotubes fonctionnalisés sont mélangés, dans une fiole bouchée, avec 20 mL d'une solution basique (KOH 10⁻³ M) pendant 6 heures. La solution obtenue, basique, est dosée en retour par l'acide sulfurique 10⁻³ M en présence de phénolphtaléine. Le nombre de sites acides est calculé ensuite par l'équation suivante :

$$\text{Nombre de sites acides / gramme de C} = \frac{(C_b \times V_b) - 2 \times (C_a \times V_{\text{éq}})}{m_{\text{NT}}} \times N_a$$

Avec :

- C_b : concentration molaire de la potasse
- V_b : volume de la potasse
- C_a : concentration molaire de l'acide sulfurique
- $V_{\text{éq}}$: volume de l'acide sulfurique à l'équivalence
- m_{NT} : masse de nanotubes utilisé pour le dosage
- N_a : nombre d'Avogadro

2.5. Résultats

2.5.1. Cas de la fonctionnalisation par l'acide nitrique

2.5.1.1. Détermination du nombre de sites acides par gramme de carbone

Les tableaux ci-dessous présentent les différents résultats de fonctionnalisation par l'acide nitrique.

Tableau III : Fonctionnalisation des MWCNTs (lot 1) : temps de réaction et nombre de sites acides obtenus par gramme de carbone

Temps de fonctionnalisation	Nombre de sites acides par gramme
0 h	1×10^{20}
12 h	6×10^{20}
72 h	12×10^{20}

Tableau IV : Fonctionnalisation des MWCNTs (lot 2) : temps de réaction et nombre de sites acides obtenus par gramme de carbone

Temps de fonctionnalisation	Nombre de sites acides par gramme
0 h	8×10^{20}
14 h	9×10^{20}
25 h	10×10^{20}

Tableau V : Fonctionnalisation des SWCNTs (lot 3) : temps de réaction et nombre de sites acides obtenus par gramme de carbone

Temps de fonctionnalisation	Nombre de sites acides par gramme
0 h	7×10^{20}
15 h	13×10^{20}
72 h	13×10^{20}

Ces résultats bruts doivent être corrigés par la prise en compte de la seule paroi externe, sur laquelle se fixent les groupements, dans le cas des MWCNTs.

2.5.1.2. Détermination du nombre de sites acides par atome de carbone de la paroi externe

Comme mentionné ci-dessus, seule la paroi la plus externe est susceptible d'être fonctionnalisée, les parois internes n'étant pas accessibles aux réactifs. Le calcul du taux de fonctionnalisation doit donc prendre en compte ce facteur.

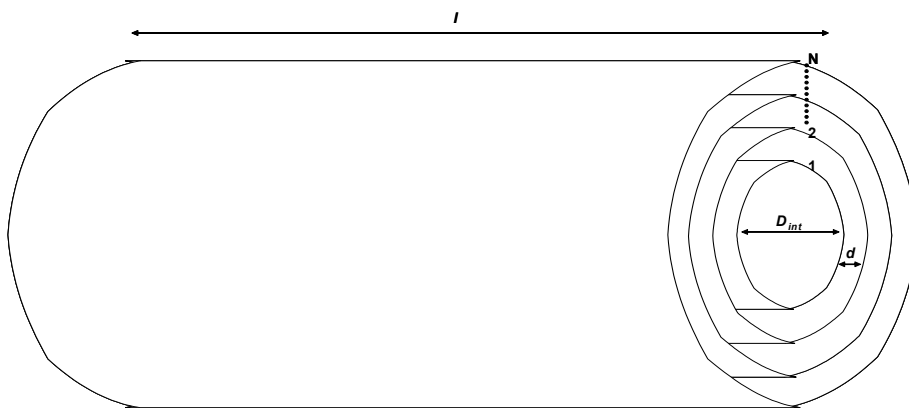


Figure 15 : Représentation schématique d'un nanotube multiparois

Le pourcentage massique de carbone représenté par la paroi externe d'un tube multiparois vaut :

$$\% C_{(paroi\ externe)} = \frac{m_N}{\sum_{i=1}^N m_i}$$

Avec : $m_N = \pi(D_{int} + 2(N-1)d) \times l \times \mu$

m_i : masse de $i^{ème}$ paroi

N : nombre de parois dans le tube

D_{int} : diamètre intérieur du tube

l : longueur du tube

μ : densité surfacique d'atomes de C
 (identique pour chaque tube)
 d : distance entre deux parois

$$\text{Soit : } \% C_{(paroi\ externe)} = \frac{D_{int} + 2(N-1) \times d}{N \times D_{int} + 2 \sum_{i=1}^{N-1} i \times d} = \frac{D_{int} + 2(N-1) \times d}{N(D_{int} + (N-1) \times d)}$$

Pour un diamètre interne compris sur une large plage de 2 à 8 nm, ce qui est le cas de la quasi-totalité des lots de nanotubes multiparois, cette expression s'avère très peu dépendante du diamètre interne et peut être numériquement approchée quelque soit le nombre de parois par :

$$\% C_{(paroi\ externe)} \approx \frac{1}{N^{0,855}}$$

Ainsi, le nombre de parois des MWCNTs du lot 1 est de l'ordre de 21, donc la quantité, en moyenne, du carbone de la paroi externe représente 7,4 % de la masse d'un nanotube. Cette quantité passe à 14 % dans le cas du deuxième lot dont le nombre de parois est de l'ordre de 10.

Les résultats, corrigés par la prise en compte de la seule paroi externe dans le cas des MWCNTs, et exprimés en % d'atomes de carbone de la paroi externe fonctionnalisés sont représentés sur la figure ci-dessous.

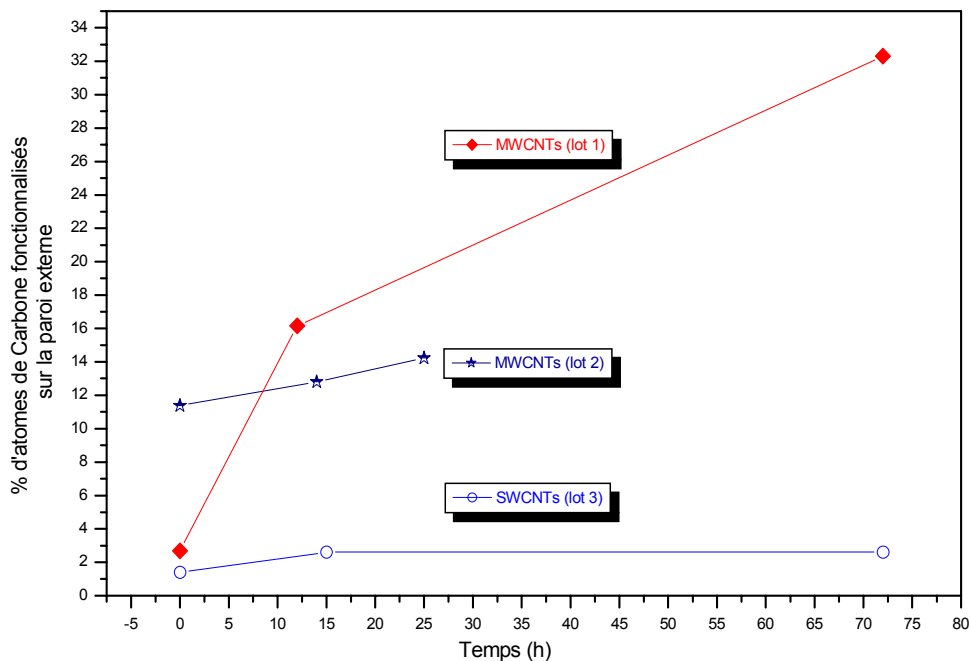


Figure 16 : Fonctionnalisation par l'acide nitrique. Nombre de sites acides par atome de carbone de la paroi externe, en fonction du temps de réaction.

2.5.2. Cas de la fonctionnalisation en présence de permanganate de potassium

Les résultats de cette fonctionnalisation sont listés dans les tableaux ci-après. Ils sont comparables aux précédents et les variations s'avèrent peu significatives.

Tableau VI : Fonctionnalisation des MWCNTs (lot 1) et SWCNTs (lot 3) en présence de permanganate de potassium : temps de réaction et nombre de sites acides obtenus par gramme de carbone.

MWCNTs (lot 1)		SWCNTs (lot 3)	
Temps de fonctionnalisation	Nb de sites acides / g	Temps de fonctionnalisation	Nb de sites acides / g
0 h	1×10^{20}	0 h	7×10^{20}
15 h	4×10^{20}	15 h	18×10^{20}

2.6. Discussion

Nous soulignerons ici l'aspect au mieux semi-quantitatif des résultats obtenus en raison de l'ignorance exacte du rôle joué par les impuretés présentes dans certains échantillons. On peut cependant espérer que leur nature plutôt graphitiques, donc organisée, les rend moins réactives que les nanotubes de carbone vis-à-vis de la fonctionnalisation. De grandes tendances semblent donc se détacher assez nettement.

Selon une hypothèse simple, la réaction d'addition doit être d'autant plus aisée que la double liaison C=C est facile à briser, c'est-à-dire que la courbure d'une paroi est accentuée. Nous avons déjà mentionné ce lien entre courbure et réactivité lors de l'ouverture de l'extrémité des nanotubes par traitement thermique. En conséquence, on pourra donc s'étonner du manque de réactivité vis-à-vis de la fonctionnalisation des tubes monoparois, pourtant dotés du plus petit diamètre parmi les 3 lots de tubes étudiés. Il convient sans doute de relier cette relative inertie chimique à l'empilement compact sous lequel se présente ce type de tubes. Un tel arrangement minimise le contact avec le réactif oxydant, bloquant ainsi la réaction d'oxygénation. Il est probable que des conditions opératoires différentes, aboutissant à une meilleure dispersion des tubes en solution, telles qu'une sonication préalable, permettraient une augmentation notable du nombre de fonctions sur les SWCNTs. Alors que l'on s'attendrait à voir les nombreux défauts de surface présents dans les MWCNTs catalytiques jouer le rôle de sites réactifs, la toute aussi grande inertie chimique de ce type de

tubes vis-à-vis de l'oxygénation est également surprenante. Dotés d'un moins grand nombre de parois que les tubes issus de la décharge d'arc, donc d'une courbure externe plus accentuée, on pourrait s'attendre à une réactivité d'autant plus marquée. Or la comparaison des 2 types de tubes est sans appel et en faveur, contre toute attente, d'une fonctionnalisation plus aisée des tubes obtenus par décharge d'arc. Il convient donc d'admettre que la présence de défauts dans l'organisation des couches carbonées est un frein à l'addition. Ce phénomène résulte probablement d'un relâchement des contraintes de courbure au voisinage des défauts. L'amenuisement des tensions de cycle en surface renforce ainsi les liaisons et diminue la réactivité.

La discussion précédente ne revêt cependant un caractère pertinent que dans le cas où les fonctions à caractère acide prédomineraient largement. Il est possible que le défaut de sites acides constaté dans certains cas soit compensé par la formation préférentielle de groupements à caractère acido-basique neutre (éther, cétones...). Seule une analyse spécifique à chaque type de groupement fonctionnel pourrait permettre de valider formellement le schéma esquissé ci-dessus.

3. Etude de la fluoration des nanotubes de carbone

Si la fluoration des tubes monoparois a commencé à susciter beaucoup d'intérêt, à en croire la douzaine d'articles significatifs parus ces 4 dernières années sur ce thème, celle des tubes multiparois est restée jusqu'ici assez peu abordée. Il n'existe donc pas d'étude comparative de la fluoration de lots de nanotubes de caractéristiques différentes.

Nous tenterons donc une approche cinétique purement qualitative sur la question, nous permettant de cerner les conditions opératoires permettant d'aboutir à un taux de fluoration prédéfini. Cette étude sera l'occasion de discuter des mécanismes de fluoration dans le cas des nanotubes de carbone multiparois.

Nous présenterons donc en premier lieu l'étude de la fluoration à haute température des mêmes lots de nanotubes que ceux utilisés lors de l'oxygénation. Nous aborderons ensuite le cas plus spécifique de la fluoration à température modérée de tubes monoparois. L'analyse du caractère de la liaison carbone – fluor, étape finale de cette partie, s'avèrera riche en enseignements.

3.1. Fluoration à haute température (520°C)

3.1.1. Nanotubes de carbone utilisés

Trois lots des nanotubes de carbone ont été utilisés dans cette étude. Ils s'agit des mêmes que ceux utilisés dans l'étude précédente.

- Des nanotubes de carbone multiparois (MWCNTs) obtenus par décharge d'un arc électrique (nommé lot 1).
- Des nanotubes de carbone multiparois (MWCNTs) obtenus par méthode catalytique à basse température (CVD) (nommé lot 2).
- Des nanotubes de carbone monoparois (SWCNTs) obtenus par décharge d'un arc électrique (nommé lot 3).

Ces nanotubes ont été décrits en détails précédemment.

3.1.2. Techniques expérimentales de synthèse des tubes fluorés

La technique de synthèse utilisée est représentée ci-dessous (Figure 17). Le dispositif comprend un four régulé, permettant de chauffer jusqu'à 900°C, dans lequel est placé un réacteur tubulaire horizontal en nickel ou en alliage de type Monel (nickel + cuivre). Une circulation d'azote ou de fluor peut être réalisée. En sortie, un piège contenant de la chaux sodée permet de neutraliser le fluor n'ayant pas réagi. Avant toute synthèse, l'atmosphère du réacteur est "neutralisée" par un balayage d'azote, puis chauffée jusqu'à la température de synthèse sous azote, afin d'éliminer l'humidité et l'oxygène résiduels.

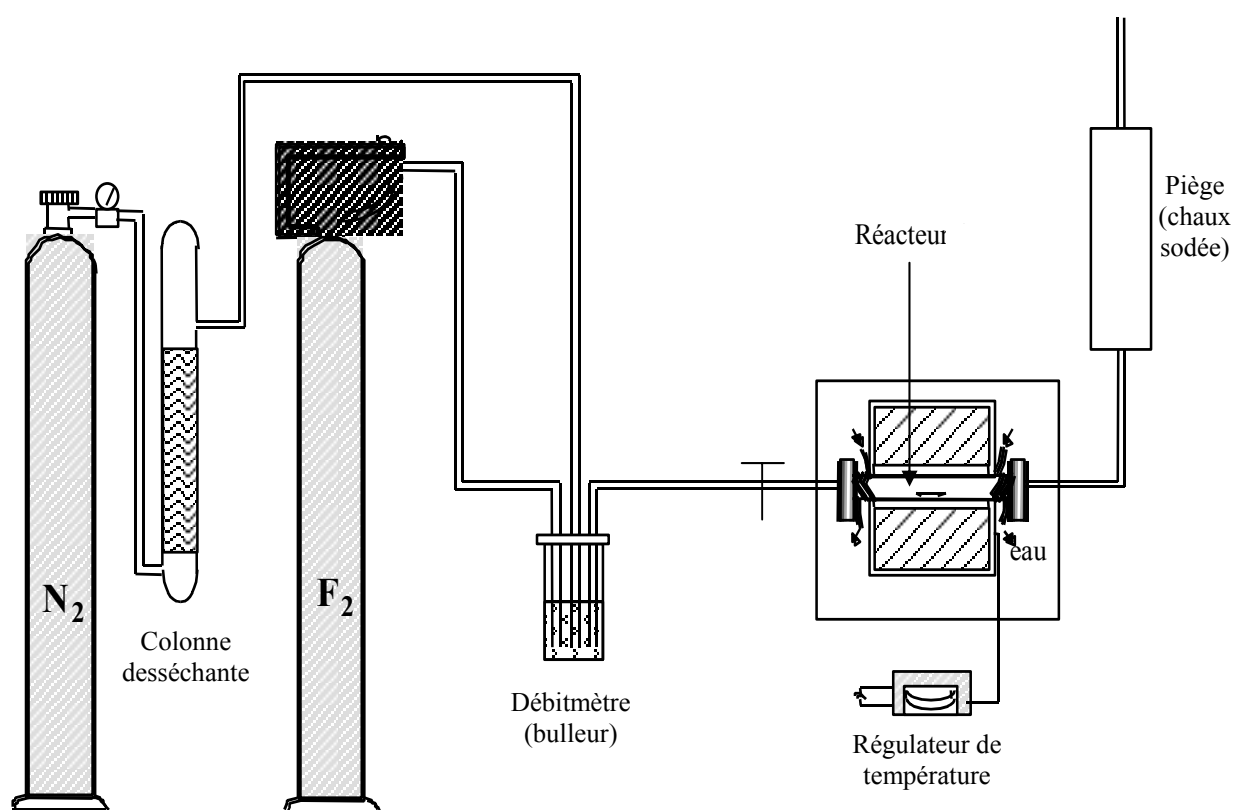


Figure 17 : Appareillage de synthèse.

10 à 15 mg de nanotubes de carbone purifiés, contenus dans une nacelle en alumine, sont placés au centre du réacteur hermétiquement fermé. Les manipulations ont été effectuées à une température de 520°C pendant des temps différents, sous débit à peu près constant de fluor gazeux (2 bulles/sec). Le refroidissement est effectué sous atmosphère de fluor. Le fluor résiduel est ensuite purgé par un nouveau balayage d'azote.

3.1.3. Résultats

3.1.3.1. MWCNTs (lot 1) fluorés à 520°C

Les compositions chimiques des nanotubes de carbone fluorés à haute température ont été déterminées par prise de masse. L'évolution du rapport F/C final, en fonction du temps de réaction, est récapitulée figure 18.

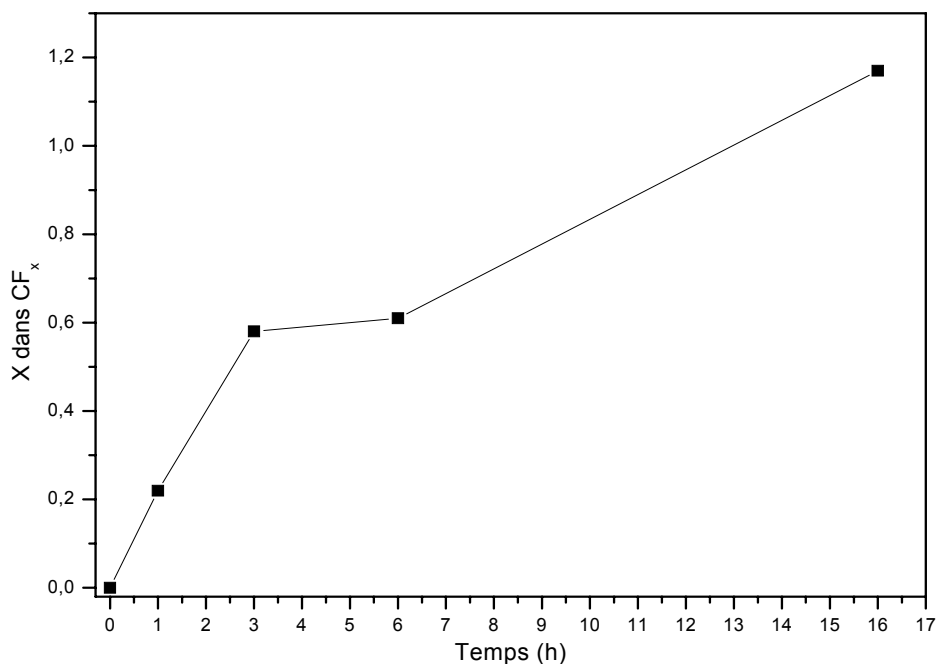


Figure 18 : Evolution du taux de fluoration des MWCNTs (lot 1) en fonction du temps.

On remarque une vitesse de fluoration initiale importante avant un fléchissement au bout d'environ 3 heures. Cette tendance peut s'expliquer par une fluoration rapide des parois externes jusqu'à saturation, suivie d'une progression plus difficile du front fluoré vers le cœur du tube.

L'observation par microscopie électronique en transmission, des tubes fluorés pendant 3h et 6h, montre en effet des zones externes fluorées enrobant un cœur non consommé. Les zones fluorées sont caractérisées par l'ondulation des couches de graphène avec une nouvelle distance entre ces couches, souvent variable. Il semble exister entre la zone non fluorée, caractérisée par des parois bien alignées, et la zone complètement fluorée, caractérisée par des feuillets ondulés, une zone tampon dans laquelle aucune frange n'est observable. Cette région correspond probablement à une fluoration partielle des couches, dont le caractère aléatoire entraîne l'absence d'ordre.

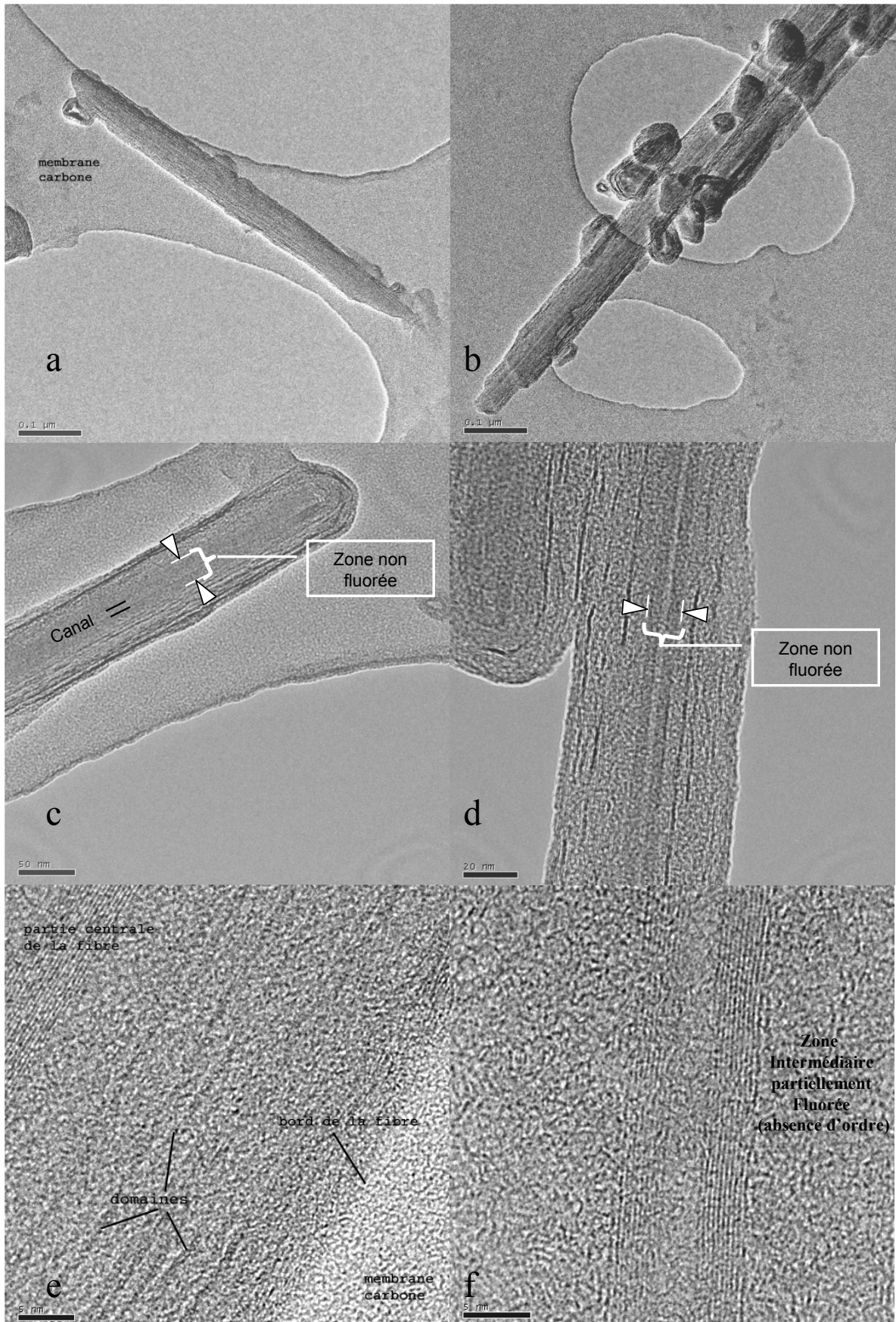


Figure 19 : Observation par microscopie électronique en transmission des MWCNTs (lot 1) fluorés à 520°C pendant 3h (a et b) et 6h (c, d, e, et f)

L'analyse par diffraction X, illustrée figure 20, indique également cette progression de la fluoration vers le centre des nanotubes.

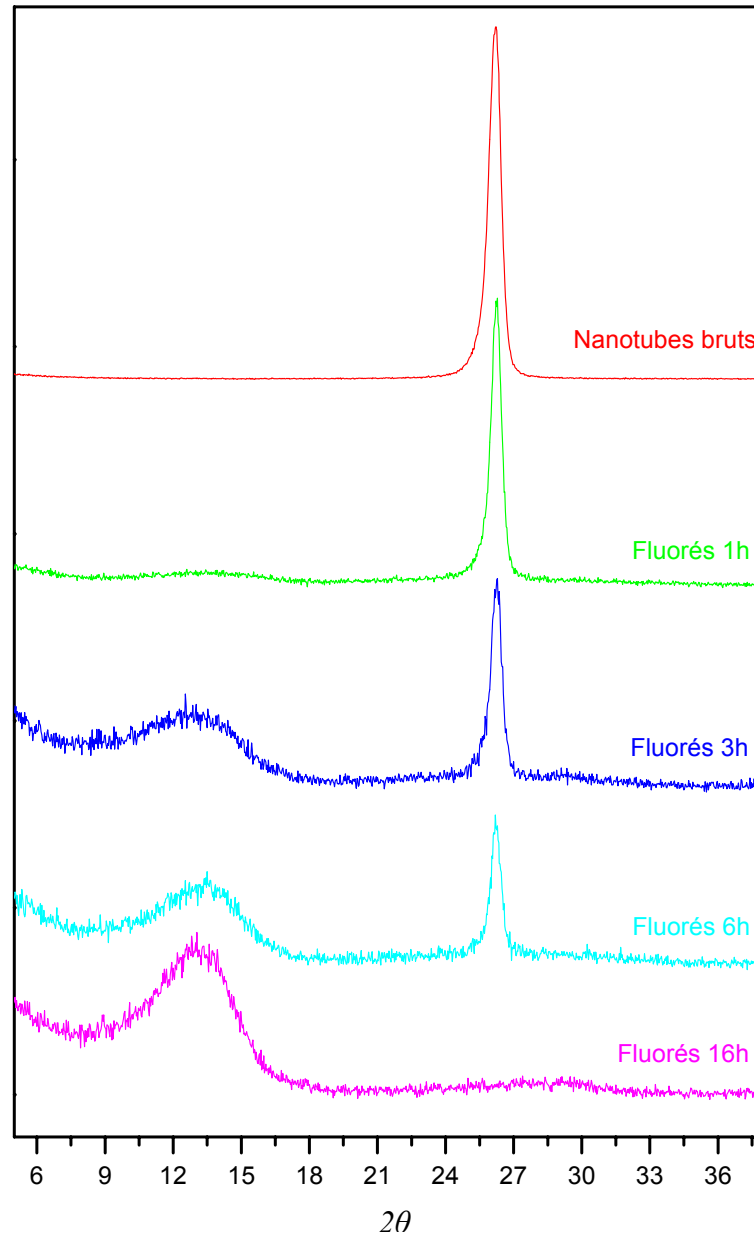


Figure 20 : Diffractogrammes des MWCNTs (lot 1) fluorés à 520°C pendant des temps différents.

La raie centrée à 26° est équivalente à la réflexion (002) des nanotubes de carbone multiparois. Après fluoration, une raie à 13,2° (soit 0,67 nm), attribuable aux nanotubes de carbone multiparois fluorés (CF) [19], croît avec le temps de fluoration. La persistance de la raie (002) témoigne de celle d'une zone non fluorée. La largeur de la raie aux bas angles est liée à la variabilité de la distance entre feuillets fluorés.

On ne peut pas cependant distinguer la contribution des impuretés carbonées fluorées de celle des MWCNT fluorés sur ces diagrammes.

3.1.3.2. MWCNTs (lot 2) fluorés à 520°C

La fluoration de ce lot de nanotubes de carbone multiparois été réalisée pendant des durées beaucoup plus courtes que celles enregistrées précédemment. L'évolution de la composition chimique, toujours obtenue par prise de masse, en fonction du temps de fluoration est présentée ci-dessous.

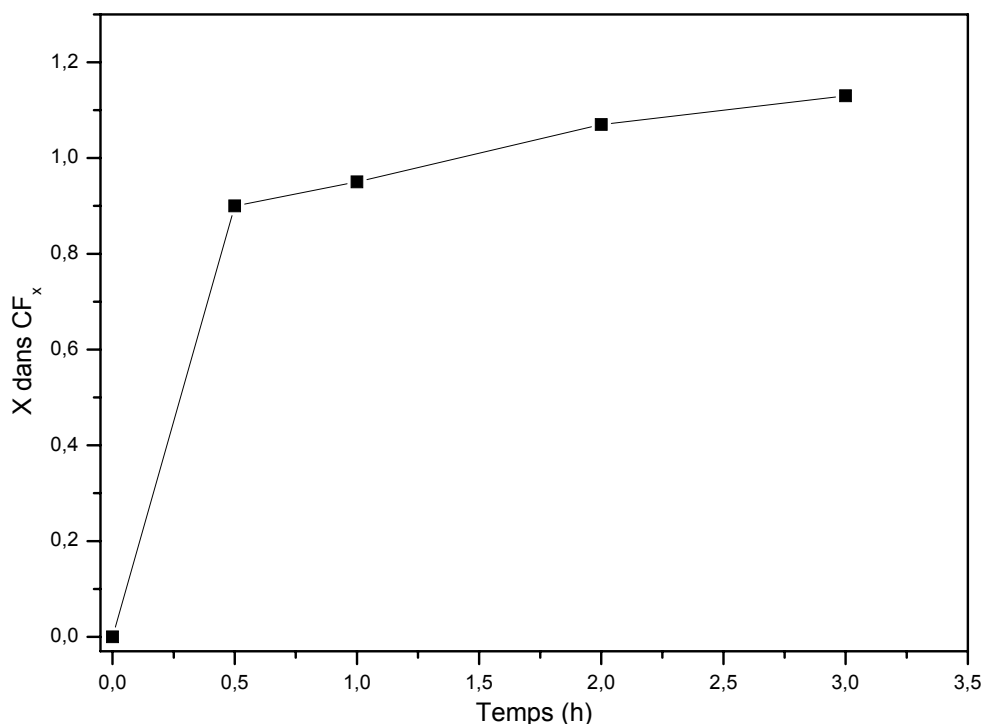


Figure 21 : Evolution du taux de fluoration des MWCNTs (lot 2) en fonction du temps.

Ces nanotubes, fabriqués par voie catalytique et qui comprennent une dizaine de parois en moyenne, présentent une forte réactivité vis-à-vis du fluor gazeux à 520°C. Une fluoration quasi-totale est obtenue en seulement 1/2h, avec une composition chimique de CF_{0,9}. Le rapport de saturation est ensuite rapidement atteint.

Cette différence de comportement vis-à-vis du lot précédent est sans nul doute à relier à la présence de défauts, qui contrairement au cas de l'oxygénation, stimulent ici la fixation du fluor en facilitant la diffusion de ce dernier dans la matrice carbonée. La meilleure résistance des MWCNTs issus de la décharge d'arc par rapport aux MWCNTs catalytiques dans des conditions extrêmes avait déjà été remarquée précédemment lors de leurs analyses thermogravimétriques respectives sous air.

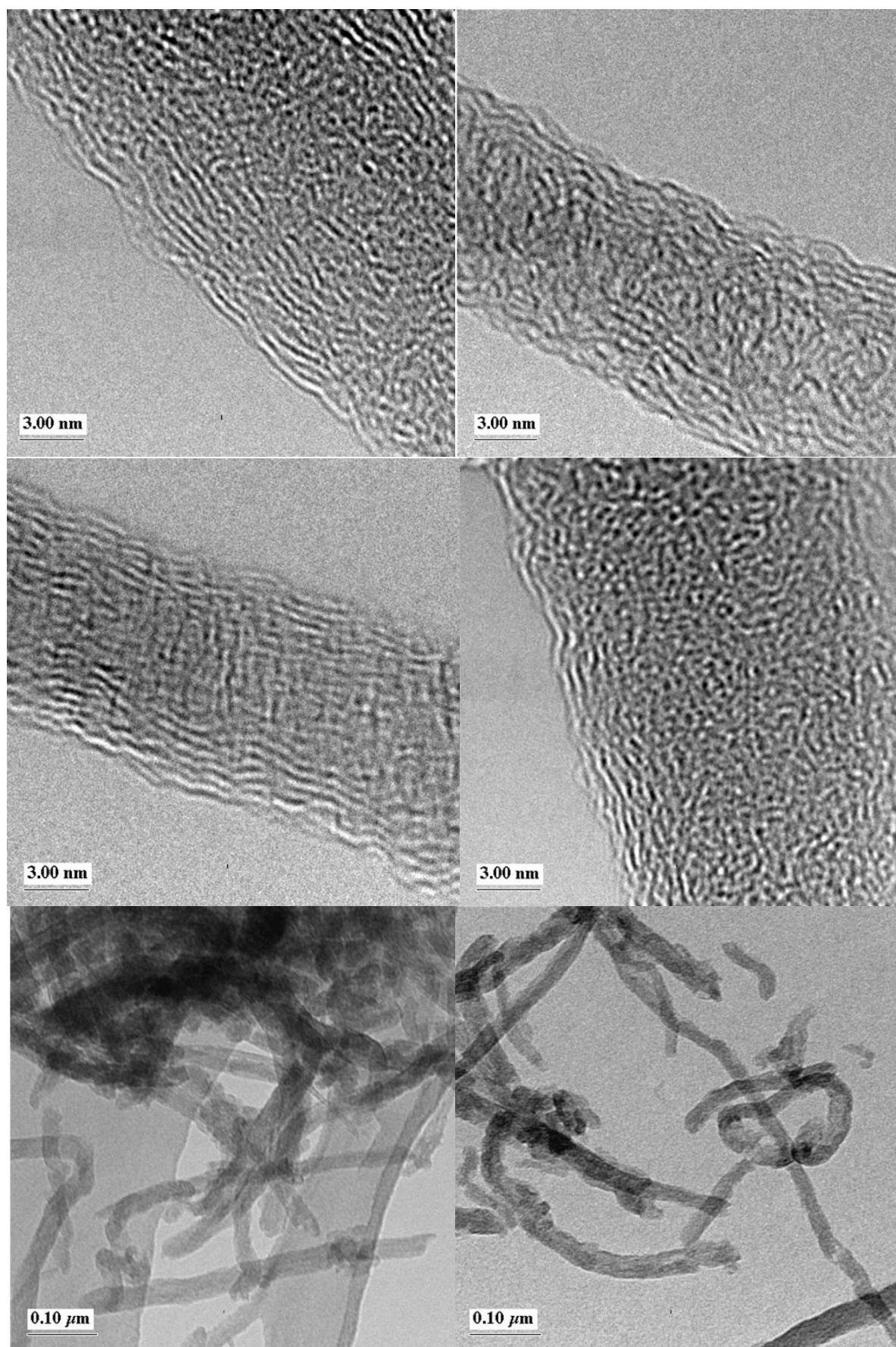


Figure 22 : Observation par microscopie électronique en transmission des MWCNTs (lot 2) fluorés à 520°C pendant 3h.

L'observation en microscopie électronique en transmission des nanotubes fluorés pendant 3h montre des nanotubes de carbone fluorés dans leur intégralité. La zone fluorée est à nouveau caractérisée par l'ondulation des couches de graphène sous l'effet de la fluoration. L'organisation des feuillets conserve une certaine régularité (figure 22). On peut distinguer une distance interplanaire moyenne de 0,6 nm. Les deux derniers clichés montrent des nanotubes courts avec des extrémités abîmés, témoignant d'une destruction partielle dans ces conditions dures.

La diffraction des rayons X par ce lot fluoré, illustrée figure 23, prouve la fluoration totale même au bout de seulement 1/2h. Cette fluoration totale est marquée par l'absence de la raie (002) des nanotubes de carbone à 26° et son remplacement par la raie du produit fluoré à $13,6^\circ$, dont la distance moyenne entre les plans est de l'ordre de 0,65 nm.

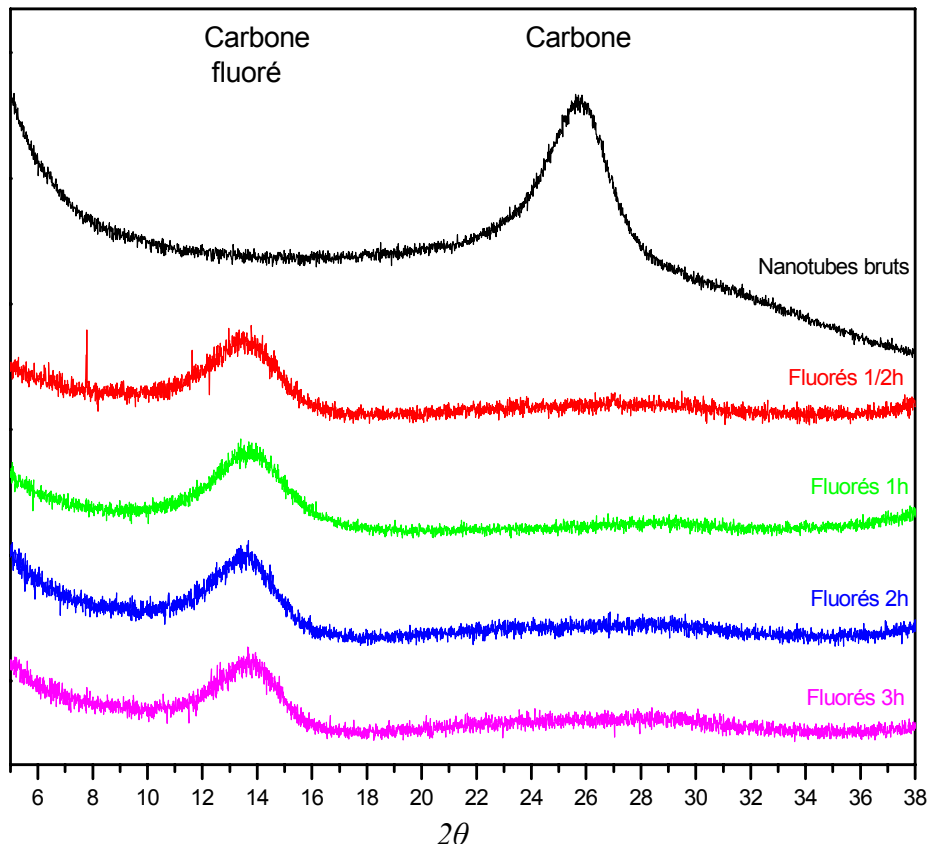


Figure 23 : Diffractogrammes des MWCNTs (lot 2) fluorés à 520°C pendant des temps différents.

Une fluoration partielle des MWCNTs catalytiques peut être obtenue à plus basse température, avec un cœur de carbone conservé. L'analyse par diffraction X d'un échantillon

synthétisé à 300°C pendant 4h (figure 24), dont la composition nominale est de $CF_{0,22}$, est présentée ci-dessous.

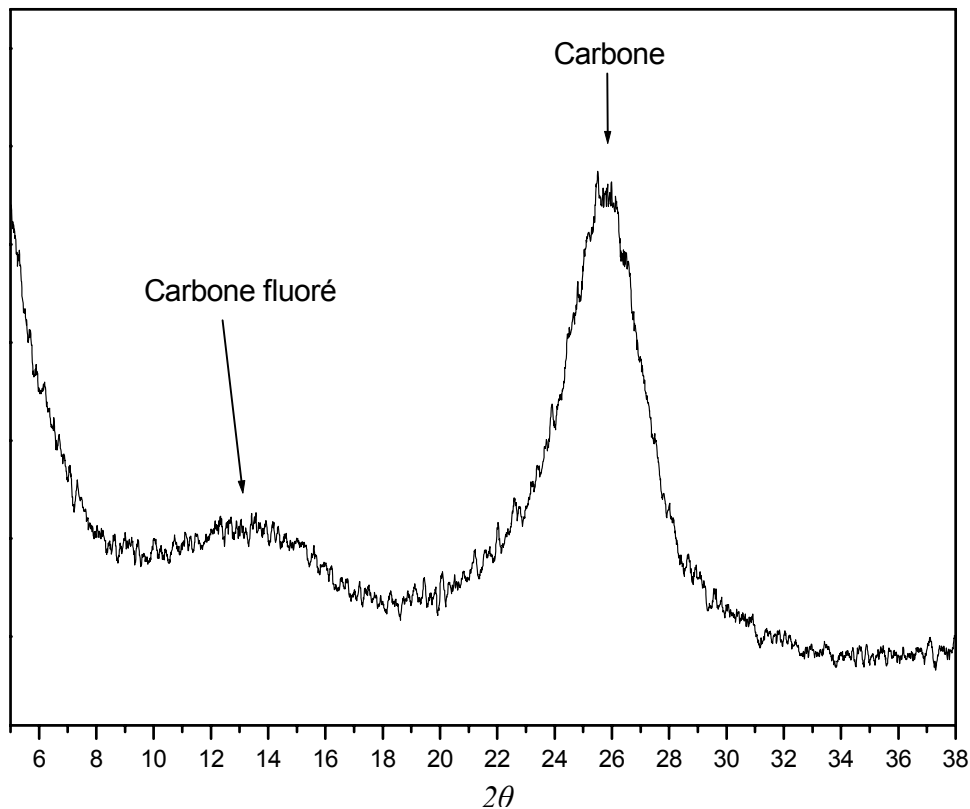


Figure 24 : Diffractogramme des MWCNTs catalytiques (lot 2) fluorés à 300°C pendant 4h.

3.1.3.3. SWCNTs (lot 3) fluorés à 520°C

Les nanotubes de carbone de ce lot ont été fluorés pendant 1h, 1h30, 2h et 3h. La courbe de fluoration est illustrée figure 25.

La fluoration de ce type de nanotubes est également très rapide. La diffusion du fluor gazeux dans les fagots ne semble pas poser problème. Nous passons de $CF_{\approx 0,2}$ correspondant à 1 heure de fluoration, à $CF_{0,6}$ pour une fluoration de 1h30. A 2h et 3h de fluoration, on obtient un produit blanc avec une masse faussée résultant certainement d'une dégradation du produit sous forme de fluorocarbones volatiles tels que CF_4 ou C_2F_8 ...

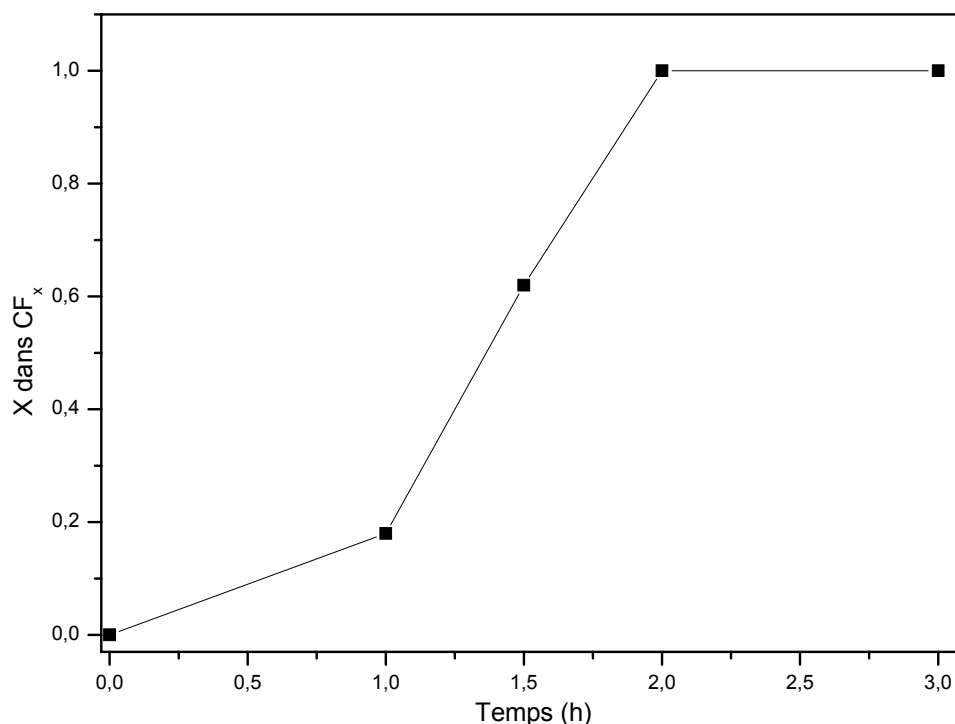


Figure 25 : Evolution du taux de fluoration des SWCNTs (lot 3) en fonction du temps.

Mickelson et al. [22] ont déjà signalé que la fluoration de ce type de nanotubes au-delà d'un rapport F/C $\approx 0,5$ engendre leur destruction complète.

3.1.4. Nature de la liaison chimique

Le caractère de la liaison C-F de ces produits fluorés peut être défini à partir des analyses par spectroscopie Infra-Rouge.

Les spectres Infra-Rouge correspondant (figure 26) montrent sans surprise une bande principale centrée sur 1215 cm^{-1} . Celle-ci correspond à la bande de vibration de la liaison C-F fortement covalent, à l'instar de celle observée dans le graphite fluoré à haute température [32-33]. Des groupements $-\text{CF}_2$ sont probablement signalés dans la zone $1260\text{-}1330\text{ cm}^{-1}$.

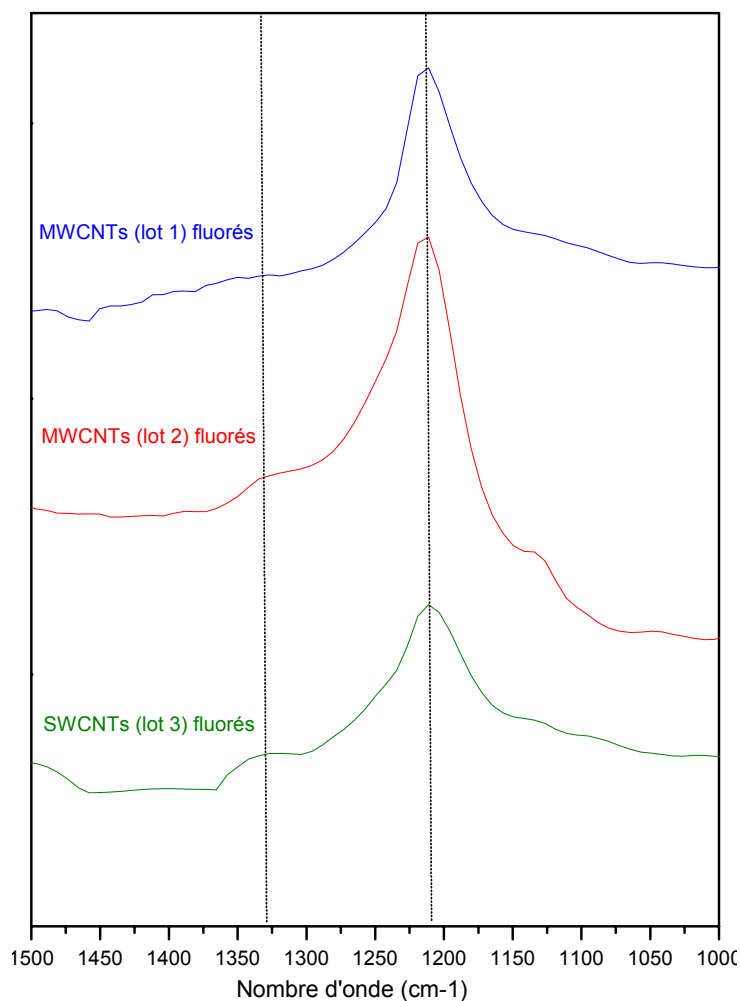
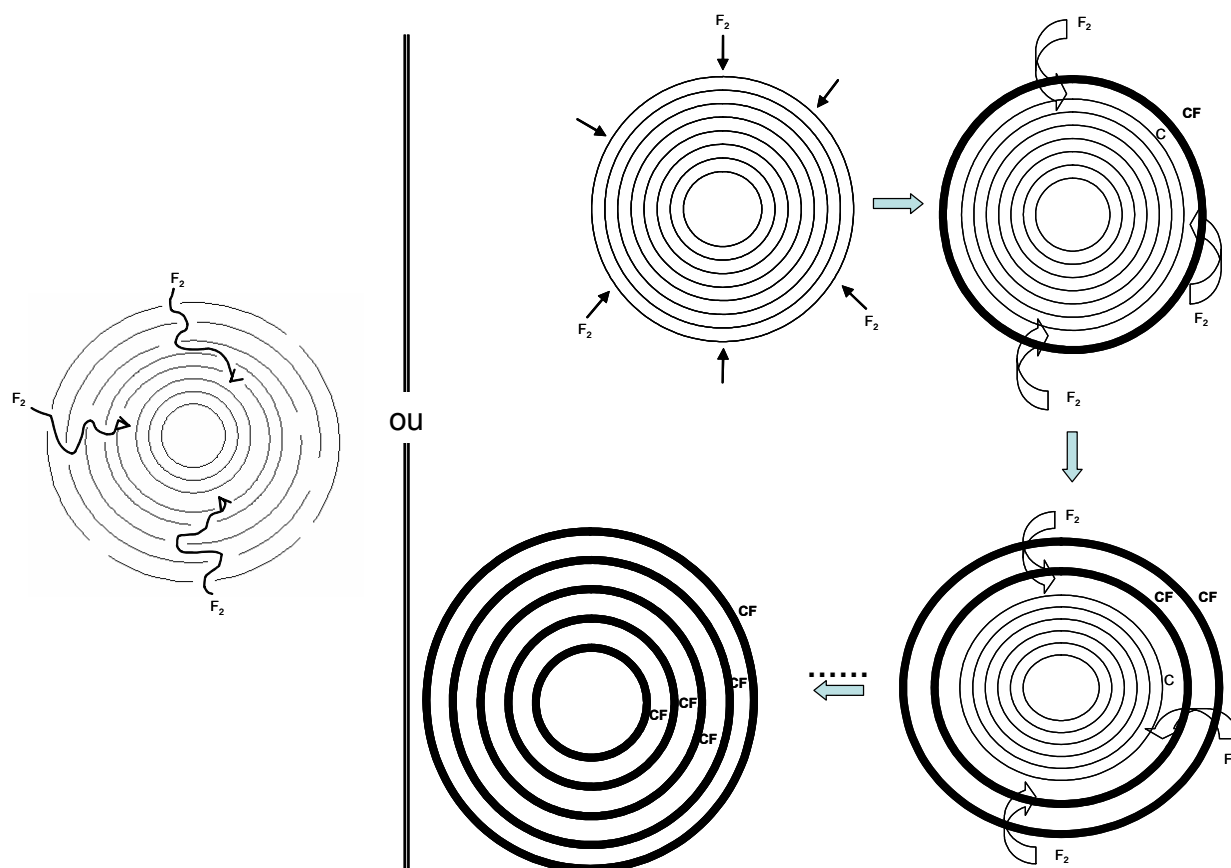


Figure 26 : Spectres Infra-Rouge des différents lots fluorés pendant 1h, à 520°C

3.1.5. Discussion

A haute température, le terme de fluoration partielle doit être compris comme correspondant à une superposition de couches totalement fluorées sur un ensemble de couches non fluorées. Il ne semble pas possible à 520°C d'obtenir un rapport F/C inférieur à 1 au niveau de la zone fluorée.

