



HAL
open science

Solubilisation et fonctionnalisation covalente de nanotubes de carbone et autres formes de carbone nanostructurées

Damien Voiry

► **To cite this version:**

Damien Voiry. Solubilisation et fonctionnalisation covalente de nanotubes de carbone et autres formes de carbone nanostructurées. Matériaux. Ecole doctorale des Sciences Chimiques, 2010. Français. NNT: . tel-00584299

HAL Id: tel-00584299

<https://theses.hal.science/tel-00584299>

Submitted on 8 Apr 2011

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.

Table des matières

Introduction générale.....	4
-----------------------------------	----------

Chapitre I - Contexte général et problématique

Introduction	10
---------------------------	-----------

I. Les différentes formes allotropiques du carbone	10
---	-----------

- | | |
|---|----|
| 1. Les phases cristallines « historiques » du carbone | 11 |
| 2. La révolution nanométrique du carbone : la découverte des fullerènes | 18 |
| 3. De la découverte des fullerènes aux nanotubes de carbone | 22 |
| 4. Les nouvelles formes nanostructurées du carbone : graphène, nanocornes, cônes de carbone. | 37 |

II. La fonctionnalisation des nanotubes de carbone.....	45
--	-----------

- | | |
|--|----|
| 1. Les différents types de fonctionnalisation..... | 45 |
| 2. Réactivité chimique des nanotubes de carbones. | 49 |
| 3. La réduction des nanotubes de carbone..... | 60 |

III. Propriétés optiques des nanotubes pour la caractérisation de la fonctionnalisation covalente.....	66
---	-----------

- | | |
|---|----|
| 1. Propriétés optiques des nanotubes de carbone | 66 |
| 2. Spectroscopie infrarouge, proche infrarouge et UV-visible..... | 69 |
| 3. Spectroscopie Raman | 71 |
| 4. Spectroscopie de photoluminescence | 76 |

IV. Problématique de la thèse.....	77
---	-----------

Chapitre II - Fonctionnalisation covalente via les sels de nanotubes de carbone

Problématique du chapitre	83
--	-----------

I.	Fonctionnalisation covalente des nanotubes réduits.....	84
1.	Réduction des nanotubes de carbone monoparoi	85
2.	Evidence de la réduction des nanotubes de carbone	87
3.	Dissolution et fonctionnalisation des nanotubes de carbone monoparoi.....	89
4.	Evidence de la fonctionnalisation covalente des nanotubes de carbone	92
5.	Quantification du taux de greffage sur les parois des nanotubes simple feuillets.....	94
II.	Contrôle de la réduction des nanotubes de carbone monoparoi.....	98
1.	Influence de l'état de réduction sur l'état électronique des nanotubes de carbone	99
2.	Estimation quantitative de la stœchiométrie des sels de nanotubes de carbone.....	100
3.	Estimation de la concentration maximale des solutions de sel de nanotubes de carbones monoparoi en fonction de la stœchiométrie	103
4.	Modélisation du phénomène de dissolution spontanée des sels de nanotubes de carbone	107
III.	Contrôle de la fonctionnalisation des nanotubes monoparoi.	116
1.	Contrôle de la fonctionnalisation covalente et mise en évidence d'un optimum réactionnel	118
2.	Discussion sur l'origine de l'optimum réactionnel de la fonctionnalisation.....	129
IV.	Application de la méthode de fonctionnalisation via les sels aux nanotubes de carbones multiparois.....	135
1.	Réduction et dissolution des sels de nanotubes multiparois	136
2.	Fonctionnalisation de nanotubes multiparois à partir de différentes stœchiométries de sels de départ	139
V.	Conclusion du Chapitre II.....	145

Chapitre III – Application de la fonctionnalisation des sels de nanotubes pour la synthèse de nouveaux matériaux

Problématique du chapitre..... 150

I. Fonctionnalisation covalente par des molécules accepteuses d'électrons : le pérylène	151
1. Fonctionnalisation covalente des nanotubes de carbone monoparoi par des pérylènes	154
2. Caractérisation des nanotubes fonctionnalisés par le pérylène	156
3. Photoluminescence des nanotubes de carbone fonctionnalisés par le pérylène.....	160
4. Etude des propriétés photophysiques donneur/accepteur : nanotubes de carbone/pérylène	166
II. Fonctionnalisation covalente par des molécules donneuses d'électrons	172
1. Fonctionnalisation covalente des nanotubes de carbone monoparoi par des porphyrines	175
2. Caractérisation des nanotubes fonctionnalisés par la porphyrine	180
3. Etude de la dyade donneur/accepteur : porphyrine/nanotubes de carbone	186
III. Fonctionnalisation avec des molécules mésogènes types cyanobiphényle.....	191
1. Fonctionnalisation via les sels de nanotubes monoparoi et inclusion dans une matrice cristal liquide	194
2. Amélioration de l'inclusion des nanotubes de carbones par l'augmentation du taux de greffage.....	201
IV. Conclusion du chapitre III.	214

Chapitre IV - Applications de la réduction à d'autres formes de carbones nanostructurées

Problématique.....	219
I. Solubilisation spontanée des nanocornes réduites.....	220
1. Synthèse de sels de nanocornes de carbone	222
2. Dissolution des nanocornes réduites	227
3. Etat d'agrégation des nanocornes en solution	232
II. Fonctionnalisation des sels de nanocornes en solution	239
1. Fonctionnalisation organique	240

2. Décoration des nanocornes par du palladium.....	246
III. Fonctionnalisation du graphène réduit	252
IV. Exfoliation de cônes et disques de graphite.	258
V. Conclusion du chapitre IV.....	262
Conclusion générale	265
Annexes	271

Introduction générale

Depuis la fin du XIXème siècle et l'invention de l'électricité, le monde a connu une prodigieuse accélération technologique. Cette course technologique s'accélère aujourd'hui dans notre société de consommation où les produits manufacturés doivent se renouveler rapidement. Compte tenu des changements technologiques rapides pour des technologies électroniques hautes performances et miniaturisées couplés à l'explosion de la demande énergétique, cette course à l'innovation semble être arrivée à un tournant. Soit de nouvelles technologies émergent, soit cette course au progrès devra ralentir.

Les nanotechnologies, qui sont apparues il y a une vingtaine d'années grâce au développement des techniques de manipulation et de caractérisation, permettent d'apporter de nouvelles solutions aux problèmes rencontrés. Pour autant ces nanotechnologies, présentées parfois comme la solution miracle, restent difficiles à transposer au monde « réel » c'est à dire hors des conditions expérimentales des laboratoires. Ainsi, les premiers produits manufacturés utilisant les nanotechnologies n'ont pas bouleversé le monde mais ont plutôt apporté des améliorations aux produits qui existaient alors. On a ainsi vu apparaître des raquettes, des vélos renforcés avec des nanotubes de carbone ou encore des chaussettes avec des nanoparticules d'argent aux propriétés bactéricides. Les applications plus complexes utilisant les nanotechnologies telles que les cellules solaires, les microprocesseurs ou encore les biomatériaux n'arriveront pas avant 10 à 15 ans. Elles seront en effet les fruits de tous les travaux de synthèse, purification, manipulation et mises en forme des objets nanométriques. Parmi ces différentes étapes, certaines sont maîtrisées. D'autres en revanche font toujours l'objet de recherches importantes.

Parmi tous les objets nanométriques, les nanotubes de carbone sont assurément les objets qui ont le plus suscité l'attention des médias par leurs fantastiques propriétés (mais ils ont aussi été le symbole des possibles dangers des nanotechnologies). Pour utiliser leurs formidables propriétés, les chercheurs se sont vite aperçus qu'il était absolument nécessaire de séparer les nanotubes les uns des autres et si possible de les aligner. De nombreux physico-chimistes ont développé des moyens pour travailler avec la suie noire de nanotubes de carbone issue des réacteurs de synthèse, idéalement en solution.

Deux approches ont été développées en parallèle : la fonctionnalisation non covalente et la fonctionnalisation covalente. La fonctionnalisation consiste à fournir à la surface d'un matériau des groupements chimiques - des molécules ou des particules - qui peuvent s'ancrer soit de manière non covalente grâce à la création de liaisons physiques (interactions électrostatiques, forces de Van der Waals) soit de manière covalente (grâce à la création de liaisons chimiques entre le groupement fonctionnel et le matériau). La récente multiplication des formes de carbone, avec les nanocornes, les cônes ou disques graphitiques et enfin le graphène, offre aujourd'hui une large gamme de formes de carbone pour autant que l'on soit capable de les manipuler.

Au Centre de Recherche Paul Pascal, de nombreux travaux ont été publiés sur la dispersion et la mise en forme des nanotubes^{1,2}. Ces dispersions nécessitent énormément d'énergie pour démêler la suie de carbone. Cette énergie qui est fournie au système, peut également casser et raccourcir les nanotubes ce qui dégrade leurs propriétés. En 2004, une nouvelle méthode pour former spontanément des solutions stables de nanotubes de carbone réduits a été développée par Pénicaud et al.³. Ces solutions sont cependant sensibles à l'air. Roubeau et al. ont par ailleurs montré que des nanotubes réduits de manière similaire par des organolithiens peuvent être alkylés par des réactifs électrophiles halogénés⁴. Dans ce travail, Roubeau et al. ont émis l'idée de faire varier la quantité de charges en excès portés par les nanotubes pour faire varier la quantité de groupements greffés.

Ce travail de thèse aborde l'utilisation du procédé de réduction pour solubiliser les nanotubes de carbone réduits et les fonctionnaliser de manière covalente en solution.

Dans un premier temps, le contexte général de ce travail sera détaillé de manière non exhaustive. Après avoir passé en revue les différentes formes allotropiques du carbone et leur synthèse, les différentes possibilités de modification chimiques des nanotubes seront

¹ Stéphane Badaire et al., "In Situ Measurements of Nanotube Dimensions in Suspensions by Depolarized Dynamic Light Scattering," *Langmuir* 20, no. 24 (Novembre 1, 2004): 10367-10370.

² Brigitte Vigolo et al., "Macroscopic Fibers and Ribbons of Oriented Carbon Nanotubes," *Science* 290, no. 5495 (Novembre 17, 2000): 1331-1334.

³ Alain Pénicaud et al., "Spontaneous Dissolution of a Single-Wall Carbon Nanotube Salt," *Journal of the American Chemical Society* 127, no. 1 (Janvier 1, 2005): 8-9.

⁴ Olivier Roubeau et al., "Covalent Functionalization of Carbon Nanotubes Through Organometallic Reduction and Electrophilic Attack," *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 7 (Octobre 2007): 3509-3513.

exposées. A partir de cet état de l'art, les problématiques soulevées par cette thèse seront énoncées.

La deuxième partie est consacrée à l'étude des phénomènes de réduction, solubilisation et fonctionnalisation covalente des nanotubes de carbone. La possibilité de varier le taux de réduction des nanotubes ainsi que ses conséquences sera étudiée. Le phénomène de solubilisation des sels sera modélisé thermodynamiquement et les résultats de ces calculs seront comparés aux résultats expérimentaux. Les nanotubes de carbone d'état de réduction différents seront enfin fonctionnalisés et les résultats des caractérisations seront analysés. Ce mode de fonctionnalisation des nanotubes sera élargi aux nanotubes de carbone multiparois.

Dans le chapitre suivant, différents exemples de fonctionnalisation seront présentés. Contrairement à la partie précédente, où les molécules greffées servent seulement à améliorer la solubilité des nanotubes fonctionnalisés, les molécules seront choisies pour leurs propriétés originales. Liées de manière covalente aux nanotubes, les propriétés de ces molécules s'ajouteront à celles des nanotubes. Ces ensembles nanotubes-groupements fonctionnels sont appelés dyade. Les différentes fonctionnalisations présentées illustreront donc les possibilités qu'offre la méthode de fonctionnalisation covalente via les sels.

La dernière partie de ce travail sera dévolue aux résultats obtenus en transposant aux autres formes de carbone les modes opératoires développés pour les nanotubes de carbone. Ainsi les nanocornes ont été pu être solubilisées, fonctionnalisées de manière covalente ou encore décorées par des particules métalliques grâce à l'excès de charges présent sur les nanocornes. Des résultats préliminaires mais prometteurs seront présentés pour la fonctionnalisation du graphène ainsi que pour la solubilisation des cônes et disques de graphite.

Chapitre I - Contexte général et problématique

Introduction	10
I. Les différentes formes allotropiques du carbone	10
1. Les phases cristallines « historiques » du carbone	11
2. La révolution nanométrique du carbone : la découverte des fullerènes	18
3. De la découverte des fullerènes aux nanotubes de carbone	22
4. Les nouvelles formes nanostructurées du carbone : graphène, nanocornes, cônes de carbone.....	37
II. La fonctionnalisation des nanotubes de carbone.....	45
1. Les différents types de fonctionnalisation.....	45
2. Réactivité chimique des nanotubes de carbones.	49
3. La réduction des nanotubes de carbone.....	60
III. Propriétés optiques des nanotubes pour la caractérisation de la fonctionnalisation covalente	66
1. Propriétés optiques des nanotubes de carbone	66
2. Spectroscopie infrarouge, proche infrarouge et UV-visible.....	69
3. Spectroscopie Raman	71
4. Spectroscopie de photoluminescence	76
IV. Problématique de la thèse.....	77

Introduction

La science des nanoformes de carbone est un domaine en plein essor depuis la découverte des fullerènes il y a 25 ans. Les synthèses de nanotubes multi- puis simple- feuillet et dernièrement du graphène ont apporté un constant renouveau à cet axe de recherche pluridisciplinaire. Ce premier chapitre aborde tout d’abord de manière non-exhaustive un bref historique et l’état des connaissances des différentes formes de carbone, et en particulier des nanoformes de carbone, les plus représentatives étant les nanotubes de carbone et le graphène. Les principaux types de modifications chimiques des nanotubes de carbone seront ensuite décrits ainsi que les conséquences des propriétés optiques des nanotubes de carbone pour leur caractérisation. A la lumière des travaux précédents, les différentes problématiques et enjeux de ce travail de thèse seront énoncés.

I. Les différentes formes allotropiques du carbone

Le carbone, sixième élément chimique dans l’ordre du tableau périodique est le quatrième élément le plus abondant dans l’univers et dans notre système solaire^{1,2}. Contrairement aux trois premiers éléments : hydrogène, hélium et lithium, le carbone ne s’est pas formé durant le big-bang mais dans les étoiles. Au cours de leur vie, les étoiles produisent de l’hélium à partir d’hydrogène. Cet hélium vient s’accumuler en leur cœur et des quantités gigantesques d’hélium sont ainsi produites. Lorsque toute la quantité d’hydrogène est épuisée, le cœur de l’étoile s’effondre et la température atteint alors 100 millions de degrés. A cette température les atomes d’hélium fusionnent pour donner du béryllium Be^8 en émettant un rayon gamma. Le béryllium 8 n’est pas stable et se décompose en 2 atomes d’hélium. En revanche si le béryllium 8 a le temps de réagir avec un troisième atome d’hélium alors il

¹ Katharina Lodders, “Solar System Abundances and Condensation Temperatures of the Elements,” *The Astrophysical Journal* 591, n°. 2 (7, 2003): 1220-1247.

² Hans E. Suess et Harold C. Urey, “Abundances of the Elements,” *Reviews of Modern Physics* 28, n°. 1 (Janvier 1, 1956): 53.

forme un atome de carbone C^{12} stable en émettant un nouveau rayon gamma. Le nom donné à cette réaction de nucléosynthèse est la synthèse triple-alpha du carbone. Ce procédé de nucléosynthèse est très inefficace³ et la formation du carbone nécessite un temps extrêmement long ce qui justifie que le carbone n'a pas pu être formé au moment du big-bang car la température a baissé beaucoup trop rapidement.

Le carbone et les autres éléments produits sont dispersés dans l'univers à la mort de l'étoile et se retrouvent dans la composition de notre planète. Le carbone n'est pas source de vie mais il est un des piliers de la vie. En effet, le carbone fait parti des quatre composants principaux des formes de vie sur terre avec l'oxygène, l'azote et l'hydrogène. Ces quatre éléments forment différentes combinaisons pour donner naissance aux protéines, lipides et autres acides nucléiques qui composent tous les êtres vivants.

Dans la nature le carbone peut également se trouver sous forme de cristaux purs en carbone appelés aussi formes allotropiques. Parmi ces différentes formes, le graphite et le diamant sont les formes cristallines les plus connues. Mais d'autres variétés allotropiques plus rares existent, souvent méconnues. Enfin plus récemment de nouvelles formes allotropiques de carbone ont été synthétisées par l'homme.

1. Les phases cristallines « historiques » du carbone

- **L'éclat du diamant**

Bien que plus rare, le diamant semble être connu depuis plus longtemps que le graphite. Les premières découvertes et utilisations du diamant remontent à 6000 ans avant notre ère. Les premiers habitants de la région actuelle du sud de l'Inde semblent être les premiers à l'avoir découvert dans les rivières⁴. Il a tout de suite été admiré pour sa transparence et a été utilisé vraisemblablement dans les cérémonies religieuses. Le diamant

³ P. Ehrenfreund et al., "Astrophysical and astrochemical insights into the origin of life," *Reports on Progress in Physics* 65, n°. 10 (2002): 1427-1487.

⁴ J. Willard Hershey, *The Book of Diamonds: Their Curious Lore, Properties, Tests and Synthetic Manufacture 1940* (Kessinger Publishing, 2004).

possède une structure de carbones sp^3 formant un réseau cubique à faces centrées modifié dit de type blende. Elle correspond à une organisation des atomes de carbone en phase cubique à face centrée où 4 sites tétraédriques sont occupés (Schéma I-1). Cette structure se retrouve également pour d'autres éléments de la même colonne que celle du carbone dans le tableau périodique : le silicium et le germanium. On parle généralement de structure diamant. Pour le diamant, la plus petite distance carbone-carbone vaut 1.544 \AA .

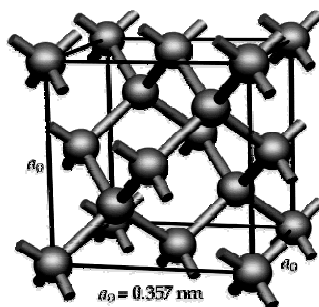


Schéma I-1 : Représentation de la structure cristalline du diamant d'après Steve Sque⁵.

Le diamant est naturellement produit à des conditions de températures et de pressions élevées sous l'écorce terrestre. Les diamants peuvent aussi être synthétisés par l'homme en utilisant des conditions de synthèse similaires ou par déposition en phase vapeur⁶. Cette méthode de synthèse a été transposée dans les années 1950 à l'industrie pour des applications techniques en tant qu'abrasif puis plus récemment dans les années 1990 pour la joaillerie⁷.

Le diamant est un isolant électronique. Il possède une grande bande interdite de 5.4 eV . Cette caractéristique peut être utilisée en électronique de forte puissance. Sa conductivité thermique est une des plus élevée pour un matériau d'origine naturelle et atteint 2500 W/(m.K) ⁸. Il est thermodynamiquement instable et se transforme progressivement en graphite, mais sur une échelle de temps géologique. A 500 °C , le diamant est dégradé sous air tandis qu'il se transforme en graphite à 1700 °C sous vide ou dans une atmosphère inerte.

⁵ Steve Sque, University of Exeter, sans date.

⁶ F. P. Bundy et al., "Man-Made Diamonds," *Nature* 176, n°. 4471 (7, 1955): 51-55.

⁷ Jean Claude Michel, "Les diamants synthétiques ou de culture," *Ecomine*, Janvier 2008.

⁸ Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., et Eklund P.C., *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, Academic Press., 1995.

- **La noirceur du graphite**

Le graphite correspond à la forme allotropique du carbone la plus répandue sur Terre. Son utilisation remonterait à 3000 ou 2000 ans avant notre ère. Contrairement au diamant, le graphite a été utilisé pour sa noirceur dès que l'homme s'est rendu compte qu'il laissait une trace noire après son passage. Pourtant c'est le charbon organique dont la structure (Schéma I-2) est proche de celle du graphite minéral qui va être d'abord le plus utilisé par les hommes. Dès la préhistoire, l'homme a utilisé le charbon obtenu par l'oxydation incomplète du bois pour dessiner dans les grottes. Il faudra attendre le XVII^{ème} siècle et le déracinement d'un chêne pour que des bergers découvrent accidentellement une mine de graphite en Angleterre et que ce cristal de carbone soit véritablement utilisé par l'homme. Ces bergers l'ont d'abord utilisé pour marquer les moutons avant que la mine ne soit rapidement récupérée pour une exploitation industrielle⁹.

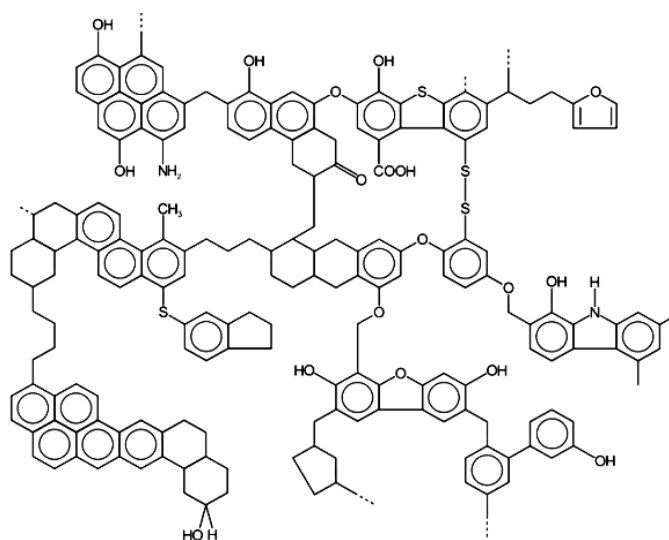


Schéma I-2 : Structure moléculaire du charbon d'après van Heek¹⁰.

Le graphite est composé d'une succession de plans atomiques de carbone (Schéma I-3) assemblés par des interactions de Van Der Waals. Suivant l'arrangement de ces plans de carbone appelés graphène, différentes configurations peuvent être obtenues : AAA pour un empilement hexagonal simple, ABA pour un empilement hexagonal dit de Bernal et ABCA

⁹ Amy Lax et Robert Maxwell, "The Seathwaite Connection: some aspects of the graphite mine," *Annual Archaeological Review* (1998): 18-23.

¹⁰ K. H. van Heek, "Progress of coal science in the 20th century," *Fuel* 79, n° 1 (Janvier 2000): 1-26.

pour un empilement rhomboédrique métastable¹¹. Tout comme le diamant, le graphite peut être synthétisé avec différents degrés de pureté. Le plus pur appelé graphite pyrolytique hautement orienté (HOPG en anglais) est obtenu par la pyrolyse d'hydrocarbures au dessus de 2000 °C puis retraits à plus haute température.

La plus petite distance carbone-carbone mesure 1.42 Å, dans les plans, soit 10 % de moins que dans le diamant et la distance inter-plans mesure 3.35 Å. Les propriétés du graphite ont été largement étudiées^{12,13}. La délocalisation des électrons sur l'ensemble du plan lui confère de bonnes propriétés électroniques avec une bande interdite quasi nulle de 0.04eV pour une résistivité de $50.10^{-6} \Omega.cm$ contre $10^{20} \Omega.cm$ pour le diamant. La mobilité des électrons est largement supérieure dans le graphite, $20\,000 \text{ cm}^2.V^{-1}.s^{-1}$, comparativement au diamant, $1800 \text{ cm}^2.V^{-1}.s^{-1}$ ⁸. Les propriétés électroniques du graphite ont été étudiées par Wallace dans les années 1940-1950 qui travaillait à cette époque sur l'utilisation du graphite pour le nucléaire civil. Ce point sera détaillé ultérieurement lors de l'analyse de la zone de Brillouin (Chap.I-I.2.).

Les plans de graphène sont clivables facilement. C'est ce clivage qui permet d'utiliser le graphite pour écrire. Grace à sa structure en feuillet, le graphite est également utilisé industriellement comme lubrifiant et matériau réfractaire⁸. L'existence de ces plans empilés permet d'intercaler différents ions ou molécules. Ainsi l'intercalation d'alcalins a permis d'obtenir des matériaux supraconducteurs avec une température critique maximale T_c de 11.5 K pour un composé de graphite intercalé par du calcium CaC_6 ¹⁴.

¹¹ Pierre Delhaès, *Phases carbonées et analogues*, vol. 1, 3 vol., Lavoisier., Solides et matériaux carbonés (Hermès, 2009).

¹² P. Delhaès, *Graphite and Precursors* (Taylor & Francis Ltd, 2000).

¹³ M. S. Dresselhaus, *Graphite Fibers and Filaments* (Springer, 1988).

¹⁴ Thomas E. Weller et al., "Superconductivity in the intercalated graphite compounds C_6Yb and C_6Ca ," *Nat Phys* 1, n° 1 (Octobre 2005): 39-41.

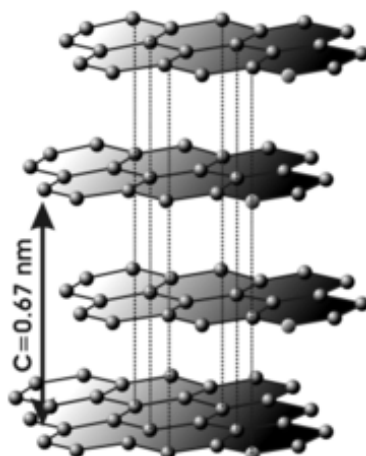


Schéma I-3 : Structure cristalline du graphite (ABA) d'après Materials Research Science and Engineering Center¹⁵.

- **Diagramme pression-température du carbone et existence de formes allotropiques méconnues**

Bundy et al. ont dressé le premier diagramme de phase du carbone minéral (Figure I-1)¹⁶. Ce diagramme pression-température permet d'observer les différents domaines d'existence des structures cristallines du carbone. La Figure I-1 présente un point triple mais en réalité il y a deux points triples trop proches pour pouvoir être distingués. Le diagramme indique que d'autres phases que celle du graphite hexagonal et du diamant cubique existent. Ainsi comme mentionnée précédemment il existe une phase lamellaire de type ABCA dite rhomboédrique (notée Rh sur la Figure I-1). Cette phase est cependant instable et aucun cristal pur n'a jamais été observé dans la nature. Le diamant possède également une phase hexagonale nommée Lonsdaléite (notée L sur la Figure I-1) qui est 58% plus dure que le diamant¹⁷. Cette phase pourtant méconnue constitue une variété allotropique au même titre que le graphite ou le diamant. Elle a été observée en 1967 dans une météorite retrouvée au Mexique^{18,19}.

¹⁵ University of Wisconsin

¹⁶ Francis P. Bundy, "The P, T Phase and Reaction Diagram for Elemental Carbon, 1979," *Journal of Geophysical Research* 85, n°. 12 (sans date): PP. 6930-6936.

¹⁷ Zicheng Pan et al., "Harder than Diamond: Superior Indentation Strength of Wurtzite BN and Lonsdaleite," *Physical Review Letters* 102, n°. 5 (Février 6, 2009): 055503.

¹⁸ F. P. Bundy, "Hexagonal Diamond—A New Form of Carbon," *The Journal of Chemical Physics* 46, n°. 9 (1967): 3437.

¹⁹ R.E. Hanneman, H.M. Strong, et F.P. Bundy, "Hexagonal diamonds in meteorites: Implications," *Science* 155, n°. 3765 (1967): 997-999.

Une transition de phase diamant-graphite continue apparaît aux basses pressions jusqu'au point triple. Cette transition vérifie bien le fait que le diamant est instable sous des conditions de température et de pression usuelle. Bundy et al. ont également montré la transformation réversible du graphite hexagonal en diamant cubique par de brusques variations de pressions et de températures (traits en pointillés sur la Figure I-1)²⁰.

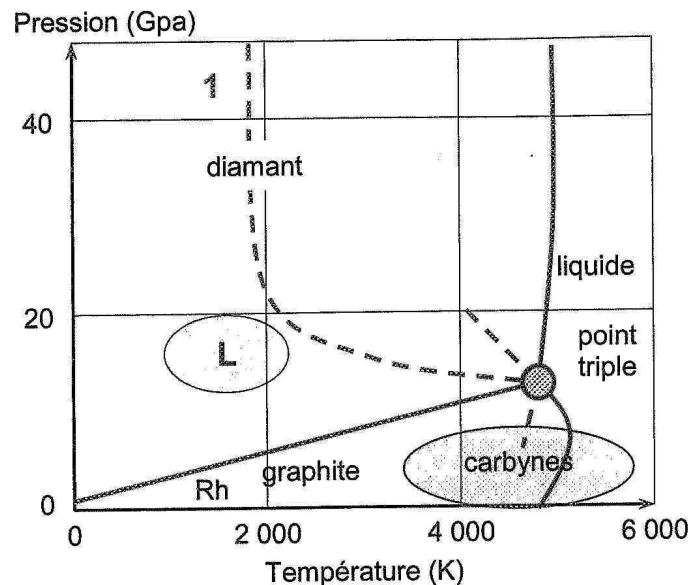


Figure I-1 : Diagramme de phase thermodynamique (P, T) du carbone. Figure de Delhaès¹¹ d'après Bundy et al¹⁶.

Jusqu'au milieu des années 1980, les carbynes étaient la dernière forme allotropique du carbone observée²¹. A la différence des diamants avec leurs carbonnes sp^3 , et du graphite avec leurs carbonnes sp^2 , les carbynes forment des chaînes linéaires de carbonnes sp (Schéma I-4). Leur existence a été longtemps sujette à caution mais a finalement été observée dans plusieurs types de roches graphitiques notamment celles récoltées dans le cratère de Ries en Bavière²². Aucun cristal de taille significative n'a cependant été trouvé à ce jour²³. Quelques travaux ont été menés pour fabriquer des cristaux de carbyne soit par voie physique suivant le

²⁰ F. P. Bundy et al., "The pressure-temperature phase and transformation diagram for carbon; updated through 1994," *Carbon* 34, n° 2 (1996): 141-153.

²¹ A. Greenville Whittaker et P. L. Kintner, "Carbon: Observations on the New Allotropic Form," *Science* 165, n° 3893, New Series (Août 8, 1969): 589-591.

²² P. P. K. Smith et Peter R. Buseck, "Carbyne Forms of Carbon: Evidence for Their Existence," *Science* 229, n° 4712, New Series (Août 2, 1985): 485-487.

²³ A. Greenville Whittaker, "Carbon: Occurrence of carbyne forms of carbon in natural graphite," *Carbon* 17, n° 1 (1979): 21-24.

diagramme de phase thermodynamique soit par voie chimique via la polymérisation de chaînes d'acétylénique²⁴ ou en réduisant des polymères²⁵.

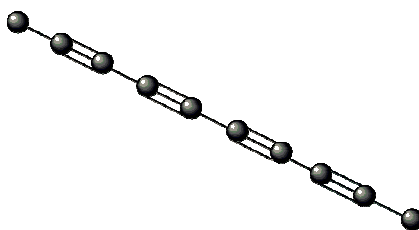


Schéma I-4 : Structure cristalline du carbyne

Le carbone ne possède ainsi aucun âge particulier dans l'histoire humaine à la différence du Fer ou du bronze. Pourtant il est au centre des activités humaines depuis des millénaires. Le progrès des connaissances depuis le XVII^{ème} siècle a permis de mieux connaître la richesse des formes cristallines qui peuvent exister. Le carbone possède ainsi une grande variété de formes cristallines pures qui ont différents domaines de stabilité thermodynamique. En variant la coordinance et donc l'hybridation du carbone, différents arrangements des atomes de carbone peuvent être obtenus formant des matériaux macroscopiques ou microscopiques (pour les carbynes). Ces variations modifient considérablement les propriétés physiques et chimiques du carbone faisant du carbone un des éléments les plus étudiés à ce jour.

Toutes ces formes étaient jusqu'à récemment les seules formes cristallines du carbone. Cependant l'observation de raies inconnues du carbone dans l'espace interstellaire va bouleverser la connaissance que les hommes avaient du carbone, en particulier en ouvrant la porte de l'univers nanométrique.

²⁴ Richard J. Lagow et al., "Synthesis of Linear Acetylenic Carbon: The "sp" Carbon Allotrope," *Science* 267, n°. 5196 (Janvier 20, 1995): 362-367.

²⁵ L. Kavan et J. Kastner, "Carbyne forms of carbon: continuation of the story," *Carbon* 32, n°. 8 (1994): 1533-1536.

2. La révolution nanométrique du carbone : la découverte des fullerènes

Dans les années 1980 des astrophysiciens travaillaient en collaboration avec des spectroscopistes pour identifier des raies infrarouges inhabituelles du carbone. Ces raies sont émises par de gros amas de carbone de plusieurs dizaines d'atomes provenant des étoiles dites géantes rouges²⁶. Ces étoiles qui ont épuisés leur combustible hydrogène génèrent du carbone via la réaction de nucléosynthèse triple-alpha, carbone qui s'organise en amas dont la structure était alors inconnue (Chap.I-I.1.). En parallèle Smalley et son équipe développaient une technique de vaporisation laser pour synthétiser des amas d'atomes de différents éléments et en particulier de carbone. Sous l'effet du bombardement laser, le carbone du graphite est transformé en gaz plasma de carbone. Ce plasma est neutralisé et les agrégats de carbone formés sont entraînés par un courant de gaz inerte²⁷.

Les premiers résultats obtenus par le bombardement du graphite par le laser ont permis de générer différents amas de carbone. D'après la spectrométrie, les produits récupérés peuvent être regroupés en deux groupes de populations : un groupe de moins de 30 atomes de carbone et un groupe de plus de 36 atomes de carbone qui est obtenu en quantités beaucoup plus importantes. En rallongeant le temps de la réaction du plasma, les agrégats de 60 atomes de carbone (et 70 dans une moindre mesure) sont obtenus majoritairement suggérant à Kroto et Smalley une stabilité particulièrement élevée de cette forme d'agrégats (Figure I-2)²⁸.

²⁶ G. H. Herbig, "The diffuse interstellar bands. IV - The region 4400-6850 A," *The Astrophysical Journal* 196 (2, 1975): 129.

²⁷ R.F. Curl, "Pre-1990 evidence for the fullerene proposal," *Carbon* 30, n°. 8 (1992): 1149-1155.

²⁸ H. Kroto, "Symmetry, Space, Stars, and C₆₀ (Nobel Lecture)," *Angewandte Chemie (International Edition in English)* 36, n°. 15 (1997): 1578-1593.

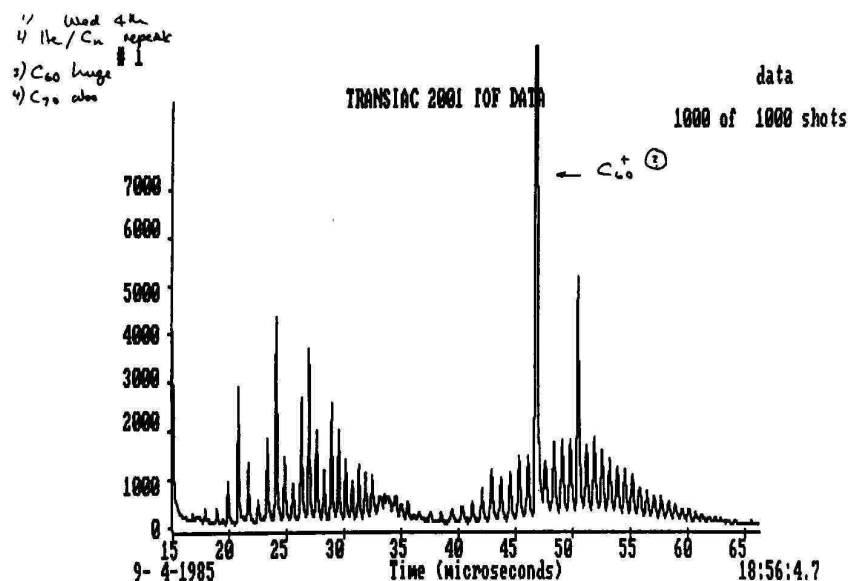


Figure I-2 : Spectrométrie de masse à temps de vol montrant pour la première fois la prédominance de l'agrégat avec 60 atomes de carbone. Mesure réalisée le 4 septembre 1985, sur laquelle on peut voir les commentaires de Kroto.

Pour Kroto et Smalley, le carbone est un élément particulier du tableau périodique et son hybridation sp^2 encourage la formation d'une structure cage²⁹. Kroto et Smalley proposèrent une structure cage pour cet amas de carbone (Schéma I-5) et nommèrent ce modèle Buckminsterfullerène en hommage à l'américain Buckminster Fuller qui inventa le concept du dôme géodésique.

La preuve de la structure cage du fullerène C_{60} est apportée par la résonance magnétique nucléaire avec un signal du carbone montrant que les carbones ont tous la même structure chimique³⁰. Krätschmer, Huffman et al. ont travaillé également sur la méthode de synthèse de fullerène C_{60} en sublimant du graphite dans une atmosphère inerte. Sous certaines conditions de synthèse, les suies obtenues émettent des raies identiques à celles émises par les lointaines géantes rouges répondant ainsi aux interrogations initiales des astrophysiciens. La méthode développée permet en outre d'obtenir des fullerènes C_{60} en quantité approchant ou dépassant le gramme³¹ ouvrant la voie à une étude plus approfondie des propriétés des

²⁹ H. W. Kroto et al., "C₆₀: Buckminsterfullerene," *Nature* 318, n°. 6042 (11, 1985): 162-163.

³⁰ Roger Taylor et al., "Isolation, separation and characterisation of the fullerenes C₆₀ and C₇₀: the third form of carbon," *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, n°. 20 (1990): 1423-1425.

³¹ W. Krätschmer et al., "Solid C₆₀: a new form of carbon," *Nature* 347, n°. 6291 (1990): 354-358.

fullerènes⁸. Ainsi quelques années plus tard, Hebard et al. ont montré la supraconductivité du C₆₀ dopé par du potassium avec une température critique T_C de 18 K³².

Le C₆₀ est stable à pression et température usuelle, en revanche il se sublime à 700 °C. Sous une forte pression de plus de 15 GPa et à 1500 °C, il se transforme en diamant. Sous pression plus modérée, il peut former des oligomères : dimères ou trimères³³. Le plus petit fullerène détecté : C₂₀ est extrêmement instable à cause des tensions imposées aux liaisons carbonées. Une grande variété d'autres fullerènes peut être envisagée : C₂₄, C₂₈, C₃₂, C₅₀ mais sont difficilement isolables¹¹. Des fullerènes de grandes tailles sont également isolables tels que les fullerènes C₅₀₀, C₇₀₀.

Les fullerènes ont été et sont toujours étudiés de manière intense. Ils possèdent une résistivité de 10^{14} Ω.cm à température ambiante et sont de bons accepteurs d'électrons. Grâce à leur réactivité chimique, les fullerènes ont été utilisés pour synthétiser des ensembles donneur-accepteur permettant une séparation efficace des charges^{34,35}. Grâce à leurs remarquables propriétés électroniques, les fullerènes sont des molécules carbonées prometteuses pour le photovoltaïque organique ou les transistors. Grâce à leur structure et leur dimension et l'absence de catalyseur métallique, les fullerènes peuvent être également utilisés comme vecteur en nanomédecine.

De nouvelles recherches sont menées actuellement pour développer des métalofullerènes c'est-à-dire des fullerènes contenant un ou plusieurs atome(s) métallique(s) dans leur cœur. En reprenant les conditions de synthèse classique des fullerènes, différents métaux peuvent être insérés dans les cages de carbone des fullerènes comme par exemple des alcalins, des lanthanides ou du gallium³⁶. D'autres éléments tels que des gaz nobles ou de l'azote peuvent également être emprisonnés dans la structure du fullerène. Lors de la synthèse, la très grande majorité de ces fullerènes sont en réalité vides. Seule une infime

³² A. F. Hebard et al., "Superconductivity at 18 K in potassium-doped C60," *Nature* 350, n°. 6319 (4, 1991): 600-601.

³³ L. Marques et al., "Pressure and temperature diagram of polymerized fullerite," *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* 54, n°. 18 (1996).

³⁴ Dirk M. Guldi et al., "Fullerene for organic electronics," *Chemical Society Reviews* 38, n°. 6 (2009): 1587-1597.

³⁵ Dirk M. Guldi et Martin Nazario, *Fullerenes: From Synthesis to Optoelectronic Properties*, vol. 4, Kluwer Academic Publishers., Developments in Fullerene Science, 2002.

³⁶ M.N. Chaur et al., "Chemical, electrochemical, and structural properties of endohedral metallofullerenes," *Angewandte Chemie - International Edition* 48, n°. 41 (2009): 7514-7538.

fraction possède un atome métallique et ces metallofullerènes peuvent être isolés après d'importantes étapes de purification. Les metallofullerènes pourraient être utilisés comme agents de contraste en imagerie médicale ou comme marqueurs infalsifiables³⁷.

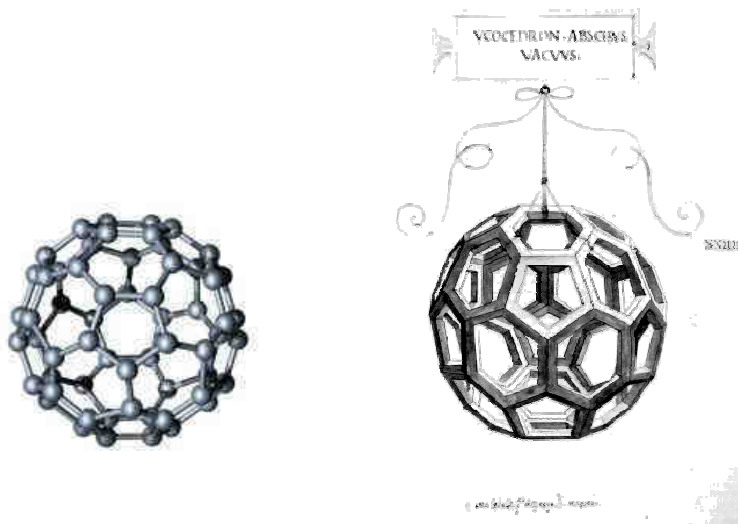


Schéma I-5 : Structure moléculaire d'un Buckminsterfullerène C_{60} (à gauche) et l'icosaèdre régulier tronqué dessiné par Léonard de Vinci (à droite) extrait de « Libelus » publié en 1509 par le mathématicien Luca Pacioli.

Le nom des fullerènes a été donné par Kroto et Smalley en référence aux structures géodésiques construites par l'architecte Buckminster Fuller. Les fullerènes désignent finalement une famille d'objets géométriques bien connue, imaginée depuis plusieurs siècles et présente sous certaines formes dans la nature. En effet Léonard de Vinci, au début du XVI^{ème} siècle, avait déjà imaginé la structure des fullerènes C_{60} (d'un point de vue purement géométrique) sous la forme d'un icosaèdre régulier tronqué (Schéma I-5). Le peintre Albrecht Dürer a montré la construction d'un tel icosaèdre à partir de 12 pentagones et de 20 hexagones. Récemment cette même méthode a été reprise pour synthétiser des fullerènes C_{60} à partir de précurseurs organiques³⁸. Au Japon, la structure géodésique se retrouve dans les motifs de certains vêtements traditionnels qui utilisent les hexagones et pentagones comme motifs de base⁸.

³⁷ H. Shinohara, "Endohedral metallofullerenes," *Reports on Progress in Physics* 63, n°. 6 (2000): 843-906.

³⁸ Gonzalo Otero et al., "Fullerenes from aromatic precursors by surface-catalysed cyclodehydrogenation," *Nature* 454, n°. 7206 (2008): 865-868.

En 1970, Osawa et al. avaient prévu l'existence d'une telle structure³⁹. En biologie, certains virus ou bactériophages ont une structure de symétrie icosaédrique. Des échantillons de fullerène ont également été identifiés dans des fulgurites, des roches vitreuses produites par l'impact de foudre dans le sable⁴⁰. Ce procédé rappelle le mécanisme de formation par ablation laser développé par Smalley et Kroto. Des fullerènes ont également été trouvés dans des dépôts minéraux de carbone amorphe en Carélie (Russie)⁴¹.

3. De la découverte des fullerènes aux nanotubes de carbone

En travaillant sur la synthèse de fullerène par arc électrique, Iijima a observé la formation de fibrilles de carbone qu'il interpréta comme des nanotubes de carbone constitués d'un feuillet de graphène enroulé⁴². Cette découverte a déclenché l'engouement autour des nanotubes de carbone qui a rapidement dépassé celui pour les fullerènes. Si cet engouement est à mettre au crédit de l'article publié dans *Nature*, Iijima ne peut être considéré comme le père des nanotubes à l'instar de Smalley, Kroto et Curl pour les fullerènes. En effet de telles structures carbonées avaient déjà été observées et rapportées par le passé. Dans un récent éditorial de la revue *Carbon*, Monthioux et Kuznetsov reviennent sur l'histoire des nanotubes de carbone⁴³. Ainsi en 1886, Hugues et Chambers brevètent un procédé pour faire croître par déposition en phase vapeur des filaments de carbone « comme des cheveux » à partir de méthane⁴⁴. En France, deux rapports de l'académie des sciences mentionnent également l'obtention de fibrilles ou filaments⁴³. Cependant pour tous ces travaux, les techniques de caractérisation utilisées ne permettent pas de prouver la nature tubulaire des filaments. Il faudra attendre 1939 et l'apparition du microscope électronique à balayage pour voir les premières images de fibrilles de carbone. Ces découvertes ne trouveront pas l'audience ni le retentissement qu'a pu trouver Iijima en 1991. En 1952 des scientifiques russes publient dans

³⁹ E Osawa, *Kagaku*, 25 éd. (Kyoto, 1970).

⁴⁰ Terry K. Daly et al., "Fullerenes from a Fulgurite," *Science* 259, n°. 5101, New Series (Mars 12, 1993): 1599-1601.

⁴¹ T. W. Ebbesen et al., "Origins of Fullerenes in Rocks," *Science* 268, n°. 5217, New Series (Juin 16, 1995): 1634-1635.

⁴² Sumio Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon," *Nature* 354, n°. 6348 (11, 1991): 56-58.

⁴³ Marc Monthioux et Vladimir L. Kuznetsov, "Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes?," *Carbon* 44, n°. 9 (Août 2006): 1621-1623.

⁴⁴ Theophilus Vaughan Hugues et Charles Roland Chambers, "Manufacture of Carbone Filaments," Juin 18, 1889.

un journal soviétique des images de filaments carbonés creux de diamètre estimé à 50 nm avec entre 15 et 20 nanotubes concentriques⁴⁵. Le journal soviétique restera cantonné au monde soviétique. Pourtant selon Monthieux et Kuznetsov c'est bien ce travail qui révèle en premier l'existence de nanotubes de carbone creux nanométriques. Par la suite, plusieurs articles ont rapporté l'obtention de nanotubes de plusieurs parois mais une nouvelle fois ils sont tous passés inaperçus. Selon Monthieux et Kuznetsov la « redécouverte » des nanotubes de carbone par la communauté grâce à Iijima vient du fait que les études antérieures sur les nanotubes de carbone étaient publiées dans les journaux axés sur la croissance et les matériaux carbonés dérivés bénéficiant d'une audience trop spécialisée. La découverte quelques années plus tôt des fullerènes a également contribué à sensibiliser la communauté scientifique aux nanoformes de carbone et à leurs propriétés.

Les premières synthèses de nanotubes monofeuillet ont été rapportées de manière indépendante par les équipes d'Iijima et de Bethune^{46,47}. Ce type de nanotubes monoparoi a attiré nombre de physiciens et théoriciens grâce aux fascinantes caractéristiques apportées par cette nouvelle forme cristalline de carbone.

Contrairement au fullerène, à ce jour, aucune forme de nanotubes n'a été identifiée dans la nature. En revanche des nanotubes ont été trouvés dans des sabres fabriqués à partir d'acier dit de Damas⁴⁸.

- **Description des nanotubes de carbone**

Les nanotubes de carbone peuvent posséder 1,2, ou plusieurs parois. Les nanotubes multiparois sont assimilables à des nanotubes monoparoi concentriques. Pour expliquer les propriétés des nanotubes, les nanotubes monofeuillet constituent le plus simple modèle de nanotubes. Ce type de nanotube possède un diamètre compris entre 0.7 et 10 nm même si la plupart ont un diamètre inférieur à 2 nm. Ils peuvent être décrits comme un feuillet de graphène enroulé dont les deux extrémités sont fermées par deux demi-fullerènes. En

⁴⁵ L.V. Radushkevich et V.M. Lukyanovich, "O strukture ugleroda, obrazujucesja pri termiceskom razlozenii okisi ugleroda na zeleznom kontakte," *Zurn Fisic Chim*, n°. 26 (1952): 88-95.

⁴⁶ Sumio Iijima et Toshinari Ichihashi, "Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter," *Nature* 363, n°. 6430 (6, 1993): 603-605.

⁴⁷ D. S. Bethune et al., "Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls," *Nature* 363, n°. 6430 (6, 1993): 605-607.

⁴⁸ M. Reibold et al., "Materials: Carbon nanotubes in an ancient Damascus sabre," *Nature* 444, n°. 7117 (Novembre 16, 2006): 286.

pratique, les nanotubes synthétisés via un catalyseur possèdent souvent une particule de catalyseur à une de leurs extrémités. Suivant la façon dont le graphène est enroulé les nanotubes peuvent être regroupés en trois catégories différentes : chirale, zigzag et chaise (Schéma I-6).

Considérons un point A et un point O sur le feuillet de graphène. L'enroulement tel que A coïncide avec O définit un nanotube unique dont la structure est entièrement définie par le vecteur \overrightarrow{OA} . Ce vecteur \overrightarrow{OA} est appelé vecteur chiral \overrightarrow{C}_h qui peut être décrit par les deux vecteurs unitaires du réseau hexagonal \vec{a}_1 et \vec{a}_2 (Schéma I-6) :

$$\overrightarrow{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2, \text{ où } n \text{ et } m \text{ sont des entiers naturels tels que } 0 \leq |m| \leq n.$$

Ces deux valeurs (n,m) définissent alors le nanotube et permettent de calculer son diamètre par la relation :

$$d_t = \frac{|\overrightarrow{C}_h|}{\pi} = \frac{a\sqrt{n^2 + m^2 + nm}}{\pi}, \text{ où } a \text{ est la constante du réseau valant ici } 2.49 \text{ \AA}.$$

Pour certaines valeurs de n et de m comme par exemple n = m le nanotube est de type chaise. Si m vaut zéro, le nanotube est de type zigzag. Une autre information fournie par l'enroulement du plan de graphène est la notion d'angle chiral θ qui est défini comme l'angle entre le vecteur \overrightarrow{OA} et le vecteur unitaire \vec{a}_1 :

$$\theta = \arctan\left(\sqrt{\frac{m}{2n+m}}\right)$$

La maille élémentaire dans l'espace réel est donnée par le rectangle formé par les vecteurs \overrightarrow{C}_h et \vec{T} (Schéma I-6). A l'intérieur de cette maille il y a 2N atomes de carbone, N pouvant être calculé à partir de n et m par la relation :

$$N = \frac{2(n^2 + m^2 + n.m)}{d_r}, \text{ où } d_r \text{ est le plus grand diviseur commun de } (2m+n) \text{ et de } (2n+m).$$

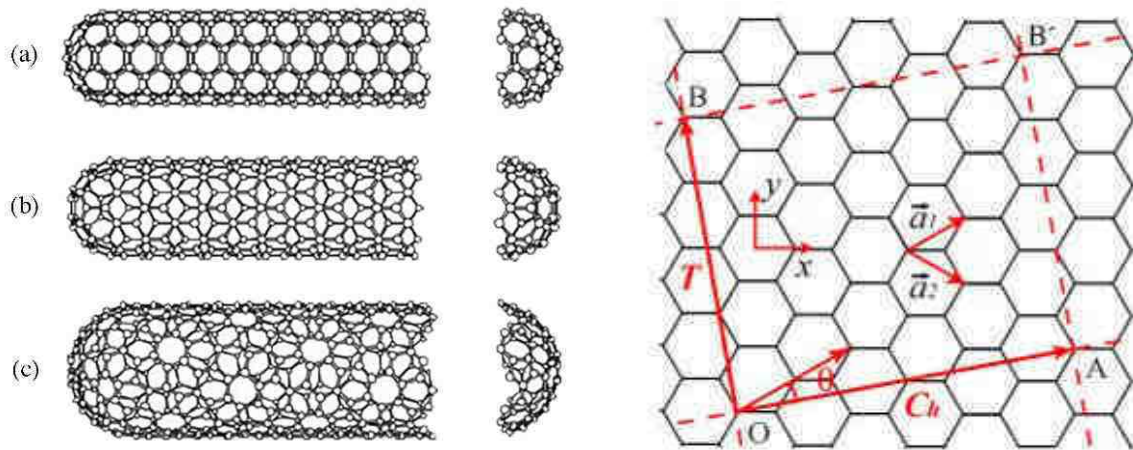


Schéma I-6 : Classification des nanotubes de carbone (a) chaise, (b) zigzag, (c) chirale, et plan de graphène avec le vecteur chiral \vec{C}_h . Le vecteur \vec{OB} indique la direction longitudinale du nanotube.⁴⁹

- **Propriétés électroniques des nanotubes de carbones**

Les propriétés électroniques remarquables des nanotubes (et du graphène) peuvent s'expliquer à partir de leur zone de Brillouin et de la dispersion d'énergie dans cette zone. La zone de Brillouin est la plus petite maille élémentaire de l'espace réciproque. Le réseau hexagonal des atomes de carbone engendre une zone de Brillouin hexagonale. Compte tenu de la symétrie, la zone de Brillouin possède certain point particuliers : Γ , le centre de la zone de Brillouin; K, les sommets de l'hexagone et M les milieux des arêtes de l'hexagone. Les travaux de Wallace ont montré que la zone de Brillouin du graphène possède une dispersion d'énergie avec deux bandes π et π^* (Schéma I-7)⁵⁰. Au niveau des points K qui correspondent au sommet de l'hexagone de la zone de Brillouin, il y a contact des deux bandes donnant ainsi une bande interdite nulle.

⁴⁹ Riichiro Saito, G. Dresselhaus, et M. S. Dresselhaus, *Physical properties of carbon nanotubes* (Imperial College Press, 1998).

⁵⁰ P. R. Wallace, "The Band Theory of Graphite," *Physical Review* 71, n°. 9 (Mai 1, 1947): 622.

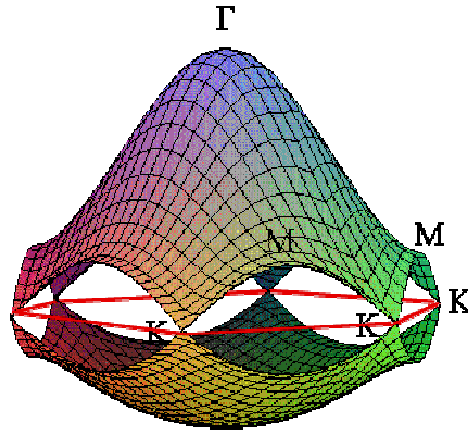


Schéma I-7 : Structure de bande du graphène dans la zone de Brillouin. Cette zone de Brillouin est divisée lors de l'enroulement du plan de graphène en nanotubes⁵¹.

L'enroulement de la feuille de graphène pour former le nanotube modifie les conditions aux limites périodiques dans l'espace réciproque. Le vecteur \vec{c}_h dans l'espace réciproque est divisé en N parties égales. La zone de Brillouin est également divisée (Schéma I-8). Les 2N atomes de carbone présents dans la maille élémentaire forment N orbitales π et N orbitales π^* . Suivant l'orientation de \vec{c}_h et la valeur de N, les propriétés électroniques du nanotube vont être fortement modifiées. Si une de ces N subdivisions dans l'espace réciproque coïncide avec un point K de la dispersion d'énergie alors le nanotube sera métallique. Dans le cas contraire le nanotube sera semi-conducteur⁴⁹. A partir de ces arguments géométriques, une relation simple entre les facteurs (n,m) et la structure énergétique des nanotubes a été trouvée. Ainsi pour un nanotube (n,m) donné si la différence entre n et m est un multiple de 3 alors le nanotube est métallique. Les nanotubes « chaises » (n = m) seront donc toujours métalliques.

⁵¹ R. Saito, G. Dresselhaus, et M.S. Dresselhaus, "Trigonal warping effect of carbon nanotubes," *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* 61, n°. 4 (2000): 2981-2990.

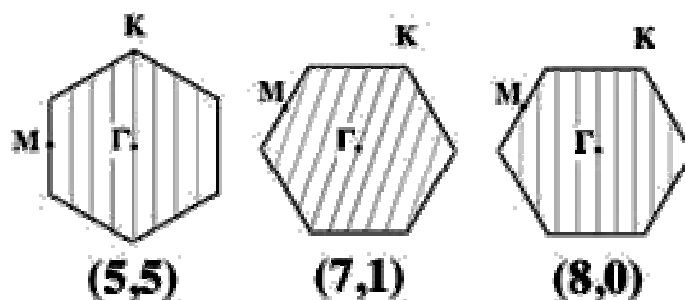


Schéma I-8 : Divisions de la zone de Brillouin lors de l'enroulement du feuillet de graphène pour différentes valeurs (n,m) : $(5,5)$ nanotube métallique chaise, $(7,1)$ nanotube métallique, $(8,0)$ nanotube semi-conducteur zigzag d'après Jean-Christophe Charlier et Gian-Marco Rignanes⁵².

Le découpage de la zone de Brillouin confère différentes structures électroniques aux nanotubes. Le Schéma I-9 montre la structure électronique de deux nanotubes : métallique et semi-conducteur. Le diagramme de densité d'état ne présente pas de structure de bande comme pour les matériaux 3D mais une structure intermédiaire typique d'un matériau 1D marquée par la présence de singularités dites de Van Hove. Pour les nanotubes métalliques (Schéma I-9, droite), il existe un niveau d'énergie continu au niveau de Fermi tandis que les nanotubes semi-conducteurs présentent une bande d'énergie interdite au niveau de Fermi (Schéma I-9, gauche) Ainsi les positions des singularités dépendent de la coupe de la dispersion d'énergie de la zone de Brillouin et elles varient donc suivant les valeurs (n,m) . Les propriétés électronique des nanotubes sont donc totalement déterminées par la chiralité (n,m) .

De manière générale, la bande interdite diminue quand le rayon des nanotubes augmente. Les nanotubes multiparois possèdent des diamètres beaucoup plus grands que les nanotubes monoparois : 10 nm voire plus contre 0.6 à 2 nm. La bande interdite des nanotubes externes qui composent les nanotubes multiparois est suffisamment faible pour qu'à température ambiante les électrons puissent passer aisément d'une bande à l'autre. De ce fait les nanotubes multiparois sont métalliques.

Grace à ces propriétés électroniques originales couplées à une faible résistivité ($10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$) et une forte mobilité des électrons ($10\,000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), les nanotubes sont très prometteurs pour développer des dispositifs électroniques tels que des transistors ou des ensembles donneur-accepteur.

⁵² J.-C. Charlier, X. Blase, et S. Roche, "Electronic and transport properties of nanotubes," *Reviews of Modern Physics* 79, n°. 2 (2007): 677-732.

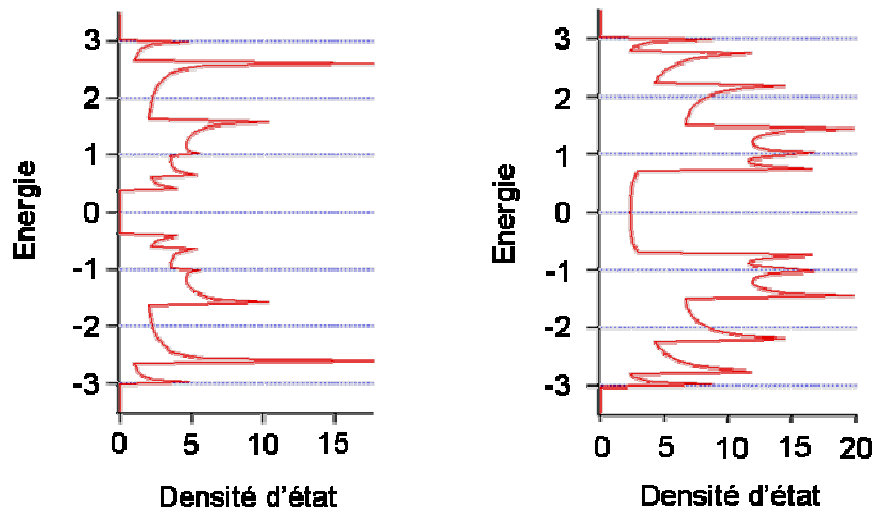


Schéma I-9 : Diagramme de densité d'état pour deux types de nanotubes : semi-conducteur (5,0) (à gauche) et métallique (4,4) (à droite).

- **Synthèse des nanotubes**

La synthèse des nanotubes est un sujet de recherche actif depuis l'article publié dans *Nature* par Iijima⁴². Encore aujourd'hui près de 20 ans après, de nombreuses questions restent à éclaircir. Le mécanisme de leur croissance est divisé en trois étapes : nucléation, croissance et terminaison. De nombreuses conditions de synthèse ont été rapportées. Cette partie se cantonnera aux synthèses les plus utilisées ainsi que les récents résultats qui permettent d'entrevoir une croissance sélective suivant la nature métallique ou semi-conductrice.

La synthèse par arc électrique est une des premières méthodes à avoir été développée. Elle peut se faire avec^{53,47} ou sans catalyseur^{42,54}. L'absence de catalyseur permet la synthèse de nanotubes multi et monofeuillet avec cependant un faible rendement^{46,47}. Journet et al. ont montré que l'addition de catalyseur typiquement, du nickel-cobalt ou nickel-yttrium, permet d'améliorer la quantité de nanotubes monoparoi produits. Le mélange de catalyseur est introduit avec de la poudre de graphite dans un trou de l'anode. Le rendement en nanotube monoparoi est estimé entre 70 et 90 %⁵³. Ce résultat montre l'importance du catalyseur dans

⁵³ C. Journet et al., "Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique," *Nature* 388, n°. 6644 (1997): 756-758.

⁵⁴ D. T. Colbert et al., "Growth and Sintering of Fullerene Nanotubes," *Science* 266, n°. 5188, New Series (Novembre 18, 1994): 1218-1222.

la croissance sélective des nanotubes monoparois par rapport aux multiparois. Les nanotubes produits contiennent cependant une quantité importante de catalyseur, ce qui peut être indésirable pour certaines applications. Un traitement acide permet d'éliminer le catalyseur métallique mais cette purification entraîne l'apparition de défauts plus ou moins importants à la surface des nanotubes⁵⁵. Ishigami et al. ont développé une méthode de synthèse originale où les nanotubes sont synthétisés par arc électrique dans un flux d'azote liquide. Ce procédé permet la synthèse de nanotubes multiparois en continu avec très peu de défauts⁵⁶.

La croissance des nanotubes par ablation laser est également une méthode éprouvée. Comme pour la synthèse par arc électrique, elle repose sur la condensation d'atomes de carbone gazeux obtenus par l'évaporation de carbone solide. C'est l'une des premières méthodes permettant la production de nanotubes multiparois en quantités importantes, de l'ordre du gramme⁵⁷. Thess et al. ont modifié le procédé de synthèse des fullerènes développé par Smalley et Kroto en ajoutant un catalyseur métallique (cobalt, nickel) au graphite. Les nanotubes monoparois croissent à la place des fullerènes et sont récupérés avec un rendement initial de 50 %^{58,59}. L'optimisation du procédé permet la synthèse d'environ 10 g de produit par jour⁶⁰. Les nanotubes ainsi obtenus possèdent une organisation en fagot typique des nanotubes simple feuillet⁵⁸ (Figure I-3).

Ces deux techniques sont à présent moins utilisées que la synthèse par déposition en phase vapeur. La déposition en phase vapeur consiste à craquer un gaz précurseur carboné pour déposer le carbone et le faire croître sous forme de nanotubes grâce à l'utilisation de catalyseur. Des nanotubes mono- et multiparois sont obtenus par cette technique qui peut être facilement transposée à une échelle industrielle grâce à un apport continu en catalyseur et en

⁵⁵ I. W. Chiang et al., "Purification and Characterization of Single-Wall Carbon Nanotubes (SWNTs) Obtained from the Gas-Phase Decomposition of CO (HiPco Process)," *The Journal of Physical Chemistry B* 105, n°. 35 (2001): 8297-8301.

⁵⁶ M. Ishigami et al., "A simple method for the continuous production of carbon nanotubes," *Chemical Physics Letters* 319, n°. 5 (Mars 24, 2000): 457-459.

⁵⁷ T.W. Ebbesen et P.M. Ajayan, "Large-scale synthesis of carbon nanotubes," *Nature* 358, n°. 6383 (1992): 220-222.

⁵⁸ Andreas Thess et al., "Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes," *Science* 273, n°. 5274 (Juillet 26, 1996): 483-487.

⁵⁹ T. Guo et al., "Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization," *Chemical Physics Letters* 243, n°. 1 (Septembre 8, 1995): 49-54.

⁶⁰ A.G. Rinzler et al., "Large-scale purification of single-wall carbon nanotubes: process, product, and characterization," *Applied Physics A: Materials Science & Processing* 67, n°. 1 (Juillet 15, 1998): 29-37.

gaz carboné. La croissance par déposition en phase vapeur permet également d'obtenir des nanotubes double et triple parois^{61,62}. Les nanotubes obtenus s'organisent comme les nanotubes simple feuillet sous forme de fagots (Figure I-3).

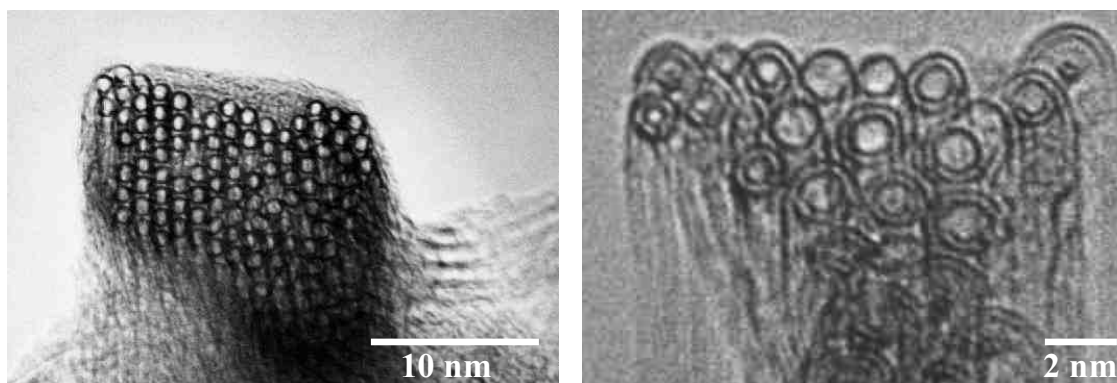


Figure I-3 : Cliché de microscopie électronique à transmission d'un fagot de nanotubes simple (à gauche)⁵⁸ et double parois (à droite)⁶².

La première utilisation de la déposition en phase vapeur a été rapportée par le groupe de Dai de l'université de Stanford en 1998, qui parvient à faire croître des nanotubes sur un substrat de silicium à partir de méthane⁶³. La synthèse est catalysée par un dérivé métallique contenant du fer, du molybdène, et de l'alumine déposée en phase liquide. Le groupe de Smalley à l'université de Rice utilise le monoxyde de carbone pour synthétiser des nanotubes monoparoi (procédé HiPCO). L'utilisation du monoxyde de carbone permet de diminuer la quantité de carbone amorphe à la surface des nanotubes. La synthèse est catalysée par des organométalliques introduits dans le réacteur^{64,65}. Hafner et al. remplacent les organométalliques par des catalyseurs métalliques (du molybdène) déposés à la surface de particules de fer en voie liquide. Cette modification permet d'obtenir jusqu'à un kilogramme par jour de nanotubes monoparoi⁶⁶. Dai et al. ont modifié par la suite cette méthode de

⁶¹ C. Vallés et al., "CVD production of double-wall and triple-wall carbon nanotubes," *Diamond and Related Materials* 16, n° 4 (Avril): 1087-1090.

⁶² Emmanuel Flahaut et al., "Gram-scale CCVD synthesis of double-walled carbon nanotubes," *Chemical Communications*, n° 12 (2003): 1442-1443.

⁶³ Jing Kong et al., "Synthesis of individual single-walled carbon nanotubes on patterned silicon wafers," *Nature* 395, n° 6705 (Octobre 29, 1998): 878-881.

⁶⁴ Pavel Nikolaev et al., "Gas-phase catalytic growth of single-walled carbon nanotubes from carbon monoxide," *Chemical Physics Letters* 313, n° 1 (Novembre 5, 1999): 91-97.

⁶⁵ Hongjie Dai et al., "Single-wall nanotubes produced by metal-catalyzed disproportionation of carbon monoxide," *Chemical Physics Letters* 260, n° 3 (Septembre 27, 1996): 471-475.

⁶⁶ Jason H. Hafner et al., "Catalytic growth of single-wall carbon nanotubes from metal particles," *Chemical Physics Letters* 296, n° 1 (Octobre 30, 1998): 195-202.

synthèse changeant le catalyseur pour du cobalt et du molybdène⁶⁷. Cette méthode a été adaptée pour une synthèse en lit fluidisé par l'équipe de Resasco de l'université d'Oklahoma⁶⁸.

D'autres techniques de synthèse en phase vapeur utilisent un mélange de métallocènes et de benzène sous une atmosphère d'argon et d'hydrogène. Lorsque le métallocène est craqué le métal qu'il contient joue le rôle de catalyseur pour la croissance des nanotubes⁶⁹. La taille initiale des particules de fer est de 3 Å puis grossit jusqu'à 10 nm⁷⁰. Cette méthode permet de faire croître les nanotubes de manière alignée⁷¹.

Ces différentes méthodes sont largement utilisées et fournissent les nanotubes pour une grande partie des activités de recherche consacrées aux nanotubes. Au cours de ces années, différentes améliorations ont réussi à augmenter la longueur des nanotubes et la croissance sélective suivant la nature des nanotubes.

Hata et al. ont ainsi développé une technique de synthèse permettant de faire croître des nanotubes monoparoï sur un substrat de silicium recouvert de catalyseur. L'utilisation de la vapeur d'eau durant la synthèse permet de préserver l'activité catalytique en empêchant le carbone amorphe de recouvrir le catalyseur. L'eau élimine également le carbone amorphe de la surface des nanotubes. Hata et son équipe obtiennent ainsi des nanotubes alignés et d'une longueur allant jusqu'à 2.5 mm contenant 100 fois moins de particules métalliques (Figure I-4)⁷². Amama et al. ont récemment démontré que l'emploi de l'eau empêche la diminution du nombre de particules catalytiques. Selon eux, les particules de catalyseurs les plus petites sont absorbées par les plus grosses selon un phénomène bien connu en matière molle : le

⁶⁷ Dai et al., "Single-wall nanotubes produced by metal-catalyzed disproportionation of carbon monoxide.", *Chemical Physics Letters*, 260 (1996): 471-475.

⁶⁸ Ernesto Joselevich et al., "Carbon Nanotube Synthesis and Organization," dans *Carbon Nanotubes*, 2008, 101-164, http://dx.doi.org/10.1007/978-3-540-72865-8_4.

⁶⁹ Rahul Sen, A. Govindaraj, et C. N. R. Rao, "Carbon nanotubes by the metallocene route," *Chemical Physics Letters* 267, n° 3 (Mars 21, 1997): 276-280.

⁷⁰ Devin Conroy et al., "Carbon nanotube reactor: Ferrocene decomposition, iron particle growth, nanotube aggregation and scale-up," *Chemical Engineering Science* 65, n° 10 (Mai 15, 2010): 2965-2977.

⁷¹ Charanjeet Singh, Milo S. P. Shaffer, et Alan H. Windle, "Production of controlled architectures of aligned carbon nanotubes by an injection chemical vapour deposition method," *Carbon* 41, n° 2 (Février 2003): 359-368.

⁷² Kenji Hata et al., "Water-Assisted Highly Efficient Synthesis of Impurity-Free Single-Walled Carbon Nanotubes," *Science* 306, n° 5700 (Novembre 19, 2004): 1362-1364.

murissement d'Ostwald⁷³. Le nombre de particules métalliques diminue et l'activité catalytique décroît à cause de l'augmentation de la taille des particules. L'eau se décompose à la surface du substrat sous forme de groupements hydroxyles empêchant la diffusion de catalyseur et donc la perte d'activité catalytique. Via cette méthode, des nanotubes ont pu être préparés avec des longueurs allant jusqu'à 20 cm et des vitesses de croissance de l'ordre de 80 $\mu\text{m/s}$ ⁷⁴.

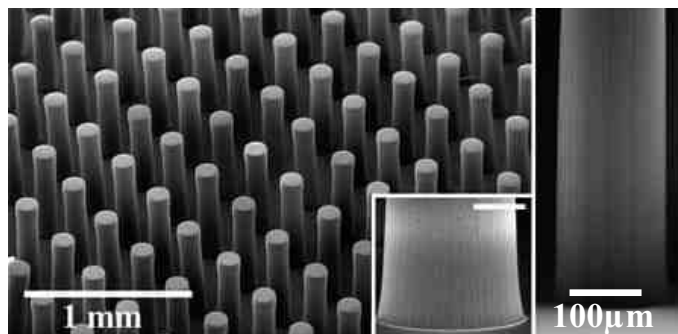


Figure I-4 : Cliché de microscopie à balayage de la structure en pilliers formée par les nanotubes monoparoi alignés lors de leur croissance⁷².

Trier les nanotubes selon leur nature métallique ou semi-conductrice est actuellement une des limites qui empêche l'emploi des nanotubes à grande échelle en particulier pour l'électronique. De nombreuses techniques de séparation/purification des nanotubes existent mais une autre solution plus économique serait de synthétiser des nanotubes uniquement métalliques ou semi-conducteurs.

Les premiers travaux dans ce sens ont été initiés par l'équipe de Smalley. Dans ce but Bachilo et al. ont développé la synthèse préférentielle de nanotubes de chiralité donnée en utilisant un rapport précis en cobalt et molybdène⁷⁵. En contrôlant le rapport Co/Mo la forme des particules du catalyseur est contrôlée. Cette structuration des particules de catalyseur va favoriser certaines chiralités, en l'occurrence (7,6) et (6,5). Des échantillons de nanotubes monoparoi enrichis en chiralité (6,5) et 7,6) sont désormais commercialement disponibles. Smalley et al. ont développé une méthode originale permettant de cloner un type de nanotube

⁷³ Placidus B. Amama et al., "Role of Water in Super Growth of Single-Walled Carbon Nanotube Carpets," *Nano Letters* 9, n° 1 (Janvier 14, 2009): 44-49.

⁷⁴ Qian Wen et al., "Growing 20 cm Long DWNTs/TWNTs at a Rapid Growth Rate of 80–90 $\mu\text{m/s}$," *Chemistry of Materials* 22, n° 4 (Février 23, 2010): 1294-1296.

⁷⁵ Sergei M. Bachilo et al., "Narrow (n,m)-Distribution of Single-Walled Carbon Nanotubes Grown Using a Solid Supported Catalyst," *Journal of the American Chemical Society* 125, n° 37 (2003): 11186-11187.

de chiralité donnée⁷⁶. Le nanotube est coupé chimiquement et ses deux extrémités sont remplies par des particules de fer. Sous un flux de méthane à 750° la croissance du nanotube repart aux deux extrémités.

La croissance d'un seul type de nanotube a fait des progrès significatifs ces dernières années. Li et al. ont réussi à faire croître des nanotubes avec un taux de semi-conducteur de l'ordre de 90%⁷⁷ alors que le taux ne vaut que 61% pour le procédé HiPCO et 70% pour le procédé par ablation laser. Les nanotubes sont synthétisés par déposition en phase vapeur assistée par plasma. Le plasma facilite la décomposition du gaz (le méthane) et les nanotubes croissent à partir de 600°C ce qui est plus faible que pour la plupart des conditions habituellement utilisées. Le mécanisme de cette croissance sélective reste mal connu mais selon les auteurs la combinaison du plasma et de la faible température de croissance pourrait expliquer cette sélectivité. Qu et al. ont obtenu des résultats similaires en faisant croître 96% de nanotubes semi-conducteurs sur un substrat en SiO₂ recouvert d'une couche de 10 nm de l'aluminium sur laquelle a été déposée une couche de fer⁷⁸. L'aluminium empêche l'agrégation du catalyseur. Les nanotubes obtenus sont parfaitement alignés.

Récemment Harutyunyan et al. ont rapporté une croissance de nanotubes avec un taux de 91% en nanotubes métalliques. Ce taux optimisé est obtenu par déposition en phase vapeur à partir du méthane en jouant sur les conditions de synthèse : argon, hélium, hydrogène, utilisation ou non de vapeur d'eau. Ainsi les conditions de synthèse les plus favorables pour la croissance de nanotubes métalliques correspondent à un léger flux d'hélium combiné à l'emploi d'eau⁷⁹. Les observations microscopiques montrent que pour ces conditions la surface du catalyseur est plus anguleuse suivant la direction [1,1,1]. Cet aspect anguleux de la surface du catalyseur pourrait, selon les auteurs, expliquer la croissance préférentielle des nanotubes métalliques.

⁷⁶ Richard E. Smalley et al., "Single Wall Carbon Nanotube Amplification: En Route to a Type-Specific Growth Mechanism," *Journal of the American Chemical Society* 128, n°. 49 (Décembre 1, 2006): 15824-15829.

⁷⁷ Yiming Li et al., "Preferential Growth of Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes by a Plasma Enhanced CVD Method," *Nano Letters* 4, n°. 2 (Février 1, 2004): 317-321.

⁷⁸ Liangti Qu, Feng Du, et Liming Dai, "Preferential Syntheses of Semiconducting Vertically Aligned Single-Walled Carbon Nanotubes for Direct Use in FETs," *Nano Letters* 8, n°. 9 (2008): 2682-2687.

⁷⁹ Avetik R. Harutyunyan et al., "Preferential Growth of Single-Walled Carbon Nanotubes with Metallic Conductivity," *Science* 326, n°. 5949 (Octobre 2, 2009): 116-120.

La synthèse de nanotubes à des tonnages industriels est aujourd'hui un domaine largement avancé. Déjà des prototypes industriels parviennent à produire plusieurs kilogrammes par jour ou par heure de nanotubes multiparois. Ces techniques de synthèses sont en passe d'être maîtrisées par les plus grands acteurs de la chimie mondiale comme par exemple Arkema, Bayer ou Mitsubishi. La synthèse par déposition en phase vapeur dans des réacteurs en lit fluidisé est aujourd'hui la méthode de synthèse la plus facilement extrapolable à une production en continu de nanotubes multiparois^{80,81} ou monoparois⁸². Les nanotubes multiparois produits s'organisent en pelote de nanotubes emmêlés autour du catalyseur (Figure I-5).

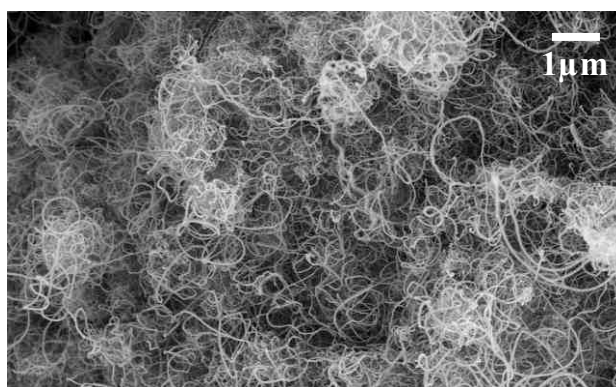


Figure I-5 : Cliché de microscopie électronique à balayage de nanotubes de carbone multiparois produit par Arkema par déposition en phase gaz à partir d'acétylène dans un réacteur à lit fluidisé⁸³.

Toutes ces techniques de synthèse montrent que la croissance de nanotubes mono, double, triple et multiparois demeure un sujet d'étude très actif. Si la synthèse de nanotubes multiparois est pratiquement passée entre les mains des industriels permettant une production de masse, la synthèse des nanotubes de carbone monoparois est plus complexe. Il n'y aura certainement pas une seule technique de synthèse qui s'imposera mais plusieurs suivant la qualité des nanotubes (métallique ou semi-conducteur), leur ordre (alignés ou non) voire même la chiralité désirée. La production de nanotubes de chiralité fixe est encore à l'état de

⁸⁰ R. Philippe et al., "Catalytic Production of Carbon Nanotubes by Fluidized-Bed CVD," *Chemical Vapor Deposition* 13, n° 9 (2007): 447-457.

⁸¹ Yao Wang et al., "The large-scale production of carbon nanotubes in a nano-agglomerate fluidized-bed reactor," *Chemical Physics Letters* 364, n° 5 (Octobre 16, 2002): 568-572.

⁸² Y.-L. Li et al., "Synthesis of single-walled carbon nanotubes by a fluidized-bed method," *Chemical Physics Letters* 384, n° 1 (2004): 98-102.

⁸³ Antoine Lucas, "Dispersion et Filage continu par coagulation de nanotubes de carbone" (Thèse Université de Bordeaux I, 2009).

recherche et les techniques actuelles pour obtenir de tels nanotubes repose principalement sur les travaux de purification des nanotubes rapportés par les équipes de Hersam (extraction par gradient de densité)⁸⁴ et de Zheng (extraction par dispersion sélective)⁸⁵.

- **Propriétés des nanotubes de carbones**

Les caractérisations des nanotubes de carbone ont révélé des propriétés extraordinaires qui dépassent souvent largement les propriétés des autres matériaux connus jusque là. Ils possèdent une faible densité 1.3 à 1.4 g.cm⁻³ et sont stables sous air jusqu'à 650°C et jusqu'à 2800°C sous atmosphère inerte⁴⁹. Leur intérêt principal, hormis leur anisotropie et leur aspect nanométrique, repose sur leurs propriétés mécaniques et électroniques.

Le module d'Young calculé pour un nanotube monoparoï atteint une valeur comprise entre 0.5 et 1.5 TPa⁸⁶. Ces valeurs calculées sont proches des mesures expérimentales⁸⁷. Les modules d'Young des fagots de plusieurs nanotubes monoparoï mesurés par microscopie de force atomique sont inférieurs, de l'ordre de 600⁸⁸ à 1000 GPa⁸⁹, mais restent cependant exceptionnels. La contrainte à la rupture atteint entre 30 et 50 GPa⁸⁹ ce qui est proche des valeurs des fils de carbure de silicium. Le rapport résistance normalisée par la densité est 60 fois supérieur à celui des fils d'acier et plus de deux fois supérieur à celui des fils de carbure de silicium⁹⁰. Les nanotubes de carbone peuvent de plus se plier sous pression mécanique sans rompre jusqu'à des angles de plus de 120°⁹¹. Ces formidables propriétés viennent de la combinaison des liaisons σ et π au sein des nanotubes mais également de la structure tubulaire du matériau qui permet de dissiper l'énergie sur toute la surface du nanotube. Les liaisons

⁸⁴ Michael S. Arnold et al., "Sorting carbon nanotubes by electronic structure using density differentiation," *Nat Nano* 1, n° 1 (Octobre 2006): 60-65.

⁸⁵ Ming Zheng et al., "DNA-assisted dispersion and separation of carbon nanotubes," *Nat Mater* 2, n° 5 (Mai 2003): 338-342.

⁸⁶ G. Gao, T. Cagin, et W. Goddard, "Energetics, structure, mechanical and vibrational properties of single-walled carbon nanotubes," *Nanotechnology* 9, n° 3 (1998): 184.

⁸⁷ M. M. J. Treacy, T. W. Ebbesen, et J. M. Gibson, "Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes," *Nature* 381, n° 6584 (6, 1996): 678-680.

⁸⁸ Jean-Paul Salvetat et al., "Elastic and Shear Moduli of Single-Walled Carbon Nanotube Ropes," *Physical Review Letters* 82, n° 5 (Février 1, 1999): 944.

⁸⁹ Min-Feng Yu et al., "Tensile Loading of Ropes of Single Wall Carbon Nanotubes and their Mechanical Properties," *Physical Review Letters* 84, n° 24 (Juin 12, 2000): 5552.

⁹⁰ Ray H. Baughman, Anvar A. Zakhidov, et Walt A. de Heer, "Carbon Nanotubes--the Route Toward Applications," *Science* 297, n° 5582 (Août 2, 2002): 787-792.

⁹¹ Sumio Iijima et al., "Structural flexibility of carbon nanotubes," *The Journal of Chemical Physics* 104, n° 5 (1996): 2089.

σ assurent une forte déformabilité permettant aux nanotubes les plus larges de s'aplatir naturellement en forme d'os de chien (Figure I-6)⁹².

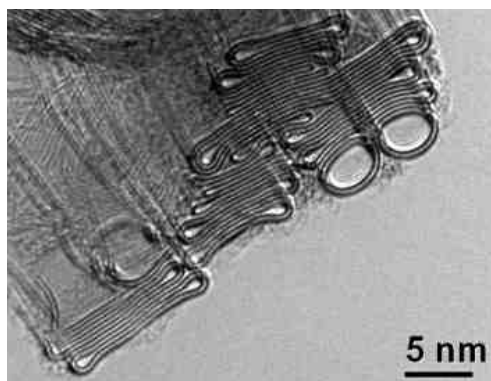


Figure I-6 : Cliché de microscopie électronique à transmission d'un fagot de nanotubes doubles parois de plus de 5 nm de diamètre. Les nanotubes prennent alors une forme aplatie⁹².

Les liaisons π contribuent à renforcer la liaison carbone-carbone. Elles donnent aux nanotubes des propriétés électroniques remarquables. Leur structure électronique unique est liée aux coupes particulières de la zone de Brillouin du graphène en fonction de la chiralité (n,m) du nanotube (Chap. I-I.2.). La structure π permet de délocaliser les électrons et apporte une conductivité remarquable avec une résistivité de seulement $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ soit deux ordres de grandeur supérieure à celle du cuivre. La mobilité des électrons estimée à $10\,000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ à 300 K, n'est dépassée que par celle du graphène⁹³. En outre les nanotubes synthétisés dans des zéolites deviennent supraconducteur à 5 K⁹⁰.

Grace à leurs propriétés, les applications potentielles des nanotubes de carbone couvrent de nombreux domaines tels que les composites⁹⁴, l'électronique⁹⁵, l'émission de champs⁹⁶, l'énergie⁹⁷, et la nanomédecine⁹⁸.

⁹² M. Motta et al., "High Performance Fibres from Carbon Nanotubes," *Advanced Materials* 19, n°. 21 (2007): 3721-3726.

⁹³ Xinjian Zhou et al., "Band Structure, Phonon Scattering, and the Performance Limit of Single-Walled Carbon Nanotube Transistors," *Physical Review Letters* 95, n°. 14 (2005): 146805.

⁹⁴ Jonathan N. Coleman et al., "Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotube-polymer composites," *Carbon* 44, n°. 9 (Août 2006): 1624-1652.

⁹⁵ Phaendon Avouris, "Molecular Electronics with Carbon Nanotubes," *Accounts of Chemical Research* 35, n°. 12 (Décembre 1, 2002): 1026-1034.

⁹⁶ N. S. Lee et al., "Application of carbon nanotubes to field emission displays," *Diamond and Related Materials* 10, n°. 2 (Février 2001): 265-270.

Pour plusieurs de ces domaines, les nanotubes ont besoin d'être modifiés chimiquement en apportant de nouvelles fonctions à leur surface. Ainsi pour fabriquer des composites à base de nanotubes de carbone, la fonctionnalisation, en particulier la fonctionnalisation covalente, aide à disperser les nanotubes dans une matrice polymère par exemple. Les nanotubes, grâce à leurs dimensions nanométriques, peuvent servir de porteurs de molécules pour la vectorisation de médicaments.

La fonctionnalisation permet également de synthétiser des ensembles donneur-accepteur, de séparer les nanotubes ou encore de les trier suivant leur nature métallique ou semi-conductrice. Ces modifications chimiques permettent d'envisager la fabrication de cellules solaires organiques ou hybrides, de transistors. Il faut cependant que les propriétés des nanotubes soient préservées, ce qui n'est souvent pas le cas avec les techniques de fonctionnalisation covalente développées jusqu'ici.

4. Les nouvelles formes nanostructurées du carbone : graphène, nanocornes, cônes de carbone.

- **Le graphène**

Le graphène, dernière forme allotropique du carbone isolée n'est pas un matériau réellement nouveau puisqu'il compose le graphite. Le graphène ou graphite 2D est un plan monoatomique de carbone qui lorsqu'il s'empile verticalement sous l'action des forces de Van der Waals forme le graphite (Schéma I-10). Dans leur article de revue sur le graphène⁹⁹ Geim et Novoselov qualifient de graphène les matériaux qui possèdent moins de 10 couches atomiques. En effet au delà les propriétés électroniques du matériau ressemblent à celles du matériau 3D.

⁹⁷ D.M. Guldi, "Biomimetic assemblies of carbon nanostructures for photochemical energy conversion," *Journal of Physical Chemistry B* 109, n°. 23 (2005): 11432-11441.

⁹⁸ Lara Lacerda et al., "Carbon nanotubes as nanomedicines: From toxicology to pharmacology," *Advanced Drug Delivery Reviews* 58, n°. 14 (Décembre 1, 2006): 1460-1470.

⁹⁹ A. K. Geim et K. S. Novoselov, "The rise of graphene," *Nat Mater* 6, n°. 3 (Mars 2007): 183-191.

Landau et Peierls avaient prédit dans les années 1930 qu'un cristal à deux dimensions est instable et ne pourrait pas exister^{99,100}. Les premières tentatives pour isoler du graphène ont débuté avec les travaux sur l'intercalation du graphite. En choisissant des molécules intercalées suffisamment grosses les couches atomiques deviennent suffisamment espacées pour pouvoir parler de graphène dans un matériau 3D. Les feuillets de graphène isolés ne sont pas stables et s'enroulent sur eux même¹⁰¹. L'étude des sous-produits graphitiques de la réaction de synthèse des nanotubes par ablation laser a permis de mettre en évidence la formation de graphite d'une centaine de couches de graphène¹⁰². Des couches monoatomiques de graphite ont été observées lors de la déposition en phase vapeur de carbone sur des particules métalliques¹⁰³ sans que les auteurs ne semblent réaliser l'intérêt que pouvaient représenter ces couches monoatomiques. Les couches de graphène obtenues sont cependant de taille limitée de l'ordre de quelques nanomètres.

2004 est la date clef pour l'étude du graphène avec l'article publié dans *Science* par Novoselov et al. sur les propriétés électroniques du graphène¹⁰⁴. Les films de graphène sont obtenus simplement en clivant le graphite suivant la direction *c* jusqu'à obtenir une monocouche de carbone. Très vite les propriétés mécaniques mais surtout électroniques suscitent un très fort intérêt pour la communauté scientifique mais aussi industrielle.

¹⁰⁰ R. Peierls, "Quelques propriétés typiques des corps solides," *Annales de l'I.H.P.* 5, n°. 3 (1935): 177-222.

¹⁰¹ H. Shioyama, "Cleavage of graphite to graphene," *Journal of Materials Science Letters* 20, n°. 6 (2001): 499-500.

¹⁰² A. Krishnan et al., "Graphitic cones and the nucleation of curved carbon surfaces," *Nature* 388, n°. 6641 (Juillet 31, 1997): 451-454.

¹⁰³ T.A. Land et al., "STM investigation of single layer graphite structures produced on Pt(111) by hydrocarbon decomposition," *Surface Science* 264, n°. 3 (Mars 15, 1992): 261-270.

¹⁰⁴ K. S. Novoselov et al., "Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films," *Science* 306, n°. 5696 (Octobre 22, 2004): 666-669.

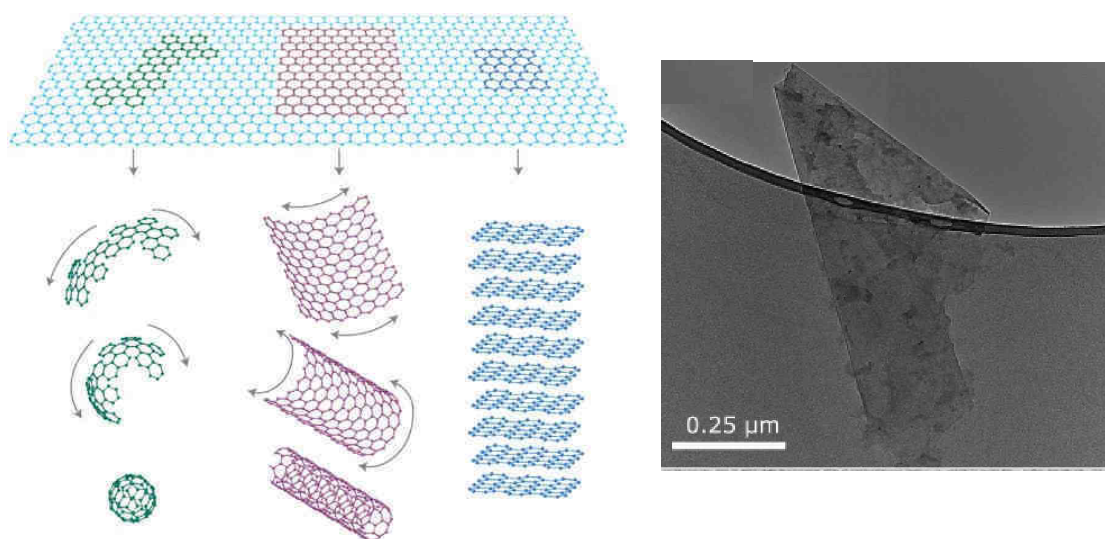


Schéma I-10 : Représentation schématique de la formation des fullerènes, des nanotubes et du graphite (à gauche)⁹⁹ et cliché de microscopie électronique à transmission d'une bicouche de graphène (à droite)¹⁰⁵.

