



**HAL**  
open science

# Fonctionnalisation de nanotubes de carbone pour leur incorporation dans des matrices métalliques

Elsa Garrido

► **To cite this version:**

Elsa Garrido. Fonctionnalisation de nanotubes de carbone pour leur incorporation dans des matrices métalliques. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2010. Français. NNT : 2010BOR14134 . tel-00664955

**HAL Id: tel-00664955**

**<https://theses.hal.science/tel-00664955>**

Submitted on 31 Jan 2012

**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.



Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - NoDerivatives 4.0 International License

N° ordre : 4134

# THÈSE

Présentée à

**L'UNIVERSITE DE BORDEAUX**

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par **Elsa GARRIDO**

Ingénieur ENSCL

POUR OBTENIR LE GRADE DE

**DOCTEUR**

**SPÉCIALITÉ : Physico-Chimie de la Matière Condensée**

---

FONCTIONNALISATION DE NANOTUBES DE CARBONE  
POUR LEUR INCORPORATION DANS DES MATRICES METALLIQUES

---

Soutenue le : 01 décembre 2010

Après avis de :

M Yannick Champion, (Directeur de Recherche)

Rapporteur

M Philippe Serp (Professeur)

Rapporteur

Devant la commission d'examen formée de :

M. Claude Delmas (Directeur de Recherche)

Président

M. Yannick Champion, (Directeur de Recherche)

Rapporteur

M Philippe Serp (Professeur)

Rapporteur

Mme Mélanie Majimel (Maître de Conférences)

Examineur

M François Cansell (Professeur)

Examineur

M Patrice Gaillard (Industriel)

Examineur



## Remerciements

Les travaux de recherche présentés dans ce manuscrit ont été réalisés à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB). En premier lieu, j'adresse mes remerciements à Mr Claude Delmas pour m'avoir accueillie à l'ICMCB et pour avoir accepté de présider mon jury de thèse.

Je souhaite également remercier MM. Yannick Champion et Philippe Serp pour avoir accepté de juger ce travail de thèse.

Je remercie Mélanie Majimel, Cyril Aymonier et François Cansell pour l'encadrement de cette thèse, ainsi que ARKEMA et Patrice Gaillard pour avoir soutenu ce projet de thèse.

J'adresse mes remerciements à toutes les personnes avec qui j'ai pu collaborer de près ou de loin : Christine Labrugère, Thierry Tassaing, Ovidiu Ersen, Christelle Jaillet-Bartholome, Alain Largeteau, Jean François Silvain, Cécile Vincent, Jérôme Majimel et les stagiaires ainsi que les membres du CREMEM, le service DRX, tout le personnel de l'ICMCB et un grand merci à Stéphane Toulin !

Et pour finir, parce qu'une thèse c'est bien mais avec des amis c'est mieux, un grand merci à : Sabine, Romain, Manu, Cédric, David, Nico Nico, Iona, Nico N., Etienne, Cécile, Yohan, Antoine, Thomas, Aurélie, Cinta, Amina, Samuel, Amaury, Samuel, Cédric x2, Mathieu, Anne-Claire...



## Liste des abréviations :

<b>AFM</b>	« Atomic Force Microscope », Microscope à Force Atomique
<b>Ag(COD)hfa</b>	1,5-cyclooctadiène-hexafluoroacétylacétonate d'argent (I)
<b>ATG</b>	Analyse ThermoGravimétrique
<b>Cu(hfa)<sub>2</sub></b>	hexafluoroacétylacétonate de cuivre (II)
<b>CVD</b>	« Chemical Vapor Deposition », Dépôt Chimique en Phase Vapeur
<b>DRX</b>	Diffraction des Rayons X
<b>FSC</b>	Fluide SuperCritique
<b>IRTF</b>	InfraRouge à Transformée de Fourier
<b>HiPCO</b>	High Pressure CO Conversion
<b>HRTEM</b>	« High Resolution Transmission Electron Microscopy », Microscopie Electronique en Transmission Haute Résolution
<b>ICP</b>	Inductive Coupled Plasma
<b>IR</b>	InfraRouge
<b>LCVD</b>	« Laser Enhanced Chemical Vapor Deposition », CVD assistée par laser
<b>MEB</b>	Microscopie Electronique à Balayage
<b>MET</b>	Microscopie Electronique en Transmission
<b>MWNT</b>	« Multi Wall NanoTube », nanotube multiparoi
<b>NTC</b>	NanoTube de Carbone
<b>PECVD</b>	« Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition », CVD assistée par plasma
<b>Pd(hfa)<sub>2</sub></b>	hexafluoroacétylacétonate de palladium (II)
<b>PVD</b>	« Physical Vapor Deposition », Dépôt Physique en Phase Vapeur
<b>SPS</b>	« Spark Plasma Sintering », Frittage flash
<b>SWNT</b>	« Single Wall NanoTube », nanotube monoparoi
<b>scCO<sub>2</sub></b>	dioxyde de carbone supercritique
<b>XPS</b>	X ray Photoelectron Spectroscopy



## Sommaire

Introduction générale.....	7
1. Introduction.....	13
1.1 Le carbone.....	15
1.1.1 Le diamant.....	16
1.1.2 Le graphite.....	16
1.1.3 Les fullerènes.....	17
1.1.4 Les nanotubes de carbone (NTC).....	18
1.1.5 Le graphène.....	20
1.2 Synthèse des nanotubes de carbone.....	21
1.2.1 Arc électrique.....	22
1.2.2 Ablation laser.....	23
1.2.3 Synthèse des nanotubes par voie chimique en phase vapeur.....	24
1.2.3.1 La CVD thermique.....	25
1.2.3.2 La CVD assistée par plasma (PECVD).....	25
1.2.3.3 La CVD assistée par laser (LCVD).....	26
1.2.4 Synthèse industrielle des NTC.....	26
1.3 Purification des nanotubes de carbone.....	29
1.3.1 La voie sèche.....	29
1.3.2 La voie humide.....	30
1.4 Propriétés et applications des nanotubes de carbone.....	32
1.4.1 Propriétés mécaniques.....	32
1.4.2 Propriétés de conduction électrique.....	36
1.4.3 Propriétés de conduction thermique.....	37
1.4.4 Propriétés d'émission de champ.....	38
1.4.5 Applications potentielles des NTC.....	39
1.5 Problématique de l'étude.....	40



1.5.1	La mise en œuvre des NTC : un défi ! .....	40
1.5.2	Les fluides supercritiques (FSC) .....	42
1.5.2.1	<i>Qu'est qu'un fluide supercritique ?</i> .....	42
1.5.2.2	<i>Illustration de l'intérêt des fluides supercritiques pour la fonctionnalisation des NTC</i> .....	44
1.5.3	Objectifs de la thèse .....	45
<b>2.</b>	<b>Oxydation de surface des NTC .....</b>	<b>47</b>
2.1	Etat de l'art de la fonctionnalisation organique des NTC .....	49
2.1.1	Généralités .....	49
2.1.2	Oxydation de surface des NTC .....	52
2.2	Oxydation des nanotubes de carbone par H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> sous pression et en température .....	57
2.2.1	Procédure expérimentale .....	58
2.2.2	Caractérisation des NTC « bruts » .....	61
2.2.3	Comparaison des différentes méthodes d'oxydation des NTC .....	63
2.2.4	Influence de la fonctionnalisation sur la microstructure des pelotes de NTC .....	69
2.3	Optimisation des conditions d'oxydation des NTC .....	71
2.3.1	Effet de la concentration en H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	71
2.3.2	Effet de la température de réaction .....	72
2.3.3	Effet du temps de réaction .....	73
2.3.4	Influence du milieu réactionnel .....	75
2.4	Etude du comportement en pression et en température du mélange réactionnel d'oxydation des NTC et proposition d'un mécanisme .....	76
2.4.1	Etude <i>in situ</i> par spectroscopie IRTF du comportement du mélange réactionnel en pression et en température : approche expérimentale .....	76
2.4.2	Etude qualitative des phases riches en CO <sub>2</sub> et en liquide .....	77
2.4.3	Etude quantitative du mélange .....	79
2.4.4	Proposition d'un mécanisme d'oxydation des NTC .....	82
2.5	Conclusion .....	83

3. Dépôt de nanoparticules métalliques « modèles » .....	85
3.1 Etat de l'art du dépôt de nanoparticules de métaux nobles sur NTC.....	87
3.1.1 Méthodes de dépôt de métaux nobles sur NTC.....	87
3.1.1.1 <i>Dépôt physique en phase vapeur</i> .....	88
3.1.1.2 <i>Dépôt chimique</i> .....	89
3.1.1.3 <i>Dépôt en milieux fluides supercritiques</i> .....	94
3.1.2 La modification de surface : une aide au dépôt de nanoparticules métalliques ....	99
3.1.3 Paramètres influençant le dépôt .....	101
3.1.3.1 <i>Energies de liaison, de cohésion et de diffusion</i> .....	101
3.1.3.2 <i>Mouillabilité des NTC par un métal</i> .....	103
3.1.4 Caractérisation expérimentale de l'interface NTC-métal.....	108
3.1.4.1 <i>Caractérisation chimique de l'interface NTC-métal</i> .....	108
3.1.4.2 <i>Relation d'orientation NTC-métal</i> .....	109
3.2 Dépôt de nanoparticules de palladium et d'argent en surface des NTC en milieux FSC.....	110
3.2.1 Procédure expérimentale .....	110
3.2.2 Influence de la fonctionnalisation et de la quantité de précurseur .....	113
3.3 Caractérisations microstructurale et structurale des systèmes NTC-Pd et NTC-Ag.....	117
3.3.1 Caractérisation microstructurale des systèmes NTC-Ag et NTC-Pd .....	118
3.3.2 Caractérisation structurale de l'interface NTC-nanoparticules métalliques.....	122
3.3.3 Stabilité du palladium.....	129
3.4 Conclusion.....	130
4. Composites cuivre/NTC.....	133
4.1 Etat de l'art.....	135
4.1.1 Préparation du mélange de poudre .....	135
4.1.1.1 <i>Le mélange mécanique</i> .....	136
4.1.1.2 <i>Le dépôt « electroless » de cuivre à la surface des NTC</i> .....	136
4.1.1.3 <i>Le dépôt de cuivre sur NTC par décomposition d'un sel métallique</i> .....	138
4.1.2 Densification des poudres composites Cu/NTC.....	141

4.1.2.1	<i>Les méthodes de densification des poudres Cu/NTC</i> .....	141
4.1.2.2	<i>Seuil de percolation</i> .....	145
4.1.3	Propriétés des matériaux composites Cu/NTC.....	146
4.1.3.1	<i>Propriétés thermiques des composites Cu/NTC</i> .....	147
4.1.3.2	<i>Propriétés électriques des composites Cu/NTC</i> .....	148
4.1.3.3	<i>Propriétés mécaniques des composites Cu/NTC</i> .....	150
4.2	Dépôt de nanoparticules de cuivre sur NTC en milieux fluides supercritiques .....	154
4.2.1	Procédure expérimentale .....	154
4.2.2	Réalisation du dépôt de cuivre en surface des NTC.....	155
4.2.3	Caractérisations microstructurale et chimique du système NTC–Pd–Cu .....	159
4.2.3.1	<i>Caractérisation microstructurale du système NTC-Pd-Cu</i> .....	159
4.2.3.2	<i>Caractérisation chimique du système NTC-Pd-Cu</i> .....	163
4.2.3.3	<i>Proposition de mécanisme pour le dépôt de cuivre à la surface des NTC en présence de palladium</i> .....	165
4.3	Obtention des matériaux composites Cu/NTC .....	166
4.3.1	Procédure expérimentale .....	166
4.3.2	Influence du broyage des poudres et du pourcentage volumique de NTC sur la densification des composites Cu/NTC.....	170
4.3.3	Apport du frittage flash .....	172
4.4	Conclusion.....	174
Conclusion générale.....		177
Références bibliographiques.....		183

# *Introduction Générale*



Observés et révélés au monde en 1991, les nanotubes de carbone (NTC) sont caractérisés par d'excellentes propriétés mécaniques mais aussi électriques et thermiques, suscitant ainsi un engouement fort dans les mondes scientifique et industriel.

L'un des premiers freins au développement des NTC a été leur fabrication, les premières méthodes de synthèse générant beaucoup d'impuretés pour un faible rendement. Ainsi, plusieurs méthodes de synthèse des NTC ont été développées. Parmi celles-ci, le dépôt chimique en phase vapeur s'est avéré être la voie la plus prometteuse en permettant une synthèse contrôlée des nanotubes et une extrapolation à l'échelle industrielle.