La préservation d'un cœur carboné dans certains cas exclut la pénétration directe du fluor dans l'espace interfoliaire. En effet, dans le cas contraire, la fluoration s'effectuerait directement sur toute l'épaisseur du tube. Il semble donc raisonnable d'envisager que le mécanisme de fluoration des nanotubes multiparois peut obéir à 2 schémas permettant la progression d'un front fluoré perpendiculairement à l'axe du tube.



Dans la première hypothèse, la fixation de fluor engendre des défauts au niveau des parois par hyperfluoruration, provoquant la rupture de liaisons $C=C$. L'attaque commence par la paroi la plus externe. Les trous ainsi créés permettent ensuite aux molécules de fluor de traverser la première paroi pour accéder aux parois inférieures et ainsi de suite. Dans le cas des MWCNTs catalytiques, la présence initiale de nombreuses déchirures préexistantes permettrait une diffusion très aisée du fluor selon ce schéma.

Dans la seconde hypothèse, l'attaque commence toujours par la paroi la plus externe. Une fois celle-ci presque totalement fluorée, la distance interplanaire avec la paroi immédiatement inférieure s'en trouve conséquemment augmentée. L'espace est désormais suffisant pour permettre la diffusion des molécules de fluor entre la première et la seconde paroi la plus externe, entraînant la fluoruration de cette dernière. Une fois fluorée, la diffusion du fluor dans l'espace interfoliaire compris entre cette seconde paroi et la paroi sous-jacente devient à son tour possible et ainsi de suite.

S'il est à peu près certain que le premier mécanisme est à privilégier dans le cas des MWCNTs catalytiques, il n'est peut être pas non plus à exclure dans le cas de tubes mieux graphités. L'observation directe des défauts éventuellement créés par la fluoruration dans ce cas est difficile car les clichés de microscopie électronique en transmission font apparaître peu de

franges en raison du manque d'ordre local. La présence d'une surfluoration ($F/C > 1$) associée à une longue durée d'exposition en est tout de même un témoin. En effet, celle-ci résulte d'effets de bords liés à la fixation en excès de fluor ($-CF_2$, $-CF_3$) aux niveaux des disjonctions de parois. Le deuxième schéma reste quant à lui peut être envisageable et le mécanisme pourrait être mixte.

3.2. Fluoration des SWCNTs aux températures modérées

Une haute température s'avérant mal adaptée à la fluoration des nanotubes de carbone monoparois, un chapitre spécial a été consacré à la fluoration de ceux-ci sur une gamme de température plus modérée.

3.2.1. Nanotubes de carbone utilisés

L'accès à des sources d'échantillons de qualité accrue s'est amélioré au fur et à mesure du déroulement de ce travail. Les nanotubes de carbone utilisés dans la suite de cette étude sont des monoparois (SWCNTs), synthétisés par voie catalytique (nommé lot 4), commercialisés par Helix Materials. Leur pureté en carbone est évaluée par le fournisseur à plus de 90%. L'analyse thermogravimétrique sous air le confirme par la courbe ci-dessous. Ceux-ci ont donc été utilisés tels quels sans étape de purification préalable.

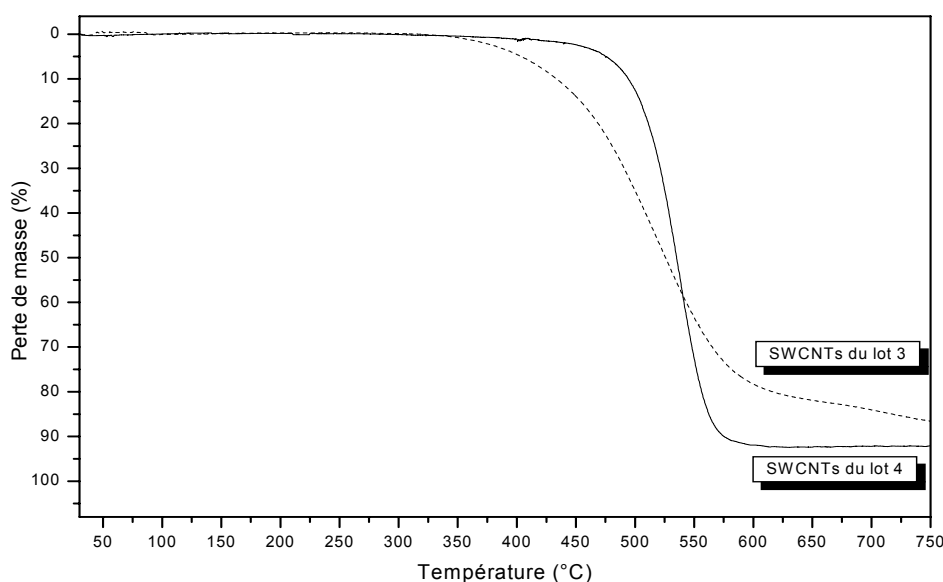


Figure 27 : ATG, sous air, des nanotubes de carbone monoparois utilisés dans cette étude (lot4) (Vitesse de chauffage 1°C/min). La courbe ATG du lot de SWCNT du chapitre précédent figure en pointillés, à titre de comparaison.

La plupart de ces nanotubes sont organisés en forme de fagots (figure 28), le diamètre d'un tube individuel est voisin de 2 nm et sa longueur est de plusieurs micromètres. Les impuretés carbonées sont moins abondantes que dans le lot précédent.

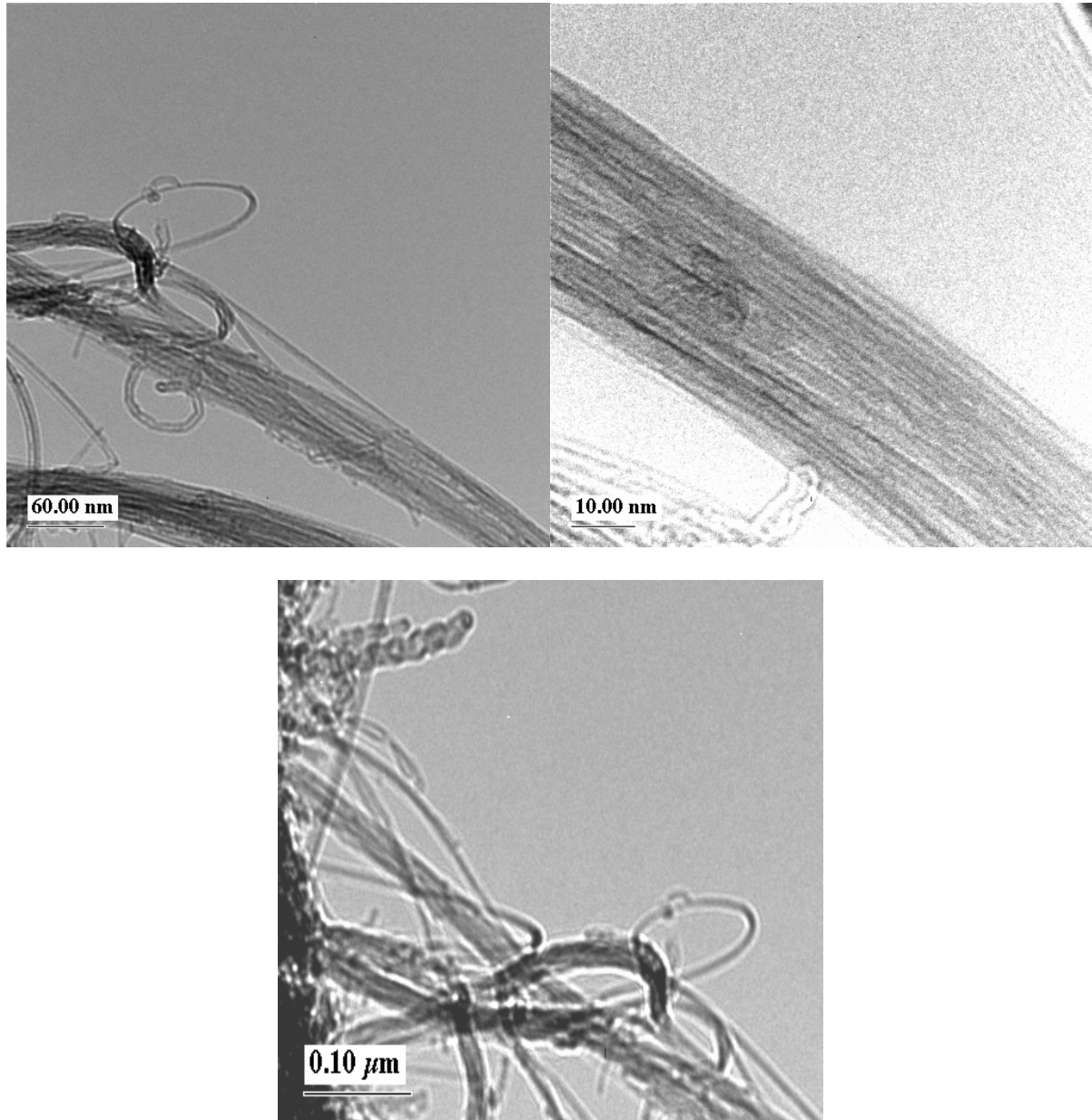


Figure 28 : Clichés en microscopie électronique par transmission des nanotubes de carbone monoparois utilisés dans cette étude.

3.2.2. Aspects expérimentaux

La technique de fluoration a été décrite précédemment. Seule la gamme de température a changé. Les manipulations ont été réalisées à 300°C pendant 2 h et 4 h, ainsi qu'à 100°C pendant 4 h. Un seul essai à 520°C a également été réalisé à titre de comparaison.

3.2.3. Résultats

L'évolution de la composition chimique, obtenue par prise de masse, en fonction de la température ainsi que du temps de fluoration, est illustrée ci-après.

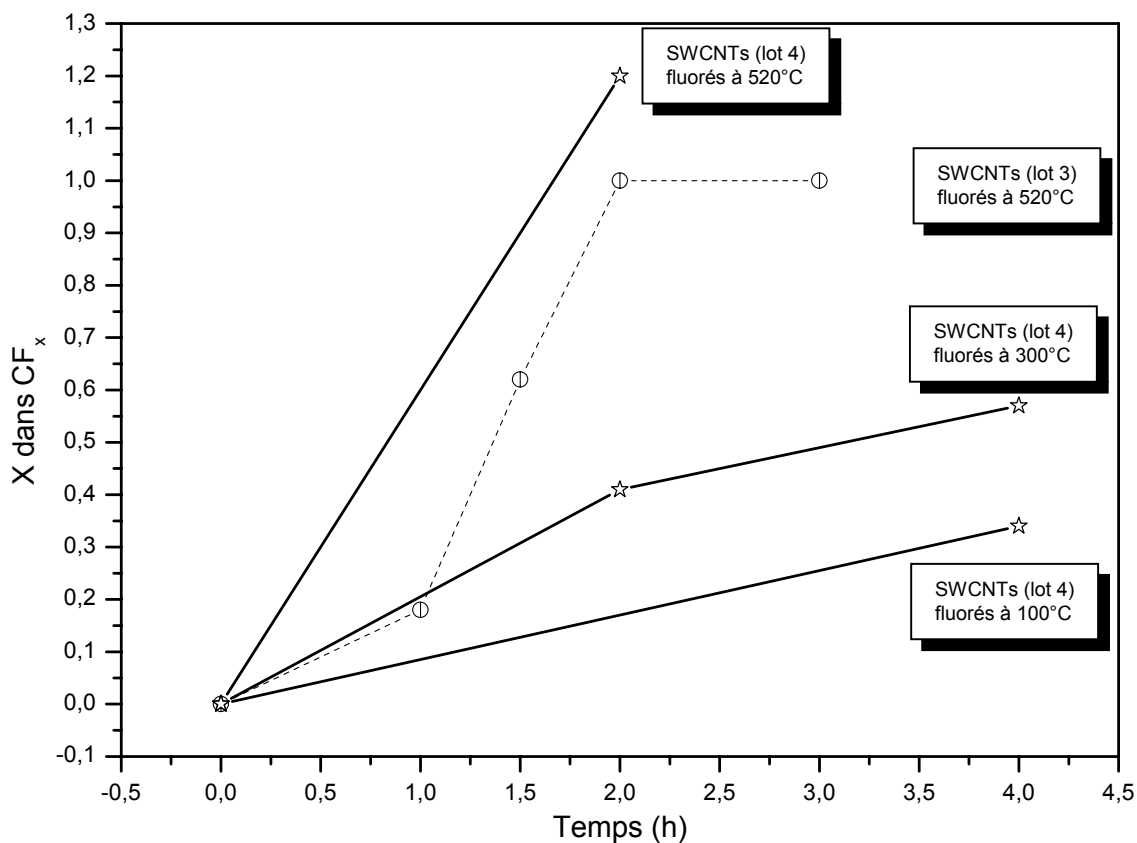


Figure 29 : Evolution du taux de fluoration des SWCNTs en fonction du temps.

A durée de réaction égale, l'augmentation de la température entraîne une fixation de plus en plus importante du fluor. Ce constat sans surprise a déjà été relevé dans les divers travaux de fluoration des nanotubes de carbone monoparois recensés [22, 24, 25, 30].

L'observation par microscopie électronique en transmission des nanotubes fluorés à 300°C pendant 2h, montre la conservation de la structure tubulaire (figure 30). Une partie des nanotubes semble dégradée par le fluor, toutefois. On observe en effet nombre de petits bouts éparses.

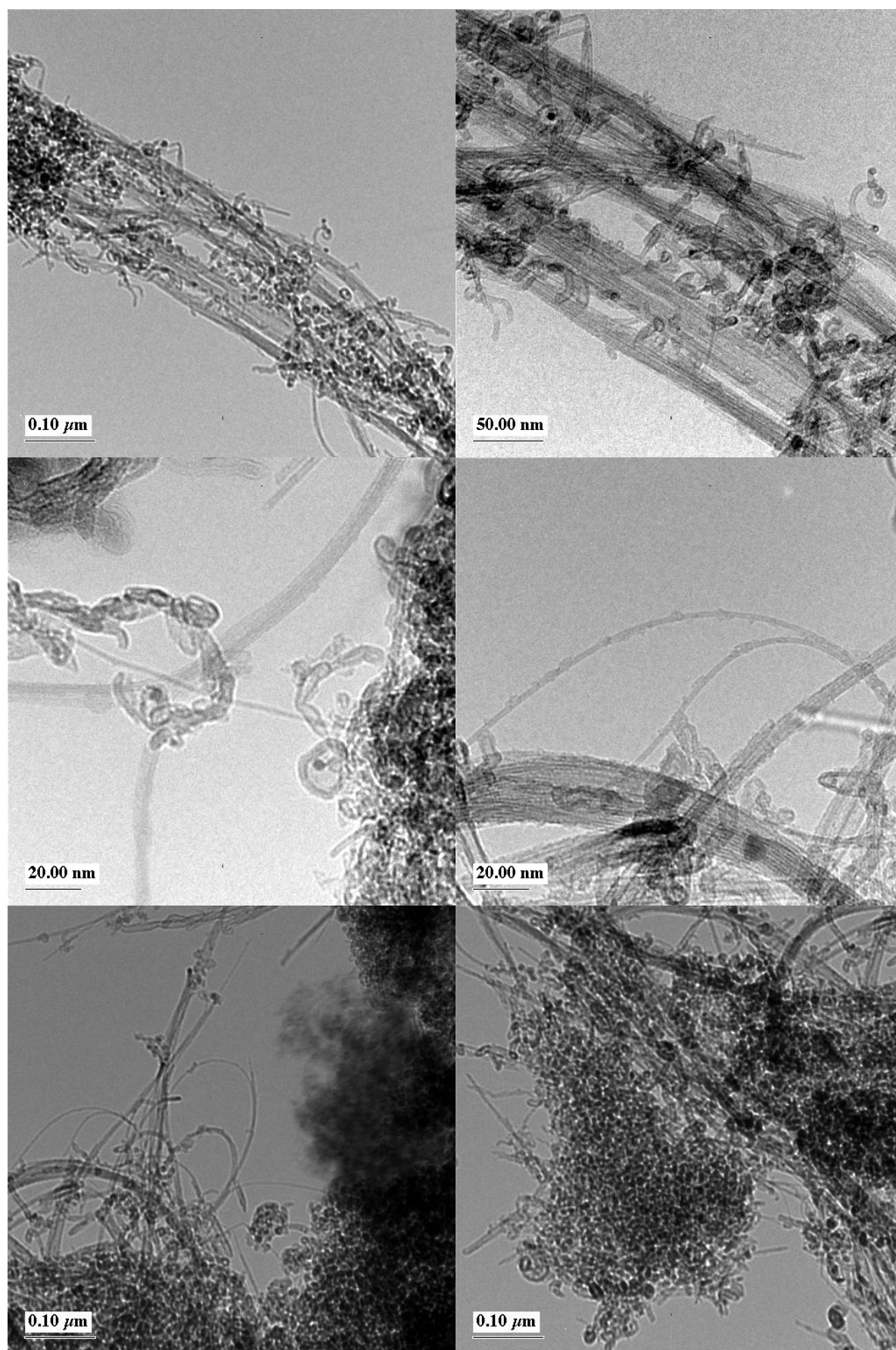


Figure 30 : Observation par microscopie électronique en transmission des SWCNTs (lot 4) fluorés à 300°C pendant 2h.

3.2.4. Nature de la liaison chimique C-F

La versatilité de la liaison C-F dans les carbones fluorés est bien connue et documentée [19, 31-33]. Sa nature peut varier de ionique à covalente en fonctions des conditions de synthèse. La température y joue un rôle clef. Il nous a donc semblé utile de pousser les investigations sur cet aspect dans le cas présent.

La nature de la liaison chimique C-F des produits fluorés obtenus à 100°C et à 300°C a été étudiée par spectroscopie Infra-Rouge et par analyse thermogravimétrique. Ces deux techniques simples permettent d'en évaluer la force, donc le caractère ionique plus ou moins prononcé.

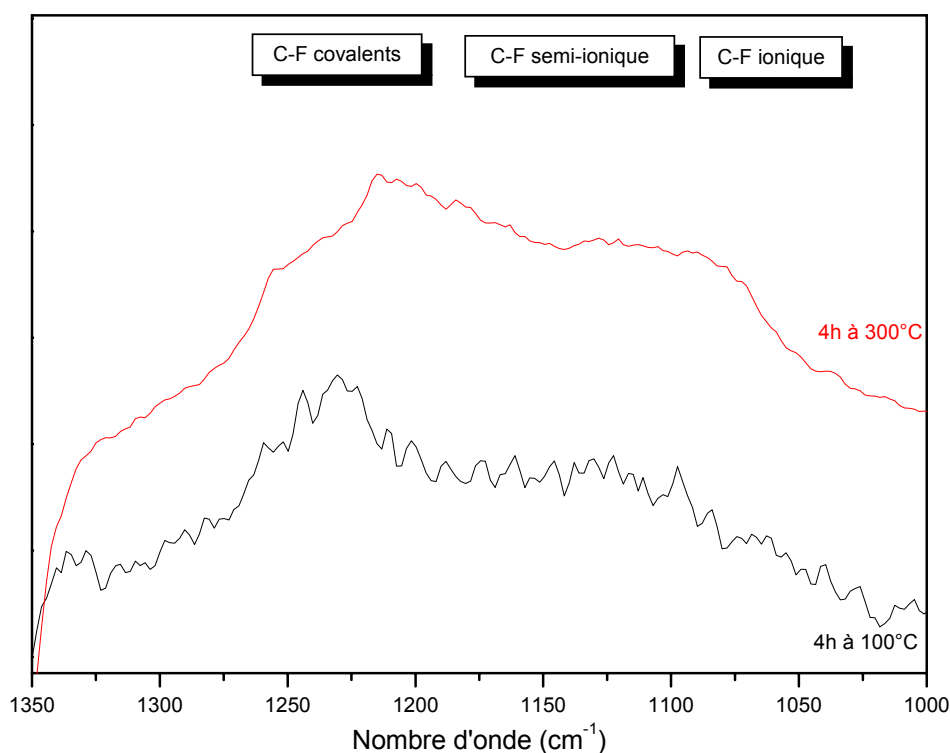


Figure 31 : Spectres Infra-Rouge des SWCNTs (lot 4) fluorés pendant 4h, à 300°C et à 100°C.

Les spectres Infra-Rouge obtenus (figure 31) montrent de larges signaux s'étalant entre 1040 et 1270 cm^{-1} . Ces derniers représentent très vraisemblablement différents types de liaisons C-F, présents de manière simultanée au sein d'un même échantillon. Les liaisons C-F covalentes donnent une contribution dans la zone 1270-1200 cm^{-1} , comme constaté à partir de l'échantillon précédemment préparé à 520°C, ou encore à partir du graphite fluoré dans les mêmes conditions [31-33]. La zone 1100-1180 cm^{-1} est relative aux liaisons semi-ioniques, comme attribué dans le cas du graphite fluoré à des températures inférieures à 450°C [31-33].

A des nombres d'onde plus bas ($1020\text{-}1090\text{ cm}^{-1}$), on doit donc retrouver un signal caractéristique de liaisons encore plus faibles, probablement ioniques.

Le produit fluoré à 100°C est sans doute très conducteur, ce qui expliquerait la très mauvaise définition de son spectre Infra-Rouge. Cette conductivité peut être liée à la prédominance de liaisons C-F de type ionique, la covalence piégeant les électrons.

Les analyses thermogravimétriques, sous atmosphère inerte, des produits fluorés à 300°C et à 100°C sont illustrées figures 32 et 33.

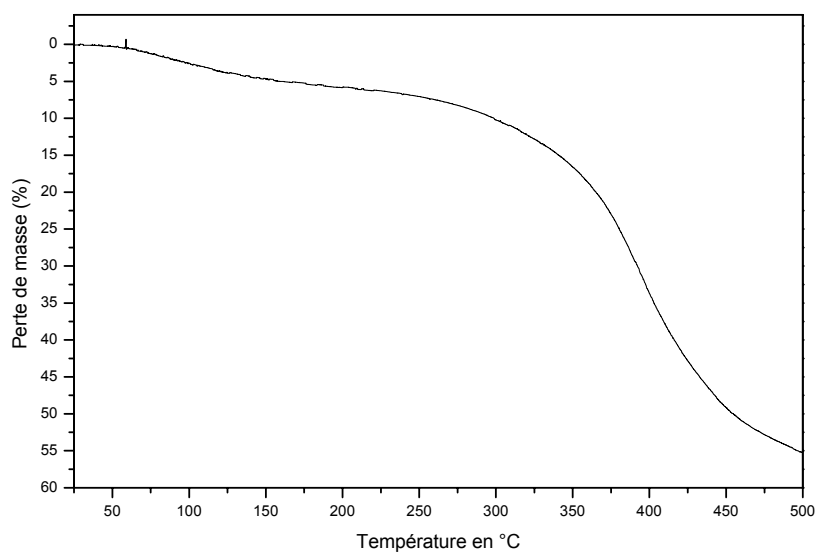


Figure 32 : Courbe d'analyse thermogravimétrique des SWCNTs (lot 4) fluorés à 300°C pendant 4h. (Vitesse de chauffage $0,5^\circ\text{C}/\text{min}$)

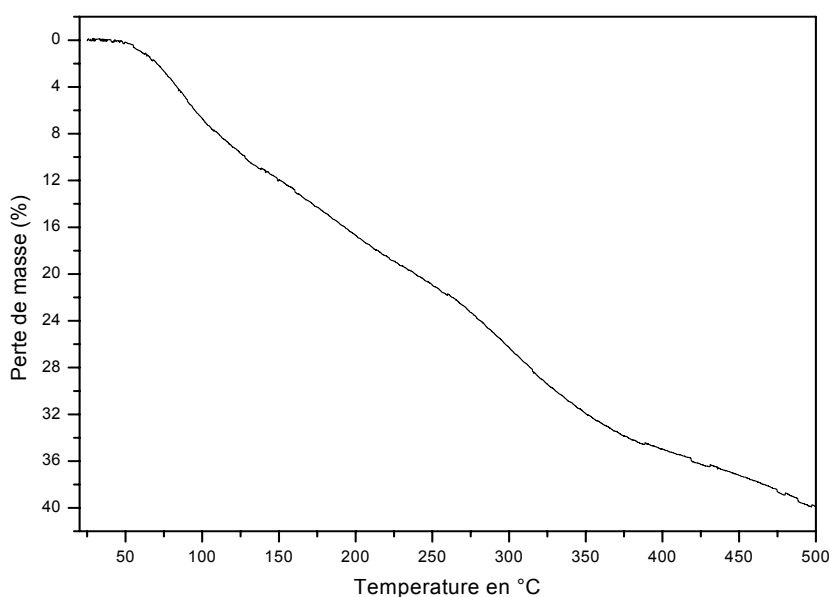


Figure 33 : Courbe d'analyse thermogravimétrique des SWCNTs (lot 4) fluorés à 100°C pendant 4h. (Vitesse de chauffage $0,5^\circ\text{C}/\text{min}$)

Ces thermogrammes montrent une succession d'étapes plus ou moins définies, confirmant la présence de différents types de liaisons C-F. Les liaisons ioniques, les plus faibles, sont donc les premières à se rompre par effet thermique, à des températures inférieures à 150°C. La rupture des liaisons semi-ioniques prendra le relais jusqu'à $\approx 275^\circ\text{C}$. Au-delà de cette limite, la décomposition des liaisons C-F covalentes commence à être possible.

On constate ainsi que l'échantillon synthétisé à 300°C semble contenir majoritairement le mode covalent de liaison, ainsi qu'un faible taux, quoique notable, de fluors en interaction plus faible avec le carbone. Ces derniers sont probablement formés à des températures inférieures à 300°C, lors du refroidissement sous fluor de l'échantillon.

Le thermogramme des tubes fluorés à 100°C présente distinctement 3 étapes successives de désorption du fluor, correspondant à 3 types de liaisons simultanément présents dans le matériau.

L'analyse thermogravimétrique doit permettre la quantification de chaque type de liaison dans les 2 échantillons. Cependant, ces derniers sont susceptibles de se transformer en cours d'ATG s'ils sont chauffés à une température supérieure à celle du seuil de cassure de chaque type de liaison. Les pourcentages relevés peuvent donc en être affectés. Nous avons donc procédé par paliers successifs à des températures assurant chacune la décomposition d'un seul type de liaison à chaque fois. Ce procédé a également le mérite de rendre l'analyse quantitative beaucoup plus sensible.

Un premier palier de 24h est donc effectué à 150°C, pour lequel la perte de masse correspond aux fluors faiblement liés avec le carbone (type ionique). Le deuxième palier est réalisé à 250°C. A cette température, les fluors liés avec le carbone par une liaison un peu plus forte, de type semi-ionique, sont libérés. Les fluors restants correspondent à ceux les plus fortement liés avec le carbone, par l'intermédiaire de liaisons covalentes. Leur quantité est déduite par différence à partir de la teneur expérimentale initiale en fluor. Les résultats de ces expérimentations sont illustrés figure 34. Ils indiquent, dans le cas d'une fluoration à 300°C pendant 4h, une perte stabilisée de 6,6% à 150°C puis une perte supplémentaire, également quasiment stabilisée, de 13,8% à 250°C. La composition expérimentale de ce produit, obtenue par prise de masse, est de $\text{CF}_{0,57}$, donc le fluor représente 47,4% de la masse totale du produit. La première perte de 6,6%, indiquant la quantité de fluor de type ionique, correspond à 14% de la quantité totale du fluor dans le produit. Celle de 13,8%, indiquant la quantité de fluor de type semi-ionique, correspond à 29,3% de la quantité totale de fluor. Il reste alors 56,7% du total en fluor, en liaison covalente avec le carbone.

Dans le cas de la fluoration à 100°C pendant 4h, la composition chimique est de $CF_{0,34}$ et le fluor représente 35% de la masse du produit. La perte de masse stabilisée pendant le premier palier est de 11,1% puis de 10,4% durant le deuxième palier, ce qui traduit 31,8% du fluor lié par liaison ionique, 30% par liaison semi-ionique et 38,2% par liaison covalente.

Les compositions nominales obtenues en chaque type de liaison sont résumées dans le tableau VII.

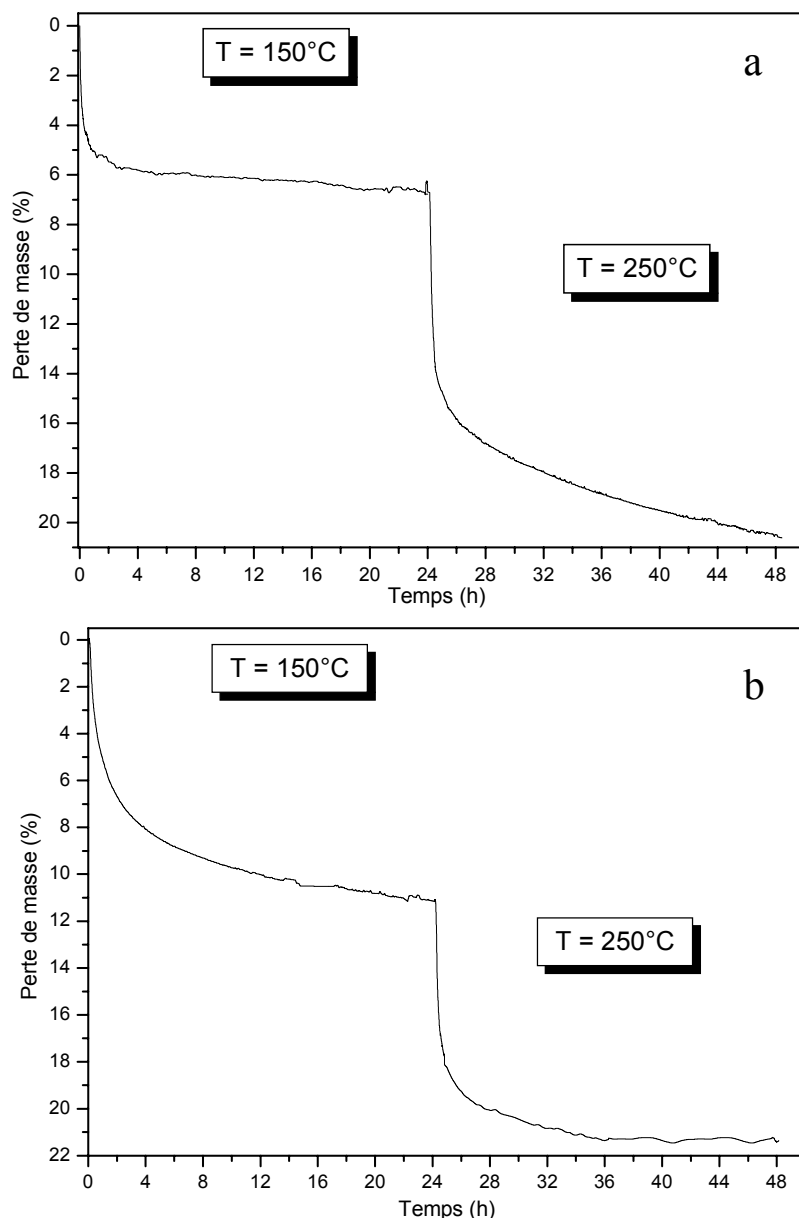


Figure 34 : Courbes ATG, sous atmosphère inerte, des SWCNTs (lot 4) fluorés à 300°C (a) et à 100°C (b) pendant 4h. Les thermogrammes présentent les pertes de masse enregistrées lors d'un palier de 24h à 150°C, suivi d'un second à 250°C.

Tableau VII : Pourcentages des différents types de liaisons chimiques dans les SWCNTs (lot 4) fluorés à 300°C et 100°C, et compositions correspondantes.

Type de liaison C-F attribué	SWCNTs (lot 4) fluorés à 300°C		SWCNTs (lot 4) fluorés à 100°C	
	Pourcentage atomique de fluor engagé (%)	Composition Chimique correspondante	Pourcentage atomique de fluor engagé (%)	Composition chimique correspondante
Ionique	14,0%	CF _{0,08}	31,8%	CF _{0,11}
Semi-ionique	29,3%	CF _{0,16}	30,0%	CF _{0,10}
Covalente	56,7%	CF _{0,32}	38,2%	CF _{0,13}
Total	100%	CF _{0,57}	100%	CF _{0,34}

3.2.5. Conclusion

La fluoration des SWCNTs à haute température conduit à l'obtention de produits hautement fluorés, avec dégradation du produit et perte probable de la morphologie tubulaire.

Une température de synthèse inférieure ou égale à 300°C semble être efficace pour l'obtention d'un produit partiellement fluoré, avec sa structure tubulaire conservée. Les différentes caractérisations réalisées ont montré différents types de liaisons C-F simultanément présents. Leurs quantités respectives dépendent fortement de la température de synthèse. L'élévation de cette dernière augmente le % de liaisons covalentes ainsi que la teneur globale en fluor dans le matériau final.

La nature non exclusivement covalente de la liaison dans les tubes fluorés mono ou multiparois, ainsi que son évolution vers un caractère covalent plus prononcé avec la température de fluoration, ont déjà été mis en évidence à quelques reprises, antérieurement ou au cours de la période de réalisation de ce travail, toujours par le biais des spectroscopies IR [19, 34, 36], XPS [30, 35] ou EELS [37-39].

Cependant, jamais la possibilité d'un caractère quasi-ionique de liaison n'avait été évoquée dans ce cas, et la quantification à l'aide de méthodes très simples des trois grands types de liaison recensés constitue une avancée notable dans ce domaine.

4. Etude de l'oxyfluoration des nanotubes de carbone

Dans cette dernière partie, il nous a semblé intéressant de cumuler les enseignements tirés des sections précédentes, afin de mettre au point un protocole destiné à une fonctionnalisation multiple des nanotubes de carbone. Il n'existe pas de bibliographie sur la question, à notre connaissance. Nous nous sommes donc penchés sur le cas de l'oxyfluoration des nanotubes de carbone.

Dans cette partie, nous présenterons en premier lieu une technique de synthèse des nanotubes de carbone bi-fonctionnalisés par le fluor et l'oxygène. Les nanotubes de carbone choisis pour cette étude sont des monoparois fabriqués par voie catalytiques (lot 4).

Au cours de la caractérisation, nous nous sommes attachés à mettre en évidence la composition chimique obtenue (CO_yF_x). Nous avons également examiné le type de liaison C-F formé et les types de groupements oxygénés créés.

4.1. Synthèse

La stratégie de synthèse envisagée repose sur une bi-fonctionnalisation par étapes. Il s'avère nécessaire de procéder en premier lieu à la fluoration, avant de procéder à l'étape d'oxygénation. L'ordre inverse provoquerait le déplacement systématique des fonctionnalités oxygénées par le fluor.

Afin de préserver des sites susceptibles de fixer ultérieurement des groupements oxygénés, le taux de fluoration initial doit être bas. Nous avons donc opté pour un précurseur fluoré à 300°C durant 2h, de composition $\text{CF}_{0,41}$ déterminée par prise de masse. La technique de synthèse utilisée pour cette fluoration est décrite dans l'étude précédente.

Les nanotubes de carbone partiellement fluorés sont ensuite oxygénés par l'acide nitrique. La méthode d'oxydation est la même que celle employée précédemment pour oxygéner les nanotubes de carbone. Typiquement, un mélange de 75 mL d'acide nitrique 11 M et de 30 mg des nanotubes de carbone partiellement fluorés est maintenu en agitation continue à 100°C pendant 20 h. Le composé obtenu est ensuite filtré, lavé à l'eau distillée jusqu'à élimination de toute trace d'acide (contrôle au papier pH) et enfin séché sous vide à 60°C pendant une nuit.

4.2. Caractérisation

Les composés obtenus ont été caractérisés par spectroscopie Infra-Rouge et spectroscopie de photoélectrons X (XPS - $K\alpha$ Al, poudres pressées sur film d'indium), dont quelques notions de base sont rappelées en annexe.

4.2.1. SWCNTs fluorés partiellement : composition et nature de la liaison chimique

La composition chimique moyenne du composé fluoré a été déterminée par XPS. Le taux de fluoration a été établi par le rapport des surfaces des pics C_{1s} et F_{1s} . Des traces d'oxygène ont également été détectées (faible signal O_{1s}).

Les spectres ont été analysés à l'aide d'un logiciel classique de traitement numérique des données qui permet de décomposer les différentes raies et d'intégrer leurs aires respectives. Chaque bande a été assimilée à un mélange d'une gaussienne (70%) et d'une lorentzienne (30%) avec des largeurs à mi-hauteur constantes. Les facteurs de sensibilité utilisés pour le fluor et l'oxygène, par rapport au carbone, sont respectivement de 4,43 et 2,93. Le calcul donne une composition moyenne de $CF_{0,58}O_{0,03}$. Celle-ci est sujette à incertitude (typiquement 10%) en raison de possibles effets de matrice et d'une acuité inconnue des sensibilités élémentaires relatives mentionnées, vis à vis de la configuration utilisée.

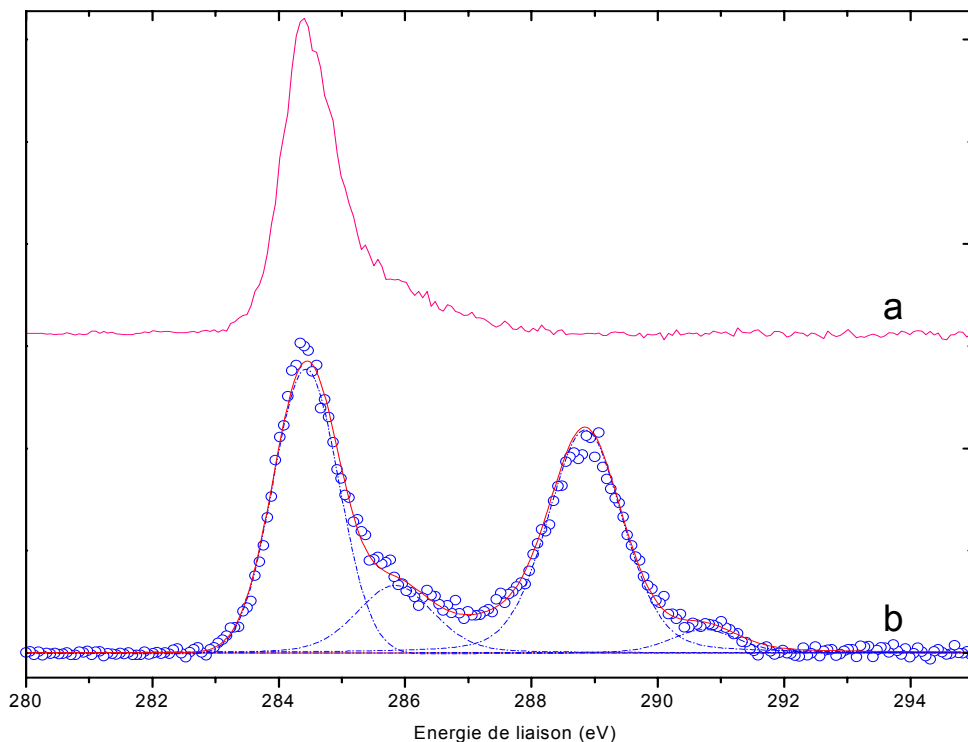


Figure 35 : Spectres XPS C_{1s} des SWCNTs bruts (a) et fluorés à 300°C pendant 2h (b).

Le spectre C_{1s} des tubes non fluorés (figure 35 a) est constitué d'un signal asymétrique, centré sur 284,4 eV, caractérisant le carbone sp^2 . On distingue un satellite « shake-up », lié à une probabilité non nulle d'obtenir un état final excité à l'issue du processus photoélectrique, réduisant ainsi l'énergie cinétique du photoélectron (donc augmentant l'énergie de liaison apparente) d'une quantité équivalente à la différence énergétique entre l'état final ionisé fondamental et excité. Un tel signal est typique des composés aromatiques du carbone, le processus « shake-up » mettant en jeu l'énergie de la transition $\pi - \pi^*$ [40-41].

Le spectre C_{1s} des tubes après fluoration (figure 35 b) a été décomposé en un ensemble de quatre signaux distincts, avec une largeur à mi-hauteur de l'ordre de 1,4 eV. Par comparaison au spectre des tubes bruts ou encore à ceux du graphite [41] ou des fullerènes [42-43], le signal à 284,4 eV est attribuable aux atomes de carbone non liés à un fluor et ne possédant pas de voisins fluorés. Comme établi antérieurement dans le cas du graphite fluoré à température moyenne $(C_2F)_n$ [44], ou encore des fibres de carbone [45] et des fullerènes partiellement fluorés [46], l'existence d'atomes de carbone non liés à un fluor mais possédant des voisins fluorés provoque un dédoublement du pic du carbone non substitué, ici présent à 285,8 eV. La même correspondance a déjà été évoquée dans de précédentes études par XPS de nanotubes de carbone fluorés [34]. Il ne semble cependant jamais avoir été noté qu'un tel dédoublement reflète la structure du composé fluoré, en révélant le caractère inhomogène de la fluoration. En effet, une fluoration partielle isotrope, avec un rapport F/C proche de $\frac{1}{2}$, impliquerait que chaque carbone ait dans son environnement au moins un voisin fluoré, aboutissant à la disparition du pic de photoélectrons purement « graphitiques ». La persistance d'un tel signal prouve donc l'existence de zones dépourvues de fluor, alternant avec des zones fluorées, comme décrit par Mickelson et al. [23] suite à leurs observations directes par STM de tels édifices.

Le signal du carbone fluoré, généralement présent dans la zone 287-289 eV, d'après les tables de déplacement chimique, a quant à lui été traité sous forme d'une enveloppe unique, ajustable en largeur et position, en raison de la multiplicité des contributions entrant en jeu et liées aux divers types de liaison C-F présents dans l'échantillon (voir partie précédente). L'halogénéation entraînant un décalage des signaux vers les hautes énergies des électrons de cœur, le pic additionnel à plus haute énergie (290,7 eV) ne peut provenir que de la présence de groupement CF_2 , comme souvent évoqué dans la littérature relative aux différents carbones fluorés [24, 34, 47, 48].

Le taux de fluoration ainsi calculé à partir des intensités relatives assignées aux différents types d'environnements chimiques identifiés est $CF_{0,52}$, en accord très raisonnable avec celui déterminé par le rapport des aires des pics F_{1s}/C_{1s} , confirmant ainsi la pertinence des attributions.

Tableau VIII : Energie des pics du spectre C_{1s} de tubes fluorés à 300°C pendant 2 h.

Le type de carbone responsable du signal est marqué d'une astérisque.

Energie C_{1s} (eV)	Type de carbone	Intensité normalisée
284,4	C*	39,81
285,9	C*-CF	12,28
288,9	C*F	44,20
290,7	C*F ₂	3,71

Le spectre F_{1s} du composé (figure 36) est caractéristique d'atomes de fluor liés au carbone, comme en témoigne un signal apparemment unique, centré sur 687,6 eV et doté d'une largeur à mi-hauteur importante proche de 2 eV, reflétant la contribution de différents types de fluors. La position de ce pic est intermédiaire entre celle mesurée dans le cas d'atomes de fluor anioniques (683-685 eV) et celle mesurée dans le cas de composés homologues fluorés fortement covalents ((CF)_n, C₆F₆, PTFE - 689-691 eV) [44]. Nous avons déjà mis en évidence, dans la partie précédente, le caractère ionique à semi-ionique d'une partie des liaisons C-F, mais aussi l'existence d'un pourcentage notable de liaisons à caractère covalent, dans le cas d'une fluoration à 300°C. Si le décalage en énergie en direction de la zone des fluors anioniques, constaté sur le spectre F_{1s} , s'explique aisément pour la part de liaisons présentant un caractère polaire très prononcé, la faiblesse de l'amplitude du signal dans la zone énergétique caractérisant l'état fortement covalent du fluor témoigne, quant à elle, de l'absence d'une réelle covalence forte dans l'échantillon. Ce phénomène est sans doute lié à l'impossibilité pour le carbone de revêtir ici un caractère sp^3 pur, nécessaire à la réalisation d'un caractère covalent parfait, en raison de la courbure du réseau carboné.

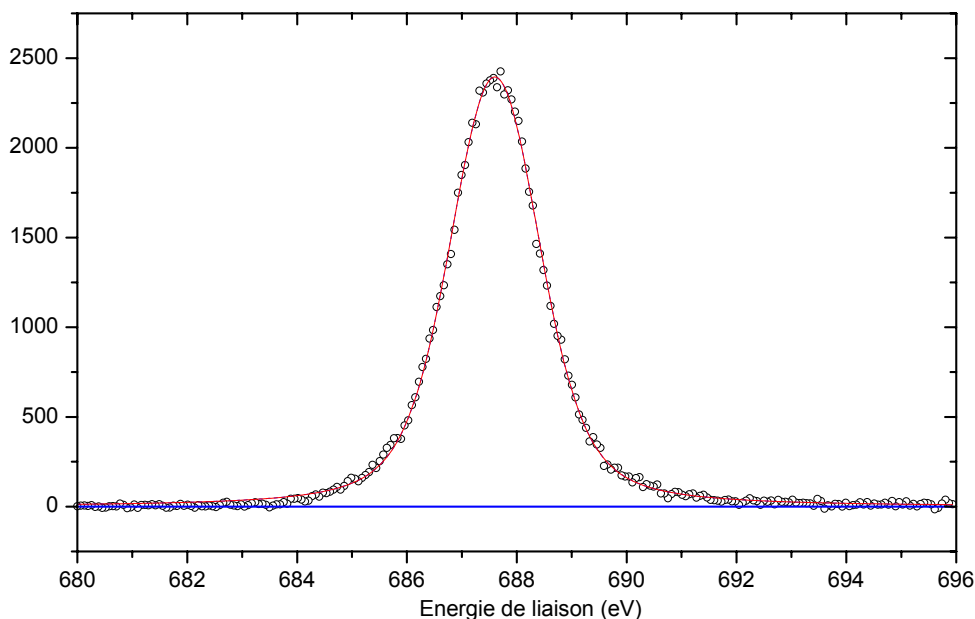


Figure 36 : Spectre XPS F_{1s} des SWCNTs fluorés à 300°C pendant 2h.