Le graphène possède des propriétés mécaniques intéressantes rappelant celles des nanotubes de carbone. Le graphène pourrait remplacer les nanotubes pour la synthèse de nouveaux composites¹⁰⁶. Le principal attrait du graphène réside cependant dans ses propriétés électroniques.

La mobilité des électrons est supérieure à $15\,000\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ contre $10\,000$ pour les nanotubes et dépend peu de la température ou du dopage⁹⁹. Cette mobilité reste encore limitée par la présence d'impuretés mais pourrait atteindre $100\,000\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$. Ces propriétés s'expliquent à nouveau à partir de la structure de bande de la zone de Brillouin établi par Wallace pour le graphite (Schéma I-7)⁵⁰. Au point K de la zone de Brillouin correspondant au niveau de Fermi, il y a contact entre les bandes π et π^* faisant du graphène un semi conducteur de bande interdite nulle (Figure I-7). On parle également de semi-métal. Cette bande interdite nulle est valable pour le graphène mono- et bicouche. La forme des bandes π et π^* au point K décrit un pic de Dirac. Au niveau de ce pic de Dirac, il y a une relation linéaire entre l'énergie et la densité d'état (Figure I-7). Le graphène a en outre une absorbance

¹⁰⁵ Cristina Vallés et al., "Solutions of Negatively Charged Graphene Sheets and Ribbons," *Journal of the American Chemical Society* 130, n°. 47 (Novembre 26, 2008): 15802-15804.

¹⁰⁶ Sasha Stankovich et al., "Graphene-based composite materials," *Nature* 442, n°. 7100 (Juillet 20, 2006): 282-286.

de 2.3 % par couches, ce qui combiné à ses propriétés électroniques, permettrait de fabriquer des films transparents conducteurs¹⁰⁷.

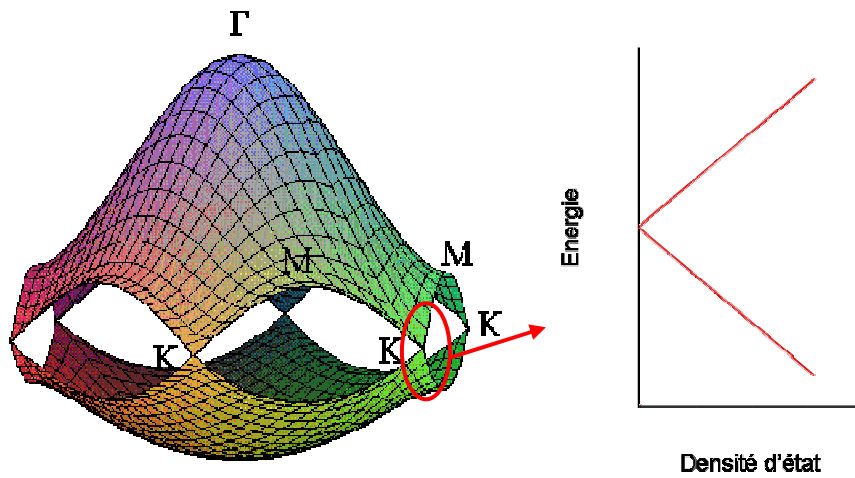


Figure I-7 : Structure de bande dans la zone de Brillouin du graphène (à gauche) et diagramme de densité d'état d'une mono couche de graphène (à droite).

Le graphène possède des propriétés électroniques exceptionnelles qui dépassent celles des nanotubes. La synthèse de graphène, qui semblait difficile, a fait des progrès remarquables ces dernières années. Deux techniques pourraient être rapidement transposées à un niveau industriel : la déposition en phase vapeur¹⁰⁸ et la croissance épitaxiale par sublimation du silicium à partir du carbure de silicium¹⁰⁹. Plus facilement synthétisable que les nanotubes, le graphène pourrait développer à moyen terme une industrie capable de concurrencer l'industrie du silicium pour l'électronique⁹⁹.

¹⁰⁷ R. R. Nair et al., "Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene," *Science* 320, n°. 5881 (Juin 6, 2008): 1308.

¹⁰⁸ Sukang Bae et al., "Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes," *Nat Nano* advance online publication (online Juin 20, 2010), <http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2010.132>.

¹⁰⁹ Claire Berger et al., "Electronic Confinement and Coherence in Patterned Epitaxial Graphene," *Science* 312, n°. 5777 (Mai 26, 2006): 1191-1196.

- **Les nanocornes de carbone**

Les nanocornes de carbone sont une forme dérivée des nanotubes. Ils ont été synthétisés pour la première fois par Iijima en 1999 alors qu'il cherchait à améliorer les méthodes de production des nanotubes de carbone par ablation laser¹¹⁰. En reprenant le protocole développé par l'équipe de Smalley^{58,59} sans catalyseur, la suie obtenue n'est plus constituée d'agrégats de carbone possédant une structure parfaitement cylindrique. Les nanotubes monoparoi formés présentent une allure allongée à leur extrémité similaire à la forme d'une corne. L'angle de ces cornes mesure entre 20 et 30° et le rendement de cette synthèse atteint 75 %. Le procédé de synthèse par ablation laser permet la synthèse de 50 à 70 g par heure de nanocornes avec une pureté entre 92 et 95 %. Les impuretés sont principalement du graphite, du carbone amorphe et des fullerènes C₆₀. Suivant les conditions de synthèse d'autres types d'agrégats peuvent être obtenus : des nanograines, nanobourgeons, et nanopétales¹¹¹. Les nanograines possèdent un faible degré de graphitisation tandis que les nanobourgeons ne possèdent plus d'aspect conique. Ces deux formes peuvent être considérées comme des formes avortées de nanocornes. Les nanopétales possèdent au moins dix pétales constitué de cinq à dix couches de graphène de 50 nm.

Les nanocornes peuvent également être synthétisées à partir de la sublimation du graphite produit par arc électrique. Li et al. ont ainsi rapporté une méthode de production de nanocornes par arc électrique avec une vitesse de synthèse de près 20 g de nanocornes par heure¹¹². Wang et al. ont obtenu des vitesses de production similaires¹¹³.

Les nanocornes s'organisent sous forme d'agrégats compacts de 100 nm rappelant la forme d'une fleur de Dahlia (Figure I-8). Elles mesurent entre 2 et 7 nm de large pour une longueur approximative de 50 nm et possèdent une extrémité proche de celle d'un demi-fullerène¹¹⁴. Les diamètres de ces cornes sont donc supérieurs à ceux généralement constatés pour les nanotubes monoparoi. Leur organisation en fleurs de Dalhia reste encore mal connue.

¹¹⁰ S. Iijima et al., "Nano-aggregates of single-walled graphitic carbon nano-horns," *Chemical Physics Letters* 309, n° 3 (Août 13, 1999): 165-170.

¹¹¹ Takeshi Azami et al., "Large-Scale Production of Single-Wall Carbon Nanohorns with High Purity," *The Journal of Physical Chemistry C* 112, n° 5 (Février 1, 2008): 1330-1334.

¹¹² Nan Li et al., "Synthesis of single-wall carbon nanohorns by arc-discharge in air and their formation mechanism," *Carbon* 48, n° 5 (Avril 2010): 1580-1585.

¹¹³ H Wang et al., "Large-scale synthesis of single-walled carbon nanohorns by submerged arc," *Nanotechnology* 15, n° 5 (5, 2004): 546-550.

¹¹⁴ Yuanbo Zhang et al., "Origin of spatial charge inhomogeneity in graphene," *Nat Phys* 5, n° 10 (Octobre 2009): 722-726.

D'après les micrographies, Iijima et al. imaginent que ces fleurs de Dalhia sont formées par l'alignement des nanotubes les uns aux autres de manière adjacente créant une cavité interne¹¹⁰. Cette hypothèse est en partie confirmée grâce aux travaux de Yuge et al. qui montrent l'existence de cavités internes de 10 à 20 nm dans les agrégats¹¹⁵.

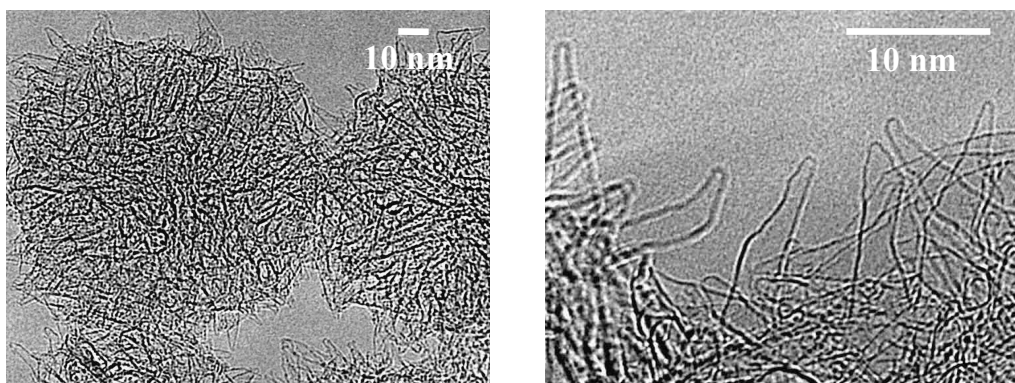


Figure I-8 : Clichés de microscopie électronique à transmission d'un agrégat de nanocornes sous forme de fleur de Dalhia (à gauche) et des extrémités de nanocornes (à droite)¹¹⁰.

Les nanocornes ne possèdent pas les propriétés mécaniques ou électroniques des nanotubes ou du graphène mais elles sont des candidates intéressantes dans certaines applications. L'absence de catalyseur métallique et leurs dimensions particulières rendent les nanocornes attractives pour le monde médical. Les nanocornes sont facilement ouvrables à leur extrémité mais aussi tout au long de leur paroi grâce à la présence de nombreuses irrégularités structurales. Elles peuvent servir à transporter des molécules-médicaments¹¹⁶. Les nanocornes sont également intéressantes pour la catalyse. L'aspect rugueux et la porosité du matériau permet aux nanocornes de supporter de larges quantités de catalyseurs métalliques¹¹⁷.

Pour ces raisons, de nombreux groupes de recherche et d'entreprises telles que NEC au Japon cherchent à produire et utiliser des nanocornes.

¹¹⁵ Ryota Yuge et al., "Hidden Caves in an Aggregate of Single-Wall Carbon Nanohorns Found by Using Gd2O3 Probes," *The Journal of Physical Chemistry C* 113, n°. 7 (Février 19, 2009): 2741-2744.

¹¹⁶ Kumiko Ajima et al., "Carbon Nanohorns as Anticancer Drug Carriers," *Molecular Pharmaceutics* 2, n°. 6 (Décembre 1, 2005): 475-480.

¹¹⁷ Nikolaos Karousis et al., "Decoration of Carbon Nanohorns with Palladium and Platinum Nanoparticles," *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 9 (Octobre 2009): 6047-6054.

- **Les cônes et disques de carbones**

Les cônes et disques de carbone ont été synthétisés en 1997 par la pyrolyse de gaz carbonés dans un générateur équipé d'une torche à plasma¹¹⁸. Ces matériaux sont formés d'une vingtaine de feuillets de graphène leur donnant un aspect nanométrique. Le Tableau I-1 résume les caractéristiques des disques et cônes obtenus après synthèse.

	Cônes	Disques
Hauteur	0,3-0,8 μm	x
Diamètre de base	1-2 μm	0,8-3,5 μm
Epaisseur	20-50 nm	20-50 nm

Tableau I-1 : Tableau des caractéristiques des cônes et disques obtenus¹¹⁹.

Les produits obtenus sont des disques ou des cônes pour 20 % d'entre eux (Figure I-9). Les cônes sont formés par des coupes dans le plan de graphène. Cette coupe engendre la transformation d'un ou plusieurs hexagones en pentagones. L'angle de coupe est par conséquent un multiple de 60° suivant le nombre de pentagones créé (Figure I-9). L'angle du cône est donné par la relation :

$$\sin\left(\frac{\theta}{2}\right) = 1 - \frac{P}{6} \text{ où } P \text{ correspond au nombre de pentagones.}$$

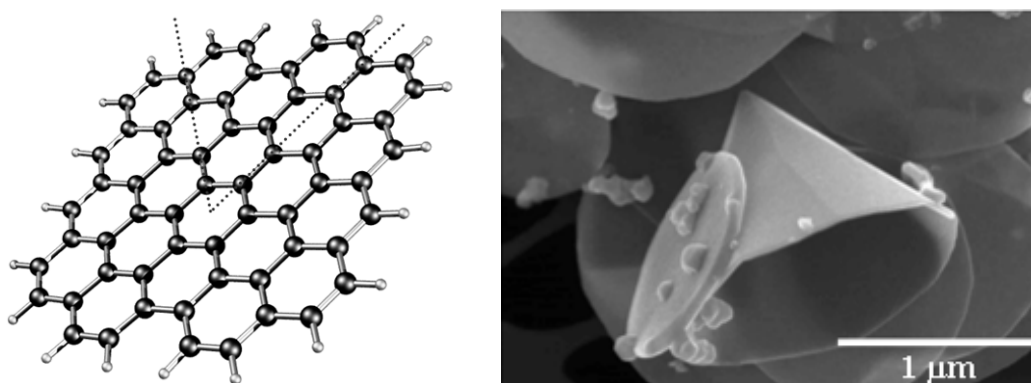


Figure I-9 : Coupe schématique dans le plan de graphène correspondant à un angle de 60° et la création d'un pentagone (à gauche)¹²⁰. Cliché de microscopie électronique à balayage d'un cône et d'un disque. On peut voir la présence de carbone amorphe (10% de l'échantillon après purification)¹¹⁹.

¹¹⁸ A. Krishnan et al., "Graphitic cones and the nucleation of curved carbon surfaces," *Nature* 388, n°. 6641 (Juillet 31, 1997): 451-454.

¹¹⁹ n-Tec, "Annealed Carbon cones / carbon discs," Oslo, Norvège.

¹²⁰ Chris Ewels, *Graphene structure*, Image personnelle .

Ainsi seuls cinq types de cônes sont théoriquement possible avec les angles suivants : 19.2° , 38.9° , 60° , $84,6^\circ$ et $112,9^\circ$ ¹²¹. Charlier et Rignanese ont montré que la présence de pentagones modifie le diagramme de densité d'états avec l'apparition de bandes fines proche du niveau de Fermi.

L'étude des cônes avec leur nombre précis de pentagones permet d'étudier les conséquences de l'incorporation de pentagones dans une structure de carbones hexagonaux. L'étude de ces matériaux peut donc aider à comprendre les propriétés des nanotubes et nanocornes de carbone.

Bilan :

Le carbone est un élément chimique connu et utilisé depuis longtemps par l'homme. La découverte des fullerènes et le développement des nanosciences ont véritablement bouleversé les connaissances que l'on avait jusqu'à présent du carbone comme matériau. A travers les propriétés, surtout électroniques et mécaniques, des nanotubes et à présent du graphène, de nombreuses applications peuvent être envisagées.

Pour certaines applications, comme par exemple les composites ou le photovoltaïsme organique, ces formes de carbone doivent être modifiées chimiquement ou physiquement pour leur donner de nouvelles propriétés (comme par exemple la solubilité) ou combiner leurs propriétés à celle d'autres matériaux ou d'autres molécules (ensemble donneur-accepteur). On parle alors de fonctionnalisation de ces matériaux. Parmi ces nouveaux matériaux carbonés, la fonctionnalisation des nanotubes a été la plus étudiée. Pour autant la fonctionnalisation perturbe les propriétés des nanotubes, en particulier la fonctionnalisation covalente dégrade la structure du feuillet externe de graphène. Malgré les nombreuses études menées sur les modifications covalentes des nanotubes, aucune méthode de fonctionnalisation n'est contrôlable.

¹²¹ Jean-Christophe Charlier et Gian-Marco Rignanese, "Electronic Structure of Carbon Nanocones," *Physical Review Letters* 86, n°. 26 (Juin 25, 2001): 5970.

II. La fonctionnalisation des nanotubes de carbone

La fonctionnalisation est une méthode de modification très largement répandue en chimie des matériaux ou en biologie. Littéralement la fonctionnalisation est une modification qui rend un matériau fonctionnel ce qui sous-entend dans un but précis. La découverte des nanotubes a rapidement stimulé les chercheurs pour intégrer leurs propriétés exceptionnelles dans des matériaux ou des dispositifs. Pourtant les nanotubes de carbone, monoparois ou multiparois sont difficilement solubles voire totalement insolubles dans des solvants organiques ou en milieu aqueux. A cause de l'existence de fortes interactions de van der Waals, les nanotubes ont tendance à s'agglomérer entre eux et forment des fagots de nanotubes pour les nanotubes monoparois ou des pelotes pour les nanotubes multiparois. Cette pauvre individualisation couplée à l'absence d'ordre ne permet pas d'exploiter les propriétés des nanotubes. Les physico-chimistes ont dû trouver des outils pour manipuler ces nanotubes, idéalement en solution, en les individualisant à des concentrations suffisantes.

Pour atteindre cet objectif, la fonctionnalisation est le facteur clef pour améliorer la solubilité, la manipulation et finalement toute l'ingénierie de ces nouveaux matériaux.

1. Les différents types de fonctionnalisation.

Les nanotubes possèdent déjà des groupements chimiques à leur surface, liés de manière covalente. Ces groupements fonctionnels sont principalement des fonctions oxygénées telles que des groupements carboxyliques, lactones, alcools, éther-oxydes. Ces groupements sont présents sur tout le long des nanotubes. Cependant ces fonctions non-désirées ne sont pas qualifiées de groupements fonctionnels bien qu'ils créent des défauts sp^3 à la surface des nanotubes. Compte tenu des propriétés des nanotubes : fortes interactions de Van der Waals le long des parois des nanotubes, existence d'une cavité interne et chaîne carbonée potentiellement réactive, plusieurs stratégies de fonctionnalisation ont pu être développées. Les types de fonctionnalisation peuvent être classés en deux grands ensembles : la fonctionnalisation covalente et la fonctionnalisation non-covalente.

La fonctionnalisation covalente implique la création d'une liaison chimique entre les nanotubes de carbone et le groupement greffé. En jouant sur la réactivité chimique des atomes de carbones, cette fonctionnalisation peut mettre en jeu des réactions de chimie organique classique (Schéma II-1, B) ou des réactions utilisant les défauts structurels des nanotubes : trous, groupements chimiques déjà présents (Schéma II-1, A).

La fonctionnalisation non-covalente implique uniquement une liaison physique entre les nanotubes et le groupement fonctionnel. Il existe deux types d'approche: la fonctionnalisation interne et la fonctionnalisation externe. La fonctionnalisation interne consiste à introduire des molécules¹²², des particules métalliques¹²³ ou des fullerènes à l'intérieur des nanotubes de carbones¹²⁴ (Schéma II-1, E). La taille des nanotubes joue directement un rôle sur le choix et la taille des objets incorporés. La fonctionnalisation interne ne modifie pas l'état de la surface des nanotubes et la solubilité n'est pas améliorée.

La fonctionnalisation externe non covalente repose sur les forces de Van der Waals entre les nanotubes et les molécules. Il est donc nécessaire de choisir des molécules dont les électrons/orbitales puissent interagir avec ceux/celles des nanotubes. Des candidats intéressants pour la fonctionnalisation non-covalente sont par exemple des molécules possédant de longues chaînes carbonées : des tensioactifs^{125,126} ou des polymères¹²⁷, ou des molécules¹²⁸. Les tensioactifs permettent de disperser les nanotubes dans de l'eau jusqu'à des concentrations de 10 mg/mL. La partie hydrophobe s'adsorbe à la surface des nanotubes tandis que la partie hydrophile de ces molécules est orientée vers la solution (Schéma II-1, C). Parmi les tensioactifs, le docécylsulfate de sodium est actuellement l'un des tensioactifs les

¹²² Maria Antonietta Loi et al., "Encapsulation of Conjugated Oligomers in Single-Walled Carbon Nanotubes: Towards Nanohybrids for Photonic Devices," *Advanced Materials* 22, n° 14 (2010): 1635-1639.

¹²³ Weiqiang Han et al., "Synthesis of Gallium Nitride Nanorods Through a Carbon Nanotube-Confined Reaction," *Science* 277, n° 5330 (Août 29, 1997): 1287-1289.

¹²⁴ Brian W. Smith, Marc Monthieux, et David E. Luzzi, "Carbon nanotube encapsulated fullerenes: a unique class of hybrid materials," *Chemical Physics Letters* 315, n° 1 (Décembre 17, 1999): 31-36.

¹²⁵ Brigitte Vigolo et al., "Macroscopic Fibers and Ribbons of Oriented Carbon Nanotubes," *Science* 290, n° 5495 (Novembre 17, 2000): 1331-1334.

¹²⁶ Valerie C. Moore et al., "Individually Suspended Single-Walled Carbon Nanotubes in Various Surfactants," *Nano Letters* 3, n° 10 (Octobre 1, 2003): 1379-1382.

¹²⁷ Karell Saint-Aubin et al., "Dispersion and Film-Forming Properties of Poly(acrylic acid)-Stabilized Carbon Nanotubes," *Langmuir* 25, n° 22 (Novembre 17, 2009): 13206-13211.

¹²⁸ M. Ángeles Herranz et al., "Spectroscopic Characterization of Photolytically Generated Radical Ion Pairs in Single-Wall Carbon Nanotubes Bearing Surface-Immobilized Tetrathiafulvalenes," *Journal of the American Chemical Society* 130, n° 1 (Janvier 1, 2008): 66-73.

plus utilisés. Il permet d'obtenir des dispersions de nanotubes largement individualisés¹²⁹. Les polymères permettent de disperser les nanotubes principalement dans des solvants organiques. Ils viennent s'enrouler le long du nanotube ou s'adsorber à leur surface (Schéma III-1, D). Les molécules utilisées pour disperser les nanotubes sont généralement riches en électrons π qui interagissent avec ceux des nanotubes. Les pyrènes ont été déjà utilisés à de nombreuses reprises dans la littérature^{130,131,132}. Plus récemment Hirsch et al. ont montré l'efficacité des pérylènes pour exfolier et stabiliser les nanotubes en phase aqueuse¹³³. Ce type de fonctionnalisation peut être utilisé pour synthétiser des ensembles donneur-accepteur sans dégrader le réseau de carbone sp^2 ¹³¹.

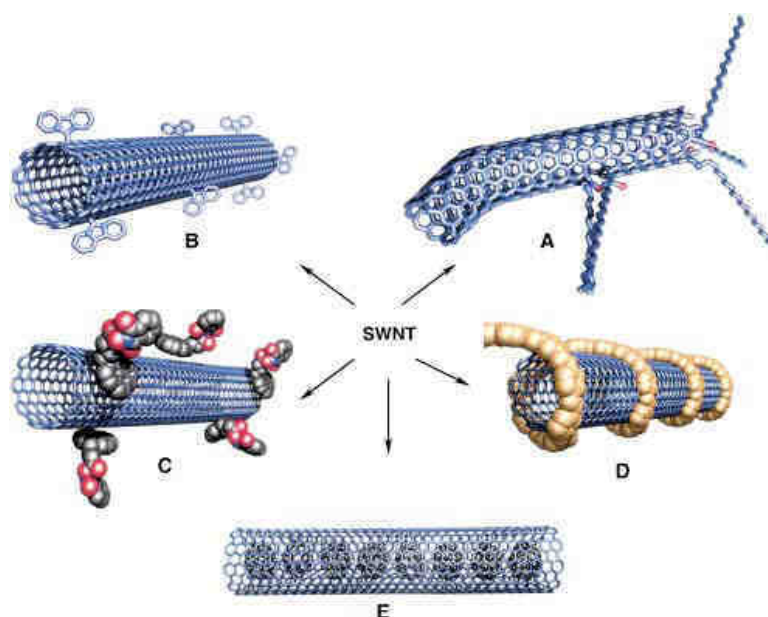


Schéma II-1 : Différentes stratégies de fonctionnalisation développées pour les nanotubes monoparoï : 1) covalente via les défauts (A) et via des réactions chimiques (B) ; 2) non covalente via des surfactant (C), ou des polymères (D) ; 3) interne avec des C_{60} (E)¹³⁴.

¹²⁹ Michael J. O'Connell et al., "Band Gap Fluorescence from Individual Single-Walled Carbon Nanotubes," *Science* 297, n° 5581 (Juillet 26, 2002): 593-596.

¹³⁰ Y. Tomonari, H. Murakami, et N. Nakashima, "Solubilization of single-walled carbon nanotubes by using polycyclic aromatic ammonium amphiphiles in water - Strategy for the design of high-performance solubilizers," *Chemistry - A European Journal* 12, n° 15 (2006): 4027-4034.

¹³¹ Christian Ehli et al., "Interactions in Single Wall Carbon Nanotubes/Pyrene/Prophyrin Nanohybrids," *Journal of the American Chemical Society* 128, n° 34 (2006): 11222-11231.

¹³² N. Nakashima, "Solubilization of single-walled carbon nanotubes with condensed aromatic compounds," *Science and Technology of Advanced Materials* 7, n° 7 (2006): 609-616.

¹³³ C. Backes et al., "High population of individualized SWCNTs through the adsorption of water-soluble perylenes," *Journal of the American Chemical Society* 131, n° 6 (2009): 2172-2184.

¹³⁴ Andreas Hirsch, "Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes," *Angewandte Chemie International Edition* 41, n° 11 (2002): 1853-1859.

Une dernière approche pour solubiliser les nanotubes utilise des superacides¹³⁵. Les surperacides vont créer des charges partielles δ^+ tout au long des nanotubes de carbone permettant d'exfolier les nanotubes. Ces solutions de nanotubes sont stables et concentrées permettant d'obtenir des phases cristal liquide¹³⁶.

L'avantage de la fonctionnalisation non covalente est de rendre les nanotubes dispersables dans un solvant aqueux ou organique sans modifier la structure du nanotube. L'absence de modification chimique de la structure carbonée préserve la structure électronique des nanotubes. Cependant ces dispersions sont métastables et les nanotubes sédimentent au bout de quelques minutes à quelques années. Pour réaliser cette fonctionnalisation, il faut également fournir au système l'énergie suffisante pour défaire les agrégats et placer le groupement fonctionnel à la surface des nanotubes. Cette énergie, apportée sous forme d'ultrasons, endommage les nanotubes, les raccourcit ce qui diminue leurs propriétés¹³⁷.

La fonctionnalisation covalente permet de mettre des nanotubes en solution en réduisant largement voire supprimant la quantité et la puissance des ultrasons. Les groupements chimiques sont fixés aux nanotubes et ne peuvent donc pas se désorber comme cela peut être le cas avec la fonctionnalisation non covalente¹³⁸. Contrairement aux nanotubes fonctionnalisés de manière non-covalente qui forment des dispersions de nanotubes métastables, les nanotubes fonctionnalisés sont solubles dans des solvants organiques ou aqueux. La solubilité dépend du type de fonctions et aussi de la quantité de groupements greffés. Les nanotubes fortement fonctionnalisés sont plus individualisés en solution et possèdent en général une plus grande solubilité. Cependant contrairement à la fonctionnalisation non-covalente, chaque site de greffage transforme un carbone sp^2 en carbone sp^3 ce qui modifie radicalement la structure électronique des nanotubes et donc les

¹³⁵ S. Ramesh et al., "Dissolution of pristine single walled carbon nanotubes in superacids by direct protonation," *Journal of Physical Chemistry B* 108, n°. 26 (2004): 8794-8798.

¹³⁶ V.A. Davis et al., "True solutions of single-walled carbon nanotubes for assembly into macroscopic materials," *Nature Nanotechnology* 4, n°. 12 (2009): 830-834.

¹³⁷ Antoine Lucas et al., "Kinetics of Nanotube and Microfiber Scission under Sonication," *The Journal of Physical Chemistry C* 113, n°. 48 (Décembre 3, 2009): 20599-20605. Il me semble que tu l'as déjà cite

¹³⁸ Michael J. O'Connell et al., "Reversible water-solubilization of single-walled carbon nanotubes by polymer wrapping," *Chemical Physics Letters* 342, n°. 3 (Juillet 13, 2001): 265-271.

propriétés de conduction. Cette destruction progressive des propriétés des nanotubes commence dès une fonction pour 1000 atomes de carbone^{139,140}.

La fonctionnalisation covalente permet d'obtenir des solutions stables de nanotubes contrairement à la fonctionnalisation non-covalente qui génère des dispersions. Pourtant la fonctionnalisation covalente transforme lourdement la structure de la couche externe de graphène. Pour certaines applications, en particulier pour l'électronique, les forts degrés de fonctionnalisation covalente vont dégrader les performances des nanotubes. D'autres applications, comme les composites, vont préférer utiliser des nanotubes fortement fonctionnalisés pour améliorer la dispersion ou l'interface nanotube-matrice.

Le taux de fonctionnalisation et le type de groupements fonctionnels ont donc une grande importance lors de la modification chimique des nanotubes pour une utilisation considérée.

2. Réactivité chimique des nanotubes de carbones.

Beaucoup de travaux sur la fonctionnalisation covalente des nanotubes découlent de la fonctionnalisation des fullerènes C₆₀. La chimie du fullerène a été très largement développée dans les années 1990, facilitée par leur réactivité chimique. En effet la structure icosaédrique impose de nouvelles formes aux orbitales des atomes de carbone. Ainsi l'orbitale sp² des atomes de carbone se rapproche d'une allure sp³ et transforme l'angle θ des orbitales π_z de 90° à 102° (Schéma II-2). Les orbitales des atomes de carbone subissent donc un stress provoqué par cette nouvelle géométrie. La fonctionnalisation covalente permet justement aux orbitales sp² de se transformer en orbitales sp³, supprimant ainsi cette tension. La fonctionnalisation covalente est donc favorisée et les atomes de carbone des fullerènes sont par conséquent plus susceptibles de réagir chimiquement. Ce phénomène est appelé pyramidalisation ou réhybridation.

¹³⁹ Alejandro López-Bezanilla et al., "Effect of the Chemical Functionalization on Charge Transport in Carbon Nanotubes at the Mesoscopic Scale," *Nano Letters* 9, n°. 3 (Mars 11, 2009): 940-944.

¹⁴⁰ Christopher A. Dyke, "Separation of Single-Walled Carbon Nanotubes on Silica Gel. Materials Morphology and Raman Excitation Wavelength Affect Data Interpretation," *Journal of the American Chemical Society* 127, n°. 12 (Mars 1, 2005): 4497-4509.

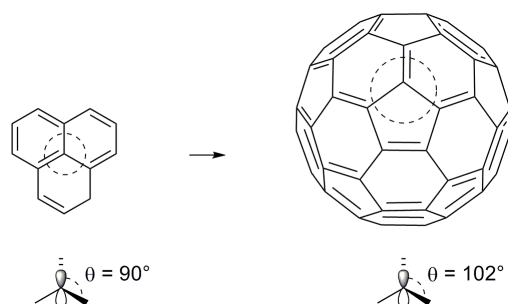


Schéma II-2 : Phénomène de réhybridation de l'orbitale sp^2 d'un atome de carbone entre une structure plane et une structure icosaédrique d'un fullerène C_{60} .

Haddon a calculé le caractère sp^3 des orbitales des atomes de carbone en fonction de l'angle θ pour les différents fullerènes en partant du graphite (Figure II-1)¹⁴¹. Dans le cas des nanotubes la valeur de l'angle θ va dépendre du diamètre des nanotubes. Globalement pour les nanotubes de carbone, à cause de leur géométrie cylindrique, la réhybridation est moins importante que dans les fullerènes qui possèdent une géométrie icosaédrique¹⁴². Ce phénomène de réhybridation explique la réactivité plus forte des nanotubes de petit diamètre. Ainsi selon Chen¹⁴², seul le nanotube (2,2) est plus réactif que le C_{60} avec un angle θ atteignant 114° . Il est cependant certainement trop instable pour exister. L'extrémité des nanotubes assimilable à un demi-fullerène est plus réactive que le reste du nanotube. Plusieurs réactions engendrent d'ailleurs une fonctionnalisation préférentielle à l'extrémité des nanotubes (voir plus loin).

La chimie des nanotubes est extrêmement variée et de nombreuses méthodes de fonctionnalisation ont déjà été rapportées. Ces différentes méthodes offrent différents taux de fonctionnalisation et donnent différentes solubilités. De nombreuses revues existent aujourd'hui traduisant l'importante chimie qui a été développée pour les nanotubes^{143,144,145,146,147}. Les réactions utilisées se répartissent en plusieurs groupes :

¹⁴¹ R. C. Haddon, "Comment on the Relationship of the Pyramidalization Angle at a Conjugated Carbon Atom to the σ Bond Angles," *The Journal of Physical Chemistry A* 105, n°. 16 (Avril 1, 2001): 4164-4165.

¹⁴² Zhongfang Chen, Walter Thiel, et Andreas Hirsch, "Reactivity of the Convex and Concave Surfaces of Single-Walled Carbon Nanotubes (SWCNTs) towards Addition Reactions: Dependence on the Carbon-Atom Pyramidalization," *ChemPhysChem* 4, n°. 1 (2003): 93-97.

¹⁴³ Christopher A. Dyke et James M. Tour, "Covalent Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes for Materials Applications," *The Journal of Physical Chemistry A* 108, n°. 51 (Décembre 1, 2004): 11151-11159.

fluoration, oxydation, cycloaddition, addition radicalaire, réduction. Ces différentes stratégies de fonctionnalisation covalente vont être présentées de manière non-exhaustive.

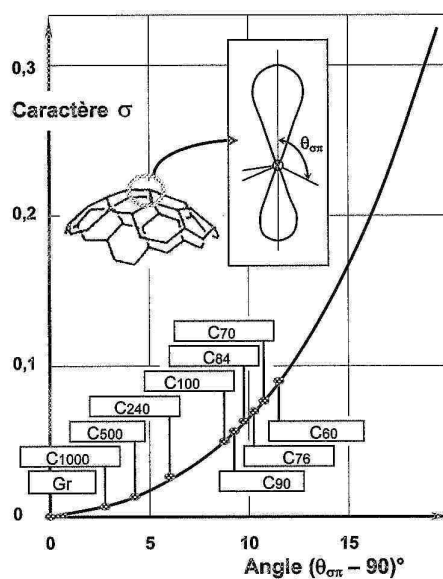


Figure II-1 : Evolution du caractère σ de l'orbital π_z en fonction de la variation de l'angle de réhybridation^{11,141}.

- **Fluoration et alkylation**

La fluoration de nanotubes de carbone est une des premières méthodes qui a été développée pour fonctionnaliser les nanotubes de manière covalente. Les nanotubes sont placés dans un réacteur dans lequel du difluore est introduit à des températures pouvant aller de 25°C à 600°C¹⁴⁸. Le taux maximal de fluoration peut atteindre 2 atomes de fluor par atome de carbone. Les nanotubes peuvent être également défluorés en utilisant de l'hydrazine (également employée pour réduire l'oxyde de graphène). Le mécanisme réactionnel proposé est une addition 1,2 ou 1,4 mais des calculs ont montré que la réaction semble être plus

¹⁴⁴ Dimitrios Tasis et al., "Chemistry of Carbon Nanotubes," *Chemical Reviews* 106, n° 3 (Mars 1, 2006): 1105-1136.

¹⁴⁵ Andreas Hirsch, "Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes," *Angewandte Chemie International Edition* 41, n° 11 (2002): 1853-1859.

¹⁴⁶ Prabhpreet Singh et al., "Organic functionalisation and characterisation of single-walled carbon nanotubes," *Chemical Society Reviews* 38, n° 8 (2009): 2214-2230.

¹⁴⁷ Xiaohui Peng et Stanislaus S. Wong, "Functional Covalent Chemistry of Carbon Nanotube Surfaces," *Advanced Materials* 21, n° 6 (2009): 625-642.

¹⁴⁸ E. T. Mickelson et al., "Fluorination of single-wall carbon nanotubes," *Chemical Physics Letters* 296, n° 1 (Octobre 30, 1998): 188-194.

favorable suivant une addition de type 1,2¹⁴⁹. Ces nanotubes fluorés montrent une solubilité égale à 1 mg/mL dans un solvant alcoolique.

Les nanotubes fluorés présentent la particularité de pouvoir être également substitués par des groupements alkyls via l'utilisation de réactifs de Grignard¹⁵⁰ ou d'organolithiens¹⁵¹ (Schéma II-3). La réaction avec une diamine permet également de remplacer le fluor par une fonction amine permettant la solubilisation des nanotubes dans l'eau ou une solution acide¹⁴⁴. Les taux de fonctionnalisation atteignent par cette méthode un groupement fonctionnel pour 10 (réactif de Grignard) à 25 atomes de carbone (organolithien) pour une solubilité maximale de 0.6 mg/mL dans du chloroforme¹⁵⁰.

La chloration et la bromation des nanotubes par voie électrochimique ont également été rapportées¹⁵².

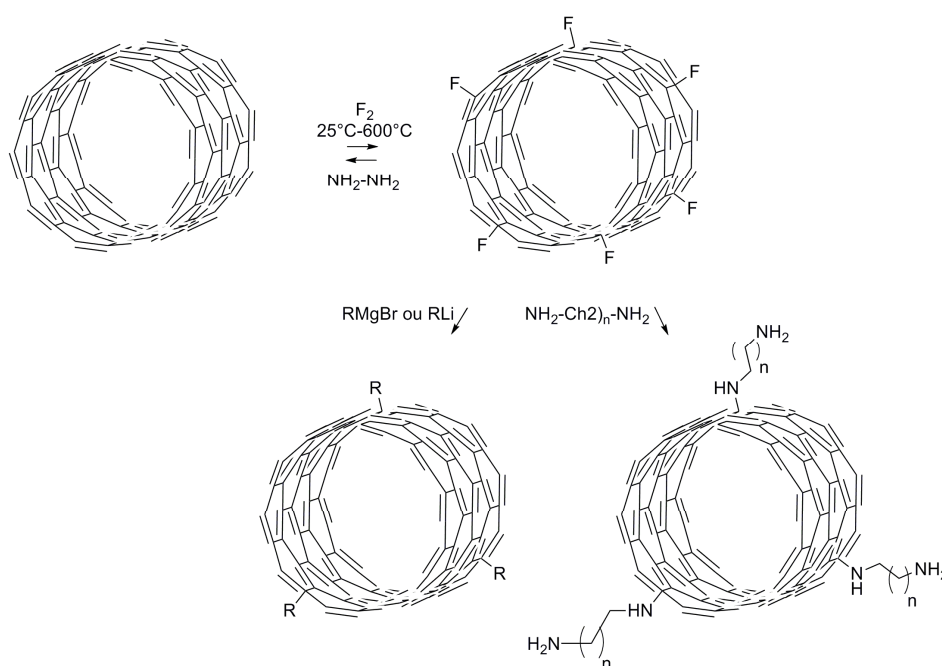


Schéma II-3 : Réaction de fluoration et d'alkylation des nanotubes fluorés Erreur ! Signet non défini.

¹⁴⁹ {Citation}

¹⁵⁰ P. J. Boul et al., "Reversible sidewall functionalization of buckytubes," *Chemical Physics Letters* 310, n°. 3 (Septembre 3, 1999): 367-372.

¹⁵¹ Rajesh K. Saini et al., "Covalent Sidewall Functionalization of Single Wall Carbon Nanotubes," *Journal of the American Chemical Society* 125, n°. 12 (Mars 1, 2003): 3617-3621.

¹⁵² E. Unger et al., "Electrochemical functionalization of multi-walled carbon nanotubes for solvation and purification," *Current Applied Physics* 2, n°. 1 (2002): 107-111.

- **Oxydation**

L'oxydation est également une des premières méthodes de fonctionnalisation des nanotubes à avoir été utilisée. Développée par l'équipe de Smalley, cette méthode consiste à traiter les nanotubes de carbone par un mélange d'acide nitrique et sulfurique pour augmenter la quantité de défauts oxygénés à la surface des nanotubes¹⁵³. D'autres voies d'oxydation ont également été testées en utilisant d'autres oxydants. Après ce traitement oxydant, les nanotubes présentent ainsi de nombreuses fonctions oxygénées principalement carboxyliques mais aussi alcools et cétones¹⁵⁴. Ces fonctions alcools et carboxyliques impliquent la présence de trous plus ou moins importants à la surface des nanotubes créés par le traitement acide. Cette réaction est efficace mais lourde en terme de modifications chimiques et physiques des nanotubes. Au final, une fonction carboxylique est présente tous les 15 à 25 atomes de carbones principalement aux extrémités des nanotubes qui sont désormais ouvertes^{155,156}. Cette ouverture des nanotubes permet d'éliminer les nanoparticules métalliques du catalyseur à l'intérieur des nanotubes. Les nanotubes oxydés sont dispersables en solution aqueuse basique.

Chen et al. ont eu l'idée d'utiliser ces sites carboxyliques comme sites réactionnels pour greffer de nouvelles fonctions chimiques soit par estérification soit par amidation (Schéma II-4). Cette stratégie a permis de solubiliser pour la première fois les nanotubes de carbone et de caractériser leurs propriétés en solution¹⁵⁷. Le taux de greffage atteint une fonction pour 25 à 100 atomes de carbone suivant le type de fonctions utilisées et les conditions de réaction^{154,158,159}. Cette méthode de fonctionnalisation en deux étapes basée sur

¹⁵³ Jie Liu et al., "Fullerene Pipes," *Science* 280, n°. 5367 (Mai 22, 1998): 1253-1256.

¹⁵⁴ M. A. Hamon et al., "End-group and defect analysis of soluble single-walled carbon nanotubes," *Chemical Physics Letters* 347, n°. 1 (Octobre 19, 2001): 8-12.

¹⁵⁵ H. Hu et al., "Determination of the acidic sites of purified single-walled carbon nanotubes by acid-base titration," *Chemical Physics Letters* 345, n°. 1 (Septembre 7, 2001): 25-28.

¹⁵⁶ Jian Chen et al., "Dissolution of Full-Length Single-Walled Carbon Nanotubes," *The Journal of Physical Chemistry B* 105, n°. 13 (Avril 1, 2001): 2525-2528.

¹⁵⁷ Jian Chen et al., "Solution Properties of Single-Walled Carbon Nanotubes," *Science* 282, n°. 5386 (Octobre 2, 1998): 95-98.

¹⁵⁸ Bin Zhao et al., "Synthesis and Characterization of Water Soluble Single-Walled Carbon Nanotube Graft Copolymers," *Journal of the American Chemical Society* 127, n°. 22 (Juin 1, 2005): 8197-8203.

¹⁵⁹ Claes-Henrik Andersson et Helena Grennberg, "Reproducibility and Efficiency of Carbon Nanotube End-Group Generation and Functionalization," *European Journal of Organic Chemistry* 2009, n°. 26 (2009): 4421-4428.

l'oxydation des nanotubes, même si elle est connue pour dégrader la structure des nanotubes, est toujours l'une des plus utilisées aujourd'hui.

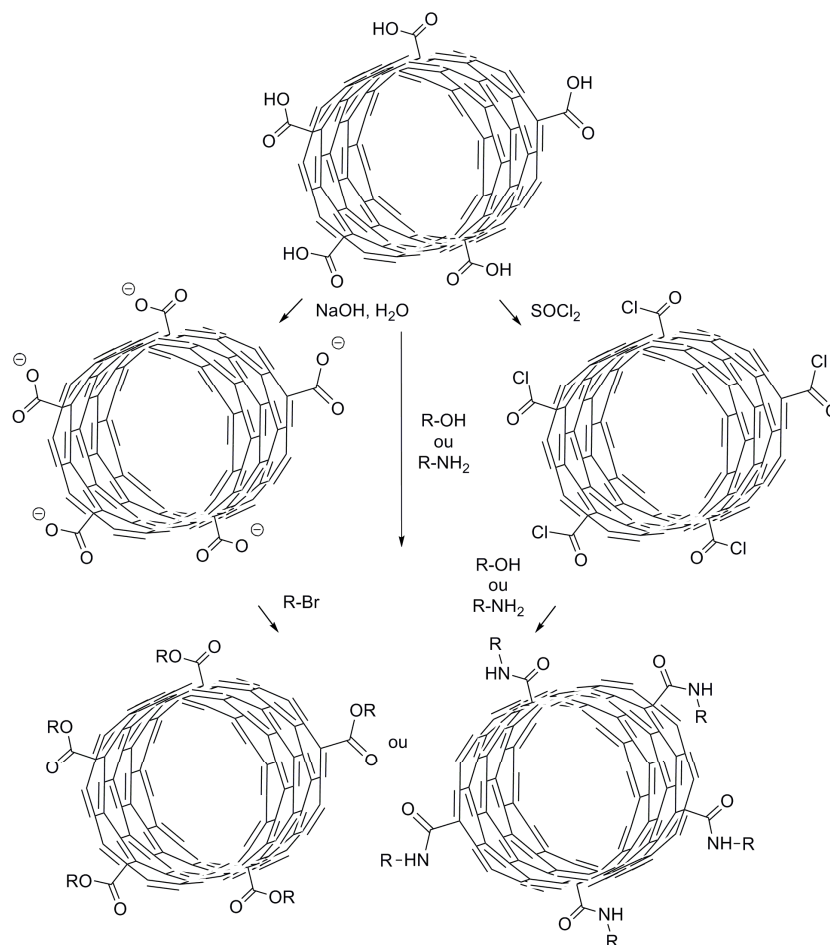


Schéma II-4 : Réaction d'estérification ou d'amidation à partir de nanotubes oxydés.

- **Cycloaddition**

La première réaction à partir de réactifs carbènes a été rapportée pour la première fois par le groupe de Haddon. Le carbène pauvre en électron réagit avec les nanotubes suivant une réaction de cycloaddition nucléophile [2+1]. Les nanotubes sont ainsi fonctionnalisés à hauteur d'un groupement dichlorocarbène pour presque 5 atomes de carbone¹⁶⁰. En parallèle Holzinger et al. ont proposé une nouvelle méthode de fonctionnalisation également basée sur

¹⁶⁰ Hui Hu et al., "Sidewall Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes by Addition of Dichlorocarbene," *Journal of the American Chemical Society* 125, n°. 48 (Décembre 1, 2003): 14893-14900.

une cycloaddition¹⁶¹. L'addition de carbène (cycloaddition [2,1]) ou de nitrène (cycloaddition [1,1]) sur les nanotubes de carbone engendre une fonctionnalisation covalente (Schéma II-5). Le taux de fonctionnalisation atteint environ une fonction pour 50 atomes de carbone. La structure du nitrène utilisé par Holzinger et al. permet de jouer sur le type de groupement R (Schéma II-5). Ainsi différentes valeurs de solubilité ont pu être obtenues suivant le groupement fonctionnel et le solvant. Le taux de solubilisation maximal atteint 1.2 mg/mL dans le diméthylsulfoxyde (DMSO)¹⁶². Les analyses des dépôts par microscopie à force atomique révèlent que les nanotubes en solution sont relativement individualisés comparés à la dispersion de départ. La taille des fagots est réduite à moins de dix nanotubes. De récents travaux théoriques ont permis de montrer que les nanotubes fonctionnalisés avec les carbènes préservent globalement leur propriété de conduction en maintenant la structure sp^2 des atomes de carbones¹³⁹.

La fonctionnalisation des nanotubes avec les nitrènes peut être réalisée thermiquement en chauffant le mélange réactionnel ou photochimiquement¹⁴⁴.

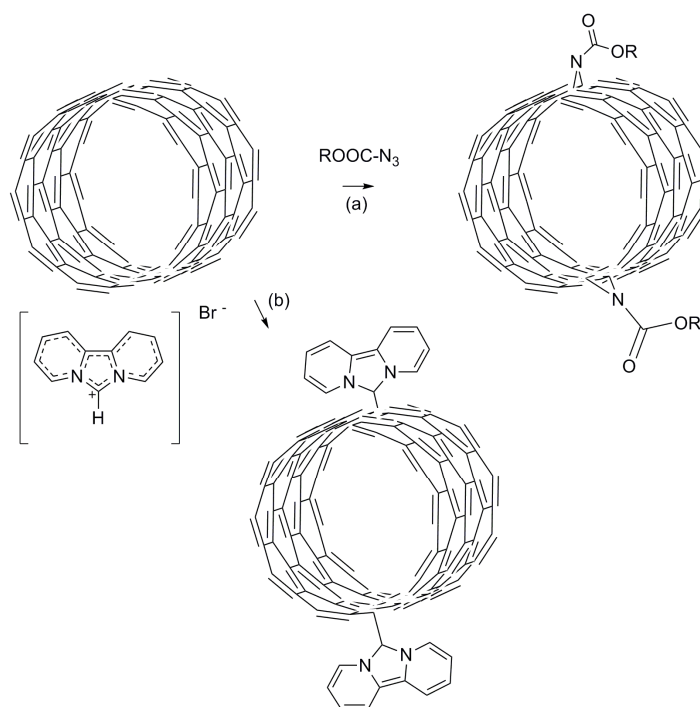


Schéma II-5 : Réaction de cycloaddition nucléophile à partir de carbène et de nitrène

¹⁶¹ Michael Holzinger et al., "Sidewall Functionalization of Carbon Nanotubes13," *Angewandte Chemie International Edition* 40, n°. 21 (2001): 4002-4005.

¹⁶² Michael Holzinger et al., "Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes with (R-)Oxycarbonyl Nitrenes," *Journal of the American Chemical Society* 125, n°. 28 (Juillet 1, 2003): 8566-8580.

D'autres réactions de cycloaddition sont également très courantes. Georgakilas et al. ont adapté aux nanotubes les travaux menés par Prato sur les fullerènes C_{60} ^{163,164}. La fonctionnalisation est basée sur la réaction dipolaire 1,3 des ylures d'azométhine sur les nanotubes (Schéma II-6). L'ylure d'azométhine est généré *in-situ* par la condensation d'un acide aminé sur un aldéhyde. Cette réaction permet d'obtenir un taux de fonctionnalisation autour de 1 % et une solubilité spontanée de 50 mg/mL dans le chloroforme. Un très grand nombre de fonctions chimiques sont greffables en jouant sur les groupements R_1 et R_2 . En chauffant les nanotubes fonctionnalisés dans du dichlorobenzène en présence de fullerènes C_{60} les nanotubes se défonctionnalisent et les ylures libres régissent avec les fullerènes. Cette réaction est donc réversible¹⁶⁵.

Brunetti et al. ont modifié cette réaction en utilisant des microondes pour fonctionnaliser les nanotubes avec des azirines. Les nanotubes obtenus sont fonctionnalisés de la même manière qu'avec l'ylure d'azométhine. Une fonction est greffée tous les 60 atomes de carbone de manière covalente via une cycloaddition dipolaire 1,3. L'emploi des microondes réduit le temps de réaction à une heure au lieu de cinq jours pour la réaction de Prato. Les nanotubes ainsi fonctionnalisés sont solubles jusqu'à 0.55 mg/mL dans du dichlorométhane et 0.4 mg/mL dans du diméthylformamide (DMF)¹⁶⁵. Les microondes ont été également utilisées par Alvaro et al. pour fonctionnaliser les nanotubes avec des amines nitriles via une réaction de cycloaddition dipolaire 1,3¹⁶⁶. Le temps de réaction est limité à 15 minutes. Les microondes offrent de nouvelles perspectives pour la chimie des nanotubes permettant de fonctionnaliser rapidement de grandes quantités de nanotubes.

La comparaison des résultats obtenus par Georgakilas et al. avec ceux de Brunetti et al. est intéressante car elle montre, pour des taux de fonctionnalisation similaires, de grandes variations au niveau de la solubilité. Dans le cas de Georgakilas et al., les chaînes R_1 et R_2 sont longues et polaires grâce à la présence de nombreux atomes d'oxygène. Dans le cas de Brunetti les chaînes sont aussi longues mais apolaires. Le choix du groupement fonctionnel

¹⁶³ Vasilios Georgakilas et al., "Organic Functionalization of Carbon Nanotubes," *Journal of the American Chemical Society* 124, n° 5 (Février 1, 2002): 760-761.

¹⁶⁴ Michele Maggini, Gianfranco Scorrano, et Maurizio Prato, "Addition of azomethine ylides to C_{60} : synthesis, characterization, and functionalization of fullerene pyrrolidines," *Journal of the American Chemical Society* 115, n° 21 (Octobre 1, 1993): 9798-9799.

¹⁶⁵ Fulvio G. Brunetti et al., "Reversible Microwave-Assisted Cycloaddition of Aziridines to Carbon Nanotubes," *Journal of the American Chemical Society* 129, n° 47 (Novembre 1, 2007): 14580-14581.

¹⁶⁶ Mercedes Alvaro et al., "Sidewall Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes with Nitrile Imines. Electron Transfer from the Substituent to the Carbon Nanotube," *The Journal of Physical Chemistry B* 108, n° 34 (2004): 12691-12697.

greffé joue donc un rôle important dans la solubilisation des nanotubes. La longueur de la chaîne améliore la solubilité en apportant un terme entropique au système faisant diminuer l'enthalpie libre globale. La structure du groupement fonctionnel, et la présence de groupements polaires améliore également la solubilité dans les solvants polaires.

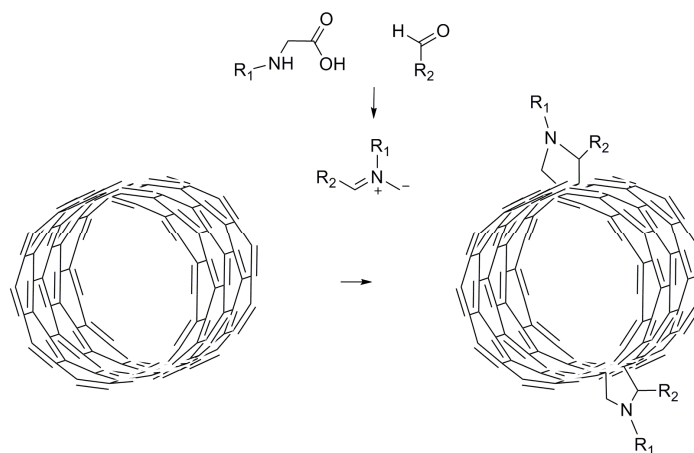


Schéma II-6 : Réaction de cycloaddition dipolaire 1,3 à partir d'ylure d'azométhine

Les réactions de Bingel et de Diels Alder ont été également adaptées avec succès aux nanotubes de carbones. La réaction de Bingel avait été développée dans un premier temps pour la fonctionnalisation des C₆₀. Appliquée aux nanotubes, elle permet d'atteindre un taux de fonctionnalisation de l'ordre de une fonction pour 50 atomes de carbone¹⁴⁰.

- **Addition radicalaire**

Beaucoup de réactions avec les nanotubes de carbone mettent en jeu des radicaux. La réaction de fonctionnalisation via les sels de diazonium est une technique de fonctionnalisation très populaire. Développée par l'équipe de Tour, la réaction est initiée par la réduction électrochimique d'un sel de diazonium qui se décompose en radical phényle¹⁶⁷. Le radical réagit ensuite avec le nanotube pour créer un ancrage covalent. Les nanotubes sont fortement fonctionnalisés avec un taux estimé à une fonction pour 20 atomes de carbones.

¹⁶⁷ Jeffrey L. Bahr et al., "Functionalization of Carbon Nanotubes by Electrochemical Reduction of Aryl Diazonium Salts: A Bucky Paper Electrode," *Journal of the American Chemical Society* 123, n°. 27 (Juillet 1, 2001): 6536-6542.

Dyke et Tour ont montré que cette réaction est plus efficace pour des nanotubes dispersés par un surfactant. Les nanotubes ainsi fonctionnalisés possèdent un groupement tous les dix atomes de carbone et une solubilité de 0.8 mg/mL dans du diméthylformamide¹⁶⁸.

La réaction a été modifiée avec la production *in situ* des sels de diazonium à partir d'un groupement aminophényle en utilisant un agent oxydant¹⁶⁹. Cette méthode permet d'utiliser un grand nombre de réactifs et une fonction est greffée tous les 30 atomes de carbones. Dyke et Tour ont également montré que cette réaction peut être réalisée sans utilisation de solvant avec une simple agitation pour exfolier mécaniquement les nanotubes¹⁷⁰.

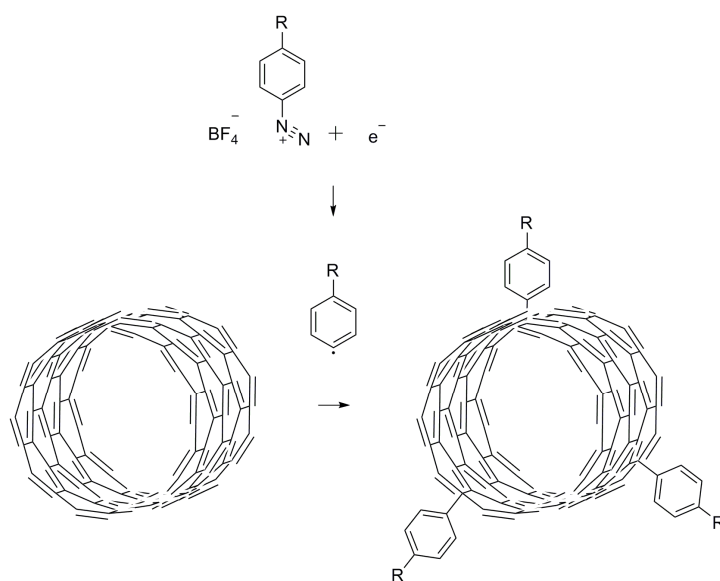


Schéma II-7 : Réaction radicalaire à partir d'un sel de diazonium réduit électrochimiquement¹⁶⁷.

Lorsque la réduction des sels de diazonium n'est pas initiée électrochimiquement alors elle est initiée *in situ* par le transfert d'un électron des nanotubes au sel. Or les électrons de plus haute énergie possèdent différentes valeurs suivant la nature semi-conductrice ou métallique du nanotube. Ainsi les nanotubes métalliques sont plus facilement oxydables que les nanotubes semi-conducteurs et une sélectivité devrait donc être visible lors de la fonctionnalisation. C'est ce qu'ont observé Strano et al¹⁷¹. Récemment Schmidt et al. ont

¹⁶⁸ Christopher A. Dyke et James M. Tour, "Unbundled and Highly Functionalized Carbon Nanotubes from Aqueous Reactions," *Nano Letters* 3, n° 9 (2003): 1215-1218.

¹⁶⁹ Jeffrey L. Bahr et James M. Tour, "Highly Functionalized Carbon Nanotubes Using *in situ* Generated Diazonium Compounds," *Chemistry of Materials* 13, n° 11 (Novembre 1, 2001): 3823-3824.

¹⁷⁰ Christopher A. Dyke et James M. Tour, "Solvent-Free Functionalization of Carbon Nanotubes," *Journal of the American Chemical Society* 125, n° 5 (Février 1, 2003): 1156-1157.

¹⁷¹ Michael S. Strano et al., "Electronic Structure Control of Single-Walled Carbon Nanotube Functionalization," *Science* 301, n° 5639 (Septembre 12, 2003): 1519-1522.

proposé un mécanisme réactionnel pour cette réaction¹⁷². Selon eux le facteur déterminant pour la sélectivité de la réaction n'est pas le transfert électronique mais la différence de cinétique entre les nanotubes métallique et semi-conducteur. Les nanotubes métalliques réagissent plus rapidement que les nanotubes semi-conducteurs.

Les peroxydes organiques sont connus pour se dégrader selon un mécanisme radicalaire. Peng et al. ont démontré en 2003 la possibilité de fonctionnaliser les nanotubes avec des peroxydes selon un mécanisme radicalaire initié thermiquement¹⁷³. Les nanotubes possèdent après réaction un groupement fonctionnel pour 24 atomes de carbone permettant de solubiliser 0.05 mg/mL dans du 1,2 di-chlorobenzène contre 0.02 mg/mL pour les nanotubes de départ. Wei et al. ont également proposé une nouvelle méthode de fonctionnalisation basée sur un mécanisme radicalaire en mélangeant les nanotubes avec de la benzophénone et du potassium métal dans du toluène. Le potassium attaque l'atome de carbone lié au groupement cétone engendrant la formation d'un carbanion qui vient réagir sur le nanotube¹⁷⁴. Au final un carbanion a réagit pour 120 atomes de carbone.

- **Fonctionnalisation via la réduction :**

Fournir des électrons aux nanotubes de carbone permet également de rendre les nanotubes extrêmement réactifs chimiquement. La réduction peut donc être utilisée pour générer un ancrage covalent de fonctions à la surface des nanotubes de carbone. Avant d'être utilisée comme voie de fonctionnalisation, la réduction et ses conséquences pour la physique des nanotubes de carbone avaient largement été étudiée. Nous allons consacrer la prochaine partie à la réduction et la fonctionnalisation des nanotubes de carbone réduits.

¹⁷² Grégory Schmidt et al., "Mechanism of the Coupling of Diazonium to Single-Walled Carbon Nanotubes and Its Consequences," *Chemistry - A European Journal* 15, n°. 9 (2009): 2101-2110.

¹⁷³ Haiqing Peng et al., "Sidewall Carboxylic Acid Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes," *Journal of the American Chemical Society* 125, n°. 49 (Décembre 1, 2003): 15174-15182.

¹⁷⁴ Liangming Wei et Yafei Zhang, "Covalent sidewall functionalization of single-walled carbon nanotubes via one-electron reduction of benzophenone by potassium," *Chemical Physics Letters* 446, n°. 1 (Septembre 26, 2007): 142-144.

3. La réduction des nanotubes de carbone.

Les nanotubes de carbone ont la capacité d'accepter et de donner des électrons. Cette propriété a été étudiée dès lors que les quantités de nanotubes ont été suffisantes. La réduction des nanotubes consiste à apporter des électrons aux nanotubes pour obtenir un excès de charges à la surface des nanotubes. La réduction est donc similaire à un dopage n des nanotubes. L'antécédent des fullerènes C_{60} avec leurs propriétés supraconductrices a contribué grandement aux premières études sur le dopage n des nanotubes de carbone^{175,176}.

- **Réduction des nanotubes de carbone**

Mordkovich et al. ont réalisé les premières intercalations de potassium dans des nanorouleaux de carbone (nanoscrolls) en phase vapeur¹⁷⁷. L'intercalation engendre une déformation réversible de l'enroulement. Après une exposition à l'air et un rinçage à l'eau, le nanorouleau retrouve son aspect originel ce qui montre la sensibilité du dopage. En étudiant les spectres Raman de fagots de nanotubes dopés, Rao et al. ont mis en évidence l'existence d'un transfert électronique entre les nanotubes et différents alcalins¹⁷⁵. Ces transferts montrent selon eux la nature ionique du matériau obtenu. Les fagots de nanotubes dopés possèdent une meilleure conductivité électrique¹⁷⁶ comme cela avait déjà été observé pour les fullerènes mais ne sont pas supraconducteurs.

En 1999, Petit et al. suivent les modifications des propriétés électroniques des nanotubes en fonction du taux de dopage¹⁷⁸. Les nanotubes réduits sont préparés par voie chimique via une réaction de réduction avec une solution de naphthalène de lithium dans du tétrahydrofurane. Les nanotubes réduits sont isolables et forment un sel solide. Les transitions optiques correspondant aux singularités de Van Hove (Chap.I-III.1.) disparaissent progressivement à mesure que le rapport carbone/alcalin augmente. Ces résultats montrent le remplissage progressif des singularités électroniques consécutif au dopage (Schéma II-8).

¹⁷⁵ A. M. Rao et al., "Evidence for charge transfer in doped carbon nanotube bundles from Raman scattering," *Nature* 388, n°. 6639 (Juillet 17, 1997): 257-259.

¹⁷⁶ R. S. Lee et al., "Conductivity enhancement in single-walled carbon nanotube bundles doped with K and Br," *Nature* 388, n°. 6639 (Juillet 17, 1997): 255-257.

¹⁷⁷ V. Z. Mordkovich et al., "Intercalation into carbon nanotubes," *Carbon* 34, n°. 10 (1996): 1301-1303.

¹⁷⁸ P. Petit et al., "Tuning and monitoring the electronic structure of carbon nanotubes," *Chemical Physics Letters* 305, n°. 5 (Mai 28, 1999): 370-374.

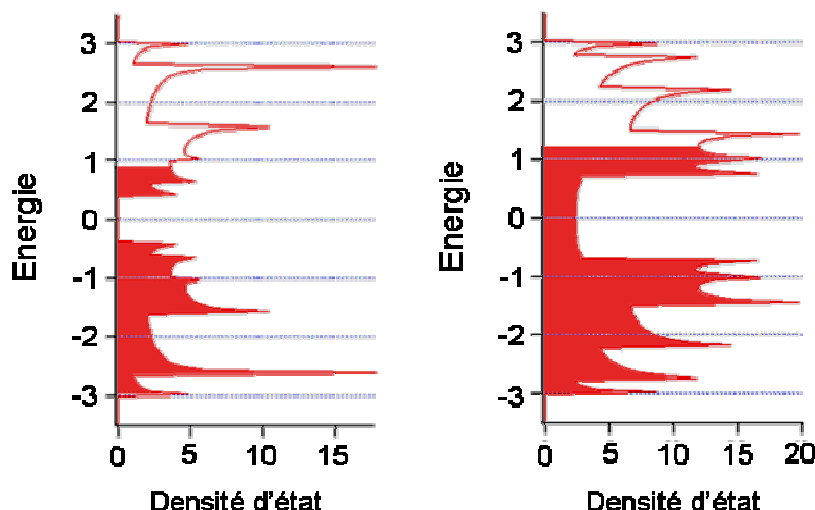


Schéma II-8 : Remplissage des niveaux électroniques dans les diagrammes de densité d'état électronique d'un nanotube semi-conducteur (5,0) (à gauche) et métallique (4,4) (à droite) consécutif à la réduction.

Le dopage des nanotubes est continu et aucun stade de réduction n'est observé contrairement au graphite pour lequel seules certaines stœchiométries de réduction peuvent être préparées. La stœchiométrie maximale atteinte pour des nanotubes monoparois réduits par différents alcalins est LiC_6 ¹⁷⁹ et KC_{10} ¹⁸¹. Les nanotubes semi-conducteurs et métalliques sont censés se comporter différemment vis à vis du dopage. Ainsi les nanotubes métalliques acceptent facilement des électrons qui viennent peupler les niveaux juste au dessus du niveau de Fermi. Il n'y a pas de discontinuité comme dans le cas des nanotubes semi-conducteurs. Dans un premier temps seuls les nanotubes métalliques doivent être réductibles et une sélectivité devrait donc être observée. L'équipe de Shaffer semble avoir réussi à extraire les nanotubes métalliques des semi-conducteurs par cette méthode¹⁸⁰.

Pénicaud et al. ont montré que les nanotubes réduits étaient solubles spontanément dans un solvant organique polaire aprotique sous forme ionique (Figure II-2)¹⁸¹. La dissolution est donc favorable et stable dans le temps tant que les charges à la surface des nanotubes sont conservées. Les nanotubes réduits sont extrêmement sensibles à l'oxydation ce

¹⁷⁹ M. Schmid et al., "Metallic properties of Li-intercalated carbon nanotubes investigated by NMR," *Physical Review B* 74, n° 7 (2006): 073416.

¹⁸⁰ Sian Fogden, "Separation of Single Walled Carbon Nanotubes" (Contributed Talk, ChemOnTubes, Arcachon, France, Avril 2010).

¹⁸¹ Alain Pénicaud et al., "Spontaneous Dissolution of a Single-Wall Carbon Nanotube Salt," *Journal of the American Chemical Society* 127, n° 1 (Janvier 1, 2005): 8-9.

qui nécessite de travailler avec des solutions sous atmosphère inerte et avec des solvants aprotiques. Le suivi électrochimique de la réoxydation des nanotubes réduits en solution combinés aux mesures d'absorption ont permis de déterminer les potentiels d'oxydoréduction de chaque chiralité de nanotube¹⁸².

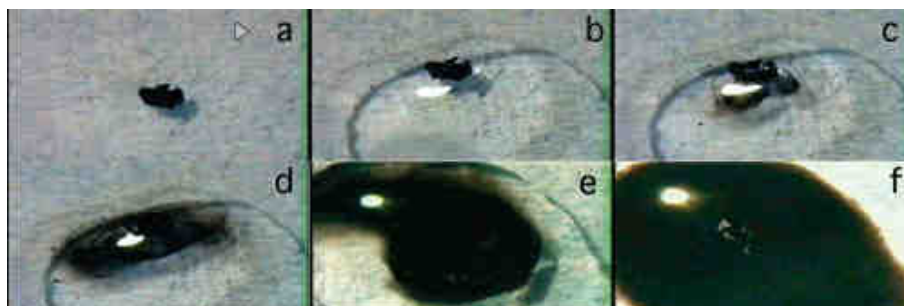


Figure II-2 : Clichés montrant la dissolution progressive d'un sel de nanotubes de carbone réduits (a > f)¹⁸¹.

La réduction des nanotubes est une approche originale et intéressante pour modifier et manipuler les nanotubes de carbones. Les travaux récents montrent que les nanotubes réduits sont solubles et individualisés sans qu'aucun ultrason ne soit nécessaire. Le dopage n engendre la création de carbanions délocalisés et très réactifs le long des nanotubes. Cet aspect a permis de développer une chimie originale, en partie au cours du présent travail de thèse.

- **Fonctionnalisation via la réduction**

Pekker et al. ont été les premiers à rapporter l'hydrogénation des nanotubes de carbone réduits suivant les conditions de la réaction de Birch¹⁸³. Les nanotubes (simple ou multiparois) sont réduits par du lithium dans l'ammoniac liquide. Après évaporation de l'ammoniac, les nanotubes réduits sont hydrogénés par du méthanol. Le taux d'hydrogénation atteint C₅H. Cette voie de fonctionnalisation a été reprise par l'équipe de Billups. A l'inverse des travaux de Pekker, Billups et son équipe n'évaporent pas d'abord l'ammoniac et

¹⁸² Demis Paolucci et al., "Singling out the Electrochemistry of Individual Single-Walled Carbon Nanotubes in Solution," *Journal of the American Chemical Society* 130, n°. 23 (Juin 1, 2008): 7393-7399.

¹⁸³ S. Pekker et al., "Hydrogenation of Carbon Nanotubes and Graphite in Liquid Ammonia," *The Journal of Physical Chemistry B* 105, n°. 33 (2001): 7938-7943.

remplacent le méthanol par une molécule halogénée ou un sulfide (Schéma II-9)¹⁸⁴. La réaction permet ainsi d'alkyler¹⁸⁴ et d'aryler la surface des nanotubes¹⁸⁵ via une addition radicalaire initiée par un transfert électronique¹⁸⁶. Le taux de fonctionnalisation peut atteindre une fonction pour 20 atomes de carbones. Pour étudier le mécanisme de la réaction, la surface de graphène a été modélisée par une molécule comportant plusieurs cycles conjugués¹⁸⁷. En utilisant cette molécule de référence, Liang et al. ont montré que l'addition des groupements fonctionnels se fait majoritairement suivant une addition 1,4. Wunderlich et al. ont repris le même mode opératoire pour alkyler les nanotubes réduits. Ils observent l'alkylation préférentielle des nanotubes de petits diamètres et métalliques¹⁸⁸.

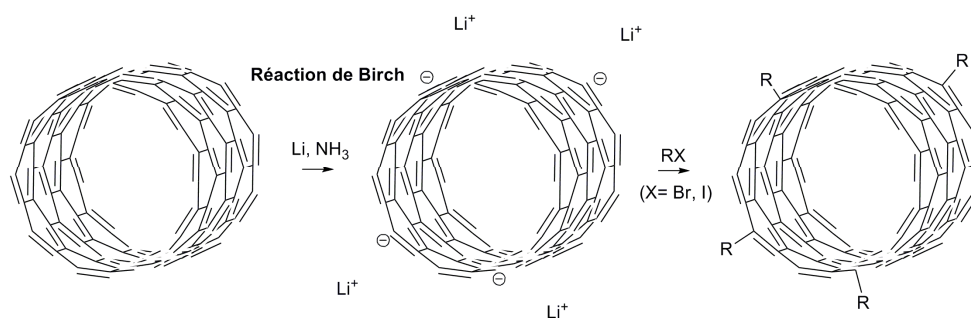


Schéma II-9 : Procédé de réduction par la réaction de Birch et de fonctionnalisation des nanotubes de carbones.

Une autre voie de fonctionnalisation utilisant la réduction consiste à utiliser des organolithiens (Schéma II-10). Graupner et al. ont montré qu'il est possible de répéter la réaction plusieurs fois pour améliorer le taux de greffage. Ainsi le taux passe d'une fonction pour 60 atomes de carbone à une fonction pour 30 atomes de carbone après trois cycles de fonctionnalisation¹⁸⁹. Différents types d'organolithiens sont utilisés générant des fonctions

¹⁸⁴ Feng Liang et al., "A Convenient Route to Functionalized Carbon Nanotubes," *Nano Letters* 4, n° 7 (Juillet 1, 2004): 1257-1260.

¹⁸⁵ Jayanta Chattopadhyay et al., "Carbon Nanotube Salts. Arylation of Single-Wall Carbon Nanotubes," *Organic Letters* 7, n° 19 (2005): 4067-4069.

¹⁸⁶ Jayanta Chattopadhyay et al., "SET Mechanism in the Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes†," *The Journal of Physical Chemistry C* 111, n° 48 (Décembre 1, 2007): 17928-17932.

¹⁸⁷ Feng Liang et al., "Structure Analyses of Dodecylated Single-Walled Carbon Nanotubes," *Journal of the American Chemical Society* 127, n° 40 (Octobre 1, 2005): 13941-13948.

¹⁸⁸ D. Wunderlich, F. Hauke, et A. Hirsch, "Preferred functionalization of metallic and small-diameter single walled carbon nanotubes via reductive alkylation," *Journal of Materials Chemistry* 18, n° 13 (2008): 1493-1497.

¹⁸⁹ Ralf Graupner et al., "Nucleophilic-Alkylation-Reoxidation: A Functionalization Sequence for Single-Wall Carbon Nanotubes," *Journal of the American Chemical Society* 128, n° 20 (Mai 1, 2006): 6683-6689.

amides¹⁹⁰, alkyls¹⁸⁹ ou des alkynylides¹⁹¹. En reprenant cette méthode, Roubeau et al. ont réussi à alkyler les nanotubes chargés après une première réaction avec du méthyllithium. Les nanotubes obtenus possèdent à leur surface des groupements méthyles ainsi que la nouvelle fonction greffée¹⁹². Récemment Syrgiannis et al. ont montré que l'ancrage de fonctions chimiques est réversible tant que les nanotubes sont réduits. Ainsi en choisissant des réactifs adéquats, les nanotubes réduits peuvent être soit défonctionnalisés soit fonctionnalisés avec une deuxième fonction¹⁹³.

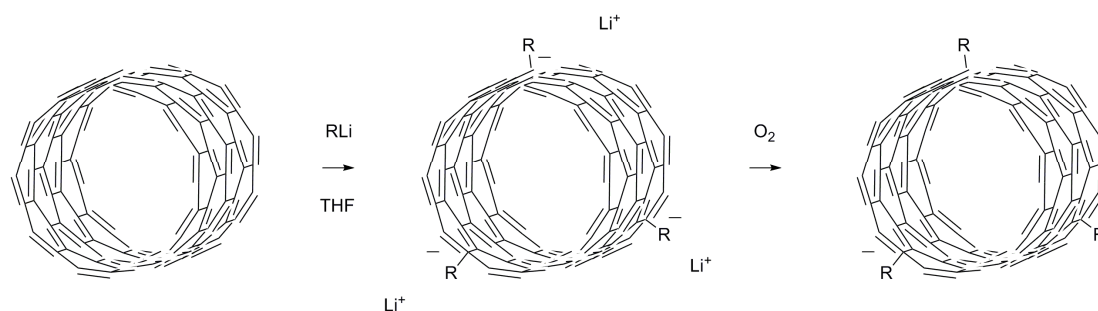


Schéma II-10 : Réaction de fonctionnalisation des nanotubes avec les organométalliques.

La réduction peut être utilisée également pour greffer ou synthétiser des chaînes polymères à la surface des nanotubes. Les charges présentes à la surface des nanotubes peuvent initier des polymérisations anioniques de polystyrène¹⁹⁴ ou de polyméthacrylate de méthyle¹⁹⁵. Blake et al. ont utilisé les charges portées par les nanotubes traités par du butyl lithium pour greffer directement des chaînes polymères halogénés¹⁹⁶. Le greffage de chaînes polymères est aussi réalisable après une première étape de fonctionnalisation. Chattopadhyay

¹⁹⁰ Zois Syrgiannis et al., "Covalent Sidewall Functionalization of SWNTs by Nucleophilic Addition of Lithium Amides," *European Journal of Organic Chemistry* 2008, n°. 15 (2008): 2544-2550.

¹⁹¹ Benjamin Gebhardt et al., "A Novel Diameter-Selective Functionalization of SWCNTs with Lithium Alkynylides," *European Journal of Organic Chemistry* 2010, n°. 8 (2010): 1494-1501.

¹⁹² Olivier Roubeau et al., "Covalent Functionalization of Carbon Nanotubes Through Organometallic Reduction and Electrophilic Attack," *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 7 (Octobre 2007): 3509-3513.

¹⁹³ Zois Syrgiannis et al., "Reductive Retrofunctionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes," *Angewandte Chemie International Edition* 49, n°. 19 (2010): 3322-3325.

¹⁹⁴ Gunaranjan Viswanathan et al., "Single-Step in Situ Synthesis of Polymer-Grafted Single-Wall Nanotube Composites," *Journal of the American Chemical Society* 125, n°. 31 (2003): 9258-9259.

¹⁹⁵ Shimou Chen, Daoyong Chen, et Guozhong Wu, "Grafting of Poly(tBA) and PtBA-b-PMMA onto the Surface of SWNTs Using Carbanions as the Initiator," *Macromolecular Rapid Communications* 27, n°. 11 (2006): 882-887.

¹⁹⁶ Rowan Blake et al., "Reinforcement of poly(vinyl chloride) and polystyrene using chlorinated polypropylene grafted carbon nanotubes," *Journal of Materials Chemistry* 16, n°. 43 (2006): 4206-4213.

et al. ont ainsi greffé des chaînes de polyéthylène glycol sur les fonctions acides carboxyliques des nanotubes oxydés par la réaction de Birch ou par traitement acide¹⁹⁷.

Bilan :

Les voies de fonctionnalisation des nanotubes de carbone sont extrêmement développées et diverses. Elles permettent de greffer des fonctions chimiques à la surface des nanotubes pour permettre de les solubiliser, de séparer les nanotubes suivant leur nature métallique ou semi-conductrice ou encore de créer des matériaux composites. La fonctionnalisation peut également apporter une valeur ajoutée aux nanotubes en leur donnant une nouvelle fonction qui vient s'ajouter aux propriétés des nanotubes de carbone. Ainsi de nombreux travaux ont été réalisés pour fonctionnaliser de manière covalente les nanotubes de carbone avec des molécules ou complexes photosensibles¹⁹⁸ ou des principes actifs⁹⁸.

Les différentes méthodes de fonctionnalisation ont principalement été développées pour des nanotubes simple paroi qui sont plus facilement caractérisables. Toutefois plusieurs de ces méthodes ont été transposées aux nanotubes multiparois et plus récemment aux nanocornes et graphène.

¹⁹⁷ Jayanta Chattopadhyay et al., "Synthesis of Water-Soluble PEGylated Single-Walled Carbon Nanotubes," *Chemistry of Materials* 18, n° 25 (Décembre 1, 2006): 5864-5868.

¹⁹⁸ Vito Sgobba et Dirk M. Guldi, "Carbon nanotubes-electronic/electrochemical properties and application for nanoelectronics and photonics," *Chemical Society Reviews* 38, n° 1 (2009): 165-184.

III. Propriétés optiques des nanotubes pour la caractérisation de la fonctionnalisation covalente

La nature nanométrique des nanotubes de carbone complique leur caractérisation. Pourtant les principales techniques de caractérisation qui sont couramment utilisées existaient bien avant l'engouement pour les nanotubes et les matériaux nanométriques en général. Les techniques utilisées pour caractériser la fonctionnalisation des nanotubes des carbones sont divisées en deux grands ensembles 1) les techniques de caractérisation qualitatives : spectroscopies UV-visible, infrarouge, Raman, fluorescence, résonance magnétique nucléaire, microscopies électronique à balayage, à transmission à effet tunnel et de force atomique et 2) les techniques de caractérisation quantitatives : spectroscopie de photoélectron, microsonde de Castaing, analyse élémentaire et analyse thermogravimétrique.

La majorité de ces techniques de caractérisation est identique à celles utilisées pour des matériaux classiques. Pourtant grâce à leur structure électronique les nanotubes possèdent des propriétés optiques remarquables. L'étude de ces propriétés optiques a permis de développer de nombreuses stratégies pour caractériser la fonctionnalisation des nanotubes de carbone. Ces techniques sont utilisées dans les travaux rapportées dans cette thèse. Cette partie est donc dédiée à l'ensemble de ces techniques, leurs principes et leurs intérêts pour la caractérisation.

1. Propriétés optiques des nanotubes de carbone

Les études théoriques des nanotubes ont permis d'établir la structure électronique des nanotubes de carbone⁴⁹. Comme nous l'avons déjà énoncé en début de chapitre, les nanotubes, grâce à leur nature 1D, ne possèdent pas une structure électronique en bande comme un matériau 3D. Leur structure possède des singularités appelées Singularités de Van Hove (Schéma III-1). On appelle M_{ij} et S_{ij} les transitions entre les différents niveaux d'énergie de ces irrégularités pour les nanotubes métalliques et semi-conducteurs respectivement.

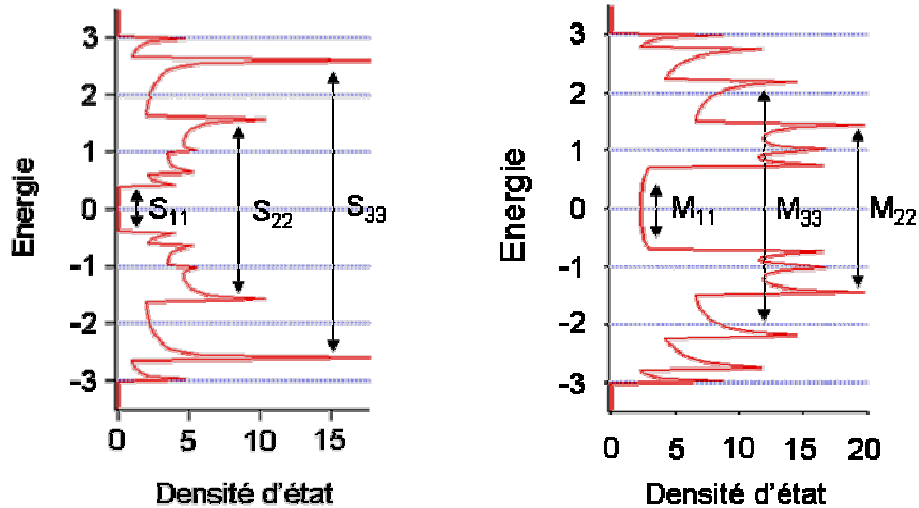


Schéma III-1 : Transitions électroniques pour un nanotube de chiralité (5,0) semi-conducteur (à gauche) et pour un nanotube de chiralité (4,4) métallique (à droite).

La structure des nanotubes de carbone individuels a été observée pour la première fois expérimentalement grâce à la microscopie à effet tunnel par Wildöer et al.¹⁹⁹. Grâce à cette technique, la structure des nanotubes est résolue atome par atome permettant de déterminer la chiralité des nanotubes ainsi que leur hélicité. Le tracé de dI/dV en fonction de la tension appliquée permet de mesurer directement les transitions électroniques des nanotubes métalliques. Pour les nanotubes semi-conducteurs, le tracé de $(dI/dV)/(I/V)$ en fonction de la tension appliquée est utilisé (Figure III-1). En utilisant ces résultats, les positions des différentes singularités de Van Hove sont directement mesurables et le diagramme de densité d'état des nanotubes de carbone peut être reconstruit.

¹⁹⁹ Jeroen W. G. Wilder et al., "Electronic structure of atomically resolved carbon nanotubes," *Nature* 391, n°. 6662 (Janvier 1, 1998): 59-62.

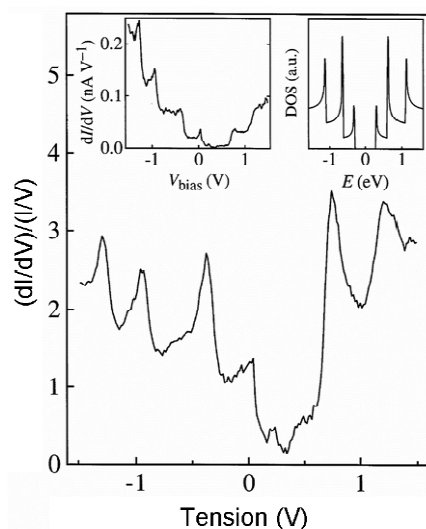


Figure III-1 : Tracé du $(dI/dV)/(I/V)$ mesurant la densité d'états en fonction de la tension pour un nanotube semi-conducteur de chiralité (16,0). **Insert de gauche :** tracé de (dI/dV) en fonction de la tension. **Insert de droite :** diagramme de densité d'états théorique¹⁹⁹.

En analysant les spectres Raman de nanotubes pour plusieurs énergies d'excitation, Kataura et al. ont pu assigner chaque nanotube de diamètre donné à son énergie d'excitation correspondant aux différentes transitions M_{ii} et S_{ii} ²⁰⁰. En traçant l'évolution de ces énergies en fonction des diamètres, Kataura et al. ont observé des tendances nettes dépendant de la nature métallique ou semi-conductrice des nanotubes de carbone (Figure III-2). Ce diagramme appelé diagramme de Kataura est extrêmement utile, spécialement en spectroscopie Raman. Connaissant les diamètres des nanotubes présents dans l'échantillon et l'énergie du laser, le diagramme indique la nature métallique ou semi-conducteur des nanotubes sondés et les transitions mises en jeu.

²⁰⁰ H. Kataura et al., "Optical properties of single-wall carbon nanotubes," *Synthetic Metals* 103, n°. 1 (Juin 1999): 2555-2558.

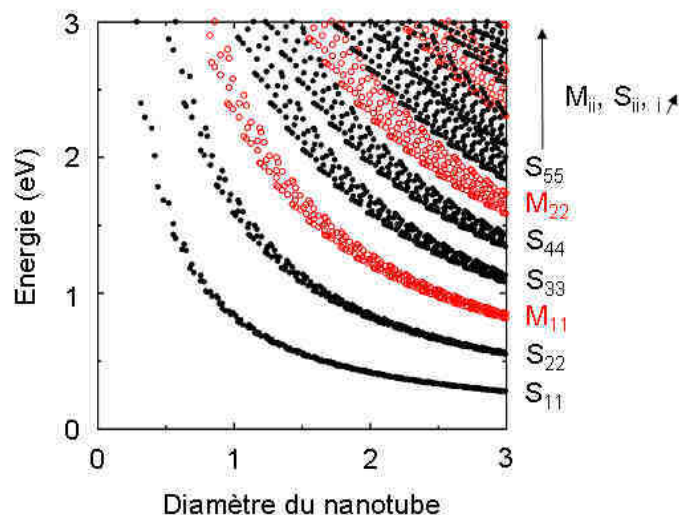


Figure III-2 : Diagramme de Kataura pour des nanotubes monoparois. Les points rouges correspondent aux nanotubes métalliques et les points semi-conducteurs d'après Maruyama²⁰¹.

2. Spectroscopie infrarouge, proche infrarouge et UV-visible

La spectroscopie infrarouge sonde un échantillon à des énergies comprises entre 0.06 et 0.55 eV. Cette énergie est trop faible pour permettre des transitions électroniques M_{ii} ou S_{ii} entre les bandes électroniques des nanotubes. Elle permet de faire vibrer les liaisons chimiques et d'identifier les longueurs d'onde d'absorption correspondant à ces vibrations. Certains modes de vibration des nanotubes sont également mis en jeu. Dans le cas des nanotubes de carbone fonctionnalisés, elle peut être utilisée pour identifier de nouvelles liaisons chimiques correspondant aux groupements fonctionnels greffés

La spectroscopie proche infrarouge (typiquement 800 à 2000 nm) sonde les échantillons avec une plus haute énergie : 1.55 à 0.6 eV. L'énergie est suffisante pour identifier les transitions électroniques de faibles énergies telles que les transitions S_{11} des nanotubes semi-conducteurs (Schéma III-1 et Figure III-3).

La spectroscopie UV-visible dont les énergies d'excitation sont comprises entre 4.13 et 1.55 eV ($300 \text{ nm} < \lambda_{\text{ex}} < 800 \text{ nm}$) permet de mettre en évidence les absorptions correspondants aux transitions S_{22} et M_{11} . Chaque nanotube de chiralité (n,m) donnée possède une structure électronique unique c'est-à-dire que les positions des singularités de Van Hove

²⁰¹ S. Maruyama, *Diagramme de Kataura*

sont uniques. La spectroscopie UV-visible-proche infrarouge permet donc d'estimer la chiralité des nanotubes présents dans un échantillon et indique également un certain degré d'individualisation en solution. Une large bande appelée bande plasmon est observée pour les fortes énergies ; elle correspond à la densité d'état au niveau de Fermi. Izard et al. ont montré que le spectre UV-visible-proche infrarouge de nanotubes semi-conducteurs ne présente aucun signal de la bande plasmon prouvant l'absence de niveau électronique au niveau de Fermi pour les nanotubes semi-conducteur (Schéma III-1)²⁰².

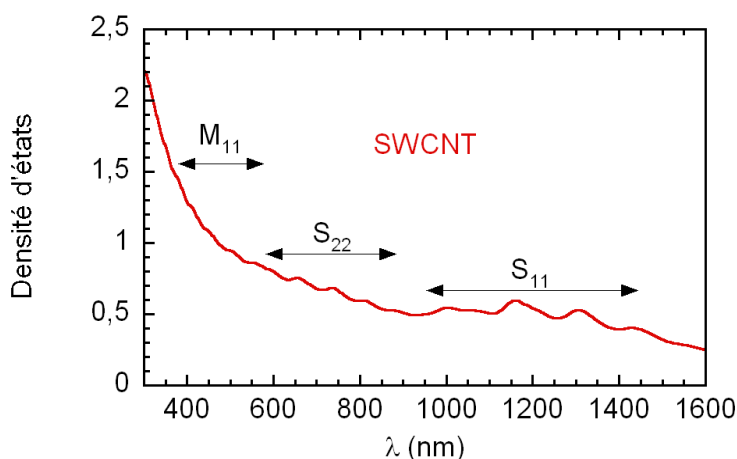


Figure III-3 : Spectre UV-visible-proche infrarouge d'une suspension de nanotubes de carbone monoparois avec les positions des transitions M_{11} , S_{22} et S_{11} .

Chaque groupement greffé transforme un carbone sp^2 en carbone sp^3 . La structure électronique des nanotubes est donc rapidement modifiée avec la création de bandes interdites²⁰⁶. Les signaux d'absorption correspondant aux transitions entre les singularités de Van Hove diminuent quand le taux de fonctions augmente. Si le taux de greffage devient supérieur à une fonction pour 100 atomes de carbone alors les signatures optiques des nanotubes disparaissent comme cela a été mis en évidence pour les nanotubes fonctionnalisés via les sels de diazonium²⁰³. Les bandes d'absorption liées aux singularités de Van Hove diminuent également avec le nombre de parois des nanotubes et pour des nanotubes multiparois seule la bande plasmon est visible.

²⁰² N. Izard et al., "Semiconductor-enriched single wall carbon nanotube networks applied to field effect transistors," *Applied Physics Letters* 92, n°. 24 (2008): 243112.

²⁰³ Dyke, "Separation of Single-Walled Carbon Nanotubes on Silica Gel. Materials Morphology and Raman Excitation Wavelength Affect Data Interpretation."

