HAL
open science

Rubans de V2O5 et nanotubes de carbone: de l'étude des suspensions à leur mise en oeuvre

Brigitte Vigolo

To cite this version:

Brigitte Vigolo. Rubans de V2O5 et nanotubes de carbone: de l'étude des suspensions à leur mise en oeuvre. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2002. Français. NNT : . tel-00583719

HAL Id: tel-00583719

https://theses.hal.science/tel-00583719v1

Submitted on 6 Apr 2011

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

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

N° d'ordre : **2564**

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX I

ÉCOLE DOCTORALE DE SCIENCES CHIMIQUES

par **BRIGITTE VIGOLO**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : **PHYSICOCHIMIE DE LA MATIERE CONDENSEE**

****

RUBANS DE V_2O_5 ET NANOTUBES DE CARBONE : DE L'ETUDE DES SUSPENSIONS A LEUR MISE EN FORME.

****

Soutenue le : 22 Octobre 2002

Après avis de :

Mme Annick LOISEAU, Directeur de Recherche **Rapporteurs**
M Pierre LEVITZ, Directeur de Recherche

Devant la commission d'examen formée de :

M Philippe BAROIS, Directeur de Recherche **Président, Rapporteur**
M Jacques LIVAGE, Professeur **Examinateurs**
Mme Annick LOISEAU, Directeur de Recherche
M Pierre LEVITZ, Directeur de Recherche
M Philippe POULIN, Chargé de Recherche
M Claude COULON, Professeur

- 2002 -

à Olivier,

à ma famille,

Remerciements

Ce manuscrit de thèse est l'aboutissement de trois années de travail effectuées au Centre de Recherche Paul Pascal.

J'aimerais, tout d'abord, remercier mes deux directeurs de these, Claude Coulon et Philippe Poulin pour avoir travaillé avec moi pendant ces trois années de thèse. Ils m'ont tout deux appris beaucoup de choses.

Je remercie tout particulièrement Philippe pour sa disponibilité et son enthousiame. J'ai particulièrement apprecié de travailler avec lui. Je le remercie pour l'attention dont il a fait preuve et pour son aide très précieuse pendant ces trois années.

J'aimerais aussi remercier Annick Loiseau et Pierre Levitz pour avoir accepté d' être rapporteur de ce manuscrit. Je remercie aussi Jacques Livage et Philippe Barois pour leur participation au jury de soutenance.

Je suis sincèrement reconnaissante envers tout le personnel du Centre de Recherche Paul Pascal qui m'a apporté son aide de façon généreuse pendant ces trois années de thèse.

Je voudrais aussi remercier très chaleureusement Pascale Launois pour m'avoir accueilli au Laboratoire de Physique des Solide à Orsay et pour sa collaboration à ce travail. J'ai beaucoup apprecié sa disponibilité, son enthousiame et les nombreuses discutions que nous avons pu avoir ont été pour moi très fructueuses.

Je voudrais aussi remercier Jacques Livage pour sa collaboration à ce travail. Je remercie Thibaud Coradin pour m'avoir accueilli de facon très conviviale au Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée à Jussieu.

Je voudrais aussi remercier les personnes qui ont directement travaillé avec moi, de façon ponctuelle ou plus regulièrement durant ces trois années de thèse : Maryse Maugey, Frédérick Nallet, Pascal Merzeau, Cécile Zakri.

J'aimerais remercier de facon toute particulière les personnes qui ont aussi contribué à ce travail de facon plus indirecte en rendant ces trois années plus conviviales et chaleureuses. Je les remercie pour leur bonne humeur de tous les jours et les pots en 113 : Vincent C., Marion L., Philippe P., Maryse M., Cécile Z., Stéphane B., Giulia F., Thibaud V., Alexandre D.

Et puis aussi : Christelle et Sébastien, JR, Richard, Léon et Sophie, Manu et Anne, Chérif, Laetitia et Sébastien, Marie et Nico et Olivier.

Sommaire

Introduction générale

Chapitre I : Généralités sur les colloïdes.

I.A.1. Introduction **12**

I.A.2. Quelques exemples de systèmes colloïdaux **13**

I.A.2.1. Les polymères *13*

I.A.2.2. Les tensioactifs *14*

I.A.2.3. Les particules solides *15*

I.A.3. Stabilité thermodynamique, stabilité cinétique **16**

I.A.4. Interactions **18**

I.A.4.1. Interactions stériques *18*

I.A.4.2. Interactions de van der Waals *18*

I.A.4.3. Interactions électrostatiques *19*

I.A.4.4. Déplétion *20*

I.A.4.5. Pontage *21*

I.A.5. Potentiels d'interaction **22**

I.A.5.1. Modèle DLVO *22*

I.A.5.2. Autres exemples de potentiels d'interaction *24*

I.A.5.2.1. Interactions stériques et déplétion 24

I.A.5.2.2. Interactions stériques et pontage 26

I.A.6. Stabilité des suspensions colloïdales **26**

I.B. Caractérisations physiques **30**

I.B.1. Diffusion du rayonnement **30**

I.B.2. Spectroscopie **31**

I.B.2.1. Absorption ultraviolet-visible *32*

I.B.2.2. Mesures diélectriques *34*

Chapitre II :Les rubans de pentoxyde de vanadium.

II.1. Introduction **40**

II.2. Préparation des échantillons **46**

II.3. Diagramme de phases concentration en vanadium / pH **47**

II.3.1. Observation visuelle *47*

II.3.2. Absorption UV-Visible *52*

II.3.3. Topologie du diagramme de phases concentration en vanadium / pH *60*

II.4. Caractérisation des suspensions par diffusion du rayonnement **64**

II.4.1. Description de l'objet diffusant *64*

II.4.2. Diffusion statique du rayonnement *68*
II.4.2.1. Intensité diffusée 68
II.4.2.2. Paramétrage des données 70

II.4.3. Diffusion des neutrons *74*
II.4.3.1. Préparation des échantillons 74
II.4.3.2. Paramètres expérimentaux 74
II.4.3.3. Résultats 75

II.4.4. Diffusion de la lumière *79*
II.4.4.1. Partie expérimentale 79
II.4.4.2. Résultats 79

II.4.5. Discussion *86*

II.4.6. Résultats obtenus pour la série (V) *91*
II.4.6.1. Diffusion des neutrons 91
II.4.6.2. Diffusion de la lumière 92

II.5. Stabilité des suspensions de V_2O_5 **98**

II.5.1. Formation des rubans *98*

II.5.2. Floculation des suspensions *104*

II.6. Conclusion **111**

Chapitre III : Les nanotubes de carbone.

III.1. Introduction **114**

III.1.1. Les nanotubes de carbone *114*
III.1.2. Propriétés des nanotubes de carbone 116
III.1.2.1. Propriétés mécaniques 116
III.1.2.2. Propriétés électriques 117
III.1.2.3. Propriétés électromécaniques 119
III.1.2.4. Autres propriétés 121

III.1.3. Méthodes de synthèse *122*
III.1.3.1. Synthèse par sublimation du graphite 122
III.1.3.2. Synthèse par décomposition catalytique 122

III.1.4. Echantillon *123*

III.2. Dispersions de nanotubes de carbone **125**

III.2.1. Préparation *125*

III.2.2. Observation des dispersions par microscopie optique *126*

III.2.3. Diagramme de phases nanotubes / tensioactifs / eau *128*

III.3. Mesures diélectriques **132**

III.3.1. Partie expérimentale *132*

III.3.2. Résultats *133*
III.3.2.1. Dispersions de nanotubes synthétisés par arc électrique 133
III.3.2.2. Dispersions de nanotubes synthétisés par la méthode HiPco 141

III.4. Floculation sous écoulement : rubans et fibres de nanotubes de carbone **146**

III.4.1. Alignement des nanotubes *146*
III.4.1.1. Le procédé 148
III.4.1.2. Rubans de nanotubes alignés 152

III.4.2. Fibres brutes *153*
III.4.2.1. Caractéristiques 154
III.4.2.2. Diffusion des rayons X 157
III.4.2.3. Propriétés mécaniques 162
III.4.2.4. Recuit 164

III.4.3. Fibres retraitées *167*
III.4.3.1. Traction 167
III.4.3.2. Torsion 172

III.5. Conclusion **175**

Conclusion générale

Introduction générale

Les objets, dont les tailles vont de l'échelle nanométrique à l'échelle microscopique, dispersés dans un solvant sont, de façon générale, appelés colloïdes. Ces systèmes sont largement présents dans notre vie quotidienne. Ils sont utilisés pour de nombreuses applications industrielles, ils constituent un grand nombre de produits de consommation, la nature en fournit aussi de nombreux exemples.

Aussi, l'étude de ces systèmes, tout d'abord très empirique, s'est développée parallèlement à leurs utilisations pour des applications industrielles. L'avancée des techniques expérimentales pour effectuer des mesures de la taille, de la morphologie (diffusion du rayonnement) et des forces inter particules (SFA, Surface Force Apparatus) a contribué à une étude plus complète des solutions colloïdales. L'introduction de modèles a également largement participé à la compréhension de leurs comportements. Par ailleurs, l'apparition de nouvelles méthodes de synthèse a augmenté la diversité des particules colloïdales (nature, forme, charges). Les études de ces nombreux systèmes ont notamment permis d'identifier les arguments pertinents pour discuter leur stabilité.

Bien que les ingrédients généraux de la description des solutions colloïdales soient essentiellement les mêmes, leur diversité offre des comportements originaux. Par une simple modification de paramètres physico-chimiques, la solution peut, par exemple, se structurer, former des gels ou des phases organisées. D'un point de vue général, il est intéressant de tirer profit de tels comportements pour modifier ou apporter des propriétés macroscopiques et réaliser des systèmes avec des propriétés physiques particulières. Pour cela, il est nécessaire d'étudier de façon précise les systèmes colloïdaux et de discerner notamment les caractéristiques qui dépendent de la cinétique de celles contrôlées par la thermodynamique. On peut ainsi espérer maîtriser leur stabilisation et réaliser, par exemple, une mise en forme optimisée de matériaux.

Cette thèse reprend ces idées générales à travers l'étude de deux systèmes colloïdaux. Nous avons choisi d'étudier des solutions de particules solides anisotropes en suspension : les rubans de pentoxyde de vanadium (V_2O_5) et les nanotubes de carbone.

Les rubans de V_2O_5 sont déjà utilisés pour de nombreuses applications industrielles. Les suspensions diluées de ces rubans constituent, cependant, un système colloïdal peu étudié.

Les nanotubes de carbone possèdent, quant à eux, des propriétés très intéressantes pour de nombreuses applications et suscitent actuellement un grand intérêt. L'étude du comportement des dispersions de nanotubes de carbone peut apporter des renseignements intéressants sur ce système.

La volonté d'étudier les suspensions de rubans de V_2O_5 et de nanotubes de carbone s'inscrit dans le cadre général de la compréhension des comportements des systèmes colloïdaux. Par ailleurs, ce genre d'approche peut être mise efficacement à profit pour aider à réaliser des matériaux aux propriétés contrôlées.

Ce manuscrit est composé de trois chapitres.

Le premier chapitre rappelle les arguments importants pour discuter de la stabilité des systèmes colloïdaux et donne quelques notions techniques utiles pour aborder les caractérisations physiques des solutions colloïdales que nous avons étudiées.

Le chapitre II rassemble l'étude des suspensions de rubans de V_2O_5. Elle est basée sur la détermination précise des domaines d'existence des rubans via la construction du diagramme de phases pH / concentration en vanadium. Nous présentons ensuite l'étude par diffusion des neutrons et de la lumière des suspensions. Et nous terminons par l'analyse et la discussion du diagramme de phases.

L'étude des dispersions de nanotubes de carbone dans l'eau fait l'objet du chapitre III. Nous présentons, tout d'abord, la zone diluée du diagramme de phases ternaires nanotubes / tensioactif / eau. Nous proposons ensuite une caractérisation par mesures diélectriques. Enfin, nous présentons dans la dernière partie la mise en forme des nanotubes en fibre. Le procédé présenté, relativement simple, est basé sur les comportements généraux des systèmes colloïdaux.

Chapitre I

Généralités sur les colloïdes.

Ce chapitre est essentiellement destiné à apporter les notions et les arguments pertinents pour aborder la suite de ce manuscrit. Une première partie est consacrée à la présentation, à travers quelques exemples, des systèmes colloïdaux. Nous donnerons également les éléments nécessaires pour discuter de la stabilité colloïdale. Dans la deuxième partie, nous aborderons quelques notions techniques pour la caractérisation des systèmes colloïdaux.

I.A.1. Introduction.

C'est Thomas Graham, physicien britannique, qui, en 1861, introduisit le premier le terme générique de colloïde. Il voulait distinguer une classe de produits qui n'était pas capable de diffuser à travers une feuille de parchemin. En 1972, une définition précise du terme de colloïde apparaît. On nomme alors colloïde toute particule dispersée dans un milieu et dont 'au moins une de ses dimensions est comprise entre un nanomètre et un micromètre'. Les systèmes colloïdaux sont étudiés d'un point de vue théorique et expérimental depuis de nombreuses années. Dans le domaine industriel, ils sont largement utilisés pour la formulation de produits de consommation. Ils sont présents dans notre vie quotidienne : beurre, produits cosmétiques, peinture, encres, mayonnaise, crème chantilly, aérosols…

Dans cette thèse, nous nous sommes consacrés à l'étude de systèmes colloïdaux en phase liquide, pour lesquels les particules colloïdales sont dispersées ou suspendues dans un solvant. Ces systèmes sont, par ailleurs, indifféremment nommés suspensions ou dispersions. Nous donnons, dans un premier temps, des exemples qui possèdent des analogies avec les systèmes colloïdaux étudiés dans la suite de ce manuscrit.

I.A.2. Quelques exemples de systèmes colloïdaux.

I.A.2.1. Les polymères.

Les polymères sont des macromolécules constituées de quelques dizaines à quelques milliers de molécules monomères liées de façon covalente. Les polymères peuvent être neutres ou chargés, dans ce dernier cas, on les appelle polyélectrolytes.

A faible concentration, la solution se trouve dans un régime dilué, les chaînes de polymère sont séparées les unes des autres. Pour des concentrations plus élevées, on atteint le régime semi-dilué pour lequel les chaînes de polymères sont enchevêtrées (Figure I.1).

Dans le régime dilué, la chaîne de polymère occupe un espace de forme globalement sphérique dont le rayon est appelé rayon de giration Rg. Une autre taille caractéristique du système est la longueur de persistance L du polymère. En solution, la macromolécule est soumise aux fluctuations thermiques. L correspond à la longueur caractéristique sur laquelle les fluctuations thermiques induisent une courbure spontanée de la chaîne (Figure 1a). Pour des polymères flexibles, la longueur de persistance est faible. Elle est élevée lorsque la chaîne est rigide.

Dans le régime semi-dilué, les chaînes enchevêtrées forment un filet. Une taille caractéristique appelée ξ correspond à la distance moyenne entre deux nœuds du filet (Figure 1b).

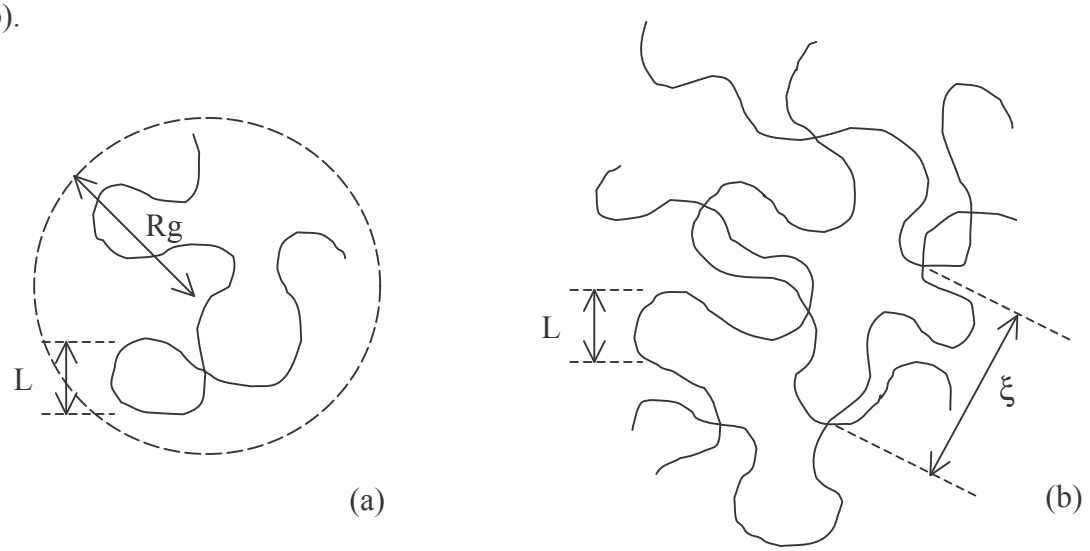


Figure I.1. Schéma représentant des polymères en solution. (a) : régime dilué. (b) : régime semi-dilué.

La transition entre le régime dilué et semi-dilué peut être induite par l'augmentation de la concentration en polymère. Elle peut aussi être générée par l'augmentation de la rigidité de la

chaîne. En effet, le polymère de faible rigidité occupe peu de volume en solution. Lorsque sa rigidité augmente, la chaîne se déplie, voit son rayon de giration augmenter et occupe donc plus d'espace. Pour une concentration constante, ce changement de conformation peut induire le recouvrement des chaînes polymériques.

I.A.2.2. Les tensioactifs.

Les molécules tensioactives ou amphiphiles les plus communes sont constituées de deux parties aux propriétés antagonistes : une partie est hydrophile (tête polaire ou ionique) et l'autre partie est hydrophobe (généralement une chaîne ou queue aliphatique). Cette nature amphiphile est à l'origine de l'agrégation des molécules en solution sous forme de micelles. Une micelle est typiquement constituée de quelques dizaines à plusieurs centaines de molécules. La micellisation apparaît au-delà d'une concentration en molécules appelée concentration micellaire critique ou c.m.c. Au-dessus de cette concentration, il y a équilibre entre des molécules tensioactives isolées en solution et des micelles (Figure I.2).

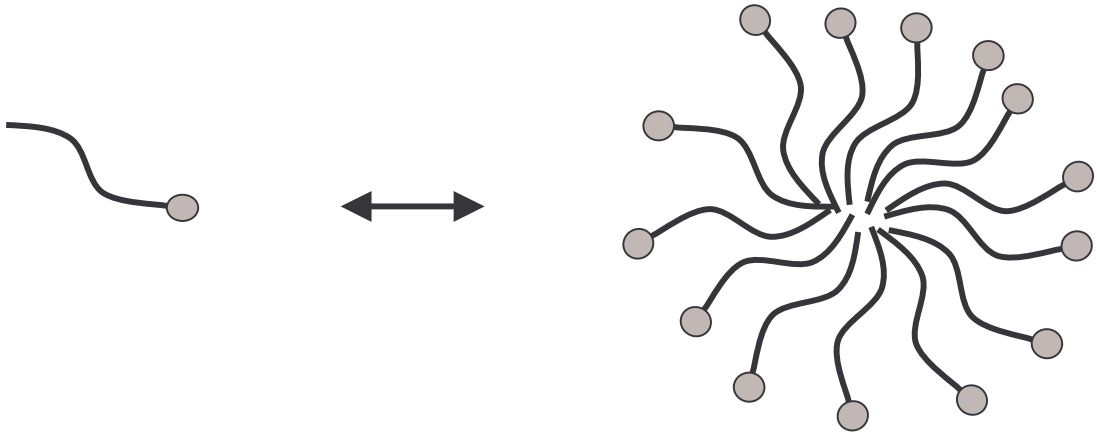


Figure I.2. Schéma représentant l'équilibre entre une molécule de tensioactif isolée et une micelle.

Au-delà de la c.m.c., la fraction volumique en tensioactifs isolés reste constante et toutes les molécules ajoutées forment des micelles (jusqu'à des concentrations pas trop élevées où d'autres phases apparaissent). On a donc là aussi des dispersions d'objets de taille nanométrique.

Notons que ces micelles peuvent s'allonger et former des cylindres appelés micelles géantes ou polymères vivants. La taille de ces micelles dépend alors de la concentration en tensioactifs.

Enfin, les propriétés amphiphiles des tensioactifs leur permettent de rendre miscibles deux composés, l'huile et l'eau, par exemple. La queue hydrophobe est soluble dans l'huile alors que la tête hydrophile est soluble dans l'eau. Les molécules se mettent donc à l'interface eau / huile et peuvent ainsi stabiliser des gouttes d'huile dans l'eau (ou inversement) et former des systèmes colloïdaux appelés émulsions. Nous verrons que les tensioactifs peuvent aussi stabiliser des dispersions de particules solides dans un solvant.

I.A.2.3. Les particules solides.

Un solide cristallin a une structure organisée à l'échelle atomique. Lors de la synthèse, la croissance du solide peut s'arrêter et former des monocristaux de taille micrométrique qui, dispersés dans un solvant, constituent des systèmes colloïdaux très étudiés. Un intérêt croissant est porté à la synthèse de particules solides fonctionnelles, c'est-à-dire ayant des propriétés particulières (électriques, magnétiques, mécaniques…) liées à leur morphologie et à leur nature. Grâce à une plus grande maîtrise de la chimie permettant de synthétiser des particules colloïdales, leur diversité a augmenté. La connaissance des processus de croissance et leur contrôle est une étape importante pour leur synthèse.

Les méthodes de synthèse conduisant à la formation de particules solides sont nombreuses. Nous présentons ici les deux méthodes utilisées pour synthétiser les particules solides étudiées dans ce manuscrit.

L'une d'elles consiste à introduire dans une enceinte des molécules précurseurs des particules. Une forte élévation de température apporte alors une énergie suffisante pour rompre les liaisons covalentes. L'énergie nécessaire peut être produite par une forte décharge électrique (synthèse par arc électrique), par une source laser (synthèse par ablation laser) ou simplement par un four. La condensation du mélange réactif gazeux, ainsi formé, conduit à la création de nouvelles liaisons et à la formation des particules solides de taille micrométrique [GAVILLET, 2001]. Ces méthodes de synthèse conduisent souvent à des particules allongées de forme cylindrique. Elles permettent notamment de synthétiser des nanotubes de carbone dont l'étude fait l'objet du Chapitre III.

La synthèse à température ambiante est une méthode alternative qui offre la possibilité de faire varier de nombreuses conditions physico-chimiques. Elle permet notamment de réaliser des réactions en solution. Outre les choix considérables quant à la nature qu'offre la chimie des solutions, la synthèse en milieu liquide permet la variation de paramètres comme le pH ou

la force ionique. Ces conditions peuvent modifier la réactivité de surface des précurseurs et conduire à une croissance des particules selon un axe privilégié. Aussi, par ce genre de méthode, les particules obtenues ont des géométries très diversifiées et originales [JOLIVET, 1994]. Nous présentons, dans le Chapitre II, l'étude des particules de V_2O_5 (ou pentoxyde de vanadium), particules en forme de ruban qui peuvent être synthétisées par ces méthodes de chimie douce.

I.A.3. Stabilité thermodynamique, stabilité cinétique.

L'étude de la stabilité des systèmes colloïdaux reste un point important. Nous allons voir, à travers les exemples précédemment décrits, que les comportements des systèmes colloïdaux présentent des aspects qui relèvent de la thermodynamique alors que d'autres sont totalement contrôlés par la cinétique.

La synthèse d'une macromolécule de polymère organique, qui implique la formation de liaisons covalentes entre monomères, engage des énergies de liaison covalente très largement supérieures à l'énergie thermique k_BT (k_B est la constante de Bolzmann et T la température). Elle est donc contrôlée par la cinétique. De ce fait, ces liaisons covalentes ne se rompent généralement pas lors de la mise en dispersion. La taille est fixée lors de la préparation et n'évolue plus. Par contre, la thermodynamique décrit la solubilité et la conformation des macromolécules en solution qui mettent en jeu des énergies plus faibles (de l'ordre de k_BT).

Les polymères peuvent être solubilisés dans différents solvants. Ils sont plus ou moins flexibles et adoptent une conformation différente selon l'énergie d'interaction entre le polymère et le solvant. Soit E_{PS} l'énergie d'interaction entre un monomère de la chaîne polymérique et le solvant, E_{PP} l'énergie représente l'interaction entre les monomères du polymère et E_{SS}, l'énergie d'affinité des molécules du solvant avec elle-mêmes. La solubilité du polymère dépend du signe de $E_{PS}-(E_{PP}+E_{SS})/2$. S'il est négatif, le polymère est en mauvais solvant, il prend une conformation de pelote repliée. S'il est positif, le polymère et le solvant ont une forte affinité, le polymère est en bon solvant. Il prend une conformation où les chaînes sont dépliées. S'il est nul, le polymère est dit en solvant Θ.

En ce qui concerne les polymères vivants, formés par association physique, et non plus covalente, de molécules de tensioactifs, leur conformation en solution mais aussi leur taille dépend de la thermodynamique. Par contre, la préparation d'une émulsion, par exemple, qui

consiste à mélanger de l'huile, de l'eau et des molécules tensioactives peut être considérée comme un processus cinétique. En effet, il faut apporter des énergies très supérieures à k_BT pour fragmenter les gouttes. Les conditions de préparation sont notamment responsables de leur distribution en tailles. Une fois les gouttes formées, celles-ci constituent un système métastable. Une émulsion peut toutefois être considérée comme stable à l'échelle du temps d'une expérience. L'organisation de ces gouttes dans l'espace va dépendre de l'entropie du système et de l'énergie d'interaction entre les gouttes. Lorsqu'elles sont séparées les unes des autres dans le solvant, le système peut être considéré comme une phase de type gaz. L'agrégation de ces gouttes conduit à des phases condensées de type (liquide ou solide). Nous verrons que cette agrégation peut être décrite avec des arguments thermodynamiques.

En ce qui concerne les particules solides, la formation et la croissance des cristaux sont de nature cinétique. Certaines particules, inertes vis-à-vis du solvant, vont conserver leur taille. D'autres, par contre, vont voir leurs dimensions évoluer par dissolution ou précipitation, processus thermodynamique.

La description des systèmes colloïdaux mêle donc des aspects qui relèvent de la cinétique et de la thermodynamique.

Parce que les suspensions colloïdales sont constituées de nombreuses particules de taille relativement faible, l'entropie du système est importante pour discuter de la stabilité des suspensions. De plus, il faut prendre en compte l'énergie des interactions entre les particules. Du bilan de l'énergie d'interaction entre les particules et de l'entropie va donc dépendre la stabilité des systèmes colloïdaux.

I.A.4. Interactions.

Pour réaliser les dispersions, il est souvent nécessaire d'induire des interactions répulsives entre les particules. Elles peuvent être obtenues lorsque les particules sont chargées ou par l'utilisation de molécules tensioactives ou de polymères qui s'adsorbent à l'interface entre le milieu dispersé et le solvant. Les solutions atteignent ainsi un état stable ou métastable.

Nous allons, tout d'abord, présenter quelques types d'interactions rencontrées dans les systèmes colloïdaux.

I.A.4.1. Interactions stériques.

Les particules en solution occupent un certain volume, elles ne peuvent donc pas s'interpénétrer. Elles se repoussent fortement à très courte distance par une interaction de volume exclu. Une interaction de type cœur dur pour des particules sphériques de rayon a et séparées d'une distance d s'écrit simplement :

$$W_{ste}=\infty \text{ pour } d=2a \text{ (contact) et } 0 \text{ pour } d>2a \qquad \text{(I.1)}$$

I.A.4.2. Interactions de van der Waals.

Les interactions dipolaires entre les particules génèrent des forces attractives dites de van der Waals. Lorsque les particules sont séparées d'une distance d grande devant leur taille, l'expression du potentiel d'interaction s'écrit [ISRAELACHVILI, 1985] :

$$W_{vdW}=-\frac{C}{d^6} \qquad \text{(I.2)}$$

où C est proportionnel à la constante de Hamaker liée à la nature des particules et du milieu de dispersion.

Le potentiel d'interaction de van der Waals, entre deux particules identiques, est toujours attractif.

I.A.4.3. Interactions électrostatiques.

Les particules colloïdales chargées sont soumises à des interactions électrostatiques dont la portée dépend de la concentration et de la charge en ions en solution. La double couche désigne l'endroit où la concentration des ions diffère de celle rencontrée loin de la surface chargée. Les interactions entre les particules chargées séparées d'une distance d résultent de l'interaction de ces doubles couches via un potentiel électrostatique W_e. Pour des charges de surface relativement faibles et des distances entre surfaces chargées typiquement supérieures à quelques Å, l'approximation de Debye-Hückel [ISRAELACHVILI, 1985] donne une expression de W_e :

$$W_e = B\exp\left(-\frac{d}{l_D}\right) \qquad \text{(I.3)}$$

où B dépend de la taille, de la géométrie et de la charge des particules et l_D, appelée longueur de Debye, mesure l'épaisseur de la double couche. Cette longueur est donnée par la relation :

$$l_D^{-2} = 4\pi l_B I \qquad \text{(I.4)}$$

I est la force ionique qui dépend de la concentration c_i et de la charge q_i de l'espèce ionique i :

$$I = \sum_i q_i^2 c_i \qquad \text{(I.5)}$$

l_D est inversement proportionnelle à la racine carrée de la force ionique I et donc à la concentration des ions dans la solution (pour des électrolytes symétriques). Par exemple, dans une solution de chlorure de sodium (NaCl), la longueur de Debye est égale à 30,4 nm pour une concentration de 10^{-4} mol/L et 0,3 nm pour une concentration de 1 mol/L.

Une autre longueur importante pour décrire les systèmes chargés est la longueur de Bjerrum, l_B. Son expression est :

$$l_B = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon k_B T} \qquad \text{(I.6)}$$

où ε est la constante diélectrique relative du milieu. A 25°C, la longueur de Bjerrum entre deux charges dans l'eau (k_B=1,38.10^{-23} J.K^{-1}, ε≈80) est d'environ 7,1 Å.

l_B correspond à la distance entre deux charges au-dessous de laquelle les interactions électrostatiques deviennent supérieures à l'énergie thermique. La charge de surface des colloïdes sature, par un phénomène de condensation des ions sur la particule colloïdale ou condensation de Manning [MANNING, 1969]. La distance entre deux charges de même signe ne peut donc être inférieure à l_B.

Le potentiel électrostatique a une portée qui dépend de la force ionique de la solution I. Loin de la surface chargée, typiquement quelques longueurs de Debye, il peut être considéré comme négligeable.

A.I.4.4. Déplétion.

La présence de micelles ou de polymères, peut induire des interactions attractives entre des particules colloïdales de taille plus importante. Ces interactions attractives sont d'origine entropique et dites de déplétion (Figure I.3).

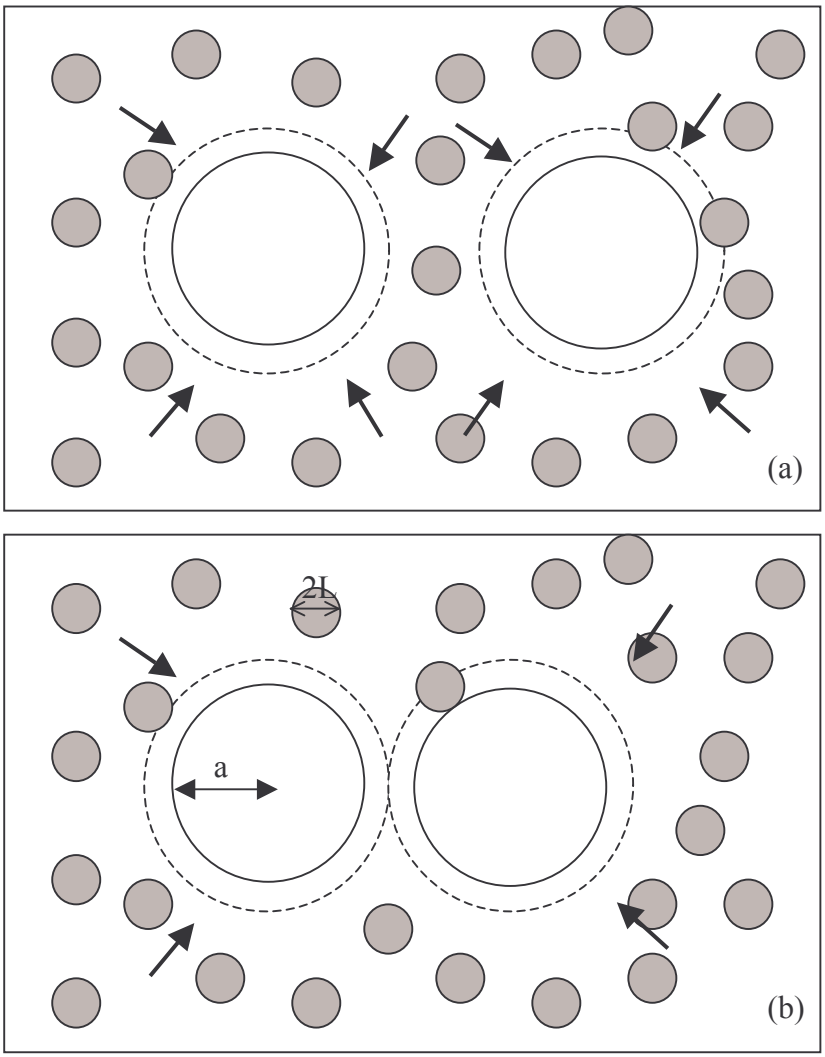


Figure I.3. Schéma illustrant le phénomène de déplétion.
(a) : particules colloïdales éloignées. (b) : particules colloïdales proches.

Lorsque les particules sont éloignées, l'agitation thermique soumet les colloïdes à une pression osmotique radiale et uniforme induite par les chocs des petites particules sur la surface des gros colloïdes (Figure 3a). Lorsque la distance entre ces derniers devient inférieure au diamètre des petites particules, la pression osmotique est globalement plus faible entre les colloïdes (Figure 3b). En effet, il existe une zone exclue (volume exclu) aux petites particules, elles ne sont donc pas distribuées de façon uniforme. Il apparaît ainsi une interaction effective attractive entre les grosses particules.

Le potentiel d'interaction de déplétion pour deux sphères a la forme approchée suivante [LARSON, 1999]:

$$W_{Dépl} = -\frac{4\pi}{3}(a+L)^3\left[1-\frac{3d}{4(a+L)}+\frac{d^3}{16(a+L)^3}\right]\Pi \text{ si } d<2(a+L) \text{ et } 0 \text{ si } d\geq 2(a+L) \quad (I.7)$$

où a est le rayon de la particule colloïdale, L le rayon des petites particules et Π, la pression osmotique qui dépend essentiellement de la concentration en petites particules et des interactions petites particules / colloïdes.

$W_{Dépl}$ est donc négatif jusqu'à d=2(a+L) et s'annule au-delà. Son intensité étant proportionnelle à la pression osmotique Π de la solution, l'effet des interactions attractives dues à la déplétion pourra notamment être observé lorsque la concentration en petites particules sera importante.

I.A.4.5. Pontage.

Comme les molécules tensioactives, les polymères peuvent s'adsorber aux interfaces. La couverture des particules colloïdales par des chaînes polymériques peut ainsi générer des répulsions stériques entre les particules colloïdales et favoriser leur dispersion. Cependant, la présence de ces polymères peut aussi induire des interactions attractives dues à l'adsorption simultanée de la chaîne polymérique sur plusieurs colloïdes. Ces interactions sont dites de pontage [ISRAELACHVILI, 1980]. Elles dépendent de la concentration en polymère et de sa masse molaire (Figure I.4).

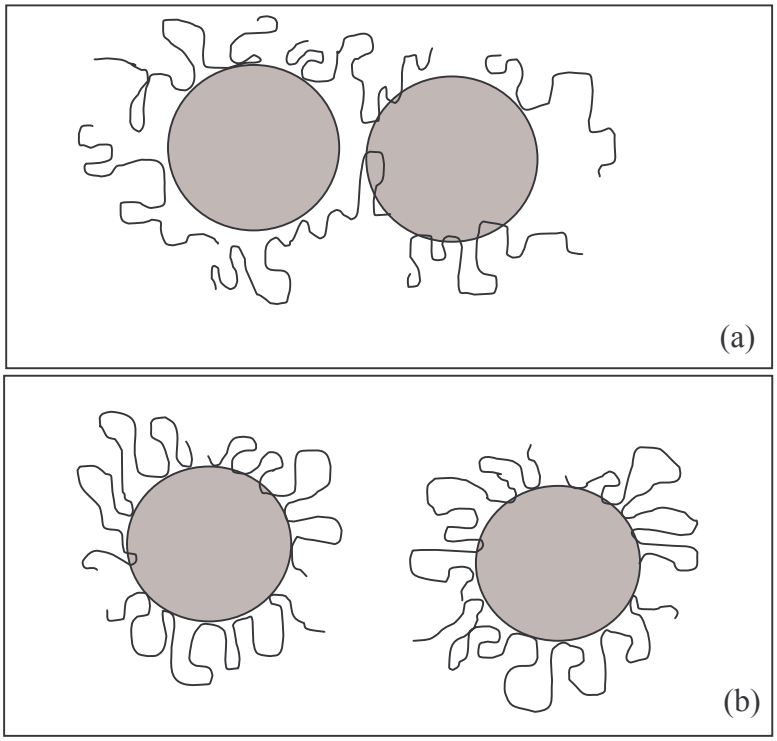


Figure I.4 : Schéma illustrant le phénomène de pontage.
(a) : faible concentration en polymère. (b) : forte concentration en polymère.

Pour de faibles concentrations en polymère, la longue chaîne va avoir tendance à s'adsorber sur plusieurs particules colloïdales à la fois (Figure 4a) et induire des interactions attractives entre celles-ci. Lorsque la concentration en polymère augmente, des répulsions de type stérique empêchent les colloïdes de venir au contact (Figure 4b) et stabilisent les dispersions.

I.A.5. Potentiels d'interaction.

I.A.5.1. Modèle DLVO.

La description la plus simple pour décrire les interactions entre des particules colloïdales est la somme du potentiel de van der Waals et du potentiel électrostatique : modèle DLVO (Derjaguin et Landau, 1941 et Verwey et Overbeek, 1948) [ISRAELACHVILI, 1985] :

$$W_{DLVO}=W_{vdW}+W_{e} \qquad \text{(I.7)}$$

La Figure I.5 présente l'allure générale du potentiel DLVO en fonction de la distance entre deux particules et de la force ionique de la solution.

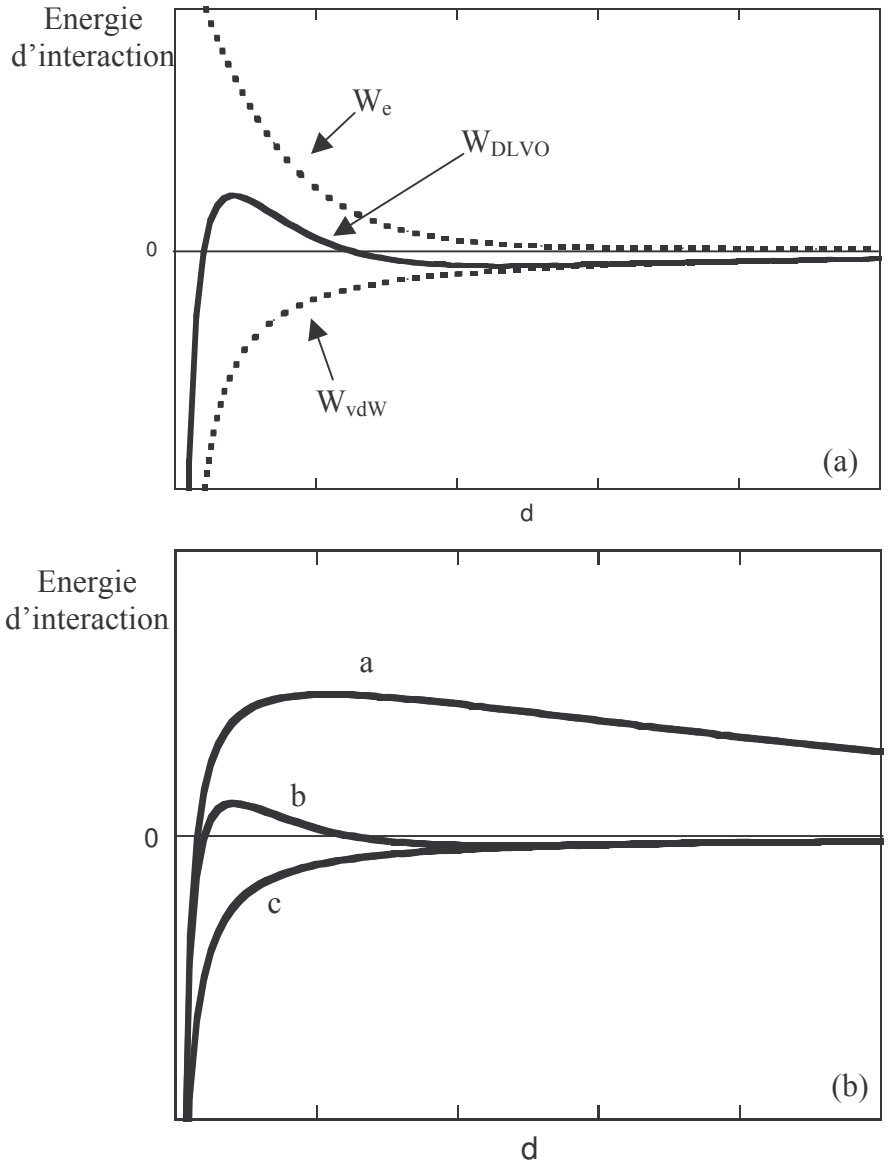


Figure I.5. Allure du potentiel d'interaction DLVO en fonction de la distance d entre deux particules colloïdales. (a) : Les lignes pointillées représentent les potentiels d'interaction électrostatique (l_D intermédiaire) et de van der Waals. La courbe en trait continu représente le potentiel DLVO, somme des potentiels électrostatique et de van der Waals. (b) Potentiel d'interaction entre deux particules chargées en fonction de la force ionique. (a) : l_D élevée (faible force ionique); (b) : l_D intermédiaire ; (c) : l_D faible (force ionique élevée).

Aux faibles distances, le potentiel possède un minimum primaire profond. Pour des distances supérieures, le potentiel électrostatique crée une barrière énergétique dont la hauteur va dépendre de la force ionique. Il existe ensuite un minimum secondaire peu profond W_s de

l'ordre de k_BT. Une augmentation de l'échelle autour de l'origine du potentiel DLVO Figure I.5 permet de le localiser :

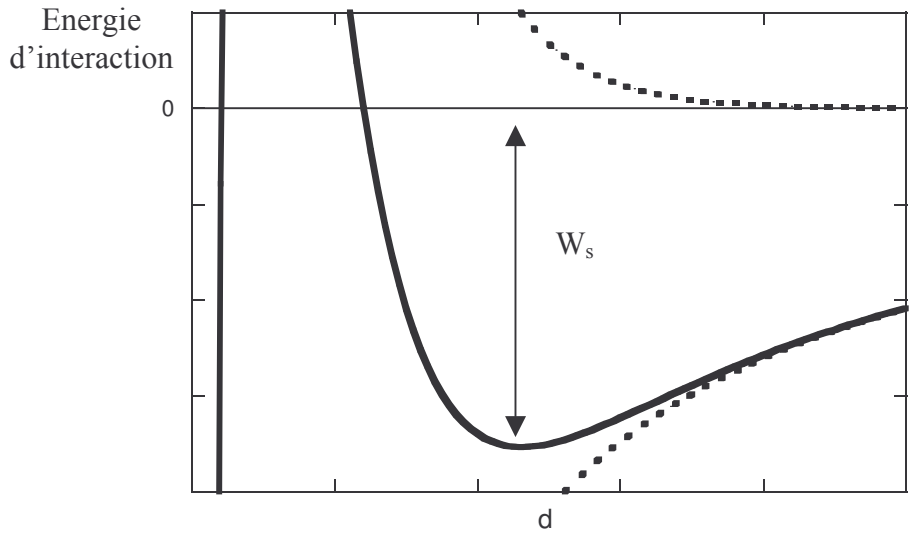


Figure I.6 : Potentiel d'interaction DLVO en fonction de la distance d entre les particules colloïdales.

Un potentiel de type DLVO possède donc deux minima : un minimum primaire profond et un minimum secondaire peu profond. Une barrière énergétique les sépare.

I.A.5.2. Autres exemples de potentiels d'interaction.

I.A.5.2.1. Interactions stériques et déplétion.

Le profil du potentiel entre deux particules soumises à des interactions de déplétion a pu directement être mesuré par un appareil de mesure de force appelé SFA (Surface Force Apparatus). Deux cylindres recouverts de mica sont plongés dans une solution choisie. La force est mesurée en fonction de la distance entre les surfaces. Le profil du potentiel d'interaction ainsi déterminé, pour une solution de CTAB (bromure de cetyltrimethylammonium), tensioactif cationique, [RICHETTI, 1992] est présenté Figure I.7 ci-dessous :

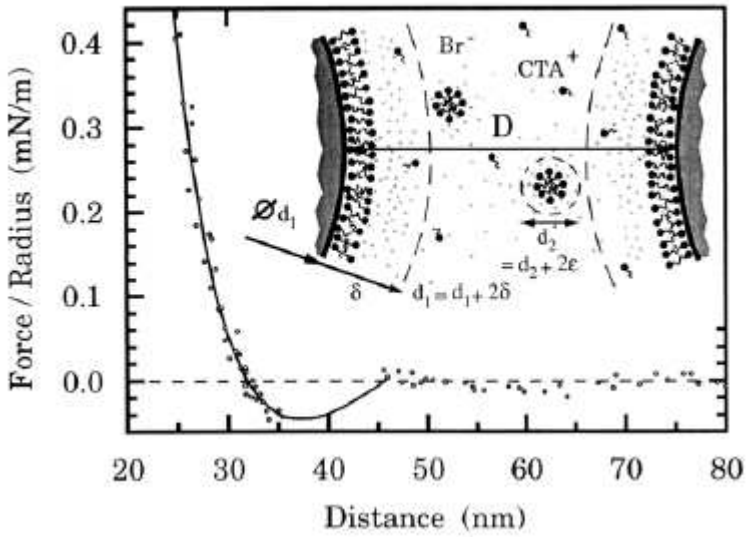


Figure I.7 : Potentiel d'interaction (force mesurée normalisée par le rayon moyen de courbure) en fonction de la distance entre les cylindres de mica recouverts de tensioactifs et immergés dans une solution de micelles de CTAB.

A faible distance, est présente une partie fortement répulsive due à l'interpénétration des doubles couches de tensioactifs (interaction stérique). A des distances plus élevées, la déplétion induit un minimum secondaire dont la profondeur dépend de la concentration en tensioactif. Pour des distances inférieures à 20 nm, le rapprochement des surfaces induit la désorption des tensioactifs. Les interactions de van der Waals entre les deux surfaces deviennent alors importantes et le système tombe alors dans un minimum primaire profond.

Le potentiel résultant présente donc, comme dans le modèle DLVO, deux minima dont le deuxième est peu profond (de l'ordre de k_BT). La présence des tensioactifs adsorbés aux interfaces empêche le système de tomber dans le minimum primaire.

I.A.5.2.2. Interactions stériques et pontage.

En présence de longues chaînes de polymère, le pontage induit une interaction attractive entre les particules colloïdales. Le profil d'interaction mesuré par SFA entre deux surfaces de mica recouvertes de polystyrène est présenté ci-dessous (Figure I.8) [SWENSON, 1998]:

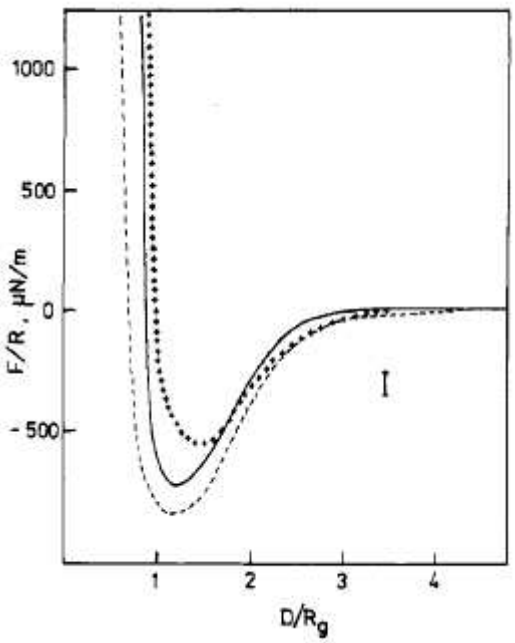


Figure I.8 : Force mesurée F (normalisée par le rayon de courbure R) en fonction de la distance D entre deux surfaces de mica recouvertes de polystyrène de différentes masses molaires dans du cyclohexane. La distance D est normalisée au rayon de giration R_g des macromolécules. Les trois profils correspondent à trois masses molaires différentes.

L'interpénétration des deux couches de polymères adsorbées sur les surfaces crée une interaction stérique fortement répulsive à faible distance. Le phénomène de pontage génère également un minimum secondaire. Comme dans le cas de la déplétion, la désorption des chaînes de polymère, lorsqu'on rapproche les surfaces jusqu'au contact, permet de révéler un minimum primaire profond [ISRAELACHVILI, 1980].

I.A.6. Stabilité des suspensions colloïdales.

Comme nous l'avons vu précédemment, la stabilisation de ces suspensions dépend de la somme des interactions entre les particules et de l'entropie. Nous avons vu que l'état dispersé est favorisé lorsque les particules sont chargées ou en présence de molécules tensioactives ou de polymères. Cependant des variations des paramètres physico-chimiques (pH, force ionique, concentrations) peuvent induire des énergies attractives plus ou moins grandes devant k_BT. Lorsque l'énergie d'interaction se compare à l'énergie thermique, l'entropie est à prendre en compte pour discuter de la stabilité des suspensions colloïdales. Dans ce cas, leur description s'appuie sur des arguments thermodynamiques.

La description des interactions a révélé un profil d'énergie relativement universel qui présente un minimum primaire profond (>>k_BT) et un minimum secondaire peu profond (≈k_BT). Dans le cas d'une interaction de type DLVO, l'état dispersé est favorisé lorsque les particules sont chargées. Une barrière énergétique peut alors maintenir le système dans un état dispersé métastable. Si le système tombe dans le minimum primaire profond l'énergie thermique ne suffit pas à redisperser la solution, l'agrégation est irréversible. Par ailleurs, la présence de polymères ou de tensioactifs peut rendre le minimum primaire inaccessible. Le système métastable peut dans ce cas être considéré comme stable. Les énergies d'interaction étant de l'ordre de k_BT, l'entropie devient importante pour la stabilisation des dispersions. Lorsque les particules s'agrègent, le minimum secondaire peu profond assure la réversibilité de la transition solution dispersée / solution agrégée. Une description thermodynamique permet alors de décrire le processus d'agrégation.

Pour illustrer ce type de floculation, nous proposons de décrire plus en détail le système colloïdal d'émulsion [BIBETTE, 1990 ; BIBETTE 1999]. Une émulsion directe, gouttes d'huile dans l'eau, par exemple, est stabilisée par l'ajout de tensioactifs. Pour de faibles concentrations en tensioactif, les gouttes d'huile sont dispersées dans la phase aqueuse et elles peuvent être considérées comme des particules stables (bien que l'émulsion soit métastable). Leur comportement peut alors être discuté par une approche thermodynamique.

Le diagramme de phases correspondant au système de gouttes d'huile de silicone (polydimethysiloxane) dans l'eau stabilisées par le SDS (dodecyl sulfate de sodium) est donné [BIBETTE, 1990] ci-dessous (Figure I.9) :

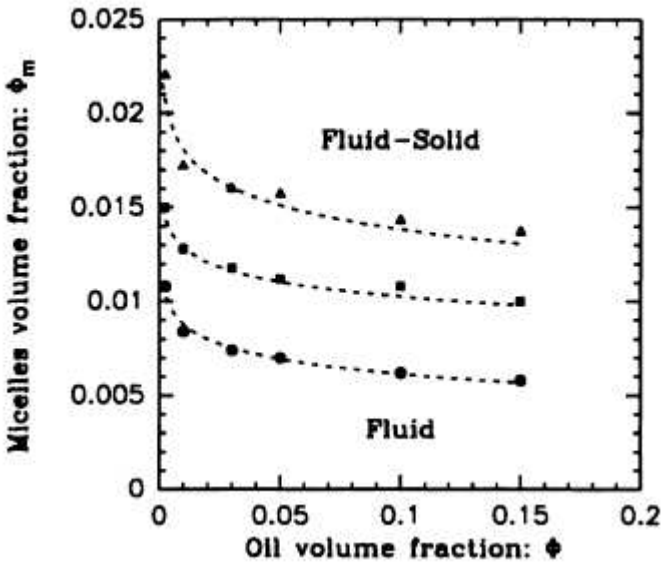


Figure I.9 : Diagramme de phases représenté dans le plan fraction volumique en micelles ϕ_m en fonction de la fraction volumique en gouttes d'huile ϕ. Les symboles représentent la limite entre une zone où les solutions sont dispersées et une zone où les gouttes d'huile ont floculé. Le déplacement de cette transition est fonction du diamètre des gouttes d'huile.
(●) : 0,93 µm ; (■) : 0,60 µm ; (▲) : 0.46 µm. Les lignes pointillées correspondent aux prédictions théoriques des transitions de phase.

Lorsqu'on augmente la quantité de tensioactifs, les interactions de déplétion induisent la formation d'une phase dense de gouttes d'huile agrégées.

La transition se déplace avec la taille des grosses particules, en accord avec ce qui est attendu pour une agrégation par déplétion. Le potentiel d'interaction est proportionnel au rapport de taille entre les grosses et les petites particules. Ces observations peuvent, par exemple, être mises à profit pour réaliser un tri des gouttes d'huile selon leur taille.

La transition solution dispersée / solution floculée est réversible. Une solution, initialement floculée, se redisperse par agitation modérée lorsqu'on la dilue avec de l'eau pure par exemple. La thermodynamique permet de décrire cette transition en utilisant un modèle de transition gaz-solide. On assimile la phase dispersée à un gaz parfait (ϕ<20%). Pour des émulsions calibrées, c'est-à-dire possédant une distribution étroite des tailles, le système

floculé présente une structure compacte qui peut être assimilée à une phase solide. L'expression de la ligne de transition entre la solution dispersée et la solution agrégée obtenue, a la forme universelle d'une transition gaz / solide [BIBETTE, 1990] :

$$\phi_m = A\left(-\ln\phi + B\right) \qquad \text{(I.8)}$$

où ϕ_m est la fraction volumique en micelles, ϕ la fraction volumique en gouttes d'huile, A est lié au rapport des tailles des particules et B est proportionnel à la différence des origines des potentiels chimiques entre le solide et le gaz.

Dans le cas général de systèmes où les particules colloïdales sont allongées ou possèdent une distribution large en taille, l'agrégation par déplétion conduit à des phases moins organisées et à une dispersion des lignes de transition qui rend l'analyse des diagrammes de phases plus compliquée.

I.B.1. Caractérisations physiques.

Afin de décrire et d'analyser de façon précise les comportements des suspensions colloïdales, il est nécessaire d'en réaliser des caractérisations physiques. Nous présentons brièvement, dans cette deuxième partie, les différentes techniques utilisées pour mener à bien l'étude expérimentale des deux systèmes étudiés dans cette thèse.

I.B.1. Diffusion du rayonnement.

La diffusion du rayonnement est une technique très utilisée pour caractériser les systèmes colloïdaux. Elle apporte des informations sur la taille, la morphologie et la distribution spatiale des objets dispersés [GLATTER, 1982 ; BERNE, 2000 ; NALLET, 2000].

Le principe expérimental général de la diffusion statique du rayonnement est schématisé ci-dessous :

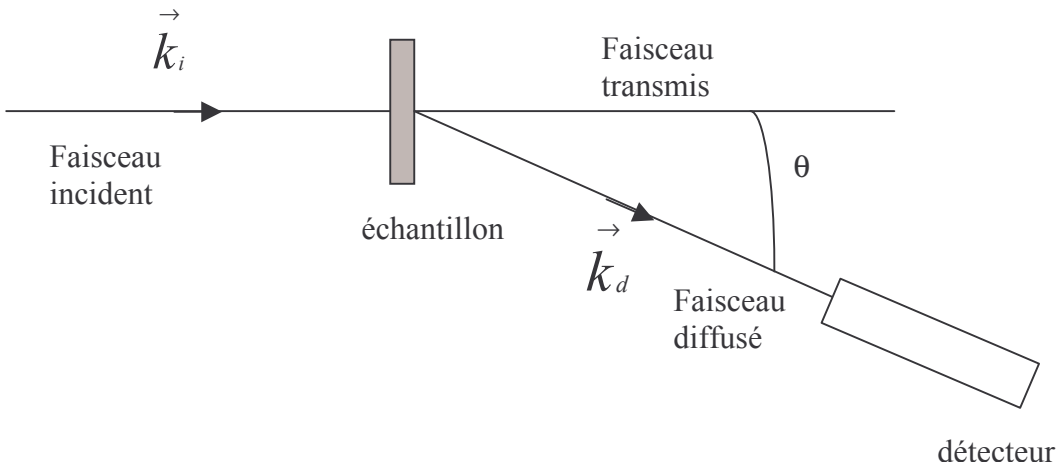


Figure I.10 : Schéma du principe expérimental de diffusion du rayonnement.

L'échantillon est soumis au faisceau incident de vecteur d'onde $\vec{k_i}$. $\vec{k_d}$ correspond au faisceau diffusé. Le vecteur d'onde de diffusion est défini par $\vec{q}=\vec{k_d}-\vec{k_i}$, de module $q=\frac{4\pi n}{\lambda}\sin(\theta/2)$ où n est l'indice de réfraction du solvant, λ la longueur d'onde du rayonnement incident et θ l'angle entre le détecteur et le faisceau incident.

L'intensité diffusée par une suspension colloïdale est composée de deux termes dépendants du vecteur d'onde:

- le facteur de structure S décrit la structuration ou l'organisation au sein des systèmes colloïdaux.
- Le facteur de forme noté P renseigne sur la forme et la taille des objets diffusants.

Pour un système idéal de particules sphériques rigides en interaction, l'intensité diffusée s'écrit : $$I(q)=P(q).S(q) \qquad \text{(I.9)}$$

Lorsque la longueur d'onde du rayonnement incident est grande devant la taille des particules, l'intensité diffusée est représentative de leur forme et de leur dimension (facteur de forme). Pour des systèmes organisés, l'information sur la structure du système est obtenue par la diffusion d'un rayonnement dont la longueur d'onde correspond à la taille caractéristique de la structure. Les interférences obtenues sont représentatives de la distance entre les objets (facteur de structure). Cette diffusion constructive est appelée diffraction.

Selon la source du rayonnement choisi (lumière, neutrons, rayons X), on pourra obtenir des informations sur la structuration ou la forme des particules colloïdales en suspension.

I.B.2. Spectroscopie.

Les méthodes spectroscopiques permettent d'obtenir des informations sur les systèmes colloïdaux : depuis la nature chimique des molécules jusqu'à l'organisation des colloïdes à l'échelle micrométrique, en passant par la structure des molécules. Le système est soumis à une excitation extérieure de fréquence choisie. Selon la gamme de fréquence, la réponse du système donnera des informations à différentes échelles.

Les phénomènes à l'échelle moléculaire apparaissent à très hautes fréquences. La relaxation électronique est détectable dans le domaine ultraviolet et visible ($\nu = 10^{14}$ à 10^{15} Hz). Le

domaine infrarouge ($\nu = 10^{11}$ à 10^{14} Hz) correspond aux vibrations moléculaires. La spectroscopie dans le domaine des micro ondes ($\nu = 10^{8}$ à 10^{11} Hz) est utilisée pour obtenir des informations sur les niveaux d'énergie de rotation des molécules, la longueur et les angles entre les liaisons covalentes.

Les phénomènes à plus grande échelle, concernant des objets de taille micrométrique ou des effets collectifs, apparaissent à des fréquences plus faibles. C'est par exemple le cas pour des systèmes colloïdaux où les dynamiques sont relativement lentes. Les mesures des propriétés diélectriques, dont les fréquences caractéristiques sont relativement faibles, se révèlent être bien adaptées pour étudier la structure des suspensions colloïdales.

I.B.2.1. Absorption ultraviolet-visible.