En 2006, Arkema a inauguré un pilote de production de NTC pouvant atteindre une production annuelle de 10 tonnes/an et travaille aujourd'hui sur le développement d'une installation d'une capacité encore plus importante. Cependant, si à l'échelle du laboratoire la CVD permet un bon contrôle de la synthèse des NTC, à l'échelle industrielle ce n'est pas le cas. Ainsi, les NTC obtenus sont enchevêtrés sous forme de pelotes ce qui rend difficile leur dispersion aussi bien dans des solvants que dans des matrices organiques ou inorganiques.

En parallèle à l'industrialisation des NTC, plusieurs techniques de purification ont été mises au point. Il s'est avéré que celles-ci, en plus d'éliminer les impuretés, conduisaient à une modification de surface des NTC en créant des fonctions organiques à leur surface. Cette modification de surface a permis d'améliorer la réactivité de surface et la dispersion des NTC. Suite à ces observations, de nombreux travaux de recherche ont été initiés pour modifier les propriétés de surface des NTC afin d'élargir les potentialités d'application de ces matériaux.

C'est dans ce contexte qu'est né le projet GENESIS entre le conseil Régional d'Aquitaine et la société ARKEMA dont l'objet est la mise en place d'une filière innovante « matériaux nano-structurés » en Aquitaine. Un des objectifs de ce projet est le développement de connaissances sur la fonctionnalisation des nanotubes de carbone pour leur intégration dans des matrices métalliques ou céramiques afin de concevoir des matériaux composites nanostructurés dont les applications concernent les secteurs suivants : automobile, composites structuraux, énergie, environnement et câblerie.

Intégrée au projet GENESIS, cette thèse concerne la fonctionnalisation des nanotubes de carbone pour leur incorporation dans des matrices métalliques. L'incorporation des NTC dans une matrice métallique nécessite une bonne dispersion des NTC, une amélioration de leur réactivité de surface et la formation d'une bonne interface entre les NTC et le métal. Ceci peut

être obtenu par une modification de surface des NTC et le dépôt de nanoparticules métalliques.

Ainsi, cette thèse va s'articuler autour de 3 axes de recherche : i) réaliser la fonctionnalisation organique des NTC via une oxydation de surface en vue de l'amélioration de la réactivité de surface, ii) effectuer la fonctionnalisation inorganique des NTC via un dépôt de nanoparticules métalliques à leur surface dans le but d'optimiser l'interface métal/NTC et iii) élaborer un matériau composite massif métal/NTC.

Le premier chapitre de cette thèse a pour but de présenter les nanotubes de carbone : leur place dans la famille des matériaux carbonés, les méthodes de synthèse et purification les plus courantes ainsi que leurs propriétés et les applications potentielles qui en découlent afin de mieux définir quels sont les enjeux et défis actuels.

L'amélioration de la réactivité de surface est généralement obtenue, dans un premier temps, par une fonctionnalisation organique et, en particulier, l'oxydation de surface des NTC. Cette méthode entraîne une modification de surface des NTC par la formation de fonctions oxygénées. Cependant les techniques actuelles sont soit trop agressives, conduisant à l'endommagement des nanotubes, soit trop lentes. L'utilisation de l'eau oxygénée associée aux hautes pressions et hautes températures nous est alors apparue comme une alternative intéressante. Dans ce contexte, la mise en place d'une technique de fonctionnalisation innovante basée sur l'oxydation des NTC par le peroxyde d'hydrogène en milieu CO<sub>2</sub>/éthanol est présentée dans le chapitre 2. Les conditions optimales de fonctionnalisation par ce procédé ont été déterminées. La caractérisation de la nature des fonctions révélées ainsi que des propriétés du milieu réactionnel nous a permis de proposer un mécanisme réactionnel de fonctionnalisation.

Cette modification de surface nous a ensuite permis d'étudier le dépôt de nanoparticules métalliques que nous aborderons dans le chapitre 3. Cependant, tous les métaux ne se comportent pas de la même manière au contact des nanotubes. Nous avons sélectionné des matériaux dans la famille des métaux nobles, réputés pour être relativement plus « faciles » à déposer. Ainsi, le palladium et l'argent nous ont servi de matériaux modèles pour étudier le dépôt de nanoparticules métalliques sur des NTC en milieux fluides supercritiques.

Enfin, nous avons choisi de procéder à l'élaboration de composites Cu/NTC. Du point de vue de l'application, l'intégration des NTC dans une matrice de cuivre doit permettre d'obtenir un matériau aux propriétés améliorées présentant un gain de masse. D'un point de vue scientifique, le contrôle des propriétés de l'interface cuivre/carbone est encore un défi. Nous proposons ainsi dans le chapitre 4, une étude sur le dépôt de nanoparticules de cuivre sur des NTC préalablement décorés avec des nanoparticules de palladium. Une étude préliminaire sur le comportement au frittage des NTC ainsi fonctionnalisés mélangés avec une poudre de cuivre dendritique est proposée. En particulier, nous discutons l'évolution de la densité du nanocomposite en fonction du pourcentage volumique de NTC mais également de la technique de frittage, conventionnelle ou flash.





# *Chapitre 1*

---

## *Introduction*



Cette première partie très générale, s'appuyant sur des illustrations et des exemples issus de la littérature, n'a pour but que de présenter les nanotubes de carbone : leur place dans la famille du carbone, leurs méthodes de synthèse et de purification les plus courantes ainsi que leurs propriétés et les applications potentielles qui en découlent. Nous verrons enfin que la mise en œuvre des NTC, notamment leur incorporation dans des matrices organiques ou inorganiques, est encore un défi auquel les fluides supercritiques peuvent apporter une solution.

## 1.1 Le carbone

Élément chimique non métallique, le carbone est l'un des éléments les plus abondants dans la nature. Essentiel à la vie, on le retrouve à l'état naturel dans de nombreux composés chimiques (hydrocarbures, carbonates, molécules organiques ...) ainsi que sous deux formes allotropiques cristallines : le graphite et le diamant.

Ces deux allotropes du carbone ont été intensivement étudiés tout au long du XX<sup>ème</sup> siècle. En 1924, John Desmond Bernal identifia avec succès la structure cristalline du graphite [1]. Au début des années 1950, Rosalind Franklin affina l'étude en distinguant le carbone graphitisé (plans du graphite parfaitement ordonnés) du carbone non graphitisé (plans du graphite désordonnés) [2] tandis que la synthèse du diamant devint possible dès 1955 [3]. Mais c'est en 1985, avec la découverte d'une troisième forme allotropique, les fullerènes [4], que le carbone a connu un regain d'intérêt. Depuis de nombreuses autres formes de structure du carbone ont été observées telles que les nanotubes ou les feuilles de graphène (Figure 1.1).

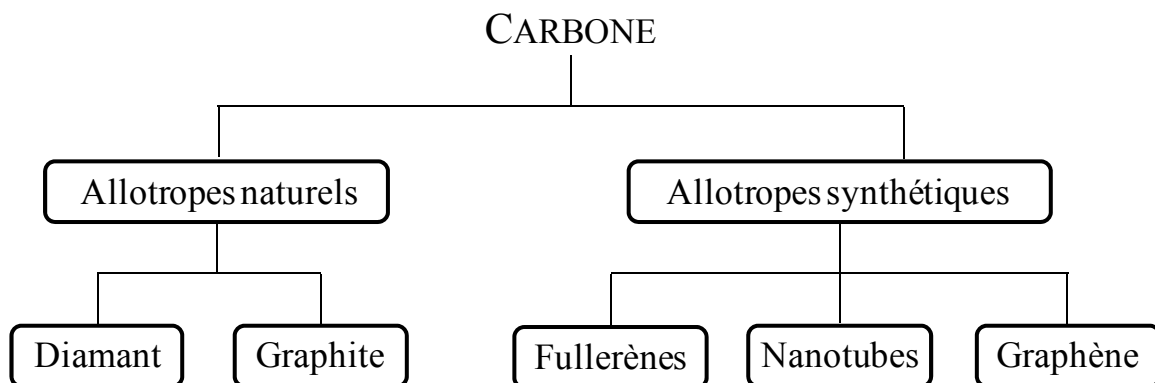


Figure 1.1 : Allotropes du carbone

### 1.1.1 Le diamant

Le diamant est la forme la plus compacte du carbone. De manière naturelle, il ne se forme qu'à haute température et haute pression ( $> 1000$  °C et plusieurs gigapascals) et n'est, en théorie, stable qu'à haute pression. Cependant, c'est une forme métastable du carbone, ce qui lui permet donc d'exister aux conditions ambiantes.

Le diamant possède une structure cubique à faces centrées avec la moitié des sites tétraédriques occupés (Figure 1.2). Chaque atome est lié à quatre autres atomes de carbone par des liaisons hybridées  $sp^3$  formant ainsi des tétraèdres réguliers. Ainsi, contrairement au cas du graphite, tous les électrons de valence sont impliqués dans les liaisons covalentes. C'est cette structure rigide qui fait du diamant le minéral naturel le plus dur qui soit.

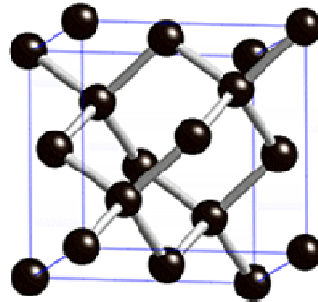


Figure 1.2 : Maille cubique faces centrées du diamant

### 1.1.2 Le graphite

A pression et température ambiante le graphite est la forme la plus stable du carbone pur. C'est donc la forme la plus courante que l'on retrouve en général sous forme de charbon.

Le graphite possède une structure lamellaire dont les plans (appelés graphène) sont espacés de  $3,35$  Å et constitués d'un réseau hexagonal (en nid d'abeille) d'atomes de carbone (Figure 1.3). Les liaisons au sein des plans sont covalentes tandis que les liaisons interplanaires sont de type Van der Waals donc faibles. C'est pourquoi le graphite est facile à effeuiller.

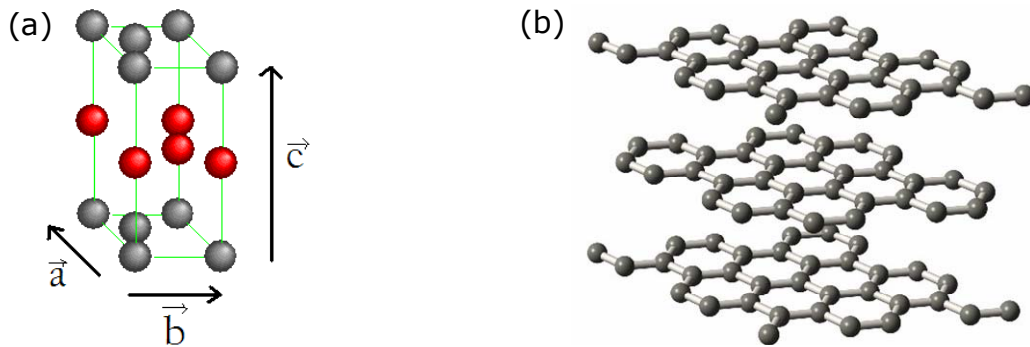


Figure 1.3 : (a) Maille hexagonale et (b) structure lamellaire du graphite

Le carbone est tétravalent. Or dans sa structure hexagonale, il n'est lié de manière covalente qu'à trois voisins. Le quatrième électron de valence forme des liaisons  $\pi$  faiblement localisées avec ses voisins du même plan. Ce dernier électron peut donc participer à la conduction électrique du graphite mais essentiellement à l'intérieur d'un plan.

### 1.1.3 Les fullerènes

En 1985, H. Kroto, R.F. Curl et R.E. Smalley découvrent une structure stable de 60 atomes de carbone. Pour expliquer cette stabilité tout en respectant la valence du carbone, ils proposent un modèle de structure comparable à celle d'un ballon de football où les sommets sont remplacés par des atomes de carbone, soit un polygone composé de 32 faces : 12 pentagones et 20 hexagones [4] (Figure 1.4). De cette structure similaire à celle du dôme géodésique de l'architecte Buckminster Fuller, ils baptisèrent ce nouvel allotrope du carbone Buckminsterfulleren ou plus simplement fullerènes. Cette découverte leur valut le prix Nobel de chimie en 1996.