La présence de molécules possédant une bande d'absorption dans le visible est détectable spectroscopiquement comme par exemple pour le cas de pigments organiques greffés sur les nanotubes²⁰⁴. La fonctionnalisation des nanotubes de carbone par différents chromophores est présentée dans le chapitre III.

3. Spectroscopie Raman

Particulièrement utilisée^{205,206,207,208}, la spectroscopie Raman est un outil de caractérisation des nanotubes de carbone extrêmement riche en informations. Il est cependant difficile de pouvoir séparer toutes ces informations les unes des autres. La spectroscopie Raman mesure la diffusion non-élastique des photons dans un milieu (notre échantillon dans le cas présent). En général, lorsque qu'un faisceau de photons diffuse dans un matériau, certains électrons absorbent l'énergie de ces photons et sont excités. En relaxant, ces électrons libèrent un photon avec la même énergie (Schéma III-2). On parle alors de diffusion élastique de Rayleigh.

Certain de ces électrons relaxent en émettant une énergie différente de l'énergie absorbée. Les électrons relaxés se retrouvent alors sur des couches supérieures en énergie (diffusion de Stokes) ou inférieures en énergie (diffusion anti-Stokes). La diffusion de Stokes crée donc une vibration dans le matériau et un phonon est émis pour que l'électron retrouve sa position initiale. La diffusion anti-Stokes supprime une vibration dans le matériau et un phonon est absorbé (Schéma III-2). La diffusion inélastique de Stokes émet un signal plus important que celui de la diffusion anti-Stokes car elle met en jeu des niveaux plus riches en électrons. En général les spectres Raman se concentrent uniquement sur ce signal.

²⁰⁴ Stéphane Campidelli et al., "Facile Decoration of Functionalized Single-Wall Carbon Nanotubes with Phthalocyanines via "Click Chemistry",” *Journal of the American Chemical Society* 130, n°. 34 (2008): 11503-11509.

²⁰⁵ M.S. Dresselhaus et al., "Raman spectroscopy of carbon nanotubes,” *Physics Reports* 409, n°. 2 (Mars 2005): 47-99.

²⁰⁶ L. Alvarez et al., "Resonant Raman study of the structure and electronic properties of single-wall carbon nanotubes,” *Chemical Physics Letters* 316, n°. 3 (2000): 186-190.

²⁰⁷ J.-L. Sauvajol et al., *Spectroscopies on carbon nanotubes*, vol. 677, 2006.

²⁰⁸ R. Graupner, "Raman spectroscopy of covalently functionalized single-wall carbon nanotubes,” *Journal of Raman Spectroscopy* 38, n°. 6 (2007): 673-683.

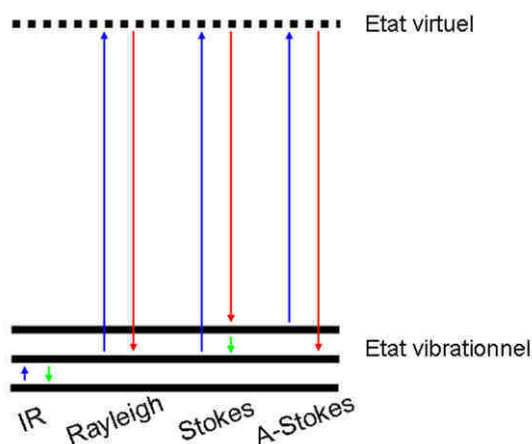


Schéma III-2 : Transitions électroniques pour les spectroscopies infrarouges, et Raman. Les vibrations créées sont indiquées par les flèches vertes.

Dans le cas des nanotubes, la diffusion de Stokes crée des vibrations suivant les directions transversale radiale, transversale axiale et longitudinale (Schéma III-3). Cette technique est donc complémentaire de la spectroscopie infrarouge. En spectroscopie Raman, les modes de vibrations transversales radiales (noté A_{1g}) et axiales ainsi que les modes de vibrations longitudinales (noté E_n) sont actifs.

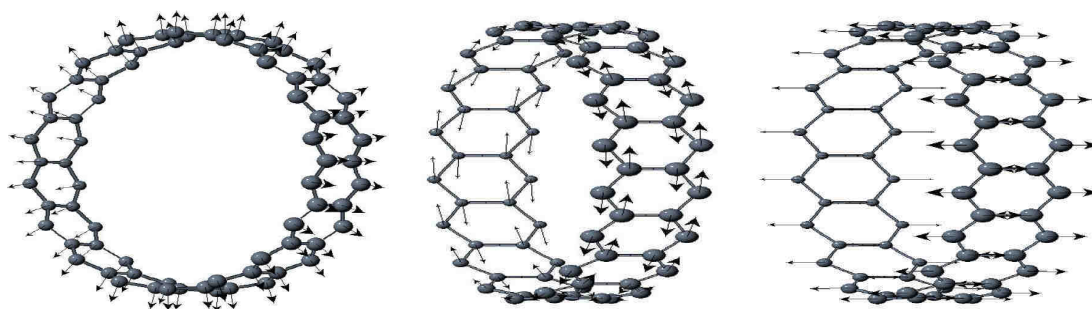


Schéma III-3 : Modes de vibrations Raman suivant les directions transversales radiales, transversales axiales et longitudinales d'après Hulman²⁰⁹.

Parmi ces modes, toutes les vibrations ne sont pas permises et seules quelques unes respectent les règles de sélection. Pour améliorer l'intensité du signal Raman, l'énergie du laser est choisie pour sonder une énergie riche en électrons dans le diagramme de densité d'états. En effet dans le cas des nanotubes, la spectroscopie Raman est un phénomène résonant couplé avec les transitions optiques permises. En effet d'après les travaux de

²⁰⁹ Martin Hulman, "Carbon Nanotubes and Raman Spectroscopy" (Présentation, sans date).

Kataura²⁰⁰, la taille des nanotubes et également les positions des singularités de Van Hove interviennent dans le phénomène d’excitation utilisé pour la spectroscopie Raman. Ainsi suivant l’énergie des photons et le diamètre des nanotubes, seuls certains nanotubes sont résonants et donnent un signal Raman. Connaissant le diamètre des nanotubes et l’énergie du laser, le diagramme de Kataura donne la population de nanotubes sondés, métalliques ou semi-conducteurs, ainsi que le niveau d’énergie des nanotubes mis en jeu. Les nanotubes monoparoi produits par décomposition du monoxyde de carbone (procédé HiPCO) possèdent un diamètre compris entre 0.7 et 1.3 nm. A titre d’exemple, à 468 nm, seuls les nanotubes métalliques et les gros semi-conducteurs sont résonants et les niveaux M_{11} et S_{33} sont mis en jeu.

Lorsque la quantité de défauts sp^3 devient importante (comme par exemple pour les forts taux de fonctionnalisation) le signal Raman diminue de manière globale à cause de la perte de résonance des nanotubes provoquée par la dégradation de leur structure électronique²⁰⁸. La présence aléatoire d’atomes de carbone sp^3 détériore aussi la symétrie des nanotubes et contribue ainsi à la diminution du signal²¹⁰.

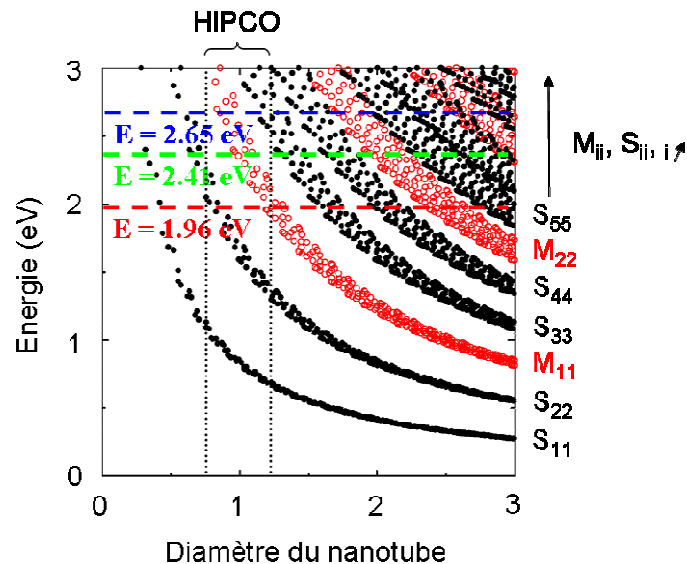


Figure III-4 : Diagramme de Kataura pour des nanotubes monoparoi indiquant les nanotubes sondés et les bandes d’énergie mises en jeu pour trois longueur d’onde : 468 nm ($E=2.65$ eV), 514 nm ($E=2.41$ eV), 632 nm ($E=1.96$ eV). Les diamètres des nanotubes monoparoi produits par décomposition du monoxyde de carbone (procédé HiPCO) sont indiqués. Les points rouges correspondent aux nanotubes métalliques et les points semi-conducteurs d’après Maruyama²⁰¹.

²¹⁰ Burghard, M., “Electronic and vibrational properties of chemically modified single-wall carbon nanotubes,” *Surface Science Reports* 58, n°. 1 (Août 2005): 1-109.

Les spectres Raman des nanotubes de carbone présentent donc plusieurs zones (Figure III-5) : les modes de vibrations radiales appelés aussi les modes de respiration (en anglais radial breathing mode : RBM) de 100 à 300 cm^{-1} , la bande D autour de 1300 cm^{-1} , la bande G autour de 1590 cm^{-1} et la bande 2D notée aussi G* ou G' autour 2600 cm^{-1} .

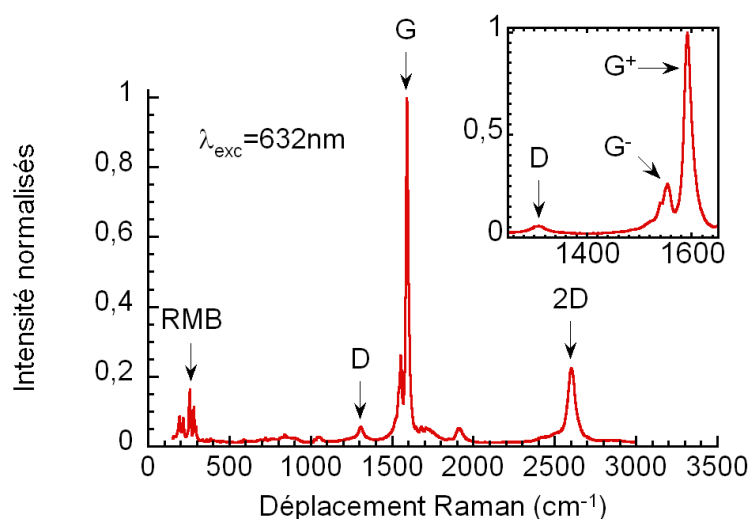


Figure III-5 : Spectre Raman pour une excitation à 632 nm d'un échantillon de nanotubes de carbone monoparoi bruts produits par décomposition du monoxyde de carbone (procédé HiPCO).

- **Les modes de vibrations radiales :**

Chaque bande des modes de vibrations radiales est spécifique à un nanotube de chiralité (n,m) donnée. Les positions des bandes des modes de vibration radiale dépendent du diamètre des nanotubes suivant la relation :

$$\omega_{RBM} = \frac{A}{d} + B$$

ω_{RBM} correspond au nombre d'onde de la bande de vibration du nanotube considéré, d est le diamètre du nanotube et A et B sont deux constantes^{211,212}. Différentes valeurs ont été données pour A et B dépendant des conditions de mesure. Les modes de vibrations radiales sont très sensibles aux modifications de la surface créées par des liaisons chimiques ou physiques. En particulier, la présence de défauts ou de groupements fonctionnels greffés de

²¹¹ A. Jorio et al., "Structural (n, m) Determination of Isolated Single-Wall Carbon Nanotubes by Resonant Raman Scattering," *Physical Review Letters* 86, n° 6 (Février 5, 2001): 1118.

²¹² S. Rols et al., "Diameter distribution of single wall carbon nanotubes in nanobundles," *The European Physical Journal B* 18, n° 2 (11, 2000): 201-205.

manière covalente affecte plus ces modes de vibrations que les autres modes tangentiels et leur intensité diminue plus rapidement²⁰⁸.

- **La bande G :**

La bande G (bande Graphite) correspond au signal des carbones sp^2 dans un réseau de carbone conjugué. Cette bande est présente dans le graphite duquel elle tire son nom. La bande G des nanotubes de carbone monoparoï est asymétrique. Le pic peut ainsi être divisé en deux bandes G^+ et G^- . Contrairement à la bande G^+ , la bande G^- est dépendante du type de nanotube. La bande G^- est également plus large pour les nanotubes métalliques comparés aux nanotubes semi-conducteurs²⁰⁸.

- **La bande D :**

La bande D (bande Diamant) correspond au signal des carbones sp^3 présents dans un cristal de carbone comme le diamant. Dans le cas du graphite ou des nanotubes, cette bande correspond aux carbones sp^3 présents dans la structure de carbones sp^2 du feuillet de graphène enroulé. On parle ainsi de bande de défaut. L'intensité de la bande D est utilisée pour estimer la fonctionnalisation covalente. Les discussions sur la fonctionnalisation covalente des nanotubes utilisent le rapport de l'intensité de la bande D par rapport à la bande G pour qualifier la fonctionnalisation. Plus ce rapport augmente et plus la fonctionnalisation est importante. Cependant les fortes fonctionnalisations entraînent une perte de la résonance de la bande G ²¹³. Certains auteurs préfèrent ainsi normaliser la bande D par rapport à la bande 2D qui est sensée être moins affectée par la perte de résonance²¹⁴.

- **La bande 2D :**

La bande 2D, ou suivant les auteurs G' ou G^* correspond à la seconde harmonique de la bande D. Pourtant à la différence de la bande D, elle ne dépend pas des défauts sp^3 et elle est moins sensible aux pertes de résonance engendrées par les fortes quantités de défauts sp^3 . La normalisation de la bande D par rapport à la bande 2D est aussi utilisée pour estimer la fonctionnalisation. Cette normalisation est toutefois moins fréquente.

²¹³ Strano et al., "Electronic Structure Control of Single-Walled Carbon Nanotube Functionalization."

²¹⁴ J. Maultzsch et al., "Raman characterization of boron-doped multiwalled carbon nanotubes," *Applied Physics Letters* 81, n°. 14 (2002): 2647.

4. Spectroscopie de photoluminescence

Par spectroscopie UV-visible-proche infrarouge, il est possible d'exciter des électrons à des niveaux électroniques supérieurs. Grâce à leur structure électronique, les nanotubes de carbone semi-conducteur peuvent fluorescer en émettant un photon à une énergie égale à la transition S_{11} (Schéma III-4). O'Connell et al. ont mis en évidence la luminescence des nanotubes de carbone monoparoï semi-conducteurs²¹⁵. En couplant les mesures de fluorescence aux mesures UV-visible-proche infrarouge, Bachilo et al. ont alors pu déterminer les différents nanotubes présents²¹⁶. La combinaison de l'ensemble des spectres de fluorescence pour chaque longueur d'onde permet de dresser des cartographies de fluorescence pour lesquelles chaque pic de luminescence correspond à un type de nanotube (Figure III-6). La spectroscopie de fluorescence est devenue une technique intéressante pour déterminer rapidement la chiralité des nanotubes semi-conducteurs présents dans un échantillon. Elle a été aussi appliquée dans le domaine médical pour vérifier la présence de nanotubes de carbone dans des cellules²¹⁷.

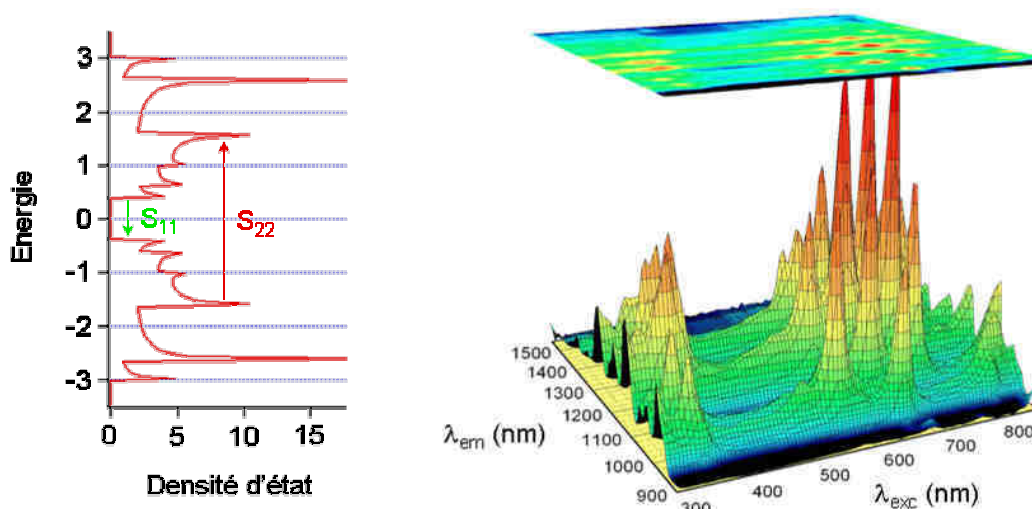


Schéma III-4 : Excitation S_{22} et relaxation radiative S_{11} pour un diagramme de densité d'état d'un nanotube semi-conducteur (5,0)

Figure III-6 : Cartographie de fluorescence d'une dispersion de nanotubes de carbone dans de l'eau²¹⁶.

²¹⁵ O'Connell et al., "Band Gap Fluorescence from Individual Single-Walled Carbon Nanotubes."

²¹⁶ Sergei M. Bachilo et al., "Structure-Assigned Optical Spectra of Single-Walled Carbon Nanotubes," *Science* 298, n°. 5602 (Décembre 20, 2002): 2361-2366.

²¹⁷ Paul Cherukuri et al., "Near-Infrared Fluorescence Microscopy of Single-Walled Carbon Nanotubes in Phagocytic Cells," *Journal of the American Chemical Society* 126, n°. 48 (Décembre 1, 2004): 15638-15639.

Pourtant la fluorescence des nanotubes de carbone est généralement inférieure à 1 %. Pour améliorer la fluorescence il faut s'assurer que les nanotubes semi-conducteurs soient isolés des métalliques pour empêcher toute extinction de la fluorescence. Généralement les meilleures conditions sont obtenues pour des nanotubes dispersés à l'aide de surfactants. Des cartographies de fluorescence ont été réalisées dans des solvants organiques solubilisant et individualisant suffisamment les nanotubes comme la N-méthyle-2-pyrrolidone (NMP)²¹⁸. La présence de défauts à la surface des nanotubes comme des trous ou des groupements fonctionnels permet une relaxation non radiative des nanotubes. La fonctionnalisation diminue donc la fluorescence.

IV. Problématique de la thèse

La multiplication des nanoformes de carbone offre toute une gamme de matériaux aux propriétés intéressantes pour l'électronique et le renfort mécanique avec les nanotubes et le graphène, pour supporter des catalyseurs ou encore pour la vectorisation de médicaments avec les nanocornes. La fonctionnalisation des matériaux est présentée comme une étape clef pour manipuler ces nouvelles structures carbonées. Deux types de fonctionnalisation, physique ou chimique, permettent la dispersion ou la solubilisation de la structure carbonée.

Les travaux effectués précédemment au *Centre de Recherche Paul Pascal* montrent une solubilisation spontanée des nanotubes de carbone sans utiliser aucune fonction covalente ni d'ultrason¹⁸¹. La réduction des nanotubes les rend solubles tout en préservant leur structure chimique. Les mécanismes de cette dissolution n'ont jamais été étudiés. D'après les travaux de Petit et al.¹⁷⁸ les nanotubes peuvent être dopés chimiquement à différents taux sans qu'aucun stade de dopage ne soit observé comme dans le cas du graphite. Avant ce travail, aucun contrôle du dopage n'avait pourtant été rapporté et aucune étude de la dissolution des sels en variant le taux de charges n'avait été réalisée. Ce travail décrit ainsi les résultats

²¹⁸ Silvia Giordani et al., "Debundling of Single-Walled Nanotubes by Dilution: Observation of Large Populations of Individual Nanotubes in Amide Solvent Dispersions," *The Journal of Physical Chemistry B* 110, n°. 32 (2006): 15708-15718.

obtenus pour la synthèse de sels de nanotubes de carbone sur une grande gamme de taux de réduction. Les caractérisations expérimentales des solutions de nanotubes réduits sont comparées à des calculs thermodynamiques pour accréditer la stabilité des solutions et les valeurs des concentrations obtenues.

Les nanotubes réduits se dissolvent spontanément et forment des solutions persistantes dans le temps. Ces solutions sont stables tant que les charges à la surface des nanotubes restent présentes. La réoxydation des nanotubes au contact de l'oxygène de l'air ou l'eau transforme la solution en une suspension d'agrégats noirs de nanotubes. Pour mettre en forme les nanotubes, il serait préférable de pouvoir manipuler ces solutions sous air. Les travaux rapportés dans la littérature montrent que la fonctionnalisation permet de solubiliser les nanotubes dans divers solvants organiques ou aqueux. Les solutions de nanotubes fonctionnalisés sont stables sous air. Aucun travail antérieur n'avait démontré la possibilité de fonctionnaliser les solutions de sels de nanotubes, sujet abordé ici dans le Chapitre II.

Comme décrit plus haut, les fonctions covalentes dégradent la structure électronique des nanotubes. Certaines applications basées sur les propriétés électroniques des nanotubes de carbone nécessitent une fonctionnalisation modérée des nanotubes sous peine de voir les performances du matériau se dégrader. C'est le cas par exemple pour les ensembles donneur-accepteur à base de nanotubes de carbone dont les performances reposent sur la mobilité des charges. Aucune voie de synthèse n'a à ce jour été utilisée avec succès pour contrôler la quantité de greffons. D'après les travaux de Chattopadhyay, l'alkylation des nanotubes réduit est initiée par le transfert d'un électron. Ainsi le contrôle de la quantité de charges portées par les nanotubes au sein des solutions de sels de nanotubes permettrait de contrôler également le nombre de groupements greffés. Les résultats présentés dans ce travail (Chap.II) montrent que le contrôle de la fonctionnalisation covalente des nanotubes est bien possible, faisant de cette nouvelle méthode la première à montrer un tel contrôle. Les nanotubes fonctionnalisés obtenus sont par ailleurs solubles dans plusieurs solvants organiques (Chap.II).

La fonctionnalisation peut être également utilisée pour apporter une valeur ajoutée aux nanotubes. Créer des ensembles donneur-accepteur à base de nanotubes est un axe dynamique de recherche. Les nanotubes sont fonctionnalisés par des molécules ou des complexes photosensibles pour former un ensemble possédant deux fonctions : l'une donneur et l'autre accepteur. Ces ensembles sont appelés des dyades. A partir du contrôle de fonctionnalisation

de sels de nanotubes de carbones, différents ensembles donneur-accepteur ont été synthétisés sans qu'il soit nécessaire de modifier le mode opératoire (Chap.III). Les propriétés optiques des nanotubes fonctionnalisés sont préservées prouvant que le contrôle du taux de greffage des nanotubes permet de conserver leur structure électronique. Ainsi les nanotubes solubilisés sont relativement individualisés et émettent encore un signal faible mais détectable de luminescence. Les ensembles donneur-accepteur créés ont été caractérisés par spectroscopie photophysique. En travaillant sur la forme et la quantité de molécules greffées, plusieurs tentatives d'inclusion de nanotubes fonctionnalisés dans un cristal liquide ont également été réalisées (Chap.III).

Vallés et al. ont récemment montré l'obtention de nanorubans de graphène en introduisant un composé d'intercalation du graphite KC_8 dans la N-méthyle-2-pyrrolidone¹⁰⁵. Après centrifugation, le graphite exfolié forme une solution de feuillets de graphène réduits. Ainsi les dissolutions des nanotubes et du graphène réduits ont permis de mettre au point des modes opératoires permettant d'étendre cette stratégie aux nanocornes et aux disques de graphite. Le chapitre IV expose et analyse les résultats obtenus pour la réduction, la solubilisation et la fonctionnalisation de ces nouveaux matériaux carbonés.

Sous forme réduite, les nanocornes sont ainsi solubles et les concentrations obtenues sont les plus importantes rapportées à ce jour. Elles dépassent largement celles des nanotubes réduits. De nombreux solvants peuvent être utilisés dont certains comme l'acétone ou l'acétonitrile possèdent de basses températures d'évaporation facilitant l'utilisation de ces solutions. Les cônes et les disques de graphite ont été également solubilisés pour la première fois. Les nanocornes de carbone réduites sont en outre fonctionnalisables en utilisant le même mode opératoire que celui développé dans le chapitre II. Des cations métalliques peuvent être réduits en solution par les charges des nanocornes. Ils sont alors déposés à leur surface permettant leur utilisation en catalyse. Enfin la fonctionnalisation du graphène réduit a été étudiée en choisissant différents électrophiles.

Le carbone possède de nombreuses manières de s'organiser. Il peut générer des nano-objets ayant des formes géométriques de nanotubes, de cornes, de cônes ou de disques. Plusieurs études ont révélé le potentiel de ces matériaux pour de nombreux domaines. L'utilisation de ces nano-objets passe par une meilleure manipulation et la possibilité de

modifier leur chimie de surface pour générer de nouveaux matériaux. Malgré les nombreuses techniques développées par les physico-chimistes, beaucoup de progrès restent à réaliser pour contrôler cette chimie du carbone.

Les premiers travaux réalisés au laboratoire avant ce travail avaient ouvert une nouvelle voie au domaine. Pour autant beaucoup de phénomènes tels que la réduction, la dissolution et la fonctionnalisation restaient encore à éclaircir. Ce travail de thèse veut apporter des éléments de réponse face à ces trois thématiques : réduction, solubilisation, fonctionnalisation en utilisant les nanotubes comme système d'étude puis en extrapolant le mode opératoire développée aux autres formes de carbone.

Chapitre II - Fonctionnalisation covalente via les sels de nanotubes de carbone

Problématique du chapitre.....	82
I. Fonctionnalisation covalente des nanotubes réduits.....	83
1. Réduction des nanotubes de carbone monoparoi	84
2. Evidence de la réduction des nanotubes de carbone.....	86
3. Dissolution et fonctionnalisation des nanotubes de carbone monoparoi	88
4. Evidence de la fonctionnalisation covalente des nanotubes de carbone.....	91
5. Quantification du taux de greffage sur les parois des nanotubes simple feuillets.....	93
II. Contrôle de la réduction des nanotubes de carbone monoparoi.....	97
1. Influence de l'état de réduction sur l'état électronique des nanotubes de carbone	98
2. Estimation quantitative de la stœchiométrie des sels de nanotubes de carbone.....	99
3. Estimation de la concentration maximale des solutions de sel de nanotubes de carbones monoparoi en fonction de la stœchiométrie.....	102
4. Modélisation du phénomène de dissolution spontanée des sels de nanotubes de carbone	106
III. Contrôle de la fonctionnalisation des nanotubes monoparoi.	115
1. Contrôle de la fonctionnalisation covalente et mise en évidence d'un optimum réactionnel	117
2. Discussion sur l'origine de l'optimum réactionnel de la fonctionnalisation.....	128
IV. Application de la méthode de fonctionnalisation via les sels aux nanotubes de carbones multiparois	134
1. Réduction et dissolution des sels de nanotubes multiparois	135
2. Fonctionnalisation de nanotubes multiparois à partir de différentes stœchiométries de sels de départ	138
V. Conclusion du Chapitre II.....	144

Problématique du chapitre

Les nanotubes de carbones sont des matériaux exceptionnels dont les applications potentielles couvrent de nombreux domaines allant du renfort mécanique à l'électronique. Cependant ces propriétés sont valables sur des nanotubes individuels, et sont en revanche fortement dégradées lorsqu'ils sont sous forme agrégée en une suie noire. Les démêler, les isoler et les mettre en solution constituent les premières étapes clefs vers une mise en forme macroscopique. Nous avons vu dans le chapitre I que la fonctionnalisation est largement utilisée pour séparer, purifier ou encore mettre en solution ces nanotubes. Parmi les différentes formes de fonctionnalisation, la forme covalente permet un ancrage permanent et stable du groupement fonctionnel à la surface du nanotube. Ce groupement fonctionnel va aider à isoler les nanotubes mais aussi à solubiliser les nanotubes en leur apportant par exemple une polarité supplémentaire, permettant leur solubilisation dans des solvants organiques ou aqueux. Le greffage peut également être utilisé pour apporter une fonctionnalité nouvelle aux nanotubes et créer un nouveau matériau combinant ainsi les propriétés des deux entités assemblées : nanotubes et groupes fonctionnels comme nous le verrons dans le chapitre III.

Cependant la fonctionnalisation covalente perturbe aussi la conjugaison du réseau de carbone sp^2 et de ce fait dégrade les propriétés des nanotubes. La fonctionnalisation apporte donc une valeur ajoutée aux nanotubes mais dans un même temps elle dégrade les caractéristiques des nanotubes. Cela signifie qu'il faut trouver un compromis entre les bénéfices de la fonctionnalisation et les dégradations qu'elle engendre. Ce compromis explique le besoin de contrôler le nombre de groupements fonctionnels greffés à la surface des nanotubes comme l'a souligné la récente colonne de Maurizio Prato publiée dans *Nature*¹. D'après le chapitre précédent, de nombreuses voies de fonctionnalisation sont déjà connues. La quasi-totalité se base sur un large excès de réactif mais peu d'entre elles ont été validées en variant la quantité de réactifs. Le contrôle de la fonctionnalisation bien que jugé nécessaire n'a pas été rapporté jusqu'aux travaux présentés ici et récemment publiés².

¹ Maurizio Prato, "Materials chemistry: Controlled nanotube reactions," *Nature* 465, n°. 7295 (Mai 13, 2010): 172-173.

² D. Voiry, O. Roubeau, et A. Pénicaud, "Stoichiometric control of single walled carbon nanotubes functionalization," *Journal of Materials Chemistry* 20, n°. 21 (2010): 4385-4391.

Le but de ce chapitre est de montrer que la réduction des nanotubes est contrôlable et que le contrôle de la quantité de charges portées par les nanotubes va permettre de contrôler le taux de greffage covalent de fonctions chimiques à la surface des nanotubes. Nous allons étudier l'ensemble des étapes de réduction, de dissolution et de fonctionnalisation des nanotubes de carbone, tout d'abord à stœchiométrie fixe puis en variant la stœchiométrie et donc la quantité de charges portées par les nanotubes.

Enfin cette nouvelle voie de fonctionnalisation sera transposée aux nanotubes multiparois issus d'un processus de fabrication industriel.

I. Fonctionnalisation covalente des nanotubes réduits

La fonctionnalisation de sel de nanotubes de carbone en solution est une nouvelle technique qui peut s'apparenter à la technique de fonctionnalisation de nanotubes de carbone dans l'ammoniac liquide développée par Billups et al. qui est elle-même dérivée de la réaction de Birch (Chap.I-II.3.)³. La première partie de ce chapitre a pour but de montrer grâce à plusieurs techniques de caractérisations différentes, que l'addition d'un électrophile, dans notre cas un halogénure, sur un sel de nanotubes de carbone en solution se traduit par une accroche covalente de l'électrophile à la surface extérieure des nanotubes de carbone.

Protocole :

Pour vérifier l'existence de la fonctionnalisation, une seule stœchiométrie de sel de nanotubes de carbone est étudiée dans un premier temps. A partir de cette stœchiométrie, les nanotubes de carbone ont été fonctionnalisés en solution avec deux électrophiles différents : soit l'acide bromodécanoïque, soit une molécule bromée composée d'un groupement cyanobiphényle : le 4-(5-bromopentyloxy)-4'-cyanobiphényle (Schéma I-1). L'ensemble des caractérisations montre que la fonctionnalisation a bien lieu et que celle-ci est covalente. Le protocole expérimental est repris en détail en annexe.

³ Feng Liang et al., "A Convenient Route to Functionalized Carbon Nanotubes," *Nano Letters* 4, n°. 7 (Juillet 1, 2004): 1257-1260.

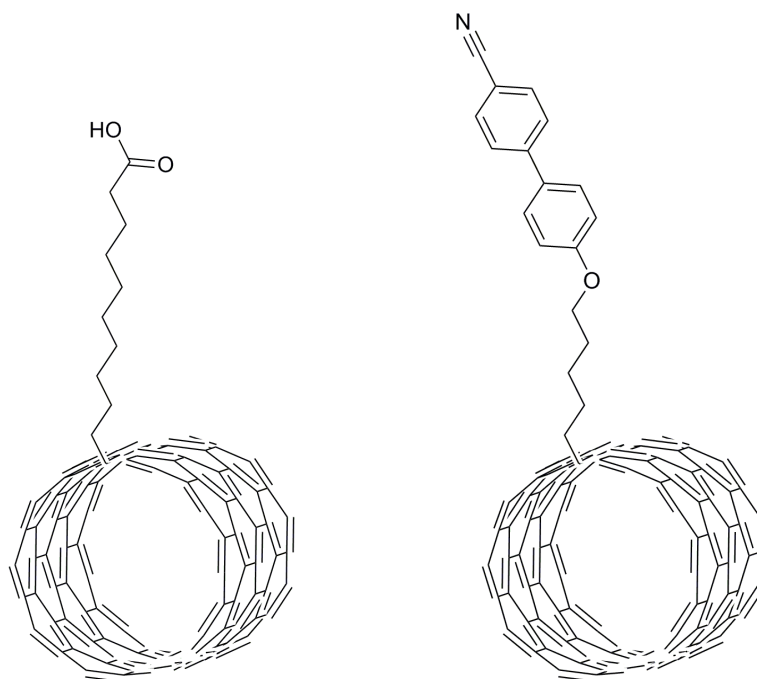


Schéma I-1 : Nanotubes monoparoi fonctionnalisés avec l'acide décanoïque (gauche) et le 4'-cyano[1,1'-biphényle]-4-oxyptyle (droite)

Les nanotubes utilisés sont des nanotubes de carbone monoparoi non purifiés produits par décomposition du monoxyde de carbone (procédé HiPCO). L'ensemble des manipulations avec les espèces réduites a été fait sous l'atmosphère inerte d'argon d'une boîte à gants.

1. Réduction des nanotubes de carbone monoparoi

Le procédé de synthèse des sels de nanotubes de carbone et de leur dissolution monoparoi a été repris à partir de la méthode développée au *Centre de Recherche Paul Pascal* par Pénicaud et al.⁴ basée sur la réduction des nanotubes par un agent réducteur, ici l'anion dérivé du naphthalène. Cette méthode est similaire à la technique du dopage *n* des nanotubes de carbone monoparoi par une solution polyélectrolyte développée par Petit et al.⁵. La solution de naphthalénure de potassium est obtenue par la réduction du naphthalène par du potassium métal

⁴ Alain Pénicaud et al., "Spontaneous Dissolution of a Single-Wall Carbon Nanotube Salt," *Journal of the American Chemical Society* 127, n°. 1 (Janvier 1, 2005): 8-9.

⁵ P. Petit et al., "Tuning and monitoring the electronic structure of carbon nanotubes," *Chemical Physics Letters* 305, n°. 5 (Mai 28, 1999): 370-374.

(Schéma I-2) en mélange stœchiométrique dans le tétrahydrofurane (THF). Donner un ou plusieurs électrons au naphthalène est une réaction amplement décrite puisque que les premiers essais datent du début du XX^{ième} siècle^{6,7,8}. Elle est à l'origine également d'une réaction très utilisée : la réaction de Birch⁹.

En contact avec le potassium métal, le naphthalène est réduit et le potassium sous forme ionique K^+ se solubilise. La solution initialement transparente de naphthalène dans le THF prend alors une couleur verte révélant la formation de radicaux anions naphthalènes. Après 12 heures au reflux, la solution verte foncée est filtrée puis versée sur la suie de nanotubes de carbone (voir détails expérimentaux en annexe).

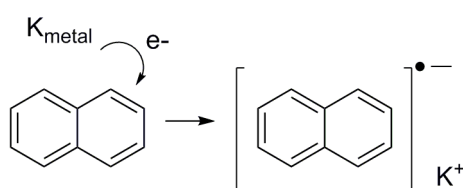


Schéma I-2 : Réduction du naphthalène par le potassium métal

Le potentiel d'oxydation des nanotubes est supérieur à celui du radical anion naphthalène (-2.5V)¹⁰. Le radical anion naphthalène est oxydé par les nanotubes et sa charge est transmise aux nanotubes lors d'une réaction classique d'oxydoréduction. La couleur verte de la solution initiale s'éclaircit instantanément du fait de la transformation du radical anion naphthalène en naphthalène neutre au contact du carbone. La rapidité du changement de couleur montre la rapidité du transfert électronique entre le naphthalène et les nanotubes de carbone. La solution est cependant laissée sous agitation à température ambiante pendant 12 heures (Schéma I-3). La suspension de nanotubes est alors filtrée, lavée par du THF sec et séchée pour obtenir au final un film noir de sel de nanotubes de carbone.

⁶ Académie des sciences (France), *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences / publiés... par MM. les secrétaires perpétuels* (Gauthier-Villars (Paris), 1835).

⁷ Charles Bushnell. Wooster et Frank B. Smith, "The reduction of naphthalene by alkali metals in liquid ammonia," *Journal of the American Chemical Society* 53, n°. 1 (Janvier 1, 1931): 179-187.

⁸ Peter W. Rabideau, "The metal-ammonia reduction of aromatic compounds," *Tetrahedron* 45, n°. 6 (1989): 1579-1603.

⁹ Arthur J. Birch, "117. Reduction by dissolving metals. Part I," *Journal of the Chemical Society (Resumed)* (1944): 430-436.

¹⁰ Demis Paolucci et al., "Singling out the Electrochemistry of Individual Single-Walled Carbon Nanotubes in Solution," *Journal of the American Chemical Society* 130, n°. 23 (Juin 1, 2008): 7393-7399.

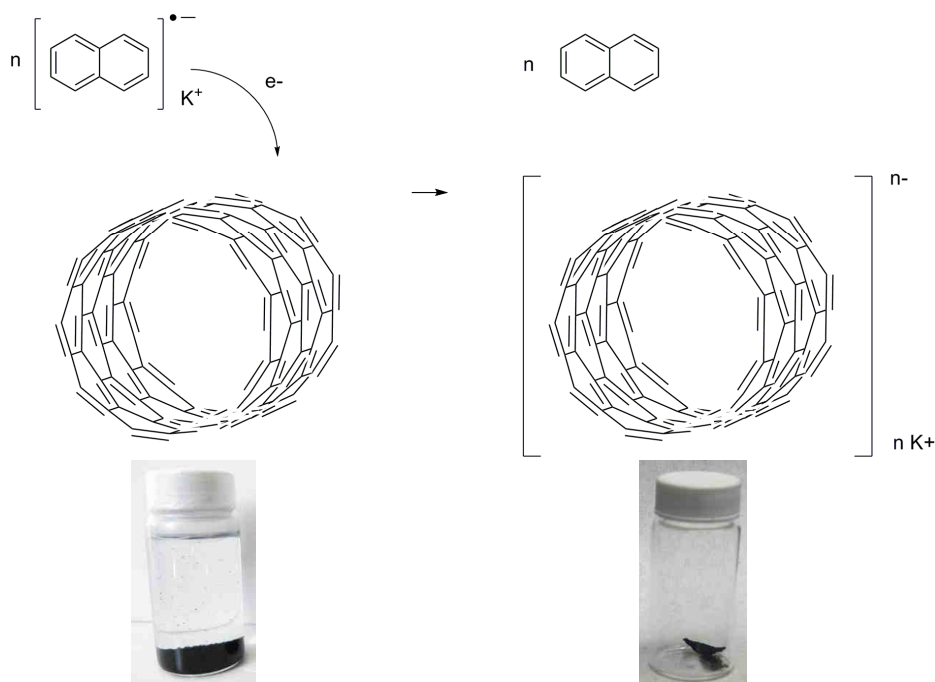


Schéma I-3 : Réduction des nanotubes de carbone par une solution de naphthalène. Photo de gauche : nanotubes réduits par une solution de naphthalène de potassium. La perte de la couleur verte de la solution est due à la disparition des anions naphthalénures. Photo de droite : film de sel de nanotubes de carbone monoparoi isolé après filtration.

2. Evidence de la réduction des nanotubes de carbone

La réduction des nanotubes de carbone modifie l'état physique et électronique des nanotubes de carbone. De manière générale dans le domaine des semi-conducteurs, on différencie deux types de dopage selon que l'on apporte des électrons au matériau de départ ou que l'on en enlève. On parle alors de dopage n pour un excès d'électron et de dopage p pour un déficit. La réduction des nanotubes de carbone s'assimile à un dopage n du matériau de départ. En physique du solide on parle de niveau de Fermi pour quantifier l'état électronique d'un matériau. Le niveau de Fermi traduit la répartition des électrons sur les niveaux électroniques du système à une température donnée. L'ajout ou le retrait d'électrons remplit ou libère des niveaux d'énergie électroniques et modifie le niveau de Fermi (Chap.I-II.3.).

La spectroscopie de photoélectrons X (XPS) est utilisée dans le domaine des semi-conducteurs pour sonder l'état électronique des matériaux en mesurant l'énergie des photoélectrons. Cette technique permet ainsi de mettre en évidence la présence dans

l'échantillon dopé d'électrons provenant de niveaux énergétiques plus hauts que ceux présents dans le matériau neutre.

Dans le cas des sels de nanotubes, la bande d'énergie du carbone C1s à 284,9 eV est déplacée de 1,7 eV vers des valeurs d'énergie plus importante entre les nanotubes neutres et les sels de nanotubes dopés n . La spectroscopie de photoélectrons révèle ainsi la modification de l'état électronique des nanotubes après réaction (Figure I-1). Les nanotubes sont effectivement réduits par la solution de naphthalène de potassium. De tels déplacements avaient déjà été observés expérimentalement lors de la réduction des nanotubes de carbone par des organolithiens¹¹. Le spectre du sel de nanotubes montre aussi la présence de potassium dont la position du pic K2p proche de celle du carbone à 295,8 eV est visible sur la Figure I-1.

Lorsque les sels sont réoxydés par contact avec de l'air sec, l'excès d'électrons portés par les nanotubes est consommé. Les niveaux alors occupés dans le matériau réduit sont vidés et seuls les électrons situés au niveau de Fermi à l'état neutre ou en dessous restent. Les énergies des électrons retrouvent leurs valeurs originelles.

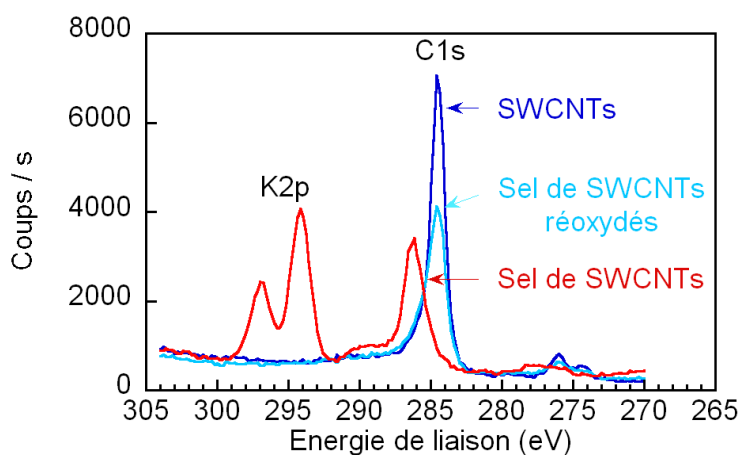


Figure I-1 : Spectres de la bande C1s du carbone et K2p du potassium obtenus par spectroscopie de photoélectrons sur différents échantillons de nanotubes de carbone monoparoi bruts (bleu), oxydés (rouge) et réoxydés (bleu ciel).

¹¹ Ralf Graupner et al., "Nucleophilic-Alkylation-Reoxidation: A Functionalization Sequence for Single-Wall Carbon Nanotubes," *Journal of the American Chemical Society* 128, n°. 20 (Mai 1, 2006): 6683-6689.

La spectroscopie Raman a été largement utilisée sur les nanotubes de carbone chargés à l'état solide ou en solution^{12,13,14}. Après réduction, les spectres Raman subissent de nombreuses modifications. Le dopage provoque l'extinction des modes de respiration radiale (Chap.I-III.3.), et l'apparition de nouvelles bandes entre 800 et 1300 cm^{-1} . La bande de plus forte intensité G^+ est élargie tandis que la bande G^- disparaît^{13,15}. Les modes de vibration tangentiels sont déplacés. L'ensemble de ces modes de vibration tangentiels est déplacé vers les bas nombres d'onde pour les sels faiblement réduits, vers les hauts nombres d'onde pour les sels fortement réduits¹³.

Après ré-oxydation, Dragin a montré que les spectres Raman retrouvent la même allure que pour les nanotubes de départ prouvant que la réduction et la solubilisation sont réversibles¹⁴.

3. Dissolution et fonctionnalisation des nanotubes de carbone monoparoi

- **Dissolution des nanotubes de carbone réduits**

La première étape de la fonctionnalisation des nanotubes de carbone consiste à dissoudre le sel obtenu dans un solvant polaire et aprotique pour éviter toute réaction avec les électrons disponibles. Parmi les solvants communs réunissant ces caractéristiques, le diméthylsulfoxyde (DMSO) a été choisi pour dissoudre les sels. En contact avec le solvant, le sel se dissout spontanément donnant une coloration noire au solvant (Schéma I-4).

La solution à 1 mg/mL en sel est agitée pendant 24 heures avant d'être centrifugée à 4000 tours par minutes pendant une heure (voir détails expérimentaux en annexe). On obtient alors une solution d'un noir profond de nanotubes de carbone réduits (Schéma I-1). Une

¹² A. M. Rao et al., "Evidence for charge transfer in doped carbon nanotube bundles from Raman scattering," *Nature* 388, n°. 6639 (Juillet 17, 1997): 257-259.

¹³ N. Bendiab, "Structure et vibrations des nanotubes de carbone intercalés" (Thèse Université de Montpellier II, 2003).

¹⁴ F. Dragin, "Structure et propriétés électroniques de nanotubes de carbone en solution polyélectrolyte" (Thèse Université de Montpellier II, 2008).

¹⁵ E. Anglaret et al., "Raman Studies of Solutions of Single-Wall Carbon Nanotube Salts," *The Journal of Physical Chemistry B* 110, n°. 9 (Mars 1, 2006): 3949-3954.

analyse par microscopie de force atomique réalisée sur un dépôt à partir de cette solution de nanotubes de carbone a montré que les nanotubes sont majoritairement individualisés¹⁶.

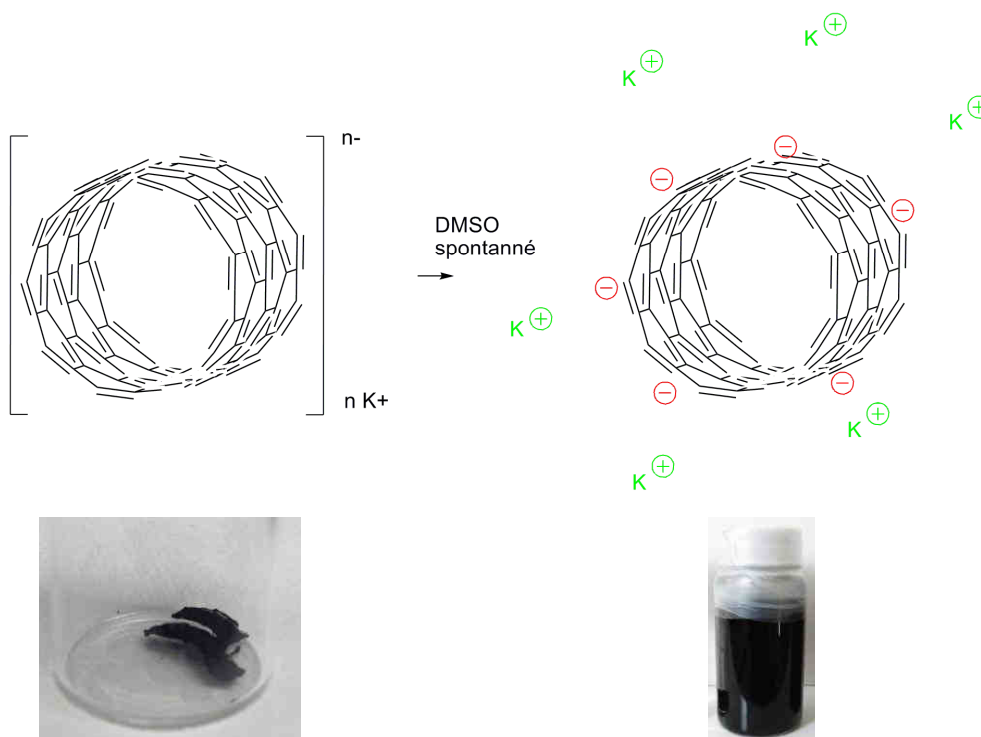


Schéma I-4 : Dissolution des sels de nanotubes de carbone monoparoi dans le diméthylsulfoxyde (vision idéalisée, en réalité les charges et les contre-ions ne sont pas localisées en solution. Photo de gauche : sel de nanotubes de carbone monoparoi. Photo de droite : solution de nanotubes de carbone dans le diméthylsulfoxyde (DMSO) après centrifugation.

Le spectre UV-visible d'une solution de nanotubes de carbone dans le DMSO montre la totale disparition des bandes caractéristiques de Van Hove consécutive au dopage des nanotubes qui a rempli ces niveaux d'énergies auparavant disponibles dans le matériau neutre (Figure I-2). Seule la signature de la large bande plasmon des nanotubes de carbone est identifiable à 275 nm masquée ici par la bande d'absorption du solvant¹⁷.

¹⁶ A. Pénicaud, Résultats non-publiés

¹⁷ H. Kataura et al., "Optical properties of single-wall carbon nanotubes," *Synthetic Metals* 103, n°. 1 (Juin 1999): 2555-2558.

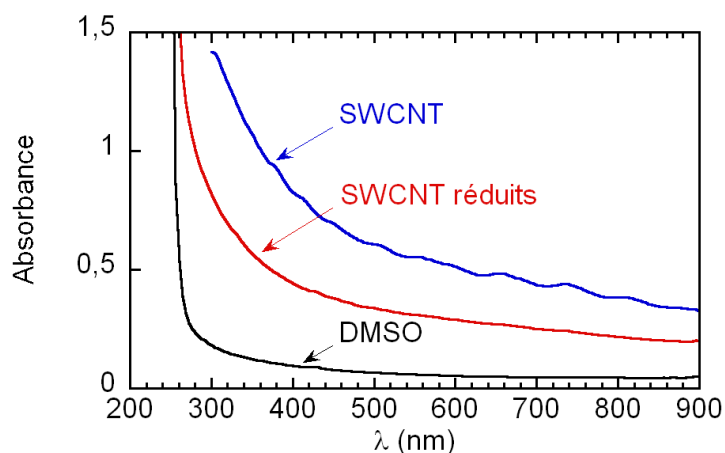


Figure I-2 : Spectres UV-visible d'une solution de sels de nanotubes monoparoi (SWCNT) dans le diméthylsulfoxyde (DMSO) et du DMSO seul. Le spectre des nanotubes bruts dispersés dans le N-méthyle-2-pyrrolidone présente les signaux caractéristiques des transitions des singularités de Van Hove.

- **Fonctionnalisation des sels de nanotubes monoparoi en solution**

A cette solution de nanotubes de carbone réduits, un excès d'électrophile dilué dans du diméthylsulfoxyde est ajouté sous agitation. Les réactifs utilisés dans ce chapitre sont l'acide 10-bromodécanoïque et le 4-(5-bromopentyloxy)-4'-cyanobiphényle. Expérimentalement de petits agrégats se forment sur les parois de l'erenmeyer au bout de quelques minutes à quelques heures suivant l'état de réduction des nanotubes et de l'électrophile utilisé. La perte de solubilité, à priori provoquée par la consommation des charges portées par les nanotubes, est la première évidence de la réaction de fonctionnalisation (Schéma I-5). Le mélange réactionnel est agité pendant 48 heures avant d'être filtré et rincé abondamment avec le solvant de synthèse. La poudre humide récupérée est ensuite lavée avec une solution d'acide chlorhydrique dilué et enfin rincée avec de l'eau distillée (voir détail expérimentaux en annexe). Elle est ensuite séchée dans une étuve sous vide à 50°C pendant 12 heures.

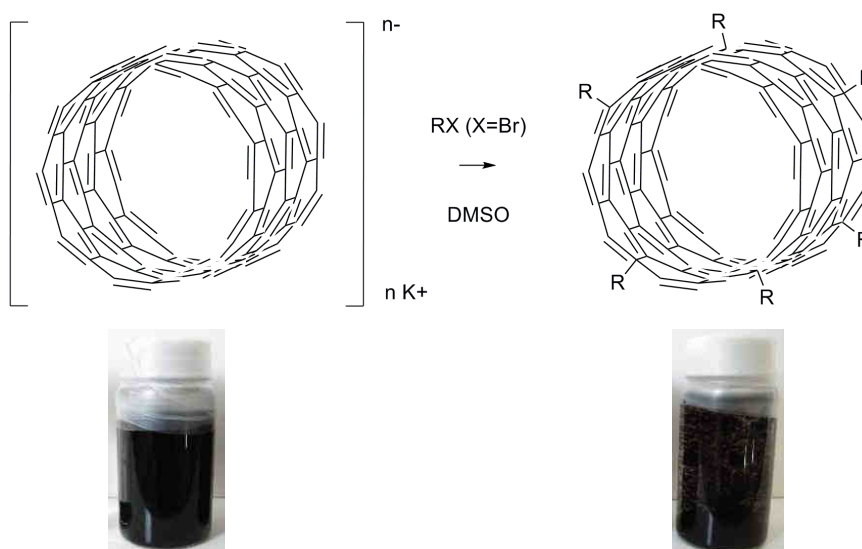


Schéma I-5 : Fonctionnalisation des nanotubes de carbone monoparoi dans le diméthylsulfoxyde (DMSO). Photo de gauche : solution de sel de nanotubes de carbone monoparoi. Photo de droite : Même solution après addition de l'électrophile. On observe la présence d'agrégats.

4. Evidence de la fonctionnalisation covalente des nanotubes de carbone

- **Augmentation de la quantité de carbones sp^3**

La transition d'une solution noire parfaitement homogène de nanotubes de carbone en une suspension d'agrégats est la première évidence de la perte des charges portées par les nanotubes de carbone. La spectroscopie Raman permet d'estimer qualitativement le rapport entre les carbones sp^3 et les carbones sp^2 . Une augmentation du rapport des aires A_D/A_G indique une augmentation du nombre de « défauts » sp^3 c'est-à-dire un degré de fonctionnalisation covalente plus important sur le squelette carboné (Chap.I-III.3.)^{18,19}. En traçant les spectres Raman normalisés par rapport à la bande G (à 1591cm^{-1}) obtenus à partir d'une poudre de nanotubes de carbone bruts et fonctionnalisés, la bande D à 1308cm^{-1} augmente nettement après fonctionnalisation (Figure I-3). La spectroscopie Raman apporte donc une preuve de la création de liaisons covalentes C-C impliquant les parois des nanotubes.

¹⁸ M.S. Dresselhaus et al., "Raman spectroscopy of carbon nanotubes," *Physics Reports* 409, n°. 2 (Mars 2005): 47-99.

¹⁹ Burghard, M., "Electronic and vibrational properties of chemically modified single-wall carbon nanotubes," *Surface Science Reports* 58, n°. 1 (Août 2005): 1-109.

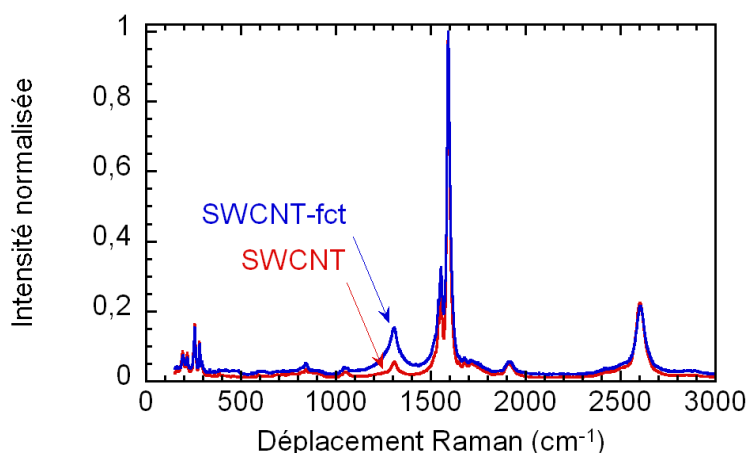


Figure I-3 : Spectres Raman à 632 nm obtenus sur une poudre de nanotubes de carbone bruts monoparoï avant (bleu) et après fonctionnalisation (rouge). Les nanotubes sont fonctionnalisés avec le 4'-cyano[1,1'-biphényle]-4-oxypentyle.

- **Nature des espèces greffées sur les nanotubes**

Les spectres infrarouges des nanotubes fonctionnalisés avec l'acide décanoïque et le 4'-cyano[1,1'-biphényle]-4-oxypentyle ont été réalisés sur des pastilles de KBr. Dans les deux cas, l'apparition de la bande d'absorption de la liaison C-H indique la présence de groupes alkyl sur les nanotubes et donc leur fonctionnalisation (Figure I-4 bas). Les liaisons C-O et C=O présentes dans l'acide décanoïque sont également identifiables. Ces liaisons sont cependant présentes naturellement dans les nanotubes bruts à cause des fonctions oxygénées à la surface des nanotubes. Elles ne peuvent donc pas prouver indiscutablement la fonctionnalisation des nanotubes de carbone à la différence des liaisons C-H. En revanche le signal de la liaison triple carbone azote révèle la présence du groupement cyano provenant de groupements cyanobiphényles greffés sur les nanotubes (Figure I-4 haut).

La spectroscopie infrarouge permet donc d'affirmer la présence de nouvelles liaisons chimiques dans notre échantillon provenant des groupements fonctionnels greffés et complète ainsi la spectroscopie Raman qui avait montré le caractère covalent de cette fonctionnalisation.

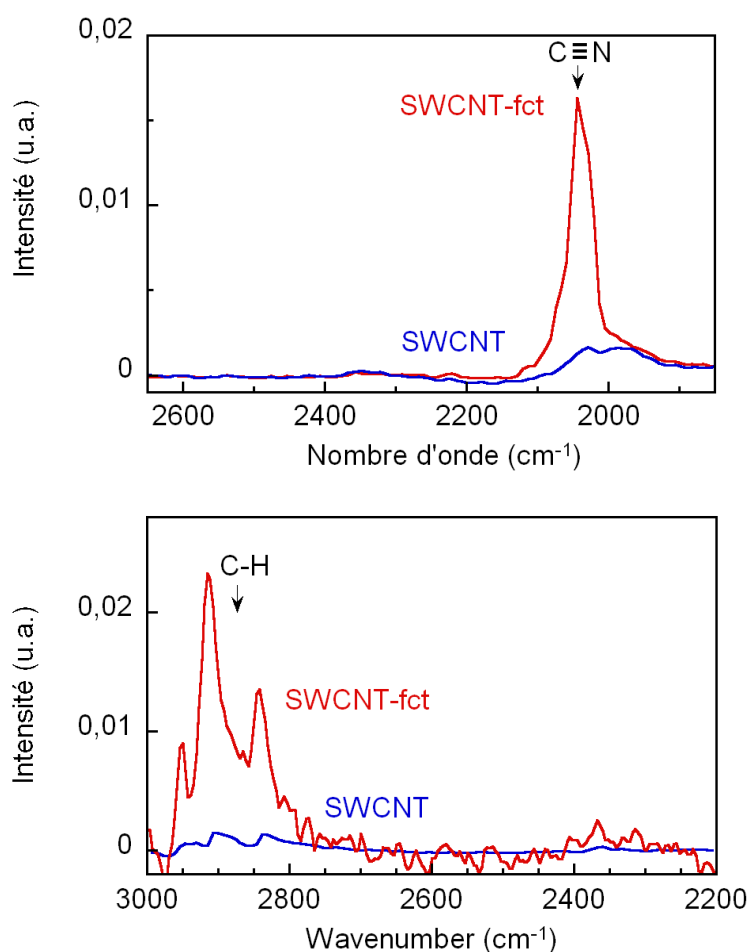


Figure I-4 : Spectres infra-rouge des échantillons de nanotubes monoparoï avant (bleu) et après la fonctionnalisation (rouge). Les spectres correspondent aux nanotubes fonctionnalisés avec l'acide décanoïque (bas) et avec le 4'-cyano[1,1'-biphényle]-4-oxypentyle (haut).

5. Quantification du taux de greffage sur les parois des nanotubes simple feuillets

Les spectroscopies Raman et infrarouge ont apporté une détection qualitative de la fonctionnalisation. Pour quantifier la fonctionnalisation, deux techniques sont couramment utilisées: l'analyse semi-quantitative en spectroscopie de photoélectrons X et l'analyse thermogravimétrique. La spectroscopie de photoélectrons permet d'analyser la composition chimique de la surface des nanotubes et d'obtenir une mesure des différents éléments présents et en particulier la présence d'hétéroéléments provenant du groupe fonctionnel, c'est-à-dire

d'un élément qui n'est pas présent naturellement à la surface des nanotubes de carbone. L'analyse thermogravimétrique mesure une différence de masse pour un matériau avant et après traitement thermique à 750°C (voir détail technique en annexe). Lorsque la température augmente sous argon, les fonctions organiques greffées se dégradent. Sous cette atmosphère inerte, les nanotubes restent stables jusqu'à 2000°C. Ainsi, en réalisant ces mesures sous atmosphère inerte comme ici sous argon, la perte de poids est due uniquement aux fonctions chimiques présentes à la surface des nanotubes.

Cette technique n'indique pas si les fonctions chimiques sont greffées de manière covalente ou non. Il est donc important de s'assurer que les nanotubes sont bien rincés pour éliminer tous les groupements fonctionnels non greffés afin que la valeur de la perte de masse corresponde uniquement à des fonctions greffées de manière covalente. La décomposition de certaines molécules aromatiques n'est pas totale sous atmosphère inerte comme par exemple les porphyrines ou les pérylènes (Chap.III). Ces molécules présentent également une structure conjuguée similaire à celle des nanotubes qui favorise leur empilement non-covalent à la surface des nanotubes. Elles sont donc plus difficilement éliminables et nécessitent de fastidieuses étapes de purification. Ce n'est pas le cas ici avec l'acide décanoïque et le 4'-cyano[1,1'-biphényle]-4-oxypentyle, pour lesquels le rinçage est efficace pour s'affranchir des molécules non-greffées de manière covalente. Les pertes de masse des molécules greffées seules atteignent 100 % à 750°C sous argon.

- **Quantification de la fonctionnalisation par spectroscopie de photoélectrons**

Le spectre des photoélectrons issus de la surface des nanotubes bruts présente les bandes caractéristiques des éléments présents : majoritairement carbone mais aussi des traces d'oxygène provenant de fonctions chimiques carboxyliques, lactones, alcools créées lors de la synthèse des nanotubes. Des éléments métalliques comme le fer et le silicium sont également présents. Ces éléments proviennent des catalyseurs et des particules supportant le catalyseur utilisés lors de la synthèse des nanotubes de carbone. Après fonctionnalisation avec le groupement cyanobiphényle, un nouveau pic apparaît correspondant à l'azote (N1s, insert Figure I-5). En revanche aucune trace de potassium ou de brome n'est visible prouvant que l'échantillon est parfaitement bien rincé et qu'il ne reste plus de réactif adsorbé à la surface des nanotubes.

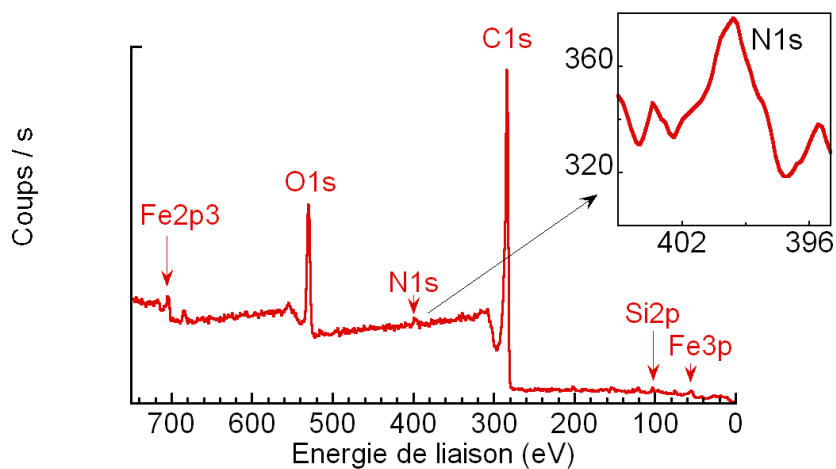


Figure I-5 : Spectre de photoélectrons obtenu pour des nanotubes de carbone fonctionnalisés par le 4'-cyano[1,1'-biphényle]-4-oxypentyle. Insert : spectre haute résolution de la bande des électrons 1s de l'azote.

La quantification en carbone et azote est réalisée à partir des aires des pics des spectres haute résolution de chaque élément (Tableau I-1). La précision des résultats dépend de l'intensité du pic de l'élément considéré. Elle varie entre 10 et 15 % (voir détail technique en annexe). Le rapport azote/carbone ainsi mesuré atteint donc approximativement 4.6 pour 1000. D'après les valeurs obtenues et en tenant compte des atomes de carbone provenant des groupements fonctionnels, le taux de greffage mesuré par XPS est égal à 5.2 fonctions 4'-cyano[1,1'-biphényle]-4-oxypentyle pour 1000 carbones soit une fonction pour 190 atomes de carbone.

Echantillons	Carbone (%at.)	Azote (%at.)
SWCNT bruts	96.70	Indéetectable
SWCNT- <i>ft</i>	88.2	0.41

Tableau I-1 : Quantification des éléments carbone et azote présents dans les nanotubes de carbone bruts et fonctionnalisés mesurés par spectroscopie de photoélectrons.

- **Quantification de la fonctionnalisation par analyses thermogravimétriques**

L'analyse thermogravimétrique du même échantillon indique une perte de masse à 750°C égale à 21.5 % contre 13 % pour les nanotubes de carbone bruts et réoxydés (Figure

I-6). En assumant que la différence de perte de masse entre les nanotubes bruts et fonctionnalisés provient uniquement de la fonctionnalisation le taux de fonctionnalisation est estimé à 4.8 groupements fonctionnels 4'-cyano[1,1'-biphényle]-4-oxypentyle pour 1000 carbones soit un groupement pour 210 atomes de carbone. L'erreur inhérente aux mesures thermogravimétriques est de 5 % contre 10 à 15 %²⁰ pour les mesures par spectroscopie de photoélectrons. L'analyse thermogravimétrique permet de donner une valeur plus précise du taux de greffage que la valeur obtenue par spectroscopie XPS à condition de bien s'assurer de la propreté de l'échantillon. Il est intéressant et rassurant de constater que malgré les difficultés pour caractériser les nanotubes de carbones, les deux techniques utilisées donnent des valeurs de greffages similaires ce qui renforce notre confiance dans les résultats obtenus.

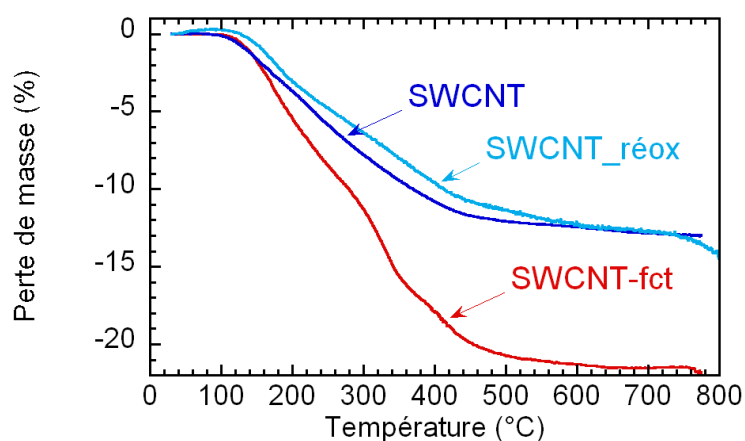


Figure I-6 : Variations de la masse mesurées sous argon par analyses thermogravimétriques des échantillons de nanotubes bruts monoparoi et fonctionnalisés avec le 4'-cyano[1,1'-biphényle]-4-oxypentyle .

Il est intéressant de noter la perte de masse des nanotubes bruts. En l'absence de traitement chimique depuis leur synthèse, ils possèdent 13 % de groupements fonctionnels parasites à leur surface qui sont majoritairement des fonctions oxygénées principalement carboxyliques, alcools ou encore lactones. Les nanotubes sont donc loin du modèle parfait constitué d'un plan de graphène enroulé.

²⁰ Tran Minh Duc, "Analyse de surface par ESCA - Principe et instrumentation" (Technique de l'ingénieur, 1998).

Bilan :

Les nanotubes de carbone sont réduits par l'ajout d'une solution de naphthalène de potassium et leur forme réduite est soluble spontanément dans le diméthylsulfoxyde. D'après les différentes techniques de caractérisations utilisées : spectroscopie Raman, infrarouge, de photoélectron et les analyses thermogravimétriques, **l'addition d'électrophile** ici un halogénure sur cette solution de sel de nanotubes de carbone **entraîne une fonctionnalisation covalente** à la surface des nanotubes.

II. Contrôle de la réduction des nanotubes de carbone monoparoi

Dans la première partie, les différentes caractérisations ont permis de montrer la fonctionnalisation covalente sur une stœchiométrie fixe de sel de nanotubes de carbone en solution. A présent l'influence du rapport carbone/potassium sur la stœchiométrie finale du sel va être examinée.

Les différentes formes du carbone se comportent de manières différentes vis-à-vis du dopage. Le graphite ne tolère que certaines stœchiométries pour former différentes classes de graphite intercalé de type donneur ou accepteur (Chap.I-I.1). Les fullerènes sont de bons accepteurs d'électrons et peuvent être dopés de manière contrôlée jusqu'à 6 électrons pour les C₆₀, jusqu'à 9 pour les C₇₀²¹. Les nanotubes, eux, sont de bons accepteurs mais également de bons donneurs d'électrons et ce, pour une proportion continue et variable de dopant contrairement au graphite qui forme des composés de stœchiométrie définie (appelé stades)⁵.

Les résultats présentés dans cette partie montrent que les nanotubes peuvent accepter de manière contrôlable des électrons. Pour cela, des séries de sel de nanotubes ont été préparées en variant le rapport de réactifs : nanotubes de carbone/potassium La dissolution des sels est observée pour toutes les stœchiométries synthétisées et la solubilisation dépend du nombre de charges portées par les nanotubes. Les concentrations maximales ont été mesurées

²¹ Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., et Eklund P.C., *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, Academic Press., 1995.

pour des stœchiométries comprises entre KC_8 et KC_{100} . Enfin la dernière section de cette partie sera consacrée à la comparaison de ces concentrations maximales mesurées avec les valeurs calculée à partir de l'enthalpie libre.

Protocole :

Deux séries de sels ont été synthétisées sur deux lots différents de nanotubes de carbone monoparoi non purifiés (procédé HiPCO n°0519 et 0056).

Le mode opératoire est identique à celui présenté précédemment (voir détails expérimentaux en annexe). Pour synthétiser chaque série de sels, une solution de naphthalène de potassium a été préparée en dissolvant une quantité précise de potassium métal dans une solution de THF contenant un excès de naphthalène. Connaissant la quantité de naphthalène, le volume de la solution verte obtenue et en supposant que la réaction de réduction du naphthalène est quantitative²², la concentration en potassium dissous est calculée. En ajustant ensuite la quantité de solution à verser sur la poudre de carbone, différentes stœchiométrie de réaction ont été préparées de $C/K=8$ à $C/K=180$, c'est-à-dire différents mélanges de réactifs allant d'une charge pour 8 carbones à une charge pour 180 carbones. Les traces d'impuretés, comme par exemple des catalyseurs, sont négligées dans ce calcul et les rapports réels C/K sont probablement inférieurs.

1. Influence de l'état de réduction sur l'état électronique des nanotubes de carbone

Différentes stœchiométries de sel ont été caractérisées par spectroscopie de photoélectrons. La Figure II-1 montre les spectres $C1s$ des nanotubes neutres et de plusieurs sels de stœchiométries obtenus pour différents mélanges carbone/potassium. Comme il a été

²² Compte tenu des fortes différences entre les potentiels d'oxydation et réduction, la réaction est thermodynamiquement favorable. La rapide consommation du potassium et l'absence de potassium métal au final indique la totale dissolution du potassium grâce à la réduction du naphthalène. La réaction est donc quantitative.

montré dans la partie précédente, le pic du carbone est déplacé vers les plus hautes énergies lorsque les nanotubes sont réduits.

Ce déplacement varie suivant l'état de réduction du système. Ainsi pour un faible dopage le niveau de Fermi est légèrement modifié. Les électrons de la couche 1s du carbone ont donc une énergie légèrement supérieure à ceux provenant du matériau neutre. Pour un fort dopage, la perturbation des niveaux électroniques sera plus importante et la couche 1s occuperait une position plus haute en énergie engendrant un déplacement de la bande 1s du carbone plus important. C'est bien ce qui est observé expérimentalement sur les spectres de photoélectrons pour les différents sels étudiés (Figure II-1).

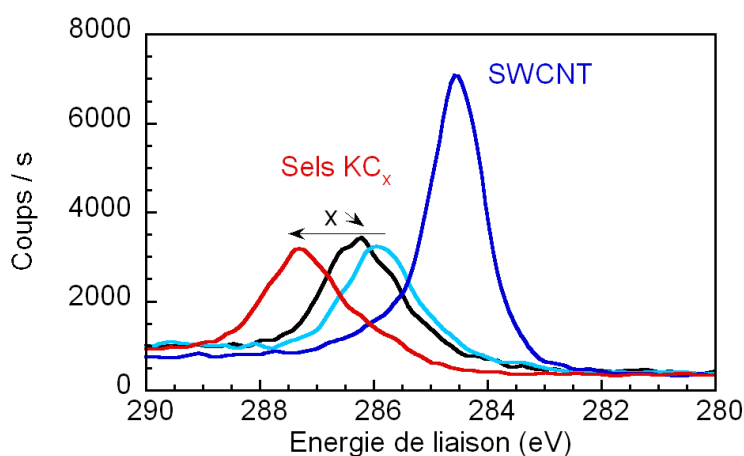


Figure II-1 : Spectres de photoélectrons du pic C1s du carbone pour une sélection d'échantillons de nanotubes de carbone à différents degrés de réduction comparés au matériau neutre (bleu).

2. Estimation quantitative de la stœchiométrie des sels de nanotubes de carbone

Par spectroscopie de photoélectrons, comme cela a été montré dans la partie précédente, il est possible d'estimer la quantité d'azote pour des nanotubes fonctionnalisés. Grâce à cette technique, la teneur en potassium de nos échantillons pourrait être quantifiée en estimant la quantité de carbone par rapport à celle de potassium. Dans le but d'avoir une mesure exacte de la stœchiométrie, l'analyse élémentaire de l'ensemble de la série de sels de nanotubes a été préférée. Le principe de ces mesures est expliqué en annexe. La Figure II-2 montre l'évolution de la stœchiométrie mesurée en fonction du rapport carbone/potassium

calculée à partir du mélange des réactifs. La première observation est que le dopage des nanotubes suit une évolution parfaitement linéaire pour un même lot de nanotubes de carbone. L'efficacité du dopage reste donc constante. L'ordonnée à l'origine des droites n'est pas égal à zéro puisqu'elle vaut 5 et 2 suivant les séries. Cela montre bien qu'il existe une valeur limite pour le dopage des nanotubes^{4,23} que l'on fixe à KC_8 par analogie au graphite.

Le rendement de la réaction de réduction calculé grâce aux pentes des deux droites atteint 46 % pour le lot 0556 contre 82 % pour le lot 0519. Le rendement de la réaction dépend donc fortement du lot de nanotubes. La chimie de surface des nanotubes peut expliquer une telle différence. En effet la qualité des nanotubes est encore largement dépendante du lot utilisé et la surface des nanotubes est loin d'être la surface idéale d'atomes de carbone conjugués. De nombreux groupements chimiques comme les groupements alcool, alcoxy, carboxyle ou lactone sont présents à la surface des nanotubes et viennent parasiter la réaction de réduction du carbone. Le nombre et la proportion de chacune de ces fonctions varient d'un lot de synthèse à un autre suivant les conditions de synthèse et les traitements subis par les nanotubes. Ce facteur, indépendant de nos conditions expérimentales, expliquerait les différents rendements obtenus. En revanche on peut estimer qu'au sein d'un même lot de nanotubes, les conditions de synthèse sont identiques et la qualité des nanotubes devrait être relativement homogène. L'efficacité de la réduction semble en effet être identique.

Une autre possibilité pour expliquer ces résultats serait simplement que la solution de naphthalène de potassium ne soit pas aussi concentrée dans un cas que dans l'autre. Même s'il est peu probable que la différence soit suffisamment importante pour expliquer complètement la différence de rendement observée, il serait intéressant d'améliorer la précision du calcul de la concentration en naphthalène dans la solution préparée. Pour cela, la détermination de la concentration via la spectroscopie UV-visible est certainement une méthode à développer à l'avenir. Elle permettrait de doser la quantité de naphthalène grâce aux bandes d'absorption du naphthalène.

²³ M. Schmid et al., "Metallic properties of Li-intercalated carbon nanotubes investigated by NMR," *Physical Review B* 74, n° 7 (2006): 073416.

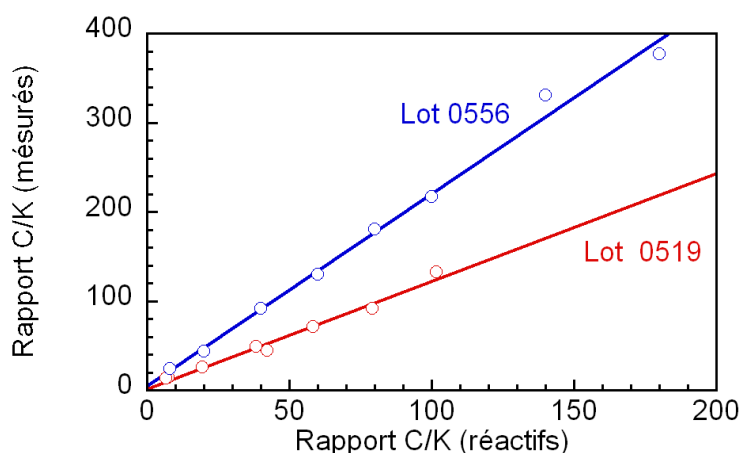


Figure II-2 : Evolution de la stœchiométrie KC_x en fonction du mélange des réactifs carbone/potassium pour des nanotubes monoparoi. Les droites correspondent aux régressions linéaires des différents points de couleurs correspondantes.

Ces mesures de stœchiométrie par analyses élémentaires doivent être considérées comme des valeurs moyennes. Cependant si l'on regarde les spectres de photoélectrons des sels (Figure II-1) la largeur des pics C1s augmente par rapport au pic des nanotubes bruts comme cela a déjà été observé pour des nanotubes traités avec du butyllithium¹¹. Elle reste en revanche constante pour les différents sels (Tableau II-1). Si plusieurs stœchiométries de réduction sont présentes dans un même sel, le massif de pics aux différentes énergies serait élargi correspondant aux différents états de réduction et les largeurs à mi-hauteur devraient augmenter suivant le taux de réduction du matériau. Le dopage des sels semble donc être relativement homogène pour un même échantillon.

Largeurs à mi hauteur (cm-1)	
SWCNT bruts	1,14
Sel n°1	1,44
Sel n°2	1,47
Sel n°3	1,48

Tableau II-1 : Largeurs à mi-hauteur du pic C1s mesurées à partir des spectres de photoélectrons de la Figure II-1. Les sels n°1, 2 et 3 correspondent aux courbes de couleurs ciel, noire et rouge.

Grace à la réduction chimique, il est donc possible de préparer une large gamme de stœchiométrie de sels allant de KC_{10} à KC_{370} . Les nanotubes de carbone sont réductibles de manière contrôlée contrairement au graphite. Cette propriété rappelle celle des fullerènes qui peuvent également être dopés de manière continue ; la plage de stœchiométrie possible est cependant beaucoup plus étroite que pour les nanotubes.

Ainsi la méthode de réduction chimique des nanotubes par une solution de naphthalène de potassium permet d'obtenir de manière précise des échantillons de sels d'un degré de réduction désiré.

3. Estimation de la concentration maximale des solutions de sel de nanotubes de carbones monoparoi en fonction de la stœchiométrie

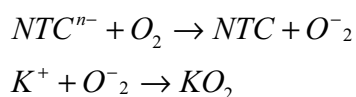
Les sels de nanotubes sont solubles dans le diméthylsulfoxyde de manière spontanée. Pourtant de nombreuses interrogations restent à éclaircir. L'objectif de cette partie est de réaliser une étude plus complète sur le système des nanotubes réduits en solution. Elle traitera dans un premier temps de la solubilisation des sels de différentes stœchiométries. Les stœchiométries des sels après dissolution seront comparées aux stœchiométries initiales des sels. La concentration maximale des sels a ensuite été mesurée pour chaque stœchiométrie solubilisée. Ces différentes mesures ont permis d'élaborer un modèle simple rendant compte de la dissolution des nanotubes de carbone dans le DMSO.

Protocole :

Les nanotubes utilisés dans cette partie sont des nanotubes de carbone monoparoi (procédé HiPCO, lot n° 0556). Une série de sels de nanotubes de carbone a été synthétisée en mélangeant différentes quantités de naphthalène de potassium sur une suie de nanotubes de carbone. La solution de naphthalène de potassium est préparée en mélangeant un excès de potassium sur du naphthalène. Le stœchiométrie du sels KC_x est calculée en ajustant en jouant sur les quantité de nanotubes et les volumes de solution de $K^+, \text{Naphthalène}^-$ (voir partie précédente). Après 48 heures d'agitation, la solution de naphthalène de potassium contenant

les nanotubes est filtrée et les sels de nanotubes sont récupérés. La stœchiométrie des sels est déterminée par microsonde de Castaing (voir détails techniques en annexe).

Les sels sont ensuite solubilisés dans le diméthylsulfoxyde à 1 mg/mL sous agitation pendant 48 heures puis centrifugés à 2.9 g pendant 1 heure et un extrait sec de la partie surnageante est réalisé. La composition des sels récupérés après l'évaporation du solvant, déterminée par microsonde, est nettement moins homogène que dans les sels de départ. En effet l'évaporation du solvant engendre une concentration locale en potassium plus importante à certains endroits de l'échantillon dû à la cristallisation de grains de sels K_2O suivant la réaction ci-dessous²⁴ :



La détermination de la stœchiométrie pour ces échantillons a donc été réalisée par analyse élémentaire. Cette technique permet de doser les échantillons macroscopiques et ainsi de s'affranchir de l'inhomogénéité du dépôt.

- **Comparaison des stœchiométries de sels avant et après dissolution**

La spectroscopie de photoélectrons a déjà montré dans la partie II.1. de ce chapitre que les sels semblent être homogènes en terme de niveau de Fermi à l'état solide. Pour vérifier que la stœchiométrie des sels dissous est la même que celle des sels, les stœchiométries des sels ont été mesurées et comparées. La Figure II-3 montre l'évolution de la stœchiométrie mesurée pour les sels isolés après réduction et après les étapes de solubilisation-centrifugation en fonction du rapport carbone/potassium des réactifs. La stœchiométrie des sels en solution est donc identique à celle au départ. Aucune sélectivité suivant le taux de charges n'est observée lors du processus de dissolution.

²⁴ John Stinchcombe et al., "Buckminsterfulleride(1-) salts: synthesis, EPR, and the Jahn-Teller distortion of C60-," *Journal of the American Chemical Society* 115, n°. 12 (Juin 1, 1993): 5212-5217.

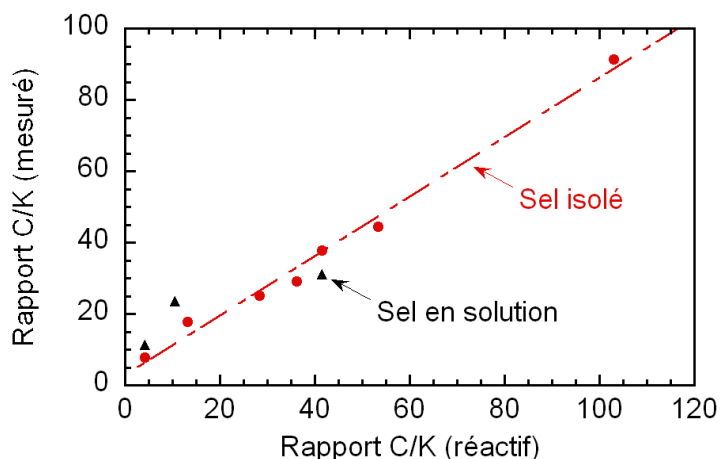


Figure II-3 : Evolution de la stoechiométrie KC_x des sels de nanotubes isolés sous forme solide après réduction (points rouges) et en solution (triangles noirs) en fonction du mélange des réactifs carbone/potassium pour des nanotubes de carbone monoparoi (procédé HiPCO). La droite correspond à la régression linéaire des données des sels solides. Les stoechiométries des sels sont mesurées par microsonde de Castaing, les stoechiométries des sels dissous sont mesurées par analyses élémentaires des extraits secs.

- **Détermination des concentrations maximales en nanotubes**

Pour les premiers essais de solubilisation, les solutions de sels de nanotubes de carbone ont été préparées à 1 mg/mL. Dans cette partie, les solutions les plus concentrées ont été préparées et la quantité maximale de nanotubes dissous a été mesurée pour chaque sel. La concentration des solutions après centrifugation est déterminée à partir des absorbances UV-visibles. Le spectre UV-visible des nanotubes réduits ne présente pas de bande. L'étalonnage des spectres UV-visible se fait à 400 nm à partir de la loi de Bert-Lambert :

$$A = \varepsilon \times l \times c$$

A est l'absorbance, ε le coefficient d'extinction molaire, l la longueur de la cuve, et c la concentration. A partir d'une solution mère dont on détermine la concentration par pesée de l'extrait sec, une série de dilutions permet de construire une courbe d'étalonnage et de calculer la valeur du coefficient ε égale à $0.4 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$. Des spectres UV-visible réalisées sur plusieurs stoechiométries de sels permettent alors de donner les concentrations absolues de chacune des solutions.

L'absorbance des solutions de sels de nanotubes de stoechiométrie KC_8 n'augmente plus à partir de 5 mg/mL de sels dissous dans le diméthylsulfoxyde. La série complète des sels a donc été solubilisée à 6 mg/mL dans du diméthylsulfoxyde pendant 48 heures et les solutions

résultantes centrifugées à 2.9 g pendant une heure. La Figure II-4, rapporte les valeurs de concentrations maximales obtenues pour chaque stœchiométrie de sel en solution.

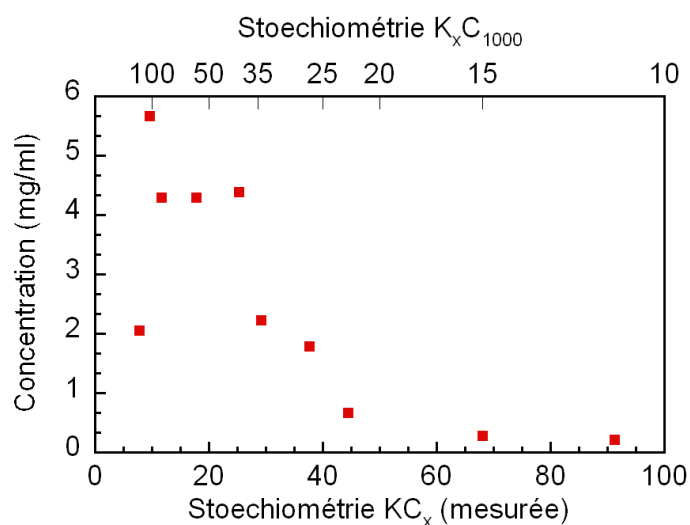


Figure II-4 : Concentrations maximales des solutions de sels de nanotubes de carbone monoparoi (procédé HiPCO) en fonction de leur stœchiométrie. Les solutions ont été obtenues à partir de mélanges à 6 mg/mL de sels de nanotubes dans le diméthylsulfoxyde (DMSO).

En partant de la droite sur la Figure II-4 (faibles quantités de potassium sur axe secondaire), la concentration des solutions augmente rapidement avec le nombre de potassium jusqu'à un atome de potassium pour 25 atomes de carbone (soit 40 atomes de potassium pour 1000 atomes de carbone). Au delà de 1 atome de potassium pour 25 atomes de carbone, la concentration des sels en solution sature à 4 mg/mL. Le comportement pour les très fortes charges (supérieures à 100 charges pour 1000 atomes de carbone) reste encore mal défini. Les mesures de concentration ont permis de donner une valeur de solubilité maximale supérieure à 4 mg/mL pour les nanotubes réduits en solution dans le diméthylsulfoxyde.

Ces résultats confirment que les sels sont nécessairement homogènes comme cela a déjà été révélé par les mesures de stœchiométrie. En effet, la solubilité des sels présente un plateau au dessus d'une charge pour 25 atomes de carbones. Si la stœchiométrie des sels n'était pas homogène alors cela signifierait que lors de la réduction, certains nanotubes seraient fortement réduits et d'autres le seraient moins ou pas. Etant donné la grande différence de solubilité entre les nanotubes fortement réduits et les nanotubes faiblement réduits, seuls les nanotubes les plus réduits seraient solubilisés. En diminuant la quantité de réactif la quantité de nanotubes fortement réduits diminuerait continument et la solubilité

diminuerait de manière similaire. Aucun plateau ne serait donc visible. L'observation du plateau de concentration à partir de une charge pour 25 atomes de carbone contredit cette hypothèse, et les sels sont donc bien homogènes. De plus la stœchiométrie des sels dissous est identique à la stœchiométrie des sels de départ. Etant donné la différence de solubilité mise en évidence par la Figure II-4, si le taux de réduction était inhomogène, seuls les nanotubes les plus réduits auraient été solubilisés et les valeurs des stœchiométries des sels solubilisés auraient été différentes en solution.

4. Modélisation du phénomène de dissolution spontanée des sels de nanotubes de carbone

La dissolution spontanée des sels de nanotubes est un phénomène unique pour obtenir des solutions stables de nanotubes de carbone. Malgré les évidences expérimentales, aucune étude n'a été réalisée pour comprendre le phénomène responsable de cet effet. Les mesures de concentration maximale ont révélé une évolution originale de la concentration maximale. Ainsi la concentration en nanotubes dissous sature à partir de une charge pour 25 atomes de carbone. Grace aux connaissances acquises sur les systèmes polyélectrolytes, la modélisation de la dissolution des nanotubes peut être réalisée. Dans cette partie, la concentration maximale des nanotubes en solution est calculée et comparée aux valeurs expérimentales obtenues précédemment. Ces calculs ont également permis de donner une valeur pour l'énergie interfaciale entre les nanotubes et le diméthylsulfoxyde. Les résultats ont été obtenus avec l'aide de Carlos Drummond du Centre de Recherche Paul Pascal.

L'enthalpie libre de solubilisation est donnée par la relation générale²⁵ :

$$\Delta G_{Mel} = \Delta H_{Mel} - T\Delta S_{Mel} \quad (1),$$

ΔH_{Mel} et ΔS_{Mel} correspondent aux enthalpies et entropies de solubilisation. Si l'enthalpie libre est positive alors le mélange n'est pas thermodynamiquement stable. On parle alors de dispersion. Pour que les mélanges de nanotubes dans un solvant quelconque soient stables, il faut que l'enthalpie libre soit négative donnant nécessairement :

²⁵ appelée aussi énergie libre de Gibbs, ou énergie libre en anglais

$$\Delta H_{Mel} < T\Delta S_{Mel} \quad (2)$$

Les nanotubes chargés peuvent être assimilés à des polyélectrolytes. L'étude de la solubilisation des polyélectrolytes a déjà été largement étudiée^{26,27}. Selon la théorie de Flory-Huggins appliquée aux polyélectrolytes, l'entropie ΔS_{Mel} est donnée par la combinaison de quatre termes : $\Delta S_{Mel-Chaine}$ provenant de la chaîne de polymère, $\Delta S_{Mel-solvant}$ provenant du solvant, $\Delta S_{Mel-Contre-ion}$ provenant des contre-ions et $\Delta S_{Mel-Co-ion}$ provenant des ions supplémentaires²⁶. L'expression de ΔG_{Mel} devient alors :

$$\Delta G_{Mel} = k_B T \left[\chi \phi (1 - \phi) + \frac{1}{N} \ln(\phi) + (1 - \phi) \ln(1 - \phi) + c \ln(c) + n \ln(n) \right] \quad (3), \text{ avec :}$$

$\Delta H_{Mel} = k_B T \chi \phi (1 - \phi)$: est la variation d'enthalpie du système polymère-solvant

$\Delta S_{Mel-Chaines} = \frac{k_B T}{N} \log(\phi)$: est le terme entropique des chaînes du polymère

$\Delta S_{Mel-Solvant} = k_B T (1 - \phi) \log(1 - \phi)$ est le terme entropique lié au solvant

$\Delta S_{Mel_contre-ion} = k_B T c \ln(c)$ est le terme entropique lié aux ions associés au polyélectrolyte

$\Delta S_{Mel_co-ion} = k_B T n \ln(n)$ est le terme entropique lié aux co-ions présents dans le système

k_B est la constante de Boltzman, N est le nombre d'unités répétées qui composent la chaîne polymère, ϕ , c , n sont les fractions volumiques respectives des polymères, contre-ions et des co-ions. Dans le cas des solutions de nanotubes réduits, aucun sel n'a été ajouté en plus des nanotubes et le terme $\Delta S_{Mel-Contre-ion}$ est nul.