L'analyse par spectroscopie Infra-Rouge conforte à nouveau la multiplicité du caractère de la liaison C-F. Le spectre Infra-Rouge de ce produit possède en effet une bande principale centrée sur 1209 cm^{-1} (figure 37). Celle-ci correspond à la bande de vibration de la liaison C-F de type covalent, malgré le caractère imparfait de cette dernière établi juste avant. Ce spectre est également dominé par de larges contributions à des nombres d'onde inférieurs à 1200 cm^{-1} , caractéristiques d'un fort taux de liaisons ioniques à semi-ioniques, confirmant le caractère moyen de la liaison CF révélé par l'analyse XPS. Le groupement CF_2 peut probablement être également signalé autour de 1260 cm^{-1} , masqué par les autres signaux.

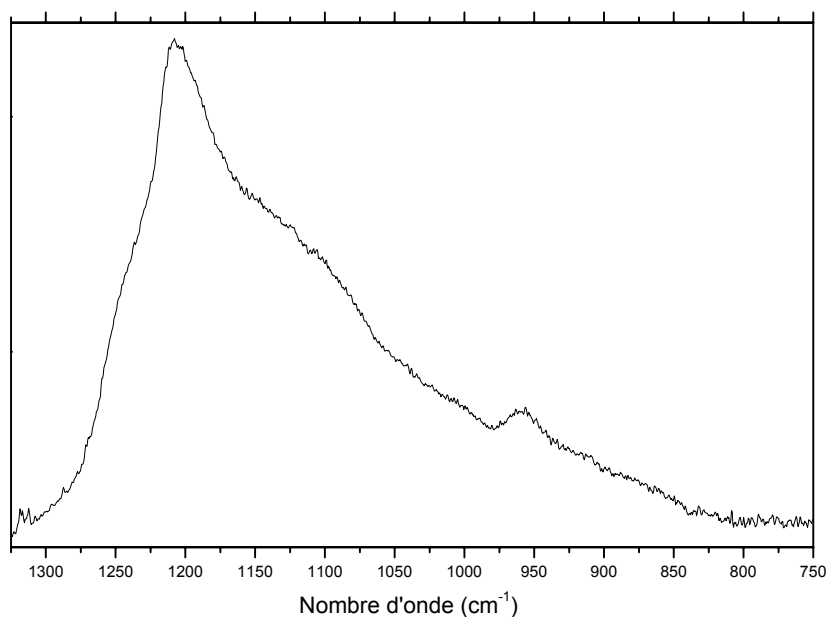


Figure 37 : Spectre Infra-Rouge des SWCNTs fluorés partiellement, à 300°C pendant 2h.

4.2.2. SWCNTs oxyfluorés : composition chimique, nature de la liaison C-F et des groupements oxygénés

Les taux de fluoration et d'oxygénation des nanotubes après traitement chimique complet ont été déterminés par XPS, respectivement par les rapports des surfaces des pics F_{1s}/C_{1s} et O_{1s}/C_{1s} . La composition nominale moyenne du composé obtenu est $CO_{0,57}F_{0,23}$ et témoigne d'une augmentation du taux de substitution. Le spectre global (survey) ne fait apparaître que des signaux relatifs à ces éléments. On notera en particulier l'absence de groupements azotés, susceptibles de se greffer lors de l'utilisation d'acide nitrique.

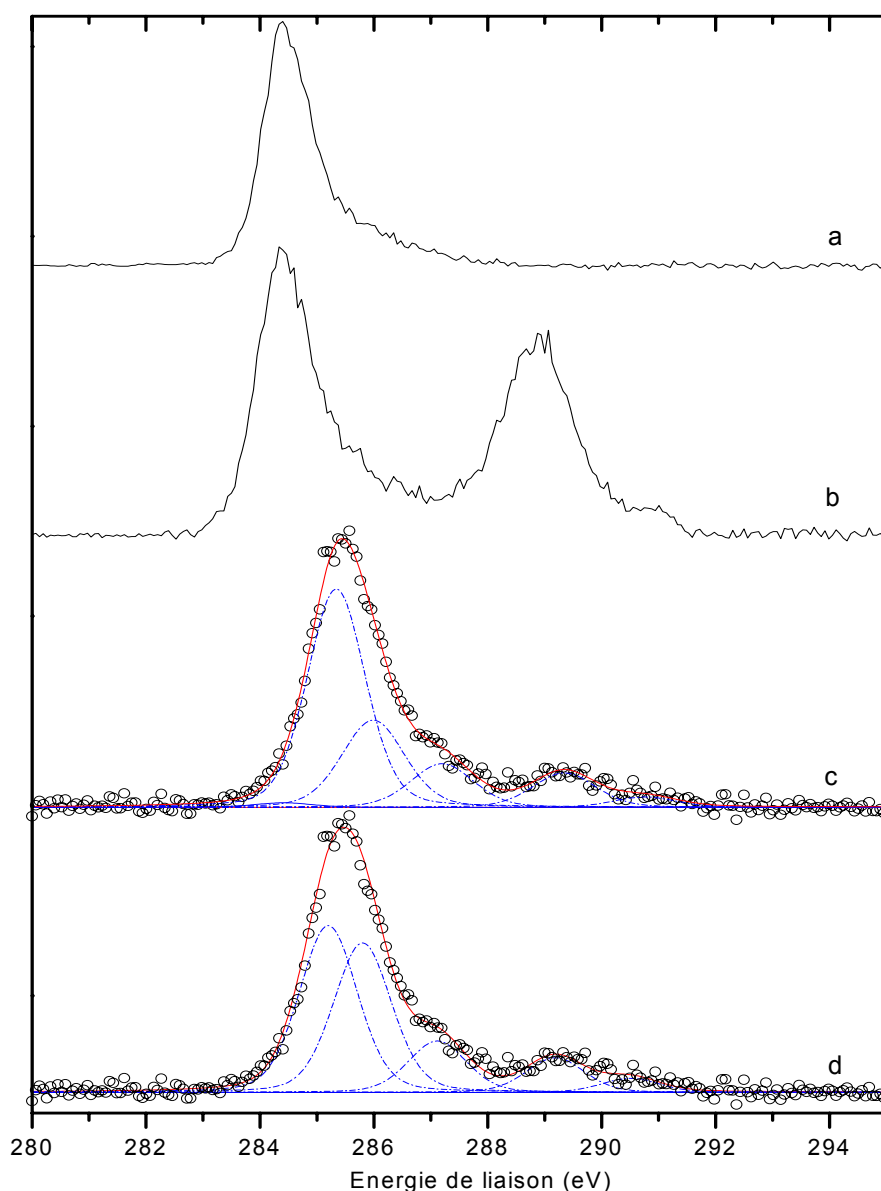


Figure 38 : Spectres XPS C_{1s} des SWCNTs bruts (a), fluorés à $300^{\circ}C$ pendant 2h (b) et oxyfluorés avec deux modèles de déconvolutions possibles (c-d).

Le spectre C_{1s} comporte, cette fois, au moins cinq signaux distincts, avec une largeur à mi-hauteur de l'ordre de 1,2 eV. On notera l'absence de carbones non substitués et ne possédant pas de voisin(s) substitué(s) (signal à 284,5 eV), conformément à l'augmentation constatée du taux global de substitution. On retrouve, en revanche, un signal à 285,5 eV caractéristique d'atomes de carbone non substitués, mais liés à un ou plusieurs carbones substitués par un élément très électronégatif (F ou O). La déconvolution fait apparaître quatre pics supplémentaires aux hautes énergies, attribuables à des carbones directement liés à un atome d'oxygène ou de fluor, selon une table standard d'énergies de liaison relative aux carbones porteurs de groupements oxygénés. Celle-ci a été établie à partir de compilations [40-41] et est reproduite ci-dessous.

Tableau IX : Table standard d'énergies de liaison relative aux carbones porteurs de groupements oxygénés. D'après [40-41].

Energie C_{1s} (eV)	Type de carbone
286,2±0,2 eV	C*-OH (alcools, phénols)
287±0,6 eV	C*-O-C (éther, époxy)
287,5±0,5	>C*=O (cétones, quinones)
288,5±0,5	-C*OO- (acides carboxyliques, esters, anhydrides)

Tableau X : Energie des pics du spectre C_{1s} des tubes oxyfluorés.

Energie C_{1s} (eV)	Type de carbone
285,5±0,1	C*-CF / C*-CO
286±0,1	C*-OH
287,2	C*=O (exclu par IR) ou C*-O-C
289,3	O=C*-OH (exclu par IR) / C*F
290,8	C*F ₂

Ces attributions sont conformes à celles déjà recensées dans la littérature traitant de l'identification par spectroscopie de photoélectrons, de groupes fonctionnels oxygénés greffés à la surface de nanotubes [7, 9, 15] ou de fibres de carbone [49-50]. En raison des multiples possibilités de désomation (voir figure 38), liées au fort recouvrement des signaux à basse

énergie, et engendrant des intensités relatives variables, il ne s'avère pas possible d'établir une composition fiable à partir des attributions précédemment réalisées.

Le spectre O_{1s} représenté ci-dessous peut se décomposer en un ensemble de quatre signaux distincts, avec une largeur à mi-hauteur de l'ordre de 2,2 eV. Deux de ces signaux (530,5 et 537,3 eV) n'entrent pas dans la gamme d'énergie relative à une liaison O-C et sont le fait du support.

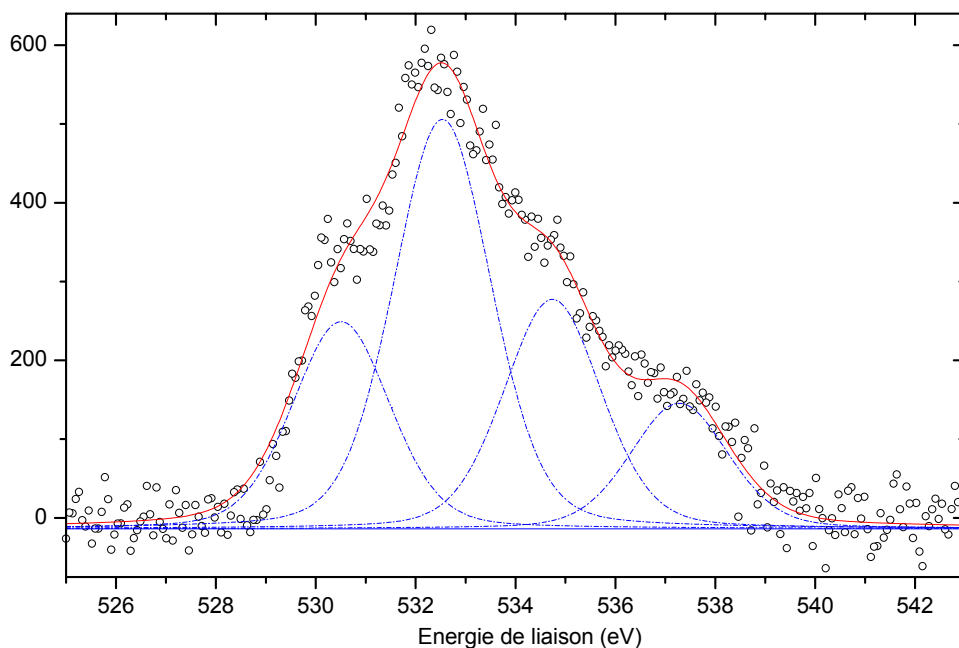


Figure 39 : Spectre O_{1s} des SWCNTs oxyfluorés.

L'identification formelle de l'origine des signaux à 532,5 et 534,7 eV à partir d'une table est ici moins aisée, en raison du recouvrement des zones des déplacements chimiques respectifs de $>C=O^*$, $C-O^*H$ et $C-O^*-C$. Les valeurs relevées dans le cas du signal O_{1s} sont également souvent assez disparates d'une référence à une autre, et confère à la table ci-jointe un caractère assez approximatif. La présence éventuelle de fluor sur un carbone voisin d'un carbone porteur d'un groupe oxygéné peut aussi être à l'origine du dédoublement du pic principal.

Tableau XI : Table standard d'énergies de liaison relative aux oxygènes liés à un carbone. D'après [40-41].

Energie O1s (eV)	Type d'oxygène
533,5±0,5 eV	C=O*
533±0,5 eV	C-O*H et C-O*-C
~534,5 eV	O-C=O* (groupements carboxyliques)

Le spectre F_{1s} du composé est caractéristique d'atomes de fluor liés au carbone, comme en témoigne une enveloppe très large, centrée sur 689,7 eV (figure 40). La position de ce pic est relative à des groupements CF covalents, ce qui semblerait indiquer la disparition de la plupart des liaisons à caractère ionique et semi-ionique présentes dans le produit fluoré initial. On remarque un déplacement dans le même sens, bien que de moindre amplitude, au niveau du pic CF sur le spectre C_{1s} du produit oxyfluoré, par rapport à celui du précurseur fluoré.

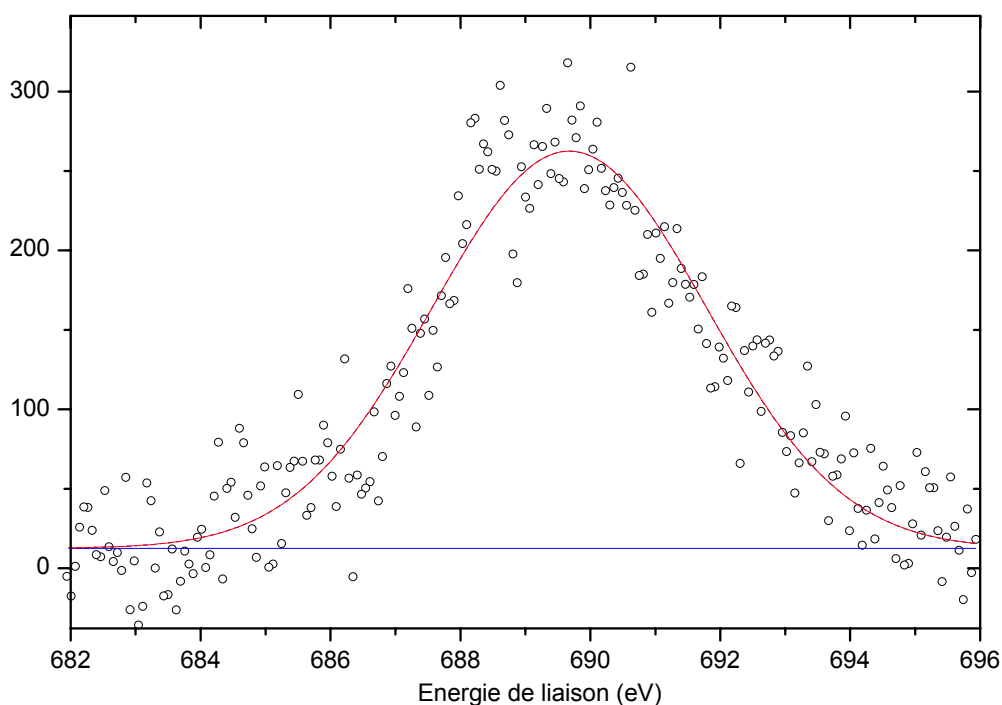


Figure 40 : Spectre F_{1s} des SWCNTs oxyfluorés.

L'analyse par spectroscopie Infra-Rouge du composé oxyfluoré est représentée sur la figure 41. On distingue trois bandes d'absorption principales, dont l'origine est aisément identifiable à partir des tables standards de fréquences de vibration. La bande large, typique, à 3400 cm^{-1} témoigne de la présence de groupements $-OH$, conformément aux conclusions de

l'étude XPS. L'extension du signal correspondant entre 3400 et 3700 cm^{-1} semble indiquer une part appréciable de groupements hydroxyyles libres. La bande à 1205 cm^{-1} est attribuable aux vibrations des liaisons C-F covalentes subsistantes. La bande à 1090 cm^{-1} , très intense, est caractéristique des vibrations d'élongation C-O. Cette région semble également contenir une bande à 1150 cm^{-1} , masquée par les deux autres précédemment décrites, et permettant peut être de distinguer la contribution des C-O des groupements alkoxy, dont la présence a été établie par XPS. La bande à 1090 cm^{-1} correspondrait alors aux C-O purement alcooliques. Remarquons que la bande à 805 cm^{-1} pourrait témoigner d'une configuration cyclique (époxyde) de certains groupements C-O-C, les configuration linéaires et cycliques n'étant pas discernables en XPS.

Afin de conclure avec le spectre IR du composé oxyfluoré, remarquons l'absence de groupements carbonylés (cétones et acides carboxyliques), dont seules quelques traces peuvent être révélées à partir des très faibles bandes situées entre 1600 et 1800 cm^{-1} . Le signal du groupement CF_2 est certainement présent autour de 1260 cm^{-1} , probablement masqué dans le massif de 1000 à 1300 cm^{-1} .

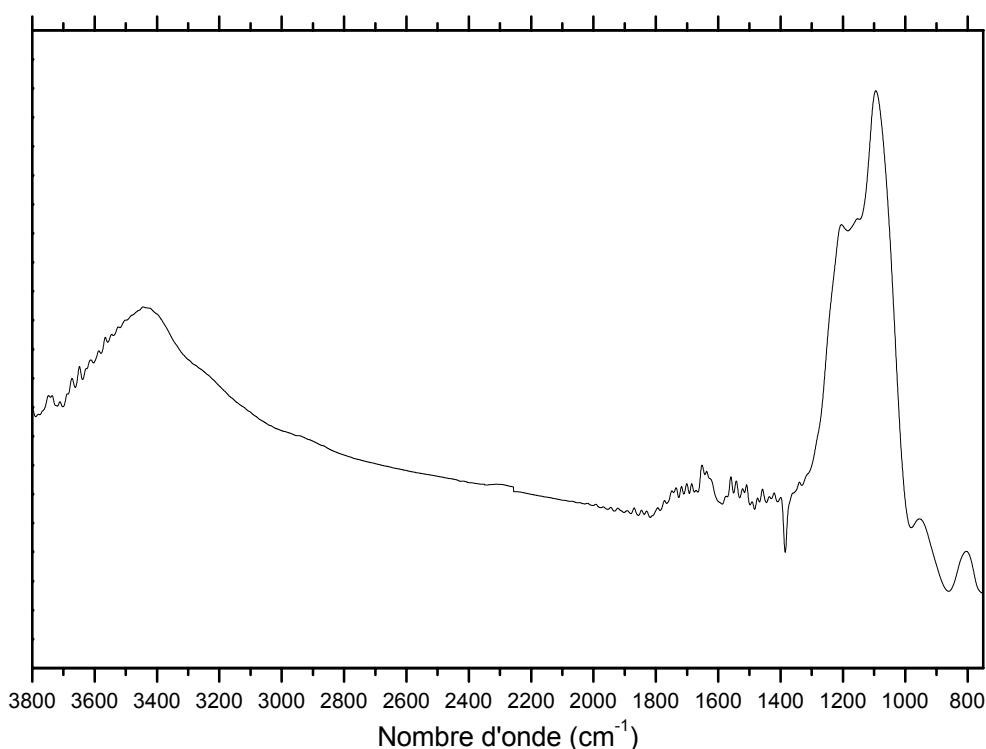
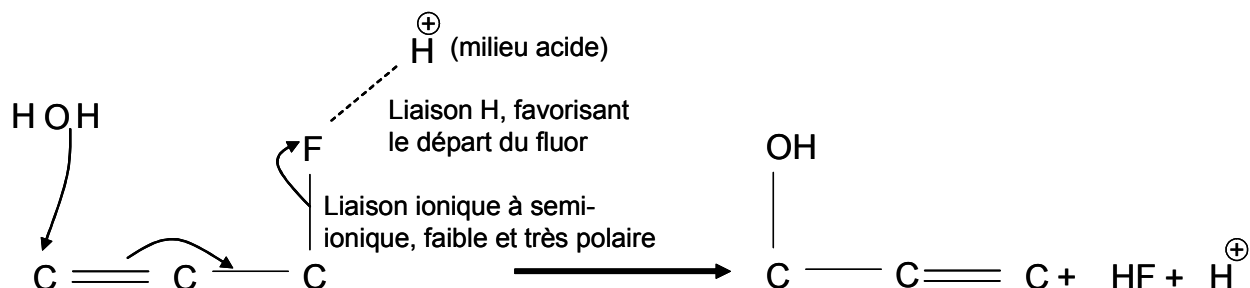


Figure 41 : Spectre Infra-Rouge des SWCNTs oxyfluorés.

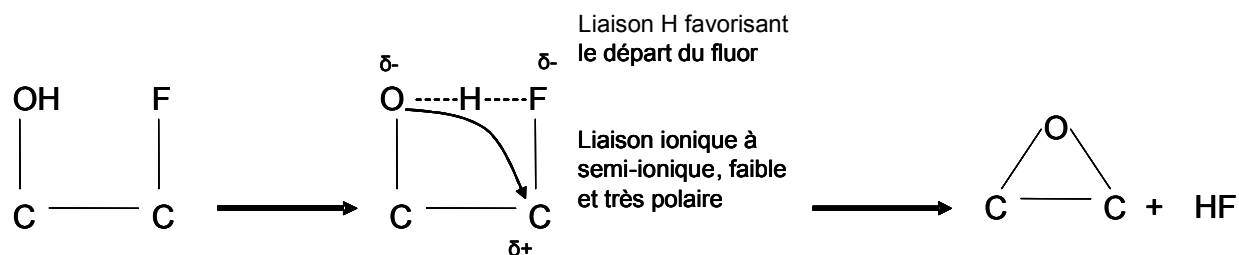
4.2.2.1. Discussion

La combinaison des analyses par spectroscopies XPS et IR montre donc la prédominance du greffage de groupements hydroxyles et alkoxy, ainsi que le maintien de liaisons carbone-fluor, au niveau de l'échantillon oxyfluoré.

Le constat expérimental de la baisse du rapport élémentaire F/C au profit du rapport O/C, tendrait à prouver que des atomes de fluor sont probablement consommés lors de la fixation d'atomes d'oxygène sur le réseau carboné, impliquant un mécanisme réactionnel d'oxygénation faisant intervenir le fluor. La quasi-disparition, après oxygénation, des liaisons CF de type ionique à semi-ionique, pourtant présentes dans le produit fluoré initial, est remarquable, et tendrait à montrer que seul ce type d'atomes de fluor est alors impliqué dans un tel mécanisme. Cette hypothèse de l'intervention des atomes de fluor, dans le mécanisme de fixation de l'oxygène, trouve une justification indirecte dans le fait que les fonctionnalités obtenues ici sont différentes de celles obtenues par action de l'acide nitrique sur un carbone non fluoré au départ. De nombreuses études [7, 9, 15, 49] ont en effet montré que les fibres de carbone et nanotubes ainsi oxygénés présentent, outre des groupements hydroxyles de surface, un taux notable de fonctionnalités carbonyles, absentes dans le cas présent. Une illustration schématique d'un processus plausible, montrant le remplacement préférentiel des atomes de fluor faiblement liés au carbone, par des groupements oxygénés et mettant en jeu divers types d'interactions, figure ci-dessous. Celui-ci est issu du schéma réactionnel proposé antérieurement pour expliquer les phénomènes de substitution analogues observés à partir de fullerènes fluorés. Nous insisterons sur le caractère purement spéculatif d'un tel modèle, dont la pertinence formelle ne pourrait être établie qu'au prix d'un plus lourd travail d'investigation, impossible à mener dans le reste du temps imparti.



Il est possible que la formation des fonctions alkoxy réponde, quant à elle, à un mécanisme indépendant et que celles-ci se forment préférentiellement aux zones de défauts, puisqu'elles correspondent à un pontage entre atomes de carbone disjoints. Il n'est également pas exclu de trouver la fonction équivalente sous forme époxyde, dont la formation pourrait elle aussi résulter d'un mécanisme particulier faisant intervenir les atomes de fluor. Un schéma à nouveau très hypothétique est représenté ci-dessous.



4.3. Conclusion

La fluoration des nanotubes de carbone à 300°C pendant 2h semble efficace pour l'obtention d'un produit moyennement fluoré, doté de sites permettant la fixation ultérieure de groupements oxygénés. Les différentes analyses par IR et XPS, ont permis de mettre en évidence une bi-fonctionnalisation effective des tubes par le fluor et l'oxygène, avec une augmentation notable du taux global de fonctionnalisation. Ce type de dérivé bi-fonctionnalisé pourrait trouver un intérêt dans le domaine des matériaux composites, de par les différentes interactions qu'il est susceptible de développer avec la matrice.

Parallèlement, la fluoration préalable sous certaines conditions, s'est donc avérée être un moyen efficace de stimuler la fixation de groupements oxygénés sur les tubes de carbone, l'oxygénation directe ne donnant quant à elle naissance qu'à de relativement faibles taux de fonctionnalités. La méthode peut certainement être étendue à la fixation en grand nombre de groupements azotés, sulfurés, etc...

5. Bibliographie

- [1] C. N. R. Roa, A. Govindaraj, B. C. Satishkumar, *Chem. Commun* 1525 (1996)
- [2] B. C. Satishkumar, A. Govindaraj, J. Mofokeng, G. N. Subbanna, C. N. R. Roa, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **29** 4925 (1996)
- [3] M. S. P. Shaffer, X. Fan, A. H. Windle, *Carbon* **36** 1603 (1998)
- [4] H. Ago, T. Kugler, F. Cacialli, W. R. Salaneck, M. S. P. Shaffer, A. H. Windle, R. H. Friend, *J. Phys. Chem. B* **103** 8116 (1999)
- [5] T. Saito, K. Matsushige, K. Tanaka, *Physica B.* **323** 280 (2002)
- [6] A. Kuznetsova, I. Popova, J.T. Yates, M.J. Bronikowski, C.B. Huffman, J. Liu, R.E. Smalley, H.H. Hwu, J.G. Chen, *J. An. Chem. Soc.* **123** 10699 (2001)
- [7] T.I.T. Okpalugo, P. Papakonstantinou, H. Murphy, J. Mc. Laughlin, N.M.D. Brown, *Carbon* **43** 153 (2005)
- [8] Z. Yu, L.E. Brus, *J. Phys. Chem. A* **104** 10995 (2000)
- [9] N. Zhang, J. Xie, V. K. Varadan, *Smart Mater. Struct.* **11** 962 (2002)
- [10] Y. Lian, Y. Maeda, T. Wakahara, T. Akasaka, S. Kasaoui, N. Minami, T. Shimizu, N. Choi, H. Tokumoto, *J. Phys. Chem. B.* **108** 8848 (2004)
- [11] K. Esumi, M. Ishigami, A. Nsawada, H. Honda, *Carbon* **34** 279 (1996)
- [12] H. Hu, P. Bhowmik, B. Zhao, M. A. Hamon, M. E. Itkis, R. C. Haddon, *Chem. Phys. Lett.* **345** 25 (2001)
- [13] H.P. Boehm, E. Diehl, R. Sappok, *Carbon* **1** 394 (1964)
- [14] G. S. Duesberg, R. Graupner, P. Downes, A. Minett, L. Ley, S. Roth, N. Nicoloso, *Synth. Met.* **142** 263 (2004)
- [15] R. Ionescu, E. H. Espinosa, E. Sotter, E. Llobet, X. Vilanova, X. Correig, A. Felten, C. Bittencourt, G. Van Lier, J. C. Charlier, J. J. Pireaux, *Sensors and Actuators B* (2005)
Sous presse
- [16] J. B. Donnet, M. Brendle, T. L. Dhani, Q. P. Bahl, *Carbon* **24** 757 (1986)
- [17] J. Liu, A. G. Rinzler, H. Dai, J. H. Hafner, R. K. Bradley, P. J. Boul, A. Lu, T. Iverson, K. Shelimov, C. B. Huffman, F. Rodriguez-Macias, Y. S. Shon, T. R. Lee, D. T. Colbert and R. E. Smalley, *Science* **280** 1253 (1998)
- [18] M. Holzweber, Ch. Kramberger, T. Pichler, *Synth. Met.* **141** 113 (2004)
- [19] A. Hamwi, H. Alvergnat, S. Bonnamy, F. Béguin, *Carbon* **35** 723 (1997)

- [20] A. V. Okotrub, N. F. Yov, A. L. Chuvilin, I. P. Asanov, Yu. V. Shubin, L. G. Bulusheva, A. V. Gusel'nikov, I. S. Fyodorov, *Chem. Phys. Lett.* **322** 231 (2000)
- [21] E. Unger, M. Liebau, G. S. Duesberg, A. P. Graham, F. Kreupl, R. Seidel, W. Hoenlein, *Chem. Phys. Lett.* **399** 280 (2004)
- [22] E. T. Mickelson, C. B. Huffman, A. G. Rinzler, R. E. Smalley, R. H. Hauge, J. L. Margrave, *Chem. Phys. Lett.* **296** 188 (1998)
- [23] K. F. Kelly, I. W. Chiang, E. T. Mickelson, R. H. Hauge, J. L. Margrave, X. Wang, G. E. Scueria, C. Radloff, N. J. Halas, *Chem. Phys. Lett.* **313** 445 (1999)
- [24] Y. Hattori, Y. Watanabe, S. Kawasaki, F. Okino, B. K. Pradhan, T. Kyotani, A. Tomita, H. Touhara, *Carbon* **37** 1033 (1999)
- [25] S. Kawasaki, K. Komatsu, F. Okino, H. Touhara, H. Kataura, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **6** 1769 (2004)
- [26] E. T. Mickelson, I. W. Chiang, J. L. Zimmerman, P. J. Boul, J. Lozano, J. Liu, R. E. Smalley, R. H. Hauge, J. L. Margrave, *J. Phys. Chem. B* **103** 4318 (1999)
- [27] P.J. Boul, J. Liu, E.T. Mickelson, C.B. Huffman, L.M. Ericson, I.W. Chiang, K.A. Smith, D.T. Colbert, R.H. Hauge, J.L. Margrave, R.E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* **310** 367 (1999)
- [28] J. Giraudet, M. Dubois, D. Claves, J. P. Pinheiro, M. C. Schouler, P. Gadelle, A. Hamwi, *Chem. Phys. Lett.* **381** 306 (2003)
- [29] J. P. Pinheiro, M. C. Schouler, P. Gadelle, *Carbon* **41** 2949 (2003)
- [30] K. H. An, J. G. Heo, K. G. Jeon, D. J. Bae, C. Jo, C. W. Yang, C. Y. Park, Y. H. Lee, *Appl. Phys. Lett.* **80** 4235 (2002)
- [31] A. Hamwi, M. Daoud, J.C. Cousseins, *Synth. Met.* **26** 89 (1988)
- [32] M. Dubois, K. Guérin, J.P. Pinheiro, Z. Fawal, F. Masin, A. Hamwi, *Carbon* **42** 1931 (2004)
- [33] J. Giraudet, M. Dubois, J. Inacio, A. Hamwi, *Carbon* **41** 453 (2003)
- [34] P.E. Pehresson, W. Zhao, J.W. Baldwin, C. Song, J. Liu, S. Kooi, B. Zheng, *J. Phys. Chem. B* **107** 5690 (2003)
- [35] Y.S. Lee, T.H. Cho, B.K. Lee, J.S. Rho, K.H. An, Y.H. Lee, *J. Fluorine Chemistry* **120** 99 (2003)
- [36] V. N. Khabashesku, W. E. Billups, J. L. Margrave, *Acc. Chem. Res.* **35** 1087 (2002)
- [37] T. Hayash, M. Teerones, C. Scheu, Y. A. Kim, M. Ruhle, T. Nakajima, M. Endo, *Nano Lett.* **2** (5) 491 (2002)
- [38] V. Gupta, *Nano Lett.* **4** (5) 999 (2004)

- [39] T. Hayashi, *Nano Lett.* **4** (5) 1001 (2004)
- [40] <http://www.lasurface.com/database/elementxps.php>
- [41] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, K. D. Bomben, J. Chastain, *HandBook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, Physical Electronics Division* (1992)
- [42] P. J. Benning, D. M. Poirier, T. R. Ohno, Y. Chen, M. B. Jost, F. Stepniak, G. H. Kroll, J. H. Weaver, J. Fure, R. E. Smalley, *Phys. Rev. B* **45** 6899 (1992)
- [43] B. Han, L. Yu, K. Hevesi, G. Gensterblum, P. R. J. Pireaux, P. A. Thiry, R. Caudano, Ph. Lambin, A. A. Lucas, *Phys. Rev. B* **51** 7179 (1995)
- [44] Y. Kita, N. Watanabe, Y. Fujii, *J. Am. Chem. Soc.* 3832 (1979)
- [45] A. Bismarck, A. Schulez, H. Zell, J. Springer, R. Tahhan, T.M. Klapolke, W. Michaeli, *J. Fluorine Chemistry* **84** 127 (1997)
- [46] D. Claves, J. Giraudet, A. Hamwi, *J. Phys. Chem. B* **105** 1739 (2001)
- [47] Y. Hattori, H. Kanoh, F. Okino, H. Touhara, D. Kasuya, M. Yudasaka, S. Iijima, K. Kaneko, *J. Phys. Chem. B* **108** 9614 (2004)
- [48] T. Nakajima, Y. Matsuo, B. Zjesih, *Carbon* **34** 1595 (1996)
- [49] S. D. Gardner, C. S. K. Singamsetty, G. L. Booth, G. R. He, *Carbon* **33** (5) 587 (1995)
- [50] T. Wang, P.M.A. Sherwood, *Chem. Mat.* **6** 788 (1994)

CHAPITRE 3 : STOCKAGE DU FLUOR DANS LES NANOTUBES DE CARBONE MONOPAROIS

1. INTRODUCTION	93
2. TECHNIQUES EXPERIMENTALES	93
3. SITES DE STOCKAGE POSSIBLES DU FLUOR DANS LES SWCNTS EN FAGOT	95
3.1. Canaux tubulaires.....	95
3.2. Canaux interstitiels intertubes	97
3.3. Surface externe du fagot	98
4. RESULTATS EXPERIMENTAUX.....	99
4.1. Composition chimique des produits obtenus	99
4.2. Analyses thermogravimétriques - Stabilité.....	100
4.2.1. Discussion.....	103
4.3. Etude de la nature de la liaison C-F.....	104
4.3.1. Spectroscopie infra-rouge	104
4.3.2. RMN ¹⁹ F.....	105
4.3.3. Discussion.....	109
4.4. Spectroscopie RAMAN	110
4.4.1. Evolution du désordre après fluoration.....	111
4.4.2. Evolution du désordre après défluoration.....	114
5. ETUDE DE LA REVERSIBILITE DE LA FLUORATION A BASSE TEMPERATURE	116
6. CONCLUSION	119
7. BIBLIOGRAPHIE	120

1. Introduction

Compte tenu des propriétés de liaison observées au chapitre précédent dans les échantillons de SWCNTs fluorés aux températures modérées, il nous a semblé d'intérêt de tenter d'abaisser au plus bas la température de synthèse de ce type d'échantillon afin de favoriser la création d'interaction carbone – fluor faible, au détriment des liaisons fortes. L'intérêt sous-jacent consisterait à pouvoir ainsi stocker et libérer facilement du fluor.

Nous allons donc présenter dans ce chapitre, une étude de stockage du fluor par les nanotubes de carbone monoparois aux basses températures ($-191^{\circ}\text{C} \leq T \leq 25^{\circ}\text{C}$) sous une atmosphère de fluor, ainsi que sous pression à température ambiante. Nous présenterons ensuite comment ces nanotubes peuvent être défluorés sous vide dynamique ou par simple chauffage sous atmosphère inerte.

2. Techniques expérimentales

Les nanotubes de carbone utilisés dans ce chapitre, sont des monoparois obtenus par voie catalytique (lot 4). Ils ont été décrits en détail précédemment. Nous rappellerons simplement qu'ils sont sous forme de fagots. La masse des nanotubes utilisée au départ de chaque synthèse est de 25 à 30 mg. Notons que la température de liquéfaction du fluor est de -187°C .

L'appareillage utilisé pour cette synthèse est celui utilisé dans le cas d'une fluoration à haute température, en remplaçant le four par un réacteur vertical. Ce dernier peut être isolé par deux vannes et sa pression interne est contrôlée par un manomètre (figure 1).

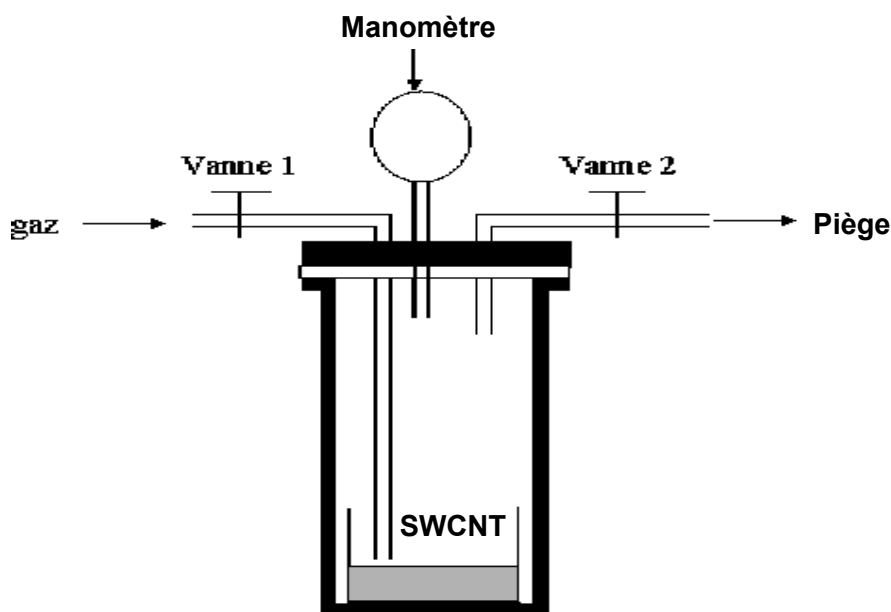


Figure 1 : Réacteur en nickel utilisé pour les synthèses à basse température.

Dans le cas d'une synthèse à basse température sous une atmosphère de fluor, 30 mg des nanotubes sont placés au fond du réacteur dans une nacelle en nickel. Le réacteur est purgé par un balayage à l'azote puis refroidi en surface par de l'azote liquide, lentement afin d'éviter toute aspiration d'humidité de l'air, jusqu'à la température de synthèse désirée. La température est contrôlée par un thermocouple externe placé sur la paroi du réacteur au niveau de l'échantillon. La fluoration dure ensuite 3 heures avec un débit de fluor continu d'environ 3mL/min.

Dans le cas d'une synthèse sous pression de fluor, la nacelle en nickel est remplacée par une nacelle en téflon. En effet, plusieurs expériences ont montré que le fluor sous pression attaque significativement le nickel, à température ambiante, pour former NiF_2 . Après balayage à l'azote afin de purger la chambre du réacteur, ce dernier est refroidi tout doucement jusqu'à -170°C . Une fois cette température atteinte une circulation de fluor est établie durant 1 heure (le fluor est toujours à l'état gazeux, sa température de liquéfaction étant de -195°C). Le réacteur est ensuite isolé par l'intermédiaire des vannes puis réchauffé jusqu'à la température ambiante. Il sera alors sous pression de fluor gazeux. La pression peut être contrôlée par l'intermédiaire du manomètre et de l'ouverture éventuelle des vannes.

3. Sites de stockage possibles du fluor dans les SWCNTs en fagot

D'un point de vue géométrique, les nanotubes de carbone monoparois en fagots comportent 3 types de sites pouvant accommoder une espèce invitée :

- Les canaux tubulaires (figure 2).
- Les canaux interstitiels intertubes (figure 3).
- La surface externe d'un fagot (figure 4).

Dans le cas du fluor, la capacité maximale de stockage dans les différents sites, représentée par le rapport F/C maximal $= \frac{n_F \text{ max}}{n_C}$, peut être évaluée comme décrit ci-dessous.

3.1. Canaux tubulaires

Le volume intérieur disponible d'un tube, corrigé par le facteur de compacité correspondant à un empilement de sphères dans un cylindre $C \approx 0,6$, vaut: $V_{\text{disp}} = \pi R^2 LC$

Avec : L : la longueur du tube
R : le rayon interne du tube

Soit $v_F = \frac{4}{3}\pi r_F^3$, le volume d'une espèce fluorée de rayon r_F , le nombre maximum d'atomes de

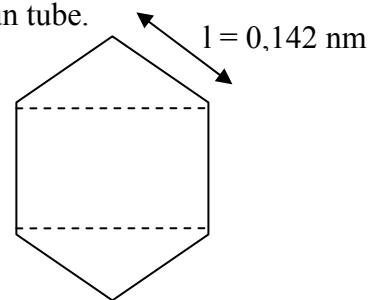
fluor dans un tube est donc : $n_{F \text{ max}} = \frac{V_{\text{disp}}}{v_F} = \frac{3R^2 LC}{4r_F^3}$

Le nombre d'atomes de carbone dans un tube de longueur L et de rayon R vaut : $n_C = 2\pi RL\mu_C$
 μ_C étant la densité surfacique d'atomes de carbone au niveau d'un tube.

μ_C se calcule à partir des données sur le graphite.

Soit $S = l^2 \times \frac{3\sqrt{3}}{2}$ la surface de l'hexagone, l étant la longueur

de liaison C-C dans le graphite.



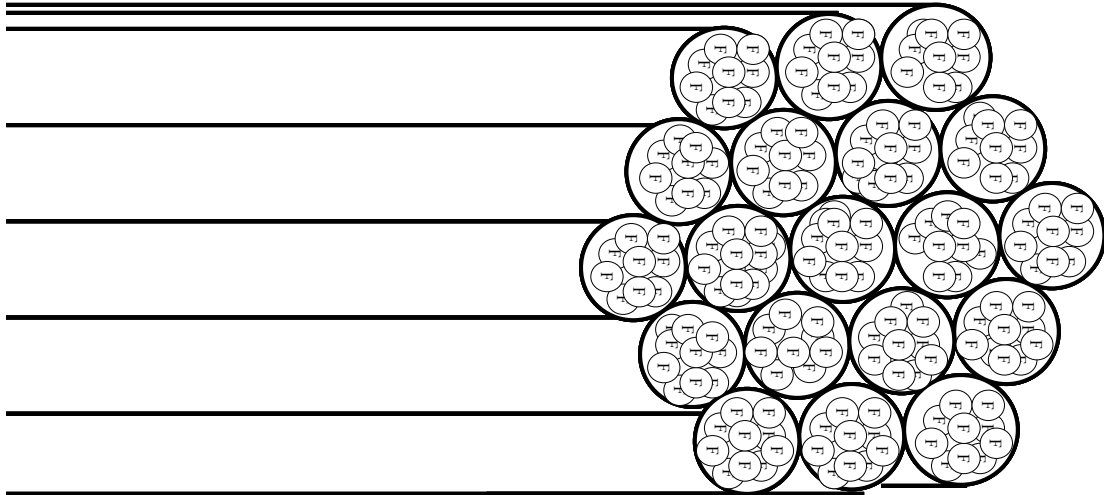


Figure 2 : Modèle du stockage du fluor dans les canaux tubulaires.

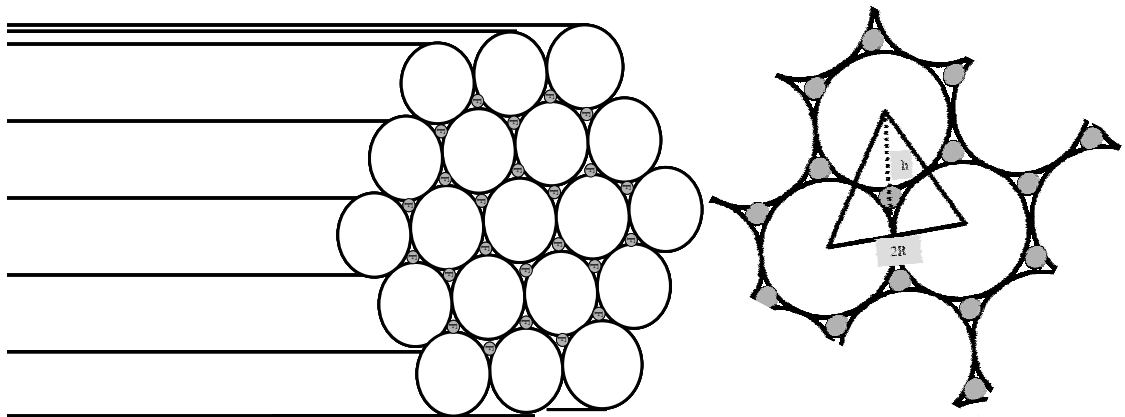


Figure 3 : Modèle du stockage du fluor dans les canaux interstitiels intertubes.

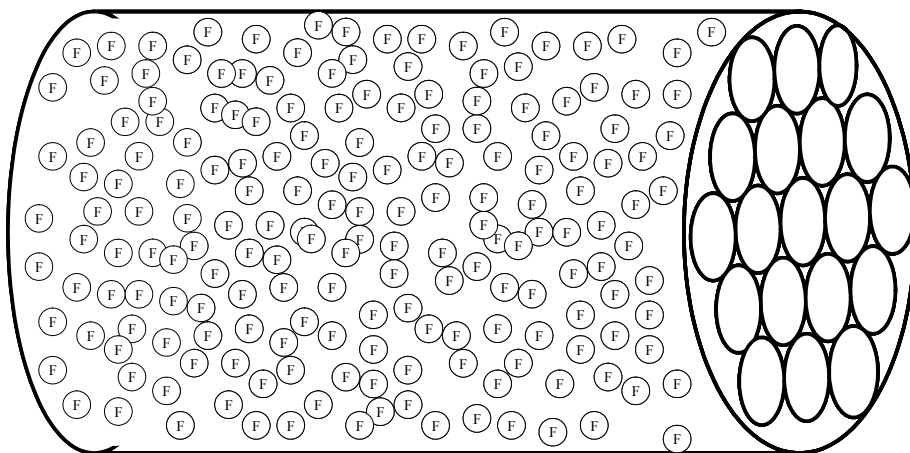
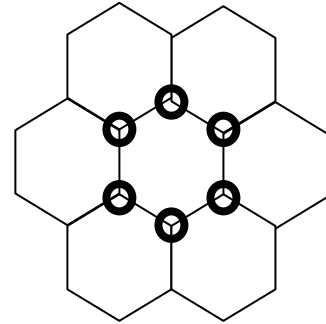


Figure 4 : Modèle du stockage du fluor sur la surface externe d'un fagot

Dans le plan de graphène, on a 6 atomes de carbone occupant les sommets d'un hexagone et chaque atome est commun à 3 hexagones. On peut donc dénombrer 2 atomes par hexagone.

$$\text{Soit } \mu_c = \frac{2}{l^2 \frac{3\sqrt{3}}{2}} = \frac{4}{l^2 3\sqrt{3}} \text{ dont } \boxed{\mu_c = 38,2 \text{ at/nm}^2}$$



Donc, le taux maximum de fluor pour un remplissage du canal des tubes est déterminable par :

$$\boxed{F/C \text{ max} = \frac{3RC}{8\pi r_F^3 \mu_c}}$$

Le rayon interne R des tubes obtenu à partir des clichés de microscopie électronique en transmission est en moyenne de 0,75 nm.

Le rayon r_F d'une espèce fluorée varie selon son état (0,058 nm pour F en liaison covalente, 0,079 nm à l'état atomique et 0,136 nm pour F^-). Etant donné le procédé de fluoration utilisé lors des essais, la probabilité de création de liaisons C-F covalentes est faible et pour les calculs, nous approximerons le rayon r_F par la moyenne du rayon du fluor à l'état atomique et celui du fluor à l'état ionique, soit 0,108 nm.

La composition chimique maximale qui pourrait donc être obtenue par un remplissage total des canaux tubulaires est de : $CF_{\approx 1,12}$

3.2. Canaux interstitiels intertubes

Le rayon r de ces espaces est calculable à partir du triangle équilatéral figure 5 :

$$R + r = \frac{2}{3}h = \frac{2}{3}(2R \sin 60^\circ) = \frac{2}{\sqrt{3}}R \quad \text{Donc : } r = 0,155R \quad \text{Soit } r = 0,116 \text{ nm}$$

On a 6 canaux par tube et chaque canal est commun à 3 tubes (figure 5), soit 2 sites par tube. Dans le cas d'un remplissage le plus compact possible du canal de rayon r par des espèces fluorées en contact direct les unes avec les autres, le nombre maximum de fluor est :

$$n_F = \frac{L}{2r_F} \times 2, \text{ donc le taux maximum de fluor pour un remplissage des canaux intertubes est}$$

déterminable par :

$$\boxed{F/C \text{ max} = \frac{1}{2\pi r_f R \mu_C}}$$

La composition chimique maximale, qui pourrait donc être obtenue pour un remplissage des canaux interstitiels intertubes, sans écartement créé, est de : $CF_{0,05}$. Dans le cas d'un écartement possible, cette composition est multipliable par 2 ou 3.