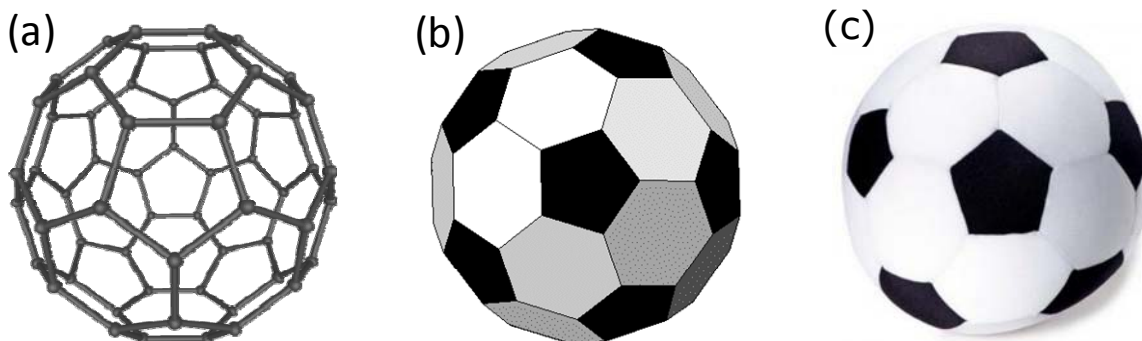


Figure 1.4 : (a) Structure du Buckminsterfulleren  $C_{60}$  similaire à (b) un icosaèdre tronqué ou (c) un ballon de football

Avec les fullerènes et leur diamètre estimé à 7 Å, on entre dans le domaine des nanomatériaux. Immédiatement Kroto, Curl et Smalley imaginent des dérivés du  $C_{60}$  combinés avec d'autres éléments ( $C_{60}Fe$ ,  $C_{60}F_{60}$ ) ou la possibilité de mettre un atome à l'intérieur donnant ainsi naissance à de nouvelles molécules pouvant avoir des propriétés inhabituelles [4]. Le fullerène  $C_{60}$  est la forme la plus étudiée de cette famille mais il en existe une grande variété ( $C_{70}$ ,  $C_{72}$ ,  $C_{76}$ ,  $C_{84}$ , ...) offrant ainsi de nouvelles bases pour développer de nouvelles branches de la chimie organique ou inorganique.

### 1.1.4 Les nanotubes de carbone (NTC)

Révélés au monde en 1991 [5], les nanotubes de carbone (NTC) ressemblent à des feuillets de graphène enroulés sur eux-mêmes et fermés à leurs extrémités par des demi-sphères semblables à des fullerènes (Figure 1.5). On distingue deux familles de nanotubes :

- les monoparois ou monofeuillets (en anglais *Single Wall Carbon Nanotubes*, SWNT) constitués d'un seul feuillet de graphène.
- les multiparois ou multifeuillets (en anglais *Multi Wall Carbon Nanotubes*, MWNT) constitués de plusieurs feuillets de graphène emboîtés les uns dans les autres à la manière des poupées russes ou bien d'un seul feuillet de graphène enroulé plusieurs fois sur lui-même.

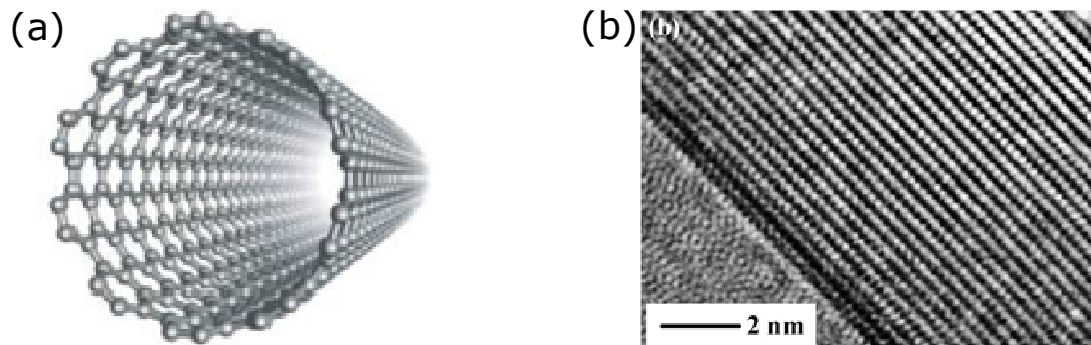


Figure 1.5 : a) Modélisation d'un nanotube de carbone monoparoi et b) micrographie haute résolution des parois d'un nanotube de carbone multiparoi [6]

Les feuillets de graphène peuvent s'enrouler de différentes manières. L'hélicité des nanotubes va donc différer, conduisant ainsi à différentes structures atomiques des nanotubes de carbone : ziz-zag, fauteuil ou chiral.

L'hélicité est définie par le vecteur chiral  $C_h$  et l'angle chiral  $\theta$ . La Figure 1.6 représente un feuillet de graphène défini par les vecteurs directeurs  $a_1$  et  $a_2$ . La bande délimitée par les pointillés représente un nanotube de vecteur chiral  $C_h$  enroulé de façon à ce que les bouts du

vecteur se rejoignent. Celui-ci peut s'écrire selon l'équation suivante :  $C_h = n.a_1 + m.a_2$ . L'angle formé par les vecteurs  $C_h$  et  $a_1$  est appelé angle chiral et les composantes  $n$  et  $m$  définissent le nanotube  $(n, m)$  [7].

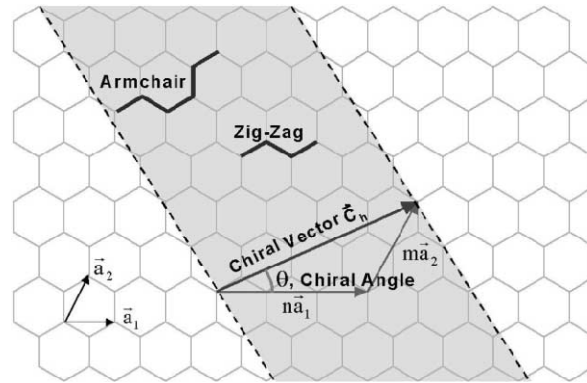


Figure 1.6 : Schéma montrant comment un feuillet de graphène s'enroule pour former un nanotube [7]

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

- si  $m = 0$  alors  $\theta = 0$  : le nanotube a une structure de type « zig-zag » (Figure 1.7 a),
- si  $m = n$  alors  $\theta = 30$  : le nanotube a une structure de type « fauteuil » (Figure 1.7 b),
- dans tous les autres cas, on dira que le nanotube est « chiral ».

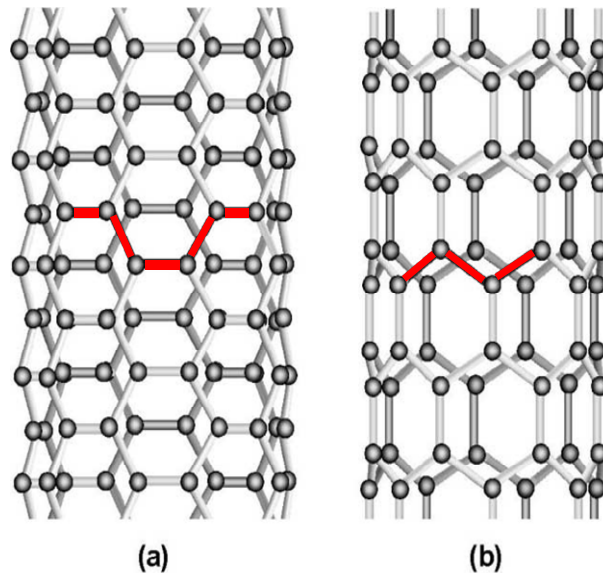


Figure 1.7 : Illustration de la structure atomique d'un nanotube de carbone (a) de type fauteuil et (b) de type zig-zag [7]



### 1.1.5 Le graphène

Le graphène est le nom que l'on donne à un plan d'atomes de carbone assemblés en 2 dimensions (2D) selon une structure en nid d'abeille. Il peut être considéré comme un matériau 2D parfait puisqu'il n'est constitué que d'une seule couche d'atomes. Le graphène sert de matériau de base pour des matériaux graphitiques de toutes dimensionnalités : fullerènes (0D), nanotubes (1D) ou graphite (3D) comme le montre la Figure 1.8 [8]. En effet, la taille nanométrique des fullerènes les rend assimilables à un point sans dimension et du fait de leur longueur largement supérieure à leur diamètre, les NTC sont assimilables à une ligne et donc à un objet unidimensionnel.

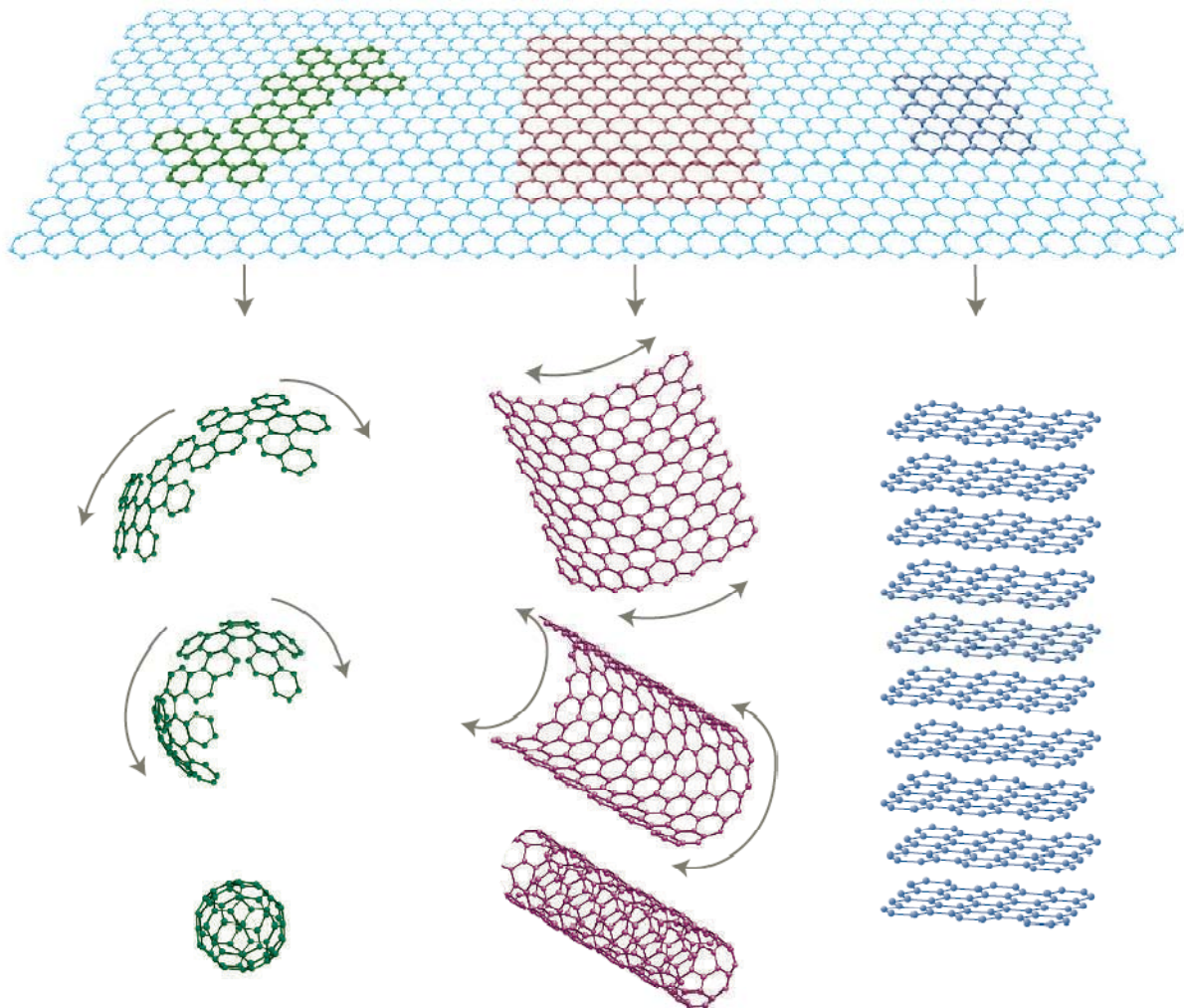


Figure 1.8 : Le graphène, modèle de base des autres matériaux du carbone : mis en boule en fullerènes, enroulé en nanotubes ou empilé en graphite [8]

Bien que connu comme faisant partie intégrante de ces allotropes, on a longtemps pensé que le graphène ne pouvait exister. Jusqu'à récemment, il était utilisé comme objet théorique permettant de modéliser les propriétés des autres matériaux carbonés. En 2004, le modèle devint réalité lorsque les premiers plans de graphène furent isolés par Geim et son coéquipier Novoselov [9, 10]. Il fait ainsi depuis quelques années l'objet d'un intérêt croissant [11]. Il y a quelques jours Geim et Novoselov ont été récompensés par le prix Nobel de physique 2010 pour l'ensemble de leurs travaux sur le graphène [8, 9, 10, 12, 13].

Il existe donc plusieurs formes allotropiques du carbone. Parmi celles-ci, deux sont naturelles : le diamant et le graphite. Les fullerènes, les NTC et le graphène sont trois nouveaux allotropes du carbone, découverts coup sur coup lors des trois dernières décennies. Les travaux de cette thèse portant sur la fonctionnalisation des nanotubes de carbone, nous allons maintenant nous focaliser essentiellement sur cet allotrope en abordant les voies de synthèse et de purification des NTC, leurs propriétés et applications potentielles.