L'expression de l'enthalpie ΔH_{Mel} est valable pour des polymères et dans le cas des nanotubes, considérés comme de grands objets rigides, son expression peut être approximée :

$$\Delta H_{Mel} = 2A \gamma_{NT-Solvant} \quad (4), \text{ où } \gamma_{NT-Solvant} \text{ est la tension de surface entre les}$$

nanotubes et le diméthylsulfoxyde et A la surface des nanotubes solubilisés

²⁶ P.B. Warren, "Simplified mean field theory for polyelectrolyte phase behaviour," *Journal de Physique I* 7, n°. 2 (1997): 343-361.

²⁷ Andrey V. Dobrynin et Michael Rubinstein, "Theory of polyelectrolytes in solutions and at surfaces," *Progress in Polymer Science* 30, n°. 11 (Novembre 2005): 1049-1118.

Bergin et al.²⁸ ont adapté la théorie de Flory²⁹ aux nanotubes de carbone en considérant les nanotubes comme des bâtonnets rigides. La formule de l'enthalpie libre appliquée aux solutions de nanotubes devient alors :

$$\Delta G_{Mel} = \Delta H_{Mel} - T\Delta S_{Mel} \quad (5)$$

$$\Delta G_{Mel} = 2A\gamma_{NT-Solvant} + k_B T \left[(1-\phi) \ln(1-\phi) + \frac{\phi}{v_{NT}/v_0} \left(\ln\left(\frac{\phi}{x}\right) + (x-1) \right) \right] \quad (6)$$

v_0 et v_{NT} sont respectivement les volumes moléculaires du solvant et des bâtonnets et x est le degré de polymérisation. Dans le cas des nanotubes le terme $(x-1)$ signifie que l'entropie des bâtonnets est plus faible que celle des chaînes souples de polymère.

Cette formule est valable pour un mélange de nanotubes neutre dans un solvant. La présence de charges à la surface des nanotubes et des contre ions associés, comme dans le cas des polyélectrolytes, rajoute le terme entropique $\Delta S_{Mel-Contre-ions}$ à l'expression de ΔG_{Mel} précédente:

$$\Delta G_{Mel} = \Delta H_{Mel} - T\Delta S_{Mel} - T\Delta S_{Mel-Contre-ions} \quad (7)$$

$$\Delta G_{Mel} = 2A\gamma_{NT-Solvant} + k_B T \left[(1-\phi) \ln(1-\phi) + \frac{\phi}{v_{NT}/v_0} \left(\ln\left(\frac{\phi}{x}\right) + (x-1) \right) + c \ln(c) \right] \quad (8)$$

c est la fraction volumique en contre-ions. Cette fraction volumique en contre-ions dépend du nombre de charges présentes le long des nanotubes. Pour des états peu chargés, les contre-ions sont quasi tous dissociés. En revanche pour des états fortement chargés (ie les plus fortes stœchiométries de sels), la dissociation est plus coûteuse en énergie que la condensation et les contre-ions ne sont plus dissociés. Ils ne contribuent plus alors au terme entropique $\Delta S_{Mel-Contre-ion}$. Le taux de charges à partir duquel les contre-ions restent condensés est donné par la distance de Bjerrum, l_B , qui correspond à la distance à partir de laquelle les interactions électrostatiques dépassent l'énergie thermique.

Pour déterminer la concentration en contre-ions dissociés, on définit un terme β correspondant à la fraction des contre ions-condensés. L'expression de l'entropie $\Delta S_{Sol-Contre-ion}$ devient :

²⁸ Shane D. Bergin et al., "Multicomponent Solubility Parameters for Single-Walled Carbon Nanotube-Solvent Mixtures," *ACS Nano* 3, n°. 8 (2009): 2340-2350.

²⁹ Paul J. Flory, *Principles of polymer chemistry* (Cornell University Press, 1953).

$$\Delta S_{Mel_contre-ion} = k_B T (1 - \beta) c \ln[(1 - \beta)c] \quad (9)$$

Pour calculer les valeurs de β pour chaque stœchiométrie, on définit un volume autour du polyélectrolyte ou, ici, du nanotube (Schéma II-1). Les contre-ions situés dans ce volume sont condensés et ne contribuent plus au terme entropique : $\Delta S_{Mel-Contre-ion}$ (Schéma II-1)²⁷. L'égalité des potentiels chimiques aboutit à la relation :

$$\ln\left(\frac{\beta}{1-\beta}\right) = [1 - (\beta - 1)\gamma_0] \ln(\phi) \quad (10) \text{ avec } \gamma_0 = \frac{l_B f N}{L}$$

γ_0 est appelé paramètre de condensation des contre-ions de Oosawa-Manning, et le terme fN/L correspond à la densité de charges le long de la chaîne de polymère ou des nanotubes. La longueur de Bjerrum est donnée par la relation :

$$l_B = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r k_B T} \quad (11)$$

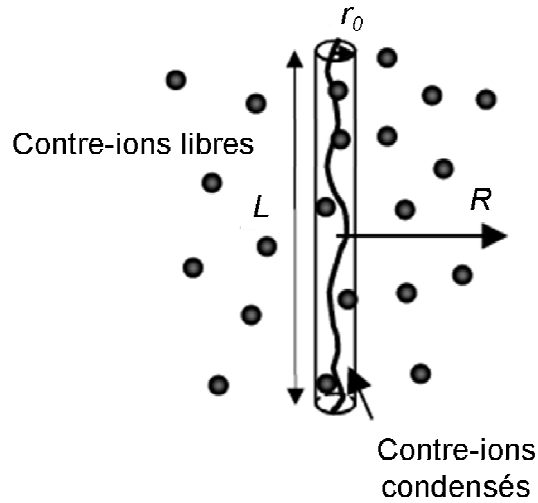


Schéma II-1 : Polyélectrolyte de longueur L en solution avec ses contre-ions, la zone condensée correspond au cylindre de diamètre r_0 ,

Dans une première approximation, le paramètre de condensation des contre-ions de Oosawa-Manning peut être considéré comme grand ($\gamma_0 \gg 1$) et l'expression précédente devient alors :

$$1 - \beta = \frac{1}{\gamma_0} \left[1 - \frac{\ln(\gamma_0)}{\ln(\phi)} \right] \quad (12)$$

Lorsque la fraction en nanotubes est faible ($\phi \rightarrow 0$), l'égalité (12) est encore simplifiée à :

$$1 - \beta = \frac{1}{\gamma_0} \quad (13) \quad \text{avec} \quad \gamma_0 = \frac{l_B f N}{L}$$

D'après ce modèle simplifié, la valeur du nombre de charges condensées, β , est donc estimée à partir de γ_0 pour chaque stœchiométrie de sel. Connaissant β , l'énergie libre du système est alors calculée en fonction de la concentration en nanotubes à partir des équations 8 et 9.

Pour calculer ΔG , il faut cependant connaître une dernière donnée : l'enthalpie de dissolution donnée par la relation (4). La seule inconnue est la tension interfaciale $\gamma_{\text{NT-DMSO}}$. Cette valeur a été déterminée pour une stœchiométrie fixe en déterminant l'enthalpie nécessaire pour faire coïncider la valeur de concentration maximale mesurée avec la valeur de concentration maximale donnée par ΔG_{Sol} . En utilisant la stœchiométrie KC_{28} , la tension interfaciale est estimée à 13.4 mN.m^{-1} . Dans la littérature, cette tension interfaciale, γ , est comprise entre 14.6 mN.m^{-1} , pour le graphite et 6.5 mN.m^{-1} , pour le graphène³⁰. La valeur mesurée indirectement pour notre système à partir des valeurs de concentration obtenues expérimentalement donne donc une valeur proche des résultats de la littérature. La valeur γ est fixée pour le reste des calculs.

Le tracé de ΔG en fonction de la concentration en nanotubes permet de déterminer la concentration maximale en nanotubes solubilisés pour chaque stœchiométrie de sel (Figure II-5). Cette valeur de concentration maximale correspond à la valeur de concentration telle que l'enthalpie libre s'annule. L'évolution de la concentration maximale pour chaque stœchiométrie est représentée sur la Figure II-6. Les résultats obtenus suivent la même tendance que les points expérimentaux : la concentration en nanotubes dissous augmente de la gauche vers la droite correspond à l'augmentation de la réduction. En revanche aucun plateau n'est observable pour les forts degrés de réduction.

³⁰ S. Wang et al., "Wettability and surface free energy of graphene films," *Langmuir* 25, n°. 18 (2009): 11078-11081.

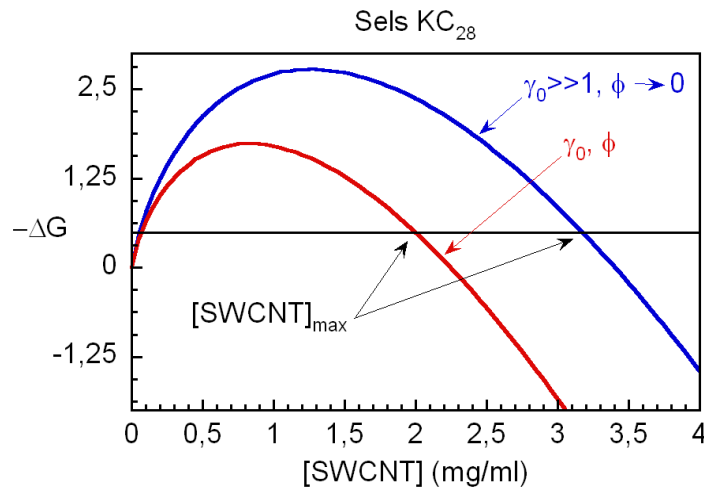


Figure II-5 : Tracé de ΔG en fonction de la concentration en nanotubes dissous pour une stœchiométrie KC_{28} .

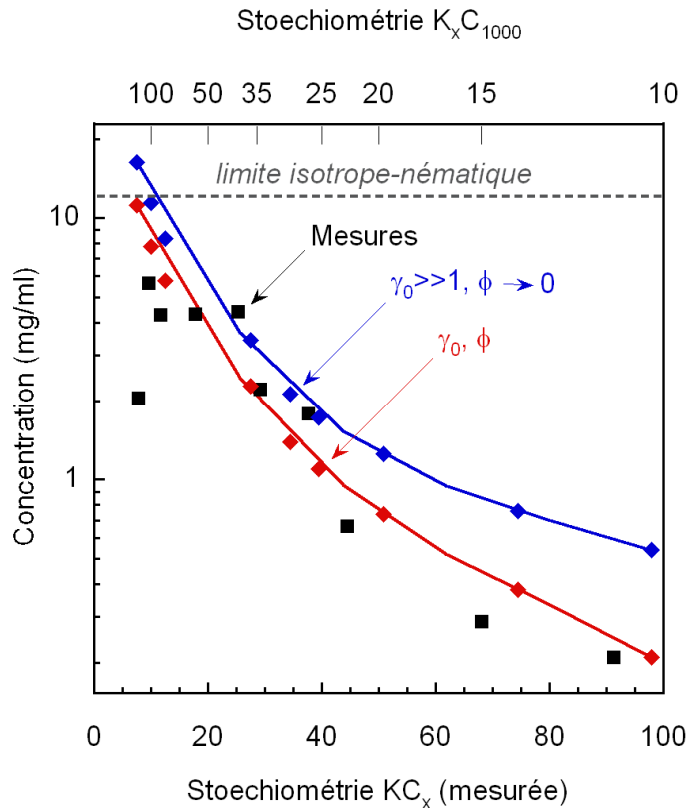


Figure II-6 : Evolution de la concentration en nanotubes dissous, mesurée et calculée pour chacune des deux méthodes utilisées (voir texte). L'énergie d'interaction nanotube-diméthylsulfoxyde est égale à 26.7 mJ.m^{-2} . Le rayon des nanotubes pour le calcul est fixé à 6 \AA .

Cependant l'approximation $\gamma_0 \gg 1$ n'est valable que pour les forts taux de réduction, lorsque les charges sont majoritairement condensées (Tableau II-2). Les valeurs de concentrations maximales sont proches des points expérimentaux aux fortes stœchiométries (à

gauche sur la Figure II-6). En revanche lorsque le degré de réduction diminue (vers la droite sur la Figure II-6), l'écart entre les calculs et les mesures augmentent. La valeur de β et donc du nombre de charges condensées est par conséquent erronée hors de ces conditions et le calcul de ΔG , qui en découle, également.

KCx	γ_0
KC ₈	23,2
KC ₁₀	17,4
KC ₁₃	13,9
KC ₂₈	6,3
KC ₃₄	5,1
KC ₄₀	4,4
KC ₅₁	3,4
KC ₇₅	2,3
KC ₉₈	1,8

Tableau II-2 : Valeurs de γ_0 calculées pour différentes stœchiométries de sels dissous.

Il faut donc calculer les valeurs exactes de β pour chaque stœchiométrie en respectant l'égalité 8. La première méthode de calcul de β , pour les conditions $\gamma_0 \gg 1$ et $\beta \sim 0$, permet de s'affranchir de la valeur de ϕ . A présent, les deux paramètres β et ϕ sont pris en compte. Hors la fraction en nanotubes dissous, ϕ , dépend de la fraction de cations condensés β . Ces deux paramètres sont obtenus par itérations successives pour arriver aux valeurs correctes de β .

A partir des valeurs de la concentration obtenues avec la méthode précédente, les deux parties de l'équation 8 sont calculés séparément. En jouant sur les valeurs de β , la différence entre les deux parties est minimisée, c'est-à-dire que β est ajusté pour que l'égalité de l'équation 8 soit respectée. Le premier calcul donne la valeur de β , notée β_1 . Cette valeur de β_1 permet alors de calculer ΔG . Le calcul de ΔG donne une nouvelle concentration maximale, qui à son tour, permet de recalculer l'égalité et d'obtenir une nouvelle valeur de β , β_2 , en minimisant une nouvelle fois la différence entre les deux termes de l'équation 8. Ces itérations sont répétées jusqu'à ce que la concentration obtenue à partir de la valeur de β , β_n , soit égale à la valeur de concentration initiale.

La valeur finale de β correspond à la valeur correcte de la fraction de cations condensés au point $\Delta G = 0$. En revanche, cette valeur n'est pas correcte pour les autres

concentrations et pour ces concentrations, les valeurs de ΔG de la courbe de la Figure II-5 sont fausses.

En optimisant β pour chaque stœchiométrie, les valeurs de concentration obtenues peuvent être à présent tracées en fonction de la stœchiométrie (Figure II-6). Les résultats obtenus sont maintenant plus proches de ceux trouvés expérimentalement. La concentration en sels dissous augmente avec le nombre de charges mais aucun plateau n'est observé.

Les nanotubes ont une forme anisotrope ce qui entraîne en théorie l'apparition d'une phase nématique aux fortes concentrations. Autrement dit, la dissolution des nanotubes aux fortes concentrations devrait, d'après les calculs, générer des phases nématiques. Cette limite de transition isotrope nématique est déterminée grâce à la théorie de Onsager des transitions isotrope-nématique pour un système de bâtonnets en appliquant la relation³¹ :

$$\rho = \frac{L}{D_{SC}} \phi$$

ρ est la densité de bâtonnets, L est la longueur des bâtonnets, D_{SC} le diamètre de la sphère associée aux bâtonnets et ϕ la fraction volumique de bâtonnets. ρ est estimée dans la littérature à 3.3^{32} donnant une transition isotrope nématique à 11.9 mg/mL. Toutefois le modèle ne tient pas compte des répulsions électrostatiques entre les nanotubes due aux charges. La transition doit avoir lieu pour des concentrations plus faibles. Cette apparition de la phase nématique n'a jamais été observée expérimentalement dans les solutions de sel de nanotubes. Il semble donc qu'il existe un phénomène de gène qui apparaît lorsque les solutions deviennent suffisamment concentrées pour les nanotubes. Les nanotubes commencent alors à interagir entre eux et ne peuvent plus se dissoudre. La concentration sature.

Le modèle développé ne tient pas compte des interactions entre les tubes. Il est donc valide pour les systèmes dilués. En revanche pour les systèmes concentrés, là où les interactions entre les nanotubes ne sont plus négligeables, ce modèle décrit moins bien la réalité. La prise en compte de ces interactions permettrait d'améliorer le calcul des concentrations maximales et d'obtenir des valeurs plus proches de celle mesurées expérimentalement.

³¹ Lars Onsager, "The Effects of Shape on the Interaction of Colloidal Particles," *Annals of the New York Academy of Sciences* (2006).

³² Zvonimir Dogic et Seth Fraden, "Phase behavior of rod-like viruses and virus/sphere mixture," *Soft Matter Review* (2006): 1-78.

L'approche thermodynamique de la dissolution de nanotubes de carbone réduits dans du diméthylsulfoxyde a permis de calculer les concentrations pour chaque stœchiométrie de sel de nanotubes. Le modèle thermodynamique pour calculer ΔG_{Sol} dérivé à des travaux sur les systèmes polyélectrolytes donne des résultats proches des résultats expérimentaux. En revanche aucun plateau de concentration n'est observé pour les forts taux de charges. L'existence d'un tel plateau pourrait être la conséquence de la taille des nanotubes. Aux fortes concentrations, les nanotubes forment des phases denses. Cette densité élevée créerait des gênes stériques empêchant de concentrer plus les nanotubes et la concentration des nanotubes ne pourrait plus augmenter.

Bilan :

En variant la quantité de réducteur, les nanotubes peuvent être réduits sur une grande plage de stœchiométries allant d'une charge pour 13 carbones à une charge pour près de 400 atomes de carbone. Les analyses élémentaires sont un outil de caractérisation efficace et précis de la stœchiométrie des sels. D'après ces analyses la réaction de **réduction des nanotubes de carbone** monoparoi suit une **évolution linéaire** par rapport à la quantité de réactifs versés. **Cette réduction des nanotubes est donc contrôlable**. En revanche elle va dépendre de la chimie de surface des nanotubes et donc du lot de nanotubes utilisé. Pour un même lot de nanotube cependant, on pourra s'attendre à une même efficacité de la réaction.

Le mesure de concentration ont permis de montrer que les sels de nanotubes sont solubles jusqu'à 4 mg/mL dans le diméthylsulfoxyde. Les concentrations saturent à partir de une charge pour 25 atomes de carbones.

L'approche thermodynamique du système des nanotubes réduits en solution a permis de vérifier leur stabilité qui avait déjà été établie d'un point de vue expérimental. Cette stabilité est provoquée par la dissolution des cations associés aux nanotubes réduits. Le calcul de l'enthalpie libre a enfin permis de donner des valeurs de solubilité proche des mesures réalisées expérimentalement.

Le contrôle de la réduction permet la synthèse contrôlée de différentes stœchiométries de sels de nanotubes. Cette méthode de fabrication est intéressante pour générer toute une

gamme de stœchiométries et ainsi permettre de comparer d'un point de vue chimique ou d'un point de vue physique le comportement des nanotubes en fonction de leurs charges.

Le contrôle de la réduction peut être également intéressant pour fabriquer toute une gamme de particules anisotrope chargées, nanométriques qui peuvent ainsi être utilisées comme modèle pour d'éventuelles études tant théoriques qu'expérimentales.

III. Contrôle de la fonctionnalisation des nanotubes monoparoi.

La réduction des nanotubes de carbone monoparoi est parfaitement contrôlable et permet de solubiliser spontanément les nanotubes même pour des faibles stœchiométries de réduction. Nous allons à présent examiner les conséquences de la variation du degré de dopage sur la fonctionnalisation. Chattopadhyay et al. ont proposé un mécanisme réactionnel radicalaire initié par un transfert électronique entre les nanotubes chargés et l'électrophile³³. Par analogie avec leur réaction dans l'ammoniac liquide, les électrons à la surface des sels de nanotubes sont certainement tout aussi déterminants dans notre méthode de fonctionnalisation. Ainsi en contrôlant le nombre d'électrons par carbone, le nombre de groupements fonctionnels à la surface des nanotubes pourrait être contrôlé. Ce travail a fait l'objet d'une publication².

Protocole :

Dans cette partie, deux séries de sels de deux lots différents de nanotubes monoparoi ont été utilisées (procédé HiPCO, lot n°0519 et n°0556). Les valeurs des stœchiométries pour chacune des séries ont été présentées dans la partie II.2. de ce chapitre et sont rappelées dans le tableau ci-dessous (Tableau III-1).

³³ Jayanta Chattopadhyay et al., "SET Mechanism in the Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes†," *The Journal of Physical Chemistry C* 111, n°. 48 (Décembre 1, 2007): 17928-17932.

L'ensemble des sels de nanotubes a été solubilisé avec une concentration de 1 mg/mL dans du diméthylsulfoxyde (DMSO). Différentes conditions ont été appliquées pour les solutions de sels de nanotubes. Ainsi la première série correspondant au lot 0519 n'a pas été centrifugée tandis que la seconde correspondant au lot 0556 a été centrifugée à 4000 tours par minutes pendant une heure.

Lot de nanotubes : 0519

Stoech. KC_x (réactif)	KC ₈	KC ₂₀	KC ₄₀	KC ₆₀	KC ₈₀	KC ₁₀₀
Stoech. KC_x (sels)	KC ₁₃	KC ₂₆	KC ₄₉	KC ₇₀	KC ₉₂	KC ₁₃₂
Charges pour 1000C	75	39	20	14	11	8

Lot de nanotubes :0556

Stoech. KC_x (réactif)	KC ₈	KC ₂₀	KC ₄₀	KC ₆₀	KC ₈₀	KC ₁₀₀	KC ₁₄₀	KC ₁₈₀
Stoech. KC_x (sels)	KC ₂₄	KC ₄₄	KC ₉₂	KC ₁₃₀	KC ₁₈₁	KC ₂₁₇	KC ₃₃₀	KC ₃₇₇
Charges pour 1000C	42	23	11	8	6	5	3	2.6

Tableau III-1 : Récapitulatif des stœchiométries calculées et mesurées ainsi le taux de charge pour 1000 carbones correspondant.

La première série (lot 0519) a été ensuite fonctionnalisée comme décrit au I.3. par réaction avec l'acide bromodécanoïque en excès double par rapport à la quantité de potassium. La deuxième série (lot 0556) de sels a été fonctionnalisée par réaction avec le 4-(5-bromopentyloxy)-4'-cyanobiphényle avec un excès 5. Les mélanges réactionnels ont été agités pendant 48 heures avant d'être filtrés et purifiés (voir détails expérimentaux en annexe). L'agrégation de la solution initialement homogène de nanotubes est observée dans tous les cas. La suspension est alors filtrée, rincée avec le solvant de synthèse puis avec une solution d'acide chlorhydrique diluée pour éliminer les sels KBr sous-produits de la réaction et enfin avec de l'eau distillée. La poudre noire récupérée est alors séchée sous vide à 50°C pendant 12 heures.

1. Contrôle de la fonctionnalisation covalente et mise en évidence d'un optimum réactionnel

- **Caractérisation qualitative de la fonctionnalisation**

Comme cela a déjà été abordé en début de chapitre (Chap.II-I.3.), la spectroscopie infrarouge permet de mettre en évidence la présence de nouvelles liaisons chimiques provenant des groupements fonctionnels à la surface des nanotubes. La bande d'absorption correspondant aux vibrations caractéristiques des liaisons C-H provenant des chaînes alkyles apparaît dans tous les échantillons de nanotubes fonctionnalisés avec l'acide décanoïque (Figure III-1 gauche). Les nanotubes fonctionnalisés avec le cyanobiphényle vont également présenter un fort signal caractéristique de la liaison C≡N du groupement cyano (Figure III-1 droite).

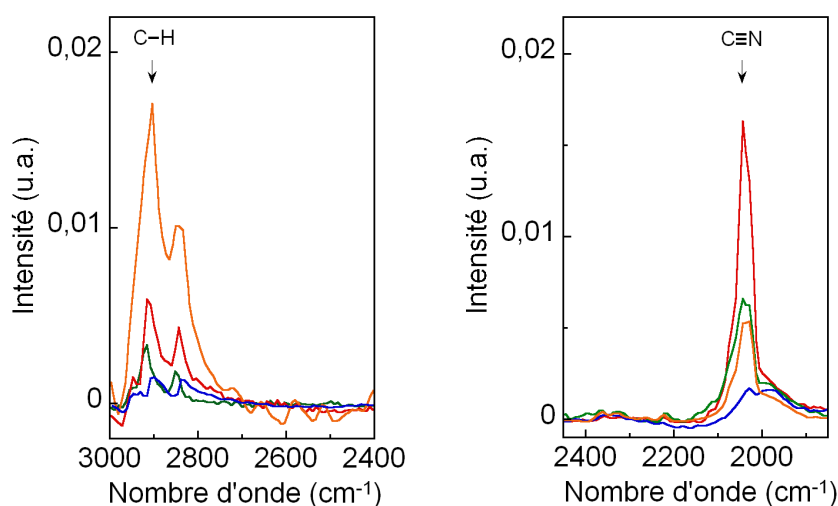


Figure III-1 : Sélection de spectres infrarouges des bandes d'absorption correspondant aux vibrations des liaisons C-H et C≡N des nanotubes de carbone fonctionnalisés avec l'acide décanoïque (gauche) et le 4'-cyano[1,1'-biphényle]-4-oxypentyle (droite). Les spectres bleus correspondent aux nanotubes bruts.

L'intensité des signaux C-H et C≡N fluctuent suivant la stœchiométrie initiale du sel de nanotube utilisé. En traçant l'évolution de l'intensité des signaux en fonction du taux de charges pour 1000, une augmentation globale de ces intensités est visible, en accord avec l'augmentation du nombre de charges dans le sel. Bien que la spectroscopie infrarouge ne soit pas une technique adéquate de quantification, cette évolution des intensités ne semble pas répondre de manière linéaire aux taux de charge des sels (Figure III-2). En particulier il

semble qu'aux faibles taux de charges, le nombre de groupements fonctionnels ne suit pas la tendance globale correspondant à une augmentation progressive du nombre de greffons.

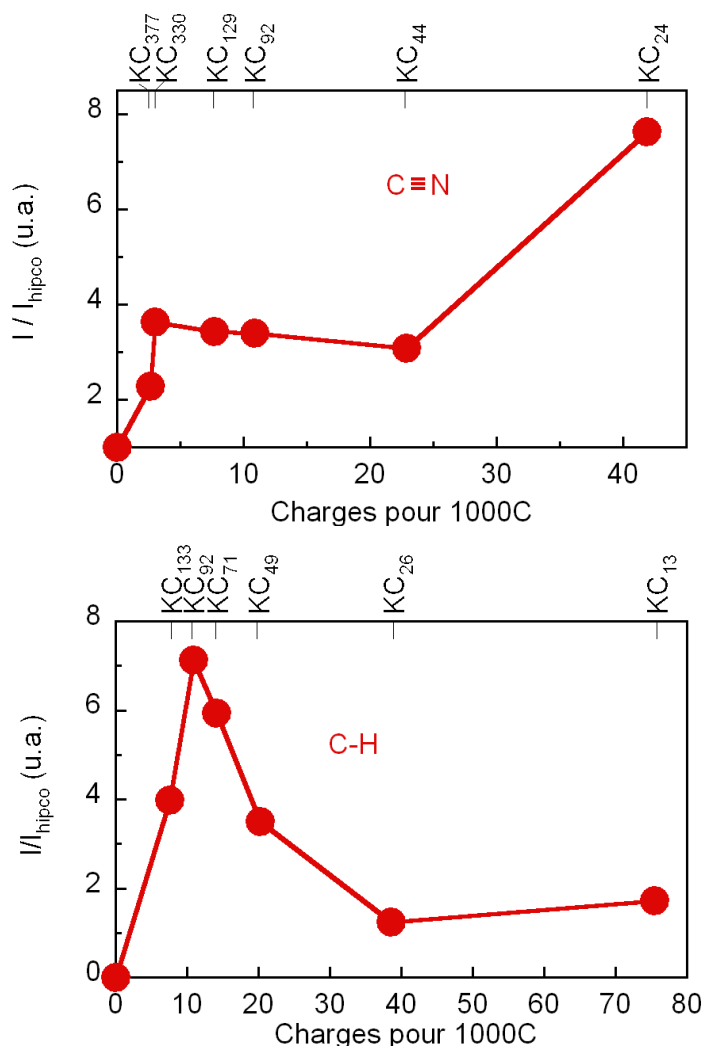


Figure III-2 : Evolution de l'intensité des bandes C-H et C≡N pour les nanotubes de carbone monoparoi fonctionnalisés avec le 4'-cyano[1,1'-biphényle]-4-oxypentyle (haut) et l'acide décanoïque (bas) en fonction du nombre de charge portées par les sels de départ. La stœchiométrie des sels correspondant à la quantité de charges est indiquée sur l'axe des abscisses secondaires.

La preuve de la nature covalente de la fonctionnalisation des nanotubes est fournie par la spectroscopie Raman. Les nanotubes fonctionnalisés ont été sondés par spectroscopie Raman pour des excitations à 514 nm et 632 nm. Tous les spectres des nanotubes fonctionnalisés normalisés par rapport à la bande G⁺ (à 1591 cm⁻¹) présentent un signal de la bande D du carbone (à 1308 cm⁻¹) supérieur à celui des nanotubes de référence (spectre bleu). Ceci traduit l'augmentation du nombre de défauts sp³ dans le réseau sp² reflétant la création de sites covalents lors de l'attachement des groupements fonctionnels (Figure III-3).

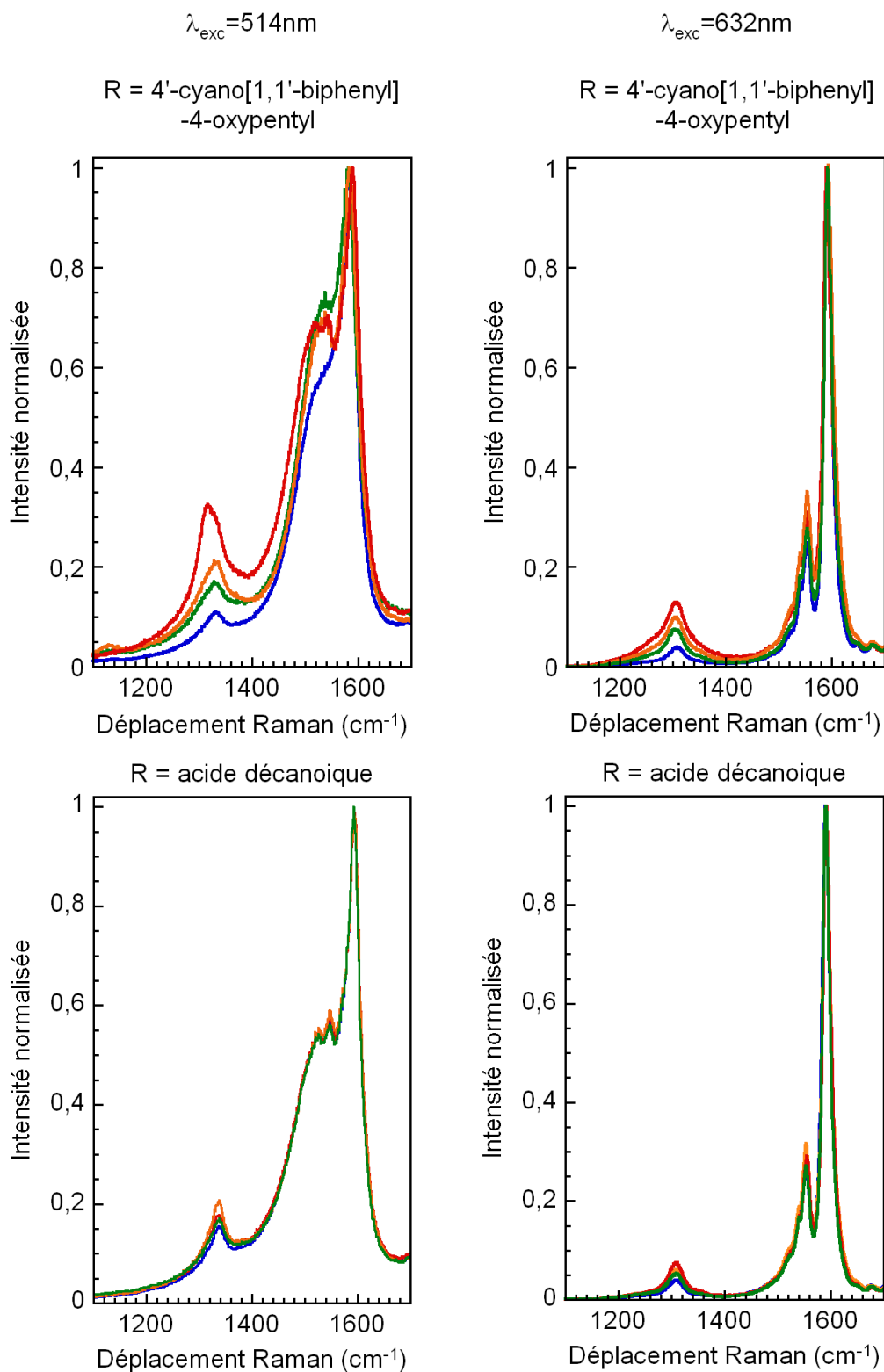


Figure III-3 : Spectres Raman pour des excitations de 514 nm (gauche) et de 632 nm (droite) des nanotubes monoparoi (bleu) et d'une sélection de nanotubes fonctionnalisés. Les nanotubes sont fonctionnalisés avec l'acide décanoïque (bas) et le 4'-cyano[1,1'-biphényle]-4-oxypentyle (haut). Les spectres sont normalisés par rapport à la bande G^+ .

Pour juger de l'évolution du nombre de défauts sp^3 dans les différents échantillons, le rapport d'aires A_D/A_G est la mesure la plus largement utilisée. La bande 2D (à 2650 cm^{-1}) peut être également utilisée (notée aussi G' ou D^* , elle correspond à la seconde harmonique de la bande D pour autant son intensité n'est pas proportionnelle au nombre de défauts sp^3 , voir Chapitre I). Ainsi certains travaux ont préféré utiliser le rapport A_D/A_{2D} en particulier pour des hauts taux de défauts, lorsque la résonance de la bande G commence à diminuer³⁴. La Figure III-4 montre les spectres obtenus pour les deux types de normalisation par rapport à G^+ et par rapport à 2D avec les nanotubes fonctionnalisés avec le 4-(5-bromopentyloxy)-4'-cyanobiphényle. Pour les deux normalisations, la bande D augmente pour les échantillons fonctionnalisés et les évolutions des intensités des bandes D avec la stœchiométrie initiale du sel sont similaires.

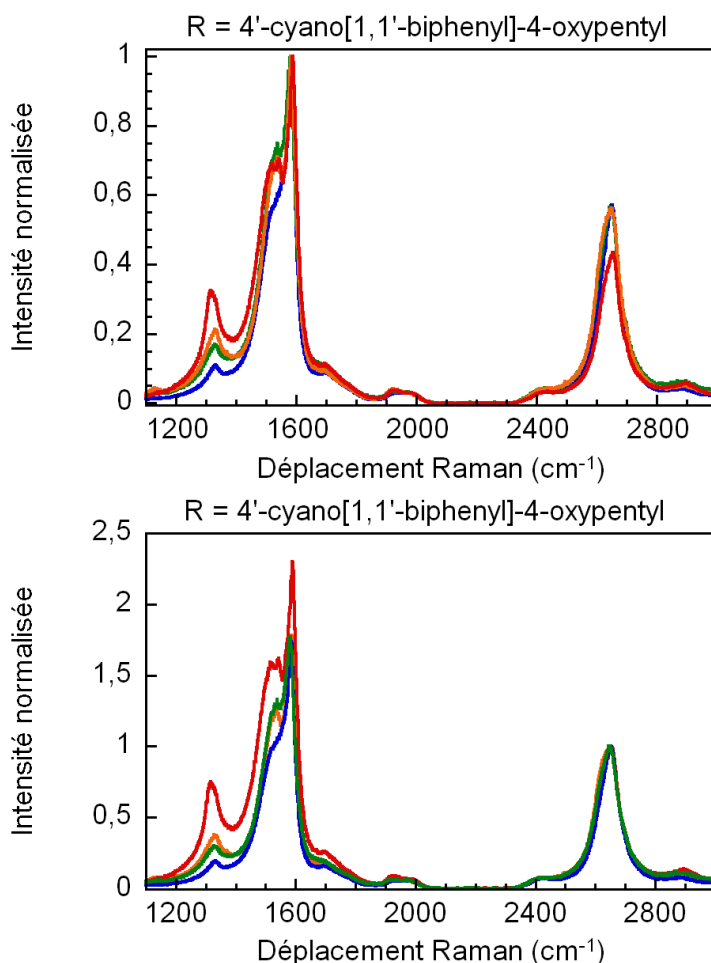


Figure III-4 : Spectres Raman pour une excitation à 514 nm des nanotubes de carbone (bleu) et d'une sélection de nanotubes fonctionnalisés avec le 4'-cyano[1,1'-biphényle]-4-oxypentyl. Les spectres sont normalisés par rapport à G^+ (haut) et 2D (bas). Les codes couleurs entre les deux figures sont identiques.

³⁴ J. Maultzsch et al., "Raman characterization of boron-doped multiwalled carbon nanotubes," *Applied Physics Letters* 81, n°. 14 (2002): 2647.

Le rapport A_D/A_G sera utilisé dans la suite de ce chapitre. La Figure III-5 montre l'évolution du rapport A_D/A_G à 514 nm et 632 nm. Pour les deux séries de nanotubes fonctionnalisés, quel que soit la stœchiométrie du sel initial, le rapport A_D/A_G est bien supérieur à celui des nanotubes bruts traduisant la fonctionnalisation covalente. Le signal Raman diminue à fort taux de charges pour les nanotubes fonctionnalisés avec l'acide décanoïque. Ce phénomène a déjà été observé par Strano et al. pour des nanotubes fortement fonctionnalisés³⁵. Il peut s'expliquer par la diminution de la résonance de la bande G lorsque la quantité de défauts sp^3 est suffisamment importante³⁶.

L'évolution des différents rapports calculés A_D/A_G ne suit pas une évolution purement linéaire par rapport au nombre de charges portées par le sel de nanotubes. Étonnamment, cette évolution rappelle celle observée en infrarouge avec la présence d'une zone d'anomalie par rapport à une évolution linéaire aux faibles taux de charges entre 5 et 15 charges pour 1000 carbones. L'absence de différence entre 514 et 632 nm où l'on sonde respectivement majoritairement soit les nanotubes métalliques et soit les nanotubes semi-conducteurs (d'après le diagramme de Kataura, Chap.I-III.1.) semble indiquer que la réaction n'est pas gouvernée par la nature des nanotubes de carbone. Une analyse plus complète grâce à l'étude des modes de vibration radiale sera détaillée dans la prochaine partie (Chap.II-III.3).

³⁵ Michael S. Strano et al., "Electronic Structure Control of Single-Walled Carbon Nanotube Functionalization," *Science* 301, n°. 5639 (Septembre 12, 2003): 1519-1522.

³⁶ R. Graupner, "Raman spectroscopy of covalently functionalized single-wall carbon nanotubes," *Journal of Raman Spectroscopy* 38, n°. 6 (2007): 673-683.

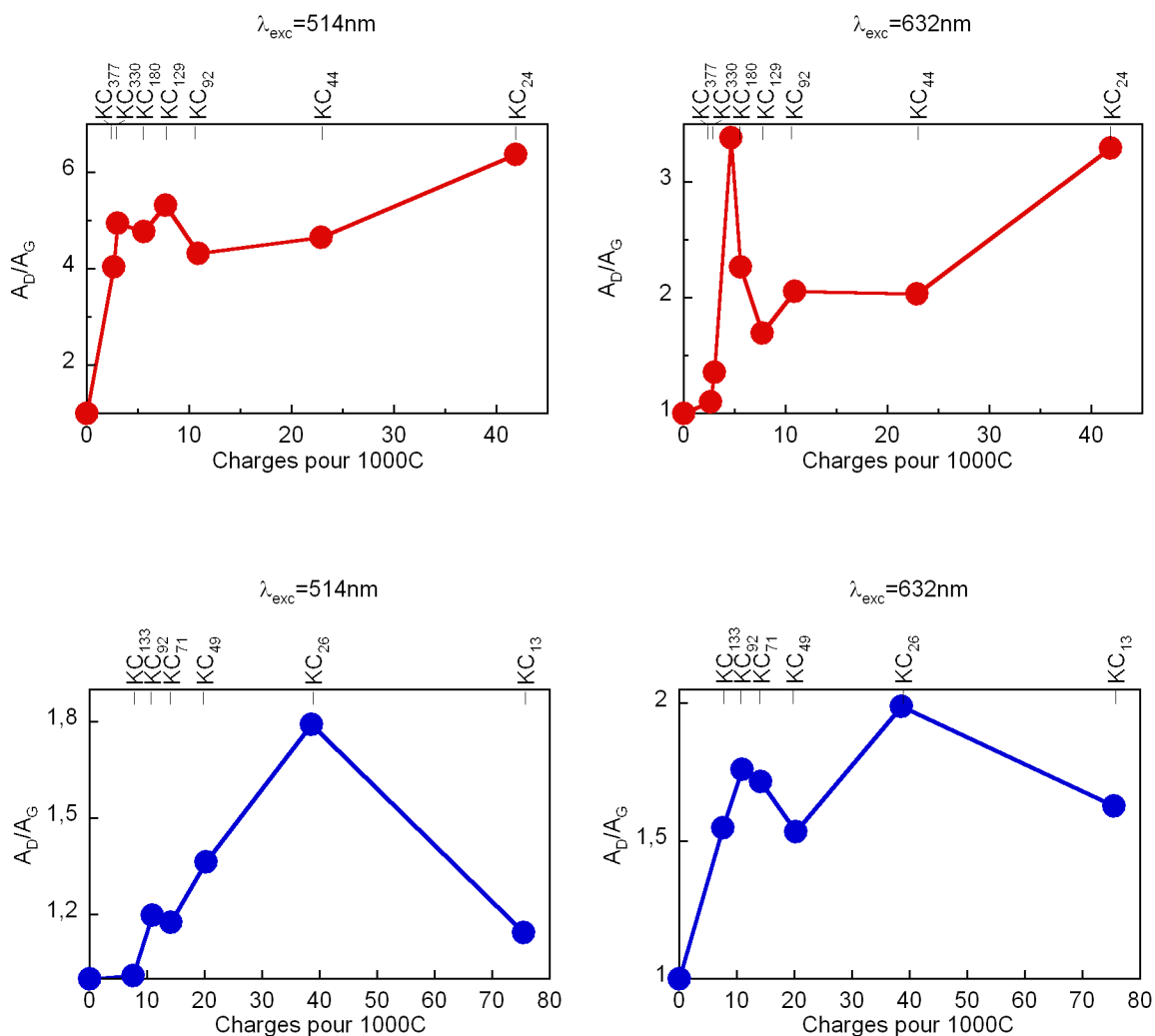


Figure III-5 : Haut : Evolutions des rapports A_D/A_G des nanotubes de carbone monoparoï fonctionnalisés avec le 4'-cyano[1,1'-biphényle]-4-oxypentyl. Bas : Evolutions des rapports A_D/A_G des nanotubes de carbone monoparoï fonctionnalisés avec l'acide décanoïque (bleu) en fonction du nombre de charges portées par carbone. La stœchiométrie des sels correspondant à la quantité de charges est indiquée sur l'axe des abscisses secondaires.

- **Quantification de la fonctionnalisation**

Les spectroscopies infrarouge et Raman montrent que l'évolution du nombre de groupements fonctionnels en fonction du nombre de charges ne suit pas une allure purement linéaire. La spectroscopie de photoélectrons, couplée à l'analyse thermogravimétrique permet de quantifier précisément les groupements fonctionnels.

Grâce à la spectroscopie de photoélectrons, la quantité d'oxygène et d'azote peut être mesurée dans les différents échantillons. Ces mesures ont été couplées avec les valeurs de pertes de masse mesurées à 750°C par analyses thermogravimétriques des matériaux fonctionnalisés. A partir des résultats obtenus par ces deux techniques, les taux de greffage ont pu être calculés pour chacune des séries de la même manière que dans la partie I.5. de ce chapitre. Les résultats sont présentés sur la Figure III-6. Bien que basées sur des techniques complètement différentes, les courbes montrent que les résultats obtenus pour chaque technique de caractérisation sont cohérents entre eux.

Ces caractérisations confirment ainsi la présence et la fluctuation du nombre de groupes fonctionnels liés de manière covalente à la surface des nanotubes de carbone. La tendance montre une évolution globalement linéaire du greffage en fonction de la stoechiométrie du sel de départ. La zone d'anomalie observée précédemment située entre 5 et 15 charges pour 1000 carbones est à nouveau confirmée pour les deux séries et par les deux analyses. La position de cette anomalie est décalée entre les deux séries. La deuxième série ayant été centrifugée, seuls les nanotubes les plus solubles sont restés en solution. Les autres sédimentent et sont éliminés par la centrifugation. En l'absence de centrifugation, ces agrégats restent présents et ils sont vraisemblablement inactifs vis à vis de la réaction. En revanche les solutions centrifugées seraient débarrassées de tous ces nanotubes inactifs et le nombre de charges réactives par masse de carbone est donc supérieur aux solutions non centrifugées. Le pic de fonctionnalisation est décalé pour les solutions centrifugées vers de plus basses valeurs de charges pour 1000 atomes de carbone comparé aux solutions non centrifugées.

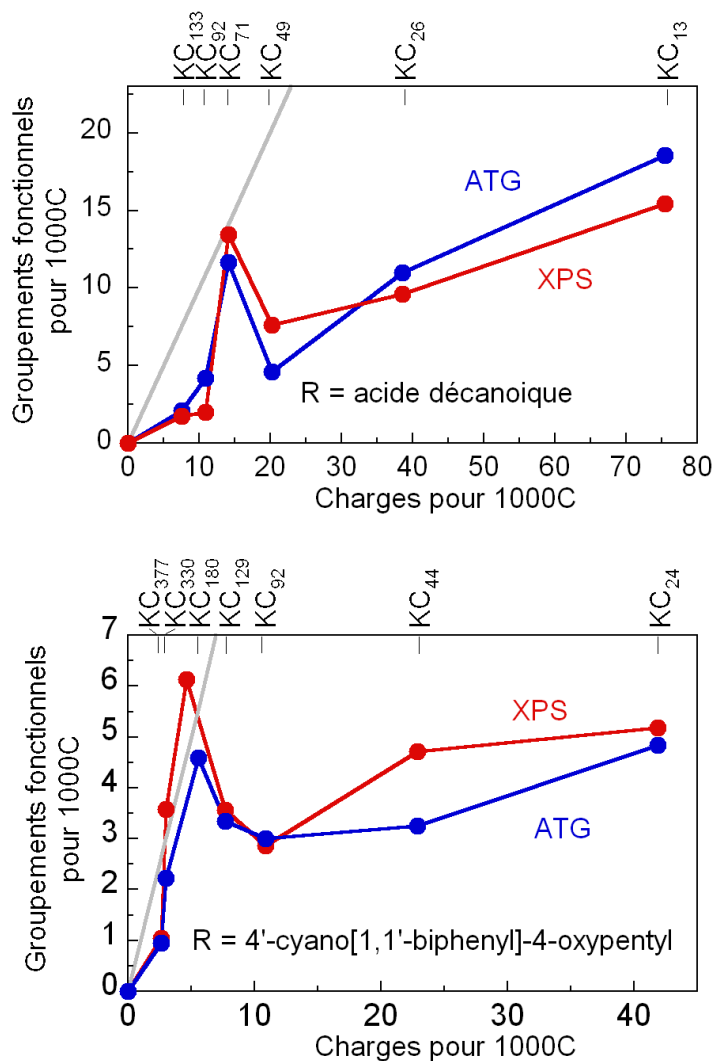


Figure III-6 : Variations de la quantité de groupements fonctionnels calculés à partir des résultats obtenus par spectroscopie de photoélectron (rouge) et analyse thermogravimétrique à 750°C (bleu) en fonction du nombre de charges portées par les nanotubes. Les nanotubes sont fonctionnalisés avec l'acide décanoïque (bas) et le 4'-cyano[1,1'-biphényle]-4-oxypentyle (haut). La stœchiométrie des sels correspondant à la quantité de charges est indiquée sur l'axe des abscisses secondaires. Le rendement de 100% est indiqué par la courbe grise.

• Solubilisation des nanotubes fonctionnalisés

Les nanotubes fonctionnalisés sont solubles dans des solvants organiques comme le chloroforme, le 1,2-dichlorobenzène, ou le N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP) (Figure III-7) alors que seul le NMP peut solubiliser les nanotubes bruts, et en concentration bien moindre. Les solutions de nanotubes fonctionnalisés peuvent atteindre des concentrations de 0.15 mg/mL et sont stables de plusieurs semaines à plusieurs mois. Les observations par microscopie optique montrent l'absence d'agrégats visibles (Figure III-7).



Figure III-7 : **A gauche :** solutions des nanotubes de carbone fonctionnalisés avec le 4'-cyano[1,1'-biphényle]-4-oxypentyle dans le 1,2-dichlorobenzène (gauche), N-méthyl-2-pyrrolidone (milieu) et chloroforme (droite). **A droite :** observations sous microscopie optique des solutions dans le N-méthyl-2-pyrrolidone (haut) et 1,2-dichlorobenzène(bas). L'échelle est de 50 μ m.

Différentes solubilités ont été observées suivant le taux de fonctionnalisation ce qui illustre bien l'importance des groupements fonctionnels pour la solubilisation des nanotubes de carbone (Figure III-8). Les valeurs varient de 0.2 mg/mL à 0.09 mg/mL dans le 1,2-dichlorobenzène. Les spectres d'absorption obtenus à partir de ces solutions présentent très clairement les signatures caractéristiques des singularités de Van Hove. Ces singularités avaient disparu lorsque les nanotubes étaient réduits (Figure I-2) mais réapparaissent ici dans nos matériaux neutres. Elles doivent tendre à disparaître avec la fonctionnalisation à cause de la modification rapide de la structure électronique des nanotubes engendrées par la création de carbone sp^3 . Tour et al. ont toutefois montré que ces singularités ne disparaissent que pour des fonctionnalisations supérieures à une fonction pour 100 carbones³⁷. L'observation des singularités pour des nanotubes fonctionnalisés a déjà été observée par d'autres groupes^{38,39}. Elle indique une bonne individualisation de nanotubes de carbone qui compense ainsi la diminution des singularités provoquée par la fonctionnalisation.

³⁷ Christopher A. Dyke, "Separation of Single-Walled Carbon Nanotubes on Silica Gel. Materials Morphology and Raman Excitation Wavelength Affect Data Interpretation," *Journal of the American Chemical Society* 127, n°. 12 (Mars 1, 2005): 4497-4509.

³⁸ Benjamin Gebhardt et al., "A Novel Diameter-Selective Functionalization of SWCNTs with Lithium Alkynylides," *European Journal of Organic Chemistry* 2010, n°. 8 (2010): 1494-1501.

³⁹ Zois Syrgiannis et al., "Covalent Sidewall Functionalization of SWNTs by Nucleophilic Addition of Lithium Amides," *European Journal of Organic Chemistry* 2008, n°. 15 (2008): 2544-2550.

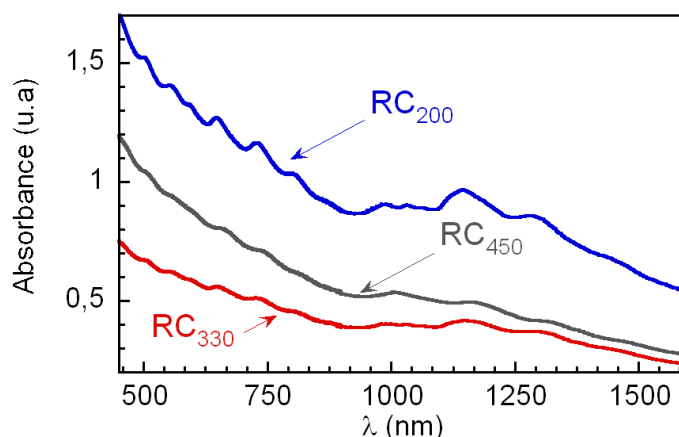


Figure III-8 : Spectroscopie UV-visible et proche infrarouge des nanotubes de carbone fonctionnalisés avec différents taux de 4'-cyano[1,1'-biphényle]-4-oxypentyle dans le 1,2-dichlorobenzène.

• Discussion

Toutes les caractérisations bien que de natures différentes (spectroscopies Raman, Infrarouge, de photoélectron, et analyses thermogravimétriques), ont montré que la fonctionnalisation variait sur une large gamme allant d'une fonction pour 75 carbones à une fonction pour 500 carbones suivant la stœchiométrie des sels. Abstraction faite d'une anomalie observée à bas taux de charges, l'évolution globale de la stœchiométrie RC_x suit de **manière relativement linéaire** l'évolution de la stœchiométrie des sels KC_x (Figure III-9).

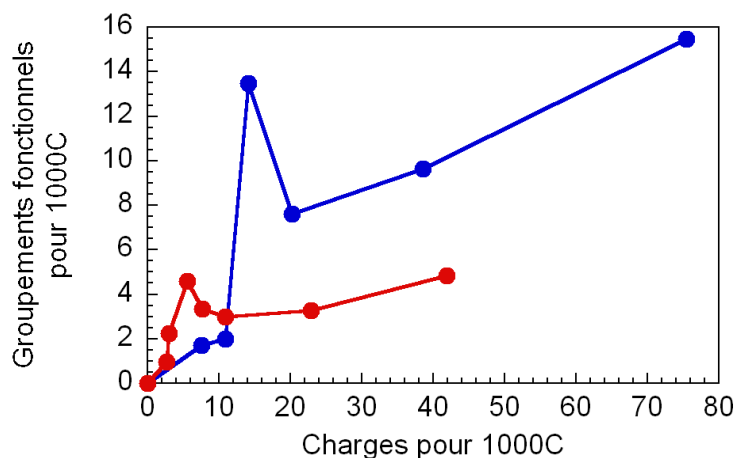


Figure III-9 : Evolution de nombre de groupements fonctionnels pour les nanotubes fonctionnalisés avec le 4'-cyano[1,1'-biphényle]-4-oxypentyle (rouge) et l'acide décanoïque (bleu) en fonction de la quantité de charges par atomes de carbone.

Le rendement de la réaction est compris entre 15 et 20 % ce qui est comparable aux résultats obtenus pour l'alkylation des nanotubes de carbone via un agent réducteur ou un halogénure dans l'ammoniac liquide³. Ce rendement relativement faible s'explique par la possibilité pour l'électrophile de capter l'électron des nanotubes sans forcément engendrer une fonctionnalisation covalente sur le nanotube.

Le mécanisme de fonctionnalisation proposé pour la réaction de fonctionnalisation des nanotubes de carbone est similaire à ceux proposés pour la réaction avec les sel de diazonium et la réaction de Billups dans l'ammoniac liquide (Schéma III-1)^{33,40}. La réaction est initiée par un transfert électronique des nanotubes sur l'électrophile engendrant la création de radicaux libres R^\bullet venant réagir à leur tour sur le nanotube. Ces radicaux libres peuvent aussi se recombiner entre eux donnant R-R grâce à la réaction de terminaison E (Schéma III-1) diminuant ainsi le rendement de la réaction. Expérimentalement l'analyse par spectroscopie de masse a permis de confirmer la présence du composé R-R dans le filtrat du mélange réactionnel comme cela avait déjà été décrit dans la littérature^{33,41}.

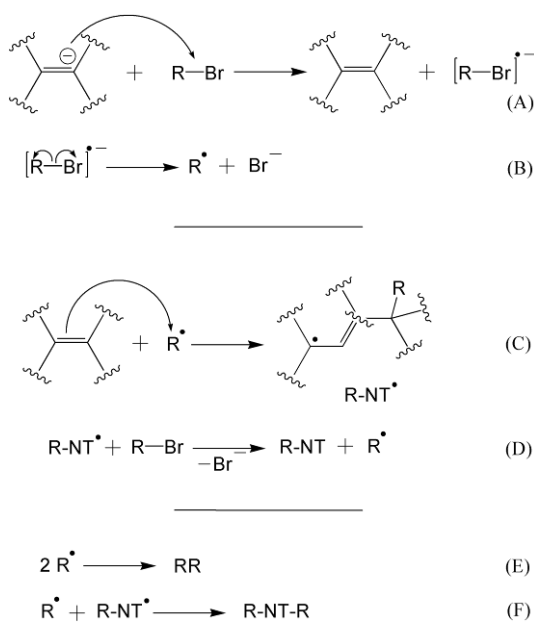


Schéma III-1 : Mécanisme de fonctionnalisation radicalaire des nanotubes réduits par un électrophile R-Br.

⁴⁰ Grégory Schmidt et al., "Mechanism of the Coupling of Diazonium to Single-Walled Carbon Nanotubes and Its Consequences," *Chemistry - A European Journal* 15, n°. 9 (2009): 2101-2110.

⁴¹ Jayanta Chattopadhyay et al., "Carbon Nanotube Salts. Arylation of Single-Wall Carbon Nanotubes," *Organic Letters* 7, n°. 19 (2005): 4067-4069.

Des réactions parasites peuvent également avoir lieu avec le solvant ou avec des groupements acides portés par l'électrophile comme par exemple ici avec l'acide décanoïque. La faible efficacité des étapes A et C peut également perturber la réaction. Dans le cas de la réaction de fonctionnalisation avec les sels de diazonium, il a été montré que l'étape C était l'étape particulièrement déterminante⁴⁰. Par analogie avec cette réaction, nous pouvons imaginer également que, dans le cas des sels de nanotubes, l'étape C soit tout aussi déterminante et limite ainsi l'efficacité de la réaction.

Le deuxième résultat marquant est l'existence d'une zone d'anomalie ente 5 et 15 charges pour 1000 atomes de carbone. Cette anomalie n'avait jamais été observée avant puisque les travaux présentés ici sont les premiers à utiliser une addition électrophile en utilisant les charges pour contrôler le degré de fonctionnalisation. Elle a été clairement identifiée par toutes les techniques de caractérisation, pour les deux séries correspondant à deux lots de nanotubes et deux groupements fonctionnels différents. Pour cette zone d'anomalie le rendement de la fonctionnalisation approche les 100 % comme le montre la Figure III-9. Cette zone correspond à un optimum réactionnel aux faibles taux de charges.

2. Discussion sur l'origine de l'optimum réactionnel de la fonctionnalisation

La zone d'anomalie située entre 5 et 15 charges pour 1000 carbones est observée par 4 techniques de caractérisation différentes pour les deux séries correspondant à deux lots de nanotubes différents et deux réactifs différents. Les résultats expérimentaux sont donc robustes. La première hypothèse pour expliquer un tel phénomène serait le comportement différent de la réaction suivant la nature semi-conducteur ou métallique des nanotubes de carbone. Les premiers résultats de spectroscopie Raman (Figure III-3) ne montrent aucune différence entre 514 et 632 nm qui pourrait être un indice d'une éventuelle sélectivité. L'analyse des modes de vibration radiale (RBM en anglais) permet d'écarter définitivement cette hypothèse.

Chaque bande de vibration radiale des nanotubes de carbone peut être indexée à un nanotube de chiralité déterminée (n,m) (Chap.I-III.3.). Ces nanotubes (n,m) peuvent être soit métalliques soit semi-conducteurs. La Figure III-10 montre les modes de vibration radiale (RBM) des nanotubes de carbones fonctionnalisés avec l'acide décanoïque et le 4'-cyano[1,1'-biphényle]-4-oxypentyle. Les spectres sont normalisés par rapport au pic de plus forte intensité.

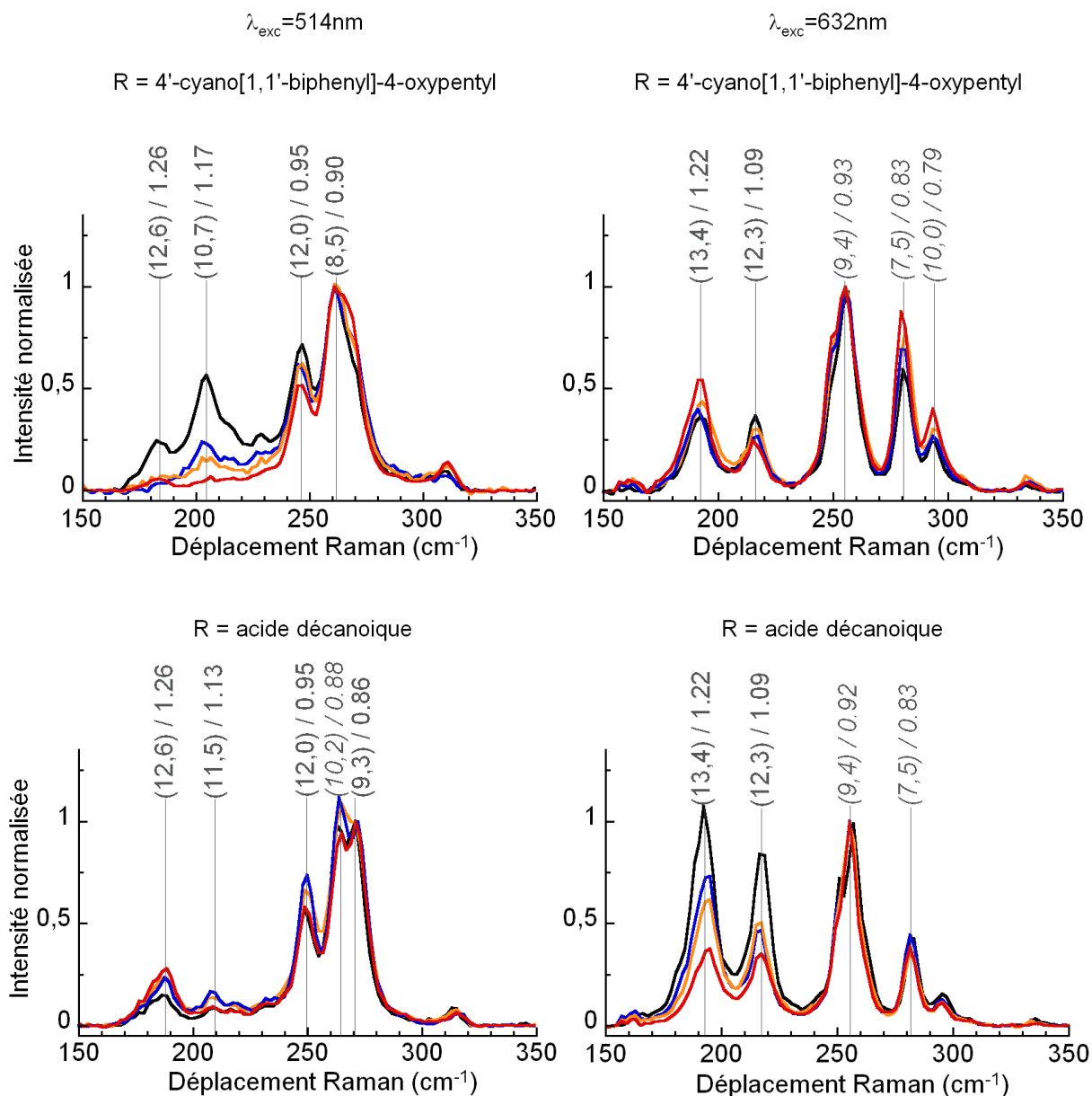


Figure III-10 : Spectres Raman des zones de vibrations radiales d'une sélection de nanotubes fonctionnalisés avec le 4'-cyano[1,1'-biphényl]-4-oxypentyle (haut) et l'acide décanoïque (bas) à 514 (gauche) et 632 nm (droite). La chiralité (n,m) ainsi que le diamètre sont indiqués pour chaque nanotube. Les nanotubes semi-conducteurs sont en italiques. La normalisation est faite par rapport aux nanotubes de plus forte intensité. Dans l'ordre des aiguilles d'une montre : (8,5) ; (9,4) ; (13,4) et (10,2).

A partir de ces spectres, chaque pic est assigné à un nanotube de chiralité définie en utilisant un diagramme modifié de Kataura⁴². L'aire de chaque pic a été calculée en simulant l'ensemble de la zone de vibration radiale à l'aide de fonctions lorentziennes. Un exemple de modélisation à 632 nm pour un échantillon de nanotubes fonctionnalisés avec l'acide décanoïque est présenté sur la Figure III-11. La même démarche a été répétée pour chaque stœchiométrie initiale de sel, pour les deux groupes fonctionnels et aux deux longueurs d'onde. L'aire déduite pour chaque pic est enfin normalisée par l'aire totale du massif des modes de vibration radiale.

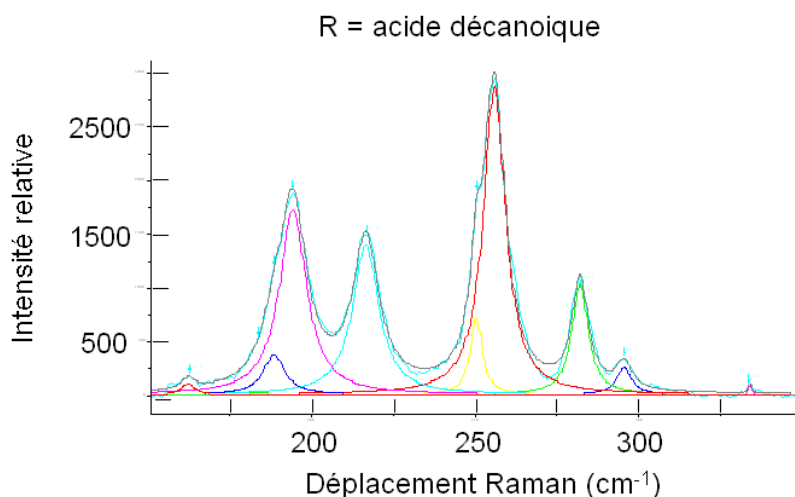


Figure III-11 : Exemple de simulation de la zone de vibration radiale de nanotubes fonctionnalisés avec l'acide décanoïque à partir du sel de stœchiométrie KC_{14} . Les pics sont modélisés par des lorentziennes. Le spectre gris correspond au spectre réel et le spectre en bleu correspond au spectre simulé.

La création d'une liaison covalente à la surface du nanotube modifie fortement sa vibration radiale. Lorsqu'un nanotube est fonctionnalisé, son signal dans la région RBM diminue. L'évolution relative de chaque signal des modes de vibration radiale permet de suivre la fonctionnalisation de chaque type de nanotubes. La Figure III-12 montre l'évolution de l'intensité relative de chaque chiralité de la région RBM en fonction de la stœchiométrie initiale du sel pour les deux groupes fonctionnels et chacune des longueurs d'onde. Les variations touchent tous les nanotubes de manière indifférenciée et aucune tendance claire ne

⁴² Michael S. Strano, "Probing Chiral Selective Reactions Using a Revised Kataura Plot for the Interpretation of Single-Walled Carbon Nanotube Spectroscopy," *Journal of the American Chemical Society* 125, n°. 51 (Décembre 1, 2003): 16148-16153.

se dégage de l'ensemble des évolutions. Les changements les plus importants ont cependant lieu dans la zone d'anomalie mais ces variations restent globalement du même ordre de grandeur que l'erreur inhérente à la précision des simulations. D'après l'analyse de ces modes de vibration radiale, aucune sélectivité de la réaction de fonctionnalisation n'est observée.

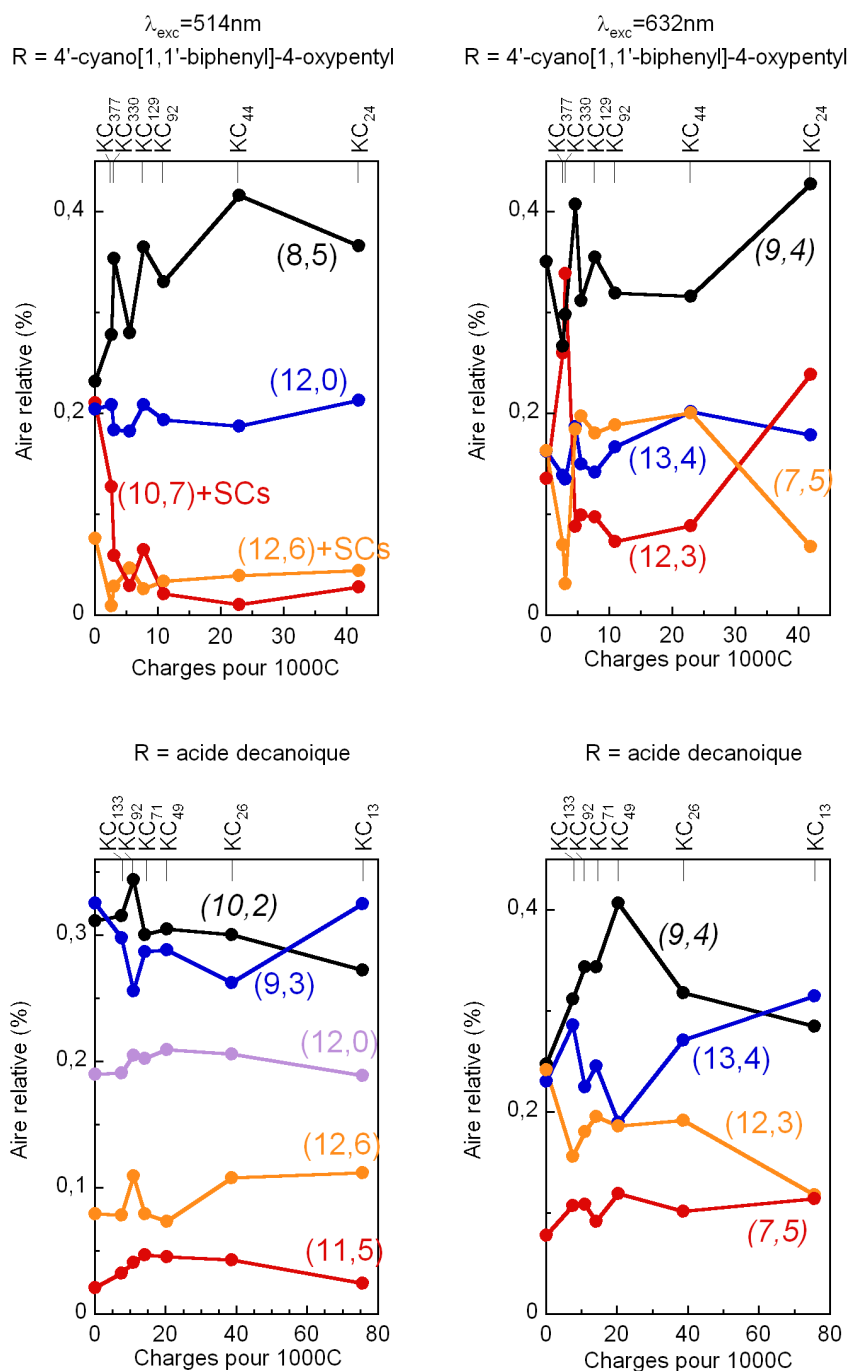


Figure III-12 : Variation de l'aire relative de chaque chiralité normalisée par l'aire totale de la zone RBM en fonction du nombre de charges par atomes de carbone à 514 nm(gauche) et 632 nm (droite) pour les nanotubes fonctionnalisés avec le 4'-cyano[1,1'-biphényle]-4-oxypentyle (haut) et l'acide décanoïque (bas). La chiralité (n,m) est indiquée pour chaque nanotube . Les nanotubes semi-conducteurs sont en italiques. La stœchiométrie des sels correspondant à la quantité de charges est indiquée sur l'axe des abscisses secondaires.

D'autres réactions basées sur l'alkylation de nanotubes réduits ont montré une sélectivité pour les nanotubes métalliques et de petits diamètres⁴³. Ici l'étude des modes de vibration radiale a montré que la méthode de fonctionnalisation des sels de nanotubes de carbone s'applique à l'ensemble de la population de nanotubes présents dans notre matériau initial. Plusieurs explications peuvent expliquer cette absence de sélectivité. La fonctionnalisation préférentielle des nanotubes métalliques via les sels de diazonium est également initiée par le transfert d'un électron du nanotube sur le diazonium. Or de récents travaux ont démontré que cette sélectivité a une origine cinétique⁴⁰. Les nanotubes métalliques réagissent plus rapidement que les nanotubes semi-conducteurs lors de l'attaque des nanotubes sur le radical (Etape C sur le Schéma III-1)⁴⁰. Dans le cas de l'alkylation via la réaction de Birsch, un grand excès de lithium est utilisé et reste présent dans le milieu réactionnel. Les électrophiles peuvent donc réagir avec le lithium encore présent et les radicaux formés ne sont pas nécessairement à proximité des nanotubes. Les radicaux réagissent alors avec les nanotubes les plus réactifs : les nanotubes métalliques et de petits diamètres. Contrairement aux expériences réalisées dans l'ammoniac liquide avec un grand excès de lithium, dans le cas des solutions de sel de nanotubes le radical ne peut se former qu'au contact des nanotubes grâce à l'excès de charges à leur surface. Les radicaux ainsi formés au voisinage des nanotubes n'ont pas le temps d'être en contact avec un nanotube plus réactif. La sélectivité est donc plus limitée.

Un autre argument appuyant la thèse d'une absence de sélectivité de la réaction repose sur l'état de réduction des nanotubes. En effet les nanotubes dopés n doivent être considérés comme des nanotubes métalliques pour la réaction et vont donc se comporter de la même manière notamment lors de l'étape C. Cependant les nanotubes captent à priori plus ou moins d'électrons suivant leur chiralité et l'état de réduction. Les nanotubes métalliques acceptent naturellement des électrons alors que les nanotubes semi-conducteurs n'acceptent des électrons qu'à des niveaux d'énergie plus élevés que les métalliques, la différence d'énergie constituant la bande interdite. Les nanotubes semi-conducteurs sont donc plus difficilement « dopables » et commencent à être dopés lorsque tous les niveaux disponibles des métalliques ont été remplis. Ainsi une sélectivité des nanotubes devrait toujours être observée comme le rapporte Wunderlich et al.⁴³ lors de l'alkylation des nanotubes dans l'ammoniac liquide.

⁴³ D. Wunderlich, F. Hauke, et A. Hirsch, "Preferred functionalization of metallic and small-diameter single walled carbon nanotubes via reductive alkylation," *Journal of Materials Chemistry* 18, n°. 13 (2008): 1493-1497.

A la différence des réactions dans l'ammoniac liquide, les sels de nanotubes sont ici isolés après la réaction avec le naphthalène potassium. Grace à leur isolation sous forme d'un sel solide, les nanotubes réduits avec potentiellement différents taux de charges selon leur nature sont alors mis en contact les uns avec les autres. Suivant le taux de charges, les nanotubes possèdent donc des niveaux d'énergie qui peuvent être différents. Ces niveaux d'énergie ont tendance à s'homogénéiser lorsque les nanotubes sont en contact les uns avec les autres pour obtenir un niveau de Fermi commun. Les spectres de photoélectrons de sels de nanotubes de carbone (Figure II-1) ont montré que les largeurs des pics du carbone C1s restaient constantes entre les sels montrant l'uniformité des niveaux de Fermi dans les sels. Avec un niveau de Fermi commun, aucune sélectivité ne devrait être observée comme c'est le cas ici. Cette absence de sélectivité a également été rapportée lors de l'hydrogénation de Birch des nanotubes de carbone réduits sous forme de papier⁴³, ce qui conforte l'idée d'une homogénéisation du niveau de Fermi lorsque les nanotubes sont en contact à l'état solide.

L'étude exhaustive des modes de vibration radiale a montré l'absence de sélectivité dans le processus de fonctionnalisation covalente des sels de nanotubes de carbone. L'optimum réactionnel pour les bas taux de charges ne dépend donc probablement pas de la nature métallique ou semi-conductrice des nanotubes. L'existence de cette anomalie pour des faibles dopages semble donc plus correspondre aux conditions optimales pour la réaction basée sur la formation de radicaux libres. Pour étayer cette thèse, de récentes publications rapportent la diminution de la mobilité électronique⁴⁴ et de l'inhomogénéisation de la densité de charges dans le graphène pour des faibles dopages⁴⁵. Par analogie avec le graphène, un tel phénomène est imaginable à la surface des nanotubes. Cette immobilisation des charges sur la paroi des nanotubes pourrait alors améliorer l'efficacité des étapes intermédiaires A et C dans le mécanisme proposé (Schéma III-1). Selon cette hypothèse, le rendement serait plus important à bas taux de charges comme c'est le cas d'après nos mesures. En continuant de réduire les nanotubes, la mobilité des charges re-augmenterait engendrant une baisse de l'efficacité des étapes A et C et donc un rendement plus faible.

⁴⁴ J.-H. Chen et al., "Charged-impurity scattering in graphene," *Nat Phys* 4, n°. 5 (Mai 2008): 377-381.

⁴⁵ Yuanbo Zhang et al., "Origin of spatial charge inhomogeneity in graphene," *Nat Phys* 5, n°. 10 (Octobre 2009): 722-726.

Bilan :

L'addition de deux électrophiles différents sur deux séries de sels de nanotubes provenant de deux lots différents a été complètement caractérisée par spectroscopies Raman, infrarouge, UV-visible-proche infrarouge, spectroscopie de photoélectrons et par analyses thermogravimétriques. L'ensemble des résultats obtenus sur ces deux séries montrent tous la même tendance : le taux de greffage augmente linéairement avec la quantité de charges portées par les nanotubes. **La fonctionnalisation des sels de nanotubes de carbone en solution est donc contrôlable.** Elle permet de synthétiser une grande variété de matériaux **RC_x allant de RC₇₅ à RC₅₀₀.** L'analyse complète des modes de vibration radiale a permis de montrer que cette méthode de fonctionnalisation **n'est pas sélective vis à vis de la nature des nanotubes.** Enfin, les caractérisations ont mis en évidence un pic d'efficacité jamais observé auparavant. Le phénomène semble indiquer l'existence de conditions optimales pour la réaction aux bas taux de charges.

IV. Application de la méthode de fonctionnalisation via les sels aux nanotubes de carbones multiparois

De nombreuses entreprises mondiales de chimie ont déployé beaucoup d'énergie pour produire des nanotubes de carbone en quantité industrielle. Parmi les différents types de nanotubes de carbone, les nanotubes multiparois sont la forme la plus proche d'une fabrication à grande échelle. Ainsi Arkema a annoncé la construction d'une unité de production pour 2011 permettant la synthèse de 400 tonnes annuelles de nanotubes de carbone multiparois.

L'objectif de cette partie est d'appliquer la méthode de fonctionnalisation développée pour les nanotubes de carbone monoparoi aux nanotubes de carbone multiparois produits industriellement. Ce travail a fait l'objet d'une publication⁴⁶.

⁴⁶ Damien Voiry et al., "Dissolution and alkylation of industrially produced multi-walled carbon nanotubes," *Carbon* In Press, 2010

Protocole :

Les nanotubes de carbones multiparois ont été fournis par Arkema et utilisés sans aucune étape de purification. Les nanotubes sont synthétisés dans un réacteur à lit fluidisé par dépôt en phase gaz à partir d'éthylène. Ils s'organisent en pelotes de 200 à 500 μm autour du catalyseur. Ils sont constitués de 5 à 15 feuillets de graphène concentriques, leurs diamètres moyens sont compris entre 10 et 15 nm pour une longueur de 0.1 à 10 μm .

La réduction, dissolution et fonctionnalisation des nanotubes multiparois ont été réalisées en suivant le même protocole que celui développé pour les nanotubes monoparoi (voir détail expérimentaux en annexe). Différentes stœchiométries de sels de nanotubes ont été synthétisées en additionnant une solution de naphthalène de potassium sur la suie de nanotubes. Les valeurs du rapport potassium/carbone (K/C) utilisé pour la synthèse des sels sont comprises entre un atome de potassium pour 8 atomes de carbone et un atome de potassium pour 100 atomes de carbone. Comme précédemment les nanotubes réduits sont isolables par filtration et forment des films de sels noirs identiques à ceux obtenus avec les nanotubes monoparoi.

Pour chacune des solutions de sels de nanotubes, l'électrophile dissous dans du DMSO est ajouté en excès double. Le même électrophile que celui utilisé pour fonctionnaliser les nanotubes de carbone monoparoi : l'acide bromodécanoïque a été repris ici pour pouvoir faciliter les comparaisons des résultats obtenus sur ces deux types de matériaux nanocarbonés (voir détail expérimentaux en annexe).

1. Réduction et dissolution des sels de nanotubes multiparois

- **Réduction des nanotubes de carbone multiparois**

Les analyses élémentaires des sels montrent bien la présence de potassium dans nos échantillons synthétisés. La stœchiométrie des sels ainsi mesurée varie sur une large gamme de valeurs pour KC_x allant de KC_{40} à KC_{200} (Figure IV-1 insert). La stœchiométrie maximale qui peut être atteinte vaut donc KC_{40} soit 25 charges pour 1000 atomes de carbone. Dans le

cas de la réduction des nanotubes monoparoi, l'efficacité de la réaction reste constante quelque soit la stœchiométrie synthétisée. La Figure IV-1 montre que dans le cas de nanotubes multiparois le rendement diminue à mesure que le dopage augmente passant de 60% à tout juste 20%.

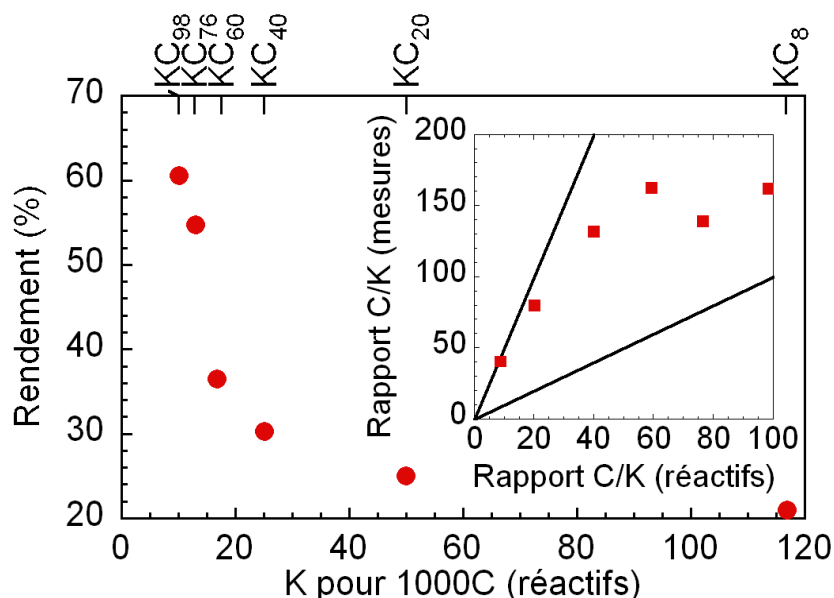


Figure IV-1 : Evolution du rendement de la réduction en fonction du mélange des réactifs potassium/carbone (K/C) pour des nanotubes multiparoi. La stœchiométrie indiquée sur l'axe des abscisses secondaires correspond à la stœchiométrie KC_x calculée à partir du mélange réactionnel. **Insert :** Evolution du rapport C/K mesuré en fonction du rapport C/K des réactifs. Les droites de pente 1 et 5 représentent les efficacités égales à 100% et 20% respectivement.

Les nanotubes utilisés ici n'ont pas subi le moindre traitement chimique ou physique et ils sont donc selon toute vraisemblance fermés à leurs extrémités ce qui empêche le potassium de pénétrer à l'intérieur des nanotubes. Ainsi contrairement aux nanotubes monoparoi, les nanotubes multiparois possèdent des atomes de carbone inaccessibles pour la réaction. D'après un simple calcul réalisé en considérant un nanotube de 12 nm de diamètre et de 10 parois, seul un sixième des atomes de carbone sont accessibles ; c'est-à-dire ceux situés sur la paroi externe du nanotube. Dans le cas des nanotubes monoparoi, la plus forte stœchiométrie jamais mesurée se situe entre LiC_6 ²³ et KC_{10} ⁴. En transposant ces valeurs aux nanotubes multiparois, on devrait s'attendre à trouver des valeurs de stœchiométries maximales comprises entre KC_{36} (6x6) et KC_{60} (10x6) ce qui est en accord avec nos résultats expérimentaux, KC_{40} . L'importance des carbones inaccessibles explique aussi le faible rendement pour les fortes réductions puisque d'après les calculs le potassium commence à

être en excès dès $C/K_{\text{réactif}}=60$ soit 17 atomes de potassium pour 1000 atomes de carbone. C'est ce qui est observé expérimentalement avec la chute brutale du rendement de la réaction (Figure IV-1). L'ensemble des données est regroupé dans le Tableau IV-1.

Stoech. KC_x (réactif)	KC_8	KC_{20}	KC_{40}	KC_{60}	KC_{76}	KC_{98}
Stoech. KC_x (sels)	KC_{41}	KC_{80}	KC_{132}	KC_{106}	KC_{139}	KC_{162}
Charges pour 1000C	25	13	8	9	7	6

Tableau IV-1 : Récapitulatif des stœchiométries calculées et mesurées ainsi le taux de charges pour 1000 atomes de carbone correspondant.

- **Dissolution spontanée des sels de nanotubes de carbone multiparois**

Les sels de nanotubes de carbone de carbone multiparoi sont dissous dans le diméthylsulfoxyde à une concentration fixée de 1 mg/mL. Comme pour les nanotubes monoparoi, les sels de chaque stœchiométrie sont agités pendant 48 heures avant d'être centrifugés à 4000 tours pendant une heure. Au final des solutions noires homogènes de sels de nanotube de carbone multiparois sont obtenus.

La Figure IV-2 montre des observations au microscope électronique à balayage des deux dépôts faits à partir de solutions concentrées et diluées de sels de nanotubes de carbone multiparois⁴⁷. Les clichés de microscopie ne montrent plus de pelotes mais des nanotubes largement démêlés. Le dépôt de la solution diluée présente une grande quantité de nanotubes désenchevêtrés dont les diamètres mesurés correspondent à ceux de nanotubes multiparois isolés.

⁴⁷ Stage de licence de Marjorie Albino, 2008

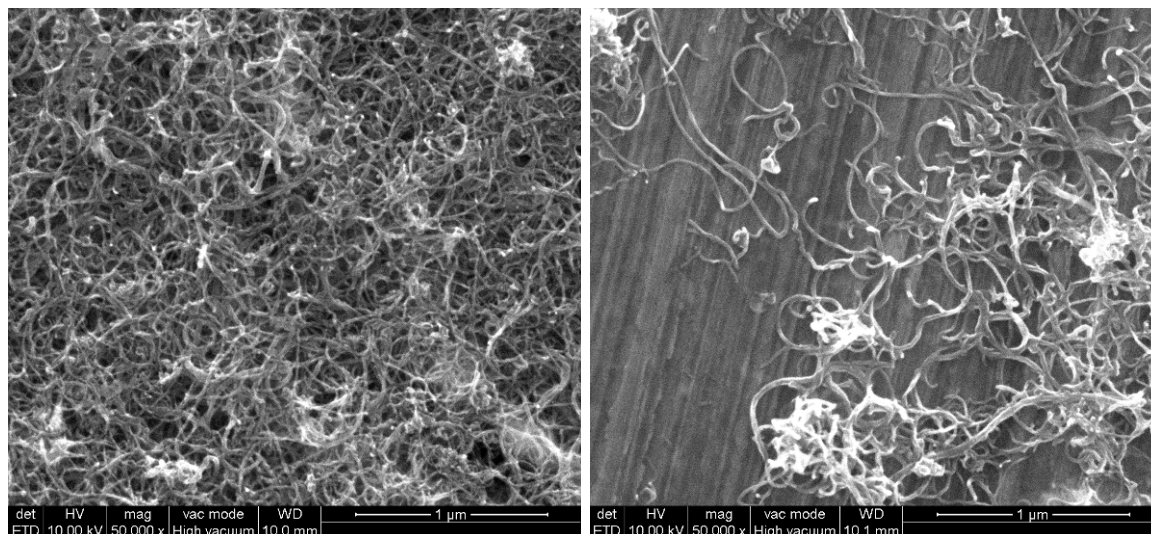


Figure IV-2 : Observations au microscope électronique à balayage de dépôt de solution de sels de nanotubes multiparois. Images de Cristina Vallés et Marjorie Albino.

2. Fonctionnalisation de nanotubes multiparois à partir de différentes stœchiométries de sels de départ

- **Caractérisation qualitative de la fonctionnalisation**

Après addition de notre électrophile ici l'acide décanoïque et agitation pendant 48h, les nanotubes sont récupérés par filtration, purifiés et séchés. L'apparition de la bande d'absorption de la liaison C-H provenant de la chaîne alkyl de l'acide détectée en spectroscopie infrarouge est un indice que les nanotubes sont effectivement fonctionnalisés (Figure IV-3).

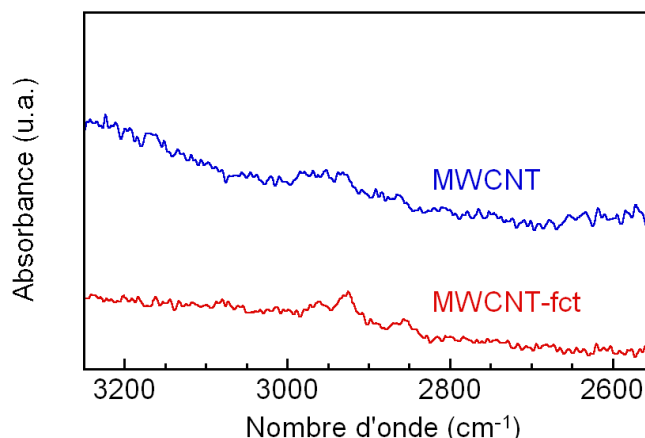


Figure IV-3 : Spectres infrarouge obtenus des échantillons de nanotubes multiparois bruts et après la fonctionnalisation. Les nanotubes sont fonctionnalisés avec l'acide décanoïque.

La spectroscopie Raman est largement utilisée pour mettre en évidence la nature covalente de la fonctionnalisation (Chap.I-III.3.)^{18,36,19}. Cependant dans le cas des nanotubes multiparois utilisés dans cette étude, le rapport A_D/A_G vaut déjà 1.4 pour les matériaux bruts alors qu'il est très inférieur à 1 pour les nanotubes monoparoi. Strano et al. ont rapporté que de forts taux de fonctionnalisation peuvent engendrer la perte progressive de la résonance de la bande G^{35,36}. Ainsi Maultzsch et al. préfèrent normaliser les spectres par rapport à la bande 2D (noté aussi G' ou G*) pour analyser les spectres Raman obtenus pour des nanotubes multiparois décorés avec du bore³⁴. La Figure IV-4 montre une sélection de spectres de nanotubes multiparois fonctionnalisés normalisés suivant G et 2D (G' ou G*). En insert est représentée l'évolution des rapports des aires des bandes D relativement à G ou relativement à 2D. Il apparaît que, pour les deux techniques de normalisation et quelle que soit la normalisation choisie, l'intensité de la bande D augmente comparativement à celles des nanotubes bruts. L'augmentation est cependant beaucoup plus faible que celle mesurée sur les nanotubes monoparoi ce qui n'est pas étonnant étant donnée l'intensité de la bande D des matériaux de départ.

Un pic est identifiable à bas nombre de charges par carbone, typiquement entre 6 et 13 charges pour 1000 atomes de carbone. L'existence d'une telle zone et sa position rappelle étonnamment la position de la zone d'anomalie mise en évidence pour les nanotubes monoparoi (Chap.II-IV.2). Toutefois avec de tels rapports A_D/A_G ou A_D/A_{2D} dans les

nanotubes bruts, il est difficile de pouvoir affirmer l'existence d'une nouvelle zone d'anomalie dans nos échantillons.

