

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université A.MIRA Bejaia



Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés

Mémoire de fin de Cycle
En vue de l'obtention du diplôme de
Master II en Génie des Procédés
Spécialité : Génie Chimique

Thème

Fonctionnalisation des nanotubes de carbone

Présenté par :

M^{lle} TOUAHRI Roseline

M^{lle} TABTI Samia

Soutenu devant le jury composé de :

Mr K. Moussaceb

Président.

Mr A. Souici

Examineur

Mr M. Berd

Encadreur.

Année : 2016-2017

Remerciements

Nous remercions dieu tout puissant, de nous avoir donné la force, la patience et le courage de pouvoir mener cette expérience à terme.

Le travail qui a fait l'objet de ce mémoire a été effectué au laboratoire d'Electrochimie Corrosion et de Valorisation Energétique(LECVE), de l'Université de Bejaia, sous la direction de Mr M. Berd.

En premier lieu, nous voudrions exprimer notre sincère gratitude à notre encadrant Mr M. Berd docteur à l'Université Abderrahmane Mira-Bejaia, pour nous avoir proposé ce sujet et pour sa disponibilité et ses compétences scientifiques.

Nous tenons à remercier vivement Mr K. Moussasseb, professeur à l'Université de Bejaia, de nous avoir fait l'honneur de présidé ce jury et en examinant ce modeste travail.

Un grand merci à Mr S. Abdelhafid MCA à l'université de Bejaia, qui a accepté de juger ce travail en tant qu'examineur.

Nous exprimant nos vifs remerciements à Mr Sahnoune Mohamed pour son aide précieuse, sa disponibilité et surtout pour ses conseils.

Nous remercions vont également à l'ensemble des ingénieurs et techniciens de laboratoire pour leur aide, ainsi qu'à toute l'équipe d'électrochimie qui nous ont bien accueillis pendant la durée de notre mémoire.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à :

À mes parents, les deux êtres les plus chers à mon cœur qui m'ont soutenu et cru en moi et mes capacités pendant toutes ces années d'étude, et dieux sait combien ça a été long. Je ne les remercierai jamais assez pour leur amour, encouragement et bienveillance. Et j'espère les rendre fières par ce travail. Je vous aime.

À ma meilleure amie et confidente, ma petite sœur Synthia, tu as toujours été là pour moi, et m'as apporté un soutien moral durant la durée de ce mémoire « à ta manière bien sûr hhhhhh »

À mon cher frère Nabil.

Une spéciale dédicace à Mr Dr Mohamed Sahnoune, qui a été en quelque sorte mon promoteur. Merci pour ton aide qui m'a été vraiment précieuse. Sans toi je n'aurai jamais pu mettre à terme ce mémoire et je te remercie infiniment. (Sans commentaire pour le mode smadi)

À ma binôme Samia.

À tous mes amis (es), pas la peine de citer des noms, ils se reconnaîtront. Je vous adore.

Touahri Roseline

Dédicaces

Je remercie Dieu le tout puissant de m'avoir donné le courage, la patience et la volonté pour finir ce modeste travail, que je dédie:

À ma mère ; l'être le plus cher pour moi à laquelle je dois mon existence.

À mon cher père, à qui j'exprime ma sincère et éternelle gratitude pour son attention, son soutien et surtout l'amour qu'il me procure.

À ma grande mère « Yamina » que Dieu la protège

À mes frères Karim et Salim

À mes sœurs : Sofia, Eldjida, Naoual, Souad, Katia, Nany à qui je souhaite la réussite.

À ma collègue de travail : Roseline

À mes chers amis : Fahim, Nabil, Karim, Lyes, Nassim, Lynda, Mouma, Nisrine, Siham, Sora

À mes copines de chambre : Samia, Zahra, Nawal, Kenza

À toute la promotion 2017 et l'ensemble de mes amis(es) de groupe

À la mémoire de tous ceux qui sont morts surtout ma grande mère « Fatima » et mes grands-pères « Rabah et Ali »

Sans oublier toutes les personnes qui me sont et qui me seront toujours chères

Tabti Samia



Notations et abréviations

ATR: Attenuated Total Reflectance

CVD: dépôt chimique en phase vapeur

D: bande des défauts

DMF: diméthylformamide

H₂SO₄: Acide sulfurique

HClO₄: acide perchlorique

I_D: L'intensité de la bande D

I_G: L'intensité de la bande G

IR: Infra Rouge

IRTF: Spectrophotomètre Infrarouge à Transformée de Fourier

K₂Cr₂O₇: Dichromate de potassium

LCVD: dépôt chimique en phase vapeur assistée par laser

MET: microscopie électronique à transmission

MWCNT: nanotube de carbone multi-parois

HNO₃: Acide nitrique

NTC: nanotube de carbone

PECVD: dépôt chimique en phase vapeur assistée par plasma

RBM: mode radial de respiration

SWCNT: nanotube de carbone mono-parois

Liste des Figures

Figure I.1: Les différentes formes allotropiques du carbone.....	3
Figure I.2: Structure cubique à faces centrées du diamant.....	4
Figure I.3: Structure du graphite.....	5
Figure I.4: Structure du fullerène C ₆₀	5
Figure I.5: Feuille de graphène.....	6
Figure I.6: Nanotube de carbone mono-paroi (SWCNT) et multi-parois (SWCNT).....	7
Figure I.7: Cliché de microscopie électronique à transmission(MET) de MWCNT.....	8
Figure I.8: Représentation de la structure d'un nanotube de carbone.....	9
Figure I.9: Schéma des nanotubes de carbone de différentes hélicités. Armchair (a), Zig-zig(b) et chiral (c).....	10
Figure I.10: Schéma de la densité d'états d'un nanotube a) semi-conducteur, b) métallique.....	11
Figure I.11: Des énergies de transitions E _{ij} en fonction du diamètre des nanotubes inférieur à 3nm. S indique que le nanotube est un semi-conducteur et M pour un nanotube métallique.....	12
Figure I.12: Cliché MET de fagots de SWCNT.....	13
Figure I.13: Défauts présents aux extrémités et à la paroi des NTC.....	14
Figure I.14: Différentes stratégies de fonctionnalisation développées pour les nanotubes mono-paroi.....	20
Figure I.15: Mécanisme réactionnel expliquant le phénomène de rétrécissement des NTC après traitement.....	22
Figure II.1: Principe de l'effet Raman.....	26
Figure II.2: Spectre Raman d'un SWCNT brut.....	27

Figure II.3: Dispositif expérimental pour la spectroscopie Raman (Xplora One).....	28
Figure II.4 : Les différents phénomènes pouvant avoir lieu suite à l'interaction rayonnement matière.....	30
Figure II.5: Spectrophotomètre Infrarouge à Transformée de Fourier (IRAffinity-1).....	31
Figure II.6: Spectre UV-visible-proche infrarouge d'une suspension de nanotubes de carbone mono-paroi avec les positions des transitions M11, S22 et S11.....	33
Figure II.7: Spectromètre d'absorption UV-Visible (Thermo scientific Evolution 220).....	34
Figure III.1: Spectre RBM des nanotubes de carbone fonctionnalisés.....	36
Figure III.2: Spectre Raman des bandes D et G pour les échantillons NTC, NTC1 et NTC2.....	36
Figure III. 3: Spectre Raman des bandes D et G pour les échantillons NTC, NTC3 et NTC4.....	37
Figure III.4: Spectre Raman des bandes 2D.....	38
Figure III.5: Spectre infrarouge des NTC1.....	39
Figure III.6: Spectre infrarouge des NTC2.....	40
Figure III.7 : Spectre infrarouge des NTC3.....	41
Figure III.8: Spectre infrarouge des NTC4.....	41
Figure III .9: Spectres UV-Visible des nanotubes. a) brut, b) HClO ₄ , c) k ₂ Cr ₂ O ₇ +H ₂ SO ₄ , d) H ₂ SO ₄ +HNO ₃ et e) HNO ₃	42
Figure III.10: Nanotubes de carbone dispersés dans du DMF après 30 min de sonication...	43
Figure III.11: Nanotubes de carbone après 24h de précipitation.....	44

Liste des tableaux

Tableau I.1: L'essentiel des techniques de synthèse des NTC.....	16
Tableau II.1: Résumé des notations des différents échantillons des NTC fonctionnalisés.....	25
Tableau III.1: Rapports I_D/ I_G des différents échantillons.....	37

Sommaire

Sommaire

Introduction générale	1
------------------------------------	---

Chapitre I : Etat de l'art

I.1. Généralités.....	3
I.2. Les formes allotropiques du carbone.....	4
I.2.1. Les formes naturelles.....	4
I.2.2. Les formes synthétiques.....	5
I.3. Structure des nanotubes de carbone.....	7
I.3.1. Les multi-parois.....	8
I.3.2. Les mono-parois.....	8
I.3.3. Structure électronique des NTC.....	10
I.3.4. Fagots et défauts structuraux des nanotubes de carbone.....	13
I.4. Modes de synthèse.....	14
I.4.1. Arc électrique.....	14
I.4.2. Ablation laser.....	15
I.4.3. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD).....	15
I.5. Propriétés et applications.....	16
I.5.1. Propriétés électriques.....	17
I.5.2. Propriétés mécaniques.....	17
I.5.3. Propriétés chimiques.....	18
I.5.4. Applications des nanotubes de carbone.....	18
I.6. Fonctionnalisation des NTC.....	19
I.7. Etude de la dispersion.....	22

Chapitre II : Protocoles expérimentaux et techniques de caractérisation

II.1. Matériaux utilisés.....	23
II.1.1. Nanotubes de carbone.....	23
II.1.2. Acides utilisés.....	23
II.2. Protocole de fonctionnalisation.....	24
II.2.1. Attaque à l'acide.....	24
II.2.2. Récupération des SWCNT fonctionnalisés.....	24
II.3. Caractérisation des différents échantillons.....	25

II.3.1. Spectroscopie Raman.....	25
II.3.1.1. Principe théorique.....	25
II.3.1.2. La spectroscopie Raman des nanotubes de carbone.....	26
II.3.1.3. Protocole expérimental.....	28
II.3.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	29
II.3.2.1. Principe théorique.....	29
II.3.2.2. Infrarouge des nanotubes de carbone.....	30
II.3.2.3. Protocole expérimental.....	30
II.3.3. Spectroscopie d'absorption UV-visible.....	31
II.3.3.1. Principe théorique.....	32
II.3.3.2. UV-Visible des nanotubes de carbone.....	32
II.3.3.3. Protocole expérimental.....	33
II.3.4. Suspension des nanotubes en milieu aqueux.....	34

Chapitre III: Résultats et discussions

III.1. Spectroscopie Raman.....	35
III.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.....	39
III.3. UV-Visible.....	42
III.4. Test de dispersion.....	43

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale	45
Perspectives	46
Références bibliographiques	47

Introduction générale

Introduction générale

La nanoscience est l'étude de la matière et des phénomènes à l'échelle du milliardième de mètre (nm). L'une des nanostructures les plus fameuses est sans nul doute les nanotubes de carbone (NTC). Depuis leur découverte en 1991, ils ont fait l'objet de plusieurs études, et ont suscité un engouement extraordinaire au sein de la communauté scientifique du fait de leurs propriétés thermiques, électriques et mécaniques prometteuses.

Pour utiliser ces formidables propriétés, les chercheurs se sont vite aperçus que certaines difficultés doivent toutefois être résolues. Ces difficultés sont causées par les interactions de Van der Waals. D'une part, lorsque les NTC sont mis en solution, ils s'agglomèrent les uns aux autres formant ainsi de larges faisceaux insolubles, et d'autre part, comme les nanotubes de carbone sont des molécules hydrophobes, cela rend difficile leur solubilisation et leur séparation.

La principale méthode pour augmenter la solubilité des NTC consiste à fonctionnaliser leurs parois afin de modifier les forces intermoléculaires présentes dans la solution. Pour cela deux approches ont été développées : les fonctionnalisations covalente et non covalente. Et c'est devenue un domaine de recherche important et spécialement attractif afin, d'améliorer leur solubilité en milieux aqueux et dans les solvants organiques, et aussi de les doter de fonctions chimiques qui élargissent leurs domaines d'utilisation.

L'objectif général de ce travail sera l'étude de la fonctionnalisation covalente et la dispersion des NTC dans des solvants organiques à l'aide de différents mélanges d'acide. Comme mentionné ci haut, il s'agit d'une technique très prometteuse pour faciliter l'intégration des NTC, spécifiquement des nanotubes de carbone mono-paroi, aux nouvelles technologies.

Dans le premier chapitre, le contexte général de ce travail sera détaillé de manière non exhaustive à travers un rappel bibliographique. Après avoir passé en revue les différentes formes allotropiques du carbone, les nanotubes de carbone seront abordés plus profondément en précisant leurs différentes structures, modes de synthèse ainsi que propriétés et applications.

Pour réaliser cette étude, plusieurs protocoles de fonctionnalisation et techniques de caractérisation seront utilisées. C'est ce qui sera expliqué en détails dans le deuxième chapitre.

Enfin, le dernier chapitre abordera les résultats obtenus au cours de ce travail et leurs discussions. Y seront exposés spectroscopie Raman, infrarouge à transformée de Fourier et

Introduction générale

UV-visible. De plus un test de dispersion permettra de confirmer la fonctionnalisation des nanotubes de carbone.

Nous finirons par des conclusions générales sur notre étude et quelques perspectives qui en découlent.

Chapitre I
Etat de l'art

Chapitre I : Etat de l'art

Ce premier chapitre du manuscrit sera dédié à une bibliographie générale permettant d'introduire les différents aspects abordés durant le travail. Il se concentrera d'abord sur la présentation générale du carbone. Puis en second, ce sont les différentes formes allotropiques du carbone qui seront passées en revue, en mettant l'accent sur les nanotubes de carbone, en se focalisant sur leur structure, modes de synthèse ainsi que principales propriétés et applications. La dernière partie abordera la fonctionnalisation des nanotubes de carbone et leur dispersion.

I.1. Généralités

Le carbone qui provient du latin *carbo* signifiant charbon sous forme de suie et de charbon de bois [1], est un élément chimique très abondant dans l'écorce terrestre. Le carbone est tétravalent et sa configuration électronique à l'état fondamental est de type $1s^2 2s^2 2p^2$, ce qui implique que 4 électrons non appariés peuvent créer des liaisons chimiques grâce au phénomène d'hybridation, et peut se trouver sous trois formes hybridées : sp^1 , sp^2 et sp^3 [2]. Il doit son importance au fait qu'il forme à lui seul plus de composés que tous les autres éléments réunis car il peut se lier à d'autres atomes de carbone pour former des chaînes et des cycles complexes d'une grande stabilité.

Il existe dans la nature sous deux formes allotropiques : le graphite et le diamant [3] ; et ce n'est qu'en 1985 que les fullerènes, la troisième forme allotropique du carbone, a été découverte [4]. Depuis, de nombreuses autres formes de structure du carbone ont été observées telles que les nanotubes ou les feuilles de graphène. La figure ci-dessous résume les principales formes allotropiques du carbone :

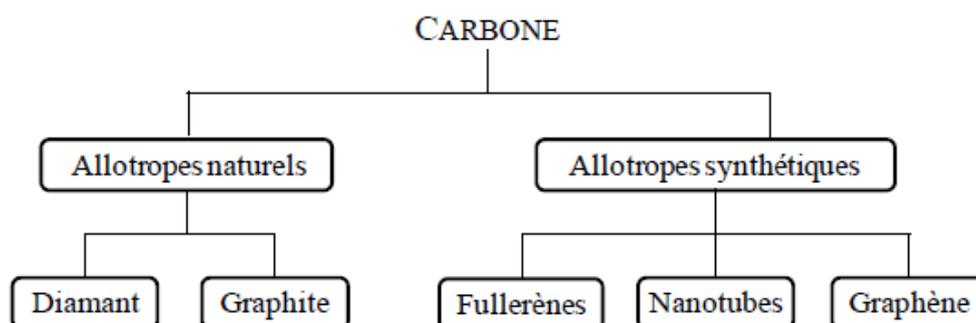


Figure I.1 : Les différentes formes allotropiques du carbone. [5]

I.2. Les formes allotropiques du carbone

Ici nous allons développer les différentes formes allotropiques du carbone, qu'elles soient naturelles ou bien synthétiques.

I.2.1. Les formes naturelles

- **Le diamant**

Le diamant est l'une des formes allotropiques compacte de carbone. Les atomes de carbone sont en état d'hybridation sp^3 . Leur disposition spatiale se fait selon une géométrie tétraédrique (tridimensionnelle de structure cubique) et la distance entre 2 atomes de carbone est de 0,154 nm.