3.3. Surface externe du fagot

Le nombre d'atomes de carbone dans un fagot de longueur L et comportant N tubes de rayon R est :

$$n_C = 2\pi R L \mu_C N$$

Pour simplifier le calcul, on pourra considérer le fagot comme un cylindre de rayon R_f . Le nombre d'espèces fluorées en surface d'un fagot est donc : $n_F = 2\pi R_f L \mu_F$, μ_F étant la densité surfacique en espèces fluorées. Le taux maximum de fluoration sur la surface d'un fagot peut être déterminé approximativement par :

$$\boxed{F/C \text{ max} = \frac{R_f \mu_F}{R \mu_C N}}$$

Pour estimer la densité surfacique maximale possible en fluor, on pourra considérer que chaque carbone est en interaction avec un fluor (figure 5 a) et que l'encombrement stérique permet l'accommodation d'un fluor supplémentaire au centre des hexagones (figure 5 b). Le pavage ainsi obtenu devrait incarner la saturation en fluor, soit $\mu_{F \text{ max}} \approx 3/2 \mu_C$.

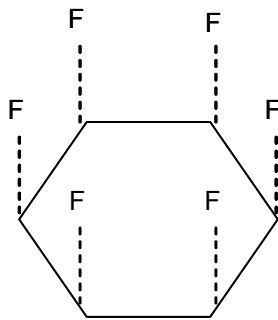


Figure 5 a

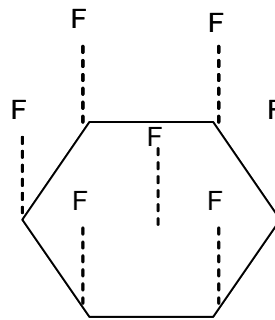


Figure 5 b

Le rayon moyen des fagots R_f , déterminé à partir des clichés de MET, est de l'ordre de 10 nm. Le nombre de tubes par fagot avoisine donc 50-60. La composition chimique maximale au niveau du site étudié est donc de l'ordre de $CF_{\approx 0,37}$.

En conclusion, on peut établir que théoriquement, la capacité de stockage la plus importante se situe probablement au niveau des canaux tubulaires, puis au niveau de la surface des fagots et enfin, de façon moindre, dans les canaux interstitiels intertubes.

4. Résultats expérimentaux

4.1. Composition chimique des produits obtenus

Les compositions chimiques des nanotubes de carbone fluorés, déterminées par prise de masse en fonction des conditions de synthèse correspondantes, sont récapitulées dans le tableau ci-dessous.

Tableau I : Conditions de synthèse et composition chimique des produits fluorés.

Composition chimique des nanotubes fluorés	Température de réaction (°C)	Temps de fluoration (h)	Pression de fluor (atm)
CF _{0,33}	25	17	2,6
CF _{0,42}	25	3	1
CF _{0,3}	-100	3	1
CF _{0,24}	-178	3	1
CF _{0,18}	-191	3	1

La figure 6 traduit l'évolution des résultats de fluoration, sous une atmosphère de fluor, en fonction de la température de réaction.

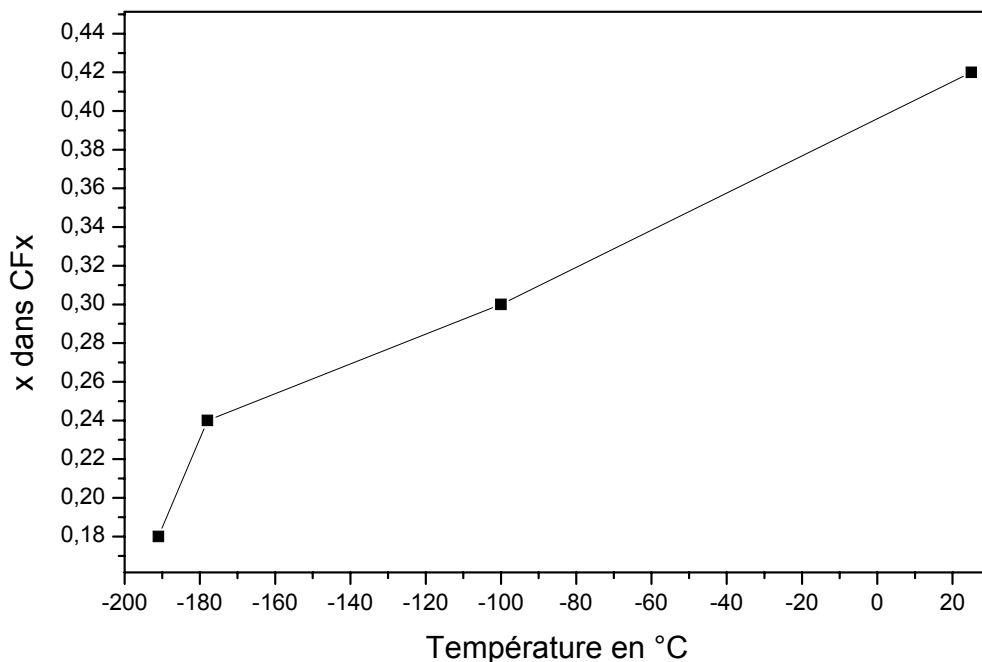


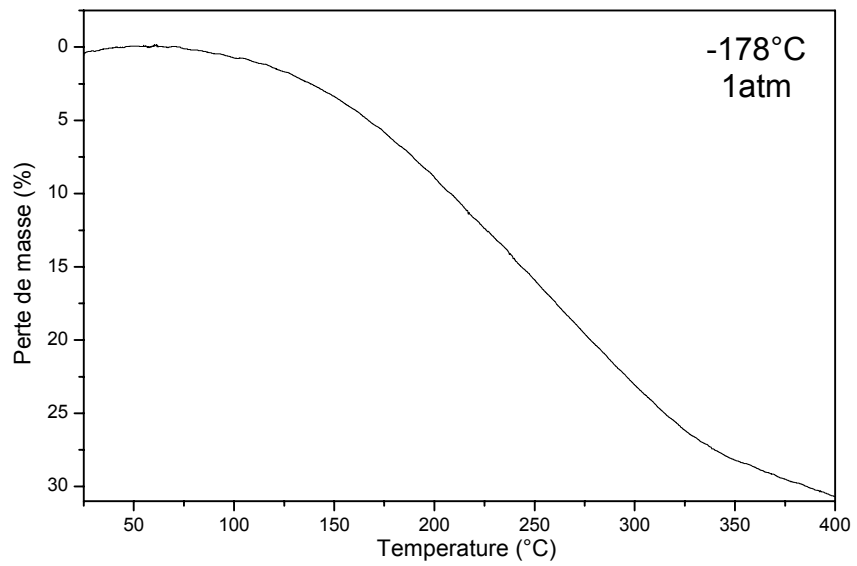
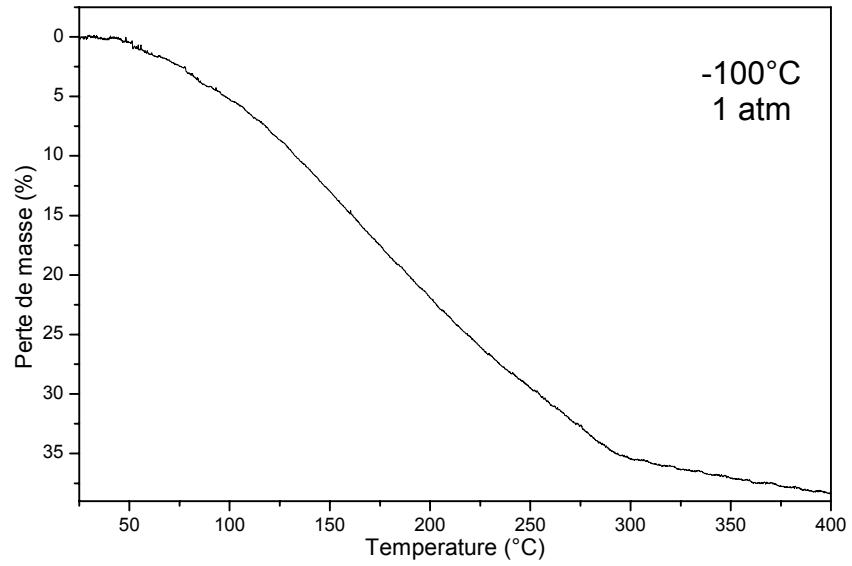
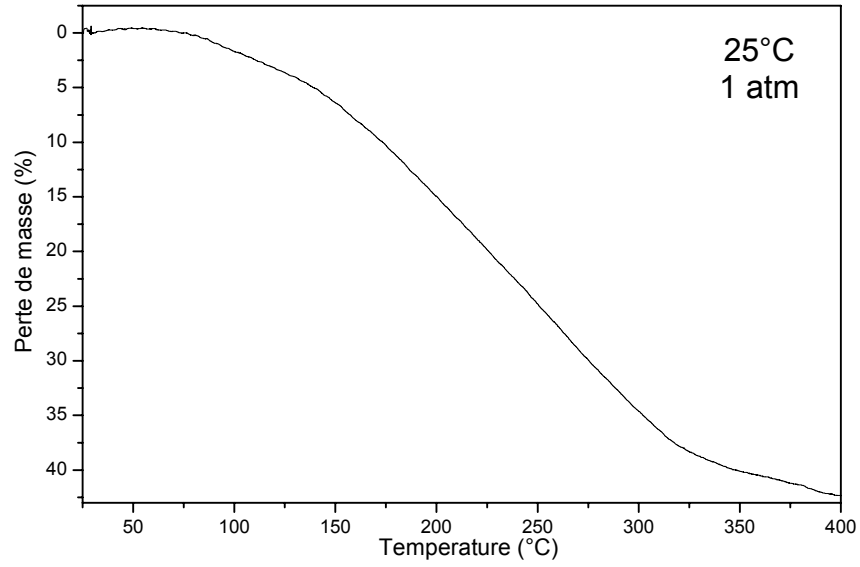
Figure 6 : Evolution de la composition chimique en fonction de la température de réaction.

L'augmentation de la température de réaction entraîne une fluoration de plus en plus importante des nanotubes, comme déjà constaté dans le cas des fluorations à haute température dans le chapitre précédent ou la littérature [1-5].

4.2. Analyses thermogravimétriques - Stabilité

Les analyses thermogravimétriques (ATG) ont été effectuées sous atmosphère inerte d'azote avec une vitesse de chauffage de 0,5°C par minute.

Les échantillons fluorés sont récupérés en boîte à gants. 5 à 10 mg de ceux-ci sont introduits dans un creuset en or dont l'extrémité est ensuite pincée. L'échantillon est alors rapidement placé dans la nacelle de la thermobalance sous courant d'azote. Ce protocole nous permet d'éviter l'exposition à l'air de l'échantillon. La figure 7 montre les différentes courbes ATG des composés fluorés à basse température.



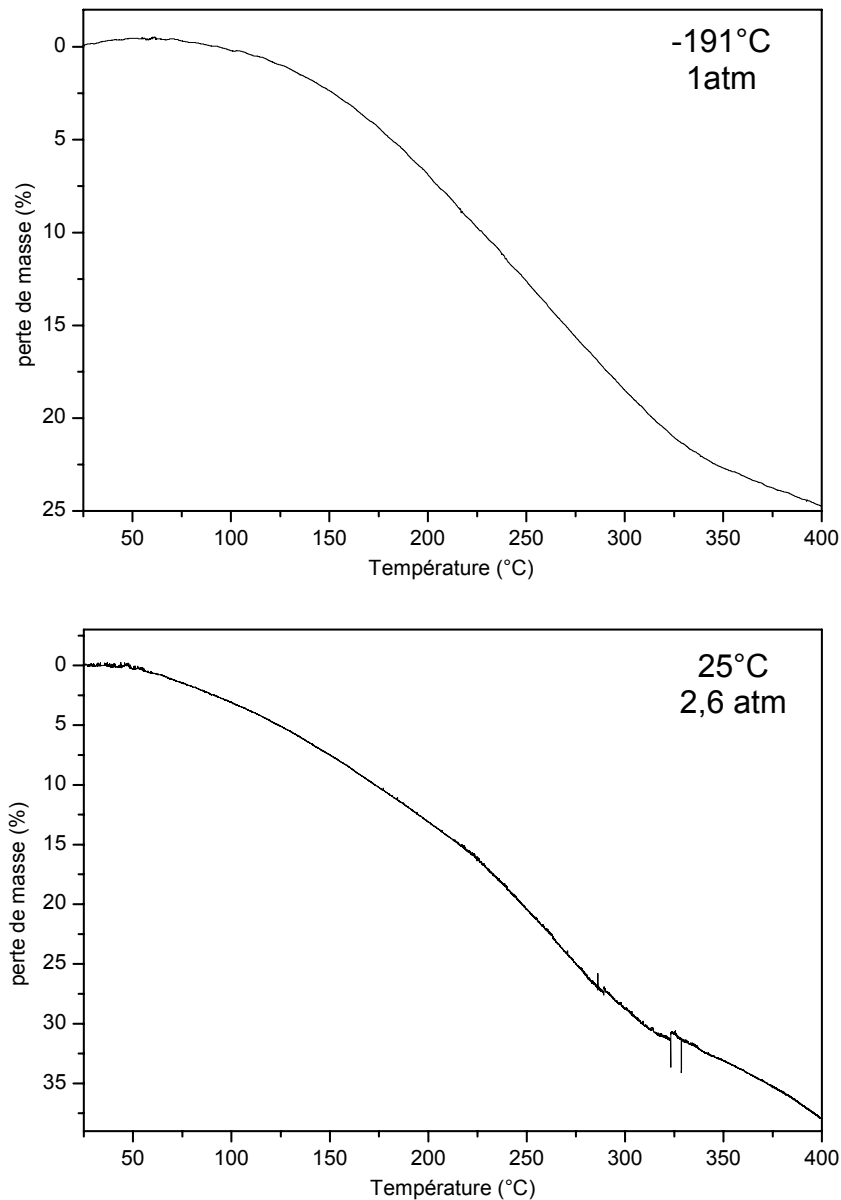


Figure 7 : Courbes ATG, sous atmosphère inerte, des SWCNTs fluorés sous 1 atmosphère de fluor à 25°C, -100°C, -178°C, -191°C et de ceux fluorés sous 2,6 atmosphère de fluor à température ambiante.

L'évolution globale des courbes ATG est semblable quelque soit l'échantillon étudié. La perte de masse commence autour de 50°C et continue jusqu'à 325°C. La défluoration progressive des nanotubes de carbone a alors lieu. Au-delà de 325°C, la perte de masse enregistrée correspond à la combustion des nanotubes de carbone (air résiduel, manque d'étanchéité). Dans le tableau II, la perte de masse obtenue par ATG jusqu'à 325°C et la composition chimique obtenue par prise de masse lors de l'essai de fluoration sont comparées.

Tableau II : Comparaison de la composition chimique des produits déduite par ATG et obtenue par prise de masse.

Température de synthèse (°C)	Pression de fluor (atm)	Masse perdue (%), par ATG jusqu'à 325°C	x dans CF _x déduit par ATG ($\Delta x = \pm 0,02$)	x dans CF _x obtenu par prise de masse ($\Delta x = \pm 0,02$)
25	2,6	32 %	0,30	0,33
25	1	39 %	0,40	0,42
-100	1	35 %	0,34	0,30
-178	1	27 %	0,23	0,24
-191	1	21 %	0,17	0,18

Les taux de fluoration, déterminés par prise de masse et par ATG jusqu'à 325°C sont proches, aux erreurs de mesure près, quelque soit l'échantillon. Ce résultat remarquable montre que la totalité du fluor fixé à basse température peut être libéré par une action douce telle qu'un chauffage modéré.

Afin de confirmer ce résultat, 10 mg de nanotubes de carbone fluorés à -178°C ont été dégazés sous vide dynamique à température ambiante pendant 40 h. La perte de masse enregistrée (-27 %) après cet essai indique également une défluoration totale. La désorption complète du fluor dans ce dernier cas a également été vérifiée par RMN ¹⁹F (voir annexe E).

4.2.1. Discussion

La faible température de début de défluoration des nanotubes (50°C) et la température limite de $\approx 325^\circ\text{C}$ à partir de laquelle la totalité du fluor est désorbée est à corrélérer avec la faiblesse de l'interaction C-F qui s'établit dans ce cas.

Rappelons que lors des études thermogravimétriques similaires sur les échantillons fluorés à haute température, nous avons établi à 325-350°C le seuil de cassure des liaisons de type covalent. Nous pouvons d'ores et déjà conclure à la présence exclusive de liaisons ioniques à semi-ioniques dans les matériaux fluorés à basse température.

Nous allons tenter d'approfondir cette conclusion partielle via une étude des échantillons par RMN du ¹⁹F.

4.3. Etude de la nature de la liaison C-F

4.3.1. Spectroscopie infra-rouge

Les spectres d'absorption infra-rouge des nanotubes de carbone fluorés à des températures inférieures ou égales à 25°C ne montrent aucune bande d'absorption.

A titre de comparaison, rappelons que le spectre des nanotubes de carbone fluorés à haute température (520°C) présente une intense bande large centrée à 1210 cm^{-1} , attribuée à la vibration de la liaison C-F covalente [16], et une deuxième bande, située autour de 1250 cm^{-1} , masquée par celle à 1210 cm^{-1} , caractéristique du mode de vibration de groupements CF_2 qui pourraient être présents aux extrémités des tubes ou au niveau des défauts créés par la fluoration [17].

L'analyse spectroscopique des nanotubes fluorés à basse température indique donc l'absence de liaisons fortes C-F. L'absence de signal est probablement liée à la forte conductivité des échantillons, elle-même liée à la faible interaction entre les atomes de carbone et ceux de fluor.

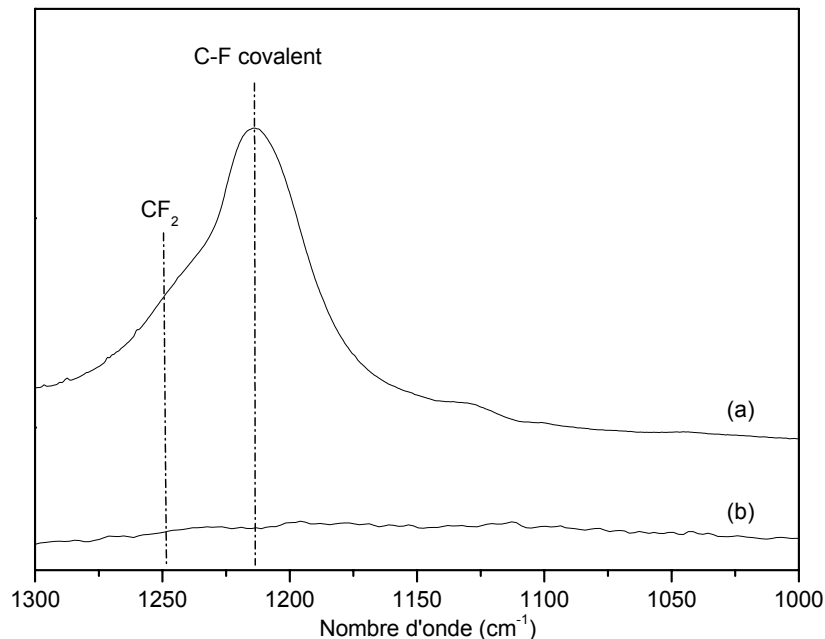


Figure 8 : Spectres infra – rouge des nanotubes de carbone fluorés :
a : à haute température (520°C)
b : à basse température (25°C)

4.3.2. RMN ^{19}F

La résonance magnétique nucléaire du fluor (RMN ^{19}F) a été employée dans la suite de cette étude, afin d'approfondir les investigations sur l'état des liaisons entre le carbone et le fluor.

Les échantillons ont été conditionnés dans des tubes en pyrex scellés et préalablement déshydratés, les préservant de l'air et de l'humidité. L'acide trifluoroacétique CF_3COOH a été utilisé comme référence externe pour le calcul des déplacements chimiques. Les spectres ont été réalisés en mode statique. Du fait des interactions faibles entre atomes de carbone et de fluor, le temps de relaxation spin-réseau T_1 doit être largement inférieur aux valeurs mesurées pour les graphites fluorés dans lesquels la matrice fluorocarbonée s'avère rigide ($T_1 \approx 500$ ms). Ainsi avec un temps de recyclage D_1 de 2 s, les expériences ont été réalisées en respectant la condition $D_1 < 5 T_1$, quelque soit le type de fluor considéré, et permettent donc de traiter les spectres de manière quantitative.

Les spectres RMN ^{19}F des produits fluorés montrent une large raie de résonance dont le centre d'inertie varie entre -45 ppm et -58 ppm (figure 9). Dans la littérature relative au graphite fluoré, le déplacement chimique d'une liaison C-F covalente se situe autour de -100 ppm/ CF_3COOH tandis que celui d'une liaison C-F semi-covalente est proche de -80 ppm/ CF_3COOH [6-10]. On peut donc en déduire que pour les échantillons étudiés, le fluor est en interaction faible avec le carbone, nettement plus faible que lorsqu'une liaison chimique covalente ou semi-covalente s'établit.

Une raie fine apparaît également à -97 ppm pour certains produits. Elle correspond au tétrafluorure de silicium SiF_4 produit par l'attaque du verre par le fluor gazeux en présence de traces de HF lors du conditionnement du produit.

Les spectres correspondent visiblement à la superposition de plusieurs signaux et la désomation en lorentziennes du signal correspondant à la matrice fluoro-carbonée a nécessité un jeu de 4 raies (figure 10.a-e).

La largeur de la raie la plus intense, centrée à -40 ppm, est typique d'un couplage dipolaire entre atomes de fluor donnant lieu à une enveloppe rectangulaire. Pour simuler un tel profil, deux lorentziennes de même largeur sont alors utilisées. Une autre raie beaucoup moins

intense et moins large est elle aussi centrée autour de -40 ppm. Une dernière raie peu intense et de faible largeur est présente à -60 ppm.

Pour pouvoir comparer les désommutations de chaque échantillon étudié, nous avons gardé constants les profils et les largeurs de chaque raie. La position des différentes raies utilisées pour simuler un spectre ne correspond ni à la position caractéristique des interactions carbone-fluor ($-70 \text{ ppm} < \delta\text{C-F} / \text{CF}_3\text{COOH} < -150 \text{ ppm}$ [7] ni à du fluor moléculaire ($\delta\text{F}_2 = +504 \text{ ppm} / \text{CF}_3\text{COOH}$). Ces positions ne varient pas avec le taux de fluoration.

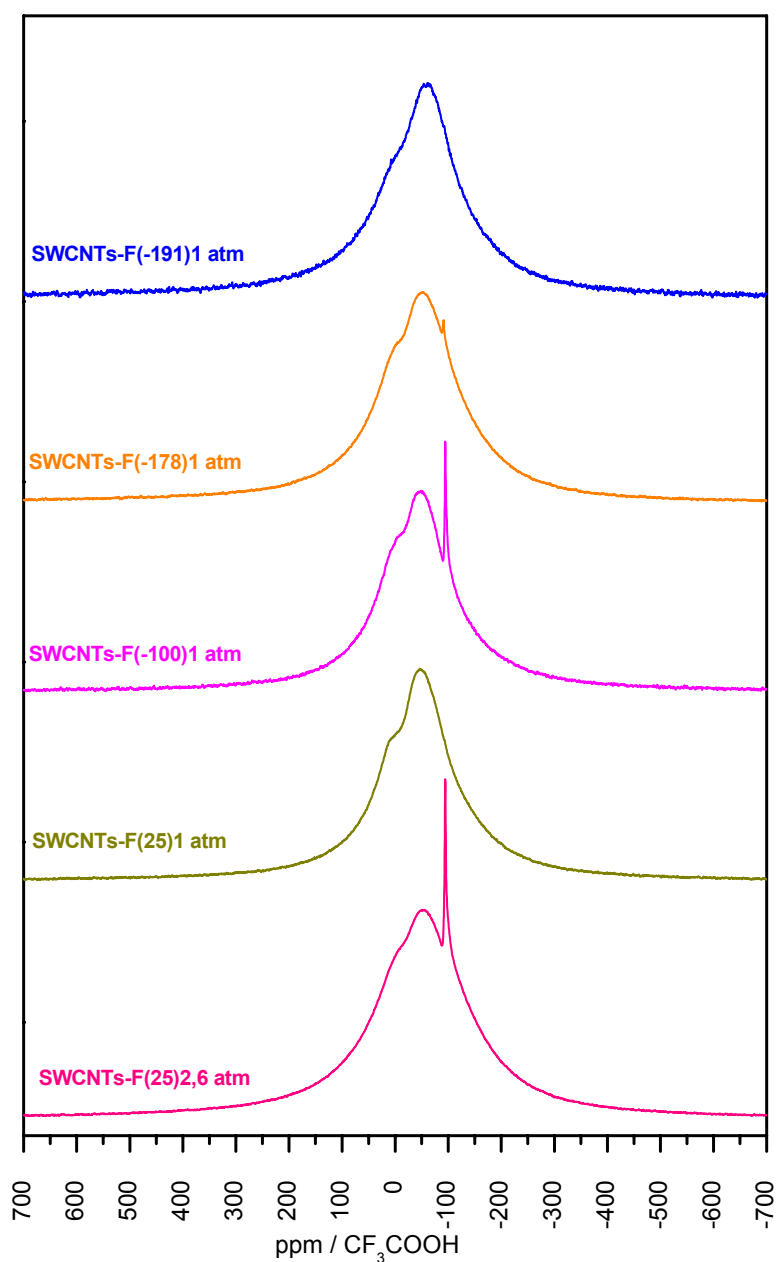


Figure 9 : Spectres RMN ^{19}F , réalisés à température ambiante, des nanotubes de carbone fluorés à basse température et nommés de la façon suivante :
SWCNTs-F(Température de réaction)Pression de fluor.

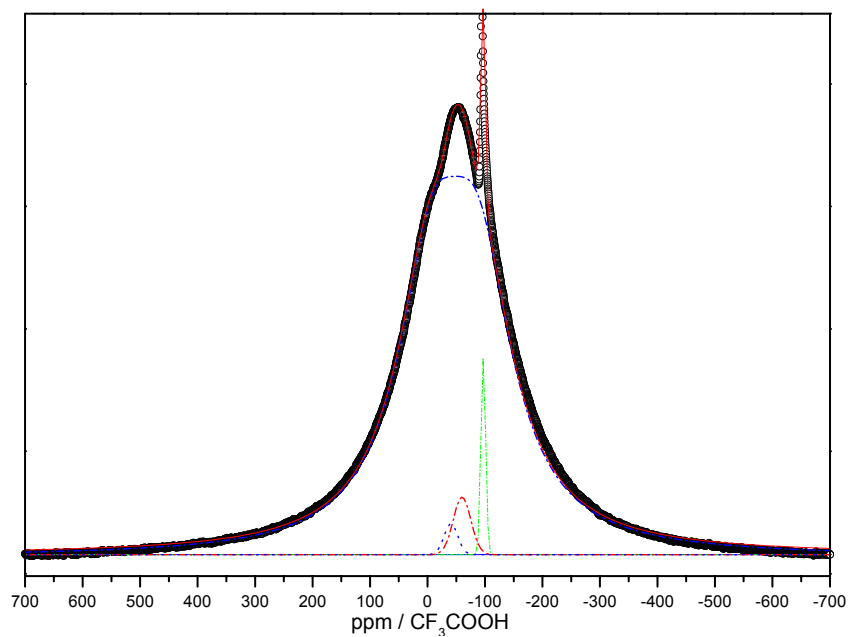


Figure 10.a : Déconvolution du spectre RMN ^{19}F des SWCNTs-F(25)2,6 atm.

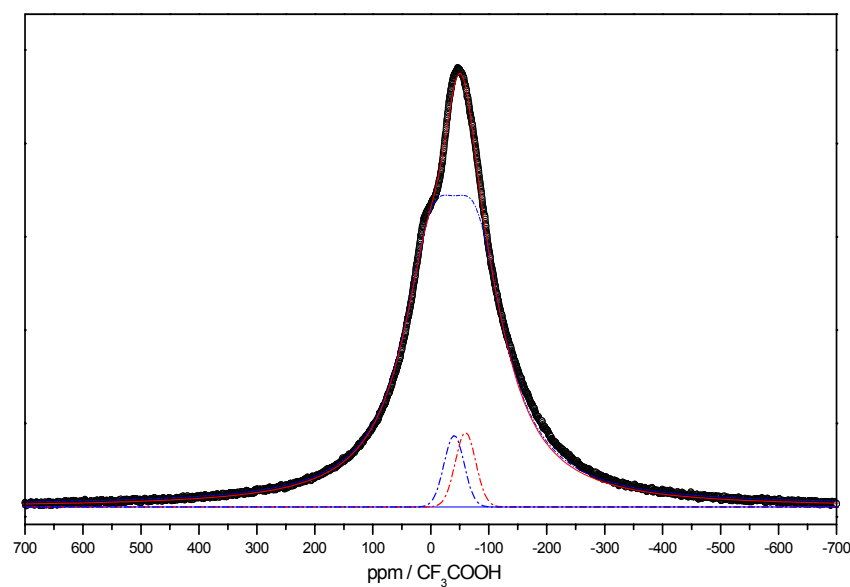


Figure 10.b : Déconvolution du spectre RMN ^{19}F des SWCNTs-F(25)1 atm.

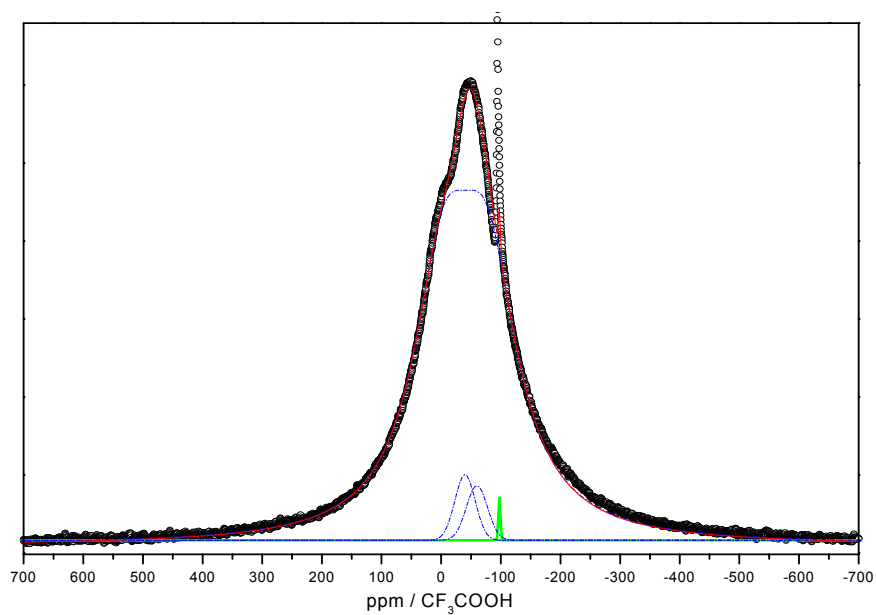


Figure 10.c : Déconvolution du spectre RMN ^{19}F des SWCNTs-F(-100)1 atm

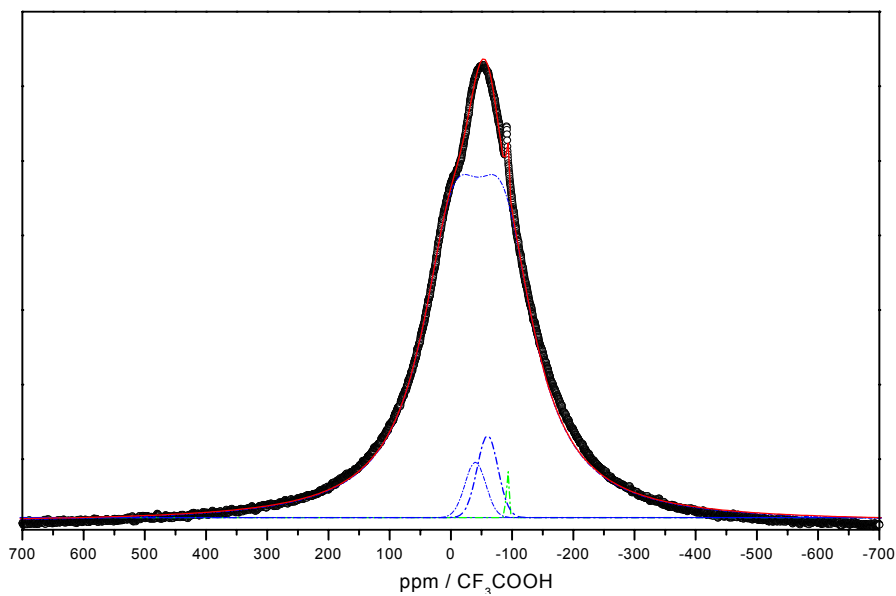


Figure 10.d : Déconvolution du spectre RMN ^{19}F des SWCNTs-F(-178)1 atm

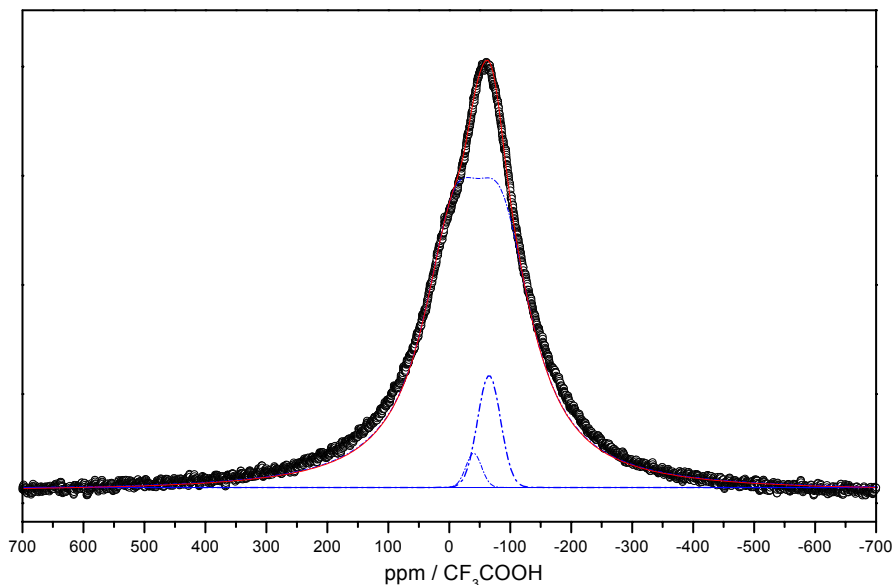


Figure 10.e : Déconvolution du spectre RMN ^{19}F des SWCNTs-F(-191)1 atm

4.3.3. Discussion

Les analyses thermogravimétriques et les mesures par spectroscopie infra-rouge et RMN concordent pour affirmer la présence irréfutable dans les matériaux fluorés à basse température, d'une liaison C-F faible, à l'ionicité très prononcée ainsi que l'absence de difluor moléculaire adsorbé.

La désomation des spectres RMN faisant apparaître une composante largement majoritaire nous informe d'un environnement chimique identique pour la plupart des espèces fluorées et par conséquent de l'accommodation du fluor dans un site privilégié. La présence du couplage dipolaire implique un agencement relativement bien ordonné du fluor.

Il ne s'avère cependant pas possible d'établir avec certitude à quel niveau le fluor est localisé, car les compositions nominales obtenues sont compatibles avec n'importe quelle hypothèse géométrique ou leurs combinaisons respectives.

Il serait tentant d'assigner l'origine des 3 différents signaux RMN à un stockage des espèces fluorées au niveau des 3 différents types de sites et de quantifier la quantité relative de fluor correspondante à chaque fois, mais nous ne pourrions pas dans le cadre de ce travail aller au-delà de la pure spéculation sur cet aspect.

La diffraction des rayons X ne nous a été d'aucun secours pour éventuellement établir une participation de l'espace intertubulaire au stockage, puisque la raie caractéristique de l'ordre compact présent dans un fagot était initialement absente.

Il convient également de noter que la troisième raie autour de -60 ppm pourrait également être attribuée à la quantité faible de carbone amorphe (jusqu'à 7 % en masse selon le fabricant) présente dans l'échantillon et également susceptible de subir une fluoration. Le carbone amorphe est en effet très réactif vis-à-vis du fluor gazeux dès les très basses températures.

Les analyses quantitatives, obtenues par désomation des spectres RMN ^{19}F , sont données dans le tableau ci-dessous, selon les attributions données. Les résultats obtenus semblent montrer que, sous pression, le stockage de fluor est favorisé dans le site majoritaire.

Tableau III : Analyses quantitatives des spectres RMN ^{19}F .

Conditions de synthèse des SWCNTs-F	25°C 2,6 atm	25°C 1 atm	-100°C 1 atm	-178°C 1 atm	-191°C 1 atm
Composition chimique obtenue	$\text{CF}_{0,33}$	$\text{CF}_{0,42}$	$\text{CF}_{0,30}$	$\text{CF}_{0,24}$	$\text{CF}_{0,18}$
% atomique de fluor dans le site majoritaire	95	93	94	94	93
% atomique de fluor dans les autres sites	3	7	6	6	7
% de Fluor sous forme SiF_4	2	négligeable	négligeable	négligeable	négligeable

4.4. Spectroscopie RAMAN

Nous avons vu dans les paragraphes précédents qu'une localisation précise du fluor dans le réseau carboné n'a pas été possible.

Afin de tenter de mieux cerner certains des aspects structuraux inhérents à la fixation du fluor à basse température par les nanotubes de carbone monoparois, nous avons procédé à quelques caractérisations complémentaires visant à observer l'effet de la présence de fluor chimisorbé sur le réseau carboné. La spectroscopie Raman s'est ainsi depuis longtemps avérée être un outil de choix pour l'étude des défauts structuraux dans les matériaux carbonés et doit permettre d'évaluer dans quelle mesure l'intégrité structurale de chaque tube est préservée après fluoration dans de telles conditions.

Les analyses Raman de nos échantillons ont été réalisées dans la région haute fréquence, entre 800 et 2000 cm^{-1} , où sont situés les 2 modes tangentiels (T). Les modes T sont des modes de vibration correspondant à des élongations carbone – carbone à la surface des nanotubes et associés à deux types de conductivité différentes dans les tubes : métallique et semi-conducteur [11]. La raie résultante obtenue est particulière, large et asymétrique, comprise entre 1500 et 1620 cm^{-1} , et est souvent appelée bande G. On observe aussi, dans la plupart des cas, une bande vers 1340 cm^{-1} appelée bande D. Cette bande est observée également pour le graphite, son intensité croît avec le désordre organisationnel du graphite [12]. Dans le cas des nanotubes, cette bande D est attribuée aux défauts structuraux de nanotubes de carbone [13], ou à des résidus de carbone amorphe ou nanocristallites de graphite contenus dans les lots de nanotubes [14].

4.4.1. Evolution du désordre après fluoration

Le spectre Raman des nanotubes bruts utilisés, dont la pureté est évaluée par le fournisseur à plus de 90%, est présenté en figure 11. Le taux de défauts est déjà important dans les nanotubes bruts.

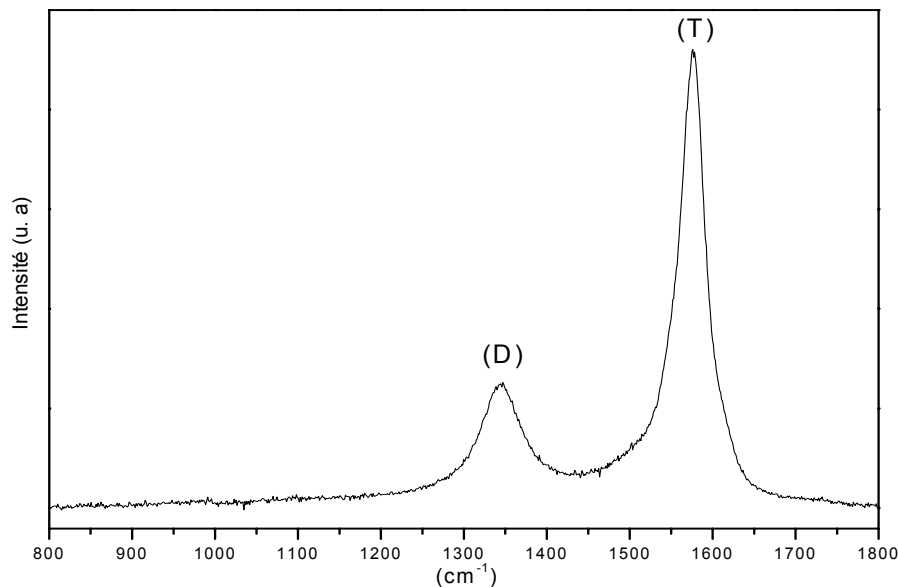


Figure 11 : Spectre Raman des nanotubes de carbone monoparois utilisés.

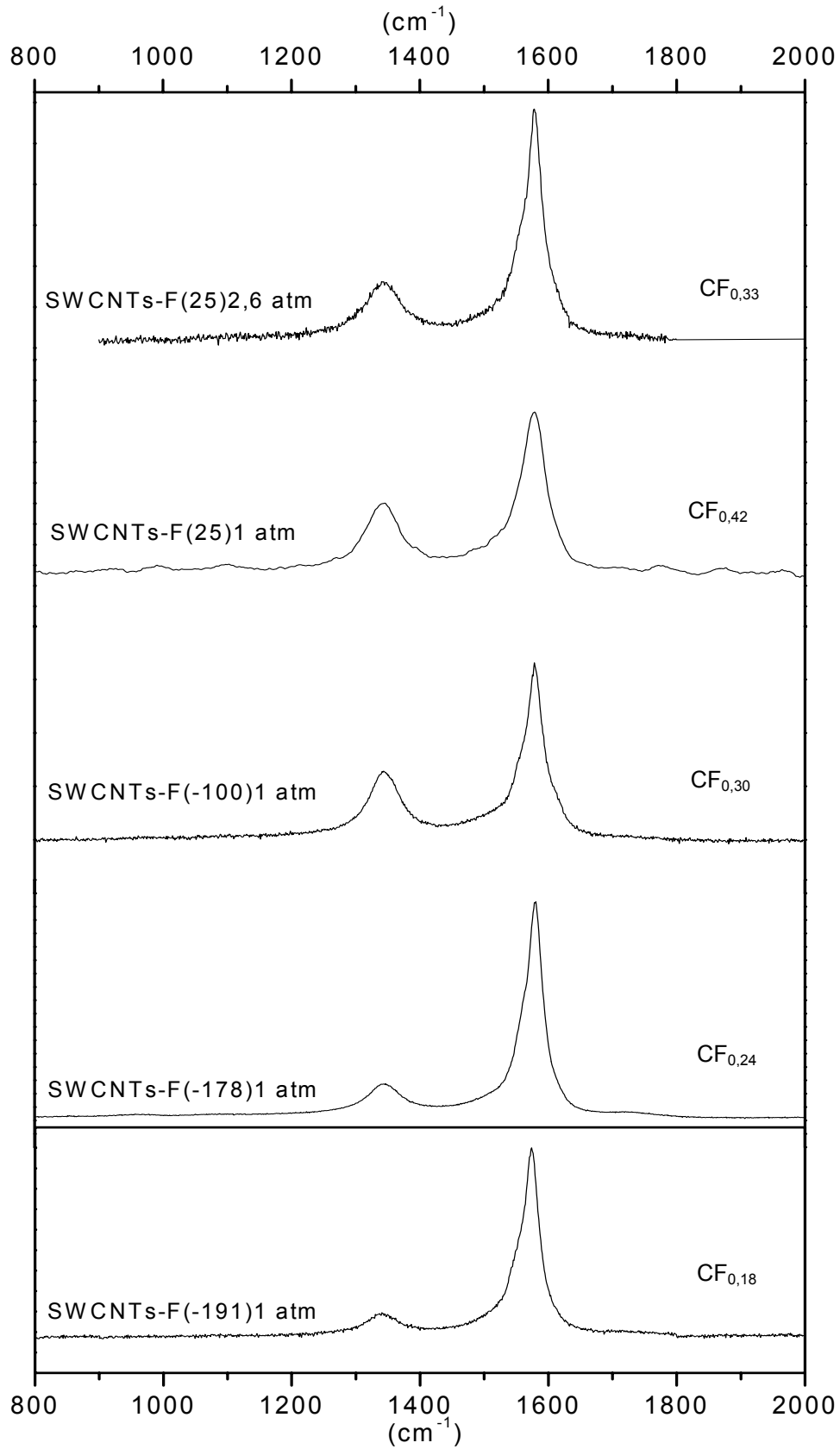


Figure 12 : Spectres Raman des différents nanotubes de carbone monoparois fluorés nommés de la façon suivante : SWCNTs-F(Température)Pression de fluor.

La figure 12 présente les différents spectres Raman des nanotubes fluorés sous différentes conditions. Par rapport à la bande (T), la bande (D) devient de plus en plus intense avec le taux de fluoration.

La spectroscopie Raman permet d'évaluer le taux de désordre dans les matériaux carbonés par le rapport des aires des bandes (D) et (T). Chaque spectre est analysé par un programme qui permet de décomposer les différentes raies et d'intégrer l'aire de chacune. Chaque raie a été assimilée à une lorentzienne, conformément à la littérature traitant des matériaux carbonés [15]. La valeur du taux de désordre du matériau appelée % D, est le résultat du rapport d'intensité de la bande (D) sur la somme des intensités des bandes (T) et (D).

$$\% D = I_{(D)} / I_{(T) + (D)}$$

Le taux de désordre des nanotubes de carbone bruts utilisés est de l'ordre de 18 %. L'évolution du taux de désordre en fonction du taux de fluoration ($x = F/C$) est présentée sur la figure 13. Pour un faible taux de fluoration ($x \leq 0,20$), aux erreurs de mesures près, le taux de désordre n'évolue pas. Au delà, le désordre augmente avec le taux de fluoration.

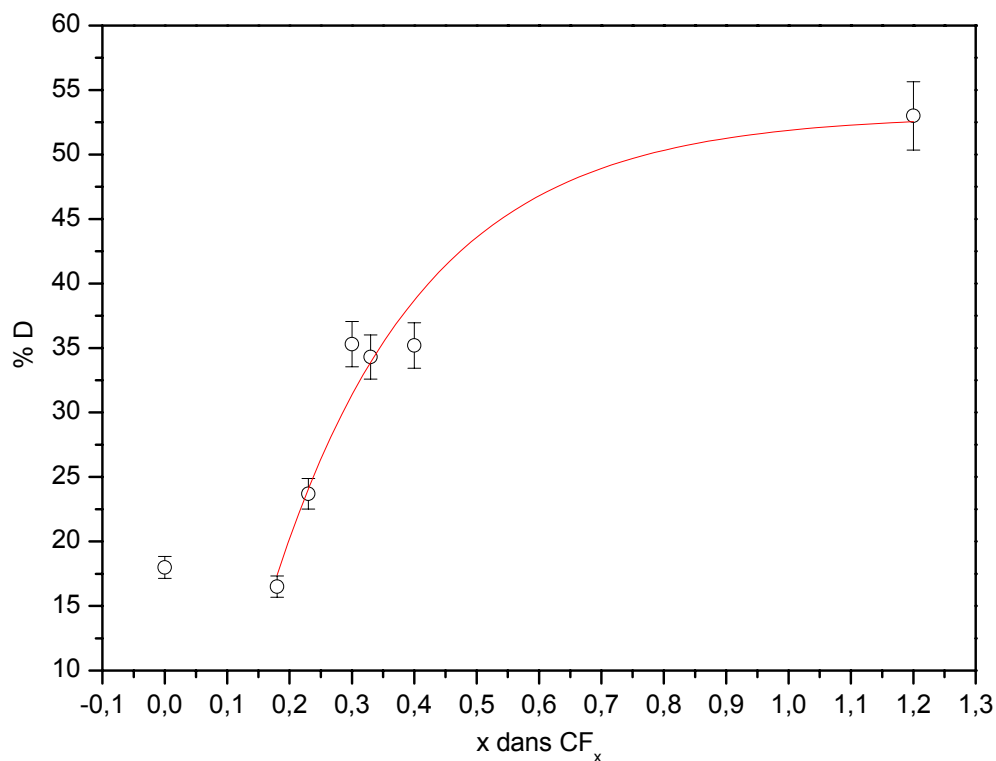


Figure 13 : Evolution du taux de désordre en fonction du taux de fluoration.

La fluoration des nanotubes à des températures $\leq 25^{\circ}\text{C}$ apporte donc une certaine modification de structure à travers la création de défauts tels que des carbones hybridés sp^3 n'appartenant pas à des nanotubes [11] ou des nanotubes défectueux [1, 12]. Cependant, la

structure reste peu modifiée par comparaison à celle ayant subi une fluoration à plus hautes températures ($50^{\circ}\text{C} \leq T \leq 600^{\circ}\text{C}$) [1-4].

4.4.2. Evolution du désordre après défluoration

Comme mentionné précédemment, les nanotubes de carbone fluorés peuvent être défluorés par simple chauffage sous atmosphère inerte ou sous vide dynamique. Les spectres Raman de produits défluorés montrent une légère réduction du désordre de quelques % mais en aucun cas un retour à l'état initial. La figure 14 montre un exemple de l'évolution du mode de désordre après défluoration.