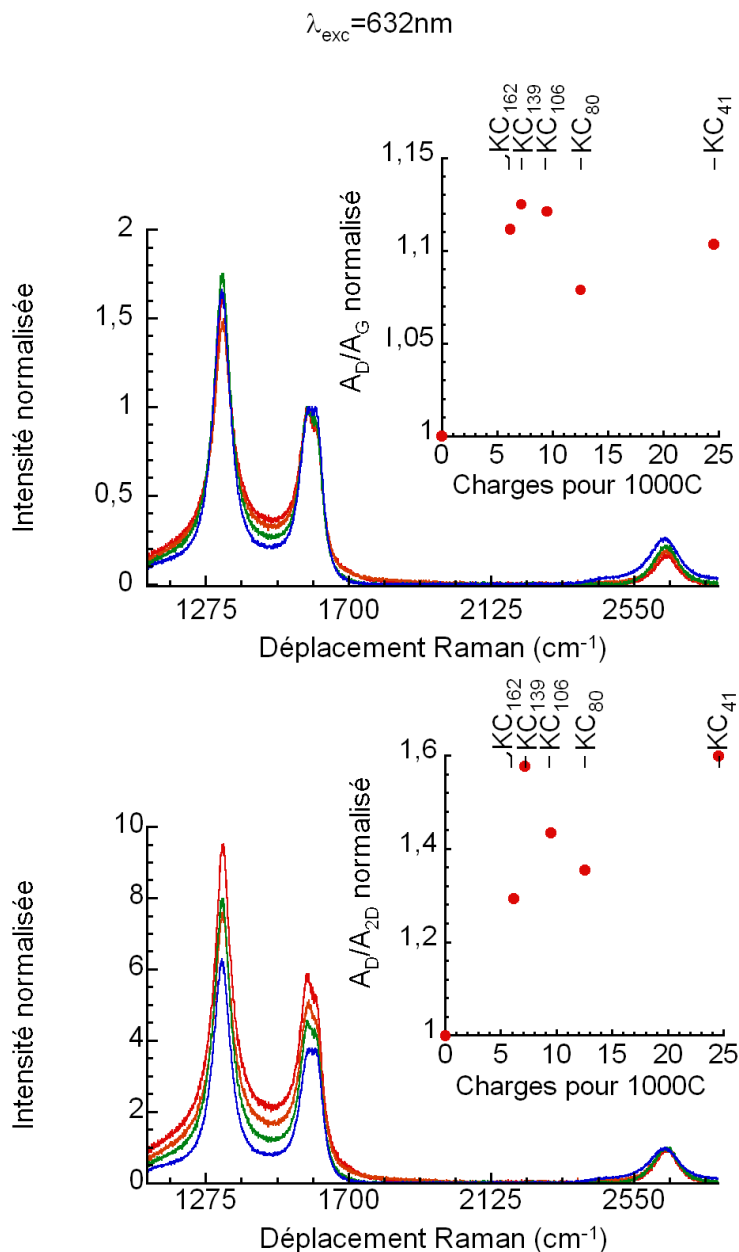


Figure IV-4 : Spectres Raman à 632 nm d'une sélection de nanotubes de carbone multiparois fonctionnalisés avec l'acide décanoïque normalisés par rapport à G (haut) et 2D (bas). Les codes couleurs entre les deux figures sont identiques, les spectres en bleu correspondent aux nanotubes bruts. **Insert :** Evolution des rapports des rapports A_D/A_G et A_D/A_{2D} pour les nanotubes de carbone multiparois fonctionnalisés. La stœchiométrie des sels correspondant à la quantité de charges est indiquée sur l'axe des abscisses secondaires.

- **Caractérisation quantitative de la fonctionnalisation et discussion**

La spectroscopie de photoélectrons permet d'estimer la quantité d'oxygène présent à la surface des nanotubes. Cependant il existe de nombreuses sources d'oxygène possible : i) l'oxygène provenant des différents groupements de surface (alcool, alkoxy, carboxyle, lactone) créés lors de la synthèse de nanotubes, ii) l'oxygène provenant du catalyseur et de son support (alumine et oxyde de fer), et enfin iii) l'oxygène, qui va nous intéresser ici, provenant du groupement fonctionnel, i.e. l'acide décanoïque. D'après la position de leur pic sur les spectres de photoélectrons, le fer est sous forme Fe_2O_3 et l'alumine est sous forme Al_2O_3 . La quantité d'oxygène provenant de ces oxydes métalliques est soustraite à la quantité totale d'oxygène mesurée. La Figure IV-5 représente l'évolution de la teneur en oxygène provenant uniquement des groupements chimiques à la surface des nanotubes. La teneur en oxygène augmente bien après fonctionnalisation, mais ces valeurs doivent être considérées comme des estimations semi-quantitatives étant donné l'importante quantité d'oxygène autre que celui des fonctions carboxyliques greffées.

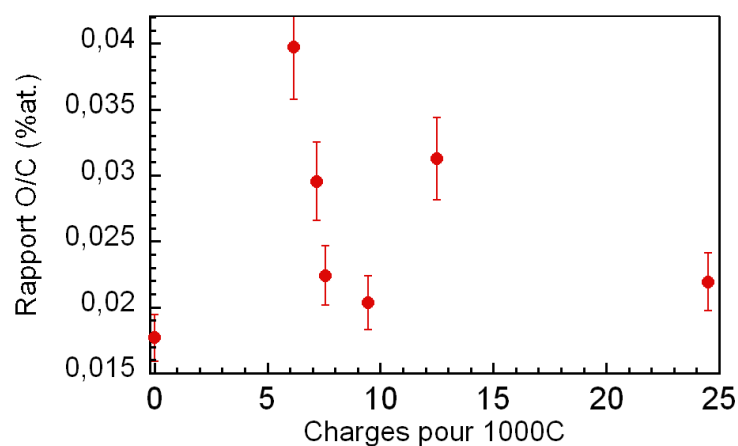


Figure IV-5 : Variations des rapports O/C mesurées par spectroscopie de photoélectrons en fonction du nombre de charges portées par les nanotubes multiparois. Les nanotubes sont fonctionnalisés avec l'acide décanoïque. La stœchiométrie des sels correspondant à la quantité de charges est indiquée sur l'axe des abscisses secondaires. Les barres d'erreurs sont calculées pour une erreur de 10%.

La spectroscopie de photoélectrons donne une idée de la modification chimique de la surface mais toutefois elle ne permet pas de quantifier précisément la fonctionnalisation contrairement au cas des nanotubes monoparois. L'analyse thermogravimétrique est préférée pour avoir une mesure précise de la quantité de groupements fonctionnels. Les catalyseurs

restent stables pendant le traitement thermique et seules les fonctions organiques sont dégradées.

Les pertes de masse mesurée à 750°C sont toutes supérieures pour les échantillons de nanotubes fonctionnalisés comparées aux nanotubes bruts. A partir de ces résultats, la quantité de groupements fonctionnels a été calculée en supposant que l'augmentation de la perte de masse après fonctionnalisation est due uniquement à la dégradation du groupement fonctionnel. La Figure IV-6 montre que l'évolution du taux de fonctionnalisation est fonction de la stœchiométrie des sels mesurée. Ce résultat confirme l'existence de la fonctionnalisation.

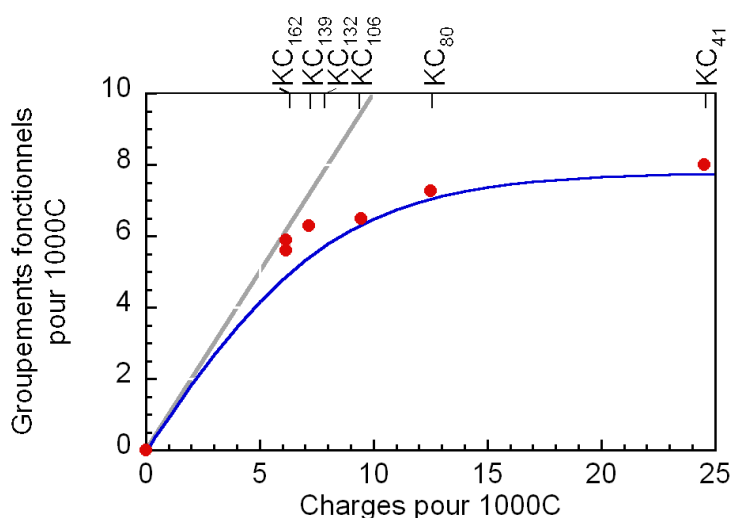


Figure IV-6 : Variations de la quantité de groupements fonctionnels calculée à partir des analyses thermogravimétriques à 750°C (points bleus) en fonction du nombre de charges portées par les nanotubes multiparois. Les nanotubes sont fonctionnalisés avec l'acide décanoïque. La stœchiométrie des sels correspondant à la quantité de charges est indiquée sur l'axe des abscisses secondaires. Le rendement de 100% est représenté par la courbe grise. Un guide pour les yeux est tracé en bleu à partir d'une fonction tangente hyperbolique.

• Discussion

La variation de la perte de masse, donc du taux de groupements fonctionnels fluctue suivant les quantités de charges portées initialement par les nanotubes. Contrairement aux résultats obtenus sur les nanotubes monoparois, le taux de greffage ne suit pas une évolution linéaire. Une saturation pour les forts taux de charges apparaît clairement pour 8 fonctions greffées pour 1000 atomes de carbones. Toutefois comme nous l'avons dit auparavant seul un atome de carbone sur six est accessible vis-à-vis de la réaction. Ainsi si l'on se place sur la

surface extérieure des nanotubes, on peut donc considérer que le taux de fonctionnalisation atteint donc 8 fonctions pour approximativement 170 (1000/6) atomes de carbones soit 1 fonction pour 20 atomes de carbones. Dans le cas des nanotubes monoparoi fonctionnalisés à partir de la plus forte stœchiométrie de sel, seulement 1 fonction acide décanoïque est greffée pour 75 atomes de carbone carbones. La forte fonctionnalisation observée pour les nanotubes multiparois peut expliquer la saturation rapide de la fonctionnalisation à cause de l'encombrement stérique sur la surface externe des nanotubes créé par les fonctions greffées.

La fonctionnalisation est deux fois plus efficace sur les nanotubes multiparois que sur les nanotubes monoparoi puisqu'elle atteint près de 40 % pour le sel le plus réduit contre 15 à 20 % pour les sels les plus réduits des nanotubes simple parois. Pourtant les diamètres des nanotubes multiparois sont plus grands que ceux des nanotubes monoparoi et donc l'angle de pyramidalisation est donc plus faible. Une réactivité plus faible est donc attendue contrairement à ce qui est observé ici.

Le mécanisme réactionnel établi pour les nanotubes monoparoi est tout à fait valable ici (Schéma III-1). Dans le cas des nanotubes monoparoi, la zone d'efficacité observée pour les nanotubes monoparoi serait due à une localisation des charges pour les bas taux de réduction. Cette localisation favoriserait les étapes A et C. Dans le cas des nanotubes multiparois, l'importante quantité de défauts (covalents ou de structure) observée par spectroscopie Raman pourrait également aider à localiser les charges comme cela a déjà été montré dans le cas de l'oxyde de graphène⁴⁸. La localisation des charges améliorerait le rendement des étapes A et C et l'efficacité de la réaction serait ainsi meilleure.

Bilan :

Les **nanotubes multiparois peuvent être réduits** par une solution de naphthalène potassium. Sous forme de sel ils sont **solubles spontanément et sans surfactant** dans le diméthylsulfoxyde. Les observations au microscope électronique à balayage montrent que les pelotes sont défaits lors de la solubilisation et **les nanotubes sont largement individualisés**.

⁴⁸ C. Mattevi et al., "Evolution of electrical, chemical, and structural properties of transparent and conducting chemically derived graphene thin films," *Advanced Functional Materials* 19, n°. 16 (2009): 2577-2583.

Après addition d'un électrophile dans les solutions de sels de nanotubes, les nanotubes sont fonctionnalisés de manière covalente. **Les analyses des différents échantillons fonctionnalisés à partir d'une large gamme de stœchiométrie de sels montrent que le taux de fonctionnalisation peut être varié.** Compte tenu de la forte proportion de carbones inactifs, le taux maximal de greffage sur la surface externe est estimé à environ 1 pour 20 atomes de carbones. Le rendement de la réaction est supérieur à celui obtenu sur les nanotubes monoparoi ce qui peut être dû à une plus grande localisation des charges due aux grands nombres de défaut de structure.

V. Conclusion du Chapitre II.

Le dopage n des nanotubes de carbones ouvre de nombreuses perspectives tant grâce à leurs nouvelles propriétés physiques que grâce à la nouvelle réactivité apportée par les charges. Nous avons montré au cours de ce chapitre que **la réduction des nanotubes est quantitative et contrôlable** pour un même lot de nanotubes. **La réduction permet d'obtenir de vraies solutions thermodynamiquement stables** à des concentrations maximales de 4 g par litre. Les sels de nanotubes sont solubles même pour des faibles taux de réduction allant jusqu'à près d'une charge pour 400 carbones. **Cette solubilisation est entropiquement favorable** grâce à la solubilisation des contre-ions et ne nécessite par conséquent aucun apport d'énergie, connu pour dégrader la structure des nanotubes.

Ce chapitre a également montré que les sels de nanotubes monoparoi en solution peuvent être fonctionnalisés de manière covalente par l'addition d'un électrophile. L'analyse de modes de vibrations radiales a permis de mettre en évidence le **caractère non sélectif de la réaction** vis-à-vis de la nature métallique ou semi-conductrice des nanotubes. La réaction étant initiée par un transfert électronique, **le contrôle du dopage permet de contrôler le taux de greffage des groupements fonctionnels** (Figure V-1). Une zone d'anomalie a également été mise en évidence comme étant intrinsèque au procédé de fonctionnalisation. Cette zone

jamais observée auparavant se situe aux faibles taux de charges et se comporte comme un optimum réactionnel où l'efficacité de la réaction avoisine les 100 %.

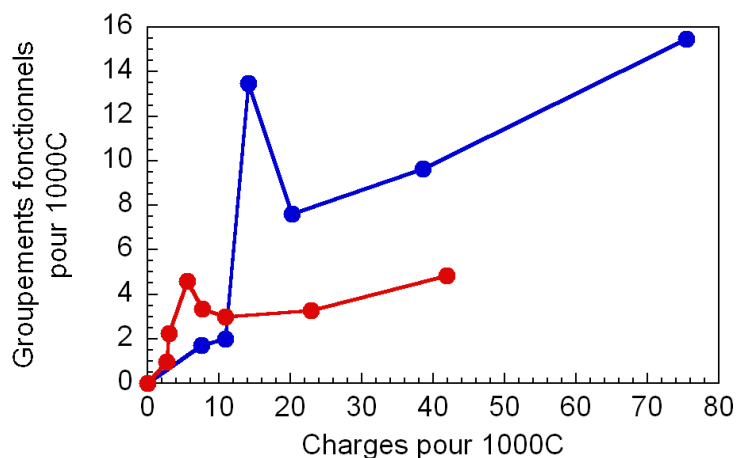


Figure V-1 : Evolution de nombre de groupements fonctionnels pour les nanotubes fonctionnalisés avec le 4'-cyano[1,1'-biphényle]-4-oxypentyle (rouge) et l'acide décanoïque (bleu) en fonction de la quantité de charges par carbones

Les avantages de cette nouvelle voie de fonctionnalisation sont nombreux. C'est à ce jour **la seule voie de fonctionnalisation sur des nanotubes nus et individualisés** ce qui permet d'améliorer l'uniformité de la fonctionnalisation. **L'ensemble des réactions a lieu spontanément et ne nécessite aucune énergie supplémentaire à fournir au système.** Un grand nombre de groupements fonctionnels est disponible commercialement contrairement à de nombreuses réactions de fonctionnalisation qui nécessitent des groupements spécifiques et souvent plus exotiques. L'efficacité de la réaction de fonctionnalisation dépendra des groupements fonctionnels utilisés et de l'existence d'éventuelles réactions parasites qui viendraient diminuer le rendement du greffage. Enfin elle permet d'obtenir une grande plage de stœchiométrie de groupements fonctionnels allant de 1 fonction pour 75 atomes de carbone à une fonction pour 500 atomes de carbone. Les nanotubes ainsi fonctionnalisés sont solubles jusqu'à des concentrations de 0.15 mg/mL et la présence des signatures optiques de transition entre les singularités de Van Hove montre que la structure électronique des nanotubes est globalement préservée malgré l'ancrage covalent des groupements fonctionnels.

Ce contrôle de la fonctionnalisation permet d'envisager de nombreuses applications pour synthétiser de nouveaux matériaux combinant les propriétés des nanotubes et des groupements fonctionnels. Ainsi nous verrons dans le chapitre 3 que le contrôle de la

fonctionnalisation peut être utilisé pour synthétiser différents ensembles donneurs accepteurs à base de nanotubes de carbone.

Cette **méthode de réduction-solubilisation-fonctionnalisation a été adaptée avec succès aux nanotubes multiparois**. Les nanotubes produits industriellement par Arkema ont ainsi été fonctionnalisés de la même manière que les nanotubes monoparoi avec différents taux de greffage suivant le dopage. La quantification a permis de montrer une relative **meilleure efficacité de la réaction**. Ainsi compte tenu de la grande proportion en carbone inaccessible pour la réaction, le taux de fonctionnalisation pour la paroi externe où se concentrent tous les groupements a été estimé à 1 fonction pour 40 carbones. Les nanotubes multiparois étant les prochaines formes commerciales de carbones nanostructurés, **l’adaptabilité de la réaction aux nanotubes multiparois sans étape de purification** permet d’envisager d’adapter le procédé à un niveau industriel.

Cette universalisation de la méthode de fonctionnalisation à tous les nanotubes laissent à penser qu’elle pourrait aussi s’appliquer aux autres formes allotropiques du carbone comme les nanocornes et le graphène, ce que nous verrons dans le chapitre IV.

Chapitre III – Application de la fonctionnalisation des sels de nanotubes pour la synthèse de nouveaux matériaux

Problématique du chapitre	148
I. Fonctionnalisation covalente par des molécules acceptuses d'électrons : le pérylène	149
1. Fonctionnalisation covalente des nanotubes de carbone monoparoi par des pérylènes.....	152
2. Caractérisation des nanotubes fonctionnalisés par le pérylène	154
3. Photoluminescence des nanotubes de carbone fonctionnalisés par le pérylène.....	158
4. Etude des propriétés photophysiques donneur/accepteur : nanotubes de carbone/pérylène.....	164
II. Fonctionnalisation covalente par des molécules donneuses d'électrons	170
1. Fonctionnalisation covalente des nanotubes de carbone monoparoi par des porphyrines	173
2. Caractérisation des nanotubes fonctionnalisés par la porphyrine	178
3. Etude de la dyade donneur/accepteur : porphyrine/nanotubes de carbone	184
III. Fonctionnalisation avec des molécules mésogènes types cyanobiphényle.....	189
1. Fonctionnalisation via les sels de nanotubes monoparoi et inclusion dans une matrice cristal liquide	192
2. Amélioration de l'inclusion des nanotubes de carbones par l'augmentation du taux de greffage.....	199
IV. Conclusion du chapitre III.	212

Problématique du chapitre

Le chapitre précédent a permis de démontrer que l'alkylation des nanotubes via la réduction permet de contrôler le nombre de greffons à la surface des nanotubes. Les nanotubes fonctionnalisés sont alors solubles dans plusieurs solvants organiques. En plus de rendre les nanotubes solubles, la fonctionnalisation peut également apporter une valeur ajoutée et générer un nouveau matériau hybride combinant les propriétés des nanotubes et du groupement fonctionnel. Déjà dans le domaine du renforcement mécanique, plusieurs travaux abordent l'utilisation de nanotubes fonctionnalisés pour développer de nouveaux composites à base de nanotubes^{1,2}. Les nanotubes, grâce à leurs propriétés électroniques, peuvent être utilisés pour fabriquer des ensembles donneur –accepteur^{3,4}. Ces ensembles donneur-accepteur peuvent permettre de séparer efficacement les charges sous irradiation et générer ainsi un courant photo-induit. Dans ce chapitre nous proposons d'utiliser le procédé de fonctionnalisation via la réduction pour apporter des nouvelles fonctionnalités aux nanotubes de carbone.

Dans une première partie les nanotubes sont fonctionnalisés par différents pigments organiques photosensibles via le procédé de fonctionnalisation développé dans le chapitre précédent. Deux types de molécules ont été préparés : un dérivé de la porphyrine qui est un bon donneur d'électron et un dérivé du pérylène qui est un accepteur d'électrons. Ainsi les deux configurations donneur ou accepteur que peut avoir un nanotube ont été testées.

La deuxième partie de ce chapitre aborde l'utilisation de la fonctionnalisation pour disperser des nanotubes dans une phase cristal liquide. L'inclusion des nanotubes dans le cristal liquide permettrait ainsi d'aligner les nanotubes grâce à l'ordre du cristal liquide.

¹ Toby Sainsbury et al., "Kevlar Functionalized Carbon Nanotubes for Next-Generation Composites," *Chemistry of Materials* 22, n°. 6 (Mars 23, 2010): 2164-2171.

² C. Bartholome et al., "Influence of surface functionalization on the thermal and electrical properties of nanotube-PVA composites," *Composites Science and Technology* 68, n°. 12 (Septembre 2008): 2568-2573.

³ D.M. Guldi, "Biomimetic assemblies of carbon nanostructures for photochemical energy conversion," *Journal of Physical Chemistry B* 109, n°. 23 (2005): 11432-11441.

⁴ Vito Sgobba et Dirk M. Guldi, "Carbon nanotubes-electronic/electrochemical properties and application for nanoelectronics and photonics," *Chemical Society Reviews* 38, n°. 1 (2009): 165-184.

I. Fonctionnalisation covalente par des molécules accepteuses d'électrons : le pérylène

La découverte des fullerènes en 1985 et de leur caractère accepteur d'électrons a fourni à la communauté scientifique un nouveau matériau moléculaire pour les recherches sur les polymères conducteurs et les cellules solaires organiques à base de nano-matériaux carbonés. En effet en combinant les propriétés des fullerènes, accepteurs d'électrons à celles de molécules donneuses d'électrons, il est possible de créer des ensembles donneur-accepteur pour lesquels le rendement maximal de photoconversion atteint 19.5 %^{5,6,7}. Ces ensembles qui sont formés de deux entités distinctes assemblées pour mettre en commun leur propriétés, sont appelées des dyades. Rapidement la découverte des nanotubes et de leur nature à la fois donneuse ou accepteuse d'électrons a incité la communauté scientifique à synthétiser des dyades à base de nanotubes^{8,9}.

Un premier type de dyade consiste à utiliser les capacités des nanotubes à donner des électrons. Ce type de dyade suscite aujourd'hui un intérêt grandissant. Des dyades à base de nanotubes donneurs d'électrons ont été préparées en assemblant des nanotubes de carbone avec des fullerènes C₆₀¹⁰. Des molécules exotiques comme les saphyrines ont également été utilisées¹¹. Plus récemment les pérylènes, accepteurs électroniques, ont été utilisés pour fonctionnaliser les nanotubes de carbone et former un ensemble donneur-accepteur^{12,13}.

⁵ Dirk M. Guldi et al., "Fullerene for organic electronics," *Chemical Society Reviews* 38, n°. 6 (2009): 1587-1597.

⁶ D.M. Guldi et N. Martin, *Fullerenes: From Synthesis To Optoelectronic Properties*, vol. 4 (The Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 2002).

⁷ Y.-J. Cho et al., "Unusually high performance photovoltaic cell based on a [60]fullerene metal cluster-porphyrin dyad SAM on an ITO electrode," *Journal of the American Chemical Society* 127, n°. 8 (2005): 2380-2381.

⁸ Riichiro Saito et al., "Electronic structure of graphene tubules based on C60," *Physical Review B* 46, n°. 3 (Juillet 15, 1992): 1804.

⁹ Noriaki Hamada, Shin-ichi Sawada, et Atsushi Oshiyama, "New one-dimensional conductors: Graphitic microtubules," *Physical Review Letters* 68, n°. 10 (Mars 9, 1992): 1579.

¹⁰ Francis D'Souza et al., "Supramolecular Carbon Nanotube-Fullerene Donor-Acceptor Hybrids for Photoinduced Electron Transfer," *Journal of the American Chemical Society* 129, n°. 51 (Décembre 1, 2007): 15865-15871.

¹¹ Peter J. Boul et al., "Sapphyrin-Nanotube Assemblies," *Journal of the American Chemical Society* 129, n°. 17 (Mai 1, 2007): 5683-5687.

¹² Christian Ehli et al., "Manipulating single-wall carbon nanotubes by chemical doping and charge transfer with perylene dyes," *Nat Chem* 1, n°. 3 (Juin 2009): 243-249.

¹³ W. Feng et al., "Perylene derivative sensitized multi-walled carbon nanotube thin film," *Carbon* 43, n°. 12 (Octobre 2005): 2501-2507.

Le second type de dyade qui est étudié, est basé sur les propriétés accepteuses d'électrons des nanotubes de carbone³. Cette deuxième catégorie sera présentée dans la partie II de ce chapitre.

Les molécules utilisées sont généralement des chromophores, c'est à dire des pigments organiques qui possèdent un fort signal d'absorption et de luminescence dans le visible. Au contact des nanotubes ou des fullerènes, la relaxation radiative est éteinte par un transfert électronique d'un élément de la dyade à l'autre.

Pour synthétiser de telles dyades, deux approches sont envisageables : la fonctionnalisation covalente et la fonctionnalisation non-covalente. De nombreuses recherches sur la fonctionnalisation covalente ont été menées dans un premier temps sur les fullerènes qui sont très réactifs chimiquement. Ils ont pu être fonctionnalisés de manière covalente par une grande variété de molécules donneuses d'électrons⁵. Les nanotubes de carbone possèdent beaucoup plus de défauts que les fullerènes à cause de la présence de nombreuses impuretés telles que les groupements de surface, les particules de catalyseurs, les défauts dans le réseau hexagonal. Cependant les nanotubes, grâce à leur remarquable mobilité des porteurs de charges et leur forme anisotrope, permettent de conduire remarquablement les électrons issus de la séparation des charges. Comparés aux fullerènes, les nanotubes semblent être plus prometteurs pour de futures applications.

Les orbitales p_z des molécules peuvent interagir avec celles des nanotubes permettant de fonctionnaliser les fullerènes ou les nanotubes de manière non-covalente. La fonctionnalisation non-covalente permet de mettre en contact les chromophores et les nanotubes sans créer d'atome de carbone sp^3 en surface du nanotube. Les propriétés électroniques des nanotubes ne sont alors pas dégradées comme dans le cas de la fonctionnalisation covalente. En revanche, la fonctionnalisation covalente crée une liaison chimique forte entre les deux ensembles permettant de maintenir en contact les deux ensembles de la dyade. Les dyades synthétisées grâce à la fonctionnalisation covalente sont donc plus stables et peuvent être utilisées beaucoup plus facilement que celles synthétisées via la fonctionnalisation non-covalente. Pour maintenir des propriétés électroniques intéressantes, la fonctionnalisation est souvent limitée à une fonction pour plus d'une centaine d'atomes de

carbone. Les méthodes de fonctionnalisation, utilisées jusqu'à présent, n'étaient cependant pas contrôlables.

Dans cette partie, les nanotubes de carbone sont utilisés comme élément donneur. L'utilisation des nanotubes comme donneur d'électrons est encore sous-étudiée même si de récentes publications témoignent d'un nouvel intérêt pour ce type de dyade^{12,13}. Le pérylène est la molécule qui a été choisie pour fonctionnaliser les nanotubes et créer un ensemble donneur-accepteur.

Protocole :

Une série de sels de nanotubes de carbone du lot n°0556 a été fonctionnalisée par un pérylène bromé synthétisé au laboratoire. Différents mélanges de réactifs carbone/potassium ont été préparés allant de C/K=8 à C/K=100. Le mode opératoire de la fonctionnalisation reprend celui développé dans le chapitre II (voir détails expérimentaux en annexe).

Les mesures de luminescence ont été obtenues dans le cadre d'un séjour au sein du Nanotubes Research Center de l'AIST (Institut des Science et Technologies Avancées pour l'Industrie), Tsukuba au Japon, financé par la Société Japonaise de Promotion de la Science (JSPS). Ces travaux ont été menés avec le Dr. Kazaoui de l'équipe du Professeur Iijima.

La caractérisation de l'ensemble donneur/accepteur a été réalisée par le Dr. Ehli de l'équipe du professeur Guldi à l'université d'Erlangen. Les propriétés photophysiques des nanotubes fonctionnalisés sont comparées à celles des nanotubes réoxydés sous air sec.

1. Fonctionnalisation covalente des nanotubes de carbone monoparoi par des pérylènes

• Synthèse de pérylènes asymétriques greffables

La synthèse des pérylènes est une activité développée au *Centre de Recherche Paul Pascal* par l'équipe d'Harald Bock¹⁴. Pour fonctionnaliser les nanotubes, un pérylène asymétrique avec un seul site greffable a été synthétisé par Harald Bock à partir du pérylène tétracarboxylique dianhydride *I* commercialement disponible (Schéma I-1). Les deux fonctions acides carboxyliques anhydres ont été ouvertes et estérifiées par un mélange de plusieurs groupements fonctionnels dont un dialcool (Schéma I-1). Grâce à une purification sur colonne chromatographique, le pérylène asymétrique avec une seule fonction alcool a pu être isolé. Ce pérylène asymétrique est enfin bromé par une réaction avec du tétrabromométhane (voir détail expérimentaux en annexe). Le pérylène bromé obtenu réagit avec les sels de nanotubes et se greffe à la surface du feuillet de graphène.

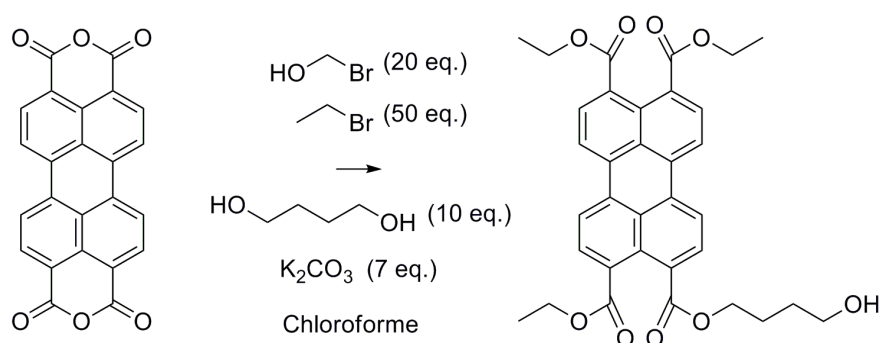


Schéma I-1 : Réaction de transformation du pérylène tétracarboxylique dianhydride en pérylène asymétrique. Le pérylène mono alcool est isolé par chromatographie (éluant : chloroforme/éthylacétate : 4/1).

• Fonctionnalisation des sels de nanotubes par le pérylène

L'ensemble des rapports de réactifs carbone/potassium de la série de sels est présenté dans le Tableau I-1. Dans cette partie nous travaillerons directement à partir du rapport de réactifs utilisés lors de la synthèse des sels. A la différence du chapitre II, le mélange de plus

¹⁴ Noémie Buffet, Éric Grelet, et Harald Bock, "Soluble and Columnar Liquid Crystalline Peropyrenequinones by Coupling of Phenalenones in Caesium Hydroxide," *Chemistry - A European Journal* 16, n°. 19 (2010): 5549-5553.

haute stœchiométrie correspond à un rapport $C/K=4$, soit 250 potassium pour 1000 carbones. Considérer cette valeur comme valeur réelle pour la stœchiométrie n'est pas réaliste. En effet, les valeurs maximales des rapports carbone/potassium mesurées pour la réduction des nanotubes monoparoï n'excèdent pas 10. Pour la suite de la discussion, la stœchiométrie correspondant au mélange de réactif $C/K=4$ sera prise égale à $C/K=8$ soit la plus forte réduction permise pour l'intercalation du graphite.

Stoich. KC_x (réactif)	KC_4	KC_{17}	KC_{40}	KC_{59}	KC_{83}	KC_{101}
K pour 1000 C	250	60	25	16	12	10

Tableau I-1 : Stœchiométries des sels calculées à partir du mélange de réactif ainsi que le nombre de potassium calculé pour 1000 carbones correspondant.

48 heures après l'addition du pérylène dissous dans le diméthylsulfoxyde sur la solution de nanotubes réduits, le mélange réactionnel est agrégé. La filtration permet de récupérer l'ensemble des agrégats. De nombreuses étapes de purification sont ensuite nécessaires pour éliminer les pérylènes non liés chimiquement aux nanotubes. Après plusieurs rinçages au diméthylsulfoxyde (DMSO) puis diméthylformamide (DMF), les nanotubes sont agités dans une solution de 1,2-dichlorobenzène puis centrifugés. Après la centrifugation, les nanotubes se déposent au fond du tube sous l'action de la force centrifuge. Le pérylène non greffé ne subit pas l'effet de la centrifugation. Il est extrait avec le surnageant. Le cycle dispersion-centrifugation est répété de nombreuses fois jusqu'à ce que le surnageant devienne transparent.

Une fois lavés par une solution d'acide chlorhydrique diluée puis rincés avec de l'eau déminéralisée, les nanotubes (Schéma I-2) sont séchés sous vide à 50°C pendant 12 heures.

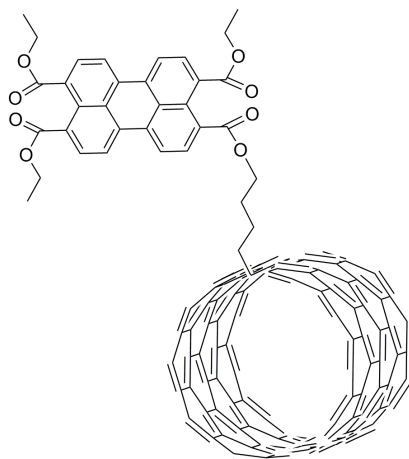


Schéma I-2 : Nanotubes de carbone monoparoi fonctionnalisés par le pérylène-3-carboxylique 5-oxybutyl ester, 4,9,10-tricarboxylique tri-éthyle ester.

2. Caractérisation des nanotubes fonctionnalisés par le pérylène

- **Caractérisation de la nature covalente de la fonctionnalisation**

D'après les mesures infrarouges réalisées sur la poudre de nanotubes fonctionnalisés il est difficile d'attribuer les bandes visibles aux bandes caractéristiques du pérylène. Pourtant la spectroscopie Raman apporte la preuve de la fonctionnalisation covalente des nanotubes de carbone (Figure I-1). En effet le rapport A_D/A_G augmente quelque soit la stœchiométrie des sels de départ. De plus l'allure de cette évolution est similaire à celle déjà observée dans le chapitre II avec la présence d'un pic réactionnel à la même stœchiométrie de mélange : $C/K_{\text{réactif}}=100$. En revanche la valeur A_D/A_G diminue pour les nanotubes fonctionnalisés à partir du sel sensé être le plus réduit. Ce résultat montre donc que l'excès de solution réductrice mélangés aux nanotubes ne semble pas augmenter le nombre de défauts sp^3 . Cela a déjà été observé dans le chapitre précédent mais aussi par Strano et al. pour des nanotubes fonctionnalisés avec les sels de diazonium¹⁵.

¹⁵ Michael S. Strano et al., "Electronic Structure Control of Single-Walled Carbon Nanotube Functionalization," *Science* 301, n°. 5639 (Septembre 12, 2003): 1519-1522.

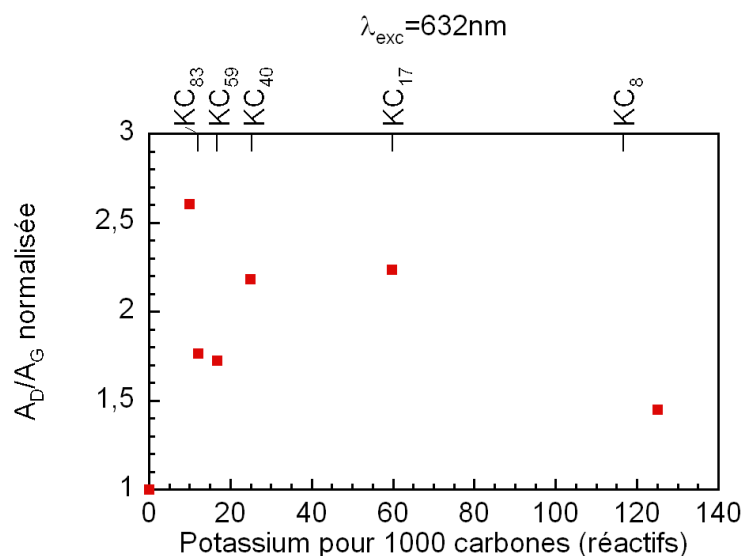


Figure I-1 : Evolution des rapports A_D/A_G des nanotubes de carbone monoparoï fonctionnalisés avec le pérylène-3-carboxylique 5-oxybutyl ester, 4,9,10-tricarboxylique tri-éthyle ester en fonction du nombre de charges portées par carbone mesurés par spectroscopie Raman pour une excitation à 632 nm. La stœchiométrie des sels correspondant à la quantité de charges calculés à partir du mélange de réactif est indiquée sur l'axe des abscisses secondaires.

- **Quantification de la fonctionnalisation**

La spectroscopie de photoélectrons montre que le pic de l'oxygène augmente après fonctionnalisation. La quantification qui découle des aires respectives de chaque élément permet de quantifier la teneur en oxygène dans les échantillons et de calculer ainsi le taux de greffage (Figure I-2). Les échantillons ont également été étudiés par analyses élémentaires. De manière similaire aux observations du chapitre II, une perte de masse plus importante est systématiquement observée pour les nanotubes fonctionnalisés par rapport aux nanotubes bruts. En considérant que cette perte de masses additionnelle est uniquement due aux molécules greffées, une estimation du taux de greffage est réalisée. Il existe un bon accord entre ces valeurs et les résultats obtenus par les analyses thermogravimétriques. Ces évolutions sont également en accord avec l'allure du rapport A_D/A_G mesuré par spectroscopie Raman hormis pour le point correspondant à la stœchiométrie KC_{59} . Les nanotubes fonctionnalisés à partir de cette stœchiométrie semblent contenir beaucoup plus de pérylène que ce qu'indique la valeur A_D/A_G . Cette faible valeur de A_D/A_G indique une faible quantité de groupements fonctionnels greffés de manière covalente. La forte présence de pérylène mesuré correspond probablement à du pérylène empilé de manière non-covalente à la surface

des nanotubes, qui n'aurait pas été complètement éliminé dans cet échantillon. Le pérylène possède en effet de nombreuses doubles liaisons carbone-carbone. Les interactions des orbitales π du pérylène interagissent avec les électrons π des nanotubes et stabilisent le pérylène à la surface des nanotubes sans créer de liaison covalente. Une purification insuffisante des nanotubes en est certainement la cause. En revanche la spectroscopie de photoélectrons confirme également le pic de fonctionnalisation pour le sel de stœchiométrie KC_{100} qui avait été révélé par la spectroscopie Raman.

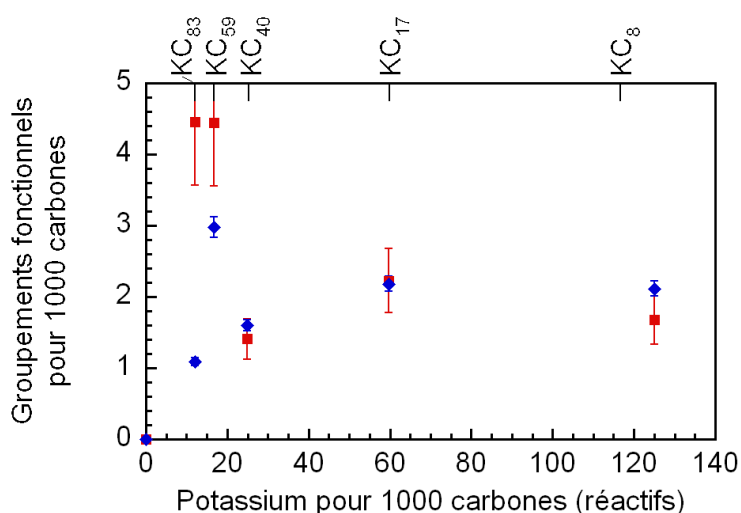


Figure I-2 : Variations de la quantité de groupements fonctionnels calculés à partir des résultats obtenus par spectroscopie de photoélectron (carrés) et analyse thermogravimétrique à 750°C (losange) en fonction du nombre de charges portées par les nanotubes. Les nanotubes sont fonctionnalisés avec le pérylène-3-carboxylique 5-oxybutyl ester, 4,9,10-tricarboxylique tri-éthyle ester. La stœchiométrie des sels correspondant calculée à partir du mélange de réactif est indiquée sur l'axe des abscisses secondaires.

Le greffage du pérylène-3-carboxylique 5-oxybutyl ester, 4,9,10-tricarboxylique tri-éthyle ester semble être moins efficace que pour les réactions rapportées dans le chapitre II. Le taux de greffage généré est d'une fonction tout les 470 atomes de carbone à une fonction tous les 700 atomes de carbone. En examinant la structure du pérylène, on remarque que les électrons des couches externes des atomes de carbone sont attirés par les atomes d'oxygènes des fonctions esters possédant une plus forte électronégativité. Ces carbones sont donc virtuellement moins riches en électrons et sont autant de sites électrophiles potentiels. Ils peuvent donc réagir avec un électron des nanotubes sans créer de fonctionnalisation. La présence de quatre groupements ester peut expliquer cette baisse de l'efficacité de la fonctionnalisation en multipliant les possibilités de réactions parasites.

Des mesures électrochimiques de ce système ont été effectuées par Matteo Iurlo à l'université de Bologne. L'analyse par voltampérométrie cyclique du pérylène seul présente deux pics de réduction à -1.65 V et -1.85 V et un pic d'oxydation à 1 V (Figure I-3). La réduction et l'oxydation sont relativement rapides. Le signal voltampérométrique des nanotubes fonctionnalisés en solution présente également les signaux de réduction du pérylène à -1.65 V et -2.1 V. En revanche aucun signal d'oxydation du pérylène n'est observé. D'après l'allure des signaux, la réduction du pérylène est plus lente lorsque le pérylène est lié aux nanotubes. Ces mesures électrochimiques confirment la présence de groupements pérylènes liés aux nanotubes.

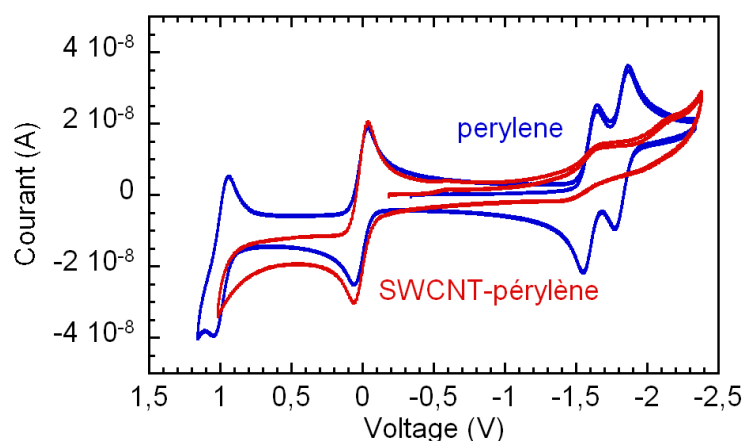


Figure I-3 : Voltampérogramme réalisé sur les nanotubes fonctionnalisés par le pérylène-3-carboxylique 5-oxybutyl ester, 4,9,10-tricarboxylique tri-éthyle ester. Le taux de greffage des nanotubes monoparoi vaut RC_{470} . Le pic à 0 V correspond au décaméthyl ferrocène, le couple redox utilisé comme référentiel.

Malgré cette faible efficacité, différentes quantités de groupements fonctionnels ont été greffées de manière covalente à la surface des nanotubes conférant de nouvelles propriétés optiques aux nanotubes.

3. Photoluminescence des nanotubes de carbone fonctionnalisés par le pérylène

Le but de cette partie est d'étudier la photoluminescence des nanotubes de carbones fonctionnalisés. Les nanotubes de carbones de chiralité (n,m) possèdent une structure électronique unique métallique ou semi-conductrice (Chapitre I)¹⁶. La découverte de la fluorescence des nanotubes semi-conducteurs¹⁷ a fourni une méthode d'identification rapide de la population de nanotubes présents dans un échantillon¹⁸. Pour réaliser ces mesures de photoluminescence (ou fluorescence) les nanotubes doivent être cependant isolés les uns des autres pour éviter tout contact intertubes, en particulier avec un tube métallique qui en éteindrait la fluorescence¹⁷. En effet les nanotubes métalliques ne fluorescent pas du fait de la continuité des bandes d'énergie au niveau de Fermi.

La structure électronique est très sensible à la fonctionnalisation et la fluorescence s'éteint rapidement à mesure que l'on fonctionnalise les nanotubes¹⁹. Les sites de greffage créent des liaisons sp^3 qui sont autant de défauts dans la structure sp^2 des nanotubes. La fonctionnalisation modifie le diagramme de densité d'état des nanotubes. En outre la présence de ces défauts favorise la recombinaison des paires électrons-trous sans émission de photons. Les études sur l'influence de la fluorescence menées sur des nanotubes fonctionnalisés sont rares. Ursey et al. ont déjà rapporté que les nanotubes dispersés et fonctionnalisés de façon covalente préservent une certaine fluorescence pourvu que la fonctionnalisation soit modérée²⁰. L'objectif de cette partie est d'étudier la fluorescence des nanotubes fonctionnalisés en solution dans du 1,2-dichlorobenzène sans utiliser de surfactant pour disperser les nanotubes.

¹⁶ Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., et Eklund P.C., *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, Academic Press., 1995.

¹⁷ Michael J. O'Connell et al., "Band Gap Fluorescence from Individual Single-Walled Carbon Nanotubes," *Science* 297, n°. 5581 (Juillet 26, 2002): 593-596.

¹⁸ Sergei M. Bachilo et al., "Structure-Assigned Optical Spectra of Single-Walled Carbon Nanotubes," *Science* 298, n°. 5602 (Décembre 20, 2002): 2361-2366.

¹⁹ Burghard, M., "Electronic and vibrational properties of chemically modified single-wall carbon nanotubes," *Surface Science Reports* 58, n°. 1 (Août 2005): 1-109.

²⁰ Monica L. Usrey, Ethan S. Lippmann, et Michael S. Strano, "Evidence for a Two-Step Mechanism in Electronically Selective Single-Walled Carbon Nanotube Reactions," *Journal of the American Chemical Society* 127, n°. 46 (Novembre 1, 2005): 16129-16135.

- **Dissolution des nanotubes fonctionnalisés et mesures des propriétés optiques**

Les nanotubes fonctionnalisés ont été dissous dans du 1,2-dichlorobenzène puis centrifugés à 5000 tours par minute pendant 15 minutes pour éliminer les plus gros agrégats. (Figure I-4). Au final, les nanotubes sont solubilisés et les solutions possèdent une couleur d'un noir profond. Dans les mêmes conditions de préparation les nanotubes bruts ne montrent aucune solubilité (Figure I-4).



Figure I-4 : Clichés des solutions de pérylène de référence seul (gauche), de nanotubes fonctionnalisés (milieu) et de nanotubes bruts (droite) après centrifugation à 5000 tours par minutes pendant 15 minutes. Les concentrations en pérylène dans les deux solutions ne sont pas équivalentes. Les nanotubes présentés ici ont été fonctionnalisés à partir du rapport de réactifs $C/K_{\text{réactif}}=250$.

Comme observé dans le chapitre II, les spectres d'absorption montrent différentes solubilités des nanotubes dans le 1,2-dichlorobenzène suivant la quantité de fonctions greffées (Figure I-5). Le taux de solubilisation maximale atteint 0.15 mg/ml. Bien que les taux de fonctionnalisation soient largement inférieurs à ceux rapportés pour les nanotubes fonctionnalisés par le 4'-cyano[1,1'-biphényle]-4-oxyptyle, les taux de solubilité sont comparables, probablement grâce aux nombreuses fonctions esters. Les nanotubes bruts mélangés au pérylène dans le 1,2-dichlorobenzène forment une suspension d'agrégats en solution.

Les nettes signatures de Van Hove prouvent que la structure électronique des nanotubes n'est pas perdue et que les nanotubes sont relativement bien individualisés. Étonnamment les bandes du pérylène à 447 et 476 nm ne sont pas visibles sur les spectres de nanotubes fonctionnalisés hormis pour les nanotubes RC₃₃₄. Pour cet échantillon, les différences entre le taux de carbone sp³ et la quantification des groupements fonctionnels indiquent la présence d'une grande quantité de pérylènes non liés chimiquement aux nanotubes. L'absence de signal détectable du pérylène est assez surprenante mais peut

s'expliquer par la faible quantité de groupements fonctionnels sur les nanotubes. Le signal du pérylène est ainsi masqué par celui des nanotubes comme cela a déjà été observé pour des nanotubes fonctionnalisés avec des phthalocyanines pour des taux de greffage équivalents²¹.

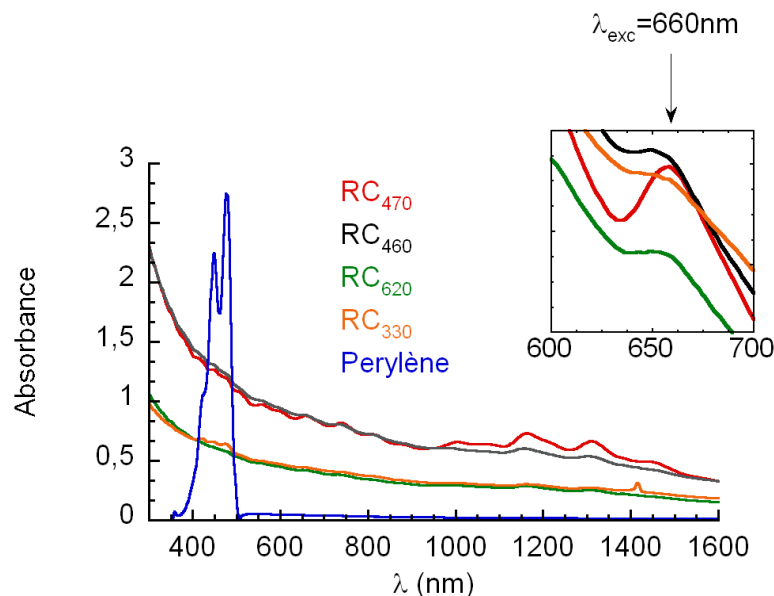


Figure I-5 : Spectres UV-visible et proche infrarouge des nanotubes de carbone fonctionnalisés avec différents taux de pérylène-3-carboxylique 5-oxybutyl ester, 4,9,10-tricarboxylique tri-éthyle ester ainsi que le pérylène de référence. Les nanotubes sont solubilisés dans le 1,2-dichlorobenzène.

Ces solutions sont excitées à une longueur de 660 nm qui correspond à la position d'une singularité de Van Hove pour des nanotubes semi-conducteurs (insert Figure I-5). Les nanotubes excités vont alors relaxer en émettant un photon. Les longueurs d'onde de fluorescence comprises entre 1100 et 1500 nm sont alors récupérées dans un photodétecteur.

Un signal de fluorescence est clairement identifiable d'après les spectres obtenus quelque soit le degré de fonctionnalisation des nanotubes (Figure I-6). L'allure est similaire à celle rapporté par Heller et al. pour le système SWCNT/SDS (dodécylsulfate de sodium)/H₂O²². Les pics de photoluminescence se trouvent globalement à la même position que les signatures optiques des singularités de Van Hove visibles par spectroscopie

²¹ Beatriz Ballesteros et al., "Single-Wall Carbon Nanotubes Bearing Covalently Linked Phthalocyanines – Photoinduced Electron Transfer," *Journal of the American Chemical Society* 129, n° 16 (Avril 1, 2007): 5061-5068.

²² Daniel A. Heller, Paul W. Barone, et Michael S. Strano, "Sonication-induced changes in chiral distribution: A complication in the use of single-walled carbon nanotube fluorescence for determining species distribution," *Carbon* 43, n° 3 (2005): 651-653.

d'absorption. Ainsi les énergies de photons émis correspondent aux niveaux E_{11} dans le diagramme de la structure électronique des nanotubes présenté dans le chapitre I comme cela a été montré pour des nanotubes dispersés¹⁸. Les pics peuvent être indexés à chaque chiralité des nanotubes (n,m) présents (Figure I-7) en s'appuyant sur les tables de fluorescence proposée par Bachilo et al.¹⁸.

L'intensité du signal mesuré augmente avec le taux de pérylènes greffés. Cela semble contredire le fait que la fonctionnalisation éteint la photoluminescence. Cependant, deux phénomènes entrent en compétition : 1) la perte de la fluorescence du fait de la fonctionnalisation covalente et 2) l'individualisation des nanotubes grâce à la fonctionnalisation covalente, qui favorise la fluorescence. Etant donné la très faible quantité de groupements fonctionnels, l'augmentation du nombre de groupements fonctionnels reste bénéfique pour la séparation des nanotubes et par conséquent pour l'observation de la luminescence des nanotubes.

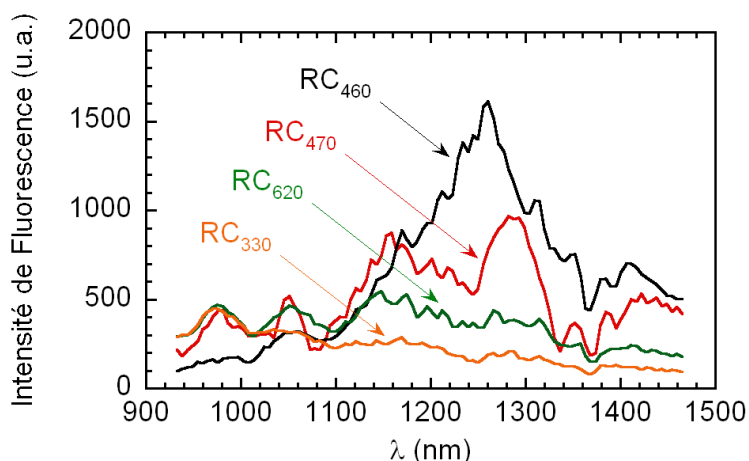


Figure I-6 : Spectres de fluorescence (traits pleins) des solutions de nanotubes de carbone fonctionnalisés avec le pérylène-3-carboxylique 5-oxybutyl ester, 4,9,10-tricarboxylique tri-éthyle ester.

- **Amélioration de la photoluminescence des nanotubes fonctionnalisés**

Les signaux mesurés par le photodétecteur montrent clairement la fluorescence des nanotubes en solution. Pourtant la résolution des pics de fluorescence de chaque échantillon reste faible pour réaliser une cartographie précise de la photoluminescence des nanotubes. Plusieurs facteurs diminuent la luminescence des nanotubes : la fonctionnalisation, la présence de nanotubes métalliques mais surtout la présence de fagots de plusieurs nanotubes.

Les ultrasons sont couramment utilisés pour fournir l'énergie suffisante pour séparer les nanotubes, et plusieurs temps de sonication ont donc été testés ici. Pourtant en seulement 10 minutes d'ultrasons à une puissance de 120 W, la photoluminescence des nanotubes fonctionnalisés de stœchiométrie RC_{470} diminue fortement jusqu'à quasiment s'éteindre après 30 minutes (Figure I-7). Cette brutale évolution n'est pas surprenante puisque les ultrasons sont connus pour casser les nanotubes²³. Le 1,2-dichlorobenzène peut se décomposer également et générer de l'acide chlorhydrique qui peut alors attaquer la surface des nanotubes²⁴. Ainsi la réduction de la longueur et la multiplication des défauts à la surface des nanotubes favorise la recombinaison des paires électrons-trous et donc la relaxation non radiative des nanotubes. Cette dégradation de la structure des nanotubes est visible sur les spectres d'absorption avec la diminution des signatures optiques des nanotubes.

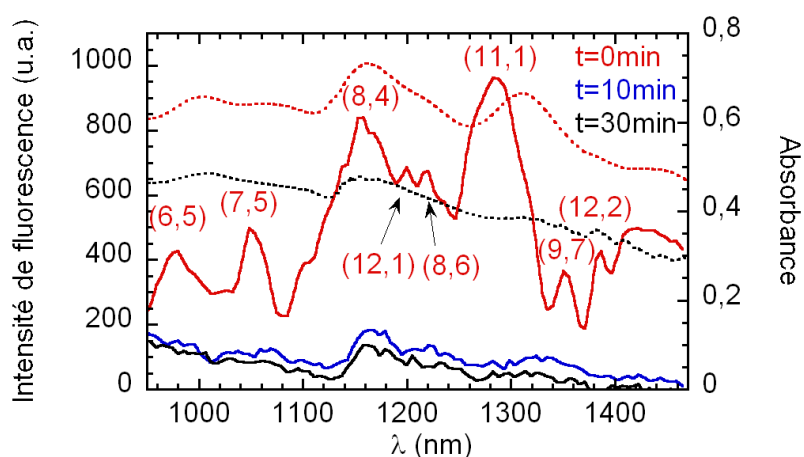


Figure I-7 : Spectres de fluorescence (traits pleins) et spectres d'absorption (pointillés) des solutions de nanotubes de carbone fonctionnalisés RC_{470} après 0, 10 et 30 minutes d'ultrasons. Les principaux pics de fluorescence sont indexés aux nanotubes de chiralité (n,m) correspondante¹⁸. Les nanotubes de carbone sont fonctionnalisés avec le pérylène-3-carboxylique 5-oxybutyl ester, 4,9,10-tricarboxylique tri-ethyl ester.

Les ultrasons dégradent rapidement la structure des nanotubes et diminuent donc la fluorescence. La deuxième solution pour améliorer la fluorescence serait de séparer les nanotubes semi-conducteurs des métalliques. Le procédé développé par Kazaoui et al. est

²³ Antoine Lucas et al., "Kinetics of Nanotube and Microfiber Scission under Sonication," *The Journal of Physical Chemistry C* 113, n°. 48 (Décembre 3, 2009): 20599-20605.

²⁴ H. Okuno et al., "Sonolytic degradation of hazardous organic compounds in aqueous solution," *Ultrasonics Sonochemistry* 7, n°. 4 (Octobre 2000): 261-264.

basé sur la dispersion sélective des nanotubes de chiralités (n,m) précises par du polythiophène. Les nanotubes sont ensuite centrifugés et les nanotubes les mieux dispersés correspondant à certaines chiralités de nanotubes semi-conducteurs sont alors récupérées dans le surnageant²⁵, Ce procédé n'est cependant pas applicable à nos nanotubes puisque la présence de groupements fonctionnels à la surface des nanotubes empêcherait certainement le polythiophène de venir recouvrir les nanotubes.

- **Cartographie de la photoluminescence des nanotubes fonctionnalisés**

La cartographie de fluorescence a été réalisée sur un appareil développé au sein de l'équipe de l'AIST sur la solution de nanotubes fonctionnalisés RC₄₇₀. Cette solution possède une intensité de fluorescence importante et des pics mieux résolus que les autres solutions de nanotubes. La carte obtenue montre des zones nettes de photoluminescence qui correspondent aux zones observés pour les nanotubes non fonctionnalisés dispersés dans du dodécylsulfate de sodium ou solubilisés dans la N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP)²⁶. Les positions des différentes chiralités observées par Giordani et al.²⁶ sont indiquées sur la carte et correspondent bien aux zones de plus grandes intensités de fluorescence. Cependant les pics de fluorescence sont beaucoup moins intenses et surtout moins résolus que les pics obtenus pour des nanotubes dispersés^{18,26}.

²⁵ N. IZARD et al., "Semiconductor-enriched single wall carbon nanotube networks applied to field effect transistors," *Applied Physics Letters* 92, n°. 24 (2008): 243112.

²⁶ Silvia Giordani et al., "Debundling of Single-Walled Nanotubes by Dilution: Observation of Large Populations of Individual Nanotubes in Amide Solvent Dispersions," *The Journal of Physical Chemistry B* 110, n°. 32 (2006): 15708-15718.

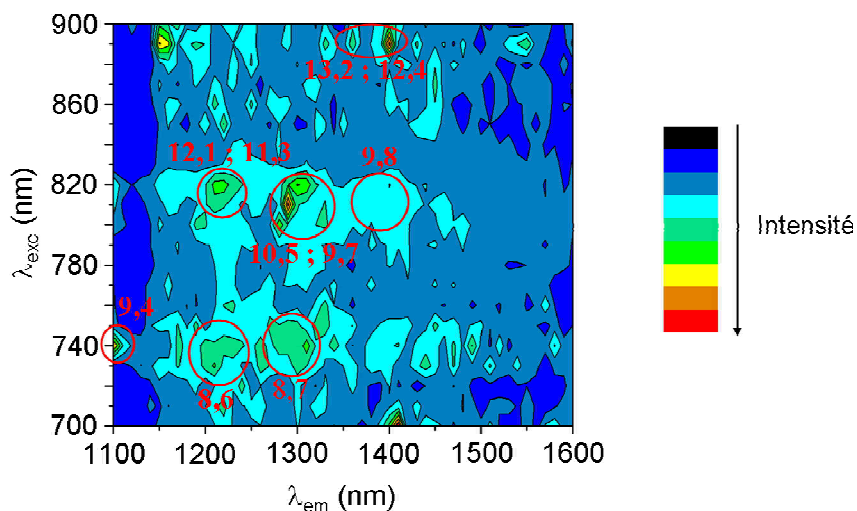


Figure I-8 : Cartographie de la photoluminescence de la solution de nanotubes de carbone fonctionnalisés RC₄₇₀ dans du 1,2-dichlorobenzène. Les nanotubes sont fonctionnalisés par le pérylène-3-carboxylique 5-oxybutyl ester, 4,9,10-tricarboxylique tri-éthyle ester.

Pour la première fois, des nanotubes fonctionnalisés de manière covalente et dissous dans un solvant organique peuvent émettre suffisamment de fluorescence pour réaliser une cartographie des nanotubes semi-conducteurs présents. Contrairement aux autres méthodes de fonctionnalisation, la fonctionnalisation des sels de nanotubes de carbone permet une modification contrôlée de la surface des nanotubes tout en préservant les propriétés optiques des nanotubes.

4. Etude des propriétés photophysiques donneur/accepteur : nanotubes de carbone/pérylène

Dans cette partie nous allons caractériser les propriétés photophysiques de l'ensemble donneur/accepteur formé par les pérylènes liés aux nanotubes en comparant les données spectrométriques du pérylène seul, des sels de nanotubes réoxydés (sans fonctionnalisation) et des nanotubes fonctionnalisés avec le pérylène. Les résultats présentés ici se concentrent uniquement sur les nanotubes fonctionnalisés à une stœchiométrie égale à RC₄₇₀ dont les propriétés optiques ont déjà été analysées en détail dans la partie précédente.

Protocole:

Pour les différentes caractérisations, les nanotubes fonctionnalisés ont été dispersés par du dodécylbenzène sulfonate de sodium dans l'oxyde de deutérium (D₂O) ou du tétrahydrofurane (THF). Les systèmes ainsi préparés ont été caractérisés par voltampérométrie cyclique, spectroscopie d'absorption et de fluorescence classique et résolue en temps.

La spectroscopie d'absorption résolue en temps est une technique de caractérisation largement utilisée dans les études des cinétiques rapides comme par exemple dans les réactions basées sur des transferts électroniques. Elle se différencie de la spectroscopie d'absorption classique car elle permet de voir les changements dans le temps des propriétés d'absorption d'un matériau excité. Les modifications de ces propriétés d'absorption indiquent les différents états successifs du système. Il est donc possible de suivre au cours du temps la relaxation de la dyade excitée. Pour ce faire, la dyade est, dans un premier temps, excitée par une brève impulsion laser. Une fois excitée, elle absorbe moins que dans son état relaxé. La différence d'absorption entre les deux états, excités et relaxés, est donc mesurée au cours du temps. Cette technique permet ainsi de remonter au temps de vie du système²⁷.

Pour un ensemble donneur-accepteur, la relaxation de l'élément donneur via un transfert électronique passe par une succession d'états intermédiaires à différents niveaux d'énergie que l'on peut identifier d'après les bandes d'absorption et les cinétiques de relaxation. La spectroscopie d'absorption dynamique des nanotubes fonctionnalisés de stœchiométrie RC₄₇₀ ne présente pas de bandes caractéristiques du pérylène à 447 et 476 nm. Par spectroscopie statique nous avons déjà remarqué l'absence de signaux provenant du pérylène (Figure I-5). Dans la région proche infrarouge, les variations sont plus importantes comme le montre la Figure I-9. Les signatures obtenues pour les nanotubes fonctionnalisés ne diffèrent pas de manière significative de celles obtenues pour les nanotubes réoxydés.

²⁷ Rudi Berera, Rienk van Grondelle, et John T. M. Kennis, "Ultrafast transient absorption spectroscopy: principles and application to photosynthetic systems," *Photosynthesis Research* 101, n°. 2 (Septembre 2009): 105-118.

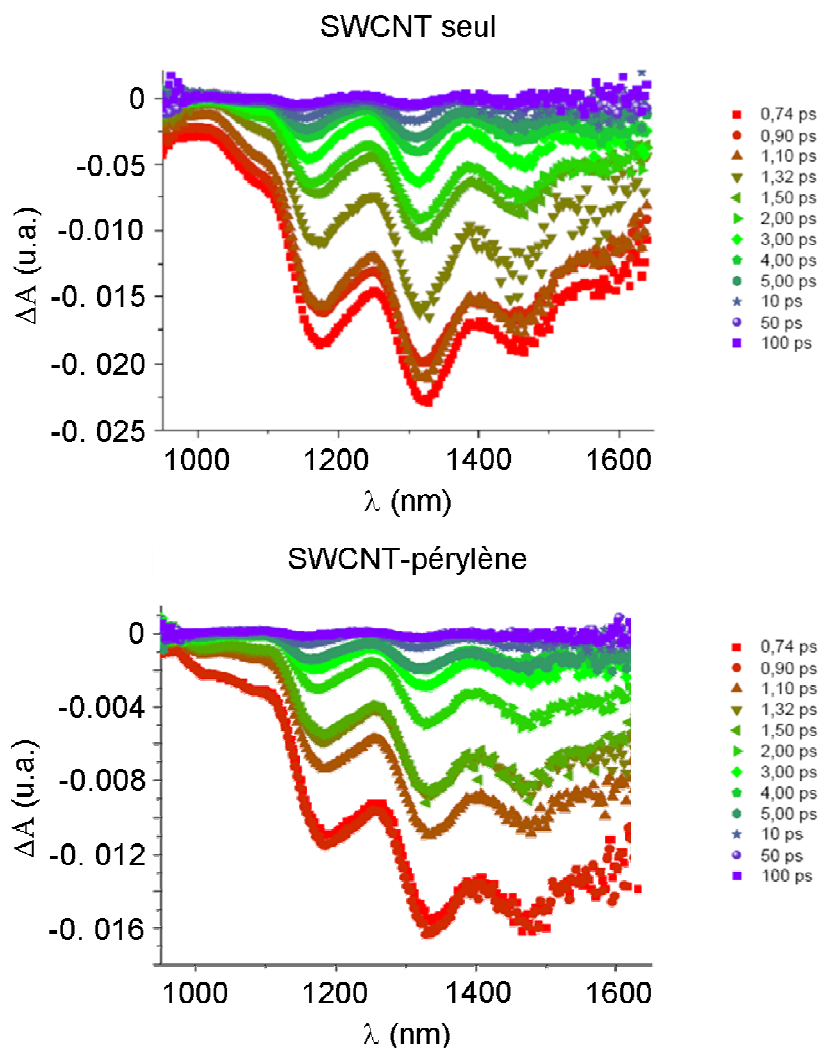


Figure I-9 : Spectres d'absorption dynamique pour les deux systèmes nanotubes réoxydés ou fonctionnalisés dispersés dans du tétrahydrofurane (THF). Les nanotubes de carbone monoparoi sont fonctionnalisés par le pérylène-3-carboxylique 5-oxybutyl ester, 4,9,10-tricarboxylique tri-éthyle ester à un taux de greffage RC_{470} .

Examinons à présents les spectres de fluorescence obtenus pour les dispersions de nanotubes réoxydés et bruts dans l'oxyde de deutérium (Figure I-10). Les pics de fluorescence obtenus sont beaucoup plus intenses et résolus que ceux présentés précédemment pour les solutions de nanotubes fonctionnalisés dans du 1,2-dichlorobenzène (Figure I-8). Ceci s'explique par l'emploi du surfactant qui sépare mieux les nanotubes. La fluorescence des nanotubes fonctionnalisés est moins importante que celle des nanotubes réoxydés du fait de la présence d'un plus grand nombre de défauts sp^3 à la surface des nanotubes. Pour des nanotubes monoparoi mélangés avec du pérylène, Ehli et al. ont rapporté un déplacement et une extinction des pics en dessous de 1200 nm¹². Pourtant ici, aucun déplacement de la position des pics dans le visible ou dans l'infrarouge n'est observable pour les nanotubes

fonctionnalisés avec le pérylène-3-carboxylique 5-oxybutyl ester, 4,9,10-tricarboxylique tri-éthyle ester.

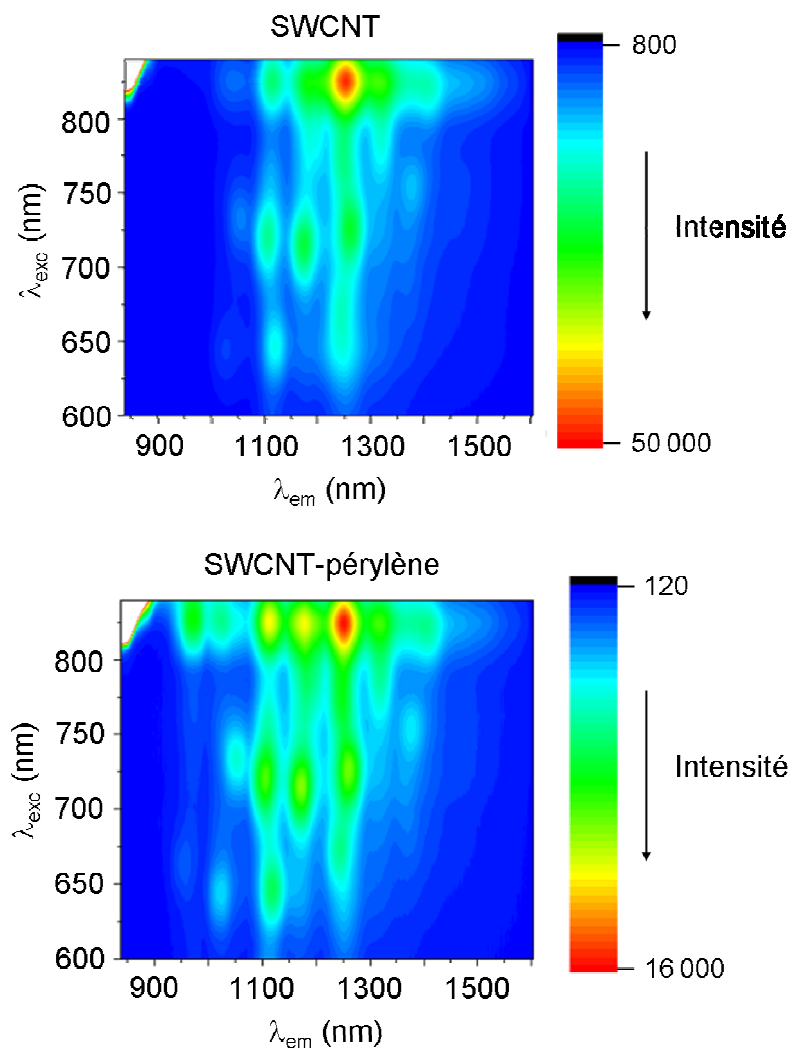


Figure I-10 : Cartographie de fluorescence des nanotubes réoxydés (haut) et fonctionnalisés (bas) par le pérylène-3-carboxylique 5-oxybutyl ester, 4,9,10-tricarboxylique tri-éthyle ester RC₄₇₀. Les nanotubes sont dispersés par du dodécylbenzène sulfonate de sodium par de l'oxyde de deutérium.

L'ensemble de ces résultats : spectroscopie d'absorption statique et résolue en temps ainsi que la spectroscopie de fluorescence semblent indiquer qu'il n'y a pas de transferts énergétiques ou électroniques entre le pérylène et les nanotubes de carbone. Pourtant un indice semble attester l'existence d'une certaine communication électronique entre les deux ensembles. La spectroscopie de fluorescence résolue en temps montre que l'émission des nanotubes réoxydés dispersés dans du tétrahydrofurane (THF) sans surfactant décroît de

manière mono-exponentielle ce qui n'est plus le cas après fonctionnalisation alors que la décroissance des nanotubes fonctionnalisés est modélisable par trois fonction exponentielles. La décroissance du pérylène seul peut être modélisée par deux fonctions exponentielles (Figure I-11 et Tableau I-2). La fluorescence du pérylène est perturbée par la présence des nanotubes. Ces mesures montreraient qu'il y a bien une communication électronique entre le pérylène et les nanotubes.

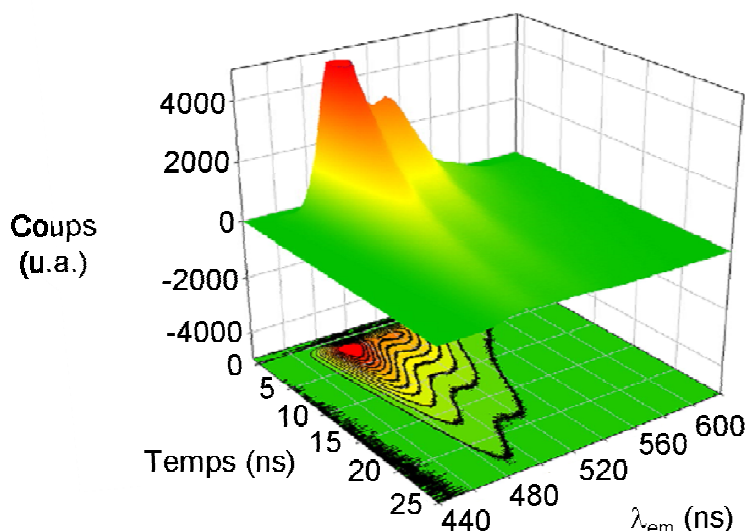


Figure I-11 : Mesure de fluorescence résolue en temps pour du pérylène seul.

	Temps (ns) à 448 nm		Temps (ns) à 484 nm	
RC₄₇₀	4	48%	6	48%
	1,3	40%	1,8	46%
	0,1	12%	0,3	6%
RC₄₆₀	3,7	50%	4	86%
	1,1	36%	1,3	12%
	<0,1	14%	0,1	2%
RC₆₃₀	3,6	51%	4,2	80%
	1	35%	1,2	18%
	<0,1	14%	0,1	2%
Pérylène seul	3,7	88%	4	97%
	<0,1	12%	1,1	3%

Tableau I-2 : Mesure de décroissance de la fluorescence pour les nanotubes fonctionnalisés avec le pérylène. R correspond au groupement pérylène.

Les mêmes mesures réalisées pour des nanotubes enrobés par du surfactant montrent une décroissance de la fluorescence mono-exponentielle identique à celles des nanotubes bruts. L'emploi de tensioactif détériore donc la communication entre les deux parties de la dyade. Le dodécylbenzène sulfonate de sodium (SDBS) pourrait venir s'intercaler entre les nanotubes et le pérylène et isoler le pérylène des nanotubes. La communication serait donc coupée entre les deux membres de l'ensemble donneur-accepteur et par spectroscopie le signal correspondant aux nanotubes seuls ne serait alors plus observable. Cette dernière caractérisation révèle l'existence d'une communication entre les nanotubes et les pérylènes. Le pérylène serait certainement empilé à la surface des nanotubes et l'ajout de tensioactif entraînerait la diminution ou l'extinction de cette communication. Les molécules du tensioactif viendraient s'intercaler entre les pérylènes et les nanotubes.

Il semble donc difficile de caractériser les propriétés de l'ensemble donneur-accepteur formé par les nanotubes fonctionnalisés avec le pérylène. La fluorescence résolue en temps a apporté un indice d'une communication électronique alors que les autres méthodes utilisées ne montrent aucun signal montrant la présence du pérylène. Deux raisons peuvent expliquer ces résultats. Tout d'abord l'utilisation du tensioactif peut réduire voire empêcher la communication entre le pérylène et les nanotubes comme cela a été observé par les mesures de fluorescence résolues en temps. Enfin le taux maximal de fonctionnalisation n'est que d'une fonction pour 500 atomes de carbone et peut donc être insuffisant pour modifier de manière détectable les propriétés des nanotubes. Les autres échantillons de nanotubes de carbone fonctionnalisés avec différentes quantités de pérylène donnent des résultats similaires.

Bilan :

Le procédé de fonctionnalisation a pu être appliqué à une nouvelle classe de molécules : les pérylènes. L'addition de pérylènes asymétriques bromés sur une solution de sels de nanotubes de carbones engendre un ancrage covalent comme nous l'avons vérifié par spectroscopie Raman. En variant le quantité de sels de naphthalène versés, différentes quantités de groupements peuvent être greffées allant de 1.1 fonctions à 2.2 fonctions pour 1000 atomes de carbone. Le rendement de la fonctionnalisation est inférieur à ceux rapporté dans le

chapitre II. Cette observation peut s'expliquer par l'existence d'un plus grand nombre de réactions parasites liées à la présence de 4 fonctions ester créant autant de sites électrophiles susceptibles de réagir sans engendrer de fonctionnalisation.

Les nanotubes fonctionnalisés sont solubles dans du 1,2-dichlorobenzène à des concentrations allant jusqu'à 0.15 mg/ml. Les fonctions du pérylène, notamment les groupements esters, permettent de solubiliser les nanotubes même si le taux de greffage est inférieur à celui des nanotubes fonctionnalisés par exemple avec le 4'-cyano[1,1'-biphényle]-4-oxybutyl. Les mesures de fluorescence ont permis d'identifier un net signal de photoluminescence des nanotubes fonctionnalisés en solution sans l'emploi d'aucun tensioactif et d'identifier les nanotubes semi-conducteurs à l'origine de la luminescence. La fonctionnalisation modérée obtenue ne détruit donc pas la structure électronique des nanotubes tout en permettant d'obtenir des concentrations relativement importantes en nanotubes suffisamment isolés en solution.

Les caractérisations sur la dyade donneur-accepteur nanotube-pérylène n'ont pas montré de manière significative la présence de transfert électronique comme le rapportent Ehli et al.¹² pour un système non-covalent similaire. Ce résultat décevant peut s'expliquer par un taux de fonctionnalisation trop faible mais aussi par l'utilisation d'un tensioactif qui pourrait venir écranter les nanotubes comme le suggère les mesures de spectroscopie de fluorescence en temps réalisées avec et sans dodécylbenzène sulfonate de sodium.

II. Fonctionnalisation covalente par des molécules donneuses d'électrons

Les ensembles donneur-accepteur à base de nanotubes de carbone comme élément donneur d'électrons ont été déjà largement étudiés²⁸. La littérature rapporte de nombreux exemples de fonctionnalisation des nanotubes par des molécules organiques ou des complexes. Les deux types de fonctionnalisation ont été déjà testés : la fonctionnalisation

²⁸ Vito Sgobba et Dirk M. Guldi, "Carbon nanotubes-electronic/electrochemical properties and application for nanoelectronics and photonics," *Chemical Society Reviews* 38, n° 1 (2009): 165-184.

covalente, celle qui va nous intéresser ici, et la fonctionnalisation non covalente²⁹. En effet grâce à leur structure comportant un grand nombre de cycles de carbones conjugués, les molécules organiques utilisées s'adsorbent facilement à la surface des nanotubes grâce aux interactions de leurs orbitales π avec celle des nanotubes. On parle alors d'empilement π . Ce type de fonctionnalisation a l'avantage de ne pas engendrer de création de carbone sp^3 qui modifient radicalement la structure électronique des nanotubes et diminue la conductivité des nanotubes. Cependant, le lien entre donneur et accepteur est à priori plus fragile et limitant pour l'application dans des cellules voltaïques.

Les deux principales familles de molécules qui ont été étudiées dans la littérature sont les porphyrines et les phtalocyanines (Schéma II-1). Ces molécules ont été utilisées telles quelles avec des nanotubes, on parle alors de fonctionnalisation non-covalente^{29,30}. Ces molécules peuvent être également greffées de manière covalente²⁸. L'espaceur ou le lien entre les deux entités de la dyade conditionne ses performances. Le lien entre les molécules et les nanotubes peut être rigide grâce à des liaisons conjuguées³¹. Les électrons sont alors transmis aux nanotubes grâce aux liaisons conjuguées. Le lien peut être souple et les électrons sont transmis aux nanotubes grâce aux recouvrements des orbitales π entre la molécule et le nanotube³². Afin d'améliorer le temps de vie des charges séparées et augmenter ainsi le rendement de photo-conversion, l'architecture des molécules greffées est modifiable pour éloigner le plus possible les charges. Les temps de vie passent de quelques microsecondes à 380 ms³³.

Comme cela a déjà été mentionné plusieurs fois, la fonctionnalisation covalente établit un lien fort et stable entre le nanotube et le groupement fonctionnel contrairement à la fonctionnalisation non-covalente mais elle diminue leurs propriétés électroniques. La quantité de fonctions greffées doit être modérée pour préserver autant que possible le réseau de carbone sp^2 . Idéalement il faudrait augmenter la quantité de chromophores greffés sans augmenter le nombre de carbone sp^3 créés. Dans cette optique, des chaînes polymères

²⁹ G. M. Aminur Rahman et al., "Electronically interacting single wall carbon nanotube-porphyrin nanohybrids," *Journal of Materials Chemistry* 16, n° 1 (2006): 62-65.

³⁰ M. Ángeles Herranz et al., "Spectroscopic Characterization of Photolytically Generated Radical Ion Pairs in Single-Wall Carbon Nanotubes Bearing Surface-Immobilized Tetrathiafulvalenes," *Journal of the American Chemical Society* 130, n° 1 (Janvier 1, 2008): 66-73.

³¹ Zhen Guo et al., "Covalently porphyrin-functionalized single-walled carbon nanotubes: a novel photoactive and optical limiting donor-acceptor nanohybrid," *Journal of Materials Chemistry* 16, n° 29 (2006): 3021-3030.

³² G.J. Kavarnos et N.J. Turro, "Photosensitization by reversible electron transfer: Theories, experimental evidence, and examples," *Chemical Reviews* 86, n° 2 (1986): 401-449.

³³ Hiroshi Imahori et al., "Charge Separation in a Novel Artificial Photosynthetic Reaction Center Lives 380 ms," *Journal of the American Chemical Society* 123, n° 27 (Juillet 1, 2001): 6617-6628.

chargées interagissant électrostatiquement avec plusieurs porphyrines peuvent être utilisées³⁴. Une dernière stratégie a été développée récemment par l'équipe de Stéphane Campidelli. Elle consiste à greffer des dendrimères construits à partir de chromophores^{35,36}.

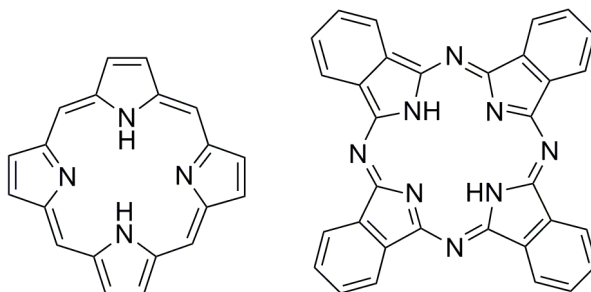


Schéma II-1 : Structure d'une molécule de porphyrine (à gauche) et de phthalocyanine (à droite). Les deux molécules possèdent avec un cœur protoné par deux atomes d'hydrogène.

S'il l'on veut utiliser les avantages de la fonctionnalisation covalente sans pour autant dégrader les performances des nanotubes, il serait intéressant de pouvoir contrôler le nombre de fonctions greffées de manière covalente. D'après les résultats obtenus au chapitre II, le contrôle de la réduction des nanotubes de carbone permet le contrôle de fonctionnalisation covalente. Réussir à appliquer cette méthode de fonctionnalisation pour une molécule donneuse d'électron permettrait d'envisager la synthèse de dyades au taux de greffage désiré.

Cette partie détaille les résultats obtenus pour la fonctionnalisation covalente des nanotubes de carbone via les sels avec un type de molécules organiques donneur d'électrons: la porphyrine. Si la réaction permet de greffer la porphyrine à la surface des nanotubes alors en ajustant la réduction des nanotubes, différentes quantités de porphyrine pourraient être greffées de manière contrôlée.

³⁴ D.M. Guldi et al., "Donor-acceptor nanoensembles of soluble carbon nanotubes," *Chemical Communications* 10, n°. 18 (2004): 2034-2035.

³⁵ Stéphane Campidelli et al., "Facile Decoration of Functionalized Single-Wall Carbon Nanotubes with Phthalocyanines via "Click Chemistry"," *Journal of the American Chemical Society* 130, n°. 34 (2008): 11503-11509.

³⁶ Thomas Palacin et al., "Efficient Functionalization of Carbon Nanotubes with Porphyrin Dendrons via Click Chemistry," *Journal of the American Chemical Society* 131, n°. 42 (Octobre 28, 2009): 15394-15402.

Protocole :

Les nanotubes utilisés dans cette partie sont des nanotubes monoparoi (procédé HiPCO, lot n° 0556). Ces nanotubes n'ont subi aucune étape de purification. Les nanotubes ont été fonctionnalisés en solution après centrifugation à 4000 tours par minutes pendant une heure. Le protocole utilisé est identique au protocole développé dans le chapitre précédent (voir détails expérimentaux en annexe). Dans cette partie une seule stœchiométrie de sel a été étudiée correspondant au mélange de réactif carbone/potassium égale à 8.

La porphyrine utilisée pour la fonctionnalisation est une porphyrine asymétrique bromée. Son cœur est déprotoné et métallé par un atome de zinc (II) chélaté.

1. Fonctionnalisation covalente des nanotubes de carbone monoparoi par des porphyrines

- **Synthèse de porphyrines asymétriques greffables**

Les porphyrines sont largement disponibles commercialement sous leur forme symétrique, c'est-à-dire avec quatre groupements identiques R_{1-4} identiques (Schéma II-2). Pour fonctionnaliser les nanotubes, il a fallu synthétiser une porphyrine asymétrique avec un seul groupement greffable. De telles porphyrines ne sont pas disponibles commercialement, nous les avons donc synthétisées.

De nombreux travaux sur la synthèse des porphyrines ont été menés depuis les années 1930 comme en témoigne l'existence d'un Handbook spécifique à la chimie des porphyrines³⁷. On distingue ainsi deux types de porphyrines substituées que l'on classe suivant la région de fonctionnalisation : les porphyrines *meso*-substituées (seuls les sites *meso* sont substitués, Schéma II-2) et celles β -substituées (seuls les sites β sont substitués, Schéma II-2). Dans ce travail, la porphyrine utilisée est une porphyrine *meso*-substituée. Compte tenu de la diversité des voies de synthèse et des réactifs possibles, une multitude de porphyrines peuvent être préparées avec des rendements variables. La question du rendement dans la synthèse des porphyrines est critique car souvent inférieur à 20 %.

³⁷ Karl M. Kadish, Kevin Smith, et Guillard, *Handbook of Porphyrin Science*, vol. 1 (Elvesier, sans date).

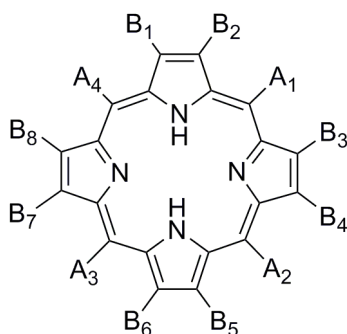


Schéma II-2 : Structure d'une molécule de porphyrine avec un cœur protoné par deux atomes d'hydrogènes. Les groupements A_i représentent les sites *meso* et les groupements B_i représentent les sites β.

Hormis quelques méthodes de synthèses indirectes mettant en jeu des dérivés du dipyrrole ou du dipyranne, il existe trois voies principales pour des synthèses directes de *meso*-porphyrines. La première méthode a été développée dans les années 1930 par Rothermund à partir de pyrrole et de benzaldéhyde (Schéma II-3)³⁸. Elle permet d'obtenir une *meso*-tétraphényle porphyrine avec un rendement maximal de 5 %.

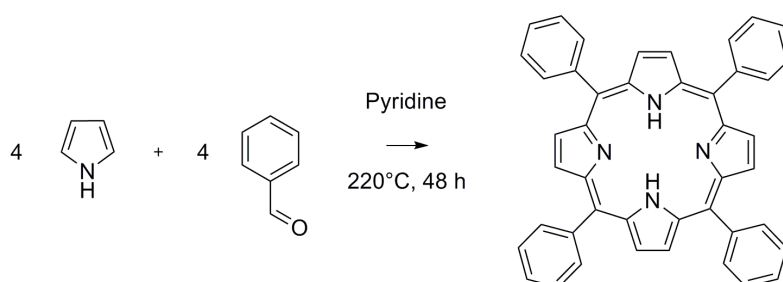


Schéma II-3 : Synthèse d'une molécule de porphyrine par la méthode de Rothermund.

Dans les années 1960, Adler et Longo rapportent la synthèse de porphyrine par condensation d'aldéhyde et de pyrrole dans l'acide propanoïque porté à reflux sous air³⁹. En refroidissant la solution d'acide propanoïque, les porphyrines cristallisent et sont facilement isolables. Le rendement de synthèse de la *meso*-tétraphényle porphyrine atteint alors 20 % (Schéma II-5).

La dernière méthode dite de Lindsey a été mise au point plus récemment. Cette méthode permet de préparer des porphyrines dans des conditions douces à température

³⁸ Paul Rothermund, "Formation of porphyrins from pyrrole and aldehydes," *Journal of the American Chemical Society* 57, n° 10 (Octobre 1, 1935): 2010-2011.

³⁹ Alan D. Adler et al., "A simplified synthesis for meso-tetraphenylporphyrine," *The Journal of Organic Chemistry* 32, n° 2 (Février 1, 1967): 476.

ambiante. La réaction est catalysée par un acide comme l'acide trifluoroacétique en l'absence d'oxygène. Un dérivé de la porphyrine avec 4 protons de cœur est obtenu. Le cœur est ensuite oxydé par du 2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone plus connu sous le nom de DDQ (Schéma II-4). Le rendement obtenu pour la formation de la *meso*-tétraphényl porphyrine est de 46 %⁴⁰. Cette méthode s'avère être cependant très dépendante des conditions de synthèse et nécessite des concentrations très faibles en réactifs.

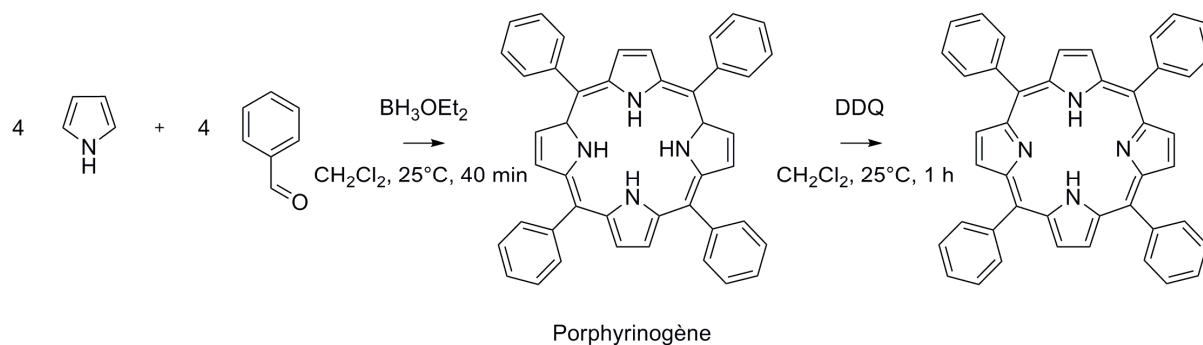


Schéma II-4 : Synthèse d'une molécule de porphyrine par la méthode de Lindsey.