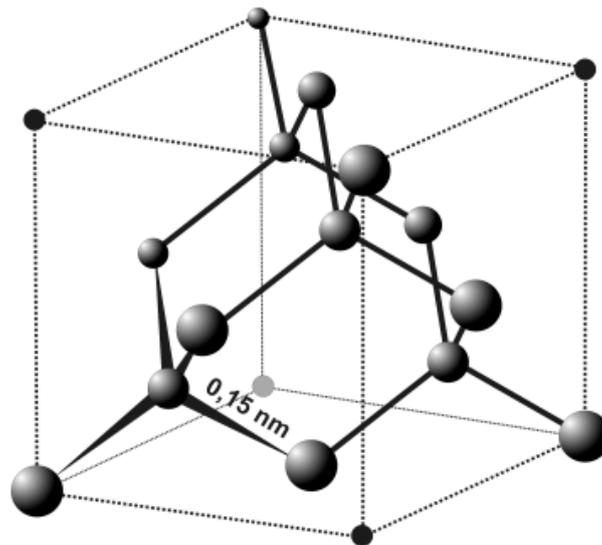


Figure I.2 : Structure cubique à faces centrées du diamant.

Le diamant est le matériau le plus dure existant. Il est également un bon isolant électrique et possède la plus haute conductivité thermique. Le diamant est une forme métastable du carbone dans les conditions normales de température et de pression contrairement au graphite [6].

- **Le graphite**

A température ambiante et pression atmosphérique, le graphite est l'élément le plus stable thermodynamiquement, est donc la forme la plus courante de carbone. Il est généralement constitué d'un empilement de feuillets de graphène liés par des liaisons de type Van der Waals, constitué d'un réseau hexagonal d'atomes de carbone qui sont espacés de 0,334 nm. Ce type de

liaisons étant faible, c'est pourquoi le graphite est facile à feuiller [7]. Tous les carbones sont hybridés sp^2 , ce qui autorise une délocalisation des électrons π et la conduction électrique au sein du plan [8].

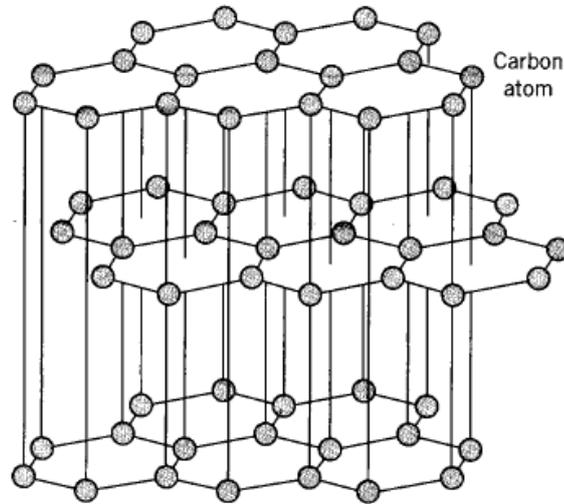


Figure I.3 : Structure du graphite.

I.2.2. Les formes synthétiques

- Les fullerènes

En 1985, H. Kroto, R.F. Curl et R.E. Smalley ont découvert une nouvelle structure stable de 60 atomes de carbone [9], les fullerènes (C_{60}), et ont proposé un modèle de structure comparable à celle d'un ballon de football tout en respectant la valence du carbone, où les sommets sont remplacés par des atomes de carbone, soit un polygone composé de 32 faces, 12 pentagones et 20 hexagones [4], comme montré par la figure I.4.

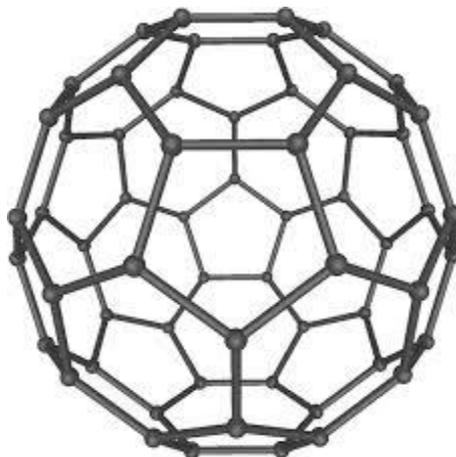


Figure I.4 : Structure du fullerène C_{60} .

Dans ces structures chaque atome de carbone possède trois voisins comme dans le cas du graphite mais du fait de sa courbure, les liaisons ne sont pas purement de type sp^2 mais plutôt un mélange de liaisons sp^2 et sp^3 . Grâce à ce type de liaisons et leur symétrie, les C_{60} ont un module d'incompressibilité supérieur à celui de diamant [10].

Avec leur diamètre estimé à 0,7 nm [11], les fullerènes entrent dans la famille des nanomatériaux. De ce fait, Kroto, Curl et Smalley ont imaginé des dérivés du C_{60} combinés avec d'autres éléments ($C_{60}Fe$, $C_{60}F_{60}$) ou la possibilité de mettre un autre atome à l'intérieur donne ainsi naissance à de nouvelles molécules pouvant avoir des propriétés nouvelles [10]. On peut également trouver des fullerènes de type (C_{70} , C_{72} , C_{76} , C_{84} , ...). Néanmoins, ces types sont moins étudiés que le C_{60} .

- **Le graphène**

Le graphène correspond à un plan d'atomes de carbone assemblés en 2 dimensions (2D) selon une structure en nid d'abeille [5] comme illustrée sur la figure I.5. Il possède une structure hexagonale avec des liaisons de type sp^2 . Il fut longtemps un simple objet théorique permettant de modéliser les propriétés des nanotubes de carbone. Cependant, en 2004 Geim et Novoselov [12] ont réussi à isoler les premiers plans de graphène, laissant entrevoir sur eux des études expérimentales.

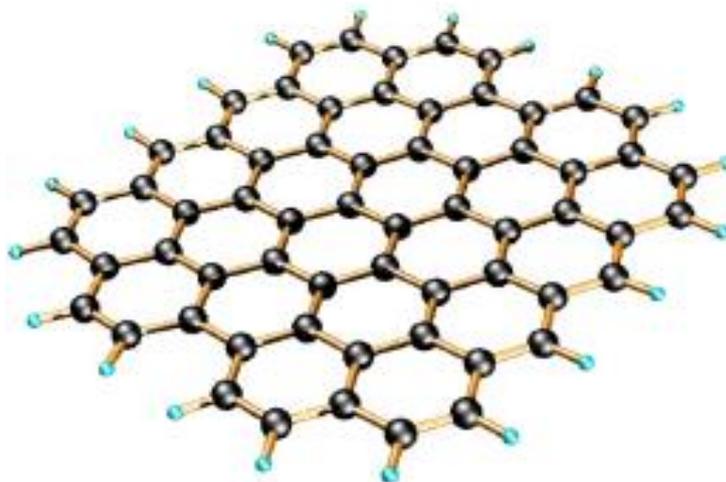


Figure I.5 : Feuille de graphène.

- **Les nanotubes de carbone**

Les nanotubes de carbone (NTC) ont été découverts en 1991 par le chercheur japonais S. Iijima alors qu'il s'intéressait à la synthèse des fullerènes [13]. Ils ont été observés dans des dépôts de suie obtenus par la décharge d'un arc électrique entre deux électrodes de carbone. Ces nanotubes de carbone peuvent être définis comme un ou plusieurs feuillets de graphène enroulés sur eux-mêmes pour former un cylindre graphitique creux de 0,5 à 10 nm de diamètre et d'une longueur ne dépassant pas les quelques microns. Ils sont constitués uniquement d'atomes de carbone hybridés sp^2 formant ainsi un réseau d'hexagones [14-15]. Leur caractère unidimensionnel associé à la force des liaisons entre atomes de carbone leur confèrent, sur le plan théorique, des propriétés mécaniques exceptionnelles [16]. Leur découverte a créé un engouement fort dans la communauté scientifique puisque les études sur les nanotubes de carbone connaîtront des développements importants en chimie, physique, biologie et bien d'autres domaines.

Dans les sections suivantes nous allons aborder plus profondément les nanotubes de carbone en détaillant leurs différentes structures, modes de synthèse ainsi que propriétés et applications.

I.3. Structure des nanotubes de carbone

Plusieurs types de nanotubes de carbone existent suivant leurs dimensions et l'arrangement des plans de graphène qui les composent. Ils sont classés en deux grandes familles : les nanotubes de carbone multi-parois (MWCNT) et mono-paroi (SWCNT) comme illustré sur la figure ci-dessous :

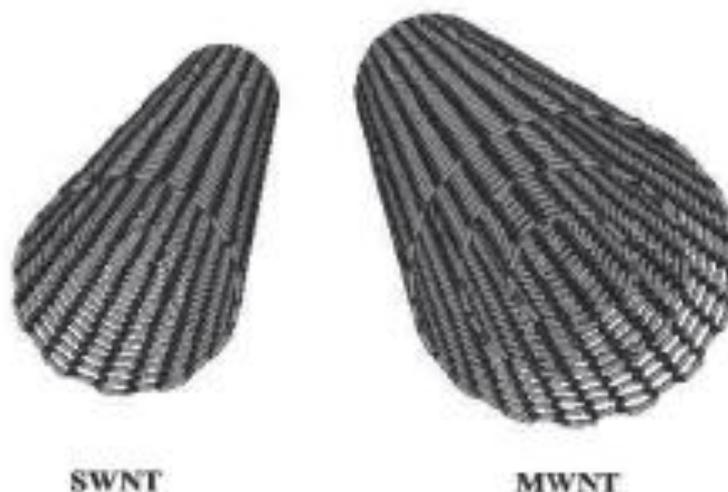


Figure I.6 : Nanotube de carbone mono-paroi (SWCNT) et multi-parois (MWNT). [17]

I.3.1. Les multi-parois

Il s'agit du premier type de nanotube découvert par S. Iijima [18]. Les nanotubes de carbone multi-parois sont constitués de plusieurs feuillets de graphène emboîtés les uns dans les autres ou bien d'un seul feuillet de graphène enroulé plusieurs fois sur lui-même, et donc constitué de plusieurs parois, qui sont espacées de 0,34 à 0,40 nm [5]. Des interactions inter-tubes de type "lip-lip" (interaction- π) contribuent à stabiliser la structure globale des nanotubes multi-parois.

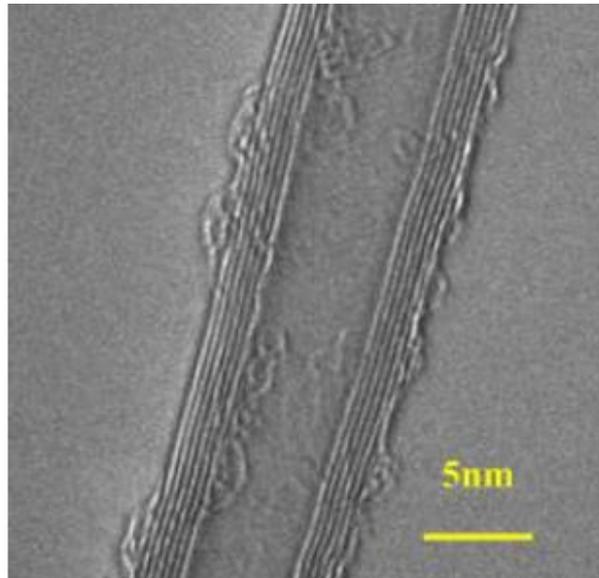


Figure I.7 : Cliché de microscopie électronique à transmission (MET) de MWCNT. [19]

I.3.2. Les mono-paroi

Ce n'est que deux ans après avoir découvert les nanotubes de carbone multi-paroi que S. Iijima et D. Bethene créèrent les nanotubes de carbone à parois unique [15]. Un nanotube de carbone mono-paroi (SWCNT) est constitué d'un seul feuillet de graphène enroulé, et suivant cet enroulement, l'hélicité des nanotubes va varier, conduisant à différentes structures des nanotubes.

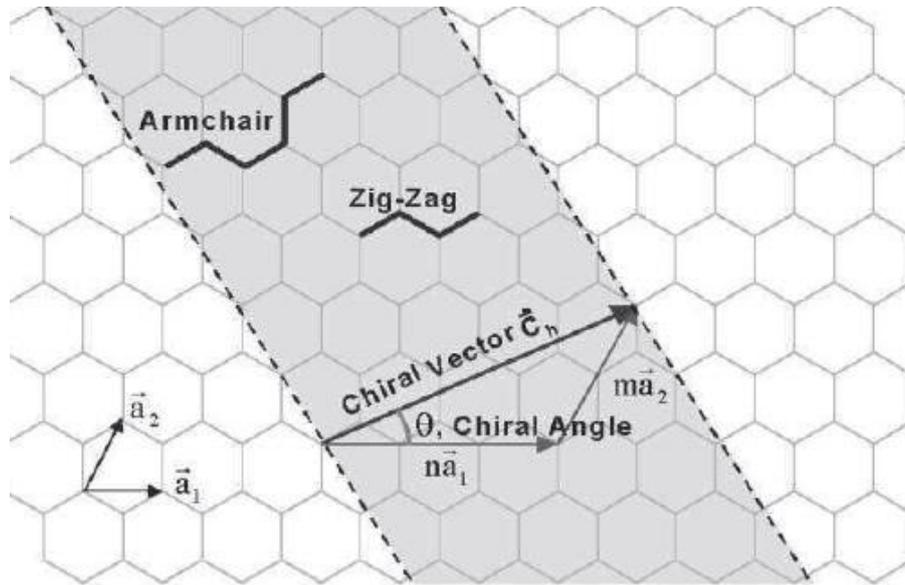


Figure I.8 : Représentation de la structure d'un nanotube de carbone. [20]

L'hélicité est définie par le vecteur chiral C_h et l'angle chiral ϑ . La figure I.8 représente un feuillet de graphène défini par les vecteurs directeurs a_1 et a_2 . La bande délimitée par les pointillés représente un nanotube de vecteur chiral C_h enroulé de façon à ce que les bouts du vecteur se rejoignent. Celui-ci peut s'écrire selon l'équation suivante : $C_h = n \cdot a_1 + m \cdot a_2$. L'angle formé par les vecteurs C_h et a_1 est appelé angle chiral et les composantes n et m définissent le nanotube (n, m) [21]. Et d'après les valeurs de m et n , on donne leurs noms aux nanotubes de carbone, Par exemple, différents nanotubes sont nommés $(10,10)$; $(10,0)$; $(5,4)$ etc...

Ainsi plusieurs types de nanotubes de carbone peuvent être définis. On distingue tout de même deux cas limites :

- si $m = 0$ alors $\theta = 0$: le nanotube possède une structure de type « zig-zag » (Figure I.9a) ;
- si $m = n$ alors $\theta = 30$: le nanotube possède une structure de type « armchair » (Figure I.9b) ;
- dans tous les autres cas, on dira que le nanotube est « chiral » (Figure I.9c).

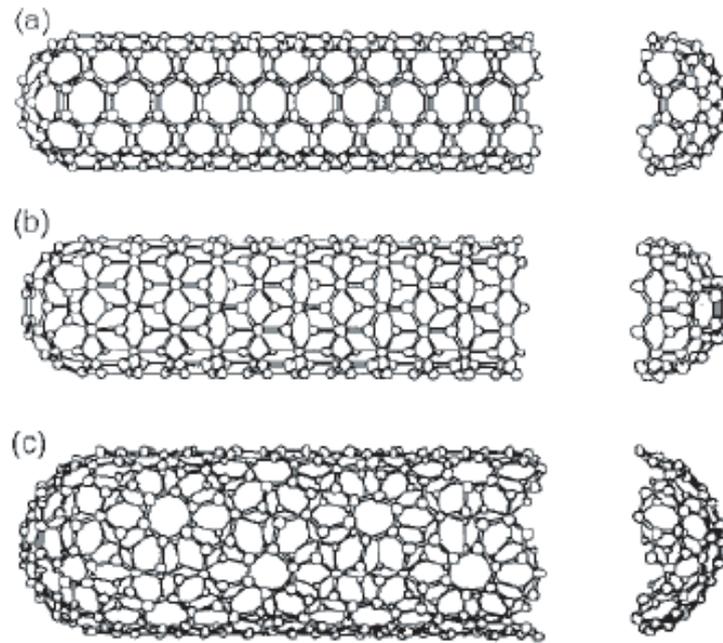


Figure I.9 : Schéma des nanotubes de carbone de différentes hélicités. Armchair (a), Zig-zig (b) et chiral (c).

Comme cité précédemment, il existe de nombreux types de nanotubes chiraux qui sont définis selon l'enroulement du feuillet de graphène. Selon le mode d'enroulement, les nanotubes présentent donc une variété de conformations différentes. Ces conformations ont une forte influence sur les propriétés électriques des nanotubes puisqu'ils peuvent avoir un comportement semi-conducteur ou métallique selon leur diamètre et leur hélicité. Des calculs théoriques montrent ainsi que les nanotubes de type armchair sont exclusivement métalliques, alors que les nanotubes chiraux ou ceux de type zigzag peuvent être métalliques ou semi-conducteurs selon le mode d'enroulement de leurs feuillets de graphène. Les procédés de synthèse n'autorisent pas à l'heure actuelle une discrimination des différents types de nanotubes, mais des techniques de microscopie à effet tunnel permettent toutefois d'observer leur hélicité et de déterminer leur caractère chiral ou achiral [22].