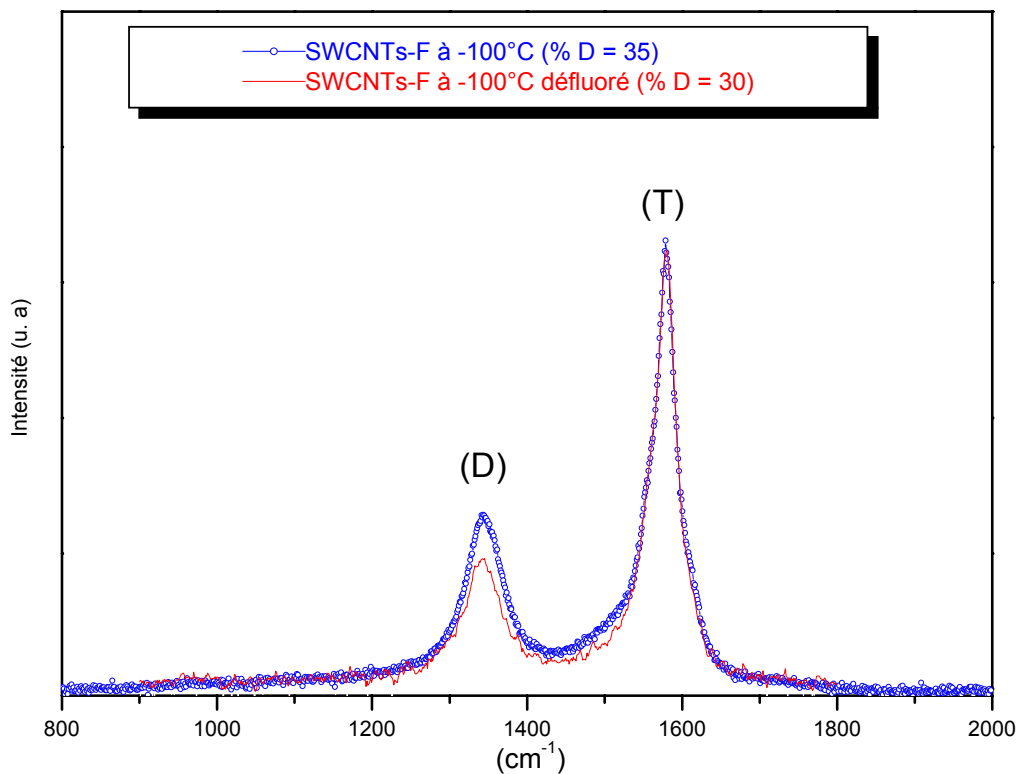


Figure 14 : Spectres Raman des nanotubes de carbone fluorés à -100°C , de composition $\text{CF}_{0,30}$, puis défluorés par chauffage sous atmosphère d'azote après ATG.

Les valeurs des taux de désordre (%D) après fluoration puis défluoration par traitement thermique sous azote jusqu'à 350°C (ATG) sont comparés dans le tableau IV. Leur évolution en fonction du taux de fluoration est illustrée figure 15. On pourra noter que, la défluoration des produits fluorés sous vide dynamique, ou par chauffage sous atmosphère inerte, conduit à la même évolution du désordre (mêmes valeurs de %D).

Tableau IV : Conditions opératoires, compositions et taux de désordre des nanotubes de carbone après fluoration puis après défluoration.

Température de synthèse (°C)	Pression de fluor (atm)	x dans CF _x obtenu par prise de masse	% D après fluoration	% D après défluoration
25	2,6	0,33	34	26
25	1	0,42	35	32
-100	1	0,30	35	30
-178	1	0,24	24	25
-191	1	0,18	17	18

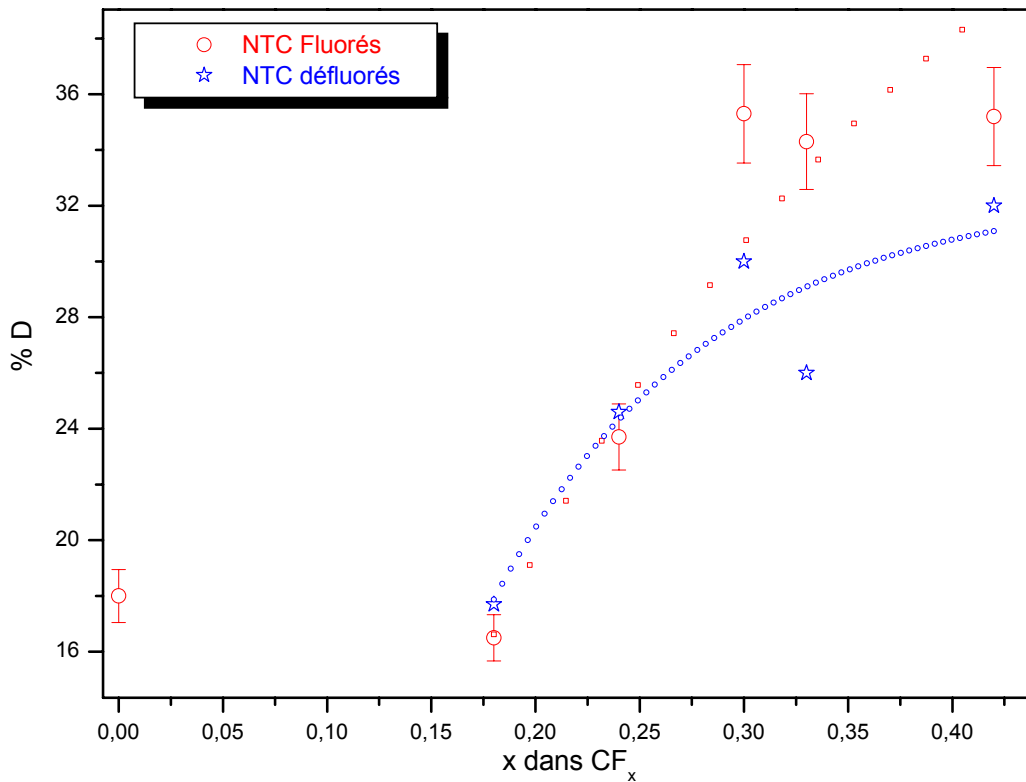


Figure 15 : Evolution du désordre après fluoration puis défluoration en fonction du taux de fluoration.

Les nanotubes de carbone fluorés à -191°C avec $x = 0,18$ ne montrent aucun désordre supplémentaire créé après fluoration et défluoration (en tenant compte de la marge d'erreur). A partir d'un taux de fluoration de 0,20, le désordre commence à augmenter et une partie du désordre créé est conservé même après défluoration.

5. Etude de la réversibilité de la fluoration à basse température

Comme il a été montré précédemment, les nanotubes de carbone fluorés peuvent être défluorés sous vide dynamique pendant quelques heures à l'ambiante ou par simple chauffage jusqu'à 325°C. nous avons donc, dans une ultime étape, tenté de savoir dans quelle mesure un processus de fluoration – défluoration pouvait être répété. L'intérêt d'une telle cyclabilité potentielle du processus réside dans les applications qu'elle pourrait susciter dans le domaine énergétiques. Cette partie du chapitre III sera donc consacrée à une étude préliminaire de la réversibilité du phénomène de fluoration – défluoration des fagots de nanotubes monoparois.

Après une première défluoration, des essais de refluoration ont été réalisés. Ceux-ci montrent que la deuxième fluoration dépend du taux de désordre créé après la première défluoration.

Par exemple, pour les nanotubes de carbone fluorés à -191°C avec un taux de fluoration faible ($x = 0,18$) le taux de désordre, après défluoration par ATG, reste inchangé. Les nanotubes défluorés correspondants ont été refluorés et le taux de fluoration obtenu (18%) est le même que celui obtenu pour la fluoration des nanotubes de carbone brut. Donc, pour une fluoration à très basse température correspondant à un taux F/C faible ($x \leq 0,20$), la fluoration semble réversible tout au moins sur 2 cycles de fluoration-défluoration.

Rappelons que, les produits dont le taux de fluoration F/C est supérieur à 0,20 présentent une augmentation du désordre par rapport aux tubes bruts, désordre légèrement réduit après défluoration. Une deuxième fluoration s'est avérée possible mais le taux de fluoration obtenu est plus faible que celui lié à la première fluoration. Le taux de fluoration diminue avec l'augmentation du désordre créé après chaque fluoration suivie d'une défluoration, comme en témoignent des essais successifs de fluoration-defluoration effectués sur les nanotubes de carbone fluorés à température ambiante sous une atmosphère de fluor.

Les figures 16a et 16b présentent les analyses thermogravimétriques d'une première fluoration à 25°C sous une atmosphère de fluor puis, après défluoration, d'une deuxième fluoration effectuée dans les mêmes conditions de synthèse. La première fluoration nous a permis d'obtenir la composition $CF_{0,42}$ alors que la deuxième a conduit à la composition $CF_{0,36}$. Les compositions chimiques ont été obtenues par prise de masse et confirmées par ATG sous atmosphère inerte. Les courbes ATG sont semblables (même température de départ

du fluor, même évolution de la masse en fonction de la température) ce qui va dans le sens d'une même liaison C-F.

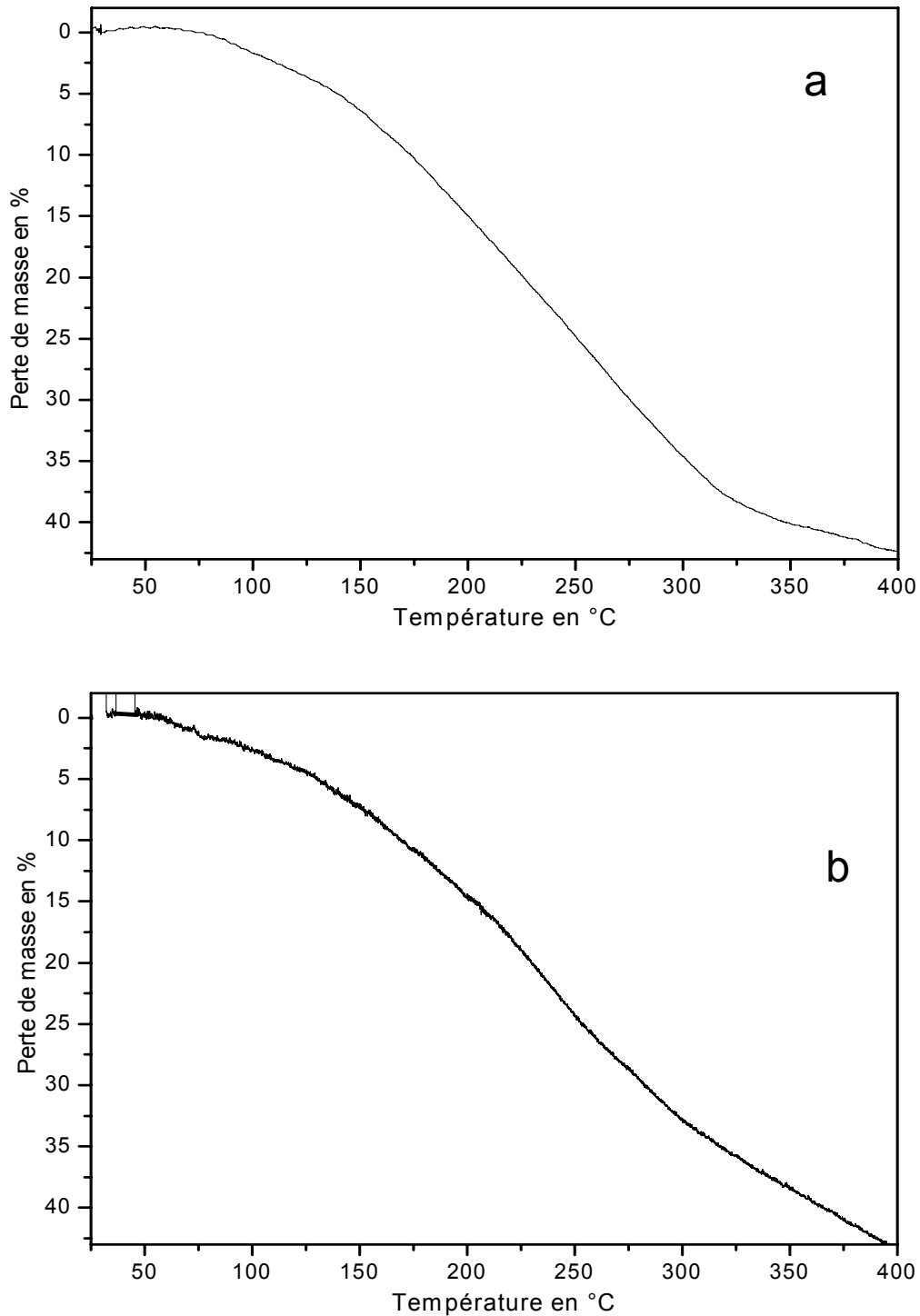


Figure 16 : Courbes ATG, sous atmosphère inerte, des nanotubes fluorés à 25°C.
 a : Première fluorination.
 b : Deuxième fluorination, après défluoration par ATG jusqu'à 350°C.

Les spectres de résonance magnétique nucléaire du fluor (RMN ^{19}F), réalisés à température ambiante sur ces derniers échantillons, sont schématisés ci-dessous (figure 17).

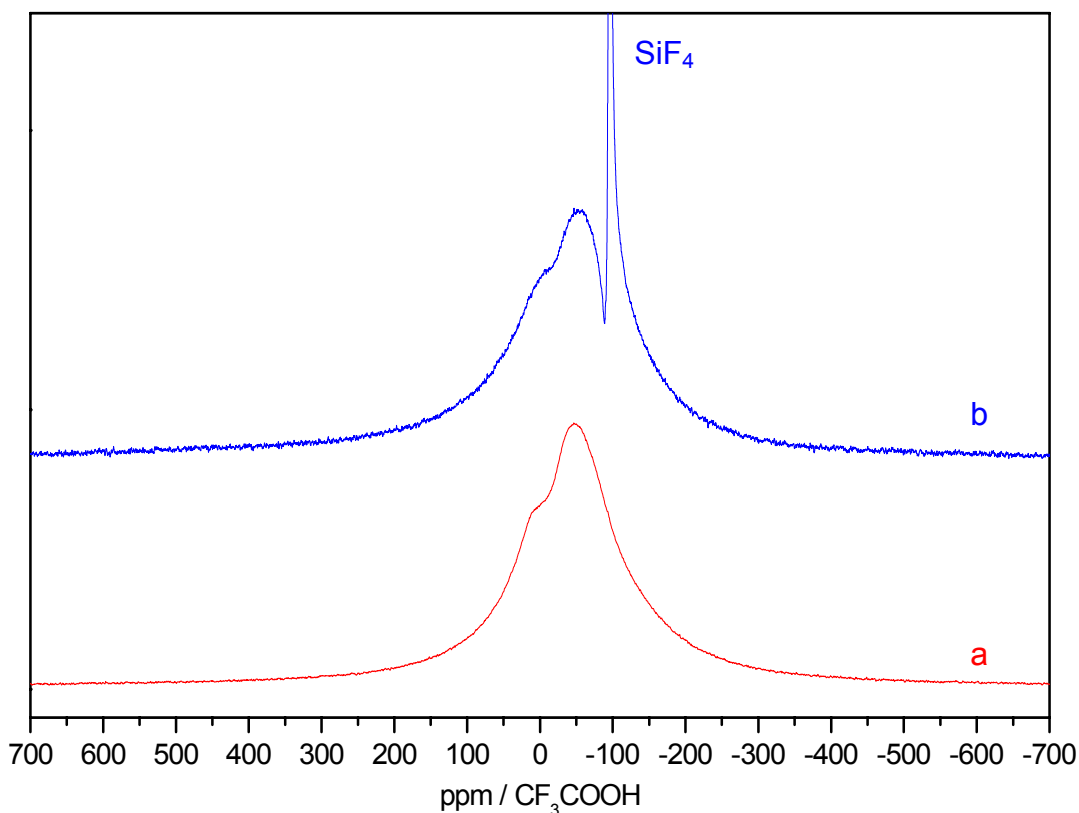


Figure 17 : Spectres RMN ^{19}F à température ambiante des nanotubes fluorés à 25°C.

a : Première fluoration.

b : Deuxième fluoration, après défluoration par ATG jusqu'à 350°C.

Les spectres obtenus présentent dans les 2 cas, une raie principale symétrique centrée autour de -50 ppm/ CF_3COOH . Ces analyses confirment donc la refluoration des nanotubes et indiquent l'obtention à nouveau du même type d'interaction entre les atomes de carbone et ceux de fluor.

Dans le cas d'une fluoration impliquant un taux de fluor important ($x > 0,20$), les processus sont alors faiblement réversibles. Plusieurs cycles de fluoration –défluoration entraînent l'abaissement progressive du rendement par la création cycle après cycle de désordre supplémentaire.

6. Conclusion

Les nanotubes de carbone monoparois en forme de fagots ont été fluorés à basse température ($-191^{\circ}\text{C} \leq T \leq 25^{\circ}\text{C}$) sous 1 atmosphère et sous pression (2,6 atm) avec des taux de fluoration F/C surprenants, variant de 0,18 à 0,42 malgré les faibles températures de synthèse utilisées. Etant donné les taux de fluoration atteints, l'hypothèse d'une condensation du fluor dans le canal tubulaire est plausible, bien que non prouvée.

Le fluor est lié très faiblement aux nanotubes de carbone. Il peut être libéré sous vide dynamique ou par simple chauffage à partir de 50°C .

Cette fluoration est plus ou moins réversible et dépend principalement de la température de fluoration utilisée. Plus la température sera élevée, plus le taux de défauts créés irréversiblement sera important et plus l'efficacité de la réversibilité sera réduite. Pour envisager le stockage réversible du fluor, la fluoration à -191°C paraît donc être la solution optimale, bien qu'elle ne corresponde pas au contenu optimal en fluor.

La faible évolution du désordre observé par Raman après fluoration et la réversibilité de l'addition de fluor corroborent la conservation de la structure tubulaire, après fluoration.

7. Bibliographie

- [1] S. Kawasaki, K. Komatsu, F. Okino, H. Touhara, H. Kataura, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **6** 1769 (2004)
- [2] Y. S. Lee, T. H. Cho, B. K. Lee, J. S. Rho, K. H. An, Y. H. Lee, *J. Fluorine Chem.* **120** 99 (2003)
- [3] E. T. Mickelson, C. B. Huffman, A. G. Rinzler, R. E. Smalley, R. H. Hauge, J. L. Margrave, *Chem. Phys. Lett.* **296** 188 (1998)
- [4] Y. Hattori, Y. Watanabe, S. Kawasaki, F. Okino, B. K. Pradhan, T. Kyotani, A. Tomita, H. Touhara, *Carbon* **37** 1033 (1999)
- [5] K. H. An, J. G. Heo, K. G. Jeon, D. J. Bae, C. Jo, C. W. Yang, C. Y. Park, Y. H. Lee, *Appl. Phys. Lett.* **80** 4235 (2002)
- [6] H. Touhara, F. Okino, *Carbon* **38** 241 (2000)
- [7] A. M. Panich, *Synth. Met.* **100** 169 (1999)
- [8] T. R. Krawietz, J. F. Haw, *Chem. Commun* **19** 2151 (1998)
- [9] A. Hamwi, M. Daoud, D. Djurado, J.C. Cousseins, Z. Fawal, J. Dupuis, *Synth. Met.* **44** 75 (1991)
- [10] M. Dubois, K. Guérin, J.P. Pinheiro, Z. Fawal, F. Masin, A. Hamwi, *Carbon* **42** 1931 (2004)
- [11] P.E. Pehrsson, W. Zhao, J.W. Baldwin, C. Song, J. Liu, S. Kooi, B. Zheng, *J. Phys. Chem. B* **107** 5690 (2003)
- [12] K. Nakamura, M. Fujitsuka, M. Kitajima, *Phys. Rev. B* **41** 12260 (1990)
- [13] M. S. Dresselhaus, P. C. Eklund, *Adv. Phys.* **49** 705 (2001)
- [14] S. A. Solin, R. J. Nemanich, *J. Phys. Rev. B* **20** 392 (1979)
- [15] J. Lachter, R. Bragg, *Phys. Rev. B* **33** 8903 (1986)
- [16] A. Hamwi, M. Daoud, J. C. Cousseins, *Synth. Met.* **26** (1) 89 (1988)
- [17] K. Amine, T. Nakajima, *Carbon* **32** 1067 (1994)

CHAPITRE 4 : INTERCALATION DE L'HEXAFLUORURE DE TUNGSTENE DANS LES MWCNTS – APPLICATION A LA SYNTHESE DE MATERIAUX NANOSTRUCTURES

1. INTERCALATION DE WF_6 DANS LES MWCNTS	122
1.1. GENERALITES	122
1.2. OBJECTIFS.....	123
1.3. ASPECTS EXPERIMENTAUX	123
1.3.1. NANOTUBES DE CARBONE UTILISES	124
1.3.2. MODE OPERATOIRE	126
1.4. ANALYSE STRUCTURALE.....	127
1.4.1. ASPECT EXPERIMENTAL	127
1.4.2. DECONVOLUTION DES SIGNAUX.....	127
1.4.3. MODELE STRUCTURAL	129
1.4.4. SIMULATION DES PROFILS DE DIFFUSION	130
1.5. DISCUSSION	134
2. APPLICATION A LA SYNTHESE DE NANOPARTICULES D'OXYFLUORURE DE TUNGSTENE.....	135
2.1. INTRODUCTION	135
2.2. ASPECTS EXPERIMENTAUX.....	135
2.3. CARACTERISATION	136
2.4. DISCUSSION.....	139
2.5. CONCLUSION.....	140
3. BIBLIOGRAPHIE	141

1. Intercalation de WF_6 dans les MWCNTs

1.1. Généralités

D'une manière générale, la chimie des nanotubes de carbone n'est pas sans rappeler celle du graphite. L'analogie entre les propriétés chimiques des nanotubes de carbone et celles de la variété allotropique la plus connue du carbone peut être étendue jusqu'à l'intercalation et la dimensionnalité particulière du réseau hôte dans ce cas permet d'envisager différents sites d'accommodation pour des espèces étrangères.

Ainsi, on recense nombre d'exemples d'un remplissage réversible du canal central de nanotubes mono ou multiparois par des métaux, oxydes ou sels. La chimie d'intercalation la plus étudiée jusqu'ici, en matière de nanotubes de carbone, est sans nul doute celle concernant les fagots de nanotubes monoparois. L'empilement compact de cylindres correspondant engendre en effet un espace de Van der Waals intertubulaire, susceptible d'accueillir certaines espèces, sous certaines conditions. L'intercalation dans un tel site de molécules de Br_2 , I_2 , H_2SO_4 , HNO_3 ou d'alcalins (K, Rb, Cs, Li) est assez bien documentée [1-9].

D'un point de vue structural, un tel phénomène s'accompagne d'un accroissement de la distance intertubes, peu coûteux en énergie compte tenu de la faiblesse des liaisons entre les entités constitutives de chaque fagot. Sur le plan des propriétés électroniques, un transfert de charge se produit du réseau hôte vers l'intercalat dans le cas de l'intercalation d'une espèce électrophile ou dans le sens inverse dans le cas d'une espèce donneuse d'électron. Ce phénomène peut être mis en évidence par le déplacement des raies caractérisant les modes de vibration radial et tangentiel des tubes en spectroscopie Raman [7, 9] ou par une variation brutale de la conductivité des échantillons en cours de dopage [3, 4]. Certains auteurs ont vu dans le procédé une alternative chimique au contrôle des propriétés électroniques des nanotubes.

Une situation plus conventionnelle, toujours selon une analogie avec la réactivité du graphite, consiste en l'accommodation d'espèces entre les parois d'un nanotube multiparois. Cet aspect de la chimie des nanotubes de carbone reste sans doute le moins avancé, car de loin le moins étudié. Ainsi, seuls quelques essais d'intercalation d'espèces alcalines [10-18], dont la plupart voués à une tentative de valorisation des MWCNT dans le domaine des batteries au lithium [13-17] peuvent être recensés à ce jour. De rares études [11, 12, 18] mentionnent l'intercalation apparemment possible d'acides de Lewis dans l'espace interfeuillet d'un

nanotube de carbone multiparois. Giraudet et al. [18], au LMI, ont récemment montré l'occurrence d'un transfert de charge du carbone vers l'intercalat, lors de l'accommodation de fluorures inorganiques dans ce même espace. Le processus résulte, comme dans le cas du graphite, de la création d'espèces anioniques entre les plans. D'un point de vue structural, peu d'informations ont été délivrées sur la nature des phases formées, mais une analogie entre les diffractogrammes des phases intercalées et ceux des composés d'intercalation homologues du graphite semble indiquer un comportement proche. Nous y reviendrons plus en détails au cours de l'étude qui suivra. Sur le plan morphologique, en revanche, plusieurs observations directes [11-13] par microscopie électronique en transmission de nanotubes multiparois intercalés indiquent une succession de zones expansées et de zones non modifiées tout au long de l'axe longitudinal de chaque tube, à l'instar d'un collier de perles. Le phénomène d'intercalation s'avère donc partiel et très inhomogène.

1.2. Objectifs

Devant le peu d'études recensé à ce jour dans le domaine de la chimie d'intercalation des nanotubes de carbone multiparois, en particulier à partir d'espèces oxydantes, nous avons cherché à apporter une contribution supplémentaire sur cet aspect. L'effort a en particulier porté sur une investigation structurale à l'échelle nanométrique, domaine encore quasiment vierge. Nous tenterons ainsi de voir plus clair dans l'arrangement atomique adopté au sein d'un nanotube multiparois intercalé et dans l'influence exercée tant par la dimensionnalité du réseau hôte que par sa faible longueur de cohérence interne. En dernier lieu, nous aborderons la possibilité de valoriser les composés obtenus.

1.3. Aspects expérimentaux

L'étude porte sur l'intercalation de l'hexafluorure de tungstène dans les nanotubes de carbone multiparois catalytiques. Ces derniers ont été choisis en raison de leur bonne aptitude à subir une réaction d'intercalation, selon Giraudet et al. [18]. WF_6 a été envisagé en raison de sa facilité d'intercalation dans le graphite en tant qu'accepteur d'électron. Son caractère réactif prononcé devrait permettre, dans un second temps, de pouvoir le transformer in-situ. L'ensemble constitue donc un composé test que l'on pourra qualifier de prototype de phase intercalée de basse dimensionnalité et de faible longueur de cohérence.

1.3.1. Nanotubes de carbone utilisés

Les nanotubes de carbone multiparois utilisés ont été obtenus par dismutation à $510^\circ C$ du monoxyde de carbone sur des particules catalytiques de cobalt déposées sur alumine. L'ensemble des opérations de synthèse est décrit par Pinheiro et al. [19].

Ces nanotubes ont été purifiés afin d'enlever les impuretés catalytiques et les éventuelles traces de carbone amorphe comme décrit en détail dans le chapitre 2.

L'observation par microscopie électronique en transmission des nanotubes avant et après purifications montre la disparition totale de l'alumine et d'une grande partie du cobalt (figure 1). Quelques particules, situées à l'intérieur des canaux et difficilement accessibles à l'attaque acide, subsistent néanmoins. Les clichés en haute résolution permettent d'estimer le nombre moyen de parois à 15 (figure 2).

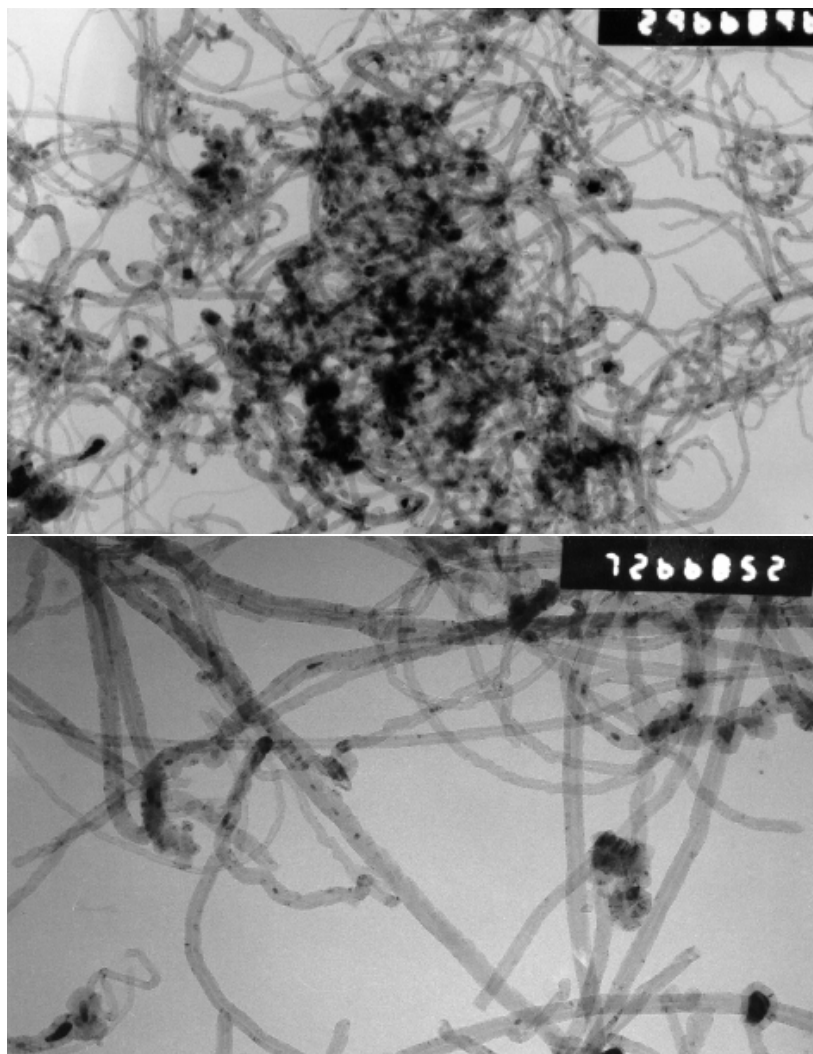


Figure 1: Clichés de microscopie électronique par transmission des nanotubes avant (en haut) et après purification (en bas).

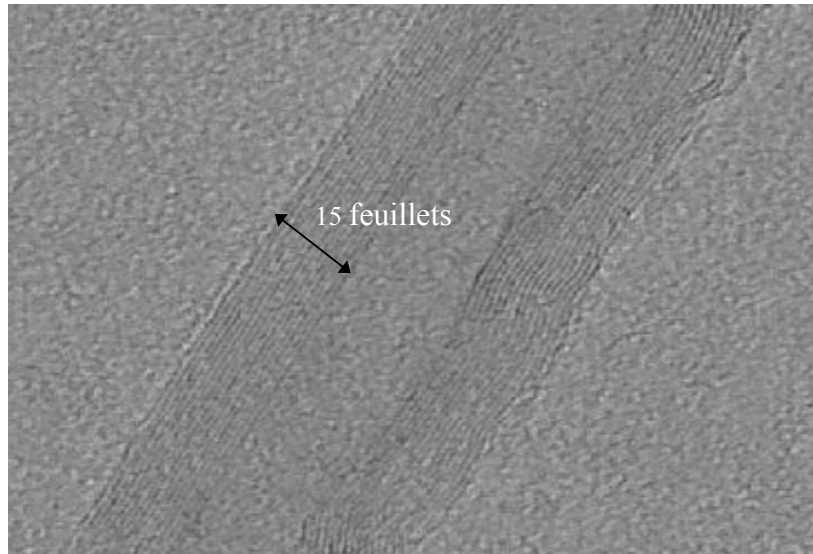


Figure 2: Cliché de microscopie électronique par transmission des nanotubes, en haute résolution.

La diffraction des rayons X, bien que confirmant l'efficacité de l'opération de purification (figure 3), témoigne également de la présence de quelques particules catalytiques métalliques.

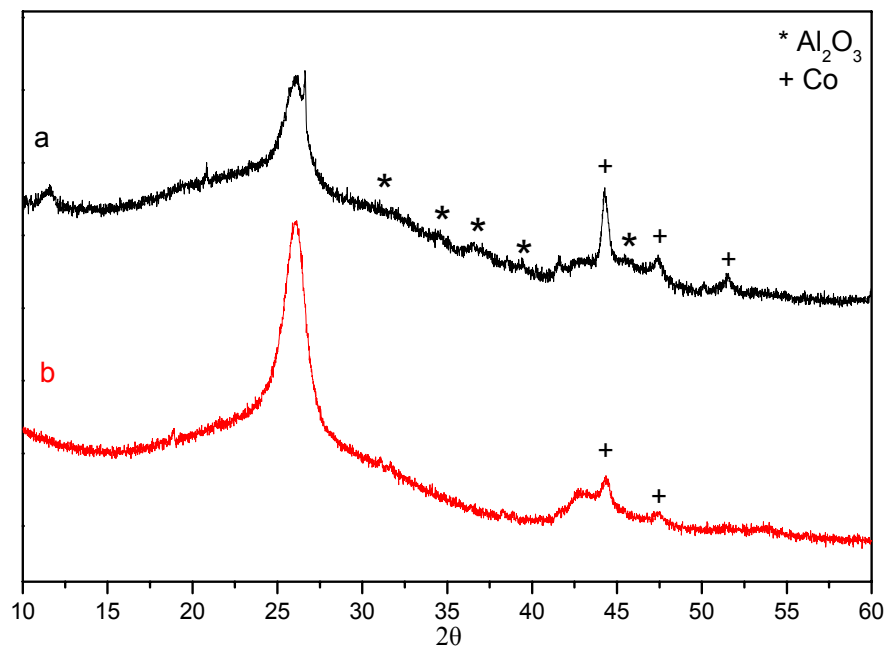


Figure 3 : Diffractogrammes des MWCNTs avant (a) et après purification (b).

La distance moyenne entre deux parois, déterminée à partir de la raie (002), est $d_0 = 0,342$ nm. Le nombre moyen de parois N estimé comme dans le chapitre 2 à l'aide de la relation de Scherrer est de 15, en accord avec l'observation directe par microscopie.

Le choix de MWCNTs d'une épaisseur appréciable a été effectué afin d'optimiser la qualité des signaux de diffraction recueillis.

1.3.2. Mode opératoire

La technique de synthèse utilisée pour la préparation du composé d'intercalation est représentée ci-dessous (figure 4). Le dispositif comprend un four régulé, permettant de chauffer jusqu'à $900^\circ C$, et un réacteur vertical qui peut être refroidi par de la glace salée et peut être également isolé par l'intermédiaire de deux vannes.

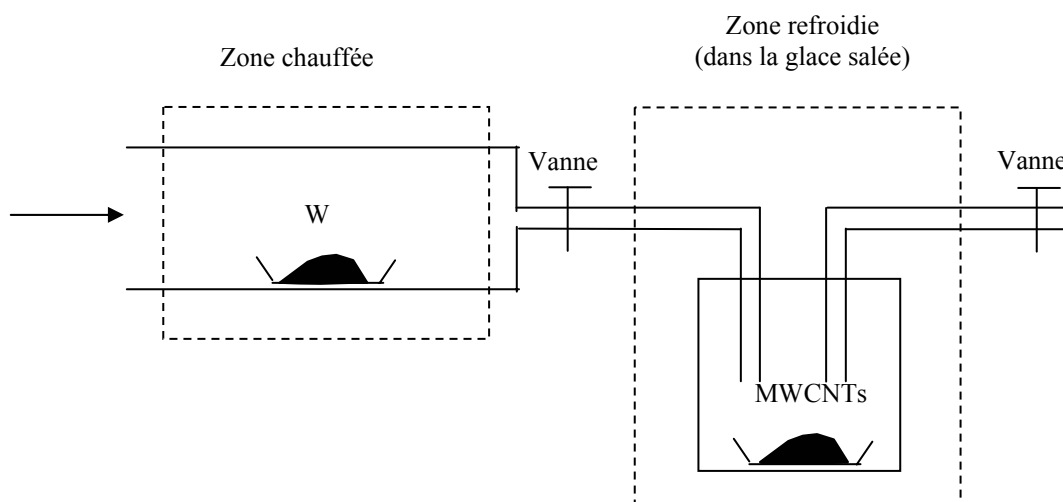


Figure 4 : Technique de synthèse.

Le tungstène (300 mg) est placé dans le four, sous une atmosphère de fluor, à la température de formation de l'hexafluorure de tungstène ($300^\circ C$) et les MWCNTs (20 mg) sont placés dans le réacteur refroidi à environ $-20^\circ C$. Le fluorure gazeux (WF_6) ainsi formé est amené par le courant de fluor dans la zone refroidie puis se condense sur la paroi interne du réacteur. Ce dernier est ensuite isolé par l'intermédiaire des vannes puis placé à température ambiante. La réaction dure ensuite 4 heures. Le composé obtenu, possédant une très grande réactivité vis-à-vis de l'air, est ensuite récupéré, stocké et manipulé en boîte à gants.

La formule chimique du composé obtenu, déterminée par prise de masse, est $C_{36}WF_6$.

1.4. Analyse structurale

1.4.1. Aspect expérimental

Le composé formé a été caractérisé par diffraction des rayons X. L'échantillon, étant très réactif vis-à-vis de l'air, a été conditionné en capillaire. La technique présente également l'avantage de ne nécessiter un recours qu'à une très faible quantité de produit. Le diffractogramme a été enregistré à partir d'une configuration en transmission avec un temps de pose de 15 heures. La figure 5 illustre le diffractogramme des nanotubes de carbone multiparois intercalés par WF_6 .

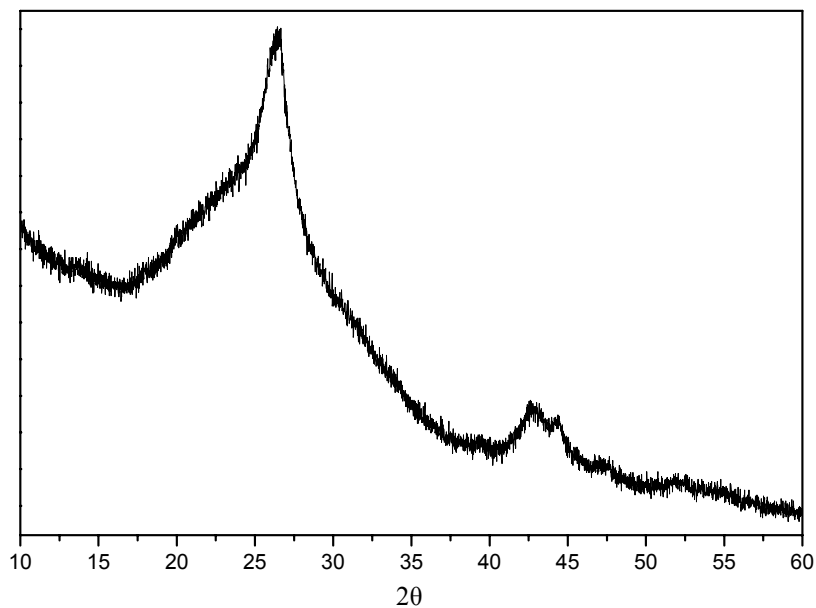


Figure 5: Diffractogramme des MWCNTs intercalés par WF_6 ($C_{36}WF_6$).

On constate dès le premier abord la persistance du signal des MWCNTs. Seule une partie de la longueur des tubes est concernée par le phénomène d'intercalation conformément aux observations directes par MET antérieurement relevées dans la littérature [11-13].

1.4.2. Déconvolution des signaux

Devant la forme peu conventionnelle du diffractogramme, il convient de prendre certaines précautions quant à son exploitation. Nous procéderons dans un premier temps à l'extraction du signal issu de la phase intercalée. Pour ce faire, un « matching » complet du diagramme de diffraction des MWCNTs bruts est d'abord réalisé (figure 6a). Afin d'ajuster les facteurs d'échelles entre les diffractogrammes des tubes bruts et intercalés, il convient d'utiliser l'intensité de la raie asymétrique à $\approx 42^\circ$ comme référence. Cette zone aux grands angles

n'apparaît en effet pas modifiée après intercalation et les paramètres de la fonction de forme de profil établis pour cette raie à partir du diagramme des tubes bruts conviennent parfaitement au diagramme des tubes intercalés. Une fois les facteurs d'échelle normalisés (figure 6b), une soustraction directe peut être réalisée. Le signal épuré issu de la phase intercalée est présenté (figure 6c), après correction du facteur de Lorentz-polarisation.

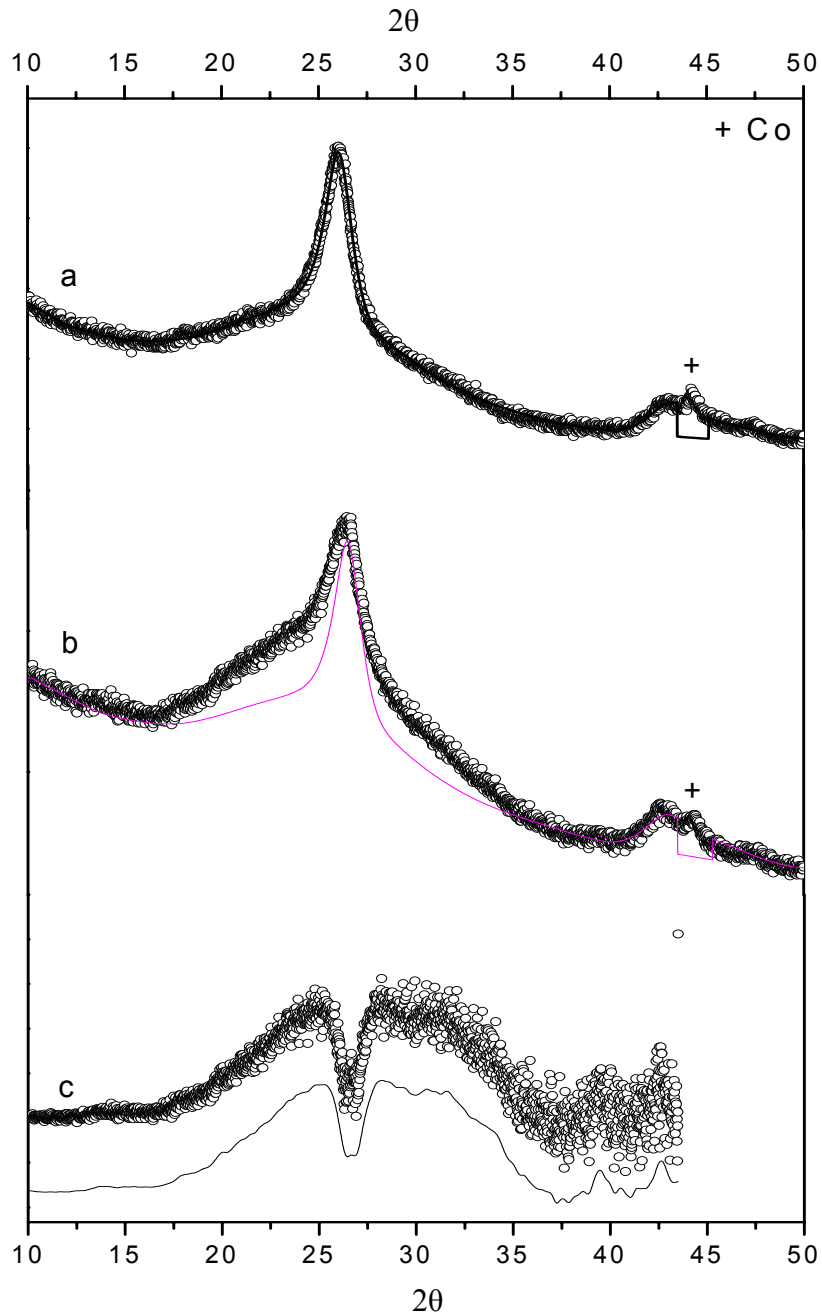


Figure 6 : a : « Matching » du diagramme de diffraction des MWCNTs bruts purifiés.

b : Diagrammes de diffraction des MWCNTs- WF_6 intercalés ($C_{36}WF_6$) et des MWCNTs bruts purifiés à échelles normalisées.

c : Soustraction des diagrammes en b.

1.4.3. Modèle structural

La procédure habituelle d'indexation n'étant pas envisageable, il conviendra de raisonner par analogie avec les diffractogrammes des composés d'intercalation du graphite (CIG) et sur la base d'un modèle structural préétabli. Ainsi nous assignerons un caractère pseudo-lamellaire à la phase formée et interpréterons l'origine des larges épaulements associés au signal résiduel des MWCNTs, en termes d'émergence d'un certain ordre à longue distance sur une faible longueur de cohérence, perpendiculairement à l'axe longitudinal des tubes.

L'organisation atomique sera donc calquée sur celle présente dans les CIG à base de fluorures [20-24]. L'orientation des espèces fluorées intercalées doit alors être compatible avec la réalisation de l'arrangement le plus compact possible et avec une optimisation des interactions carbone-fluor, qui impose un contact direct entre les atomes de fluor et les couches carbonées.

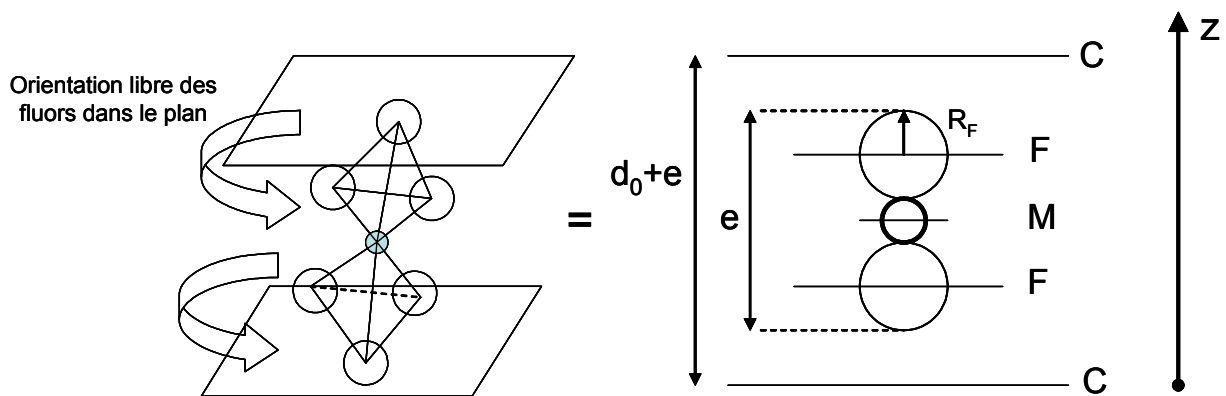


Figure 7 : Modèle d'organisation atomique.

La distance entre 2 feuillets intercalés vaut alors $d_0 + e$, où d_0 est la distance interplanaire en l'absence d'intercalant et e représente l'épaisseur de l'espèce sise dans l'espace interfoliaire. Celle-ci sera prise égale à 0,49 nm par référence aux périodes d'identité selon l'axe \vec{c} relevées dans la littérature pour les CIG à base de WF_6 [21]. Dans le cas de l'atome de tungstène hexacoordiné, on aura $e = 2 \frac{L}{\sqrt{3}} + 2R_F$, où $L = 0,1832$ nm est la longueur de la liaison W-F [25] et R_F représente un rayon ad-hoc pour l'atome de fluor permettant de satisfaire à la relation précédente ($R_F = 0,139$ nm) et d'accommoder la taille de l'atome de fluor vis-à-vis de possibles distorsions par rapport à un octaèdre régulier (formation d'espèces

anioniques heptacoordinées, par exemple). Nous introduirons ensuite la notion de stade, commune aux CIG, à partir d'un modèle structural à 1D.

1.4.4. Simulation des profils de diffusion

Compte tenu de l'étalement des signaux, une procédure classique de calcul d'intensités relatives à partir du modèle structural précédent est inadéquate. Afin d'assurer une déconvolution fiable du signal extrait, il apparaît indispensable d'y ajouter une fonction de forme de profil imposée et physiquement justifiée.

Nous considérerons donc dans la suite un modèle de stade sur une profondeur variable, en admettant que toute l'épaisseur graphitique n'est pas nécessairement accessible à l'intercalat. Nous admettrons comme hypothèse de départ que la réactivité des tubes est homogène et que le stade formé est unique sur tout l'échantillon. Seule la profondeur de l'intercalation est susceptible de varier. Le but est d'établir si un réel ordre local apparaît ou si l'intercalation s'effectue au contraire de manière tout à fait aléatoire. Nous établirons donc les profils de diffusion correspondant à un phénomène ordonné, afin de permettre une première confrontation au profil expérimental.