## 1.2 Synthèse des nanotubes de carbone

La morphologie des NTC (SWNT, MWNT, diamètre,...) va dépendre de la méthode de synthèse employée. Suite à la découverte des NTC, les scientifiques ont rapidement cherché à obtenir des NTC avec des structures spécifiques. Ainsi, de nombreuses méthodes de synthèse ont été développées. Parmi celles-ci, il en existe trois principales : l'arc électrique, l'ablation laser et le dépôt chimique en phase vapeur (CVD). Le Tableau 1.1 reprend les principes et capacités de production de ces trois méthodes de synthèse et montre que la méthode de dépôt chimique en phase vapeur présente l'avantage de permettre une production de NTC en quantité suffisante pour pouvoir procéder à l'étude de leurs propriétés et envisager leur utilisation.

Tableau 1.1 : Les trois méthodes de synthèse des NTC, données 2005 [14]

Méthode	Principe	Diamètre	Production
Arc électrique	Nanotubes générés par arc électrique entre deux électrodes de graphite à $T > 300$ °C. Catalyseurs Fe, Ni, Co	1,3 - 1,4 nm	120 g/jour
Ablation laser	Ablation laser d'une source de graphite à $T > 300$ °C. Catalyseurs : Fe, Ni, Co	1,4 nm	50 g/jour
CVD	Décomposition de monoxyde de carbone ou d'un hydrocarbure catalysée par Fe ou Co	1 nm	50 kg/jour

### 1.2.1 Arc électrique

Ce procédé implique l'utilisation de deux électrodes de graphite de grande pureté (une anode et une cathode) placées ensemble dans une enceinte où règne une atmosphère inerte (argon ou hélium, Figure 1.9). Sous l'application d'un fort courant, un arc électrique se forme entre les deux électrodes. L'anode se consume alors pour former un plasma dont la température peut atteindre 6000 °C. Le plasma ainsi généré se condense sur l'autre électrode, la cathode, en un dépôt caoutchouteux et filamenteux évoquant une toile d'araignée. L'extérieur est très dense, semblable à une écorce renfermant à l'intérieur un cœur mou contenant les NTC et d'autres nanoparticules de carbone [15, 16].

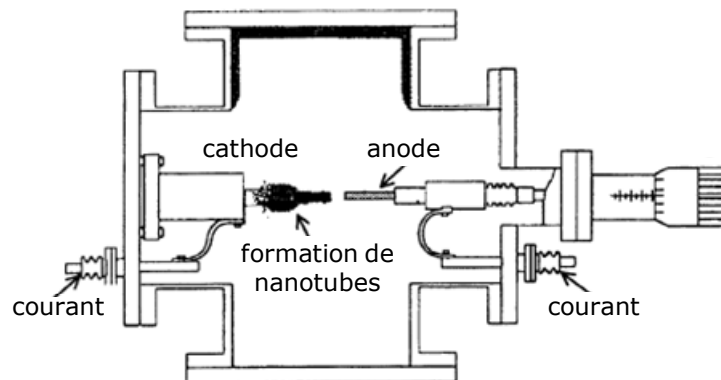


Figure 1.9 : Représentation schématique de la méthode de synthèse de NTC par arc électrique [7]

Généralement, la qualité et le rendement des NTC dépendent des conditions de synthèse employées telles que le refroidissement de la cathode, la distance entre les deux électrodes, la pression de l'enceinte de réaction, l'uniformité de l'arc du plasma, la température du plasma [17]... Les NTC obtenus sont des MWNT. Pour obtenir des SWNT, l'anode doit être dopée

avec une petite quantité de catalyseurs métalliques. Ceux-ci peuvent être des métaux de transition tels que Fe, Co ou Ni, des terres rares telles que Y et Gd ou bien des métaux du groupe du platine tels que Rh, Ru et Pt [18, 19, 20, 21, 22, 23, 24].

En 1992, Ebbessen et Ajayan réalisent la production et la purification d'environ 1 gramme de MWNT [17]. Depuis la technique a été améliorée et permet maintenant d'obtenir plusieurs grammes de NTC par jour. Cependant, cette méthode ne permet pas le développement d'une production à l'échelle industrielle.

### 1.2.2 Ablation laser

Initialement développée par le groupe de R. E. Smalley pour la synthèse de fullerènes [25], l'ablation laser implique, comme pour l'arc électrique, la condensation d'atomes de carbone gazeux générés par l'évaporation d'une cible de carbone solide. En effet, un laser est utilisé pour vaporiser une cible de graphite maintenue dans un four sous atmosphère contrôlée à 1200 °C. Puis la matière condensée est collectée sur une cible refroidie à l'eau [26] (Figure 1.10).

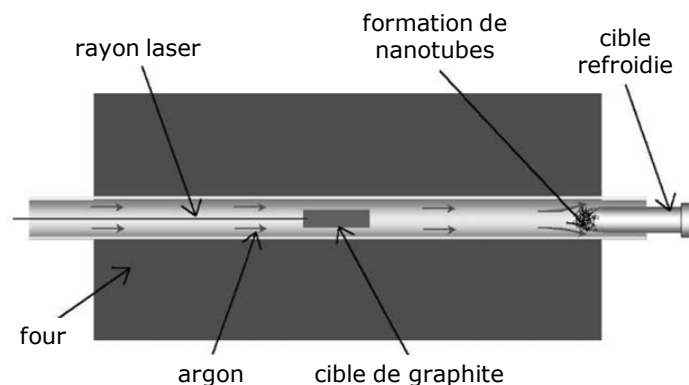


Figure 1.10 : Schéma du procédé d'ablation laser [14]

Comme précédemment, cette méthode a conduit initialement à la formation de MWNT. Avec le temps, la technique a été améliorée et la production de SWNT est devenue possible grâce à l'utilisation d'une cible de graphite dopée au cobalt ou au nickel qui servent alors de catalyseurs [26, 27]. Ainsi, en 1996, Smalley *et al.* ont réussi à faire croître de 1 à 10 g de SWNT de bonne qualité *ie* contenant moins d'impuretés et de défauts [28].

Les méthodes de l'arc électrique et de l'ablation laser sont limitées par le volume d'échantillon qu'elles peuvent produire par rapport à la taille de la source de carbone [7]. De

plus, plusieurs étapes de purification sont nécessaires pour séparer les tubes des produits secondaires indésirables et les échantillons sont obtenus sous forme de poudre avec des nanotubes emmêlés en pelotes. En effet, des synthèses contrôlées sur substrats avec des structures de nanotubes ordonnées ne sont pas possibles par arc électrique ou ablation laser. Enfin, l'équipement requis et la grande quantité d'énergie nécessaire pour ces méthodes les rendent peu favorables pour la production industrielle de nanotubes de carbone. Ces limitations ont motivé le développement de techniques en phase gazeuse, telle que la CVD, où les NTC sont formés par la décomposition d'un gaz carboné.

### 1.2.3 Synthèse des nanotubes par voie chimique en phase vapeur

La synthèse des NTC par voie chimique en phase vapeur ou CVD (« Chemical Vapor Deposition » en anglais) est basée sur la décomposition d'un composé carboné gazeux ou volatile (monoxyde de carbone, méthane, acétylène, ... [29, 30, 31]) catalysée par des nanoparticules métalliques (Fe [29, 32, 33], Ni [33, 34, 35], Co [36, 37]) qui servent aussi de sites de nucléation pour la formation des NTC. Le carbone libéré par la décomposition du gaz précipite à la surface des nanoparticules. Cette condensation aboutit à la croissance de structures tubulaires graphitisées (Figure 1.11).

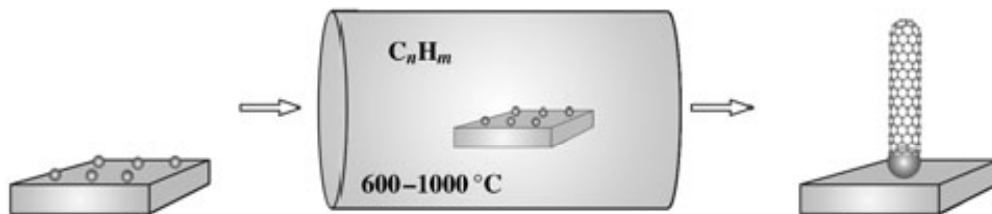


Figure 1.11 : Synthèse de nanotubes de carbone par voie CVD en utilisant des particules métalliques déposées sur un substrat comme catalyseur [14]

Aussi bien des MWNT que des SWNT peuvent être synthétisés par CVD. Plusieurs méthodes ont été développées. Elles diffèrent par le moyen dont les réactions chimiques sont initiées et par les conditions du procédé. On en distingue 3 principales : la CVD thermique, la CVD assistée par plasma (PECVD) et la CVD assistée par laser (LCVD).

### 1.2.3.1 La CVD thermique

C'est la voie la plus utilisée. Elle est basée sur la décomposition thermique d'hydrocarbures, de monoxyde de carbone (procédé HiPCO, High-Pressure CO Conversion) ou d'alcools (méthanol, éthanol,... [35, 38]).

La décomposition de monoxyde de carbone à haute température a été la première à être utilisée pour former des NTC. Dès 1992, Dai *et al.* réussissent à obtenir des SWNT sur des nanoparticules de Mo par décomposition du CO à 1200 °C. Cette méthode fut par la suite améliorée par Smalley *et al.* pour aboutir au développement du procédé HiPCO [39]. Celui-ci consiste en la décomposition du monoxyde de carbone mélangé à de l'hydrogène à haute température et haute pression. Le catalyseur est un composé organométallique ( $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ) qui se décompose à haute température, formant ainsi des nanoparticules métalliques de Fe sur lesquelles les SWNT croissent. C'est le seul procédé qui permet actuellement de synthétiser plusieurs kilogrammes de SWNT par jour.

La décomposition thermique d'hydrocarbures a été développée par Dai *et al.*. De cette manière, ils sont parvenus à synthétiser des SWNT par décomposition du méthane à 900 °C [40, 41, 42]. Su *et al.* ont réussi à améliorer le rendement en utilisant un support d'alumine imprégné de nanoparticules de Fe et de Mo comme catalyseurs [43]. Cette méthode est particulièrement utilisée avec du méthane. Cependant il est possible d'utiliser d'autres gaz comme l'éthane dilué dans de l'argon qui se décompose entre 700 et 750 °C [44].

Que ce soit à partir de monoxyde de carbone ou d'hydrocarbures, à l'échelle du laboratoire, la CVD thermique permet de produire des NTC bien alignés [45, 46, 47]. En utilisant une silice mésoporeuse comme substrat, dont les pores sont enduits de nanoparticules de fer (catalyseur), les NTC croissent à l'intérieur de manière alignés [48]. Il est aussi possible d'utiliser des substrats sur lesquels du fer est déposé en forme de carré. Les NTC croissent bien alignés sous forme de tours perpendiculaires au substrat. Les NTC sont maintenus entre eux par des forces de Van der Waals permettant ainsi une croissance orientée [49].

### 1.2.3.2 La CVD assistée par plasma (PECVD)

La CVD assistée par plasma ou PECVD (« Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition » en anglais) offre l'avantage de pouvoir produire des NTC à faible température. En effet, il est possible de produire des NTC à 120 °C [50] et même à température ambiante [51]. Les sources de chaleur utilisées sont le courant continu, les ondes radioélectriques ou les

micro-ondes. Ces sources sont capables d'ioniser des gaz réactifs et ainsi générer un plasma d'électrons, d'ions et de radicaux. En général, par PECVD, il est possible d'obtenir des NTC alignés verticalement sur une large surface ( $> 10 \text{ cm}^2$ ) [52, 53].

### 1.2.3.3 La CVD assistée par laser (LCVD)

La CVD assistée par laser ou LCVD (« Laser Enhanced Chemical Vapor Deposition, en anglais) est un procédé permettant de déposer toutes sortes de matériaux [54]. Un laser est utilisé pour chauffer localement une petite zone du substrat à la température requise pour le dépôt. Le dépôt chimique en phase vapeur se fait alors à l'interface gaz-substrat. Lorsque la température augmente et que la réaction se produit, une fibre germe au point d'impact du laser et croît dans la direction du rayon laser. La LCVD a généralement un rendement de dépôt plus élevé qu'une CVD conventionnelle, offrant ainsi la possibilité de produire des NTC en grande quantité. Cependant, l'utilisation de la LCVD pour la production de NTC n'en est encore qu'aux premières étapes de développement. Comparé à la PECVD et la CVD thermique, peu d'études ont été faites sur la croissance des NTC par LCVD [55].