I.3.3. Structure électronique des NTC

La densité d'états pour un milieu unidimensionnel de longueur l s'écrit selon la formule suivante :

$$D(E) = \frac{l}{2\pi} \sqrt{\frac{2m}{h^2}} \frac{1}{\sqrt{E}}$$

Où m est la masse effective de l'électron, et où on prend l'origine des énergies en bas de la bande de conduction.

La figure suivante est une représentation schématique de la densité d'états pour un nanotube métallique et pour un nanotube semi-conducteur. On observe les singularités en $1/\sqrt{E}$ caractéristiques d'un milieu unidimensionnel.

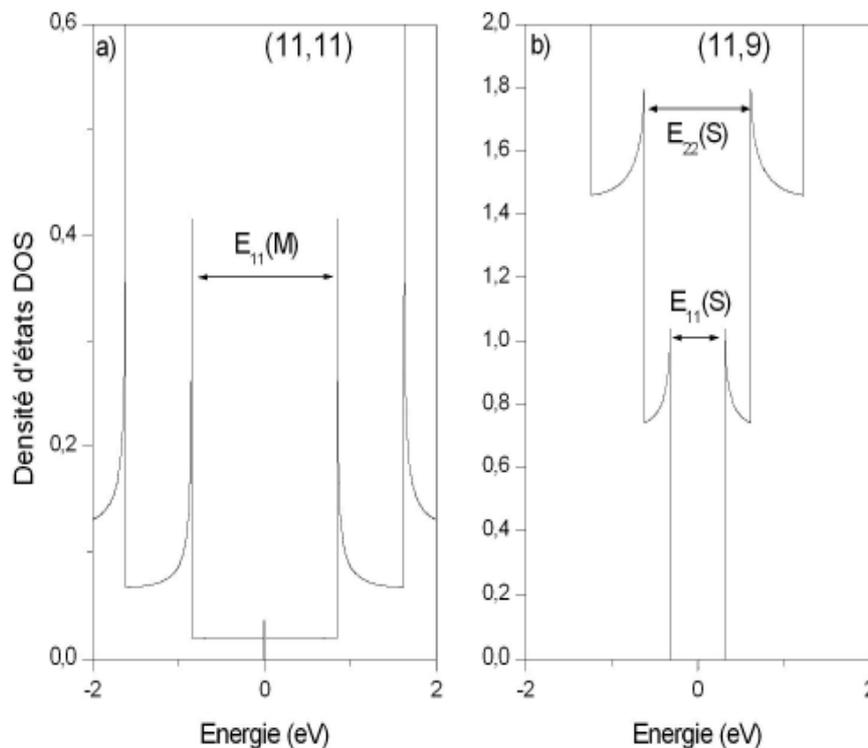


Figure I.10 : Schéma de la densité d'états d'un nanotube a) semi-conducteur, b) métallique.

Ces singularités sont appelées singularités de Van Hove. On remarque aussi que pour les nanotubes semi-conducteurs, la densité d'états est nulle au niveau de Fermi (E_F en $E=0$), alors que pour le nanotube métallique, la densité d'états ne s'annule pas au niveau de Fermi. L'espacement en énergie au niveau de la première paire de singularités de Van Hove est de l'ordre de 0,5 – 0,8 eV pour un nanotube semi-conducteur et de 1,5 eV pour un nanotube métallique, pour des diamètres compris entre 1 et 1,5 nm environ [23].

Les singularités de van Hove, fondamentales pour la compréhension des propriétés optiques des nanotubes de carbone, peuvent être observées expérimentalement par spectroscopie d'absorption ou microscopie par effet tunnel. Elles jouent un rôle essentiel dans la spectroscopie Raman des nanotubes de carbone. En effet, pour les nanotubes de carbone mono-paroi, les énergies de la diffusion Raman de résonance sont celles qui correspondent aux

transitions de ces singularités, et qui caractérisent la densité d'états électronique DOS des nanotubes de carbone [10].

La structure électronique d'un nanotube de carbone noté (n, m) renferme plusieurs sous bandes et donc plusieurs singularités de van Hove. En raison des règles de sélections, les transitions optiques se produisent entre deux crêtes symétriques par rapport au niveau de Fermi. Ces transitions sont notées $E_{11}, E_{22}, E_{33} \dots E_{ii}$ ou l'indice i représente le rang du pic par rapport au niveau de Fermi (figure I.10).

Il existe une grande variété des SWCNT, et pour analyser leur spectre Raman, toutes les transitions ont été regroupées dans le diagramme de Kataura. Ce diagramme représente les transitions E_{ii} en fonction du diamètre du tube comme schématisé dans la figure qui suit.

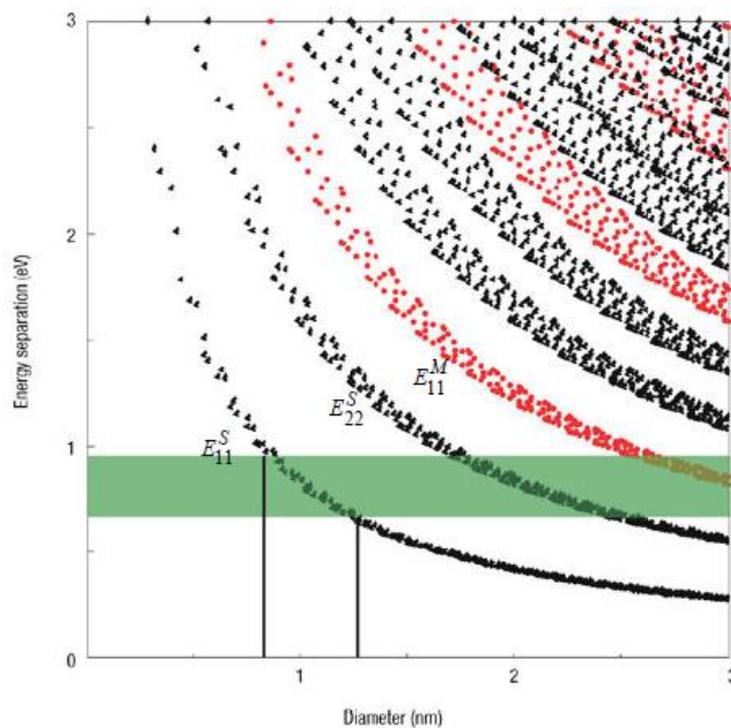


Figure I.11 : Diagramme des énergies de transitions E_{ii} en fonction du diamètre des nanotubes inférieur à 3 nm. S indique que le nanotube est un semi-conducteur et M pour un nanotube métallique.

L'intérêt majeur de ce diagramme est qu'il permet de choisir les longueurs d'ondes ou encore les énergies d'excitation laser favorable aux transitions optiques.

I.3.4. Fagots et défauts structuraux des nanotubes de carbone

Des interactions de type π peuvent également être présentes dans le cas des nanotubes de carbone mono-paroi, conduisant à des réseaux hexagonaux 2D très structurés à l'échelle nanométrique [24]. Ces réseaux, appelés fagots (voir figure I.12), sont quasiment cristallins. Ils se forment lors de la synthèse des SWCNT, et les énergies mises en jeu par ces interactions de type empilement- π sont très importantes, puisque les surfaces de contact sont considérables. Entre les fagots quasi-cristallins, des interactions existent aussi mais les énergies mises en jeu sont moindres, les surfaces de contact étant moindres elles aussi [20].

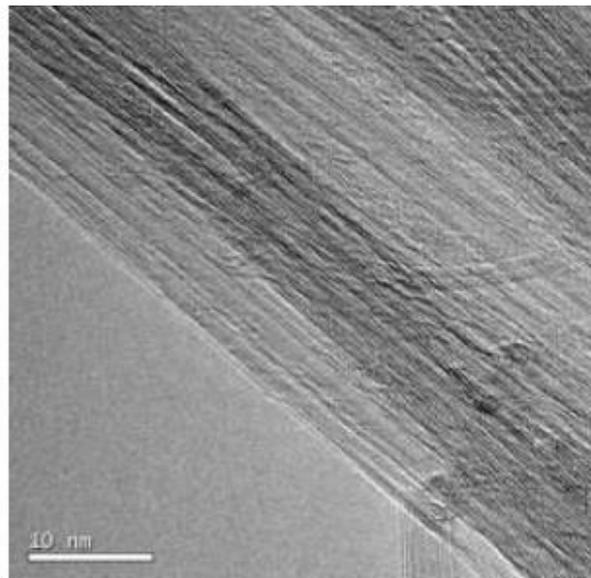


Figure I.12 : Cliché MET de fagots de SWCNT. [19]

Un échantillon réel de nanotube de carbone peut présenter des défauts structuraux qui peuvent avoir une influence notable sur les propriétés mécaniques. Ces défauts peuvent se présenter sous forme de vides atomiques qui sont des atomes manquants dans la structure du graphène ; ou bien de défauts de Stone Wales, quant au lieu de former des hexagones, les atomes de carbone se réarrangent en pentagones ou en heptagones [25]. La présence de tels cycles aura pour effet de modifier la structure en imposant localement une courbure différente au nanotube. Les pentagones introduisent une courbure positive à l'image de ce que l'on observe dans les fullerènes alors que les heptagones apportent une courbure négative [26]. Cette modification induit un changement du diamètre des NTC et par conséquent une modification de sa chiralité avec une variation de certaines propriétés. On retrouve également comme défauts, des groupements chimiques déjà présents sur la surface des NTC [27].

Ce sont ces nombreux défauts présents aux extrémités des tubes et sur leurs parois qui permettent de facilement fonctionnaliser les nanotubes de carbone (ce qui sera discuté plus en détail dans la fin du chapitre).

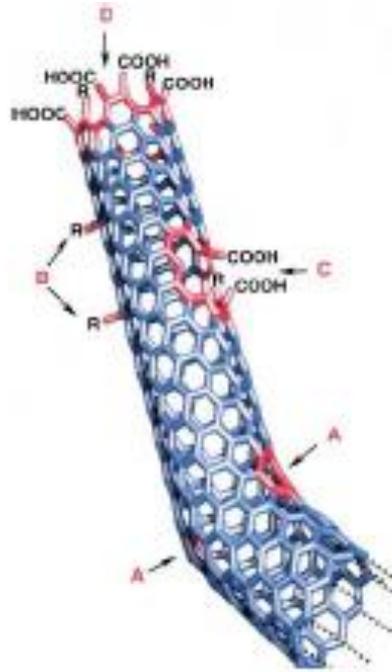


Figure I.13 : Défauts présents aux extrémités et à la paroi des NTC.

I.4. Modes de synthèse

La morphologie des NTC (SWCNT, MWCNT, diamètre,...) va dépendre de la méthode de synthèse employée. Suite à leur découverte, les scientifiques ont rapidement cherché à obtenir des NTC avec des structures spécifiques. Ainsi, de nombreuses méthodes de synthèse ont été développées. Parmi lesquelles on cite les trois principales : l'arc électrique et l'ablation laser qui sont des méthodes de synthèse à haute température, ainsi que le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) qui est une méthode à température modérée [5].

I.4.1. Arc électrique

L'arc électrique est la première méthode de synthèse des NTC. Réalisée dans une enceinte remplie d'un gaz inerte, elle consiste à établir une décharge électrique d'une grande intensité (100 A) et sous une tension de quelques dizaines de Volts entre deux électrodes de graphite d'une grande pureté. Quand on rapproche les électrodes, il se produit un arc électrique qui atteint une température d'environ 6000 °C et sublime le carbone des électrodes. Par

recombinaison des atomes de carbone dans la phase gaz, on obtient des nanotubes de carbone multi feuillets. Et pour synthétiser les nanotubes de carbone mono-feuillet, on ajoute des particules métalliques à l'anode de graphite, jouant ainsi le rôle de catalyseur. Dans la phase gaz, le carbone s'adsorbe et se dissout dans les gouttelettes de particules catalytiques en fusion. Les gouttelettes se saturent en atomes de carbone, ce qui produit une ségrégation de phase entre le métal et le carbone. Le carbone dissous est rejeté de la particule et participe alors à la formation des nanotubes mono-feuillet [24,10].

I.4.2. Ablation laser

Cette méthode de synthèse consiste à vaporiser une cible de graphite déjà portée à 1200 °C par un faisceau laser. Ensuite, la matière condensée va être collectée sur une cible refroidie à l'eau [4]. Et comme pour la méthode citée précédemment, la synthèse des nanotubes de carbone multi-paroi se fait avec une cible en graphite et celle des mono-parois avec une cible en graphite mélangé à un métal [25].

I.4.3. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

La synthèse des NTC par voie chimique en phase vapeur ou CVD est basée sur la décomposition d'un composé carboné gazeux (CO, CH₄, C₂H₂, C₂H₄ ou C₂H₆) ou d'un volatil catalysé par des nanoparticules métalliques (Fe, Co, Ni) [5] dans un four porté à haute température (>700 °C). Le carbone libéré par la décomposition du gaz précipite ensuite à la surface de la particule métallique [26]. Cette condensation génère la croissance de structures tubulaires en graphite. La croissance des nanotubes dépend aussi de la taille des particules catalytiques (Co, Ni, Fe, Pd), de la température du four, de la pression du débit des gaz ainsi que la nature du support (Si₃N₄, SiO₂, MgO, TiN...) sur lequel sont localisées les particules métalliques. Le diamètre des nanotubes semble être lié à la taille de la particule catalytique dont ils sont issus.

Ces méthodes de croissance par décomposition catalytique ont depuis lors été abondamment étudiées car elles permettent une grande souplesse au niveau du produit de synthèse mais diffèrent par le moyen dont les réactions chimiques sont initiées et par les conditions du procédé. On distingue alors trois principales : la CVD thermique, la CDV assistée par plasma (PECVD) et la CVD assistée par laser (LCVD).

Le tableau I.1 résume les trois méthodes de synthèse de NTC, ainsi que les avantages, inconvénients et rendement de chaque méthode.

Tableau I.1 : L'essentiel des techniques de synthèse des NTC.

Méthode	Arc électrique	Ablation laser	CVD
Description	Un arc électrique est généré entre deux cathodes de graphite en présence d'un gaz inerte. L'anode se sublime et forme un plasma. La croissance des NTC se fait sur la cathode.	Une cible en graphite est sublimée par un laser, le carbone vaporisé est entraîné par un flux de gaz inerte. Les NTC se forment sur un collecteur.	La production des NTC se fait grâce à la décomposition de gaz carboné dans un four porté à des températures de l'ordre de 1200 °C.
Rendement	< 75%	< 75%	>75%
Avantage	Simple, faible cout.	Pureté relativement élevée, méthode bien contrôlée.	Méthode simple, faible cout, température relativement basse. Possibilité de croissance des NTC alignés. Production de grandes quantités.
Inconvénient	Méthode adaptée pour la production de faibles quantités de NTC. Les températures générées sont très élevées et peuvent atteindre 6000 °C.	Méthode adaptée pour la production de faibles quantités de NTC.	Les paramètres doivent être finalement ajustés pour la synthèse de SWCNT ou de MWCNT.

Et d'après le tableau nous constatons que les techniques de synthèse de NTC par CVD sont plus prometteuses que les techniques de synthèse par arc électrique ou par ablation laser pour la production industrielle de nanotubes de carbone.

I.5. Propriétés et applications

Les nanotubes de carbone suscitent un énorme intérêt dans le monde de la recherche, autant fondamentale qu'appliquée car leurs propriétés sont prometteuses à bien des égards [28].

Nous allons passer ici en revue les principales propriétés que présentent les NTC ainsi que les applications potentielles qui en découlent.

I.5.1. Propriétés électriques

Les nanotubes mono-feuillets ont la particularité exceptionnelle de pouvoir être soit conducteurs comme un métal, soit semi-conducteurs, et ce en fonction de leur géométrie, diamètre du tube et angle d'enroulement de la feuille de graphène, comme cité précédemment. Des connexions entre tubes conducteurs et semi-conducteurs ont été réalisées, permettant de créer des nano-diodes, élément de base des nano-puces [29]. Les nanotubes de carbone sont également à l'origine d'une révolution dans le développement des transistors à effet de champ [30]. Il a été ainsi récemment montré que des transistors ambipolaires pouvaient être préparés [31]. La structure de bande électronique caractéristique d'un NTC peut être déterminée en première approximation dans le modèle des liaisons fortes, sur la seule considération de la bande π et en négligeant les effets d'hybridation dus à la courbure de la structure du tube. En raison de ces propriétés, les nanotubes de carbone ont été utilisés pour modifier les pointes en microscopie de force atomique [32,33]. Soumis à un champ électrique, les nanotubes de carbone vont présenter un très fort effet de pointe à cause du grand rapport entre leur diamètre et leur longueur. Avec des tensions relativement faibles, on peut générer à leur extrémité des champs électriques importants, capables d'arracher les électrons de la matière et de les émettre vers l'extérieur. Cette émission est localisée à l'extrémité du tube et peut donc servir à envoyer des électrons à un endroit bien précis. L'exploitation de cette propriété a déjà permis de réaliser des prototypes d'écrans plats à nanotubes [34]. Des modèles théoriques prévoient également une conductivité thermique exceptionnellement élevée pour les nanotubes de carbone mono-paroi associée à une puissance thermoélectrique [35].