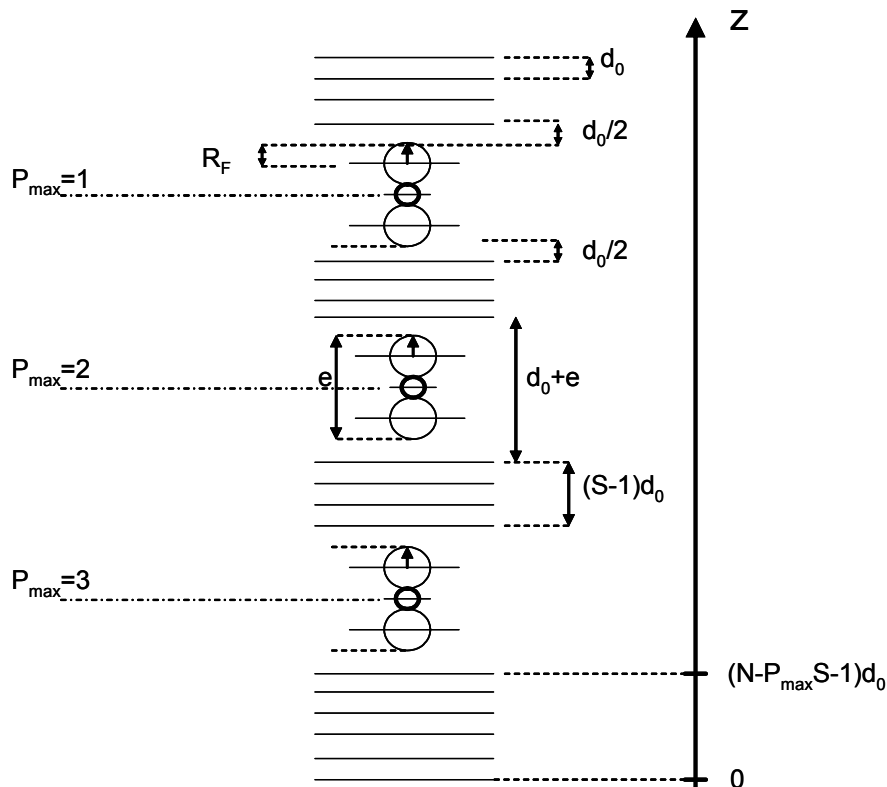


Figure 8 : Exemple d'un modèle de stade sur une profondeur donnée (S désigne le stade, N le nombre moyen de parois d'un tube, P_{max} le nombre total de couches d'intercalat = « la profondeur de l'intercalation »).

Le problème se limite au cas simple de la diffusion par une file d'atomes, les centres diffusants étant répartis sur un axe \vec{oz} orthogonal à l'axe du tube. Le profil de diffusion s'obtient par un calcul similaire à celui du facteur de structure d'une super-maille regroupant l'ensemble des zones intercalées et non intercalées.

Les positions des atomes métalliques d'une couche P ($1 \leq P \leq P_{\max}$), sont définies par

$$\begin{aligned} z &= (N - P_{\max}S - 1)d_o + (P_{\max} - P)[(d_o + e) + (S - 1)d_o] + \left(\frac{d_o + e}{2}\right) \\ &= (N - P_{\max}S - 1)d_o + (P_{\max} - P)(Sd_o + e) + \left(\frac{d_o + e}{2}\right), \end{aligned}$$

celles des atomes de fluor appartenant aux plans inférieurs par

$$\begin{aligned} z &= (N - P_{\max}S - 1)d_o + (P_{\max} - P)[(d_o + e) + (S - 1)d_o] + \left(\frac{d_o}{2} + R_F\right) \\ &= (N - P_{\max}S - 1)d_o + (P_{\max} - P)(Sd_o + e) + \left(\frac{d_o}{2} + R_F\right) \end{aligned}$$

et celles des fluors appartenant aux plans jumeaux supérieurs par

$$\begin{aligned} z &= (N - P_{\max}S - 1)d_o + (P_{\max} - P)[(d_o + e) + (S - 1)d_o] + \left(\frac{d_o}{2} + e - R_F\right) \\ &= (N - P_{\max}S - 1)d_o + (P_{\max} - P)(Sd_o + e) + \left(\frac{d_o}{2} + e - R_F\right) \end{aligned}$$

Les positions des couches de carbone du bloc le plus bas (non intercalé) s'étendent de 0 à $(N - P_{\max}S - 1)d_o$ par incréments d'amplitude d_o , celles des couches de C appartenant à un bloc intermédiaire situé au-dessus d'une couche P de fluorure sont données par

$$\begin{aligned} z &= (N - P_{\max}S - 1)d_o + (P_{\max} - P + 1)(d_o + e) + (P_{\max} - P)(S - 1)d_o + ld_o \\ &= (N - P_{\max}S - 1)d_o + (P_{\max} - P)(Sd_o + e) + (d_o + e) + ld_o, \quad l \text{ variant de } 0 \text{ à } (S - 1). \end{aligned}$$

L'amplitude diffusée par la super-maille dans la direction du maximum de diffusion pour l'angle d'incidence θ est donnée par : $F = \sum_{j=1}^{N+3P_{\max}} x_j f_j e^{iQz_j}$ avec $\left|\vec{Q}\right| = 4\pi \frac{\sin \theta}{\lambda}$ où f_j et x_j sont respectivement les facteurs de diffusion atomique et taux d'occupation d'un site par l'espèce j.

$$\begin{aligned}
 F = & f_c \left(\sum_{k=0}^{N-P_{\max}S-1} e^{iQkd_0} + \sum_{k=0}^{P_{\max}-1} \sum_{l=0}^{S-1} e^{iQ[(N-P_{\max}S-1)d_0 + (d_0+e) + k(Sd_0+e) + ld_0]} \right) \\
 & + x_M f_M \sum_{k=0}^{P_{\max}-1} e^{iQ \left[(N-P_{\max}S-1)d_0 + \left(\frac{d_0+e}{2} \right) + k(Sd_0+e) \right]} \\
 & + 3x_M f_F \left(\sum_{k=0}^{P_{\max}-1} e^{iQ \left[(N-P_{\max}S-1)d_0 + \left(\frac{d_0}{2} + R_F \right) + k(Sd_0+e) \right]} + \sum_{k=0}^{P_{\max}-1} e^{iQ \left[(N-P_{\max}S-1)d_0 + \left(\frac{d_0}{2} + e - R_F \right) + k(Sd_0+e) \right]} \right)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 F = & f_c \left(\sum_{k=0}^{N-P_{\max}S-1} e^{iQkd_0} + e^{iQ[(N-P_{\max}S-1)d_0 + (d_0+e)]} \sum_{k=0}^{P_{\max}-1} e^{iQk(Sd_0+e)} \sum_{l=0}^{S-1} e^{iQld_0} \right) \\
 & + x_M e^{iQ[(N-P_{\max}S-1)d_0]} \sum_{k=0}^{P_{\max}-1} e^{iQk(Sd_0+e)} \left[f_M e^{iQ \left(\frac{d_0+e}{2} \right)} + 3f_F \left(e^{iQ \left(\frac{d_0}{2} + R_F \right)} + e^{iQ \left(\frac{d_0}{2} + e - R_F \right)} \right) \right]
 \end{aligned}$$

En se rappelant que la somme d'une progression géométrique limitée à N termes et de

raison q vaut : $\sum_{k=0}^{m-1} q^k = \frac{1-q^m}{1-q}$, on a ici $\sum_{k=0}^{m-1} e^{iQ\alpha k} = \frac{1-e^{imQ\alpha}}{1-e^{iQ\alpha}} = \frac{\sin \frac{mQ\alpha}{2}}{\sin \frac{Q\alpha}{2}} e^{i(m-1)\frac{Q\alpha}{2}}$ où l'on

retrouve la fonction classique de l'interférométrie à m ondes.

Soit après développement et réarrangement des termes exponentiels complexes :

$$\begin{aligned}
 F = & f_c \left[\frac{\sin \left[(N-P_{\max}S)Q \frac{d_0}{2} \right]}{\sin \left[Q \frac{d_0}{2} \right]} \cdot e^{i \left((N-P_{\max}S-1)Q \frac{d_0}{2} \right)} + \frac{\sin \left[SQ \frac{d_0}{2} \right]}{\sin \left[Q \frac{d_0}{2} \right]} \cdot \frac{\sin \left[P_{\max} \left(\frac{Sd_0+e}{2} \right) \cdot Q \right]}{\sin \left[\left(\frac{Sd_0+e}{2} \right) \cdot Q \right]} e^{iQ \left[\left(N - \left(\frac{P_{\max}S+1}{2} \right) \right) d_0 + \left(\frac{P_{\max}+1}{2} \right) \cdot e \right]} \right] \\
 & + x_M e^{iQ \left(N - S \left(\frac{P_{\max}+1}{2} \right) \frac{1}{2} \right) d_0} \cdot \frac{\sin \left[P_{\max} \left(\frac{Sd_0+e}{2} \right) \cdot Q \right]}{\sin \left[\left(\frac{Sd_0+e}{2} \right) \cdot Q \right]} \times \left[f_M e^{iQP \frac{e}{2}} + 3f_F \left(e^{iQ \left(R_F + \left(\frac{P_{\max}-1}{2} \right) \cdot e \right)} + e^{iQ \left(\left(\frac{P_{\max}+1}{2} \right) e - R_F \right)} \right) \right]
 \end{aligned}$$

Le profil d'intensité diffusée est donnée par $FF^* = \text{Re}^2(Q) + \text{Im}^2(Q)$. Celui-ci est représenté dans différents cas de figure (figure 9). Le nombre de parois moyen considéré est celui établi à partir de la relation de Scherrer appliquée à la raie (002) du diffractogramme des tubes bruts, soit ici $N = 15$. Le rapport M/C = x_M a été fixé à 0,08 à partir des compositions nominales moyennes relevées dans la littérature pour les GIC-WF₆ de différents stades [20, 21, 24].

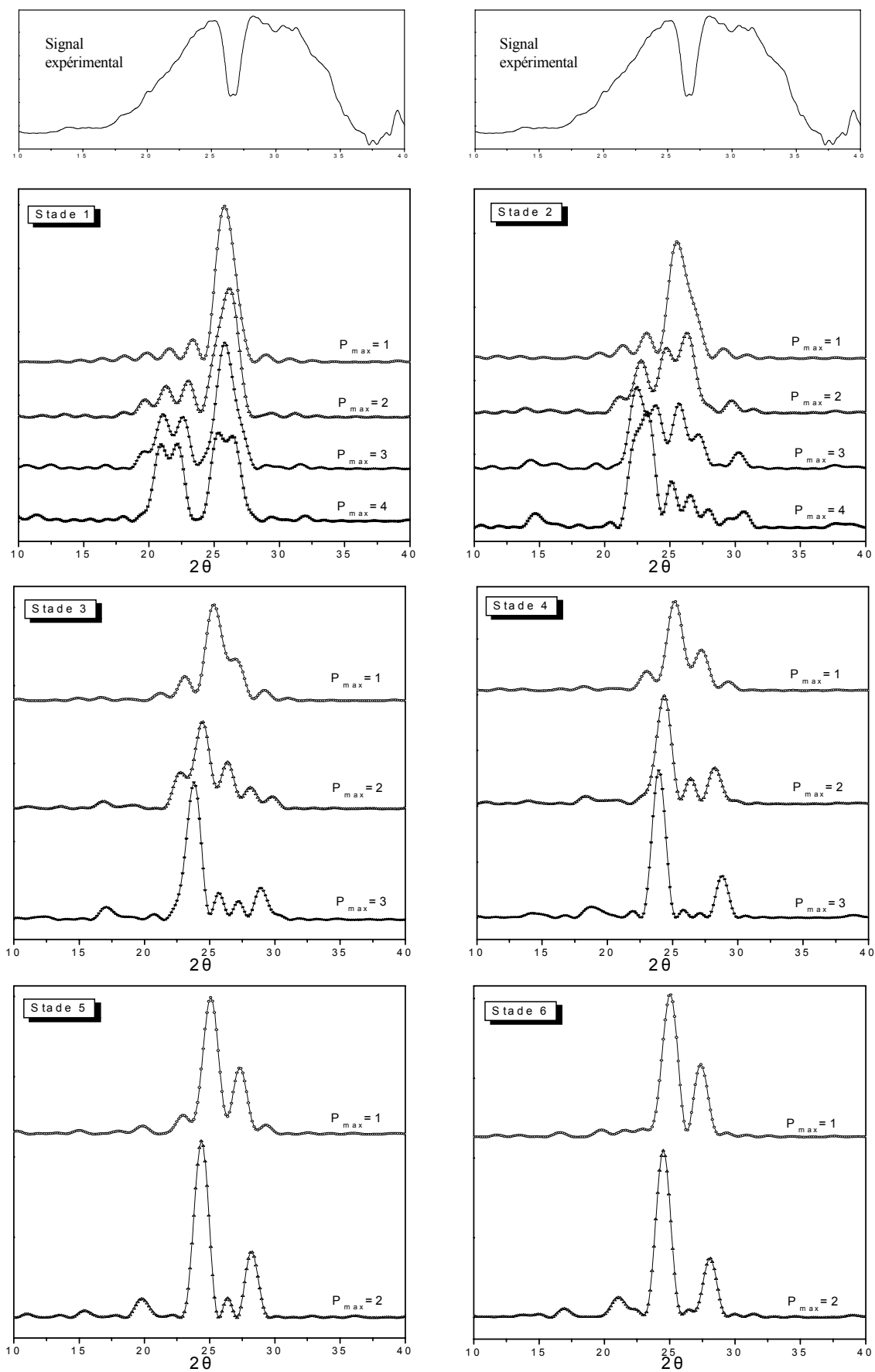


Figure 9 : Simulation des profils d'intensité diffusée pour différents stades et différentes profondeurs d'intercalation.

1.5. Discussion

Aucun des modèles ordonnés ne permet de rendre compte de l'intensité expérimentale dans la zone $30\text{-}35^\circ$. Les modèles de stade élevé 4-6 semblent se rapprocher le plus, en position et intensités relatives, du profil expérimental, mais une grande différence subsiste. Il est aisé de constater qu'une somme de contributions issues de différents stades ne permet pas non plus de restituer l'intensité aux grands angles. Nous en concluons une absence d'ordre véritable au sein de la phase intercalée et à un signal global de type « bosse », relatif au phénomène de diffusion incohérente qui s'ensuit.

2. Application à la synthèse de nanoparticules d'oxyfluorure de tungstène

2.1. Introduction

Outres les applications potentielles en matière de stockage de l'énergie (Li, H₂, ...), ou encore de catalyse supportée, il nous a semblé judicieux de voir dans l'édifice nanométrique précédemment élaboré la possibilité d'évolution vers de nouveaux matériaux nanostructurés. Les nanotubes de carbone multiparois peuvent ainsi permettre de confiner dans leur espace interlamellaire une réaction chimique entre deux espèces préalablement intercalées. Un tel procédé est susceptible de conduire à des nanocomposites de type sandwich.

Nous avons donc testé les effets d'une réaction de ce type à partir du composé d'intercalation MWCNTs-WF₆ précédent. La haute réactivité de WF₆ doit faciliter le bon déroulement du phénomène. La réaction envisagée consiste en un échange fluor-oxygène entre WF₆ et l'hexaméthylsiloxane (HMDSO) selon :



Cette méthode douce de substitution du fluor par l'oxygène à partir d'un fluorure métallique non intercalé a été préconisée par Winfield [26]. Son efficacité repose sur l'affinité du fluor pour le silicium, qui rend la réaction très favorable sur le plan thermodynamique.

2.2. Aspects expérimentaux

Après l'intercalation de WF₆ dans les MWCNTs catalytiques à partir d'un nouveau lot doté d'une dizaine de parois en moyenne, et selon la méthode décrite précédemment, le composé d'intercalation obtenu est amené à réagir avec HMDSO, sous argon dans un tube en pyrex fermé hermétiquement. La réaction a lieu à 100°C pendant 2 jours à partir de 15 mg du composé MWCNTs-WF₆ immergés dans 4-5 ml de HMDSO. A la fin de la réaction, l'HMDSO en excès est éliminé par évaporation à 100°C sous vide dynamique.

La figure 10 illustre les diffractogrammes issus des nanotubes à différentes étapes de la synthèse. Les principes liés à la configuration en transmission utilisé ici ont été décrites au paragraphe 1.4.

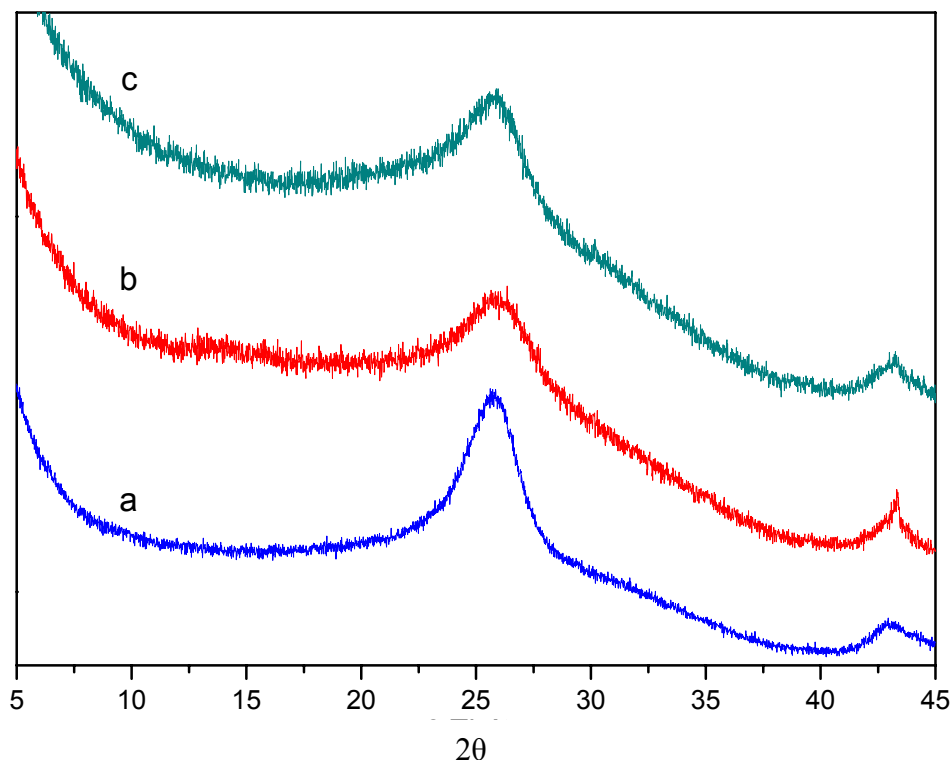


Figure 10 : Diffractogrammes ($Cu K\alpha_1$) des nanotubes de carbone bruts (a), intercalés par l'hexafluorure de tungstène (b) puis après réaction avec HMDSO (c).

La raie (002) des MWCNTs bruts est large par rapport à celle des MWCNTs utilisés pour l'étude structurale, en raison d'un nombre moindre de parois. Malgré un signal très diffus, l'intercalation de WF_6 est confirmée par l'élargissement de la raie principale, ainsi que par l'apparition d'un signal additionnel de faible intensité dans la zone angulaire 10-15°. En dehors de la disparition de ce dernier, le diffractogramme est peu modifié après traitement par HMDSO.

2.3. Caractérisation

La caractérisation de la phase échangée repose essentiellement sur la microscopie électronique par transmission. Afin de ne pas risquer d'altérer le produit formé, celui-ci a été directement répandu sur la grille, contrairement à la méthode habituelle de dépôt à partir d'une goutte de suspension alcoolique. Nous verrons que cela s'est avéré judicieux, compte tenu de la nature des produits formés. Néanmoins, le prix à payer face à l'emploi de cette technique consiste en des images peu nettes, dues à la mauvaise disposition des tubes dans le plan de référence. Une bonne focalisation s'est donc avérée délicate. Les clichés les plus intéressants sont présentés figure 11.

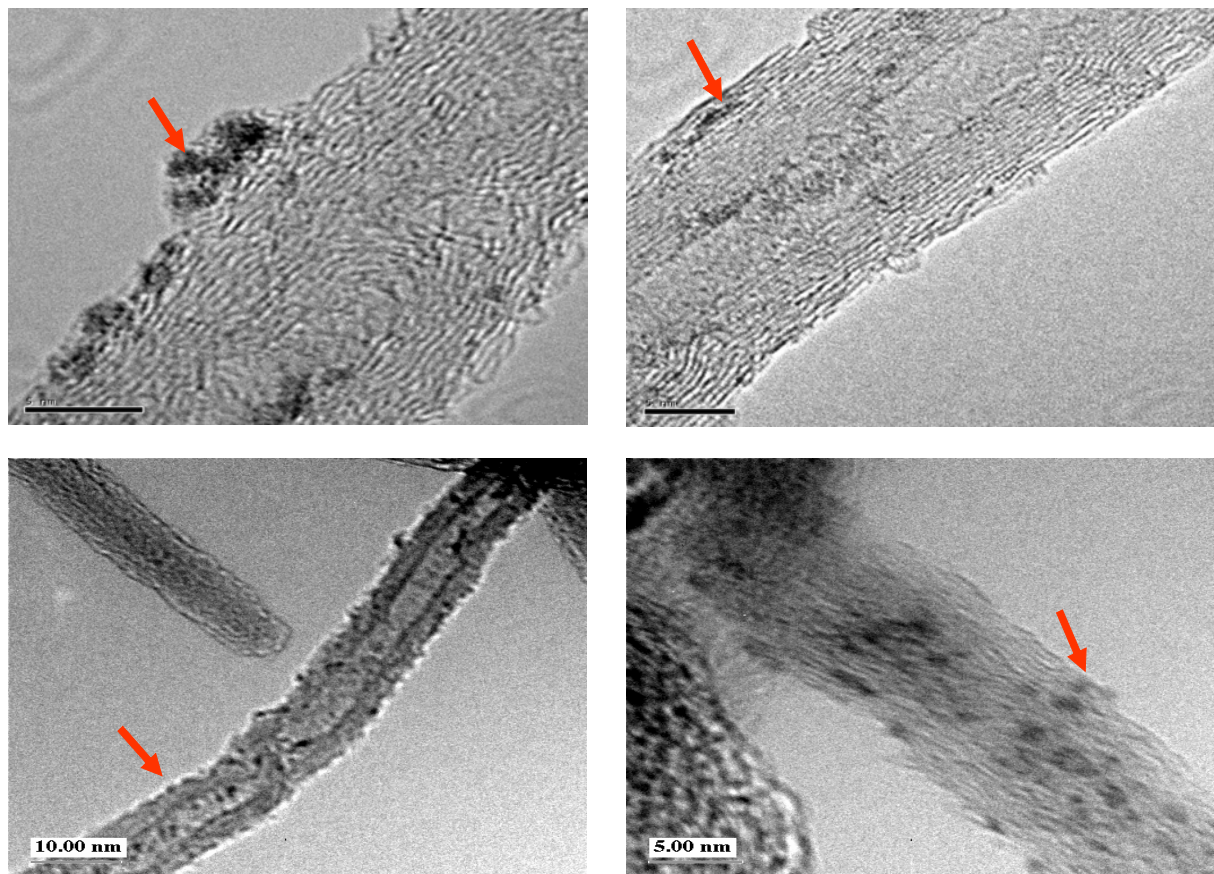


Figure 11 : Clichés de microscopie électronique en transmission (MET) des MWCNTs- WO_yF_{6-2y} montrant l'obtention de nanoparticules dispersées en surface des tubes.

On constate ainsi que la plupart des tubes sont recouverts de nanoparticules. La réaction d'échange dans l'espace interfeuillet mène donc à l'expulsion de la phase échangée hors de la matrice carbonée. Ce phénomène s'accompagne sans doute d'une exfoliation du réseau hôte. Il est peut-être possible d'apercevoir des particules encore situées entre des plans, mais cette observation doit être prise avec prudence. Les particules se détachent très facilement des tubes et certaines peuvent être observées directement, à même la grille (figure 12).

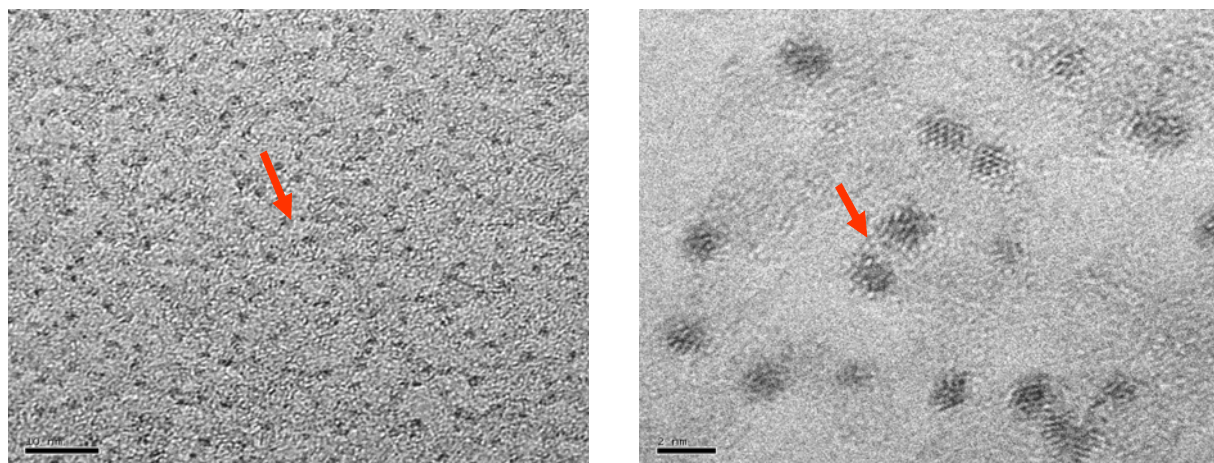


Figure 12 : Clichés de microscopie électronique en transmission (MET) des MWCNTs- WO_yF_{6-2y} . Obtention de nanoparticules dispersées sur la grille.

L'identification de la composition chimique des nanoparticules formées ne peut être envisagée par spectroscopie, leur taille étant incompatible avec celle de la sonde EDX et l'EELS n'étant pas disponible sur la machine utilisée. La méthode classique de diffraction électronique sélectionnée en aire sur des ensembles suffisamment grands de tubes n'a révélé que les anneaux du carbone, probablement en raison de l'abondance relative faible des nanoparticules et également peut être parce que les paramètres de maille impliqués engendrent le masquage d'éventuelles tâches par la diffusion du faisceau central. La très faible taille de particule peut également être mise en cause, et les tâches diffusées qui en résulteraient peuvent être impossible à distinguer dans les anneaux du carbone. Il a donc été procédé à une analyse par transformée de Fourier des distances interréticulaires à partir d'un cliché faisant apparaître les franges les plus nettes (figure 13). Les distances ainsi relevées sont compatibles avec celles référencées pour WOF_4 , mais compte tenu de la marge d'incertitude WO_2F_2 ou même WO_3 restent une solution potentielle.

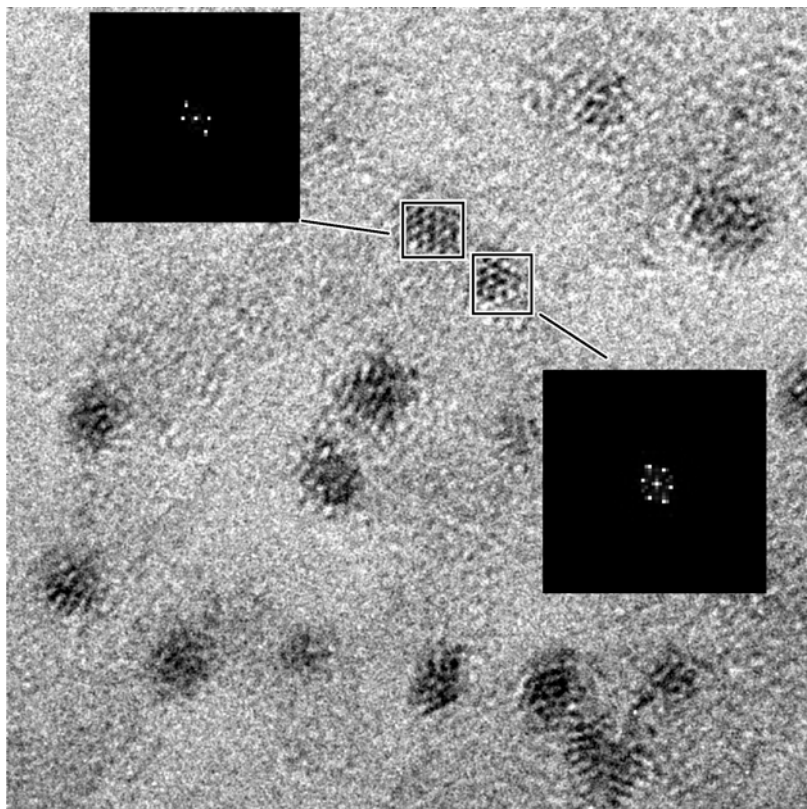


Figure 13 : Clichés de microscopie électronique en transmission (MET) des MWCNTs- WO_yF_{6-2y} analysés par transformée de Fourier.

2.4. Discussion

Le mécanisme réactionnel proposé pour le processus d'échange est basé sur deux étapes comprenant la co-insertion de WF_6 et de HMDSO dans les espaces interplanaires des nanotubes puis un échange fluor-oxygène entre les deux réactifs situés à proximité l'un de l'autre. La formation d'une particule volumineuse relativement à la taille de l'espace interfoliaire engendre l'expulsion de cette dernière lors de la matrice. L'apparition de désordre supplémentaire au sein du réseau carboné lors de ce phénomène est probable et justifierait l'élargissement du signal de diffraction.

L'observation par microscopie électronique en transmission montre une taille de particules très petites. Cette taille est sans doute en relation directe avec celle des zones intercalées initiales, également probablement très petites, et dans lesquels la réaction d'échange s'effectue. Ces données peuvent donc indiquer que les réactions sont très localisées et que la taille des particules est proportionnelle à l'étendue initiale des zones réactives.

2.5. Conclusion

Les nanotubes de carbone multiparois intercalés peuvent s'avérer être de bons « templates » pour l'élaboration de nanoparticules. L'exemple illustré précédemment montre l'aptitude du procédé vis-à-vis de l'obtention de nanomatériaux complexes, en terme de constitution par plusieurs espèces hétéroatomiques, difficile à obtenir par d'autres méthodes.

3. Bibliographie

- [1] R.S. Lee, H.J. Kim, J.E. Fisher, A. Thess, R.E. Smalley. *Nature* **388** 255 (1997)
- [2] C. Bower, S. Suzuki, K. Tanigaki, O. Zhou. *Appl. Phys. A* **67** 47 (1998)
- [3] A.S. Claye, J.E. Fisher, C.B. Huffman, A.G. Rinzler, R.E. Smalley. *J. Electrochem. Soc.* **147** (8) 2845 (2000)
- [4] B. Gao, A. Kleinhammes, X.P. Tang, C. Bower, L. Fleming, Y. Wu, O. Zhou. *Chem. Phys. Lett.* **307** 153 (1999)
- [5] L. Grigorian, G.U. Sumanasekera, A.L. Loper, S. Fang, J.L. Allen, P.C. Eklund. *Phys. Rev. B* **58** (8) 4195 (1998)
- [6] A.S. Claye, N.M. Nemes, A. Janossy, J.E. Fisher. *Phys. Rev. B* **62** (8) 4845 (2000)
- [7] G.U. Sumanasekera, J.L. Allen, S.L. Fang, A.L. Loper, A.M. Rao, P.C. Eklund. *J. Phys. Chem. B* **103** 4292 (1999)
- [8] C. Bower, A. Kleinhammes, Y. Wu and O. Zhou. *Chem. Phys. Lett.* **288** 481 (1998)
- [9] A.M. Rao, P.C. Eklund, S. Bundow, A. Thess, R.E. Smalley, *Nature* 388 257 (1997)
- [10] O. Zhou, R.M. Fleming, D.W. Murphy, C.H. Chen, R.C. Haddon, A.P. Ramirez, S.H. Glarum. *Science* **263** 1744 (1994)
- [11] V.Z. Mordkovich, M. Baxendale, S. Yoshimura, R.P.H. Chang. *Carbon* **34** 1301 (1996)
- [12] V.Z. Mordkovich. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **340** 775 (2000)
- [13] G. Maurin, C. Bousquet, F. Henn, P. Bernier, R. Almairac, B. Simon. *Chem. Phys. Lett.* **312** 14 (1999)
- [14] E. Frackowiak, S. Gautier, H. Gaucher, S. Bonnamy, F. Béguin, *Carbon* **37** 61 (1999)
- [15] F. Leroux, K. Méténier, S. Gautier, E. Frackowiak, S. Bonnamy, F. Béguin, *J. Power Sources* **81–82** 317 (1999)

- [16] G. Maurin, C. Bousquet, F. Henn, P. Bernier, R. Almairac, B. Simon, *Solid State Ionics* **136–137** 1295 (2000)
- [17] Z. Yang, H. Wu, *Solid State Ionics* **143** 173 (2001)
- [18] J. Giraudet, M. Dubois, D. Claves, J.P. Pinheiro, M.C. Schouler, P. Gadelle, A. Hamwi, *Chem. Phys. Lett.* **381** 306 (2003)
- [19] P. Pinheiro, M.C. Schouler, P. Gadelle, M. Mermoux, E. Dooryhée, *Carbon* **38 (10)** 1469 (2000)
- [20] A. Hamwi, P. Touzain, L. Bonnetain, *Mater. Sci. Engng* **31** 95 (1977)
- [21] S. Mouras, A. Hamwi, D. Djurado, J.C. Cousseins, *Rev. Chim. Miner.* **24** (5) 572 (1987)
- [22] R. Yazami, T. Nakajima, *Synth. Met.* **34** 109 (1989)
- [23] A. Hamwi, D. Claves, A. Senhaji, *J. Fluorine Chem.* **110** 153 (2001)
- [24] J. Giraudet, D. Claves, A. Hamwi, *Synth. Met.* **118** 57 (2001)
- [25] J.H. Canterford, R. Carlton, *Halides of the Second and Third Row Transition Metals*, Wiley, New York (1969).
- [26] J.M. Winfield, MTP international review of science, transition metals part I, in D.W.A. Sharp (Ed) *Inorganic Chemistry, Series One, Vol 5*, P 271 (1972).

CHAPITRE 5 : ETUDE PRELIMINAIRE DE L'APPLICATION DES NANOTUBES DE CARBONE FONCTIONNALISES A L'ELABORATION DE STRUCTURES NANOFILAMENTAIRES INORGANIQUES

1. INTRODUCTION.....	145
2. APERÇU DES PRINCIPALES METHODES DE SYNTHESE DE STRUCTURES NANOFILAMENTAIRES	145
2.1. METHODES DIRECTES	146
2.1.1. Méthodes hydrothermales et solvothermales	146
2.1.2. Méthode catalytique	146
2.1.3. Ablation laser	148
2.1.4. Croissance spontanée (évaporation, cristallisation)	148
2.2. METHODES TEMPLATES	149
2.2.1. Membranes, zéolites	149
2.2.2. L'apport récent des nanotubes de carbone	150
3. ETUDE PRELIMINAIRE DE L'ELABORATION D'HALOGENURES NANOFILAMENTAIRES.....	153
3.1. INTRODUCTION	153
3.2. DEPOT PAR PHASE VAPEUR DE SODIUM ET D'YTTRIUM SUR DES MWCNTs FLUORES	153
3.2.1. Synthèse.....	153
3.2.2. Résultats	154
3.2.3. Conclusion.....	158

3.3. DISPERSION DES MWCNTs FLUORES PAR DEPOT D'UNE SUSPENSION SUR UN SUPPORT	159
3.3.1. Mode opératoire	159
3.3.2. Résultats	159
3.3.3. Conclusion.....	161
3.4. DISPERSION DES MWCNTs FLUORES PAR METHODE SPIN-COATING .	161
3.4.1. Application aux réactions avec le sodium et l'yttrium.....	161
3.4.2. Discussion.....	164
3.5. REACTION DES MWCNT FLUORES AVEC LE BUTYL-LITHIUM	164
3.5.1. Aspects expérimentaux.....	165
3.5.2. Résultats et discussion.....	165
3.6. CONCLUSION DE L'ETUDE PRELIMINAIRE	167
4. BIBLIOGRAPHIE.....	168

1. Introduction

Les avancées techniques dans le domaine de la miniaturisation ont permis l'obtention des matériaux de basse dimensionnalité. Des nanofils à base de nombreux matériaux ont été fabriqués par de multiples techniques. En accord avec les théories, la structure mono-dimensionnelle des nanofils permet le développement de propriétés originales pour de nouvelles applications dans les différents domaines de la technologie. En effet, les principales caractéristiques des nanofilaments consistent en un grand rapport longueur / diamètre et en un grand rapport surface / volume, donc en une dimension suffisamment faible pour que le confinement des électrons joue un rôle important sur les propriétés physico-chimiques.

Les nanofilaments sont potentiellement intéressants pour un grand nombre d'applications, parmi lesquelles on peut citer : la nanoélectronique (pour une révolution comparable à ce que fût celle de la microélectronique), l'optoélectronique, la photonique, l'émission de champ, les pointes de microscope à champ proche, les applications pour l'énergie, le renforcement mécanique de matériaux composites (matrices métallique, céramique et polymère), l'écoulement des charges électriques, la catalyse, la détection des gaz, les bio-capteurs, les nanoactionneurs, les muscles artificiels, les nanoréacteurs, etc... Aussi, de nombreuses études ont-elles été dédiées à l'élaboration de ce type de nanostructures.

2. Aperçu des principales méthodes de synthèse de structures nanofilamentaires

Comme signalé dans le paragraphe précédent, les nanofils peuvent être obtenus par le biais de stratégies variées. D'une manière générale, il s'agit de privilégier la croissance mono-dimensionnelle, de manière plus ou moins forcée, d'un germe nanométrique. Nous évoquerons les deux types principaux de méthodes, dites soit « directes » soit « templates ». Dans ce dernier cas, la synthèse des nanofils s'effectue à partir d'un précurseur de forme. Nous ne fournirons à chaque fois qu'un bref aperçu bibliographique sur la question, tant la littérature est dense la plupart du temps.

2.1. Méthodes Directes

Parmi ce type de procédés, on retrouve essentiellement :

- Les modes de synthèse par voies hydrothermales et solvothermales
- La voie catalytique
- L'ablation laser
- La croissance spontanée (évaporation et cristallisation)

2.1.1. Méthodes hydrothermales et solvothermales

Les méthodes hydrothermales et solvothermales s'effectuent dans l'eau ou dans un solvant à une température supérieure à son point d'ébullition et sous pression. Ces conditions accélèrent les réactions entre les réactifs et favorisent la cristallisation des produits. En effet, la plupart des réactifs sont partiellement ou totalement solubles dans l'eau ou dans un solvant sous pression et ceci permet aux réactions d'avoir lieu dans une phase liquide et / ou vapeur. C'est donc une technique utile pour la croissance de nanofils et nanotiges monocristallins dans des conditions appropriées.

Le réacteur généralement utilisé pour cette méthode est un autoclave habituellement en acier inoxydable avec des rainures de téflon dans lesquelles la cristallisation s'effectue. Le solvant, contenant les différents réactifs, est placé dans l'autoclave puis chauffé. Les produits sont ensuite récupérés après filtration, lavage et séchage. Cette méthode présente l'avantage de permettre de travailler à basse température (120 à 180°C). Elle permet d'obtenir des nanofils monocristallins de quelque centaines de nanomètres de longueur avec un diamètre souvent compris entre 10 et 50 nm. Nous recensons ci-après quelques exemples, tirés de la littérature, de structures nanofilamentaires issues de telles méthodes : manganites ($\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{MnO}_3$ [1]), nitrure de bore (BN [2]), chalcogénures (MoS_2 [3], Sb_2S_3 [4], CuFeS_2 [5], FeTe_2 [6], Sb_2Se_3 [7]), ou encore oxydes (TiO_2 [8], MnO_2 [9], CuFe_2O_4 [10], SnO_2 [11], SbO_3 [12], V_2O_5 [13], ZnO [14]).

2.1.2. Méthode catalytique

L'action d'un catalyseur dans la formation et la croissance de nanofils se fait en constituant des gouttelettes d'alliage qui peuvent dissoudre les phases, souvent gazeuses, qui continuent alors de réagir à l'intérieur de la gouttelette pour former un cristal. La formation des structures filamentaires résulte d'un mécanisme de dissolution – rejet. Le produit

initialement incorporé au sein de la particule catalytique précipite à une extrémité sous forme d'un fil ou d'une tige à l'échelle nanométrique. L'inconvénient de cette méthode est la présence des particules catalytiques sous forme d'impuretés après synthèse. De plus, elle nécessite souvent un travail aux hautes températures ($T > 1000^{\circ}\text{C}$). Il s'agit cependant du procédé le plus apte à une transposition à l'échelle industrielle.

La figure 1 illustre un exemple de croissance d'un nanofilament de Si en présence d'une particule d'or comme catalyseur [15]. Après chauffage à 950°C , cette particule forme une gouttelette d'alliage Au-Si. Elle va ensuite servir de puits pour les atomes de Si.

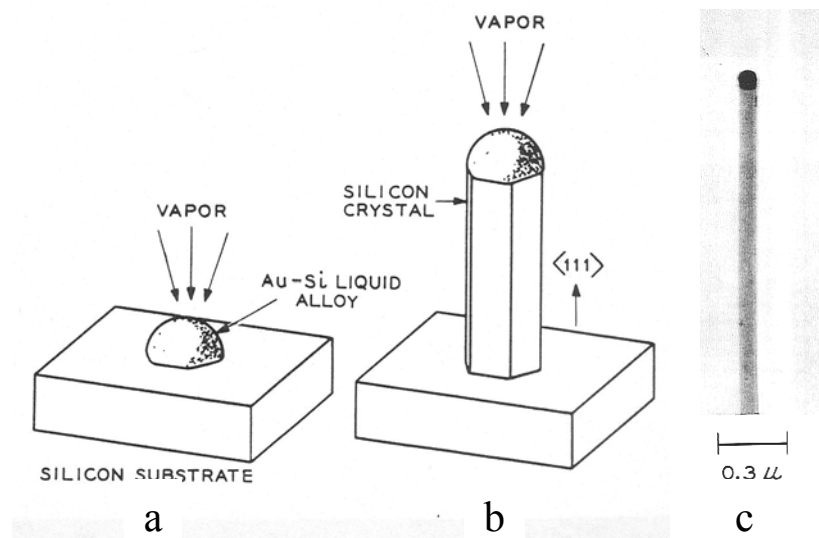


Figure 1 : Croissance d'un nanofilament de Si par méthode catalytique : (a) état initial avec la gouttelette sur le substrat, (b) cristal en cours de croissance avec la gouttelette liquide à l'extrémité, (c) image MET d'un filament de Si avec une particule solide d'alliage Au-Si à l'extrémité. D'après [15].

La formation des nanofilaments obéit, par cette méthode, à un mécanisme de type VLS (Vapeur – Liquide – Solide) pouvant être décomposé en trois étapes :

- Décomposition des gaz à la surface de la particule fondue.
- Diffusion volumique ou superficielle du produit.
- Précipitation du produit sur la face opposée.

Cette méthode a été utilisée avec succès pour la synthèse de nanofils, fréquemment polycristallins, de quelques μm de longueur et de 20 à 150 nm de diamètre. Une liste de quelques cas concrets de synthèse nanofilamentaire par ce biais est proposée ci-après : nanofils de Si [15-17], de nitrures de Ga [18-19] ou de Si [20], oxydes filamentaires de Si

[20], Ga [21], Al [16], Zn [22], B [23], carbures filamenteires de Si [24-27] et de Ti [28] et bien sûr, nanotubes de carbone [29-31].

2.1.3. Ablation laser

L'ablation laser est une méthode pouvant être utilisée pour la synthèse de nanofilaments. Elle consiste à vaporiser, à haute température ($T > 800^{\circ}\text{C}$) sous flux d'un gaz neutre, une cible d'un matériau donné avec un faisceau laser. Le plasma laser est généré perpendiculairement à la surface de la cible, sous la forme d'un panache lumineux. Il est constitué d'espèces (atomes, molécules, ...) partiellement ionisées, que l'on peut collecter sur un substrat adéquat. Les mécanismes d'assemblage aboutissant à une morphologie filamenteire ne semblent pas avoir été élucidés.

Les produits élaborés par cette méthode, de morphologie généralement polycristalline, présentent des longueurs importantes (quelques dizaines de μm) par rapport à ceux issus des méthodes citées précédemment avec un diamètre souvent compris entre 20 et 80 nm.

Des nanofils de B [32-33], Si [34-35], SiCu_2 [36] et des nanotiges de Se [37], TiO_2 [38], $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ [39] et bien d'autres ont ainsi pu être obtenus de cette façon. Rappelons qu'il s'agit d'un procédé d'importance dans la fabrication des nanotubes de carbone [40-41].

2.1.4. Croissance spontanée (évaporation, cristallisation)

Cette méthode consiste à chauffer le mélange réactif dans un tube généralement en silice sous balayage d'un gaz. Les nanofilaments se forment par évaporation puis condensation des réactifs. Ils sont donc fabriqués par mécanisme VS (Vapeur-Solide) ou VLS (Vapeur-Liquide-Solide), en fonction de la vitesse de refroidissement. Le mécanisme commence par une nucléation suivie d'une formation de gouttelette puis de la croissance des nanofils. Toutes ces étapes sont dues à la sursaturation. Le mouvement continu du gaz, la haute température, la pression de vapeur élevée des produits et la sursaturation de la phase vapeur assurent la croissance unidimensionnelles des nanofils.

Quelques exemples ont été relevés dans la littérature : nanofils de Si [42-43], Ge [44], d'oxyde de Zn [45], de Ga [46-47] ou de Mg [48], de nitrure de Ga [49] et de sulfure de Zn [50] ou d'As [51]. Les nanofilaments obtenus présentent une morphologie monocristalline avec des longueurs et des diamètres variables en fonctions des conditions expérimentales.

2.2. Méthodes templates

2.2.1. Membranes, zéolites

Le principe est de remplir un substrat poreux contenant des trous cylindriques, de distribution de taille étroite. Les précurseurs de forme les plus répandus sont les membranes d'alumine anodisée ou les membranes en polycarbonate, dont un exemple est illustré figure 2. Des solides mésoporeux, des zéolites, etc... peuvent également être utilisés. Le remplissage des pores est effectué via une grande variété de techniques (CVD, Sol-gel, dépôt chimiques, etc ...) dont la plus répandue est l'électrodéposition en courant alternatif ou pulsé.

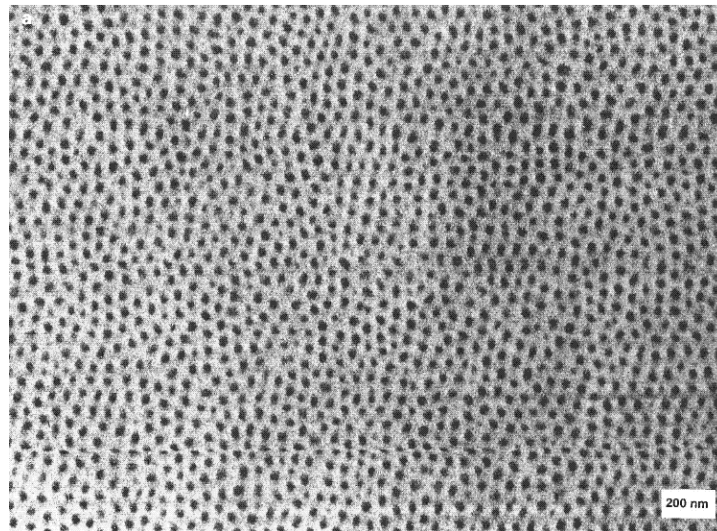


Figure 2 : Membrane d'alumine anodisée. D'après [55].

La méthode template a été proposée en 1970 par Possin [52] qui a préparé des nanofilaments métalliques de diamètre aussi petit que 40 nm dans des pores de mica créés par irradiation nucléaire. Williams et Giordano [53] ont amélioré la méthode en 1984 et préparé des nanofilaments d'argent de moins de 10 nm de diamètre. Hu et al. [54] ont mentionné en 1999 que les techniques templates ont d'importantes limitations parce qu'elles produisent souvent des nanofilaments polycristallins et de diamètre trop élevé. D'autres auteurs [55-56] notent au contraire que les techniques de préparation par oxydation anodique d'aluminium ultra-pur dans des acides polyprotiques permettent d'obtenir des membranes de porosité contrôlée dans un large intervalle (10 à 250 nm), avec une épaisseur allant de quelques nanomètres jusqu'à des centaines de micromètres. Quoiqu'il en soit, les progrès réalisés en matière de synthèse des solides ont abouti à de nouvelles méthodologies pour préparer des

matériaux avec de grandes surfaces spécifiques et un réseau poreux hautement ordonné [57]. La dimension des mésopores peut désormais être contrôlée avec précision dans l'intervalle 1 - 20 nm.

Une quantité impressionnante de travaux a été consacrée à l'élaboration de nanofilaments métalliques par électrodéposition dans les membranes poreuses et une bibliographie exhaustive sur ce sujet comprendrait quelques centaines d'articles. Nous en donnerons ci-dessous un bref aperçu par le biais de résultats classiques.