Comparée aux méthodes de synthèse par arc électrique et ablation laser, la synthèse de NTC par voie chimique en phase vapeur permet d'avoir un meilleur contrôle de la croissance des NTC puisque qu'en plus de la morphologie, il est possible de maîtriser leur orientation. Cependant, les techniques de PECVD et LCVD bien que prometteuses en sont encore au stade de développement par rapport à la CVD thermique, qui permet, en plus, une production de NTC de plusieurs kilogrammes par jour. Elle est donc la plus apte à être transposée à l'échelle industrielle.

## 1.2.4 Synthèse industrielle des NTC

Les NTC obtenus par CVD thermique présentent une qualité de graphitisation un peu moins bonne (*ie* plus de défauts de structure) que ceux obtenus avec les voies hautes températures (arc électrique, ablation laser) mais comme nous venons de le voir cette méthode de synthèse offre l'avantage :

- de pouvoir être utilisée en continu car pouvant être constamment alimentée en gaz,

- de produire des nanotubes de carbone de pureté assez élevée pour minimiser les étapes de purification,
- d’obtenir des NTC orientés.

Ainsi, la CVD thermique reste la méthode la plus étudiée car la plus apte à être transposée à l’échelle industrielle et notamment dans les cas où précurseur et catalyseur sont tous deux gazeux. On parle alors d’une CVD en conditions homogènes. Les vapeurs d’un catalyseur métallique sont mélangées avec les gaz réactifs dans le réacteur de CVD conduisant à la croissance de NTC dans la phase vapeur à partir des particules métalliques en même temps que celles-ci se forment. Cette méthode, aussi appelée « catalyseur flottant » (« floating catalyst » en anglais), présente l’inconvénient de ne pas pouvoir empêcher la coalescence des particules de catalyseur [56].

Une deuxième approche consiste en une CVD en conditions hétérogènes en utilisant des réacteurs à lit fluidisés [57, 58, 59] (Figure 1.12). Dans ce cas, un ensemble de particules solides (poudres catalytiques) est traversé par un fluide (réactifs gazeux) dans des conditions appropriées de débit, de pression et de température. Les NTC croissent en surface du catalyseur et restent dans le réacteur. Les produits secondaires (carbone amorphe) sont évacués par le flux gazeux.

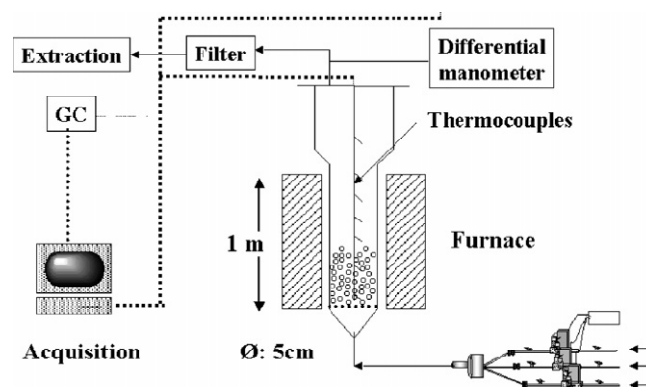


Figure 1.12 : Schéma d’une installation avec un réacteur à lit fluidisé [59]

Le débit de gaz est important car il maintient la fluidisation et empêche une agglomération du lit. Pour cela, il faut que les forces exercées par le gaz sur les particules soient supérieures aux forces entre les particules. En jouant sur les paramètres pression et température, il est possible de contrôler la nature (SWNT, MWNT) et la taille (diamètre et nombre de parois dans le cas de MWNT) des NTC. Avec un tel dispositif, Moranças *et al.*



ont réalisé la production de MWNT de bonne qualité avec peu de produits secondaires et une conversion en carbone de près de 75 % [59]. Arkema utilise un tel dispositif à lit fluidisé pour la synthèse de leur MWNT graphistrength© [60].

Cependant, bien que maîtrisée, la synthèse industrielle des NTC conduit à l'obtention de pelotes contenant de nombreux NTC enchevêtrés (Figure 1.13) engendrant de nombreux problèmes de dispersion, aussi bien dans des matrices (polymères ou inorganiques) que dans des solvants, et les rendant ainsi difficilement utilisables par la suite. La dispersion des NTC est à l'origine des nombreux travaux de recherche et reste encore un défi.

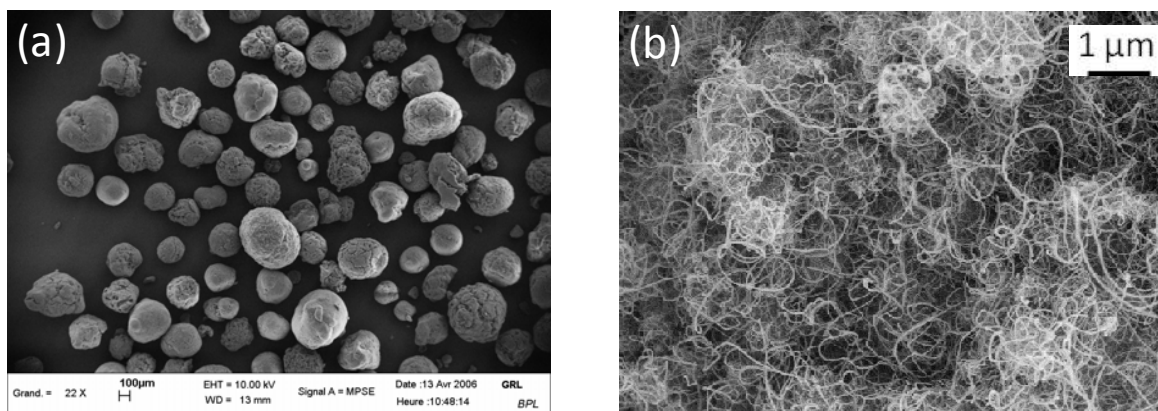


Figure 1.13 : Image de Microscopie Electronique à Balayage de poudres de NTC ARKEMA (image GRL) montrant (a) des pelotes de NTC de quelques centaines de  $\mu\text{m}$  et (b) les NTC enchevêtrés dans ces pelotes [60]

En conclusion, les premières productions de quelques milligrammes de MWNT et SWNT de bonne qualité ont marqué une étape importante en permettant l'étude des propriétés intrinsèques des NTC. Cependant, la synthèse des NTC se heurte encore actuellement à quelques défis tels que la production de masse, le contrôle de la synthèse ou la compréhension du mécanisme [61]. Si la CVD semble être la voie la plus prometteuse pour surmonter ces problèmes, la production industrielle conduit encore à la formation de pelotes de NTC. De plus, quelque soit le mode de synthèse utilisé, aucun ne permet de s'affranchir totalement des impuretés. Une étape de purification est donc nécessaire.

## 1.3 Purification des nanotubes de carbone

Comme nous venons de le voir, la synthèse des NTC nécessite l'utilisation de catalyseurs métalliques. Ceux-ci ne sont pas éliminés en fin de réaction. Il en va de même pour la plupart des produits secondaires. Ainsi, dans les premiers temps suivant la découverte des NTC, plusieurs méthodes de purification ont été développées et décrites dans la littérature, ouvrant la voie, comme nous allons le voir, à la fonctionnalisation. Ces méthodes de purification peuvent être classées en deux catégories : la voie sèche et la voie humide.

### 1.3.1 La voie sèche

La voie sèche se réfère à une oxydation en phase gaz permettant d'enlever de manière sélective les particules de carbone amorphe, celles-ci étant plus réactives que les NTC. La technique la plus simple à mettre en œuvre est celle de l'oxydation à l'air à une température donnée. Cette méthode s'appuie sur le principe de l'oxydation du carbone par l'oxygène de l'air pour former du monoxyde ou du dioxyde de carbone [62].

Initialement développée pour les MWNT, cette méthode a dû être réajustée pour les SWNT, ceux-ci étant moins résistants aux traitements oxydants que les MWNT [63, 64]. De plus, l'oxydation à l'air des NTC entraîne aussi l'oxydation des nanoparticules métalliques mais pas leur élimination. Ce procédé est donc souvent couplé à une étape de traitement par ultrasons en milieu acide afin d'éliminer les restes de catalyseur.

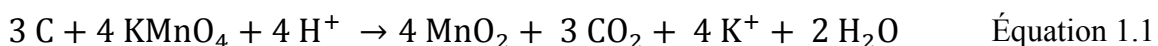
Ainsi, pour les SWNT obtenus par ablation laser, Zimmerman *et al.* ont développé une méthode de purification en phase gaz incluant des mélanges de gaz  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{HCl}$  [64]. Pour les SWNT obtenus par arc-électrique, Moon *et al.* ont réalisé la purification par oxydation à l'air à 470 °C [65]. Ils ont ainsi obtenus des NTC purs à 96 % et contenant moins de 1 % massique de restes métalliques. Enfin les nanotubes HiPCO peuvent être purifiés par des cycles d'oxydation sous atmosphère humide ( $\text{Ar-O}_2$  à 180-300 °C) et d'ultrasons ( $\text{HCl}$ ) suivis par un recuit sous argon à 800 °C [66]. Une fois purifiés, les NTC ne représentent plus que 30 % de la masse initiale. Cependant, le pourcentage atomique de métal initialement à 5 % tombe à 0,03 % prouvant que la purification a bien été efficace.

### 1.3.2 La voie humide

Les techniques dites par voie humide sont des oxydations chimiques des NTC en milieux aqueux avec des oxydants tels que  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{KMnO}_4$  ou encore  $\text{H}_2\text{O}_2$  auxquelles sont souvent ajoutés des ultrasons. Elles peuvent être utilisées seules ou combinées à un traitement par voie sèche. En fait, la plupart des méthodes de purification par voie sèche sont suivies par un traitement à l'acide pour dissoudre les particules de catalyseurs métalliques ou les oxydes formés lors de l'oxydation en phase gaz [64, 65].

L'acide nitrique est l'oxydant le plus couramment utilisé, l'acide étant peu cher et efficace pour solubiliser en grande quantité les catalyseurs métalliques et les particules de carbone amorphe [67]. Typiquement les NTC sont mis à reflux dans l'acide concentré pendant 45 heures. Dillon *et al.* [68] ont décrit une méthode non destructive de purification en trois étapes leur permettant d'obtenir des nanotubes purs à 98 %. Ils utilisent une solution diluée d'acide nitrique portée à reflux pendant 16 heures, détruisant toute particule de carbone n'étant pas un nanotube. Se forme alors sur les nanotubes un revêtement de carbone qui est ensuite éliminé par oxydation à l'air. Une autre expérience [69] similaire à celle de Dillon consiste à oxyder à l'air des NTC prétraités par  $\text{HNO}_3$  et terminer la purification par un lavage des nanotubes à l'acide chlorhydrique.

La purification des nanotubes de carbone par le permanganate de potassium en milieu acide permet d'éliminer les particules de carbone amorphe selon l'Équation 1.1 [62] :



Les effets du permanganate de potassium comme oxydant ont été étudiés par Hiura *et al.* [70] qui ont utilisé une solution acide de permanganate de potassium ( $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ ) pour purifier des NTC synthétisés par arc électrique. Grâce à cette technique, ils ont pu récupérer 40 % (en masse par rapport à la masse initiale) de nanotubes purifiés.

Moins agressif que les acides, le peroxyde d'hydrogène est moins utilisé mais n'en demeure pas moins un bon oxydant. Quelques techniques plus élaborées ont fait l'objet de brevets. Ainsi l'équipe de R. E. Smalley a mis au point une méthode de purification des nanotubes de carbone utilisant le réactif de Fenton (mélange de peroxyde d'hydrogène et de sels ferreux) comme oxydant [71]. Le fer provient soit des restes du catalyseur métallique

utilisé lors de la formation des nanotubes, soit d'un ajout d'une solution ferreuse. Les ions  $\text{Fe}^{2+}$  catalysent la formation de radicaux hydroxyles selon l'Équation 1.2 :



Les radicaux formés sont de puissants oxydants bien meilleurs que le peroxyde d'hydrogène seul. De plus, afin d'éviter la formation d'hydroxyde ferrique ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ) qui attaque les nanotubes, la suspension est maintenue en milieu acide à pH 3 en ajoutant de l'acide chlorhydrique.

L'analyse XPS (Figure 1.14) donne une quantification des éléments pour des nanotubes non purifiés et des nanotubes purifiés et montre une nette oxygénation des nanotubes de carbone et la disparition du fer. Nous verrons plus tard, dans le Chapitre 2, à quoi correspond cette oxygénation.