I.5.2. Propriétés mécaniques

Les nanotubes de carbone sont réputés pour leur grande résistance. La stabilité élevée de la double liaison C=C au sein du système polyaromatique du graphène assure aux nanotubes de carbone une rigidité exceptionnelle traduite par un module de Young particulièrement élevé (1TPa environ [26]). De plus, les NTC possèdent une grande flexibilité [36] qui se caractérise par leur tolérance à des taux de déformation en traction élevés et des torsions sans rupture. Ce comportement de déformations élastiques non-linéaires semble être principalement dû au réarrangement réversible des atomes sous contrainte, par hybridation sp^2 - sp^3 . Outre les

avantages précédemment cités, le succès des nanotubes réside aussi dans leur remarquable surface spécifique qui est estimée théoriquement à 1315 m²/g [37]. Cette propriété est celle de structures tridimensionnelles [38].

I.5.3. Propriétés chimiques

Les nanotubes sont des structures creuses que l'on peut remplir avec d'autres composés chimiques, ce qui en fait des récipients clos à l'échelle nanométrique. Les nanotubes de carbone étant relativement peu réactifs, une modification chimique de leur surface fait souvent appel à des espèces fortement réactives (oxydants forts, réducteurs forts, espèces radicalaires par exemple).[39] La surface spécifique des nanotubes de carbone est de surcroit élevée, ce qui leur confère une très bonne capacité d'absorption. Elle avoisine les 2700 m²/g pour les nanotubes mono-feuillets et est généralement inférieure à 1300 m²/g pour les nanotubes multi-feuillets [40]. Par ailleurs, les nanotubes de carbone présentent une excellente inertie chimique et une très bonne stabilité à haute température sous atmosphère inerte. Ce qui les rend ainsi insolubles dans les solvants organiques et dans l'eau.

I.5.4. Applications des nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone sont adaptés pour des applications multifonctionnelles couvrant une gamme variée de domaines. Comme nous l'avons cité précédemment, en raison de leurs excellentes propriétés mécaniques, électriques, thermiques et chimiques, les NTC pourraient être utilisés dans de nombreuses applications. En raison de leurs propriétés thermiques, électriques et mécaniques associées à leur surface spécifique, les NTC peuvent également être utilisés comme support de catalyseur [41]. De plus, il est envisageable de les utiliser comme « additifs » à d'autres matériaux pour en améliorer les propriétés. En effet, d'un point de vue mécanique, les NTC présentent une excellente rigidité tout en étant extrêmement légers. Ils peuvent donc contribuer au renforcement des matrices polymères qui sont peu rigides. L'ajout de NTC dans des matrices métalliques ou oxydes permet également l'obtention de matériaux composites plus résistants avec un gain de poids considérable. Ces matériaux seraient alors utilisables dans les domaines de l'aéronautique ou de l'automobile [5]. Cette excellente tenue mécanique, associée à la bonne conductivité électrique des NTC, nous permet d'imaginer de nouveaux matériaux aux propriétés combinées, comme par exemple un câble électrique composé de nanotubes de carbone qui présenterait 10 fois moins de résistance électrique qu'un câble en cuivre avec un gain de poids considérable. De plus, la conductivité

électrique peut être un atout pour des matrices peu conductrices comme les matrices céramiques. De plus, à basse température, certains nanotubes deviennent supraconducteurs [42]. Enfin, grâce à leur propriété de conduction thermique, les NTC seraient d'excellents candidats pour une application dans des matrices thermoélectriques. Ils pourraient aussi être utilisés dans des drains thermiques.

D'un point de vue chimique Il s'agit ici d'exploiter la cavité que forme le nanotube de carbone comme par exemple un réservoir à hydrogène (contenant ce dernier à l'état gazeux ou sous forme d'hydrure métallique), de façon à stocker celui-ci de façon plus efficace qu'actuellement. Ou encore dans les disques durs : ils serviraient de réservoirs de lubrifiant, celui-ci fondant par l'utilisation d'une nouvelle technique de chauffage par laser (modifiant les propriétés magnétiques) avant écriture séparer différents gaz ou liquides[43].

I.6. Fonctionnalisation des NTC

Littéralement, la fonctionnalisation est une modification qui rend un matériau fonctionnel, ce qui sous-entend dans un but précis. Les nanotubes de carbone vierge (c'est-à-dire non-fonctionnalisés) sont difficilement soluble, voire totalement insolubles dans la plupart des solvants, ce qu'il leur confère une forte tendance à s'agréger à cause de l'existence de fortes interactions de van der Waals. L'insolubilité des NTC rend leur manipulation difficile et limite fortement leur utilisation. Par conséquent, afin de pouvoir exploiter pleinement leurs propriétés et élargir leur champ d'application, la fonctionnalisation de leur surface est une étape indispensable. Elle permet en effet d'améliorer sensiblement leur dispersion [44]. Les principales approches de fonctionnalisation des NTC peuvent être divisées en trois catégories [45] :

- La formation de liaisons covalentes avec des molécules à greffer : une modification de surface [5] impliquant la création d'une liaison chimique entre les nanotubes de carbone et le groupement greffé. En jouant sur la réactivité chimique des atomes de carbone, cette fonctionnalisation peut mettre en jeu des réactions de chimie organique classiques, ou des réactions utilisant les défauts structurels des nanotubes : trous, groupements chimiques déjà présents [46]. À cause de la stabilité des nanotubes, ces réactions impliquent un réactif hautement énergétique, par exemple un radical. Les greffons utilisés pour augmenter la solubilité des NTC sont souvent de longues chaînes alkyles ou des groupements très hydrophiles comme des acides carboxyliques.

- La fonctionnalisation non-covalente par adsorption de molécules sur la paroi des NTC via des interactions faibles de type Van der Waals : elle ne conduit pas à une modification de la structure intrinsèque des NTC mais l'adsorption de certaines molécules [47]. Cette méthode utilise généralement des molécules amphiphiles pour former une suspension colloïdale. Il peut s'agir de surfactants, de polymères, de composés aromatiques, etc.
- L'encapsulation de molécules dans la cavité interne des NTC : la cavité interne des nanotubes de carbone offre un espace hôte pour la déposition de systèmes cibles. Par exemple, des nanoparticules d'or et de platine sont insérées par capillarité dans les tubes en traitant les SWCNT avec de l'acide chlorhydrique. L'incorporation de fullerène tel que le C₆₀, ou de métallo fullerènes, sont aussi des exemples impressionnants dans la chimie interne des nanotubes de carbone.

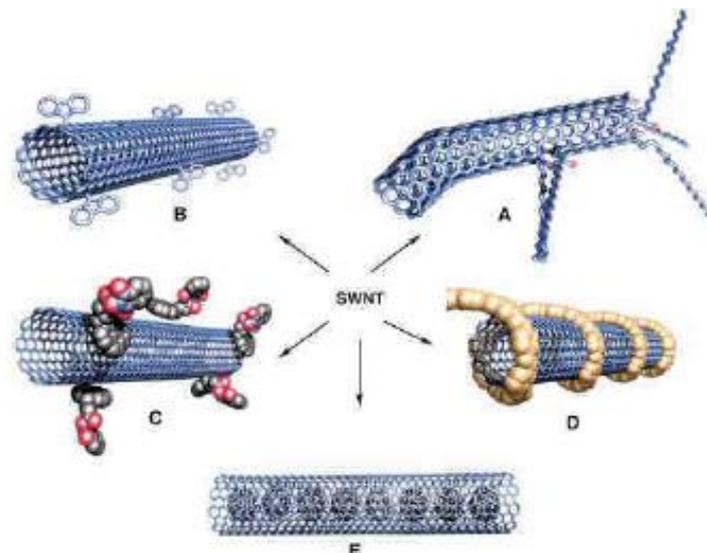


Figure I.14 : Différentes stratégies de fonctionnalisation développées pour les nanotubes mono-paroi : 1) covalente via les défauts (A) et via des réactions chimiques (B) ; 2) non covalente (C) et (D) ; 3) interne avec des C₆₀ (E). [46]

Nous allons nous intéresser à des fonctionnalisations de type covalentes car plus robustes et plus facilement contrôlées. La fonctionnalisation covalente la plus étudiée consiste en l'oxydation des NTC par différents acides [48]. Chen *et al.* [49] ont décrit dès 1998, un greffage chimique de groupes fonctionnels organiques sur des SWNTC via la formation d'amides entre les groupements acides carboxyliques de nanotubes oxydés et les amines. Cette réaction a permis d'obtenir des dérivées de nanotubes solubles dans des solvants organiques. Devaux *et al.* [50] se sont intéressés à la modification par H₂SO₄ et HNO₃ de SWNTC synthétisés par la méthode HiPco. Même si les deux acides ont conduit au greffage des mêmes

fonctions, leur répartition sur la surface des NTC n'est pas la même. En effet, ils ont trouvé que dans le cas du traitement par H_2SO_4 les groupements carboxyliques ont été introduit sur les bouts des NTC alors que dans le cas du traitement par HNO_3 , les fonctions $-COOH$ se sont greffé d'une manière plus homogène sur la surface des NTC. Les auteurs ont imputé cette différence par la plus forte réactivité chimique de l'acide nitrique. Des mélanges ont également été testés. Par exemple, Feng *et al.* [48] ont montré que le traitement de MWNTC par des mélanges HNO_3/H_2O_2 et HNO_3/H_2SO_4 a permis d'obtenir des particules plus hydrosoluble à température ambiante et ce même après 100 jours. Le mélange d'acides $H_2SO_4/HNO_3/HCL$ a également été étudié [51], où les auteurs ont d'abord fait réagir les NTC avec un mélange H_2SO_4/HNO_3 (3:1) pour ensuite ajouter de l'acide chlorhydrique. La spectroscopie Raman a montré que la structure des NTC est restée la même après oxydation néanmoins la spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier (IRTF) a prouvé l'addition de groupements carboxyle et hydroxyle après fonctionnalisation. Le mélange H_2SO_4/HNO_3 a également été passé en revue par d'autres auteurs [52]. Cependant, ces auteurs ont eu recours à des conditions expérimentales plus agressives (molarité 4M pendant 7jours) et ils ont constaté un phénomène de rétrécissement des NTC après traitement. Ils ont proposé un mécanisme réactionnel (voir figure I.15) afin de l'expliquer.

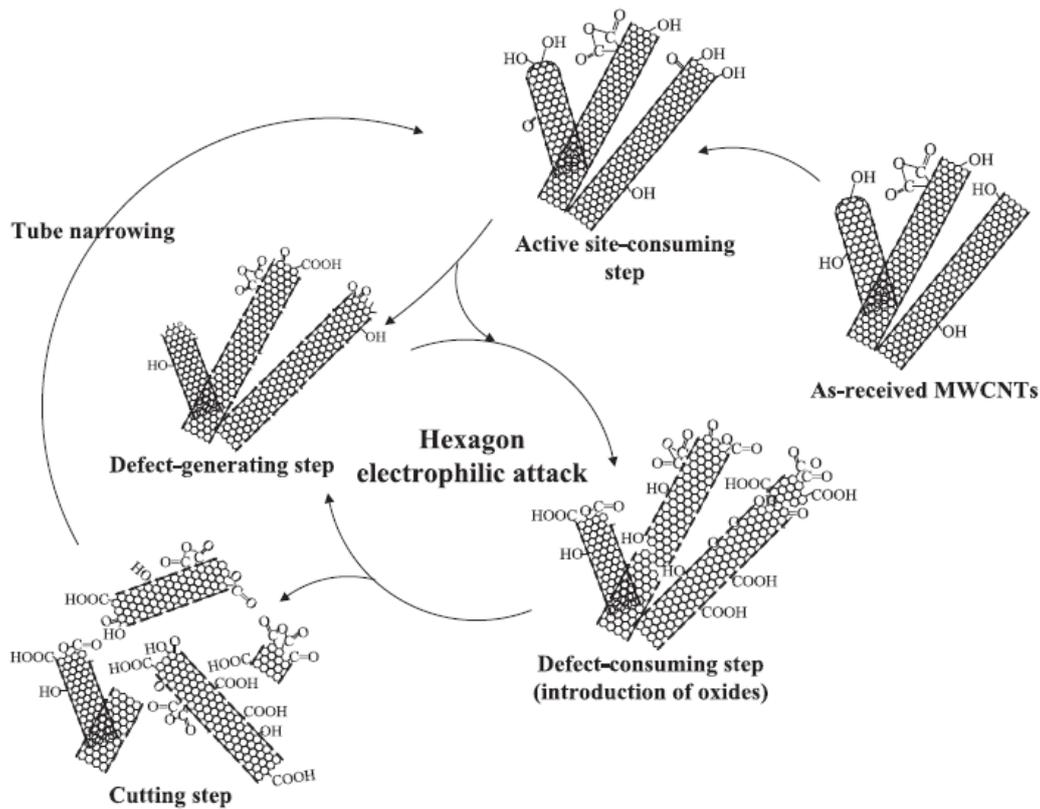


Figure I.15 : Mécanisme réactionnel expliquant le phénomène de rétrécissement des NTC après traitement. [52]

I.7. Etude de la dispersion

La dispersion des nanotubes de carbone est une étape essentielle pour leur utilisation dans de nombreuses situations : conception de composites, peintures, fibres, caractérisation, fonctionnalisation en voie solvant etc. Et pour pouvoir disperser les nanotubes de carbone en solution, il faut tout d'abord « casser » les agrégats présents à l'issue de la synthèse et donc aller à l'encontre des interactions qui existent entre deux nanotubes, interactions de type van der Waals. Ces interactions se manifestent dans le cas des SWCNT en fin de synthèse lorsqu'ils forment des faisceaux et dans le cas des MWCNT lorsqu'ils sont enchevêtrés de façon compacte.

Plusieurs voies existent pour disperser des nanotubes dans des solvants aqueux ou organiques comme l'utilisation d'une agitation mécanique de type ultrasons sous forme de bain ou de sonde, impliquant un apport d'énergie mécanique [53,54], ou encore d'une modification chimique comme le greffage ou l'utilisation d'additifs comme des surfactants ou des polymères permettant d'introduire des répulsions électrostatiques ou stériques [55].

Chapitre II

Protocoles expérimentaux et techniques de caractérisation

Chapitre II : Protocoles expérimentaux et techniques de caractérisation

Ce chapitre a pour objectif de décrire l'ensemble des matériaux et protocoles expérimentaux mis en œuvre pour fonctionnaliser les nanotubes de carbone mono-paroi, ainsi que les différentes techniques de caractérisation que nous avons utilisé au cours de ce travail afin d'évaluer la fonctionnalisation.

II.1. Matériaux utilisés

Nous commencerons par présenter les matériaux utilisés lors de notre étude, à savoir les nanotubes de carbone de même que les différents produits chimiques employés lors de la fonctionnalisation.

II.1.1. Nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone mono-paroi (SWCNT) utilisés dans notre travail sont produits par la société Nanocarblab (Russie). Ils sont synthétisés par arc électrique avec un catalyseur Ni/Y, de diamètre compris entre 1,2 et 1,4 nm.

Nos échantillons de NTC ont été purifiés par attaque chimique à l'acide nitrique et par oxydation à l'air.

II.1.2. Acides utilisés

Nous avons eu recours à différents mélanges d'acide lors de notre fonctionnalisation, à savoir :

- Acide sulfurique (H_2SO_4) de masse molaire égale à 98,08 g/mol et de 98% de degré de pureté avec une densité comprise entre 1,8-1,84.
- Dichromate de potassium ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) de masse molaire égale à 294,19 g/mol et 99,8% de degré de pureté.
- Acide nitrique (HNO_3) de masse molaire égale à 63,01 g/mol et de 52,5% de degré de pureté avec une densité comprise entre 1,325 à 1,335.
- Acide perchlorique (HClO_4) de masse molaire égale à 100,46 g/mol et de 70% de degré de pureté.
- N.N-diméthylformamide ($\text{HCO-N}(\text{CH}_3)_2$).

II.2. Protocole de fonctionnalisation

Dans cette section nous détaillerons le protocole expérimental utilisé afin de fonctionnaliser les nanotubes de carbone.

II.2.1. Attaque à l'acide

Pour la fonctionnalisation des SWCNT nous avons choisi quatre attaques à différents acides. La fonctionnalisation avec un mélange de $H_2SO_4+K_2Cr_2O_7$, un mélange de $H_2SO_4+HNO_3$, du HNO_3 et en dernier avec $HClO_4$.