Une molécule est capable d'absorber une onde monochromatique dont la longueur d'onde correspond à la transition entre deux états électroniques. L'énergie $h\nu$ du photon absorbé correspond à : $h\nu = E_1 - E_2$, où E_1 est l'énergie de l'état excité et E_2 celle de l'état fondamental. Les énergies mises en jeu sont spécifiques de la nature des liaisons chimiques et de la structure de la molécule. L'absorption UV-Visible peut donc aider à identifier une molécule.

La source de radiation est produite par différentes lampes selon la gamme de fréquence. Le spectromètre que nous avons utilisé permet de balayer des longueurs d'onde λ allant de 200 à 900 nm. Deux sources sont utilisées : une lampe au deutérium émettant dans l'ultraviolet jusqu'à 325 nm et une lampe au tungstène pour les longueurs d'onde plus élevées. Un élément dispersant permet d'obtenir des rayonnements monochromatiques qui balayent la gamme de longueur d'onde souhaitée. Le faisceau incident est divisé en deux à l'aide de miroirs afin de disposer sur le trajet du faisceau, parallèlement à l'échantillon, une cellule de référence. L'échantillon est placé dans une cellule en quartz dont l'épaisseur e varie entre 1 et 5 mm. Le solvant est souvent choisi comme référence. Un photomultiplicateur détecte le faisceau transmis par l'échantillon (Figure I.11).

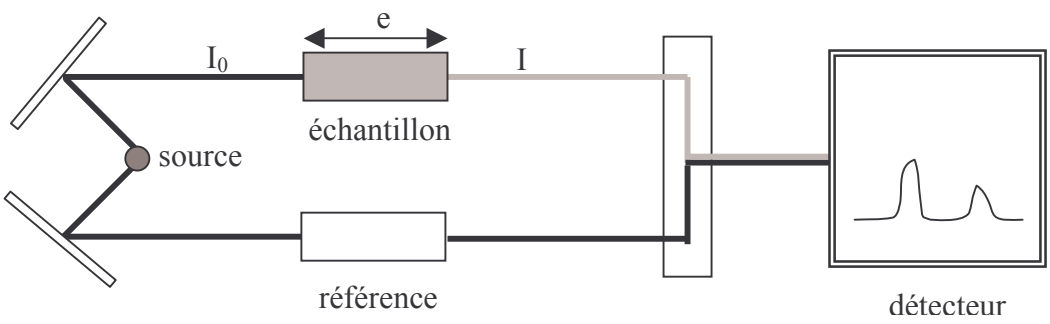


Figure I.11 : Schéma du dispositif expérimental de spectroscopie d'absorption.

L'intensité absorbée par l'échantillon varie avec l'épaisseur e de la cellule de l'échantillon selon la loi de Beer-Lambert :

$$\log\frac{I}{I_o}=-\varepsilon[J]e \qquad \text{(I.10)}$$

où I_0 est l'intensité du faisceau incident, I l'intensité du faisceau transmis par l'échantillon et [J], la concentration en espèce J dans la solution. ε est appelé coefficient d'extinction molaire. Il est spécifique de l'espèce en solution et dépend de la fréquence. L'absorbance A (ou la densité optique) est un nombre sans dimension égal au produit ε[J]e. Le rapport I/I_0 est la transmittance T de l'échantillon et logT=-A.

Ainsi, la mesure expérimentale de l'absorbance revient à déterminer le rapport d'intensité entre le faisceau incident et le faisceau transmis.

L'absorption est enregistrée en fonction de la longueur d'onde. La Figure I.12 représente l'allure caractéristique d'une absorption en fonction de la longueur d'onde.

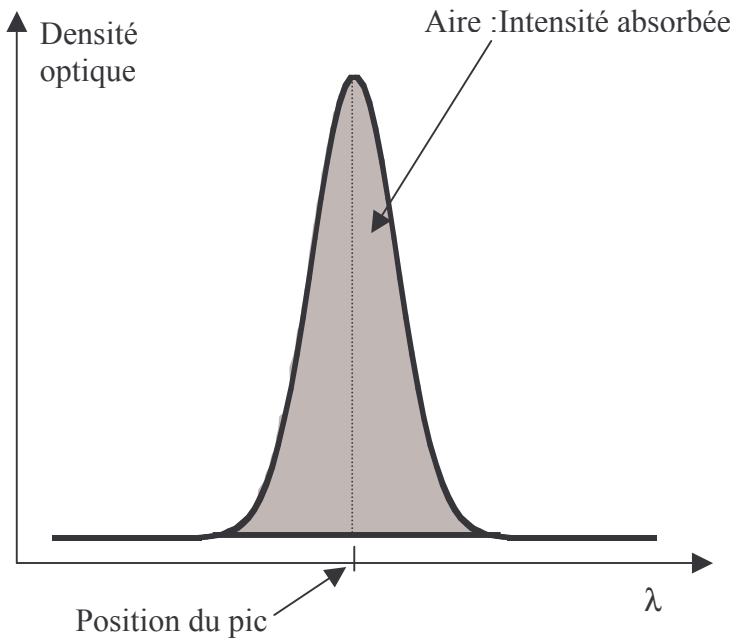


Figure I.12 : Allure caractéristique d'une absorption : densité optique en fonction de la longueur d'onde λ.

A partir de ces mesures d'absorption, on détermine deux grandeurs caractéristiques : la position du pic d'absorption située au maximum d'intensité et l'intensité absorbée qui correspond à l'aire sous le pic. Ces grandeurs, sensibles de la concentration et à la nature chimique des espèces en solutions, permettent de les distinguer.

I.B.2.2. Mesures diélectriques.

La réponse d'un système à une sollicitation électrique permet d'apporter des informations sur la taille et la structure des objets en suspension. L'appareil que nous avons utilisé permet de balayer des fréquences comprises entre 10^2 et $1{,}5.10^7$ Hz.

Les solutions colloïdales sont généralement constituées d'un milieu dispersé et d'un solvant. Lorsqu'ils sont séparés, leur constante diélectrique et leur conductivité ne présentent pas de dépendance en fréquence. Par ailleurs, ces deux milieux possèdent généralement des

propriétés diélectriques et de conduction différentes. Par ce contraste, leur mélange va faire naître une dépendance en fréquence des propriétés électriques.

Nous allons nous intéresser à des systèmes dont la conductivité intrinsèque est indépendante de la fréquence (dans la gamme de fréquence concernée). C'est le cas des dispersions de nanotubes de carbone dans l'eau dont nous discuterons le comportement diélectrique au Chapitre III. Dans le régime linéaire, la réponse d'un système à une sollicitation électrique $\vec{E}$ dépendant de la fréquence ν, est donnée par la loi d'Ohm :

$$\vec{\Omega}=i\omega\varepsilon_0\varepsilon^*\vec{E}=\sigma^*\vec{E}=\left(\sigma(\nu)+2\pi i\nu\varepsilon_0\varepsilon(\nu)\right)\vec{E} \qquad \text{(I.11)}$$

où $\vec{\Omega}$ est la densité de courant macroscopique, ε_0 la constante diélectrique du vide, ε* et σ* sont la constante diélectrique et la conductivité complexes de la solution, et, ε et σ les parties réelles de la constante diélectrique et la conductivité.

La conductivité et la constante diélectrique complexes du système étant des caractéristiques dépendantes, la connaissance de ε*(ν) (ou de σ*(ν)) caractérise complètement le système. De manière équivalente, et plus communément utilisées pour l'étude de systèmes colloïdaux, ε(ν) et σ(ν) donnent toutes les informations sur le comportement du système.

La description de la dépendance en fréquence de la constante diélectrique nécessite l'introduction de modèles de relaxations. La modélisation de la dynamique des systèmes permet de donner une expression de ε et σ. Lorsque le système possède une seule taille caractéristique, sa relaxation diélectrique peut être décrite par un modèle avec un seul temps de relaxation ou modèle de Debye (ou de charges liées). Les expressions des parties réelles de la constante diélectrique et de la conductivité sont :

$$\varepsilon(\nu)=\varepsilon_{solv}+\frac{\varepsilon_s-\varepsilon_{solv}}{1+\nu^2\tau^2} \qquad \text{(I.13)}$$

$$\sigma(\nu)=\sigma_{DC}+2\pi\varepsilon_0\frac{(\varepsilon_s-\varepsilon_{solv})\nu^2\tau}{1+\nu^2\tau^2} \qquad \text{(I.14)}$$

où ε_s est la constante diélectrique à fréquence nulle ou statique, ε_{solv} la constante diélectrique du solvant, σ_{DC}, la conductivité à fréquence nulle, τ le temps caractéristique de relaxation.

Pour décrire une dispersion de relaxation autour d'un temps caractéristique, le modèle de Debye généralisé proposé par K.S. Cole et R.H. Cole peu être utilisé [COLE, 1941].

D'autres systèmes possèdent une distribution large de tailles caractéristiques. C'est souvent le cas des systèmes colloïdaux agrégés. Les particules se « collent » au hasard et forment en général des amas de taille hétérogène dont la compacité est très inférieure à celle d'un solide cristallin de structure compacte. De plus, ce type d'agrégation peut conduire à des structures possédant des motifs de répétition dits auto similaires. L'objet garde la même structure quelle que soit l'échelle à laquelle on le regarde. On appelle fractales les structures qui possèdent cette propriété. Les modèles de relaxation utilisés dans ce genre de système conduisent à des comportements décrits par des expressions en lois de puissance où l'exposant universel dépend la dimension fractale du système [SCHAEFER, 1984 ; DIETLER, 1986].

La taille des amas peut grossir jusqu'à la formation d'un amas infini. Les solutions colloïdales peuvent ainsi percoler. La percolation est la formation d'une grosse structure à partir de petits objets qui résultent par exemple de connections locales par liaison chimique (résines époxy ou polyuréthane) ou liaison physique (gélatine). Dans ces systèmes, le nombre de liaisons ou connections entre les objets augmentant fortement, les propriétés des solutions obtenues changent. On peut obtenir un gel ou un solide élastique. Il y a des conséquences sur les propriétés mécaniques mais aussi sur d'autres propriétés du système. A la percolation, les propriétés de conduction ou diélectriques peuvent aussi être fortement modifiées. Les études théoriques et expérimentales sur les comportements de conduction et diélectriques sont nombreuses [CLERC, 1990]. Les études expérimentales concernent essentiellement des matériaux solides composites [DOYLE, 1995 ; YOSHIDA, 1991], les systèmes de microémulsions [van DIJK, 1986] ou les solutions de phase éponge [CATES, 1995].

La relaxation diélectrique de ces systèmes, qui est la superposition de nombreuses relaxations, dues à la forte dispersion des tailles des agrégats, s'écarte largement d'une relaxation de type Debye. Dans un modèle de percolation idéal où les objets sont aléatoirement disposés et où la connexion entre les objets ne dépend que de leur concentration, ε et σ varient en loi de puissance de la fréquence [CLERC, 1990]. Ce qui conduit, pour certains systèmes, à des comportements particuliers de la constante diélectrique statique et de la conductivité près de la percolation.

Les dispersions de nanotubes de carbone représentent des systèmes diélectriques mixtes pour lesquels le milieu continu qui est le solvant (tensioactifs ioniques dans l'eau) est moins conducteur que les nanotubes de carbone. Regardons les comportements diélectriques de systèmes qui possèdent des caractéristiques diélectriques comparables, les solutions de microémulsions d'eau salée dans l'huile par exemple. Pour ces systèmes, la percolation peut être engendrée par l'augmentation de la fraction volumique d'eau dans la solution. Un

exemple de mesures des parties réelles de la conductivité et de la constante diélectrique est présenté Figure I.13 ci-dessous [CLARKSON, 1988] :

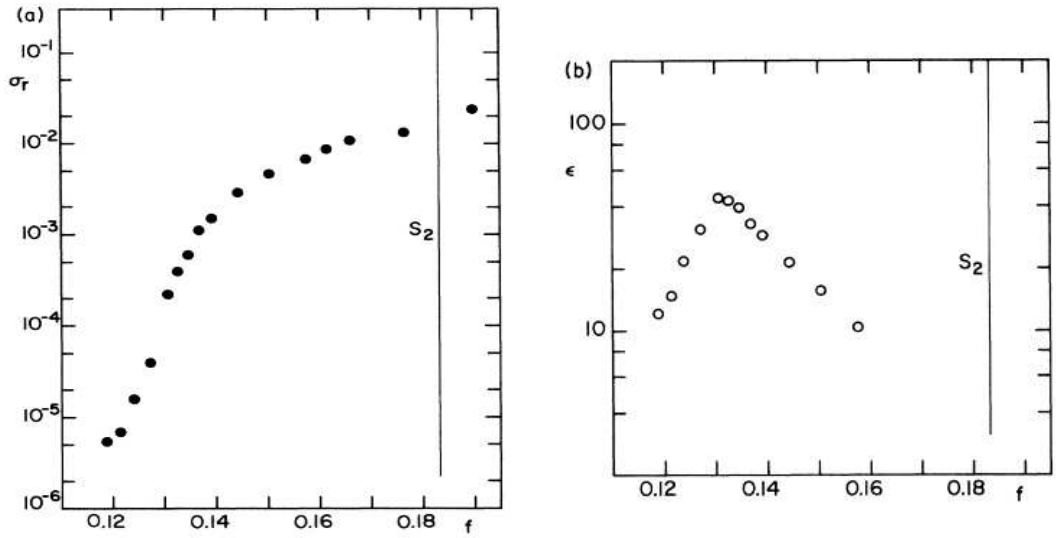


Figure I.13 : Comportements observés à la percolation pour le système de microémulsion eau salée / dodecyl sulfate de sodium / toluène / butanol en fonction de la quantité d'eau salée f. (a) : conductivité constante ; (b) : diélectrique statique.

Lorsqu'on augmente la fraction volumique en gouttelettes f, elles s'agrègent et percolent (f≈0,13). Les agrégats de gouttelettes d'eau salée forment des chemins conducteurs au sein du solvant isolant et induisent une forte augmentation de la conductivité lorsqu'on s'approche du seuil de percolation. La fraction critique à la percolation correspond au point d'inflexion Figure 13a. La constante diélectrique statique augmente fortement lorsque les gouttelettes s'agrègent. Des zones de forte capacité apparaissent lorsque les agrégats grossissent et se rapprochent. A la percolation, la formation d'un agrégat infini les court-circuite entraînant une diminution de la constante diélectrique (Figure 13b).

Nous retrouverons certains de ces comportements lors de la caractérisation par mesures diélectriques des dispersions de nanotubes de carbone.

Conclusion

Nous avons vu, dans ce chapitre, à travers quelques exemples, que les comportements des systèmes colloïdaux présentent des aspects qui relèvent de la thermodynamique alors que d'autres sont totalement contrôlés par la cinétique.

Pour discuter de la stabilité des systèmes colloïdaux, il est nécessaire d'identifier la nature des interactions mises en jeu entre les particules colloïdales. Le bilan des énergies d'interaction et de l'entropie va contrôler l'état dispersé ou agrégé de la solution.

Enfin, nous avons donné une brève présentation des techniques expérimentales utilisées pour caractériser les solutions colloïdales étudiées dans cette thèse.

Chapitre II

Les rubans de pentoxyde de vanadium.

II.1. Introduction.

Les rubans de pentoxyde de vanadium (V_2O_5) sont connus et étudiés depuis plus d'un siècle. C'est Ditte, en 1885, qui en réalise pour la première fois la synthèse [DITTE, 1885]. L'étude de ces particules inorganiques a révélé des caractéristiques et des comportements très intéressants autant d'un point de vue fondamental que pour des applications industrielles.

La structure multilamellaire du xérogel (gel contenant très peu d'eau) permet l'intercalation de molécules pour la formation de matériaux hybrides [TAKAHARA, 2000]. On peut, par exemple, orienter des macromolécules entre les rubans ou y insérer des ions pour réaliser des électrodes réversibles présentes dans les batteries [BRAITHWAITE , 1999]. Les rubans de V_2O_5 sont des conducteurs ioniques et électroniques [KITTAKA, 1996 ; LIVAGE, 1996]. Les études sur leurs propriétés de conduction ont permis de tirer profit de leurs caractéristiques antistatiques utilisées dans l'industrie de la photographie.

Les rubans de V_2O_5 peuvent être obtenus par de nombreuses méthodes de synthèse. Ditte avait, par exemple, synthétisé ses échantillons en chauffant du vanadate d'ammonium et par traitement du résidu à l'acide nitrique chaud, il obtenait un gel de couleur rouge sang de pentoxyde de vanadium. Ces gels peuvent aussi être directement produits à partir de la poudre de l'oxyde. Ils se forment lentement (environ un an) lorsqu'on y ajoute de l'eau et plus rapidement (2 heures) par réaction avec du peroxyde d'hydrogène H_2O_2. A la fin des années 1970, un regain d'intérêt pour la synthèse par voie sol-gel a conduit à de nouvelles études sur les oxydes [BRINKER, 1990] et notamment sur les rubans de V_2O_5. Cette méthode de chimie douce est basée sur l'hydrolyse et la condensation de molécules précurseurs. Elle permet d'obtenir des particules de taille homogène et contenant peu d'impuretés. Nous avons choisi cette méthode de synthèse pour préparer nos échantillons.

La formation des rubans peut être décrite par un processus de condensation comparable à une polymérisation inorganique [LIVAGE, 1996]. La réaction entre des précurseurs hydroxylés ($VO(OH)_3(OH_2)_2$) va conduire à la formation de liaisons hydroxo (V-OH-V) entre les précurseurs par une réaction appelée olation et à la formation de liaisons oxo

(V-O-V) par oxolation. Les réactions d'olation conduisent à des objets unidimensionnels qui s'épaississent dans un deuxième temps par oxolation pour former des rubans (Figure II.1).

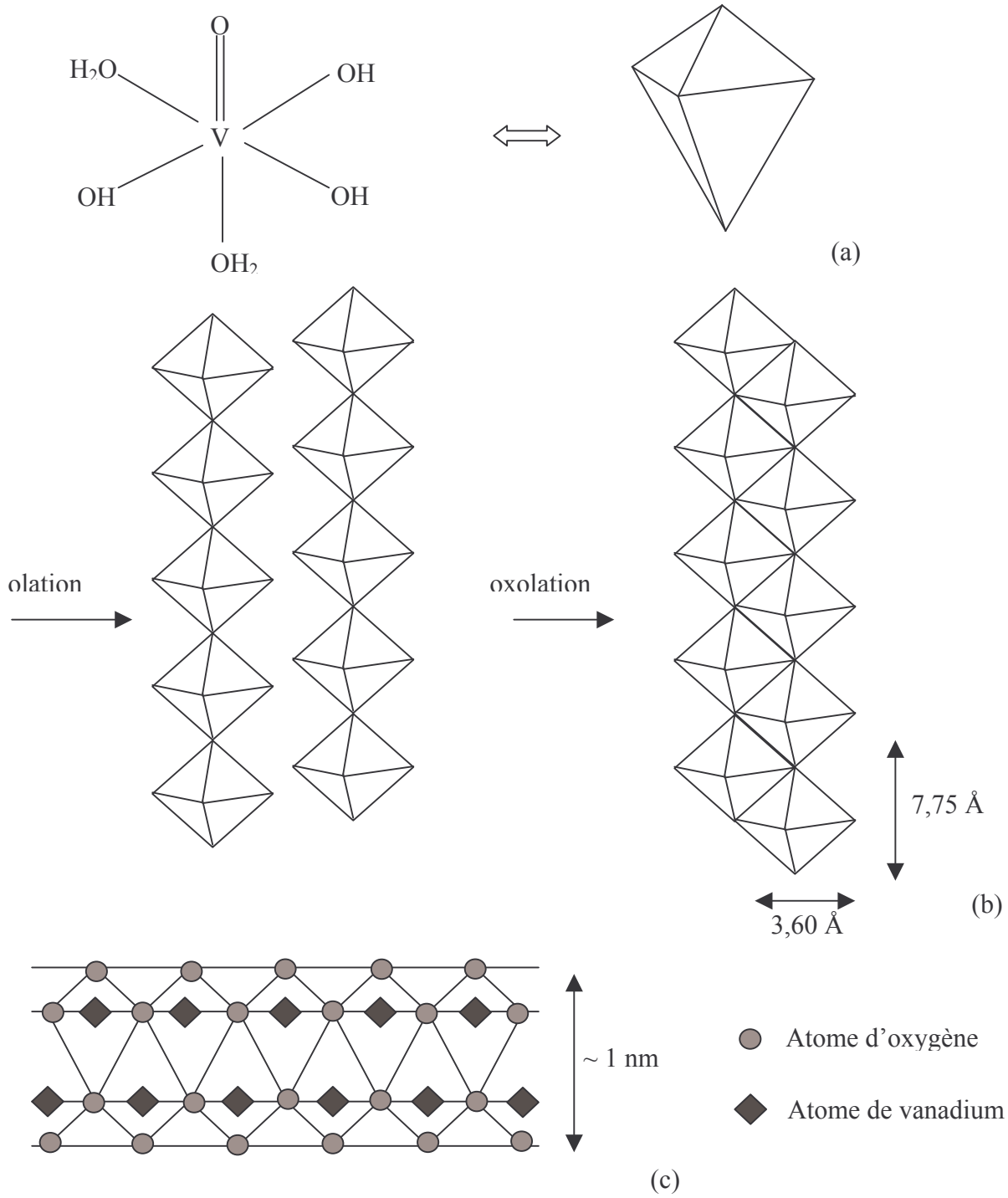


Figure II.1 : Formation et structure des rubans de V_2O_5. (a) : Formule développée et structure tridimentionnelle du précurseur neutre des rubans. (b) : Réaction d'olation suivie d'une oxolation conduisant à la formation d'un ruban. (c) : Structure d'un ruban de V_2O_5.

Ainsi, les rubans de V_2O_5 sont composés de plans de bipyramides liées par des liaisons oxo.

La microscopie électronique à transmission révèle un enchevêtrement de particules fibrillaires relativement flexibles (Figure II.2). On peut identifier la structure en ruban des particules qui se sont déposées selon leurs différentes faces sur la grille de microscopie.

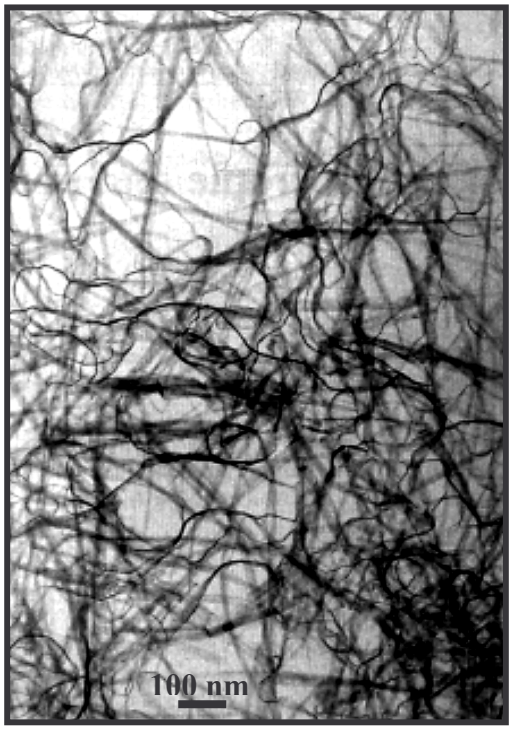


Figure II.2 : Photographie de microscopie électronique à transmission d'un échantillon de rubans de V_2O_5.

La longueur des rubans de V_2O_5 peut atteindre quelques microns. Leur largeur, mesurée par diffusion des neutrons ou des rayons X [ZOCHER, 1925 ; BAFFIER 1990 ; PELLETIER et al., 2000], varie selon les méthodes de synthèse. Elle atteint 60 nm pour une synthèse par dissolution de la poudre de l'oxyde de vanadium dans l'eau, alors qu'elle n'est que de 10 nm pour une synthèse par dissolution dans l'eau oxygénée. Selon les travaux de O. Pelletier et collaborateurs [PELLETIER, 2000], les mesures par diffusion des rayons X de la largeur des rubans, synthétisés par voie sol-gel, donnent une valeur de 25 ± 5 nm. L'épaisseur des rubans est elle fixée à environ 1 nm par leur structure cristalline (Figure II.1) [YAO, 1992].

Ces particules fortement anisotropes conduisent à haute concentration à des phases organisées [ZOCHER, 1925 ; DAVIDSON 1995]. Les rubans s'orientent selon une direction

privilégiée pour former une phase nématique. La dilution conduit à des suspensions isotropes dans lesquelles les rubans sont aléatoirement orientés (Figure II.3).

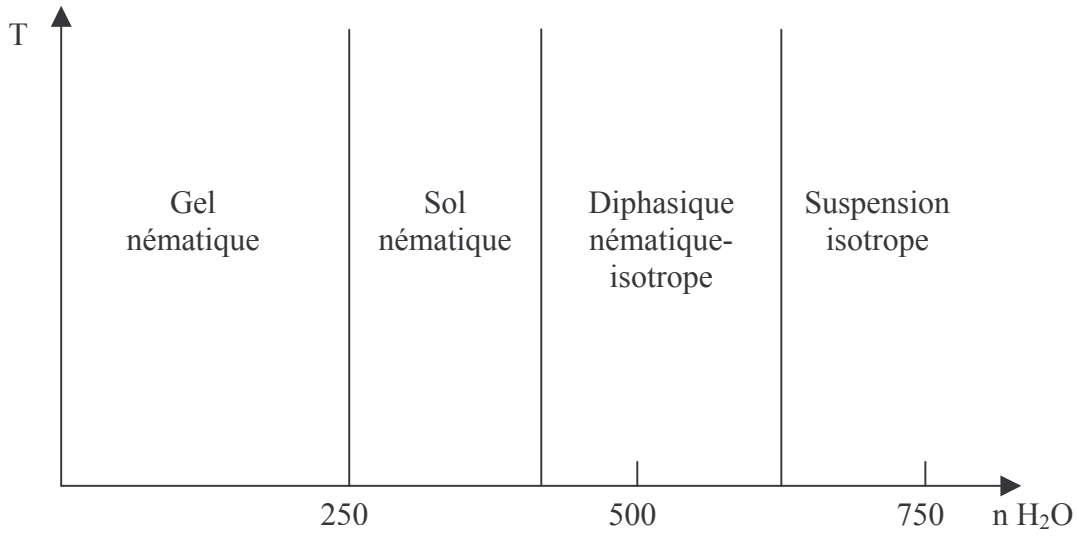


Figure II.3 : Diagramme de phases binaire V_2O_5 / H_2O.

n correspond au nombre de mole d'eau par mole de V_2O_5. A haute concentration, les rubans forment une phase gel nématique, puis par dilution, on obtient une phase nématique liquide (sol). La transition nématique / isotrope étant du premier ordre, avant le domaine isotrope, les solutions sont diphasiques. Nous avons essentiellement travaillé sur des solutions situées dans le domaine isotrope (n>625).

Dans la suite de ce travail, nous avons choisi d'exprimer la quantité de vanadium dans les solutions en nombre de mole de vanadium par litre. Les solutions sont isotropes au-dessous de n=625, ce qui correspond à une concentration en vanadium C=0,18 mol/L. les échantillons sur lesquels nous avons travaillé sont environ dix fois plus dilués, leurs concentrations sont inférieures à 0,016 mol/L.

Les rubans de V_2O_5 appartiennent à une famille d'oxydes pour laquelle le vanadium atteint son degré d'oxydation maximal, +V : les vanadates. Les vanadates sont relativement stables en solution et sont d'une grande diversité. En effet, ces oxydes voient leur taille et leur charge évoluer en fonction du pH et de la concentration en vanadium. Leur diagramme de prédominance (Figure II.4) a été établi par RMN du ^{51}V et analyses potentiométriques [LIVAGE, 1991].

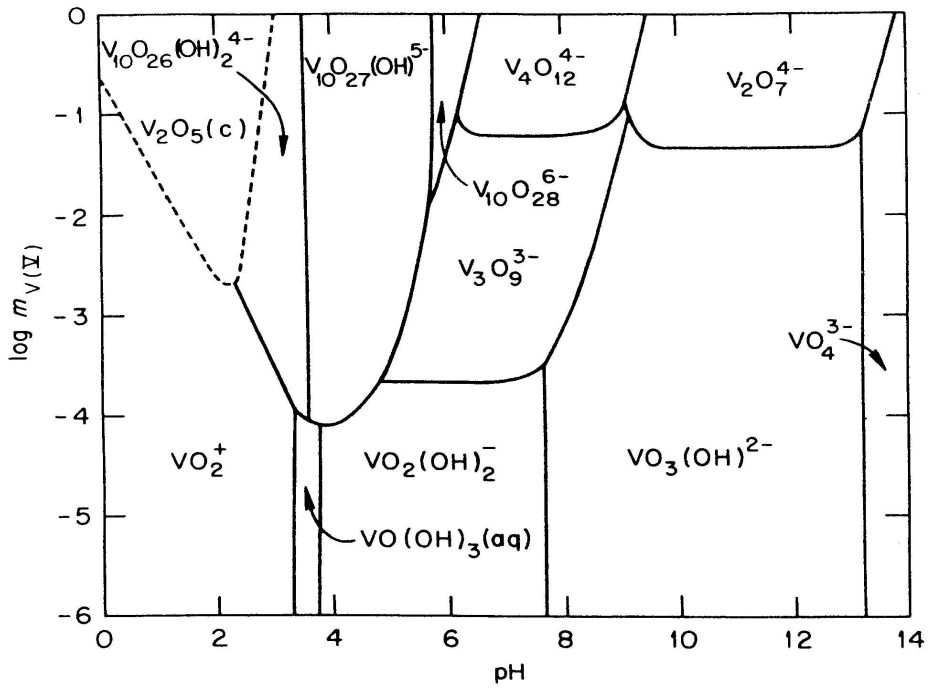


Figure II.4 : Diagramme de prédominance des vanadates en solutions aqueuses à 25°C en fonction de la concentration en vanadium (m_V) et du pH.

Le vanadium au degré d'oxydation élevé (+V) est très chargé, il se stabilise par la formation de liaison oxo. Ainsi, à haut pH, le vanadium s'entoure de quatre atomes d'oxygène et forme des solutions très alkalines d'ions VO_4^{3-}. A basse concentration ($C<10^{-4}$ mol/L), une protonation se produit lorsqu'on diminue le pH. Ainsi, apparaissent des ions hydrolysés de formule $H_n(VO_4)^{3-n}$ dont la charge diminue jusqu'à n=3. A très faible pH, une espèce de charge positive VO_2^+ est stable, son domaine de stabilité s'étend jusqu'à des concentrations élevées. Pour les concentrations élevées en vanadium (supérieures à 10^{-3} mol/L), la situation est plus compliquée. On observe l'augmentation de la taille des ions par condensation. Des espèces monomères forment des chaînes ou des cycles par oxolation. La diminution du pH favorise cette condensation. Ainsi, autour de pH=11, on trouve les pyrovanadates $(V_2O_7)^{4-}$, composés de deux monomères. Ensuite, vers pH=7, les ions composés de quatre précurseurs, les méthavanadates $(V_4O_{12})^{4-}$ sont présents. Autour de pH=3, on forme les décavanadates, composés de dix monomères : $(V_{10}O_{28})^{6-}$ et leurs formes protonées $(H_nV_{10}O_{28})^{(6-n)-}$. Cette augmentation de la taille des ions en solution peut conduire à la formation de particules solides, les rubans de V_2O_5.

Le domaine de prédominance des rubans de V_2O_5, délimité par une ligne pointillée (Figure II.4), se situe à bas pH et à haute concentration en vanadium. A l'extérieur de ce domaine se trouve le domaine de prédominance des VO_2^+ et à pH plus élevé, celui des $(H_2V_{10}O_{28})^{4-}$ que

nous appellerons décavanadates (sans mentionner leur degré de protonation). Nous pouvons remarquer que le domaine d'existence des rubans à une forme particulière. Un maximum de stabilité des particules est observé autour de pH=2,6. Ce pH correspond au point isoélectrique des particules [JOLIVET, 1994]. Le point isoélectrique représente le pH pour lequel le nombre de charges de surface positives et négatives se compensent exactement. Les rubans de V_2O_5 s'ionisent spontanément dans l'eau. En effet, les groupes de surface (V=O) réagissent avec l'eau et s'hydroxylent. Ces groupes de surface hydroxo (V-OH) ont une forte tendance à s'ioniser par des réactions acido-basiques. Les réactions d'ionisation conduisent à la formation des groupes $V\text{-}O^-$ ou $V\text{-}OH_2^+$. Les V_2O_5 hydratés peuvent ainsi être décrits comme des polyampholytes. Les réactions acides-bases correspondantes sont :

$$V\text{-}OH + H_2O \rightarrow V\text{-}O^- + H_3O^+ \qquad (II.1)$$

$$V\text{-}OH + H_2O \rightarrow V\text{-}OH_2^+ + OH^- \qquad (II.2)$$

$$2\ V\text{-}OH \rightarrow V\text{-}O^- + V\text{-}OH_2^+ \qquad (II.3)$$

Ainsi, selon cette description, les rubans de V_2O_5 possèdent à leur surface des fonctions ou sites susceptibles de s'ioniser. Selon le pH, le nombre de sites positifs et négatifs varie. Pour des pH inférieurs au point isoélectrique, les rubans possèdent un excès de charges positives. Pour des pH supérieurs à 2,6, ils sont globalement négatifs.

Les rubans de V_2O_5 sont des particules colloïdales intéressantes. Nous venons de voir que leur charge dépend du pH. Connaissant l'importance de la présence des interactions électrostatiques pour la stabilité des systèmes colloïdaux (cf. I.A.5.1.), on peut s'attendre à des comportements originaux. De plus, leur stabilité dépend du pH et de la concentration en vanadium. Au-dessous d'une concentration critique, on assiste à leur dissolution en petites espèces ioniques : VO_2^+ ou décavanadates ($V_{10}O_{26}(OH)_2^{4-}$). Cette limite d'existence sera discutée en détail.

Nous nous sommes attachés dans ce travail à l'étude de la stabilité des suspensions de rubans de V_2O_5. Pour cela, nous avons précisé les limites de leur domaine d'existence. Du diagramme de phases concentration en vanadium / pH obtenu et de la caractérisation physique des solutions colloïdales, nous avons voulu dégager les comportements des solutions relevant de la cinétique et ceux contrôlés par la thermodynamique [VIGOLO B., 2002].

II.2. Préparation des échantillons.

Nous avons préparé nos échantillons selon une synthèse par voie sol-gel en collaboration avec Jacques Livage et Thibaud Coradin au Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée (Jussieu, Paris 6). Cette méthode consiste à faire passer une solution aqueuse de méthavanadate de sodium ($NaVO_3$) de concentration 1 mol/L dans une colonne remplie d'une résine échangeuse de protons (DOWEX-50W-hydrogène, 2% cross-linking 50-100 mesh). L'échange d'ions Na^+ par des ions H^+, dans la colonne, conduit à l'acidification de la solution. En sortie de colonne on récupère une solution ou sol de couleur jaune contenant le précurseur hydroxylé neutre. Après quelques heures, on obtient un agrégat de couleur brune qui sédimente dans la solution. Au bout de 24 heures, le gel de couleur rouge typique des rubans de V_2O_5, occupe tout le récipient.

La concentration en particules solides, dans le gel issu de la synthèse, est évaluée par extrait sec. Il s'agit d'évaporer l'eau contenue dans le gel. Après évaporation complète, on peut déduire des concentrations en vanadium de l'ordre de 0,55 mol/L.
Nous souhaitons préparer des échantillons de concentration en vanadium et pH variables. Pour cela, nous diluons le gel, solution mère, à l'aide d'une solution acide pour balayer le domaine des pH faibles (pH<2,6). Nous effectuons cette dilution avec une solution basique pour atteindre des pH supérieurs à 2,6. Nous balayons typiquement des pH allant de 0,2 à 5. Pour les échantillons les moins concentrés en vanadium, le gel de départ est dilué plus de 1000 fois. L'acide et la base choisis possèdent de gros contre-ions de façon à limiter leur condensation à la surface des rubans. En effet, l'adsorption de petits ions induit une floculation rapide et irréversible des rubans [Thèse PELLETIER, 1999]. L'acide choisi est l'acide hexafluorophosphate ou HPF_6 qui se dissocie complètement dans l'eau pour former les ions PF_6^- et H_3O^+. La base utilisée est l'hydroxyde d'ammonium ou NH_4OH qui se dissocie aussi de façon quasi totale en ions NH_4^+ et OH^-. Le pK_A du couple acido-basique NH_4^+/NH_3 étant proche de 9,25, l'espèce NH_3 peut être négligée aux pH concernés (inférieurs à 5). Les échantillons sont ensuite conservés à 25°C à l'abri de la lumière. Nous mesurons régulièrement le pH, lorsque celui-ci ne varie plus, au bout d'une semaine environ, nous considérons le système comme stable.
Nous avons réalisé deux préparations différentes qui ont conduit à l'étude en parallèle de deux séries d'échantillons. Nous avons travaillé sur un gel synthétisé il y a plusieurs années

(environ 4 ans) dont la dilution a permis de préparer des échantillons que nous appellerons série Vieux ou (V). Nous avons réalisé l'étude d'échantillons dits Jeunes ou (J) pour lesquels la dilution a été faite typiquement de 1 semaine à 1 mois après la synthèse du gel.

Nous pouvons obtenir la topologie générale du diagramme de phases par une simple observation visuelle des solutions. En effet, chaque espèce chimique donne une couleur différente à la solution. C'est pourquoi les limites des domaines de stabilité des espèces présentes ont été ensuite précisées par spectrométrie d'absorption UV-Visible.

II.3. Diagramme de phases concentration en vanadium / pH.

II.3.1. Observation visuelle.

Nous pouvons qualitativement construire la topologie du diagramme par observation des couleurs des solutions. En effet, nous pouvons aisément identifier les solutions contenant des rubans de V_2O_5 qui sont rouge très vif. Les solutions contenant des VO_2^+ sont jaune pâle et les ions décavanadates colorent les solutions de jaune-orange (Figure II.5).

La Figure II.5 est une photographie des deux séries d'échantillons, (J) et (V), prise deux ans après leur préparation, pour une concentration fixe en vanadium et un pH variable, augmentant de gauche à droite. Nous n'observons pas de réelles différences quant aux domaines d'existence des espèces chimiques pour les deux séries. Les ions VO_2^+ existent aux pH faibles (typiquement inférieur à 1,5), ensuite les rubans apparaissent pour des pH entre 1,5 et 4. Puis pour des pH supérieurs à 4, on trouve les ions décavanadates.

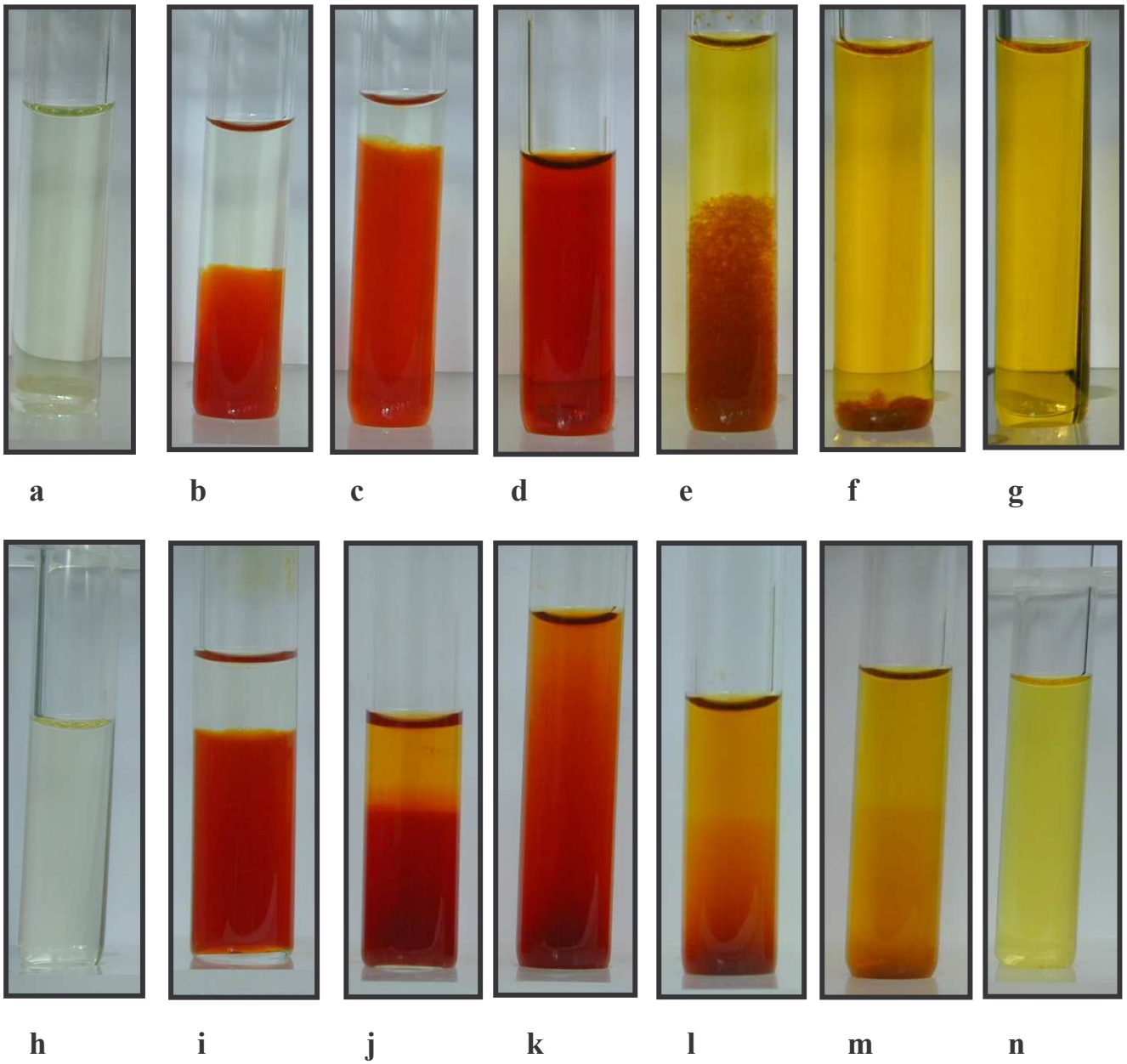


Figure II.5 : Photographie des échantillons prise deux ans après leur préparation. En haut, on peut voir les solutions d'échantillons Jeunes ou (J) pour une concentration en vanadium fixe (C=1.10^{-2} mol/L) et le pH variant de 1,5 à 4,5 de gauche à droite. Les solutions du bas correspondent à la série Vieux ou (V) pour une concentration en vanadium fixe (C=5.10^{-3} mol/L), pour la même gamme de pH. Nous pouvons identifier la nature des ions en solution en fonction de la couleur de l'échantillon.

5a : pH=1,50. 5b: pH=1,55. 5c: pH=1,7. 5d : pH=2,6 . 5e : pH=3,5. 5f: pH=4. 5g: pH=4,5

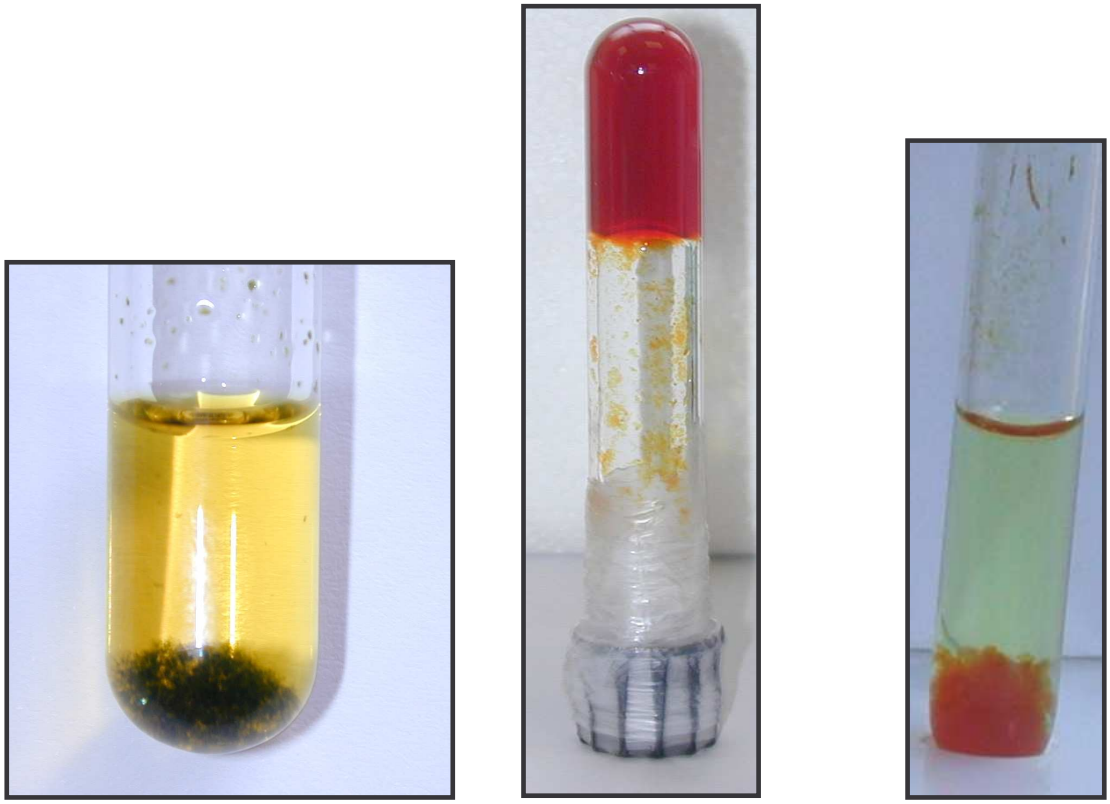
5h : pH=1,50. 5i: pH=1,8. 5j: pH=2,1. 5k : pH=2,5. 5l : pH=2,8. 5m: pH=3,6. 5n: pH=4,5

Pour la série (J), dans le domaine d'existence des rubans, les rubans sont soit dispersés (Figure 5d) soit agrégés (Figures 5b, 5c, 5e, 5f, 5i à 5m). Les solutions dispersées (Figure 5d), sont limpides et homogènes, elles forment une seule phase. Elles sont restées homogènes depuis leur préparation, il y a maintenant plus de deux ans. Dans les solutions agrégées, les agrégats de V_2O_5 se séparent du solvant et tombent au fond du tube (ρ_{V2O5}=3,380 g/cm^3). Le solvant surnageant contient des petits ions, VO_2^+ ou décavanadates discernables par leur couleur. Les échantillons agrégés ont des aspects sensiblement dissemblables. Pour toutes les solutions agrégées de la série (J), on peut voir une séparation nette entre le solvant et l'agrégat avec une interface bien définie (Figures 5b, 5c, 5e, 5f et 5i). Par contre, pour les échantillons (V), l'interface agrégat / solvant est bien définie seulement à bas pH (Figure 5i). Toutes les autres solutions agrégées ont un aspect différent, on observe un dégradé de couleur entre le jaune du solvant et le rouge du solide. Ces observations font penser à une sédimentation d'agrégats de tailles différentes. Les agrégats les plus gros tombent au fond du tube et les plus petits restent en suspension plus longtemps. De plus, pour ces échantillons, l'agrégation est très lente. On la détecte par observation visuelle seulement six mois après leur préparation. Nous avons cependant pu caractériser ces dispersions avant l'apparition macroscopique de cette agrégation.

De plus, en ce qui concerne la série (V), nous pouvons remarquer que le passage des solutions contenant des rubans à des solutions de décavanadates est moins clairement défini à haut pH qu'à bas pH. En effet, alors que pour la série (J), une interface est visible sur les Figures 5e et 5f, sur les Figures 5i et 5m il n'y a pas de séparation nette entre rubans et solvant. Nous soupçonnons une éventuelle dégradation chimique des rubans qui sont très sensibles aux réactions d'oxydoréduction. Leur réduction engendre notamment une augmentation de la proportion d'atomes de vanadium de nombre d'oxydation (+IV) (initialement en faible quantité ≈ quelques %) par rapport au vanadium (+V) [LIVAGE, 1991]. La présence de ces atomes de vanadium (+IV) peut facilement être détectée à l'œil. En effet, les solutions de rubans réduits se colorent de vert. La Figure 6a montre, par exemple, une photographie d'une suspension de rubans de V_2O_5 à laquelle on a ajouté de l'hydroxyde de potassium qui réduit de façon spectaculaire les rubans. Aussi, nous pouvons craindre un changement irréversible de la nature chimique des rubans par ajout d'hydroxyde d'ammonium. L'agrégat sur la Figure 5f, par exemple, n'a plus sa couleur rouge vif typique mais plutôt une coloration marron. Cette instabilité chimique plus marquée sur les échantillons de la série Vieux pourrait être à l'origine des observations à haut pH.

Enfin, nous avons remarqué que les agrégats aux pH faibles (Figures 5b, 5d et 5i) forment de véritables gels. Alors qu'à haut pH, les agrégats peuvent aisément couler, ceux formés à bas pH ne cassent pas sous leur propre poids, ceci même aux concentrations les plus faibles. La Figure 6b représente un tube renversé, le solvant a coulé dans le bouchon et le gel de ruban reste suspendu au fond du tube. La densité de ces gels est relativement homogène dans tout le tube et ne semble pas dépendre du pH de la solution. En effet, nous ne percevons pas de différences de couleur entre les agrégats Figures 5b et 5c. Nous n'avons pas observé de façon aussi nette des solutions gelées monophasiques. Cependant, nous avons pu remarquer la présence de solutions homogènes dont la viscosité augmente lorsqu'on diminue le pH, la concentration en vanadium restant constante. Ainsi, on peut aisément supposer qu'il existe, près de la zone où les solutions sont diphasiques, un domaine très étroit, difficile à repérer expérimentalement, où les solutions sont des gels monophasiques. Dans la zone de pH élevés, les agrégats ont un aspect plus commun de particules agrégées. De plus, on peut percevoir une sédimentation au sein de l'agrégat. On peut penser qu'à terme, cet agrégat formera une phase solide compacte.

Nous avons, par ailleurs, préparé des solutions de rubans de V_2O_5 en diminuant le pH par ajout d'acide chlorhydrique (HCl) (Figure 6c). Les agrégats formés ressemblent à ceux obtenus par ajout de NH_4OH. La nature des ions ajoutés dans les solutions conduit donc soit à des agrégats peu denses (de type gel) soit à des agrégats denses.



(a) (b) (c)

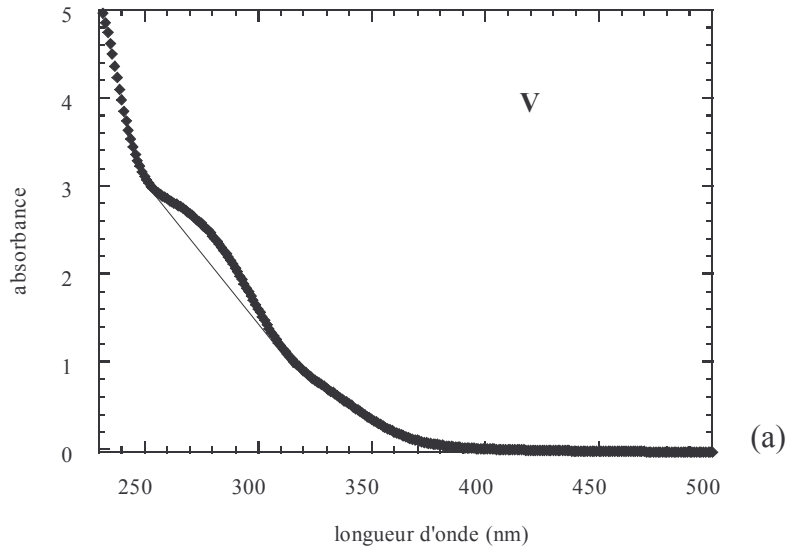
Figure II.6 : Photographies d'échantillons de V_2O_5. (a) : Solution de rubans de V_2O_5 après ajout de quelques gouttes d'hydroxyde de potassium (KOH). (b) : Floculation observée après ajout d'HPF_6. (c) : Floculation observée après ajout d'HCl.

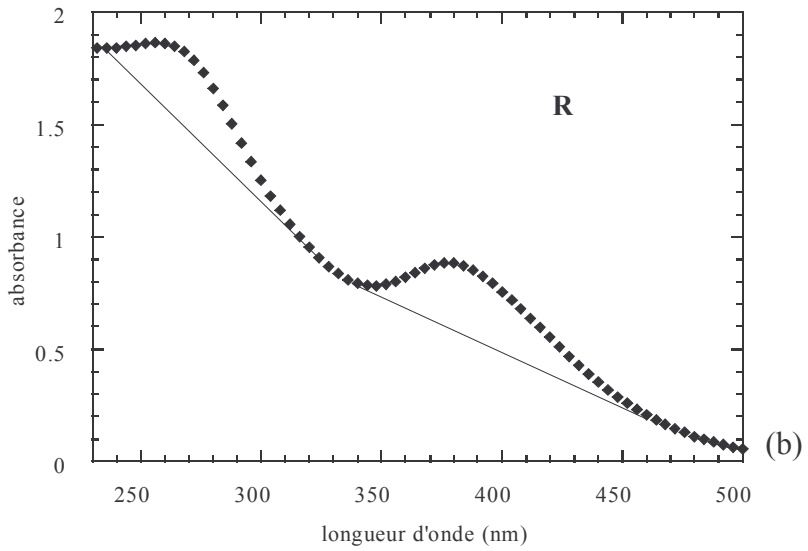
Afin de définir les limites précises des domaines d'existence des rubans de V_2O_5, des ions VO_2^+ et des ions décavanadates, nous avons mesuré l'absorption des solutions dans le domaine de l'ultraviolet et du visible.

II.3.2. Absorption UV-Visible.

Les transitions électroniques sont caractéristiques de la nature des espèces en solution (cf. I.B.2.1.). Ces expériences ont été réalisées avec un spectromètre UNICAM et nous avons balayé des longueurs d'onde allant de 230 à 900 nm. Aucune solution ne présentant d'absorption dans le domaine des grandes longueurs d'onde, nous avons choisi de présenter des données expérimentales entre 230 à 500 nm. Nous utilisons des cellules en quartz, qui n'absorbent pas dans cette gamme de longueur d'onde. Afin d'éviter la saturation du détecteur, les cellules choisies sont de faible épaisseur (1 mm), l'absorption de ces solutions très colorées étant importante dans cette gamme de longueur d'onde. L'absorption est mesurée par rapport à l'air. Les échantillons concernés, âgés de quelques semaines seulement, sont tous monophasiques.

La Figure II.7 présente les absorptions des solutions de VO_2^+, V_2O_5 et decavanadates pour la série (J), des données similaires ont été enregistrées pour la série (V). Le domaine d'existence des VO_2^+ est noté V, celui des rubans de V_2O_5 est noté R et celui des décavanadates D.





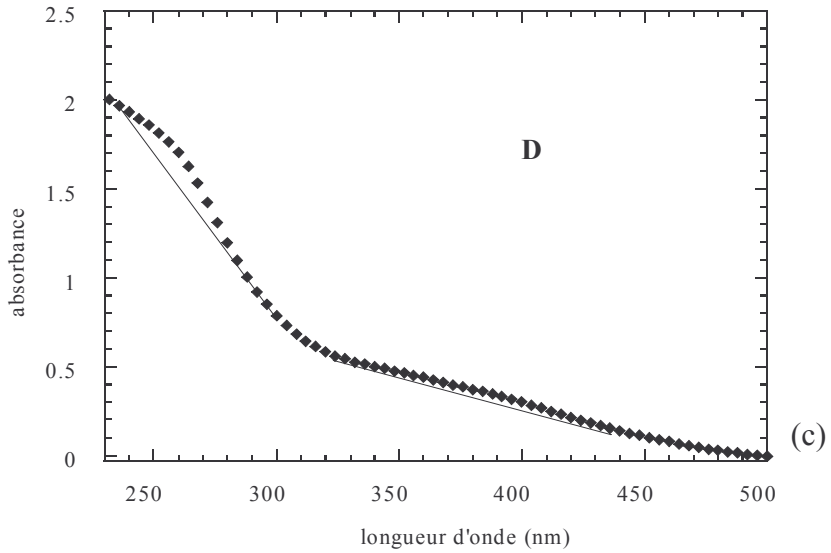


Figure II.7 : Absorbance des solutions de VO_2^+ (V), rubans de V_2O_5 (R) et de decavanadates (D) de concentration en vanadium égale à $4,4.10^{-3}$ mol/L respectivement 7a, 7b et 7c. Les losanges noirs sont les points expérimentaux et les droites les lignes de bases.

Nous observons deux absorptions pour les trois solutions, une autour de 280 nm et une à environ 400 nm. Les VO_2^+ possèdent un pic d'absorption marqué vers 290 nm et un épaulement à peine visible à des longueurs d'onde élevées (Figure 7a). Les deux absorptions sont visibles pour les V_2O_5 et les décavanadates. Pour les rubans de V_2O_5 (Figure 7b), les absorbances se situent autour de 270 et 380 nm. Pour les décavanadates, les deux pics sont vers 265 et 400 nm.

L'absorbance des solutions est caractérisée par la position et l'intensité des pics obtenus (Figure II.7). Pour extraire ces caractéristiques, nous devons soustraire au signal brut la contribution de la diffusion des molécules. Une ligne de base, reliant les pieds du pic, soustraite aux données brutes permet de repérer le maximum d'absorption et de calculer l'intensité absorbée par intégration de la surface sous le pic. La figure II.8 ci-dessous représente le signal Figure 7b duquel les lignes de base ont été soustraites.

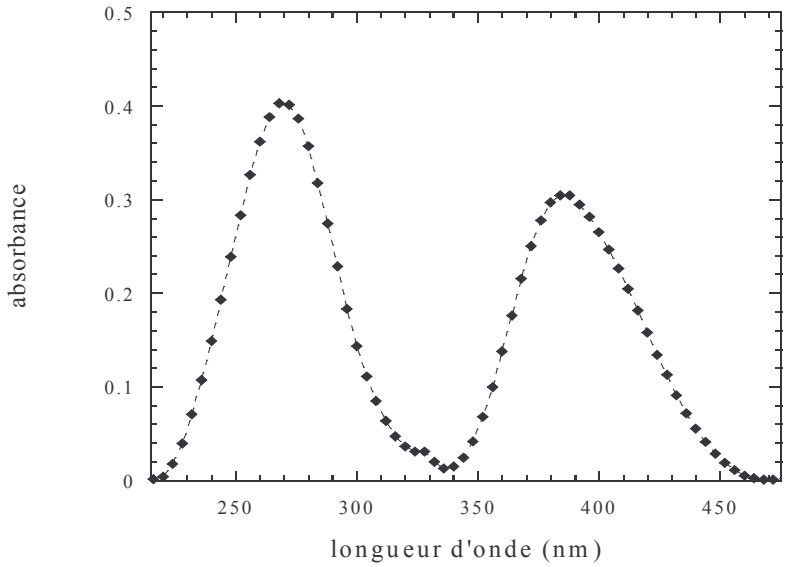


Figure II.8 : Signal d'absorption après avoir soustrait les lignes de bases visibles sur la Figure 7b.

Les pics d'absorption n'ayant pas tous une forme symétrique comme attendue (cf. I.B.2.1.), nous choisissons de réaliser leur intégration en utilisant la fonction intégrale du logiciel graphique. La longueur d'onde d'absorption est simplement repérée en pointant le maximum des pics.

Pour identifier les limites des domaines d'existence de chacune des trois espèces, nous avons reporté la position des absorbances en fonction du pH (Figure II.9).