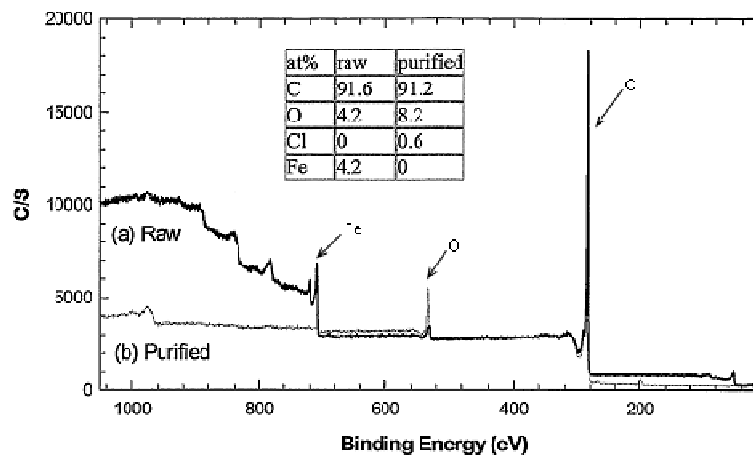


Figure 1.14 : Spectre XPS de nanotubes de carbone (a) non purifiés et (b) purifiés [71]

Goto *et al.* ont quant à eux mis au point un processus de purification des SWNT [72] obtenus par arc électrique en présence de catalyseurs métalliques. Les nanotubes croissent à partir des particules de catalyseur mais des couches sphériques de carbone se forment aussi autour de ces particules. Les nanotubes de carbone sont donc ensuite soumis à une méthode de purification en quatre étapes, permettant d'éliminer progressivement carbone et catalyseurs, durant lesquelles ils subissent successivement :

- une oxydation par voie sèche avec un chauffage allant de 350 à 600 °C ou un traitement au peroxyde d'hydrogène,
- un reflux dans une solution d'acide nitrique,
- un traitement d'oxydation par du peroxyde d'hydrogène,
- un reflux dans une solution d'acide nitrique.

D'autres techniques de purification, plus atypiques, ont été mises en œuvre telles que la centrifugation, la filtration [73, 74] ou encore la séparation sur colonne chromatographique [75].

En résumé les nanotubes de carbone peuvent donc être purifiés selon plusieurs protocoles permettant d'enlever les résidus de catalyseurs comme le fer, et les impuretés résiduelles, comme le carbone amorphe. A la suite de ces purifications, les scientifiques se sont aperçus que, lors de ces traitements, les nanotubes de carbone avaient été altérés. Les extrémités sont ouvertes, les parois sont endommagées ou alors des fonctions oxygénées sont apparues en surface des parois des NTC. C'est à partir de ces observations que s'est développé un nouveau domaine de recherche : la fonctionnalisation organique des NTC que nous aborderons dans le Chapitre 2. Nous allons maintenant nous intéresser aux propriétés et applications des NTC.

## 1.4 Propriétés et applications des nanotubes de carbone

Si les NTC ont suscité un énorme intérêt dans le monde de la recherche, c'est avant tout grâce à leurs propriétés exceptionnelles. En effet, d'un point de vue mécanique, ils présentent une excellente rigidité, comparable à celle de l'acier, tout en étant extrêmement légers. D'un point de vue thermique et électrique, les NTC s'avèrent être d'excellents conducteurs, avec une particularité dans le cas de la conduction électrique où ils peuvent être soit métalliques soit semi-conducteurs en fonction de leur géométrie (diamètre du tube et angle d'enroulement de la feuille de graphène). Enfin, leur rapport de forme élevé (longueur/diamètre) leur permet de présenter de bonnes propriétés d'émission de champ.

Nous allons passer ici en revue les nombreuses propriétés intéressantes que présentent les NTC et les applications potentielles qui en découlent.

### 1.4.1 Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques des NTC résultent directement de leur filiation structurale avec le graphite. En effet, la liaison  $sp^2$  carbone-carbone est considérée comme l'une des liaisons les plus fortes dans les matériaux solides. Or, l'enroulement des NTC leur permet, à

la courbure près, d'être entièrement  $sp^2$  et donc de profiter au maximum de cette solidité. On attend ainsi des NTC une exceptionnelle rigidité et des propriétés mécaniques extraordinaires.

Le module de Young (aussi appelé module d'élasticité) d'un matériau est directement lié aux liaisons chimiques entre les constituants atomiques. Une première approche a donc été de modéliser à l'échelle atomique les NTC pour établir des corrélations entre leurs liaisons et structures et les propriétés mécaniques.

Selon les études et les chercheurs, le module de Young des SWNT estimé par simulation numérique varie entre 0,2 TPa et 5,5 TPa [76]. Pour comparaison, le module de Young de l'acier est de 210 GPa. Ces simulations ont aussi révélées que les NTC pouvaient subir une forte déformation axiale de 30 % environ avant rupture sans subir de dommage dans leur arrangement graphitique [77, 78]. En revanche, la tenue des NTC en compression axiale serait inférieure à cette valeur, ceux-ci ne supportant qu'une déformation de 10 % [77]. Le comportement des NTC en flexion a aussi été étudié par simulation numérique [79, 80]. Iijima *et al.* en ont conclu que les NTC pouvaient subir de fortes déformations, se courber selon des angles très importants allant jusqu' à  $110^\circ$  (Figure 1.15), se déformer ou bien se tordre.

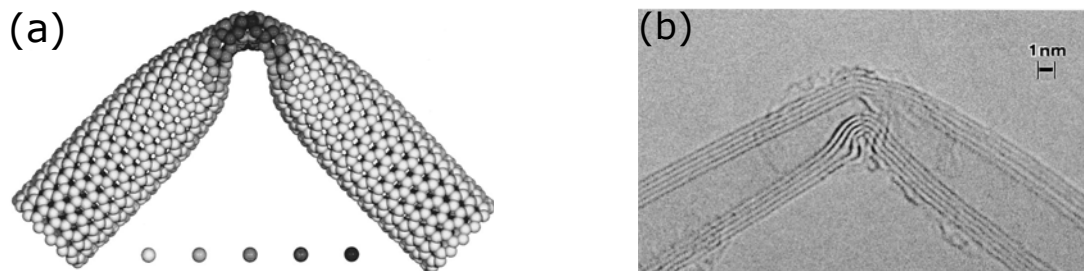


Figure 1.15: a) Simulation de la structure atomique d'un coude obtenu par pliure d'un NTC monoparoie et b) micrographie en champ clair du coude formé sur un MWNT sous contraintes mécaniques [79]

Ainsi, les NTC sont très flexibles, capables de supporter de fortes déformations en traction, torsion et flexion [79]. Ce comportement est dû à la possibilité pour les atomes de carbone d'une feuille de graphène de se réorganiser en formant des pentagones et des heptagones (Figure 1.16).

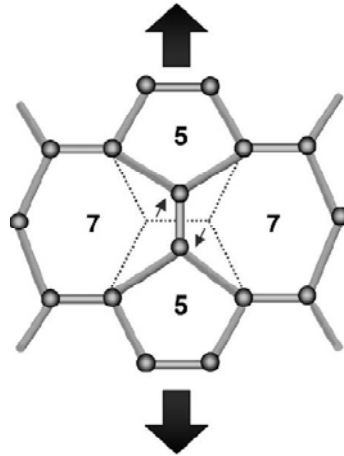


Figure 1.16 : Déformation des hexagones sur un nanotube type fauteuil suite à une extension axiale [7]

Enfin dans le cas des SWNT, une autre étude théorique a montré que le module de Young était dépendant de la taille et de la chiralité des nanotubes, allant de 1,22 TPa pour les tubes (10,0) et (6,6) à 1,26 TPa pour les tubes (20,0) [81, 82].

Si les études théoriques ont été faites sur des modèles de simulation de SWNT, les mesures expérimentales ont été essentiellement effectuées sur des MWNT. Plusieurs groupes se sont attachés à déterminer le module de Young des NTC. Ceci peut-être fait de manière indirecte soit en mesurant la flèche (*ie* le déplacement d'un NTC soumis à une charge) par microscopie à force atomique (AFM) [83, 84] soit en mesurant l'amplitude des vibrations thermiques par microscopie électronique en transmission (MET) [85, 86]. Le module de Young peut aussi être déterminé de manière directe en soumettant un nanotube [87, 88] ou un faisceau de nanotubes [89, 90] à un test de traction observé *in situ* en microscopie électronique à balayage (MEB) ou en MET. Leurs résultats sont présentés dans le Tableau 1.2.

Tableau 1.2 : Modules de Young et contraintes à la rupture des NTC

Module de Young (TPa)	Contrainte à la rupture (GPa)	Type de nanotubes	Méthode de synthèse	Méthode de caractérisation	Référence bibliographique
1,25		SWNT	Ablation laser	MET (vibrations)	[86]
1	30			MEB (traction)	[90]
1,8		MWNT	Arc électrique	MET (vibrations)	[85]
1,28			Arc électrique	AFM	[83]
0,81			Arc électrique	AFM	[84]
0,45	3,6		CVD	MEB (traction)	[89]
0,27 – 0,95	11 - 63		Arc électrique	MEB (traction)	[88]
0,9	150		Arc électrique	MET (traction)	[87]

On constate, d'une part, une grande disparité dans les valeurs expérimentales obtenues et, d'autre part, que ces valeurs ne correspondent pas à celles calculées par simulation. Les valeurs les plus importantes sont données par les méthodes indirectes. Cependant, il est à noter que les incertitudes de calculs liées à ces méthodes peuvent aller jusqu'à 50 % [85, 84], tandis que celles des mesures directes sont de l'ordre de 20 % [87, 89]. Enfin, les différences de mesure constatées entre les échantillons soumis directement à un test de traction s'expliquent par le fait que les NTC testés sont, soit seuls, soit sous forme de faisceau de NTC et surtout que chaque NTC présente des caractéristiques différentes : longueur, diamètre, défauts de structure, impuretés métalliques...

Enfin, Falvo *et al.* ont étudié par AFM la réponse des NTC soumis à de fortes contraintes de déformation [91]. Ils ont ainsi pu observer des MWNT se pliant à de grands angles sans subir de dommage. La Figure 1.17 montre un nanotube (10,5 nm de diamètre et 850 nm de longueur) soumis à des contraintes : le tube est plié d'abord vers l'avant (b), jusqu'à être complètement replié sur lui-même (c), avant d'être déplié et replié dans l'autre sens (d), prouvant ainsi que les nanotubes sont effectivement très flexibles comme l'ont montré les simulations numériques.



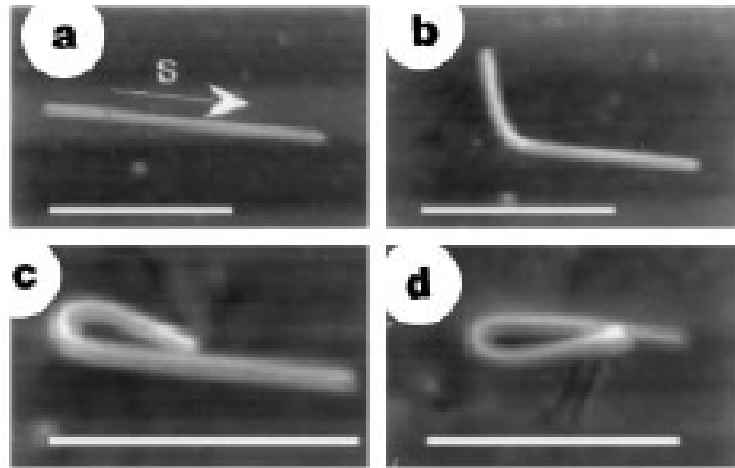


Figure 1.17 : Nanotube de carbone sous contrainte. Sur chaque image la barre blanche représente 500 nm [91]

### 1.4.2 Propriétés de conduction électrique

Le graphite doit sa conductivité électrique aux doubles liaisons  $\pi$ - $\pi$ . Seulement, la mobilité des électrons est exclusivement linéaire : les plans étant faiblement liés entre eux, la conductivité est très faible entre eux [92]. De plus le graphite est un conducteur dont les capacités de transport électrique sont très sensibles aux perturbations géométriques ou chimiques telles que des distorsions ou des dopages.

Avec le nanotube, la principale perturbation vient de l'effet de courbure [93]. En conséquence, selon leur chiralité et leur diamètre, les NTC se comportent soit comme des conducteurs métalliques soit comme des semi-conducteurs [94], [95]. Dans le cas des semi-conducteurs, il semblerait que la largeur de leur bande interdite soit liée à leur diamètre. En effet, plus le diamètre des nanotubes est grand, plus la largeur de la bande interdite est petite et inversement [96]. Enfin, pour les NTC, comme dans le cas du graphite, il y a une anisotropie de la conductivité, la conductivité axiale étant très faible.