Pour le premier mélange, c'est-à-dire le mélange d'acide sulfurique plus le Dichromate de potassium ($H_2SO_4+ K_2Cr_2O_7$), nous avons pesé 600 mg de $K_2Cr_2O_7$ que nous avons dissous par la suite dans quelques gouttes d'eau distillée, puis nous avons ajouté progressivement du H_2SO_4 concentré au premier mélange tout en remuant jusqu'à un volume de 50 ml d'acide sulfurique ajouté. La solution obtenue est homogène de couleur brunâtre, qu'on a mis à la sonication pendant 30 mn à une fréquence de 130 KHz et une puissance de 60%. Cette solution est directement incorporée à 40 mg de SWCNT préalablement pesés et broyés à l'aide d'un mortier, puis mise sous agitation pendant 2h.

Pour le second mélange, à savoir l'acide sulfurique plus l'acide nitrique, nous avons pris 30 ml de H_2SO_4 et 10 ml de HNO_3 (3:1 en volume) et mélangé les deux solutions. Cette solution est directement ajoutée à 40 mg de SWCNT broyés. Le tout est soumis à une sonication avec les mêmes paramètres que pour la précédente fonctionnalisation.

Et pour le HNO_3 , nous avons pris 30 ml auquel nous avons ajouté 40 mg de SWCNT. Et la suite de la procédure de fonctionnalisation est la même que les deux premières. Et c'est de la même manière que nous avons fonctionnalisé les SWCNT avec du $HClO_4$.

II.2.2. Récupération des SWCNT fonctionnalisés

Après avoir soumis tous nos échantillons à une agitation magnétique pendant 2h chacun, nous les avons laissés précipiter pendant 24h au moins, puis rincés à plusieurs reprises avec de l'eau distillée jusqu'à un PH neutre en laissant précipiter les NTC à chaque fois. Tous les échantillons ont été séché dans une étuve à 50 °C jusqu'à séchage complet.

Le tableau II.1 suivant résume les notations des nanotubes de carbone fonctionnalisés qu'on va utiliser dans la suite de ce travail.

Tableau II.1 : Résumé des notations des différents échantillons des NTC fonctionnalisés.

NTC	NTC seul	NTC+H ₂ SO ₄ + K ₂ Cr ₂ O ₇	NTC+HClO ₄	NTC+ HNO ₃	NTC+H ₂ SO ₄ +HNO ₃
Notation	Brut	NTC1	NTC2	NTC3	NTC4

II.3. Caractérisation des différents échantillons

II.3.1. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est devenue un outil de recherche analytique de taille pour son utilisation dans divers domaines, allant de la pharmacie à la biologie, des polymères aux films minces et semi-conducteurs, et plus loin encore. Elle est devenue l'outil indispensable pour l'analyse qualitative et même quantitative des structures des fullerènes et des nanomatériaux carbonés [10].

II.3.1.1. Principe théorique

La spectroscopie Raman utilise le principe de la diffusion inélastique de la lumière par la matière. Ce phénomène de diffusion correspond à la création, par l'onde électromagnétique excitatrice, d'un dipôle induit qui rayonne. Pour qu'il y ait diffusion Raman, il faut qu'il y ait une variation de la polarisabilité de la molécule lors de la vibration. En Raman, l'excitation est monochromatique, et possède donc une énergie fixe, supérieure en ordre de grandeur à celle des vibrations moléculaires. Lors de l'interaction, la molécule est portée dans un état énergétique élevé et de courte durée de vie : il est appelé « état virtuel ». Lors de la désexcitation de la molécule, trois cas peuvent être envisagés [56]:

- La désexcitation se fait à la même fréquence que l'excitation : c'est la diffusion Rayleigh élastique.
- La désexcitation se fait à une fréquence inférieure à celle de l'excitation : c'est la diffusion Raman inélastique Stokes.
- La désexcitation se fait à une fréquence supérieure à celle de l'excitation : c'est la diffusion Raman inélastique anti-Stokes.

Sur un spectre Raman, ceci se traduit par une bande Rayleigh à la même fréquence que le rayonnement incident, des bandes à plus faible fréquence, les bandes Stokes et d'autres à plus forte fréquence et les bandes anti-Stokes. Cependant, cette appellation est de moins en moins utilisée laissant place au terme « nombre d'onde » exprimé en cm^{-1} .

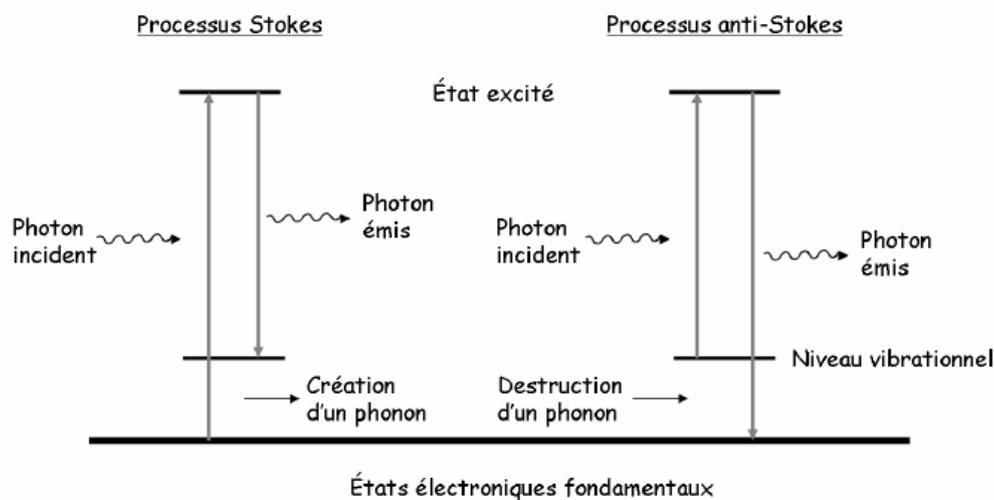


Figure II.1 : Principe de l'effet Raman.

Dans le processus Stokes, l'énergie du photon est inférieure à celle du photon incident. La différence d'énergie correspond à création d'un phonon. À l'opposé dans le processus anti-Stokes l'énergie du photon émis est très grande et la différence correspond à l'énergie du photon absorbée [10].

La spectroscopie Raman peut être considérée comme totalement non destructive car elle ne nécessite aucun prélèvement, et même aucun contact avec l'échantillon [57]. Cependant, un critère d'analyse est essentiel : la puissance du laser. En effet, une puissance trop élevée pourrait chauffer et dégrader l'échantillon. Cette dégradation n'est pas toujours visible à l'œil nu et peut correspondre à des modifications structurales du matériau : le spectre résultant peut alors être celui des produits transformés. Une attention particulière est donc systématiquement portée aux spectres obtenus par rapport aux puissances du laser utilisées.

II.3.1.2. La spectroscopie Raman des nanotubes de carbone

Les modes de vibration (phonons) dans les nanotubes de carbone sont extrêmement intéressants étant donné que le spectre varie en fonction de la symétrie (n,m), du fait de changements dans la maille élémentaire. Certains des modes vibrationnels des nanotubes (comme pour le graphite) peuvent être excités en spectroscopie de diffusion Raman. En effet,

en utilisant la longueur d'onde d'excitation convenable, des nanotubes d'un diamètre spécifique peuvent être excités préférentiellement par rapport à d'autres.

Le mode radial de respiration (RBM) correspond à un mouvement en phase des atomes de carbone dans la direction perpendiculaire (radiale) au plan formé par les parois du nanotube. La dénomination de mode de respiration vient du fait que ce mode correspond à un agrandissement/rétrécissement du tube [26]. La position du mode de respiration radiale qui se traduit par la bande RBM (radial breathing mode en anglais) dans le spectre Raman des nanotubes de carbone, varie avec le diamètre des tubes. Cela peut être utilisé pour déterminer quel diamètre est en résonance avec la fréquence du laser exciteur. Cette technique de diffusion Raman résonante est devenue un outil puissant pour cartographier la distribution des diamètres dans un échantillon brut issu du réacteur de synthèse, tâche presque impossible avec les techniques de microscopies, qui sont beaucoup plus locales [10].

La diffusion Raman peut aussi constituer un outil de caractérisation de la pureté d'un échantillon, du fait de la présence d'une bande caractéristique du carbone amorphe. La diffusion Raman permet de mettre en évidence le greffage covalent de groupements divers sur les parois des SWCNT ; un tel greffage s'accompagne en effet d'une diminution de l'intensité du mode radial et d'une augmentation de la bande D.

La bande D rend compte du désordre et des défauts présents dans la structure des NTC, et on entend par défauts toute courbure de feuillet de graphène ou bord de zone, ou bien tout autre défaut structural.

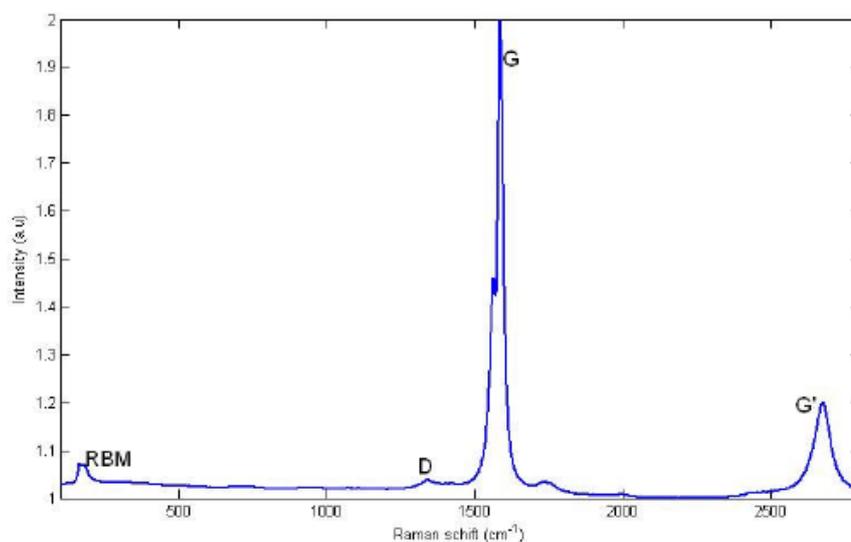


Figure II.2 : Spectre Raman d'un SWCNT brut [10].

Les principales caractéristiques de ce spectre Raman d'un SWCNT présenté sur la figure ci-dessus sont :

- Des pics aux environs de 200 cm^{-1} correspondant aux vibrations RBM.
- Des pics environnant les 1340 cm^{-1} qui correspondent à la bande D, dite de défauts.
- Un pic entre 1550 et 1600 cm^{-1} caractéristique du graphite. Et l'existence de plusieurs pics dans cette bande renseigne sur la nature des nanotubes de carbone (semi-conducteur ou métallique) et cela se voit dans la différence de leur allure.
- Des pics aux environs de 2600 cm^{-1} et qui forment la bande G'(ou 2D) correspondant à la seconde harmonique de la bande D.

II.3.1.3. Protocole expérimental

La technique de caractérisation Raman décrite est réalisée à l'aide d'un dispositif expérimental « Xplora One » au CEMES de l'Université de Toulouse qui est représenté par la figure II.3.



Figure II. 3 : Dispositif expérimental pour la spectroscopie Raman (Xplora One).

Composé d'un laser interne CLS haute luminosité, d'une gamme spectrale allant de 100 cm^{-1} à 3500 cm^{-1} et fonctionnant à trois longueurs d'ondes excitatrices 532 nm, 638 nm ou 785 nm (au choix), et doté d'une caméra d'acquisition CCD. Cet appareil est piloté par un ordinateur de bureau avec une suite logicielle Lab Spec 6TM.

II.3.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie FTIR nous sert principalement à identifier les groupements fonctionnels induits par la fonctionnalisation.

II.3.2.1. Principe théorique

Le domaine infrarouge (IR) du spectre électromagnétique peut être divisé en trois régions selon les longueurs d'onde : le lointain IR entre 25 et 1000 μm ($4000 - 13000 \text{ cm}^{-1}$), le moyen IR entre 2,5 et 25 μm ($400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$) et le proche IR entre 0,75 et 2,5 μm ($10 - 400 \text{ cm}^{-1}$). Suivant ces régions, des phénomènes différents sont observés en spectroscopie IR. En lointain IR, ce sont les rotations moléculaires qui sont étudiées, dans le moyen IR, les vibrations et les rotations-vibrations, et dans le proche IR des vibrations plus complexes comme des harmoniques ou des combinaisons.

Lors de l'analyse, un rayonnement polychromatique est envoyé sur le matériau, et l'intensité du faisceau transmis est inférieure à celle du faisceau incident : l'échantillon a donc absorbé une partie de ce rayonnement. Le champ électromagnétique du rayonnement interagit avec les charges électriques de la molécule, entraînant une variation du moment dipolaire. Lorsque la fréquence de champ coïncide avec la fréquence de vibration de la molécule, l'interaction créée excite la vibration de certaines liaisons et donc l'absorption de l'énergie de l'onde excitatrice [58]. La fréquence à laquelle est absorbé le rayonnement correspond à une transition permise entre deux niveaux vibrationnels de la molécule, et dépend de la nature des liaisons, de la masse des atomes concernés et de l'environnement proche du groupement considéré. Une bande d'absorption est donc observée sur le spectre à une énergie caractéristique de la liaison et du mouvement de vibration [59].

La spectroscopie d'absorption infrarouge peut exploiter deux interactions rayonnement matière différentes [60] : la transmission et la réflexion (figure II.4). Le plus courant est de déterminer l'absorbance d'un matériau en mesurant, par rapport à l'intensité du rayonnement incident, celle du rayonnement transmis. Dans le cas des matériaux solides, une préparation de l'échantillon est nécessaire. En effet, il est possible de disperser une poudre du matériau à analyser dans du KBr transparent aux IR, le tout comprimé pour former une pastille aisément manipulable. Cependant, cette méthode nécessite un prélèvement et le broyage destructif de l'échantillon.

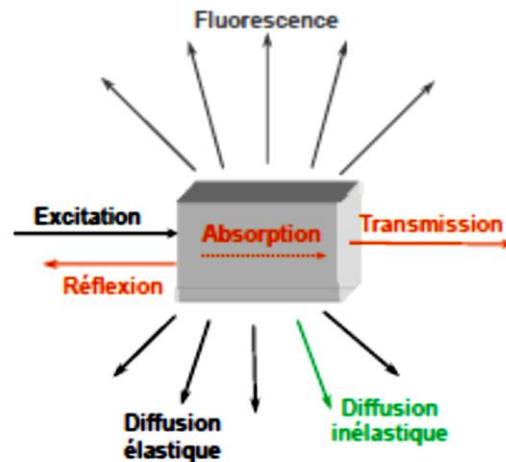


Figure II.4 : Les différents phénomènes pouvant avoir lieu suite à l'interaction rayonnement matière.

L'approche qui peut être considérée comme la moins destructive, serait de travailler en réflexion. Grâce aux différentes réflexions (spéculaire, diffuse ou réflexion totale atténuée), il est possible d'analyser divers types de matériaux : transparents, opaques, lisses, rugueux, etc. On citera par exemple la réflexion totale atténuée (Attenuated Total Reflectance ou ATR). L'ATR nécessite l'utilisation d'un cristal (diamant, Ge, ZnSe, etc.) en contact avec l'échantillon à analyser. Le principe de cette technique se base sur la possibilité de générer à l'interface cristal/échantillon une onde dite « évanescente » dont le champ électrique s'atténue le long de la normale à la surface. Des dispositifs ATR possèdent parfois plusieurs réflexions à l'interface cristal/échantillon, permettant ainsi au matériau d'absorber plus de rayonnement. Nous parlons alors de cristal « multi-réflexions ». La qualité du contact entre le cristal et l'échantillon joue un rôle important sur la qualité du spectre : un mauvais contact réduit la réflexion totale atténuée et favorise des artefacts comme des lignes de base irrégulières et entraîne l'observation de peu de bandes vibrationnelles.

II.3.2.2. Infrarouge des nanotubes de carbone

En spectroscopie infrarouge, la caractérisation des nanotubes de carbone est extrêmement difficile, car le signal est très faible à cause de la très grande absorbance des tubes [61].

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} (transition entre différents niveaux d'énergie pour les nanotubes métalliques) ou S_{ii} (transition entre différents niveaux d'énergie pour les nanotubes semi-conducteurs) entre les bandes

électroniques des nanotubes [46]. 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.

II.3.2.3. Protocole expérimental

Pour cette analyse nous avons d'abord procédé à la préparation de nos pastilles qui sont constitués de 80% de KBr et de 2% de différents échantillons (NTC, NTC1, NTC2, NTC3, NTC4) à chaque fois. Dans un mortier en Agathe, le mélange est broyé très finement puis mis dans le moule. Le tout est comprimé à une pression de 60 KN pendant une minute et la pastille est ainsi formée.