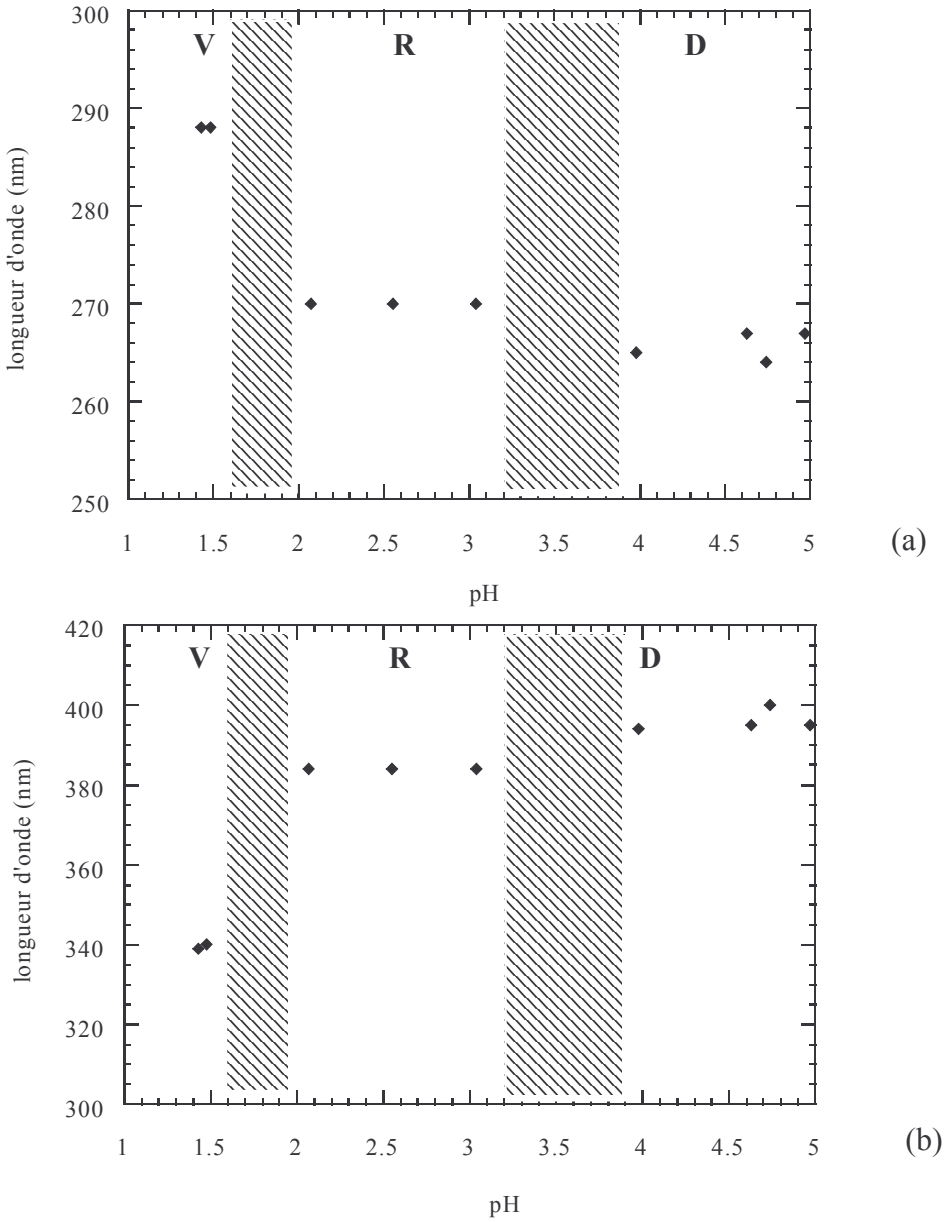


Figure II.9 : Positions des absorbances en fonction du pH. Les zones hachurées correspondent aux domaines où les solutions sont agrégées. V : ions VO_2^+, R : rubans de V_2O_5, D : ions décavanadates.

Nous observons un fort décalage en fréquence pour les deux absorbances lorsqu'on passe du domaine d'existence des VO_2^+ à celui des rubans de V_2O_5. Par contre, les positions des absorptions ne sont pratiquement pas décalées lors du passage de la zone des rubans à la zone des ions décavanadates. Ainsi, la position des maxima d'absorption des solutions nous permet d'identifier la nature des espèces en solution.

Les intensités des absorbances sont tracées en fonction du pH sur la Figure II.10 ci-dessous.

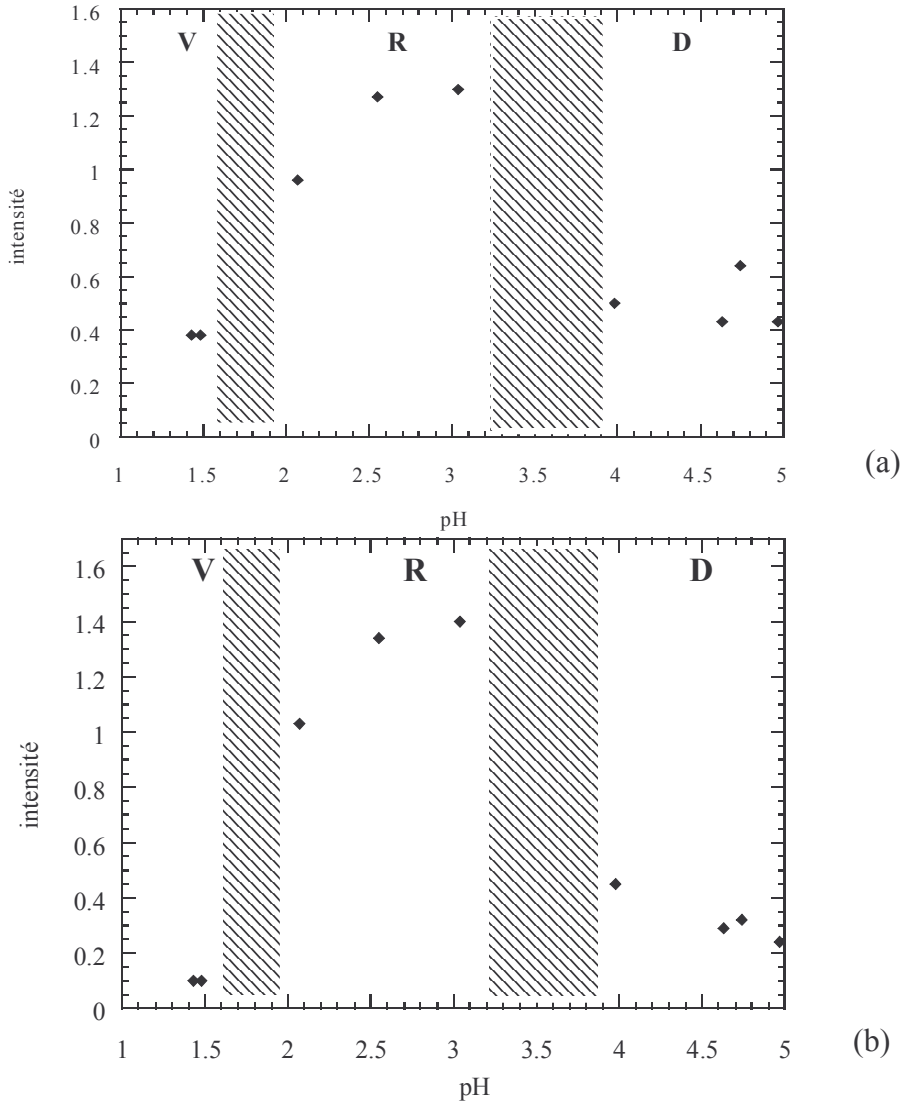


Figure II.10 : Intensités absorbées en fonction du pH. (a): Intensité de l'absorption à faible longueur d'onde. (b): Intensité de l'absorption à longueur d'onde élevée. V : ions VO_2^+, R : rubans de V_2O_5, D : ions décavanadates.

Pour les deux absorptions, l'intensité absorbée est faible dans le domaine d'existence des VO_2^+, elle est pratiquement nulle pour l'absorption à longueur d'onde élevée. Les absorptions augmentent fortement dans le domaine monophasique des rubans et diminuent de façon notable lorsqu'on passe dans le domaine des décavanadates. L'intensité absorbée permet donc aussi de différencier les espèces en solution.

Afin de déterminer la concentration limite d'existence des V_2O_5, nous avons réalisé des expériences d'absorption UV-visible pour des solutions de concentration en vanadium

variable au pH isoélectrique. Pour préparer ces solutions, nous avons dilué la solution mère avec une solution de HPF_6 de pH=2,6. Nous verrons qu'une dilution avec de l'eau pure ne permet pas de garder un pH constant. Les intensités d'absorption des deux séries d'échantillons (J) et (V) sont présentées Figure II.11.

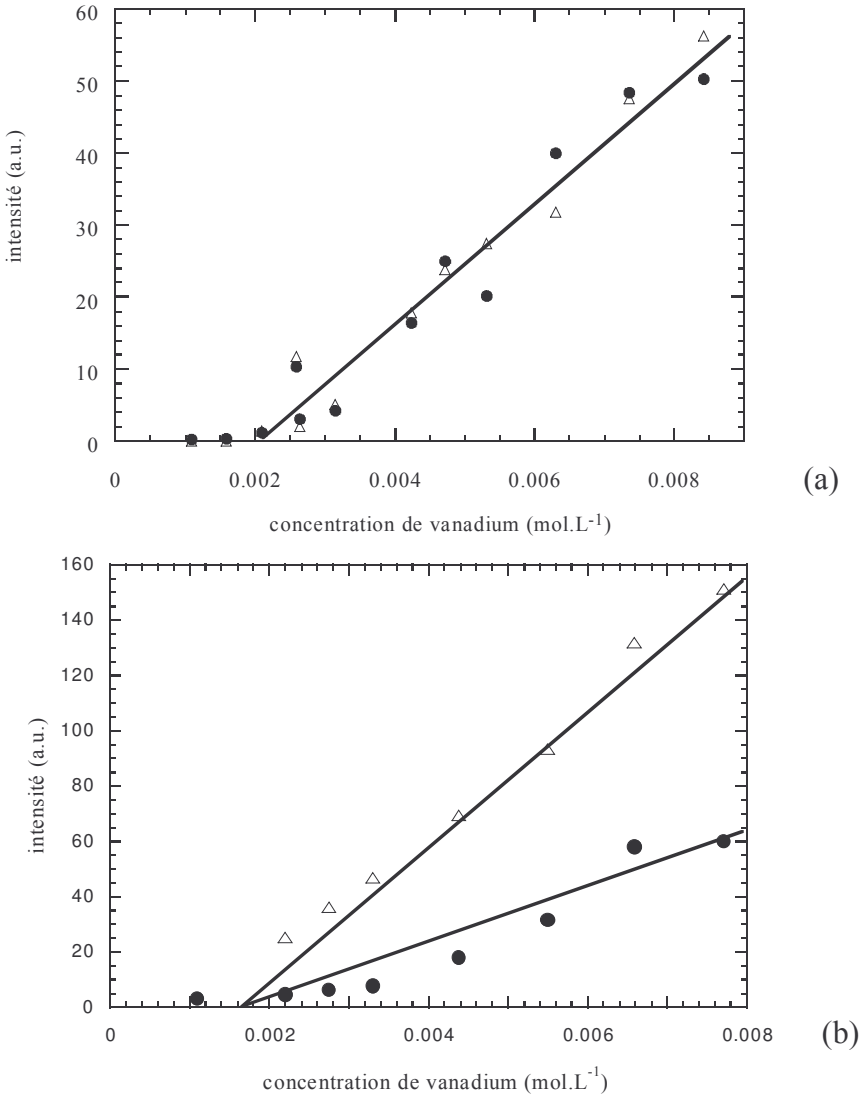


Figure II.11 : Evolution de l'intensité absorbée en fonction de la concentration au point isoélectrique. (a) : série (J) ; (b) : série (V). (●) : Intensité à 270 nm. (Δ) : Intensité absorbée à 380 nm.

Pour les deux absorptions, l'intensité diminue avec la concentration. Pour la série (J), les absorptions ont approximativement la même intensité. Par contre, pour la série (V), l'absorption à haute longueur d'onde est plus intense que celle située à faible longueur d'onde. De plus, l'absorption s'annule pour une concentration particulière en vanadium autour de 2.10^{-3} mol/L, notée $C^*_{2,6}$. Nous attribuons cette concentration à la concentration

critique en vanadium au-dessous de laquelle les rubans de V_2O_5 ne sont pas stables, ils forment alors des petits ions.

La Figure II.12 représente le décalage de la position de l'absorption à faible longueur d'onde lorsqu'on dilue la solution de rubans au-dessous $C^*_{2,6}$.

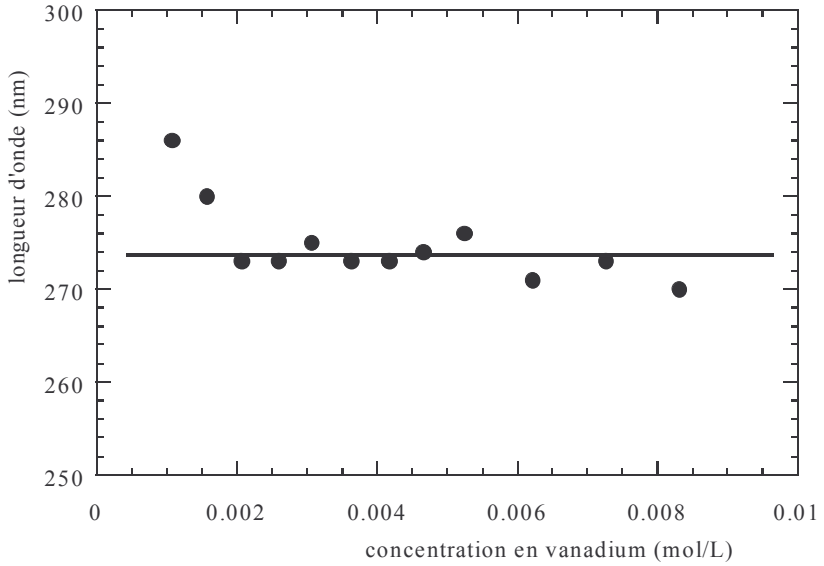


Figure II.12 : Position de l'absorption à faible longueur d'onde en fonction de la concentration et pour un pH fixé à 2,6.

La position de l'absorption est autour de 270 nm dans le domaine des rubans de V_2O_5 et se trouve décalée vers des longueurs d'onde élevées (vers 290 nm) pour des concentrations inférieures à 2.10^{-3} mol/L. Il s'agit donc de solutions d'ions VO_2^+ (cf. Figure 7a).

L'étude de l'absorption UV-visible est adaptée et précise pour discerner la nature des molécules en solutions. Les transitions électroniques dépendent de la nature chimique des molécules et elles sont aussi sensibles à la taille des espèces en solution. En effet, le mode de déplacement des électrons se trouve affecté par un changement de taille de la molécule absorbante. Aussi, nous pouvons remarquer que le décalage en fréquence de la position des absorptions est beaucoup plus faible lors du passage V_2O_5 / décavanadates que pour VO_2^+ / V_2O_5 (Figure II.9). L'intensité absorbée est elle aussi sensible à la taille des molécules. L'absorption des rubans est plus importante que celle des décavanadates qui est elle-même supérieure à celle des ions VO_2^+ (Figure II.10).

La différence essentielle observée entre les deux séries d'échantillons (J) et (V) est une augmentation notable de l'intensité d'absorption à 380 nm pour la série (V) par rapport à

l'absorption à faible longueur d'onde. L'absorption à longueur d'onde élevée semble plus sensible à la taille des molécules. En effet, les différences des intensités à la limite entre les domaines d'existence des molécules sont plus marquées pour l'absorption à longueur d'onde élevée (Figure II.10). Le rapport des intensités entre les solutions de VO_2^+ et de rubans, n'est que de 0,1/1,4=0,07 à longueur d'onde élevée, alors qu'il est 4 fois plus important à faible longueur d'onde 0,4/1,4=0,28. Nous pouvons penser que les solutions préparées à partir d'un gel âgé (V), dont l'intensité absorbée à longueur d'onde élevée est exaltée, contiennent des particules de plus grosse taille que les échantillons de la série (J). Ainsi, dès les premières semaines après leur préparation, nous percevons des différences entre ces deux séries d'échantillons.

II.3.3. Topologie du diagramme de phases concentration en vanadium / pH.

Les mesures d'absorption ultraviolet-visible ont donc permis de déterminer les domaines d'existence de chaque espèce chimique en fonction du pH et de la concentration en vanadium. Nous avons pu évaluer avec précision la concentration critique $C^*_{2,6}=2.10^{-3}$ mol/L. Le diagramme de phases concentration en vanadium / pH ainsi déterminé pour les échantillons de la série (J) est présenté sur la Figure II.13.

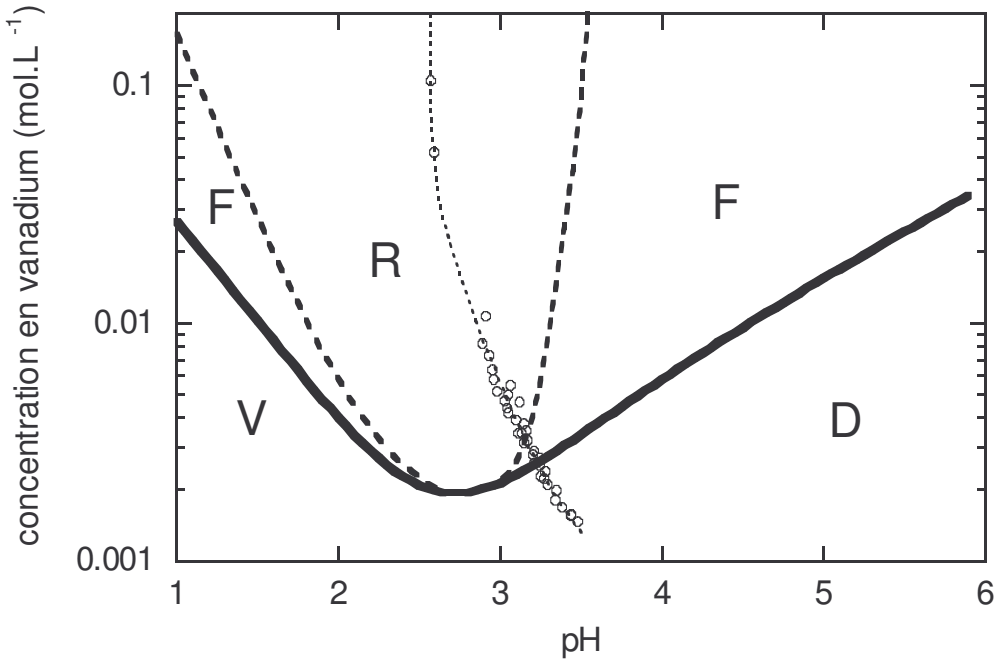


Figure II.13 : Diagramme de phases concentration en vanadium / pH pour la série (J). La ligne continue représente la limite entre les petits ions VO_2^+ (V) et décavanadates (D) et les rubans de V_2O_5 (R et F). La ligne pointillée épaisse sépare les zones floculées (F) du domaine où les solutions de rubans sont dispersées (R). La ligne pointillée fine représente une ligne de dilution à l'eau ultra pure. Chaque cercle vide représente un échantillon.

Le diagramme de phases (Figure II.13) est représenté en coordonnées logarithmiques : l'abscisse représente le pH des solutions et l'ordonnée correspond à la concentration en vanadium contenue dans les solutions. Elle est simplement calculée à partir de la concentration du gel de départ, mesurée par extrait sec.

Nous retrouvons la topologie générale du diagramme de prédominance Figure II.4. Sur la Figure II.13, nous pouvons identifier les domaines de stabilité des VO_2^+, des rubans de V_2O_5 dispersés et des décavanadates, notés respectivement V, R et D. Entre les rubans et les petits ions, nous avons deux zones où les rubans sont floculés, notées F.

Ce diagramme de phases possède deux lignes particulières :

- La ligne en trait continu qui représente le passage du domaine d'existence des rubans de V_2O_5 aux petits ions VO_2^+ ou décavanadates selon que le pH est supérieur ou inférieur au point isoélectrique. Près du point isoélectrique, cette ligne est courbée alors que loin du point isoélectrique, on obtient deux droites sur plusieurs décades.
- La ligne pointillée épaisse sépare des solutions où les rubans de V_2O_5 sont dispersés et floculés. A bas pH, la zone floculée est beaucoup moins étendue qu'à haut pH. De plus, alors qu'à haut pH cette ligne de transition ne dépend pratiquement pas de la concentration en vanadium, de l'autre côté, on observe une dépendance avec la concentration plus marquée. Si on se place dans le domaine où les rubans sont dispersés (R) à un pH inférieur à 2,6, une dilution à pH constant engendre l'agrégation de la solution.

La floculation intervient de part et d'autre du point isoélectrique, dans des solutions contenant des rubans qui sont de plus en plus chargés, et une quantité en contre-ions élevée. Nous savons que les ions jouent un rôle prépondérant dans le comportement de ce genre de système. Il est important de noter que ces solutions sont en fait des systèmes ternaires. En effet, les trois constituants sont le vanadium, l'eau et l'acide ou la base ajouté. Une représentation thermodynamique plus complète serait une représentation triangulaire pour laquelle chaque axe serait la quantité de chaque constituant. La représentation choisie sur la Figure II.13 favorise le pH et la concentration en vanadium. Cependant, nous verrons que la concentration des contre-ions et des co-ions présents dans la solution sera un paramètre important pour la discussion. Aussi, afin d'avoir des solutions de référence, ne contenant pas d'ions ajoutés, nous avons réalisé une dilution du gel de départ à l'eau ultra-pure déminéralisée (ligne pointillée fine sur la Figure II.13). Les cercles vides correspondent à ces solutions pour lesquelles la quantité de contre-ions et de co-ions ajoutés est nulle. Sur cette ligne de dilution à l'eau pure, le pH étant toujours supérieur au point isoélectrique, des solutions coupent inévitablement la zone floculée. Cependant, à quelques exceptions près, nous n'avons pas observé la floculation des rubans pour ces solutions qui sont des systèmes binaires. Nous pensons que les rares échantillons qui ont floculé pouvaient contenir des

impuretés ioniques. Ainsi, nous pouvons soupçonner l'importance de la présence des ions (PF_6^- et NH_4^+) dans le processus de floculation de ces suspensions.

En ce qui concerne la série (V), les limites entre les domaines de stabilité des rubans et des petites espèces sont superposables de façon précise avec la ligne continue sur le diagramme de phases de la série (J) (Figure II.13). Ainsi, le processus de formation des rubans à partir des petits ions ne semble pas dépendre du mode de préparation. Par contre, alors que pour la série (J), les suspensions sont stables depuis plus de deux ans, on observe pour les échantillons (V) une floculation dans tout le domaine d'existence des rubans exploré (Figure II.5). Cette agrégation est rapide loin du point isoélectrique (et ressemble à la série (J) à bas pH) et plus lente près de pH=2,6. La sédimentation dans les échantillons résultant de cette floculation est également observée pour les solutions diluées à l'eau pure.

De plus, des solutions ont été préparées par dilution du gel de départ avec une solution d'acide chlorhydrique. Pour des raisons pratiques, les échantillons concernent une zone concentrée du diagramme de phases. Les positions des solutions diluées avec HCl ont été reportées sur le diagramme de phases obtenu avec HPF_6 (Figure II.14) :

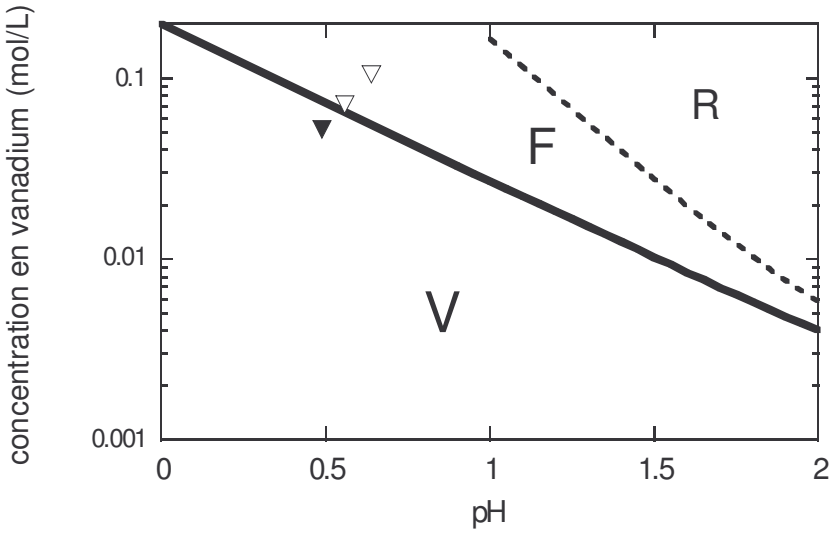


Figure II.14 : Solutions obtenues avec une dilution de la solution de départ avec HCl placées sur la diagramme de phases concentration en vanadium / pH réalisée avec HPF_6. (▼) solution de VO_2^+ ; (▽) : solution contenant des rubans agrégés (Figure 6c).

Les solutions correspondants aux triangles vides situées dans le domaine F contiennent des rubans de V_2O_5 alors que la solution plus diluée est une solution de VO_2^+. Ainsi, bien que

l'ajout de HCl conduise à des agrégats d'aspect différent (Figures 6b et 6c), la limite du domaine d'existence des rubans est la même que celle obtenue par ajout de HPF_6.

La détermination du diagramme de phases est un point de départ essentiel pour comprendre si la stabilité de ce système relève de la thermodynamique ou si sa stabilisation est de nature cinétique. Dans la suite de ce travail, nous proposerons une description de la limite entre les rubans de V_2O_5 et les petits ions afin de dégager les caractéristiques du processus de formation des rubans. D'autre part, la présence des deux domaines où les solutions floculent a particulièrement attiré notre attention. Nous tenterons notamment de comprendre pourquoi la déstabilisation des suspensions intervient loin du point isoélectrique, c'est-à-dire à l'endroit où les particules sont le plus fortement chargées.

Avant de discuter plus en détail de la topologie du diagramme de phases, nous proposons de présenter les caractérisations des solutions de V_2O_5 obtenues par diffusion du rayonnement.

II.4. Caractérisation des suspensions par diffusion du rayonnement.

Afin de caractériser les suspensions de rubans dans le domaine dispersé et de connaître notamment l'évolution des tailles caractéristiques des particules en fonction du pH et de la concentration en vanadium, nous avons réalisé des expériences de diffusion de lumière et de neutrons. Comme nous l'avons vu au chapitre I, l'évolution des tailles caractéristiques du système est un point crucial pour discuter de la stabilité des systèmes colloïdaux.

II.4.1 Description de l'objet diffusant.

Une description précise des solutions de rubans de V_2O_5 est indispensable pour interpréter leur figure de diffusion. Il est notamment important d'identifier les tailles caractéristiques du système et de les comparer à la gamme de vecteur d'onde explorée (diffusion de la lumière et des neutrons).

Aux grands vecteurs d'onde, la diffusion par les solutions de rubans de V_2O_5 va être sensible aux petites tailles caractéristiques des particules : leur largeur l et leur épaisseur e.

Aux petits vecteurs d'onde, deux tailles caractéristiques peuvent être concernées : la longueur de persistance L des rubans et la taille caractéristique ξ du recouvrement des objets dans une configuration semi-diluée (cf. I.A.2.1.). De plus, parce que les rubans de V_2O_5 sont semi-flexibles, connaître l'évolution de l'intensité diffusée avec le vecteur d'onde n'est, dans le cas général, pas aisé.

Abordons, dans un premier temps, le cas de particules très flexibles et celui de particules très rigides (cas simples) dont l'allure de l'intensité diffusée en fonction du vecteur d'onde de diffusion est bien déterminée [GLATTER, 1982 ; NALLET, 1999]. ϕ est la fraction volumique en objets et ϕ^* la fraction volumique critique de recouvrement.

La diffusion de particules très allongées et très flexibles, de polymères en solvant Θ par exemple, est décrite par la fonction de Debye [BERNE, 2000] :

- Pour $\phi<\phi^*$ (solution diluée), l'intensité diffusée varie proportionnellement à $\exp(-q^2Rg^2/3)$ pour $q<1/Rg$ et à q^{-2} pour $q>1/Rg$ où Rg est le rayon de giration des pelotes de polymères.

- Pour $\phi>\phi^*$ (solution semi-diluée), l'intensité diffusée correspond au facteur de structure, elle varie comme $1/1+q^2\xi^2$ pour $q<1/\xi$ et s'identifie au facteur de forme pour $q>1/\xi$, elle varie alors en q^{-2}.

En résumé, l'intensité diffusée par des particules flexibles décroît en q^{-2} aux grands vecteurs d'onde et tend à saturer aux petits vecteurs d'onde.

L'allure de l'intensité diffusée par des objets rigides de longueur D, par définition plus courte ou égale à leur longueur de persistance, est de la forme :

- Pour $\phi<\phi^*$, sa dépendance en q est $1-q^2D^2/36$ ou encore $1-q^2Rg^2/3$ (avec $Rg^2=D^2/12$) pour $q<1/D$ puis en $1/q$ pour $q>1/D$.
- Pour $\phi>\phi^*$, elle varie q^{-1} pour $q>1/\xi$ et pour des vecteurs d'onde inférieurs à $1/\xi$, on devrait voir l'ordre nématique de la solution (facteur de structure), et, à cause des interactions, l'allure de l'intensité diffusée n'est pas définie de façon simple (et serait de surcroît anisotrope pour un nématique orienté).

Aux grands vecteurs d'onde, l'intensité diffusée par une solution de particules rigides varie donc en q^{-1}, et elle dépend du régime dilué ou semi-dilué de la solution aux petits vecteurs d'onde.

Dans le cas d'objets semi-flexibles, l'allure de l'intensité diffusée est plus complexe que dans les deux cas limites discutés précédemment. Nous allons, cependant, donner les informations connues sur la diffusion par une solution de polymères semi-flexibles.

Tout d'abord, il est important d'essayer de se faire une idée sur l'état, dilué ou semi-dilué, des solutions de rubans de V_2O_5. Pour cela, nous pouvons calculer quelle serait la dimension caractéristique appelée ξ (cf. I.A.2.1.) si les rubans étaient enchevêtrés. Pour des objets de forme parallélépipédique de largeur l et d'épaisseur e, supposés rigides sur au moins la longueur $\xi<L$, la fraction volumique ϕ des objets est le rapport entre le volume que prennent les particules sur la longueur de recouvrement ξ, $V_0=\xi le$ et le volume total encombré ξ^3, d'où $\xi = \sqrt{\frac{le}{\phi}}$.

Pour calculer ξ, nous utilisons la largeur l des rubans obtenue par l'analyse des données de diffusion des neutrons et de la lumière (Figure II.28). De même l'évolution de la longueur de persistance L avec la concentration est obtenue à partir de la diffusion de la lumière (Figure II.27).

La Figure ci-dessous représente l'évolution de L et ξ en fonction de la concentration des solutions :

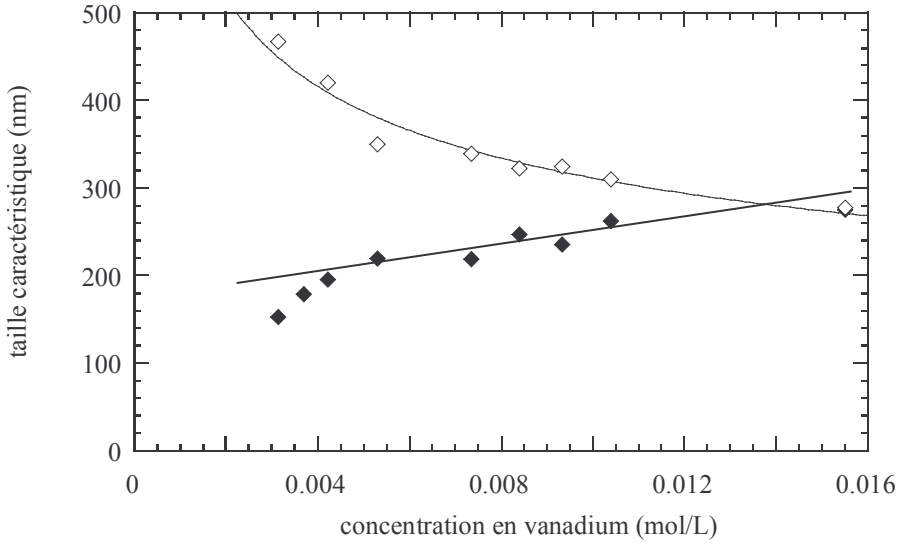


Figure II.15 : Evolution des grandes tailles caractéristiques du système en fonction de la concentration en vanadium. (◇) : ξ ; (◆) : L.

Aux faibles concentrations, ξ reste grand devant la longueur de persistance L des rubans, le modèle d'objets rigides n'est donc pas applicable. Lorsque la concentration en particules augmente, ξ se rapproche de L pour devenir comparable ou légèrement inférieure (les deux points correspondant à la solution la plus concentrée sont confondus) et le modèle 'rigide' devient acceptable aux échelles inférieures à ξ.

La longueur totale des rubans de V_2O_5 atteignant plusieurs microns, on peut donc penser que dans la gamme de concentration concernée (Figure II.15), les suspensions sont dans un régime semi-dilué.

La Figure II.16 propose une représentation schématique des solutions de rubans de V_2O_5.

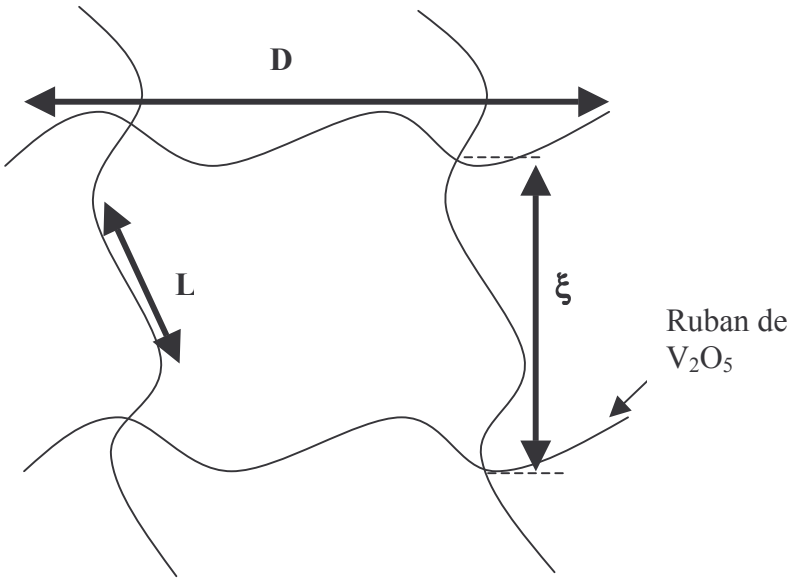


Figure II.16 : Schéma des suspensions semi-diluées de rubans de V_2O_5.

La longueur de persistance L (sauf peut-être pour C ≥ 0.014 mol/L) est inférieure à la taille caractéristique de recouvrement ξ des rubans, elle-même inférieure à leur longueur totale D.

Que sait-on de la variation de l'intensité diffusée en fonction du vecteur d'onde par une solution de polymères semi-flexibles enchevêtrés ?
Lorsque la longueur de persistance L de la chaîne de polymère est légèrement inférieure à la taille caractéristique de l'enchevêtrement ξ, situation comparable au cas des suspensions de rubans de V_2O_5, les informations sur l'allure de l'intensité diffusée sont:

- pour $q>1/L>1/\xi$, la chaîne de polymère est vue comme un objet rigide isolé, l'intensité diffusée décroît en q^{-1}.
- Aux plus petits vecteurs d'onde, $q<1/L$ et $\xi>L$, en l'absence d'un modèle adapté, il est difficile de donner l'allure précise de l'intensité diffusée. Cependant, on sait que, lorsque q tend vers zéro, l'intensité diffusée tend à saturer.

Dans la gamme de vecteurs d'onde correspondant à la diffusion de la lumière, on peut donc s'attendre à ce que l'intensité diffusée par les rubans de V_2O_5 (assimilables à des particules unidimensionnelles) diminue en q^{-1} aux grands vecteurs d'onde puis quitte ce régime en q^{-1} pour devenir pratiquement indépendante du vecteur d'onde aux très petits

angles. Le vecteur d'onde correspondant à ce changement de comportement est directement lié à l'inverse de la longueur de persistance L.

II.4.2. Diffusion statique du rayonnement.

Comme nous l'avons vu précédemment, dans le domaine de vecteurs d'onde exploré, $q>1/\xi$, nous mesurons l'intensité diffusée par des objets sans interaction. Celle-ci, correspondant essentiellement au facteur de forme P(q) des objets (cf. I.B.1.), a l'expression générale suivante :

$$I(q)=KC_RV_0P(q) \qquad \text{(II.4)}$$

K est une constante, C_R est la concentration en objets diffusants et V_0 leur volume.

II.4.2.1. Intensité diffusée.

Dans un régime de vecteur d'onde supérieur à 1/L, lui-même supérieur à $1/\xi$, les objets diffusants peuvent être considérés comme des parallélépipèdes, modèle géométrique simple de rubans. Soit un parallélépipède de longueur L, très supérieure à leur largeur l qui est elle-même très grande devant l'épaisseur e : Figure II.17 :

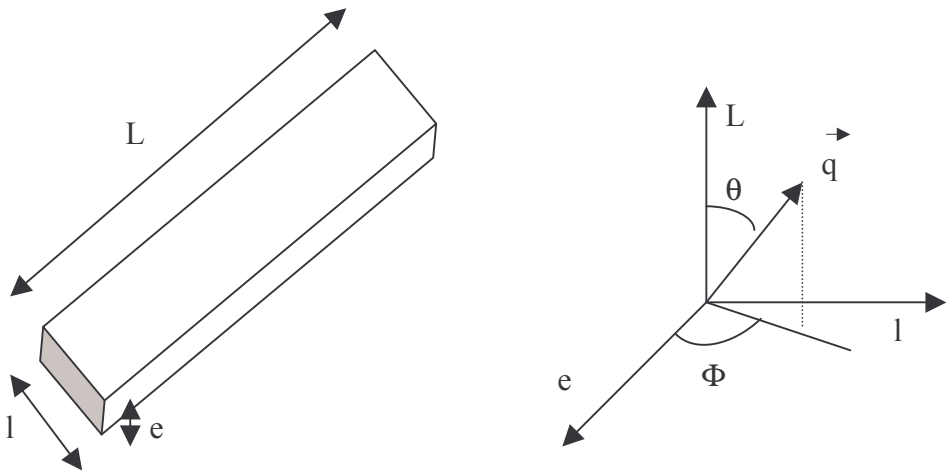


Figure II.17 : Schéma d'un ruban dans le système de coordonnées choisies.

Le facteur de forme qui est la moyenne isotrope sur toutes les orientations des rubans (supposés de taille homogène et de forme parallélépipédique) par rapport à q s'écrit :

$$P(q)=\frac{1}{4\pi}\int_0^{\pi}\sin\theta d\theta\int_0^{2\pi}d\phi\left(\frac{\sin\frac{qL\cos\theta}{2}}{\frac{qL\cos\theta}{2}}\frac{\sin\frac{ql\sin\theta\sin\phi}{2}}{\frac{ql\sin\theta\sin\phi}{2}}\frac{\sin\frac{qe\sin\theta\cos\phi}{2}}{\frac{qe\sin\theta\cos\phi}{2}}\right)^2 \qquad \text{(II.5)}$$

L'expression ci-dessus peut se simplifier selon le régime de variation du vecteur d'onde :

- pour $q<<1/L$, $P(q)\alpha 1/q^0$, il s'agit d'un régime à très petit q (régime de Guinier) sensible au volume des particules.
- pour $1/L<<q<<1/l$, $P(q)\alpha 1/q^1$, dans ce régime de vecteur d'onde, le signal de diffusion est sensible à l'aspect unidimensionnel du parallélépipède.
- pour $1/l<<q<<1/e$, $P(q)\alpha 1/q^2$, dans cette gamme de vecteur d'onde, le signal diffusé permet de différencier des cylindres et des parallélépipèdes.
- pour $q>>1/e$, $P(q)\alpha 1/q^4$, il s'agit du régime de Porod.

Ainsi, l'intensité diffusée change de comportement selon la gamme de vecteur d'onde. Le vecteur d'onde correspondant aux changements de comportement est directement relié aux tailles caractéristiques des particules.

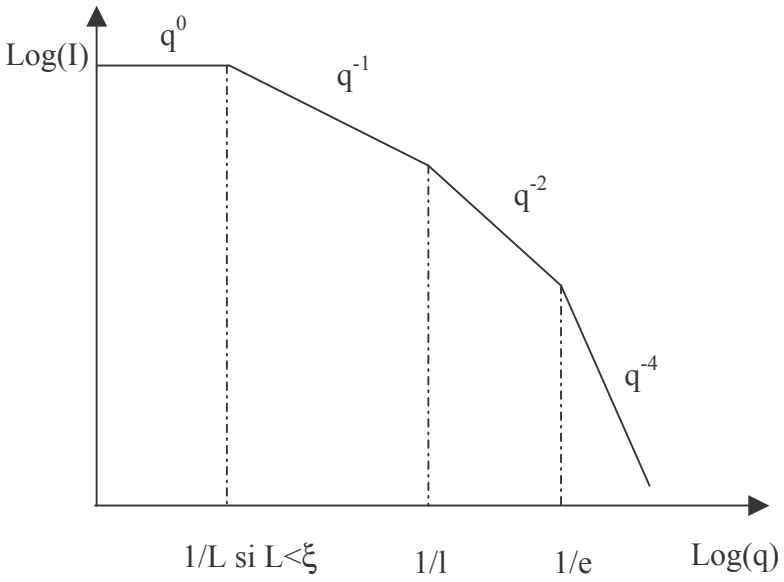


Figure II.18 : Allure du facteur de forme simplifié de particules colloïdales de forme parallélépipédique dans le régime dilué.

La position des changements de régime est directement liée à la taille caractéristique des rubans en solution.

Afin de déterminer la position des changements de régime et d'accéder aux grandeurs caractéristiques des suspensions de V_2O_5, nous avons réalisé un paramétrage du facteur de forme mesuré par diffusion de neutrons et de lumière. Nous avons, pour cela, cherché des expressions simplifiées du facteur de forme.

II.4.2.2. Paramétrage des données.

Tout d'abord, la gamme de vecteur d'onde dans laquelle nous travaillons vérifie toujours q<<1/e, l'expression (II.5) devient donc :

$$P(q)=\frac{1}{4\pi}\int_0^{\pi}\sin\theta d\theta\int_0^{2\pi}d\Phi\left(\frac{\sin\frac{qL\cos\theta}{2}}{\frac{qL\cos\theta}{2}}\frac{\sin\frac{ql\sin\theta\sin\phi}{2}}{\frac{ql\sin\theta\sin\phi}{2}}\right)^2 \qquad \text{(II.6)}$$

car $\frac{\sin\frac{qe\sin\theta\cos\phi}{2}}{\frac{qe\sin\theta\cos\phi}{2}}\approx 1$.

Posons $x=\frac{qL\cos\theta}{2}$, le changement de variable conduit à l'expression (II.7) :

$$P(q)=\frac{4}{\pi qL}\int_0^{qL/2}\frac{\sin^2 x}{x^2}dx\int_0^{\pi/2}d\phi\left(\frac{\sin\left(\frac{ql}{2}\sqrt{1-\frac{4x^2}{q^2L^2}}\cos\phi\right)}{\frac{ql}{2}\sqrt{1-\frac{4x^2}{q^2L^2}}\cos\phi}\right)^2 \qquad \text{(II.7)}$$

soit $u=ql\sqrt{1-\frac{4x^2}{q^2L^2}}=\frac{l}{L}\sqrt{q^2L^2-4x^2}$, l'intégrale sur ϕ devient,

$$F_2(u)=\frac{2}{\pi}\int_0^{\pi/2}d\phi\left(\frac{\sin\left(\frac{u}{2}\cos\phi\right)}{\frac{u}{2}\cos\phi}\right)^2 \qquad \text{(II.8)}$$

Le facteur de forme s'écrit donc :

$$P(q)=\frac{2}{qL}\int_0^{qL/2}\frac{\sin^2 x}{x^2}F_2\left(\frac{l}{L}\sqrt{q^2L^2-4x^2}\right)dx \qquad \text{(II.9)}$$

Les deux termes de l'intégrale varient de façon différente avec x. Quand le rapport l/L est petit, F_2 varie très peu avec x par rapport à $\sin^2 x/x^2$. Pour x petit, c'est-à-dire pour q petit, l'expression de F_2 (expression II.8) quand x tend vers 0 donne l'expression simplifiée :

$$F_2(u)=F_2(ql)-\frac{lx^2}{qL^2}F_2'(ql) \qquad \text{(II.10)}$$

où F_2' est la fonction dérivée de F_2.

L'introduction de l'équation (II.10) dans l'expression (II.9) donne l'expression simplifiée du facteur de forme :

$$P(q)=\frac{2}{qL}F_2(ql)\int_0^{qL/2}\frac{\sin^2 x}{x^2}dx-\frac{l}{q^2L^3}F_2'(ql)\int_0^{qL/2}\sin^2 x dx \qquad \text{(II.11)}$$

ou :

$$P(q)=F_1(qL)F_2(ql)-\frac{l}{qL^2}\left(1-\frac{\sin(qL)}{qL}\right)F_2'(ql) \qquad \text{(II.12)}$$

avec :

$$F_1(qL)=\frac{2}{qL}\int_0^{qL/2}\frac{\sin^2 x}{x^2}dx \qquad \text{(II.13)}$$

Pour des valeurs de L grandes devant la largeur l, le second terme de l'expression (II.12) peut être négligé. Par exemple, pour le rapport l/L=0,2, l'erreur commise est seulement de 2% dans le domaine de vecteur d'onde exploré expérimentalement. Nous utilisons donc la fonction approchée suivante pour paramétrer les données :

$$P(q)=F_1(qL)F_2(ql) \qquad \text{(II.14)}$$

Où F_1 et F_2 sont deux intégrales qui ont pu être estimées [MAPPLE, 2000]:

$$F_1(v)=\frac{2}{v}Si(v)-\frac{4}{v^2}\sin^2\left(\frac{v}{2}\right) \qquad \text{(II.15)}$$

où $Si(v)=\frac{\pi}{2}-f(v)\cos v-g(v)\sin v$, f et g ont les formes approchées suivantes pour v>1 [ABRAMOVITZ, 1970]:

$$f(v)=\frac{1}{v}\left(\frac{v^4+7.241163v^2+2.463936}{v^4+9.068580v^2+7.157433}\right) \text{ et } g(v)=\frac{1}{v^2}\left(\frac{v^4+7.547478v^2+1.564072}{v^4+12.723684v^2+15.723606}\right) \qquad \text{(II.16)}$$

Les plus petits vecteurs d'onde atteints pour les expériences de diffusion au laboratoire sont $q=3,4.10^{-4}$ Å^{-1}, pour L=2000 Å, v (correspondant à qL) reste donc supérieur à 1 dans tout le domaine de vecteur d'onde. Nous utilisons donc ces formes simplifiées pour paramétrer les données de diffusion de la lumière et des neutrons.

$F_2(u)$ peut être exprimée avec les fonctions de Bessel J_n et de Struve H_n d'ordre n [MAPPLE, 2000].

$$F_2(u)=2J_0(u)-\frac{2}{u}J_1(u)-\pi(J_0(u)H_1(u)-J_1(u)H_0(u)) \qquad \text{(II.17)}$$

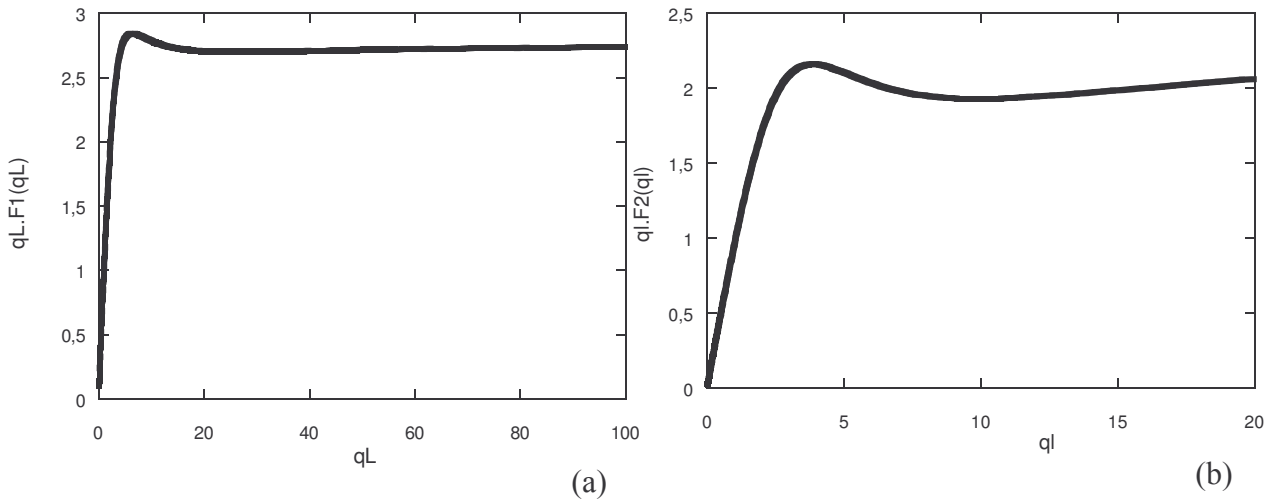
Les tabulations de ces fonctions nous ont permis d'évaluer F_2.

Un paramétrage de F_2 permet d'en donner une expression simplifiée pour u<2,5 :

$$F_2(u)=\left(\frac{1-0.05886u}{1-0.05776u+0.03869u^2}\right) \qquad \text{(II.18)}$$

Le domaine de validité de cette expression correspond à une gamme de faibles vecteurs d'onde. Aussi, nous utilisons cette expression seulement pour paramétrer les données de diffusion de la lumière. Les données de diffusion des neutrons sont analysées avec l'expression générale de F_2 (II.17).

Les produits qF_1, qF_2 et le facteur de forme obtenus sont tracés Figure II.19 :



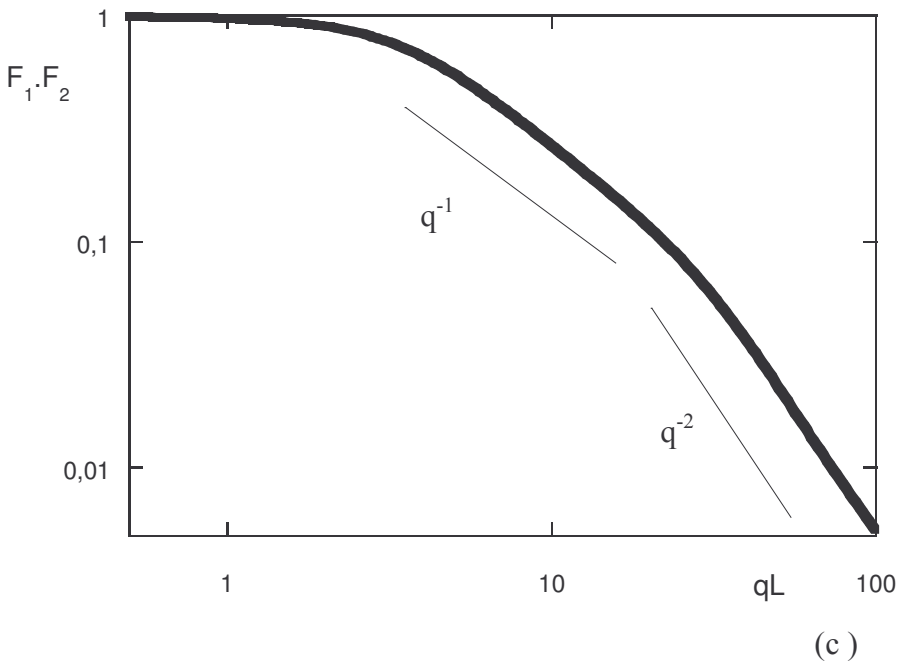


Figure II.19 : Les produits qF_1, qF_2 et le facteur de forme obtenu à partir de l'expression (II.15) et (II.17) pour la rapport l/L=0,1. (a) : qF_1 ; (b) : qF_2. (c) : Facteur de forme complet obtenu à partir du produit $F_1(qL)F_2(ql)$ pour le rapport l/L=0,1.

Les oscillations des fonctions F_1 et F_2 sont visibles sur les Figures 19a et 19b. Ces oscillations vont être fortement atténuées par une dispersion des tailles des particules. La Figure 19c représente le facteur de forme complet obtenu par le produit de $F_1(qL)F_2(ql)$ selon l'expression générale II.14. On reconnaît le facteur de forme d'un parallélépipède (Figure II.17) avec à petits angles une saturation de l'intensité diffusée, puis une décroissance à q^{-1} puis en q^{-2} aux grands angles.

Par paramétrage des données de diffusion, on accède à trois grandeurs caractéristiques du système :

- L'intensité à vecteur d'onde nul qui est dépendante de la concentration en particules et de leur volume, V_0.
- La longueur de persistance des particules, L.
- Et leur largeur, l.

II.4.3. Diffusion des neutrons.

II.4.3.1. Préparation des échantillons.

Afin de s'affranchir du signal diffusé incohérent par l'eau légère qui diminue considérablement le rapport signal/bruit, nous avons réalisé une synthèse par voie sol-gel de l'échantillon mère dans l'eau lourde et préparé nos échantillons de façon à ce qu'ils contiennent essentiellement de l'eau lourde.

Ici, les étapes de synthèse sont globalement identiques au protocole détaillé au paragraphe II.2. Le sel de méthavanadate de sodium est solubilisé dans de l'eau lourde, la résine utilisée est du même type que pour une synthèse habituelle. Au bout de 24 heures, on obtient un gel de concentration équivalente à une synthèse dans l'eau légère. Nous n'avons pas pris la précaution de travailler avec une solution d'acide deutéré. Cependant, nous préparons la solution d'acide à pH 2,6 à partir d'une solution commerciale de HPF_6 très concentrée largement diluée à l'eau lourde. Le gel étant lui-même largement dilué avec la solution d'acide, la faible quantité d'eau légère contenue dans les solutions obtenues est satisfaisante pour effectuer des expériences de diffusion des neutrons non limitées par la diffusion incohérente du solvant.

Nous avons préparé des solutions dites jeunes ou (J) en diluant le gel peu après sa synthèse. Nous avons aussi pu réaliser des expériences de diffusion des neutrons sur des échantillons de type vieux. Cependant, ils sont différents de ceux préparés avec l'eau légère puisque la dilution a été effectuée seulement 7 mois après la synthèse du gel.

II.4.3.2. Paramètres expérimentaux.

La diffusion des neutrons offre une gamme de vecteurs d'onde adaptée pour étudier ces suspensions à grands vecteurs d'onde. Nous avons réalisé les expériences de diffusion des neutrons au Laboratoire Léon Brillouin à Saclay sur la ligne PACE. Nous avons utilisé des cellules en quartz (afin de limiter l'absorption) d'épaisseur variable (1, 2 et 5 mm) selon la concentration. Les temps d'exposition nécessaires à un rapport signal/bruit satisfaisant sont relativement longs. L'échantillon le plus concentré a été exposé au flux de neutrons pendant deux heures. Le temps d'exposition atteint six heures pour l'échantillon le plus dilué.

La ligne PACE nous permet d'accéder à une grande gamme de vecteurs d'onde. Cependant, les conditions expérimentales présentent des limites :

- aux vecteurs d'onde élevés : dans une configuration avec un flux de faible longueur d'onde, typiquement 6 Å et une distance détecteur-échantillon de l'ordre du mètre, nous pouvons balayer des vecteurs d'onde de $3{,}5.10^{-2}$ à $3{,}5.10^{-1}$ $Å^{-1}$. Cependant, l'intensité diffusée par les échantillons décroissant très vite dans ce domaine de vecteurs d'onde, nous n'avons pu extraire le signal diffusé par ces suspensions très diluées. Nous ne pouvons notamment pas accéder à la mesure de l'épaisseur e, le changement de régime q^{-2}/q^{-4} se situant à $q = 0{,}1$ $Å^{-1}$.

- aux faibles vecteurs d'onde : les très faibles concentrations nous contraignent à utiliser des longueurs d'onde assez faibles afin de garder un flux de neutrons raisonnable.

Nous avons donc travaillé à une longueur d'onde optimisée égale à 10 Å, dans une configuration où le détecteur est placé à la distance maximale accessible (4,5 m) de l'échantillon. Nous pouvons ainsi balayer une gamme de vecteurs d'onde comprise entre 4.10^{-3} et 3.10^{-2} $Å^{-1}$. A cause de ces conditions d'optimisation de l'intensité diffusée, nous sommes restés dans une gamme de q en limite supérieure des vecteurs d'onde souhaités. Ainsi, le changement de comportement q^{-1}/q^{-2} qui est à $q = 1/l = 4.10^{-3}$ $Å^{-1}$ pour l=25 nm reste en limite de détection.

II.4.3.3. Résultats.

Afin de pouvoir comparer les intensités des échantillons qui n'ont pas été enregistrées dans les mêmes conditions, nous les avons normalisées. Les cellules utilisées étant d'épaisseurs différentes, nous avons tout d'abord ramené les intensités brutes à la diffusion d'1 mm de solution. Puis nous soustrayons l'intensité diffusée par le solvant. Nous avons ensuite choisi de normaliser les intensités des échantillons à l'intensité diffusée par 1 mm d'eau légère que l'on prend comme référence (diffusion intense et indépendante du vecteur d'onde ou incohérente).

La Figure II.20 présente l'intensité diffusée normalisée notée I/I_{eau} en fonction de q pour des échantillons de la série (J) de concentration variable.

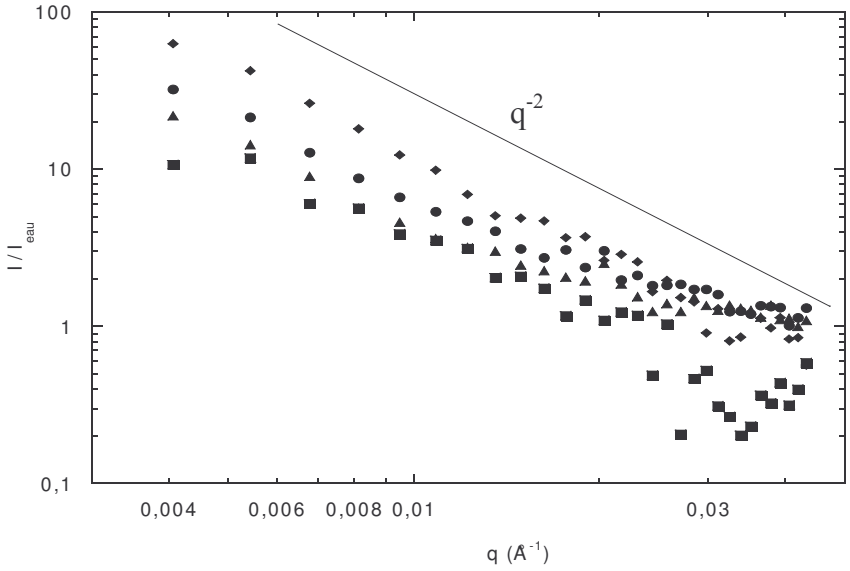


Figure II.20 : Variation de l'intensité diffusée normalisée (I/I_{eau}) en fonction de q pour les échantillons de la série (J) de concentration variable et de pH fixé à 2,6. (♦) : $1,8.10^{-2}$ mol/L ; (●) : $1,1.10^{-2}$ mol/L ; (▲) : 0,8.10-2 mol/L ; (■) : $0,6.10^{-2}$ mol/L. Le trait continu est une droite de pente –2.

Aux grands angles, la diffusion du solvant devient non négligeable et il est difficile d'extraire le signal des particules surtout pour les solutions les plus diluées. Néanmoins, nous constatons que l'intensité diffusée dépend fortement de q. Elle est compatible pour toutes les solutions avec une décroissance de l'intensité diffusée en q^{-2}.