On peut ainsi trouver, depuis les années 90, nombre d'exemples de préparation de telles structures par électrodéposition en courant alternatif à température ambiante dans des membranes d'alumine anodisée ou polycarbonate : Ag [55], Au [55], Cu [55 ; 58], Co [59], Se [60], etc ... L'extension de la méthode permet d'aboutir à des alliages métalliques sous forme nanofilamentaire par co-déposition de cations métalliques en solution (NiFeCo [61], Bi₂Te₃ [62]), ou encore à des nanofils multicouches par réduction alternée de différents cations (Ag/Co/Ag/Co [63]).

En complément de la méthode d'électrodéposition précédemment décrite, il existe un éventail de techniques annexes permettant de remplir les pores cylindriques d'une matrice précurseur. Les techniques d'imprégnation s'avèrent, en particulier, d'une efficacité redoutable. Des nanofilaments de métaux nobles ont été préparés, en 2000, par imprégnation par des précurseurs moléculaire ou ioniques, suivie d'une réduction chimique ou thermique [64]. Il a également été montré que le dépôt chimique catalytique (CVD) dans des matériaux mésoporeux ordonnés permet d'obtenir des nanofilaments de nickel et de cuivre [65], ainsi que des nanotubes de carbone calibrés en diamètre [66-67].

Enfin l'imprégnation des pores par un sol peut permettre d'obtenir toute une gamme d'oxydes plus ou moins complexes sous forme nanofilamentaire [68-69].

2.2.2. L'apport récent des nanotubes de carbone

Par leur structure tubulaire monoparois ou multiparois, les nanotubes de carbone présentent plusieurs sites d'accommodation d'espèces étrangères tels que le canal central, l'espace intertubulaire ou encore l'espace interplanaire dans le cas d'un tube multiparois. Les nanotubes de carbone peuvent être alors remplis, ou enveloppés, par un autre matériau et donc servir comme précurseur de forme pour la fabrication de nanomatériaux filamenteux. Ainsi, les nanotubes de carbone peuvent être utilisés comme moule, éliminable par simple calcination.

Leur remplissage est possible par simple capillarité mais nécessite deux conditions préalables :

- Les nanotubes doivent être ouverts.
- Il doit exister des interactions de surface entre les nanotubes et le composé que l'on veut insérer dans le canal central : les nanotubes doivent être « mouillés ».

D'un point de vue expérimental, après ouverture des tubes, ceux-ci sont mélangés avec l'élément ou le composé à insérer puis chauffés à sa température de fusion sous atmosphère inerte. Des nanotubes ont ainsi été remplis par S, Rb, Se [70], AgNO₃ [71], MoO₃ [72], Bi [73], Pb [74], PbO₂ [75], KI [76]. Le composé de départ peut également être un sel en solution aqueuse, comme un nitrate (de Bi [73], Pd [77], Zn [78], Cu [79] ou Co et Fe [80]) ou un chlorure (AuCl₃ [72]), susceptible d'être ensuite réduit ou décomposé à l'intérieur du nanotube.

Le remplissage du canal central peut également être effectué par la technique CVD. Ainsi, Pradham et al. ont rempli des nanotubes de carbone avec Fe₃O₄ [81] et Ni [82]. Les particules de magnétite et de nickel sont obtenues par décomposition thermique du ferrocène et du nickelocène.

D'autres auteurs ont étudié le remplissage des NTC par Au, Pd, Fe, Al, Pb par ablation électronique [83]. Dans cette étude, ces mêmes auteurs sont parvenus à l'obtention de fils métalliques continus, en tapissant préalablement la paroi intérieure des tubes par du Ti. L'affinité du Ti pour le carbone permet l'obtention d'un fil continu. Un second garnissage métallique a alors pu être réalisé sous forme d'un fil continu déposé par la même technique à l'intérieur du canal. La différence de morphologie dans les 2 exemples s'explique par une mauvaise interaction métal-carbone, dans le cas de particules déconnectées, et une forte interaction Ti-métal dans le cas du fil continu (Figure 3).

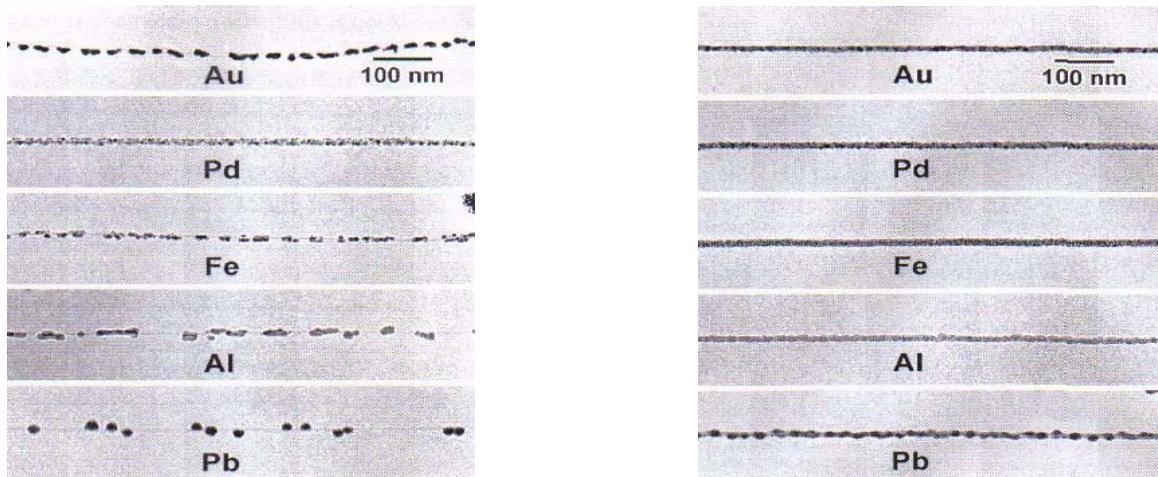


Figure 3 : Remplissage de nanotubes de carbone par les métaux en faible interaction avec le carbone sans (gauche) ou en présence (droite) de Ti. D'après [83].

Une autre méthode très prisée et mise au point par Rao [84] consiste à effectuer un dépôt en surface des nanotubes de carbone par immersion de ceux-ci dans un sol. Les tubes utilisés sont souvent préalablement oxygénés, généralement par un traitement avec HNO_3 ou $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$. Les groupements oxygénés ainsi créés sur la surface des nanotubes servent alors de points d'ancrage pour les particules de sol. Des nanofilaments creux de WO_3 , MoO_3 , Sb_2O_5 , MoO_2 , RuO_2 , IrO_2 , V_2O_5 [84] ont été obtenus par cette méthode, après calcination de la coque carbonée.

Des dépôts de particules discrètes (ex : Cu [85], TiO_2 [86-87]) sur la surface de nanotubes de carbone ont également été obtenus par immersion de nanotubes vierges dans des solutions de sels ou des sols.

Les nanotubes de carbone ont aussi été utilisés comme réactifs consommables avec mémoire de forme pour la synthèse de nanofilaments de type carbure, nitrure, oxyde ou phosphure. Cette méthode consiste à faire réagir les nanotubes de carbone avec un métal, un oxyde ou un halogénure métallique sous atmosphère inerte ou spécifique (ex : $\text{NH}_3(\text{g})$ dans le cas de la synthèse d'un nitrure). Selon par exemple :



Le confinement de la réaction chimique à la surface du tube induit l'effet de mémoire de forme observé. Divers nanofils, tels que SiC [88-90], TiC , NbC , FeC [90], GaN [91], AlN [92], Si_3N_4 [93] GaP [94], ou même nanotubes, tels que BN [95-96], ainsi que des nanotubes de BN remplis par des nanofilaments de SiC [97] ont été obtenus par cette méthode.

3. Etude préliminaire de l'élaboration d'halogénures nanofilamentaires

3.1. Introduction

Comme en témoignent les études bibliographiques, les nanotubes de carbone se sont déjà avérés être de bons précurseurs de forme pour l'élaboration de composés à morphologie nanofilaire. On notera également, parmi l'éventail des procédés préalablement décrits, l'absence de méthodes aboutissant à la genèse d'halogénures sous une telle forme. Nous avons donc cherché à savoir, dans ce dernier volet, si les nanotubes de carbone fonctionnalisés pouvaient faire office de précurseurs de formes vis-à-vis de l'obtention de structures halogénées de type nanofilaire. Cette approche reste, à notre connaissance, sans précédent.

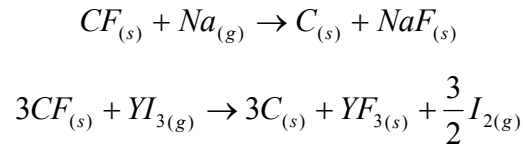
« L'inducteur de forme » envisagé est un tube préalablement fluoré, seul dérivé halogéné stable possible. Bien que limité par les circonstances, le choix du fluor n'en demeure pas moins le plus opportun. En effet, les fluorures présentent des vibrations de réseau de faible énergie, favorisant la désexcitation radiative après un apport énergétique. Ce phénomène en fait des matériaux optiquement actifs de qualité. Les composés LiYF_4 et NaYF_4 sous forme poudre présentent ainsi de bons rendements lumineux, lorsqu'ils sont activés par certains ions lanthanidiques. Nous nous sommes donc penchés à titre d'essai, sur l'obtention des fluorures simples, susceptibles d'engendrer par combinaison, les fluorures mixtes précités.

3.2. Dépôt par phase vapeur de sodium et d'yttrium sur des MWCNTs fluorés

3.2.1. Synthèse

Les nanotubes de carbone utilisés dans cette étude sont des multiparois obtenus par voie catalytique. Ces tubes ont été fluorés à 520°C pendant 3 heures, donc la composition chimique obtenue est proche de la saturation ($\text{CF}_{1,0}$).

Nous avons tenté, dans un premier temps, de faire réagir directement sur ces tubes fluorés, une vapeur contenant l'élément métallique Na ou Y, selon :



Les réactions se déroulent dans une ampoule en pyrex scellée sous vide. Le transport du métal est assuré sous forme gazeuse dans le premier cas et la réaction s'effectue à 350°C pendant 2 jours. Dans le deuxième cas, la réaction est effectuée à 400°C pendant 7 jours, en présence d'iode. Ce dernier permet de volatiliser l'yttrium, sous forme YI_3 , à partir de 380°C.

3.2.2. Résultats

Les produits obtenus ont été caractérisés par diffraction des rayons X, microscopie électronique à balayage et par analyse dispersive en énergie (EDX).

Le diffractogramme de rayons X obtenu pour la réaction avec le sodium, témoigne de la formation de fluorure de sodium via 2 raies caractéristiques à 38,8° et 56° (figure 4). Celui obtenu pour la réaction avec l'yttrium, valide également le bon déroulement de la réaction via les raies caractéristiques de YF_3 (figure 5). De manière plus surprenante, quelques raies témoignent aussi de la présence de YOI.

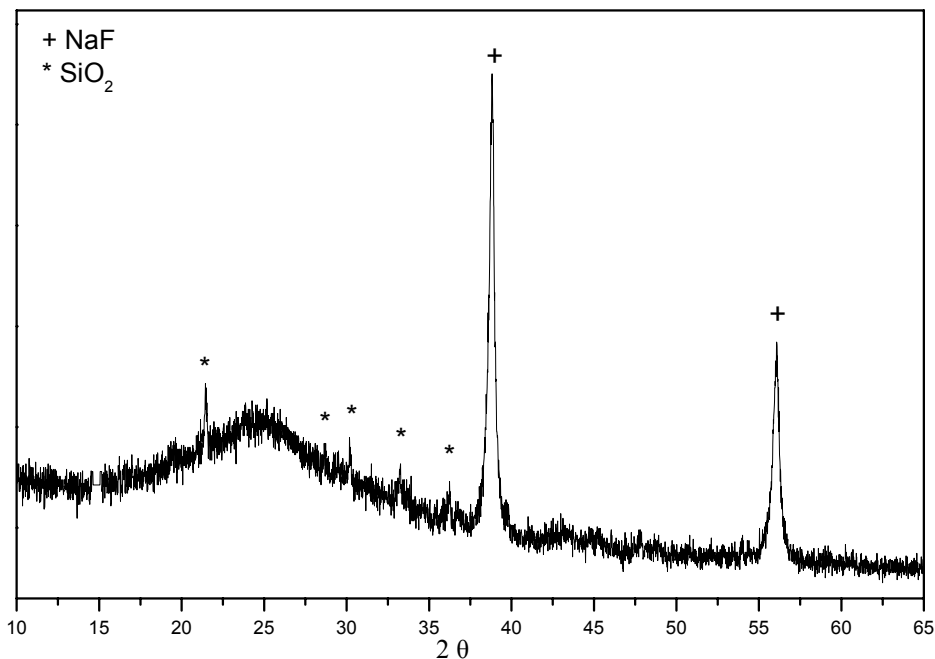


Figure 4 : Diffractogramme X du produit de la réaction de la vapeur de sodium avec les MWCNTs-F.

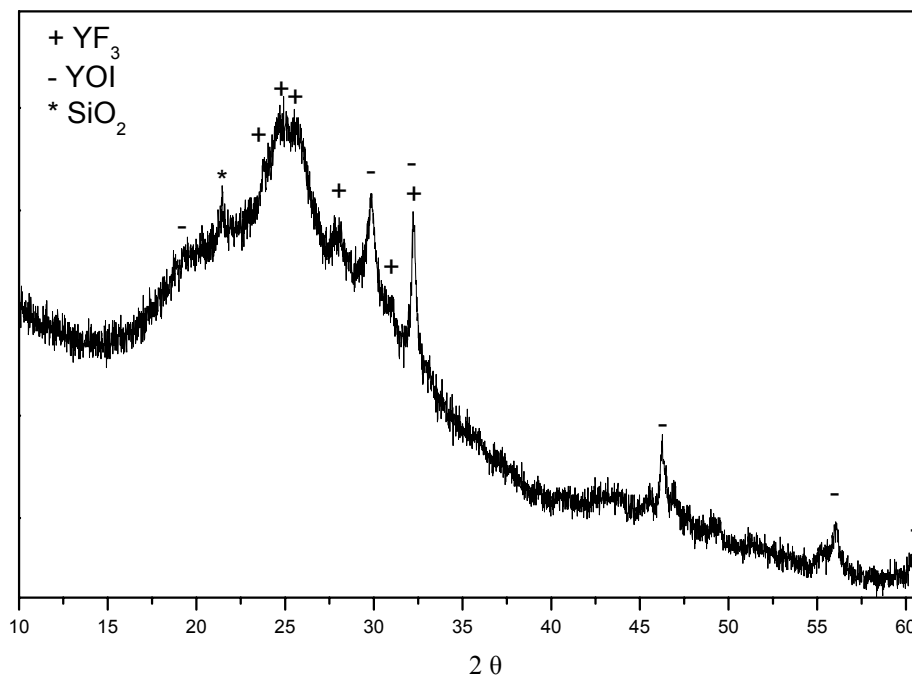


Figure 5 : Diffractogramme X du produit de la réaction de l'iodure d'yttrium avec les MWCNTs-F.

On remarque dans les deux cas l'absence de la raie des MWCNTs fluorés, généralement autour de $13,6^\circ$, qui peut être expliquée par la consommation totale du fluor par les réactifs (Na et Y). Une large raie est signalée dans la zone des nanotubes de carbone multiparois.

Les clichés MEB des produits obtenus montrent des nanofilaments rassemblés en groupe sous forme de cristaux (figures 6 et 7). Les différentes analyses EDX permettent d'identifier la présence de Na et peut être d'Y sur les nanotubes. Cette identification est plus claire dans le cas de la réaction avec Na. Dans celui de la réaction avec Y, le signal de ce dernier est masqué par celui de l'or utilisé pour la métallisation préalable du substrat.

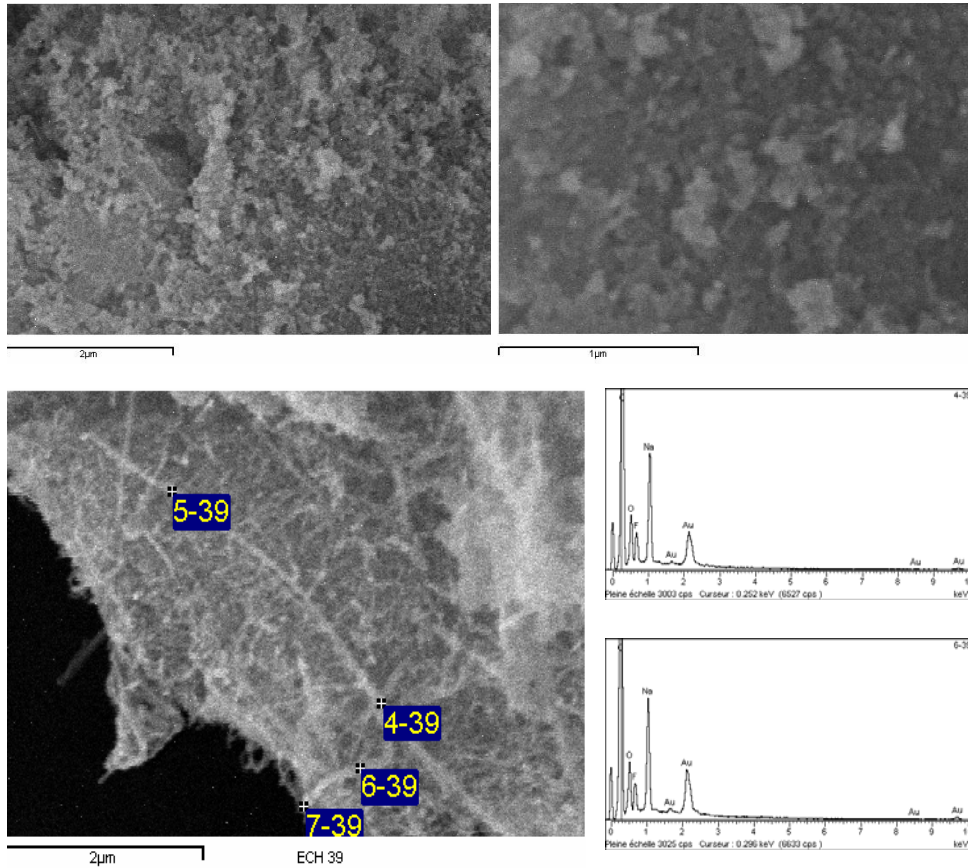


Figure 6 : Observation par microscopie électronique à balayage du produit de la réaction du sodium avec les MWCNTs-F. Les croix représentent les surfaces analysées par EDX.

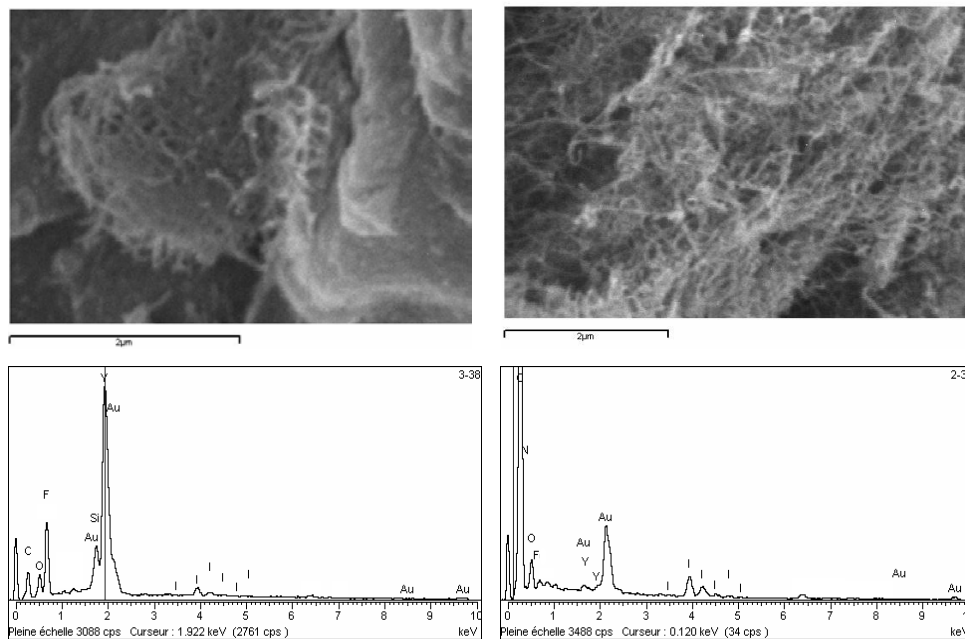


Figure 7 : Observation par microscopie électronique à balayage du produit de la réaction de l'yttrium avec les MWCNTs-F et analyse globale par EDX.

A titre d'essai, un recuit du produit de la réaction de l'yttrium avec les MWCNTs-F a été réalisé à 700°C, pendant 5 heures sous atmosphère inerte (N₂). Le diffractogramme correspondant indique la présence de YF₃ très cristallin (figure 8).

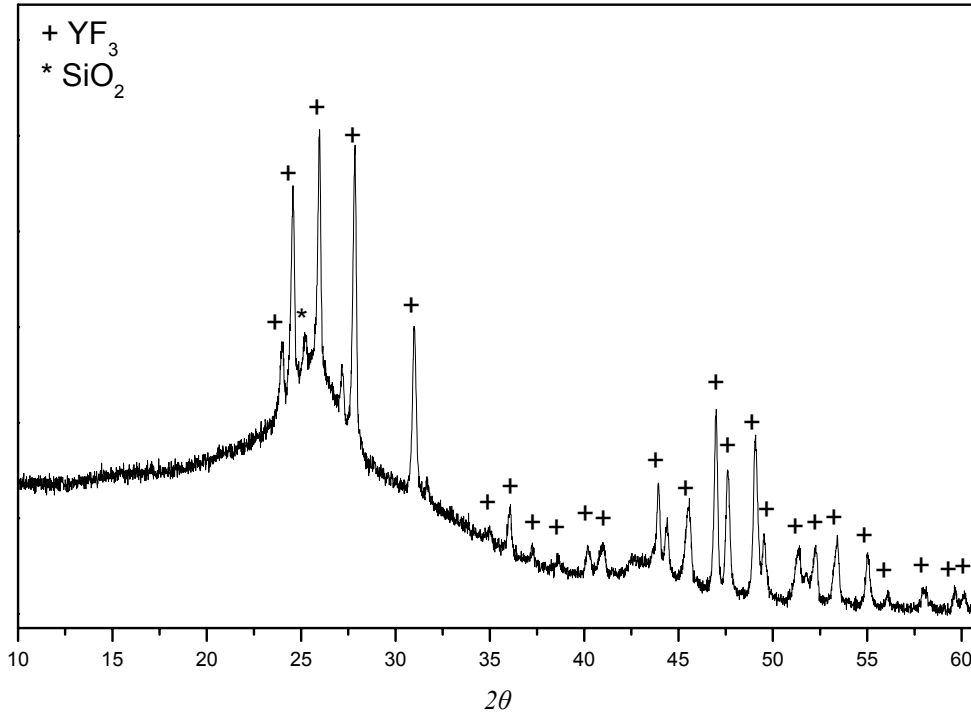


Figure 8 : Diffractogramme X du produit de la réaction de l'yttrium avec les MWCNTs-F, traité à 700°C pendant 5 heures sous atmosphère d'azote.

Les clichés MEB, illustrés figure 9, montrent des ébauches filamenteuses courtes. Leur analyse élémentaire effectuée par EDX conforte celle déterminée par diffraction des rayons X, en indiquant une forte teneur en fluor.

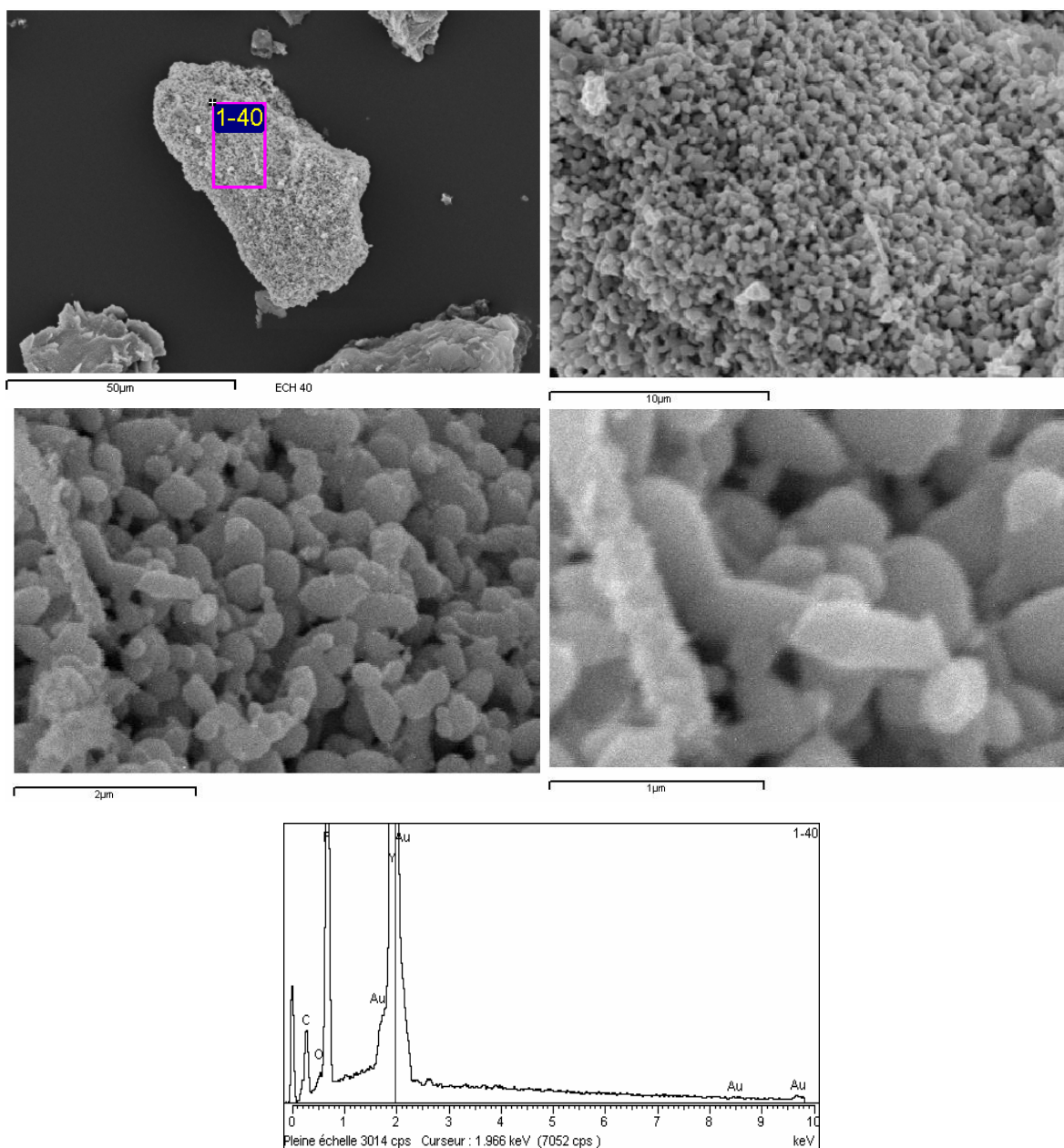


Figure 9 : Observation par microscopie électronique à balayage à différents grossissements et analyse EDX du produit de la réaction de l'yttrium avec les MWCNTs-F, suivi d'un traitement à 700°C pendant 5 heures sous atmosphère d'azote. Le rectangle représente la surface analysée par EDX.

3.2.3. Conclusion

Les divers résultats obtenus montrent une bonne réactivité entre Na et Y d'un côté et le fluor des nanotubes de carbone de l'autre. La microscopie, en particulier, montre l'obtention d'ébauches nanofilairentaires. Cependant, il est clair que l'état aggloméré du précurseur provoque la coalescence des particules d'halogénures formées, nuisant ainsi à l'observation

individuelle de nanofilaments, d'où la nécessité de mettre en oeuvre une méthode de dispersion des nanotubes.

3.3. Dispersion des MWCNTs fluorés par dépôt d'une suspension sur un support

Comme vu précédemment, les nanotubes nécessitent un état dispersé afin de mener potentiellement à la formation de nanoparticules individuelles. Une dispersion a été réalisée par dépôt à partir d'une suspension de nanotubes de carbone fluorés dans l'éthanol.

3.3.1. Mode opératoire

0,5 à 1 mg des nanotubes de carbone fluorés sont dispersés dans 50 mL d'éthanol, par ultrasonication pendant 5 minutes. Une goutte de cette solution est déposée puis évaporée sur des disques supports en nickel ou silicium. Les disques en nickel ont été utilisés comme support des nanotubes dans le cas de la réaction avec le sodium. Dans le cas de la réaction avec l'yttrium, des disques en silicium ont été utilisés afin d'éviter toute réaction entre le nickel et l'iode qui nuirait à la préservation d'un état de surface à peu près propre du support.

Les nanotubes de carbone fluorés, déposés sur les supports, ont ensuite été amenés à réagir avec le sodium et l'yttrium selon les mêmes conditions de manipulation que celles décrites précédemment.

3.3.2. Résultats

Les observations microscopiques sont illustrées ci-après.

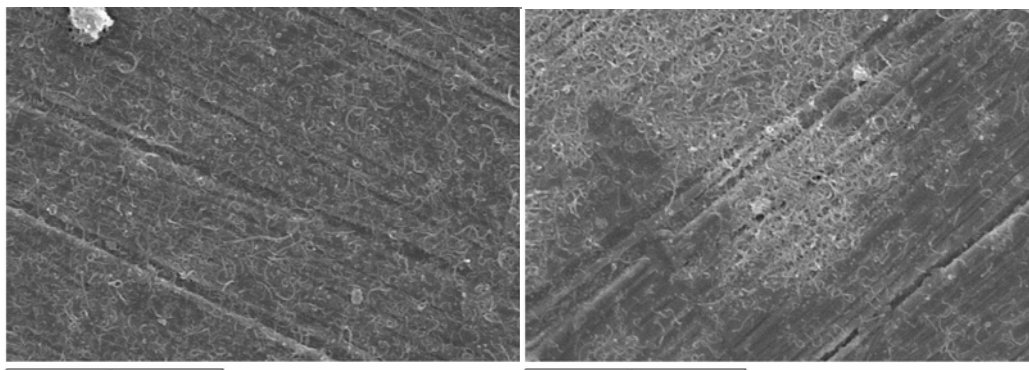


Figure 10 : Observation par microscopie électronique à balayage des nanotubes de carbone fluorés, dispersés par dépôt puis évaporation d'une goutte de suspension alcoolique.

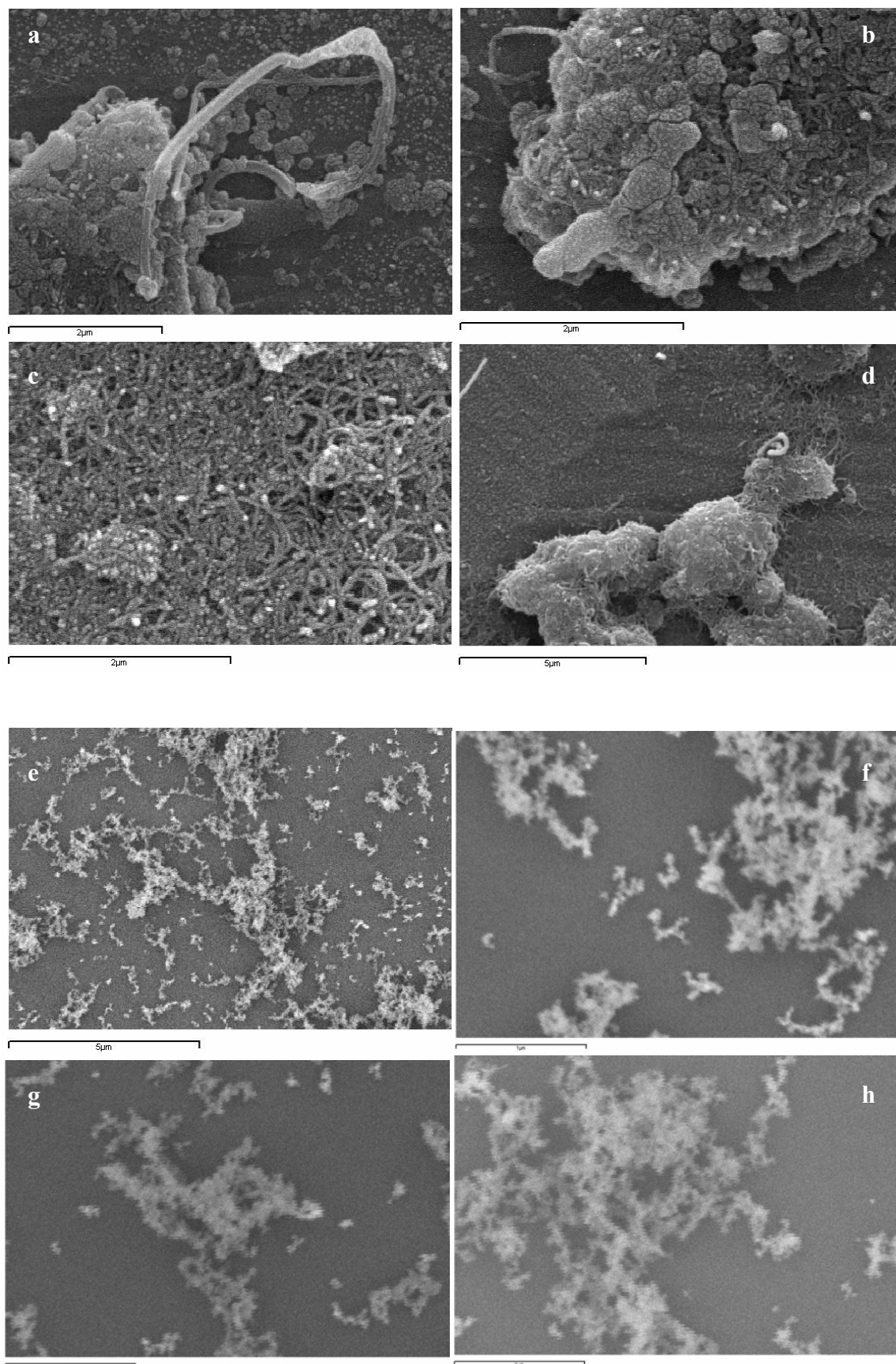


Figure 11: Clichés MEB du produit des réactions du sodium (a-d) et de l'yttrium (e-h) avec les MWCNTs-F dispersés par dépôt d'une suspension.

3.3.3. Conclusion

Les différents clichés obtenus montrent que la coalescence des cristaux est toujours très marquée. On remarque quelques fils, peut être recouverts, sortant des pelotes, ce qui confirme la nécessité d'une individualisation totale des filaments précurseurs afin d'aboutir à une morphologie finale filamentaire. La dispersion reste donc insuffisante ici et il est nécessaire d'augmenter cette dernière sur la surface du disque afin d'individualiser les nanofilaments. Nous avons donc opté pour l'utilisation de la méthode spin-coating pour la suite de l'étude.

3.4. Dispersion des MWCNTs fluorés par méthode spin-coating

La dispersion des nanotubes a été réalisée par méthode spin-coating à partir de la suspension précédente de nanotubes de carbone fluorés dans l'éthanol.

Trois vitesses de rotation ont été testées 1000, 2000, et 3000 tr/min (figure 12). Une vitesse de 1000 tr/min ne semble pas conduire à une dispersion suffisante des nanotubes. A 3000 tr/min, il devient difficile de retrouver un nanotube sur le support. La vitesse la mieux adaptée est celle de 2000 tr/min.

On remarque que les nanotubes de carbone fluorés obtenus sont courts. Cet effet est probablement dû à la sonication trop longue de la suspension.

3.4.1. Application aux réactions avec le sodium et l'yttrium

Les nanotubes de carbone fluorés dispersés à 2000 tr/min ont été amenés à réagir avec le sodium et l'yttrium selon les mêmes conditions de manipulation que celles décrites précédemment. Les observations microscopiques résultantes sont illustrées sur les figures 13 et 14.

D'après les clichés MEB, la structure filamentaire est toujours conservée et la dispersion semble efficace pour l'observation de nanofilaments individuels. La question qui se pose est de savoir si les nanotubes de carbone sont bien recouverts par une couche de fluorure. Des analyses EDX ponctuelles ne se sont pas avérées possibles, malgré la fine taille de la sonde, en raison de la poire d'interaction avec le substrat. Les analyses globales semblent toutefois fournir une réponse négative à cette question. Elles indiquent en effet l'absence de fluor.

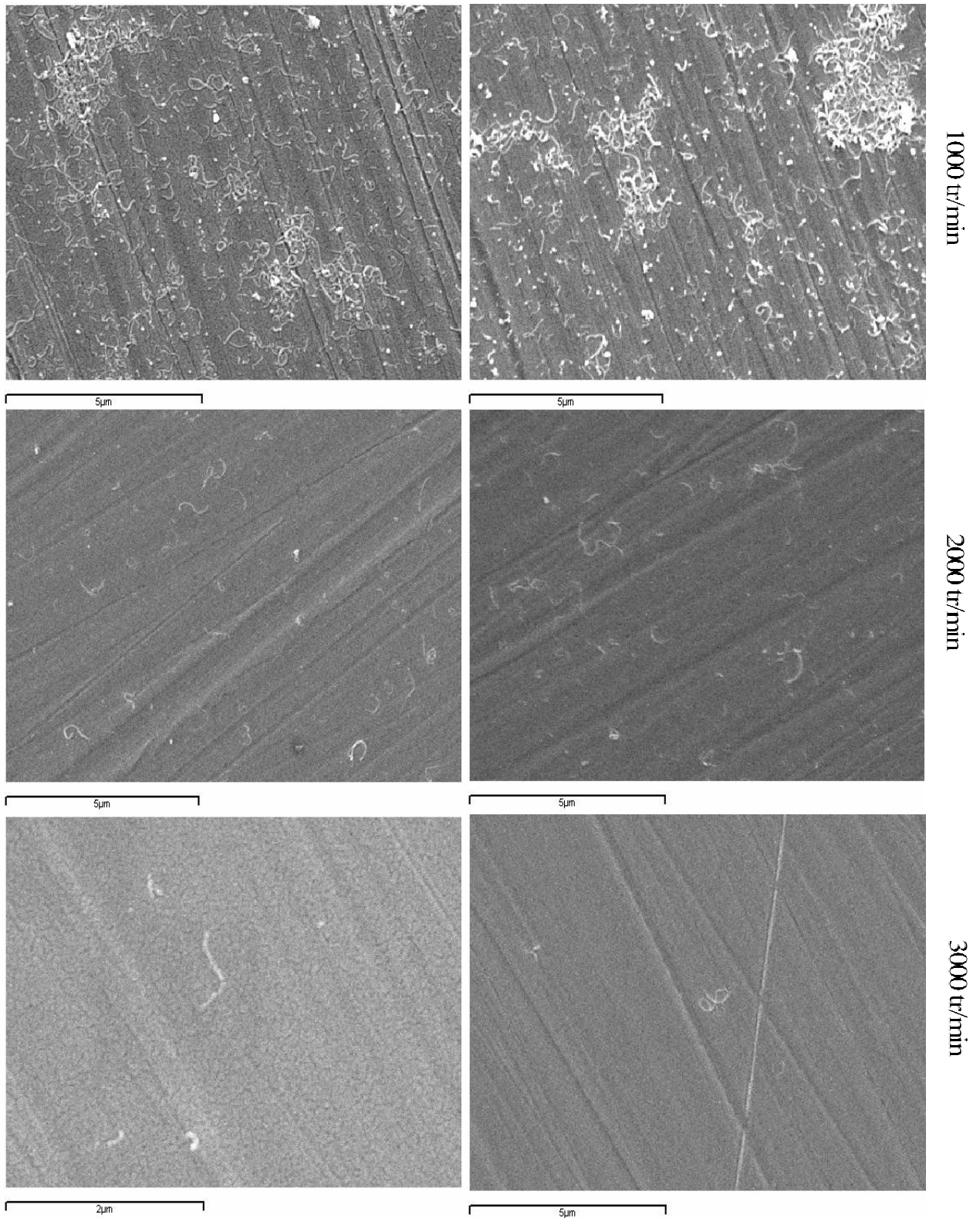


Figure 12 : Observation par microscopie électronique à balayage de nanotubes fluorés dispersés par méthode spin-coating à 1000, 2000 et 3000 tours/minute.

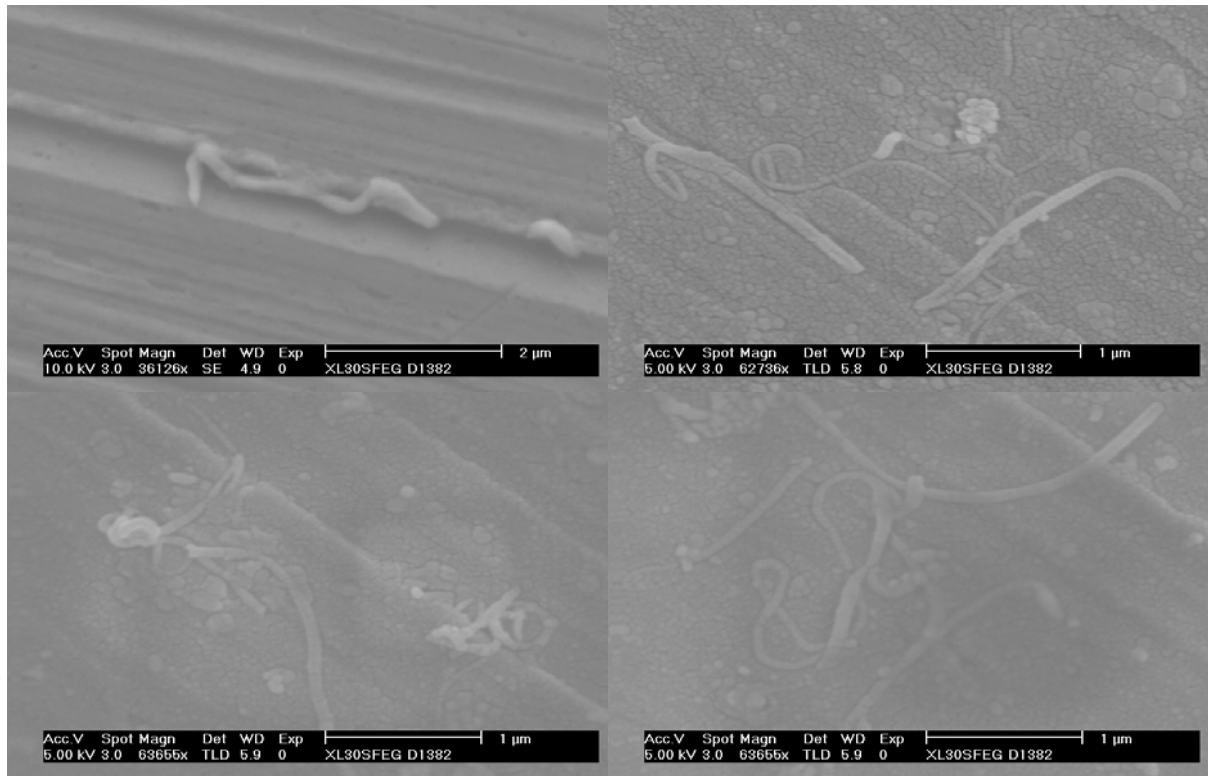


Figure 13 : Observation par microscopie électronique à balayage du produit de la réaction de dépôt du sodium sur des MWCNTs-F dispersés par spin-coating.

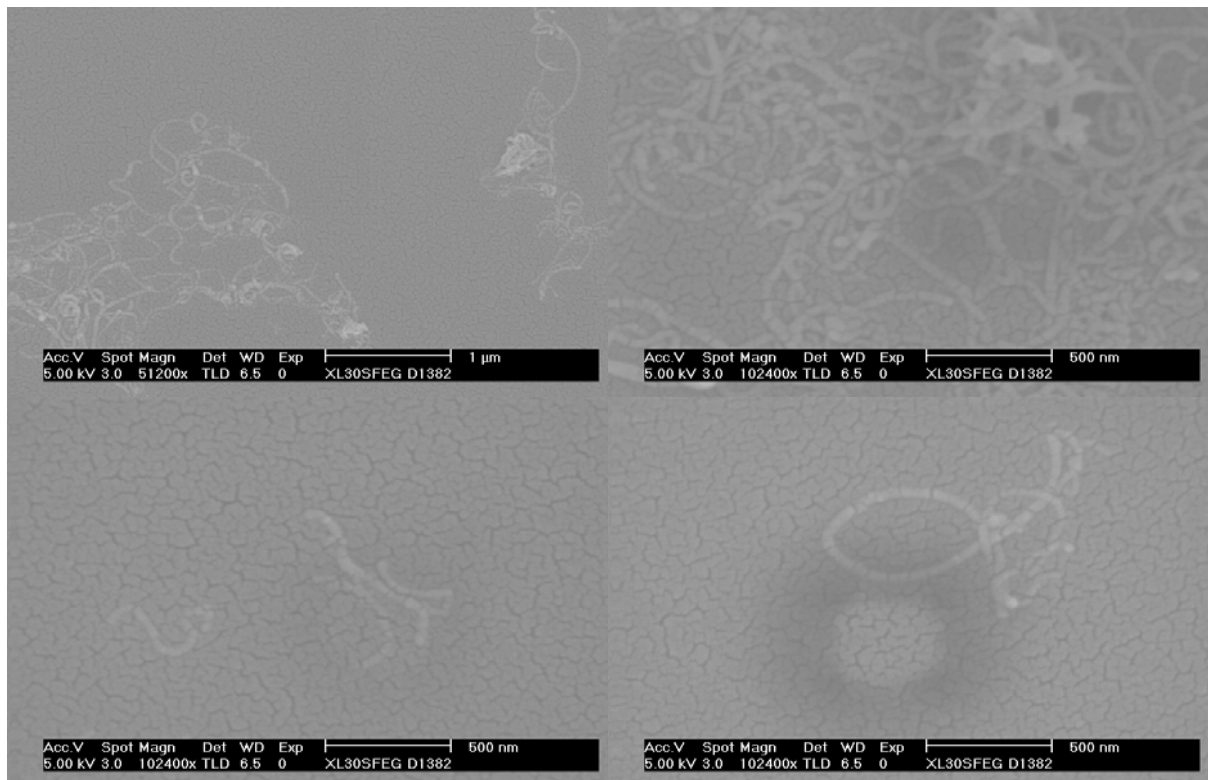


Figure 14 : Observation par microscopie électronique à balayage du produit de la réaction de dépôt d'yttrium sur des MWCNTs-F dispersés par spin-coating.

3.4.2. Discussion

Les résultats obtenus ne peuvent être expliqués que par une défluoration des nanotubes de carbone avec la température pendant les réactions effectuées. Ce départ du fluor, et sans doute sa réaction avec le support, peuvent être dus à la décomposition thermique du précurseur à température élevée ($T \geq 350^\circ\text{C}$). Les analyses thermogravimétriques figurées ci-dessous en témoignent. Cette décomposition semble plus aisée à partir de tubes fluorés isolés, puisque l'on retrouvait du fluor en opérant à partir de tubes fluorés agglomérés.

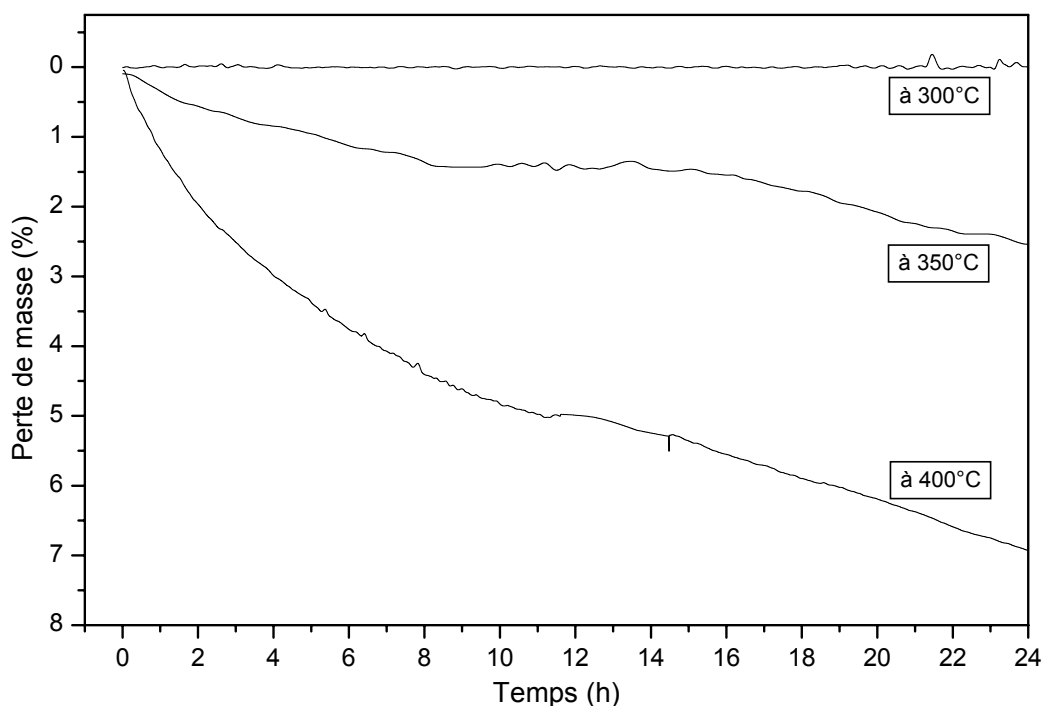


Figure 15 : Courbes d'analyse thermogravimétrique des nanotubes de carbone fluorés, sous atmosphère inerte, à 300°C, 350°C et 400°C.