Pour caractériser nos échantillons nous avons eu recours à l'utilisation d'un dispositif expérimental qui est représenté dans la figure II.5. Le spectromètre infrarouge à transformée de Fourier IRAffinity-1, piloté par ordinateur, muni d'un logiciel de traitement avec une résolution 4 cm^{-1} dans la région comprise entre 400 et 4000 cm^{-1} .



Figure II.5 : Spectrophotomètre infrarouge à Transformée de Fourier (IRAffinity-1).

II.3.3. Spectroscopie d'absorption UV-visible

La spectroscopie d'absorption UV-visible peut se révéler un outil intéressant pour mettre en évidence les modifications dans la structure électronique des nanotubes, suite à un greffage des parois.

II.3.3.1. Principe théorique

La spectroscopie d'absorption dans l'UV et le visible est une méthode très commune dans les laboratoires. Elle est basée sur la propriété des molécules à absorber des radiations lumineuses de longueur d'onde déterminée. Le domaine UV-visible s'étend environ de 800 à 10 nm ; visible : 800 nm (rouge) - 400 nm (indigo) proche-UV : 400 nm - 200 nm UV-lointain : 200 nm - 10 nm.

Dans une molécule, les transitions électroniques UV-visibles mettent en jeu les énergies les plus importantes de la chimie (environ 4,13 et 1,55 eV). L'ordre de grandeur des énergies mises en jeu est celui des énergies de liaison des molécules et ces rayonnements peuvent parfois provoquer des ruptures de liaisons. Plus généralement, une transition UV-visible (souvent 180 à 750 nm) correspond à un saut d'un électron d'une orbitale moléculaire fondamentale occupée à une orbitale moléculaire excitée vacante. La matière absorbe alors un photon dont l'énergie correspond à la différence d'énergie entre ces niveaux fondamental et excité. Toutes les transitions énergétiquement possibles ne sont pas permises. Les transitions permises sont celles qui provoquent une variation du moment dipolaire électrique.

Un spectre UV-visible est, pour l'essentiel, un graphe qui relie l'absorbance à la longueur d'onde dans les régions visible et ultraviolette. Un tel spectre peut être produit en continu par des spectrophotomètres disposant d'un système de balayage en longueur d'onde. Il peut également être produit point par point, en collectant les absorbances à quelques longueur d'onde (notée λ). De manière similaire, pour une substance donnée, un graphe standard du coefficient d'extinction (ϵ) en fonction de la longueur d'onde (λ) peut être tracé.

Deux applications de la spectroscopie UV-Visible sont possibles, l'analyse qualitative qui ne permet pas l'identification d'un produit mais celle du groupement chromophore qu'il contient, et l'analyse qualitative qui est très employée grâce à l'utilisation de la loi de Beer-Lambert.

II.3.3.2. UV-Visible des nanotubes de carbone

La spectroscopie d'absorption consiste à irradier un échantillon avec de la lumière et à analyser l'énergie absorbée par celui-ci. En spectroscopie UV-visible, les énergies d'excitation sont comprises entre 300 et 800 nm [46] et permettent de mettre en évidence les absorptions

correspondantes aux transitions S11, S22 et M11 (figure II.6) dans les nanotubes de carbone. Typiquement, le spectre d'absorption des NTC dans le visible et du proche infrarouge est composé de bandes discrètes provenant des transitions électroniques entre deux singularités d'un même indice. À une énergie nettement plus élevée, de larges absorptions sont observées en raison de résonances plasmon dans le nuage d'électrons libre du nanotube (P électrons).

À l'aide du diagramme de Kataura, une caractérisation de la distribution en diamètre d'un échantillon est possible par une simple analyse de l'énergie des transitions [47].

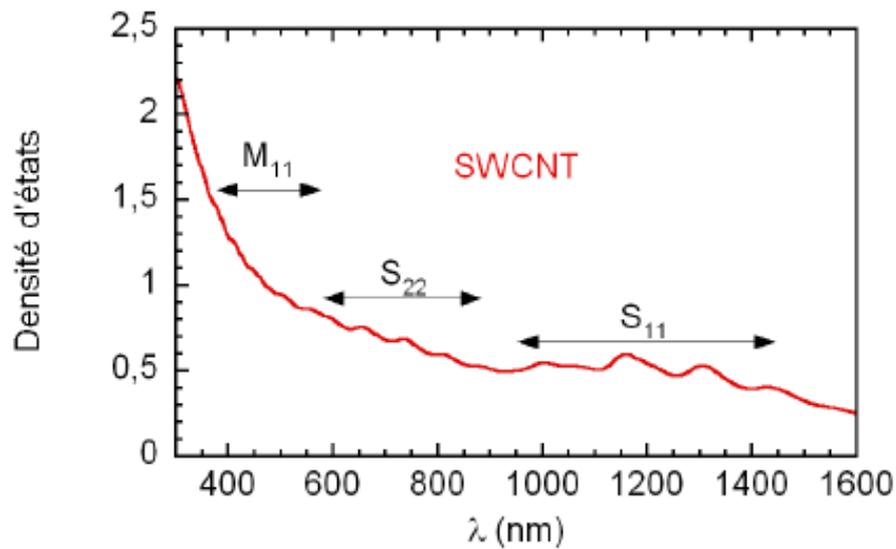


Figure II.6 : Spectre UV-visible proche infrarouge d'une suspension de nanotubes de carbone mono-paroi avec les positions des transitions M11, S22 et S11.

Chaque groupement greffé transforme un carbone sp² en carbone sp³. La structure électronique des nanotubes est donc rapidement modifiée. Les bandes d'absorption liées aux singularités de Van Hove diminuent également avec le nombre de parois des nanotubes et pour des nanotubes multi-parois seule la bande plasmon est visible [46].

II.3.3.3. Protocole expérimental

Afin de caractériser les échantillons de nanotubes, nous avons utilisé le spectromètre d'absorption Thermo Scientific 220 (voir figure II.7). Ce dispositif fonctionne avec un système optique à double faisceau et bande passante spectrale de 1 nm, et il est doté d'une lampe flash au xénon ne nécessitant aucun temps de préchauffage permettant des mesures instantanées sur une gamme de longueurs d'ondes allant de 190 jusqu'à 1100 nm.



Figure II.6 : Spectromètre d'absorption UV-Visible (Thermo scientific Evolution 220).

II.3.4. Suspension des nanotubes en milieu aqueux

Afin de vérifier le changement de chimie de surface, les différents NTC ont été dispersés dans une solution N.N-diméthylformamide ou DMF dans des volumes égaux et avec les mêmes quantités de nanotubes. Le DMF est un solvant polaire courant en chimie organique de formule $\text{HCO-N}(\text{CH}_3)_2$. Les suspensions ainsi obtenues sont soumises aux ultrasons dans un bain, pendant 30 mn, puis laissées précipiter.

Chapitre III

Résultats et discussions

Chapitre III : Résultats et discussions

Dans ce dernier chapitre, nous allons exposer et discuter les résultats obtenus avec les différentes techniques de caractérisation afin de qualifier les fonctionnalisations testées.

III.1. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est l'un des outils les plus puissants pour la caractérisation du carbone ordonné sp^2 car il est sensible à la structure dans laquelle se trouve ce carbone.

La partie inférieure des spectres obtenus à une longueur d'onde excitatrice de 638 nm, correspondants aux bandes RBM (voir chapitre II), est illustrée sur la figure III.1. Ces bandes permettent de remonter au diamètre des nanotubes bruts utilisés, et ce en utilisant la formule suivante :

$$d_t = \frac{\alpha}{w}$$

Avec : d_t = diamètre des nanotubes en nm, α = paramètre empirique et w = nombre d'onde des RBM en cm^{-1} .

α étant un paramètre empirique, pouvant prendre différentes valeurs [23]. Dans notre cas, nous avons choisi la valeur de $\alpha = 227$ [10]. Et sachant que nos bandes RBM se situent aux alentours de 169 cm^{-1} , on trouve un diamètre des nanotubes de l'ordre de 1,32 nm ce qui confirme que les nanotubes utilisés ont un diamètre compris entre 1,2 et 1,4 nm.

Dans le cas des NTC fonctionnalisés, nous observons toujours que les pics RBM se situent tous aux environs de 169 cm^{-1} et présentent la même intensité relative. Ceci signifie que même après fonctionnalisation, le mode de respiration radial, caractéristique propre et intrinsèque, prouve que la structure des nanotubes de carbone n'a pas été altérée ou très faiblement.

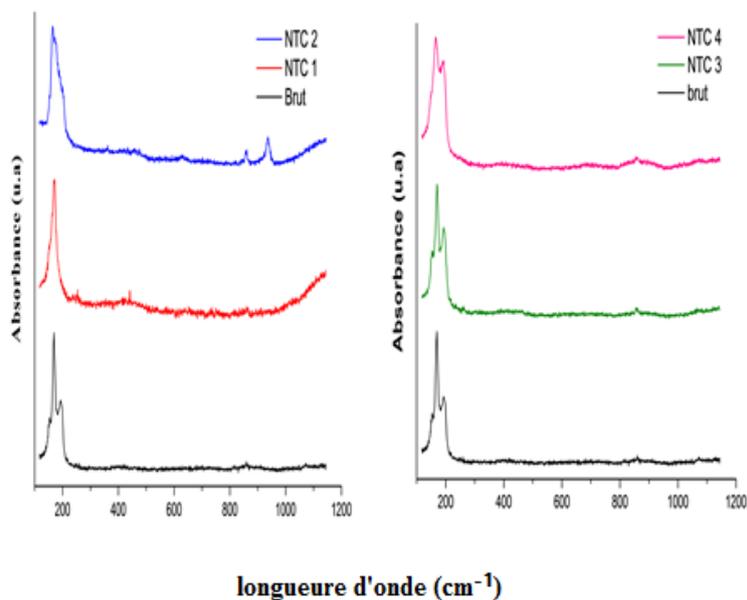


Figure III.1 : Spectre RBM des nanotubes de carbone fonctionnalisés.

La spectroscopie Raman nous a également permis de caractériser le degré de fonctionnalisation covalente, et ce en suivant l'intensité des bandes D et G. Les bandes G sont localisées généralement entre 1500 et 1600 cm^{-1} . Les bandes D, relatives au désordre structural et à la présence d'impuretés, se situent quant à elles dans une zone autour de $1300\text{ (cm}^{-1})$. C'est ce que nous avons présenté sur les figures III.2 et III.3 montrant les spectres Raman des bandes D et G à une longueur d'onde excitatrice de 638 nm des différents échantillons.

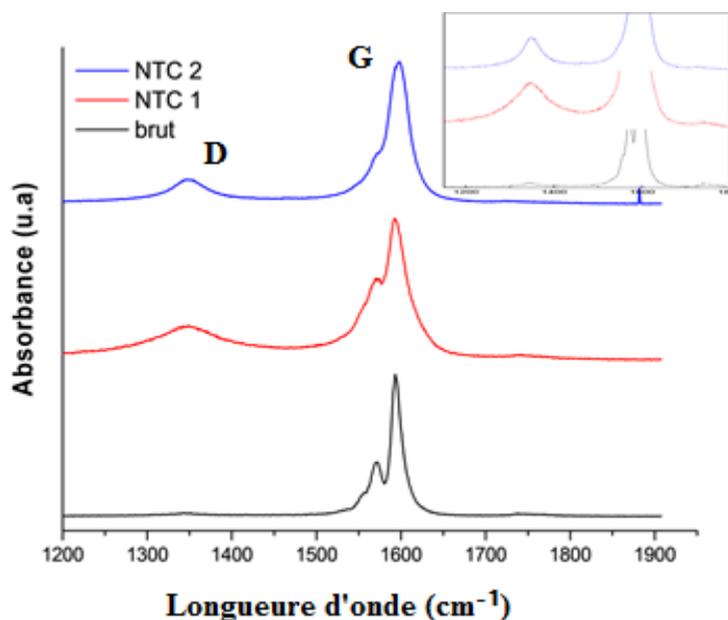


Figure III.2 : Spectre Raman des bandes D et G pour les échantillons NTC, NTC1 et NTC2.

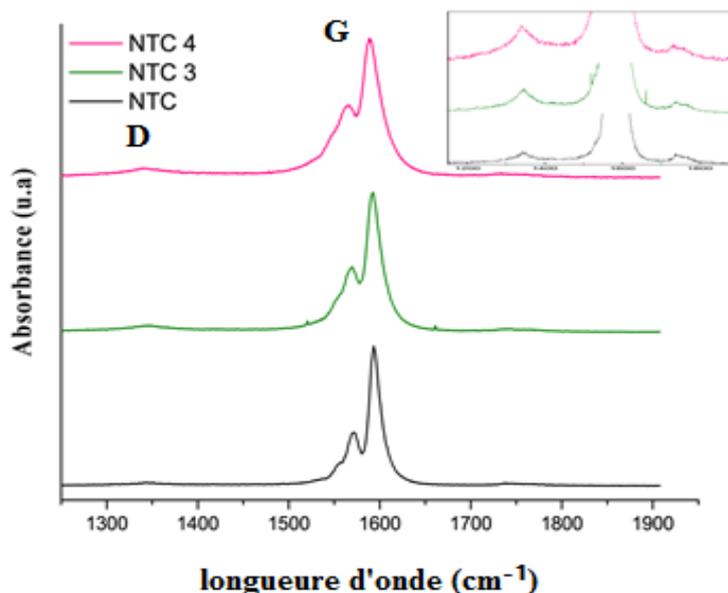


Figure III. 3 : Spectre Raman des bandes D et G pour les échantillons NTC, NTC3 et NTC4.

Comme on peut l'observer sur les spectres, les pics caractéristiques D et G sont situés aux environs de 1344 et 1593 cm^{-1} , respectivement. Sans décalage notable dans le cas des nanotubes fonctionnalisés. L'allure de la bande G est un témoin prouvant que le traitement oxydant ne nuit pas à leur structure [62]. Néanmoins, nous constatons un changement d'allure de la bande D dans le cas de NTC1 et NTC2 ; celles-ci étant devenues plus intenses par rapport aux NTC. Ceci est dû à la création de défauts de structure sur leurs parois avec probablement la génération de fonctions carboxyliques induite par attaque à l'acide.

Comme mentionné plus haut, les bandes D et G nous permettent de remonter aux degrés de fonctionnalisation de nos nanotubes. Cela en calculant le ratio entre l'intensité des bandes D et G, qui est noté I_D/I_G . Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau III.1 : Rapports I_D/I_G des différents échantillons.

Echantillon	NTC	NTC1	NTC2	NTC3	NTC4
I_D/I_G	0,003	0,63	0,74	0,31	0,34

D'après les résultats du tableau III.1, on remarque tout d'abord que les nanotubes fonctionnalisés présentent des rapports supérieurs à celui des nanotubes bruts. Cependant, cette augmentation n'est pas la même dans toutes les oxydations menées. Ainsi on observe que NTC1 (0,63) et NTC2 (0,74) possèdent des rapports I_D/I_G deux fois plus important que NTC3 (0,31) et NTC4 (0,34). Il est admis qu'une augmentation du rapport I_D/I_G est attribué à une plus forte présence de défauts structuraux [62]. Ce qui nous pousse à dire que l'acide perchlorique ($HClO_4$) et le mélange ($H_2SO_4 + K_2Cr_2O_7$) ont engendré plus de défauts sur la surface des nanotubes de carbone. Ces défauts étant le résultat de l'oxydation des nanotubes, en cassant certaines liaisons et permettant l'insertion de groupements chimiques [51].

Pour finir les bandes 2D obtenues cette fois à une longueur d'onde excitatrice de 520 nm, qui représentent la réponse de second ordre des défauts, sont illustrées sur la figure III.4.

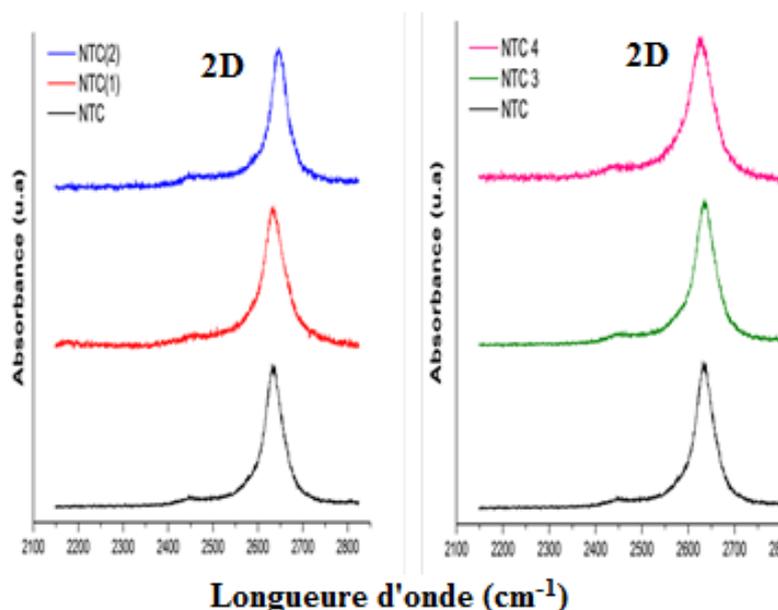


Figure III.4 : Spectre Raman des bandes 2D pour les différents NTC.