Bien que le rendement soit inférieur à la méthode de Lindsey, beaucoup de synthèses sont toujours réalisées via à la méthode d'Adler ; en particulier pour la synthèse des porphyrines asymétriques. En modifiant la méthode d'Adler, Little et al. ont synthétisé des *meso*-arylporphyrines asymétriques en mélangeant le pyrrole avec deux aldéhydes différents (Schéma II-5)⁴¹. En fonction de la fraction de chacun des aldéhydes, Little et al. arrivent à synthétiser des porphyrines substituées possédant de un à trois substituants identiques en position *meso*. Pour un mélange en proportions équivalentes de deux aldéhydes : A et B, un mélange de 6 porphyrines sera obtenu d'après les règles binomiales (Tableau II-1) :

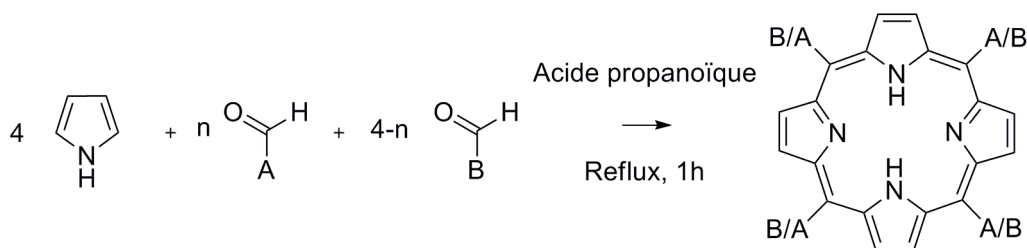


Schéma II-5 : Synthèse d'une molécule de porphyrine par la méthode de Little. La méthode de Adler et Longo revient à considérer $n=0$ ou $n=4$.

⁴⁰ Jonathan S. Lindsey, Henry C. Hsu, et Irwin C. Schreiman, "Synthesis of tetraphenylporphyrins under very mild conditions," *Tetrahedron Letters* 27, n°. 41 (1986): 4969-4970.

⁴¹ Robert G. Little et al., "The synthesis of some substituted tetraarylporphyrins," *Journal of Heterocyclic Chemistry* 12, n°. 2 (1975): 343-349.

Type de porphyrines	Rendement relatif
A ₄	6,25 %
A ₃ B	25 %
<i>cis</i> -A ₂ B ₂	25 %
<i>trans</i> -A ₂ B ₂	12,5 %
AB ₃	25 %
B ₄	6,25 %

Tableau II-1 : Rendement relatif des types de porphyrine obtenus par un mélange de deux aldéhydes A et B en proportions identiques.

La porphyrine greffable sur les nanotubes doit être de type A₃B où B correspond à la partie réactive vis-à-vis de la fonctionnalisation. La synthèse de ce type de porphyrine est maximisée pour un mélange d'aldéhydes A/B = 3/1. Le rendement relatif des porphyrines A₃B vaut alors 42.9 % (Tableau II-2).

Type de porphyrines	Rendement relatif
A ₄	31.64 %
A ₃ B	42.9 %
<i>cis</i> -A ₂ B ₂	14.06 %
<i>trans</i> -A ₂ B ₂	7.03 %
AB ₃	4.69 %
B ₄	0.39 %

Tableau II-2: Rendement relatif de types de porphyrine asymétrique obtenus par un mélange de deux aldéhydes A et B pour un rapport A/B=4.

Les porphyrines synthétisées sont purifiées par une première étape de recristallisation pour éliminer la grande quantité de pyrrole polymérisé, sous produit important de la réaction formant une mélasse noire. La grande quantité de porphyrines non désirées implique ensuite de fastidieuses et minutieuses étapes de purification sur colonne chromatographique. Au final, la porphyrine monosubstituée : 5-(p-hydroxyphényle)-10,15,20-tris(phényle)-porphyrine est obtenue avec un rendement de 4 %. Pour pouvoir être greffée, la porphyrine est bromée via une réaction d'éthérisation de Williamson sur le groupement hydroxyphényle avec le 1, 2 dibromoéthane (Schéma II-6). La nature du lien entre les deux ensembles donneur et

accepteur influence le transfert électronique et la séparation des charges. L'espaceur choisi est un espaceur non conjugué et relativement court pour limiter l'interaction π entre la porphyrine et le nanotube.

La porphyrine est enfin métallée par un cation Zn(II) pour éliminer les protons du cœur relativement acides susceptibles de réagir. L'ensemble des synthèses et purifications est repris en détails en annexe.

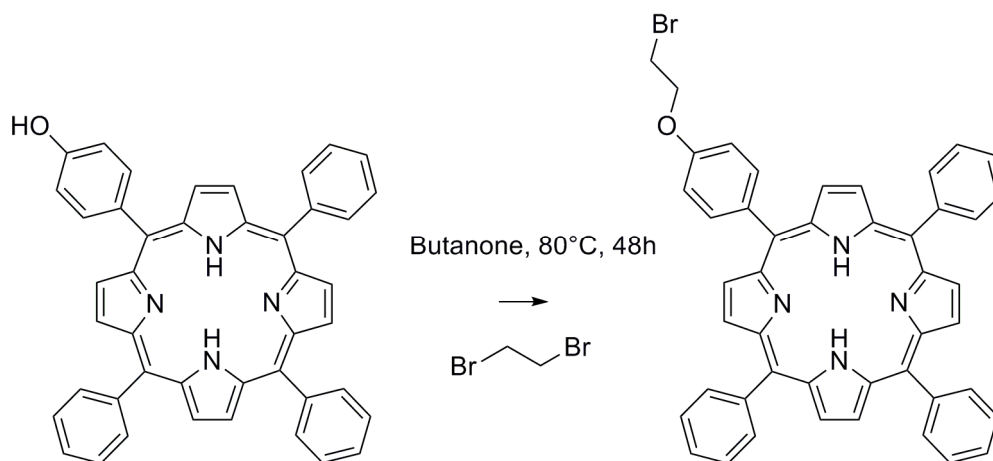


Schéma II-6 : Réaction de Williamson sur la 5-(*p*-hydroxyphényle), 10-15-20-tris(phényle) porphyrine.

• Fonctionnalisation des sels de nanotubes par la porphyrine

Les sels de nanotubes ont été préparés avec une solution de naphthalène de potassium dans le tétrahydrofurane avec un mélange de réactif carbone/potassium égal à 8. L'addition de la porphyrine bromée dans la solution de nanotubes de carbone provoque une transformation de la solution en une suspension d'agrégats. La filtration permet de récupérer le dépôt noir. Comme pour les pérylènes de nombreuses étapes de purification sont nécessaires pour éliminer les porphyrines non liées chimiquement aux nanotubes. Après plusieurs rinçages avec du diméthylsulfoxyde (DMSO) puis du diméthylformamide (DMF), le même procédé de purification que celui utilisé avec le pérylène est mis en place. Les nanotubes sont agités dans une solution de 1,2-dichlorobenzène puis centrifugés. Après 20 minutes de centrifugation, les nanotubes précipitent et le surnageant contenant la porphyrine seule dans le solvant est extrait. Le cycle dispersion-centrifugation est répété de nombreuses fois jusqu'à ce que le surnageant récupéré soit transparent.

Cette fastidieuse étape de purification est nécessaire pour bien s'assurer que les porphyrines détectées par la suite seront bien uniquement des porphyrines greffées de manière covalente. Les nanotubes fonctionnalisés (Schéma II-7) sont ensuite lavés avec une solution d'acide chlorhydrique diluée, rincés à l'eau déminéralisée et séchés sous vide à 50°C.

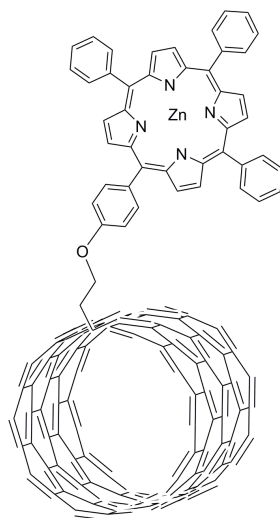


Schéma II-7 : Nanotubes de carbone fonctionnalisés par la 5-(*p*-éthoxyphényle), 10-15-20-tris(phényle) zinc porphyrine.

2. Caractérisation des nanotubes fonctionnalisés par la porphyrine

- **Caractérisation de la nature covalente de la fonctionnalisation**

Les porphyrines ont tendance à venir s'empiler à la surface des nanotubes sans créer de liaisons covalentes. Les analyses infrarouges, UV-visible ou les mesures quantitatives permettent d'identifier la présence de porphyrines sans pour autant statuer sur la nature covalente ou non de cette fonctionnalisation. Seule la spectroscopie Raman apporte la preuve d'une fonctionnalisation covalente par l'augmentation de la bande D par rapport à la bande G.

Les porphyrines sont des pigments organiques qui ont une forte bande d'absorption à 425 nm, la bande de Soret, et des bandes plus faibles (bandes Q) vers 480, 510, 550 et 590 nm (Figure II-1). Par spectroscopie Raman à 632 nm et surtout à 514 nm l'échantillon de nanotubes fonctionnalisés émet un fort signal de photoluminescence dû à la porphyrine.

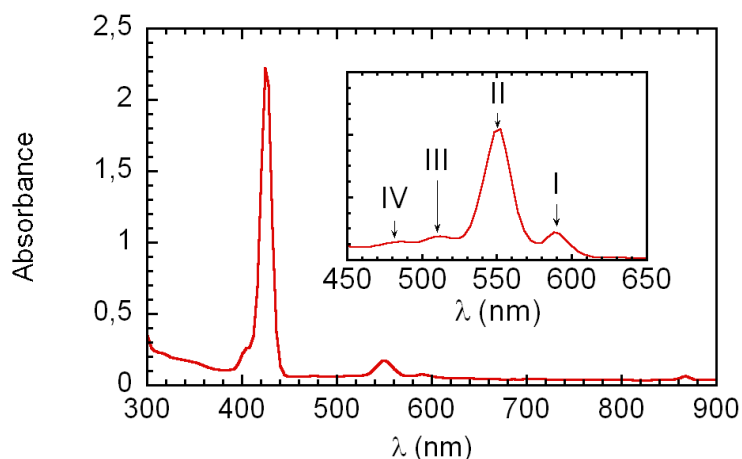


Figure II-1 : Spectre d'absorbance UV-visible dans la 5-(*p*-bromoéthoxyphényle), 10-15-20-tris(phényle) zinc porphyrine dans le 1,2-dichlorobenzène.

Pour supprimer cette luminescence, les mesures ont été réalisées à 468 nm. D'après le diagramme de Kataura présenté dans le chapitre I, à cette longueur d'onde, le signal Raman émis provient des nanotubes métalliques mais également des nanotubes de gros diamètres semi-conducteurs. La Figure II-2 montre les différents spectres des échantillons de référence et des nanotubes fonctionnalisés. L'intensité de la bande D à 1345cm^{-1} augmente après la fonctionnalisation traduisant la création de carbone sp^3 à la surface des nanotubes. La valeur des rapports A_D/A_G passe ainsi de 0.02 à 0.046 après fonctionnalisation. Les pics des bandes D, G, 2D ainsi que la plupart des bandes des modes de vibrations radiales sont déplacées de 3 cm^{-1} vers les hautes fréquences après fonctionnalisation. Le pic le plus haut en fréquence de la région de modes de vibrations radiales à 300 nm n'est pas déplacé. De tels déplacements ont déjà été rapportés pour des nanocornes fonctionnalisées avec des porphyrines et sont interprétés comme une conséquence de la fonctionnalisation covalente⁴². Les pics caractéristiques de la porphyrine sont également présents sur les spectres de nanotubes fonctionnalisés, indiquant de la présence de porphyrines à la surface des nanotubes de carbones.

⁴² C. Cioffi et al., "Synthesis, characterization, and photoinduced electron transfer in functionalized single wall carbon nanohorns," *Journal of the American Chemical Society* 129, n°. 13 (2007): 3938-3945.

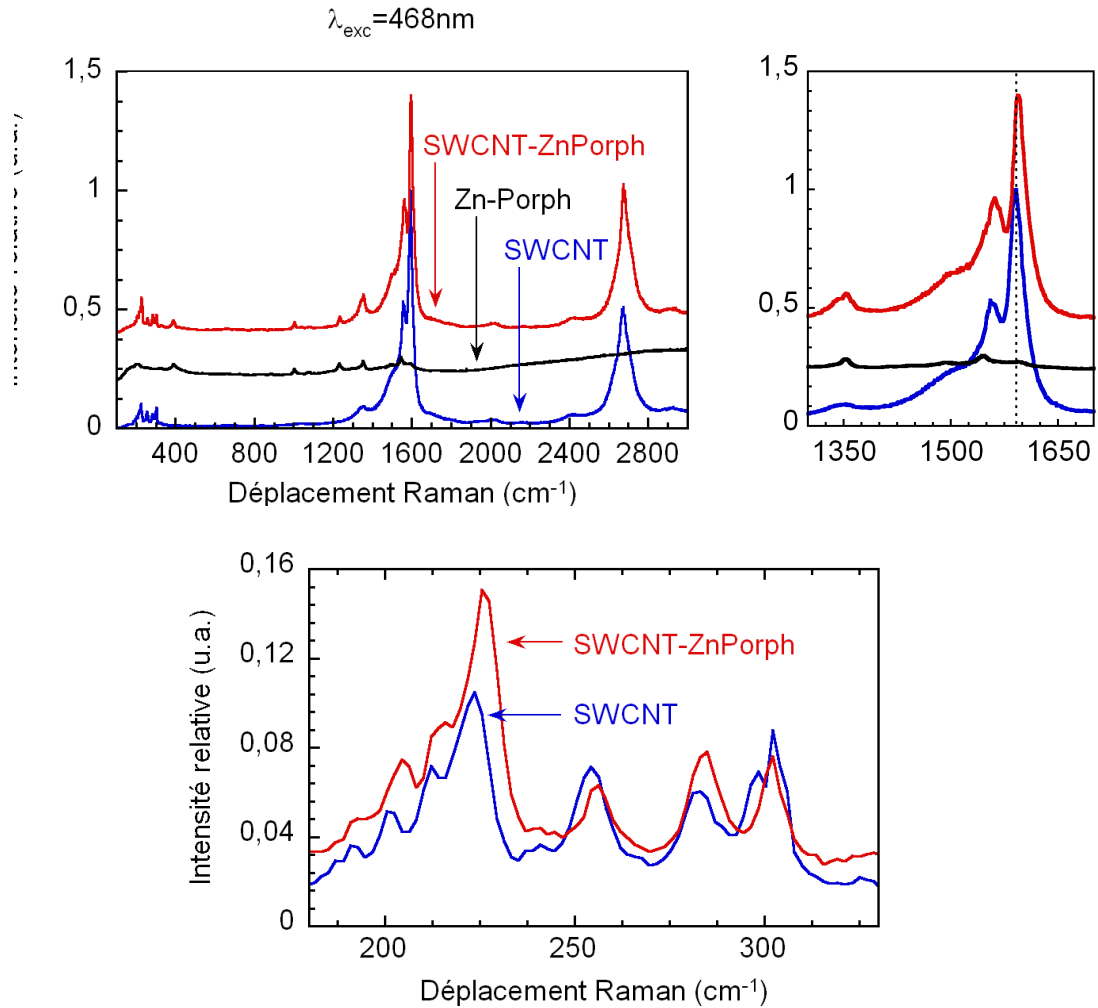


Figure II-2 : Haut : Spectres Raman pour une excitation à 468 nm des nanotubes monoparoï de référence (bleu), de la porphyrine métallée de référence (noir) et des nanotubes fonctionnalisés par la 5-(*p*-éthoxyphényle), 10-15-20-tris(phényle) zinc porphyrine (rouge). La figure de droite est un agrandissement de la région des bandes D et G. **Bas :** Spectres Raman sur la région des modes de vibrations radiales. Les spectres sont normalisés par rapport à la bande G⁺ puis déplacés dans un souci de clarté.

La spectroscopie Raman prouve donc que les nanotubes sont bien fonctionnalisés de manière covalente par la porphyrine. La spectroscopie de photoélectrons et l'analyse thermogravimétrique permettent de quantifier le nombre de porphyrines greffées.

- **Quantification du nombre de porphyrines**

La porphyrine greffée présente un grand nombre d'hétéroatomes : 4 atomes d'azote, un atome de zinc. Par spectroscopie de photoélectrons nous pouvons donc identifier la présence de ces différents éléments (Figure II-3).

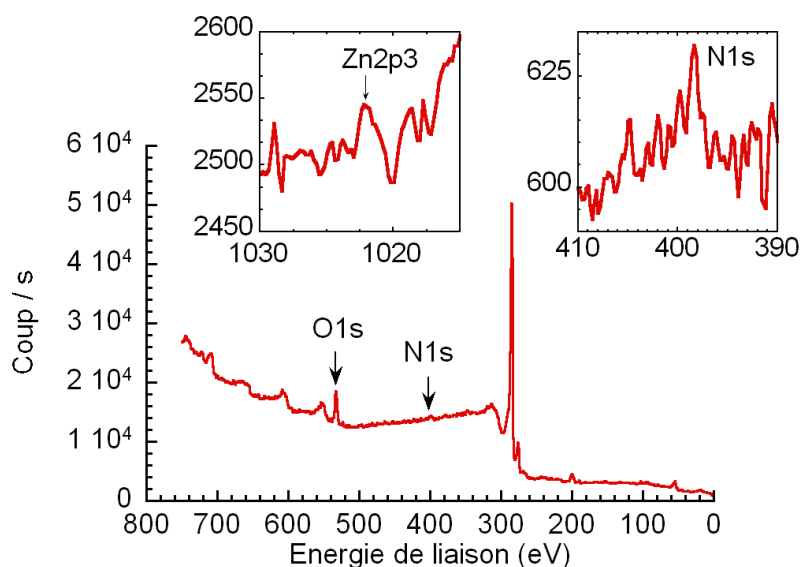


Figure II-3 : Spectres de photoélectrons des nanotubes de carbone monoparoi fonctionnalisés par la 5-(*p*-éthoxyphényle), 10-15-20-tris(phényle) zinc porphyrine. **Inserts** : spectres haute résolution des bandes Zn2p3 et N1s.

La quantification de chacun des éléments est obtenue par le calcul des aires des différents pics. Elle est présentée dans Tableau II-3. D'après ces résultats, le taux de greffage est compris entre 2.5 et 4 fonctions pour 1000 carbones d'après respectivement les teneurs en azote ou en zinc soit une fonction tous les 250 à 400 atomes de carbone.

Echantillons	Carbone (%at.)	Azote (%at.)	Zinc (%at)
SWCNT-ZnPorph	89,9	0,6	0,3

Tableau II-3 : Quantification du carbone et des hétéroéléments dans l'échantillon de nanotubes fonctionnalisés par la 5-(*p*-éthoxyphényle), 10-15-20-tris(phényle) zinc porphyrine.

Par analyse thermogravimétrique à 750°C sous argon, la perte de masse des nanotubes fonctionnalisés est supérieure à celle des nanotubes de départ (Figure II-4). L'allure générale

de la courbe ne présente pas de chute brutale de la masse ni de pallier à haute température comme nous avons pu l'observer pour les nanotubes fonctionnalisés avec l'acide décanoïque ou encore avec le 4'-cyano[1,1'-biphényle]-4-oxypentyle.

Guo et al. ont également observé des allures de perte de masses similaires³¹. En soniquant des nanotubes avec une solution de porphyrine, les nanotubes sont décorés de manière non-covalente sous forme d'un simple empilement des molécules sur les parois des nanotubes. L'analyse thermogravimétrique de ces nanotubes décorés de manière non-covalente a montré que l'allure de la perte était identique à celle obtenue pour les porphyrines seules. Ainsi les auteurs en concluent que la chute précoce et progressive de la masse pour les nanotubes fonctionnalisés est une nouvelle preuve de la nature covalente de l'attachement des porphyrines à la surface des nanotubes. C'est bien ce qui est observé ici avec un départ de la chute de la masse vers 150°C.

La différence de perte de masse consécutive à la fonctionnalisation atteint 8.8 %. Cette perte de masse correspondrait à un taux de greffage des porphyrines de l'ordre de 1.9 groupement pour 1000 atomes de carbone.

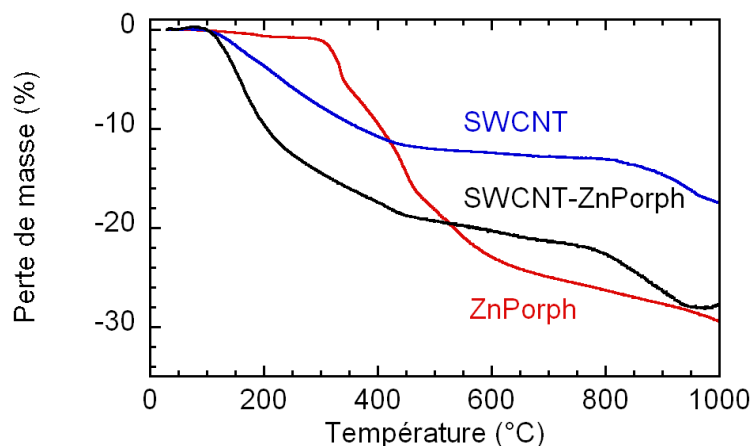


Figure II-4 : Courbes d'analyses thermogravimétriques sous argon obtenues pour les nanotubes de départ et fonctionnalisés par la 5-(*p*-éthoxyphényle), 10-15-20-tris(phényle) zinc porphyrine ainsi que la porphyrine de référence.

Ce résultat est inférieur aux résultats obtenus par spectroscopie de photoélectrons. Cependant la perte de masse de la porphyrine seule n'est pas de 100 % puisqu'elle n'atteint que 25 % à 750°C. Les porphyrines ne sont pas totalement décomposées à cette température

et donc la perte de masse mesurée ne correspond pas à la valeur réelle de porphyrines greffées à la surface des nanotubes. Pour cette raison Guo et al. estiment ne pas pouvoir calculer la quantité de porphyrine greffés. En revanche Campidelli et al. calculent le taux de greffage en pondérant la perte de masse pour les nanotubes fonctionnalisés mesurée par celle des porphyrines³⁶ ou des phtalocyanines³⁵ seules. En appliquant ce raisonnement, le taux de greffage atteint alors 9 fonctions pour 1000 carbones soit une porphyrine tous les 110 carbones ce qui est beaucoup plus que ce qui est mesuré par spectroscopie de photoélectrons. Les valeurs de taux de greffage, découlant des analyses thermogravimétriques, varient selon la méthode de calcul entre 1.9 et 9 fonctions pour 1000 carbones. Compte tenu de la dégradation partielle de la porphyrine, l'analyse thermogravimétrique n'est plus dans ce cas l'outil de quantification le plus approprié.

Les échantillons de nanotubes de carbone ont été analysés par microsonde de Castaing. Cette technique permet de connaître les éléments et leur quantité relative à partir des photons X émis par le matériau irradié par une source d'électron (voir annexe). L'avantage de cette technique est de pouvoir analyser une composition massique de l'échantillon. Les résultats obtenus sont donc plus précis que ceux obtenus par spectroscopie de photoélectrons. Le taux de fonctionnalisation atteint ainsi près de 1.8 fonctions pour 1000 atomes de carbone soit une fonction pour 550 atomes de carbone. Ces résultats vérifient bien les valeurs obtenues à partir des analyses thermogravimétriques.

Le rendement de la réaction de fonctionnalisation avec des porphyrines est relativement faible comparé aux résultats obtenus précédemment avec le 4'-cyano[1,1'-biphényle]-4-oxybutyl. Cette faible réactivité signifie qu'il existe de possibles réactions parasites comme par exemple entre le Zn(II) chélaté et les sels de nanotubes. Le potentiel d'oxydoréduction du zinc vaut -0.76 V alors que Paolucci et al. ont montré qu'un grand nombre de nanotubes ont un potentiel de réduction inférieur⁴³ favorisant thermodynamiquement une réaction d'oxydoréduction entre les nanotubes et le Zn (II). Dans un lot de nanotubes issus du procédé de synthèse HiPCO, un grand nombre de nanotubes peuvent ainsi réagir et diminuent donc le taux de greffage mesuré. Les chiralités concernées seraient : (11,0) ; (11,1) ; (10,2) ; (8,4) ; (9,4) ; (7,5) et (7,6) correspondant aux plus petits diamètres présents dans notre lot de nanotubes monoparoi (0.814 nm - 0.882 nm). Ces

⁴³ Demis Paolucci et al., "Singling out the Electrochemistry of Individual Single-Walled Carbon Nanotubes in Solution," *Journal of the American Chemical Society* 130, n°. 23 (Juin 1, 2008): 7393-7399.

nanotubes de carbone correspondent au signal le plus haut en fréquence dans la zone de vibration radiale. C'est précisément cette bande qui est la seule à ne pas être déplacée.

La méthode de fonctionnalisation des nanotubes a été appliquée aux porphyrines. Elle permet un ancrage covalent à la surface des nanotubes de molécules donneuse d'électrons. Un ensemble donneur-accepteur est ainsi obtenu.

3. Etude de la dyade donneur/accepteur : porphyrine/nanotubes de carbone

Comme pour les nanotubes fonctionnalisés avec le pérylène, les nanotubes fonctionnalisés ont été solubilisés dans du 1,2-dichlorobenzène et centrifugés à 1600 tours par minute pendant 20 minutes pour éliminer les plus gros agrégats. Une solution grise faiblement concentrée est obtenue (Figure II-5).



Figure II-5 : Clichés des solutions de nanotubes monoparoi fonctionnalisés par la 5-(*p*-éthoxyphényle), 10-15-20-tris(phényle) zinc porphyrine (droite) après centrifugation et de la porphyrine bromée (gauche) dans le 1,2-dichlorobenzène. Les concentrations en porphyrine dans les deux solutions ne sont pas équivalentes.

Le spectre UV-visible de la solution de nanotubes fonctionnalisés présente les signatures caractéristiques des singularités de Van Hove des nanotubes et la bande de Soret de la porphyrine à 425 nm (Figure II-6). La bande de Soret de nanotubes fonctionnalisés est élargie et légèrement déplacée vers les plus hautes longueurs d'onde, comparativement à la

porphyrine libre. Ce déplacement reste toutefois inférieur à 2 nm. Ces modifications de la bande de Soret traduisent une perturbation de l'environnement électronique de la porphyrine due aux nanotubes.

Ces observations sont largement décrites dans la littérature. Baskaran et al. rapportent un déplacement de la bande de plus de 30 nm dans du chloroforme pour des nanotubes fonctionnalisés par des porphyrines protonées⁴⁴. Cependant Ni' Mhuircheartaigh et al ont montré que sous l'effet de la sonication, même modérée, le chloroforme se décompose partiellement en acide chlorhydrique qui déprotonne le cœur de la porphyrine et provoque un déplacement important de la bande de Soret à 425 nm⁴⁵.

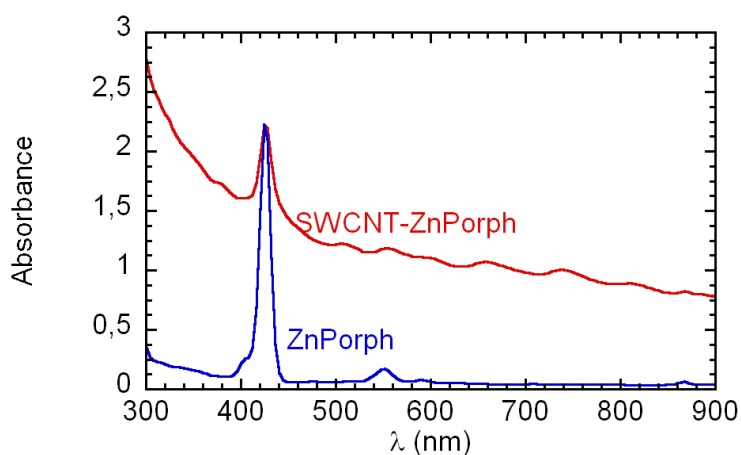


Figure II-6 : Spectres UV-visible des nanotubes de carbone fonctionnalisés par la 5-(*p*-éthoxyphényle), 10-15-20-tris(phényle) zinc porphyrine (rouge) et spectre de la porphyrine de référence (bleu).

Plus généralement le déplacement de la bande de Soret varie entre 7 nm et 2 nm^{31,35,46}. D'autres publications montrent même un déplacement et un élargissement encore plus limités du pic^{47,48,49}. Guo et al. estiment que le déplacement et l'élargissement de la bande de Soret

⁴⁴ Durairaj Baskaran et al., "Carbon Nanotubes with Covalently Linked Porphyrin Antennae: Photoinduced Electron Transfer," *Journal of the American Chemical Society* 127, n°. 19 (Mai 1, 2005): 6916-6917.

⁴⁵ Éimhín M. Ní Mhuircheartaigh et al., "Spectroscopic changes induced by sonication of porphyrin-carbon nanotube composites in chlorinated solvents," *Carbon* 45, n°. 13 (Novembre 2007): 2665-2671.

⁴⁶ G. Pagona et al., "Covalent Functionalization of Carbon Nanohorns with Porphyrins: Nanohybrid Formation and Photoinduced Electron and Energy Transfer," *Advanced Functional Materials* 17, n°. 10 (2007): 1705-1711.

⁴⁷ Stéphane Campidelli et al., "Dendrimer-Functionalized Single-Wall Carbon Nanotubes: Synthesis, Characterization, and Photoinduced Electron Transfer," *Journal of the American Chemical Society* 128, n°. 38 (2006): 12544-12552.

sont moins importants en cas de fonctionnalisation non covalente³¹. Dans le cas de nanotubes fonctionnalisés de manière covalente si l'espaceur est suffisamment long et souple alors les porphyrines viendront s'empiler à la surface des nanotubes de façon similaire à la fonctionnalisation non covalente. Le déplacement et l'élargissement alors obtenu devraient être identiques à celui d'une fonctionnalisation non-covalente. C'est ce qui a été observé expérimentalement pour des espaceurs suffisamment longs et souples^{47,48}. En revanche dans le cas d'un espaceur rigide empêchant la porphyrine de venir s'empiler à la surface des nanotubes comme rapporté par Guo ou Campidelli le déplacement et l'élargissement seront plus important^{31,35,36,46}.

Dans le cas présent, l'espaceur est encore trop long pour empêcher totalement la porphyrine de venir s'empiler à la surface des nanotubes. Les porphyrines doivent donc adopter une configuration proche de l'empilement ce qui pourrait expliquer le déplacement limité de la bande de Soret.

Une solution de porphyrine de référence a été préparée en ajustant l'intensité de la bande d'absorption de la porphyrine sur celle présente sur le spectre des nanotubes fonctionnalisés. Excitée à 425 nm la porphyrine exhibe deux bandes de fluorescence à 598 et 647 nm. La dyade porphyrine/nanotubes de carbone monoparoi présente également les deux mêmes pics d'absorption déplacés vers le rouge de 3 nm. La fluorescence de la porphyrine greffée diminue fortement par rapport à celle de la porphyrine seule (Figure II-7).

⁴⁸ Cioffi et al., "Synthesis, characterization, and photoinduced electron transfer in functionalized single wall carbon nanohorns."

⁴⁹ Rahman et al., "Electronically interacting single wall carbon nanotube-porphyrin nanohybrids."

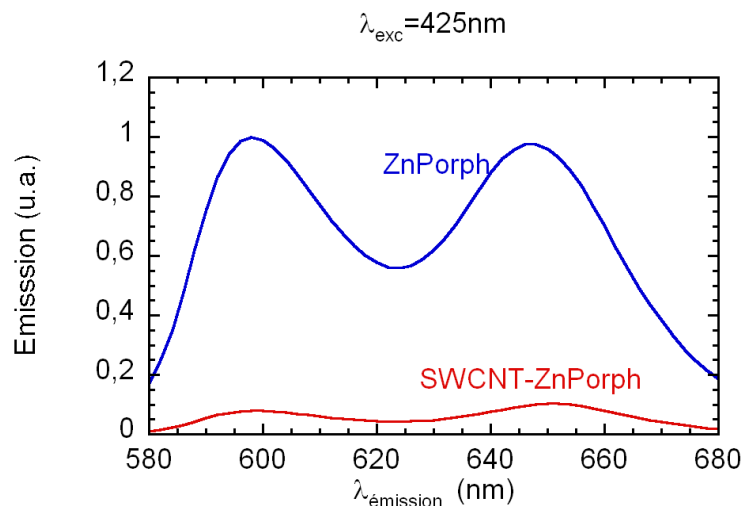


Figure II-7 : Spectres de fluorescence obtenus pour une excitation à 425 nm des solutions de porphyrine et de nanotubes fonctionnalisés par la 5-(*p*-éthoxyphényle), 10-15-20-tris(phényle) zinc porphyrine.

L'extinction de la fluorescence calculée par le rapport des intensités de fluorescence de la dyade et de la porphyrine de référence atteint ainsi 91 %. Cette valeur est du même ordre de grandeur que celles données dans la littérature qui varient entre 99 % et 50 %^{31,50}. On pourrait s'attendre à obtenir une extinction totale de la fluorescence. La fluorescence restante peut indiquer la présence de porphyrines libres dans la solution.

Cette forte diminution de la fluorescence montre l'existence d'un transfert électronique entre les porphyrines et les nanotubes. La porphyrine libre lorsqu'elle est excitée retrouve son état fondamental en émettant un photon créant le phénomène de fluorescence. Lié à un nanotube la porphyrine excitée revient à son état initial par le transfert d'un électron vers le nanotube de carbone en une série de plusieurs étapes successives (Schéma II-8)⁵¹.

Outre l'émission d'un photon et le transfert électronique, un autre mode de relaxation non radiatif existe qui consiste à relaxer en transférant son énergie au milieu par conversion interne ou vibration. Cependant, la nature polaire du solvant stabilise la séparation de charges, et le transfert électronique photo induit sera favorisé par rapport au transfert d'énergie.

⁵⁰ T. Arai et al., "Zinc porphyrins covalently bound to the side walls of single-walled carbon nanotubes via flexible bonds: Photoinduced electron transfer in polar solvent," *Journal of Physical Chemistry C* 113, n°. 32 (2009): 14493-14499.

⁵¹ Guldi, "Biomimetic assemblies of carbon nanostructures for photochemical energy conversion."

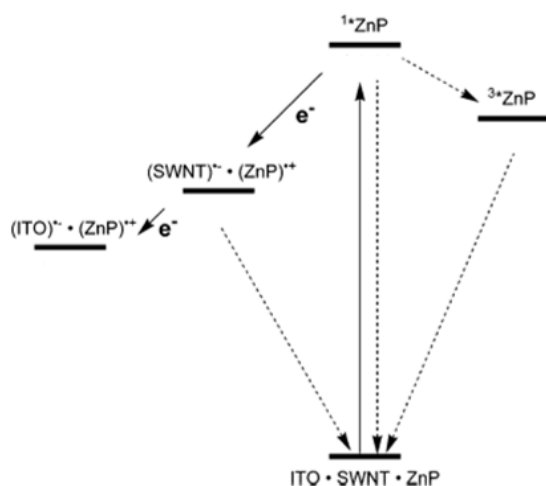


Schéma II-8 : Mécanisme d'excitation et de relaxation d'un ensemble donneur-accepteur : nanotubes de carbone monoparoï - d'une porphyrine métallée pour un système non-covalent³.

Bilan :

L'addition d'une porphyrine asymétrique et bromée sur une solution de sels de nanotubes de carbone permet de fonctionnaliser de manière covalente les nanotubes de carbone. Le taux de greffage est cependant inférieur à celui obtenu précédemment pour des stœchiométries de sel équivalentes. Néanmoins les résultats obtenus montrent que la méthode de fonctionnalisation développée peut être utilisée pour synthétiser une dyade donneur-accepteur : nanotubes de carbone-porphyrine. Après avoir démontré l'existence de la fonctionnalisation covalente et quantifié la quantité de porphyrines présentes à la surface des nanotubes, les mesures de fluorescence ont permis de mettre en évidence une bonne communication électronique entre les deux ensembles donneur et accepteur.

Une étude spectrométrique plus approfondie, identique à celle réalisée pour les nanotubes fonctionnalisés avec le pérylène, serait nécessaire pour caractériser le transfert électronique entre la porphyrine et les nanotubes de carbone et quantifier l'efficacité et la cinétique de la séparation des charges.

A travers cet exemple, il a été démontré que la fonctionnalisation des nanotubes via les sels pouvait être utilisée avec succès pour greffer des molécules donneuses d'électrons. Une porphyrine est greffée de manière covalente tous les 550 atomes de carbone ce qui est suffisant pour observer un signal fort du groupement fonctionnel ainsi qu'une bonne communication entre la porphyrine greffée et les nanotubes de carbone. La dyade donneur-accepteur utilise ainsi la capacité des nanotubes à accepter les électrons.

Ces résultats montrent que la fonctionnalisation des nanotubes via la réduction présentée au chapitre II peut être appliquée à des molécules donneuses d'électrons. Grâce à la possibilité de contrôler la fonctionnalisation, de nouvelles sortes de dyades sont envisageables en travaillant sur les taux de greffage, les types de molécules ou encore le type de liens rigides/souples, longs/courts.

III. Fonctionnalisation avec des molécules mésogènes types cyanobiphényle

Comme nous l'avons abordé en introduction du chapitre II les nanotubes de carbone possèdent des propriétés intéressantes pour un large domaine d'applications. Cependant leur utilisation est toujours limitée par leur mise en forme. En effet de nombreuses applications : renfort mécanique, actionnement nécessitent d'avoir des nanotubes alignés et individualisés.

Les cristaux liquides sont des fluides qui possèdent un ordre à longue distance alors qu'un fluide classique est purement isotrope. Un cristal liquide possède une phase mésomorphe anisotrope. Les cristaux liquides sont définis par deux paramètres : le directeur \vec{n} et le paramètre d'ordre S . \vec{n} est le vecteur formé par les directions moyennes des molécules (

Schéma III-1). Le paramètre d'ordre S , normalisé de 0 à 1, traduit l'angle d'orientation moyen θ des molécules par rapport au directeur. $\theta=0$ indique un état désordonné de la phase correspondant à la phase isotrope. $\theta=1$ indique un ordre parfait correspondant à un cristal parfait.

Les cristaux liquides peuvent s'organiser en deux grandes familles: les cristaux liquides lyotropes et les cristaux liquides thermotropes. Les cristaux liquides lyotropes sont formés par une solution dans un solvant de molécules ou polymères pour lesquels il existe des phases cristal liquide à certaines concentrations. Les cristaux liquides thermotropes sont formés par une ou plusieurs sortes de molécules mésogènes (qui forment des phases mésomorphes) qui possèdent des phases cristal liquide à certaines températures. Les deux plus grandes classes de cristaux liquides thermotropes sont : les cristaux liquides calamitiques formés par des molécules allongées, les cristaux liquides colonnaires formés par des molécules disquoides.

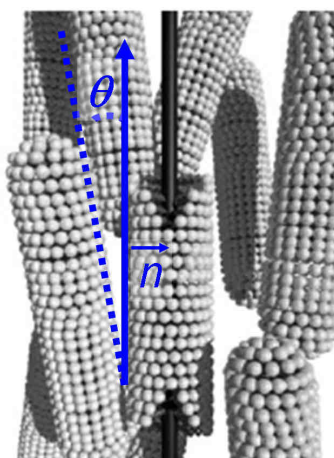


Schéma III-1 : Modèle d'alignement de nanotubes dispersés (bâton noir) avec du dodécylsulfate de sodium (blanc) dans une phase lyotrope. Le SDS s'organise sous forme de bâtonnet mais il peut s'organiser sous forme de disques suivant les concentrations. Le directeur \vec{n} est indiqué de même que l'angle θ correspondant à l'orientation des particules par rapport au directeur. D'après Lagerwall et al.⁵².

En dispersant ou solubilisant les nanotubes dans un cristal liquide, l'ordre de la phase nématique pourrait être transféré sur les nanotubes comme cela a été observé pour des molécules ou récemment pour des particules⁵³. Les cristaux liquides sont donc des candidats prometteurs pour générer un ordre entre les nanotubes et étudier les performances des matériaux composites générés.

⁵² J. Lagerwall et al., "Nanotube Alignment Using Lyotropic Liquid Crystals," *Advanced Materials* 19, n°. 3 (2007): 359-364.

⁵³ F. Mondiot et al., "Shape-Induced Dispersion of Colloids in Anisotropic Fluids," *Physical Review Letters* 103, n°. 23 (Décembre 4, 2009): 238303.

La littérature rapporte de nombreuses observations d'inclusion de nanotubes dans des cristaux liquides lyotropes et thermotropes^{54,55}. Windle et al. ont obtenu les premières phases cristal liquide lyotropes (le paramètre de formation est la concentration) à base de nanotubes multiparois oxydés⁵⁶. Par la suite, plusieurs études ont montré l'obtention de phases cristal liquide lyotropes à partir de nanotubes dispersés par des tensio-actifs (

Schéma III-1)⁵², des molécules biologiques^{57,58} ou dispersés dans des superacides⁵⁹. Les phases obtenues permettent alors de synthétiser des matériaux à base de nanotubes de carbones alignés comme par exemple des films⁶⁰ ou des fibres⁶¹. Cependant les alignements des nanotubes de ces cristaux liquides lyotropes sont limités en taille contrairement aux cas des nanotubes dans les cristaux liquides thermotropes. L'alignement peut cependant être amélioré en imposant un cisaillement à la dispersion⁶⁰.

Lynch et Patrick ont décrit ainsi la première dispersion de nanotubes mono et multiparois dans des cristaux liquides thermotropes de type cyanobiphényle⁶². Le paramètre d'ordre S mesuré pour les nanotubes multiparois atteint entre 0.7 et 0.9. L'inclusion des nanotubes a été réalisée en utilisant des ultrasons pour apporter l'énergie nécessaire à les séparer et les disperser⁶². Ces dispersions de nanotubes bruts sont cependant métastables et faiblement concentrées⁵⁴. La fonctionnalisation de la surface des nanotubes rend les nanotubes solubles dans de nombreux solvants organiques (Chap.I et II). En considérant les cristaux liquides d'un point de vue chimique, la fonctionnalisation des nanotubes peut améliorer la qualité et la stabilité de ces dispersions.

⁵⁴ Giusy Scalia, "Alignment of Carbon Nanotubes in Thermotropic and Lyotropic Liquid Crystals," *ChemPhysChem* 11, n° 2 (2010): 333-340.

⁵⁵ Jan P. F. Lagerwall et Giusy Scalia, "Carbon nanotubes in liquid crystals," *Journal of Materials Chemistry* 18, n° 25 (2008): 2890-2898.

⁵⁶ Wenhui Song, Ian A. Kinloch, et Alan H. Windle, "Nematic Liquid Crystallinity of Multiwall Carbon Nanotubes," *Science* 302, n° 5649 (Novembre 21, 2003): 1363.

⁵⁷ Simon E. Moulton et al., "Liquid Crystal Behavior of Single-Walled Carbon Nanotubes Dispersed in Biological Hyaluronic Acid Solutions," *Journal of the American Chemical Society* 129, n° 30 (2007): 9452-9457.

⁵⁸ S. Badaire et al., "Liquid Crystals of DNA-Stabilized Carbon Nanotubes," *Advanced Materials* 17, n° 13 (2005): 1673-1676.

⁵⁹ Virginia A. Davis et al., "Phase Behavior and Rheology of SWNTs in Superacids," *Macromolecules* 37, n° 1 (Janvier 1, 2004): 154-160.

⁶⁰ Camilo Zamora-Ledezma et al., "Anisotropic Thin Films of Single-Wall Carbon Nanotubes from Aligned Lyotropic Nematic Suspensions," *Nano Letters* 8, n° 12 (Décembre 10, 2008): 4103-4107.

⁶¹ Lars M. Ericson et al., "Macroscopic, Neat, Single-Walled Carbon Nanotube Fibers," *Science* 305, n° 5689 (Septembre 3, 2004): 1447-1450.

⁶² Michael D. Lynch et David L. Patrick, "Organizing Carbon Nanotubes with Liquid Crystals," *Nano Letters* 2, n° 11 (Novembre 1, 2002): 1197-1201.

Dans cette partie, les nanotubes sont fonctionnalisés de manière covalente avec différents groupements fonctionnels dérivés de molécules mésogènes de types cyano biphényle. L'utilisation de nanotubes fonctionnalisés est encore très peu abordée dans la littérature^{63,64}. Dans les travaux de Kumar et al., les nanotubes de carbones sont fonctionnalisés après oxydation par des molécules dérivées du triphénylène puis dispersés dans un cristal liquide discotique. Le second travail décrit l'inclusion de nanotubes fonctionnalisés par des fonctions amides, dispersés dans un cristal liquide calamitique commercial. Dans ces deux travaux les dispersions obtenues nécessitent néanmoins l'utilisation de puissants ultrasons.

1. Fonctionnalisation via les sels de nanotubes monoparoi et inclusion dans une matrice cristal liquide

Protocole :

Dans cette première partie, les nanotubes sont fonctionnalisés avec différentes molécules mésomorphes synthétisées au laboratoire via l'utilisation des sels de nanotubes de carbones décrit dans le chapitre II.

Les nanotubes utilisés sont des nanotubes de carbone monoparoi non purifiés produits par décomposition du monoxyde de carbone (procédé HipCO, lot n°0556). Le mode opératoire est identique à celui développé dans le chapitre II.

Le cristal liquide thermotrope choisi pour disperser les nanotubes fonctionnalisés est un produit commercial plus connu sous la référence E7.

⁶³ Sandeep Kumar et Hari Krishna Bisoyi, "Aligned Carbon Nanotubes in the Supramolecular Order of Discotic Liquid Crystals13," *Angewandte Chemie International Edition* 46, n°. 9 (2007): 1501-1503.

⁶⁴ O Trushkevych et al., "Characterization of carbon nanotube-thermotropic nematic liquid crystal composites," *Journal of Physics D: Applied Physics* 41, n°. 12 (6, 2008): 125106.

- **Choix de la fonction chimique greffée**

Le cristal liquide E7 est composé d'un mélange de cristaux liquides formés par différents cyanobiphényles alkylés ou alkoxylés (Schéma III-2)⁶⁵. La température de transition nématique isotrope se situe aux alentours de 65°C.

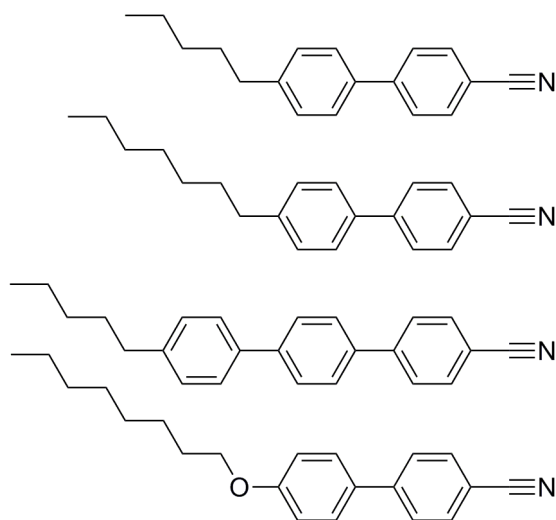


Schéma III-2 : Différentes molécules composant le cristal liquide commercial E7.

Par analogie avec la structure des molécules composant le cristal liquide E7, des dérivés du cyanobiphényle ont été synthétisés pour être greffables de manière covalente à la surface des nanotubes. La chaîne alkyl entre les nanotubes et la fonction cyanobiphényle a été modifiée et deux longueurs ont été testées : 5 et 11 atomes de carbone.

⁶⁵ Merk kGaA (Darmstadt, Allemagne).

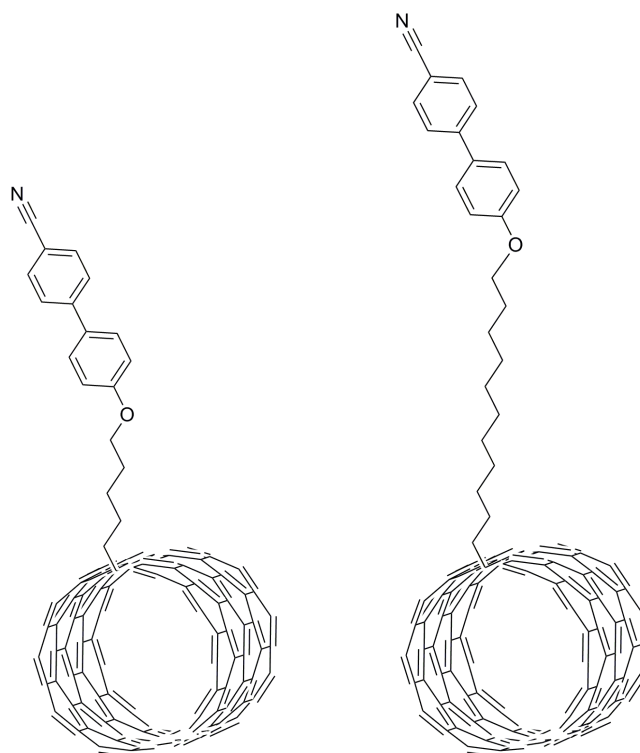


Schéma III-3 : Nanotubes fonctionnalisés avec le 4'-cyano[1,1'-biphényle]-4-oxypentyle (gauche) et le 4'-cyano[1,1'-biphényle]-11-oxundécyle (droite).

- **Fonctionnalisation par le 4-(5-bromopentyloxy)-4'-cyanobiphényle**

Intuitivement l'inclusion des nanotubes fonctionnalisés dans le cristal liquide thermotrope sera plus grande pour des valeurs de greffage les plus fortes. Nous avons donc choisi de travailler avec la stœchiométrie maximale de sel de nanotubes de carbone correspondant à un mélange de réactifs $C/K_{\text{réactif}}=8$. En effet à cette stœchiométrie, le taux de greffage atteint des valeurs similaires à celles obtenues au niveau du pic de fonctionnalisation (Chapitre II-IV.1). Ces dernières stœchiométries sont plus localisées et donc plus difficiles à obtenir contrairement à la stœchiométrie maximale $C/K_{\text{réactif}}=8$.

D'après les caractérisations détaillées dans le chapitre II, à cette stœchiométrie, une fonction 4'-cyano[1,1'-biphényle]-4-oxypentyle est greffée sur la surface des nanotubes tous les 200 atomes de carbones (Chap.II-IV.1.). Ces nanotubes fonctionnalisés ont été mélangés avec le cristal liquide E7. Le mélange est soniqué modérément dans un bain à ultrason et la poudre noire se disperse rapidement. Cependant, après une heure de bain une grande quantité

d'agrégats noirs sont toujours clairement visibles à l'œil nu. Après quelques jours de repos, la majorité des grains précipite et le cristal liquide retrouve son aspect laiteux originel. Le cristal liquide apparaît clairement être un moins bon solvant des nanotubes fonctionnalisés comparé au chloroforme ou le 1,2-dichlorobenzène.

Pour améliorer la dispersion des nanotubes dans le cristal liquide, les nanotubes ont été solubilisés dans du 1,2-dichlorobenzène. La solution de nanotubes obtenue a été ensuite mélangée au cristal liquide E7 et agitée. La solution isotrope ne présente aucun signe d'agrégation. Le solvant est ensuite extrait en chauffant la solution à 80°C. Lors de l'évaporation du solvant, les nanotubes s'agrègent et sédimentent. Au final l'aspect du cristal liquide en phase nématique est le même que celui du cristal liquide de départ (Figure III-1). En repassant en phase isotrope à 70°C, les nanotubes ne sont pas non plus solubles et forment une suspension d'aspect « cotonneux » et précipitent au bout de quelques minutes.



Figure III-1 : Cliché de la solution de cristal liquide commercial (gauche) et du cristal liquide mélangé avec les nanotubes en phase nématique (droite). Les nanotubes fonctionnalisés avec le 4'-cyano[1,1'-biphényle]-4-oxypentyle sédimentent en bas du tube.

Les essais réalisés sur les nanotubes fonctionnalisés avec le 4'-cyano[1,1'-biphényle]-4-oxypentyle ne montrent aucune évidence d'une éventuelle dispersion des nanotubes dans le cristal liquide. Pour améliorer l'inclusion des nanotubes, la chaîne alkyl a été rallongée afin d'augmenter l'entropie du groupement fonctionnel et donc de favoriser la solubilisation des nanotubes.

- **Fonctionnalisation par le 4-(11-bromoundécyl)-4'-cyanobiphényle**

Les nanotubes ont été fonctionnalisés à partir des sels obtenus pour un mélange de réactifs C/K=8. Le 4-(11-bromoundécyl)-4'-cyanobiphényle est moins soluble dans le diméthylsulfoxyde (DMSO) que dans le tétrahydrofurane (THF). Or les solutions de sels de nanotubes sont stables dans le diméthylsulfoxyde même après l'ajout modéré de tétrahydrofurane jusqu'à un rapport DMSO/THF= 1. La fonctionnalisation des solutions de sels de nanotubes a été réalisée en ajoutant le groupement fonctionnel dissous dans le tétrahydrofurane. Les résultats obtenus sont comparés à ceux de la fonctionnalisation dans le DMSO seul.

La spectroscopie Raman réalisée après la fonctionnalisation montre une nette augmentation de la bande D par rapport à la bande G quelques soient les conditions de réaction (Figure III-2). Si l'on compare les deux conditions de synthèse (avec ou sans ajout de tétrahydrofurane), les rapports des intensités A_D/A_G semblent légèrement supérieurs pour la réaction sans tétrahydrofurane.

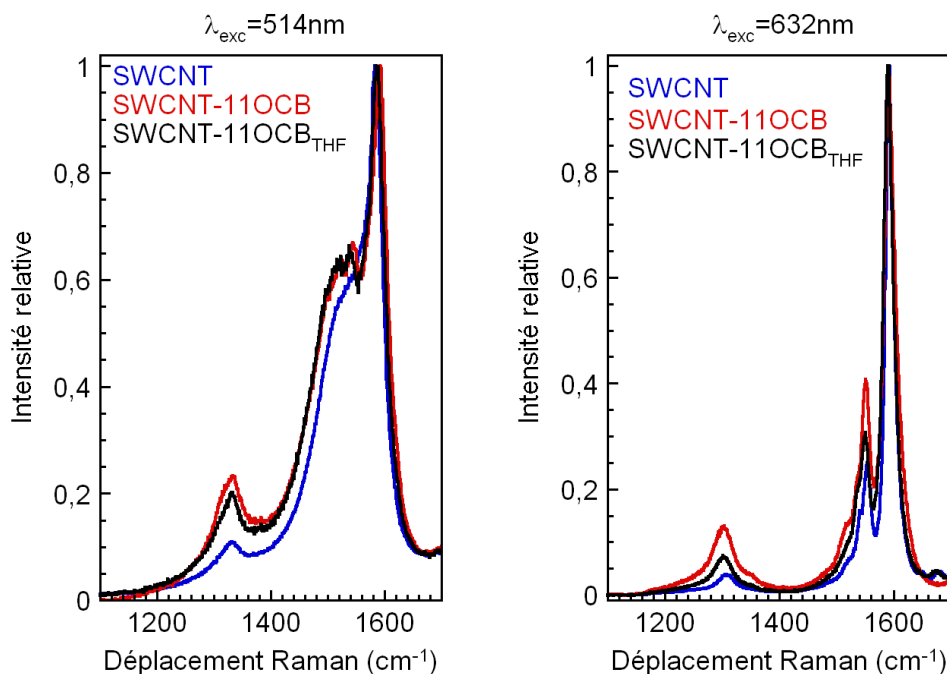


Figure III-2 : Spectres Raman pour des excitations de 514 nm (gauche) et de 632 nm (droite) des nanotubes monoparoi (SWCNT) et d'une sélection de nanotubes fonctionnalisés dans un mélange THF/DMSO (SWCNT-11OCB_{THF}) ou dans le diméthylsulfoxyde (SWCNT-11OCB). Les nanotubes sont fonctionnalisés avec le 4'-cyano[1,1'-biphényle]-4-oxyundécyle (haut). Les spectres sont normalisés par rapport à G⁺.

Les analyses thermogravimétriques des nanotubes de carbone confirment la présence de fonctions chimiques greffées à la surface des nanotubes de carbone. Ainsi les pertes de masse mesurées à 750°C augmentent après fonctionnalisation avec ou sans l'utilisation du tétrahydrofurane. Ces pertes de masse sont du même ordre de grandeur (Tableau III-1). L'ajout de tétrahydrofurane ne perturbe donc pas la réaction ; au contraire il semble améliorer légèrement l'efficacité de la réaction en solubilisant mieux le cyanobiphényle. Les tentatives d'inclusion des nanotubes dans le cristal liquide sont réalisées avec les nanotubes qui sont les plus fonctionnalisés, c'est à dire ceux pour lesquels le taux de greffage mesuré par analyses thermogravimétrique vaut RC₁₈₅.

	Rapport AD/AG à 514 nm	Rapport AD/AG à 632 nm	Perte de masse (%)	Taux de greffage
SWCNT	0.039	0.045	12	x
SWCNT-11OCB	0.093	0.18	20	RC ₂₉₀
SWCNT-11OCB _{THF}	0.067	0.095	24	RC ₁₈₅

Tableau III-1 : Récapitulatif des rapports A_D/A_G mesurés par spectroscopie Raman à 632 nm, des valeurs de pertes de masse mesurées à 750°C par les analyses thermogravimétriques sous argon et des quantifications du nombre de groupements fonctionnels pour des nanotubes monoparoï fonctionnalisés avec le 4'-cyano[1,1'-biphényle]-4-oxyundécyle avec (SWCNT-11OCB_{THF}) ou sans tétrahydrofurane (SWCNT-11OCB).

Pour un même taux de greffage, la solubilité des nanotubes est supérieure pour les nanotubes fonctionnalisés avec le 4'-cyano[1,1'-biphényle]-4-oxyundécyle comparée aux nanotubes fonctionnalisés avec le 4'-cyano[1,1'-biphényle]-4-oxyptentyle : 0.25 mg/ml contre 0.2 mg/ml (Figure III-3). L'augmentation de la longueur de la chaîne alkyl crée une entropie plus grande pour la dissolution des nanotubes. Les nanotubes sont donc plus facilement solubles.

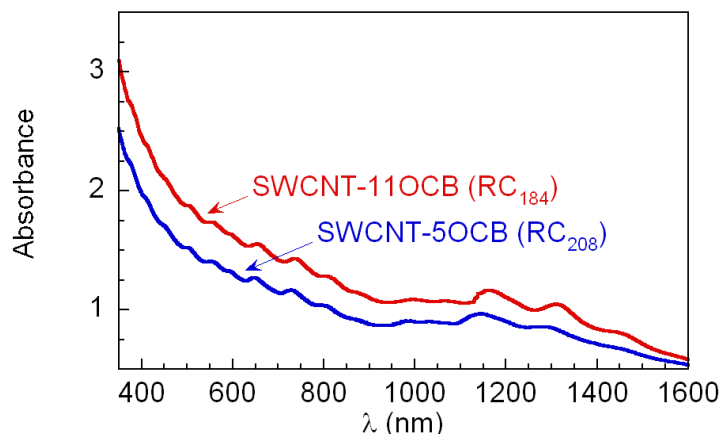


Figure III-3 : Spectres UV-visible et proche infrarouge des solutions de nanotubes de carbone fonctionnalisés avec le 4'-cyano[1,1'-biphényle]-4-oxypentyle et le 4'-cyano[1,1'-biphényle]-4-oxundécyle.

La solution de nanotubes fonctionnalisés dans le 1,2-dichlorobenzène est mélangée au cristal liquide et agitée pour obtenir une solution isotrope homogène. Le solvant est extrait et les nanotubes s'agrègent. Une fois extrait la solution repasse en phase nématique et les nanotubes de carbone sont exclus et sédimentent. Malgré l'augmentation de la longueur de chaîne alkyl, les nanotubes fonctionnalisés ne sont toujours pas solubles dans le cristal liquide en phase nématique ni même isotrope.



Figure III-4 : Cliché de la solution de cristal liquide commercial (gauche) et du cristal liquide mélangé avec les nanotubes (droite). Les nanotubes fonctionnalisés avec le 4'-cyano[1,1'-biphényle]-4-oxundécyle sédimentent en bas du tube.

D'après les travaux de Kumar⁶³ et Trushkevych⁶⁴, le taux de fonctionnalisation des nanotubes dispersés dans les différentes phases mésogènes est estimé à une fonction pour 40 à 60 atomes de carbone. Or le taux de fonctionnalisation obtenu par l'alkylation des sels de nanotubes reste très largement inférieur à ces valeurs puisque qu'il est de l'ordre d'une fonction pour 200 atomes de carbone.

2. Amélioration de l'inclusion des nanotubes de carbones par l'augmentation du taux de greffage.

La méthode de fonctionnalisation basée sur les sels de nanotubes ne semble pas être la plus efficace pour obtenir des taux de greffage importants. En revanche d'autres réactions de fonctionnalisation permettent d'obtenir des taux de greffage supérieurs^{66,67}. Parmi elles, la réaction d'oxydation des nanotubes et la réaction avec les sels de diazonium permettent d'atteindre un taux de greffage supérieur à une fonction pour 50 atomes de carbone (Chap.I). Ces deux méthodes ont été appliquées pour fonctionnaliser les nanotubes avec le groupement 4'-cyano[1,1'-biphényle]-4-oxundécyle.

- **Fonctionnalisation des nanotubes oxydés**

L'oxydation et l'estérification des nanotubes de carbone oxydés ont été rapportées pour la première fois par Haddon et al.⁶⁸. Les nanotubes de carbone estérifiés ou amidifiés à partir des nanotubes oxydés sont solubles dans de nombreux solvants organiques comme par exemple le chloroforme.

Les nanotubes sont oxydés par de l'acide nitrique. Ce traitement permet de créer des fonctions carboxyliques à la surface des nanotubes à un taux de greffage de fonctions

⁶⁶ Christopher A. Dyke et James M. Tour, "Covalent Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes for Materials Applications," *The Journal of Physical Chemistry A* 108, n°. 51 (Décembre 1, 2004): 11151-11159.

⁶⁷ Dimitrios Tasis et al., "Chemistry of Carbon Nanotubes," *Chemical Reviews* 106, n°. 3 (Mars 1, 2006): 1105-1136.

⁶⁸ Jian Chen et al., "Solution Properties of Single-Walled Carbon Nanotubes," *Science* 282, n°. 5386 (Octobre 2, 1998): 95-98.

carboxyliques compris entre une fonction pour 15 à 30 atomes de carbones^{69,70}. D'autres fonctions alcools, lactone, cétone sont également créées. Le défaut de cette méthode est d'engendrer une destruction locale de la surface des nanotubes⁷¹.

Protocole :

Les nanotubes de carbone utilisés dans cette partie sont des nanotubes possédant entre 1 et 4 parois produits par Thomas Swan Inc.. L'oxydation des nanotubes modifie profondément les nanotubes et une quantité importante des parois des nanotubes est détruite pendant la réaction. Utiliser les nanotubes avec quelques parois permet de préserver une structure tubulaire grâce aux parois internes. Les nanotubes sont mélangés avec une solution d'acide nitrique à 3.6 M et portés à reflux pendant 24 heures. La suspension noire est ensuite filtrée et rincée par de la soude à 0.1 M puis par de l'eau distillée jusqu'à ce que le pH redevienne neutre. La poudre de carbone récupérée est gardée humide ou séchée suivant son utilisation. La préparation des nanotubes oxydés a été réalisée par Christèle Jaillet-Bartholome.

Les fonctions carboxyliques peuvent être ensuite estérifiées soit en passant par un chlorure d'acyle^{68,70}, soit en passant par la forme carboxylate^{72,73}.

- Via les chlorures d'acyle :

Les fonctions carboxyliques présentes à la surface des nanotubes sont transformées en chlorure d'acyle grâce à l'addition de chlorure de thionyle (Schéma III-4). Après 24 heures de réaction, le solvant est extrait et les nanotubes sont séchés. Le 4-(11-hydroxyundécyloxy)-4'-cyanobiphényle est mélangé aux nanotubes dans du diméthylformamide en ajoutant

⁶⁹ H. Hu et al., "Determination of the acidic sites of purified single-walled carbon nanotubes by acid-base titration," *Chemical Physics Letters* 345, n° 1 (Septembre 7, 2001): 25-28.

⁷⁰ Bin Zhao et al., "Synthesis and Characterization of Water Soluble Single-Walled Carbon Nanotube Graft Copolymers," *Journal of the American Chemical Society* 127, n° 22 (Juin 1, 2005): 8197-8203.

⁷¹ M. A. Hamon et al., "End-group and defect analysis of soluble single-walled carbon nanotubes," *Chemical Physics Letters* 347, n° 1 (Octobre 19, 2001): 8-12.

⁷² Claes-Henrik Andersson et Helena Grennberg, "Reproducibility and Efficiency of Carbon Nanotube End-Group Generation and Functionalization," *European Journal of Organic Chemistry* 2009, n° 26 (2009): 4421-4428.

⁷³ Yujun Qin et al., "Concise Route to Functionalized Carbon Nanotubes," *The Journal of Physical Chemistry B* 107, n° 47 (Novembre 1, 2003): 12899-12901.

également de la triéthylamine pour favoriser la réaction. La solution est portée à reflux pendant 12 heures puis les nanotubes estérifiés sont filtrés, rincés par du diméthylformamide et séchés sous vide à 50°C pendant 12 heures (voir détails expérimentaux en annexe).

- **Via les carboxylates :**

Les nanotubes oxydés sont soniqués dans une solution de soude à 1 mol/L pendant 10 minutes. La dispersion de nanotubes est mélangée avec le 4-(11-bromoundécyl)-4'-cyanobiphényle dans du diméthylsulfoxyde et portée à reflux pendant 12 heures. Les nanotubes estérifiés sont alors filtrés, rincés par du diméthylformamide puis séchés sous vide à 50°C pendant 12 heures (voir détails expérimentaux en annexe).

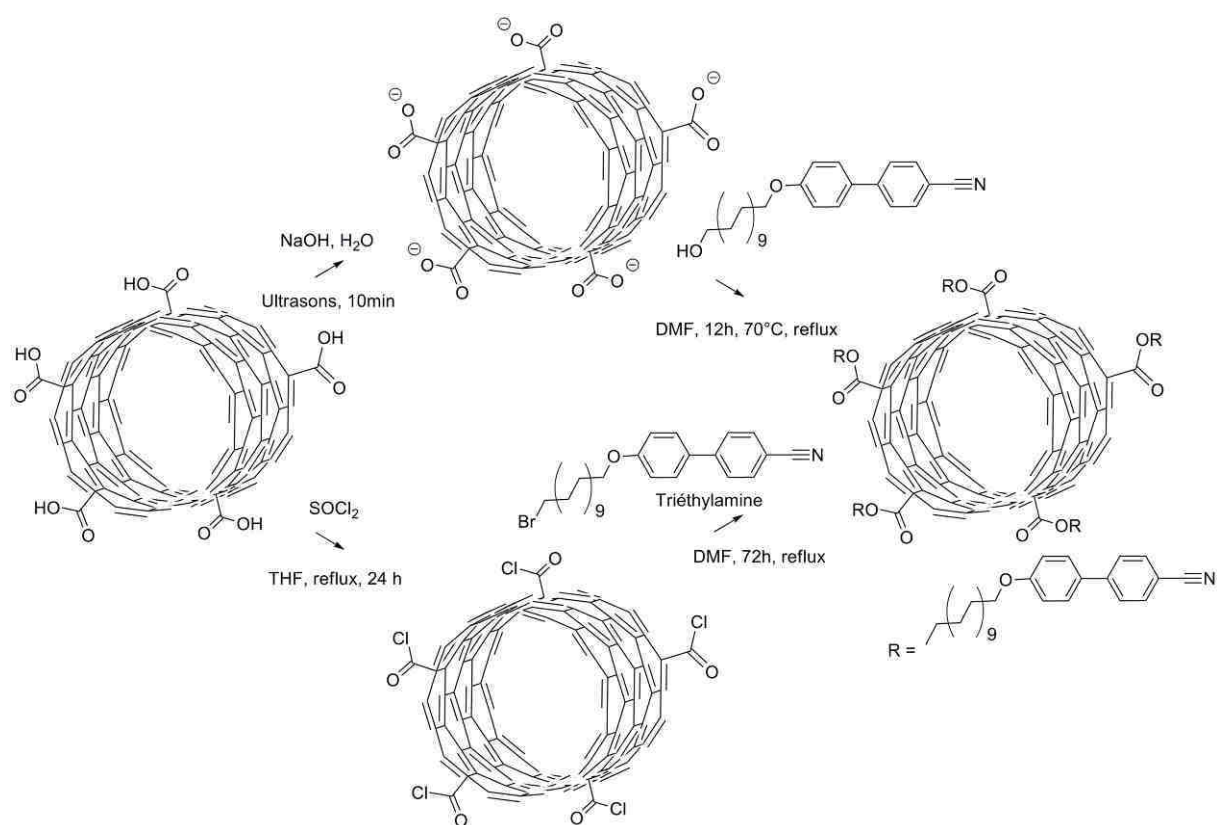


Schéma III-4 : Fonctionnalisation des nanotubes de carbone monoparoi oxydés et estérifiés en passant par les chlorures d'acyle ou les carboxylates (voir détails expérimentaux en annexe).

- **Fonctionnalisation des nanotubes après oxydation**

La spectroscopie Raman à 632 nm montre une considérable augmentation de l'intensité de la bande D à 1322 nm après le traitement à l'acide nitrique (Figure III-5). Cela prouve l'importante quantité de groupements créés, en particulier les groupements carboxyliques. Les positions des bandes D et 2D (dans une moindre mesure G) sont également significativement translatées tandis que le signal des vibrations radiales est largement diminué (Tableau III-2). Toutes ces observations traduisent les modifications importantes que subissent les nanotubes par la fonctionnalisation mais aussi la dégradation de la surface des nanotubes et l'apparition de trous important dans le feuillet de graphène.

En revanche après estérification le signal de la bande D est largement diminué traduisant une possible défonctionnalisation des nanotubes. Pour les deux réactions d'estérification, la bande D retrouve une intensité proche de celle des nanotubes bruts comme cela a déjà été rapporté par Bergeret et al.⁷⁴. Les bandes sont légèrement déplacées vers leur position d'origine mais restent largement décalées de plus de 10 cm^{-1} . Ce décalage toujours visible après l'estérification montre qu'une partie des défauts créés par le traitement acide (les trous typiquement) sont définitifs. Les modes de vibrations radiales des nanotubes ne retrouvent pas non plus leurs intensités initiales (Figure III-5).

⁷⁴ Céline Bergeret et al., "Spectroscopic Evidence of Carbon Nanotubes' Metallic Character Loss Induced by Covalent Functionalization via Nitric Acid Purification," *The Journal of Physical Chemistry C* 112, n°. 42 (Octobre 23, 2008): 16411-16416.

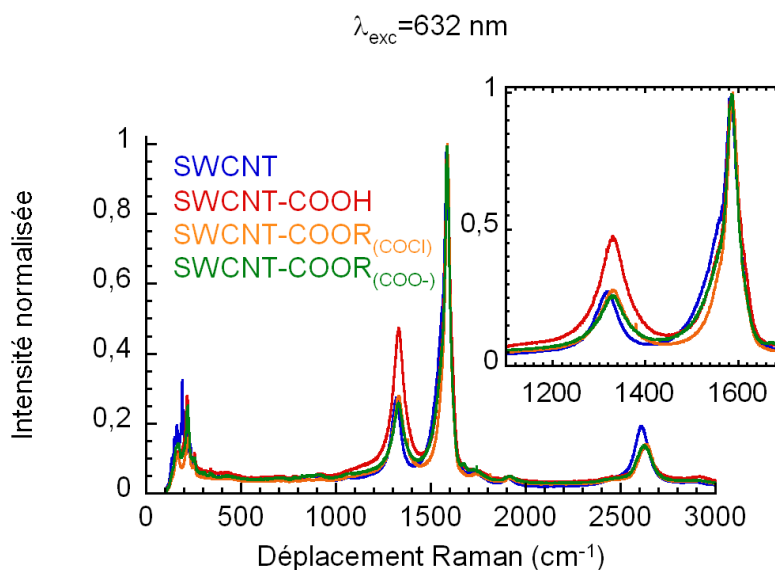


Figure III-5 : Spectres Raman à 632 nm des nanotubes bruts (SWCNT), oxydés (SWCNT-COOH) et estérifiés via les chlorures d'acyle (SWCNT-COOR_(COCl)) ou via les carboxylates (SWCNT-COOR_(COO⁻)). Les nanotubes oxydés sont estérifiés avec le 4'-cyano[1,1'-biphényle]-4-oxundécyl. Les spectres sont normalisés par rapport à la bande G.

	Positions des bandes (cm ⁻¹)			Rapport
	Bande D	Bande G	Bande 2D	A _D /A _G
SWCNT	1317 cm ⁻¹	1584 cm ⁻¹	2608 cm ⁻¹	0.23

	Déplacements des bandes (cm ⁻¹)			Rapports
	Bande D	Bande G	Bande 2D	A _D /A _G
SWCNT-COOH	+14 cm ⁻¹	+1 cm ⁻¹	+16 cm ⁻¹	0.56
SWCNT-COOR _(COO⁻)	+10 cm ⁻¹	+4 cm ⁻¹	+12 cm ⁻¹	0.36
SWCNT-COOR _(COCl)	+10 cm ⁻¹	+2 cm ⁻¹	+16 cm ⁻¹	0.41

Tableau III-2 : Récapitulatifs des position des bandes D, G et 2D et du rapport A_D/A_G des nanotubes bruts, fonctionnalisés et estérifiés via les chlorures d'acyle (SWCNT-COOR_(COCl)) ou via les carboxylates (SWCNT-COOR_(COO⁻)). Les mesures ont été réalisées à 632 nm.

Les analyses thermogravimétriques réalisées sous argon sur les différents échantillons montrent une augmentation de la perte de masse à 750°C après chaque réaction successive. A partir de ces valeurs la quantité de groupements fonctionnels a pu être calculée en considérant que la perte de masse provient uniquement des fonctions carboxyliques et des fonctions esters (Tableau III-3). Après oxydation, une fonction carboxylique est présente tous les 25 atomes de carbone. La surface est donc largement modifiée et la structure sp² du feuillet de graphène est fortement dégradée comme nous l'avons observé d'après les spectres Raman (Figure III-5).

Les taux de greffage après estérification sont estimés à RC_{85} et RC_{72} suivant les procédés de synthèse (Tableau III-3). La fonctionnalisation ne varie donc pas de manière significative entre les deux techniques. En revanche le taux de groupement fonctionnels calculés est inférieur à celui calculé pour les nanotubes oxydés. La fonctionnalisation est légèrement inférieure à ce qui est rapporté dans la littérature où les taux de fonctionnalisation obtenus se situent aux alentours de RC_{40} ^{70,72}. L'efficacité de l'estérification est estimée à seulement 35 %. Cette diminution de la fonctionnalisation couplée à la diminution de la bande D à 1325 cm^{-1} en Raman indique une défonctionnalisation partielle des fonctions carboxyliques présentes à la surface des nanotubes.

	Perte de masse (%)	Taux de Greffage
SWCNT	5	x
SWCNT-COOH	18	RC_{25} (R=COOH)
SWCNT-COOR _(COO-)	32	RC_{85}
SWCNT-COOR _(COCl)	35	RC_{72}

Tableau III-3 : Valeurs de pertes de masse mesurées à 750°C par les analyses thermogravimétriques sous argon et quantification du nombre de groupements fonctionnels pour des nanotubes bruts, oxydés et estérifiés via les chlorures d'acyle (SWCNT-COOR_(COCl)) ou via les carboxylates (SWCNT-COOR_(COO-)). Les nanotubes oxydés sont estérifiés avec le 4'-cyano[1,1'-biphényle]-4-oxyundécyle.

Les nanotubes estérifiés ont été solubilisés dans du 1,2-dichlorobenzène puis mélangés au cristal liquide E7. Le solvant est éliminé et les nanotubes s'agrègent. Malgré l'amélioration significative du taux de greffage, les nanotubes ne sont pas solubles dans le cristal liquide E7 en phase nématique ni isotrope.

- **Fonctionnalisation via les sels de diazonium**

La fonctionnalisation via les sels de diazonium a été développée par l'équipe de Tour à l'université de Rice d'abord en utilisant directement des sels de diazoniums⁷⁵ puis via l'oxydation d'une fonction aminobenzyl⁷⁶. La réaction est initiée par un transfert électronique

⁷⁵ Jeffrey L. Bahr et al., "Functionalization of Carbon Nanotubes by Electrochemical Reduction of Aryl Diazonium Salts: A Bucky Paper Electrode," *Journal of the American Chemical Society* 123, n°. 27 (Juillet 1, 2001): 6536-6542.

⁷⁶ Jeffrey L. Bahr et James M. Tour, "Highly Functionalized Carbon Nanotubes Using in Situ Generated Diazonium Compounds," *Chemistry of Materials* 13, n°. 11 (Novembre 1, 2001): 3823-3824.

des nanotubes vers la fonction diazonium qui se décompose en diazote créant un radical phényle. Ce radical réagit ensuite à la surface des nanotubes et se lie de manière covalente⁷⁵ (Chapitre I).

Après cette réaction, les nanotubes sont fortement fonctionnalisés. Le taux de fonctions greffés atteint ainsi environ une fonction pour 35 atomes de carbone. Malgré l'augmentation considérable du nombre de défaut sp^3 , les liaisons carbone-carbone du feuillet de carbone sont préservées contrairement aux nanotubes oxydés.

Cette méthode de fonctionnalisation est appliquée ici avec de l'aminophénol. Le groupement 4-hydroxyphényle greffé est ensuite utilisé pour greffer le 4'-cyano[1,1'-biphényle]-4-oxyundécyle via une réaction d'éthérification.

Protocole :

Les nanotubes utilisés dans cette partie sont des nanotubes monoparoi produits par la décomposition du monoxyde de carbone (procédé HiPCO, lot n°0556) sans étape préliminaire de purification.

- **Fonctionnalisation des nanotubes via les sels de diazonium et greffage du cyanobiphényle**

Les nanotubes sont fonctionnalisés par l'oxydation *in situ* de l'aminophénol en 4-hydroxybenzène diazonium grâce à l'emploi d'isoamile nitrite. En reprenant le mode opératoire développé par Bahr et al.⁷⁵, les nanotubes sont dispersés dans du 1,2-dichlorobenzène pour pré-exfolier les nanotubes et faciliter la fonctionnalisation. L'aminophénol dilué dans de l'acétonitrile est ajouté à la dispersion. Après un barbotage par un léger flux d'argon pendant 10 minutes l'isoamile nitrite est ajoutée rapidement. La solution est mélangée pendant 12 heures à 60°C avant d'être filtrée et rincée abondamment par du diméthylformamide (DMF). Les nanotubes sont ensuite rincés avec une solution acide pour protoner la fonction amine de l'aminophénol toujours potentiellement présent à la surface des nanotubes. En effet une fois protoné, l'hydroxyphényle ammonium est plus facile à éliminer de la surface des nanotubes. Les nanotubes sont ensuite rincés à l'eau déminéralisée et au

diméthylformamide. Au final les nanotubes sont fonctionnalisés avec le groupement 4-hydroxyphényle (Schéma III-5).

Les fonctions 4-hydroxyphényle sont étherifiées via une réaction classique de Williamson. Toujours humide, la poudre noire de nanotubes fonctionnalisés est introduite avec du carbonate de potassium en excès (x10) dans une solution de 4-(11-bromoundécyl-4'-cyanobiphényle en excès (x20) dissous dans du diméthylformamide (Schéma III-5). Le mélange est agité au reflux pendant 72 heures. La suspension de nanotubes est filtrée puis rincée abondamment avec de l'eau permutée puis du diméthylsulfoxyde (voir détails expérimentaux en annexe).

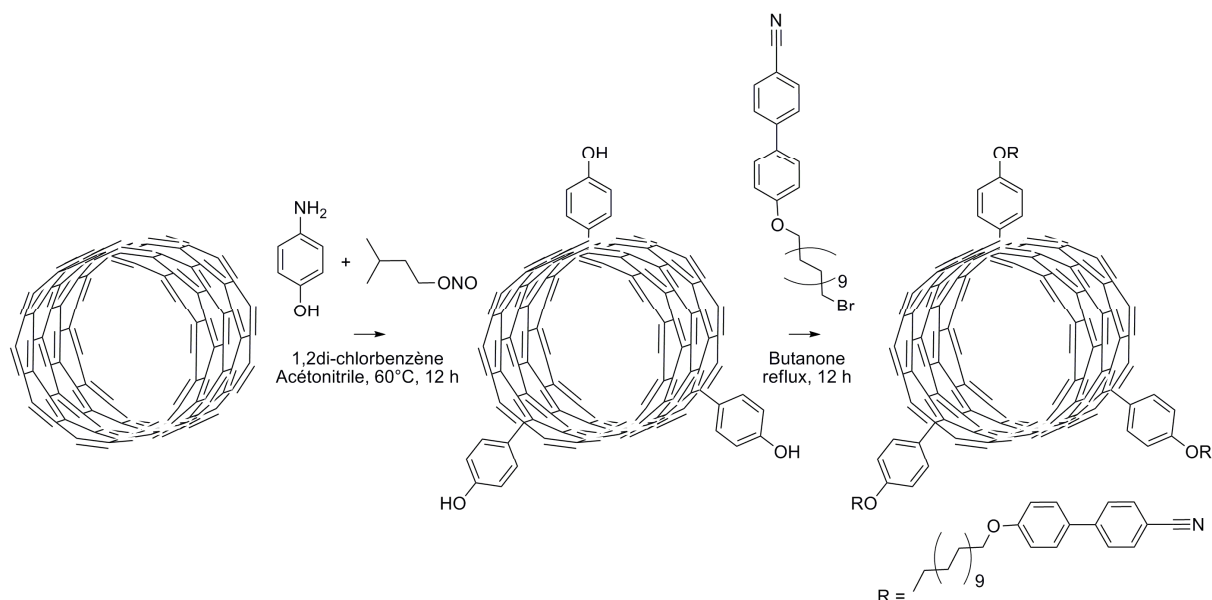


Schéma III-5 : Fonctionnalisation des nanotubes de carbone monoparoi oxydés et estérification en passant par les chlorures d'acyle ou les carboxylates (voir détails expérimentaux en annexe).

La spectroscopie Raman à 514 nm confirme que les nanotubes sont largement fonctionnalisés après la réaction avec l'aminophénol. La bande D est considérablement augmentée et l'intensité du signal des modes de vibration radiale s'effondre (Figure III-6 , Tableau III-4). En revanche les bandes D et 2D sont beaucoup moins déplacées que dans le cas des nanotubes oxydés (Tableau III-4). Après la réaction d'étherification, le rapport A_D/A_G reste stable et aucune défonctionnalisation n'a eu lieu comme pour l'estérification des nanotubes oxydés après l'estérification.

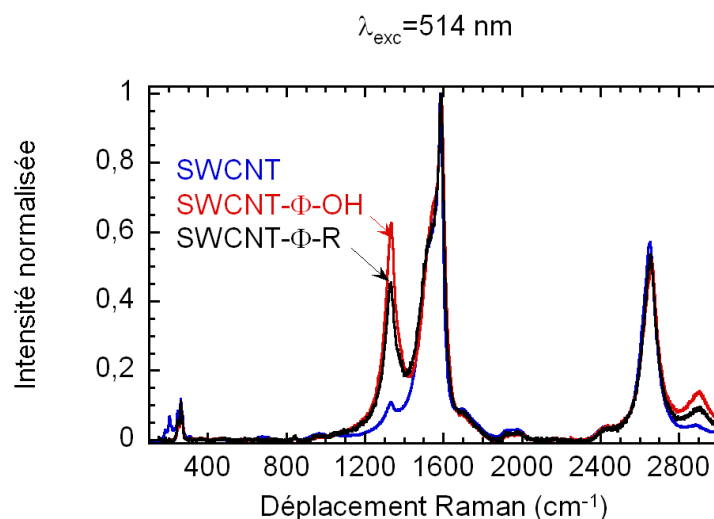


Figure III-6 : Spectres Raman à 514 nm des nanotubes monoparoi bruts (SWCNT), fonctionnalisés par l'hydroxyphénol (SWCNT- Φ -OH) et étherifiés par le 4'-cyano[1,1'-biphényle]-4-oxundécyle (SWCNT- Φ -R). Les spectres sont normalisés par rapport à la bande G⁺.

	Positions des bandes (cm ⁻¹)			Rapport
	Bande D	Bande G	Bande 2D	A _D /A _G
SWCNT	1332 cm ⁻¹	1583 cm ⁻¹	2653 cm ⁻¹	0.039
	Déplacements des bandes (cm ⁻¹)			Rapports
	Bande D	Bande G	Bande 2D	A _D /A _G
SWCNT-Φ-OH	-1 cm ⁻¹	+4 cm ⁻¹	-1 cm ⁻¹	0.43
SWCNT-Φ-R	-1 cm ⁻¹	+4 cm ⁻¹	-1 cm ⁻¹	0.41

Tableau III-4 : Récapitulatifs des positions des bandes D, G et 2D et du rapport A_D/A_G des nanotubes monoparoi bruts, fonctionnalisés par l'hydroxyphényle (SWCNT- Φ -OH) et fonctionnalisés par le 4'-cyano[1,1'-biphényle]-4-oxundécyle (SWCNT- Φ -R). Les mesures ont été réalisées à 514 nm.

Après la réaction avec l'aminophénol, la perte de masse mesurée à 750°C sous argon pour des nanotubes fonctionnalisés augmente fortement (Tableau III-5) par rapport aux nanotubes bruts. Le taux de greffage des fonctions 4-hydroxyphényle est estimé à une fonction pour 30 atomes de carbones, conforme aux valeurs dans la littérature⁷⁶. Pourtant l'éthérification n'augmente pas notablement la perte de masse. Le taux de greffage après éthérification, calculé en considérant que toute la perte de masse correspond uniquement au phényle étherifié, atteint seulement RC₁₀₇.

Pourtant la spectroscopie Raman n'avait montré aucune diminution significative du rapport A_D/A_G ce qui signifie que le taux de carbone sp^3 reste le même. Nous pouvons donc conclure que tous les groupements phénol présents à la surface des nanotubes n'ont pas réagi. D'après les différentes pertes de masse mesurées, le rendement de la réaction d'éthérisation est estimé à 5 %. Cette efficacité de la réaction est très faible par rapport au rendement de 70 à 80 % attendu pour une réaction de Williamson. Les groupements phénols qui n'ont pas réagi restent cependant présent à la surface des nanotubes et contribuent à améliorer la solubilité des nanotubes.

	Perte de masse (%)	Taux de Greffage
SWCNT	12	x
SWCNT- Φ	33	RC ₃₀
SWCNT- Φ -11OCB	37.5	RC ₁₀₇

Tableau III-5 : Valeurs de pertes de masse mesurées à 750°C par les analyses thermogravimétriques sous argon et quantification du nombre de groupements fonctionnels pour des nanotubes bruts, oxydés et estérifiés via les chlorures d'acyle (SWCNT-COOR_(COCl)) ou via les carboxylates (SWCNT-COOR_(COO⁻)). Les nanotubes oxydés sont estérifiés avec le 4'-cyano[1,1'-biphényle]-4-oxyundécyle.

Les nanotubes fonctionnalisés sont largement solubles dans de nombreux solvants organiques parmi lesquels le chloroforme et le 1,2-dichlorobenzène. Le spectre UV-visible d'une solution de nanotubes fonctionnalisés ne présente aucune signature des singularités de Van Hove. L'extinction des signaux des singularités de Van Hove traduit la déstructuration électronique des nanotubes due à l'importante fonctionnalisation covalente comme cela a déjà été rapporté dans la littérature^{76,77}.

⁷⁷ Christopher A. Dyke et James M. Tour, "Overcoming the Insolubility of Carbon Nanotubes Through High Degrees of Sidewall Functionalization," *Chemistry - A European Journal* 10, n°. 4 (2004): 812-817.

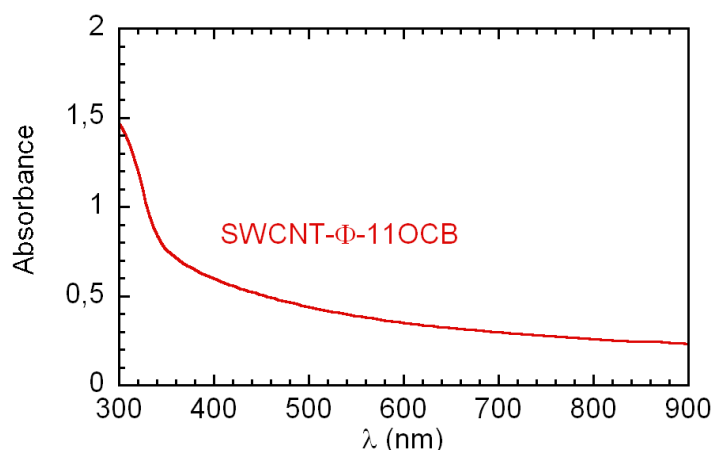


Figure III-7 : Spectre UV-visible dans le 1,2-dichlorobenzène des nanotubes de carbone monoparoi étherifiés. Les nanotubes sont étherifiés avec le 4'-cyano[1,1'-biphényle]-4-oxyundécyle.

La solution de nanotubes dans le chloroforme est mélangée au cristal liquide et le solvant est évaporé. Pour la première fois, sans utiliser de puissants ultrasons, les nanotubes fonctionnalisés via les sels de diazonium et puis étherifiés forment une dispersion dans le cristal liquide E7 en phase isotrope stable pendant quelques minutes mais les nanotubes sédimentent après centrifugation. En repassant en phase nématique, les nanotubes sont exclus du cristal liquide et s'agrègent.



Figure III-8 : Cliché de la solution de cristal liquide commercial avec des nanotubes fonctionnalisés en phase nématique (gauche) et en phase isotrope après centrifugation (droite). Les nanotubes fonctionnalisés avec le 4'-cyano[1,1'-biphényle]-4-oxyundécyle sédimentent en bas du tube⁷⁸.

⁷⁸ Photos de Nawel Ould Moussa, Laboratoire des Colloïdes, des Verres et des Nanomatériaux, Université de Montpellier II

Si les nanotubes sont relativement dispersables dans la phase isotrope du cristal liquide, ils sont exclus complètement en phase nématique. Pourtant Kumar⁶³ et Trushkevych⁶⁴ rapportent l'inclusion de nanotubes fonctionnalisés dans des cristaux liquides thermotropes. Ces inclusions sont préparées en soniquant les nanotubes avec le cristal liquide. Ainsi Trushkevych⁶⁴ précise que les nanotubes sont soniqués à une puissance de 300 W pendant 5 heures. Lucas et al. ont récemment quantifié la réduction en longueur des nanotubes multiparois par les ultrasons²³. Le raccourcissement des nanotubes permettrait donc aux nanotubes de venir s'insérer dans la phase cristal liquide. En revanche dans notre cas les nanotubes possèdent vraisemblablement la même longueur qu'au départ, de l'ordre du micromètre. En phase nématique, les nanotubes ne peuvent pas respecter l'ordre créé par les molécules du cristal liquide et sont donc exclus. En phase isotrope, il n'y a aucune contrainte d'ordre et les nanotubes peuvent donc rester dans la solution.

Bilan :

La fonctionnalisation a été utilisée ici pour disperser les nanotubes de carbone dans un cristal liquide thermotrope de type cyanobiphényle commercialement disponible sous le nom E7. Peu de travaux ont étudié la dispersion des nanotubes fonctionnalisés dans un cristal liquide, la totalité des études se concentrant sur l'emploi d'ultrasons à forte puissance et pendant de longues durées. Le groupement fonctionnel a été spécialement synthétisé à partir de la structure des molécules mésogènes qui composent le cristal liquide.

D'après les résultats obtenus, la fonctionnalisation via les sels de nanotubes ne permet pas de rendre les nanotubes solubles ou dispersables dans le cristal liquide. L'allongement de la longueur de la chaîne alkyl portée par la molécule greffée permet d'améliorer la solubilité des nanotubes dans des solvants organiques tel le 1,2-dichlorobenzène grâce à l'augmentation du terme entropique provenant du groupement fonctionnel. En revanche la dispersion de ces nanotubes dans le cristal liquide E7 n'est pas améliorée de manière significative. Il est probable que le taux de fonctionnalisation atteint par cette méthode ne soit pas suffisant.

La quantité de groupements fonctionnels a été augmentée en utilisant deux autres méthodes de fonctionnalisation. Ainsi les nanotubes ont été oxydés avec un taux estimé à une fonction pour 25 atomes de carbone. Les fonctions carboxyliques ont ensuite été estérifiées avec le 4'-cyano[1,1'-biphényle]-4-oxyundécyle sans qu'aucune amélioration de la dispersion des nanotubes dans le cristal liquide ne soit observée. Les caractérisations Raman couplées aux analyses thermogravimétriques montrent que les nanotubes ont été partiellement défonctionnalisés durant la réaction d'estérification et le taux de greffage estimé n'atteint qu'une fonction pour près de 80 atomes de carbone.