Expérimentalement, les MWNT peuvent conduire une très forte densité de courant de  $10^7$  à  $10^9$  A.cm<sup>-1</sup> [97, 98]. La résistivité mesurée à température ambiante d'un MWNT est de l'ordre de  $10^{-8}$  à  $10^{-6}$   $\Omega$ .m [99]. Pour des SWNT à comportement métallique, Smalley *et al.* ont mesuré une résistivité d'environ  $10^{-6}$   $\Omega$ .m à 300 K [100, 28]. La large gamme de résistivité indique que la conductivité électrique est propre à chaque nanotube. Pour comparaison, le Tableau 1.3 présente les résistivités et conductivités électriques des allotropes du carbone et de différents métaux.

Tableau 1.3 : Résistivités et conductivités électriques de quelques matériaux à 300 K [101]

Matériaux	Résistivité ( $10^{-9} \Omega.m$ )	Conductivité électrique ( $10^6 S.m^{-1}$ )
Aluminium	27	37
Argent	16	61
Cuivre	17	58
Graphite	38	26
NTC	$\leq 1000$	$\leq 100$
Or	23	44
Palladium	108	9
Platine	108	9

Ainsi, selon leur diamètre et leur chiralité, les NTC peuvent être conducteurs, semi-conducteurs, voire isolants. Cependant, certains NTC peuvent être d'excellents conducteurs et ainsi devenir les fils les plus conducteurs jamais connus.

### 1.4.3 Propriétés de conduction thermique

La conductivité thermique d'un matériau résulte de l'échange de phonons (générés par vibrations moléculaires) et du déplacement d'électrons dans le matériau. Grâce à cet échange de phonons, le diamant est un conducteur thermique alors qu'il est un isolant électrique réputé. Dans le cas du graphite ainsi que du graphène, c'est le déplacement d'électrons qui est le principal responsable de leur conductivité thermique. Comme dans le cas de la conductivité électrique, la conductivité thermique du graphite, du graphène et des NTC est linéaire. Et, à nouveau, la conductivité thermique est liée à la courbure des NTC. La chiralité est donc importante.

La conductivité thermique du graphène a été estimée à  $3080-5150 W.m^{-1}.K^{-1}$  à température ambiante [102]. Pour un nanotube (10,10) isolé à température ambiante, Berber *et al.* ont estimé par simulation sa conductivité thermique à  $6600 W.m^{-1}.K^{-1}$ . Cette donnée est bien plus élevée que celle du graphite ou du diamant, ce dernier étant connu pour être un excellent conducteur thermique (de 1000 à  $2600 W.m^{-1}.K^{-1}$ ). Expérimentalement, Kim *et al.* ont mesuré sur des MWNT à température ambiante une conductivité de plus de

3000  $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  [103]. Le Tableau 1.4 présente les différentes conductivités thermiques des allotropes du carbone en comparaison à celle de différents métaux.

Tableau 1.4 : Conductivités thermiques à 300 K des allotropes du carbone en comparaison à celles de quelques matériaux [101]

Matériaux	Conductivité thermique ( $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )
Diamant	1000 - 2600
Graphène	3080 - 5150
NTC	3000 - 6600
Aluminium	237
Alumine	23
Argent	429
Cuivre	401
Or	317
Palladium	72

Dans ce tableau, on voit que la conductivité thermique des NTC est bien plus grande que celle de l'argent ou du cuivre, métaux connus pour avoir une forte conductivité thermique.

#### 1.4.4 Propriétés d'émission de champ

Comme nous l'avons vu précédemment, les nanotubes de carbone présentent une longueur extrêmement grande devant leur diamètre. Soumis à un champ électrique, ils vont donc présenter un très fort effet de pointe. Ainsi, avec des tensions relativement faibles, on peut générer à leurs extrémités des champs électriques colossaux capables d'arracher des électrons de la matière et de les émettre vers l'extérieur. C'est l'émission de champ. Cette émission est extrêmement localisée (à l'extrémité du tube) et peut donc servir à envoyer des électrons sur un lieu bien précis, un petit élément de matériau phosphorescent qui constituera le pixel d'un écran plat, par exemple. Le matériau phosphorescent évacue alors l'énergie reçue sous forme de lumière.

En conclusion, de manière générale, les excellentes propriétés des NTC proviennent d'études réalisées par simulation numérique à partir de nanotubes ayant une graphitisation parfaite, une taille, un diamètre et une chiralité bien définis. Dans la réalité, ces paramètres ont un impact énorme sur les propriétés des nanotubes puisque les valeurs obtenues expérimentalement, non seulement, n'atteignent pas les valeurs théoriques mais sont, en plus, très disparates entre elles. Ces disparités sont engendrées par les spécificités de chaque nanotube (chiralité, diamètre, ...) conférant ainsi des propriétés uniques pour chaque NTC. Cependant, de manière globale, les NTC présentent d'excellentes propriétés pouvant être exploitées pour de nombreuses applications.

### **1.4.5 Applications potentielles des NTC**

Nous venons de le voir, en raison de leurs excellentes propriétés mécaniques, électriques, thermiques, d'émission de champ, les NTC pourraient être utilisés pour de nombreuses applications.

Les NTC sont utilisés seuls quand on veut exploiter leur propriété d'émission de champ. Des prototypes d'écrans plats (Samsung et Motorola) ont ainsi déjà été réalisés. Les NTC pourraient également être utilisés pour des lampes luminescentes, comme cathode froide ou comme source portable de rayons X à faible consommation.

En raison de leurs propriétés thermiques, électriques et mécaniques associées à leur surface spécifique, les NTC peuvent également être utilisés comme support de catalyseur [104, 105, 106, 107]

Ensuite, il est envisageable de les utiliser comme « additifs » à d'autres matériaux pour en améliorer les propriétés mécaniques, électriques et thermiques.

En effet, d'un point de vue mécanique, les NTC présentent une excellente rigidité tout en étant extrêmement légers. Ils peuvent donc contribuer au renforcement des matrices polymères qui sont peu rigides. L'ajout de NTC dans des matrices métalliques ou oxydes permet également l'obtention de matériaux composites plus résistants avec un gain de poids considérable. Ces matériaux seraient alors utilisables dans les domaines de l'aéronautique ou de l'automobile.

Cette excellente tenue mécanique, associée à la bonne conductivité électrique des NTC, nous permet d'imaginer de nouveaux matériaux aux propriétés combinées, comme par exemple un câble électrique composé de nanotubes de carbone qui présenterait 10 fois moins

de résistance électrique qu'un câble en cuivre avec un gain de poids considérable. De plus, la conductivité électrique peut être un atout pour des matrices peu conductrices comme les matrices céramiques. Enfin, à basse température, certains nanotubes deviennent supraconducteurs. Une étude sur un matériau aluminium/NTC a montré qu'en dessous de 80 K la résistivité du matériau composite devenait nulle [108].

Enfin, grâce à leur propriété de conduction thermique, les NTC seraient d'excellents candidats pour une application dans des matrices thermoélectriques. Ils pourraient aussi être utilisés dans des drains thermiques.

## 1.5 Problématique de l'étude

### 1.5.1 La mise en œuvre des NTC : un défi !

Comme nous venons de le voir, les NTC possèdent d'excellentes propriétés mécaniques, un comportement de conducteur électrique ou de semi-conducteur, un pouvoir d'émission sous champ électrique, de remarquables propriétés thermiques... L'ensemble de ces propriétés exceptionnelles est à l'origine des nombreuses recherches lancées depuis leur découverte, notamment dans le domaine des matériaux composites.

De nombreuses études sur des composites à matrice polymère ont déjà été menées. Les résultats obtenus sont plus qu'encourageants. Par exemple, des composites cellulose/MWNT, où des MWNT ont été incorporés à des fibres de cellulose, ont montré une augmentation de leur surface spécifique de 80 %, une amélioration de leur module de Young de 107 % et une amélioration de leur résistance en traction de 86 % [109]. L'étude des composites polymères est un domaine actif et de nombreuses équipes travaillent sur ce sujet dont certaines en collaboration avec Arkema dans le cadre du projet GENESIS.

Malheureusement, ces propriétés n'ont pas encore pu être utilisées avec succès dans les composites à matrice inorganique en raison de la difficulté à incorporer efficacement les NTC dans ces matrices. Les deux principales limites à cette incorporation sont :

- le manque de dispersibilité des NTC aussi bien dans les solvants que dans les matrices polymères, céramiques et/ou métalliques,
- le manque de compréhension des phénomènes à l'interface matrice/NTC.

En effet, les NTC produits industriellement par CVD se présentent sous forme de pelotes dans lesquelles les NTC sont enchevêtrés (cf §1.2.3). Ils ne se dispersent donc pas dans les matrices mais forment des agrégats au sein des composites ce qui résulte en une hétérogénéité de propriétés. Ainsi, par exemple, Kuzumaki *et al.* ont étudié la microstructure et les propriétés de traction de nanocomposites Al/NTC (5 et 10 % volumique en NTC) préparés par mélange de poudres suivi d'un pressage et d'une extrusion à chaud [110]. Soumis à des essais de traction, l'aluminium seul peut supporter une élévation de plus de 40 % alors que les composites Al/NTC n'ont pu aller au delà d'une élévation de 30 %. Ces résultats sont principalement dus à une dispersion inhomogène des NTC dans la matrice.

A ce problème de dispersion des NTC s'ajoute le rôle important de l'interface entre les NTC et la matrice. Une interface contrôlée avec de fortes interactions entre les NTC et la matrice conduit généralement à une amélioration du transfert de charge.

Par exemple, Ci *et al.* ont étudié l'interface entre l'aluminium et des NTC pour des composites Al/NTC soumis à des recuits entre 400 et 950 °C [111]. En observant leurs échantillons au microscope électronique en transmission, ils se sont aperçus qu'après recuit il y avait apparition de  $Al_4C_3$ . Ces carbures sont susceptibles de contribuer à l'amélioration de l'interface entre l'aluminium et les nanotubes.

La présence d'une liaison chimique entre les NTC et la matrice peut donc être un moyen d'améliorer l'interface. Une fonctionnalisation inorganique via un dépôt de nanoparticules métalliques en surface des NTC peut donc être un excellent moyen de former des liaisons chimiques, permettant d'obtenir, après dispersion dans la matrice, une interface forte entre les NTC et le métal. Une étude du dépôt contrôlé de particules inorganiques à la surface des NTC est donc essentielle.

Cependant, du fait de leur surface inerte, le dépôt de nanoparticules inorganiques se fait le plus souvent après un traitement des nanotubes : la fonctionnalisation organique. Cette fonctionnalisation organique a pour objectif de modifier la solubilité des NTC dans un grand nombre de solvants afin d'entraîner une désagglomération significative mais aussi d'améliorer la réactivité de surface des NTC. Ainsi, de manière générale une fonctionnalisation organique est indispensable pour avoir une dispersion uniforme des NTC dans les composites, point essentiel à l'obtention de bonnes propriétés.

En conclusion, l'étude des composites matrice inorganique/NTC pose encore de nombreuses questions sans réponse. Les techniques habituelles d'élaboration entraînent le

plus souvent des dommages pour les nanotubes et ne permettent pas d'aller directement diffuser au sein d'une pelote de nanotubes. C'est dans ce contexte qu'Arkema a choisi de collaborer avec l'équipe « Fluides Supercritiques » de l'ICMCB où s'est déroulée cette thèse. En effet, nous proposons ici d'utiliser les fluides supercritiques pour réaliser la fonctionnalisation organique et inorganique des NTC en vue de leur incorporation dans des matrices inorganiques. L'intérêt des fluides supercritiques pour la fonctionnalisation est illustré dans la partie suivante.

## 1.5.2 Les fluides supercritiques (FSC)

### 1.5.2.1 Qu'est qu'un fluide supercritique ?

Les corps purs possèdent trois états de la matière (solide, liquide et gaz) qui peuvent être décrits par l'équation  $f(p, T, V) = 0$  qui relie les variables pression, température et volume molaire. La Figure 1.18 représente la projection de l'enveloppe tracée par cette équation à volume constant dans le plan  $(p, T)$ .

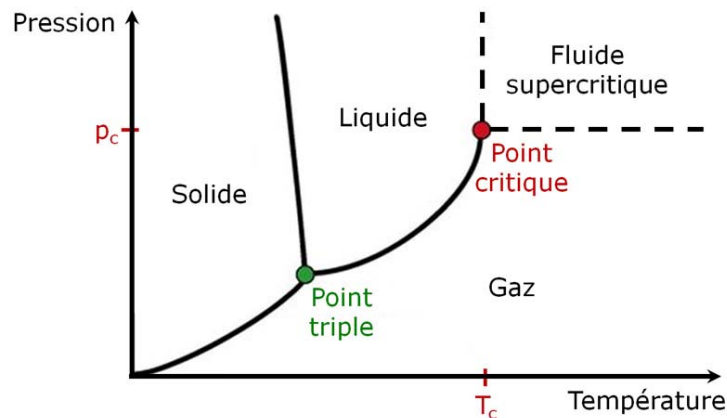


Figure 1.18 : Diagramme de phases d'un corps pur dans l'espace  $(p, T)$

Un fluide supercritique peut-être défini comme un fluide dense, non condensable, dont les variables pression et température sont supérieures à celles du point critique ( $p_c, T_c$ ). Un tel fluide possède des propriétés physico-chimiques (densité, viscosité, diffusivité) intermédiaires entre celles des liquides et celles des gaz.