En raison des contraintes expérimentales décrites précédemment, nous n'accédons pas clairement au changement de régime q^{-1}/q^{-2} se situant aux petits angles. Nous avons cependant choisi de réaliser un paramétrage des données pour l'échantillon le plus concentré présentant le signal le moins bruité. Une représentation du produit $I.q^2$ en fonction de q permet de révéler un écart à la loi en q^{-2} aux petits angles. Le paramétrage de l'intensité diffusée a pu être réalisé en utilisant une expression approchée en 1/q pour F_1 et l'expression (II.17) pour F_2. Le résultat est présenté Figure II.21 :

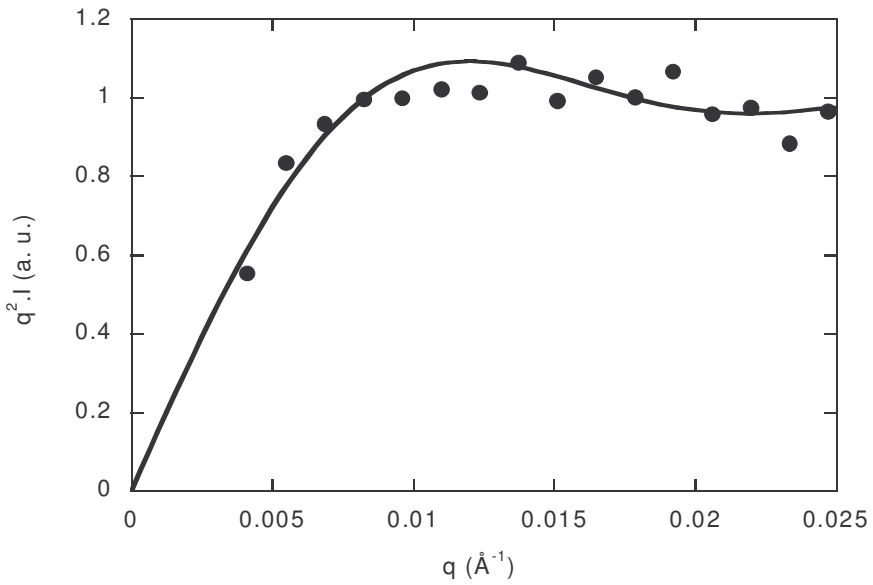


Figure II.21 : Les points noirs représentent l'intensité diffusée multipliée par q² tracée en fonction de q pour l'échantillon de la série (J) de concentration en vanadium 1,8.10^{-2} mol/L et de pH=2,6. La ligne continue représente le paramétrage.

Au-dessous de q=0,008 Å^{-1}, l'intensité diffusée s'écarte d'une loi en q^{-2}, à plus grand vecteurs d'onde, on retrouve la loi en q^{-2} .

Le meilleur accord entre les points expérimentaux et le paramétrage donne une estimation de la largeur. La valeur obtenue l=32±5nm est proche de la valeur déterminée par diffusion des rayons X [PELLETIER, 2000].

L'intensité diffusée par les échantillons plus dilués reste trop bruitée pour obtenir une précision correcte sur les paramètres.

La Figure II.20 montre une dépendance de l'intensité diffusée avec la concentration. Cette dépendance, pour un vecteur d'onde choisi arbitrairement, q*=0,01 Å^{-1} est présentée Figure II.22. Nous avons choisi q* dans une gamme de vecteur d'onde où le signal est raisonnablement précis.

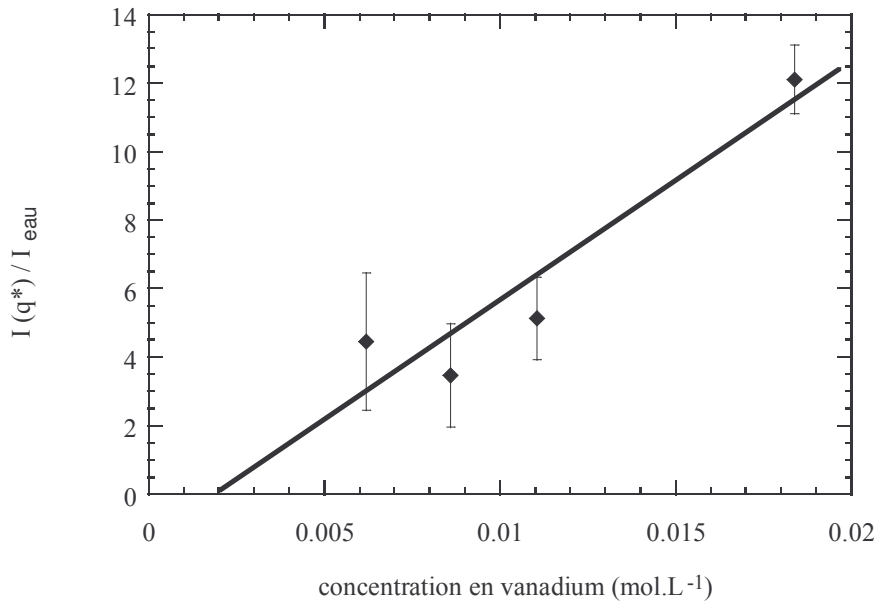


Figure II.22 : Evolution de l'intensité diffusée à q=0,01 Å^{-1} en fonction de la concentration en vanadium.*

L'incertitude sur les points expérimentaux, représentée par les barres d'erreur, est très importante pour les solutions les plus diluées. Cependant, les résultats ne sont pas incompatibles avec une variation linéaire de l'intensité avec la concentration en vanadium. De plus, l'intensité diffusée semble s'annuler pour une valeur proche de la concentration critique $C_{2,6}$*=2.10^{-3} mol/L. L'intensité diffusée varie donc sans doute proportionnellement à C-$C_{2,6}$*.

D'après l'expression générale (II.4), le terme indépendant du vecteur d'onde est proportionnel à la concentration et au volume de la particule, or dans ce domaine de vecteur d'onde, l'intensité est sensible à l'épaisseur des rubans. Pour un vecteur d'onde donné, elle est proportionnelle au produit e(C-C*). L'épaisseur reste donc constante lorsqu'on dilue les rubans. Nous n'attendions pas une évolution de l'épaisseur qui est fixée par la cristallographie. Elle correspond à la distance entre les sommets des bipyramides qui les forment (Figure II.1).

II.4.4. Diffusion de la lumière.

II.4.4.1. Partie expérimentale.

Nous avons réalisé des expériences de diffusion statique de la lumière au laboratoire. La lumière monochromatique est produite par un laser Krypton (puissance maximale 1W). Nous avons choisi de travailler avec une lumière monochromatique rouge (λ=6471 Å) afin de limiter l'absorption des échantillons. L'utilisation d'une cuve de décaline entre l'air et l'échantillon diminue la déviation du faisceau due à la différence d'indice de réfraction à l'interface air / verre. Un thermostat permet de réaliser les expériences à une température fixée à 25°C. Les solutions contiennent naturellement des poussières retenues par le solvant (eau). Ces poussières constituent des foyers diffusants qui dominent le signal aux petits angles. Afin que ces poussières tombent au fond des tubes et sortent ainsi du faisceau incident lumineux, nous les laissons reposer quelques semaines avant d'effectuer les mesures.
Le montage expérimental permet d'accéder à des angles compris entre 15 et 145°. Ainsi, la gamme de vecteur d'onde correspondante est comprise entre $3{,}4.10^{-4}$ Å^{-1} et $2{,}5.10^{-3}$ Å^{-1}.
Pour des solutions de particules de forme parallélépipédique, le changement de régime q^0/q^{-1} autour de $q = 1/L = 5.10^{-4}$ Å^{-1} pour L = 200 nm se trouve dans la gamme de vecteur d'onde accessible par diffusion de la lumière.

II.4.4.2. Résultats.

Afin de comparer les intensités enregistrées dans des conditions expérimentales différentes, nous avons normalisé les signaux bruts par l'intensité diffusée du benzène I_b, l'intensité normalisée est notée I/I_b.
Nous présentons tout d'abord les résultats de la série (J). Nous avons réalisé des expériences pour des solutions de concentration variable et de pH fixé à 2,6. La Figure II.23 présente l'intensité diffusée enregistrée pour ces échantillons.

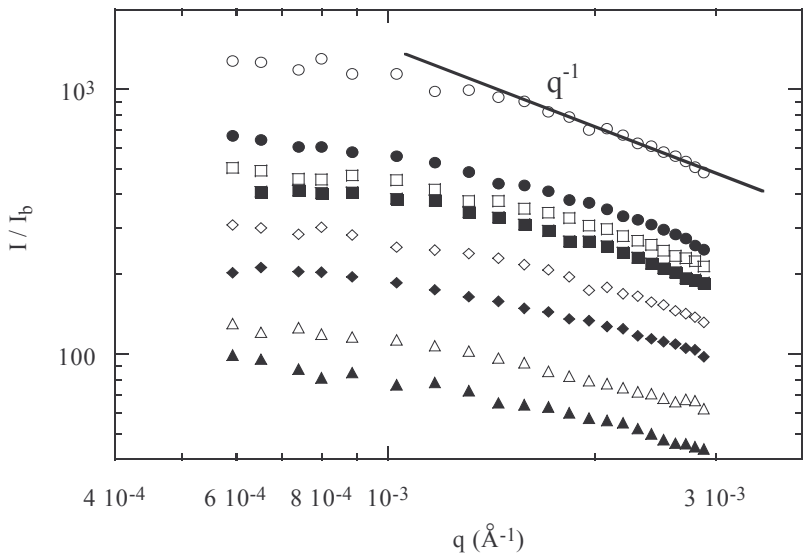


Figure II.23 : Intensité diffusée normalisée en fonction de q pour des échantillons de la série (J) de concentration variable et de pH fixe égal à 2,6.
(O) : C=1,56.10^{-2} mol/L ; (●) : C=1,04.10^{-2} mol/L ; (□) : C=9,34.10^{-3} mol/L ; (■) : C=8,41.10^{-3} mol/L ; (◊) : C=7,35.10^{-3} mol/L ; (♦) : C=6,31.10^{-3} mol/L ; (Δ) : C=4,47.10^{-3} mol/L ; (▲) : C=3,70.10^{-3} mol/L. La ligne continue est une droite de pente –1.

Pour tous les échantillons, l'intensité diffusée sature à petits vecteurs d'onde vers la valeur I_0 (l'intensité diffusée à vecteur d'onde nul) et décroît ensuite selon une loi de puissance proche de q^{-1}. L'intensité varie dans le même sens que la concentration en vanadium.

L'échantillon le plus concentré semble présenter un écart à la loi en q^{-1} à grand vecteur d'onde. L'évolution du produit Iq en fonction de q permet de révéler cette légère différence de comportement entre l'échantillon le plus concentré et les autres. La Figure II.24 représente l'évolution de Iq en fonction de q pour deux échantillons dont le plus concentré.

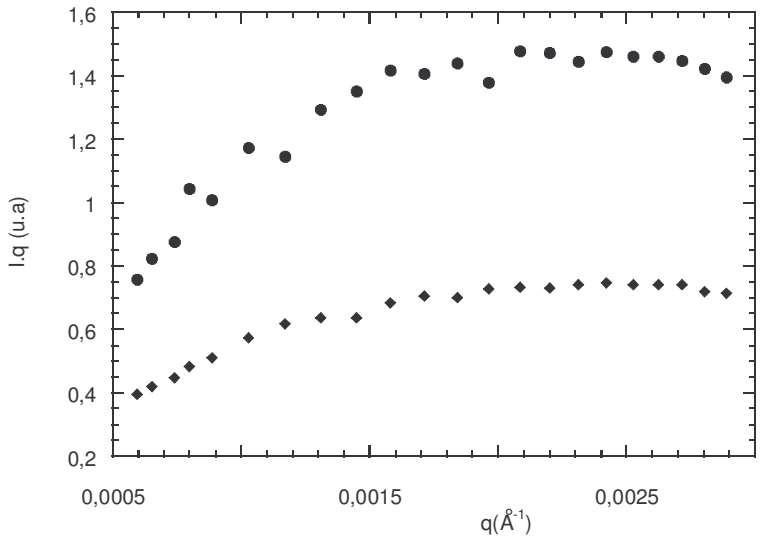
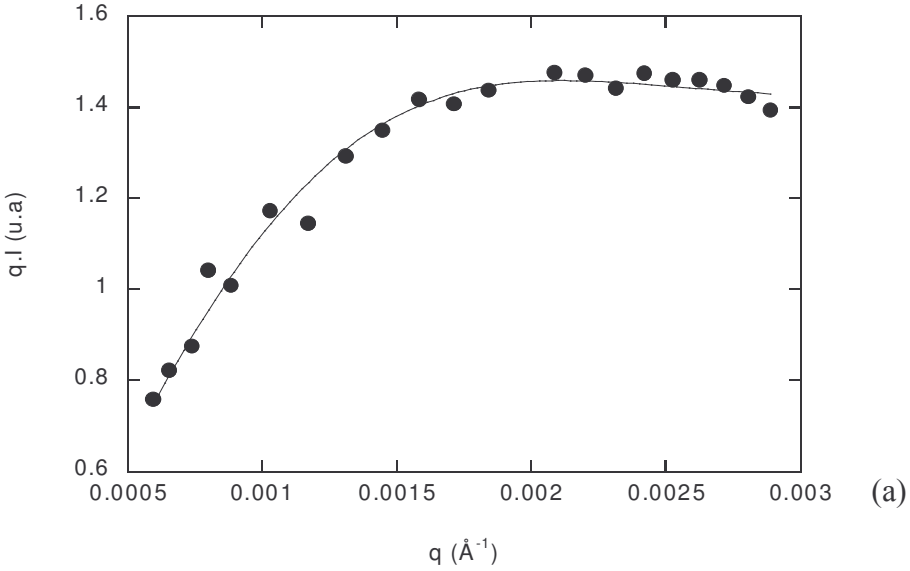


Figure II.24 : Iq en fonction de q pour deux échantillons de concentration : (●) : C=1,56.10^{-2} mol/L et (◆) : C=1,04.10^{-2} mol/L.

A faible vecteur d'onde, Iq est proportionnel à q car l'intensité est pratiquement indépendante du vecteur d'onde. Le domaine en q^{-1} correspond dans cette représentation à un plateau. Pour l'échantillon dilué, on a effectivement une saturation de Iq, alors que pour l'échantillon concentré, à grand vecteur d'onde, Iq semble décroître avec q.

Le paramétrage des données de diffusion de la lumière permet donc d'accéder à I_0, L et (lorsqu'un écart au plateau est visible à grand vecteur d'onde) à la largeur l. Le paramétrage a été effectué en utilisant l'expression (II.14) et l'expression simplifiée de F2 (II.18).



(a)

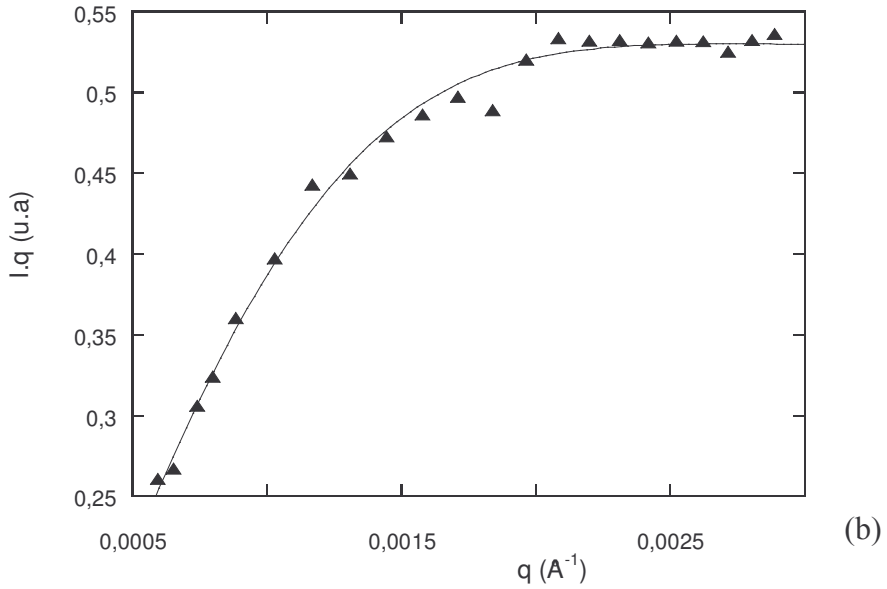


Figure II.25 : Paramétrage des données de diffusion de la lumière. Les Figures représentent le produit de l'intensité par le vecteur d'onde Iq en fonction de q. La ligne continue représente le paramétrage. (a) : C=1,56.10^{-2} mol/L, pH=2,6. (b) : C=1,04.10^{-2} mol/L, pH=2,6.

Les paramètres obtenus sont : (a) : I_0=1350±20 ; L=250±10 nm et l=40±15 nm. (b) : I_0=450±15; L=237±5 nm.

Nous avons pu paramétrer de façon satisfaisante les données de diffusion de lumière. Les résultats obtenus sont en accord avec des expériences préliminaires réalisées au laboratoire [PELLETIER, 2000]. Nous pouvons donc suivre l'évolution de I_0 et de L des suspensions en fonction de la concentration en vanadium au point isoélectrique. On obtient également une estimation de la largeur l pour l'échantillon le plus concentré (Figure 25a).

La Figure II.26 représente l'intensité à vecteur d'onde nul I_0 en fonction de la concentration.

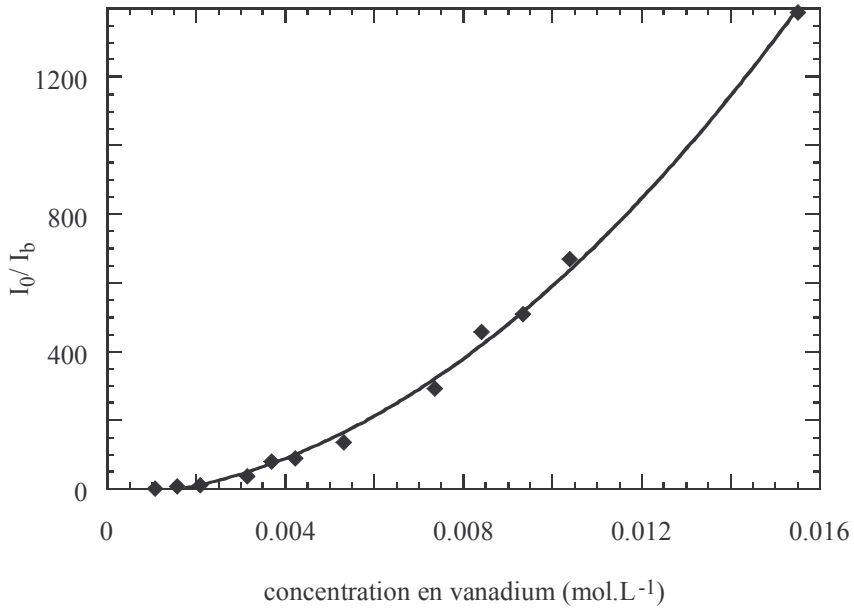


Figure II.26 : Evolution de I_0 normalisée en fonction de la concentration en vanadium.

I_0 est proportionnelle à la concentration (C-C*) et au volume V_0 des rubans, $I_0 \propto (C-C^*)V_0$. I_0 diminue de façon régulière quand la concentration diminue. Elle s'annule pour une concentration proche de $C_{2,6}^*=2.10^{-3}$ mol/L. On retrouve donc la concentration critique d'existence des rubans déjà déterminée par absorption UV-Visible et diffusion des neutrons. De plus, le volume des rubans diminue lorsqu'on dilue les solutions. Il est intéressant de regarder l'évolution des tailles caractéristiques avec la concentration.

L'évolution de L avec la concentration en vanadium est présentée Figure II.27 :

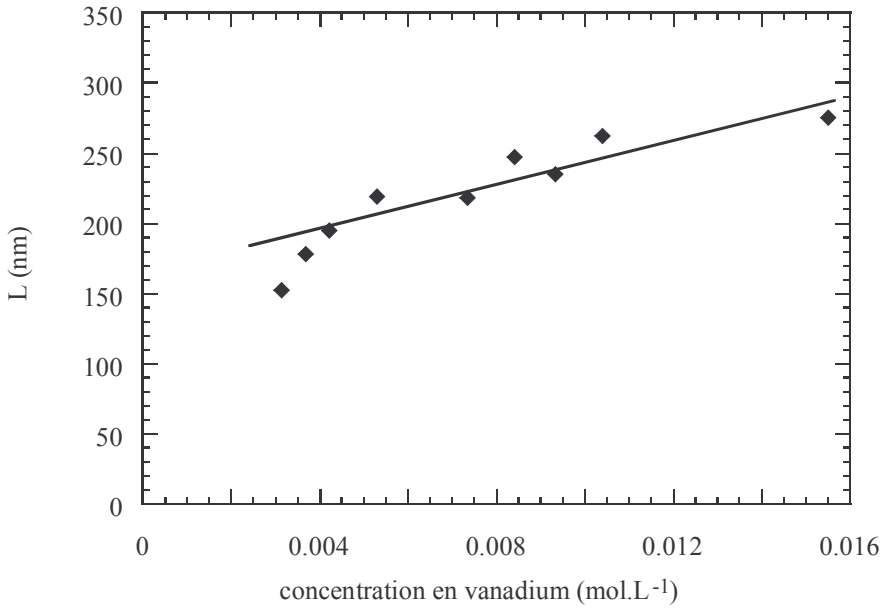


Figure II.27 : Evolution de la longueur de persistance L des rubans en fonction de la concentration en vanadium.

La Figure II.27 présente une variation de la longueur de persistance qui augmente avec la concentration. Elle est de 150 nm à faible concentration et atteint presque le double (275 nm) pour la solution la plus concentrée. L'erreur commise sur les solutions les plus diluées devient non négligeable et au-dessous de $C=3.10^{-3}$ mol/L, la diffusion devient trop faible pour réaliser un paramétrage satisfaisant. Au-dessus de cette concentration, la longueur augmente régulièrement avec la concentration.

L'augmentation de la longueur de persistance avec la concentration signifie que la rigidité des particules croît lorsqu'on les concentre. Un scénario pouvant expliquer cette augmentation pourrait simplement être le résultat d'une augmentation de leur largeur. Nous savons que la largeur l des rubans est proportionnelle à $I_0/(C- C_{2,6}*)L$. Connaissant la valeur de la largeur pour l'échantillon le plus concentré : 32±5 nm, nous pouvons déduire le facteur de proportionnalité entre $I_0/(C- C_{2,6}*)L$ et la largeur l. L'évolution de la largeur en fonction de la concentration peut donc être déduite. Elle est présentée sur la Figure II.28.

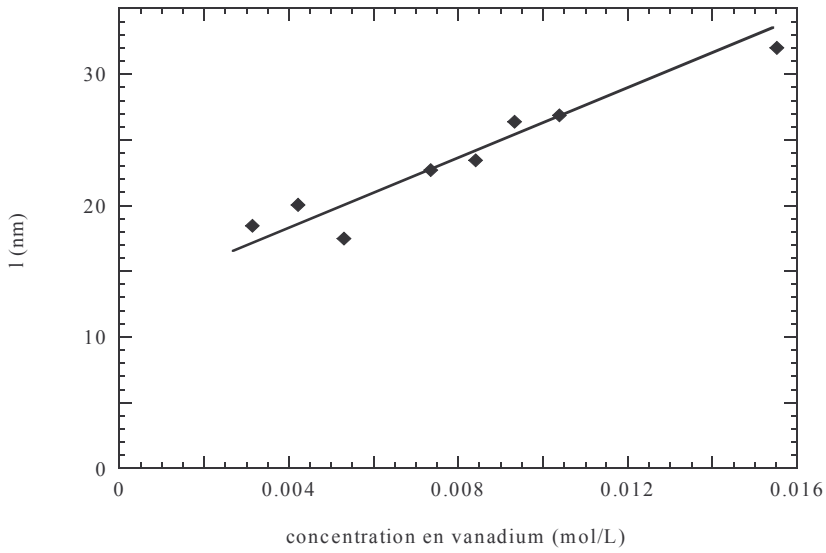


Figure II.28 : Evolution de la largeur l des rubans en fonction de la concentration.

La Figure ci-dessus est cohérente avec une augmentation linéaire de la largeur des rubans avec la concentration. La largeur est proche de 15 nm pour les solutions diluées et atteint 32 nm pour la solution la plus concentrée. Lors de la dilution des rubans, on assiste donc à une diminution de leur largeur. Cette variation semble être fortement corrélée à l'évolution de la longueur de persistance.

La Figure II.29 présente l'évolution de la largeur en fonction de la longueur de persistance.

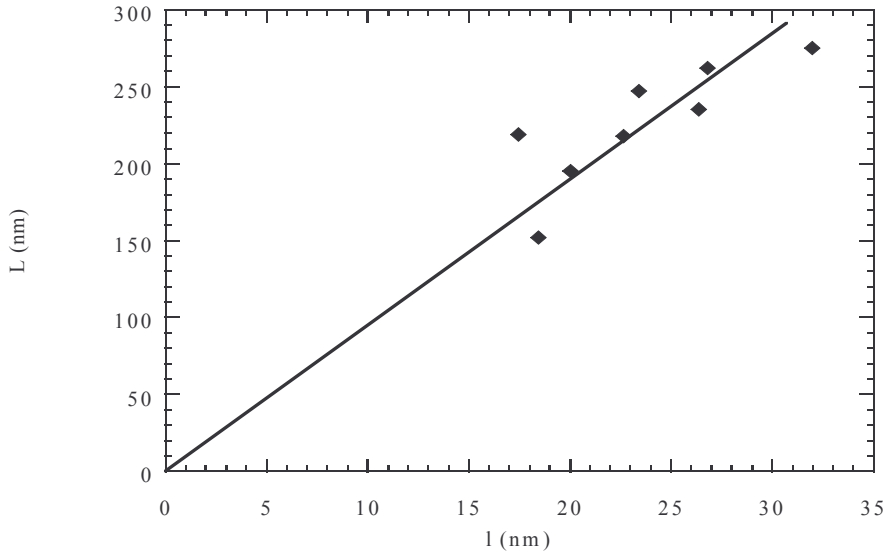


Figure II.29 : Evolution de la longueur de persistance L en fonction de la largeur l des rubans pendant la dilution des solutions.

A la précision de l'expérience, la largeur et la longueur de persistance varient proportionnellement lors de la dilution. Cette proportionnalité sera exploitée lors de la discussion.

II.4.5. Discussion.

La diffusion des neutrons et de la lumière par les suspensions diluées de V_2O_5, a permis de connaître l'évolution des tailles caractéristiques des rubans en fonction de la concentration en vanadium. Nous avons donc pu déterminer l'évolution de leur longueur de persistance avec leur largeur, leur épaisseur restant constante.

Les résultats obtenus montrent que la longueur de persistance des rubans évolue proportionnellement à leur largeur par dilution. Il serait surprenant qu'une évolution indépendante de la largeur et de la longueur de persistance conduise à une telle proportionnalité. Par contre, nous pouvons aisément imaginer qu'une diminution de leur largeur induise une augmentation de leur flexibilité et donc à une diminution de leur longueur de persistance. Nous allons voir que la mesure des tailles caractéristiques peut ainsi donner des informations sur les propriétés mécaniques des particules en solution.

Rappelons que la longueur de persistance L d'une chaîne de polymère, par exemple, correspond à la longueur caractéristique sur laquelle les fluctuations thermiques induisent une courbure spontanée de la chaîne (cf. I.A.2.1.). Il existe donc une relation simple entre L et la constante élastique de courbure de la chaîne, κ.

L'énergie élastique $E_{élas}$ associée à la courbure de la chaîne polymérique, considérée comme une ligne, s'écrit [LANDAU, 1986] :

$$E_{élas}=\kappa\int\frac{dL}{R^2} \qquad \text{(II.19)}$$

où R est la rayon de courbure de la ligne en un point. L'intégrale porte sur la totalité de la chaîne.

De plus, lorsque le rayon de courbure est égal à la longueur de persistance, l'énergie mise en jeu pour une longueur L de la ligne est de l'ordre de l'énergie thermique k_BT. La connaissance de la longueur de persistance L permet donc de déduire la constante élastique de la chaîne de polymère selon la relation :

$$\kappa \approx k_B TL \qquad \text{(II.20)}$$

La description de l'élasticité d'un ruban est a priori plus complexe.

Tout d'abord, afin d'accéder à des caractéristiques mécaniques des rubans de V_2O_5, à leur module d'élasticité E (ou module d'Young), par exemple, qui est une grandeur macroscopique, il est nécessaire d'émettre des hypothèses sur la façon dont les contraintes élastiques sont transmises au sein du matériau.

Une description simple consiste à faire l'hypothèse qu'un ruban de V_2O_5 est un milieu continu et que la transmission des contraintes s'effectue de façon uniforme.

Considérons la flexion d'un ruban de V_2O_5 schématisée par un parallélépipède qui peut se courber. Il existe essentiellement deux modes de courbure, un selon l'épaisseur et l'autre selon la largeur.

Le schéma ci-dessous (Figure II.30) représente la flexion d'un parallélépipède d'épaisseur e, de largeur l et de longueur L selon l'épaisseur e :

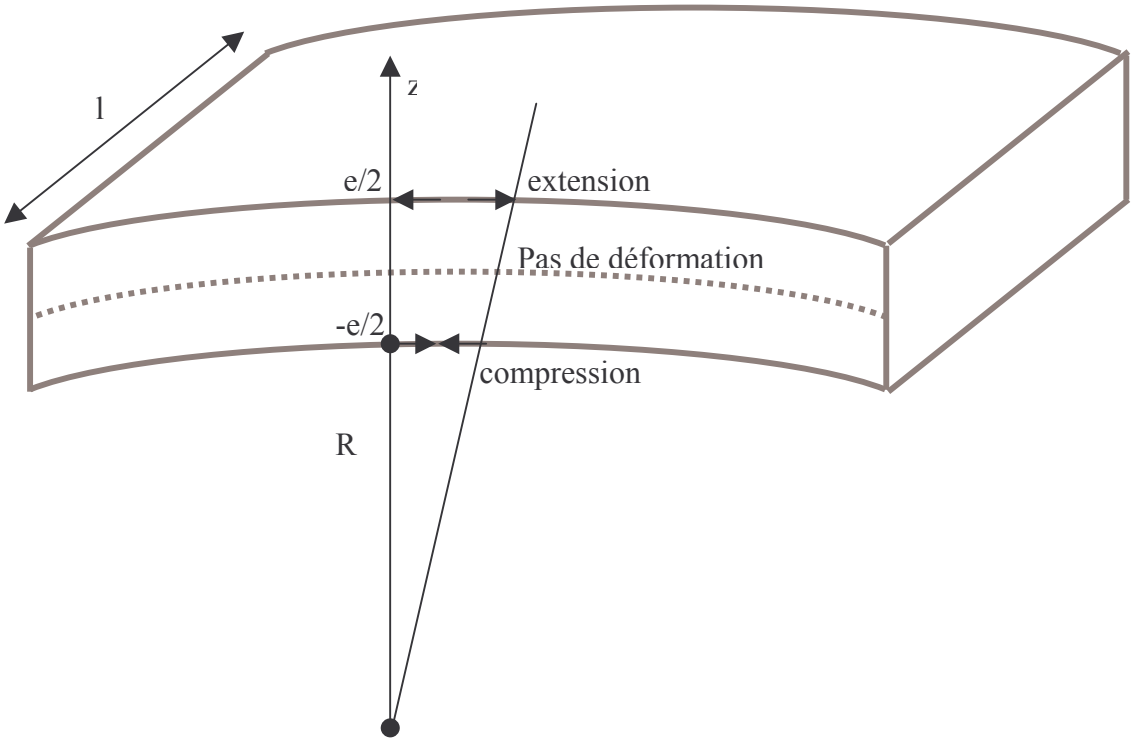


Figure II.30 : Schéma représentant la flexion d'un parallélépipède selon l'épaisseur e.

Si la concavité est dirigée vers le bas, comme dans l'exemple ci-dessus, la moitié supérieure du matériau est allongée et la moitié inférieure est raccourcie. Le plan situé au milieu du parallélépipède ne subit aucune déformation.

La théorie des plaques minces [LANDAU, 1986] permet alors d'exprimer κ en fonction du module d'Young E et des caractéristiques géométriques du parallélépipède :

$$\kappa_1 = E\frac{e^3 l}{12} \qquad \text{(II.21)}$$

Pour une courbure qui s'effectue selon la largeur l, l'inversion de l et de e donne l'expression suivante :

$$\kappa_2 = E\frac{e\, l^3}{12} \qquad \text{(II.22)}$$

Le rapport des deux constantes élastiques κ_1/κ_2, proportionnel à e^2/l^2 , est petit si e est très petit devant la largeur l. Il est de l'ordre de $1{,}6.10^{-3}$ pour une plaque d'épaisseur égale à 1 nm et de largeur 25 nm (dimensions des rubans de V_2O_5). La courbure selon la largeur l, qui se trouve largement défavorisée, sera donc négligée.

Ce modèle simple, qui considère le ruban de V_2O_5 comme un milieu continu, donne donc une expression de la constante élastique $\kappa=\kappa_1$ (expression II.21).

On peut, cependant, se demander si la limite de validité d'un modèle de milieu continu n'est pas dépassée. En effet, parce que l'épaisseur d'un ruban de V_2O_5 est de taille nanométrique, il n'est pas assuré que la propagation des contraintes s'effectue de façon uniforme au sein du ruban. Considérons un exemple de description qui prend en compte la structure atomique des rubans de V_2O_5. Comme nous l'avons vu sur la Figure II.1, les rubans de V_2O_5 sont des feuillets de bipyramides. La structure cristalline (Figure 1c) montre que les atomes de vanadium sont contenus dans deux plans. On peut, par exemple, supposer que les contraintes élastiques sont transmises, de façon privilégiée, dans ces plans V-O. Dans ce cas, la constante élastique κ a pour expression :

$$\kappa = E\frac{e^3 l}{4} \qquad \text{(II.23)}$$

La valeur du coefficient numérique dans l'expression de κ dépend donc du modèle utilisé (expressions II.21 et II.23). Cependant, sa variation avec e et l reste la même. Nous retiendrons donc l'expression générale :

$$\kappa \approx E\, e^3 l \qquad \text{(II.24)}$$

Par ailleurs, les rubans de V_2O_5, dont la longueur de persistance L est très grande devant la largeur l et l'épaisseur e, peuvent être vus comme des objets filiformes. L'expression II.20 qui relie la longueur de persistance L à κ permet de déduire :

$$E \approx \frac{L\, k_B T}{e^3 l} \qquad \text{(II.25)}$$

Une gamme de variation du module d'élasticité des rubans de V_2O_5 en solution peut donc être obtenue par une application numérique.

La principale erreur commise sur le calcul de E vient de la valeur de l'épaisseur e. Yao et collaborateurs [YAO, 1992] ont obtenu, par diffraction des rayons X, une structure relativement précise des particules de V_2O_5. Leurs travaux montrent que la distance entre deux plans V-O est d'environ 0,3 nm et que l'épaisseur d'un ruban de V_2O_5 est proche de 0,7 nm. De plus, d'après la Figure II.28, le rapport de la longueur de persistance sur la largeur est environ égal à 10 ($L/l \approx 10$). Les expériences sont réalisées à 25°C (298 K). La constante de Boltzmann k_B vaut $1{,}38.10^{-23}$ $J.K^{-1}$. Pour e égal à 0,3 nm, le module d'élasticité atteint 4 GPa et est de 300 MPa pour une épaisseur prise égale à 0,7 nm.

L'accès aux tailles caractéristiques des rubans de V_2O_5 par diffusion du rayonnement nous permet, via des hypothèses, d'obtenir une estimation du module d'élasticité qui varie entre 300 MPa et 4 GPa.

Il est intéressant de comparer ces valeurs au module d'Young d'autres matériaux. Pour la plupart des matériaux solides massifs (métaux ou solides cristallins), le module d'élasticité est de l'ordre de 100 GPa [KITTEL, 1956]. Il est donc très supérieur à celui des rubans de V_2O_5. L'origine de cette très faible valeur peut éventuellement être attribuée à la forte réduction de la taille des rubans de V_2O_5, qui sont en fait des feuillets dont l'épaisseur est de l'ordre de grandeur d'une dimension interatomique. Les rubans de V_2O_5 doivent donc être considérés comme des nanoparticules.

L'évolution des propriétés mécaniques de nanoparticules par rapport au solide massif n'est pas simple à appréhender [BAKER, 2002]. Les études théoriques, les simulations et les mesures expérimentales montrent qu'une forte réduction de la taille des solides affecte de façon importante leurs propriétés mécaniques. Cependant, cet effet n'est pas complètement compris. En effet, la prise en compte des comportements à l'échelle atomique (modification de la longueur des liaisons, déplacement des atomes, des défauts…), qui est actuellement difficile à intégrer dans les calculs, reste un point crucial pour une compréhension plus précise de ce phénomène.

Les mesures expérimentales sur des nanoparticules ou des films minces montrent que le module d'élasticité est, contrairement aux rubans de V_2O_5, en général augmenté par rapport à celui du matériau massif ($E \approx 100$ GPa). Par exemple, le module d'Young d'un monocristal de magnetite (Fe_3O_4), de 50 nm de diamètre environ, a pu être évalué à environ 200 GPa [KESTER, 2000]. Le module d'Young des nanotubes de carbone, particules cylindriques dont

le diamètre mesure de 1 à quelques nanomètres peut atteindre le TPa (1000 GPa) [TREACY, 1996 ; WONG, 1997].

Cependant, la différence principale de ces systèmes avec les rubans de V_2O_5 est le fait que les rubans sont immergés dans un solvant. Or, pour ces particules chargées, l'importance de la surface de contact particules / milieu extérieur pourrait avoir, via des interactions à l'interface, une influence significative sur leurs propriétés mécaniques. Cependant, un changement de la charge de surface des rubans par variation du pH n'a pas, par diffusion, conduit à des grosses différences de comportements.

Même si son origine reste à préciser, la forte réduction du module d'élasticité des rubans de V_2O_5 en solution par rapport au matériau massif semble être un résultat original et faire exception pour les particules de taille nanométrique. Par ailleurs, le module d'élasticité des objets de très petite taille est généralement mesuré par des méthodes expérimentales relativement lourdes : microscopie électronique à transmission, microscopie à force atomique. Les nanoparticules sont excitées thermiquement, la fréquence et l'amplitude des vibrations engendrées sont liées au module d'élasticité. L'étude que nous avons menée par diffusion du rayonnement propose une méthode alternative originale et extrêmement simple pour mesurer le module d'Young de nanoparticules.

II.4.6. Résultats obtenus pour la série (V).

II.4.6.1. Diffusion des neutrons.

La diffusion des neutrons par les échantillons Jeunes (J) est compatible avec la diffusion de particules en forme de rubans. Nous avons comparé ces résultats avec un échantillon que nous qualifierons de Vieux (V), bien que la dilution ait été réalisée seulement sept mois après la synthèse. La Figure II.31 rassemble l'intensité diffusée en fonction de q pour deux échantillons (J et V) de même concentration.

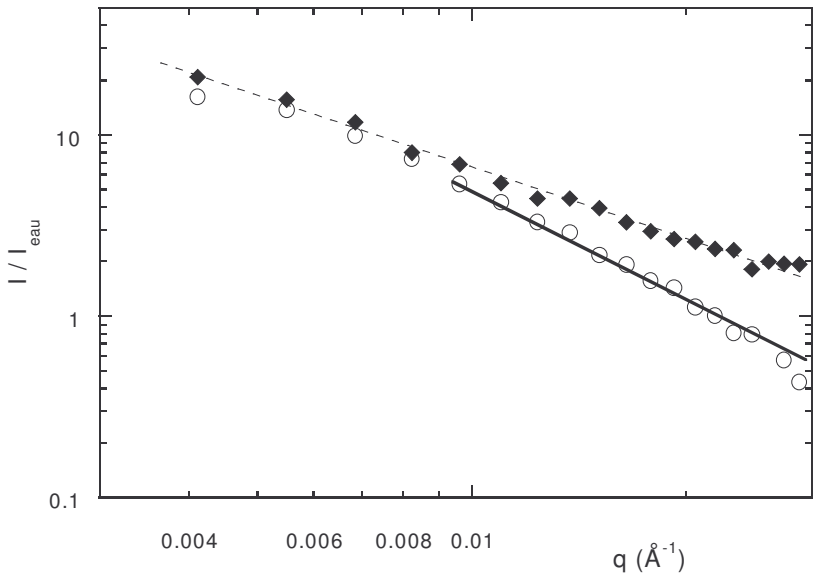


Figure II.31 : Intensité diffusée normalisée de deux échantillons (J et V). Les concentrations en vanadium sont très proches et le pH est fixé à 2,6. La concentration de l'échantillon de la série (J) (○) est 1,84.10^{-2} mol/L, celle de l'échantillon (V) (◆) est de 1,91.10^{-2} mol/L. La ligne continue est une droite de pente -2. La ligne pointillée a une pente de –1,5.

L'intensité diffusée de l'échantillon (V) représente une loi de puissance différente de celle observée pour la série (J). La préparation des échantillons Vieux diffère seulement par l'âge du gel concentré issu de la synthèse à partir duquel les solutions ont été diluées. Les effets du vieillissement du gel sont donc détectables par diffusion des neutrons seulement sept mois après sa préparation. Les différences observées sur la Figure II.30 indiquent que les objets diffusants dans les solutions (V) ne sont pas des rubans isolés. L'exposant non entier entre 1 et 2 est probablement la signature de la diffusion par des agrégats. En effet, des

exposants similaires ont été observés pour des systèmes d'agrégats fractals [SCHAEFER, 1984 ; DIETLER, 1986]. Pour ces systèmes autosimilaires, la loi de puissance de l'intensité diffusée est conservée sur une très grande gamme de vecteurs d'onde. Afin d'aller plus loin, il est nécessaire de compléter le facteur de forme à plus petits vecteurs d'onde par diffusion de la lumière.

II.4.6.2. Diffusion de la lumière.

Des expériences de diffusion de la lumière ont donc été réalisées sur des échantillons préparés par dilution d'un gel dont la synthèse avait été réalisée quatre ans auparavant. Pour ces échantillons, bien que le gel de départ ne présente aucun signe d'évolution, on assiste à une sédimentation lente des rubans. Cette sédimentation est perceptible à l'œil seulement six mois après la préparation des solutions. Nous avons effectué des expériences de diffusion de la lumière typiquement quelques semaines après leur préparation afin de ne pas être gêné par la diffusion des poussières aux petits angles. Pour ces échantillons qui évoluent dans le temps, nous avons pris soin de mesurer tous les échantillons le même jour. Nous allons voir que ces expériences complétées par la diffusion des neutrons présentée précédemment nous permettent de déceler une différence entre les deux séries d'échantillons.

Pour cette série, nous avons, tout d'abord, regardé l'effet du pH sur les suspensions. Nous avons réalisé des expériences de diffusion de la lumière sur des échantillons de concentration fixe et de pH variable dans le domaine monophasique d'existence des rubans (R). La concentration choisie est relativement importante de façon à avoir une grande variation de pH. Les données présentées Figure II.32 ont été obtenues pour des solutions de concentration en vanadium $C=1,1.10^{-2}$ mol/L, leur pH varie de 2,3 et 3,3.

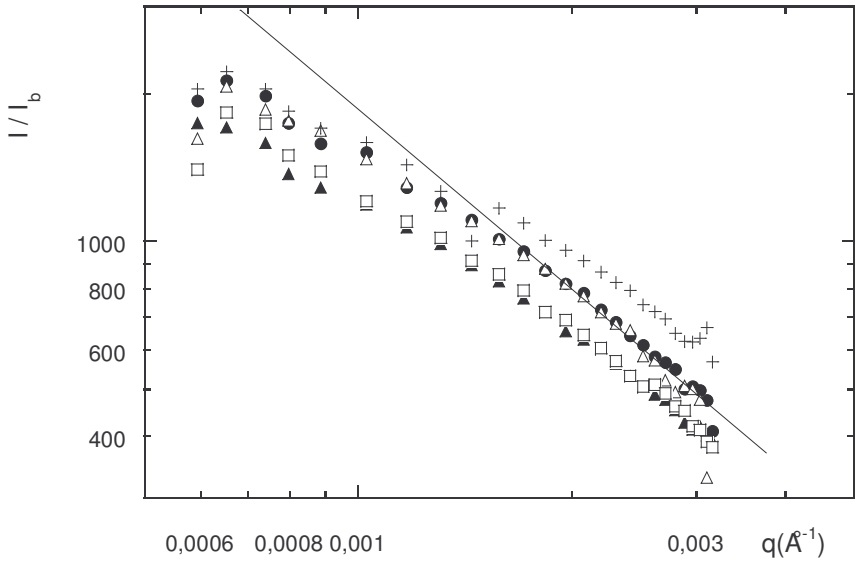


Figure II.32 : Intensité diffusée I / I_b normalisée pour différents échantillons de la série (V) de concentration fixe (C=1,1.10^{-2} mol/L) et dont le pH varie. (●) : pH=2,29 ; (Δ) : pH=2,55 ; (▲) : 2,81 ; (□) : pH=2,89 ; (+) : pH=3,25. La pente de la ligne continue est –1,5.

L'intensité diffusée est dépendante du vecteur d'onde. Aux grands angles, pour toutes les solutions, l'intensité varie plus vite que q^{-1}. L'exposant est proche de –1,5. Vers les faibles vecteurs d'onde, l'intensité sature très progressivement. Bien que les données ne soient pas exactement superposables, on ne voit pas de différence importante de l'intensité diffusée entre les échantillons. Elle oscille autour d'une valeur moyenne lorsque le pH varie. I_0/I_b est de l'ordre de 2000 pour toutes les solutions. La taille et le nombre des agrégats formés par ces échantillons ne semblent donc pas être beaucoup affectés par un changement de pH.

Nous avons aussi réalisé des expériences de diffusion de la lumière sur des solutions de concentration en vanadium variable et dont le pH est fixé à 2,6. Les résultats obtenus sont rassemblés sur la Figure II.33 :

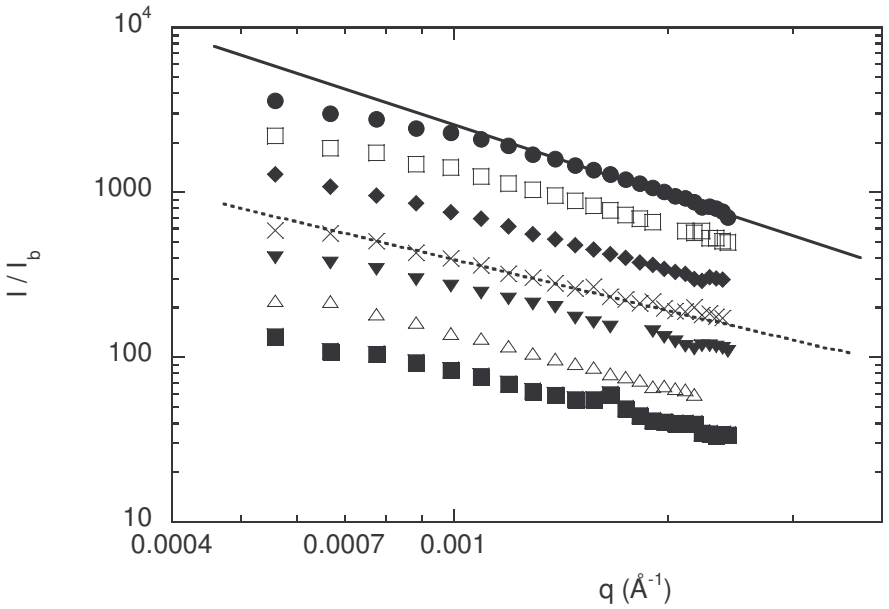


Figure II.33 : Intensité diffusée normalisée au benzène en fonction de q pour des échantillons (V) de concentration variable et pH constant (pH=2,6). (●) : C=1,54.10^{-2} mol/L ; (□) : C=1,10.10^{-2} mol/L ; (◆) : C=6,25.10^{-3} mol/L : (×) : C=5,49.10^{-3} mol/L ; (▼) : C=4,38.10^{-3} mol/L ; (Δ) : C=3,29.10^{-3} mol/L ; (■) : C=2,74.10^{-3} mol/L. La ligne continue a une pente égale à –1,5 et la ligne pointillée a une pente de -1.

L'intensité diffusée sature aux petits angles et décroît selon des lois de puissance différentes suivant les échantillons. Pour les plus concentrés, l'intensité diffusée est proche de $q^{-1,5}$ puis l'exposant augmente jusqu'à –1 pour les échantillons plus dilués. Comme dans le cas de la diffusion des neutrons, le comportement des échantillons de la série (V) est différent de celui de la série (J). De plus, ces expériences de diffusion de la lumière, montrant une évolution de l'exposant en fonction de la concentration, suggèrent une cinétique lente de l'agrégation. L'exposant décroît de 1,5 à 1 avec la concentration en vanadium dans les solutions. On peut donc penser que les échantillons les plus concentrés s'agrègent plus vite que les échantillons dilués en accord avec un modèle d'agrégation limité par la diffusion des particules.

L'intensité diffusée à vecteur d'onde nul I_0, pour la série (V), est obtenue avec un paramétrage des données similaire à celui utilisé Figure II.25. Comparons tout d'abord

l'intensité à vecteur d'onde nul pour les échantillons (J) et (V) en fonction de la concentration, Figure II.34.

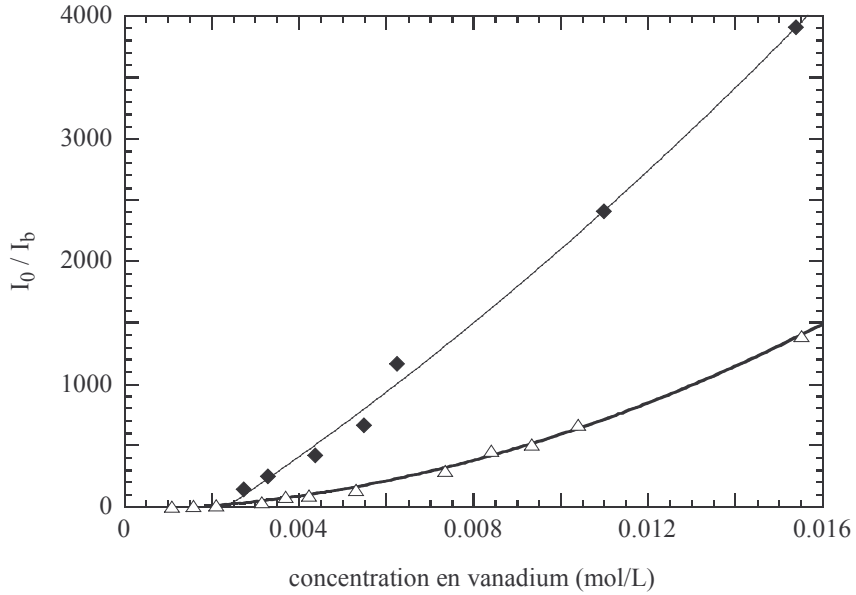


Figure II.34 : Evolution de I_0/I_b en fonction de la concentration en vanadium pour les deux séries d'échantillons. (Δ) : série (J) ; (♦) : série (V).

L'intensité des échantillons (J et V) diminue lorsque la concentration en rubans décroît jusqu'à s'annuler pour une valeur proche de $C_{2,6}$*. Nous retrouvons donc la même valeur de la concentration critique que pour la série (V). De plus, pour la même concentration en vanadium, l'intensité diffusée par les échantillons de la série (V) est très supérieure à celle de la série (J). Les particules sont donc plus grosses dans les solutions (V). Ces observations sont compatibles avec la diffusion d'agrégats de rubans. Bien que la sédimentation soit visible à l'œil seulement six mois après la préparation des échantillons, l'agrégation semble se produire dès les premières semaines après la dilution.

Les expériences de diffusion des neutrons et de la lumière nous permettent de balayer une grande gamme de vecteur d'onde. Il est vrai que la solution sur laquelle nous avons mené les expériences de diffusion des neutrons a été préparée à partir d'un gel âgé de seulement sept mois. Cependant, la loi de puissance obtenue est comparable à celle d'un échantillon (V) préparé à partir d'un gel âgé de quatre ans environ (diffusion de la lumière). Nous avons superposé les intensités diffusées pour deux échantillons de même concentration. Les données de diffusion de neutrons ont été, pour cela, multipliées par le facteur approprié, Figure II.35.

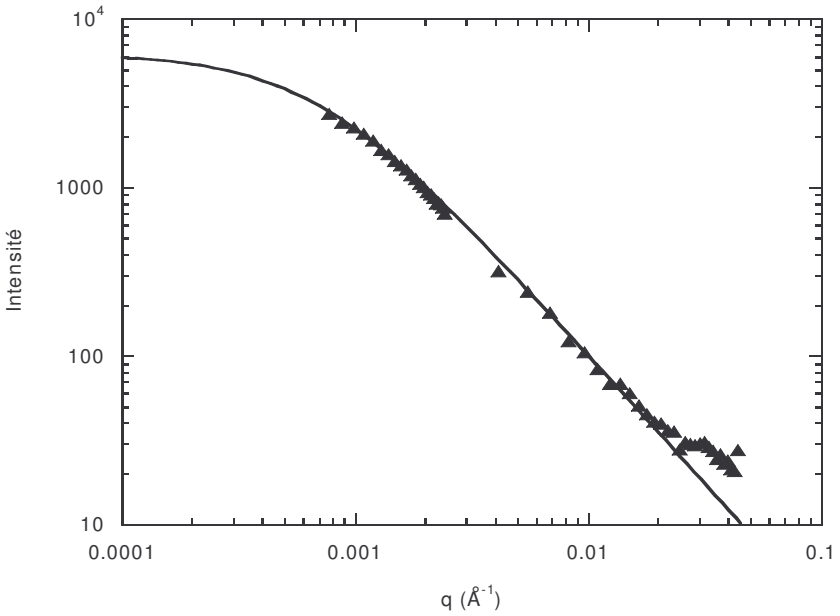


Figure II.35 : Intensité diffusée par deux échantillons de la série (V) dans le domaine des neutrons (grands angles) et dans le domaine de la lumière (petits angles). La ligne continue représente le paramétrage des données.

Nous obtenons la même loi d'échelle sur une grande gamme de vecteur d'onde et une saturation de l'intensité à faible vecteur d'onde. Le paramétrage a été effectué avec une expression générale du facteur de forme :

$$P(q)=\frac{I_0}{1+(q\xi)^{1,5}} \qquad \text{(II.26)}$$

Les valeurs obtenues sont : I_0=6200 ± 200, ξ=140 ± 10 nm.

L'agrégation de particules colloïdales peut conduire à des structures auto similaires dont le signal diffusé possède, comme dans notre cas, une même loi d'échelle sur une grande gamme de vecteur d'onde. Ces structures sont notamment caractérisées par une grandeur appelée dimension fractale (nombre non entier), évaluée par l'exposant du signal de diffusion. Ici, cette dimension est proche de 1,5. L'agrégation d'objets unidimensionnels conduit en effet à des dimensions fractales comprises entre 1 et 2 [JULLIEN, 1987].

Par contre, selon le modèle utilisé (expression II.26), ξ représente la taille des agrégats formés. Or, il est surprenant que cette agrégation conduise à des objets de dimension si faible. La microscopie électronique en transmission révèle une dimension totale des rubans qui peut atteindre quelques microns. On s'attendrait donc à ce que la dimension des agrégats soit au moins de cet ordre de grandeur. De plus, il est de même surprenant de conserver l'ordre fractal jusqu'à des dimensions inférieures à la largeur des rubans. La loi d'échelle reste valable dans toute la gamme de vecteurs d'onde accessible par diffusion des neutrons. Il est possible que les particules en suspension ne ressemblent pas aux rubans de départ (série Jeune). Le vieillissement observé est probablement induit par une modification chimique de la surface des rubans (dans le gel de départ). Nous savons que les rubans de V_2O_5 sont sensibles à des réactions chimiques. Les échantillons contiennent une petite quantité de vanadium au degré d'oxydation +IV qui peut catalyser des réactions de réduction par exemple. Ces réactions peuvent conduire à la rupture de liaisons et scinder les rubans de V_2O_5 de départ en particules plus petites et de forme différente. Une faible modification de la charge de surface peut aussi générer des interactions attractives entre ces particules et induire leur agrégation.

En conclusion, bien que les gels concentrés de V_2O_5 ne présentent aucun signe d'évolution, il semblerait qu'ils soient propices à un vieillissement relativement rapide des rubans. L'étude des échantillons dilués a permis de révéler une agrégation lente des suspensions et probablement une modification morphologique des particules.

II.5. Stabilité des suspensions de V_2O_5.

L'étude du diagramme de phases concentration en vanadium / pH présentée dans la partie II.3 et la caractérisation par diffusion du rayonnement des suspensions des rubans de V_2O_5 apportent des éléments de réponse en ce qui concerne la stabilité de ce système. Nous allons notamment identifier les comportements qui relèvent de la thermodynamique et ceux contrôlés par la cinétique.

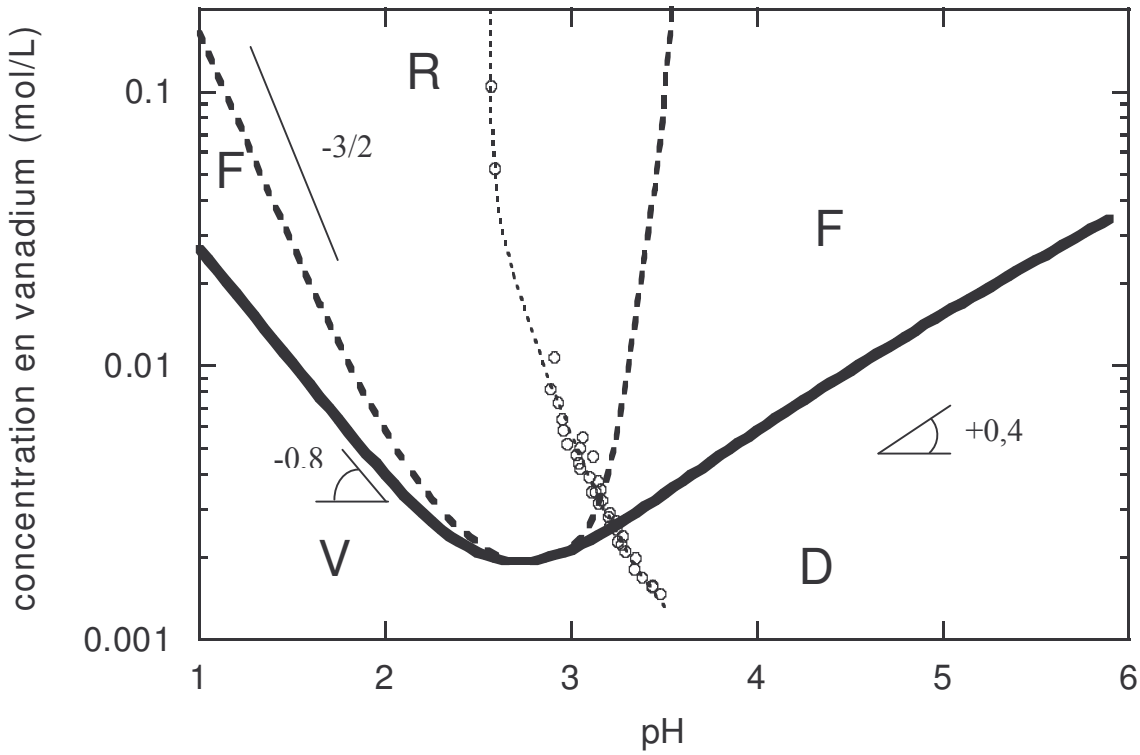
II.5.1. Formation des rubans.

Les rubans de V_2O_5 sont synthétisés à partir de molécules précurseurs qui précipitent en solution et forment des particules solides qui se présentent sous la forme d'un ruban. Nous avons vu que la surface de ces particules réagit avec l'eau. Les rubans s'hydroxylent et s'ionisent et peuvent ainsi se disperser spontanément dans l'eau.

Les expériences de diffusion du rayonnement présentées dans la partie II.4 ont montré que les dimensions obtenues sont du même ordre de grandeur que celles mesurées précédemment par diffusion de la lumière [PELLETIER, 2000], des neutrons [BAFFIER, 1991] et des rayons X [PELLETIER et al., 2000]. Cependant, alors que l'épaisseur des particules est fixée par la structure cristallographique (Figure II.1) à environ 1 nm, les caractérisations par diffusion ont montré que la largeur des particules dépend de l'échantillon, de sa méthode de synthèse [PELLETIER, 2000] et de sa préparation (série (J) et (V)). Les rubans de V_2O_5 peuvent être décrits comme un solide bidimensionnel d'épaisseur fixée et dont les autres caractéristiques géométriques sont contrôlées par les conditions de synthèse.

En effet, cette structure en feuillet est plus stable dans l'eau que le solide d'oxyde de vanadium. Lorsqu'on laisse suffisamment longtemps la poudre de l'oxyde (couleur jaune) dans l'eau pure, des zones rouges typiques de la présence de suspensions de rubans apparaissent. La Figure 36a est une photographie d'une préparation des rubans de V_2O_5 réalisée six mois auparavant. La structure de bipyramides, pour laquelle toutes les liaisons V=O sont en contact avec le solvant, apparaît être un point important dans la stabilisation des particules de V_2O_5 dans l'eau. Elle semble permettre une ionisation optimale des particules qui peuvent ainsi se disperser dans l'eau. La formation de ces rubans résulte donc dans tous les cas de la précipitation d'un feuillet ionisé.