Les nanotubes ont également été fonctionnalisés avec un groupement 4-hydroxyphényle via la réaction des sels de diazonium. Le taux de greffage est estimé par analyse thermogravimétrique à 1 fonction pour 34 atomes de carbone. Ces fonctions 4-hydroxyphényle ont été ensuite étherifiées par le 4'-cyano[1,1'-biphényle]-4-oxyundécyle. Le rendement de la réaction d'étherification est estimé à seulement 5 % mais aucune défonctionnalisation n'est visible par spectroscopie Raman. Au final, le taux de greffage des fonctions 4'-cyano[1,1'-biphényle]-4-oxyundécyle n'atteint pas les valeurs désirées puisque seul un groupement phényle est étherifié tous les 600 atomes de carbone. Les groupements 4-hydroxyphényle non étherifiés restent néanmoins présents mais ils sont probablement trop petits pour permettre de solubiliser les nanotubes dans le cristal liquide E7 en phase nématique. Pour remédier à ce problème, il faudrait améliorer le greffage en utilisant directement de longues chaînes via les sels de diazonium.

Sans avoir utilisé de sonde à ultrason, les nanotubes fonctionnalisés sont relativement dispersables dans le cristal liquide en phase isotrope. En revanche dès le passage en phase nématique, les nanotubes sont exclus et s'agrègent. Ce résultat semble indiquer que les nanotubes de carbone fonctionnalisés ne peuvent pas être inclus dans le cristal liquide en phase nématique. Il est probable que la longueur des nanotubes joue un rôle déterminant dans leur exclusion de la phase nématique. Il serait donc intéressant de raccourcir les nanotubes avant ou après fonctionnalisation pour observer si leur inclusion dans le cristal liquide est améliorée. Les résultats obtenus pourraient permettre de conclure sur l'importance du rôle de la longueur des nanotubes pour solubiliser les nanotubes dans le cristal liquide.

IV. Conclusion du chapitre III.

Le chapitre II avait décrit la fonctionnalisation covalente des nanotubes de carbone mono ou multiparois à partir de leur forme réduite. Cette voie de fonctionnalisation permet de contrôler la quantité de greffons le long de la surface des nanotubes pour les nanotubes monoparois. Les nanotubes ainsi fonctionnalisés sont alors solubles dans des solvants organiques. Dans ce chapitre nous avons démontré à travers différents exemples que **la fonctionnalisation peut également apporter une fonction nouvelle aux nanotubes de carbone** en combinant les propriétés des nanotubes avec celles du groupement greffé.

La stratégie de fonctionnalisation via les sels de nanotubes peut être utilisée pour créer des dyades donneur-accepteur. Deux groupements fonctionnels ont été synthétisés pour pouvoir être greffés sur les nanotubes : un pérylène et une porphyrine. En greffant le pérylène-3-carboxylique 5-oxybutyl ester, 4,9,10-tricarboxylique tri-éthyle ester, **une dyade où les nanotubes jouent le rôle de l'élément donneur a été fabriquée**. En variant la quantité de charges portées par les nanotubes, différentes quantités de pérylène ont été greffées.

Les nanotubes ainsi fonctionnalisés sont solubles et les mesures électrochimiques ont confirmé la présence de pérylène lié aux nanotubes de carbones. La spectroscopie de fluorescence a permis de mettre en évidence la luminescence des nanotubes en solution sans tensio-actif. Cette luminescence des nanotubes fonctionnalisés est possible grâce à une bonne individualisation des nanotubes et grâce à la fonctionnalisation contrôlée. Ainsi ces mesures de fluorescence soulignent l'intérêt du **contrôle de la fonctionnalisation pour trouver le compromis entre les bénéfices de la fonctionnalisation pour la solubilité des nanotubes et les inconvénients qu'elle engendre sur la structure électronique des nanotubes.**

Les propriétés optiques de la dyade nanotubes/pérylène ont été caractérisées par différentes techniques de spectroscopie résolue en temps. Les nanotubes sont fonctionnalisés de manière covalente pour des taux de greffage compris entre une fonction pour 470 atomes de carbone et une fonction pour 700 atomes de carbone. La décroissance de la photoluminescence des nanotubes fonctionnalisés ne suit pas le même comportement que celui des nanotubes bruts ou du pérylène seul. **Cette modification de la photoluminescence du pérylène montre qu'il existe une communication électronique entre les deux**

ensembles. En revanche les autres techniques utilisées : absorption résolue en temps et fluorescence ne montrent aucune signature indiquant la présence de pérylène lié aux nanotubes. L'addition de tensioactif semble provoquer une extinction du signal provenant des pérylènes, notamment pour les mesures de luminescence résolues en temps. La faible quantité de groupements pérylènes à la surface des nanotubes explique également cette absence de signaux détectables. La modification de la structure du pérylène améliorerait l'efficacité de la réaction de fonctionnalisation et permettrait d'augmenter le greffage.

Les nanotubes de carbone ont également été fonctionnalisés avec une porphyrine asymétrique spécifique. Grâce à ce greffage, **un nouveau type de dyade a été obtenu dans laquelle les nanotubes jouent, cette fois, le rôle de l'élément accepteur.** Les différentes caractérisations ont montré que les porphyrines viennent se greffer de manière covalente à la surface des nanotubes avec un taux estimé à une fonction pour 550 atomes de carbone. Les nanotubes fonctionnalisés par la 5-(*p*-éthoxyphényle), 10-15-20-tri(phényle)porphyrine sont solubles dans le 1,2-dichlorobenzène et le signal de la porphyrine apparaît cette fois nettement sur les spectres d'absorption UV-visible. L'extinction de la fluorescence de la porphyrine dans le couple nanotube-porphyrine atteint plus de 91 %. Ce résultat prouve l'existence d'une **communication électronique entre les deux parties de l'ensemble donneur-accepteur.** Ces premiers résultats doivent être complétés par l'étude des propriétés photophysiques de cette dyade comme cela a été fait pour les nanotubes fonctionnalisés avec le pérylène.

Enfin la fonctionnalisation a été utilisée pour disperser les nanotubes dans un cristal liquide thermotrope. Les nanotubes ont été fonctionnalisés avec le 4-(11-bromobutyloxy)-4'-cyanobiphényle et le 4-(11-bromoundécylloxy)-4'-cyanobiphényle en imitant la structure des molécules mésomorphes qui composent le cristal liquide utilisé (E7). Les premiers résultats ont montré que les nanotubes fonctionnalisés avec le 4'-cyano[1,1'-biphényle]-4-oxybutyl via les sels ne sont pas solubles dans le cristal liquide en phase nématique ou isotrope. L'allongement de la chaîne alkyl de 5 atomes de carbone à 11 a permis d'améliorer la solubilité des nanotubes cependant elle reste insuffisante dans le cristal liquide, puisque les nanotubes sont alors expulsés.

Le taux de greffage a été amélioré en utilisant d'autres techniques de fonctionnalisation : l'oxydation des nanotubes ou la fonctionnalisation via les sels de diazonium. Le 4'-cyano[1,1'-biphényle]-4-oxyundécyle a ensuite été greffé aux nanotubes

préfonctionnalisés par estérification pour les nanotubes oxydés et par étherification pour les nanotubes fonctionnalisés via les sels de diazonium. Malgré un taux de fonctionnalisation beaucoup plus élevé, les nanotubes estérifiés ne montrent aucune amélioration tant en phase nématique qu'isotrope. Les nanotubes étherifiés sont dispersibles dans le cristal liquide E7 en phase isotrope pendant quelques heures. Cependant, en diminuant la température pour repasser en phase nématique, les nanotubes sont exclus et s'agrègent. Contrairement aux travaux rapportés dans la littérature, les nanotubes fonctionnalisés sont dispersés sans utiliser de puissants ultrasons qui raccourcissent les nanotubes. Les résultats obtenus ici semblent indiquer que la taille des nanotubes joue un rôle important pour l'inclusion des nanotubes dans la phase nématique. Seuls les nanotubes les plus courts seraient solubles en phase nématique. Des expériences pourraient être menées pour vérifier cette hypothèse.

De plus le taux de fonctionnalisation des nanotubes est encore trop faible comparé aux travaux rapportés dans la littérature. De nouveaux essais en greffant directement de longues chaînes doivent être envisagés pour vérifier si les nanotubes non-raccourcis peuvent se disperser dans un cristal liquide.

Ces différents exemples ont montré que la fonctionnalisation peut être utilisée non seulement pour rendre les nanotubes solubles mais aussi pour leur apporter de nouvelles propriétés originales. Dans cette optique la technique de fonctionnalisation via les sels a été testée avec succès sur différentes molécules de nature et de propriétés différentes. **Les matériaux obtenus combinent les propriétés des nanotubes et des groupements fonctionnels.**

A la lumière des résultats présentés dans ce chapitre et ainsi que ceux du chapitre précédant, la fonctionnalisation des nanotubes de carbone par la réduction est applicable à un grand nombre de réactifs avec cependant des efficacités plus ou moins importantes. Elle permet de contrôler le nombre de fonctions greffées et donc le nombre de défauts sp^3 à la surface des nanotubes.

Cette méthode est donc facilement transposable à une grande variété de molécules, comme par exemple des molécules donneuses ou accepteuses d'électrons. De nombreuses applications sont ainsi envisageables.

Chapitre IV - Applications de la réduction à d'autres formes de carbones nanostructurés

Problématique.....	216
I. Solubilisation spontanée des nanocornes réduites.....	217
1. Synthèse de sels de nanocornes de carbone	219
2. Dissolution des nanocornes réduites	224
3. Etat d'agrégation des nanocornes en solution	229
II. Fonctionnalisation des sels de nanocornes en solution	237
1. Fonctionnalisation organique	237
2. Décoration des nanocornes par du palladium	243
III. Fonctionnalisation du graphène réduit	249
IV. Exfoliation de cônes et disques de graphite.	255
V. Conclusion du chapitre IV.....	259

Problématique

Au court des vingt dernières années les nouvelles formes nanostructurées de carbone, basées sur différentes organisations du feuillet de graphène, que sont les nanocornes, le graphène, les cônes et disques graphitiques ont bénéficié d'une attention croissante. L'utilisation future de ces objets passe nécessairement, comme dans le cas des nanotubes de carbone, par une manipulation aisée. Ainsi la solubilisation est l'étape fondamentale avant de mettre en forme ces matériaux. Idéalement, les solutions ou les dispersions obtenues doivent être stables et concentrées en objets exfoliés. De nombreux travaux ont été réalisés sur la chimie des fullerènes puis des nanotubes (Chap.I-II.) pour permettre leur solubilisation.

Parmi ces approches, la réduction chimique du carbone a déjà montré tout son potentiel pour solubiliser le graphène ou les nanotubes. Les travaux des chapitres II et III ont montré que les nanotubes réduits en solution peuvent être fonctionnalisés de manière covalente par différents types de molécules organiques.

L'objectif de ce chapitre est de transposer aux autres formes récentes de nanocarbone les méthodes développées pour réduire, solubiliser et fonctionnaliser les nanotubes de carbones. Les travaux rapportés sont les premières investigations menées sur la réduction de ces matériaux.

Les deux premières parties de ce chapitre sont consacrées à la réduction et la fonctionnalisation des nanocornes. Les nanocornes sont réductibles chimiquement par une solution de naphthalène de potassium et les sels obtenus montrent des propriétés de solubilisation intéressantes dans de nombreux solvants organiques. La fonctionnalisation et leur décoration avec des particules métalliques seront également exposées dans la deuxième partie de ce chapitre.

Les troisième et quatrième parties de ce chapitre seront dédiées à la fonctionnalisation du graphène et des disques et cônes de graphite. Les solutions de graphène réduits présentent des perspectives intéressantes pour la fonctionnalisation grâce aux forts taux de charges présentes à la surface du matériau. Enfin les premiers essais montrent une certaine solubilité des cônes et disques de graphite dans différents solvants organiques.

I. Solubilisation spontanée des nanocornes réduites

Les nanocornes de carbones (carbon nanohorns en anglais : CNH) sont une forme nanostructurée de carbone synthétisés par Iijima et al. pour la première fois en 1999¹. Ces nanoformes de carbone s'organisent en agrégats de 100 nm rappelant la forme d'une fleur de Dahlia (Figure I-1). Les nanocornes possèdent 2 à 7 nm de diamètre pour 50 nm de long. Elles sont synthétisées par arc électrique ou par ablation laser (Chap.I-I.4) en absence de catalyseur et ne possèdent donc aucune particule métallique résiduelle. Connaissant la toxicité des nanoparticules métalliques, ces catalyseurs nanométriques sont fortement suspectés d'être responsables, au moins partiellement, de la toxicité associée aux nanotubes². Les nanocornes seraient plus compatibles biologiquement car synthétisées sans catalyseur métallique. Ainsi de nombreuses recherches sont actuellement menées pour étudier leur utilisation pour la vectorisation de principes actifs. En effet les nanocornes sont facilement ouvrables grâce à leurs nombreux défauts de structure et elles peuvent être remplies avec différents objets : nanoparticules ou molécules. Etant donné la rugosité de leur surface, les agrégats de nanocornes sont également utilisés comme support pour des particules métalliques pour la catalyse. Les catalyseurs supportés par les nanocornes peuvent être utilisés en synthèse organique³ ou dans les piles à combustibles⁴. Malgré ces propriétés intéressantes, cette forme de carbone est encore peu étudiée comparativement aux nanotubes de carbone.

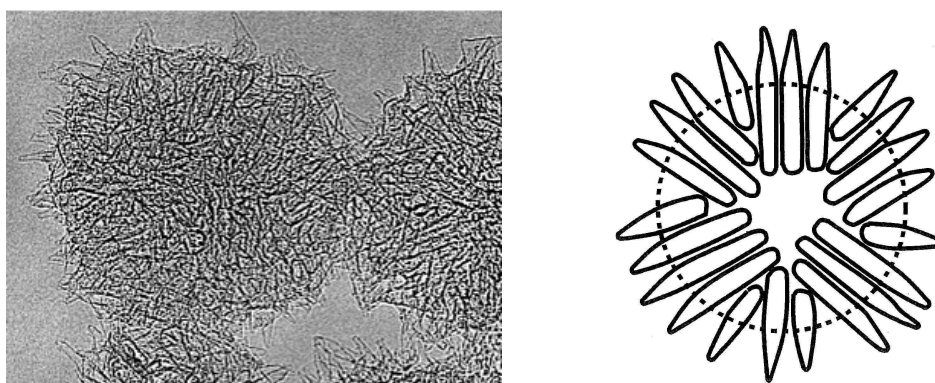


Figure I-1 : Cliché de microscopie électronique à transmission d'un agrégat de nanocornes en forme de fleur de Dahlia (à gauche) et modélisation de la structure (à droite) d'après Iijima et al.¹.

¹ S. Iijima et al., "Nano-aggregates of single-walled graphitic carbon nano-horns," *Chemical Physics Letters* 309, n° 3 (Août 13, 1999): 165-170.

² N. Lewinski, V. Colvin, et R. Drezek, "Cytotoxicity of nanopartides," *Small* 4, n° 1 (2008): 26-49.

³ Nikolaos Karousis et al., "Decoration of Carbon Nanohorns with Palladium and Platinum Nanoparticles," *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 9 (Octobre 2009): 6047-6054.

⁴ T. Yoshitake et al., "Preparation of fine platinum catalyst supported on single-wall carbon nanohorns for fuel cell application," *Physica B: Condensed Matter* 323, n° 1 (Octobre 2002): 124-126.

Les démonstrations de solubilisation des nanotubes de carbone réduits puis du graphène à partir du composé d'intercalation du graphite ont ouvert de nombreuses possibilités pour manipuler et modifier ces matériaux. Ainsi les sels de nanotubes de carbone sont spontanément solubles et individualisés en solution jusqu'à des concentrations de 4 mg/mL (Chap.II-III). L'étude de la dissolution dans le chapitre II a montré que la présence d'ions potassium favorise la solubilisation des nanotubes en augmentant l'entropie du système. L'enthalpie libre de la dissolution devient alors négative et la solution de nanotubes réduits est stable (Chap.II-II.-4).

Récemment, des solutions de graphène réduits ont été obtenues à partir de composés d'intercalation du graphite. Les plans de graphène solubilisés et largement exfoliés possèdent entre 1 et 4 couches atomiques de carbone⁵. Ces résultats suggèrent que la réduction pourrait être envisagée pour solubiliser et isoler les nanocornes en solution.

Les nanocornes bien que formant un système similaire à celui des nanotubes, possèdent des spécificités qui pourraient affecter leur solubilité même sous forme réduite. Toute d'abord, les nanocornes forment des agrégats en fleur de Dalhia et elles ne peuvent pas être exfoliées par des tensioactifs⁶ ou par le greffage covalent de groupements fonctionnels⁷. Les nanocornes ont également une structure compacte et le potassium pourrait ne pas être capable de venir s'intercaler le long des nanocornes. Enfin, les nanocornes possèdent de nombreux défauts par rapport aux nanotubes qui pourraient empêcher leur réduction. Connaissant le rôle du potassium dans la dissolution des nanotubes, une faible quantité de ce cation limiterait la solubilité des nanocornes.

Ce chapitre présente les résultats obtenus pour la réduction et la solubilisation des nanocornes. D'après les caractérisations réalisées, les nanocornes sont effectivement réduites et les essais de solubilisation ont montré une forte solubilité de ces sels de nanocornes dans de nombreux solvants. Ces travaux ont été réalisés en collaboration avec Nikos Tagmatarchis et Georgia Pagona du département de physico-chimie et théorie de la Fondation nationale hellénique pour la recherche.

⁵ Cristina Vallés et al., "Solutions of Negatively Charged Graphene Sheets and Ribbons," *Journal of the American Chemical Society* 130, n°. 47 (Novembre 26, 2008): 15802-15804.

⁶ M. Zhang et al., "Isolating Single-Wall Carbon Nanohorns as Small Aggregates through a Dispersion Method," *The Journal of Physical Chemistry B* 109, n°. 47 (Décembre 1, 2005): 22201-22204.

⁷ Georgia Pagona, Nikolaos Karousis, et Nikos Tagmatarchis, "Aryl diazonium functionalization of carbon nanohorns," *Carbon* 46, n°. 4 (Avril 2008): 604-610.

Protocole

Le même protocole de réduction et de dissolution que celui développé pour les nanotubes de carbones a été adapté aux nanocornes (voir détails expérimentaux en annexes). Les sels obtenus ont été solubilisés dans différents solvants organiques.

Les nanocornes de carbone sont des nanocornes monoparoi (SWCNH) produites par l'équipe d'Iijima par ablation laser. La pureté de ces matériaux est supérieure à 90 %. Les solvants utilisés sont distillés et séchés avant utilisation. Les expériences de réduction sont réalisées en boîte à gants sous atmosphère d'argon.

1. Synthèse de sels de nanocornes de carbone

- **Réduction de nanocornes de carbone**

Les nanocornes de carbone sont réduites chimiquement par une solution de naphthalène de potassium dans du tétrahydrofurane. Cette solution réductrice de naphthalène de potassium est obtenue en mélangeant du potassium métal au naphthalène (voir détails expérimentaux en annexe). La réduction du naphthalène sous reflux permet la solubilisation du potassium et la solution transparente prend une couleur verte foncée à mesure que la quantité de radical anion naphthalène augmente. Au bout de 12 heures, la solution est filtrée puis versée sur la suie de nanocornes. Les expériences de réduction des nanocornes ont été réalisées à un seul taux de réduction tel que le rapport carbone/potassium soit égal à 8.

Comme dans le cas des nanotubes, la couleur verte de la solution disparaît rapidement au contact des nanocornes indiquant la perte des électrons pour les ions naphthalène. Après quelques heures d'agitation, la solution a perdu la quasi-totalité de sa coloration verte et les nanocornes forment une suspension de grains noirs dans le tétrahydrofurane. Cette suspension est filtrée au bout de 12 heures puis rincée plusieurs fois et le solide noir récupéré est séché. Contrairement aux nanotubes, les sels de nanocornes ne sont pas sous forme de film mais sous

forme de grains. Les grains de sels obtenus sont de couleur noire similaire à celle des nanotubes réduits.

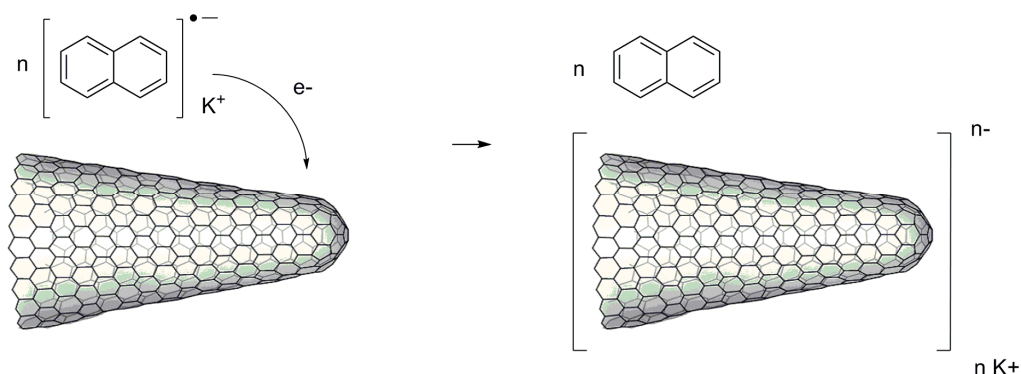


Schéma I-1 : Réduction des nanocornes de carbone par une solution de naphthalène de potassium.

La spectroscopie Raman apporte la preuve de la réduction des nanocornes de carbone. Pour comparaison, rappelons tout d'abord le cas des nanotubes, pour lesquels plusieurs changements apparaissent du fait de la réduction. Les modes de respiration radiale (Chap.I-III.3.) sont éteints, la bande de plus forte intensité G^+ est élargie tandis que la bande G^- disparaît. L'ensemble des modes de vibrations tangentiels est déplacé vers les bas nombres d'onde pour les sels faiblement réduits, vers les hauts nombres d'onde pour les sels fortement réduits.

La Figure I-2 présente les spectres Raman des nanocornes neutres et de plusieurs grains de sels de nanocornes réduits obtenus à partir de la même synthèse. Les spectres des sels ont été pris en isolant les sels de l'extérieur dans une cuve en quartz. Le spectre Raman des nanocornes brutes est similaire à celui des nanotubes à l'exception de l'absence de modes de vibrations radiales. Il est composé d'une bande G symétrique à 1575 cm^{-1} , d'une bande D supérieure à la bande G à 1334 cm^{-1} et d'une bande $2D$ à 2670 cm^{-1} . Cette forte intensité de la bande D reflète l'importante quantité de défauts contenus dans les nanocornes (Chap.I-III.2.).

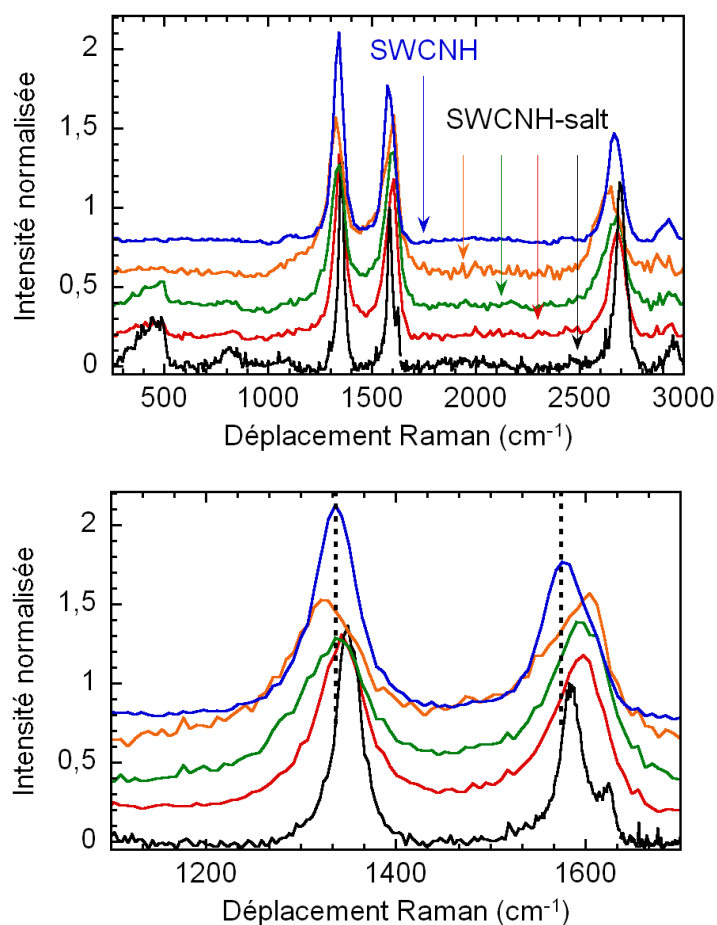


Figure I-2 : Haut : Superpositions des spectres Raman normalisés par rapport à la bande G pour une excitation à 514 nm des nanocornes de carbone monoparoi neutres (en haut) et réduites. Les spectres ont été lissés sur 200 points. **Bas :** Grossissement de la zone entre 1100 et 1700 cm⁻¹ correspondant aux bandes G et D. Les spectres ont été lissés sur 400 points. Les différents spectres correspondent à autant de zones sondées sur l'échantillon.

Les spectres Raman réalisés sur les poudres de sels de nanocornes présentent de nombreuses modifications consécutives au dopage (Figure I-2). Les bandes des modes tangentiels sont déplacées et les différentes valeurs de ces déplacements varient suivant les endroits de l'échantillon. Ces variations indiquent une nature inhomogène du matériau réduit et plusieurs taux de réduction sont vraisemblablement présents (Tableau I-1). La bande G est toujours déplacée vers les hautes longueurs d'onde en accord avec les résultats de Bendiab et al. pour les nanotubes fortement réduits⁸. Les déplacements des bandes D et 2D semblent être majoritairement orientés vers les hautes fréquences. Les bandes sont également globalement

⁸ N. Bendiab, "Structure et vibrations des nanotubes de carbone intercalés" (Thèse Université de Montpellier II, 2003).

élargies conformément à ce qui a été observé dans le cas des nanotubes réduits⁹. Toutefois certains spectres ne présentent pas tout à fait les mêmes modifications, comme par exemple le sens des déplacements de la bande D ou la valeur de l'élargissement des bandes (Tableau I-1).

Les spectres des sels présentent également de nouveaux signaux dont les bandes les plus importantes sont situées à 1090, 810, 440 cm^{-1} . Cependant ces bandes ont déjà été observées sur d'autres types de matériaux contenus dans des cuves¹⁰. Il semblerait que ces signaux proviennent donc des cuves et non de l'échantillon.

	Positions des bandes (cm^{-1})			Largeurs à mi-hauteur (cm^{-1})		
	Bande D	Bande G	Bande 2D	Bande D	Bande G	Bande 2D
CNH	1334	1575	2670	51	60	84
	Déplacements des bandes (cm^{-1})			Largeurs à mis hauteur (cm^{-1})		
	Bande D	Bande G	Bande 2D	Bande D	Bande G	Bande 2D
Sel n°1	-10	26	-38	73	64	145
Sel n°2	4	19	5	70	69	129
Sel n°3	6	19	9	52	60	91
Sel n°4	16	8	22	30	25	54

Tableau I-1 : Tableau comparatif des déplacements et des largeurs à mi-hauteur des bandes Raman mesurées pour différentes positions des sels pour une excitation de 514 nm. Les déplacements des différents sels (n°1 à n°4) correspondent aux déplacements mesurés sur les spectres de la Figure I-2 (du haut vers le bas).

Les nanocornes réduites ont été réoxydées par contact avec un flux d'air sec pendant 24 heures; les spectres de ces nanocornes réoxydées retrouvent une allure similaire à celle des nanocornes de départ. Ces spectres ne varient pas d'un point à un autre de l'échantillon montrant que le matériau réoxydé retrouve également son homogénéité initiale (Figure I-3). Les valeurs des rapports d'intensité des bandes D normalisées par rapport aux bandes G ou 2D des sels de nanocornes sont proches de celles mesurées pour les nanocornes brutes (Tableau II-2). La réduction ne modifie donc pas la surface des nanocornes en transformant des atomes de carbones sp^2 en atomes de carbone sp^3 .

⁹ E. Anglaret et al., "Raman Studies of Solutions of Single-Wall Carbon Nanotube Salts," *The Journal of Physical Chemistry B* 110, n° 9 (Mars 1, 2006): 3949-3954.

¹⁰ A. Pénicaud, résultats non publiés.

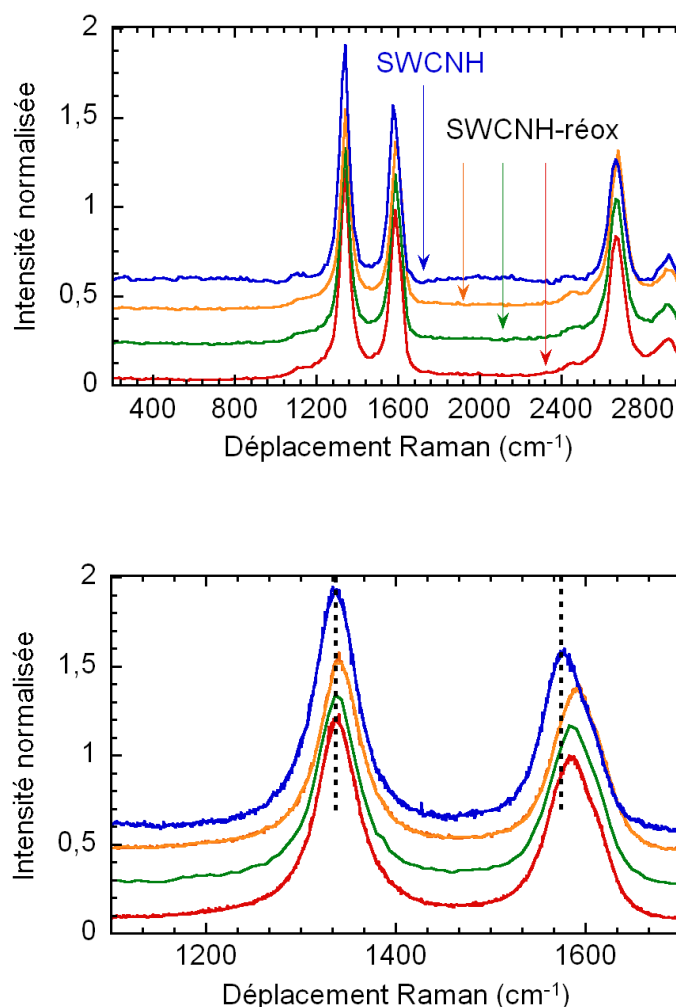


Figure I-3 : Haut : Superpositions des spectres Raman normalisés par rapport à la bande G pour une excitation à 514 nm des nanocornes de carbone monoparoi neutres (en haut) et réoxydées. Les spectres ont été lissés sur 200 points. Bas : Grossissement de la zone entre 1100 et 1700 cm^{-1} correspondant aux bandes G et D. Les spectres ont été lissés sur 400 points. Les différents spectres correspondent à autant de zones sondées sur l'échantillon.

Cependant, alors que les bandes D et 2D ont repris leurs positions initiales, la bande G reste décalée par rapport aux nanocornes de départ de 7 à 17 cm^{-1} (Tableau II-2). Ce déplacement irréversible de la bande G pourrait indiquer une modification de la structure des nanocornes. La nouvelle position de cette bande, entre 1582 et 1590 cm^{-1} , est proche de la position de la bande G⁻ des nanotubes de carbone à 514 nm située à 1592 cm^{-1} . Les largeurs à mi-hauteur des nanocornes réoxydées ont largement diminué et retrouvent les mêmes valeurs que celles du matériau de départ.

	Déplacement des bandes (cm ⁻¹)			Largeur à mi hauteur (cm ⁻¹)		
	Bande D	Bande G	Bande 2D	Bande D	Bande G	Bande 2D
CNH	1334	1575	2670	51	60	84
CNH-réox n°1	2	17	5	48	58	84
CNH- réox n°2	1	12	0	50	60	88
CNH-réox n°3	1	7	0	48	60	90

	SWCNH	Réox n°1	Réox n°2	Réox n°3
Rapports A_D/A_G	1,14	1,14	1,14	1.18
Rapports A_D/A_{2D}	1,37	1,4	1,26	1,27

Tableau I-2 : Tableau comparatif des déplacements des bandes Raman, des largeurs à mi-hauteur et des rapports A_D/A_G et A_D/A_{2D} mesurées pour différentes positions des nanocornes réoxydées (CNH-réox) pour une excitation à 514 nm. Les déplacements de différentes positions (n°1 à n°3) correspondent aux déplacements mesurés sur les spectres de la **Figure I-3** (du haut vers le bas).

La spectroscopie Raman a permis de mettre en évidence les modifications profondes des nanocornes après le traitement par la solution de naphthalène de potassium. La prochaine partie examinera la solubilité de ces cornes réduites dans différents solvants organiques aprotiques.

2. Dissolution des nanocornes réduites

- **Dissolution des sels de nanocornes dans le diméthylsulfoxyde**

Le protocole de dissolution des sels de nanotubes a été adapté aux nanocornes (voir détails expérimentaux en annexe). Une fraction de diméthylsulfoxyde (DMSO) est versée sur des grains de sels de nanocornes. Rapidement et de manière spontanée une couleur noire diffuse dans le solvant à partir des grains de sels. L'addition de diméthylsulfoxyde sur des nanocornes neutres en revanche n'entraîne aucune solubilisation. La solution est agitée pendant 12 heures bien que la dissolution des sels fortement réduits est vraisemblablement bien plus rapide. La solution est ensuite centrifugée à une vitesse de 4000 tours par minute (2.9 g) pendant une heure. Le surnageant conserve une couleur d'un noir profond et seule une faible quantité de matière est déposée. La spectroscopie UV-visible montre la fin d'une large

bande d'absorption aux fortes énergies à 4.51 eV (275 nm) correspondant à la bande plasmon également visible pour les solutions de nanotubes réduits. Cette bande plasmon correspond à la densité de niveaux électroniques au niveau de Fermi. Les nanocornes réduites doivent être toutes considérées comme métalliques grâce au dopage et la bande plasmon doit être importante comme c'est le cas ici (Figure I-4).

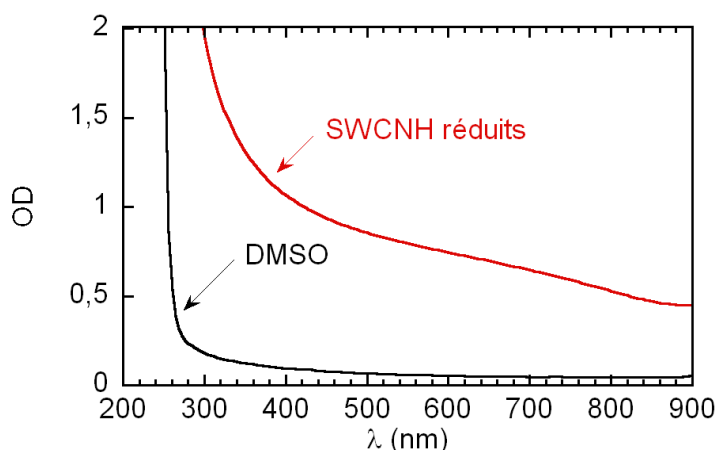


Figure I-4 : Spectres UV-visible de la solution de nanocornes réduites dans le diméthylsulfoxyde (DMSO) et du DMSO seul. La solution de nanocornes est diluée 10 fois.

- **Solubilité des sels de nanocornes dans divers solvants organiques**

Le diméthylsulfoxyde solubilise efficacement les nanocornes réduites. Cependant ce solvant possède un point d'ébullition haut et devient solide à 18.5°C. Il est intéressant de trouver des solvants plus facilement utilisables et éliminables. Le *N*-méthylformamide (NMF), le diméthylformamide (DMF), la *N*-méthyle-2-pyrrolidone (NMP) permettent de solubiliser les nanotubes à des concentrations supérieures à 2 mg/mL¹¹. En plus de ces solvants, plusieurs autres ont été testés sur les sels de nanocornes comme l'acétone, l'acétonitrile, le benzonitrile, le chloro- et le dichlorobenzène. Les solutions ont été préparées en mélangeant les sels aux solvants à des concentrations de mélange de 1 mg/mL. Pour plusieurs solvants, la solubilisation des sels est spontanée et rapide comme le montre la succession de clichés de la Figure I-5. Les solutions sont agitées pendant 12 heures puis centrifugées à 2000 tours par minute (1.45 g) pendant une heure. Au final les solutions

¹¹ Alain Pénicaud et al., "Spontaneous Dissolution of a Single-Wall Carbon Nanotube Salt," *Journal of the American Chemical Society* 127, n° 1 (Janvier 1, 2005): 8-9.

présentent toutes une couleur allant du gris-transparent au noir foncé (Figure I-5). Le Tableau I-3 établit la liste des solvants testés et les résultats observés.

Solvant	Dissolution
DMSO	Spontanée
Acétone	Spontanée
Acétonitrile	Spontanée
Benzonitrile	Spontanée
DMF	Spontanée
NMP	Spontanée
1,2 dichlorobenzène	Après agitation
chlorobenzène	Faible

Tableau I-3 : Bilan de solubilisation des sels de nanocornes de carbone dans différents solvants.

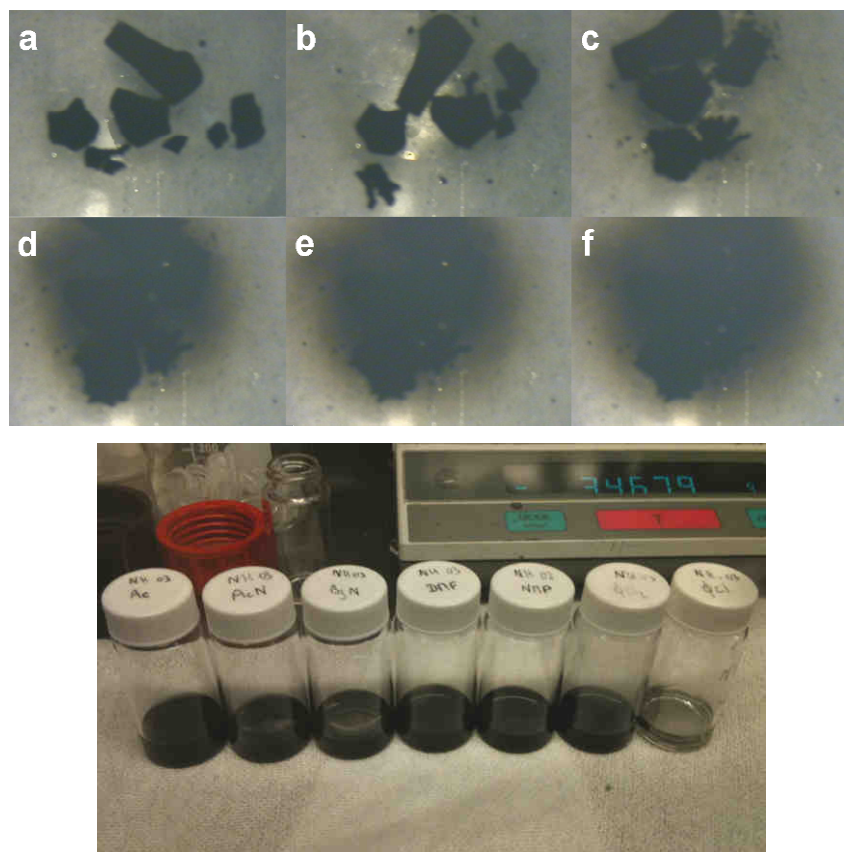


Figure I-5 : Haut : Photographies de la dissolution des nanocornes réduites dans l'acétone au court du temps. Les photos a-f sont espacées de 15 s. Bas : Photographies des différentes solutions de nanocornes pour les différents solvants testés. De gauche à gauche : acétone, acétonitrile, benzonitrile, diméthylformamide, N-méthyl-2-pyrrolidone, 1,2-dichlorobenzène et chlorobenzène.

Par spectroscopie UV-visible, les solvants ont pu être classés par ordre de solubilisation des nanocornes. Les valeurs d'absorbances des différentes solutions ont été mesurées à 500 nm : une zone sensible seulement à la concentration (Figure I-6). D'après ces résultats, le meilleur solvant est clairement le diméthylsulfoxyde et la dissolution semble être beaucoup plus efficace que dans le cas des nanotubes. De nouveaux solvants permettent de solubiliser les nanocornes comme par exemple l'acétone, l'acétonitrile, le benzonitrile et le dichlorobenzène. Étonnamment ces solvants ne solubilisent pas les sels de nanotubes de carbones. La possibilité d'utiliser des solvants plus volatils comparés au diméthylsulfoxyde devrait permettre de simplifier la manipulation des nanocornes.

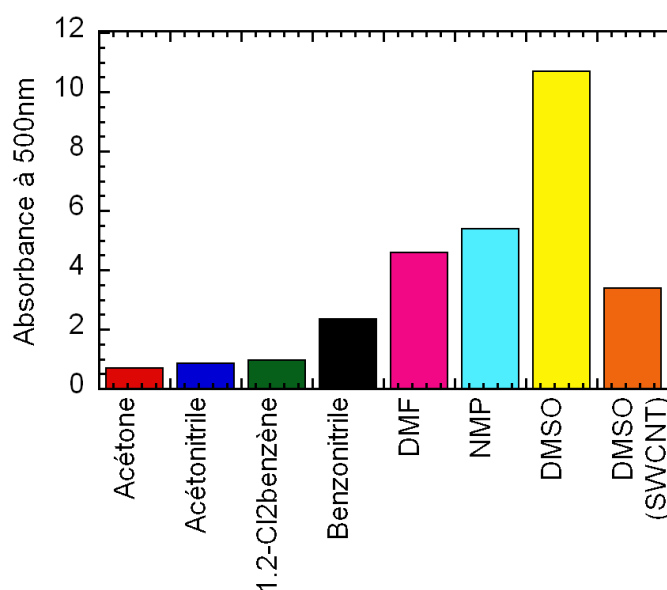


Figure I-6 : Comparaison des absorbances à 500 nm pour les solutions de sels de nanocornes dissoutes dans différents solvants organiques.

Les mesures des concentrations maximales ont été réalisées dans le diméthylsulfoxyde à partir de l'étalonnage des spectres UV-visibles des solutions de sels de nanocornes. L'étalonnage des spectres UV-visible se fait à 500 nm à partir de la loi de Bert-Lambert :

$$A = \varepsilon \times l \times c$$

A est l'absorbance, ε le coefficient d'extinction molaire, l la longueur de la cuve, et c la concentration. A partir d'une solution mère dont on détermine la concentration par pesée de l'extrait sec, une série de dilutions permet de construire une courbe d'étalonnage et de calculer la valeur du coefficient ε égale à $0.54 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$. Les nanocornes réduites sont solubles jusqu'à 20 mg/mL dans le DMSO soit une concentration 5 fois plus grande que dans le cas des nanotubes. Ces valeurs sont très largement supérieures aux valeurs trouvées dans la

littérature pour des nanocornes solubilisées pour lesquelles les concentrations atteignent 1 à 2 mg/mL¹². Ces résultats montrent donc la facilité et l'efficacité de la réduction pour solubiliser les nanocornes à des fortes concentrations, largement supérieures à celles obtenues pour les nanotubes. D'après les études sur la solubilisation des nanotubes (Chap.II-II.4.), deux facteurs sont importants.

Le premier est la présence d'ions potassium qui contribuent à augmenter l'entropie du système en solution et donc à baisser l'enthalpie libre de dissolution. Dans le cas des nanocornes réduites, ce même phénomène entre en jeu et permet de rendre les solutions stables. Le deuxième phénomène important dans le cas des nanotubes est le rapport d'anisotropie des nanotubes qui fait que le volume occupé par un nanotube correspond à la sphère dont le diamètre est égal à sa longueur. Les nanotubes occupent donc un espace considérable comparé aux nanocornes et une transition isotrope smectique devrait être rapidement atteinte limitant la solubilisation des nanotubes réduits et donc les concentrations atteignables (Chap.II-II.4). En effet, en les considérant toujours sous formes de fleur de Dahlia, les nanocornes ont une forme sphérique avec un diamètre de l'ordre de 100 nm tandis que les nanocornes individuelles ont une longueur de 50 nm contre plusieurs microns pour les nanotubes. Quelque soit la configuration des nanocornes en solution, elles occupent un espace beaucoup plus petit que celui des nanotubes. Leurs dimensions leur permettent donc de pouvoir être solubles à de fortes concentrations sans qu'elles interagissent entre elles. Un argument qualitatif dans ce sens est apporté par la différence de viscosité entre les solutions concentrées de nanocornes et de nanotubes. Aux fortes concentrations, les solutions de nanotubes semblent beaucoup plus visqueuses que les solutions de nanocornes traduisant des interactions plus grandes entre les nanotubes qu'entre les nanocornes.

¹² Nikos Tagmatarchis et al., "Functionalization of Carbon Nanohorns with Azomethine Ylides: Towards Solubility Enhancement and Electron-Transfer Processes¹³," *Small* 2, n° 4 (2006): 490-494.

3. Etat d'agrégation des nanocornes en solution

- **Microscopie électronique en transmission**

La transposition aux nanocornes des différentes techniques employées pour solubiliser les nanotubes (fonctionnalisation, dispersion) n'ont jusqu'ici pas permis de séparer les nanocornes les unes des autres. Les nanocornes restent organisées avec leur structure en fleur de Dahlia. Selon Iijima et al.¹, ces fleurs de Dahlia sont formées par l'agrégation de nanocornes alignées de manière adjacente formant ainsi une sphère creuse où les nanocornes sont orientées suivant les rayons de la sphère (Figure I-1). La structure sphérique creuse a été confirmée par les observations de Yuge et al.¹³. En remplissant les nanocornes de carbone par un oxyde métallique, une cavité de 10 à 20 nm est détectable au cœur des agrégats. Zhang et al. ont montré par spectroscopie de photoélectrons l'existence de liaisons carbone-carbone entre nanocornes dans ces agrégats qui empêcheraient la possibilité de dissocier ces nanocornes¹⁴. Pourtant plusieurs articles récents ont montré la possibilité de rompre en partie ces agrégats et même d'obtenir des nanocornes individualisées. Zhang et al. ont ainsi montré que la dispersion par des tensioactifs de nanocornes permettait de réduire la taille de ces agrégats sans toutefois parvenir à une individualisation totale⁶. Des résultats similaires ont été obtenus par Fan et al.¹⁵. Plus récemment Zhang et al. ont rapporté l'obtention de nanocornes individuelles en centrifugeant dans un gradient de densité des nanocornes oxydées¹⁶. L'observation de ces nanocornes isolées a permis d'estimer les différentes formes de nanocornes et de quantifier leurs proportions et leurs tailles. Les quantités ainsi produites sont cependant infimes.

La Figure I-7 et la Figure I-8 montrent des clichés de microscopie électronique à transmission classique et haute résolution sur des dépôts de solution de nanocornes réduites, réalisés respectivement au Centre de Recherche Paul Pascal et au CEMES à Toulouse par Laure Noé. Aucune structure en fleur de Dahlia n'est visible au sein de ces dépôts de

¹³ Ryota Yuge et al., "Hidden Caves in an Aggregate of Single-Wall Carbon Nanohorns Found by Using Gd₂O₃ Probes," *The Journal of Physical Chemistry C* 113, n° 7 (Février 19, 2009): 2741-2744.

¹⁴ Shigenori Utsumi et al., "Direct Evidence on C-C Single Bonding in Single-Wall Carbon Nanohorn Aggregates," *The Journal of Physical Chemistry C* 111, n° 15 (Avril 1, 2007): 5572-5575.

¹⁵ Xiaobin Fan et al., "Isolation of carbon nanohorn assemblies and their potential for intracellular delivery," *Nanotechnology* 18, n° 19 (5, 2007): 195103.

¹⁶ Minfang Zhang et al., "Individual Single-Wall Carbon Nanohorns Separated from Aggregates," *The Journal of Physical Chemistry C* 113, n° 26 (Juillet 2, 2009): 11184-11186.

nanocornes réduites. Cette absence montre bien que la réduction et la dissolution des nanocornes modifie significativement l'état d'agrégation des nanocornes. Par microscopie électronique (Figure I-7), des formes allongées de forme tubulaire ou de tripode peuvent être observées distinctement. Ce cliché semble montrer des nanocornes individualisées contrairement à celui de la Figure I-8 qui présente des nanocornes monoparoi accolées de manière adjacente. Le manque de focalisation permettrait ainsi de faire ressortir certains objets plutôt que d'autres contrairement à la spectroscopie haute-résolution, renforçant l'impression d'isolation des objets. Sur les grilles observées par spectroscopie de haute résolution les nanocornes sont cependant encore trop compactées pour permettre d'affirmer qu'une réelle individualisation a lieu en solution.

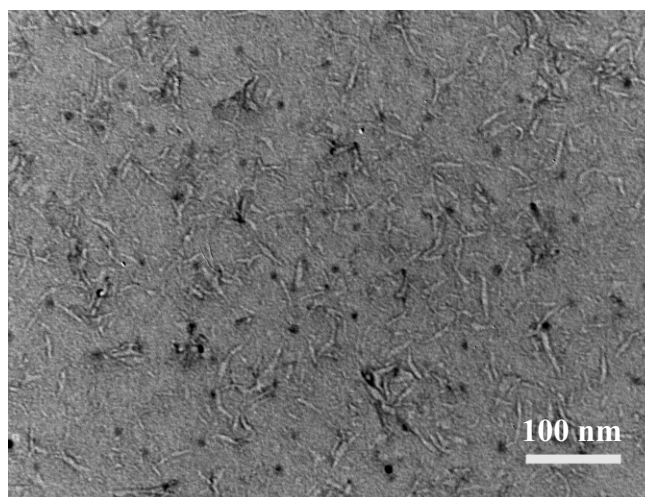


Figure I-7 : Cliché de microscopie électronique d'un dépôt de sels de nanocornes dissous dans le diméthylsulfoxyde déposé sur une grille de carbone.

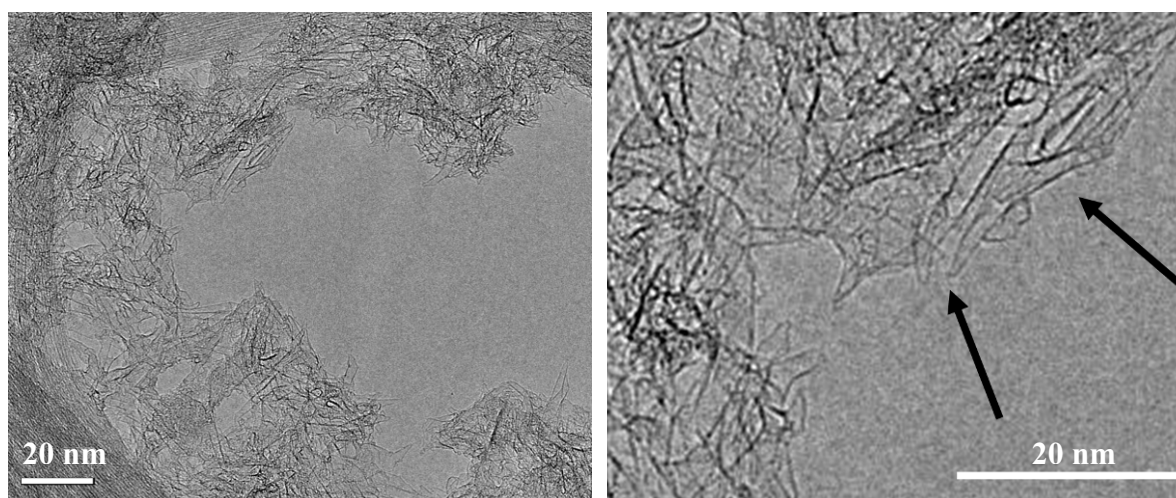


Figure I-8 : Gauche : Cliché de microscopie électronique haute résolution à transmission d'un dépôt de sels de nanocornes dissous dans l'acétone déposé sur une grille recouverte de nanotubes dispersés dans le N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP). **Droite :** Grossissement d'une partie du cliché de gauche montrant quelques nanocornes accolées de manière adjacente.

- **Diffusion de la lumière**

La diffusion de la lumière est une technique qui permet de déterminer la taille de particules en solution. Elle est basée sur l'interaction de la lumière avec la matière. La lumière est une onde électromagnétique qui se propage. En rencontrant une molécule, ce champ magnétique met en mouvement le nuage électronique de la molécule créant un dipôle. Le mouvement du nuage électronique de même fréquence que l'onde incidente recrée une onde électromagnétique. On parle alors de diffusion isotrope de Rayleigh tant que la taille des particules est dix fois plus petite que les longueurs d'onde. Lorsque plusieurs molécules diffusent un rayonnement électromagnétique, des phénomènes d'interférences ont lieu. Pour un vecteur d'onde incident \vec{k}_i , le vecteur d'onde diffusé \vec{k}_d résulte de ces interférences. Le vecteur de diffusion \vec{q} , défini par $\vec{q} = \vec{k}_i + \vec{k}_d$ a pour norme :

$$q = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)$$

Les particules, à cause de leur petite taille, sont soumises au mouvement brownien et l'intensité du champ diffusé change dans le temps. L'étude de ces fluctuations temporelles permet de remonter jusqu'au coefficient de diffusion de ces molécules D_t et donc à leur taille. En effet, la variation de l'intensité est inversement proportionnelle au coefficient de diffusion suivant la relation :

$$\frac{1}{\tau} = 2 q^2 D_t, \text{ où } \tau \text{ est le temps de relaxation du signal diffusé.}$$

Le tracé de $1/\tau$ en fonction de q^2 décrit une droite de pente égale à $2D_t$ qui est également défini suivant la relation :

$$D_t = \frac{k_B T}{3\pi\eta_0 d}$$

k_B est la constante de Boltzmann, T est la température, η_0 est la viscosité du milieu et d le diamètre de la sphère équivalente décrite par la particule en mouvement. Connaissant D_t , le diamètre de la particule peut alors être calculé en l'assimilant au rayon de la sphère décrite par les particules. Badaire et al. ont utilisé un modèle permettant de mesurer les deux dimensions des nanotubes de carbone dispersés en utilisant une lumière dépolarisée¹⁷. Ce modèle est valable pour les bâtonnets avec une forte anisotropie. Dans le cas des nanocornes, ce dernier

¹⁷ Stéphane Badaire et al., "In Situ Measurements of Nanotube Dimensions in Suspensions by Depolarized Dynamic Light Scattering," *Langmuir* 20, n°. 24 (Novembre 1, 2004): 10367-10370.

modèle ne peut donc pas s'appliquer. Pour les nanocornes, le modèle général a donc été utilisé.

Dans les expériences de diffusion dynamique de la lumière, la fonction d'autocorrélation (Figure I-9) est calculée à partir du nombre de photons $I(t)$ reçus sur le détecteur selon :

$$C(t) = \frac{\langle I(t)I(t+\tau) \rangle}{\langle I(t) \rangle^2}$$

Cette fonction d'autocorrélation peut alors être simulée par la fonction :

$$C(t) = a + b \exp\left(-\left(\frac{t}{\tau}\right)^\alpha\right)$$

Les paramètres a, b, t sont définis sur la fonction d'autocorrélation mesurée ci-dessous (Figure I-9).

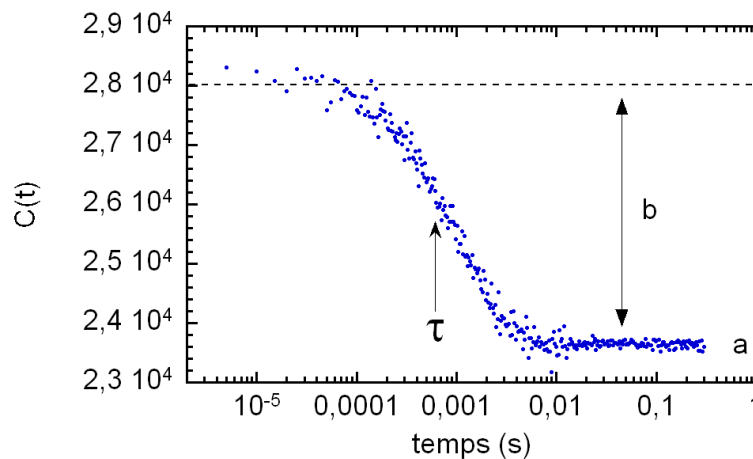


Figure I-9 : Courbe d'auto corrélation obtenu à 90° pour une solution de sels de nanocornes de carbone monoparoi dans du diméthylsulfoxyde.

Les mesures de diffusion dynamique de la lumière ont été réalisées sur deux solutions de nanocornes, la première dans le diméthylsulfoxyde, la seconde dans l'acétone. Les solutions thermostatées à une température de 20°C ont été irradiées par un faisceau laser à 644 nm. D'après les mesures pour les angles de 30 à 130°, le tracé de $1/\tau$ en fonction de q^2 permet d'estimer la valeur de D_t permettant de calculer la taille des particules (Figure I-10). Elle est égale à 98 nm dans le diméthylsulfoxyde et 213 nm dans l'acétone.

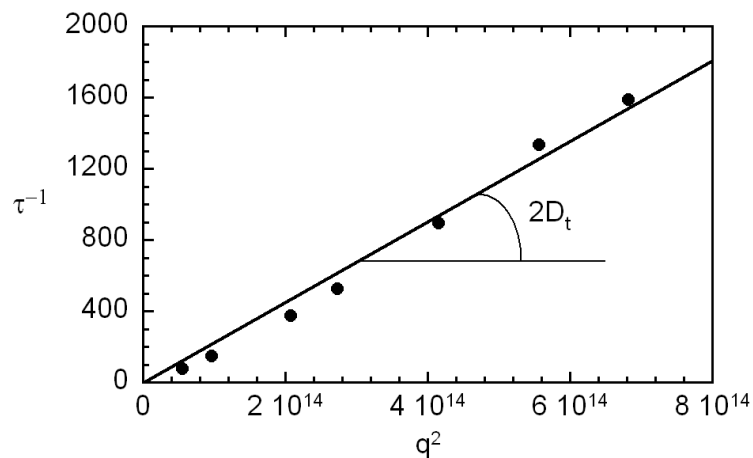


Figure I-10 : Tracé de $1/\tau$ en fonction de q^2 aux différents angles mesurés de 30° à 130° pour la solution de sels de nanocornes monoparoi dans du diméthylsulfoxyde.

Les tailles des nanocornes brutes dispersées dans de l'éthanol mesurées par granulométrie sont centrées autour de 125 nm^7 . Les particules dans l'acétone sont donc ici presque deux fois plus grosses que les agrégats de nanocornes de départ. Grace à leur structure creuse, les nanocornes peuvent vraisemblablement être gonflées en solution sous l'effet des charges et de la polarité du solvant. Le diméthylsulfoxyde étant plus polaire que l'acétone, les forces s'appliquant sur les agrégats de fleur de Dalhia sont plus fortes dans le diméthylsulfoxyde que dans l'acétone. Les forces dans le diméthylsulfoxyde seraient capables de surpasser les interactions entre les nanocornes et la taille des agrégats serait réduite comme le montre le Schéma I-2. Dans l'acétone, les forces sont trop faibles pour s'affranchir de ces forces de cohésion des nanocornes et la structure en fleur de Dahlia serait simplement gonflée donnant des tailles d'agrégats plus gros.

Pour l'heure, d'après les micrographies haute résolution, il est difficile de valider ces hypothèses à cause de la trop grande densité d'objets présents. De nouvelles observations microscopiques doivent être réalisées pour clarifier le processus de dissolution et l'état de désagrégation des nanocornes réduites en solution.

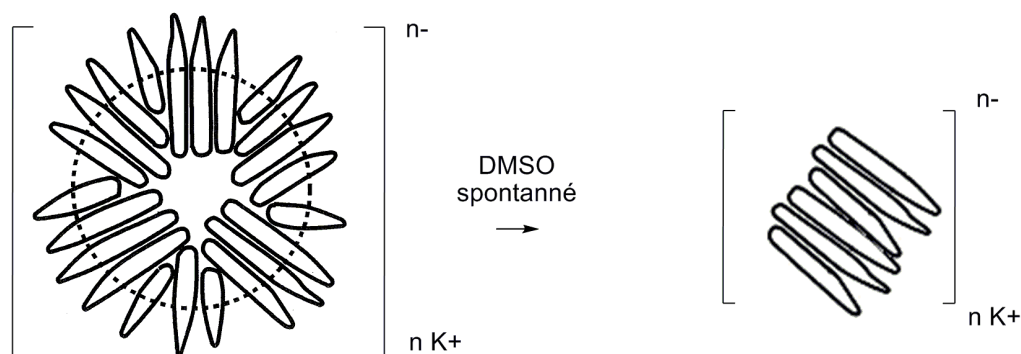


Schéma I-2 : Mécanisme de dissolution des sels de nanocornes de carbone dans le diméthylsulfoxyde.

- **Modification des spectres UV-visible-proche infrarouge des nanocornes réduites et réoxydés**

La Figure I-11 montre les spectres UV-visible-proche infrarouge dans le diméthylformamide des nanocornes brutes et réoxydées après dissolution dans le diméthylsulfoxyde. Les nanocornes brutes possèdent une large bande d'absorption aux hautes longueurs d'onde. En revanche après réoxydation, les spectres des nanocornes réoxydées présentent de nouvelles bandes en dessous des 800 nm, zone typique des transitions électroniques des transitions de Van Hove des nanotubes de carbone monoparois.

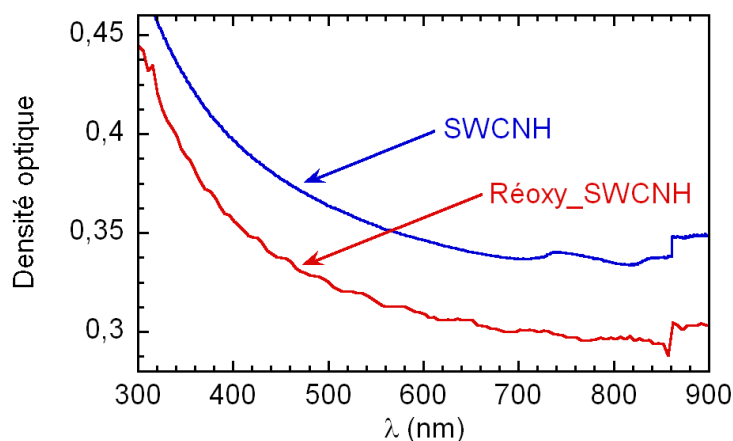


Figure I-11 : Spectres UV-visible des nanocornes monoparois brutes et réoxydées dans le diméthylformamide.

Les mesures proche-infrarouge (Figure I-12) réalisées dans le diméthylsulfoxyde et le diméthylformamide présentent de nombreux signaux qui sont présents dans les spectres du

solvant. Pourtant deux nouvelles bandes apparaissent et croissent lors de la réoxydation des nanocornes en solution. La première située aux alentours de 700 nm correspond à la zone des signatures des transitions entre les singularités de Van Hove des nanotubes. La seconde zone située à 1939 nm est plus étroite. Les modifications des spectres UV-visible-proche infrarouge restent encore mal expliquées.

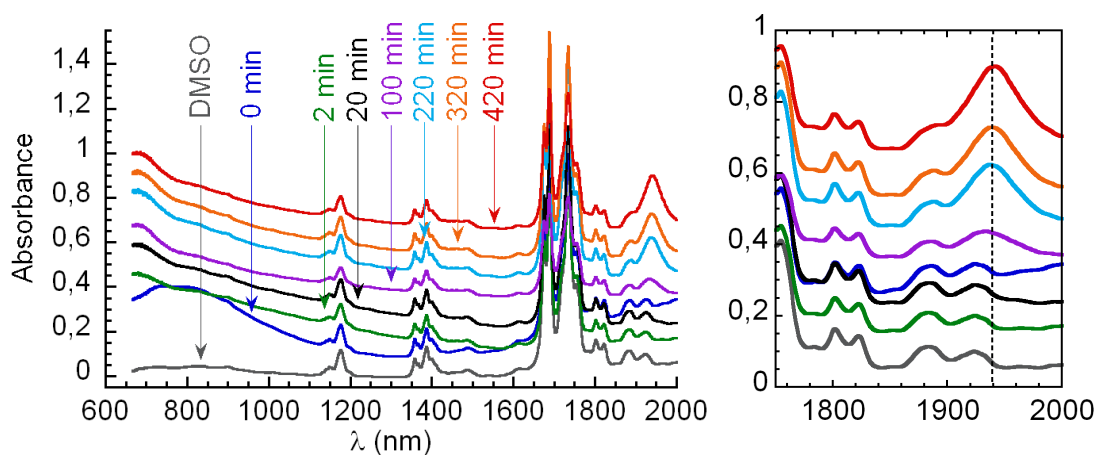


Figure I-12 : **A gauche :** Superposition des spectres d'absorption proche-infrarouge du diméthylsulfoxyde, d'une solution de sels de nanocornes réduites et réoxydées au court du temps. **A droite :** Grossissement de la zone entre 1750 et 2000 cm^{-1} . Une nouvelle bande à 1939 nm apparaît au fur à mesure que les nanocornes sont réoxydées.

Ces nouvelles signatures proviennent vraisemblablement des nanocornes. Elles pourraient être créées suite à la désagrégation plus ou moins importante de l'organisation en fleur de Dalhia des nanocornes. Toutefois ces premiers résultats doivent être pris avec beaucoup de précaution. Une étude plus complète de l'état des nanocornes réduites en solution ainsi qu'une modélisation de la structure électronique lèveraient toutes les incertitudes encore présentes.

Bilan :

Les nanocornes de carbone sont réductibles chimiquement par une solution de naphthalène de potassium. Les sels obtenus peuvent être isolés de la même manière que pour les sels de nanotubes de carbones. La modification des spectres Raman des nanocornes après réduction s'apparente aux résultats observés pour les nanotubes réduits par Bendiab⁸. Les modes tangentiels se déplacent vers les hauts nombres d'onde. Lors de la réoxydation les pics des bandes D et 2D retrouvent leur position initiale. En revanche la bande G reste légèrement déplacée vers les hautes fréquences prouvant que l'état des nanocornes a été modifié de façon non-réversible.

Les sels de nanocornes sont solubles dans le diméthylsulfoxyde jusqu'à des concentrations de 20 mg/mL contre 4 mg/mL pour les sels de nanotubes de carbone. Cette bonne solubilité des nanocornes est vérifiée pour de nombreux autres solvants tels que le diméthylformamide, la N-méthyle-2-pyrrolidone mais aussi le dichlorobenzène, le benzonitrile, l'acétonitrile, l'acétone qui ne sont pas solvant des sels de nanotubes. Le fait de pouvoir utiliser des solvants volatiles permet de faciliter l'emploi de ces solutions de nanocornes. Les micrographies couplées aux mesures de diffusion de la lumière et aux mesures d'absorption UV-visible accrédite l'idée d'une désagrégation notable des nanocornes même si il est encore difficile de conclure sur l'état des sels de nanocornes en solution.

La richesse des solvants et les concentrations atteintes prouvent que la réduction des nanocornes présente de nombreux avantages pour leur solubilisation. Ces solutions de nanocornes ouvrent également une nouvelle voie pour développer la chimie des nanocornes.

II. Fonctionnalisation des sels de nanocornes en solution

Comme pour les nanotubes, la fonctionnalisation covalente des nanocornes répond aux besoins de disperser les nanocornes en solution ou dans une matrice polymère. Elle peut également être utilisée pour greffer des molécules apportant une nouvelle fonctionnalité. De manière similaire aux nanotubes de carbone, les nanocornes sont plus réactives au niveau de leur extrémité grâce à leur terminaison similaire à un fullerène¹⁸ et plusieurs techniques de fonctionnalisation ont déjà été testées : la fonctionnalisation via l'oxydation¹⁹, la fonctionnalisation avec les ylures d'azométhyne¹² et les sels de diazonium⁷. Du fait de leur forme particulière facilement ouvrable et de l'accessibilité de nombreux sites au sein des fleurs de Dahlia, les nanocornes ont été utilisées pour supporter des catalyseurs métalliques³.

Les résultats obtenus pour la dissolution des nanocornes réduites laissent entrevoir la possibilité de développer une méthode de fonctionnalisation covalente similaire à celle développée pour les nanotubes. Les charges présentes à la surface peuvent également servir à réduire des cations métalliques et décorer les nanocornes par différents métaux.

1. Fonctionnalisation organique

Protocole :

Les solutions de sels de nanocornes utilisées, sont préparées à partir de sels fortement réduits correspondant à un rapport de réactifs carbone/potassium égal à 8. La fonctionnalisation covalente a été réalisée en utilisant des molécules électrophiles iodées. Les réactifs sont introduits avec un excès double par rapport à la quantité de charges. Après 12 heures de réaction, les nanocornes agrégées sont filtrées. La poudre noire est rincée avec du

¹⁸ Ioannis D. Petsalakis et al., "Theoretical study in donor-acceptor carbon nanohorn-based hybrids," *Chemical Physics Letters* 448, n°. 1 (Novembre 5, 2007): 115-120.

¹⁹ Georgia Pagona et al., "Cone-End Functionalization of Carbon Nanohorns," *Chemistry of Materials* 18, n°. 17 (2006): 3918-3920.

diméthylsulfoxyde et du méthanol qui ne solubilisent pas les nanocornes. Après un dernier rinçage à l'eau purifiée, le produit récupéré est finalement séché.

Les différents réactifs testés sont : le iodobenzène, le iodométhane, le 1-iodooctane et le méthacrylate de méthyle (Schéma III-1). Ils sont dilués dans du diméthylsulfoxyde (DMSO) ou du tétrahydrofurane (THF) avant d'être mélangés aux solutions de nanocornes réduites dans le DMSO. Les échantillons présentés dans cette partie ont été préparés à partir d'un même sel de nanocornes de carbone.

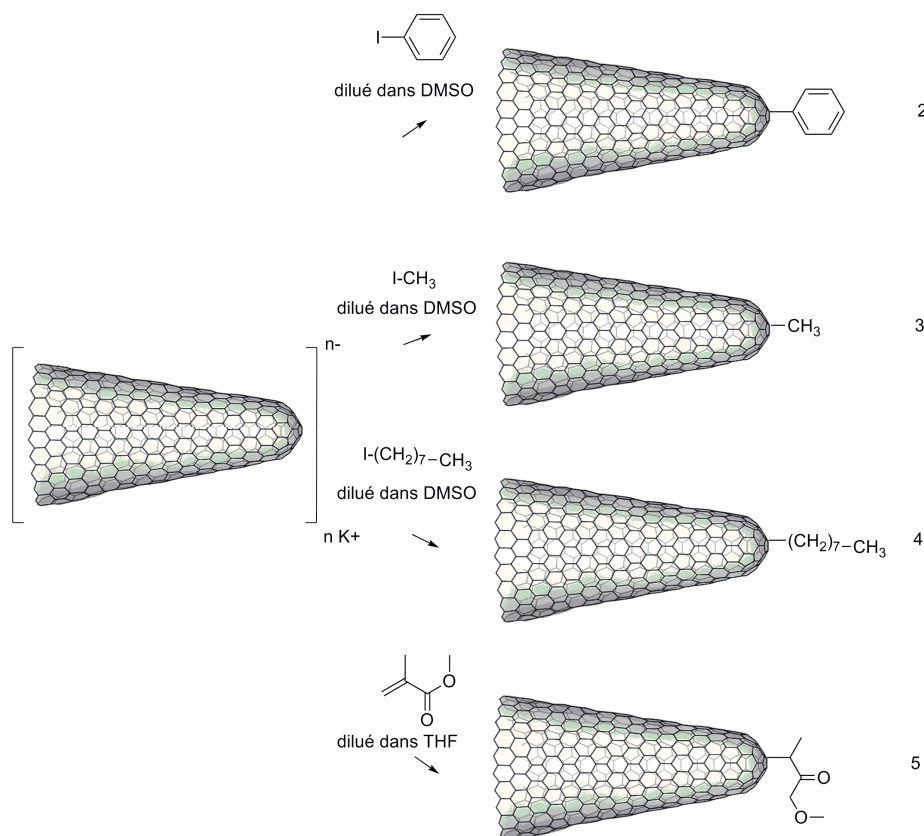


Schéma II-1 : Fonctionnalisation des nanocornes de carbone monoparoi réduites en solution avec les différents électrophiles. De haut en bas : le iodobenzène, le iodométhane, le 1-iodooctane et le méthacrylate de méthyle.

- **Caractérisation de la fonctionnalisation des nanocornes**

Après 12 heures d'agitation, la suspension de nanocornes est filtrée puis rincée. Les agrégats de nanocornes sont alors récupérés et séchés par lyophilisation. La poudre noire de nanocornes de carbone est alors caractérisée via les différentes techniques rapportées

précédemment dans le chapitre II : spectroscopies infrarouge, UV-visible-proche-infrarouge et analyses thermogravimétriques. Ces caractérisations ont été réalisées par Georgia Pagona du département de physico-chimie et théorie de la fondation nationale hellénique pour la recherche.

Les spectres Raman des nanocornes fonctionnalisées pour une excitation à 514 nm sont présentés dans la Figure II-1. Comme pour les nanocornes réoxydées, les spectres Raman ont une allure similaire aux nanocornes de départ attestant la disparition des charges. Après fonctionnalisation, la bande D retrouve sa position initiale tandis que la bande G reste légèrement décalée comme pour les nanocornes réoxydées (Figure I-5). Malgré la forte intensité de la bande D dans les nanocornes de départ, les rapports A_D/A_G augmentent après fonctionnalisation traduisant la modification chimique des nanocornes après l'addition des différents électrophiles. Cette augmentation semble indiquer une fonctionnalisation covalente.

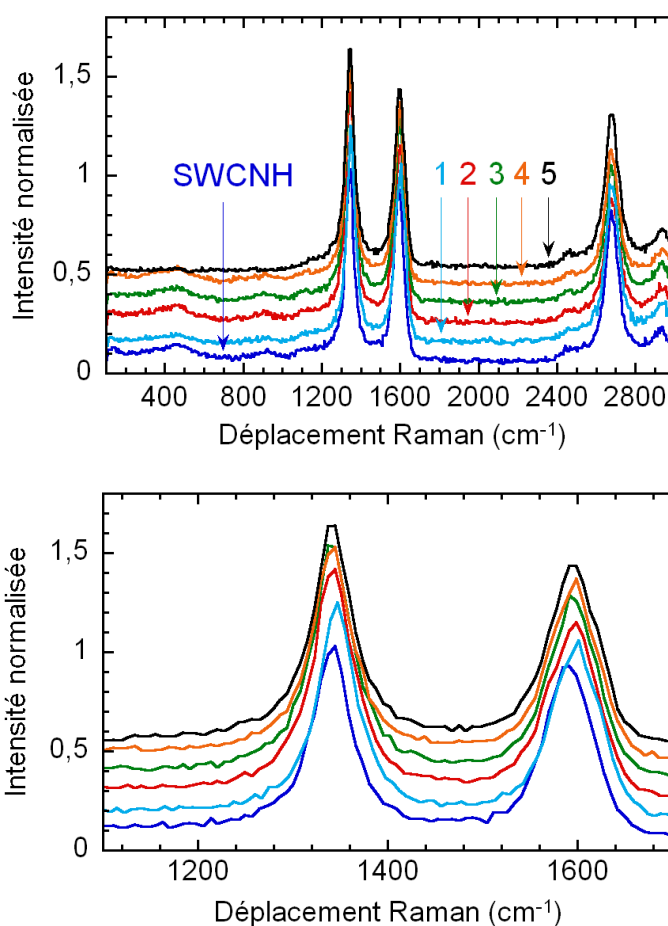


Figure II-1 : Haut : Spectres Raman (excitation à 514 nm) des nanocornes monoparoi brutes (SWCNH), réoxydées (1) et fonctionnalisées (2-5, voir Schéma II-1) solubilisées dans le diméthylsulfoxyde (DMF). Bas : Grossissement de la zone entre 1100 et 1700 cm^{-1} correspondant aux bandes G et D. Les spectres ont été lissés sur 400 points. 1 : nanocornes réoxydées 2 : R=phényle ; 3 : R=CH₃ ; 4 : R=C₈H₁₇ ; 5 : R= métacrylate de méthyle.

	SWCNH	Réox.	R= ϕ	R=CH ₃	R=C ₈ H ₁₇	R=MMA
Rapport A_D/A_G	1,14	1,14	1,44	1,57	1,56	1,67
Rapport A_D/A_{2D}	1,37	1,4	1,57	1,49	1,36	1,23

Tableau II-1 : Evolution des rapports A_D/A_G et A_D/A_{2D} pour des échantillons de nanocornes monoparoï brutes (SWCNH), réoxydées (1) et fonctionnalisées (2-5, voir Schéma II-1). ϕ = Phényle, MMA = méthacrylate de méthyle.

Les mesures de spectroscopie de photoélectrons réalisées sur les nanocornes réoxydées confirment que la réoxydation n'entraîne aucun greffage covalent d'atomes d'oxygène et la teneur en oxygène reste constante à 2.5 %_{at}. Ces résultats spectrométriques sont couplés aux analyses thermogravimétriques réalisées sous atmosphère inerte.

Les analyses thermogravimétriques des différents échantillons montrent une nette augmentation de la perte de masse après fonctionnalisation (Figure II-2). Les taux de fonctionnalisation calculés à partir des pertes de masse mesurées à 750°C varient entre un groupement fonctionnel pour 9 atomes de carbone et un groupement fonctionnel pour 77 atomes de carbone (voir Tableau II-2). Ces résultats confirment la présence de groupements fonctionnels organiques à la surface des nanocornes et complètent la spectroscopie Raman qui avait indiqué un ancrage covalent. Les taux de fonctionnalisation sont du même ordre de grandeur que ceux obtenus pour les nanotubes monoparoï fonctionnalisés avec l'acide décanoïque (Chap.II-III.1.). En effet, le taux de greffons atteint une fonction pour 75 atomes de carbone pour les nanotubes fonctionnalisés à partir de la plus forte stœchiométrie de sel comme c'est le cas ici. En revanche, les nanocornes méthylées (3) sont beaucoup plus fonctionnalisées puisque plus d'une fonction est greffée pour 10 atomes de carbone.

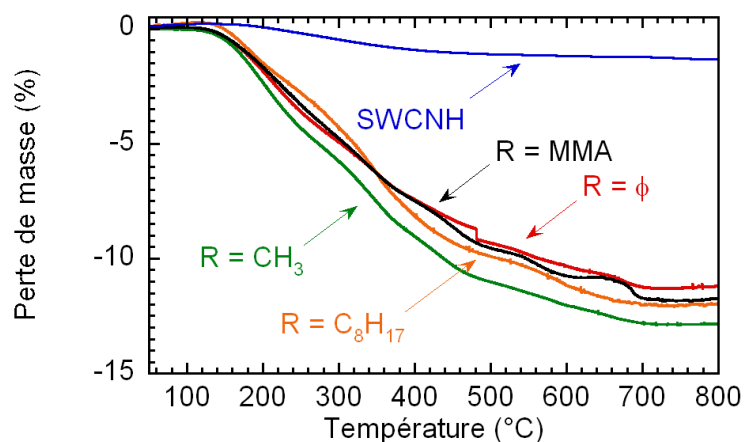


Figure II-2 : Variations de masse mesurées par analyses thermogravimétriques sous azote pour les échantillons de nanotubes monoparois brutes et fonctionnalisés. ϕ = Phényle, MMA = méthacrylate de méthyle.

	R= ϕ	R=CH ₃	R=C ₈ H ₁₇	R=MMA
Valeurs de x dans R _x C ₁₀₀₀	18	106	13	17
Valeurs de x dans RC _x	57	9	77	61

Tableau II-2 : Taux de fonctionnalisation des nanotubes pour les différents groupements fonctionnels testés. ϕ = Phényle, MMA = méthacrylate de méthyle.

• Solubilisation des nanotubes fonctionnalisés

La solubilité des différents matériaux préparés a été étudiée et le Tableau II-3 résume les résultats obtenus. Les nanotubes réoxydés sans groupement fonctionnel sont solubles uniquement dans le diméthylformamide (DMF). En revanche les nanotubes fonctionnalisés sont solubles dans de nombreux solvants organiques : acétone, diméthylformamide, 1,2-dichlorobenzène, toluène, acétonitrile. Seules les nanotubes méthylées sont solubles dans le dichlorométhane (CH₂Cl₂), probablement grâce aux plus nombreux groupements greffés.

	Réox.	R=φ	R=CH ₃	R=C ₈ H ₁₇	R=MMA
MeOH	-	-	-	-	-
CH ₂ Cl ₂	-	-	-	+	-
Acétone	-	+	+	+	+
DMF	+	+	+	+	+
1,2 DCB	-	+	+	+	+
Toluène	-	-	-	-	-
CH ₃ CN	-	+	+	+	-

Tableau II-3 : Bilan de la solubilisation des nanocornes de carbone fonctionnalisées dans différents solvants : méthanol, dichlorométhane (CH₂Cl₂), acétone, diméthylformamide, 1,2 dichlorobenzène, toluène, acétonitrile. « + » indique une solubilité et « - » indique une non-solubilité dans le solvant considéré. φ = Phényle, MMA = méthacrylate de méthyle.

Fonctionnalisées de manière covalente, les nanocornes sont désormais solubles dans une large gamme de solvants. Comme observé précédemment, les nanocornes réoxydées possèdent des signaux dans la même zone que les signatures optiques des transitions de Van Hove des nanotubes monoparoi. Ces signaux ne sont pas visibles pour les nanocornes brutes (Figure II-3). Après fonctionnalisation covalente, les mesures UV-visible des solutions de nanocornes fonctionnalisées ne présentent plus aucun signal (Figure II-3). Dans le cas des nanotubes de carbone, les signatures optiques des singularités de Van Hove disparaissent pour des taux de fonctionnalisation covalente supérieurs à 1 %. La disparition de ces signaux après fonctionnalisation renforce leur similitude avec les signatures optiques des transitions électroniques de Van Hove.

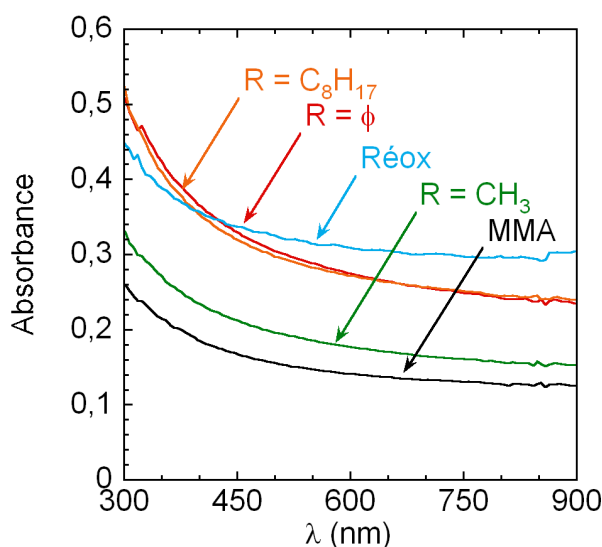


Figure II-3 : Spectres UV-visible-proche infrarouge des solutions de nanocornes réoxydées (1), et fonctionnalisées (2-4) dans le diméthylformamide (DMF). φ = Phényle, MMA = méthacrylate de méthyle.

2. Décoration des nanocornes par du palladium

Protocole :

La décoration des nanotubes réduits par des métaux est une méthode qui a été rapportée par Lorençon et al.²⁰. Elle permet de décorer rapidement les nanotubes par différents métaux en réduisant les cations métalliques grâce aux charges portées par les nanotubes. La réaction est réalisée dans le tétrahydrofurane directement après l'étape de réduction des nanotubes et les nanotubes réduits ne sont pas individualisés.

Ce mode opératoire a été adapté aux sels de nanocornes dissous dans le diméthylsulfoxyde.

Une solution d'acétate de palladium est mélangée à une solution de sel de nanocornes sous agitation. La réaction est très rapide : les cations de palladium (II) sont réduits aux contacts des nanocornes et viennent se déposer à leur surface (Schéma II-2). La consommation des électrons par la réaction de réduction diminue la solubilité des nanocornes. Au bout de quelques minutes de réaction la solution est totalement agrégée. La suspension est filtrée et rincée par du diméthylsulfoxyde pour éliminer l'excès de réactif (voir détails expérimentaux en annexe). Les agrégats formés sont filtrés et rincés au diméthylsulfoxyde puis séchés.

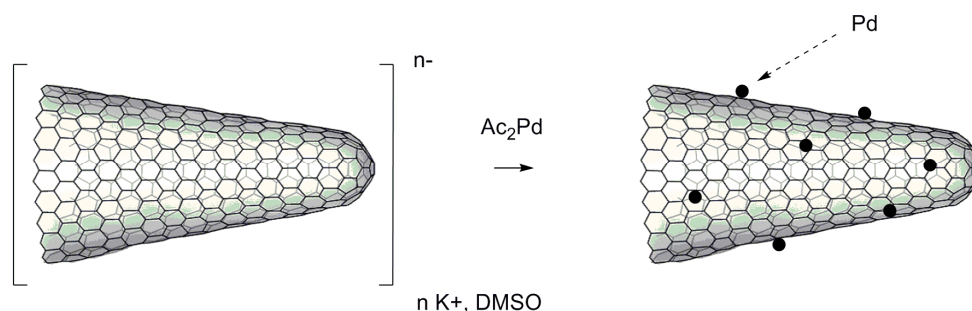


Schéma II-2 : Réaction de décoration des nanocornes par des particules de palladium

²⁰ Eudes Lorençon et al., "Direct Production of Carbon Nanotubes/Metal Nanoparticles Hybrids from a Redox Reaction between Metal Ions and Reduced Carbon Nanotubes," *ACS Applied Materials & Interfaces* 1, n°. 10 (Octobre 28, 2009): 2104-2106.

La spectroscopie Raman à 514 nm montre que les nanocornes décorées possèdent le même signal que celui des nanocornes réoxydées (Figure II-4). La bande D des nanocornes décorées est cependant déplacée de $+3 \text{ cm}^{-1}$ par rapport à sa position pour les nanocornes réoxydées ce qui pourrait s'expliquer par la présence du palladium à leur surface. Les valeurs des rapports A_D/A_G ou A_D/A_{2D} n'augmentent pas, indiquant que le dépôt du métal n'engendre pas de fonctionnalisation covalente (Tableau II-4).

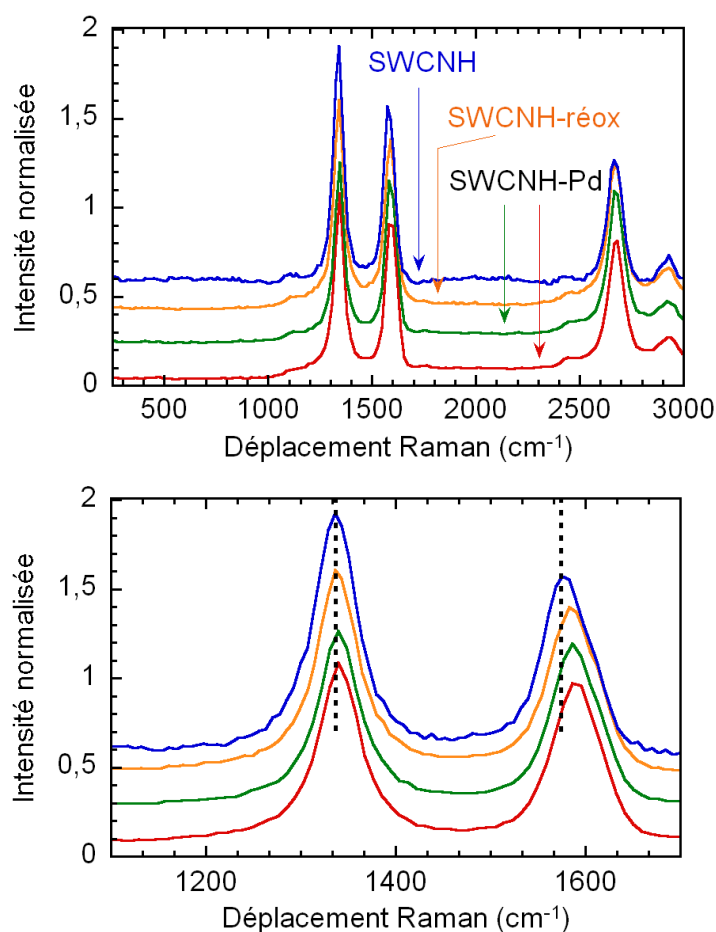


Figure II-4 : Haut : De haut en bas, spectres Raman pour une excitation à 514 nm des nanocornes de carbone monoparoi neutres, réoxydées, et décorées par du palladium (spectres pris en deux points de l'échantillon). Les spectres ont été lissés sur 200 points. **Bas :** Grossissement de la zone entre 1100 et 1700 cm^{-1} correspondant aux bandes G et D. Les spectres ont été lissés sur 400 points.

Positions des bandes			
	Bande D	Bande G	Bande 2D
SWCNH	1334 cm ⁻¹	1575 cm ⁻¹	2670 cm ⁻¹

Déplacement des bandes (cm ⁻¹)			
	Bande D	Bande G	Bande 2D
SWCNH-réox.	1	12	0
SWCNH-Pd n°1	4	11	0
SWCNH-Pd n°2	4	10	0

	SWCNH	CNH-Pd n°1	CNH-Pd n°2
Rapports A_D/A_G	1,14	1,09	1,07
Rapports A_D/A_{2D}	1,37	1,29	1,17

Tableau II-4 : Tableau comparatif des déplacements des bandes Raman et des rapports A_D/A_G et A_D/A_{2D} mesurées pour différentes positions des nanocornes réoxydées (SWCNH-réox) et des nanocornes décorées avec du palladium (SWCNH-Pd) pour une excitation à 514 nm. Les déplacements SWCNH-Pd n°1 et n°2 correspondent aux déplacements mesurés sur les spectres des nanocornes décorées de la Figure II-4 (du haut vers le bas).

La spectroscopie Raman prouve que les cornes sont bien réoxydées sans pour autant confirmer la présence de palladium à la surface des nanocornes. Deux techniques permettent de quantifier la présence de palladium : l'analyse thermogravimétrique sous air et surtout la spectroscopie de photoélectrons. La spectroscopie de photoélectron a déjà été employée dans ce travail pour quantifier la présence d'hétéroatomes présents à la surface des nanotubes de carbones. Le spectre de nanocornes brutes ne présente aucune raie autre que celles de l'oxygène et du carbone vérifiant bien l'absence de catalyseur métallique dans l'échantillon. Les raies caractéristiques des couches Pd3/2 et Pd5/2 du palladium apparaissent après la réaction avec l'acétate de palladium (Figure II-5).

Le déplacement de ces raies par rapport à celles du palladium acétate²¹ prouve que le palladium à la surface des nanocornes est majoritairement de l'oxyde de palladium²². Deux épaulements sont visibles sur les pics (Pd5/2 à 342.6 eV et Pd3/2 à 334.5 eV) correspondant à du palladium neutre. La quantification basée sur les spectres haute résolution des différents éléments donne une estimation de la teneur en palladium autour de 1 % atomique. La présence de palladium sous forme d'oxyde indique que la proportion du palladium de surface

²¹ Palladium acétate : Pd5/2 attendu à 338,4 eV ; mesuré à 338.4 eV ; Pd3/2 attendu à 343.5eV ; mesuré à 343.7 eV.

²² Oxyde de Palladium: Pd5/2 attendu à 336,1 eV ; mesuré à 336.4 eV ; Pd3/2 attendu à 341.6eV ; mesuré à 341.6 eV.

est supérieure à celle du palladium métallique de cœur au sein des particules. Ces résultats semblent indiquer la présence dans le matériau de petites tailles de nanoparticules présentant une large surface oxydable. D'après les travaux de Lorençon et al., les tailles des nanoparticules obtenues dans le cas des nanotubes de carbone sont comprises entre 1.5 nm et 5 nm, centrées autour de 2.5 nm²⁰. En considérant que ces tailles sont proches des tailles obtenues pour les nanoparticules déposées sur les nanocornes, alors la couche d'oxyde de palladium de surface devrait être importante comme c'est le cas ici d'après les mesures de spectroscopie de photoélectrons. Des observations en microscopie électronique à transmission devraient confirmer cette petite taille des nanoparticules de palladium.