Nous observons la présence de la bande 2D approximativement à 2632 cm^{-1} et ce pour tous les échantillons à l'exception de NTC2 fonctionnalisé au $HClO_4$ qui voit son pic décalé à 2646 cm^{-1} . En s'appuyant sur les résultats du tableau III.1, on peut émettre l'hypothèse que ce décalage s'explique par l'action oxydante plus intense de l'acide perchlorique sur la surface des nanotubes, causant ainsi plus de défauts.

III.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

On a eu recours à l'IRTF afin d'identifier la présence éventuelle de nouveaux groupements fonctionnels après la fonctionnalisation des nanotubes. Les différents spectres obtenus sont présentés sur les figures III.5 à III.8.

Vu leur grande symétrie, les nanotubes de carbone vierge génèrent un léger signal infrarouge dû à la faible différence de charge entre leurs atomes de carbone. Car cette faible différence de charge conduit à un petit dipôle électrique, provoquant un spectre IRTF silencieux.

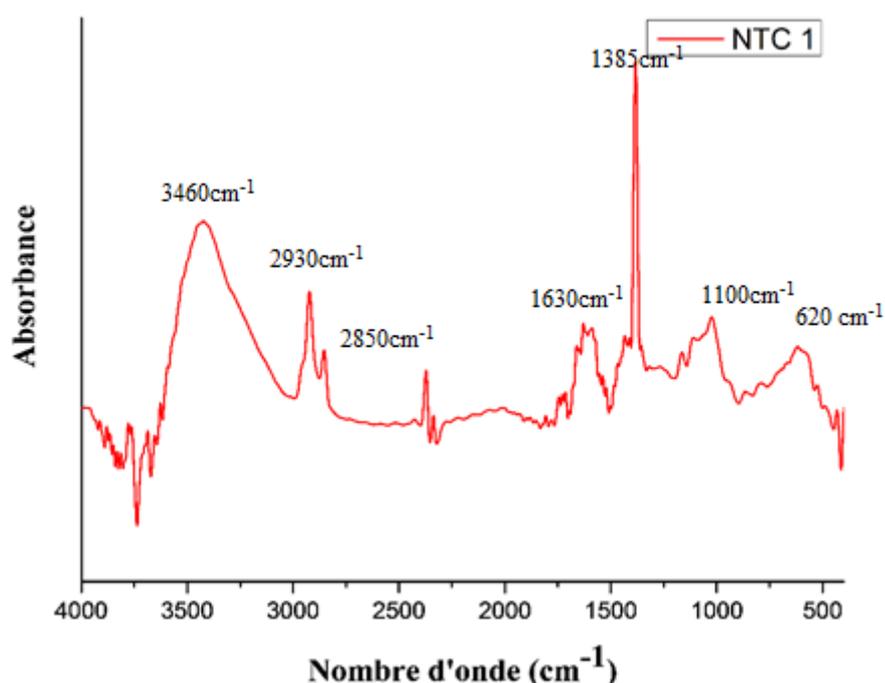


Figure III.5 : Spectre infrarouge des NTC1.

Pour la première fonctionnalisation (figure III.5), on observe l'apparition d'une succession de nouveaux pics dans le spectre IRTF de NTC1. Aux basses fréquences, on trouve deux pics approximativement à 620 et 1100 cm⁻¹ qui correspondent respectivement à la vibration de la liaison C-H et au groupement sulfonate. La présence de groupement carboxylique (-COOH) est confirmée par les bandes à 1385 et 1630 cm⁻¹ qui correspondent aux liaisons O-H et C=O, respectivement. Les pics à 2850 et 2930 cm⁻¹ sont caractéristiques des vibrations symétrique et asymétrique de la liaison C-H. Pour finir une large bande à 3460 cm⁻¹ est attribuée à la vibration de la liaison O-H. Les mêmes observations ont été faites par d'autres auteurs [51 et 63] confirmant ainsi la fonctionnalisation effective des nanotubes de carbone.

Dans le cas de la fonctionnalisation NTC2 (voir figure III.6), nous constatons quasiment le même spectre infrarouge que celui de NTC1, à l'exception d'un seul pic situé à 633 cm^{-1} attribué à la liaison C-Cl. Nous supposons que l'apparition de cette nouvelle liaison est due à la fonctionnalisation par l'acide perchlorique.

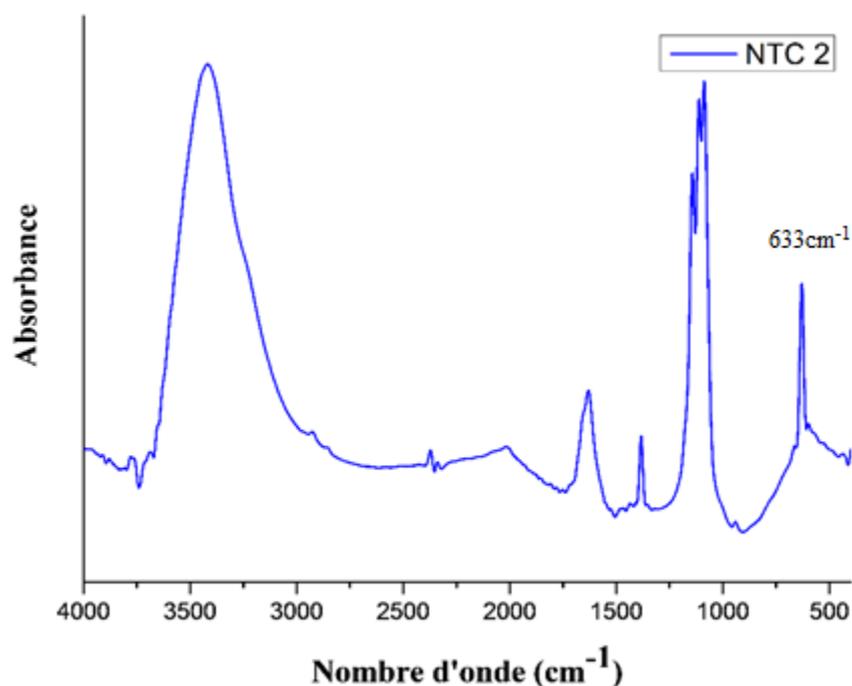


Figure III.6 : Spectre infrarouge des NTC2.

Cependant dans le cas de NTC3, présenté dans la figure III.7, on retrouve certains des pics observés dans les fonctionnalisations précédentes mais avec des intensités très faibles. Le même constat a été fait par Osorio et al. [51] lors de leur modification de nanotube de carbone par du HNO₃. Alors que d'autres chercheurs ont observé l'effet inverse [50], ce qu'ils ont expliqué par la plus forte réactivité du HNO₃.

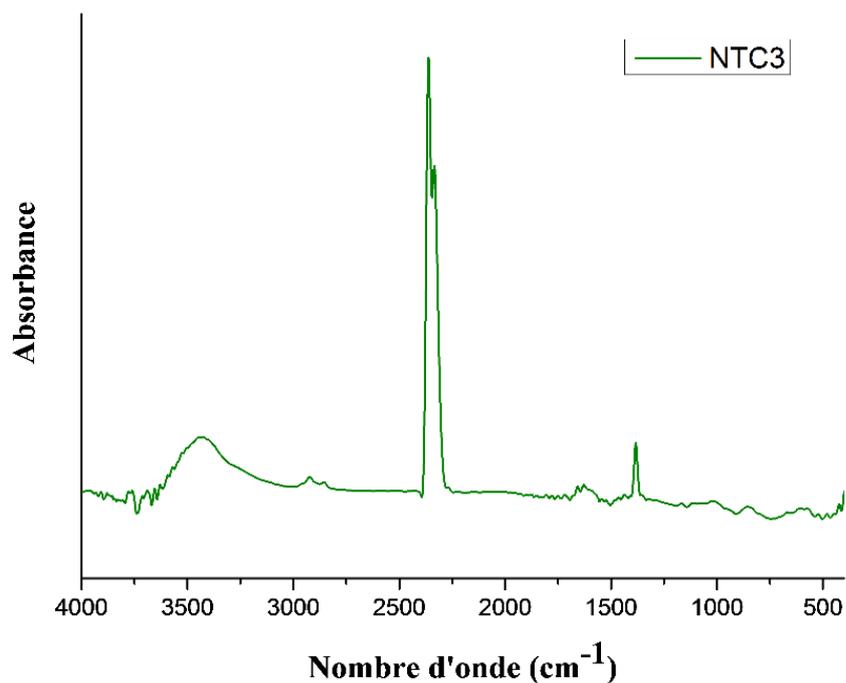


Figure III.7 : Spectre infrarouge des NTC3.

Pour le dernier échantillon, NTC4, on retrouve pratiquement les mêmes pics que pour les NTC1 correspondant aux mêmes groupements fonctionnels (figure III.8). On peut expliquer cela par l'action oxydante du mélange $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$ qui serait la même que celle du mélange utilisé dans le cas NTC1 à savoir le mélange $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

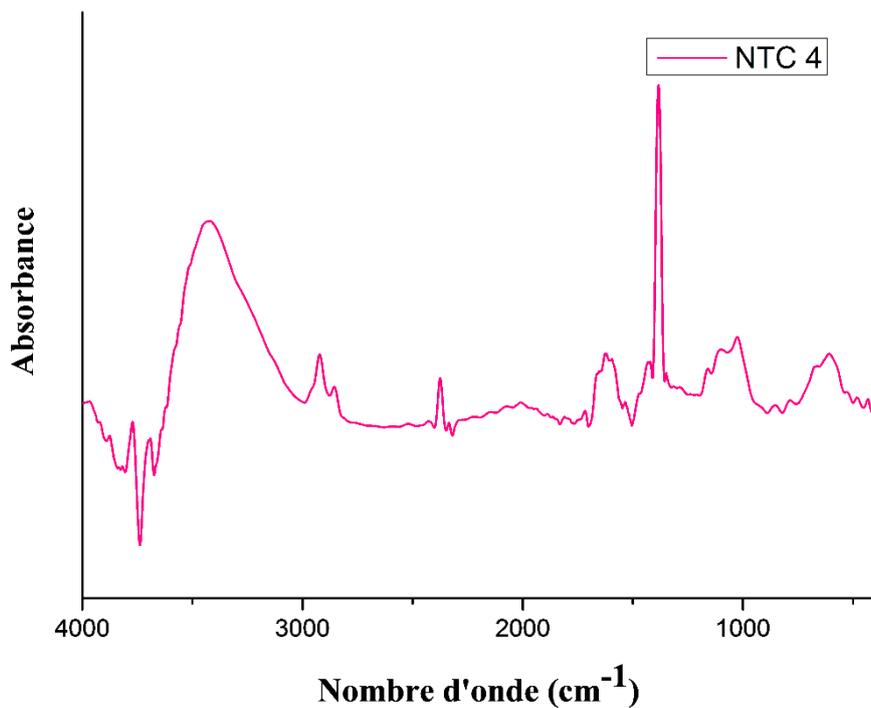


Figure III.8 : Spectre infrarouge des NTC4.

III.3. UV-Visible

La figure qui suit, présente les spectres UV-visible des nanotubes de carbone fonctionnalisés.

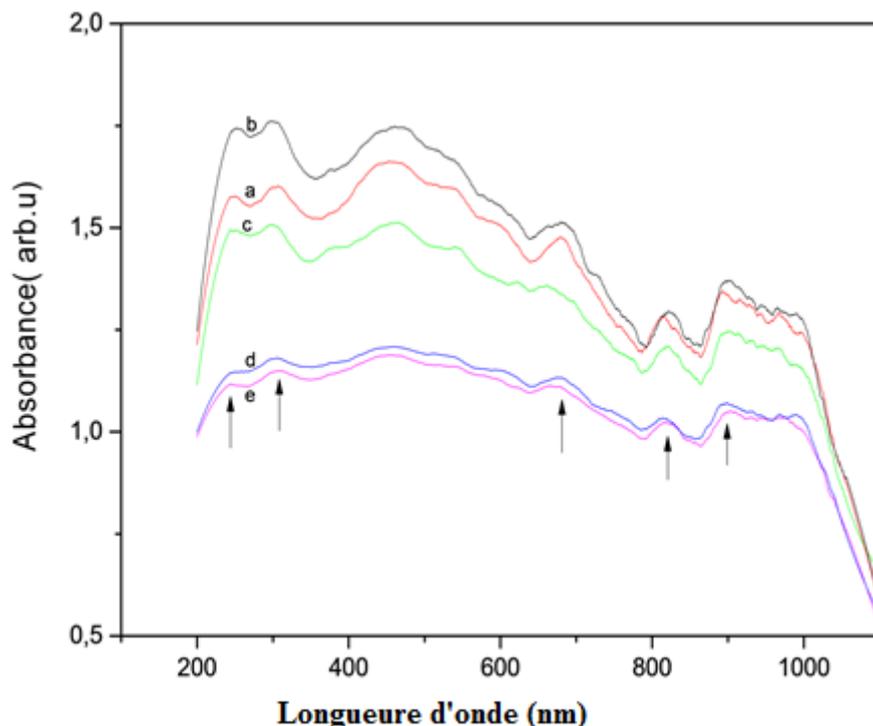


Figure III.9 : Spectres UV-Visible des nanotubes. a) brut, b) HClO_4 , c) $\text{k}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$, d) $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$ et e) HNO_3 .

Pour les NTC brut, les transitions E11 des nanotubes métalliques se situent dans la gamme visible de 440 à 645 nm et les transitions E11 et E22 de nanotubes semi-conducteurs se produisent dans le proche infrarouge entre 1600-830 nm et 600-800 nm respectivement. Une large bande correspondante à la bande constituée de deux pics est observée, le premier à 275,8 nm avec une énergie 4,5 eV caractéristique d'une vibration plasmon transversal des tubes, le deuxième pic à 236 nm avec une énergie 5,25 eV correspond à la vibration plasmon longitudinal. La position de ces pics dépend de la géométrie des nanomatériaux carbonés, de l'existence des défauts et des interactions avec leur environnement [64]. Elle caractérise les nanotubes de carbone mono-paroi. Cette bande est présente dans tous les échantillons de nanotubes, cependant sa clarté ou intensité n'est pas la même. En effet, dans les NTC1 (c) et NTC2 (d) (figure III.9), elle est nettement plus intense avec une augmentation d'absorbance

prédite [65], et un décalage de sa position. En effet, le nuage d'électrons (plasmon) devient plus libre car les deux échantillons sont peut être devenus polaire grâce à la fonctionnalisation.

III.4. Test de dispersion

La dispersion des nanotubes de carbone (NTC) en milieux aqueux joue un rôle important dans la recherche fondamentale et la science appliquée. La technique la plus courante appliquée pour disperser les NTC est l'ultrasonication. De nombreux tensioactifs sont utilisés pour la dispersion de NTC tel que l'éthanol, le dodécylbenzène sulfonate de sodium (SDBS), le bromure de dodécyltriméthylammonium (DATB), le dodécylsulfate de sodium (SDS) et le dodécylbenzènesulfonate de sodium (NaDDBS). Dans notre travail, la dispersion des NTC fonctionnalisés a été faite en utilisant une solution de diméthylformamide (DMF). Le DMF est adsorbé à la surface des nanotubes par une interaction hydrophobe ou π - π . L'ultrasonication aide le DMF à dégrader les nanotubes par une interaction hydrophile permettant d'aller à l'encontre des forces de Van der Waals dans les SWCNT [66].

Les figures III.10 et III.11 montrent les échantillons de nanotubes de carbone dispersés dans du DMF (N-N-diméthylformamide) après 30 min et 24h de sonication, respectivement.



Figure III.10 : Nanotubes de carbone dispersés dans du DMF après 30 min de sonication.