L'étude du diagramme de phases (Figure II.13) a permis de déterminer les conditions de pH et de concentration en vanadium pour lesquelles, ce solide bidimensionnel se forme. La Figure II.13 est rappelée ci-dessous :



Rappel Figure II.13 : Diagramme de phases concentration en vanadium / pH pour la série (J). La ligne continue représente la limite entre les petits ions VO_2^+ (V) et décavanadates (D) et les rubans de V_2O_5 (R et F). La ligne pointillée épaisse sépare les zones floculées (F) du domaine où les solutions de rubans sont dispersées (R). La ligne pointillée fine représente une ligne de dilution à l'eau ultra pure. Chaque cercle vide représente un échantillon.
Les valeurs des pentes des transitions observées loin du point isoélectriques sont reportées sur la figure.

La ligne continue représente la limite de stabilité des particules solides. La réversibilité de cette ligne est un point essentiel pour sa description précise. Pour tester la réversibilité de cette ligne, nous concentrons une solution de VO_2^+ afin d'augmenter la concentration en vanadium au-dessus de C*. Expérimentalement, l'eau est évaporée à pression réduite afin d'éviter la dégradation chimique de la solution qui pourrait se produire à température élevée. Un contrôle de la quantité d'eau évaporée nous permet de vérifier la concentration de vanadium. Après quelques jours, nous observons une coloration orange de la

solution spécifique de la présence des rubans (Figure 36b). Ainsi, nous obtenons de nouveau des rubans de V_2O_5. Cependant, la couleur de la solution obtenue étant beaucoup plus claire que celle d'un échantillon de même concentration (Figure II.5), les dimensions des rubans sont probablement différentes.

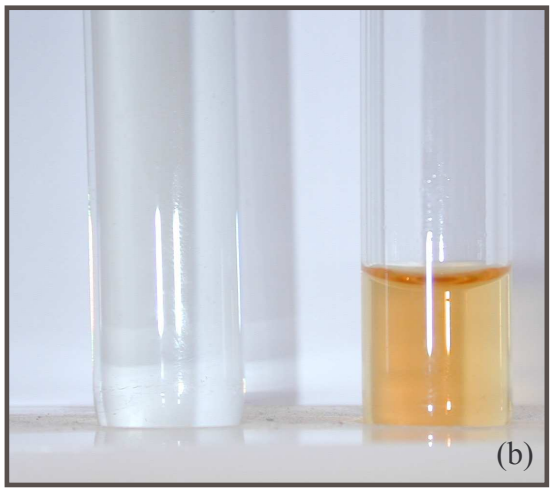


Figure II.36 : Photographies d'échantillons de V_2O_5.
(a) : Synthèse d'un gel de V_2O_5 par hydratation de la poudre de l'oxyde de vanadium. (b) : A gauche, solution très diluée de VO_2^+ ($C=1.10^{-3}$ mol/L). A droite, solution obtenue après évaporation d'eau ($C=1.10^{-2}$ mol/L).

De plus, rappelons que la limite de stabilité des rubans ne dépend pas des contre-ions ajoutés. Nous avons préparé des solutions à partir du gel concentré issu d'une synthèse par voie sol-gel, cependant, la diminution du pH est réalisée par ajout d'acide chlorhydrique (HCl). La dissolution des rubans en ions VO_2^+ se produit pour les mêmes conditions de concentration en vanadium et pH que celles présentées Figure II.13.

Nous pouvons donc décrire le passage de la zone d'existence des particules de V_2O_5 à la zone des petites espèces ioniques (VO_2^+ où décavanadates) comme une véritable transition de phase. En effet, la formation des rubans de V_2O_5 ou de feuillets chargés ne dépend pas de la préparation et relève d'arguments thermodynamiques. Cette transition résulte de la stabilité relative entre les rubans et les espèces ioniques. Elle est contrôlée par les équilibres chimiques ci-dessous :

$$VO_2^+ + (2,5-\sigma)\ H_2O \leftrightarrows (1-\sigma)\ H_3O^+ + VO_{3,5}H_{2+\sigma}^{\sigma} \qquad \text{(II.27)}$$

$$0,1[V_{10}O_{26}(OH)]^{4-} + (0,3-\sigma)\ H_2O + (0,4+\sigma)\ H_3O^+ \leftrightarrows VO_{3,5}H_{2+\sigma}^{\sigma} \qquad \text{(II.28)}$$

où $VO_{3,5}H_{2+\sigma}^{\sigma}$ correspond à un monomère formant les rubans de V_2O_5 hydratés et de charge σ par vanadium. La réaction correspondant à la formation d'une entité V_2O_5 neutre à partir du monomère s'écrit :

$$0{,}5\ V_2O_5 + (1-\sigma)\ H_2O + \sigma\ H_3O^+ \leftrightarrows VO_{3,5}H_{2+\sigma}^{\sigma} \qquad \text{(II.29)}$$

Le système étudié contient donc cinq espèces en solution : les ions décavanadates et VO_2^+, les ions H_3O^+, les rubans et les contre-ions (NH_4^+ ou PF_6^-). Les pH considérés étant toujours inférieurs à 6, la concentration en ions OH^- peut être négligée. Le pK_A du couple acido-basique NH_4^+ / NH_3 étant égal à 9,25, l'espèce NH_3 peut aussi être négligée pour ces faibles pH.

L'expression de la loi d'action de masse pour les deux équilibres chimiques (II.27) et (II.28) donne les relations entre les activités des espèces en solution (II.30) et (II.31).

$$a_1 = K'(a_H)^{-(4+10\sigma)} \qquad \textit{(II.30)}$$

$$a_2 = K''(a_H)^{1-\sigma} \qquad \textit{(II.31)}$$

où K' et K'' sont des constantes ne dépendant que de la température. Les rubans étant considérés comme une phase solide, leur activité est égale à 1, a_1 est l'activité des décavanadates, a_2 l'activité des ions VO_2^+et a_H celle de H_3O^+.

Les expressions (II.30) et (II.31) permettent de décrire, loin du point isoélectrique, la limite d'existence entre les rubans de V_2O_5 et les espèces ioniques (VO_2^+ et décavanadates), ligne continue Figure II.12. Sur cette ligne, la concentration en rubans s'annule par dissolution. Pour ces solutions diluées, les interactions électrostatiques peuvent être négligées et les activités des espèces en solution identifiées aux concentrations. La concentration en rubans sur la ligne de transition c* (concentration sans dimension normalisée à C°=1 mol/L, c*=C*/C°) varie donc de façon simple avec le pH.

On peut donc écrire, loin du point isoélectrique, les expressions de la ligne de transition :

$$\log(c^*)=\log K'-(1-\sigma)pH \qquad \text{(II.32)}$$

$$\log(c^*)=1+\log K''+(4+10\sigma)pH \qquad \text{(II.33)}$$

L'expression (II.32) décrit la situation à bas pH, où les ions VO_2^+ sont prépondérants ($c^*=c_2$) et l'expression (II.33), la situation à haut pH ($c^*=10c_1$).

Expérimentalement, les droites observées sur le diagramme de phases (Figure II.12) signifient que la charge des rubans est fixée à la transition. Nous mesurons directement la pente de ces droites et nous pouvons en extraire la charge des rubans.
A bas pH, la pente est de l'ordre de –0,8. Du côté haut pH, elle est d'environ +0,4. La charge est calculée à bas pH selon (II.32) et à haut pH selon (II.33) :

$$\sigma = +1-0,8 = +0,20 \qquad \text{(II.34)}$$

$$\sigma = -\ (4-0,4)/10 = -0,36 \qquad \text{(II.35)}$$

Comme nous l'attendions, les rubans sont chargés positivement à bas pH et négativement à haut pH. De plus, la valeur de σ que nous avons obtenue pour la limite décavanadates / rubans est de l'ordre de celle obtenue par dosages potentiométriques [LIVAGE, 1991]. Ces mesures sont réalisées par ajout d'une base à une solution de rubans de V_2O_5 considérés comme un polyacide. Elles permettent de déterminer le nombre d'ions H_3O^+ par vanadium. La charge, évaluée par cette méthode, donne des valeurs proches de –0,2. La charge de –0,34 obtenue ci-dessus est compatible avec ces mesures de titrage.

Nous pouvons penser que la dissymétrie de la charge observée à bas et haut pH est significative. En effet, on peut imaginer une différence d'énergie pour chacune des deux réactions conduisant à la formation d'une charge positive ou négative. Cette différence d'énergie d'ionisation dépend essentiellement de la nature chimique des groupes de surface mis en jeu lors des réactions. Ces groupes réactionnels de surface se trouvent aux sommets des biyramides constituants les rubans de V_2O_5. Les liaisons V-O étant fortement polarisées, ce sont des sites réactionnels privilégiés. D'après la structure des rubans (Figure II.1), la distance entre deux sites réactionnels est d'environ 3,3 Å. La longueur de Bjerrum à 25°C (cf. I.A.4.3.) étant de 7 Å, on peut donc considérer qu'une ionisation maximale représenterait l'ionisation d'un tiers des sites du ruban. Cet argument simple estime à 0,3 la charge à la surface pour un ruban fortement chargé. Les valeurs mesurées sont en bon accord avec cette estimation. Une forte proportion de sites à la surface d'un ruban est donc neutre, la fraction maximale de sites positifs (0,2) est obtenue pour la limite VO_2^+ / rubans et la charge maximale négative (0,36) est acquise sur la ligne de transition décavanadates / rubans.

Le changement de signe au point isoélectrique reste difficile à décrire. La ligne de dilution réalisée à l'eau ultra pure (ligne pointillée fine, Figure II.13) sur laquelle la concentration en contre-ions est nulle (C_I=0) permet d'extraire la charge des rubans au pH

isoélectrique pour les échantillons les plus concentrés. Pour ces solutions ne contenant pas de contre-ions, la relation d'électroneutralité s'écrit :

$$4c_1 + \sigma c_R = c_H + c_2 \qquad (II.36)$$

De plus, loin de la concentration critique d'existence des rubans, les concentrations en VO_2^+ et décavanadates peuvent être négligées, on obtient donc :

$$\sigma = c_R / c_H \qquad (II.37)$$

L'expression (II.37) donne une estimation de la charge des rubans près du pH isoélectrique (Figure II.37) :

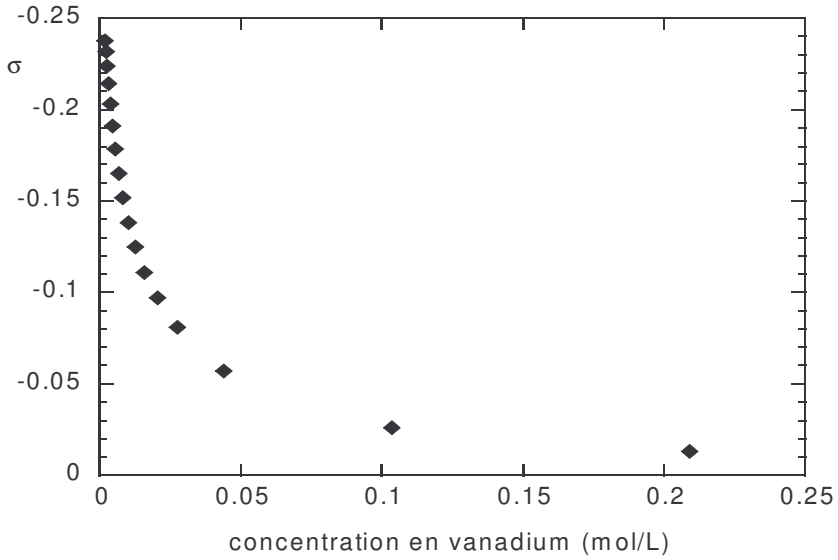


Figure II.37 : Evolution de la charge des rubans en fonction de la concentration en vanadium sur une ligne de dilution à l'eau pure.

Bien que l'expression (II.37) ne soit pas valable pour les solutions diluées, nous observons une diminution qualitative de la charge des rubans lorsqu'on les concentre.
Ces résultats sont en accord avec la description du pH isoélectrique pour lequel il y a compensation du nombre de sites négatifs et positifs ; la charge globale effective reste donc très faible. La charge des rubans qui était de +0,2 à bas pH et de –0,36 à haut pH atteint une valeur de 0,01 pour les solutions les plus concentrées.

En conclusion, nous observons une dissolution réversible des rubans de V_2O_5. Leur limite d'existence ou de précipitation dépend du pH, donc de leur charge. Par ailleurs, nous avons vu que près de la limite rubans / petites espèces, les rubans forment des agrégats (zones

F, Figure II.13). Le fait que les particules floculent lorsqu'elles sont le plus fortement chargées a particulièrement attiré notre attention et est développé dans la partie suivante.

II.5.2. Floculation des suspensions.

Nous allons consacrer cette partie à l'analyse de la limite entre le domaine où les solutions sont dispersées et celui où elles sont agrégées. Cette ligne est décrite par le trait pointillé épais sur la Figure II.13. Elle est seulement présente pour les solutions de la série (J), les solutions dispersées de la série (V) n'étant pas stables au-delà de quelques mois. Cependant, nous pouvons penser que l'agrégation lente observée dans toute la zone d'existence des rubans a la même origine que la floculation plus rapide observée pour les deux séries d'échantillons aux pH extrêmes.

La stabilité de solutions de colloïdes chargés est généralement décrite par un modèle DLVO (cf. I.A.5.1.) [JOLIVET, 1994 ; NICOLAI, 2000 ; PELLETIER, 1999 ; MOURCHID, 1998]. Une barrière d'énergie tient les particules chargées éloignées les unes des autres et stabilise les suspensions. Lorsqu'on ajoute du sel dans la solution, la force ionique augmentant, les interactions électrostatiques sont écrantées et les particules colloïdales floculent.

Pour les particules inorganiques, il est généralement observé une agrégation des particules près du point isoélectrique et une dispersion favorisée lorsqu'on s'en éloigne : la charge des particules augmentant, les répulsions électrostatiques induisent leur dispersion [JOLIVET, 1994]. Par exemple, les particules de maghémites (γ-Fe_2O_3), sont connues pour leurs propriétés magnétiques, et sont notamment étudiées pour leur intérêt industriel. Leur point isoélectrique se situe autour de pH=7. Dans le diagramme de phases concentration en maghémites / pH, on trouve trois états différents pour les solutions [HASMONAY, 1999]. Près du point isoélectrique, les solutions sont floculées. Elles forment des agrégats compacts qui sédimentent et se séparent du solvant. A très haut pH (supérieur à 11) et à très bas pH (inférieur à 4) les solutions sont totalement dispersées. Ainsi, aux pH extrêmes, les particules très chargées se dispersent dans l'eau et le restent grâce aux répulsions électrostatiques. On retrouve ce scénario pour la plupart de ces systèmes.

Le comportement des suspensions de V_2O_5 semble faire exception. Les solutions restent dispersées au point isoélectrique lorsque les rubans sont globalement neutres et la floculation intervient lorsqu'ils sont le plus fortement chargés. Ces observations vont à

l'encontre d'une démarche intuitive considérant que les particules chargées ont une stabilité supérieure à des particules neutres (cf. I.A.5.1.). Les caractéristiques chimiques des particules de V_2O_5, dont l'état de surface dépend du pH et qui possèdent un seuil de dissolution, peuvent être responsables de l'originalité du comportement des suspensions. Nous avons vu précédemment (Figure 36a) que l'oxyde solide de V_2O_5 mis en contact avec l'eau forme des feuillets qui s'hydratent et s'ionisent de façon à se disperser spontanément dans l'eau. Près du point isoélectrique, ces feuillets ionisés se dispersent aisément. Lorsque le gel de départ n'a pas vieilli (série (J)), les rubans restent dispersés. Si le gel est âgé (série (V)), les modifications, probablement de nature chimique, de la surface des particules, peuvent induire des modifications d'ionisation et conduire à l'agrégation lente observée.

Nous allons décrire plus en détail les limites entre les domaines dispersés et floculés (lignes pointillées épaisses) présentent sur le diagramme de phases (Figure II.13).

Notons d'abord que les observations expérimentales ont révélé des agrégats d'aspect différent selon le contre-ion ajouté. L'ajout de l'acide HPF_6 conduit à des agrégats de type gel (Figures II.5 et II.6) alors que l'ajout de NH_4OH (ou de HCl) forme des agrégats plus denses (Figures II.5 et II.6). De plus, les tests de réversibilité ont révélé des différences selon l'aspect des agrégats.

A bas pH, nous avons choisi une solution de type gel (Figure 5b ou 5c) et avons augmenté le pH de cette solution par ajout de NH_4OH. Après une agitation modérée, une mesure du pH nous assure que la solution se situe dans la zone R du diagramme de phases. Après quelques jours, la solution est totalement dispersée et le reste depuis plus d'une année. La floculation est donc réversible du côté des pH faibles. De plus, la floculation dépend du pH mais aussi de la concentration en vanadium (Figure II.13). Si on se place dans le domaine dispersé (pour un pH<2,6), une dilution à pH constant fait floculer inévitablement la solution.

A haut pH, la situation est différente. Nous n'avons notamment pas réussi à redisperser les solutions floculées. La floculation est irréversible et la ligne de floculation est, loin du point isoélectrique, pratiquement indépendante du pH.

Nous allons comparer ces observations expérimentales à une description DLVO. Pour cela, les différentes concentrations ioniques doivent, tout d'abord, être estimées. De plus, pour quantifier les effets d'écrantage, déterminants pour discuter de la stabilité des suspensions, il faut tenir compte de l'exclusion ionique ou effet Donnan [STIGTER, 1959]. La concentration des ions en présence de particules colloïdales chargées se trouve en moyenne modifiée par rapport à une solution d'électrolyte pur. L'activité des ions ne peut donc être identifiée à leur

concentration. Le premier ordre de la correction induite est donné par l'expression du coefficient d'activité γ_i de l'espèce ionique i. γ_i est relié à la concentration par $C_i = a_i / \gamma_i$, et s'écrit :

$$\gamma_i^{-1} = 1 + b_i C_R \qquad \text{(II.38)}$$

où C_R est la concentration en particules colloïdales et b_i dépend de la charge de l'ion i, du potentiel de surface du colloïde et du carré de la longueur de Debye, l_D^2 .

De ce fait, la concentration des contre-ions (ions de charge opposée à celle des colloïdes) se trouve augmentée alors que celle des co-ions (ions de même charge que celle des colloïdes) est diminuée par rapport à une solution sans particule colloïdale.

A bas pH, les espèces dominantes sont les ions H_3O^+, VO_2^+ et PF_6^-. Pour définir leur activité, il est nécessaire d'introduire des concentrations normalisées $c_i = C_i / C°$ où C°=1 mol/L. Les concentrations normalisées des ions H_3O^+, VO_2^+ et PF_6^- sont respectivement : c_H, c_2 et c_{ion}. L'électroneutralité s'écrit donc : $c_{ion} = c_H + c_2$.

D'après II.38 on obtient :

$$c_{ion} = \sigma \; c_R + \left(1 - |b| c_R\right)\left(a_2 + a_H\right) \qquad \text{(II.39)}$$

où $b = b_{H3O+} = b_{VO2+}$.

L'expression de la force ionique (expression I.5) peut donc être obtenue :

$$I = 2\left(a_H + a_2\right) + C_R\left[\sigma - |b|\left(a_2 + a_H\right)\right] \qquad \text{(II.40)}$$

L'expression ci-dessus montre que la force ionique peut augmenter lorsque la concentration en rubans diminue. A pH constant, une dilution peut donc induire un écrantage des répulsions électrostatiques et faire floculer les suspensions.

Afin d'aller plus loin, nous avons cherché une description plus quantitative de l'évolution des limites entre les domaines dispersé et floculé. Pour cela, revenons à l'analyse du potentiel d'interaction entre deux rubans baignés dans une solution d'électrolytes de concentration variable.

A bas pH, les solutions floculent lorsqu'on diminue le pH (la force ionique augmentant). Or, la floculation étant réversible, le système tombe vraisemblablement dans le minimum secondaire du potentiel DLVO (cf. I.A.5.1.). Comme nous l'avons vu dans le Chapitre I, le modèle DLVO décrit la compétition entre des forces attractives de van der Waals et des forces répulsives entre les colloïdes. A chaque point (concentration en vanadium, pH) de la limite

solution floculée / solution dispersée correspond un profil d'interaction entre les rubans possédant un minimum secondaire dont la profondeur est de l'ordre de k_BT et dont la position d_m est variable. Pour un système donné, cette position dépend essentiellement de la longueur de Debye l_D du système.

L'expression du potentiel DLVO entre des objets en forme de ruban est complexe. Nous savons néanmoins qu'elle est simplifiée lorsque les objets sont éloignés ou très proches [ISRAELACHVILI, 1980].

Lorsque les particules colloïdales sont éloignées, on est peu sensible à la géométrie de l'objet. Le potentiel d'interaction DLVO a l'expression générale donnée au paragraphe I.A.5.1. (expression I.7) que l'on rappelle ici :

$$W_{DLVO} = -\frac{A}{d^6} + B\exp\left(-d/l_D\right) \qquad \text{(II.41)}$$

ou encore

$$\frac{W_{DLVO}}{B} = -\frac{A}{Bl_D^6}\frac{1}{x^6} + \exp(-x) \qquad \text{(II.42)}$$

avec $x=d/l_D$, variable sans dimension.

Aux distances faibles, on va être sensible à l'aspect bidimensionnel des rubans de V_2O_5, le potentiel est donc de la forme :

$$W_{DLVO} = -\frac{A}{d^2} + B\exp\left(-d/l_D\right) \qquad \text{(II .43)}$$

ou

$$\frac{W_{DLVO}}{B} = -\frac{A}{Bl_D^2}\frac{1}{x^2} + \exp(-x) \qquad \text{(II.44)}$$

La description de la compétition entre les deux termes des expressions (II.42) et (II.44) dépend des paramètres $\Gamma=A/Bl_D^6$ et $\Gamma'=A/Bl_D^2$ respectivement. Lorsque ces paramètres sont petits, c'est-à-dire l_D grand (et la force ionique faible), les interactions électrostatiques ne sont pas trop écrantées et l'allure générale du potentiel DLVO pour les deux expressions ci-dessus est celui de la Figure I.5a. Il possède deux minima, un primaire à des distances faibles et un secondaire pour des distances plus élevées. Nous voulons connaître la dépendance de la position du minimum secondaire avec l_D. Les paramètres Γ et Γ' variant très vite avec l_D, nous avons déterminé la dépendance de $x_m=d_m/l_D$ sur une grande gamme de variation de ces paramètres. Nous avons pu observer que x_m n'en est que très peu affecté.

La Figure II.38, qui représente la dépendance de x_m avec Γ en coordonnées semi-logarithmique, en donne un exemple :

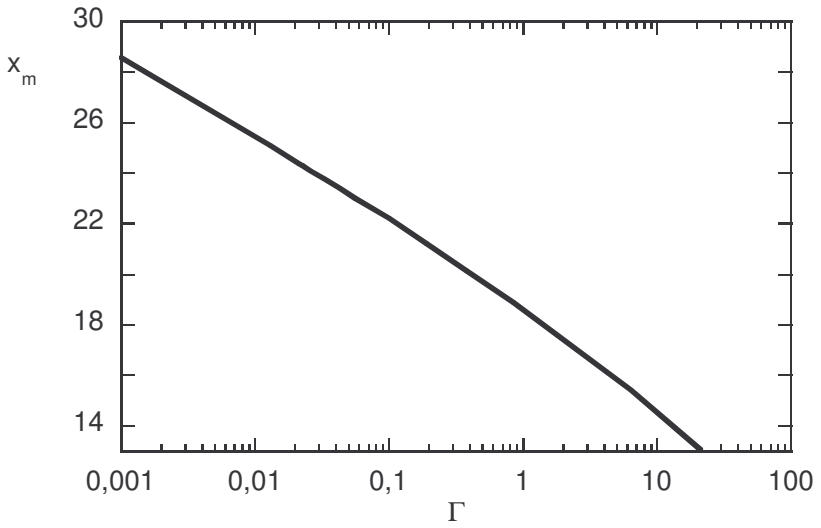


Figure II.38 : Déplacement de x_m en fonction de Γ.

Pour une variation de Γ d'un facteur 10, x_m varie seulement de moins de 15%.

En première approximation, nous supposerons donc que x_m est pratiquement constant. La position du minimum secondaire d_m varie alors proportionnellement à la longueur de Debye l_D.

De plus, la position du minimum secondaire d_m fixe la distance moyenne entre les particules dans la solution agrégée. Notons C_R* la concentration en rubans à la floculation, C_R*=C_f-C_2, C_f étant la concentration totale en vanadium à la floculation et C_2 celle des ions VO_2^+. De plus, par définition, C_R* représente le nombre de rubans agrégés par unité de volume ; elle varie donc en d^{-3}.

Ces deux arguments déterminent la façon avec laquelle varie C_R* avec l_D :

$$C_R^* \alpha l_D^3 \qquad \text{(II.43)}$$

Par ailleurs, les rubans possédant une charge positive (pH<2,6), la concentration des ions VO_2^+ est largement diminuée par l'effet d'exclusion ionique ou effet Donnan et peut donc être négligée loin du point isoélectrique. On a donc :

$$C_R^* \approx C_f \qquad \text{(II.44)}$$

De plus, le pH étant très faible sur la ligne de floculation, dans l'expression de la force ionique (II.40), l'activité des ions H_3O^+, a_H, devient dominante par rapport aux autres espèces

en solution. l_D^{-2} est donc proportionnel à a_H. Donc d'après II.43 et II.44 C_f varie avec a_H selon:

$$C_f \, \alpha \, a_H^{-3/2} \qquad \text{(II.45)}$$

ou

$$\log(C_f) = -\frac{3}{2} pH + cste \qquad \text{(II.46)}$$

où cste est une constante. L'expression II.46 donne la variation de C_f avec le pH à la floculation (à bas pH, loin du point isoélectrique).

Nous pouvons directement comparer cette expression aux résultats expérimentaux. Sur la Figure II.12, nous avons représenté la limite (ligne pointillée épaisse) entre un domaine (noté R) où les solutions sont dispersées et un domaine où elles sont agrégées (noté F). Loin du point isoélectrique, cette limite est bien une droite de pente proche de -3/2.

L'analyse de la floculation, à partir du potentiel DLVO, présentée ci-dessus décrit donc de façon satisfaisante les résultats expérimentaux obtenus à bas pH.

A haut pH, l'ajout de NH_4OH induit la floculation irréversible des solutions. Afin de comparer les lois d'échelle, faisons, tout d'abord, une analyse similaire à celle réalisée à bas pH en considérant que la floculation est réversible.

Tout d'abord, le pH étant relativement élevé, nous pouvons négliger les ions H_3O^+. Ici, les espèces dominantes sont les ions décavanadates et NH_4^+. L'électroneutralité s'écrit : $c_{ion} \approx 4c_1$. La force ionique ne dépend donc plus que de l'activité des ions décavanadates, a_1. l_D^{-2} est donc proportionnel à a_1. De plus, l'expression II.30 donne la relation entre a_1 et a_H à savoir a_1 proportionnel à $a_H^{-(4+10\sigma)}$, d'où :

$$l_D^2 \, \alpha \, a_H^{-(4+10\sigma)} \qquad \text{(II.47)}$$

Les expressions II.43 et II.44 permettent de déterminer la dépendance de C_f avec le pH à la floculation si elle était réversible :

$$\log(C_f) = 0{,}6 pH + cst \qquad \text{(II.48)}$$

où le facteur 0,6 vient de $(4+10\sigma).3/2$ avec σ=-0,36, la charge des rubans à haut pH.

Si le système floculait parce qu'il tombe dans le minimum secondaire du potentiel d'interaction DLVO, l'expression II.48 décrirait la limite entre le domaine dispersé et le domaine floculé à haut pH (ligne pointillée Figure II.13). Or, les observations expérimentales montrent qu'à haut pH (contrairement à bas pH), la floculation conduit à la formation d'agrégats denses et est irréversible. Nous pouvons donc penser que l'ajout de NH_4OH,

contrairement à l'ajout de HPF_6, amène le système dans le minimum primaire (cf. I.A.5.1.). La barrière énergétique, présente pour des pH proches de 2,6, diminue, par écrantage électrostatique, lorsque la concentration en ions augmente dans les solutions. Selon le modèle DLVO, la hauteur de la barrière électrostatique dépend essentiellement de l_D. Le système tombe donc dans le minimum primaire au-dessous d'une valeur critique de l_D identique sur toute la ligne de transition. Or, une valeur de l_D constante implique que le pH est lui aussi constant à la floculation, ce que nous observons expérimentalement (Figure II.13).

Par ajout de NH_4OH, le système préfère tomber dans le minimum primaire du potentiel DLVO avant d'atteindre le minimum secondaire. Les agrégats ainsi formés sont plus denses (à cause de la position du minimum primaire) que ceux obtenus par ajout de HPF_6 et la floculation est irréversible. On peut penser que la situation observée par ajout d'HCl, conduisant elle aussi à des agrégats denses, est comparable à celle observée par ajout de NH_4OH. Réciproquement, on peut penser que le choix d'une autre base aurait pu conduire à une floculation réversible et être décrite par l'expression II.48.

Une analyse des observations expérimentales avec un modèle DLVO, classique pour rendre compte de la floculation dans les systèmes colloïdaux, donne ici aussi, au moins lorsque les solutions ne sont pas trop diluées, une interprétation convenable des observations expérimentales.

En conclusion, les suspensions de V_2O_5 illustrent de façon spectaculaire les comportements généraux des systèmes colloïdaux que nous avons pu aborder dans le Chapitre I. Selon la nature du contre-ion ajouté, le système tombe dans le minimum primaire ou secondaire pour former des agrégats denses ou peu denses. Ainsi, l'état d'agrégation est modifié selon l'état de surface des rubans par adsorption des ions. Le modèle DLVO, classiquement utilisé pour expliquer la floculation dans les systèmes colloïdaux, permet de décrire de façon satisfaisante le comportement des suspensions de rubans de V_2O_5.

II.6. Conclusion.

L'étude des suspensions de V_2O_5 que nous avons menée présente plusieurs points importants. Tout d'abord, le diagramme de phases concentration en vanadium / pH a permis de déterminer de façon précise les limites d'existence des rubans. Cette approche a conduit à une description thermodynamique de la précipitation des rubans de V_2O_5. Lorsqu'on met ces particules dans l'eau, elles forment spontanément des feuillets d'épaisseur fixe qui s'ionisent pour se disperser. La limite d'existence des rubans correspond à un seuil de solubilité des particules en équilibre avec des petits ions d'oxyde de vanadium.

L'étude des limites entre les domaines d'existence des différentes espèces ioniques a permis de déterminer la charge des rubans en fonction du pH et de conclure à une charge constante des rubans sur la ligne de précipitation. Nous avons aussi mis en évidence la faible charge des particules au point isoélectrique.

Par diffusion de la lumière et des neutrons sur les suspensions, les dimensions des rubans ont pu être déterminées. Elles dépendent de la préparation des solutions et de l'échantillon. Par ailleurs, nous avons pu obtenir les caractéristiques mécaniques intrinsèques des rubans de V_2O_5 en solution. La diffusion de rayonnement offre une méthode alternative simple et originale pour mesurer des propriétés mécaniques des nanoparticules.

De plus, contrairement aux autres systèmes de particules inorganiques, les suspensions restent dispersées près du point isoélectrique, lorsque les particules sont globalement neutres, et les particules floculent lorsqu'elles sont le plus fortement chargées, aux pH extrêmes. De plus, l'agrégation est favorisée par la dilution des solutions. Nous avons pu décrire de façon satisfaisante la déstabilisation des suspensions de V_2O_5 par un modèle DLVO classique.

Nous concluons à une stabilité cinétique des rubans de V_2O_5 dont les dimensions dépendent de l'histoire de l'échantillon. Par ailleurs, la formation d'un solide bidimensionnel (feuillet) hydraté et ionisé semble relever de la thermodynamique du système. L'originalité de ce système réside dans la réunion de comportements contrôlés par la cinétique et d'autres aspects relevant de la thermodynamique.

Certains points restent cependant à clarifier. Tout d'abord, nous avons mis en évidence, à travers l'étude de deux séries d'échantillons appelées (J) et (V), le vieillissement des solutions concentrées de rubans de V_2O_5. La diffusion du rayonnement a révélé des

comportements singuliers. Il serait notamment intéressant d'identifier la nature et la morphologie des objets issus de ce vieillissement afin d'en dégager l'origine et les étapes. Par ailleurs, nous avons vu que le comportement de ces suspensions dépend de façon surprenante de la nature des ions en présence. L'étude présentée dans ce travail, nous a contraint à faire un choix des acides et bases utilisées. Il serait toutefois intéressant d'étendre une étude similaire à d'autres systèmes d'acides et de bases.

Chapitre III :

Les nanotubes de carbone.

III.1. Introduction.

III.1.1. Les nanotubes de carbone.

Les nanotubes constituent avec les fullerènes, la troisième forme allotropique du carbone (Figure III.1). Le graphite et le diamant en sont les deux premières.

Le graphite est l'état thermodynamiquement stable du carbone sous pression atmosphérique et à température ambiante. Il est constitué de feuilles de graphène empilées parallèlement (Figure 1a). Dans une structure idéale, une feuille de graphène est constituée d'atomes de carbone, hybridés sp^2 (les angles C-C-C sont de 120°), qui forment des hexagones. La distance entre atomes de carbone dans le plan est de 1,42 Å, et la distance interfeuillet est de 3,35 Å. C'est cette structure multifeuillet qui confère au graphite les propriétés lubrifiantes bien connues.

Selon les conditions expérimentales, il existe divers matériaux à base de graphite. Ils se différencient essentiellement par l'arrangement des blocs graphitiques dans la structure tridimensionnelle.

La dégradation thermique de polymères conduit généralement à des structures amorphes ou pyrocarbones. La décomposition de gaz (de type acétylène) produit, quant à elle, des structures appelées noirs de carbone. Ce sont des particules globalement sphériques de taille micrométrique, constituées de blocs graphitiques, inclinés les uns par rapport aux autres [DRESSELHAUS, 1996].

Les fibres de carbone constituent une classe importante de matériaux graphitiques. Le diamètre de ces fibres individuelles est typiquement de 10 µm. Leurs précurseurs carbonés peuvent être variés, il s'agit souvent de polymères de type polyacrylonitrile. Les plans de graphène sont généralement orientés parallèlement à l'axe de la fibre. Cette structure leur

confère des propriétés mécaniques exceptionnelles, leur module d'élasticité pouvant atteindre 800 GPa.

Le diamant possède une structure très différente de celle du graphite (Figure 1b). Il a une structure compacte cubique faces centrées. Les atomes de carbone sont hybridés de type sp^3 (structure tétraédrique, angles C-C-C : 104,9°).

Les fullerènes constituent la troisième forme allotropique du carbone découverte en 1985. Ces particules sont constituées d'hexagones et de pentagones (Figure 1c) et ont un diamètre de l'ordre du nanomètre. Les C_{60} sont globalement sphériques. Les particules constituées d'un nombre d'atomes de carbone supérieur à 60 (C_{70}, C_{80}…) sont de forme plus allongée.

Les nanotubes de carbone, découverts en 1991 [IIJIMA, 1991] sont constitués d'une (ou plusieurs) feuille de graphène enroulée en cylindre et fermée aux deux bouts par un demi-C_{60}. Les nanotubes contenant un seul cylindre sont dits monofeuillets (Figure 1d), ceux qui en contiennent plusieurs (généralement une dizaine) sont appelés multifeuillets.
Les différentes formes allotropiques du carbone sont rassemblées Figure III.1 ci-dessous :

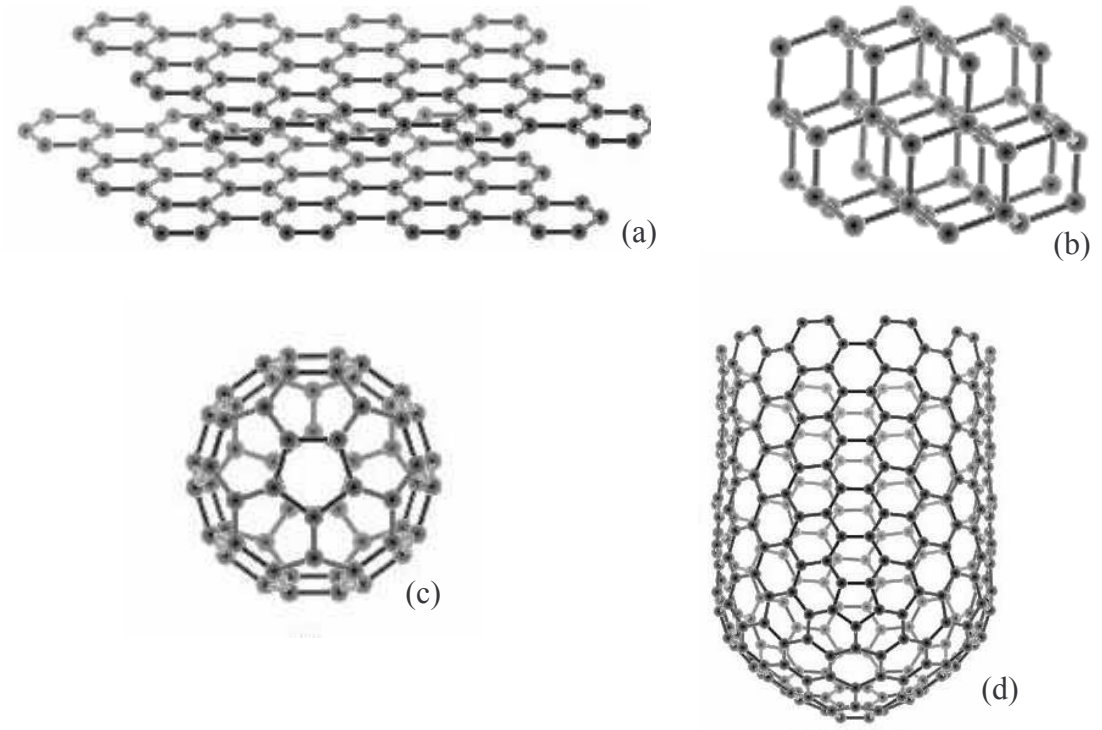


Figure III.1 : Formes allotropiques du carbone. Chaque sphère correspond à un atome de carbone. (a) : graphite. (b) : diamant. (c) : C_{60}. (d) : nanotube.

La longueur des nanotubes de carbone peut atteindre plusieurs microns voire plusieurs dizaines de microns selon les méthodes de synthèse. Le diamètre externe des nanotubes multifeuillets est compris entre 20 et 200 Å. Leur diamètre interne est de l'ordre de 20 Å. Le nombre de feuillets est variable selon les conditions de synthèse. Il est compris entre 2 et une dizaine. La distance entre feuillets est de l'ordre de grandeur de la distance entre deux feuillets de graphène dans le graphite, environ 3,4 Å. Le diamètre des nanotubes monofeuillets dépend de leur hélicité, il est de l'ordre du nm.

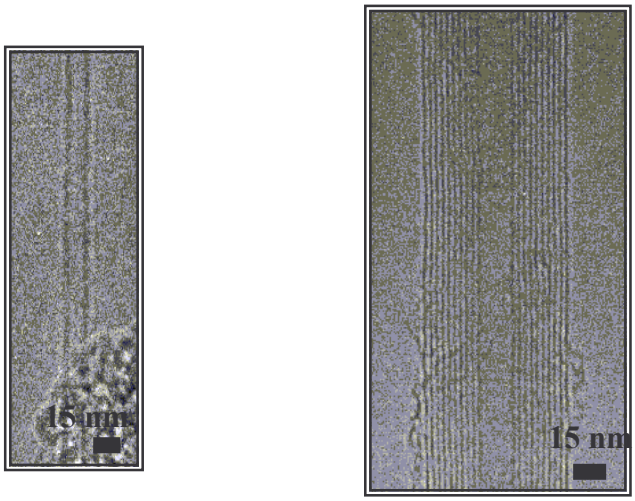


Figure III.2. Photographies de microscopie électronique à transmission. (a) : nanotube monofeuillet. (b) : nanotube multifeuillet.

Les nanotubes sont des particules dont les caractéristiques géométriques fortement anisotropes (diamètre de taille moléculaire) sont couplées à des propriétés physiques très intéressantes pour de nombreuses applications.

III.1.2. Propriétés des nanotubes de carbone.

III.1.2.1. Propriétés mécaniques.

La structure particulière des nanotubes de carbone leur confère des propriétés mécaniques exceptionnelles. Des calculs théoriques avaient prédit des valeurs du module d'élasticité pouvant atteindre le TPa (1000 GPa) [YAKOBSON, 1996]. Comme nous l'avons vu au chapitre précédent, les mesures expérimentales les ont confirmées [TREACY, 1996 ; WONG, 1997]. A cette résistance en traction, s'ajoute une grande résistance à la courbure

[BERNHOLC, 1998]. De plus, ces propriétés mécaniques sont couplées à une très faible densité, environ 1,4 g/cm^3. Ces caractéristiques font des nanotubes un des matériaux les plus solides qui existe actuellement. De plus, le rapport d'anisotropie (rapport du diamètre par la longueur) des nanotubes inférieur à 0,001 fait des nanotubes d'excellents candidats pour renforcer les matériaux de façon efficace.

III.1.2.2. Propriétés électriques.

Les propriétés de conduction des nanotubes diffèrent selon leur hélicité et leur diamètre [DRESSELHAUS, 1996]. Il existe plusieurs façons d'enrouler une feuille de graphène. Ces modes d'enroulement, représentés sur le schéma ci-dessous (Figure III.3), vont conduire à différentes hélicités.

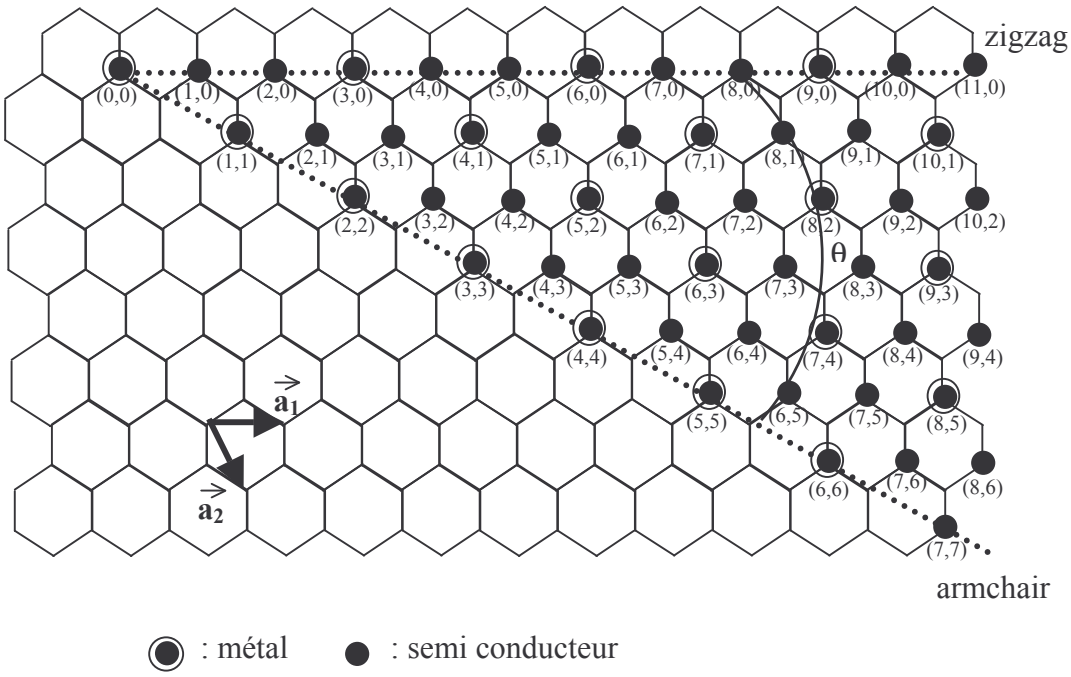


Figure III.3 : Modes d'enroulement d'une feuille de graphène. $\vec{a}_1$ *et* $\vec{a}_2$ *sont les vecteurs unitaires du réseau et* θ *l'angle de chiralité.*

Lorsque l'angle chiral est nul (θ=0°), le nanotube est de type 'zigzag'. A l'opposé, un nanotube est dit 'armchair' (ou conformation chaise) pour θ=30°. Sur la Figure III.4, sont schématisés un nanotube d'hélicité armchair (Figure 4a), nanotube de type zigzag (Figure 4b), et un nanotube dont l'angle de chiralité est compris entre 0 et 30° (Figure 4c).

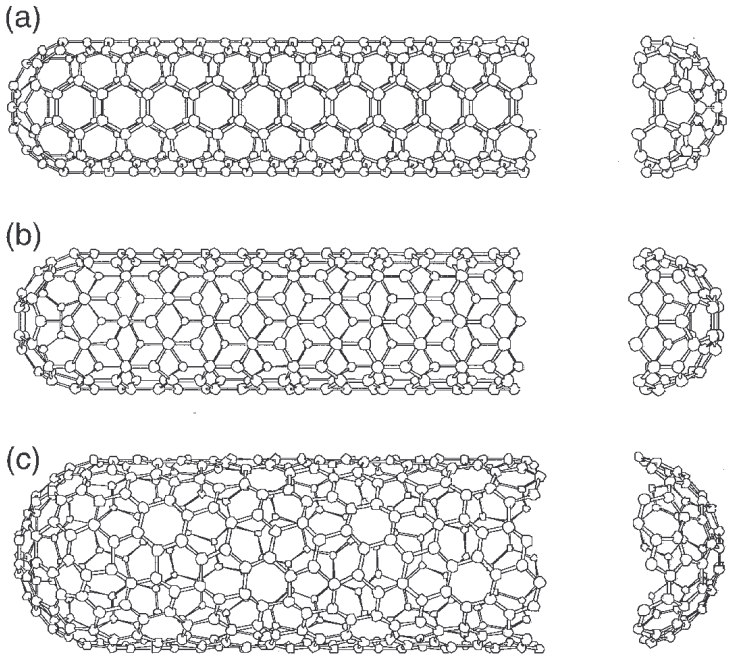


Figure III.4 : Schéma de nanotubes d'hélicités différentes. (a) : un nanotube de type armchair (θ=30°), (b) nanotube de type zigzag (θ=0°), (c) un nanotube pour lequel θ est compris entre 0 et 30°.

Afin d'identifier les hélicités intermédiaires, on peut repérer l'angle d'enroulement par le vecteur de translation d'un atome de carbone dans le plan ($\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$) ou vecteur de chiralité C_h qui s'écrit :

$$C_h = n a_1 + m a_2 \qquad \text{(III.1)}$$

où n et m sont des nombres entiers.

Ainsi, les couples (n,m) correspondent aux différentes hélicités. Les nanotubes de type zigzag sont décrits par les vecteurs (n,0) et l'hélicité armchair par les vecteurs (n,n) (Figure III.3).

Cette description permet d'accéder à différentes caractéristiques des nanotubes. Un calcul géométrique donne une valeur théorique de leur diamètre d :

$$d = C_h/\pi = \sqrt{3}\, a_{C-C} \left(m^2 + nm + n^2\right)^{1/2} / \pi \qquad \text{(III.2)}$$

où a_{C-C} est la distance entre atomes de carbone (environ 1,42 Å). Ainsi, un nanotube (9,0) a un diamètre théorique de $d = 9\sqrt{3}\, a_{C-C}/\pi = 7{,}15$ Å. De même, connaissant l'hélicité du feuillet interne et le nombre de feuillets d'un nanotube multifeuillet, on peut déterminer son diamètre externe. Les mesures expérimentales confirment ces études théoriques [WILDOER, 1998].

Les propriétés électroniques des nanotubes dépendent de leur hélicité. Des calculs prédisent le comportement semiconducteur ou métallique des nanotubes selon les couples (n,m). Les nanotubes de type armchair (n=m) sont tous métalliques. Pour les autres nanotubes (chiraux et zigzag), seuls ceux dont l'hélicité obéit à n-m=3l (l entier) sont métalliques, les autres sont semiconducteurs (Figure III.3). Expérimentalement, il est actuellement impossible de contrôler l'hélicité des nanotubes lors de leur synthèse. La microscopie à effet tunnel permet cependant de la déterminer [ODOM, 1998].

Les nanotubes de carbone offrent ainsi des caractéristiques très intéressantes pour une utilisation comme fil conducteur dans des circuits électroniques. De plus, les premières études ont montré que les dispositifs à base de nanotubes ont, par exemple, des capacités de transport et vitesses de réponse supérieures aux systèmes classiques [TANS, 1998].

III.1.2.3. Propriétés électromécaniques.

Les matériaux qui ont la capacité de se déformer par sollicitation électrique possèdent des propriétés électromécaniques. Ces matériaux capables de convertir l'énergie électrique en énergie mécanique sont utilisés comme actionneurs (déplacements faibles et précis): robotique et micro robotique, interrupteurs électroniques, muscles artificiels… Certains systèmes utilisés actuellement sont à base de polymères conducteurs dopés ou de céramiques piézo électriques.

Les nanotubes de carbone offrent la possibilité de réaliser des actionneurs très performants [BAUGHMAN, 1999 ; FRAYSSE, 2002]. Les études théoriques des propriétés électromécaniques des nanotubes, basées sur des systèmes de graphite intercalé [PIETRONERO, 1981 ; CHAN, 1987], prévoient des résultats encourageants. Les nombreuses liaisons C-C du nanotube s'allongeant ou se contractant induisent une forte réponse électromécanique. Une étude expérimentale nécessite la mise en forme macroscopique des nanotubes de carbone. Cependant, les assemblages macroscopiques des nanotubes restent difficiles.

La première mise en forme macroscopique de nanotubes de carbone a été réalisée à partir d'une dispersion obtenue à l'aide du Triton-X 100 (molécule tensioactive). La dispersion de nanotubes est déposée sur une membrane. Le solvant se retire et les nanotubes forment du papier ou 'bucky paper' [RINZLER, 1998]. Ce papier est isotrope, son épaisseur

est comprise entre 15 et 35 μm. La Figure III.5 ci-dessous est une photographie de microscopie électronique à balayage de papier de nanotubes.

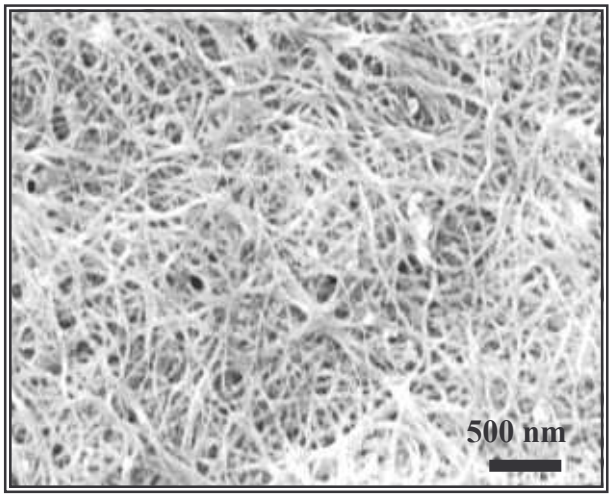


Figure III.5 : Photographie de microscopie électronique à balayage de papier de nanotubes de carbone.

La structure révèle un enchevêtrement de fagots de nanotubes. Malgré le désordre de la structure, cette mise en forme macroscopique permet d'étudier et de manipuler les nanotubes plus aisément.

Les études expérimentales, sur les propriétés électromécaniques, réalisées à partir du papier utilisent un procédé relativement simple. Le papier de nanotubes, utilisé comme électrode, est plongé dans une solution d'électrolytes. L'application d'une différence de potentiel entre le papier et une électrode de référence induit une injection de charge dans les nanotubes compensée par la formation d'une double couche à leur surface. Il en résulte un changement des dimensions des liaisons covalentes des nanotubes. Expérimentalement, l'application d'une différence de potentiel de l'ordre du volt induit un déplacement macroscopique. Ces études montrent que les forces générées sont jusqu'à deux fois supérieures à celles d'un muscle humain.

Ces résultats sont prometteurs et l'optimisation de la mise en forme des nanotubes est un point essentiel pour augmenter de façon importante ces performances. En effet, le papier de nanotubes est relativement fragile. Son module élastique est seulement de l'ordre du GPa. La possibilité de réaliser des mises en forme macroscopique dans lesquelles les nanotubes sont alignés permettrait d'augmenter nettement les performances des actionneurs à base de nanotubes de carbone.

III.1.2.4. Autres propriétés.

La surface spécifique élevée des nanotubes de carbone permet d'adsorber efficacement différentes molécules. Elle offre des possibilités de les utiliser comme support pour stocker des gaz tel que l'hydrogène [DILLON, 1997 ; CHENG, 2001] ou le méthane [TANAKA, 2002]. Le stockage de ces gaz relativement dangereux nécessite l'utilisation de containers sous haute pression et souvent maintenus à de très basses températures. L'utilisation des nanotubes permettrait de réaliser un stockage performant dans des conditions plus douces [QIKUN, 2002]. L'insertion réversible de lithium a, par ailleurs, initié des études sur la réalisation de batteries. De plus, les propriétés de conduction des nanotubes de carbone sont sensibles à l'adsorption de gaz. Des détecteurs chimiques à base de nanotubes pourraient, par exemple, être utilisés dans des conditions extrêmes de température ou de pression.

Les caractéristiques géométriques des nanotubes de carbone ouvrent des perspectives pour réaliser des pointes de microscope à haute résolution [DAI, 1996], des composants de taille nanométrique dans des circuits électroniques miniaturisés [TANS, 1998], des émetteurs d'électrons pour les écrans (effet de pointe prononcé) [FAN, 1999]. Les premiers prototypes d'écrans consistent en la formation d'une brosse de nanotubes alignés. Les écrans ainsi formés seraient plus performants et auraient une durée de vie supérieure aux écrans actuels [JEONG, 2001].

Toutes ces possibilités d'applications ont généré un engouement croissant pour l'étude des nanotubes de carbone. Cependant, la plupart sont encore au stade embryonnaire. Un des obstacles à la réalisation de matériaux industriels se situe au niveau de la synthèse des nanotubes de carbone. En effet, les méthodes de synthèse actuelles ne permettent pas de produire des nanotubes de façon contrôlée et massive. Les échantillons contiennent encore beaucoup d'impuretés et les nanotubes sont inhomogènes en taille.

III.1.3. Méthodes de synthèse.

III.1.3.1. Synthèse par sublimation du graphite.

C'est par cette méthode de synthèse qu'ont été obtenus les premiers échantillons de nanotubes de carbone. Il s'agit de sublimer du graphite à des températures (de l'ordre de 1000°C) et des pressions adaptées. Le carbone se recondense sous forme de nanotubes. L'énergie nécessaire est apportée par une décharge électrique (arc) [JOURNET, 1997], une source laser [GUO, 1995] ou un four solaire [LAPLAZE, 2002]. La présence de catalyseur de type cobalt, nickel ou yttrium conduit préférentiellement à la formation de nanotubes monofeuillets regroupés en fagots. Sans catalyseur, on forme des nanotubes multifeuillets. Ces échantillons contiennent en général des impuretés catalytiques mais aussi une proportion élevée d'impuretés carbonées, très difficiles à éliminer par les méthodes classiques de purification. De plus, par ce genre de méthode de synthèse, fonctionnant en circuit fermé, la possibilité de réaliser une production en masse des nanotubes reste limitée.

III.1.3.2. Synthèse par décomposition en phase gazeuse.

Cette méthode de synthèse consiste à la décomposition d'une molécule précurseur carbonée. Le refroidissement des gaz produits en présence de catalyseurs conduit à la formation de nanotubes mono et multifeuillets. La possibilité d'établir un flux continu de molécules précurseurs permet de progresser vers une production en masse [CHENG, 1998]. Une nouvelle méthode de synthèse appelée HiPco (High Pressure CO, carbon monoxide), à partir de molécules précurseurs de fer carbonyle, produit des nanotubes monofeuillets relativement homogènes en taille et dépourvus d'impuretés carbonées [HAFNER, 1998 ; NIKOLAEV, 1999]. Les seules impuretés présentes sont des particules de fer. Un traitement acide permet de les éliminer de façon quasi totale [ZHOU, 2001].

La détermination des conditions de synthèse (température, pression, catalyseurs…) est encore très empirique. En effet, le mode de croissance des nanotubes reste relativement mal

compris. Cependant, les méthodes de synthèse des nanotubes se diversifient et conduisent à des échantillons aux caractéristiques mieux contrôlées.

III.1.4. Echantillon.

Les travaux présentés ici, concernent essentiellement des nanotubes monofeuillets issus d'une synthèse à l'arc électrique réalisée par P. Bernier et collaborateur (GDPC, Montpellier) [JOURNET, 1997]. C'est pourquoi, nous nous attachons à décrire de façon plus détaillée les caractéristiques de cet échantillon. Par ailleurs, les nanotubes monofeuillets issus d'autres méthodes de synthèse et les nanotubes multifeuillets ne diffèrent pas fortement de cet échantillon.

Dans le matériau issu de la synthèse, les nanotubes monofeuillets sont généralement rassemblés en fagot. Un fagot est composé de quelques dizaines à une centaine de nanotubes parallèles les uns au autres (Figure III.6).

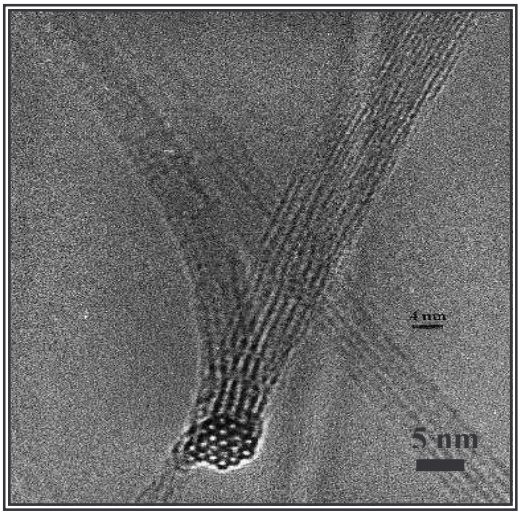


Figure III.6 : Photographie de microscopie électronique à transmission d'un fagot de nanotubes monofeuillets.

Ces fagots ont une structure cristalline bien définie. La diffraction des rayons X indique qu'il s'agit d'un réseau triangulaire de 17 Å de côté [THESS, 1996].

Le matériau issu de la synthèse se présente sous forme d'une suie noire. La Figure III.7 en est une observation par microscopie électronique à balayage.

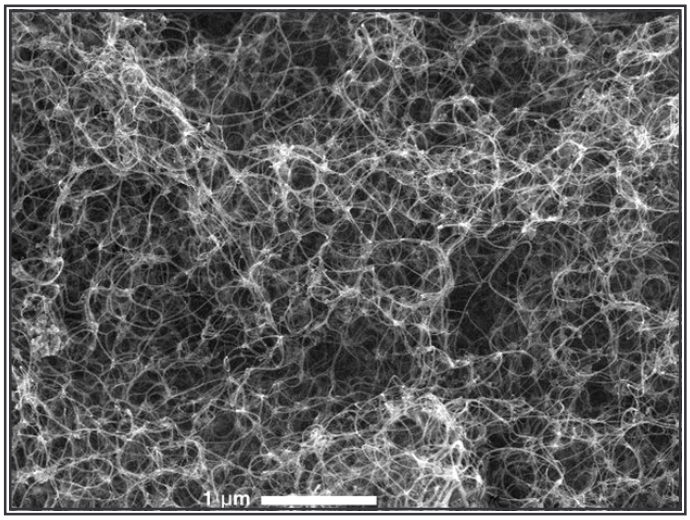


Figure III.7 : Photographie de microscopie électronique à balayage d'une suie de nanotubes de carbone synthétisée par arc électrique.

Les filaments plus clairs sont des fagots de nanotubes. Ces fagots sont très longs (de l'ordre du µm), flexibles et très enchevêtrés. Ces échantillons contiennent aussi des impuretés généralement issues de la formation de couches graphitiques autour d'une particule de catalyseur pendant la synthèse. Elles représentent une fraction massique supérieure à 20 %.