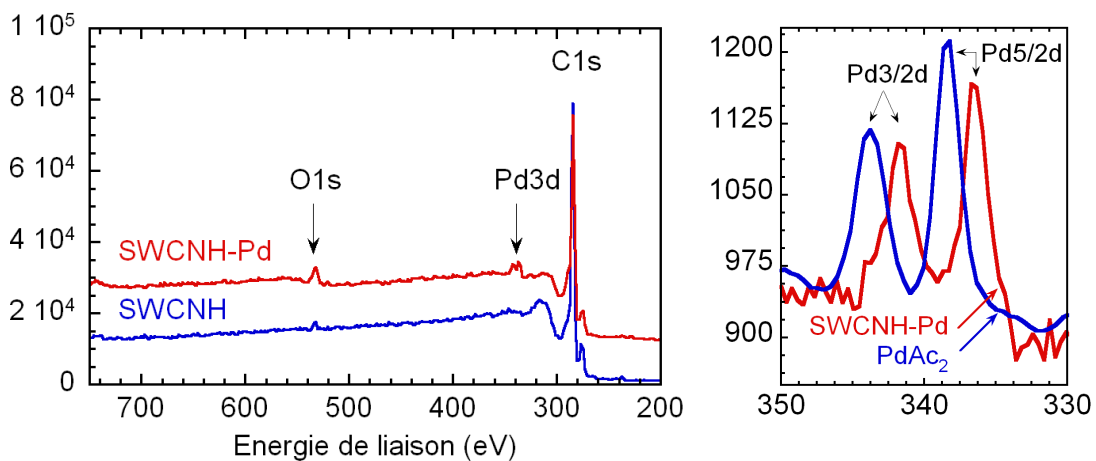


Figure II-5 : **A droite :** Spectres de photoélectrons des nanocornes monoparoi (SWCNT) brutes (bleu) et décorées par du palladium (rouge). **A gauche :** Spectres haute résolution de la zone correspondant aux électrons Pd3/2d et Pd5/2d du palladium acétate et des nanocornes décorées par du palladium. Les spectres ont été lissés sur 70 points. L'augmentation du pic de l'oxygène est due à la couche d'oxyde de palladium et à des traces de diméthylsulfoxyde d'après le pic du soufre S2p à 166 eV (non montré ici).

Les résultats obtenus en spectroscopie de photoélectrons sont confirmés par l'analyse thermogravimétrique réalisée sous air. L'augmentation progressive de la température sous air entraîne l'oxydation complète du carbone des nanocornes marquée par une chute brutale de la masse de l'échantillon à 650°C. La perte de masse mesurée à 800°C atteint 100 % pour les nanocornes initiales. La dégradation de l'échantillon de nanocornes décorées avec du palladium commence dès 100°C et la perte de masse à 800°C atteint 90 % comme cela a été observé pour les nanocornes décorées par du platine³. Cette valeur de masse résiduelle après oxydation complète de la matière carbonée correspondrait à un taux de palladium de 1 % atomique, en bon accord les résultats obtenus par spectroscopie de photoélectrons.

En considérant le sel de stœchiométrie KC_8 , le taux de palladium théoriquement réductible à partir de la quantité de charges portées par les nanocornes atteindrait un palladium pour 16 atomes de carbone. Les caractérisations montrent que la quantité de palladium à la surface des nanocornes est largement inférieure à cette valeur, ce qui peut s'expliquer par la possibilité pour le palladium d'être réduit sans s'accrocher à la surface des nanocornes.

En effet, la spectroscopie Raman n'a montré aucune augmentation du rapport A_D/A_G ou A_D/A_{2D} . Les nanoparticules sont déposées à la surface des nanocornes sans créer de liaison covalente par simple adsorption physique.

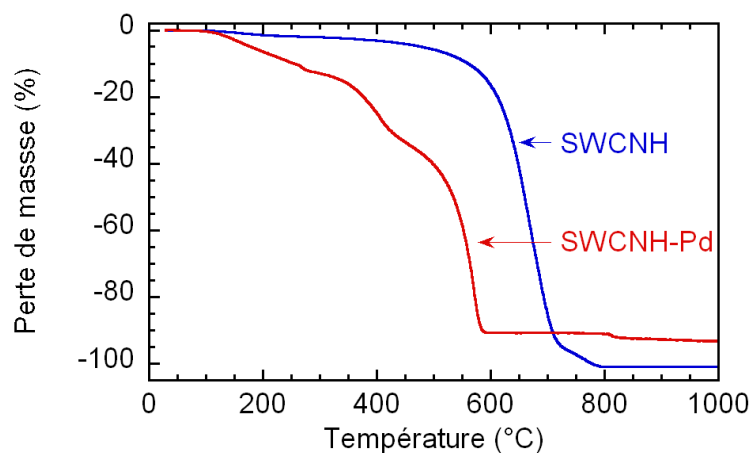


Figure II-6 : Variation de la perte de masse mesurée sous air par analyses thermogravimétriques des échantillons de nanocornes monoparoi (SWCNH) et des nanocornes décorées par du palladium (SWCNH-Pd).

Bilan :

La partie précédente avait démontré que les nanocornes réduites en solution ne possèdent plus leur structure en fleur de Dahlie mais des formes beaucoup plus désagrégées composées de quelques nanocornes. Le mode opératoire développé pour la fonctionnalisation des nanotubes a été adapté avec succès sur ces nanocornes réduites. Les charges portées par les nanocornes réduites permettent d'accrocher de manière covalente des molécules mais aussi de déposer des métaux.

Les taux de fonctionnalisation des nanocornes alkylées ou arylées varie entre un greffon pour 9 atomes de carbone et un greffon pour 77 atomes de carbone. Les cornes fonctionnalisées sont solubles dans le diméthylformamide, le 1,2-dichlorobenzène, l'acétonitrile, l'acétone ou encore le dichlorométhane. Ces solutions sont moins concentrées que celles des nanocornes réduites mais elles peuvent être utilisées sous air. Le mécanisme réactionnel sans doute similaire à celui des nanotubes réduits est basé sur un transfert électronique entre la nanocorne et l'électrophile (Chap.II-III.1.). Le contrôle de la fonctionnalisation pourrait être envisageable en variant les quantités de potassium utilisées pour la synthèse des sels.

L'addition de cations métalliques, ici le palladium (II), sur la solution de sels de nanocornes a permis de réduire et déposer des nanoparticules de palladium à la surface des nanocornes. Cette méthode est facilement extrapolable à une grande variété de cations métalliques mais également aux sels de nanotubes individualisés en solution. De nombreuses applications pour la catalyse de réactions en synthèse organique ou dans les piles à combustibles peuvent être envisagées grâce à cette voie. Ainsi les premiers essais de catalyse ont été réalisés par Georgia Pagona sur trois réactions classiques en catalyse : Suzuki, Stille et Heck. Les nanocornes décorées montrent une amélioration de l'efficacité (temps plus courts, températures plus basses, rendements supérieurs, meilleure durée de vie) comme catalyseur par rapport aux catalyseurs classiques²³. Cependant l'efficacité diminue encore trop rapidement après plusieurs cycles certainement provoquée par la disparition du palladium de la surface des nanocornes lors des réactions de catalyse²⁴.

Ces résultats prouvent l'intérêt de la réduction pour la chimie des nanocornes.

²³ Solutions of carbon nanohorns, method for making same, and uses thereof, D. Voiry, G. Pagona, N. Tagmatarchis, A. Pénicaud, demande de brevet européen du 7 juin 2010, N° EP 10165108.1

²⁴ A. Biffis, M. Zecca, et M. Basato, "Metallic palladium in the heck reaction: Active catalyst or convenient precursor?," *European Journal of Inorganic Chemistry*, n°. 5 (2001): 1131-1133.

III. Fonctionnalisation du graphène réduit

La production des premiers échantillons de graphène à partir de graphite clivé ou d'oxyde de graphène a permis de mettre en évidence des propriétés électroniques²⁵ et mécaniques prometteuses²⁶. Ce nouvel état condensé du carbone attire l'attention croissante de nombreux physico-chimistes.

La chimie du graphène s'est développée au cours des dernières années et progresse rapidement avec le développement des techniques de production de graphène. Aujourd'hui, de nombreuses méthodes développées pour la chimie des nanotubes ont été adaptées à cette nouvelle forme allotropique de carbone.

La principale technique qui a été rapportée est la fonctionnalisation par les sels de diazonium. Le graphène est obtenu par réduction de l'oxyde de graphène par l'hydrazine²⁷ ou par la dispersion de graphite avec un tensioactif²⁸. Les taux de greffage atteignent entre une fonction pour 20 à 50 atomes de carbone. Jin et al. ont rapporté une méthode pour exfolier mécaniquement et fonctionnaliser en une seule étape du graphène²⁹. Le taux de greffage atteint une fonction pour 60 atomes de carbone. Ces différentes techniques de fonctionnalisation permettent de solubiliser le graphène dans du diméthylformamide à des concentrations entre 0.25 et 0.5 mg/mL.

L'oxyde de graphène est également utilisé pour greffer directement des fonctions grâce aux nombreuses fonctions carboxyliques présentes à sa surface. Ces fonctions carboxyliques sont réactives avec des amines ou des fonctions alcool pour former des fonctions amides ou esters³⁰.

²⁵ A. K. Geim et K. S. Novoselov, "The rise of graphene," *Nat Mater* 6, n° 3 (Mars 2007): 183-191.

²⁶ Sasha Stankovich et al., "Graphene-based composite materials," *Nature* 442, n° 7100 (Juillet 20, 2006): 282-286.

²⁷ Jay R. Lomeda et al., "Diazonium Functionalization of Surfactant-Wrapped Chemically Converted Graphene Sheets," *Journal of the American Chemical Society* 130, n° 48 (Décembre 3, 2008): 16201-16206.

²⁸ Yu Zhu, Amanda L. Higginbotham, et James M. Tour, "Covalent Functionalization of Surfactant-Wrapped Graphene Nanoribbons," *Chemistry of Materials* 21, n° 21 (Novembre 10, 2009): 5284-5291.

²⁹ Zhong Jin et al., "Mechanically Assisted Exfoliation and Functionalization of Thermally Converted Graphene Sheets," *Chemistry of Materials* 21, n° 14 (Juillet 28, 2009): 3045-3047.

³⁰ Yanfei Xu et al., "A Graphene Hybrid Material Covalently Functionalized with Porphyrin: Synthesis and Optical Limiting Property," *Advanced Materials* 21, n° 12 (3, 2009): 1275-1279.

L'alkylation de graphite réduit KC_8 dans l'ammoniac liquide a été proposée par Chakraborty et al.³¹. Les fonctions acides décanoïques greffées tous les 60 atomes de carbone sont utilisées ensuite pour greffer des chaînes polyéthylène glycol. Les feuillets de graphène sont alors solubles dans l'eau et le nombre de plans varie entre 6 et 20.

Les premières caractérisations à l'échelle microscopique des plans de graphène fonctionnalisés par les sels de diazonium ont permis de montrer une réactivité dix fois supérieures pour les monocouches atomiques de carbone par rapport aux multicouches. La réactivité du graphène baisse ensuite rapidement avec le nombre de plan. Les carbones des bords sont deux fois plus réactifs que ceux au cœur des plans³².

Récemment Vallés et al. ont obtenu des solutions de nanorubans de graphène chargés à partir de graphite intercalé par du potassium de stœchiométrie KC_8^5 . Les solutions sont stables et les rubans sont composés de 1 à 4 plans atomiques (Voir Chap.I-I.4). Par analogie avec les travaux réalisés sur l'alkylation des nanotubes et des nanocornes, ces nanorubans de graphène pourraient également être fonctionnalisables.

Protocole :

Le graphène a été produit à partir de graphite intercalé par du potassium de stœchiométrie KC_8 . Le graphite intercalé a été préparé au Centre de Recherche Paul Pascal par Amélie Catheline en chauffant à 200°C sous vide du graphite et la quantité requise de potassium. Le produit de couleur cuivrée est ensuite agité dans du tétrahydrofurane à une concentration de 1 mg/mL. Après plusieurs dizaines d'heures d'agitation, la solution est centrifugée à 1.95 g pendant 20 minutes et les objets non-solubilisés précipitent.

Le réactif dilué dans du tétrahydrofurane est ajouté au surnageant jaune-translucide récupéré. Le mélange est agité à température ambiante pendant 12 heures. Le solvant et le réactif sont alors extraits en chauffant sous vide à 50 °C.

Les graphites utilisés correspondent à du graphite naturel commercialisé par Sigma Aldrich et du graphite expansé commercialisé par Nacional de Grafite (Minas Gerais, Brésil). Les électrophiles testés sont l'iodométhane et le 4-iodobutyronitrile commercialisés par Sigma Aldrich et AcrosOrganics. Ces deux réactifs liquides ont été utilisés sans étape de

³¹ Soma Chakraborty et al., "Functionalization of Potassium Graphite," *Angewandte Chemie International Edition* 46, n°. 24 (6, 2007): 4486-4488.

³² Richa Sharma et al., "Anomalously Large Reactivity of Single Graphene Layers and Edges toward Electron Transfer Chemistries," *Nano Letters* 10, n°. 2 (Février 10, 2010): 398-405.

purification après un simple bullage d'argon. La synthèse et la fonctionnalisation sont réalisées sous atmosphère inerte.

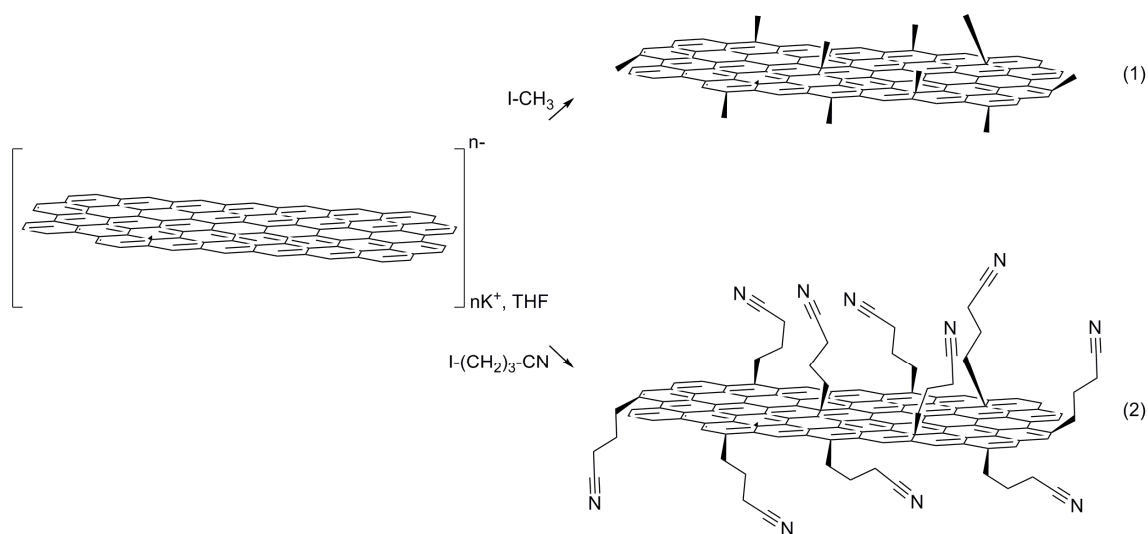


Schéma III-1 : Principe de la fonctionnalisation du graphène chargé par le iodométhane (1) et le 4-iodobutyronitrile (2).

Le graphite intercalé à partir de graphite naturel forme des paillettes cuivrées compacte tandis que le graphite expansé intercalé a un aspect moins dense similaire à de la limaille de fer oxydée. Le graphite intercalé KC_8 est agité dans du tétrahydrofurane pendant 48 heures pour le graphite expansé et 98 heures pour le graphite naturel. Les deux solutions sont ensuite centrifugées, le surnageant récupéré forme une solution homogène translucide de couleur jaune-grise (Figure III-1 gauche). Les spectres UV-visibles de ces solutions obtenues à partir des deux sources de graphite présentent entre une et deux bandes (Figure III-1 droite).

Après l'ajout de l'électrophile, le signal UV-visible de ces solutions change brutalement et la position des pics est identique quelque soit le type de groupement fonctionnel. La solution de graphène devient rapidement agrégée sauf pour la réaction avec le 4-iodobutyronitrile (Figure III-1 gauche). Dix minutes après l'ajout du réactif, le spectre UV-visible des ces solutions n'évolue plus.

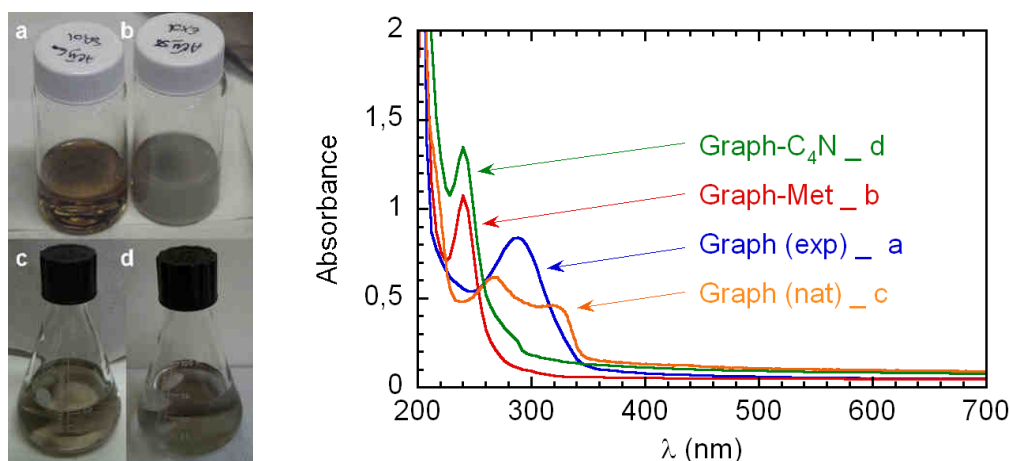


Figure III-1 : **Gauche :** Clichés des solutions dans le tétrahydrofurane de : graphène obtenu à partir de graphite expansé avant (a), et après addition du iodométhane (b), graphène obtenu à partir de graphite naturel avant (c) et après addition de 4-iodobutyronitrile (d). **Droite :** Spectres UV-vis des différentes solutions de graphène a, b, c et d.

Après 12 heures de réaction, le solvant est extrait sous vide à 50 °C. Ces conditions sont suffisantes pour extraire les réactifs organiques. La couleur des dépôts récupérés au final varie entre le jaune et le gris. La spectroscopie Raman permet de sonder l'état du cristal d'atomes de carbone sp^2 (Chap.I-III.3.). Ici, les deux graphites de référence ne possèdent pratiquement aucun signal de la bande D indiquant une bonne qualité du réseau de carbone sp^2 . Après réaction, le signal Raman des échantillons de graphène diminue fortement et un important signal de photoluminescence apparaît. Les spectres Raman réalisés sur les dépôts montrent une très forte augmentation de la bande D après l'addition de l'électrophile (Figure III-2).

Les rapports A_D/A_G ou A_D/A_{2D} des échantillons de graphène fonctionnalisé atteignent des valeurs supérieures à 1 alors que ces rapports restent inférieurs à 0.2 pour les sels de nanotubes monoparois fonctionnalisés. Le graphène est donc fortement fonctionnalisé après l'addition des deux réactifs. La forte fonctionnalisation est à l'origine de la luminescence observée. La fonctionnalisation covalente a créé de nouveaux états énergétiques de basse énergie dans la structure de bande du graphène. Ces nouveaux états sont accessibles pour les électrons excités qui relaxent alors en émettant un photon à la place d'un phonon.

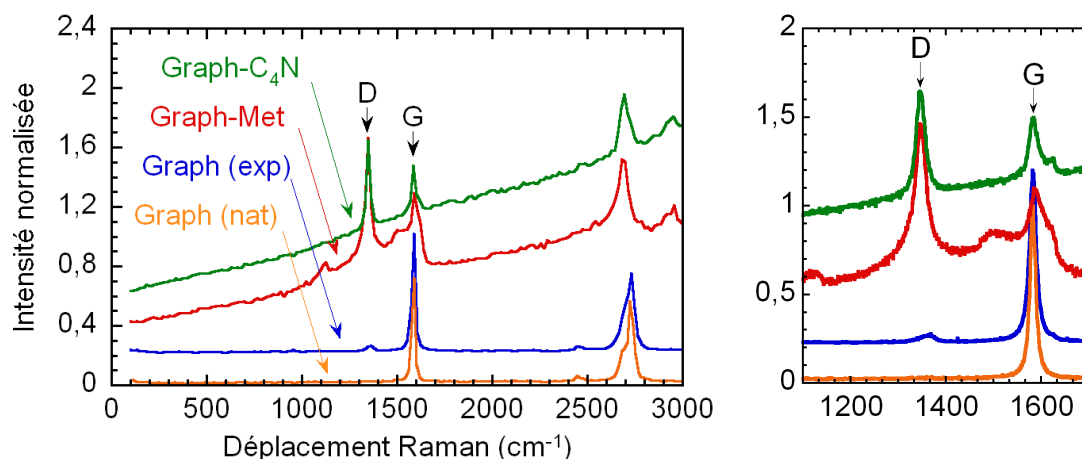


Figure III-2 : A droite : Spectres Raman pour une excitation à 514 nm du graphène fonctionnalisé avec les groupements méthyles et 4-nitrilbutyles, des deux graphite de référence : expansé et naturel (du haut vers le bas). Les spectres ont été lissés sur 200 points. A gauche : Grossissement de la zone entre 1100 et 1700 cm^{-1} correspondant aux bandes G et D.

• Quantification de la fonctionnalisation

La quantité de groupements fonctionnels a été déterminée par des analyses élémentaires en utilisant une microsonde de Castaing. Seul le 4-iodobutyronitrile contient un hétéroatome d'azote permettant d'estimer le taux de fonctions greffées. Le graphène fonctionnalisé avec le groupement 3-nitrilbutyle a été rincé au méthanol puis à l'eau purifiée avant d'être séché sous vide à 50°C. Ce rinçage a pour objectif d'éliminer les traces de 4-iodobutyronitrile encore présent ainsi que le sel KI formés pendant la réaction.

L'analyse élémentaire des poudres grises foncées de graphène fonctionnalisé par le 4-nitrilbutyle révèle une forte teneur en oxygène, près de 26%, soit 1 atome d'oxygène pour 1,5 atomes de carbone (Tableau III-1). La forte présence d'oxygène a également été observée sur les échantillons de graphène méthylé. Aucun signal provenant des atomes d'azote n'est détectable ce qui laisse penser que la réaction de fonctionnalisation espérée n'a en fait pas eu lieu. Le taux de fluore est proche de celui de l'oxygène, à 25%. Les autres éléments sont à l'état de trace à l'exception du silicium, ce qui est probablement dû à la préparation de l'échantillon pour l'analyse.

La forte présence d'oxygène et *a fortiori* de fluore sont très étonnantes. Les raisons de cette forte présence d'oxygène et de fluore sont à ce jour inconnues. La spectroscopie UV-

visible a montré que les solutions sont stables jusqu'à l'introduction des électrophiles. Les spectres d'absorption changent alors brutalement indiquant une altération du système. L'éventuelle présence de traces d'oxygène et de fluore dans les réactifs et leur bonne réactivité vis à vis du graphène chargé pourrait expliquer ces résultats.

Eléments	% at.
Carbone	39
Oxygène	26
Fluore	25
Silicium	6,24
Sodium	1,27
Fer	1,03
Aluminium	0,7
Potassium	0,6
Calcium	0,19
Magnésium	0,17

Tableau III-1 : Bilan des analyses élémentaires mesurées par microsonde de Castaing pour le graphène fonctionnalisé par le 4-nitrilbutyl.

Bilan :

D'après ces premiers travaux, l'addition des électrophiles sur les solutions de graphène chargé provoque une forte réaction de fonctionnalisation qui modifie fortement le matériau. Ainsi la spectroscopie Raman a montré une très forte augmentation de la bande D du graphène comparé au graphite de départ. Cependant les analyses élémentaires ont révélé l'absence du signal de l'hétéroatome du groupement greffé. La fonctionnalisation qui a effectivement eu lieu ne correspond pas à la fonctionnalisation désirée mais vraisemblablement à une réaction parasite avec des impuretés présentes dans les réactifs introduits. Cependant ces résultats prouvent la réactivité chimique du graphène chargé en solution. De nouveaux essais avec d'autres réactifs pourraient permettre d'obtenir des plans de graphène fortement fonctionnalisés.

IV. Exfoliation de cônes et disques de graphite.

Cette dernière partie rapporte les premiers résultats obtenus en appliquant la méthode de réduction-dissolution aux cônes et disques de carbones. Découverts par Krishnan, les cônes et disques de carbone sont une forme graphitique encore largement sous-étudiée³³. Ces objets formés d'une vingtaine de couches atomiques de carbone possèdent un diamètre compris entre 0.8 et 3.5 μm (Figure IV-1) pour une hauteur entre 0.3 et 0.8 μm suivant l'angle du sommet. Largement sous-étudiés par rapport au graphène, les cônes et disques de graphite présentent pourtant un certain intérêt grâce à leur forme précise et leur nombre de pentagones parfaitement déterminé. En effet les cônes sont obtenus par le remplacement d'un hexagone du plan de graphite par un pentagone. La quantité de pentagones détermine l'angle formé suivant la relation :

$$\sin\left(\frac{\theta}{2}\right) = 1 - \frac{P}{6} \text{ où } P \text{ correspond au nombre de pentagones (Chap.I-I.4).}$$

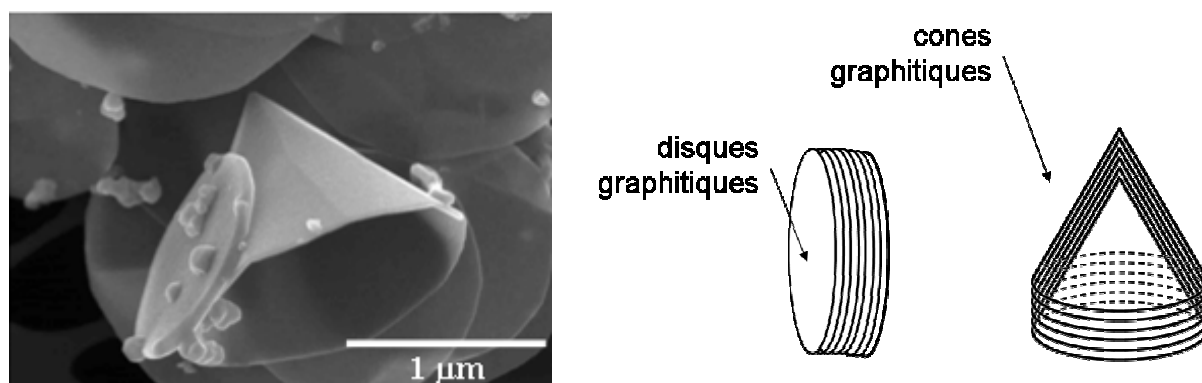


Figure IV-1 : Clichés de microscopie électronique à balayage d'un cône et d'un disque de carbone et modélisation de leur structure graphitique³⁴.

Très peu d'articles dans la littérature rapportent l'utilisation de ces cônes ou disques de carbones. Le problème principal réside dans l'absence de moyen pour solubiliser ou de disperser ces objets après leur synthèse. Les similitudes avec le graphite sont suffisamment fortes pour penser que ces matériaux pourraient être solubles et exfoliés sous formes réduites.

³³ A. Krishnan et al., "Graphitic cones and the nucleation of curved carbon surfaces," *Nature* 388, n°. 6641 (Juillet 31, 1997): 451-454.

³⁴ n-Tec, "Annealed Carbon cones / carbon discs," sans date.

Protocole :

Les cônes et disques de carbone sont produits par déposition en phase vapeur dans un réacteur équipé d'une torche à plasma par n-Tec³⁴. Ils contiennent 10 % de carbone amorphe, 20 % de cônes et 70 % de disques.

Les cônes sont réduits chimiquement par une solution de naphthalène de potassium. La solution réductrice est mélangée à la suie de disques et cônes de graphène en proportion carbone/potassium égale à 8. Après 48 heures de réaction, la suspension est filtrée et les sels de cônes et disques sont isolés. Ces sels sont ensuite solubilisés dans différents solvants organiques tels que : l'acétonitrile, le benzonitrile, le diméthylformamide (DMF), le diméthylsulfoxyde (DMSO) et le N-méthyle-2-pyrrolidone (NMP). Chaque mélange à 1 mg/mL est alors agité pendant 48 heures à température ambiante et centrifugé à 1.95 g pendant 20 minutes (voir détails expérimentaux en annexe).

Les solvants utilisés ont été distillés et séchés avant leur utilisation. La réduction et la solubilisation sont réalisées sous atmosphère inerte.

Après 12 heures de réaction entre la suie de carbone et la solution de naphthalène de potassium, la suspension est filtrée. Le filtrat a perdu la couleur verte des radicaux anions naphthalène indiquant le transfert électronique entre les anions naphthalène et les atomes de carbone des cônes et disques de carbone. Une fois isolés, les sels sont mélangés dans les différents solvants testés : l'acétonitrile, le benzonitrile, le diméthylformamide (DMF), le diméthylsulfoxyde (DMSO) et le N-méthyle-2-pyrrolidone (NMP). Dans un premier temps les solutions ne sont pas agitées afin d'observer une éventuelle solubilisation spontanée. La solution dans le diméthylsulfoxyde et le N-méthyle-2-pyrrolidone prend une coloration légèrement jaune transparente. Aucune modification n'est clairement perceptible pour les autres solvants même plus d'une heure après. Les différents mélanges sont ensuite agités pendant 48 heures puis centrifugés à 1.95 g pendant 20 minutes. Les parties surnageantes récupérées forment des solutions stables homogènes transparentes plus ou moins colorées (Figure IV-2).

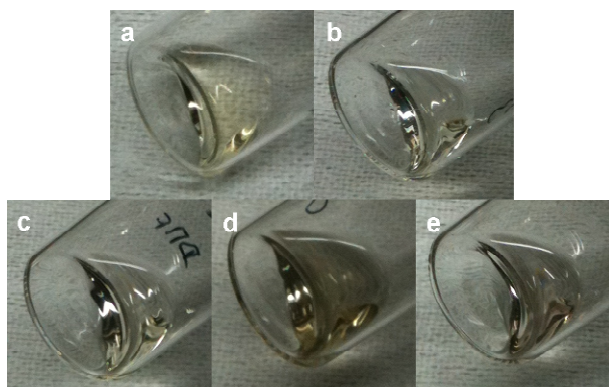


Figure IV-2 : Clichés des solutions de cônes et de disques dans les différents solvants : acétonitrile (a), benzonitrile (b), diméthylformamide (c), diméthylsulfoxyde (d), N-méthyle-2-pyrrolidone (e).

La spectroscopie UV-visible des différentes solutions présentent de nouvelles bandes en plus de celle du solvant (Figure IV-3). En particulier, les solutions dans l'acétonitrile et le N-méthyle-2-pyrrolidone possèdent des bandes d'absorption identiques à celles présentes sur les spectres des solutions de graphène chargé.

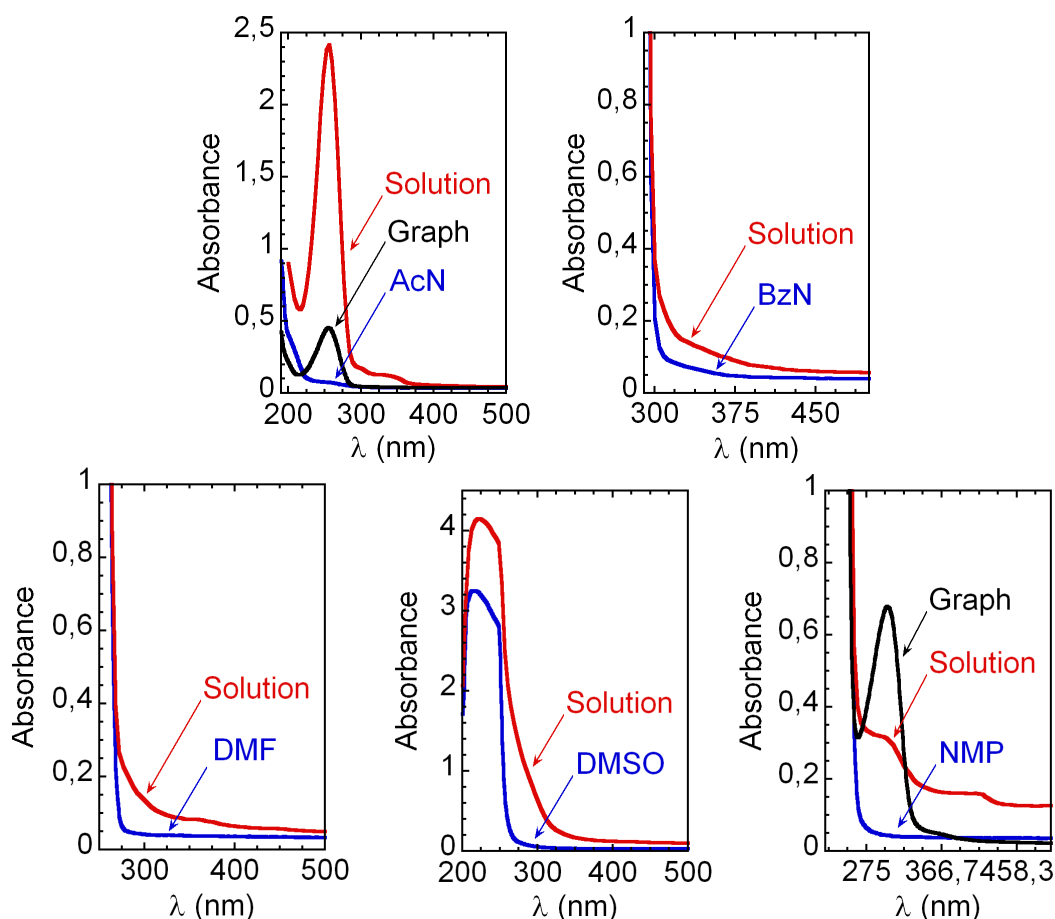


Figure IV-3 : Spectres UV-visible des solutions des surnageants récupérées après mélange des sels de nanocônes dans les différents solvants : tétrahydrofurane (THF), acétonitrile (AcN), benzonitrile (BzN), diméthylformamide (DMF), diméthylsulfoxyde (DMSO), N-méthyle-2-pyrrolidone (NMP). Les spectres des solutions de graphène chargé dans l'acétonitrile et le N-méthyle-2-pyrrolidone sont tracés en noir. La solution dans l'acétonitrile a été diluée 5 fois, les autres solutions ne sont pas diluées.

Ces spectres semblent attester la présence de cônes ou disques dissous. Les observations par microscopie électronique à transmission sur les dépôts de ces solutions ont montré la présence d'objets rappelant la forme de cônes (Figure IV-4). Les objets possèdent des tailles du même ordre de grandeur que celles rapportées pour les cônes et les disques de départ. La présence d'une importante différence d'intensité entre le centre et la périphérie du cercle pourrait correspondre à une forme conique. Au sommet du cône la densité de matière est plus importante et l'absorption des électrons est plus forte. Le sommet du cône devrait ainsi apparaître plus foncé, comme cela est observé ici.

D'après les observations microscopiques, les objets détectés seraient donc majoritairement des cônes. Cependant, compte tenu de leur forme et de la résolution de l'appareil, les disques sont plus difficilement observables. Des observations par microscopie électronique à balayage par transmission permettraient de confirmer l'existence de ces objets solubilisés dans ces solvants.

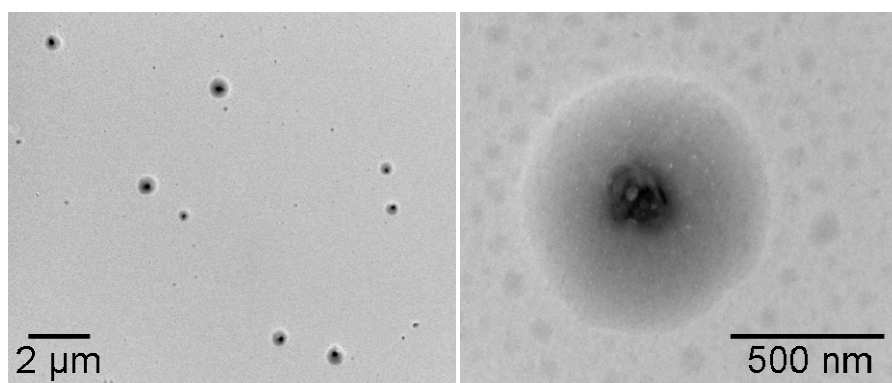


Figure IV-4 : Clichés de microscopie électronique à transmission d'un dépôt de sels de cônes et des disques dissous dans l'acétonitrile.

Bilan :

La réduction chimique via la solution de naphthalène de potassium a été transposée à une nouvelle forme de carbone : les cônes et disques graphitiques. La disparition de la couleur verte des radicaux anions naphthalène indique le transfert des électrons du naphthalène à différentes formes graphitiques. D'après les spectres UV-visible, les sels sont solubles dans plusieurs solvants tels que l'acétonitrile, le benzonitrile, le diméthylformamide, le diméthylsulfoxyde et le N-méthyle-2-pyrrolidone. En particulier les spectres obtenus dans

l'acétonitrile et le N-méthyle-2-pyrrolidone présentent des propriétés optiques similaires au graphène chargé. Les premiers clichés de microscopie électronique à transmission accréditent l'hypothèse de la présence de cônes en solution. D'autres observations microscopiques sont à prévoir pour valider ces premiers résultats et analyser la qualité des objets solubilisés : nombre de plan de graphène, sélectivité de taille ou de forme.

V. Conclusion du chapitre IV.

Au court de ce chapitre les méthodes de réduction, de dissolution et de fonctionnalisation ont été appliquées pour la première fois à trois nouvelles formes de carbone : les nanocornes, le graphène et les cônes et disques graphitiques. **Les nanocornes réduites sont fortement solubles dans différents solvants organiques tel que le diméthyleformamide, le diméthylesulfoxyde, la N-méthyle-2-pyrrolidone** qui sont des solvants des sels de nanotubes. Les sels de nanocornes sont en outre solubles dans le **benzonitrile, l'acétonitrile et l'acétone**. Ces deux derniers solvants sont particulièrement intéressants car ils sont facilement éliminables. Les concentrations atteignent plus de **20 mg/mL dans le diméthylsulfoxyde** dépassant très largement les concentrations habituellement trouvées pour les nanotubes de carbone.

En solution, **les sels de nanocornes peuvent être fonctionnalisés grâce à l'addition d'électrophiles organiques** et les taux de fonctionnalisation varient entre un groupement pour 10 atomes de carbone et un groupement pour 77 atomes de carbone. **Les nanocornes fonctionnalisées sont alors solubles dans le diméthylformamide, le 1,2-dichlorobenzène, l'acétonitrile ou encore l'acétone**. Ces solutions peuvent être manipulées sous air.

Les nanocornes chargées peuvent être également décorées par différents métaux en réduisant les cations métalliques associés grâce à l'excès de charges des cornes. Les premiers résultats réalisés sur du palladium (II) montrent que le taux de palladium métal, recouvert d'une couche d'oxyde de palladium, et déposé à la surface des cornes, atteint 1 % atomique. Ces nanocornes décorées peuvent être utilisée pour catalyser des réactions de chimie organique.

L'exfoliation du graphite intercalé KC_8 permet d'obtenir des solutions de graphène dans des solvants organiques tels que la N-méthyle-2-pyrrolidone ou le tétrahydrofurane. Les travaux obtenus démontrent la forte réactivité chimique du graphène chargé mais aucun groupement fonctionnel n'a pu être greffé. De nombreux progrès restent à accomplir pour réussir à maîtriser cette réaction.

Enfin les tous premiers travaux sur la réduction des cônes et disques graphitiques suggèrent **la possible solubilisation des cônes et des disques chargés dans divers solvants tels que l'acétonitrile, le benzonitrile, le diméthylformamide, le diméthylsulfoxyde et le N-méthyle-2-pyrrolidone**. En particulier les propriétés d'absorption des sels de cônes et de disques, présentent de fortes similitudes avec celles du graphène chargé en solution. De futures analyses microscopiques doivent permettre de compléter ces caractérisations.

A la lumière des résultats de ce chapitre, la réduction chimique est applicable sur les différentes formes nanostructurées de carbone et génère des solutions stables de ces différents objets. La présence des charges à leur surface peut être utilisée pour greffer des groupements fonctionnels comme cela a été montré pour les nanotubes et les nanocornes. Des domaines tels que les composites ou l'électronique pourraient ainsi bénéficier de ces résultats. **La réduction apparaît clairement être une voie efficace et relativement universelle pour manipuler et modifier les nombreuses formes nanostructurées de carbone.**

Conclusion générale

Les travaux réalisés au cours de cette thèse ont abordé les modifications chimiques des nanoformes de carbones. Pour réaliser ces études, les nanotubes de carbone ont joué les rôles de modèle pour permettre de développer une **stratégie de réduction**, de **solubilisation** et de **fonctionnalisation covalente** de ces matériaux nanostructurés. Les modes opératoires ainsi établis ont été appliqués aux autres formes de carbones. Les résultats obtenus montrent des similitudes mais également des originalités spécifiques à chaque système étudié.

Dans un premier temps, nous avons montré la réduction, la solubilisation et la fonctionnalisation des nanotubes de carbone monoparoi. En variant la quantité de solution réductrice versée sur les nanotubes de carbone, différents rapports carbone-potassium ont pu être synthétisés. **L'évolution des rapports carbone-potassium dans les sels synthétisés est proportionnelle aux quantités de réactif versé. La réduction des nanotubes est contrôlable.**

Les sels de nanotubes sont tous solubles spontanément dans le diméthylsulfoxyde et les solutions sont noires foncées jusqu'à de faibles valeurs de stœchiométrie des sels. Ainsi les sels, même ne contenant qu'une charge pour 377 atomes de carbone, forment des solutions concentrées de nanotubes de carbone. La concentration maximale en nanotubes atteint **4 g/l soit 0.4 %** ce qui se rapproche des valeurs atteintes par les dispersions de nanotubes de carbone. En outre contrairement aux nanotubes dispersés, **les nanotubes en solution n'ont été ni raccourcis ni dégradés par l'emploi d'ultrasons**. Leurs propriétés tant mécaniques qu'électroniques sont préservées. Les travaux de modélisation ont permis de vérifier par le calcul de ΔG que **les solutions de nanotubes chargées sont stables**. Les valeurs de concentrations calculées pour les différentes stœchiométries de sels à partir de la formule de ΔG vérifient les données expérimentales et ont permis de remonter à la valeur de l'énergie d'interaction entre les nanotubes de carbone et le diméthylsulfoxyde.

Les nanotubes individualisés en solution ont été fonctionnalisés. Suivant la quantité de charges portée par les tubes, différentes quantités de groupements fonctionnels sont greffées à la surface des tubes. **L'évolution globale du taux de greffage suit linéairement la quantité de charges présentes à la surface des nanotubes. Pour la première fois, la fonctionnalisation des nanotubes de carbone apparaît être contrôlable.** Un optimum réactionnel a également été mis en évidence aux faibles taux de charges, typiquement entre 5 et 15 charges pour 1000 atomes de carbone. Cette méthode de fonctionnalisation de nanotubes réduits en solution permet d'obtenir entre 1 fonction pour 75 atomes de carbone et 1 fonction pour 500 atomes de carbones. Les nanotubes deviennent alors solubles dans la N-méthyl-2-pyrrolidone, le 1,2 dichlorobenzène, et le chloroforme alors que les nanotubes bruts ne sont solubles que dans la N-méthyl-2-pyrrolidone.

La réaction est initiée par un transfert électronique des nanotubes vers l'électrophile. Un mécanisme réactionnel a ainsi été proposé dans ce sens. L'isolation des sels de nanotubes permet d'homogénéiser les niveaux de Fermi des tubes et l'étude des modes de vibration radiale ne montre **aucune sélectivité suivant la nature métallique ou semi-conductrice des tubes.**

Le procédé de réduction, solubilisation, fonctionnalisation a été également adapté aux nanotubes de carbone multiparois produits industriellement. **Les nanotubes multiparois sont également réductibles** mais l'évolution du rapport carbone-potassium n'a plus une allure linéaire. Le rendement de la réaction diminue pour les fortes quantités de potassium versées. **Les sels sont solubles spontanément dans le diméthylsulfoxyde et forment des solutions stables à 0.7 g/L.** La fonctionnalisation des nanotubes multiparois ne suit plus une allure linéaire. Du fait du nombre important d'atomes de carbone inaccessibles, **la quantité de groupements greffés sature pour les forts excès de charges** à la surface des sels de nanotubes multiparois. Un modèle simple a permis de déterminer qu'un groupement fonctionnel est présent en surface tout les 20 atomes de carbone.

En changeant le réactif électrophile non plus pour solubiliser mais pour greffer des molécules possédant des propriétés intéressantes, **de nouveaux matériaux combinant propriétés des nanotubes et des groupements greffés peuvent être synthétisés.** Ainsi des ensembles donneur-accepteur ont été préparés en alkylant les nanotubes par des molécules

donneuses ou accepteuses d'électron. En choisissant bien ces molécules, les capacités des nanotubes à capter ou donner un électron ont pu être utilisées alternativement. Les caractérisations spectroscopiques de ces matériaux ont montré que **grâce au procédé de fonctionnalisation, les propriétés optiques des nanotubes sont largement préservées.**

Les nanotubes peuvent également être incorporé à un autre matériau pour en améliorer les performances, on parle alors de composite. Des recherches ont été réalisées pour préparer un composite original : un cristal liquide thermotrope dopé par des nanotubes de carbone fonctionnalisés. Les résultats obtenus n'ont toutefois pas montré de solubilité des nanotubes fonctionnalisés dans la phase nématique.

Pour chacune des modifications chimiques des nanotubes, **aucun apport d'énergie mécanique (sonication) n'est nécessaire**, les nanotubes ne sont pas dégradés. Les nanotubes réduits sont individualisé en solution et **l'ensemble de la surface est donc potentiellement réactive**. Ces résultats combinés à ceux obtenus dans l'équipe ont révélé tout le potentiel que la réduction peut apporter pour la chimie du carbone.

Les premières formes nanostructurées du carbone après les nanotubes à avoir été testées sont les nanocornes de carbones. Cette organisation de carbone a déjà été étudiée mais aucune méthode n'avait été trouvée pour défaire ces agrégats en forme de fleur de Dalhia. Les nanocornes sont effectivement réductibles et **leur solubilisation est spontanée jusqu'à des concentrations de 25 g/L soit 2,5 %** alors que les méthodes de dispersions classiques donnent des concentrations de l'ordre de 1 à 2 g/L. **Les nanocornes réduites sont également solubles spontanément dans le diméthylformamide, la N-méthyl-2-pyrrolidone, le benzonitrile mais aussi l'acétonitrile et l'acétone, beaucoup plus simples à utiliser.** Les observations microscopiques et l'apparition de bandes similaires aux signatures optiques des transitions électroniques de Van Hove semblent indiquer que les fleurs de Dahlia sont largement défaites. De nouvelles observations microscopiques doivent clarifier l'état d'agrégations des nanocornes en solution.

Les nanocornes chargées en solution sont réactives chimiquement avec différents électrophiles. **Les taux de fonctionnalisation organique atteignent entre une fonction**

pour 9 atomes de carbone à une fonction pour 76 atomes de carbone. Les nanocornes fonctionnalisées deviennent alors solubles dans le diméthylformamide, le 1,2-dichlorobenzène, la N-méthyl-2-pyrrolidone, l'acétonitrile et l'acétone. **Les nanocornes chargées réduisent également des cations métalliques et la quantité de métal déposé sous forme de nanoparticules, ici du palladium, atteint 1 % atomique.** Cette méthode est extrapolable à d'autres cations métalliques mais aussi aux nanotubes de carbone chargés en solution. La réduction est utilisable pour décorer diverses formes de carbones nanostructurées ce qui est intéressant afin de développer de nouveaux catalyseurs pour des réactions de synthèse organique mais aussi pour développer de nouvelles électrodes pour les piles à combustible.

La réduction permet de solubiliser réversiblement de manière douce les nanotubes de carbone et à présent les nanocornes à des concentrations jamais atteintes jusque là. Les premiers essais de fonctionnalisation du graphène réduit ont révélé la forte réactivité de ce matériau. La réaction n'est cependant pas encore maîtrisée. Des résultats prometteurs ont enfin été obtenus pour solubiliser de nouvelles formes graphitiques originales : des cônes et des disques. **Ces résultats très préliminaires ouvrent ainsi la voie à l'utilisation de la réduction pour dissoudre, fonctionnaliser de manière covalente ou encore décorer avec des métaux ces formes originales de carbones.**

Heureusement ou malheureusement, comme tout travail de recherche, de nombreuses questions restent à éclaircir ou explorer. Le graphène, ce matériau extrêmement prometteur, a montré une importante réactivité qu'il faut réussir à maîtriser. L'état d'agrégation des nanocornes chargées en solution n'est pas encore parfaitement connu, de même pour les cônes et disque de graphite.

Cependant les perspectives imaginables à partir de ces résultats semblent être relativement importantes puisque l'utilisation de nanotubes ou d'autres formes de carbone est conditionnée par leur manipulation. En effet la fabrication de matériaux, de dispositifs basés sur ou utilisant des nanoformes de carbone, quelles qu'elles soient, passera par une modification chimique covalente ou non-covalente. Dans le cas des nanotubes, la

fonctionnalisation non-covalente a l'avantage de ne pas perturber la structure du tube. Néanmoins, elle n'est pas stable contrairement à la fonctionnalisation covalente ce qui limite son emploi. **Contrôler la chimie des nanotubes en utilisant la réduction permet d'ajuster la quantité de fonctions greffées en fonction de l'application visée.** Ces travaux permettront ainsi dans le futur proche de développer de nouveaux matériaux composites ou de nouveaux dispositifs utilisant des fonctions chimiques à hautes valeurs ajoutées.

Enfin grâce à ce contrôle, de nombreuses combinaisons en termes de nombre mais aussi de variété de groupements fonctionnels peuvent être envisagées. En améliorant l'efficacité de la réaction, nous pourrions imaginer un contrôle sur deux paramètres qui sont la variété de groupements fonctionnels et leur quantité respective.

Annexes

Liste des abréviations

SWCNT : nanotubes de carbone monoparoi

HiPCO: procédé de synthèse de SWNTs par décomposition de monoxyde de carbone

MWCNT : nanotubes de carbone multiparois

SWCNH : nanocornes de carbone monoparoi

THF : tétrahydrofurane

DMSO : diméthylsulfoxyde

DMF : diméthylformamide

NMP : N-méthyle-2-pyrrolidone

RBM : modes de vibration radiale

ATG : analyse thermogravimétrique

XPS : spectroscopie de photoélectrons

AFM : microscopie à Force Atomique

CVD : dépôt chimique en phase vapeur

Sources de carbones nanostructurées, réactifs et matériel

- **Nanotubes de carbone :**

- Des nanotubes de carbone monoparois commercialisés par Carbon Nanotechnologies Inc. et utilisés tels quels.

- Des nanotubes quelques parois (1 à 4 parois) commercialisés par Thomas Swan Inc., lot n°8 et utilisés tels quels.

- Des nanotubes de carbone multiparois fournis par Arkema, lot n°6068 et utilisés tels quels.

- **Nanocornes de carbone :**

- Les nanocornes de carbone ont été fournis par N. Tagmatarchis de la Fondation nationale hellénique pour la recherche et ont été synthétisés dans le laboratoire de S. Iijima de l'AIST, au Japon.

- **Graphite :**

- Deux sources de graphite ont été utilisées: du graphite naturel commercialisé par Sigma-Aldrich et du graphite expansé commercialisé par Nacional de Grafite (Minas Gerais, Brésil).

- **Disques et Cônes de carbone :**

- Les disques et cônes de graphite sont produits par l'entreprise n-Tec à Oslo en Norvège

- **Réactifs et solvants :**

- Les réactifs et les solvants utilisés dans cette thèse ont été achetés chez Sigma-Aldrich, AlphaAesar ou Acros Organics et utilisés sauf indication contraire sans étape de purification.

- **Boîte à Gants :**

- Les expériences de réduction, solubilisation et fonctionnalisation des différentes formes de carbone ont été réalisées en boîte à gants Innovative Technology Inc. La boîte à gants est équipée d'un système de purification et de séchage Innovative Technology Pure Solv pour le tétrahydrofurane et le diméthylsulfoxyde.

Méthode générale de réduction des nanotubes de carbone

Ce mode opératoire a été appliqué également aux nanocornes de carbone (Chap.IV).

- **Préparation de la solution de naphthalène :**

Le naphthalène (256 mg, 2mmol) est dissous dans du tétrahydrofurane sec (500 ml) dans un ballon. Le potassium métallique (78.2 mg, 2 mmol) est préparé en éliminant la couche d'oxyde de couleur bleue à sa surface. Le potassium de couleur argentée bien brillant est alors ajouté dans le ballon de tétrahydrofurane par portions. Le mélange est agité sous reflux et la couleur verte apparaît progressivement révélant la dissolution du potassium et la réduction du naphthalène en naphthalénure de potassium (K^+ ,napht $^-$). Après 12 heures d'agitation, la solution est filtrée sur un papier filtre et la solution récupérée possède une couleur vert foncé. Cette solution est alors pesée précisément pour pouvoir calculer les concentrations massiques en naphthalène. Protégée de la lumière, cette solution est utilisée dans les 24 heures et la concentration en radicaux anions naphthalène est supposée constante.

- **Préparation des sels de nanotubes :**

Les nanotubes monoparois ou multiparois (30 mg) sont prélevés et placés dans un flacon. Une quantité variable de solution de sels de naphthalène (K^+ ,napht $^-$) est ajoutée suivant le rapport potassium/carbone désiré. Le mélange réactionnel est agité à température ambiante. La dispersion des nanotubes s'améliore au fur et à mesure que la solution initialement vert foncé s'éclaircit au bout de quelques minutes pour les plus faibles rapports potassium/carbone à quelques heures pour les plus grands. Pour un défaut de potassium, la couleur finale de la solution est parfaitement transparente Pour un excès de potassium (typiquement au delà de 1 atome de potassium pour 6 atomes de carbone) la couleur finale reste verte. Au bout de 48 heures (12 heures pour les nanocornes), la suspension homogène de nanotubes est filtrée sur une membrane poreuse avec un diamètre des pores de 0.45 μm en polytétrafluoroéthylène (PTFE). Le solide noir récupéré est rincé trois fois avec 15 ml de tétrahydrofurane pour éliminer tout excès de naphthalène ou de naphthalénure de potassium. Au final, les sels $KC_x(THF)_y$ sont séchés dans la boîte à gants. Ces sels de nanotubes sont stables sous atmosphère inerte.

Méthode générale de solubilisation des sels de nanotubes de carbone et fonctionnalisation covalente

Ce mode opératoire a été appliqué aux nanotubes de carbone en solution (Chap.IV). Les étapes de solubilisation et de fonctionnalisation ont été réalisées dans le diméthylsulfoxyde (DMSO).

- **Solubilisation des nanotubes de carbone réduits :**

Entre 10 mg et 30 mg de sels $KC_x(THF)_y$ sont introduits dans un flacon et le DMSO sec est versé pour obtenir une concentration en sel égale à 1 mg/ml. Le mélange est agité et les sels se dissolvent spontanément formant une solution noire. La solution formée est parfaitement noire au bout de quelques secondes pour les sels les plus réduits ou quelques minutes pour les sels les moins chargés. Dans tous les cas, les sels se dissolvent dans le DMSO. Au bout de 24 heures, les solutions peuvent être utilisées en l'état ou bien centrifugées à 2.9 g pendant une heure. Le surnageant parfaitement noir est alors récupéré et la solution obtenue ne contient aucun agrégat.

- **Fonctionnalisation covalente des nanotubes de carbone :**

Les nanotubes de carbone réduits ont été fonctionnalisés en solution dans le diméthylsulfoxyde avec différents électrophiles de type RBr: l'acide 10-bromodécanoïque, le 4-(5-bromopentyloxy)-4'-cyanobiphényle, le 4-(11-bromoundécylloxy)-4'-cyanobiphényle, le 5-p-bromopentyloxyphényle, la 10-15-20-triphényl zinc porphyrine et le pérylène-3-carboxylique 5-bromopentyl ester, 4,9,10-tricarboxylique tri-éthyle ester. Ces réactifs sont introduits en excès allant d'un facteur 2 à un facteur 5 par rapport aux nombres d'atomes de potassium.

Exemple de fonctionnalisation avec l'acide décanoïque pour un sel KC_8 : Les réactifs dilués (80 mg, 0.3 mmol, 2 équivalents) dans du diméthylsulfoxyde ont été injectés sous agitation dans une solution de 20 ml parfaitement homogène de nanotubes de carbone (20 mg, 0.15 mmol, 1 équivalent). Après l'injection des réactifs nucléophiles, les solutions noires s'agrègent d'autant plus rapidement que les sels sont réduits. Après 72 heures d'agitation à température ambiante, la suspension d'agrégats noirs est filtrée sur une membrane poreuse en

polytétrafluoroéthylène (PTFE) avec un diamètre des pores de 0.45 μm , puis rincée avec du diméthylsulfoxyde.

La poudre obtenue n'est plus sensible à l'air du fait de la disparation des charges à la surface des nanotubes. Elle est alors sortie de la boîte à gant et dispersée pendant 10 minutes dans une solution d'acide chlorhydrique diluée (20 ml, 2M) pour éliminer le sel KBr formé. La dispersion est filtrée sur une membrane hydrophile en polytétrafluoroéthylène (PTFE) avec un diamètre des pores de 0.45 μm puis rincé abondamment à l'eau purifiée. Les poudres noires obtenues sont séchées sous vide à 50°C pendant 12 heures.

Synthèse du 4-(5-bromopentyloxy)-4'-cyanobiphényle

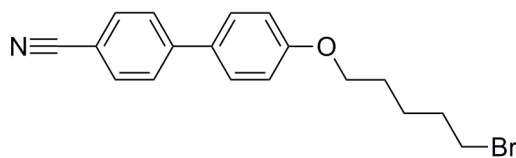


Schéma : 4-(5-bromopentyloxy)-4'-cyanobiphényle.

Le 4-(5-bromopentyloxy)-4'-cyanobiphényle a été synthétisé par une réaction d'éthérisation de Williamson entre le 4-hydroxy-4'-biphényle carbonitrile (1 équivalent, typiquement 5 mmol ou 1 g) et le 1,5-dibromopentane (10 équivalents, 11.7 g) catalysée par du carbonate de potassium (5 équivalents, 3.5 g) dans du butanone (200 ml) porté au reflux. Après 48 heures de reflux, le solvant est évaporé. Le résidu solide jaunâtre est absorbé sur de la silice et purifié par chromatographie sur une colonne de gel de silice. Le produit récupéré est ensuite recristallisé et récupéré par filtration. Le rendement final atteint 1.3 g, 74 %.

RMN du proton (300 MHz, CDCl_3) :

Déplacement en ppm: 7.67 (dd, 4H), 7.53 (d, 2H), 6.99 (d, 2H), 4.04 (t, 2H), 3.47 (t, 2H), 1.97 (q, 2H), 1.87 (q, 2H), 1.67 (m, 2H).

Principales bandes infrarouge (en cm^{-1} , mesure réalisée à partir de pastilles de KBr, f=faible, m=moyen, F=forte, TF=très forte, L=large):

3053 (f, L); 2950 (F); 2873 (m); 2221 (F); 1601 (F); 1501 (F); 1468 (F); 1400 (f); 1298 (m); 1251 (TF); 1173 (F); 1017 (m); 827 (F); 734 (f); 633 (m); 566 (m); 522 (m).

Synthèse du 4-(11-bromoundécyl)-4-cyanobiphényle

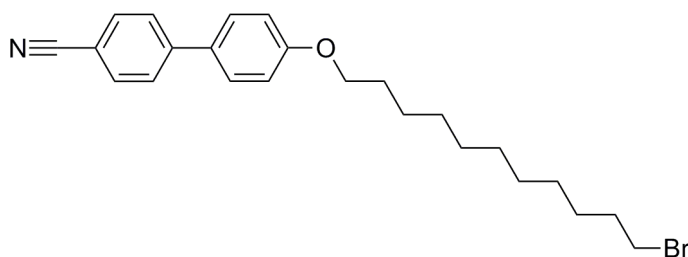


Schéma : 4-(11-bromoundécyl)-4-cyanobiphényle.

La synthèse est décomposée en deux étapes : une première étape pour synthétiser le 4-(11-hydroxyundécyl)-4-cyanobiphényle, une deuxième étape pour remplacer le groupement alcool par un brome.

- **Synthèse du 4-(11-hydroxyundécyl)-4-cyanobiphényle :**

Le 4-(11-hydroxyundécyl)-4-cyanobiphényle est synthétisé grâce à une réaction de Williamson. Dans un ballon, le 4-hydroxy-4-biphényle carbonitrile (1 équivalent, 2 g) est mélangé au 1,11-bromoundécanol (2 équivalents, 2.9 g) et au carbonate de potassium (2 équivalents, 5.3 g) dans de la butanone (200 ml) porté au reflux. Après 48 heures de reflux, la solution est lavée à l'eau puis la phase organique est récupérée et le solvant est évaporé. Le résidu solide jaunâtre est purifié par chromatographie sur une colonne de gel de silice. Le produit récupéré est ensuite recristallisé. Le rendement final atteint 92 %, avec 3.6 g de produit isolé.

RMN du proton (300 MHz, CDCl₃) :

Déplacement en ppm: 7.65 (q, 4H), 7.51 (d, 2H), 6.98 (d, 2H), 3.99 (t, 2H), 3.64 (t, 2H), 1.81 (t, 2H), 1.46 (t, 2H), 1.30 (t, 14H).

Principales bandes infrarouge (en cm⁻¹, mesure réalisée à partir de pastilles de KBr):

3304 (TF,L), 3200 (F,L), 2920 (TF,L), 2850 (TF,L), 2237 (TF), 1926 (f), 1896 (f), 1606 (F), 1576 (f), 1520 (m), 1496 (TF), 1476 (TF), 1460 (f), 1421 (f), 1394 (m), 1359 (f), 1340 (f), 1315 (f), 1285 (m), 1250 (L), 1202 (f), 1180 (F), 1157 (f), 1116 (m), 1060 (F), 1046 (F), 1033 (f), 1005 (F), 972 (f), 852 (m), 825 (TF,L), 733 (m,L), 663 (f), 633 (f), 561 (F), 552 (f), 533 (F).

- **Synthèse du 4-(11-bromoxyundecyloxy)-4-cyanobiphényle :**

Dans un ballon contenant du tétrahydrofurane sec, le 4-(11-hydroxyundecyloxy)-4-cyanobiphényle (1 équivalent, 1.5 g) est mélangé au tétrabromométhane (1.6 équivalent, 2.1 g) et à la triphénylphosphine (1.4 équivalent, 1.5 g). Le mélange est agité à température ambiante et des agrégats apparaissent au bout de quelques minutes. La réaction est suivie par chromatographie sur couche mince. Après une heure de réaction, le mélange est lavé à l'eau permutée (3x50 ml). La phase organique est récupérée et le solvant est éliminé. Le dépôt blanchâtre récupéré est purifié sur colonne chromatographique. Le rendement après recristallisation atteint 90%, 1.6 g.

RMN du proton (300 MHz, CDCl₃) :

Déplacement en ppm: 7.65 (q, 4H), 7.54 (d, 2H), 6.98 (d, 2H), 4 (t, 2H), 3.41 (t, 2H), 1.98 (t, 2H), 1.82 (m, 4H), 1.30 (q, 14H).

Principales bandes infrarouge (en cm⁻¹, mesure réalisée à partir de pastilles de KBr):

3395(f), 3208 (f), 3057 (m,L), 2920 (TF,L), 2853 (TF,L), 222 (TF), 1900 (f), 1603 (TF), 1576 (f), 1520 (F), 1493 (F), 1473 (F,L), 1393 (TF), 1350 (f), 1313 (f), 1290 (m), 1269 (m,L), 1244 (TF,L), 1180 (F), 1112 (F), 1077 (f), 1054 (m), 1035 (m), 1011 (f), 1000 (f), 982 (f), 853 (m), 835 (f), 822 (TF,L), 775 (m,L), 735 (m), 720 (F), 651 (TF,L), 562 (F), 542 (F), 528 (F), 508 (m), 477 (m), 411 (m).

Synthèse du pérylène-3-carboxylique 5-bromobutyl ester, 4,9,10-tricarboxylique tri-éthyle ester

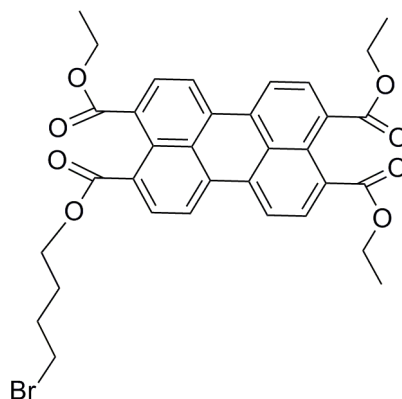


Schéma : Pérylène-3-carboxylique 5-bromobutyl ester, 4,9,10-tricarboxylique tri-éthyle ester.

La synthèse est décomposée en deux étapes : la synthèse du pérylène-3-carboxylique 5-oxybutyl ester, 4,9,10-tricarboxylique tri-éthyle ester, et la transformation du groupement alcool en brome. La synthèse du pérylène-3-carboxylique 5-oxybutyl ester, 4,9,10-tricarboxylique tri-éthyle ester a été réalisée par Harald Bock.

• Synthèse du pérylène-3-carboxylique 5-oxybutyl ester, 4,9,10-tricarboxylique tri-éthyle ester :

Dans un ballon, le pérylène tetracarboxylique dianhydride (3 g, 6.7 mmol) commercial est mélangé au bromoéthane (25 équivalents, typiquement 20 g), éthanol (50 équivalents, 22 mL) et 1,5 butadiol (15 équivalents, 20 mL) dans du chloroforme (100 ml). 7 équivalents de carbonate de potassium sont ajoutés et la solution est portée au reflux. Après 24 heures, la réaction est filtrée et les pérylènes sont précipités en ajoutant du méthanol. Les pérylènes sont ensuite purifiés sur colonne chromatographique de silice et recristallisés. Le rendement final en pérylène-3-carboxylique 5-oxybutyl ester, 4,9,10-tricarboxylique tri-éthyle ester (couleur orange) atteint 37%, 1.65 g.

RMN du proton (300 MHz, CDCl₃) :

Déplacements en ppm: 8.24 (d, 4H), 8.06 (d, 4H), 4.41 (q, 8H), 3.7 (t, 2H), 1.89 (t, 2H), 1.75 (t, 2H), 1.43 (t, 9H).

Principales bandes infrarouge (en cm^{-1} , mesure réalisée à partir de pastilles de KBr):

3520 (TF,L), 2958 (TF,L), 1715 (TF,L), 1588 (F), 1513 (m), 1455 (m,L), 1408 (f), 1388 (m), 1361 (m), 1308 (f), 1272 (TF,L), 1166 (TF,L), 1133 (m), 1097 (m), 1068 (f), 1027 (TF), 945 (F,L), 868 (f), 838 (F), 802 (F), 747 (TF), 637 (f), 587 (f), 564 (f).

• Synthèse du pérylène-3-carboxylique 5-bromobutyl ester, 4,9,10-tricarboxylique tri-éthyle ester :

Dans un ballon contenant du tétrahydrofurane sec (150ml), le pérylène-3-carboxylique 5-oxybutyl ester, 4,9,10-tricarboxylique tri-éthyle ester (1 équivalent, typiquement, 2 g, 3.4 mmol) est mélangé au tétrabromométhane (1.6 équivalents, 1.8 g) et à la triphénylphosphine (1.4 équivalents, 1.3 g). Le mélange est agité à température ambiante et des agrégats blancs apparaissent au bout de quelques minutes. La réaction est suivie par chromatographie sur couche mince. Après 1 heure de réaction, le mélange est lavé à l'eau permutée (3x50 ml). La phase organique est récupérée et le solvant est éliminé. Le dépôt orange est purifié sur colonne chromatographique. Le rendement après recristallisation atteint 92%, 2g.

RMN du proton (300 MHz, CDCl_3) :

Déplacements en ppm: 8.23 (d, 4H), 8.03 (d, 4H), 4.38 (q, 8H), 3.5 (t, 2H), 2.01 (m, 4H), 1.43 (t, 9H).

Principales bandes infrarouge (en cm^{-1} , mesure réalisée à partir de pastilles de KBr):

2972 (m), 1892 (f), 1718 (TF, L), 1590 (TF), 1514 (F), 1472 (F), 1443 (m), 1409 (m), 1392 (f), 1381 (F), 1364 (m), 1331 (f), 1308 (F), 1267 (TF,L), 1158 (TF,L), 1134 (TF), 1111 (f), 1095 (TF), 1070 (f), 1026 (TF,L), 949 (f,L), 920 (f), 867 (m), 839 (F), 820 (f), 802 (F), 771 (f), 746 (TF), 671 (f), 634 (m,L), 602 (f), 584 (m), 564 (TF), 524 (m), 509 (m), 488 (m).

Absorption UV-visible (λ_{max} , nm) dans le 1,2-dichlorobenzène :

447, 476.

Synthèse de la 5-(p-hydroxyphényl)-10,15,20-tris(phényl) porphyrine

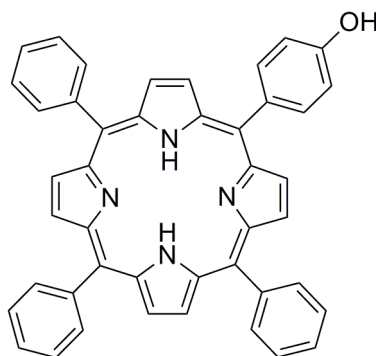


Schéma : 5-(p-hydroxyphényl)-10,15,20-tris(phényl) porphyrine.

La 5-(p-hydroxyphényl)-10,15,20-tris(phényl) porphyrine a été synthétisée via la méthode de Adler en mélangeant du pyrrole (8 g, 120 mmol, 4 équivalents) à du benzaldéhyde (8.7 g, 81 mmol, 3 équivalents) et du 4-hydroxybenzaldéhyde (3.5 g, 28 mmol, 1 équivalent) dans 300 ml d'acide propanoïque. Les benzaldéhydes sont mélangés à l'acide propanoïque dans un ballon tricol et l'ensemble est porté à reflux. Le ballon est protégé de la lumière pour empêcher des réactions de polymérisation du pyrrole sous l'action de la lumière. Le pyrrole fraîchement distillé est alors ajouté goutte après goutte en maintenant le reflux et la solution prend rapidement une couleur brune de plus en plus foncée. Quelques minutes après l'addition du pyrrole, la solution est devenue parfaitement noire. Le ballon est maintenu sous agitation pendant une heure puis le chauffage est arrêté et le mélange réactionnel est laissé à refroidir, l'agitation étant maintenue jusqu'à température ambiante

200 ml de méthanol sont alors introduits dans le ballon et l'ensemble est chauffé à 60°C sous agitation pendant une demi-heure puis le chauffage est à nouveau coupé. Une fois à température ambiante, le ballon est placé au congélateur pour permettre aux porphyrines de cristalliser. Après 24 heures à -10 °C, la solution est filtrée sur frité et les cristaux violets récupérés sont rincés abondamment par du méthanol glacé. Les cristaux sont ensuite séchés et 2.1 g de poudres violettes de porphyrines sont isolés pour un rendement global de 12 %.

La poudre violette composée d'un mélange de 6 porphyrines est ensuite purifiée sur colonne chromatographique d'alumine (150 mesh, 58 Å). La deuxième fraction correspondant à la 5-(p-hydroxyphényl)-10,15,20-tris(phényl) porphyrine est isolée puis recristallisée dans du méthanol (0.77 g, rendement : 4.4 %).

RMN du proton (300 MHz, CDCl₃) :

Déplacements en ppm: 12.23 (s, 2H), 8.86 (d, 8H), 8.23 (d, 6H), 8.08 (d, 2H), 7.77 (d, 2H), 7.19 (d, 2H).

Principales bandes infrarouge (en cm⁻¹, mesure réalisée à partir de pastilles de KBr):

3522 (f), 3315 (f), 2915 (f), 2851 (f), 2224 (f), 1890 (f), 1811 (f), 1610 (F), 1556 (m), 1511 (F), 1471 (F), 1440 (F), 1422 (f), 1397 (m), 1348 (F), 1324 (m), 1271 (F), 1220 (m), 1168 (TF), 1097 (f), 1071 (m), 1028 (m), 1000 (m), 980 (m), 962 (TF), 875 (m), 845 (m,L), 795 (TF), 748 (f), 722 (F,L), 698 (F,L), 656 (f), 638 (f,L), 590 (m), 559 (m), 520 (f), 50 (f), 419 (f).

Absorption UV-visible (λ_{\max} , nm) dans le dichlorométhane :

Bande de Soret : 425, Bande Q : 515 (IV), 552 (III), 594 (II), 650 (I).

Spectrométrie de masse (C₄₄H₃₀N₄O, m=630,24g/mol):

m/z=631,7 (M+H).

Synthèse de la 5-(p-bromoéthoxyphényl)-10,15,20-tris(phényl) porphyrine

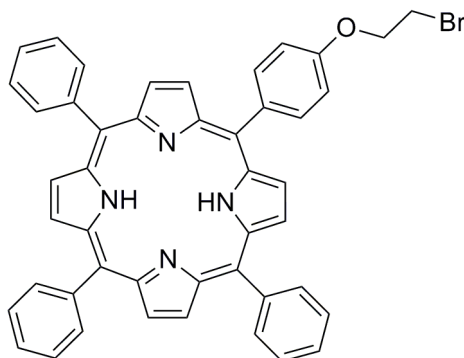


Schéma : 5-(p-bromoéthylphényl)-10,15,20-tris(phényl) porphyrine.

La 5-(p-bromoéthoxyphényl)-10,15,20-tris(phényl)porphyrine a été synthétisée par une réaction d'éthérisation de Williamson entre la 5-(p-hydroxyphényl)-10,15,20-tris(phényl) porphyrine (1 équivalents, 1 g) et le 1,2-dibromoéthane (20 équivalents, 6 g) catalysé par du carbonate de potassium (10 équivalents, 2.2 g) dans de la butanone (150 ml) au reflux. La réaction est suivie par chromatographie sur couche mince et après 80 heures le solvant est évaporé. La poudre violette obtenue est purifiée sur colonne chromatographique d'alumine (150 mesh, 58 Å). La fraction isolée est ensuite recristallisée dans le méthanol. Le rendement final atteint 1.2 g, 72 %.

RMN du proton (300 MHz, CDCl₃) :

Déplacements en ppm: 12.23 (s, 2H), 8.85 (d, 8H), 8.21 (d, 6H), 8.13 (d, 2H), 7.77 (d, 9H), 7.3 (d, 2H), 4.6 (t, 2H), 3.8 (t, 2H).

Principales bandes infrarouge (en cm⁻¹, mesure réalisée à partir de pastilles de KBr):

3316 (f), 3050 (f), 3025 (f), 2963 (f), 1808 (m), 1597 (F), 1575 (f), 1558 (m), 1505 (TF), 1472 (TF), 1441 (F), 1419 (f), 1400 (m), 1350 (TF), 1286 (F), 1241 (TF), 1220 (f), 1176 (f), 1155 (f), 1108 (f), 1073 (m), 1031 (f), 1018 (f), 100 (m), 981 (m), 965 (TF), 875 (m), 846 (m), 798 (TF), 753 (F,L), 731 (F,L), 701 (TF), 658 (f), 620 (f), 576 (f), 561 (f), 515 (f), 415 (f).

Absorption UV-visible (λ_{\max} , nm) dans le dichlorométhane :

Bande de Soret : 425, Bande Q : 518 (IV), 552 (III), 593 (II), 649 (I).

Synthèse de la 5-(p-bromoéthoxyphényl)-10,15,20-tris(phényl) zinc porphyrine

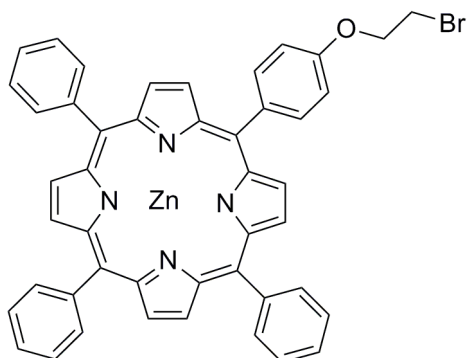


Schéma : 5-(p-bromoéthoxyphényl)-10,15,20-tris(phényl) zinc porphyrine.

La 5-(p-bromoéthoxyphényl)-10,15,20-tris(phényl) zinc porphyrine a été synthétisée à partir de la 5-(p-bromoéthoxyphényl)-10,15,20-tris(phényl) porphyrine (2.9 g, 0.4mmol, 1 équivalent) après réaction avec l'acétate de zinc (2.2 g, 1.2 mmol, 3 équivalents). La 5-(p-bromoéthoxyphényl)-10,15,20-tris(phényl) porphyrine et l'acétate de zinc ont été introduits dans un ballon contenant un mélange de méthanol (125 ml) et de chloroforme (250 ml). Après 4 heures d'agitation au reflux, la phase organique est rincée avec de l'eau purifiée (3x50 ml). La phase organique contenant les porphyrines est extraite et le solvant est évaporé. La poudre violette est alors purifiée sur colonne chromatographique d'alumine (150mesh, 58 Å). Après recristallisation, 2.4 g (0.03 mmol, R=73%) de poudre rose-violette de 5-(p-bromoéthoxyphényl)-10,15,20-tris(phényl) zinc porphyrine est isolé.

RMN du proton (300 MHz, CDCl₃) :

Déplacements en ppm: 8.94 (d, 8H), 8.21 (d, 6H), 8.14 (d, 2H), 7.76 (d, 9H), 7.28 (d, 2H), 4.6 (t, 2H), 3.86 (t, 2H).

Principales bandes infrarouge (en cm⁻¹, mesure réalisée à partir de pastilles de KBr):

2735 (f), 2558(f), 2161 (f), 1892 (f), 1810 (f), 1595 (TF), 1572 (m), 1522 (f), 1506 (m), 1484 (F), 1437 (F), 1420 (m), 1384 (TF), 1338 (TF), 1298 (f), 1278 (m), 1225 (F,L), 1203 (TF), 1173 (TF), 1108 (f), 1065 (f), 876 (f), 855 (f), 793 (f), 745 (F,L), 717 (f), 700 (f), 660 (F), 649 (F), 623 (m,L), 596 (f), 579 (f), 568 (m), 532 (m,L), 466 (f), 435 (m), 418 (f), 406 (f).

Absorption UV-visible (λ_{\max} , nm) dans le 1,2-dichlorobenzène :

Bande de Soret : 426, Bande Q : 480 (IV), 507 (III), 550 (II), 587 (I). Les bandes IV et III sont très faibles (voir spectres ci-dessous).

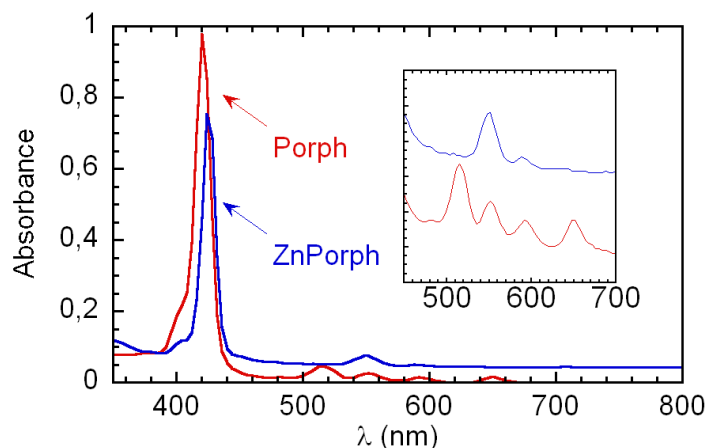


Figure : Spectres UV-visible de la 5-(p-bromoéthoxyphényl)-10,15,20-tris(phényl) porphyrine protonée ou métallée.

Fonctionnalisation des nanotubes oxydés

Les nanotubes utilisés dans cette partie sont des nanotubes quelques parois produits par Thomas Swan Inc.. Des études par microscopie électronique à balayage couplées à des mesures par rayon X ont permis de montrer que le nombre de parois était compris entre 1 et 4 parois¹. L'oxydation des nanotubes a été réalisée par Christèle Jaillet-Bartholome.

- **Oxydation des nanotubes :**

L'oxydation des nanotubes est réalisée en mélangeant dans un ballon les nanotubes (100 mg) à 50 ml d'acide nitrique (3.6M) pendant 24 heures au reflux. Les nanotubes sont alors filtrés sur une membrane hydrophile de diamètre de pore 0,45 μm . Les résidus noirs sont

¹ R. Almairac, F. Dragin, E. Anglaret, A. Pénicaud, résultats non publiés

abondamment lavés par de l'eau permutée jusqu'à ce que le pH redevienne neutre. Les nanotubes oxydés sont gardés humides pour pouvoir être utilisés plus facilement par la suite.

- **Fonctionnalisation des nanotubes oxydés via les chlorures d'acyle :**

Les nanotubes oxydés (50 mg) sont dispersés dans du tétrahydrofurane (THF) sec pendant 10 minutes aux ultrasons. 10 ml (51 mmol) de chlorure de thionyle (SOCl_2) sont introduits dans le mélange et le mélange est agité pendant 24 heures. Après 24 heures, le solvant et l'excès de chlorure de thionyle sont évaporés par plusieurs cycles vide/argon. Les poudres noires bien sèches sont laissées dans le ballon et du diméthylformamide (DMF) sec est ajouté. 1.6 g (41 mmol) de 4-(11-hydroxyundeculoxy)-4'-cyanobiphényle avec un excès de triméthylamine (1ml, 72mmol), est alors versé dans cette suspension de nanotubes. La dispersion s'améliore au fur et à mesure de la réaction. Après 4 jours d'agitation à 100°C, la suspension de nanotubes estérifiés est filtrée sur une membrane poreuse avec un diamètre des pores de 0.45 μm en polytétrafluoroéthylène (PTFE). Les agrégats de carbone récupérés sont lavés abondamment avec du diméthylformamide. La poudre récupérée est séchée sous vide à 50°C.

- **Fonctionnalisation des nanotubes oxydés via les carboxylates :**

30 mg de nanotubes oxydés ont été soniqués dans un ballon contenant une solution de soude à 1M pendant 10 minutes. Une solution de 4-(11-bromoundecyloxy)-4'-cyanobiphényle (1 g, 23 mmol) dissous dans du diméthylformamide est versée sur la dispersion de nanotubes dans la soude. Le mélange est agité sous reflux pendant 12 heures. Au bout des 12 heures, la dispersion est agrégée et les nanotubes estérifiés sont filtrés sur une membrane poreuse avec un diamètre des pores de 0.45 μm en polytétrafluoroéthylène (PTFE). Les résidus récupérés sont lavés abondamment avec du diméthylformamide puis séchés sous vide à 50°C.

Fonctionnalisation des nanotubes via les sels de diazonium

- **Fonctionnalisation des nanotubes via les sels de diazonium :**

40 mg (31 mmol) de nanotubes ont été dispersés dans un ballon contenant 50 ml de 1,2-dichlorobenzène pendant 10 minutes pour pré-exfolier les nanotubes. La dispersion est ensuite dégazée grâce à un bullage d'argon pendant 10 minutes. Le 4-aminophénol (1.49 g, 14 mmol) dilué dans 25 ml d'acétonitrile est alors versé dans la dispersion. 2.4 g d'isoamile nitrite (20 mmol) sont introduits au mélange réactionnel. Après 12 heures d'agitation à 60°C, les nanotubes sont filtrés sur une membrane poreuse avec un diamètre des pores de 0.45 µm en polytétrafluoroéthylène (PTFE). Les agrégats noirs récupérés sont rincés abondamment par du 1,2-dichlorobenzène et du diméthylformamide puis de l'acide chlorhydrique dilué 10 fois pour éliminer l'excès de 4-aminophénol. Enfin les nanotubes sont lavés à l'eau permutée et une dernière fois au diméthylformamide.

- **Ethérification des nanotubes fonctionnalisés par le 4-hydroxyphényle :**

Les nanotubes fonctionnalisés avec le 4-hydroxyphényle sont éthérifiés via une réaction de Williamson. Toujours humide la poudre de nanotubes fonctionnalisés est mélangée au 4-(11-bromoundécyl)-4'-cyanobiphényle (1.27 g, 29 mmol) avec du carbonate de potassium (0.5 g, 36 mmol) dans du diméthylformamide (DMF). Après 72 heures de réaction, la dispersion de nanotubes est filtrée sur une membrane poreuse avec un diamètre des pores de 0.45 µm en polytétrafluoroéthylène (PTFE). Les résidus récupérés sont rincés à l'eau (5x50 ml) puis au diméthylformamide (5x50 ml). Une partie de la poudre récupérée est laissée humide ; l'autre partie est séchée sous vide à 50°C.

Fonctionnalisation du graphène

- **Solubilisation du graphène:**

Le graphite intercalé par le potassium KC_8 a été préparé par Amélie Catheline au CRPP. 60 mg de graphite intercalé KC_8 sont introduits dans un erlenmeyer et 60 ml de solvant (typiquement du tétrahydrofurane ou de la N-méthyl-2-pyrrolidone) sont ajoutés. Le mélange est agité pendant 48 à 96 heures à température ambiante. La suspension est ensuite centrifugée à 1.95 g pendant 20 minutes. Le surnageant translucide de couleur jaune à grise est extrait et récupéré dans un erlenmeyer.

- **Fonctionnalisation covalente du graphène:**

Deux réactifs ont été testés : le iodométhane et le 4-iodobutyronitrile. Ces réactifs sont introduits en excès d'un facteur 2.

Exemple de fonctionnalisation avec le iodométhane pour un sel KC_8 (60 mg, 0.44 mmol) : Le réactif (130 mg, 0.88 mmol) en excès double par rapport au potassium est dilué dans le même solvant que celui des solutions de graphène puis injecté sous agitation. L'évolution des solutions est suivie par spectroscopie UV-visible. Après 12 heures d'agitation à température ambiante, les solvants sont évaporés. Les agrégats noirs sont rincés au méthanol (3x10ml) et à l'eau permutée (3x10ml).

Techniques de caractérisation

Toutes les manipulations nécessitant une atmosphère inerte ont été réalisées sous argon dans une boîte à gants Innovative Technology Inc.. Les détails techniques des principales techniques de caractérisation rapportées dans ce travail sont présentés ci-dessous.

- **Analyses élémentaires :**

Les analyses élémentaires des sels de nanotubes ont été réalisées sous atmosphère inerte par l'entreprise spécialisée Mikroanalytisches Labor Pascher, Remagen, Allemagne.

- **Spectroscopie infrarouge:**

Les spectres infrarouges ont été réalisés sur des pastilles de KBr pour une plage de fréquence de 4000 cm^{-1} à 400 cm^{-1} à l'aide d'un spectromètre Nicollet 750.

- **Spectroscopie UV-visible-proche infrarouge:**

Les mesures d'absorption UV-visible ont été réalisées de 200 nm à 900 nm à l'aide d'un spectromètre UNICAM UV4. Les mesures d'absorption proche-infrarouge ont été réalisées entre 670– 3400 nm en utilisant un spectromètre Nicollet 750.

- **Analyses thermogravimétriques:**

L'analyse thermogravimétrique est une méthode de quantification destructive. Elle consiste à mesurer la variation de la masse sous l'action de l'élévation de la température. Ces mesures peuvent être réalisées sous atmosphère inerte ou oxydante. Sous atmosphère oxydante, les nanotubes sont stables jusqu'à 500- 600 °C alors qu'ils sont stables jusqu'à plus de 2000 °C sous atmosphère inerte. Cette technique d'analyse est très utilisée pour quantifier la quantité de groupements fonctionnels organiques, et déterminer la température d'oxydation avec une précision d'environ 5 %.

Les analyses thermogravimétriques ont été réalisées sous argon entre 30°C et 900°C grâce à deux appareils Setaram TAG-16 ou SETARAM Setsys. Avant chaque analyse les appareils sont purgés en réalisant un cycle vide (5.10^{-2} mBar)/argon. Le flux d'argon est de 15 cm^3 par minute et la rampe de température est fixée à 5°C par minutes après une stabilisation du système à 30°C pendant une heure. Deux cycles de température avec un plateau à 1000°C

pendant une heure permettent de supprimer les erreurs de mesure en soustrayant aux valeurs du premier cycle les valeurs enregistrées au second cycle. Les valeurs de pertes de masse ont été prises à 750°C, température à laquelle les composés organiques sont totalement décomposés sous atmosphère inerte.

Des mesures sous air ont aussi été faites pour les nanocornes décorées avec du palladium et ainsi déterminer le résidu non-carboné.

- **Spectrométrie Raman:**

Les spectres Raman ont été obtenus sur des solides à l'aide d'un spectromètre microraman Jobin–Yvon Horiba Labram II, au sein du Groupe de Spectroscopie Moléculaire, de l'Institut des Sciences Moléculaires. Les longueurs d'onde d'excitation sont 644 nm (rouge) et 514 nm (vert). La taille du faisceau laser est de 2 µm en utilisant un objectif de grossissement 100. La puissance du laser est maintenue inférieure à 3 mW pour éviter toute dégradation du matériau sous le faisceau. L'ensemble des travaux sur les spectres a été réalisé à l'aide du logiciel Labspec 4.18. Une correction sur les lignes de base est réalisée avant les mesures des intensités des bandes D, G et 2D.

- **Spectrométrie de photoélectrons X:**

La spectroscopie de photoélectrons X permet de donner une analyse quantitative et qualitative de la composition chimique de la surface. Le matériau est irradié par un faisceau de photons X. Ces photons incidents de forte énergie (de l'ordre de 1.2 keV) permettent d'arracher des électrons aux atomes de surface. Ces électrons arrachés possèdent une énergie cinétique permettant de remonter à l'énergie de liaison de l'électron qui est propre à la couche électronique de l'élément d'origine ainsi qu'à l'environnement chimique de l'atome. La spectroscopie de photoélectrons permet ainsi de connaître et quantifier les éléments présents à la surface de l'échantillon mais aussi de connaître l'environnement chimique c'est-à-dire le type de liaisons chimiques auxquelles participe cet élément. En effet, chaque type d'électron provenant d'une couche électronique et d'un élément précis possède une énergie bien définie. L'ensemble des électrons arrachés au matériau forme différents pics à différentes valeurs d'énergie. La quantification se fait en calculant l'aire de chaque pic. La précision de la quantification atomique des spectres est souvent de l'ordre de 10 à 15% pour des spectres en haute résolution et pour les éléments les plus abondants. L'analyse de liaison chimique se fait en modélisant chaque pic par une ou plusieurs gaussiennes ; la précision obtenue est de l'ordre de 30% pour les éléments moins abondants. Cette technique ne peut donc être qualifiée que de semi-quantitative.

Dans le cas des nanotubes fonctionnalisés cette technique est principalement utilisée pour quantifier la présence d'hétéroatomes à la surface des nanotubes mais aussi le type de liaisons chimiques présents à la surface des nanotubes. Cependant le faisceau d'électrons ne sonde que 2 à 5 nm. Si le matériau est inhomogène, l'analyse par microsonde de Castaing sera préférée.

Les mesures de spectroscopie de photoélectrons ont été réalisées avec un spectromètre VG 220 i.XL ESCALAB avec une source magnésium non-monochromatée (1253.6 eV) de 200 W, au Centre de Caractérisation des Matériaux (CECAMA), service commun de l'Université Bordeaux 1 situé au sein de l'ICMCB. La taille du faisceau incident est de 25 μm et le vide est stabilisé à $2 \cdot 10^{-7}$ Pa. La limite de détection est de 0.1%. Les échantillons sont déposés sur du ruban adhésif conducteur en cuivre. Pour le cas des sels de nanotubes, les échantillons sont maintenus sous argon jusqu'à leur introduction.

- **Microsonde de Castaing:**

L'analyse par microsonde peut être décrite comme le principe inverse de la spectroscopie de photoélectron. Un faisceau d'électrons dirigés sur l'échantillon possède une énergie suffisante (entre 1 et 50 keV) pour arracher un électron des couches internes d'un atome. Un électron des couches externe descend sur la couche interne vacante en libérant un photon X. L'énergie de ce photon dépend de l'élément auquel appartenait l'électron. Chaque pic d'énergie du spectre correspond à un élément et l'analyse des intensités permet d'obtenir la quantification des éléments présents.

Contrairement à la spectroscopie de photoélectrons, les faisceaux d'électron pénètrent profondément dans l'échantillon et les photons X ont une énergie suffisante pour ne pas être absorbés par les autres atomes. Ainsi la microsonde permet d'analyser les matériaux massifs et d'obtenir une analyse élémentaire. Pour les éléments légers (hydrogène, hélium, lithium, béryllium) les photons X émis possèdent une faible énergie et sont donc absorbés par les autres atomes. Ces éléments ne peuvent donc pas être détectés.

Les mesures de microsonde ont été réalisées grâce à une microsonde électronique à émission CAMECA SX 100 couplée à un spectromètre WDS, également au CECAMA. Les électrons incidents possèdent une énergie égale à 10keV et la taille du faisceau est de 60 μm .