3.5. Réaction des MWCNT fluorés avec le Butyl-Lithium

Etant donné l'effet perturbateur de la température, il nous a semblé intéressant de tenter de mettre en œuvre une méthode de synthèse à froid. Nous avons donc testé la réduction de la liaison C-F de tubes fluorés, isolés sur une surface, par le Butyl-Lithium. Le but de cette réaction est l'obtention d'un dépôt de LiF en surface des nanotubes de carbone.

3.5.1. Aspects expérimentaux

Les nanotubes de carbone fluorés sont déposés, par méthodes spin-coating à 2000 tr/min, sur des disques en nickel. Une goutte d'une solution de Butyl-Lithium (0,08 M) dilué dans l'hexane est déposée sur les disques également par méthode spin-coating à la même vitesse de rotation. Le disque est ensuite chauffé à 100°C pendant 5 minutes à l'air.

3.5.2. Résultats et discussion

Comme dans les précédentes études, la caractérisation des produits obtenus est réalisée par microscopie électronique à balayage et par analyse EDX. Les analyses microscopiques montrent des produits de morphologie filamentaire. L'analyse EDX de plusieurs zones de la surface du disque semble indiquer à nouveau l'absence de fluor et la seule présence de carbone.

Le fluor réagit donc avec le Li pour former le composé LiF. L'absence de ce dernier peut être due à une élimination des cristaux formés par la solution d'hexane vers les bords du disque, lors de sa rotation.

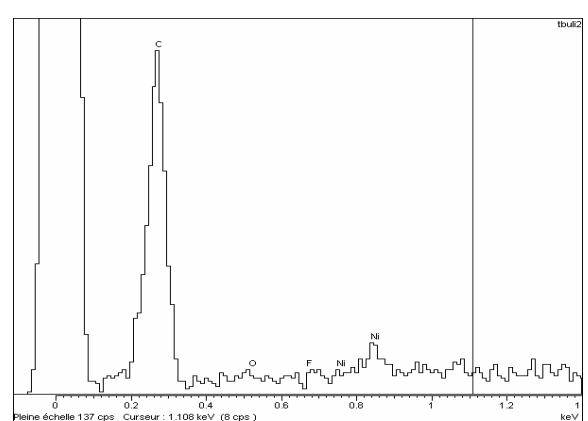
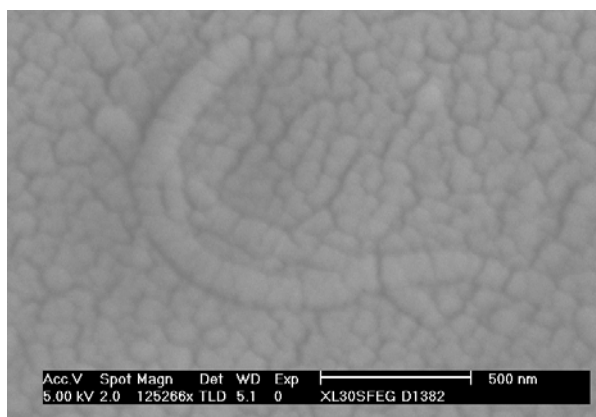
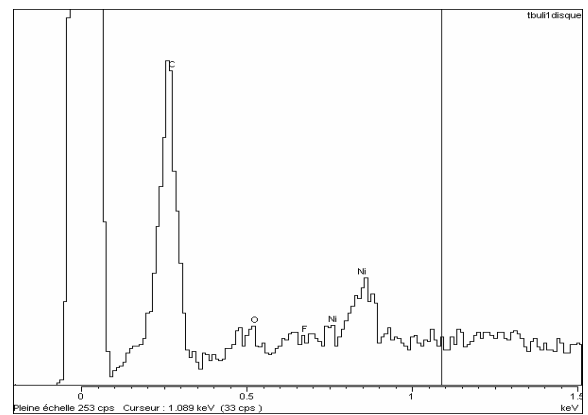
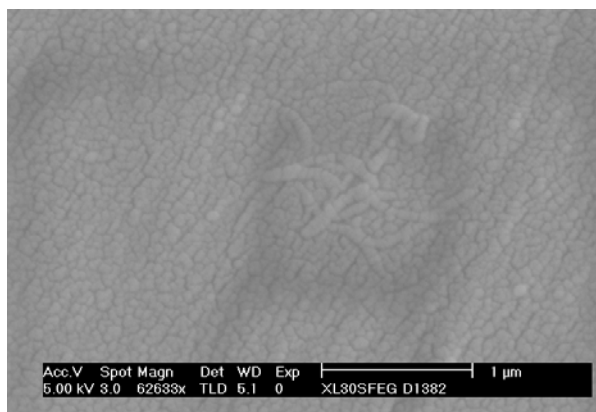
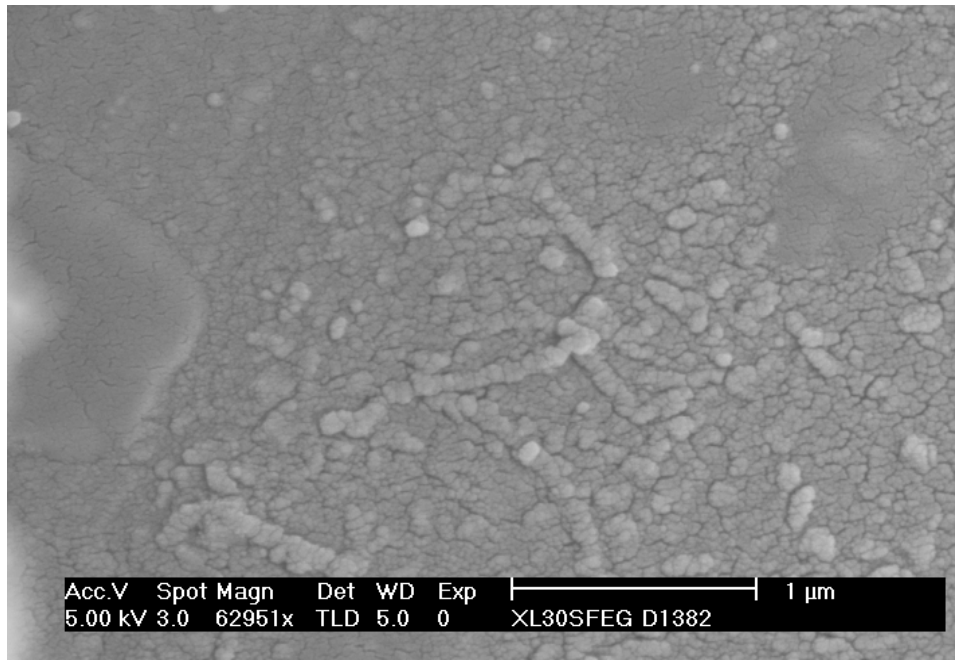


Figure 16 : Observation par microscopie électronique à balayage et analyse EDX du produit de la réaction du Butyl-Lithium avec les MWCNTs-F dispersés par spin-coating.

3.6. Conclusion de l'étude préliminaire

Les essais répertoriés ici n'ont pas permis d'aboutir à l'obtention de fluorures inorganiques nanofilamentaires par voie template. Le temps imparti pour ce travail ne nous permettra pas de développer plus avant cette partie.

Cette étude préliminaire nous aura toutefois permis de mieux cerner les conditions indispensables à la formation de tels édifices ainsi que les méthodes expérimentales à mettre en œuvre pour y parvenir. Elle nous aura également permis d'appréhender les difficultés liées à l'analyse ponctuelle. L'expérience acquise, nouvelle pour le laboratoire, devrait s'avérer profitable dans la suite du développement de ce travail.

4. Bibliographie

- [1] J. Liu, H. Wang, M. Zhu, B. Wang, H. Yan, *Mater. Res. Bull.* **38** 817 (2003)
- [2] J. Zhan, X. Hao, S. Wen, M. Jiang, *Physica E* **25** 409 (2005)
- [3] W.J. Li, E.W. Shi, J.M. Ko, Z.Z. Chen, H. Ogino, T. Fukuda, *J. Crystal Growth* **250** 418 (2003)
- [4] X. Chen, X. Zhang, C. Shi, X. Li, Y. Qian, *Solid State Com.* **134** 613 (2005)
- [5] J. Hu, Q. Lu, B. Deng, K. Tang, Y. Qian, Y. Li, G. Zhou, X. Liu, *Inorg. Chem. Com.* **2** 569 (1999)
- [6] W. Zhang, Z. Yang, J. Zhan, L. Yang, W. Yu, G. Zhou, Y. Qian, *Mater. Lett.* **47** 367 (2001)
- [7] J. Wang, Z. Deng, Y. Li, *Mater. Res. Bull.* **37** 495 (2002)
- [8] Z.Y. Yuan, B.L. Su, *Colloids and surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **241** 173 (2004)
- [9] Y. Gao, Z. Wang, J. Wan, G. Zou, Y. Qian, *J. Crystal Growth* **279** 415 (2005)
- [10] J. Du, Z. Liu, W. Wu, Z. Li, B. Han, Y. Huang, *Mater. Res. Bull.* **40** 928 (2005)
- [11] C. Guo, M. Cao, C. Hu, *Inorg. Chem. Com.* **7** 929 (2004)
- [12] X. Chen, X. Wang, C. An, J. Liu, Y. Qian, *Mater. Res. Bull.* **40** 469 (2005)
- [13] S. Pavasupree, Y. Suzuki, A. Kitiyanan, S. Pivsa-Art, S. Yoshikawa, *J. Solide State Chem.* **178** 2152 (2005)
- [14] Y.H Ni, X.W Wei, J.M Hong, Y. Ye, *Mater. Sc. & Eng. B* **121** 42 (2005)
- [15] R. S. Wagner, W. C. Ellis, *Appl. Phys. Lett.* **4** 89 (1964)
- [16] C.C. Tang, S.S. Fan, P. Li, M. Lamy de la Chapelle, H.Y. Dang, *J. Crystal Growth* **224** 117 (2001)
- [17] Y. Zhang, Q. Zhang, N. Wang, Y. Yan, H. Zhou, J. Zhu, *J. Crystal Growth* **226** 185 (2001)
- [18] C.C. Chen, C.C. Yeh, C.H. Chen, M.Y. Yu, H.L. Liu, J.J. Wu, K.H. Chen, L.C. Chen, J.Y. Peng, Y.F. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **123** 2791 (2001)
- [19] Z.J. Li, X.L. Chen, H.L. Li, Q.Y. Tu, Z. Yang, Y.P. Xu, B.Q. Hu, *Appl Phys. A* **72** 629 (2001)
- [20] Y. Zhang, N. Wang, R. He, J. Liu, X. Zhang, J. Zhu, *J. Crystal Growth* **233** 803 (2001)

- [21] C.H. Liang, G.W. Meng, G.Z. Wang, Y.W. Wang, L.D. Zhang, *Appl. Phys. Lett.* **78** 3202 (2001)
- [22] Y.W. Wang, L.D. Zhang, G.Z. Wang, X.S. Peng, Z.Q. Chu, C.H. Liang, *J. Crystal Growth* **234** 171 (2002)
- [23] Q. Yang, J. Sha, L. Wang, Y. Zou, J. Niu, C. Cui, D. Yang, *Physica E* **27** 319 (2005)
- [24] K.W. Wong, X.T. Zhou, F.C.K. Au, H.L. Lai, C.S. Lee, S.T. Lee, *Appl. Phys. Lett.* **75** 2918 (1999)
- [25] H.J. Choi, H.K. Seong, J.C. Lee, Y.M. Sung, *J. Crystal Growth* **269** 472 (2004)
- [26] H.L. Lai, N.B. Wong, *Appl. Phys. Lett.* **76** 294 (2000)
- [27] Y. Zhang, N. Wang, R. He, X. Chen, J. Zhu, *Solid State Com.* **118** 595 (2001)
- [28] S.R. Qi, X.T. Huang, Z.W. Gan, X.X. Ding, Y. Cheng, *J. Crystal Growth* **219** 485 (2000)
- [29] P. Pinheiro, M. C Schouler, P. Gadelle, M. Mermoux, E. Dooryhée, *Carbon* **38** 1469 (2000)
- [30] E. Flahaut, A. Govindaraj, A. Peigney, Ch. Laurent, A. Rousset, C. N. R. Rao, *Chem. Phys. Lett.* **300** 236 (1999)
- [31] G. Gulinoa, R. Vieiraa, J. Amadoua, P. Nguyena, M. J. Ledouxa, S. Galvagnob, G. Centib, C. Pham-Huu, *Appl. Cat. A: General* **279 (1-2)** 89(2005)
- [32] Y. Zhang, H. Ago, M. Yumura, S. Ohshima, K. Uchida, T. Komatsu, S. Iijima, *Chem. Phys. Lett.* **385** 177 (2004)
- [33] X.M. Meng, J.Q. Hu, Y. Jiang, C.S. Lee, S. T. Lee, *Chem. Phys. Lett.* **370** 825 (2003)
- [34] Y.H. Tang, Y.F. Zhang, H.Y Peng, N. Wang, C.S. Lee, S.T. Lee, *Chem. Phys. Lett.* **314** 16 (1999)
- [35] Y.H. Tang, Y.F. Zhang, N. Wang, C.S. Lee, X.D. Han, I. Bello, S.T. Lee, *J. Appl. Phys.* **85** 7981 (1999)
- [36] J. Qi, Y. Masumoto, *Mater. Res. Bull.* **36** 1407 (2001)
- [37] Z.Y. Jiang, Z.X. Xie, S.Y. Xie, X.H. Zhang, R.B. Huang, L.S. Zheng, *Chem. Phys. Lett.* **368** 425 (2003)
- [38] Z.Y. Jiang, Z.X. Xie, X.H. Zhang, S.Y. Xie, R.B. Huang, L.S. Zheng, *Inorg. Chem. Com.* **7** 179 (2004)
- [39] Y.F. Zhang, Y.H. Tang, X.F. Duan, Y. Zhang, C.S. Lee, N. Wang, I. Bello, S. T. Lee *Chem. Phys. Lett.* **323** 180 (2000)
- [40] T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* **243** 49 (1995)

- [41] P. Nikolaev, A. Thess, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* **266** 422 (1997)
- [42] Y.F. Zhang, Y.H. Tang, C. Lam, N. Wang, C.S. Lee, I Bello, S.T. Lee, *J. Crystal Growth* **212** 115 (2000)
- [43] Z.G. Bai, D.P. Yu, J.J. Wang, Y.H. Zou, W. Qian, J.S. Fu, S.Q. Feng, J. Xu, L.P. You, *Mater. Sc. & Eng. B* **72** 117 (2000)
- [44] G. Gu, M. Burghard, G.T. Kim, G.S. Düsberg, P.W. Chiu, V. Krstic, S. Roth, W.Q. Han, *J. Appl. Phys.* **90** 5747 (2001)
- [45] Y.C. Kong, D.P. Yu, B. Zhang, W. Fang, S.Q. Feng, *Appl. Phys. Lett.* **78** 407 (2001)
- [46] H.Z. Zhang, Y.C. Kong, Y.Z. Wang, X. Du, Z.G. Bai, J.J. Wang, D.P. Yu, Y. Ding, Q.L. Hang, S.Q. Feng, *Solid State Com.* **109** 677 (1999)
- [47] Z.X. Yang, F. Zhu, Y.J. Wu, W. Zhou, Y. Zhang, *Physica E*: **27** 351 (2005)
- [48] Z. Cui, G.W. Meng, W.D. Huang, G.Z. Wang, L.D. Zhang, *Mater. Res. Bull.* **35** 1653 (2000)
- [49] M. He, P. Zhou, S. Noor Mohammad, G.L. harris, J.B. Halpern, R. Jacobs, W.L. Sarney, L. Salamanca-Riba, *J. Crystal Growth* **231** 357 (2001)
- [50] X. Zhang, Y. Zhang, Y. Song, Z. Wang, D. Yu, *Physica E*: **28** 1 (2005)
- [51] B.R. Johnson, M.J. Schweiger, S.K. Sundaram *J. Non-Cryst. Solids* **351** 1410 (2005)
- [52] G. E. Possin, *Rev. Sci. Instrum.* **41** 772 (1970)
- [53] W. D. Williams, N. Giordano, *Rev. Sci. Instrum.* **55** 410 (1984)
- [54] J. Hu, T. W. Odom, C. M. Lieber, *Acc. Chem. Res.* **32** 435 (1999)
- [55] T.-A. Hanaoka, A. Heilmann, M. Kröll, H.-P. Kormann, Th. Sawitowski, G. Schmid, P. Jutzi, A. Klipp, U. Kreibig, R. Neuendorf, *Appl. Organometall. Chem.* **12** 367 (1998)
- [56] S. Shingubara, O. Okino, Y. Sayama, H. Sakaue, T. Takahagi, *Solid State Electronics* **43** 1143 (1999)
- [57] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Science* **279** 548 (1998)
- [58] S.Valizadeh, J. M.George, P. Leisner, L. Hultman, *Electrochimica Acta.* **47** 865 (2001)
- [59] N.B. Chaure, P. Stamenov, F.M.F. Rhen, J.M.D. Coey, *J. Magnetism and Magnetic Materials* **290-291** 1210 (2005)
- [60] X.Y. Zhang, Y. Cai, J.Y. Miao, K.Y. Ng, Y.F. Chan, X.X. Zhang, N. Wang, *J. Crystal Growth* **276** 674 (2005)
- [61] A. Saedi, M. Ghorbani, *Mater. Chem. & Phys.* **91** 417 (2005)

- [62] X. Xu, L. Chen, C. Wang, Q. Yao, C. Feng, *J. Solid State Chem.* **178** 2163 (2005)
- [63] S. Valizadeh, J.M. George, P. Leisner, L. Hultman, *Thin Solid Films* **402** 262 (2002)
- [64] M. H. Huang, A. Choudrey, P. D. Yang, *Chem. Com.* **12** 1063 (2000)
- [65] Z. Zhang, S. Dai, D. A. Blom, J. Shen, *Chem. Mater.* **14** 965 (2002)
- [66] G.L. Hornyak, A.C. Dillon, P.A. Parilla, J.J. Schneider, N. Czap, K.M. Jones, F.S. Fagoon, A. Mason, M.J. Heben, *Nanost. Mater.* **12** 83 (1999)
- [67] O.J. Lee, S.K. Hwang, S.H. Jeong, P.S. Lee, K.H. Lee, *Synth. Met.* **148** 263 (2005)
- [68] X. Wang, X. Wang, W. Huang, P.J. Sebastian, S. Gamboa, *J. Power Sources* **140** 211 (2005)
- [69] G.S. Wu, T. Xie, X.Y. Yuan, Y. Li, L. Yang, Y.H. Xiao, L.D. Zhang, *Solid State Com.* **134** 485 (2005)
- [70] E. Dujardin, T.W. Ebbesen, H. Htanigaki, *Science* **265** 1850 (1994)
- [71] D. Ugarte, A. Châtelain, W.A. de Heer, *Science* **274** 1897 (1996)
- [72] Y.K. Chen, A. Chu, J. Cook, M.L.H. Green, P.J.F. Harris, R. Heesom, M. Humphries, J. Sloan, S.C. Tsang, J.F.C. Turner, *J. Mater. Chem.* **7** 545 (1997)
- [73] C.H. Kiang, J.S. Choi, T.T. Tran, A.D. Bacher, *J. Phys. Chem. B* **103** 7449 (1999)
- [74] P.M. Ajayan, S. Iijima, *Nature* **358** 333 (1993)
- [75] D. Ugarte, T. Stöckli, J.M. Bonard, A. Châtelain, W.A. de Heer, *Appl. Phys. A* **67** 101 (1998)
- [76] J. Sloan, M. C. Novotny, S. R. Bailey, G. Brown, C. Xu, V. C. Williams, S. Friedrichs, E. Flahaut, R. L. Callender, A. P. E. York, K. S. Coleman, M. L. H. Green, R. E. Dunin-Borkowski, J. L. Hutchison, *Chem. Phys. Lett.* **329** 61 (2000)
- [77] R.M. Lago, S.C. Tsang, K.L. Lu, Y.K. Chen, M.L.H. Green, *J. Chem. Soc., Chem. Com.* 1355 (1995)
- [78] H.Q. Wu, X.W. Wei, M.W. Shao, J.S. Gu, *J. Crystal Growth* **265** 184 (2004)
- [79] H.Q. Wu, X.W. Wei, M.W. Shao, J.S. Gu, M.Z. Qu, *Chem. Phys. Lett.* **364** 152 (2002)
- [80] N. Keller, C. Pham-Huu, T. Shiga, C. Estournès, J.M. Grenèche, M.J. Ledoux, *J. Magnetism and Magnetic Materials* **272** 1642 (2004)
- [81] B.K. Pradham, T. Toba, T. Kyotani, A. Tomita, *Chem. Mater.* **10** 2510 (1998)
- [82] B.K. Pradham, T. Kyotani, A. Tomita, *Chem. Com.* 1317 (1999)
- [83] Y. Zhang, H. Dai, *Appl. Phys. Lett.* **77** 3015 (2000)
- [84] B.C. Satishkumar, A. Govindaraj, M. Nath, C.N.R. Rao, *J. Mater. Chem.* **10** 2115 (2000)
- [85] P. Chen, X. Wu, J. Lin, K.L. Tan, *J. Phys. Chem. B* **103** 4559 (1999)

- [86] A. Jitianu, T. Cacciaguerra, M.H. Berger, R. Benoit, F. Béguin, S. Bonnamy, *J. Non-Cryst. Solids* **345&346** 596 (2004)
- [87] A. Jitianu, T. Cacciaguerra, R. Benoit, S. Delpeux, F. Béguin, S. Bonnamy, *Carbon* **42** 1147 (2004)
- [88] H.J. Dai, E.W. Wong, Y. Z. Lu, S.S. Fan, C.M. Lieber, *Nature* **375** 769 (1995)
- [89] Z. Pan, H.L. Lai, F.C.K. Au, X. Duan, W. Zhou, W. Shi, N. Wang, C.S. Lee, N.B. Wong, S.T. Lee, S. Xie, *Adv. Mater.* **12 (16)** 1186 (2000)
- [90] H. Dai, E.W. Wong, Y.Z. Lu, S. Fan, C.M. Liaber, *Nature* **375** 769 (1995)
- [91] W. Han, S. Fan, Q. Li, Y. Hu, *Science* **277** 1287 (1997)
- [92] Y. Zhang, J. Liu, R. He, Q. Zhang, X. Zhang, J. Zhu, *Chem. Phys. Lett.* **360** 579 (2002)
- [93] W. Han, S. Fan, Q. Li, B. Gu, *Appl. Phys. Lett.* **71 (16)** 2271 (1997)
- [94] C. Tang, S. Fan, M.L. de la chapelle, H. Dang, P. Li, *Adv. Mater.* **12 (18)** 1346 (2000)
- [95] W.Q. Han, Y. Bando, K. Kuashima, T. Sato, *Appl. Phys. Lett.* **73** 3085 (1998)
- [96] D. Golberg, Y. Bando, W. Han, K. Kurashima, T. Sato, *Chem. Phys. Lett.* **308** 337 (1999)
- [97] W. Han, P. Redlich, F. Ernst, M. Rühle, *Appl. Phys. Lett.* **75** 1875 (1999)

CONCLUSION GENERALE - PERSPECTIVES

Conclusion générale - Perspectives

Au cours de ce travail, nous avons étudié la réactivité des nanotubes de carbone vis-à-vis de l'oxygène, du fluor ou de molécules fluorées oxydantes ainsi que leurs applications dans l'élaboration de matériaux nanostructurés.

Ce travail a permis, en premier lieu, de mettre au point un ensemble de modes opératoires performants dans le cadre d'une étude nouvelle pour le laboratoire. Une étude comparative de la fonctionnalisation, par l'oxygène ou le fluor, des nanotubes de carbone de différentes caractéristiques a ainsi pu être réalisée. Celle-ci a débouché sur l'obtention de tubes bifonctionnalisés par des hétéroéléments. Ce nouveau type de dérivé pourrait présenter un potentiel intéressant dans le domaine du renfort pour matériaux composites, ou encore en guise de précurseur à l'élaboration de nanomatériaux filamentaires hétéroatomiques, telle que nous l'avons envisagée dans le dernier chapitre.

Des conditions douces de synthèse, en terme de température, ont permis de démontrer la capacité des nanotubes de carbone monoparois à stocker le fluor puis à le libérer facilement, tout en conservant la structure tubulaire, avec une faible évolution du désordre structural. La réversibilité d'un tel processus, qui fait l'objet d'un dépôt de brevet en cours, pourrait s'avérer prometteuse dans divers domaines (énergétique, stockage, transport ...).

L'intercalation de l'hexafluorure de tungstène a été réalisée dans l'espace interplanaire des nanotubes de carbone multiparois issus d'un mode de synthèse catalytique. Le produit obtenu ne semble pas présenter de véritable ordre à longue distance. Le succès dans l'obtention de nanoparticules d'oxyfluorures de tungstène, via une réaction d'échange dans l'espace interplanaire des nanotubes multiparois, en fait une méthode de synthèse tout à fait générale vis-à-vis de l'élaboration de nanoparticules de toutes sortes.

Si, la tentative d'élaboration de structures halogénées de type nanofilamentaire à partir de nanotubes de carbone fonctionnalisés n'a pu atteindre son objectif initial, elle aura permis à l'équipe un premier défrichage dans un domaine où l'expertise reste à acquérir pour elle.

Sur la base des résultats de ce travail, beaucoup d'études ultérieures sur les nanotubes de carbone peuvent donc être envisagées. Il serait sans doute intéressant de réaliser en premier lieu une étude électrochimique des nanotubes de carbone monoparois en fagots, fluorés à basses températures, en vue d'une application pour piles au lithium.

ANNEXES

ANNEXE A : MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE..... 177

ANNEXE B : MICROSCOPIE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION..... 179

ANNEXE C : SPECTROSCOPIE DES PHOTOELECTRONS X (XPS) 183

ANNEXE D : RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE (RMN) 184

**ANNEXE E : DESORPTION DU FLUOR SOUS VIDE DYNAMIQUE, DANS LES
SWCNTS EN FAGOT FLUORES A BASSE TEMPERATURE 185**

ANNEXE A : MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE

La microscopie électronique à balayage est une technique puissante qui permet d'obtenir des grossissements de l'ordre de 20000 à 25000 et un pouvoir de résolution de 5 à 10 nm et jusqu'à 1 nm pour les appareils les plus performants.

L'inconvénient de l'emploi des électrons est la nécessité de travailler sous vide secondaire.

➤ *Principe*

Un très fin faisceau convergent d'électrons incidents balaye point par point la surface de l'échantillon. De nombreux phénomènes physiques se produisent lorsque les électrons rencontrent la matière. Les électrons peuvent être diffusés ou diffractés. Des électrons secondaires, ainsi que des photons X ou UV peuvent être émis, etc...Tous ces effets peuvent être mesurés par un détecteur approprié. Le détecteur permet d'associer une valeur représentant l'intensité du phénomène, à un point donné sur la surface de l'échantillon. Le balayage de l'échantillon par le faisceau d'électrons permet d'enregistrer une suite de valeurs, et de reconstruire point par point la cartographie de l'effet mesuré à la surface de l'échantillon. C'est donc l'amplitude de l'effet physique mesuré qui est utilisée pour former une image.

➤ *Appareillage*

Un microscope électronique à balayage (MEB) comprend principalement les éléments suivants, dans l'ordre de parcours des électrons: un système de production de la sonde électronique, un système de balayage, un échantillon, des détecteurs et enfin un système d'acquisition et de traitement de l'image. (Figure a)

Le canon à électrons est essentiel pour la résolution du microscope. Plus la taille du faisceau électronique balayant l'échantillon sera petite, plus la résolution sera élevée. Le condenseur, deux lentilles électromagnétiques, peut concentrer cette source pour obtenir une sonde généralement de l'ordre de 5 Å de diamètre. Le système de balayage, constitué de

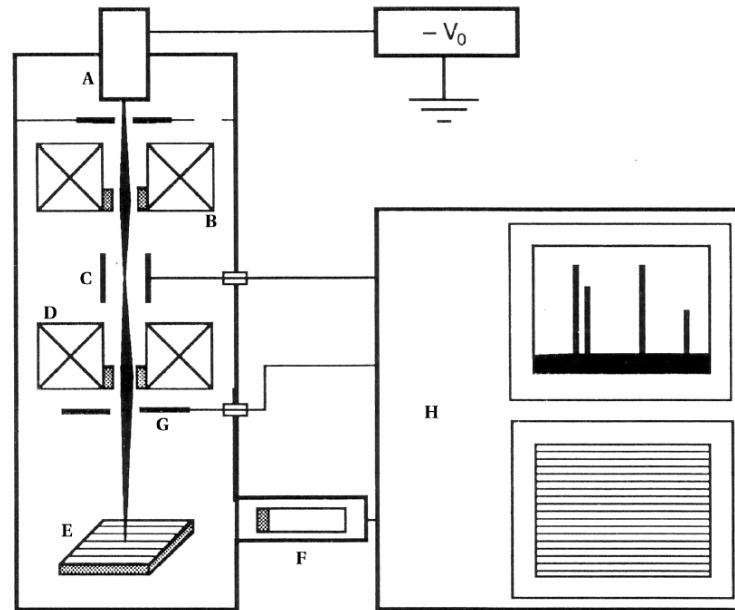


Figure a : Schéma de principe d'un MEB. A : Canon à électrons. B : Condenseur. C : Système de déflection-balayage. D : Objectif. E : Echantillon. F : Détecteur d'électrons à scintillation. G : Détecteur d'électrons rétrodiffusés à semi-conducteur. H : Système de commande et de traitement des informations.

bobines électromagnétiques comme pour un téléviseur, va dévier le faisceau d'électrons, pour que la sonde balaye la zone de l'échantillon que l'on souhaite observer. C'est la vitesse de balayage de la sonde sur l'échantillon qui détermine le grandissement. L'échantillon proprement dit est monté sur une platine goniométrique permettant d'effectuer des mouvements de translation, de rotation et d'inclinaison, pour observer l'échantillon sous tous les angles. La surface de l'échantillon doit impérativement être conductrice. Dans le cas contraire, les électrons apportés par la sonde ne pourront pas être évacués de la surface de l'échantillon. Il s'ensuivrait un phénomène local de charge, déviant la sonde, et détériorant sa résolution. Il est donc nécessaire de légèrement métalliser la surface d'un échantillon isolant que l'on souhaiterait imager. Un MEB est équipé de plusieurs types de détecteurs, suivant ce que l'on souhaite observer. Un détecteur d'électrons à scintillateur ainsi qu'un détecteur d'électrons rétrodiffusés sont toujours présents. Il est fréquent de rencontrer un spectromètre à rayons X, pour analyser l'énergie des rayons X émis par l'échantillon. Tous les détecteurs, ainsi que le système de balayage, sont reliés à un système d'acquisition, qui réalisera la formation de l'image proprement dite. Les images étant numériques, il est possible d'effectuer tous les traitements d'image que l'on souhaite, comme l'amélioration du contraste et de la luminosité, etc. .

ANNEXE B : MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE EN TRANSMISSION

➤ *Principe*

Le pouvoir séparateur de tout microscope est limité par les effets de diffraction à la pupille d'ouverture de l'objectif. Considérons un objet plan non périodique, éclairé par un rayonnement non cohérent. La plus petite distance d entre deux points de l'objet, appelée distance de résolution, qui permet encore la séparation de leurs images données par l'objectif est liée à la longueur d'onde λ , à l'indice de réfraction n du milieu entre objet et objectif et à l'ouverture α de l'objectif par la relation :

$$d = \frac{0,6\lambda}{n \cdot \sin \alpha}$$

Le microscope électronique à transmission (MET) utilise l'onde associée à un corpuscule, l'électron, pour former une image stigmatique et diminuer la distance de résolution. La longueur d'onde λ associée à l'électron est faible, ce qui permet d'augmenter la résolution. Cependant, les lentilles électromagnétiques ne sont pas corrigées des phénomènes d'aberration sphérique. L'ouverture α de l'objectif d'un MET est nécessairement faible, de l'ordre de 2-10 radians, pour limiter ces aberrations. D'autres part, un vide poussé est réalisé dans le microscope pour permettre la propagation des électrons ce qui pose l'indice à un. Ainsi, la résolution théorique d'un MET est déterminée uniquement par la longueur d'onde associée aux électrons, qui ne dépend que de la tension d'accélération.

➤ *Appareillage*

Un MET comprend principalement les éléments suivants, dans le sens de parcours des électrons: un canon à électrons, un système condenseur, un échantillon mince, une lentille objectif, un diaphragme objectif, un système de lentilles de projection, et enfin, un système d'observation et d'acquisition. (Figure b)

Le canon à électrons est un canon à émission thermo-ionique. Les électrons émis par la source sont collectés par un système de condenseurs, composés de lentilles électromagnétiques focalisant les électrons sur un point, le plus petit possible, appelé cross-over. L'échantillon doit être mince, pour pouvoir transmettre les électrons. Il est monté sur une platine porte-objet permettant de le positionner précisément sous le faisceau électronique.

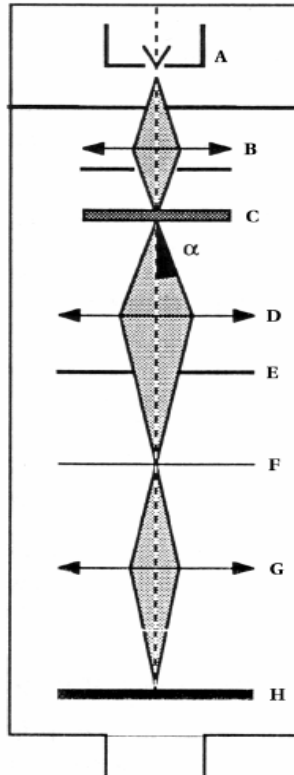


Figure b : Schéma de principe d'un MET. A : Canon à électrons. B : Système de condenseurs. C : Objet mince. D : Objectif. E : Plan focal de l'objectif, et diaphragme délimitant l'ouverture a . F : Plan image de l'objectif. G : Système de lentilles de projection. H : Écran d'observation ou film photographique.

Le porte-objet est une platine goniométrique eucentrique, permettant d'orienter l'échantillon de diverses façons tout en conservant la partie observée dans le champ. Une lentille objective est placée derrière l'échantillon, suivie par un système de lentilles de projection, permettant d'agrandir l'image comme pour un microscope optique classique. L'observation de l'image proprement dite a lieu sur un écran fluorescent, émettant un rayonnement visible sous l'effet de l'excitation électronique. Pour la prise d'image, l'écran fluorescent est remplacé par un film photographique, sensible aux électrons. L'épaisseur de l'échantillon est nécessairement faible pour transmettre les électrons. Dans ces conditions, le phénomène d'extinction dominant est la diffusion par les particules se trouvant au sein de l'échantillon. Ainsi, le contraste est créé par la diffusion des électrons et par le diaphragme, seuls les rayons diffusés dans l'angle d'ouverture participant à la formation de l'image, les autres étant stoppés dans le microscope.

Il est possible d'augmenter le contraste de l'image en plaçant un diaphragme au niveau du

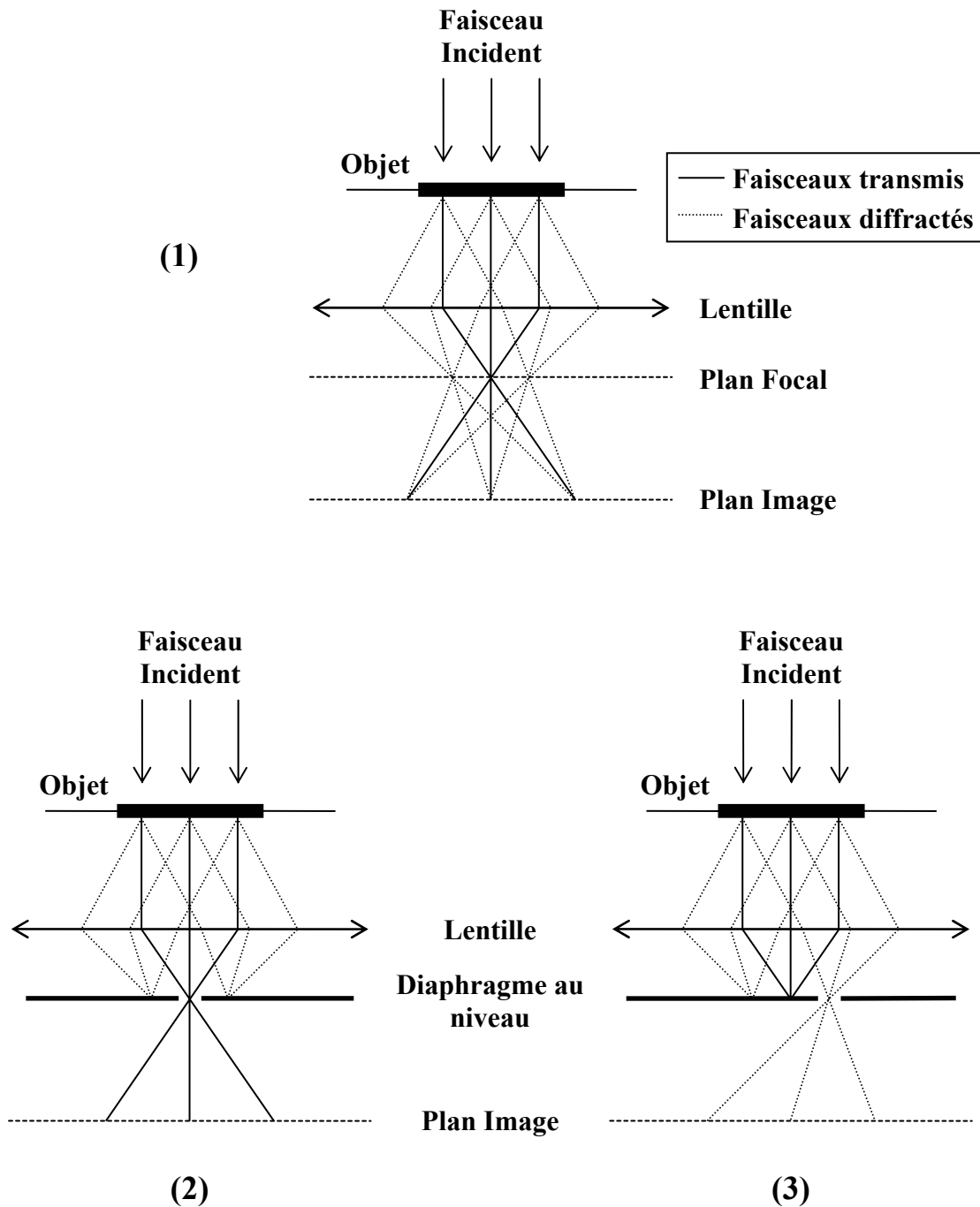


Figure c : (1) Modèle simple du principe de formation de l'image en Microscopie Electronique à Transmission. (2) Champ clair. (3) Champ noir.

plan focal image de manière à masquer les faisceaux diffractés (figure c(2)). L'objet observé apparaissant en sombre sur un fond clair, on désigne cette technique sous le nom de champ clair. Dans le cas des nanotubes de carbone, elle nous offre une vue en coupe de leur structure. Il est également possible de sélectionner avec le diaphragme une tache de

diffraction (figure c (3)). La zone responsable de la diffraction apparaît alors en clair sur fond sombre. Cette technique, dite de champ noir, permet essentiellement de localiser les zones présentant des orientations cristallines différentes. Dans les cas des observations en haute résolution, le faisceau direct est combiné à un ou plusieurs faisceaux diffractés. Ceci donne lieu à des interférences dont la nature varie suivant le nombre de faisceaux sélectionnés. Dans le cas le plus simple où un seul faisceau diffracté est sélectionné, les franges d'interférences coïncident avec l'image des plans cristallins en position de Bragg. Cette technique s'avère particulièrement précieuse dans notre cas puisqu'elle nous permet d'observer l'organisation des couches de graphène au sein des nanotubes.

➤ *Analyse chimique élémentaire par spectrométrie de rayons X*

L'énergie des rayons X émis lors de la désexcitation des atomes dépend de leur nature chimique. En analysant le spectre des rayons X, on peut avoir une analyse élémentaire. L'analyse peut se faire par dispersion d'énergie (EDS, energy dispersive spectroscopy), par transformée de Fourier ou par spectroscopie de pertes d'énergie (EELS, electron energy loss spectroscopy).

❖ *Analyse dispersive en énergie (EDS ou EDX)*

Les photons X sont captés par un détecteur solide, un semiconducteur de silicium dopé au lithium, refroidi à l'azote liquide (figure d). Les photons X provoquent des ionisations dans le semiconducteur, les paires électrons libre/trous migrent sous l'effet du champ électrique de polarisation et provoquent des impulsions dont la hauteur est proportionnelle à l'énergie de la particule incidente. On peut séparer par un discriminateur les impulsions selon leur hauteur, et donc compter les photons incidents selon leur énergie.

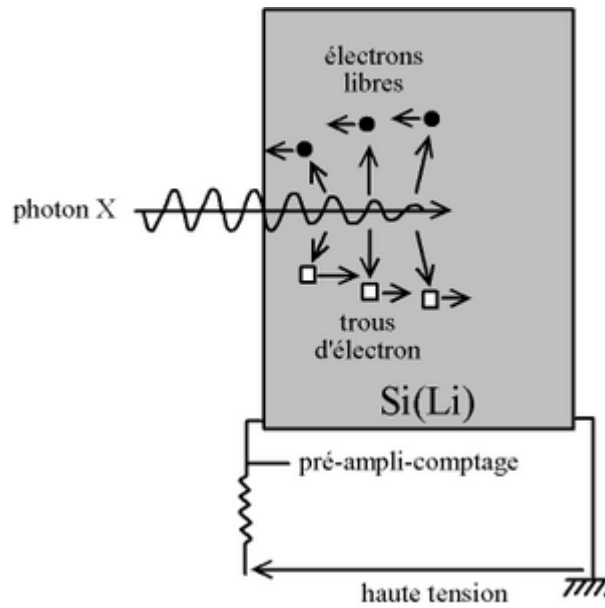


Figure d : Schéma de principe d'une analyse par dispersion d'énergie.

ANNEXE C : SPECTROSCOPIE DES PHOTOELECTRONS X (XPS)

L'analyse des surfaces par XPS se fait par irradiation d'un échantillon avec un rayonnement de photons X monochromatique ou polychromatique et par mesure de l'énergie des électrons émis. Les photons interagissent avec les atomes de surfaces du matériau, et des électrons sont émis par effet photoélectronique. Les électrons émis possèdent une énergie cinétique mesurable qui est donnée par la relation :

$$E_1 = h\nu - E_c$$

où E_c est l'énergie cinétique de l'électron photo émis, $h\nu$ est l'énergie du photon incident et E_1 est l'énergie de liaison de l'électron d'un atome de la cible.

Cette énergie de liaison est caractéristique de l'atome et de ses proches voisins. Lorsque le photoélectron a quitté l'atome, cet atome se trouve alors dans un état instable. L'atome retrouve sa stabilité par émission radiative (fluorescence) ou par transition Auger.

Chaque élément possède un ensemble d'énergie de liaison unique, donc avec l'XPS nous pouvons identifier un élément et sa concentration à la surface d'un matériau. Parfois des déplacements dans les énergies de liaison peuvent être observés (chemical shifts), ils proviennent de différences dans les potentiels chimiques et les polarisabilités des composants. Ces déplacements chimiques peuvent être utilisés pour identifier les états chimiques du matériau analysé.

Dans le cas de composés fluorocarbonés solides, l'XPS permet d'obtenir la composition chimique du composé par le rapport des surfaces des pics du carbone et du fluor.

ANNEXE D : RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE (RMN)

La RMN étudie les phénomènes d'absorption d'une onde radiofréquence par les noyaux des atomes d'un échantillon placé dans un champ magnétique intense. Dans le cas d'un spin nucléaire I , on associe un moment angulaire noté J dont la valeur associée est :

$$J = \hbar \sqrt{I \cdot (I+1)} \quad \text{avec } \hbar \text{ est la constante de Planck } / 2\pi$$

Le moment magnétique μ est défini par : $\mu = \gamma \cdot \hbar \cdot I$ avec γ est le rapport gyromagnétique du noyau.

Dans le cas du fluor ^{19}F , I vaut $\frac{1}{2}$ et le moment magnétique de spin est assimilable à une aiguille aimantée dont l'orientation est quelconque en l'absence de champ magnétique.

Lors de l'application d'un champ magnétique B_0 , on assiste à une levée de dégénérescence d'énergie, et l'orientation des spins se fait de façon parallèle à B_0 (position la plus probable) ou antiparallèle à B_0 (position la moins probable).

La différence entre les deux niveaux d'énergie obtenue par la levée de dégénérescence (effet Zeeman) vaut :

$$\Delta E = \gamma \cdot \hbar \cdot B_0 = h \cdot \nu$$

Une transition entre deux niveaux d'énergie aura lieu pour une fréquence ν_0 dite fréquence de Larmor définie par :

$$\nu_0 = \gamma \cdot B_0 / 2\pi$$

L'effet Zeeman ne dépend que du champs externe et du rapport gyromagnétique γ qui est une grandeur intrinsèque du noyau considéré : elle ne donne pas accès à une information moléculaire. Par contre, l'influence du milieu environnant (au niveau de la molécule) sur le noyau observé crée des champs locaux (par opposition au champs statique B_0 qui est externe) qui viennent apporter une contribution au champs magnétique effectivement vu par le noyau. Ceci se traduit par des déplacements en fréquence (déplacements chimiques) et des éclatements des raies.

ANNEXE E : DESORPTION DU FLUOR SOUS VIDE DYNAMIQUE, DANS LES SWCNTs EN FAGOT FLUORÉS A BASSE TEMPERATURE

Les nanotubes de carbone fluorés à -178°C puis défluorés sous vide dynamique à l'ambiante, ont été étudiés par RMN ^{19}F (figure e).

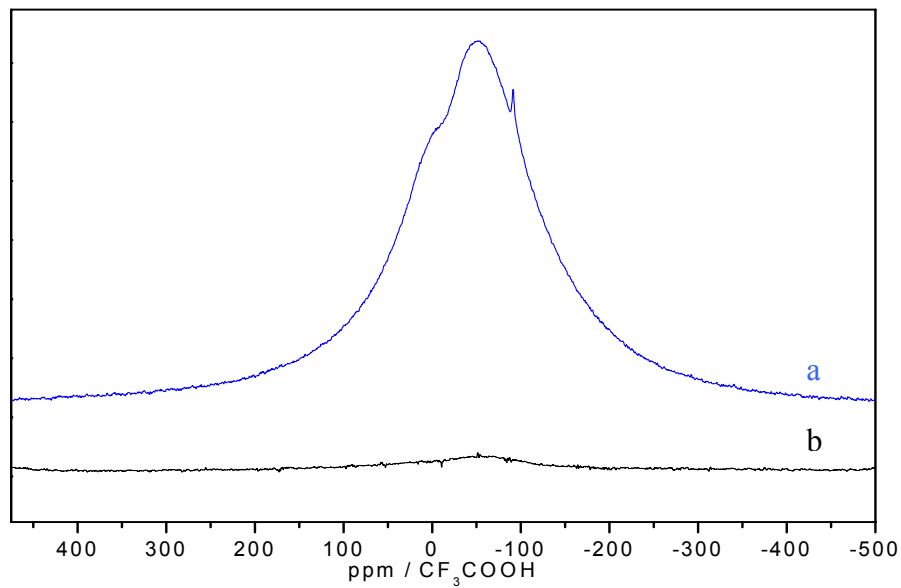


Figure e : Spectres RMN ^{19}F , réalisés à température ambiante, des nanotubes fluorés à -178°C (a) puis défluorés sous vide dynamique (b). Les 2 spectres ont été réalisés dans les mêmes conditions d'enregistrement.

Le spectre du produit ayant subi l'action du vide, montre une disparition quasi-totale du signal de fluor, ce qui prouve la défluoration des nanotubes fluorés.