Comme nous venons de le voir, les nanotubes de carbone possèdent des propriétés très intéressantes pour de nombreuses applications. Cependant, le matériau brut composé de nanotubes enchevêtrés, est très fragile et se révèle difficile à mettre en forme pour constituer un matériau macroscopique avec des propriétés optimisées. Aussi, la mise en forme des nanotubes de carbone constitue un véritable défi. Nous proposons dans ce travail un assemblage des nanotubes en fibre macroscopique dans lequel les nanotubes sont alignés. Dans une première étape, nous avons dispersé les fagots de nanotubes dans l'eau à l'aide de molécules tensioactives afin de les désenchevêtrer. L'agrégation contrôlée des dispersions, à l'aide d'agents floculants, a conduit, dans une deuxième étape, à la formation de fibres de nanotubes alignés.

III.2. Dispersions des nanotubes de carbone.

Les nanotubes de carbone sont hydrophobes, ils ne se dispersent donc pas spontanément dans l'eau. On peut cependant les disperser à l'aide de molécules tensioactives. La partie hydrophobe de ces dernières va s'adsorber sur le fagot de nanotube. Les têtes hydrophiles isolant les fagots du solvant vont permettre leur dispersion.

Les dispersions de nanotubes de carbone sont utilisées pour étudier les échantillons. Séparés les uns de autres, leur observation au microscope électronique à transmission, par exemple, permet de mesurer leur longueur, de quantifier leurs défauts, de caractériser les impuretés… [LIU, 1998].

Une étude détaillée des dispersions de nanotubes est une première étape essentielle à la mise en forme des nanotubes en fibre selon le procédé présenté ultérieurement. En effet, la mise en dispersion permet d'obtenir des particules isolées les unes des autres pour réaliser dans une deuxième étape une mise en forme efficace et plus aisée.

III.2.1. Préparation.

Les interactions attractives entre les fagots dans le solide sont des interactions essentiellement de type van der Waals. Afin de réaliser des dispersions stables, il faut induire des répulsions fortes entre les fagots capables de les contrebalancer (cf. I.A.4.).

Nous préparons les solutions en ajoutant une masse connue de nanotubes de carbone à une solution aqueuse de tensioactif. La solution est ensuite agitée grâce à des ultrasons. Les ultrasons apportent une énergie suffisante pour séparer les fagots. Une visualisation systématique des solutions au microscope optique permet de repérer la présence d'agrégats de nanotubes. Lorsque l'aspect des solutions n'est plus modifié par apport supplémentaire d'ultrasons et qu'il n'évolue plus après repos (typiquement une semaine), nous considérons les solutions comme stables.

Nous avons réalisé des dispersions avec deux types de tensioactifs ioniques. Ils possèdent une tête chargée positive (cationiques) ou négative (anioniques).

Nous avons choisi les tensioactifs cationiques suivant : le DTAB (bromure de décadecyl triméthyl ammonium), le TTAB (bromure de tétradecyl triméthyl ammonium). Ces molécules possèdent une tête hydrophobe ionique ammonium, le contre-ion étant l'ion bromure. Ils diffèrent par la longueur de la queue hydrophobe dont les chaînes aliphatiques sont composées respectivement de 12 et 14 carbones. La formule développée du DTAB, par exemple, est la suivante :

$$C_{12}H_{25} - (CH_3)_3\overset{+}{N} \quad \overset{-}{Br}$$

Nous avons également préparé des dispersions avec le SDS ou dodécyl sulfate de sodium qui est un tensioactif anionique. Il possède une tête ionique sulfate, l'ion sodium est le contre-ion. Sa queue hydrophobe aliphatique contient 12 groupements alkyles :

$$C_{12}H_{25} - OSO_3^{-} \quad \overset{+}{Na}$$

Tous ces tensioactifs ioniques ont conduit, dans certaines conditions de concentration en tensioactif et en nanotubes, à des solutions complètement dispersées.

En conclusion, les tensioactifs ioniques adsorbés induisent des interactions répulsives assez fortes entre les fagots pour les disperser totalement. Les dispersions obtenues sont restées stables durant plus d'une année.

III.2.2. Observation des dispersions par microscopie optique.

Dans la suite de ce travail, nous avons choisi de réaliser une étude plus poussée des dispersions de nanotubes avec le SDS. Les nanotubes sont synthétisés par arc électrique à Montpellier dans le Groupe de Dynamique des Phases Condensées par P. Bernier et collaborateurs. La c.m.c. du SDS se situe à une fraction volumique de 0,2 % (à 25°C). La phase de micelles est stable jusqu'à des fractions volumiques élevées, autour de 35 % [SIERRA, 1996].

Nous avons préparé des solutions de concentration en nanotubes et en SDS variables, leur observation au microscope optique révèle des aspects différents selon la concentration en SDS (Figure III.8).

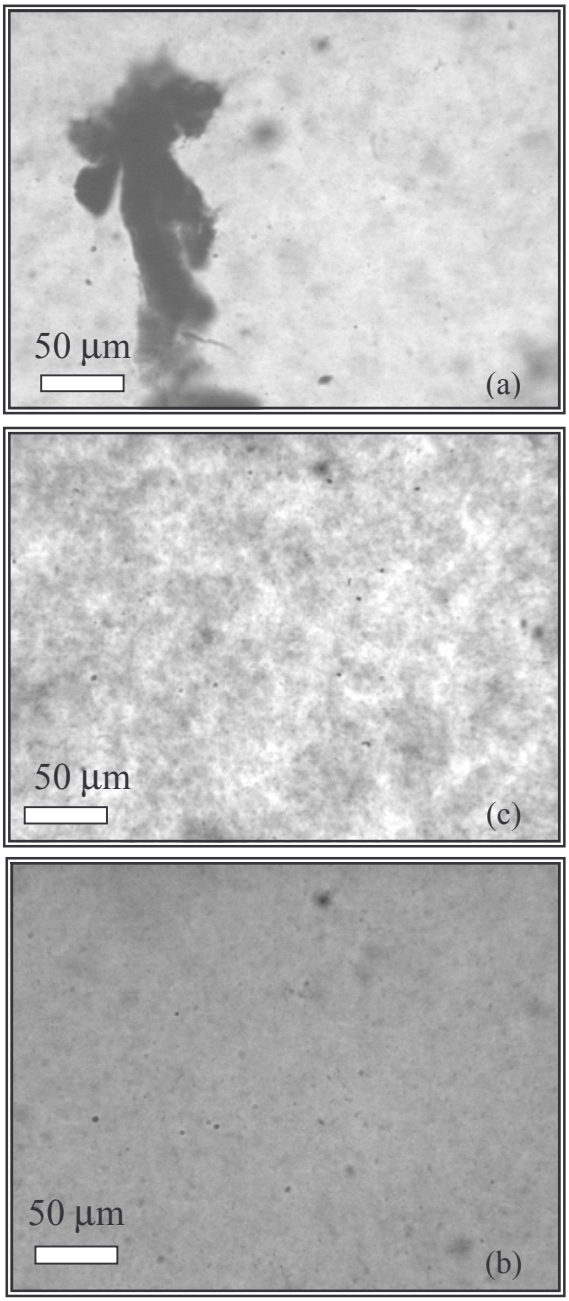


Figure III.8 : Photographies de microscopie optique de solutions de fraction volumique fixe en nanotube ($\Phi_{nanotubes}$=0,30 %) et de fraction volumique en SDS variable.
(a) : Φ_{SDS} = 0,5 % ; (b) : Φ_{SDS} = 1 % ; (c) : Φ_{SDS} = 5 %.

Ces photographies sont représentatives des aspects de toutes les dispersions de nanotubes dans l'eau, réalisées avec le SDS. On peut discerner essentiellement trois aspects :

-Lorsque la quantité de tensioactif est faible, les agrégats sont compacts (Figure 8a). Il s'agit du solide fractionné par les ultrasons. Ces agrégats ont tendance à sédimenter dans le solvant contenant très peu de fagots de nanotubes dispersés (le fond de la photographie est clair).
-Pour des fractions volumiques intermédiaires, les fagots sont totalement dispersés. Les nanotubes absorbant la lumière, la photographie (Figure 8b) a un aspect uniforme plus foncé que sur la photographie (Figure 8a).
-Pour de fortes fractions volumiques en SDS, il apparaît des agrégats différents de ceux observés à faible fraction volumique (Figure 8c). Il s'agit d'une texture formée d'agrégats peu denses dans le solvant contenant des nanotubes dispersés. Nous verrons que l'aspect de ces textures évolue avec la quantité de SDS.
Il est important de noter que ces agrégats, peu denses immergés dans une phase plus ou moins riche en nanotubes isolés, ne sédimentent pas. Il est possible que des phases solides plus denses et séparées du solvant soient l'état thermodynamiquement stable, cependant la cinétique de formation de ces phases doit être fortement ralentie. L'enchevêtrement désordonné isotrope de ces particules, est favorisé. Le réarrangement des particules pouvant conduire à des phases plus denses devient difficile.

Afin d'étudier le comportement de ces solutions, nous avons rassemblé ces observations dans le diagramme de phases nanotubes / SDS / eau.

III.2.3. Diagramme de phases nanotubes / tensioactifs / eau.

Nous avons choisi de représenter ce diagramme ternaire par deux axes perpendiculaires. Nous nous sommes concentrés autour de la zone, où les nanotubes sont totalement dispersés, concernant des solutions contenant des fractions volumiques en nanotubes inférieures à 1 %. Les nanotubes, d'anisotropie élevée, ont une fraction volumique d'enchevêtrement très faible. Aussi, les solutions concentrées forment des gels très visqueux difficiles à homogénéiser.

Le diagramme de phases nanotubes / SDS / eau réalisé à 25°C est présenté Figure III.9 ci-dessous :

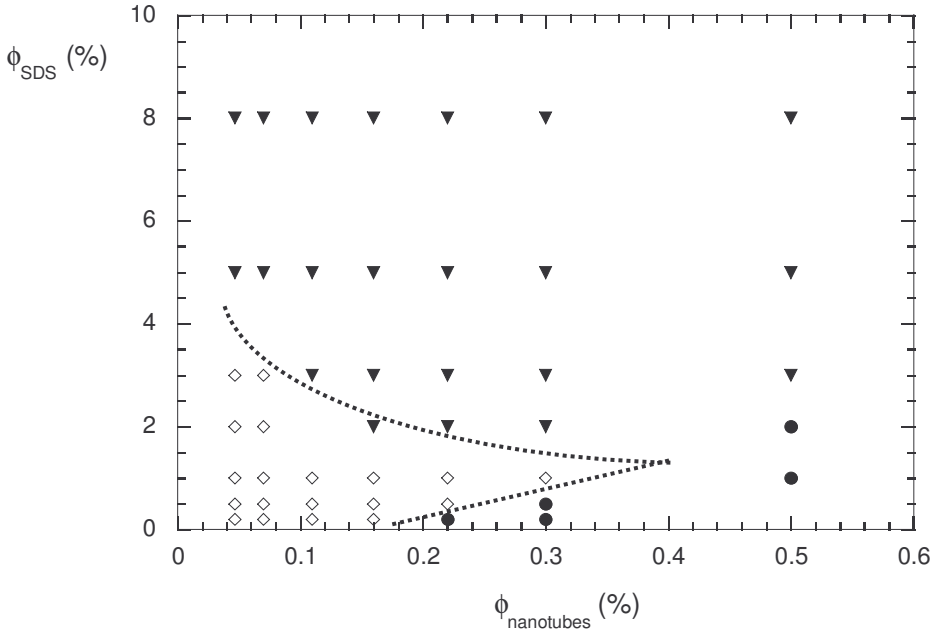


Figure III.9: Diagramme de phases nanotubes / SDS / eau. L'abscisse représente la fraction volumique en nanotubes et l'ordonnée la fraction volumique en SDS. (◊) : solutions totalement dispersées (Figure 8b) ; (●) : solutions agrégées (agrégats compacts) (Figure 8a) ; (▼) : solutions texturées (Figure 8c). Les lignes pointillées représentent la transition entre les domaines dispersés et agrégés.

Nous retrouvons une zone, aux basses fractions volumiques en SDS, où les solutions contiennent des agrégats compacts. Aux fractions volumiques élevées, les agrégats sont peu compacts. La transition entre cette zone floculée et le domaine dispersé dépend de la concentration en nanotubes. Le domaine où les solutions sont dispersées présente un optimum autour de 1% de SDS et 0,4% de nanotubes.

Nous comprenons qualitativement la topologie de ce diagramme de phases (Figure III.10). En effet, aux faibles fractions volumiques, on pense que les fagots ne sont pas suffisamment couverts pour induire leur dispersion. Il reste en solution des agrégats compacts du solide initial non dissocié (Figure 10a). L'ajout de tensioactif augmente le taux de couverture des fagots. Les interactions répulsives devenant prépondérantes, les solutions sont totalement dispersées (Figure 10b). Parallèlement, on s'attend à ce que la quantité de micelles

augmente dans les solutions. En effet, les nanotubes présents en faible quantité ne doivent déplacer que relativement peu la c.m.c du SDS. Aussi, aux fortes fractions volumiques en SDS, on peut penser que la présence des micelles induit la floculation des fagots de nanotubes par déplétion (Figure 10c). Comme dans le cas de systèmes d'émulsions (cf. I.A.6.), la ligne de transition entre domaine dispersé et le domaine floculé correspond à une concentration critique en micelles, au-delà de laquelle, la déplétion induit la floculation de la solution. Ici, l'agrégation des fagots de nanotubes, possédant une distribution de taille relativement large, ne conduit pas à des phases denses et limite une étude plus poussée. Les agrégats formés sont isotropes et très peu denses comme l'indiquent les observations de microscopie optique.

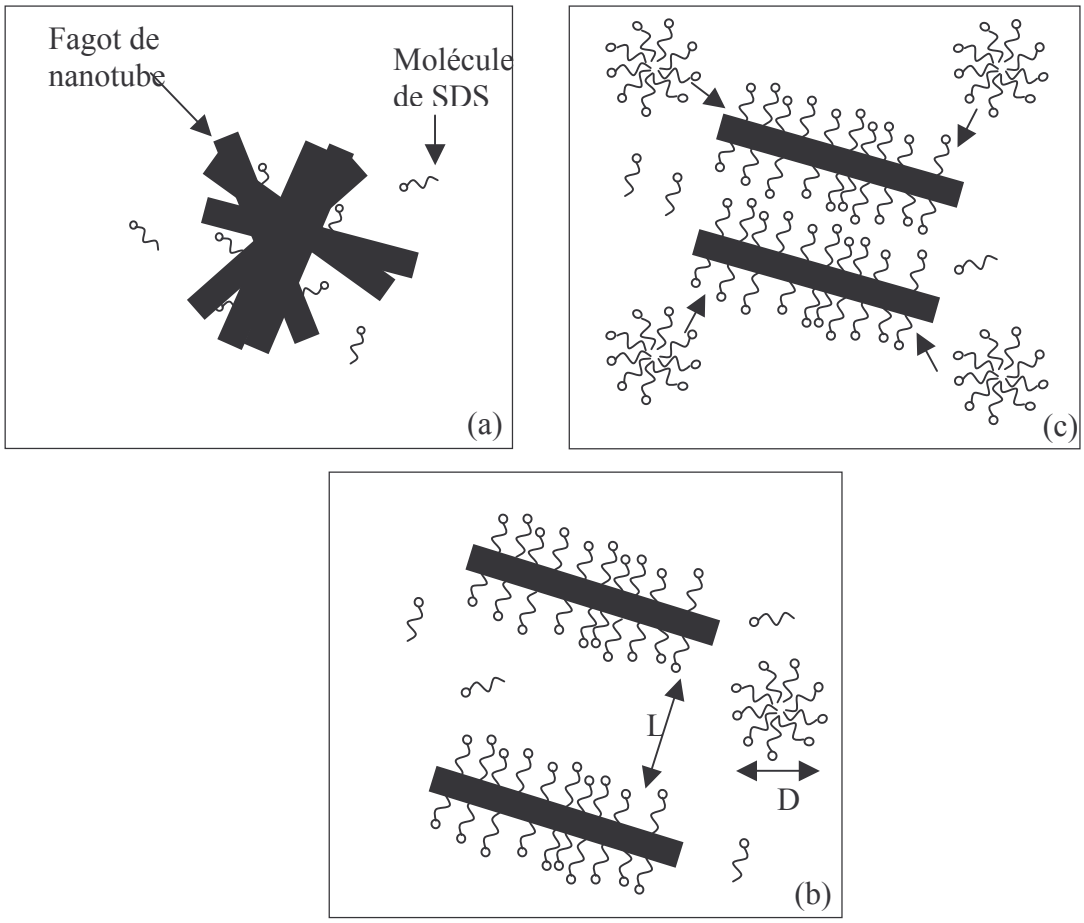


Figure III.10 : Schéma du comportement des dispersions de nanotubes de carbone en fonction de la concentration en tensioactifs. (a) : faible concentration en tensioactif. (b) : concentration nécessaire pour une dispersion totale des nanotubes. (c) : concentration élevée en tensioactif.

A basse concentration, les interactions attractives de van der Waals font floculer irréversiblement les solutions dispersées lorsqu'on diminue la concentration en SDS. Par

contre, à haute concentration, la transition entre le domaine dispersé et le domaine agrégé est réversible. Pour passer la transition, on dilue une solution contenant des agrégats peu denses (Figure 10c) avec de l'eau pure, par exemple, de façon à ce que la solution se situe dans le domaine dispersé. Une agitation modérée permet de retrouver une solution totalement dispersée (Figure 10b). En effet, la déplétion crée un profil de force avec un minimum secondaire peu profond (cf. I.A.4.4.) et un faible apport d'énergie permet de sortir du puits et stabilise la dispersion.

La différence entre l'aspect des agrégats formés à faible concentration en SDS et à concentration élevée en SDS peut directement être comparée au comportement des suspensions de rubans de V_2O_5 (Chapitre II). Dans ces dernières, les conditions d'absorption des ions sur la surface des particules ont conduit à des agrégats peu denses de type gel (avec les ions PF_6^-) ou à des agrégats denses (avec les ions Cl^- et NH_4^+). L'état de surface des particules, par adsorption d'ions dans le cas des rubans de V_2O_5 et par adsorption de tensioactifs dans le cas des nanotubes de carbone, conduit préférentiellement le système dans le minimum secondaire, et assure la réversibilité de l'agrégation.

L'étude du système ternaire nanotubes / SDS / eau a donc permis de trouver les conditions de dispersion les fagots de nanotubes de carbone. La zone dispersée est étroite et dépend fortement de la quantité de tensioactif qui contrôle les interactions entre les particules. Dans la zone floculée, à haute concentration en SDS, nous avons observé des textures d'agrégats peu denses. Afin d'aller plus loin dans cette description nous avons voulu caractériser de façon plus précise le comportement de ces dispersions. En effet, la microscopie optique s'avère limitée pour quantifier l'agrégation. La diffusion de la lumière pourrait donner des informations souhaitées, mais, elle est difficilement réalisable sur ces systèmes car ils absorbent fortement la lumière dans le domaine visible et contiennent beaucoup d'impuretés. Nous avons donc choisi d'effectuer cette étude par mesure d'impédance. Le solvant et les nanotubes de carbone présentent un contraste diélectrique adapté pour réaliser des mesures d'impédance qui sont sensibles au degré d'agrégation des fagots de nanotubes.

III.3. Mesures diélectriques.

III.3.1. Partie expérimentale.

Les observations de microscopie optique révélent des différences de texture dans la zone floculée à haute concentration en SDS (Figure III.11).

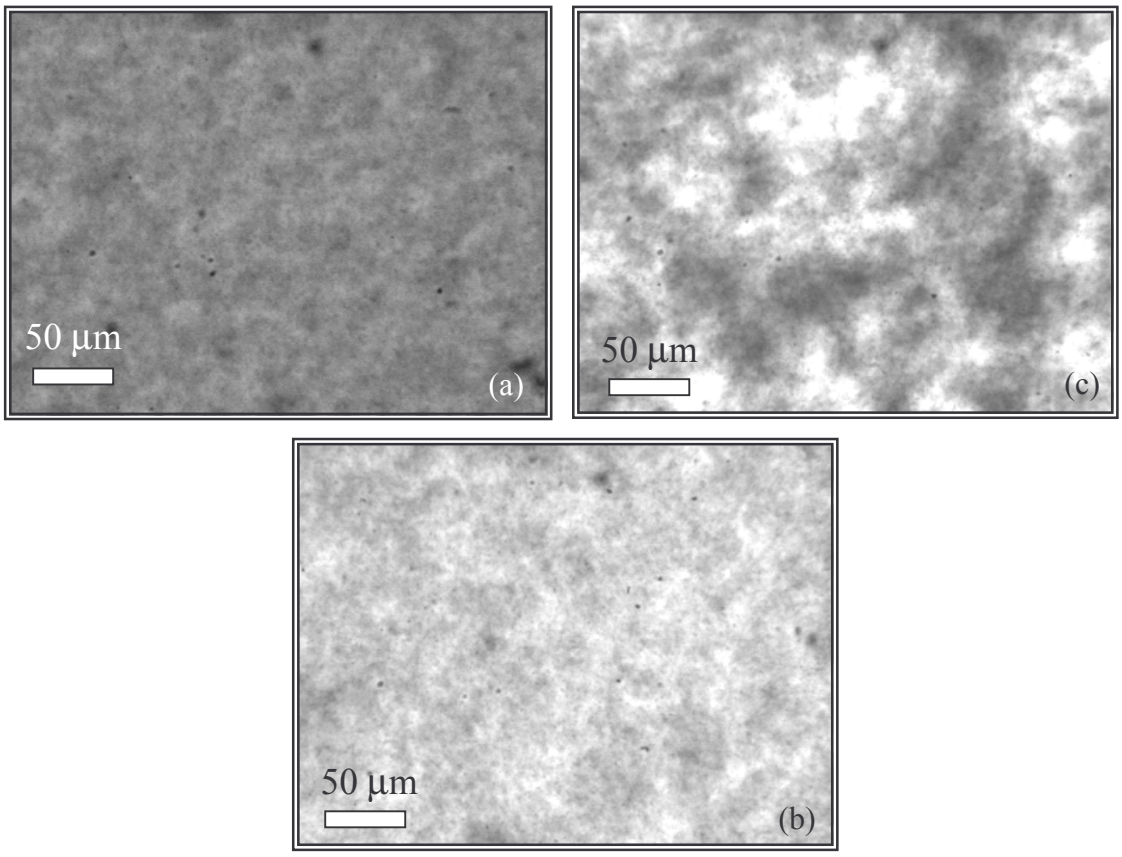


Figure III.11 : Photographies de microscopie optique de solutions de fraction volumique en nanotubes fixe et de fraction volumique en SDS variable. (a) : 3 % ; (b) : 5 % ; (c) : 8 %.

Le contraste des photographies (Figure III.11) augmente avec la quantité de tensioactifs dans les solutions. Lorsque la fraction volumique de SDS augmente, les interactions attractives de déplétion deviennent plus fortes et les fagots de nanotubes se regroupent en agrégats peu compacts. Le solvant s'appauvrit en nanotubes tandis que les agrégats grossissent.

Afin de décrire plus précisément ces dispersions nous les avons soumises à un champ électrique de fréquence variable et réalisé des mesures diélectriques sensibles à l'état d'agrégation des dispersions.

Les fagots de nanotubes possèdent une constante diélectrique et une conductivité électrique différentes de celles du solvant. Grâce à ce contraste, la polarisation induite par l'application d'un champ électrique de fréquence variable est dépendante de la structure du milieu.

Chaque solution est soumise à un champ électrique $\vec{E}$ de fréquence variable. L'appareil utilisé est un impédancemètre modèle HP4194A. Il permet de balayer un domaine de fréquence qui s'étend de 10^2 à $1{,}5.10^7$ Hz. La solution est placée dans une cellule de mesure constituée de deux électrodes platinées de surface connue et distantes de 1 cm. L'impédancemètre permet de mesurer la partie réelle (ou en phase) et la partie imaginaire (ou en quadrature de phase) de l'admittance du milieu. Une solution de nanotubes peut être assimilée à un circuit complexe composé de résistances et de condensateurs. Le changement d'agrégation implique une modification de ce circuit. Ainsi, la réponse de la solution à une sollicitation électrique dépend fortement de sa structure.
Si on considère la solution comme un circuit modèle contenant une résistance et un condensateur branchés en parallèle, l'admittance Y ou l'inverse de l'impédance 1/Z de l'ensemble échantillon-cellule s'écrit :

$$1/Z = G + j\omega C \qquad \text{(III.3)}$$

où G est la conductance (inverse de la résistance) exprimée en S (ou Ω^{-1}) et C la capacité en F.

Une calibration et une compensation des données brutes [thèse VINCHES, 1994] permet d'extraire, par l'intermédiaire de constantes de cellule, la dépendance en fréquence des parties réelles de la conductivité σ et de la constante diélectrique ε du milieu.

III.3.2. Résultats.

III.3.2.1. Dispersions de nanotubes synthétisés par arc électrique.

Nous présentons tout d'abord, les résultats obtenus avec des dispersions réalisées à partir de nanotubes synthétisés par arc électrique au GDPC à Montpellier.

Conductivité

Les comportements caractéristiques de la dépendance en fréquence de la conductivité des dispersions de nanotubes de carbone sont rassemblés Figure III.12 ci-dessous :

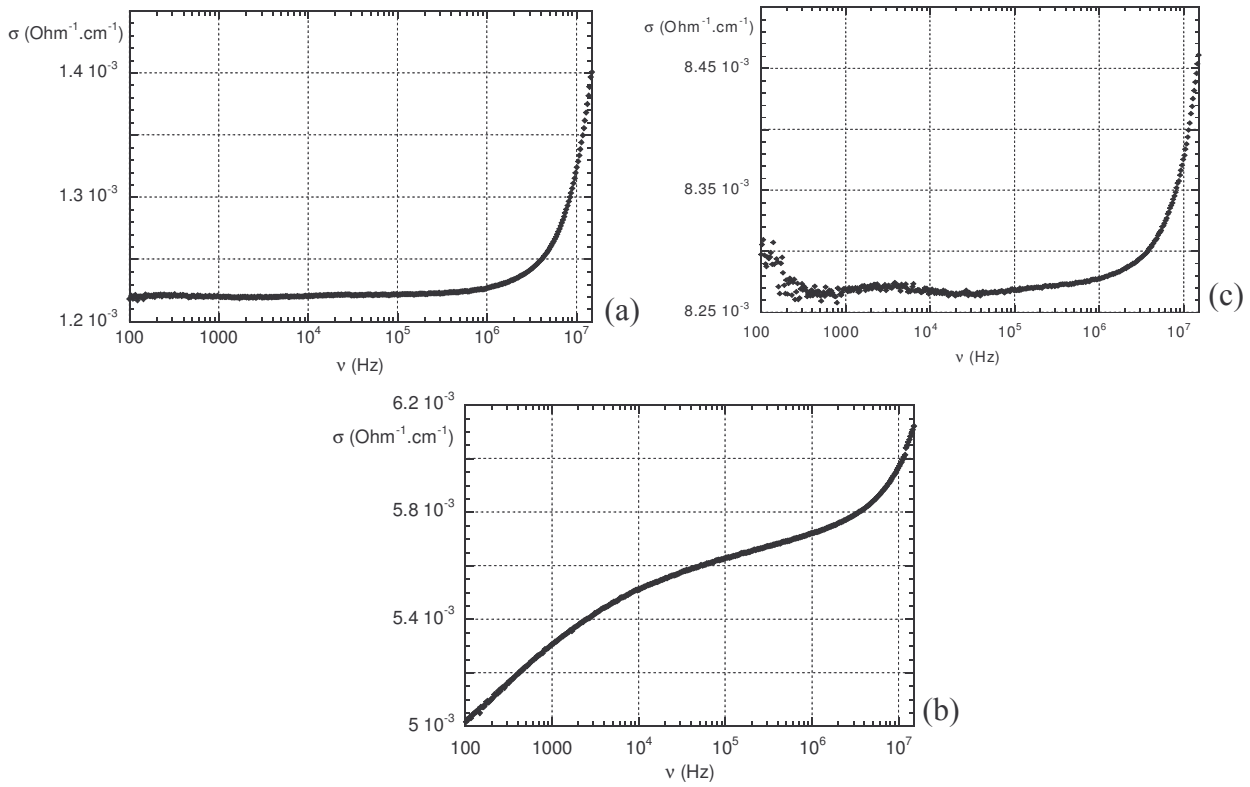


Figure III.12 : Dépendance en fréquence de la conductivité de trois dispersions de fraction volumique en nanotubes fixe ($\Phi_{nanotubes}$ =0,22 %) et de fraction volumique en SDS variable. (a) : Φ_{SDS} =1 % ; (b) : Φ_{SDS} =4,5 % ; (c) : Φ_{SDS} =8%.

La conductivité présente, pour tous les échantillons mesurés, une dépendance en fréquence. Pour les solutions de faibles et fortes concentrations en SDS (Figures 12a et 12c), la conductivité varie seulement aux fréquences élevées et sature pour des fréquences faibles. La faible remontée de la conductivité aux faibles fréquences sur la Figure 12c est attribuée à une mauvaise correction des données brutes dans cette gamme de fréquence. Pour des fractions volumiques en SDS intermédiaires (Figure 12b), s'ajoute à cette relaxation aux fréquences élevées, une dépendance de la conductivité avec la fréquence aux fréquences plus faibles.

Regardons, tout d'abord, la conductivité à basse fréquence des dispersions de nanotubes de carbone notée σ_{DC}. A cause de la relaxation aux fréquences faibles pour les solutions du type de la Figure 12b, il est difficile d'extraire de façon précise la conductivité à fréquence nulle pour tous les échantillons. Toutefois, la conductivité variant peu dans la gamme des faibles fréquences, nous prendrons la valeur à ν=100 Hz (fréquence minimum

accessible), sachant qu'elle s'écarte peu de σ_{DC} pour les dispersions aux fractions volumiques en SDS intermédiaires.

La Figure III.13 représente l'évolution du rapport σ_{DC} des dispersions par rapport à la conductivité du solvant $\sigma_{solvant}$ (solution de même concentration en SDS dans l'eau).

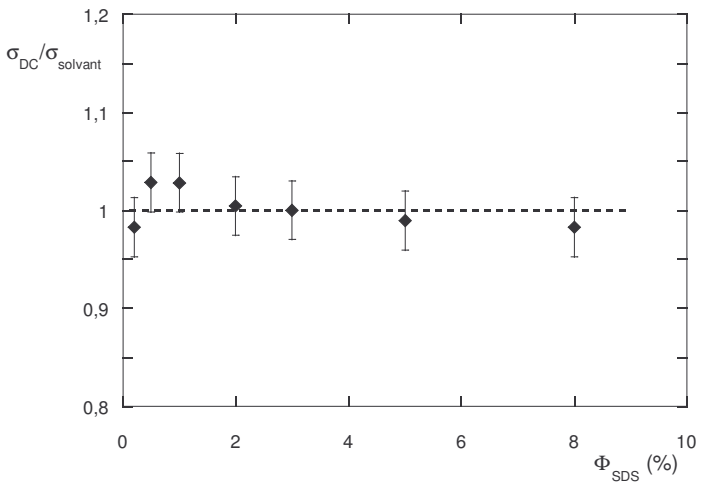


Figure III.13 : Conductivité à ν=100 Hz, notée σ_{DC} et normalisée à la conductivité du solvant en fonction de la fraction volumique en SDS et pour une fraction volumique en nanotubes fixe $\Phi_{nanotubes}$ =0,3 %.

La Figure III.13 montre que la conductivité des dispersions est similaire à celle du solvant. Par ailleurs, elle ne dépend pas non plus de la quantité de nanotubes dans les solutions, dans le domaine étudié. A basse concentration en SDS, les agrégats compacts contenus dans les solutions tombent au fond de la cellule de mesure et ne viennent pas perturber le signal. Pour les échantillons dispersés (Φ_{SDS} < 2%), la conductivité étant dominée par les molécules libres en solution, les molécules de tensioactifs adsorbées représentent une proportion négligeable de la quantité totale de SDS dans les solutions. Enfin, pour les solutions texturées, les agrégats formés par déplétion ne semblent pas affecter la mobilité des ions. On comprend aisément que la conductivité des solutions contenant des agrégats compacts et complètement dispersées soit peu affectée par la présence des nanotubes. Par ailleurs, on aurait pu s'attendre à une diminution de la conductivité due au piégeage des ions au sein des agrégats. Cependant, leur faible densité, ne perturbe pas le déplacement des ions dans les solutions et limite donc cet effet.

Nous discuterons de la dépendance en fréquence de la conductivité lors de la présentation des résultats obtenus sur la constante diélectrique car les effets de fréquence y sont plus appréciables.

Constante diélectrique.

La constante diélectrique des dispersions de nanotubes dépend fortement de la fréquence du champ électrique appliqué. L'évolution de la partie réelle de la constante diélectrique notée ε avec la fréquence, pour des solutions de fractions volumiques en nanotubes et SDS variables, est présentée Figure III.14.

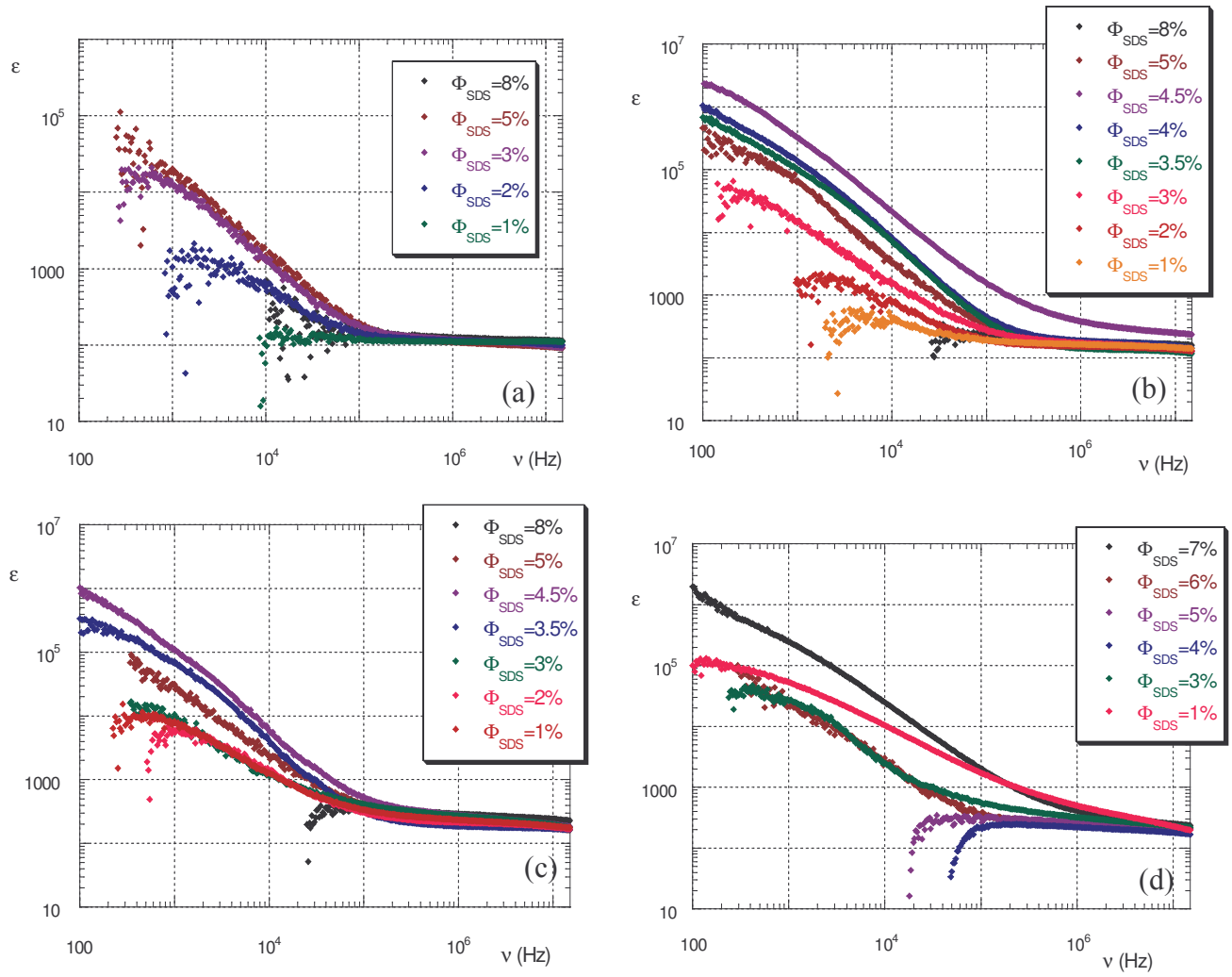


Figure III.14 : Evolution de la constante diélectrique avec la fréquence du champ électrique pour des solutions de fractions volumiques en nanotubes et SDS variables.

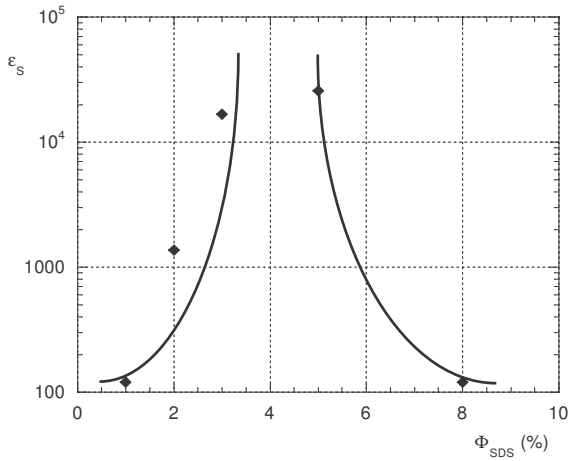
(a) : $\Phi_{nanotubes}$= 0,11 % ; (b) : $\Phi_{nanotubes}$= 0,22 % ; (c) : $\Phi_{nanotubes}$= 0,30 % ; (d) : $\Phi_{nanotubes}$= 0,50 %.

Ainsi, pour toutes les fractions volumiques en nanotubes étudiées, la constante diélectrique présente une forte dépendance en fréquence. On peut aisément distinguer la dépendance aux faibles fréquences que l'on avait vue sur la conductivité (Figure 12b). A cette échelle, les solutions pauvres en SDS (Φ_{SDS} autour de 1%) présentent un signal pratiquement

indépendant de la fréquence. Les dispersions réalisées avec des fractions volumiques en SDS situées autour de Φ_{SDS}=5 % ont de fortes variations de ε dont les valeurs peuvent atteindre plus de 10 000 fois la constante diélectrique du solvant ($\varepsilon_{solv}\approx 80$). Puis pour des solutions de concentrations en tensioactifs plus élevées, Φ_{SDS}=8 %, cette dépendance disparaît.

Tout d'abord, en ce qui concerne la relaxation à basse fréquence, un paramétrage permet généralement d'avoir des informations structurales sur des solutions (cf. I.B.2.2.). On s'attend à ce que la floculation des fagots par déplétion forme des agrégats fractals possédant une large distribution de taille. Un modèle de Debye généralisé ou non ne convient donc pas pour analyser les données. De fait, les données expérimentales suggèrent une dépendance de ε en loi de puissance, comme attendu (Chapitre I). Comme nous l'avons vu précédemment, les échantillons de nanotubes de carbone sont inhomogènes en taille et contiennent beaucoup d'impuretés qui peuvent conduire à des anomalies de comportements. Aussi, les exposants obtenus, qui ne peuvent être comparés à d'autres systèmes, restent difficiles à interpréter.

Nous avons, cependant, comme pour la conductivité, pu extraire, une valeur de la constante diélectrique à basse fréquence notée ε_S en prenant la valeur à ν=100 Hz. L'évolution de ε_S en fonction de la quantité de SDS dans les dispersions est présentée ci-dessous (Figure III.15).



(a)

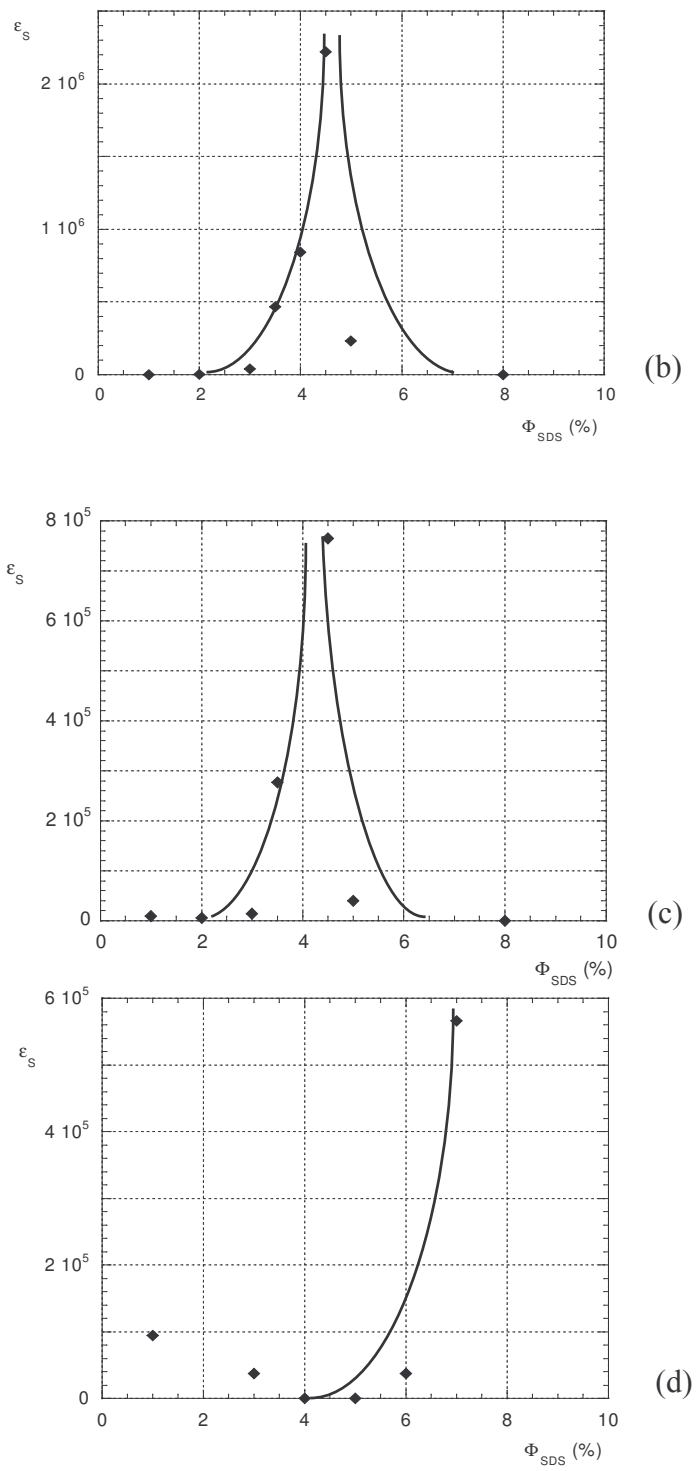


Figure III.15 : Evolution de ε_S en fonction de la fraction volumique en SDS pour des dispersions de fractions volumiques en nanotubes variables. (a) : $\Phi_{nanotubes}$ = 0,11% ; (b) : $\Phi_{nanotubes}$ = 0,22% ; (c) : $\Phi_{nanotubes}$ = 0,30% ; (d) : $\Phi_{nanotubes}$ = 0,50%.

Les plus basses valeurs de ε_S sont de l'ordre de grandeur de la constante diélectrique du solvant et les valeurs les plus élevées de ε_S peuvent atteindre 10^6. De plus, le comportement de la constante diélectrique à basse fréquence dépend fortement de la concentration en SDS. En effet, pour les solutions de faibles fractions volumiques en SDS (solutions contenant des agrégats compacts ou complètement dispersées), ε_S est très faible.

Puis elle augmente fortement jusqu'à une fraction volumique autour de 4% pour les dispersions de $\Phi_{nanotubes}$ =0,11, 0,22, et 0,30 %. Ce maximum semble décalé vers Φ_{SDS}=7 % pour les solutions de $\Phi_{nanotubes}$ =0,50 %. Cependant, ces solutions relativement concentrées en nanotubes restent difficiles à homogénéiser et peuvent induire des comportements marginaux. C'est pourquoi, nous discuterons dans la suite essentiellement des données des Figures 15a, 15b et 15c. Pour ces échantillons, nous observons, à haute fraction volumique en tensioactif, une chute rapide de ε_S qui retombe à des valeurs basses de l'ordre de 100 pour Φ_{SDS}=8%.

L'échelle utilisée sur la Figure III.14 ne permet pas de voir la relaxation présente aux fréquences élevées. Cependant, une dilatation de l'échelle permet de la distinguer. La Figure III.16 ci-dessous représente la relaxation à haute fréquence de la constante diélectrique :

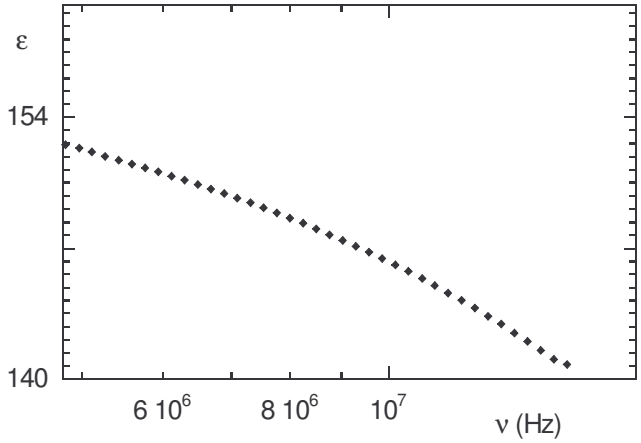


Figure III.16 : Dépendance en fréquence de la constante diélectrique pour une dispersion de nanotubes de composition : $\Phi_{nanotubes}$=0,22 % et Φ_{SDS}=1 %.

Comme le laissait supposer les données de conductivité, il existe à haute fréquence une dépendance de la constante diélectrique. Cette relaxation est visible sur tous les échantillons. Comme on peut le voir sur la Figure III.16 ci-dessus, même aux plus hautes fréquences accessibles expérimentalement, la constante diélectrique n'est pas complètement relaxée ($\varepsilon > \varepsilon_{solv}$). De plus, la très large dépendance de la constante diélectrique aux faibles fréquences vient probablement compliquer le signal (pas de plateau). Aussi, la détermination d'une fréquence caractéristique reste très difficile.

Ainsi, les mesures diélectriques ont permis de caractériser les différences de textures mises en évidence par les observations en microscopie optique. Bien que les nombreuses impuretés présentes dans ces échantillons, synthétisés par arc électrique, se révèlent être un obstacle à une analyse quantitative des données, nous avons pu mettre en évidence une

divergence de la constante diélectrique statique. Des comportements similaires ont été observés dans des systèmes de microémulsions de gouttelettes d'eau dans huile ou des systèmes d'objets conducteurs qui se connectent dans une matrice isolante, ils sont attribués à un phénomène de percolation. Ici, l'augmentation de la quantité de SDS connecte des objets conducteurs dans un milieu moins conducteur. Les agrégats qui, pour de faibles concentrations en tensioactif, étaient petits et très éloignés, grossissent et se rapprochent lorsque la concentration en tensioactif augmente. L'apparition de nombreuses zones de forte capacité augmente ainsi de façon importante la constante diélectrique de la solution. Puis, la formation d'un amas infini (autour de Φ_{SDS}=4,5 %) court-circuite ces zones capacitives et la constante diélectrique chute.

Par ailleurs, l'anisotropie des fagots de nanotubes diminue de façon importante la fraction volumique des nanotubes à la percolation [BALBERG, 1984]. La fraction volumique critique ϕ_c de percolation dépend fortement de la forme des particules. Pour des objets sphériques, $\phi_c^{sphère}$ est de l'ordre de 17%. Pour des objets allongés (d<<L), cylindriques, des fibres de carbone par exemple [VINCHES, 1990], elle varie comme le carré du rapport d'anisotropie d/L, où d est le diamètre de la fibre et L sa longueur. Les fagots de nanotubes ont un diamètre d'environ 50 nm et leur longueur est d'environ 500 nm. Le rapport d'anisotropie est donc proche de 0,1. Nous pouvons estimer l'ordre de grandeur de la fraction volumique critique à la percolation pour les dispersions de fagots de nanotubes par :

$$\phi_c^{nanotubes} = \phi_c^{sphère} \left(\frac{d}{L}\right)^2 \qquad \text{(III.4)}$$

On obtient donc une fraction volumique critique proche de 0,2%, ce qui est compatible avec les résultats expérimentaux présentés .

A la percolation, les agrégats formés sont donc très peu denses, et la conductivité reste toujours dominée par celle du solvant.

De plus, la percolation est habituellement contrôlée par l'augmentation de la quantité d'objets dans le milieu qui engendre leur connectivité jusqu'à la formation d'un agrégat infini [CLERC, 1990 ; DOYLE, 1995]. L'originalité des dispersions de nanotubes de carbone réside dans le fait qu'à concentration en nanotubes fixée, c'est la quantité SDS qui induit la percolation des fagots de nanotubes. On pourrait donc s'attendre à un déplacement du seuil de percolation (cf. diagramme de phases Figure 9). Cependant, nous n'avons pu mettre en évidence cette dépendance du seuil de percolation pour ces échantillons. C'est pourquoi, une étude similaire a été réalisée sur des nanotubes synthétisés par la méthode HiPco (lot numéro 86), contenant moins d'impuretés que les nanotubes synthétisés par arc électrique.

III.3.2.2. Dispersions de nanotubes synthétisés par la méthode HiPco.

L'échantillon.

Ces échantillons sont synthétisés par le procédé HiPco brièvement présenté au paragraphe III.1.3.2. [NIKOLAEV, 1999]. Cette méthode de synthèse est classée dans la catégorie des méthodes de décomposition de molécules en phase gazeuse. Les nanotubes ainsi obtenus ne sont pas radicalement différents de ceux synthétisés par arc électrique. Ils contiennent néanmoins beaucoup moins d'impuretés. Ils sont notamment dépourvus d'impuretés carbonées, ce qui facilite amplement leur purification [ZHOU, 2001]. Seules des nanoparticules de fer enrobées d'un ou deux feuillets graphitiques viennent polluer ces nanotubes [Thèse GAVILLET, 2002]. Ces nanotubes monofeuillets sont pour la plupart rassemblés en fagot. Ci-dessous, sont présentées des photographies de microscopie électronique de ces échantillons [NIKOLAEV, 1999]:

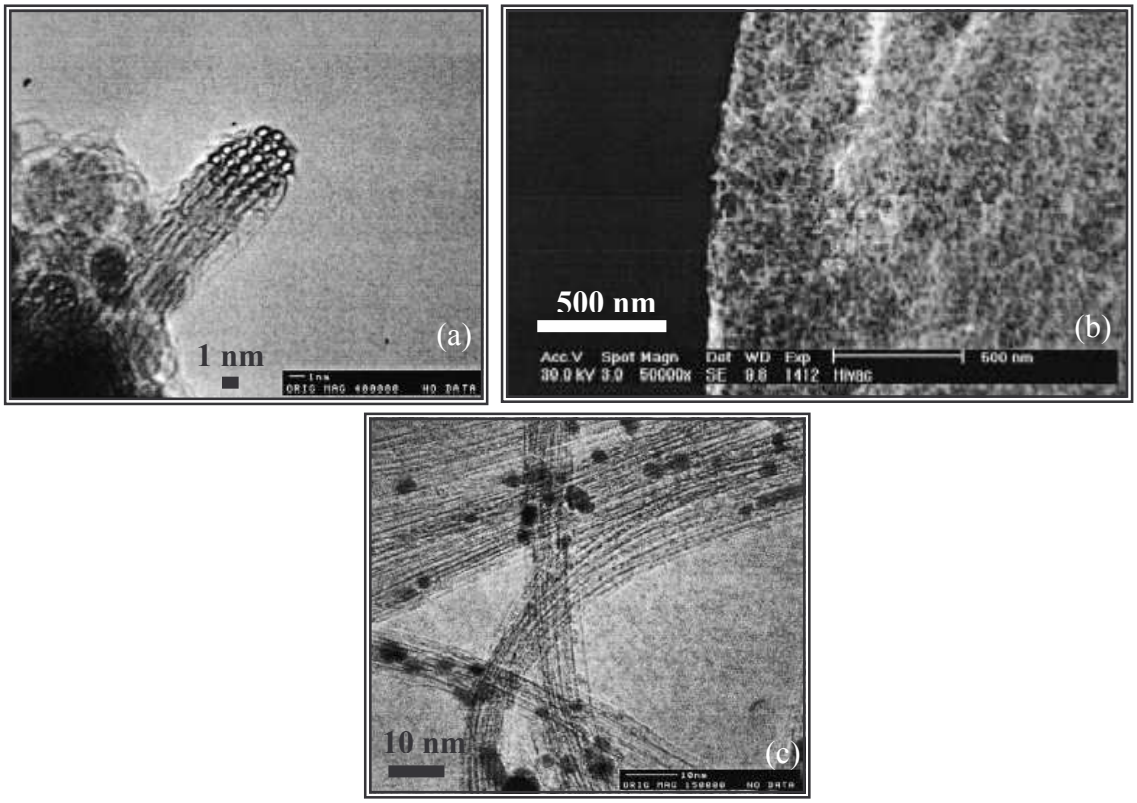


Figure III.17 : Photographies de microscopie électronique d'échantillons de nanotubes synthétisés par la méthode HiPco. (a) : fagot de nanotubes. (b) : poudre de nanotubes observée par microscopie électronique à balayage. (c) : échantillon observé au microscope électronique à transmission.

Les photographies 17a et 17b montrent que ces échantillons ressemblent beaucoup à des échantillons synthétisés par arc électrique (Figures 6 et 7). Sur la Figure 17c, on peut identifier les impuretés de nanoparticules de fer polluant les échantillons.

Conductivité.

Le dépendance en fréquence de solutions, de concentration fixée en nanotubes pour des fractions volumiques en SDS variables, est présentée Figure III.18 ci-dessous :

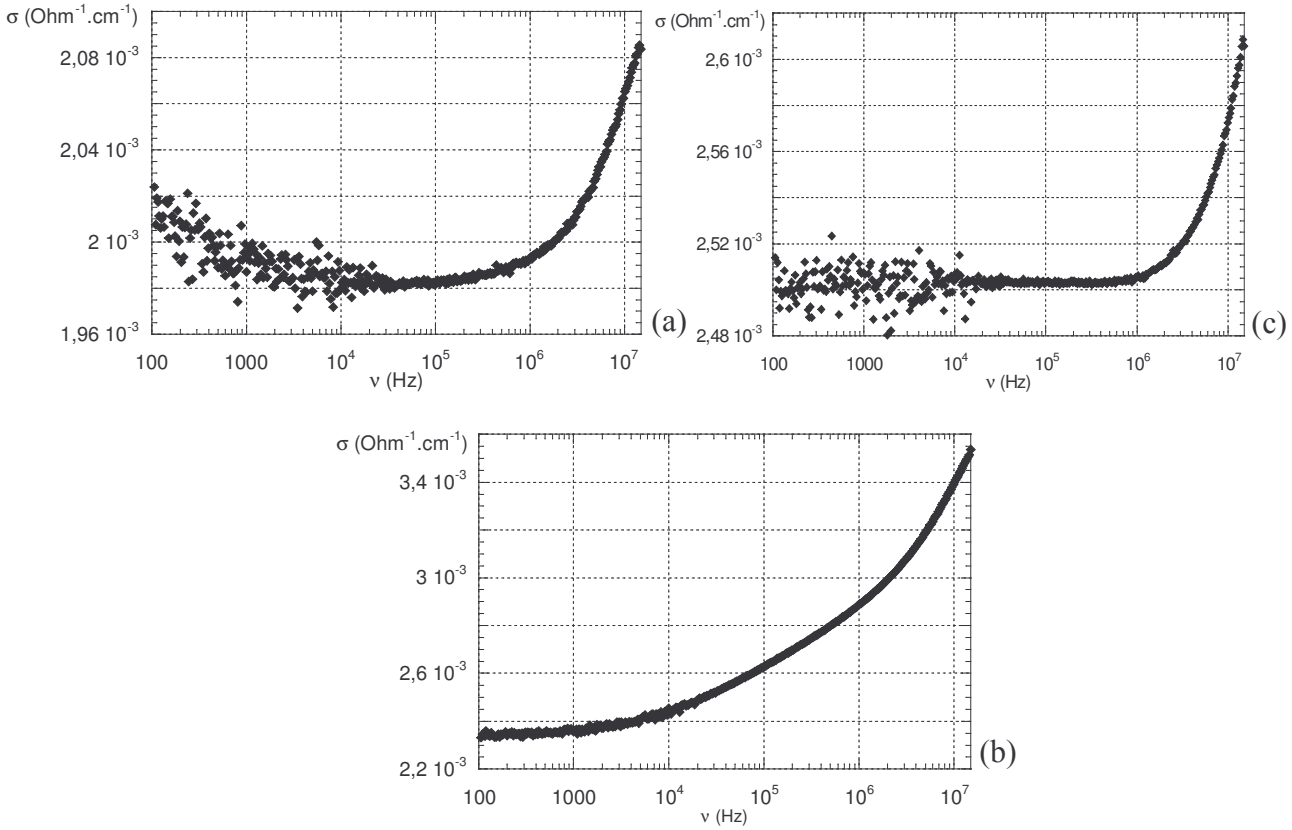


Figure III.19 : Dépendance en fréquence de la conductivité de trois dispersions de nanotubes de fraction volumique en nanotubes fixe ($\Phi_{nanotubes}$ =0,2 %) et de fraction volumique en SDS variable. (a) : Φ_{SDS} =2,0 % ; (b) : Φ_{SDS} =2,4 % ; (c) : Φ_{SDS} =2,6 %.

Aux fréquences élevées, on retrouve une dépendance en fréquence pour toutes les solutions. Pour des fractions volumiques en tensioactif extrêmes (Figures 18a et 18c), la conductivité sature aux fréquences faibles. Sur la Figure 18a, on peut voir une faible remontée due aux problèmes de correction des données brutes dans cette gamme de fréquences. Comme dans le cas précédent, pour les fractions volumiques en SDS intermédiaires (Figure 18b), il existe une dépendance en fréquence de la conductivité à des fréquences plus faibles.

Constante diélectrique.

La dépendance en fréquence de la constante diélectrique pour des dispersions de nanotubes HiPco est présentée Figure III.19 ci-dessous :

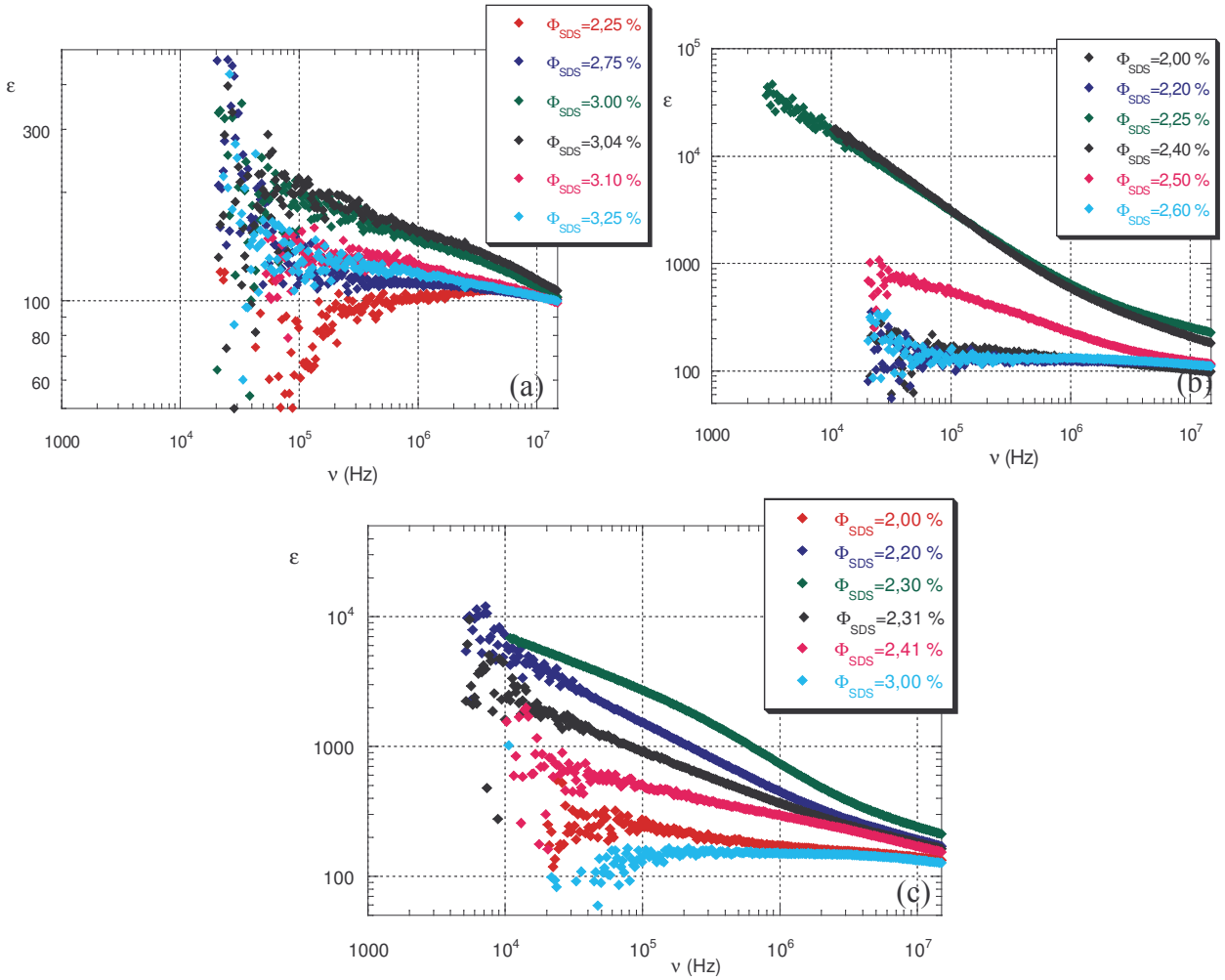


Figure III.18 : Evolution de la constante diélectrique en fonction de la fréquence du champ électrique appliqué. (a) : $\Phi_{nanotubes}$ =0,1 %. (b) : $\Phi_{nanotubes}$ =0,2 %. (c) : $\Phi_{nanotubes}$ = 0,3 %.