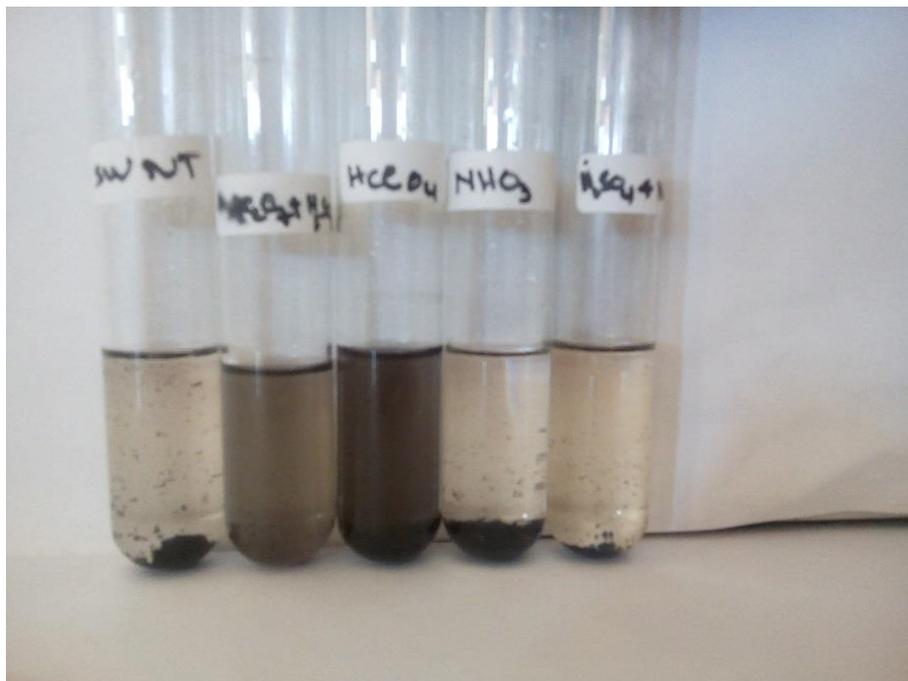


Figure III.11 : Nanotubes de carbone après 24h de précipitation.

Les NTC bruts dispersés dans la solution de DMF (figure III.10) juste après 30 min de sonication présentent une bonne dispersion dans le solvant mais après 24h les NTC ont sédimenté au fond du tube, ce qui s'explique par leur nature hydrophobe. Dans le cas des nanotubes fonctionnalisés, on observe que les NTC3 et NTC4 (fonctionnalisés avec HNO_3 et avec $\text{H}_2\text{SO}_4+\text{HNO}_3$) ont formé des sédiments au fond des tubes après 24h malgré la fonctionnalisation et le greffage de groupements fonctionnels (déjà confirmé par spectroscopie infrarouge). En revanche, les NTC1 et NTC2 ont été complètement désagrégés et aucun sédiment n'est observé au fond des tubes. Cela est dû à la présence de groupements carboxyliques, qui sont supposés être directement attachés à la surface des NTC, et par leur caractère polaire, augmentant la dispersion des NTC dans le solvant.

Bien que NTC2 et les NTC3 contiennent les mêmes groupements fonctionnels, en principe des groupements carboxyliques, ils ne présentent pas la même dispersion. On suppose que cela est causé par la différence de concentration des groupements greffés voir leur répartition à la surface des nanotubes.

*Conclusion générale &
perspectives*

Conclusion générale

Dans ce travail nous avons réalisé la fonctionnalisation de nanotubes de carbone mono-paroi à l'aide de différents mélanges d'acides : $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$, HClO_4 , HNO_3 , et $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$. Et cela afin de les rendre plus soluble dans les milieux aqueux.

La caractérisation des NTC a été effectuée par différentes techniques d'analyse. Premièrement, la spectroscopie Raman a confirmé que le diamètre des NTC est compris entre 1,2 et 1.4 nm. De plus, le calcul de l'indice de fonctionnalisation qui est le rapport entre l'intensité des bandes D et G a montré que les composés HClO_4 et $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$ ont créé le plus de défauts sans toutefois altéré la structure des nanotubes.

Par la suite la spectroscopie infrarouge a prouvé la bonne fonctionnalisation des nanotubes de carbone dans le cas de tous les acides, à travers l'apparition de nouvelles bandes d'absorption. Ces bandes étant principalement le résultat de la formation de groupements carboxyliques.

La spectroscopie UV-visible est venue appuyer les résultats précédant, où on trouve que HClO_4 et $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$ sont les acides les plus efficaces.

Pour finir, un test de dispersion a été mené afin d'observer l'effet des différentes fonctionnalisations sur la chimie de surface des nanotubes. Les observations ont montrés que la modification par HClO_4 et $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$ a engendré un changement de la polarité des NTC, ceux-ci étant devenus partiellement polaire.

Au vue des différents résultats obtenus, on peut affirmer que les composés HClO_4 et $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$ sont les plus efficaces pour modifier la polarité des nanotubes de carbone mono-paroi.

Perspectives

Malheureusement notre étude n'a pas été exhaustive, néanmoins on peut proposer quelques perspectives afin d'enrichir et compléter le travail, on cite :

- Essayer d'autres mélanges d'acides ;
- Tester d'autres paramètres expérimentaux (température, temps, concentration etc.) ;
- Utiliser d'autres techniques de caractérisation afin d'approfondir la compréhension du mécanisme de fonctionnalisation ;
- Fonctionnaliser des nanotubes multi-parois à l'aide des mêmes composés acide.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] www.futura-sciences.com/sciences/definitions/chimie-carbone-3873/
- [2] http://www.emse.fr/~fortunier/cours/Physics_of_Solid_Materials/Case_Study_Carbon
- [3] R. E. Franklin, *Acta Crystallographica* 1951, 4, 253–261.
- [4] H.W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature* 1985, 318, 162–163.
- [5] Elsa GARRIDO, Fonctionnalisation de nanotubes de carbone pour leur incorporation dans des matrices métalliques. Thèse doctorat, Université de Bordeaux. 2010.
- [6] mercier guillaume, Purification et fonctionnalisation d'échantillons de nanotubes de carbone mono feuillets : efficacité et sélectivité des traitements chimiques Propriétés et applications, thèse doctorat. Université de Lorraine. 2012
- [7] Sandra RIZK, Elaboration et caractérisation des nanostructures carbonés par procédé CVD assisté par plasma microonde, thèse doctorat. Université Henri Poincaré, Nancy I. 2009.
- [8] <http://w3.umh.ac.be/chimie/docs/studs01-02/fullerenes.html>]
- [9] Y. Liu, Sc. Obrien, Q. Zhang, J. R.Heath, F.K. Tittel, R.F. Curl, H.W. Kroto, R.E .Smalley, *Chemical Physics Letters*, 1986, 126, 215
- [10] M. Bred, Synthèse, comportement et caractérisation de nanotubes carbonés composites nanotubes/ fullerènes (Peapods). Thèse doctorat. Université Mouloud Mammeri, 2013.
- [11] E. Ulloa, *Fullerenes and their Applications in Science and Technology*, Spring 2013, 4138296, EEE-5425.
- [12] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V.Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, *Science* 2004, 306, 666–669.
- [13] S. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354 :56, 1994.
- [14] http://www.cnrs.fr/cw/dossiers/dosnano/glossaire/mot/nanotube_carbonePlus.htd.

- [15] Trang Nguyen, Utilisation de nanotubes de carbone pour la préparation de catalyseurs confinés, Thèse doctorat. Université De Toulouse. 2014.
- [16] Jean-Paul Salvetat, Philippe Poulin, Renfort mécanique des composites par les nanotubes de carbone, Technique de l'ingénieur. 2007.
- [17] Maxime Pras. Influence de l'état de dispersion de nanotubes de carbone sur leur relargage et aérosolisation lors de la sollicitation tribologique de nano composites MWNT/polymère. Thèse doctorat. Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2013.
- [18] S. Iijima, Nature 1991, 354, 56–58.
- [19] Julien BEAUSOLEIL, Synthèse de nanotubes de carbone multi-parois sur supports pulvérulents et étude des mécanismes de croissance catalytique, Thèse doctorat. Université De Toulouse. 2010.
- [20] E.T. Thostenson, Z. Ren, T.W. Chou, Composites Science and Technology 2001, 61, 1899–1912.
- [21] E. T. Thostenson, et al., Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review, Composites Science and Technology, 2001, 61, 13.
- [22] Pierre Miaudet, Structure et propriétés de fibres de nanotubes de carbone à haute énergie de rupture, Thèse doctorat. Université Bordeaux I. 2011.
- [23] Jean-Sébastien Lauret, Etude des propriétés optiques des nanotubes de carbone, thèse doctorat. Université Pierre et Marie Curie. 2004.
- [24] Matthieu CHORRO. Systèmes unidimensionnels de fullerènes C60 et C70 confinés dans les nanotubes de carbone : transformations structurales et dynamique. Thèse doctorat. Université Paris XI.2008.
- [25] RADHOUA HADDAD. Fonctionnalisation de nanotubes de carbone pour le développement de bio-architectures affines : Application aux biocapteurs, Thèse doctorat Université de Monastir, Université de Grenoble. 2010.
- [26] Yann Almadori. Fonctionnalisation non-covalente de nanotubes de carbone mono-feuillet : étude du confinement de molécules photo-actives et intercalation de rubidium. Thèse doctorat. Université de Montpellier II. 2014.

- [27] S. Banerjee, T.H. Benny, S. Wong, covalent surface chemistry of single-walled carbon nanotubes, *adv. Mater.* 2005, 7.
- [25] T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess, D. Colbert, R. Smalley, *Chemical Physics Letters* 1995, 243, 49–54.
- [26] Hermane Mbitsi, Synthèse de nanotubes de carbone pour l'obtention de vias d'interconnexions électriques et de drains thermiques, Thèse doctorat. Université D'Orléans. 2010.
- [28] N. Valentin, Popov, *Materials Science and Engineering R*, 2004, 43, 61
- [29] P.G. Collins, A. Zettl, H. Bando, A. Thess, R. Smalley, *Science*, 1997, 278, 100
- [30] R. Martel, T. Schmidt, H.R. Shea, T. Hertel, Ph. Avouris, *Applied Physics Letter*, 1998, 73, 2447
- [31] J.A. Misewich, R. Martel, Ph. Avouris, J.C. Tsang, S. Heinze, J. Tersoff, *Science*, 2003, 300, 783
- [32] H. Dai, J. H. Hafner, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, R. E. Smalley, *Nature*, 1996, 384, 147
- [33] S. S. Wong, J. D. Harper, P. T. Lansbury, Jr., C. M. Lieber, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, 120, 603
- [34] T. Okada, Toshihiro Yoshioka, *Appl. Phys. Lett*, 2008, 93, 171501
- [35] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, J.C. Charlier, E. Hernandez, *Philosophical transactions A, Mathematical, physical, and engineering sciences*, 2004, 362, 2065
- [36] V. N. Popov, V. E. Van Doren, M. Balkanski, *Physical Review B*, 2000, 61, 3078
- [37] A. Peigney, C. Laurent, E. Flahaut, R. R. Bacsa, A. Rousset, *Carbon*, 2001, 39, 507
- [38] J. Wang, *Electroanalysis*, 2005, 17, 7
- [39] https://fr.wikipedia.org/wiki/Nanotube_de_carbone

[40] Mouatsi, Abdelmalek, composants à hétérostructure : application en nanoélectronique et nanophotonique, Thèse doctorat. Université de Constantine I, 2013.

[41] P. Serp, M. Corrias, P. Kalck, *Applied Catalysis: A General* 2003, 253, 337–358.

[42] C. L. Xu, B. Q. Wei, R. Z. Ma, J. Liang, X. K. Ma, D. H. Wu, *Carbon* 1999, 37, 855–858.

[43] <https://www.generation-nt.com/seagate-disques-durs-hdd-nanotubes-actualite-15071.html>

[44] N. Karousis, N. Tagmatarchis et D. Tasis, Current progress on the chemical modification of carbon nanotubes. *Chem. Rev.*, 110, p. 5366-5397 (2010).

[45] Cécilia MENARD-MOYON, Alberto BIANCO, Atténuation de la toxicité des nanotubes de carbone grâce à la fonctionnalisation chimique, *Techniques de l'ingénieur*, 2014.

[46] Damien Voiry, Solubilisation et fonctionnalisation covalente de nanotubes de carbone et autres formes de carbone nanostructurées, Thèse doctorat. Université Bordeaux 1, 2010.

[47] Cabana Janiie, Fonctionnalisation covalente des nanotubes de carbone: propriétés, réversibilité et applications dans le domaine de l'électronique, Thèse doctorat. Université de Montréal. 2010.

[48] T. Michele Byrne and Yurii K. Gunko, Recent Advances in Research on Carbon Nanotube–Polymer Composites, *Adv. Mater.* 2010, 22, 1672–168.

[49] J. Chen, M. A. Hamon, H. Hu, Y. Chen, A. M. Rao, P. C. Eklund, R. C. Haddon, *Science*, 1998, 282, 95

[50] X. Devaux et al. Covalent Functionalization of HiPco Single-Walled Carbon Nanotubes: Differences in the Oxidizing Action of H₂SO₄ and HNO₃ during a Soft Oxidation Process, *ChemPhysChem*. 2015, 16, 2692 – 2701.

[51] A.G. Osorio , I.C.L. Silveira, V.L. Bueno, C.P. Bergmann, H₂SO₄/HNO₃/HCl-Functionalization and its effect on dispersion of carbon nanotubes in aqueous media, *Applied Surface Science*. 2008, 255, 2485–2489.

[52] Y. Chiang, W-H. Lin, Y-C. Chang, the influence of treatment duration on mwcnt functionalized by H₂SO₄/HNO₃, *Applied Surface Science*. 2011, 257, 2401–2410.

- [53] Karell Saint-Aubin, Etude de dispersions de nanotubes de carbone par des polymères pour l'élaboration de composites conducteurs et structurés, Thèse doctorat. Université Bordeaux I, 2010.
- [54] <http://www.crpp-bordeaux.cnrs.fr/spip.php?article283>.
- [55] Anne-Carine Brosse, Dispersion des nanotubes de carbone à l'aide de copolymères triblocs dans des matrices en polyamide: Relation morphologie-propriétés électriques, .Thèse doctorat Université Pierre Et Marie Curie, 2009.
- [56] J. Barbillat et al. Spectrométrie Raman, Techniques de l'Ingénieur, traité Analyse et Caractérisation, 1999.
- [57] P. Vandenabeele, H.G.M. Edwards et L. Moens. A Decade of Raman Spectroscopy in Art and Archaeology, Chemical Reviews, 2007,107, 675 – 686
- [58] M.J. Hollas, Spectroscopie, Sciences Sup, Edition Dunod, Paris2003.
- [59] M. Dalibert et L. Servant, Spectroscopie dans l'infrarouge, Techniques de l'Ingénieur, traité Analyse et Caractérisation. 2002.
- [60] M.T. Baker, ET D.W. Von Endt, Use of FTIR-Microscopy in examinations of artistic and historic works, Materials Research Society, 1988. 123
- [61] S.Reich, C. Thomsen, J. Maultzsch. Carbone Nanotubes. WILEY-VCH. 2004.
- [62] E. Flahaut, Ch. Laurent, A. Peigney, Carbon 2005, 43,375–383.
- [63] T. Lin, V.Bajpai, T.Ji, L.Dai, chemistry of carbon nanotube.Aust.J. Chem. 2003, 56, 635-651.
- [64] w. Vheung et al. P plasmon absorption of carbon nanotubes for the selective and sensitive detection of Fe 3+ ions chem. Sci, 2016,7,5192.
- [65] A. Graham et al. UV–vis absorption spectroscopy of carbon nanotubes: Relationship between the p-electron plasmon and nanotube diameter, Chemical Physics Letters. 2010,493, 19–23.
- [66] T. Nguyen, S. Nguyen, D.Phuong, D. Nguyen, Dispersion of denatured carbon nanotubes by using a diméthylformamide solution. Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.2. 2011, 035015 (4pp).

Résumé :

Le sujet général de ce mémoire est l'étude de la fonctionnalisation covalente des nanotubes de carbone mono-paroi (SWCNT) pour leur dispersion en milieux aqueux. La fonctionnalisation covalente par attaque chimique a été effectuée en utilisant plusieurs mélanges d'acides (acide sulfurique+ acide nitrique, acide nitrique, acide sulfurique+ Dichromate de potassium, acide perchlorique) afin d'en évaluer la différence. Les résultats de la spectroscopie Raman et UV-visible ont indiqué le maintien de la structure des NTC après toutes les oxydations. L'ajout de groupement fonctionnels a été confirmé par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

Nous concluons que toutes les méthodologies utilisées ont montré un pourcentage d'adsorption des groupements fonctionnels sur les NTC. Cependant, Sur la base de l'analyse de la dispersion dans du DMF, on observe que cette adsorption a montré plus d'efficacité dans le cas des NTC fonctionnalisés avec HClO_4 suivi de ceux fonctionnalisés avec $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$.

Abstract:

The general subject of this thesis is the study of the covalent functionalization of single walled carbon nanotubes (SWCNT) for their dispersion in aqueous media. The covalent chemical etching was performed by using several mixtures of acids (sulfuric acid + nitric acid, nitric acid, sulfuric acid + potassium dichromate, perchloric acid) in order to evaluate the difference. The results of the Raman and UV-visible spectroscopy indicated the maintenance of the structure of the CNTs after all the oxidations. The addition of functional groups was confirmed by transform Fourier infrared spectroscopy.

We conclude that all the methodologies used showed a percentage adsorption of the functional groups on the CNTs. However, based on the analysis of the dispersion in DMF, it is observed that this adsorption showed more efficiency in the case of HClO_4 functionalized NTCs followed by those functionalized with $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$.