Comme précédemment, il existe une forte variation de la dépendance en fréquence de ε avec la concentration en SDS. De plus, ces données sont elles aussi compatibles avec une dépendance en loi de puissance autour du seuil de percolation. L'exposant obtenu varie : il est proche de –0,1 pour $\Phi_{nanotubes}$ = 0.1 % (Figure 19a), il augmente jusqu'à -0,7 pour $\Phi_{nanotubes}$ = 0,2 % (Figure 19b) et est d'environ –0,5 pour $\Phi_{nanotubes}$ = 0,3 % (Figure 19c). Ces valeurs restent éloignées des exposants critiques obtenus pour des systèmes où la percolation est engendrée par l'agrégation de gouttelettes dans les microémulsions, ou par la croissance de clusters conducteurs dans une matrice isolante. Ces systèmes donnent des exposants critiques proches de -0,4 [van DIJK, 1986]. Pour les dispersions de nanotubes de carbone, la dispersion

des résultats peut être liée à l'inhomogénéité des tailles des fagots. C'est pourquoi, il est difficile de réaliser une analyse plus quantitative des données.

Nous pouvons cependant, extraire la constante diélectrique à basse fréquence (notée ε_S), valeur à ν=100 Hz, (Figure III.20). Son évolution en fonction de la quantité de SDS dans les solutions est présentée ci-dessous :

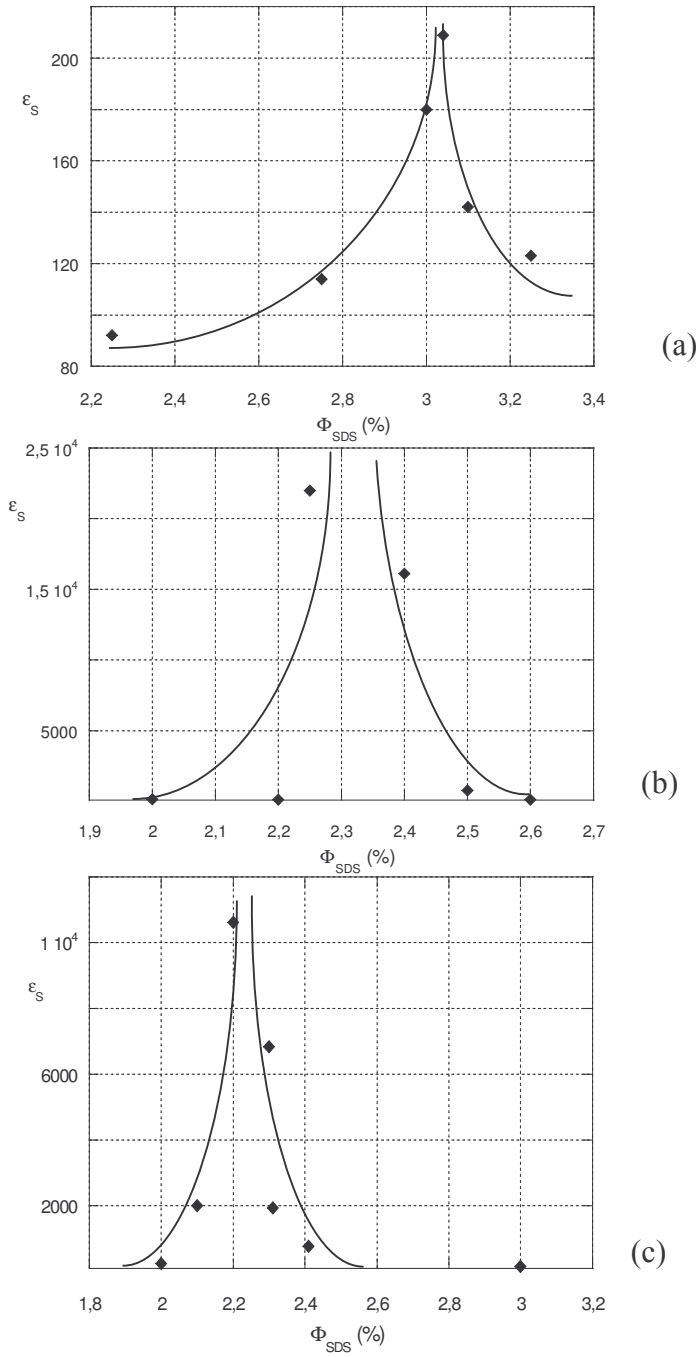


Figure III.20 : Evolution de la constante diélectrique statique ε_S en fonction de la fraction volumique en SDS. (a) : $\Phi_{nanotubes}$ =0,1 %. (b) : $\Phi_{nanotubes}$ =0,2 %. (c) : $\Phi_{nanotubes}$ = 0,3 %.

Pour ces échantillons, nous observons aussi une divergence de ε_S en fonction de la quantité de SDS. Le seuil de percolation dépend de la quantité de tensioactif dans les solutions, de plus, ici il est aussi déplacé par la quantité de nanotubes. La Figure III.21 représente ce déplacement.

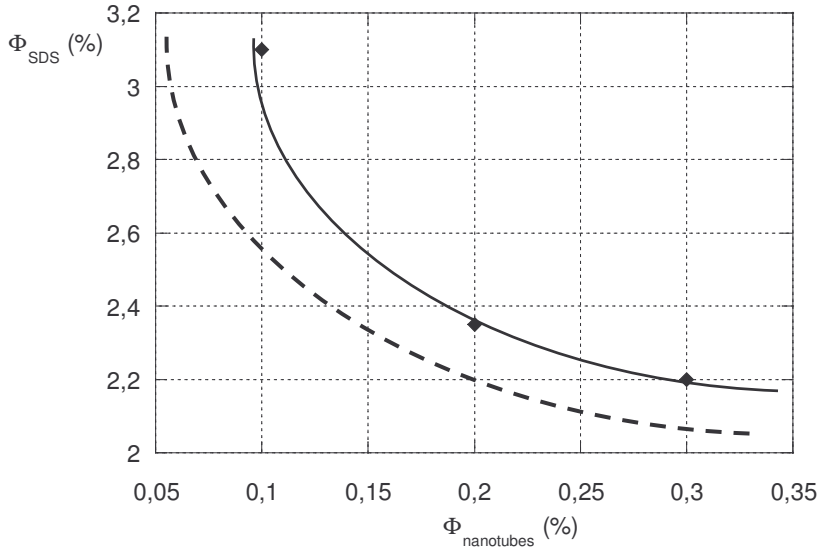


Figure III.21 : Evolution du seuil de percolation en fonction de la fraction volumique en nanotubes. Les points correspondent aux différentes concentrations en nanotubes. La ligne continue est un guide pour les yeux. La ligne pointillée représente la transition entre le domaine où les solutions sont dispersées et le domaine floculé.

Le seuil de percolation est nettement déplacé en fonction de la quantité de nanotubes. De plus, la ligne correspondant au seuil de percolation suit la topologie de la ligne de transition domaine dispersé / domaine floculé. Le décalage entre ces deux lignes correspond à la quantité de tensioactif nécessaire à la formation d'un agrégat infini. Lorsque la quantité de nanotubes est importante, de faibles quantités de SDS peuvent générer leur floculation. Pour cet échantillon, contenant moins d'impuretés que celui synthétisé par arc électrique, nous pouvons observer un déplacement du seuil de percolation consistant avec l'étude par microscopie optique des dispersions.

Cette étude des dispersions de nanotubes de carbone par mesures diélectriques montre que l'état d'agrégation est très sensible à la quantité de tensioactif en solutions. Ainsi, la quantité de tensioactif permet de contrôler les interactions entre les fagots de nanotubes. Ce résultat est utilisé dans le procédé de formation des fibres de nanotubes présenté par la suite.

III.4. Floculation sous écoulement : rubans et fibres de nanotubes de carbone.

D'une façon générale, il est intéressant de pouvoir disposer de nanotubes de carbone alignés pour leurs études fondamentales ou pour réaliser des matériaux aux propriétés optimisées. La possibilité d'obtenir des fagots de nanotubes isolés en suspension dans l'eau (zone dispersée du diagramme de phases Figure III.9) ouvre des opportunités pour leur imposer une orientation privilégiée. Nous nous sommes inspirés du comportement de solutions de polymères rigides ou colloïdes anisotropes [van de VEN, 1989] et avons choisi de placer les dispersions de nanotubes dans un écoulement afin de générer leur alignement. Nous avons pu ainsi obtenir des fibres de nanotubes alignés.

III.4.1. Alignement des nanotubes.

Les études sur les nanotubes ont conduit à la réalisation de quelques matériaux où les nanotubes sont alignés.

Les méthodes de synthèse par décomposition en phase vapeur permettent de réaliser des supports possédant des gravures de catalyseurs. La croissance se faisant, de façon préférentielle, perpendiculairement au support, permet de produire des nanotubes alignés les uns par rapport aux autres [TERRONNES, 1997]. Ces méthodes sont notamment utilisées pour réaliser des réseaux de nanotubes pour des dispositifs d'émission d'électrons (écrans) [JEONG, 2001]. Le contrôle du support et de la croissance des nanotubes permet de réaliser des structures très organisées [WEI, 2002].

Pour certaines études et applications, il est intéressant d'obtenir des matériaux macroscopiques de nanotubes alignés. La formulation de tels matériaux peut être réalisée de façon simple par insertion de nanotubes dans des matrices polymères. L'utilisation de polymères thermoplastiques permet d'aligner les nanotubes dans la matrice souple, à haute température, par étirement du composite. Une trempe rigidifie le polymère et fige l'alignement des nanotubes [BOWER, 1999 ; HAGGENMULLER, 1999]. Afin de garantir leur homogénéité, la quantité de nanotubes contenue dans ces matériaux est nécessairement faible (quelques %). Or, Il est intéressant d'obtenir des matériaux contenant une forte proportion de nanotubes afin d'accroître leurs propriétés.

Le papier de nanotubes, mise en forme macroscopique (cf. III.1.2.3), est un matériau ne contenant que des nanotubes. Ils peuvent être alignés par des champs magnétiques [SMITH, 2000 ; HONE, 2000]. Les champs nécessaires sont relativement importants, ils atteignent 25 T.
On peut également former des fibres de nanotubes orientés par électrophorèse [GOMMANS, 2000]. Une fibre de carbone sur laquelle vont se déposer les nanotubes est plongée dans une dispersion de nanotubes. L'établissement d'une différence de potentiel (1 à 2 V) induit leur agrégation parallèlement à l'axe de la fibre. Les fibres ainsi obtenues peuvent mesurer quelques cm et ont des diamètres compris entre 2 et 10 µm.

La distribution des orientations des nanotubes au sein du matériau est évaluée par diffraction des électrons ou des rayons X ou par spectroscopie Raman polarisée. Des modèles de distribution permettent d'avoir des informations sur l'organisation des nanotubes au sein du matériau par un paramétrage de l'intensité diffractée par le réseau hexagonal des nanotubes. La diffusion des rayons X, par exemple, est enregistrée sur un détecteur bidimensionnel. Le réseau hexagonal formé par les nanotubes diffracte le faisceau incident. La modulation de l'intensité à un vecteur d'onde fixe, selon la deuxième direction, permet d'examiner l'orientation moyenne des nanotubes. Les données expérimentales sont généralement paramétrées, dans l'espace réciproque, par une gaussienne ou une lorentzienne dont la largeur à mi-hauteur (FWHM : Full Width at Half Maximum) caractérise la structure alignée des nanotubes dans l'espace réciproque. [SMITH, 2000 ; GOMMANS, 2000]. L'obtention d'une donnée quantitative dans l'espace réel n'est pas immédiate et reste délicate [DEUTSCH, 1991 ; DAVIDSON et al., 1995]. En effet, dans le matériau, les nanotubes sont organisés dans un espace à trois dimensions alors que l'image diffusée est enregistrée selon deux dimensions dans l'espace réciproque. La projection de la figure de diffusion correspondant à la troisième dimension dans le plan de détection n'est pas complètement résolue. Cependant, il est admis que la FWHM représente de façon qualitative le degré d'alignement des nanotubes. C'est pourquoi, dans la suite de ce travail, nous apprécierons l'organisation des nanotubes dans nos fibres par les valeurs de la FWHM.

Les nanotubes de carbone alignés par champ magnétique dans le papier ou dans les fibres formées par électrophorèse ont une FWHM de 30°.

Dans nos dispersions, on aurait pu penser que la forte anisotropie des nanotubes pouvait induire des phases cristal liquide lyotropes. En effet, comme nous l'avons vu au chapitre précédent, à forte concentration, les particules anisotropes peuvent s'organiser en

phase cristal liquide favorisée par des ‘effets de volume exclu’. La formation de telles phases constituerait une base importante pour la conception de matériaux aux propriétés optimisées. Dans notre cas, la concentration des dispersions n’a pas révélé de phase nématique. Dans les zones floculées, les fagots de nanotubes restent enchevêtrés de façon isotrope, et l’augmentation de leur quantité dans les solutions induit la formation d’un gel physique. Les agrégats observés dans les solutions moins concentrées sont tous isotropes.

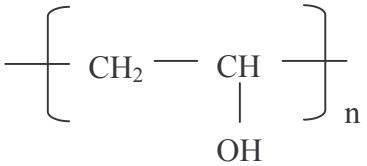
Nous verrons, dans la suite de ce travail, que la réalisation de structures anisotropes de nanotubes alignés est possible en les agrégeant dans un fluide visqueux.

III.4.1.1. Le procédé.

Les procédés de filage sont principalement utilisés dans l’industrie textile . Ils sont regroupés en trois catégories : Le ‘melt spinning’, le ‘dry spinning’ et le ‘wet spinning’ [MARK, 1990].

Le ‘melt spinning’ consiste à chauffer le polymère au-dessus de sa température de fusion. Le fondu est extrudé à chaud. La trempe qu’il subit ensuite, le solidifie et il forme une fibre. Pour le ‘dry spinning’, le polymère est solubilisé dans un solvant volatile. La solution de polymère est extrudée sous pression. Un four permet ensuite d’évaporer le solvant et la fibre se solidifie. Le ‘wet spinning’ utilise aussi une solution de polymère qui est extrudée dans un bain coagulant. La floculation engendrée fige le polymère en fibre. Notre procédé permettant de réaliser des fibres macroscopiques de nanotubes se rapproche de ce dernier.

Comme nous l’avons clairement vu dans l’étude du diagramme de phases nanotubes / SDS / eau, la stabilité des dispersions de fagots de nanotubes est très sensible à la quantité de tensioactif en solution. Les dispersions peuvent notamment être déstabilisées lorsque la quantité de tensioactif est faible. C’est pourquoi, nous avons choisi de placer la dispersion dans une solution aqueuse de polymère floculant. Le polymère choisi est le Polyvinyl Alcool, PVA. Sa formule développée est :



Le PVA possède un squelette aliphatique hydrophobe et une tête polaire hydroxyle hydrophile. Ces propriétés amphiphiles sont nécessaires à une désorption efficace du SDS. De

plus, les chaînes de PVA vont s'adsorber sur les fagots et induire leur agrégation par pontage (cf. I.A.4.5.).

Par ailleurs, nous plaçons la dispersion de nanotubes dans un écoulement approprié d'une solution de aqueuse de PVA. L'établissement de gradients de vitesse peut induire l'alignement des fagots de nanotubes.

Le procédé schématisé Figure III.22 utilise ces observations afin de réaliser la floculation contrôlée des fagots de nanotubes [VIGOLO, 2000 ; POULIN, 2000]:

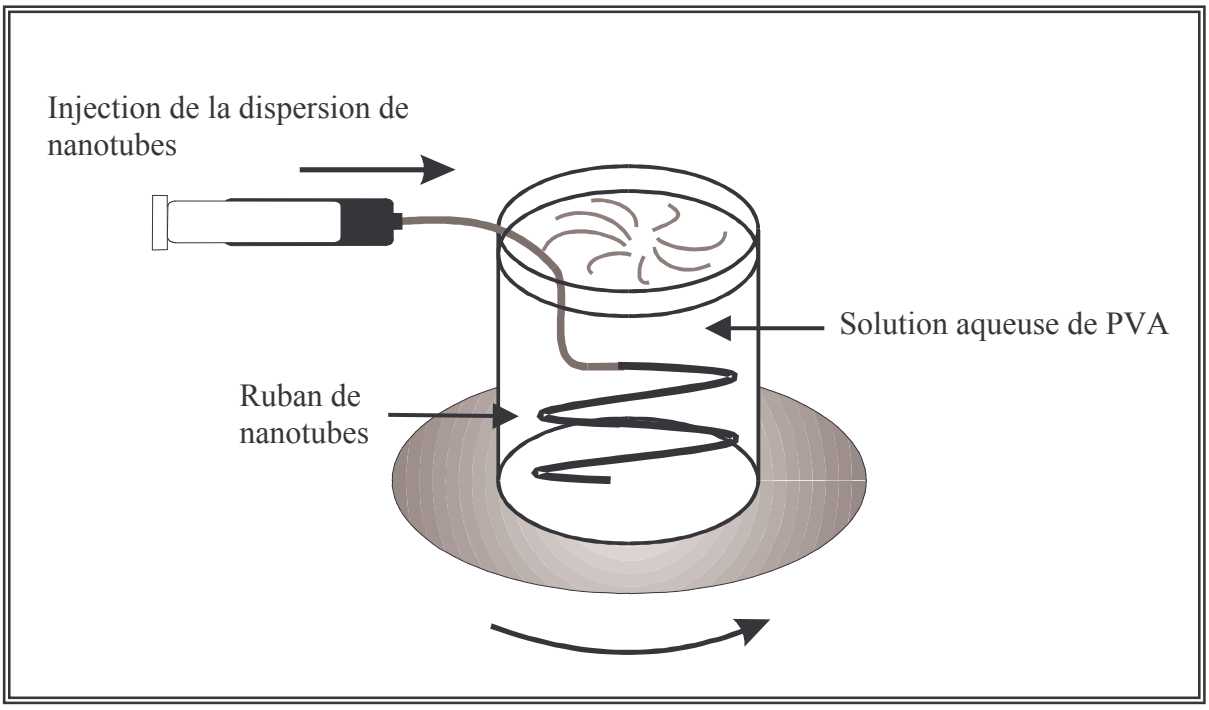


Figure III.22 : Schéma du procédé d'obtention de rubans de nanotubes de carbone.

Nous injectons la solution de nanotubes à travers une aiguille dans un écoulement d'une solution aqueuse de PVA. La solution peu visqueuse de nanotubes à la sortie de l'aiguille est entraînée par l'écoulement de la solution de PVA. L'aiguille est placée de façon à ce que la vitesse des nanotubes en sortie de l'aiguille soit parallèle à son axe principal.
La miscibilité des deux solutions rend difficile la détermination des caractéristiques précises du profil de vitesse de la solution de nanotubes. En effet, les conditions aux limites sont notamment difficiles à définir. Cependant, nous pouvons nous attendre à l'établissement de forts gradients de vitesse qui dès l'écoulement dans l'aiguille, peuvent induire l'alignement des nanotubes dans le sens de l'écoulement. A la sortie de l'aiguille, il est probable que le

champ de vitesse ait des composantes élongationnelles qui tendent à étirer les particules dans le sens de l'écoulement et à augmenter ainsi l'alignement des nanotubes [GUYON, 1982].

De plus, le PVA joue le rôle d'agent déstabilisant ou floculant en induisant l'agrégation des nanotubes initialement dispersés dans la solution de SDS. Ainsi, les nanotubes sortant de l'aiguille s'agrègent rapidement les uns aux autres. Par ailleurs, dans la solution de polymère, la dispersion est soumise à la force centrifuge due à la rotation du bêcher qui l'affine et forme un long ruban entraîné dans la solution de PVA (Figure III.23).

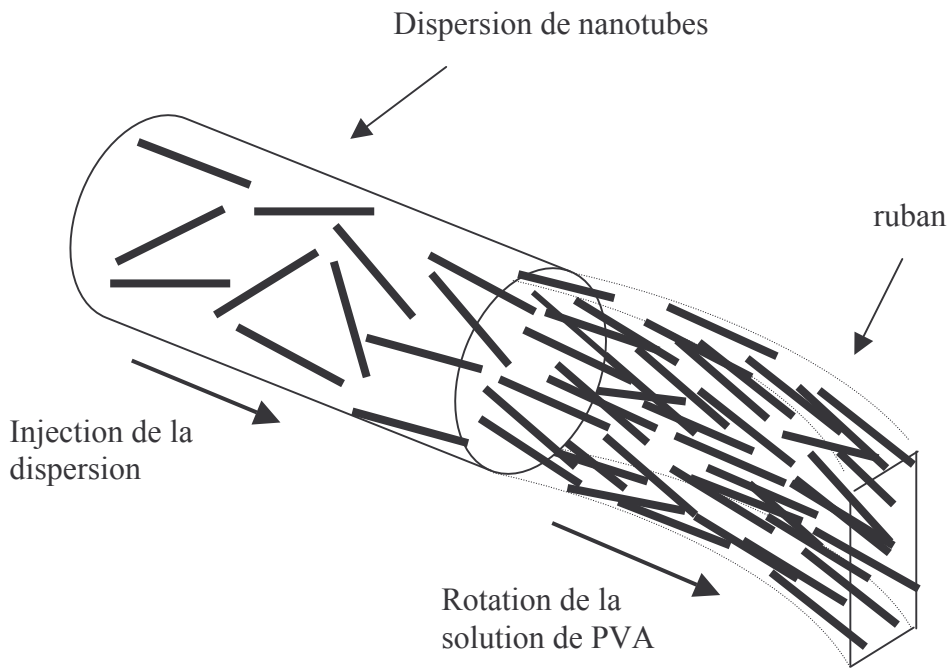


Figure III.23 : Schéma de formation des rubans.

La solution de nanotubes, placée dans la seringue, est choisie dans la zone dispersée du diagramme de phases (Figure III.9), dans la partie concentrée en nanotubes de façon à limiter la fragilité des rubans. Les dispersions utilisées contiennent généralement des fractions volumiques en nanotubes entre 0,4 et 0,5 % et 1% de SDS. Expérimentalement, nous veillons à contrôler le plus précisément possible la régularité de l'écoulement, une petite perturbation pouvant fragiliser les rubans. Pour cela, nous vérifions l'absence d'agrégat en sortie de l'aiguille et établissons une rotation régulière du bêcher avant de réaliser les rubans. Le bêcher, fixé sur une plaque tournante, est rempli d'une solution aqueuse de PVA. Nous avons utilisé du PVA de diverses masses molaires : M = 15 000 $g.mol^{-1}$, M = 50 000 $g.mol^{-1}$ et M = 100 000 $g.mol^{-1}$. Pour des solutions en PVA de même viscosité, il apparaît clairement que

nous formons plus facilement des rubans pour les plus fortes masses molaires. Ainsi, l'agrégation des fagots de nanotubes semble en accord avec une agrégation par pontage (Chapitre I).
Nous avons optimisé les vitesses d'injection et de rotation de façon à obtenir des rubans facilement manipulables. Lorsque la différence entre ces deux vitesses augmente, les rubans deviennent plus fins et se fragilisent. Les conditions d'écoulement utilisées sont variables : le débit d'injection de la dispersion varie de 10 à 100 ml / h, la vitesse de la solution aqueuse de polymère de 360 à 1800 cm / min.

Les rubans ainsi formés ont une épaisseur de quelques dizaines de µm, une largeur de quelques mm et leur longueur peut atteindre quelques dizaines de cm. Bien que la densité en nanotubes dans les rubans soit très faible, il est possible de les manipuler sans les casser. Afin d'éliminer la plus grande partie de PVA présente dans les rubans, nous effectuons des bains dans une grande quantité d'eau ultra-pure. Les vitesses de diffusion et la solubilité des macromolécules étant faibles, nous choisissons d'effectuer plusieurs bains (généralement 5 ou 6) de durée supérieure à l'heure. Nous verrons que ces bains ne suffisent pas pour éliminer complètement le PVA. Par contre, l'ajout de tensioactifs non ioniques de type NP10 (Nonylphenylpolyether 10) (typiquement 10 % massique) permet une désorption plus efficace du PVA que de simples bains d'eau [ESPERT, 1998].

III.4.1.2. Rubans de nanotubes alignés.

Afin de vérifier l'alignement éventuel des fagots de nanotubes dans les rubans, nous les avons observés par microscopie optique à lumière polarisée (Figure III.24).

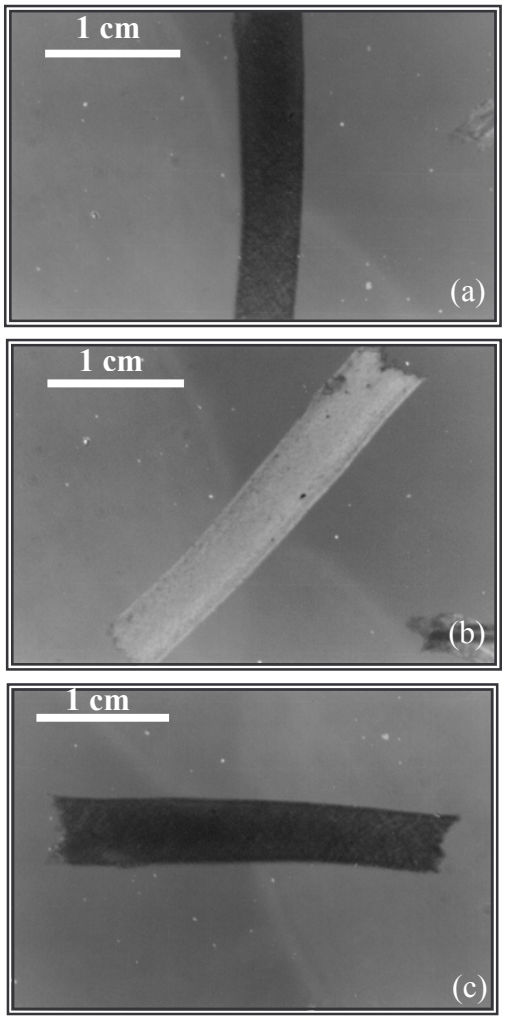
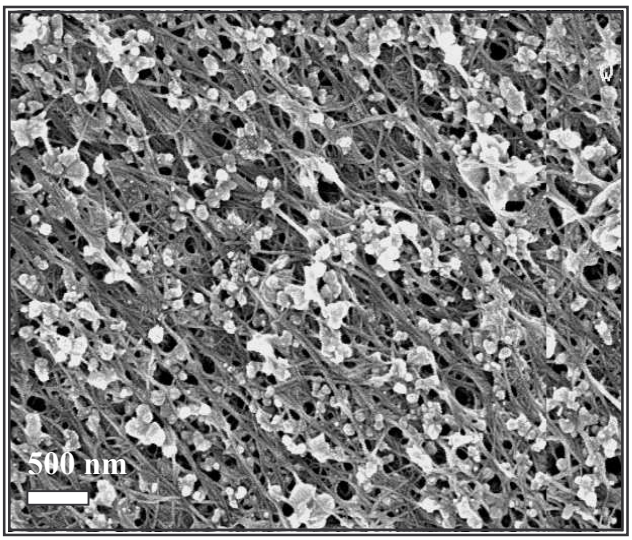


Figure III.24 : Photographie de microscopie optique à lumière polarisée d'un ruban de nanotubes de carbone. Le polariseur et l'analyseur sont en position croisée à 90°. (a) : Le ruban est dans l'axe du polariseur. (b) : Le ruban est incliné de 45° par rapport aux polariseurs. (c) : Le ruban est dans l'axe de l'analyseur.

L'intensité de la lumière transmise dépend de l'angle d'inclinaison du ruban par rapport aux polariseurs. La biréfringence ainsi observée indique que les fagots de nanotubes sont orientés selon un axe privilégié. Le maximum d'intensité étant observé pour un angle d'inclinaison de 45° par rapport aux polariseurs, les fagots sont orientés selon l'axe principal

du ruban. L'observation des rubans par microscopie électronique à balayage (Figure III.25) confirme cette analyse.



Axe principal du ruban

Figure III.25 : Photographie de microscopie électronique à balayage d'un ruban de nanotubes de carbone. L'axe principal du ruban est diagonal.

Les longs filaments observés sont les fagots de nanotubes. On peut voir que ces fagots sont alignés préférentiellement selon l'axe principal du ruban. Cette photographie révèle la structure peu dense des rubans. En effet, les fagots s'entrelacent pour former une sorte de filet. Les particules claires représentent les nombreuses impuretés présentes dans ces échantillons.

Le procédé présenté permet donc de déstabiliser les dispersions de nanotubes de façon contrôlée et d'en effectuer une mise en forme macroscopique anisotrope. Cependant, ces rubans sont peu denses et restent donc relativement fragiles. Afin d'obtenir un matériau ayant une meilleure tenue mécanique, nous les avons densifiés par séchage afin d'obtenir des fibres macroscopiques de nanotubes.

III.4.2. Fibres brutes.

Le ruban, fixé à une attache, est tiré hors de l'eau de façon à ce qu'il sèche verticalement. Par drainage, l'eau coule le long du ruban, qui se contracte et forme une fibre cylindrique de nanotubes de carbone.

III.4.2.1. Caractéristiques.

Le diamètre de ces fibres varie d'une dizaine à une centaine de µm selon les conditions de préparation. Le procédé utilisé ne limite pas leur longueur. Elles peuvent mesurer jusqu'à quelques dizaines de cm.

Il est relativement facile de manipuler ces fibres. Elles sont flexibles et il est par exemple possible de les nouer sans les rompre (Figure III.26).

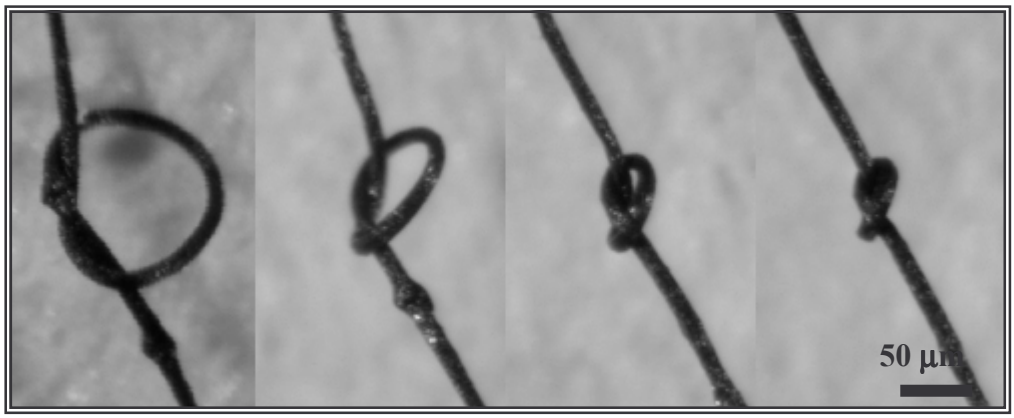


Figure III.26 : Photographie de microscopie optique d'une fibre de nanotubes de carbone.

Une observation par microscopie électronique à balayage de ces fibres dévoile une sous structure fibrillaire (Figure III.27).

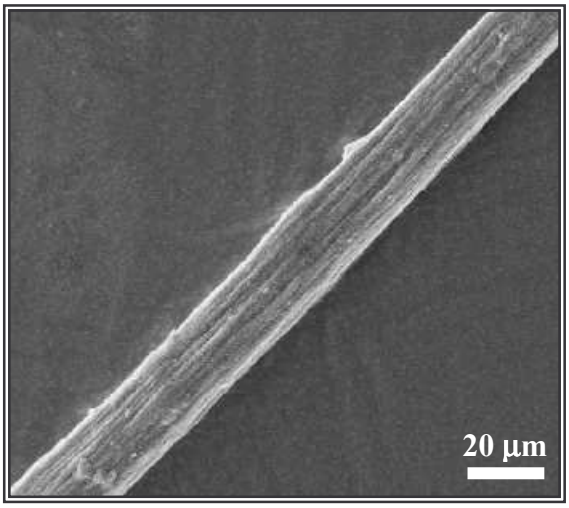
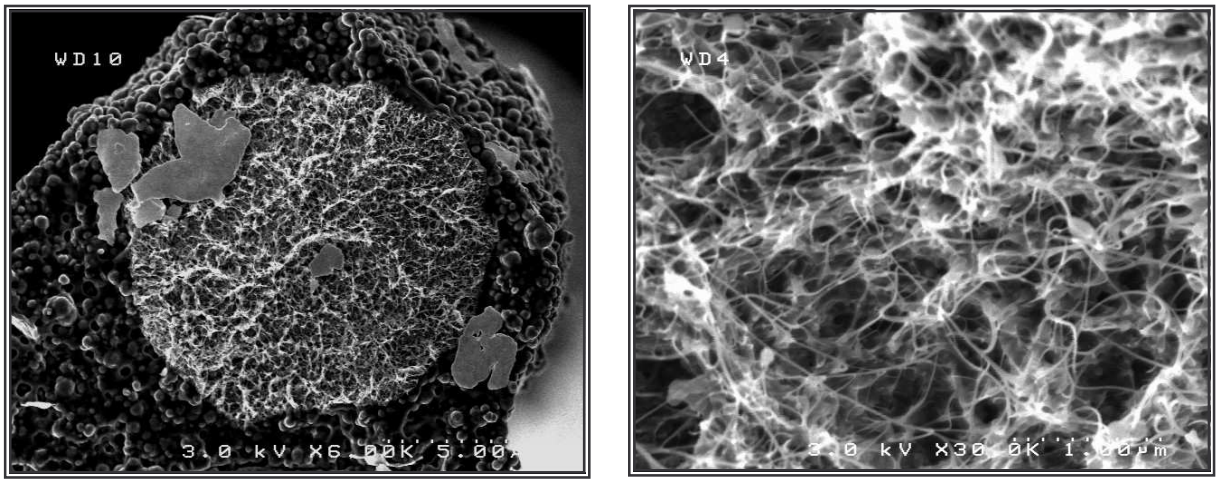


Figure III.27 : Photographie de microscopie électronique à balayage d'une fibre de nanotubes de carbone.

On a l'impression que ces fibres sont composées de microfibres elles-mêmes rassemblées en fibres plus grosses.

La Figure III.28 est une observation de la section d'une fibre de nanotubes de carbone.



(a) (b)

Figure III.28 : Photographie de microscopie électronique à balayage de la section d'une fibre de nanotubes de carbone. (a) : échelle : 1 cm ↔ 2 µm. (b) : grossissement du cœur de la fibre : 1 cm ↔ 800 nm.

Les observations de la section des fibres de nanotubes montrent une ségrégation entre les impuretés et le cœur de la fibre (Figure 28a). Les impuretés semblent avoir été expulsées à l'extérieur pendant l'étape de séchage et le cœur de la fibre s'en trouve ainsi purifié (Figure 28b).

Ces photographies ne permettent pas de faire une estimation de la quantité de polymère restant dans les fibres après lavage. Nous l'avons évaluée par Analyse ThermoGravimétrique (ATG) avec A. Derré au laboratoire. La fibre est placée dans une nacelle reliée à une balance. La perte de masse induite par la dégradation thermique du polymère est enregistrée en fonction de la température. Ces mesures ont évalué à environ 50 % la fraction massique de polymère restant dans les fibres.

La masse volumique des fibres peut être évaluée par pesée. En considérant la fibre comme un cylindre régulier, on obtient des valeurs comprises entre 1,3 et 1,5 g/cm^3. Un calcul approximatif de la masse volumique d'une fibre compacte composée de 50 % de nanotubes impurs et 50 % de PVA permet de quantifier la porosité éventuelle de ces fibres.
La suie de départ contient des impuretés métalliques qui augmentent la densité de la poudre brute par rapport au solide ne contenant que des nanotubes. Le pourcentage massique

d'impuretés métalliques est estimé à environ 20 % (les catalyseurs nécessaires à la synthèse sont 1% at. d'yttrium et 4,2 % at. de nickel). La masse volumique de la poudre brute est donc proche de 2 g/cm^3 ($\rho_{yttrium}$ = 4,45 g/cm^3, ρ_{nickel} = 8,80 g/cm^3). Une fibre compacte contenant 50 % PVA et 50 % de nanotubes aurait donc une masse volumique proche de 1,9 g/cm^3 (ρ_{PVA}=1,26 g/cm^3). Nos fibres ayant une densité plus faible, on en déduit que leur porosité est d'environ 30%.

Nous avons mesuré la conductivité des fibres, à température ambiante, afin de quantifier la quantité de polymère présent après différents traitements. Puisque le polymère est isolant (sa résistivité est proche de 10^{14} Ω.cm [UMA DEVI, 2002]), une fibre sera d'autant plus conductrice qu'elle contiendra peu de PVA. La conductivité est déterminée par une mesure en quatre points afin de s'affranchir des résistances de contact éventuelles pouvant perturber les mesures. La fibre est déposée sur quatre fils d'or. Les contacts électriques sont assurés par de la laque d'argent. On applique un courant entre les deux contacts extérieurs et on mesure la tension à l'aide d'un multimètre entre les deux électrodes centrales les plus proches. Les résistances mesurées sont de l'ordre du kΩ. La résistivité d'une fibre non lavée est de l'ordre de 0,60 Ω.cm. La résistivité d'une fibre lavée à l'eau contenant donc moins de PVA diminue jusqu'à 0,50 Ω.cm. Le lavage réalisé avec des solutions de NP10 (tensioactif non ionique) permet d'atteindre des résistivités de 0,10 Ω.cm. Ces valeurs sont cependant très éloignées de la résistivité des nanotubes seuls qui est de seulement 1.10^{-4} Ω.cm [HONE, 2000]. Ce n'est pas très étonnant considérant la forte quantité de polymère qu'elles contiennent. Cependant, ces simples mesures de résistivité à température ambiante permettent de conclure à l'efficacité de l'utilisation du NP10 pour désorber le PVA.

Les fibres de nanotubes constituent donc un véritable matériau macroscopique qui peut se manipuler aisément. Nous aimerions maintenant vérifier que les nanotubes y sont alignés. La microscopie optique a révélé l'anisotropie des rubans de nanotubes (Figure III.22). En séchant, ces rubans se contractent en fibre. Il n'est cependant pas assuré que l'étape de séchage conserve la structure alignée. Pour quantifier l'alignement des nanotubes dans les fibres, nous les avons caractérisées par diffusion des rayons X.

III.4.2.2. Diffusion des rayons X.

Les expériences de diffusion des rayons X sur ces fibres de nanotubes de carbone ont été réalisées par Pascale Launois et collaborateurs au Laboratoire de Physique des Solides à Orsay.

Les rayons X sont générés par une anode tournante de cuivre. La raie K_α du cuivre (λ=1,5418 Å) est sélectionnée par un monochromateur de graphite. Le faisceau incident a un diamètre de 500 µm. Les fibres sont fixées sur un support circulaire de 1 cm de diamètre. L'utilisation d'un dispositif permettant de placer l'échantillon dans une enceinte sous vide est importante afin de minimiser la diffusion par l'air. L'intensité diffusée par la fibre vient impressionner des films sensibles bidimensionnels. La numérisation de ces films permet d'extraire des données quantitatives sur l'organisation des nanotubes. La géométrie utilisée pour réaliser l'expérience est schématisée ci-dessous (Figure III.29) :

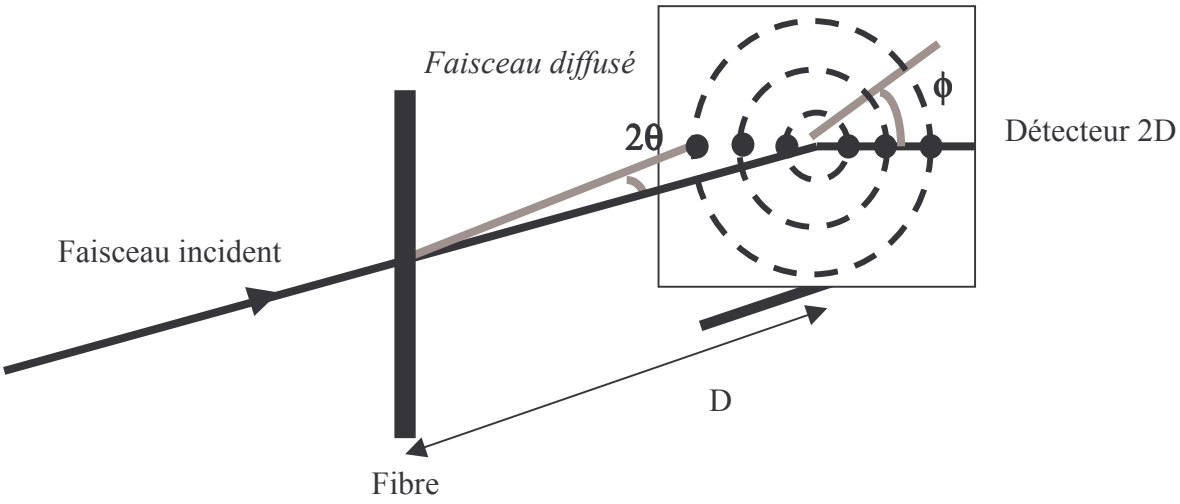


Figure III.29 : Schéma du montage expérimental de la diffusion des rayons X par des fibres de nanotubes de carbone.

Le faisceau incident est diffusé par la fibre de nanotubes, l'image de diffusion est enregistrée sur le détecteur bidimensionnel. Le réseau hexagonal formé par les nanotubes (Figure III.6) diffracte les rayons X. Les positions des pics de Bragg correspondants sont situées selon l'angle θ (axe des vecteurs d'onde de diffusion Q).

La modulation de l'intensité selon ϕ est sensible à l'organisation des nanotubes. Une distribution isotrope des nanotubes ne donnerait pas de modulation de l'intensité diffusée

selon ϕ. Par contre, pour une orientation parfaite des nanotubes selon l'axe de la fibre placée verticalement, deux taches de diffraction seraient présentes sur un axe horizontal à 180° l'une de l'autre.

Les nanotubes de carbone sont organisés en réseau hexagonal perpendiculaire à l'axe des fagots (Figure III.6). Le paramètre de ce réseau est a ≈17,5 Å. Ainsi, dans l'espace réciproque, le premier pic de diffraction apparaît à $a^* = 2\pi / a\sin(120°)$ ≈ 0,4 Å^{-1}. L'intensité des pics de diffraction est modulée par le facteur de forme associé au réseau (Figure III.30) [THESS, 1996 ; RINZLER, 1998]. Selon ces calculs, le pic (1,0) est intense à Q=0,4 Å^{-1}. Le second pic (1,1), autour de 0,7 Å^{-1}, est de faible intensité. Les pics (2,0), (2,1) et (2,2) apparaissent respectivement à Q=0,8 Å^{-1}, Q=1,1 Å^{-1} et Q=1,43 Å^{-1}.

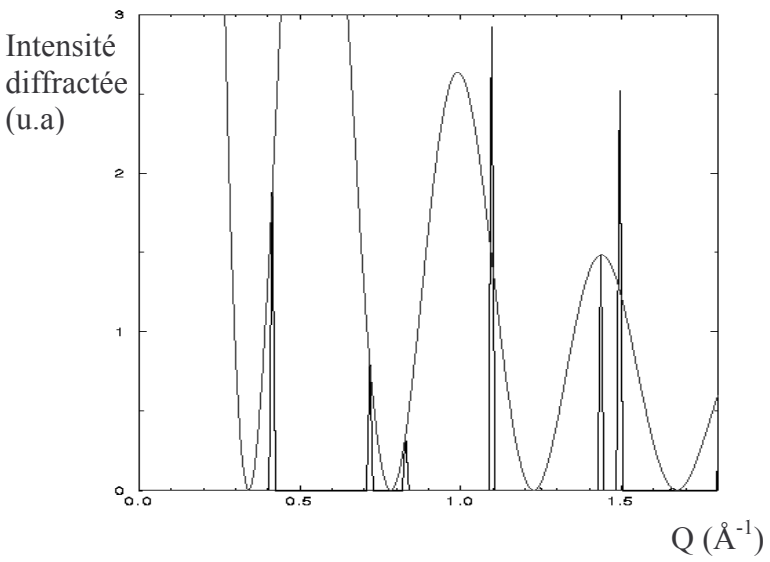


Figure III.30 : Spectre de diffraction simulé d'un réseau hexagonal de nanotubes.

La Figure ci-dessus représente la position et l'intensité des pics de diffraction obtenus pour des cylindres de carbone supposés homogènes et organisés en réseau triangulaire. Les pics fins correspondent aux pics de Bragg d'un réseau hexagonal de paramètre 1,75 nm. On peut voir la modulation de l'intensité de ces pics de diffraction. L'enveloppe sinusoïdale correspond au carré du facteur de forme du carbone multiplié par la fonction de Bessel des cylindres. Elle conditionne l'intensité des pics de diffraction. De plus, pour les pics de diffraction correspondant à l'ordre 2, un facteur 2 intervenant dans l'expression de l'intensité (par rapport à un ordre de diffraction 1), ils apparaissent donc deux fois plus intenses.

La diffraction d'une poudre de fagots de nanotubes est une succession de cercles concentriques dont la distance au centre correspond à la position des pics de Bragg. La Figure III.31 représente l'intensité diffractée par une fibre de nanotubes de carbone placée verticalement [LAUNOIS, 2001].

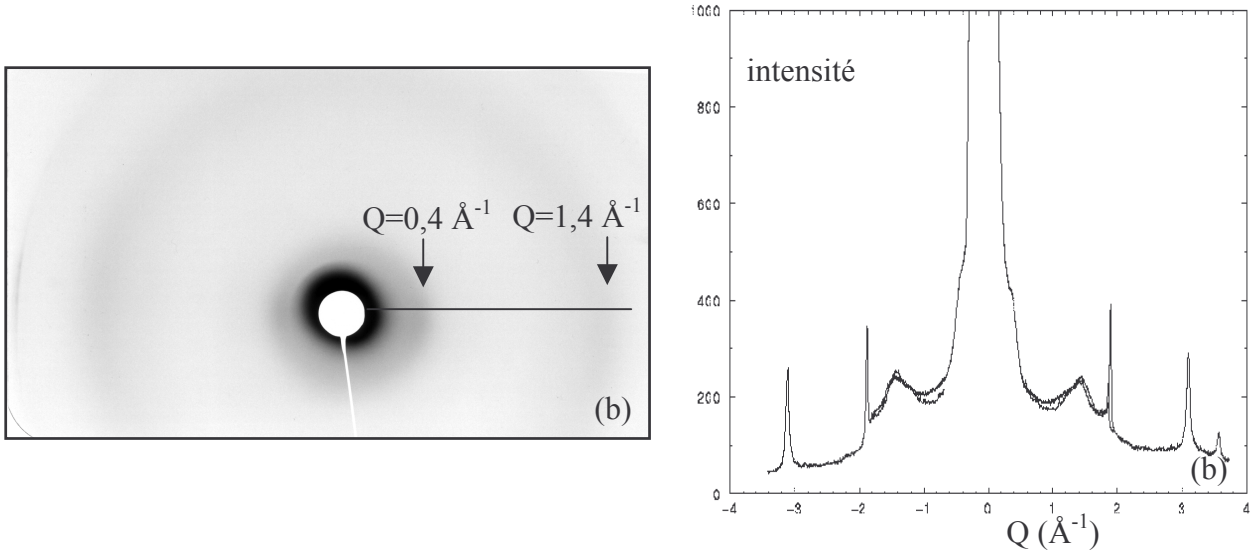


Figure III.31 : Diffraction des rayons X par une fibre de nanotubes de carbone. (a) : Image 2D. (b) : Intensité diffractée en fonction du vecteur d'onde Q.

Sur la Figure 30b, on peut identifier 5 pics. A Q=0,4 $Å^{-1}$, on peut voir le pic (1,0) du réseau des nanotubes. Les pics de vecteur d'onde supérieur correspondants au réseau hexagonal sont difficilement observables dans ces conditions expérimentales. Le pic large autour de 1,4 $Å^{-1}$ est attribué à la diffraction du PVA cristallin dont la distance interchaîne est de 4,5 Å [HONG, 1994]. Le pic fin à 1,82 $Å^{-1}$ contient en fait deux composantes non résolues par ces expériences. Une qui correspond à la diffraction de plans graphitiques proche de 1,87 $Å^{-1}$ et une correspondant à des coques ou sphérulites présentes dans les échantillons vers 1,82 $Å^{-1}$. Les maxima à 3,09 et 3,57 $Å^{-1}$ correspondent aux pics (1,1,1) et (2,0,0) du nickel.

La diffusion des rayons X permet donc de caractériser la composition des fibres. Il reste cependant difficile de quantifier les impuretés ou le polymère restant.

En ce qui concerne la modulation de l'intensité selon l'angle ϕ, on observe une situation intermédiaire entre un alignement parfait et une distribution aléatoire des nanotubes. On peut discerner un renforcement de l'intensité qui forme des arcs plus foncés sur un axe horizontal (Figure 31a). Ce renforcement est visible à la fois sur le pic (1,0) des nanotubes et sur le pic correspondant au PVA. Le polymère a donc aussi une orientation préférentielle parallèle à l'axe de la fibre. Ceci laisse supposer une affinité forte entre les chaînes de polymère et les nanotubes. Un balayage angulaire à Q=0,4 $Å^{-1}$ et 1,4 $Å^{-1}$ est représenté Figure III.32.

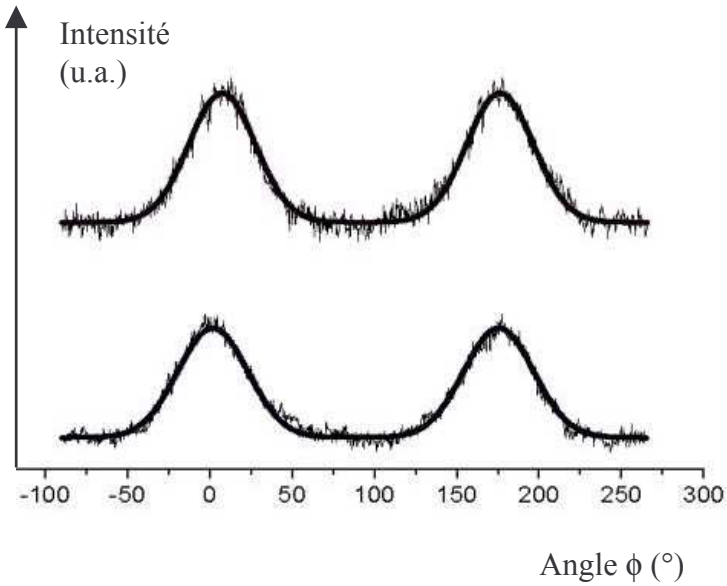


Figure III.32 : Intensité diffusée selon l'angle φ à un vecteur d'onde fixé. La courbe du haut est l'intensité angulaire attribuée au PVA (Q=1,4 $Å^{-1}$). Celle du bas correspond au pic (1,0) des nanotubes (Q=0,4 $Å^{-1}$). Les lignes en trait continu représentent le paramétrage.

L'intensité présente deux maxima à 0 et 180°. L'axe de la fibre est à 90°. Le renforcement de l'intensité est horizontal, les nanotubes sont donc alignés dans l'axe de la fibre. La largeur des pics donne une indication sur la distribution angulaire des nanotubes et l'intensité de la ligne de base est proportionnelle à la quantité de nanotubes non alignés. Un paramétrage permet d'extraire ces valeurs.

Le paramétrage est réalisé par une gaussienne. Les deux paramètres extraits sont la largeur à mi-hauteur ou FWHM et le rapport de l'intensité I_G de la Gaussienne sur l'intensité selon l'axe de la fibre I_C (ϕ= 90°). I_C, représentant la proportion de nanotubes aléatoirement orientés, est donc indépendant de φ. Un alignement parfait donnerait une valeur nulle pour FWHM et I_C.

Le paramétrage des données concernant le signal du PVA et celui des nanotubes donne sensiblement le même résultat sur la distribution angulaire autour de l'axe principal de la fibre. La valeur de FWHM est de 75 ± 5°. Et comme on peut le voir sur la Figure ci-dessous (Figure III.33), la rapport I_G/I_C est proche de 1.

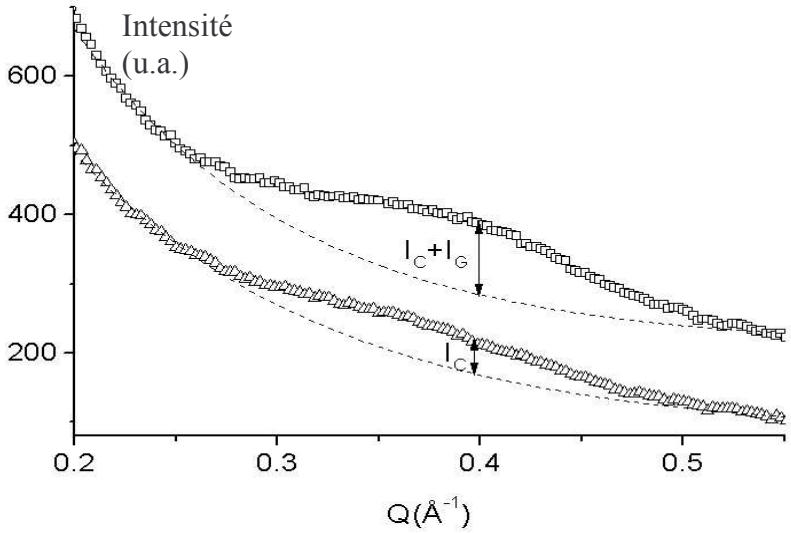


Figure III.33 : Intensité diffusée en fonction de Q pour un angle φ fixé. Les données du haut correspondent à φ = 0° et en bas φ = 90° pour les nanotubes de carbone. Les lignes pointillées sont les lignes de base issues de la diffusion des fagots de nanotubes possédant une taille finie.

Le rapport I_C/I_G proche de 1 montre qu'une proportion non négligeable de nanotubes n'est pas orientée. Des mesures similaires n'ayant pas été réalisées sur d'autres mises en forme, nous ne pouvons comparer cette valeur. De plus, la FWHM relativement importante, par rapport au papier de nanotubes alignés par champ magnétique ou aux fibres obtenues par électrophorèse (III.4.1), montre que l'orientation des nanotubes dans nos fibres n'est pas très efficace.

La caractérisation par diffusion des rayons X des fibres de nanotubes permet de proposer un schéma de leur structure (Figure III.34).

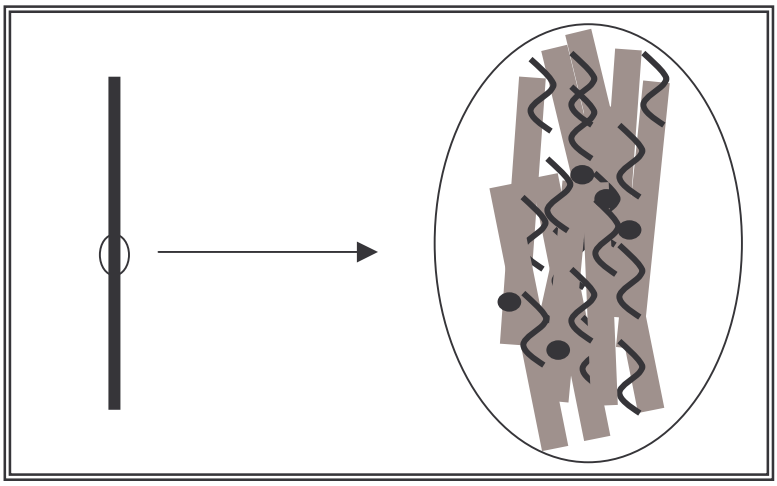


Figure III.34 : Schéma de la structure des fibres de nanotubes de carbone. Les barres grises représentent les fagots de nanotubes, les traits noirs les molécules de polymère, et les points noirs les impuretés.

La diffusion des rayons X, relativement bien adaptée pour caractériser la structure anisotrope des fibres de nanotubes de carbone, a notamment montré que les chaînes de polymère sont intimement liées aux fagots de nanotubes. Ces fibres sont en fait une structure interconnectée de nanotubes et de polymère. Nous verrons que ce résultat est utilisé, par la suite, pour modifier la structure des fibres.

Par ailleurs, il est intéressant de pouvoir relier les caractéristiques structurales de ces fibres à leurs propriétés mécaniques, pour lesquelles on s'attend à une corrélation forte avec la structure.

III.4.2.3. Propriétés mécaniques.

Les mesures mécaniques sont réalisées avec un appareil Zwick commercial (BZ2.5/TN1S) permettant de mesurer la force nécessaire à l'allongement de la fibre, fixée sur un support papier rectangulaire à l'aide d'une colle forte liquide sans solvant. Les mesures sont effectuées sur des fibres mesurant au moins 25 mm (longueur grande devant celle des fagots). La fibre est placée verticalement entre deux mâchoires. Celle du bas reste fixe, celle

du haut monte à vitesse constante (0,3 mm/min). Des capteurs permettent de mesurer la force nécessaire pour étirer la fibre.

Lorsqu'un matériau solide est soumis à des forces extérieures, il se déforme. Selon le type de sollicitation, on peut distinguer diverses déformations : la traction va induire un allongement, la compression, une contraction ou un écrasement, l'action d'un couple de forces fléchissantes une flexion, le glissement résulte d'un couple cisaillant. A ces déformations sont associées des coefficients caractérisant les propriétés mécaniques du matériau [BRUHAT, 1961].

La réponse du matériau à une force induisant son allongement est caractérisée par le diagramme effort/déformation qui représente les variations relatives de la déformation $\Delta l/l$ en fonction de la force agissant par unité de surface F/S (ou contrainte).

La Figure III.35 représente la réponse mécanique caractéristique d'une fibre de nanotubes.

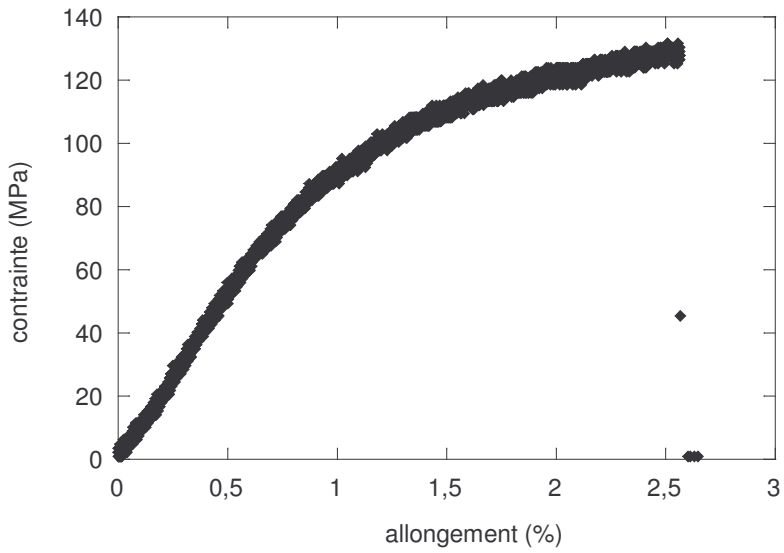


Figure III.35 : Evolution de la contrainte en fonction de l'allongement de la fibre.

La contrainte correspondante est obtenue en divisant la force par la surface de la fibre supposée cylindrique. Le diamètre des fibres est mesuré par microscopie optique. L'incertitude absolue sur une mesure est de 1 µm. Soit l_0 la longueur de la fibre et l la longueur de la fibre étirée, l'allongement est $(l-l_0)/l_0$.
Pour de petites variations de la force, la déformation croît linéairement avec elle et est réversible. Il s'agit du régime élastique. Au-dessus d'un allongement de 1%. l'allongement de

la fibre devient irréversible. La déformation augmente alors plus vite que la force appliquée et le solide ne reprend pas sa forme initiale lorsque l'effort cesse ; il s'agit du régime plastique. Dans ce régime, la structure de la fibre doit être partiellement détruite et les fagots glissent probablement les uns par rapport aux autres. Puis, la force s'annule rapidement, il y a rupture de la fibre pour un allongement de 2,6 %.

Dans le régime élastique, l'allongement proportionnel à la force exercée suit la loi de Hooke :

$$\sigma = E\varepsilon \qquad \text{(III.5)}$$

où σ est la contrainte (N/m²) et E est le module d'élasticité ou module d'Young (N/m²) et $\varepsilon = \Delta l / l$.

Le module d'Young mesure la contrainte qui produit l'allongement relatif $\Delta l/l$, il est donc donné par la pente dans le régime élastique du diagramme effort / allongement :

$$E = \frac{d\sigma}{d\varepsilon} \qquad \text{(III.6)}$$

Nous avons multiplié les mesures afin d'obtenir un comportement mécanique représentatif. En effet, nous pensons que la présence des impuretés peut être responsable de la dispersion des données. Nous avons pu déterminer de façon satisfaisante les caractéristiques mécaniques de ces fibres brutes. Leur rupture se situe à 3 ± 1%, la contrainte à la rupture est de 100 ± 30 MPa et le module atteint 10 ± 3 GPa.

Ces valeurs sont très faibles par rapport aux caractéristiques mécaniques d'un nanotube isolé dont le module d'Young dépasse 1 TPa. Nous ne savons pas, à ce stade, quelle peut être l'influence de la présence du polymère qui compose près de la moitié de ces fibres. De plus, les expériences de rayons X ont montré que les chaînes de polymère sont intimement liées aux nanotubes. Pour décrire de façon plus précise l'élasticité des fibres, nous avons réalisé des traitements thermiques (ou recuits) afin d'éliminer le polymère.

III.4.2.4. Recuit.

Comme nous l'avons vu, ces fibres sont constituées, en quantité équivalente, de nanotubes et de polymère. Le polymère peut être éliminé par recuit [GILMAN, 1994]. Ces traitements thermiques ont été réalisés au laboratoire par Alain Derré.

Les expériences sont effectués entre 400 et 1000°C, sous pression réduite et flux d'hydrogène H_2 (500 $cm^3.min^{-1}$ dans les conditions standards) pour éviter la dégradation des

nanotubes par oxydation. Dans ces conditions, le polymère est thermiquement dégradé vers 300°C. Après élimination du polymère, ces fibres sont moins flexibles. La dégradation du polymère produit des gaz qui sont évacués et un peu de pyrocarbone (de 5 à 10% massique). Ce traitement laisse un important volume de cavités dans les fibres qui deviennent plus poreuses.

Le PVA éliminé, la conductivité des fibres recuites augmente fortement par rapport à des fibres brutes ou lavées. La résistivité est environ de 5.10^{-3} Ω.cm.

Nous avons caractérisé ces fibres par diffusion des rayons X. Aux vecteurs d'onde élevés, on retrouve la présence du graphite et du nickel dont les pics de diffraction ressemblent fortement à ceux des fibres brutes. La Figure III.36 représente la diffusion aux plus petits vecteurs d'onde.

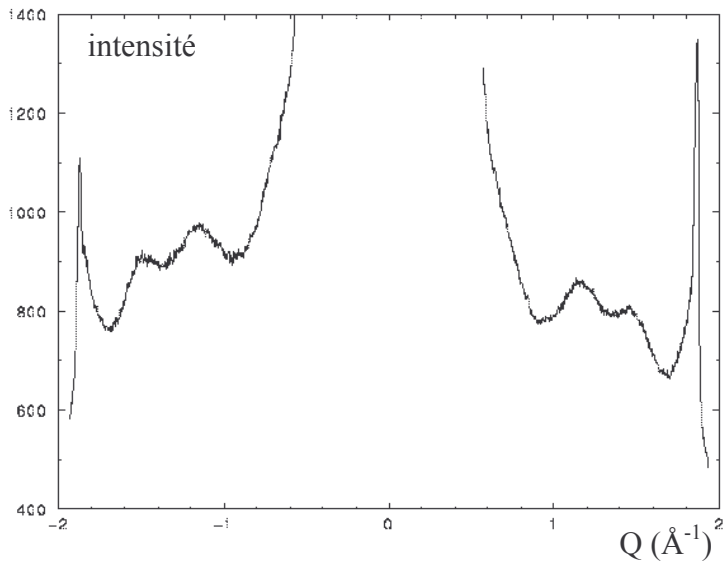


Figure III.36 : Intensité diffractée en fonction de Q pour une fibre recuite à 1000°C sous H_2.

A Q=0,4 $Å^{-1}$, on voit le pic (1,0) du réseau hexagonal des nanotubes. A 1,15 et 1,5 $Å^{-1}$, on trouve les pics de diffraction des nanotubes d'ordre 2. Le pic à 1,4 $Å^{-1}$ du PVA a disparu. Ainsi, le recuit permet de faire apparaître le deuxième ordre de diffraction du réseau hexagonal. Le traitement thermique augmente la cristallinité des fagots. L'ordre cristallin étant meilleur, l'atténuation des pics de diffraction est moins forte. De plus, la diffusion des rayons X montre l'efficacité de l'élimination du PVA. Le paramétrage de la modulation de l'intensité angulaire à Q=0,4 $Å^{-1}$ donne une distribution angulaire équivalente aux fibres brutes.

Nous avons réalisé des mesures mécaniques sur les fibres recuites. Un résultat caractéristique est présenté Figure III.37.

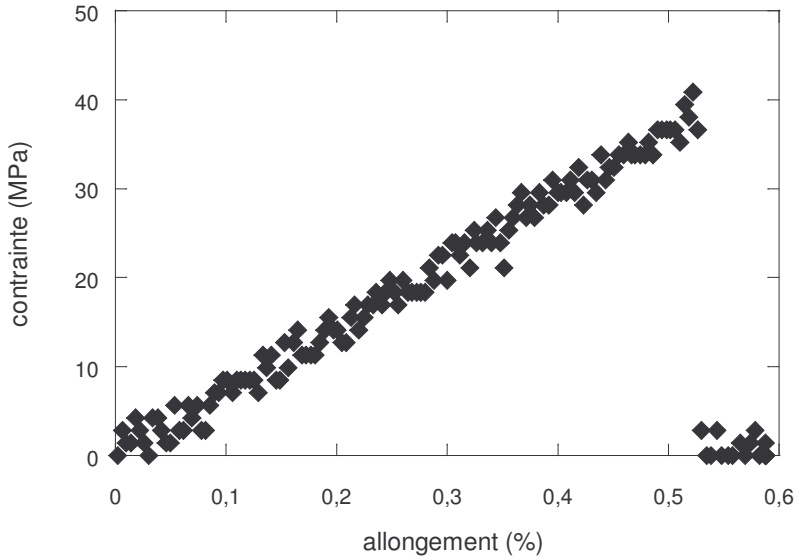


Figure III.37 : Evolution de la contrainte en fonction de l'allongement pour une fibre recuite.

La différence principale avec la réponse mécanique d'une fibre brute est la disparition du régime plastique caractéristique de la présence du PVA. Le PVA est vraisemblablement impliqué dans le glissement des fagots de nanotubes, dans le régime plastique, décrit pour les fibres brutes. Une conséquence immédiate de la disparition du PVA est un allongement à la rupture généralement plus faible pour ces fibres. Ici, la rupture se produit à seulement 0,5 % d'allongement. Le module d'Young reste de l'ordre de grandeur des fibres non recuites. Pour l'exemple présenté Figure III.34, il est de 7 GPa.

Ces résultats montrent que la réponse élastique des fibres de nanotubes est essentiellement due à la présence des nanotubes et aux interactions entre les fagots de nanotubes. Le module d'Young des fibres de nanotubes de carbone, qui reste autour de 10 GPa, est faible par rapport au nanotube isolé, cependant il est 10 fois supérieur aux meilleurs résultats obtenus sur du papier de nanotubes isotrope.

Il semblerait donc que l'alignement des nanotubes dans ces fibres augmente de façon considérable les performances mécaniques par rapport à des matériaux isotropes. Par ailleurs, la cohésion entre les nanotubes est assurée par des interactions de van der Waals qui restent relativement faibles. C'est pourquoi, il est difficile d'imaginer pouvoir atteindre l'ordre de grandeur du module d'Young des nanotubes isolés. Cependant, on peut penser qu'un meilleur alignement des nanotubes, augmentant leur surface de contact, améliorerait de façon significative les propriétés mécaniques.

Nous avons vu que le PVA peut être éliminé des fibres par traitement thermique. Cependant, nous allons voir qu'on peut aussi le conserver pour l'utiliser avantageusement afin de changer la structure des fibres et augmenter leurs propriétés.

III.4.3. Fibres retraitées

III.4.3.1. Traction.

Pour améliorer l'alignement des nanotubes, le premier réflexe est d'intervenir lors de la fabrication des rubans et d'augmenter les gradients de vitesses dans l'écoulement. Cependant, des gradients plus forts n'ont pas conduit à des distributions angulaires plus serrées. L'alignement est certainement perdu pendant l'étape de séchage qui semble déterminer la structure finale de la fibre. C'est pourquoi, nous avons choisi d'agir sur la fibre durant cette étape afin de modifier sa structure.

Comme nous l'avons vu précédemment, le PVA est intimement lié aux nanotubes. En effet, le pontage des fagots permettant la floculation dans l'écoulement conduit à des fibres dans lesquelles le polymère a lui-même l'empreinte de l'organisation des nanotubes. De plus, nous savons que l'étape de séchage dans la préparation des fibres peut induire des modification structurales importantes. Elle peut notamment détruire partiellement l'alignement des fagots engendré par l'écoulement. C'est pourquoi, nous avons souhaité contrôler cette étape de façon à induire les modifications de la structure. Pour cela, nous proposons un procédé de reformage des fibres à température ambiante [POULIN, 2001 ; VIGOLO et al., 2002].

Cette méthode de reformage consiste à humidifier la fibre dans un solvant donné d'affinité variable pour le polymère. Le PVA gonfle plus ou moins et rend la fibre très souple. On peut ainsi lui appliquer une contrainte pour la déformer. Le séchage de la fibre sous contrainte laissera ainsi l'empreinte souhaitée à la fibre sèche.

Pour améliorer l'alignement des nanotubes, on a suspendu des masses aux fibres. On espère par cette traction contraindre les nanotubes à s'orienter parallèlement à l'axe de la fibre.

Le schéma du procédé expérimental est schématisé Figure III.38.

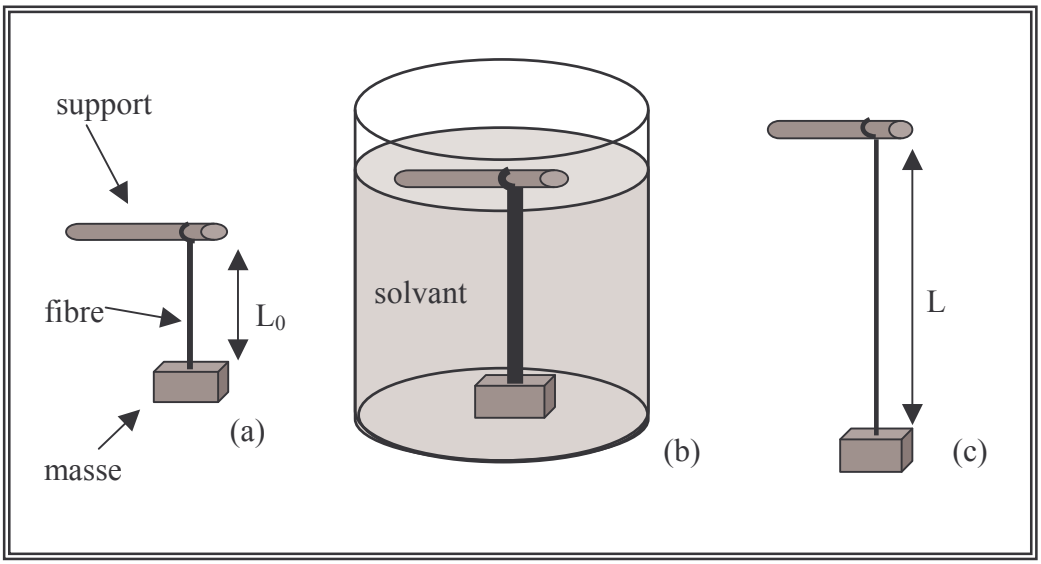


Figure III.38 : Schéma représentant les étapes permettant d'étirer les fibres de nanotubes de carbone. (a) : avant traction. (b) : humidification de la fibre. (c) : séchage sous traction.

Selon que le solvant solubilise peu ou bien le polymère (mauvais ou bon solvant), les étirements observés sont d'amplitude faible ou élevée. Ainsi, nous pouvons ajuster, par la qualité du solvant et la masse appliquée, l'étirement de la fibre. L'eau est un bon solvant du PVA et l'acétone en est un mauvais. L'eau et l'acétone étant miscibles en toute proportion, nous avons travaillé avec des mélanges eau/acétone de proportion variable pour obtenir des solvants de qualité ajustable. La valeur de l'étirement est obtenue par le rapport de L/L_0 où L_0 est la longueur de la fibre avant traction et L sa longueur après traction.

L'évolution de l'étirement des fibres en fonction de la masse et du solvant est présentée Figure III.39 :

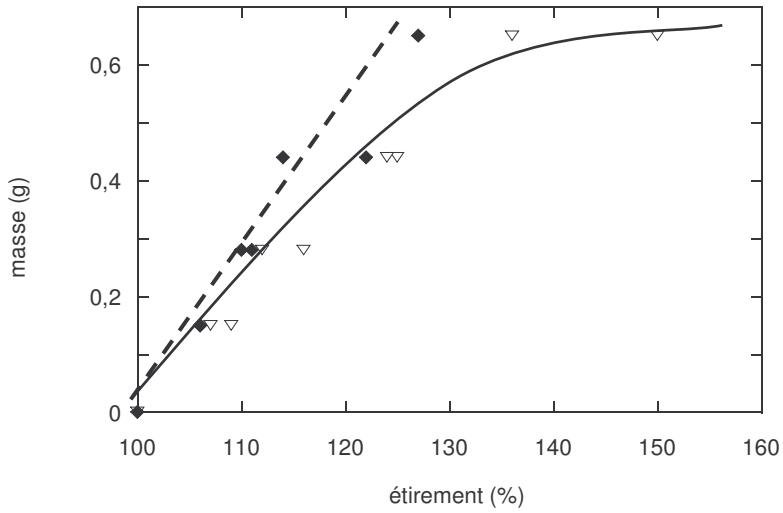


Figure III.39 : Etirements des fibres de nanotubes en fonction de la masse. (▽) : solvant : eau pure. (♦) solvant : 50 % volumique d'eau et 50 % volumique d'acétone.

Dans l'eau, l'étirement est, tout d'abord, proportionnel à la masse suspendue puis une très faible augmentation de la masse induit de fortes amplitudes d'étirement. La rupture des fibres intervient au-delà de 150 % d'étirement. Ce très fort allongement de la fibre est probablement du à un glissement des nanotubes les uns par rapport aux autres sous l'effet des fortes masses (0,65 g). Ce glissement n'est a priori pas très favorable à la conservation de l'alignement attendu. C'est pourquoi, l'utilisation d'un mauvais solvant peut être adaptée pour limiter ce glissement. Comme dans l'eau pure, l'étirement des fibres dans un mélange de 50 % d'eau et 50 % d'acétone augmente avec la masse. Cependant, on n'assiste pas à un changement de comportement. La rupture intervient ici pour des étirements légèrement supérieurs à 120 %. Il semblerait que le glissement des fagots soit limité en mauvais solvant.

L'observation par microscopie électronique à balayage de ces fibres étirées (Figure III.40) révèle une structuration en fibrilles accentuée par rapport aux fibres brutes.

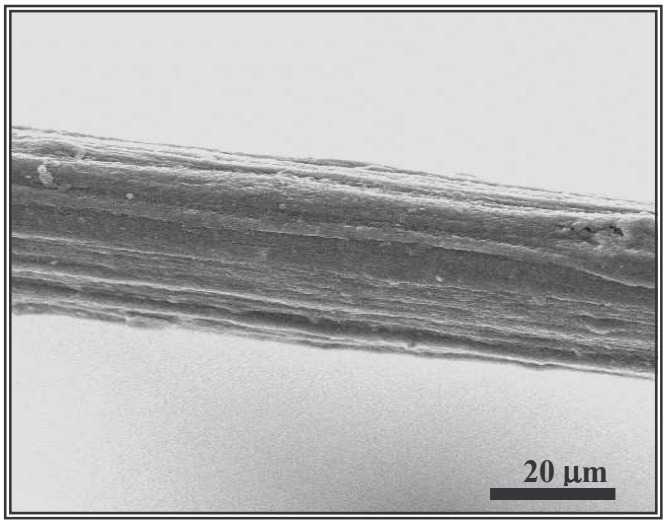


Figure III.40 : Photographie de microscopie électronique à balayage d'une fibre étirée.

Afin de vérifier l'amélioration éventuelle de l'alignement, nous avons effectué une caractérisation par diffusion des rayons X de ces fibres étirées. Nous présentons essentiellement l'évolution de la largeur à mi hauteur ou FWHM issu du paramétrage de l'intensité diffusée en fonction de l'étirement.

Les résultats obtenus pour des étirements effectués dans l'eau sont rassemblés Figure III.41.

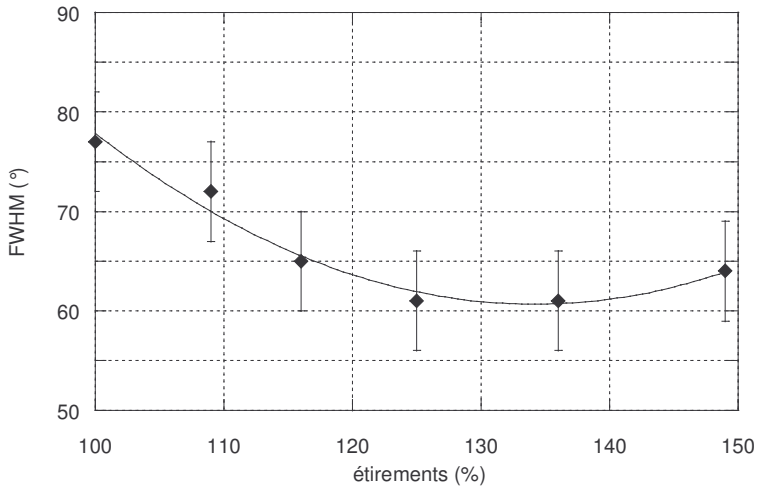


Figure III.41 : FWHM en fonction de l'étirement pour des fibres étirées dans l'eau.

Pour des étirements nuls, on retrouve une FWHM de 75°. Lorsque l'étirement augmente, la FWHM diminue de façon nette jusqu'à 60° puis pour des étirements supérieurs à 140 %, l'alignement semble se dégrader. Ainsi, on a l'impression qu'au-delà, il y a une faible désorientation des nanotubes. Il est intéressant de regarder l'influence du solvant sur l'alignement. Les résultats obtenus en augmentant le taux d'acétone lors de l'étirement sont présentés Figure III.42.

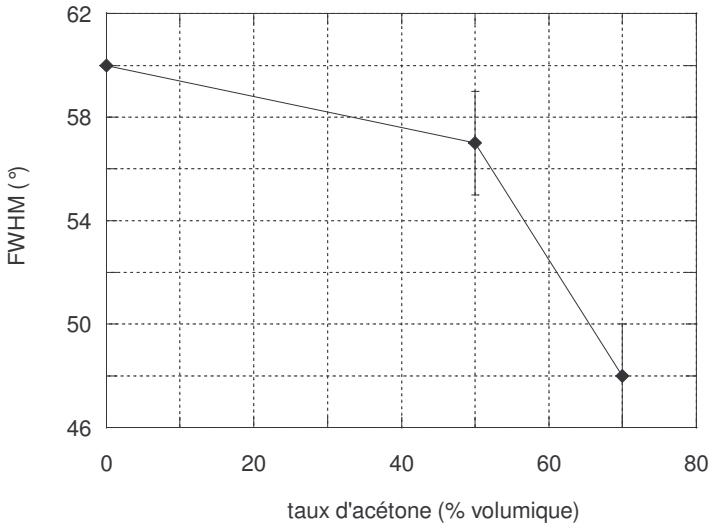


Figure III.42 : Evolution de FWHM en fonction du taux d'acétone (dans un mélange eau / acétone) pour un étirement de 125 %.

L'alignement des nanotubes est amélioré lorsque la quantité d'acétone augmente. L'ajout d'acétone permet de passer en mauvais solvant du PVA, on limite ainsi le glissement des nanotubes. L'allongement des fibres est alors seulement du à l'orientation des fagots parallèlement à l'axe de la fibre.

Ce procédé s'avère efficace pour améliorer l'alignement des nanotubes. Aussi, nous avons réalisé des mesures mécaniques sur ces fibres étirées afin de connaître l'effet de l'alignement sur ces propriétés.

Afin d'avoir des résultats représentatifs, nous avons effectué une statistique des mesures. La Figure III.43 présente les résultats caractéristiques obtenus.

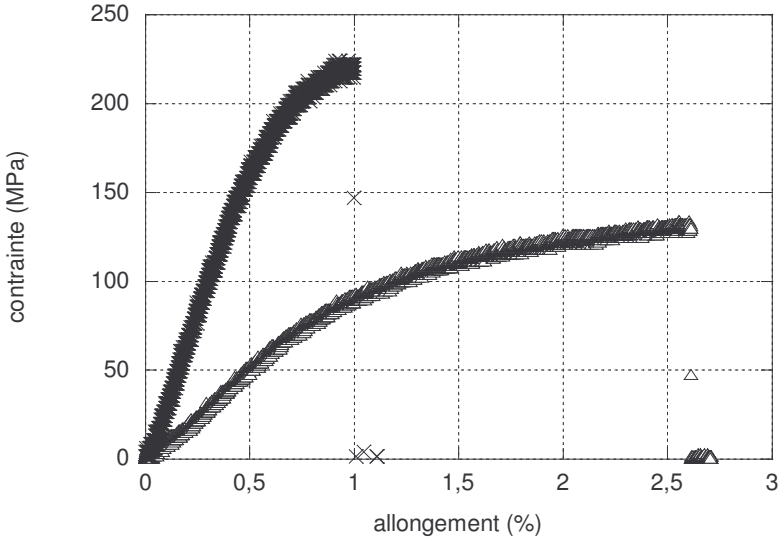


Figure III.43 : Contrainte mesurée en fonction de l'allongement pour une fibre non étirée (brute) (Δ) et une fibre étirée à 145 % dans l'eau (X).

Comme on peut le voir sur la Figure III.43 ci-dessus, les propriétés mécaniques sont modifiées par l'étirement. Le module d'Young augmente nettement pour des étirements de 145 %. Les meilleurs résultats (Figure III.41) atteignent 38 ± 3 GPa.
L'amélioration de l'alignement des nanotubes est donc couplé à une augmentation du module d'élasticité. Il est possible que l'alignement induise l'augmentation des interactions entre les fagots de nanotubes et améliore ainsi le module d'Young.

Nous sommes maintenant convaincus que les propriétés mécaniques sont fortement corrélées à la structure des fibres. Nous avons présenté un procédé simple qui a permis d'augmenter de façon nette l'alignement des nanotubes dans les fibres et d'améliorer

fortement les propriétés mécaniques. L'augmentation de l'alignement des nanotubes et du module d'Young est un point essentiel pour obtenir des matériaux possédant des propriétés intéressantes pour des applications.

III.4.3.2. Torsion.

Dans l'industrie textile, pour augmenter la tenue mécanique, les fibres sont affinées et densifiées par torsion. Afin d'obtenir le même effet sur les fibres de nanotubes de carbone, nous les avons torsadées à l'aide d'un procédé directement issu du précédent.

Comme dans la cas des étirements, la fibre est ré-humidifiée. Ici, une extrémité est fixée au fond d'un récipient que l'on remplit ensuite d'eau. Ce dernier est placé sur une plaque tournante permettant d'induire la torsion. Nous avons réalisé des torsions de 40 et 80 trs/cm de fibre. Les pas de la torsion sont donc compris entre 125 et 250 µm. L'eau est ensuite ôtée et on laisse la fibre sécher sans la détacher. Pour réaliser une densification efficace, il est souhaitable de torsader fortement les fibres. En ce qui concerne les fibres de nanotubes, la diminution du pas de torsion engendre leur rupture.

Par microscopie électronique à balayage, on peut voir l'empreinte des torsades sur la fibre séchée (Figure III.44).

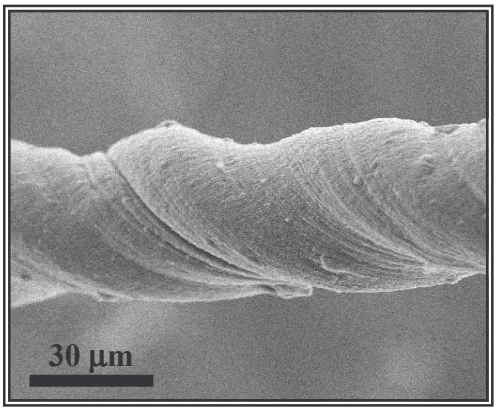


Figure III.44 : Photographie de microscopie électronique à balayage d'une fibre torsadée avec 40trs/cm.

La photographie ci-dessus laisse supposer que la structure de la fibre est fortement modifiée par les torsions.

Les résultats de la diffusion des rayons X sur ces fibres torsadées sont présentés Figure III.45.

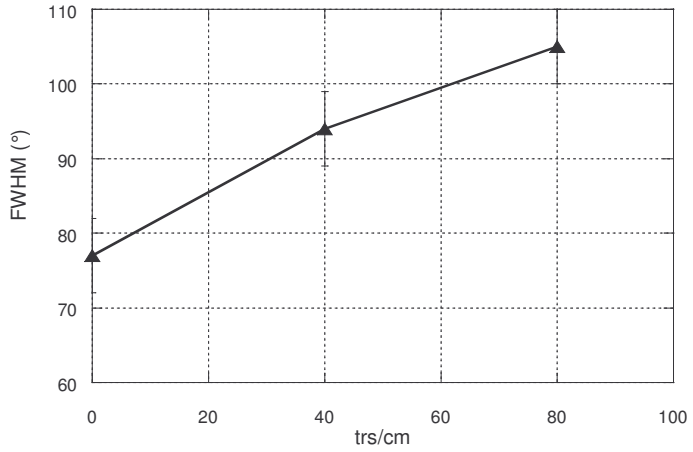


Figure III.45 : Evolution de la FWHM en fonction de la torsion.

Comme on pouvait s'y attendre, la diffusion des rayons X montre que les nanotubes sont désorientés par rapport à l'axe principal de la fibre. Entraînés dans le PVA, les fagots de nanotubes suivent l'orientation des torsades. Il forment en fait une hélice pour laquelle la somme des orientations tend vers une structure isotrope.

Les réponses mécaniques caractéristiques obtenues sur ces fibres torsadées sont présentées Figure III.46 :

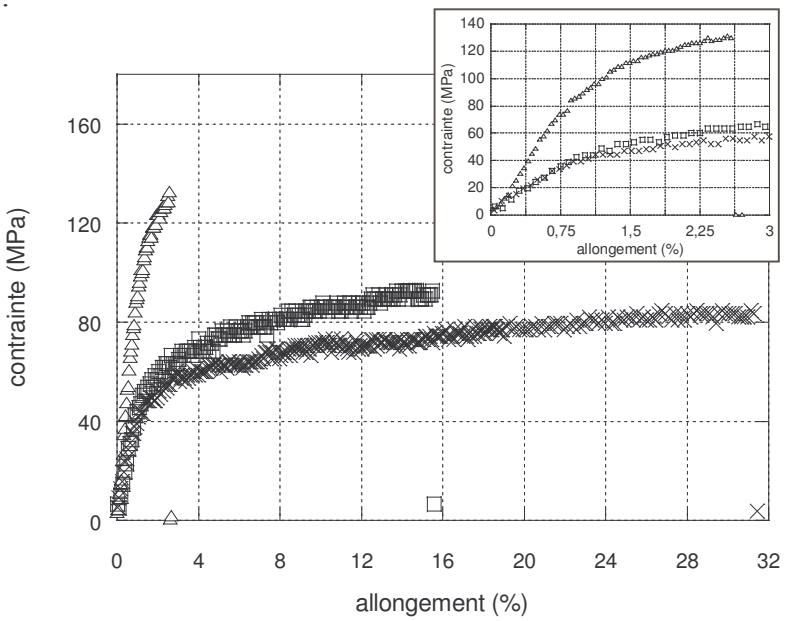


Figure III.46 : Contrainte mesurée en fonction de l'allongement pour des fibres torsadées.
(Δ) : fibre brute. (□) : Fibre torsadée à 40 trs/cm. (X) : Fibre torsadée à 80 trs/cm.
Le figure en encart représente une dilatation de l'échelle des abscisses.

Les mesures mécaniques effectuées sur ces fibres montrent une diminution de leur solidité. En effet, le module d'Young qui était autour de 10 GPa pour les fibres brutes est seulement de 5 GPa pour les fibres torsadées. De plus, le régime plastique augmente fortement en fonction de la torsion.

L'effet de solidification souhaité n'est donc pas réalisé par torsion. Le pas de torsion est certainement trop grand par rapport à la longueur des fagots de nanotubes pour induire un effet d'enchevêtrement. En effet, la longueur des fagots de nanotubes n'est pas supérieure à quelques microns alors que le pas des torsions effectuées est cent fois plus élevé. Pendant les torsions, le PVA en entraînant les fagots, induit leur désorientation. Cependant, ils sont trop courts pour s'enchevêtrer fortement les uns avec les autres et former une structure 'tressée' plus solide. Des nanotubes plus longs seraient certainement mieux adaptés pour condenser les fibres par torsion et les rendre plus solides.

Dans cette dernière partie, nous avons présenté un procédé permettant d'induire une modification de la structure des fibres. Nous avons montré que les propriétés mécaniques des fibres de nanotubes de carbone sont fortement couplées à l'organisation des nanotubes dans la fibre et notamment à leur alignement.

III.5. Conclusion.

Nous avons décrit, dans ce chapitre, une étude détaillée des dispersions de nanotubes de carbone dans l'eau. L'utilisation de molécules tensioactives a permis d'obtenir des solutions dans lesquelles les particules sont totalement dispersées. L'étude de la partie diluée du diagramme de phases ternaire nanotubes / SDS / eau par des observations au microscope optique puis par des mesures diélectriques, a montré des changements importants de la structure des dispersions en fonction de la quantité de tensioactif. La forte anisotropie des nanotubes a conduit à l'observation du seuil de percolation dans des solutions très diluées. Nous avons vu que la stabilité des dispersions est très sensible à la concentration en SDS. L'étude de ces dispersions a conduit à la mise au point d'un procédé permettant de réaliser une mise en forme macroscopique des nanotubes de carbone en fibre. La diffusion des rayons X a pu mettre en évidence l'anisotropie des fibres ainsi formées. Par ailleurs, l'étude des propriétés mécaniques est très encourageante avec des résultats qui sont dix fois meilleurs que ceux obtenus pour des matériaux isotropes de type papier de nanotubes.

Nous avons ensuite présenté un procédé simple permettant d'améliorer de façon significative l'alignement des nanotubes dans les fibres par étirement dans un solvant. Les mesures mécaniques sur ces fibres donnent des modules d'Young jusqu'à quatre fois supérieurs à ceux des fibres non étirées. Nous avons pu mettre en évidence une corrélation forte entre les propriétés mécaniques et la structure de la fibre.

La possibilité d'augmenter l'alignement des nanotubes dans les fibres ouvre des perspectives pour améliorer fortement les propriétés mécaniques, de conduction et électromécaniques de ces fibres et réaliser des matériaux intéressants pour diverses applications. Par ailleurs, la densification de ces fibres poreuses nous semble aussi être une voie intéressante. Nous n'avons pas réussi à l'obtenir par torsion. Par contre, nous pensons que l'insertion de carbone dans les pores des fibres peut être réalisée par décomposition à haute température de molécules précurseurs carbonées (acétylène, méthane…). Si la diffusion des gaz est satisfaisante, les pores peuvent se remplir de pyrocarbone et rendre ainsi les fibres plus denses. Les premiers résultats sur des fibres infiltrées restent encore exploratoires mais sont encourageants. De plus, nous savons que l'énergie d'interaction entre les fagots dans la fibre est directement liée à ses propriétés. C'est pourquoi, nous aimerions créer des liaisons fortes covalentes entre les fagots. La surface des nanotubes peut être fonctionnalisée de façon

assez simple. Il s'agit dans une deuxième étape plus délicate de réaliser des réactions chimiques permettant de lier les fonctions de surface entre elles. Ainsi, on formerait un réseau où les nanotubes seraient liés très fortement. Non seulement, les propriétés mécaniques seraient certainement augmentées très fortement mais on pourrait conférer à la fibre des propriétés de conduction ou autre en fonction des groupes fonctionnels greffés.

L'obtention de fibres de nanotubes alignés selon le procédé présenté relativement simple peut aider à la réalisation de nouveaux matériaux pour des applications : composites, capteurs, tissus conducteurs…

Conclusion générale

Cette thèse présente l'étude de deux systèmes colloïdaux : les suspensions de rubans de V_2O_5 et les dispersions de nanotubes de carbone.

Nous avons vu que l'originalité des suspensions de rubans de V_2O_5 réside dans la présence de comportements contrôlés par la cinétique et d'autres aspects relevant de la thermodynamique. Les rubans de V_2O_5 peuvent être décrits comme des feuillets d'épaisseur fixée qui s'ionisent dans l'eau et dont la dilution conduit à une dissolution réversible. De plus, nous avons pu décrire de façon satisfaisante la déstabilisation des suspensions de V_2O_5 par un modèle DLVO classique. Nous avons, par ailleurs mis en évidence le vieillissement, dans certaines conditions, des rubans dans les suspensions diluées.

Par la suite, l'étude des dispersions de nanotubes de carbone a conduit au développement d'un procédé permettant la mise en forme des nanotubes en fibre. Ces fibres dont la structure est anisotrope présentent des propriétés améliorées par rapport à des mises en forme non organisées et constituent donc une véritable avancée pour des applications potentielles.

L'étude des rubans de V_2O_5 pourrait elle aussi être utilisée pour formuler un matériau fonctionnel. Nous avons notamment pensé à insérer les rubans dans un milieu organisé tel que des phases lamellaires de tensioactifs pour obtenir des matériaux aux propriétés (de conduction par exemple) anisotropes. L'étude des suspensions présentée dans ce travail est une aide précieuse pour réaliser ce genre de systèmes hybrides. L'importance de la présence des ions dans ce système va, par exemple, largement influencer le choix des phases de tensioactifs. Cependant, les résultats préliminaires que nous avons pu obtenir sur ces systèmes hybrides se heurtent à des problèmes de chimie. Comme nous l'avons vu, les rubans de V_2O_5 sont très sensibles à la présence de milieu oxydant. Aussi, la stabilité chimique des rubans insérés dans les phases que nous avons choisies n'a pas été assez longue pour en réaliser une étude précise. Cependant, nous pouvons raisonnablement penser que ce genre d'approche peut être de façon générale profitable pour réaliser des systèmes hybrides aux propriétés contrôlées. Nous en avons vu un exemple avec l'étude des dispersions nanotubes de carbone. L'étude des dispersions a largement aidé à réaliser l'assemblage de nanotubes en fibres par un procédé relativement simple.

Bibliographie

A

[ABRAMOWITZ, 1970] M. Abramowitz, I. Stegun, Hanbook of mathematical functions, 1970, Ed. Dover, New York.

B

[BAFFIER, 1991] N. Baffier, P. Alderet, J. Livage, H.W. Haesslin, J. Colloid Interface Sci.1991, 141, 467.
Small angle neutron scattering study of vanadium pentoxide gels swelling.

[BAKER, 2002] S.P. Baker, R.P. Vinci, T. Arias, Mat. Res. Soc. 2002, 27, 26.
Elastic and anelastic behavior of materials in small dimensions.

[BALBERG, 1984] I. Balberg, N. Binenbaum, Phys. Rev. Lett. 1984, 52, 1465.
Percolation Thresholds in the Three-Dimensional Sticks System.

[BAUGHMAN, 1999] R.H. Baughman, C. Cui, A.A. Zakhidov, Z. Iqbal, J.N. Barisci, G.M. Spinks, G.G. Wallace, A. Mazzoldi, D. De Rossi, A.G. Rinzler, O. Jachinski, S. Roth, M. Kertesz, Science 1999, 284, 1340.
Carbon nanotubes Actuators.

[BERNE, 2000] B.J. Berne, R. Pecora, Dynamic Light Scattering, 2000, Dover Publications, Inc.

[BERNHOLC, 1998] J. Bernholc, C. Brabec, M. Buongiorno Nardelli, A. Maiti, C. Roland, B.I. Yakobson, Appl. Phys. A. 1998, 67, 39.
Theory of growth and mechanical properties of nanotubes.

[BIBETTE, 1990] J. Bibette, D. Roux, F. Nallet, Phys. Rev. Lett. 1990, 65, 2470.
Depletion interactions and fluid-solid equilibrium in emulsions.

[BIBETTE, 1999] J. Bibette, F. Leal-Calderon, P. Poulin, Rep. Prog. Phys. 1999, 62, 969.
Emulsions: basic principles.

[BOWER, 1999] C. Bower, R. Rosen, L. Jin, J. Han, O. Zhou, Appl. Phys. Lett. 1999, 74, 3317.
Deformation of carbon nanotubes in nanotube polymer composites.

[BRAITHWAITE, 1999] J.S. Braithwaite, C.R.A. Catlow, J.D. Gale, J.H. Harding, Chem. Mater. 1999, 11, 1990.
Lithium intercalation into vanadium pentoxyde : a theoretical study.

[BRINKER, 1990] C.J. Brinker, G.W. Scherer, Sol-Gel Science, 1990, Acad. Press.

[BRUHAT, 1961] G. Bruhat, A. Foch, Mécanique, 1959, Masson

C

[CATES, 1995] M.E. Cates, P. van der Schoot, C. Y. D. Lu, Europhys. Lett. 1995, 29, 669.
Giant Dielectric response of the sponge phase.

[CHAN, 1987] C.T. Chan, W.A. Kamitakahara, K.M. Ho, P.C. Eklund, Phys. Rev. Lett. 1987, 58, 1528.
Charge-Transfer Effects in Graphite Intercalates: Ab Initio Calculations and Neutron-Diffraction Experiment.

[CHENG, 1998] H.M. Cheng, F. Li, G. Su, H.Y. Pan, L.L. He, X. Sun, M.S. Dresselhaus, A. Phys. Lett. 1998, 72, 3282.
Large-scale and low-cost synthesis of single-walled carbon nanotubes by the catalytic pyrolysis of hydrocarbons.

[CHENG, 2001] H-M Cheng, Q-H Yang, C Liu, Carbon 2001, 39, 1447.
Hydrogen storage in carbon nanotubes.

[CLARKSON, 1988] M.T. Clarkson, Phys. Rev. A. 1988, 37, 2070-2079.
Electrical conductivity and permittivity measurements near the percolation transition in a micoemulsion. I. Experiment. II. Interpretation.

[CLERC, 1990] J.P. Clerc, G. Giraud, J.M. Laugier, J.M. Luck, Adv. Phys. 1990, 39, 191.
The electric conductivity of binary disordered systems, percolation clusters, fractals and related models.

[COLE, 1941] K.S. Cole, R.H. Cole, J. Chem. Phys. 1941, 9, 341.
Dispersion and Absorption in Dielectrics. I. Alternating Current Characteristics.

D

[DAI, 1996] H. Dai, J.H. Hafner ; A.G. Rinzler, D.T. Colbert, R.E. Smalley, Nature 1996, 384, 147.
Nanotubes as Nanoprobes in Scanning Probe Microscopy.

[DAVIDSON, 1995] P. Davidson, C. Bourgaux, L. Schoutteten, ; P. Sergot, C. Williams, J. Livage, J. Phys. II. 1995, 10, 1577.
A structural study of the lyotropic nematic phase of vanadium pentoxyde gels.

[DAVIDSON et al., 1995] P. Davidson, D. Petermann, A.M. Levelut, J. Phys. II. 1995, 5, 113.
The measurement of the nematic order parameter by X-ray scattering reconsidered.

[DEUTSCH, 1991] M. Deutsch, Phys. Rev. A. 1991, 44, 8264.
Orientational order determination in liquid crystal by X-ray diffraction.

[DIETLER, 1986] G. Dietler, C. Aubert, D.S. Cannell, P. Wiltzius, Phys. Rev. Lett. 1986, 57, 3117.
Gelation of colloidal silica.

[van DIJK, 1986] M.A. van DIJK, G. Casteleijn, J.G.H. Joosten, Y.K. Levine, J. Chem. Phys. 1986, 85, 626.
Percolation in oil-continuous mecroemulsions. A dielectric study of aerosol OT/water/isooctane.

[DILLON, 1997] A.C. Dillon, K.M. Jones, T.A. Bekkedahl, C.H. Kiang, D.S. Bethume, M.J. Heben, Nature 1997, 386, 377.

[DITTE, 1885] A. Ditte, C.R. Acad. Sci. 1885, 101, 1098.

[DOYLE, 1995] W.T. Doyle, J. Appl. Phys. 1995, 78, 6165.
Particle clustering and dielectric enhancement in percolating metal-insulator composites.

[DRESSELHAUS, 1996] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P.C. Elkund, Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes 1996, Academic Press, San Diego.

E

[ESPERT, 1998] A. Espert, P. Omarjee, J. Bibette, F. Leal Calderon, O. Mondain-Monval, Macromolecules 1998, 31, 7023.
Forces between Liquid Interfaces in the Presence of Polymer : Concentration, Solvent, and Mass Effects.

F

[FAN, 1999] S. Fan, M.G. Chapline, N.R. Franklin, T.W. Tombler, A.M. Cassel, H. Dai, Science 1999, 283, 512.
Self-Oriented Regular Arrays of Carbon Nanotubes and Their Field Emission Properties.

[FRAYSSE, 2002] J. Fraysse, A.I.Minett, O. Jaschinski, G.S. Duesberg, S.Roth, Carbon 2002, a paraître.
Carbon nanotubes acting like actuators.

G

[GAVILLET, 2001] J. Gavillet, A. Loiseau, C. Journet, F. Willaime, F. Ducastelle, J-C. Charlier, Phys. Rev. Lett. 2001, 87, 275504-1.
Root-Growth Mechanism for Single-Wall Carbon Nanotubes.

[Thèse GAVILLET, 2002] Etude par micoscopie électronique en transmission de la nucléation et de la croissance des nanotubes de carbone.
Université Paris VI, 2001.

[GILMAN, 1994] J.W. Gilman, D.L. VanderHart, T. Kashiwag, Am. Chem. Soc., ACS Symposium Series 599 1994, Chapter 11.
Thermal Decomposition Chemistry of Poly(vinyl alcohol).

[GLATTER, 1982] O. Glatter, O. Kratky, Small angle X-ray scattering, 1982, Ed. Academic Press Inc. (London).

[GOMMANS, 2000] H.H. Gommans, J.W. Allredge, H. Tashiro, J. Park, J. Magnuson, A.G. Rinzler, J. Appl. Phys. 2000, 88, 2509.
Fibres of aligned single-walled carbon nanotubes : Polarized Raman spectroscopy.

[GUO, 1995] T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess, D.T. Colbert, R.E. Smalley, Chem. Phys. Lett. 1995, 243, 49.
Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization.

[GUYON, 1982] E. Guyon, J.P. Hulin, L. Petit, Hydrodynamique Physique, 1982, CNRS Ed.

H

[HAFNER, 1998] J.H. Hafner, M.J. Bronikowski, B.R. Azamian, P. Nikolaev, A.G. Rinzler, D.T. Colbert, K.A. Smith, R.E. Smalley, Chem. Phys. Lett. 1998, 296, 195.
Catalytic growth of single-wall carbon nanotubes from metal particles.

[HAGGENMUELLER, 2000] R. Haggenmuller, H.H. Gommans, A.G. Rinzler, J.E. Fischer, K.I. Winey, Chem. Phys. Lett. 2000, 330, 219.

Aligned single-wall carbon nanotubes in composites by melt processing methods.

[HASMONAY, 1999] E. Hasmonay, A. Bee, J.C. Bacri, R. Perzynski, J. Phys. Chem. 1999, 103, 6421.
pH effect on an ionic ferrofluid : evidence of a thixotropic magnetic phase.

[HONE, 2000] J. Hone, M.C. Llaguno, N.M. Nemes, A.T. Johnson, J.E. Fischer, D.A. Walters, M.J. Casavant, J. Schmidt, R.E. Smalley, Appl. Phys. Lett. 2000, 77, 666.
Electrical and thermal transport properties of magnetically aligned single wall carbon nanotube film.

[HONG, 1994] P-D Hong, K. Miyasaka, Polymer 1994, 35, 1369.
Structure of the amorphous phase in highly drawn poly(vinyl alcohol) fibres.

I

[IIJIMA, 1991] S. Iijima, Nature 1991, 354, 56.
Helical microtubules of graphitic carbon.

[ISRAELACHVILI, 1980] J.N. Israelachvili, R.K. Tandon, L.R. White, J. Coll. Interface Sci. 1980, 78, 430.
Measurement of forces between two mica surfaces in aqueous polyethylene oxide solution.

[ISRAELACHVILI, 1985] J.N. Israelachvili, Intermolecular and surface forces, 1985, Acad. Press. Inc, London.

J

[JEONG, 2001] S-H Jeong, H-Y Hwang, K-H Lee, Y Jeong, Appl. Phys. Lett. 2001, 78, 2052.
Template-based carbon nanotubes and their application to a field emission.

[JOLIVET, 1994] J.P. Jolivet, M. Henry, J. Livage, De la solution à l'oxyde 1994, CNRS Ed.

[JOURNET, 1997] C. Journet, W.K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M. Lamy de la Chapelle, S. Lefrant, P. Deniard, R. Lee, J.E. Fischer, Nature 1997, 388, 756.
Large-scale production of single-wall carbon nanotubes by the electric-arc technique.

[JULLIEN, 1987] R. Jullien, R. Botet, Aggregation and fractal aggregates 1987, World Scientific Ed.

K

[KESTER, 2000] E. Kester, U. Rabe, L. Presmanes, Ph. Tailhades, W. Arnold, J. Phys. Chem. Solids, 2000, 61, 1275.
Measurement of Young's modulus of nanocrystalline ferrites with spinel structures by atomic force acoustic microscopy.

[KITTAKA, 1996] S. Kittaka, H. Hamaguchi, T. Shinno, T. Takenaka, Lanmuir, 1996, 12, 1078.
Interlayer water molecules in the vanadium pentoxyde hydrate, $V_2O5\ nH_2O$.
6. Rigidity of crystal structure against adsorption and anisotropy of electrical conductivity.

[KITTEL, 1956] C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, 1996, J. Wiley and sons, New York.

L

[LANDAU, 1986] L.D. Landau, E.M. Lifshitz, 1986, Theory of elasticity, Pergamon Press.

[LAPLAZE, 2002] D. Laplaze, L. Alvarez, T. Guillard, J.M. Badie, G. Flamant, Carbon 2002, à paraître.
Carbon nanotubes : dynamics of synthesis processes.

[LARSON, 1999] R.G. Larson, The structure and rheology of complex fluids, 1999, Oxford University Press.

[LAUNOIS, 2001] P. Launois, A. Marucci, B. Vigolo, P. Bernier, A. Derre, P. Poulin, J. Nanosci. Nanotech. 2001, 1, 125.
Structural Characterization of Nnaotube Fibers by X-ray Scattering.

[LIU, 1998] J. Liu, A.G. Rinzler, H. Dai, J.H. Hafner, R.K. Bradley, P.J. Boul, A. Lu, T. Iverson, K. Shelimov, C.B. Huffman, F. Rodriguez-Marcias, Y-S. Shon, T.R. Lee, D.T. Colbert, R.E. Smalley, Science 1998, 280, 1253.
Fullerene Pipes.

[LIVAGE, 1996] J. Livage, Solid State Ionics 1996, 86-88,935.
Sol-gel chemistry and electrochemical properties of vanadium oxide gels.

[LIVAGE, 1991] J. Livage, Chem. Mater. 1991, 3, 578.
Vanadium pentoxyde gel.

M

[MACKINTOSH, 1990] F.C. MacKintosh, S.A. Safran, P.A. Pincus, Europhys. Lett. 1990, 12, 697.
Self-assembly of linear aggregates : the effect of electrostatics on growth.

[MARK, 1990] Herman F. Mark, Norbert Bikales, Charles G. Overberger, Georg Menges, Jacqueline I. 1990, John Wiley & Sons.
Kroschwitz, Encyclopedia of polymer science and technology.

[MAPLE, 2000] Logiciel Maple 6.01, 2000, Waterloo Maple Inc.

[MOURCHID, 1995] A. Mourchid, A. Delville, J. Lambard, E. Lécolier, P. Levitz, Langmuir, 1995, 11, 1942.
Phase diagram of colloidal dispersions of anisotropic charged particles : equilibrium properties, structure and rheology of laponite suspensions.

[MANNING, 1969] G.S. Manning, J. Chem. Phys. 1969, 51, 924.
Limiting Laws and Counterion Condensation in Polyelectrolyte Solutions I. Colligative Properties.

N

[NALLET, 1999] F. Nallet, J. Phys. IV, 1999, 9, 95.
De l'intensité à la structure en physico-chimie des milieux disperses.

[NICOLAI, 2000] T. Nicolai, S. Cocard, Langmuir, 2000, 16, 8189.
Light scattering study of the dispersion of laponite.

[NIKOLAEV, 1999] P. Nikolaev, M.J. Bronikowski, R.K. Bradley, F. Rohmund, D.T. Colbert, K.A. Smith, R.E. Smalley, Chem. Phys. Lett.
1999, 313, 91.
Gas-phase catalytic growth of single-walled carbon nanotubes from carbon monoxide.

O

[ODOM, 1998] T.W. Odom, J-L Huang, P. Kim, C.M. Lieber, Nature 1998, 391, 62.
Atomic struture and electronic properties of single-walled carbon nanotubes.

P

[PELLETIER, 1999] O. Pelletier, P. Sotta, P. Davidson, J. Phys. Chem. B. 1999, 103, 5427.
Deuterium nuclear magnetic resonance study of the nematic phase of vanadium pentoxide aqueous gels.

[Thèse PELLETIER, 1999] Etude structurale de phases cristal liquide minerales. L'exemple des suspensions de pentoxyde de vanadium.
1999, Laboratoire de Physique des Solides, Orsay.

[PELLETIER, 2000] O. Pelletier, P. Davidson, C. Bourgaux, C. Coulon, S. Regnault, J. Livage, Langmuir, 2000, 16, 5295.
A detailed study of the synthesis of aqueous vanadium pentoxide nematic gels.

[PELLETIER et al., 2000] O. Pelletier, C. Bourgaux, O. Diat, P. Davidson, J. Livage, Eur. Phys. J. E. 2000, 2, 191.
A small-angle X-ray scattering study of the isotropic and nematic phases of V_2O_5 suspensions.

[PIETRONERO, 1981] L. Pietronero, S. Stässler, Phys. Rev. Lett. 1981, 47, 593.
Bond-Lengh Change as a Tool to Determine Charge Transfer and Electron Photon Coupling in Graphite Intercalation Compounds.

[POULIN, 2000] P. Poulin, B. Vigolo, P. Pénicaud, C. Coulon, Brevet CNRS 2000, n° dépôt 0002272, n° Publication FR 2805179.
Procédé d'élaboration de fibres et rubans macroscopiques à partir de particules colloïdales et notamment de nanotubes de carbone.

[POULIN, 2001] P. Poulin, B. Vigolo, P. Launois, P. Bernier, Brevet CNRS 2001, n° dépôt 0110611.
Procédé de reformage de fibres composites et applications.

Q

[QIKUN, 2002] W. Qikun, Z. Changchun, L. Weihua, W. Ting, International Journal of Hydrogen Energy 2002, 27, 497.
Hydrogen storage by carbon nanotube and their films under ambient pressure.

R

[RICHETTI, 1992] P. Richetti, P. Kékichef, Phys. Rev. Lett. 1992, 68, 1951.
Direct Measurement of depletion and structural forces in a micellar system.

[RINZLER, 1998] A.G. Rinzler, J. Liu, H. Dai, P. Nikolaev, C.B. Huffman, F.J. Rodríguez-Macías, P.J. Boul, A.H. Lu, D. Heymann, D.T. Colbert, R.S. Lee, J.E. Fischer, A.M. Rao, P.C. Eklund, R.E. Smalley, Appl. Phys. A. 1998, 67, 29.
Large-scale purification of single-wall carbon nanotubes : process, product, and characterization.

S

[SCHAEFER, 1984] D.W. Schaefer, J.E. Martin, P. Wiltzius, D.S. Cannell, Phys. Rev. Lett. 1984, 52, 2371.
Fractal Geometry of Colloidal Aggregates.

[SIERRA, 1996] M.L. Sierra, E. Rodenas, Langmuir 1996, 12, 573.

Phase Diagram of the Ternary Systems Sodium Dodecyl Sulfate / Poly(propolene glycol) (425 and 1000 Molecular Weight) / H_2O. Study of the Physical Properties of the L Phase.

[SMITH, 2000] B.W. Smith, Z. Benes, D.E. Luzzi, J.E. Fischer, D.A. Walters, M.J. Casavant, J. Schmidt, R.E. Smalley, Appl. Phys. Lett. 2000, 77, 663.
Structural anisotropy of magnetically aligned single wall carbon nanotube films.

[STIGTER, 1959] D. Stigter, T.L. Hill, J. Phys. Chem, 1959, 63, 551.
Theory of the Donnan membrane equilibrium. II. Calculation of the osmotic pressure and of the salt distribution in a Donnan system with highly charged colloid particles.

[STIGTER, 1960] D. Stigter, J. Phys. Chem, 1960, 64, 838.
Interactions in aqueous solutions. III. On statistical thermodynamics of colloidal electrolytes.

[SWENSON, 1998] J. Swenson, M.V. Smalley, H.L.M. Hatharasingle, Phys. Rev. Lett. 1998, 81, 5840.
Mechanism and strength of polymer bridging flocculation.

T

[TAKAHARA, 2000] S. Takahara, S. Kittaka, Y. Kuroda, T. Yamaguchi, H. Fujii, Langmuir, 2000, 16, 10559.
Interlayer water molecules in vanadium pentoxide hydrate, V_2O_5 nH_2O. 7. Quasi-elastic neutron scattering study.

[TANAKA, 2002] H. Tanaka, M. El-Merraoui, W.A. Steele, K. Kaneko, Chem. Phys. Lett. 2002, 352, 334.
Methane adsorption on single-walled carbon nanotube : a density functional theory model.

[TANS, 1998] S.J. Tans, A.R.M. Verschueren, C. Dekker, Nature 1998, 393, 49.
Room-temperature transistor based on single carbon nanotubes.

[TERRONES, 1997] M. Terrones, N. Grobert, J. Olivares, J.P. Zhang, H. Terrones, K. Kordatos, W.K. Hsu, J.P. Hare, P.D. Townsend, K. Prassides, A.K. Cheetham, H.W. Kroto, R.D.M. Walton, Nature 1997, 388, 52.
Controlled production of aligned-nanotubes bundles.

[THESS, 1996] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y.H. Lee, S.G. Kim, A.G. Rinzler, D.T. Colbert, G.E. Scuseria, D. Tománek, J.E. Fischer, R.E. Smalley, Science 1996, 273, 483.
Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes.

[TREACY, 1996] M.M.J. Treacy, T.W. Ebbessen, J.M. Gibson, Nature 1996, 381, 678.
Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes.

U

[UMA DEVI, 2002] C. Uma Devi, A.K. Sharma, V.V.R.N. Rao, Mat. Lett. 2002, à paraître.
Electrical and optical properties of pure and silver nitrate-doped polyvinyl alcohol films.

V

[van de VEN, 1989] T.G.M. van de Ven, Colloidal Hydrodynamics, 1989, Acad. Press. Inc

[VIGOLO, 2000] B. Vigolo, C. Coulon, A. Pénicaud, P. Bernier, C. Journet, C. Sauder, R. Pailler, P. Poulin, Science 2000, 289, 1331.

Macroscopic Fibers and Ribbons of Oriented Carbon Nanotubes.

[VIGOLO et al, 2002] B. Vigolo, M. Lucas, P. Launois, P. Bernier, P. Poulin, Appl. Phys. Lett. 2002, 81.
Improved Structure and Properties of Single-Wall nanotubes Fibers.

[VIGOLO B., 2002] B. Vigolo, C. Zakri, F. Nallet, J. Livage and C. Coulon, Langmuir 2002, 18, 9121.
Detailed Study of V2O5 ribbon diluted suspensions.

[VINCHES, 1990] C. Vinches, L. Salome, C. Coulon, F. Carmona, J. Phys. France 1990, 51, 2505.
Percolation in ternary composites : threshold position and critical behaviour.

[Thèse VINCHES, 1994] Etudes dynamiques de phases éponges diluées : écoulement en mileux poreux et mesures diélectriques, 1994, Universié Bordeaux I.

W

[WEI, 2002] B.Q. Wei, R. Vajtai, Y. Jung, J. Ward, R. Zhang, G. Ramanath, P.M. Ajayan, Nature 2002, 416, 495.
Organized assembly of carbon nanotubes.

[WILDOER, 1998] J.W.G. Wildoer, L.C. Venema, A.G. Rinzler, R.E. Smalley, C. Dekker, Nature 1998, 391, 59.
Electronic structure of atomically resolved carbon nanotubes.

[WONG, 1997] E.W. Wong, P.E. Sheehan, C.M. Lieber, Science 1997, 277, 1971.
Nanobeam Mechanics : Elasticity, Strength, and Toughness of Nanorods and Nanotubes.

Y

[YAKOBSON, 1996] B.I. Yakobson, C.J. Brabec, J. Bernholc, Phys. Rev. Lett. 1996, 76, 2511.
Nanomechanics of Carbon Tubes : Instabilities beyond Linear Response.

[YAO, 1992] T. Yao, Y. Oka, N. Yamamoto, Mat.Res.Bull. 1992, 27, 669.
Layered structures of vanadium pentoxyde gels.

[YOSHIDA, 1991] K. Yoshida, Jap. J. Appl. Phys. 1991, 30, 3482.
Dielectric Character Due to the Percolative Growth of Clusters in a Metal-Ceramics Mixture.

Z

[ZHOU, 2001] W. Zhou, Y.H. Ooi, R. Russo, P. Papanek, D.E. Luzzi, J.E. Fischer, M.J. Bronikowski, P.A. Willis, R.E. Smalley, Chem. Phys. Lett. 2001, 350, 6.
Structural characterization and diameter-dependant oxidative stability of single wall carbon nanotubes synthesized by decomposition of CO

[ZOCHER, 1925] H. Zocher, Z.Anorg. Allg. Chem. 1925, 147, 91.