Lorsque, la température augmente, la viscosité diminue et la capacité du fluide à s'écouler augmente. C'est pourquoi, dans un milieu fluide supercritique, la viscosité est

proche de celle d'un gaz. Il en est de même pour le coefficient de diffusion d'un soluté, qui est plus important dans un fluide supercritique que dans un liquide. Ainsi, au delà de leur point critique, les fluides présentent des propriétés de transport avantageuses par rapport aux liquides.

L'un des intérêts majeurs des milieux fluides supercritiques pour réaliser des transformations physiques ou chimiques est la possibilité de moduler de façon continue les propriétés du fluide (densité, viscosité, coefficient de diffusion,...), depuis celles du liquide jusqu'à celles du gaz, par de simples variations de pression et/ou de température. Le Tableau 1.5 donne un ordre de grandeur des propriétés d'un fluide en phase liquide, gaz et supercritique.

Tableau 1.5 : Ordre de grandeur de la masse volumique, de la viscosité dynamique et du coefficient de diffusion pour les liquide, fluide supercritique et gaz

Propriété	Liquide	Fluide Supercritique	Gaz
Masse volumique $\rho$ (kg.m <sup>-3</sup> )	600 - 1600	100 - 900	0,6 - 2
Viscosité dynamique $\eta$ (Pa.s)	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-5</sup> – 10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-5</sup>
Coefficient de diffusion D (m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	10 <sup>-9</sup>	10 <sup>-8</sup>	10 <sup>-5</sup>

Le Tableau 1.6 présente les coordonnées critiques de quelques fluides usuels utilisés pour l'élaboration de matériaux en milieux fluides supercritiques.

Tableau 1.6 : Coordonnées critiques des fluides les plus couramment utilisés pour l'élaboration de matériaux

Fluide	T <sub>c</sub> (°C)	p <sub>c</sub> (MPa)	$\rho_c$ (kg.m <sup>-3</sup> )
CO <sub>2</sub> – dioxyde de carbone	31	7,38	468
H <sub>2</sub> O – eau	374	22,10	317
CH <sub>3</sub> OH – méthanol	240	7,95	275
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH – éthanol	243,1	6,39	280
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHOH – isopropanol	235,6	5,37	274

L'accessibilité des coordonnées critiques du CO<sub>2</sub> explique en partie son utilisation dans la plupart des procédés mettant en œuvre la technologie supercritique à l'échelle industrielle (imprégnation, extraction, séchage, etc).



### 1.5.2.2 Illustration de l'intérêt des fluides supercritiques pour la fonctionnalisation des NTC

Dans le domaine des matériaux, l'utilisation des fluides supercritiques fait l'objet d'intenses recherches afin de tirer profit des propriétés spécifiques de ces milieux réactionnels pour élaborer des nanomatériaux aux propriétés contrôlées et pour lesquels il existe de nombreuses applications : chimie fine, cosmétique, industrie agroalimentaire, industrie pharmaceutique, détergents, énergie, peintures, télécommunications, etc [112, 113, 114, 115, 116]. Ainsi, les fluides supercritiques proposent une alternative originale et performante pour la synthèse de nouveaux matériaux nanostructurés.

Ces dernières années de nombreux matériaux (oxydes, métaux, matériaux hybrides) ont été synthétisés à l'ICMCB au sein du groupe FSC. Nous pouvons par exemple citer les oxydes  $\text{Nd}_2\text{NiO}_4$  [117] ou  $\text{NiMoO}_4$  [118] pour des applications pour piles SOFC ou pour la catalyse, respectivement. Les FSC ont aussi servi à la synthèse de nanoparticules de cuivre supportées [119], de nanoparticules d'architecture cœur-écorce  $\text{Al}_2\text{O}_3@\text{BaTiO}_3$  [120] ou encore de nanoparticules d'aluminium [121].

Ainsi, les FSC peuvent être utilisés avec succès pour effectuer des dépôts métalliques (film, nanoparticules...) en surface de substrats [122]. Grâce aux FSC, il est possible de contrôler la taille et la forme des nanoparticules déposées en jouant sur différents paramètres tels que la température, la quantité de précurseur, le temps de réaction ou encore le milieu réactionnel (Figure 1.19) [123, 119]. Marre *et al.* ont ainsi montré qu'il était possible de contrôler le dépôt de nanoparticules de cuivre en surface de billes de silice en milieu  $\text{CO}_2$ /alcool supercritique. La nature de l'alcool, utilisé comme co-solvant, permettrait de moduler la cinétique de réduction du précurseur jusqu'à deux ordres de grandeur. Il s'agit d'un processus maintenant modélisé [119, 124].

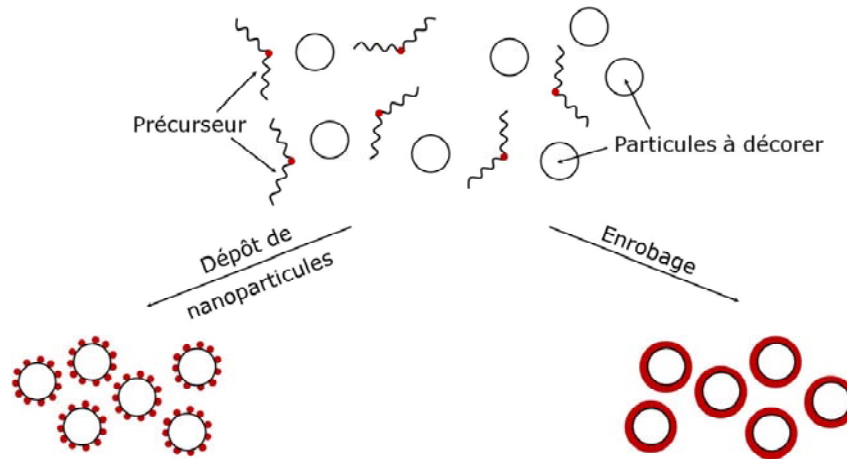


Figure 1.19 : Nanostructuration en surface de matériaux en milieux fluides supercritiques

Nous sommes donc en mesure de synthétiser des nanoparticules métalliques et de les déposer en surface des NTC. Pour parvenir à un dépôt homogène, et ce même au cœur des pelotes, nous savons que les propriétés de transport dans le  $\text{CO}_2$  supercritique ( $\text{scCO}_2$ ) sont favorisées et doivent permettre une imprégnation à cœur des pelotes de NTC.

Ainsi, grâce à ces exemples, nous avons montré, qu'en raison des propriétés spécifiques des FSC permettant de contrôler le dépôt de nanoparticules à la surface d'un substrat et de la capacité du  $\text{scCO}_2$  à imprégner des systèmes poreux, l'utilisation des milieux fluides supercritiques semble particulièrement adaptée à notre étude. En effet, ils devraient nous permettre d'aller au cœur même des pelotes de NTC et de procéder à leur fonctionnalisation organique et inorganique de façon homogène, deux des principaux objectifs de cette thèse. Ceux-ci sont présentés dans le paragraphe suivant.

### 1.5.3 Objectifs de la thèse

Comme nous l'avons vu, l'incorporation des NTC dans une matrice métallique nécessite une bonne dispersion des NTC, une amélioration de leur réactivité de surface et la formation d'une bonne interface entre les NTC et le métal. Ceci peut être obtenu par une modification de surface des NTC et le dépôt de nanoparticules métalliques. Ces fonctionnalisations devraient permettre d'obtenir un composite métal/NTC présentant de bonnes propriétés mécaniques, électriques et thermiques.

Ainsi, les objectifs de la thèse sont triples. Il s'agit de :

- réaliser la fonctionnalisation organique des NTC via une oxydation de surface en vue de leur dispersion et de l'amélioration de leur réactivité de surface,
- effectuer la fonctionnalisation inorganique des NTC via un dépôt de nanoparticules métalliques à leur surface dans le but d'optimiser l'interface métal/NTC et de tenter de remplir complètement les pelotes de NTC,
- élaborer un matériau composite massif métal/NTC aux propriétés améliorées.

Cette thèse s'articule autour de quatre chapitres. Le premier a pour objectif de présenter les caractéristiques et propriétés des NTC et le contexte de cette étude.

Dans le chapitre 2 de ce manuscrit, je présenterai la fonctionnalisation organique des NTC via une oxydation de leur surface. Cette étude a conduit à la mise en place d'une voie de fonctionnalisation innovante en utilisant de l'eau oxygénée comme oxydant. Le protocole a été optimisé et le milieu caractérisé afin de pouvoir proposer un mécanisme de fonctionnalisation. Ces travaux ont fait l'objet d'un dépôt de brevet.

Le dépôt de nanoparticules métalliques en surface des NTC sera abordé dans le chapitre 3. Nous nous sommes servis de nanoparticules « modèles » de palladium et d'argent pour mettre en évidence une éventuelle influence de la modification de surface réalisée dans le chapitre précédent. Nous avons procédé aux caractérisations microstructurale (homogénéité du dépôt) et structurale (interface NTC-métal) des systèmes NTC-Pd et NTC-Ag.

Enfin, dans le dernier chapitre, je présenterai l'élaboration de matériaux composites Cu/NTC. Le choix du cuivre s'explique, d'une part, par le fait que sa synthèse en milieux FSC est maîtrisée au sein du groupe et, d'autre part, parce qu'il s'agit d'un métal avec d'excellentes propriétés de conduction électrique et thermique mais dont le dépôt sur NTC est encore un défi pour les scientifiques. Le dépôt de cuivre a été réalisé sur des NTC préalablement décorés de palladium. Nous avons fait varier la quantité de cuivre incorporé en procédant à des dépôts successifs. Enfin, à partir de ces poudres NTC/Cu, des composites ont été obtenus par frittage conventionnel et frittage flash avec une composition en NTC variant entre 0 et 10 % en volume.

## *Chapitre 2*

---

### *Oxydation de surface des NTC*



Comme nous l'avons explicité dans le chapitre précédent, les nanotubes de carbone présentent d'excellentes propriétés électriques, thermiques et mécaniques. Cependant, pour pouvoir exploiter ces propriétés, il est nécessaire que les NTC se dispersent aussi bien dans des solvants que dans des matrices organiques et inorganiques. Malheureusement, l'enchevêtrement des NTC en pelotes associé à une faible réactivité de surface empêche leur dispersion et par conséquent leur utilisation industrielle. Pour surmonter ces limites, la surface des NTC peut être modifiée de façon covalente ou non covalente.

Une modification de surface covalente implique l'incorporation directe en surface des NTC de nouvelles fonctions organiques [125]. En revanche une modification de surface non covalente ne conduit pas à une modification de la structure intrinsèque des NTC mais à l'adsorption de surfactants [126, 127], de polymères, d'ADN [128] ou de macromolécules biologiques [129]. Elle met donc en jeu des interactions physiques de type Van der Waals, ...

En modifiant la réactivité de surface des NTC, ces fonctionnalisations peuvent alors permettre d'accrocher des molécules organiques plus complexes ou des nanoparticules métalliques [130, 131]. La fonctionnalisation non covalente conduit cependant à l'introduction d'une entité supplémentaire entre les nanotubes et une éventuelle matrice ce qui peut engendrer au final une « pollution » du matériau composite que l'on souhaite obtenir et donc une dégradation de ses propriétés. Nous nous sommes donc intéressés à la modification de surface covalente et, plus particulièrement, à l'oxydation de surface des NTC. Réalisée de manière générale selon des techniques de chimie organique classiques (reflux,...), cette modification de surface a été étudiée en milieux fluides supercritiques dans le cadre de ces travaux de thèse.

## 2.1 Etat de l'art de la fonctionnalisation organique des NTC

### 2.1.1 Généralités

La fonctionnalisation organique est un excellent moyen pour modifier les propriétés de surface des NTC et créer des nanostructures plus complexes et multifonctionnelles [14, 132]. Diverses réactions chimiques peuvent être mises en œuvre pour modifier la surface des NTC [133] : estérification, amidation [134], réaction de substitution sur des NTC préalablement

fluorés [135], réaction de Diels-Alder [136], etc... (Figure 2.1). Le greffage de ces molécules complexes nécessite souvent des méthodes de synthèse en plusieurs étapes (Figure 2.2).

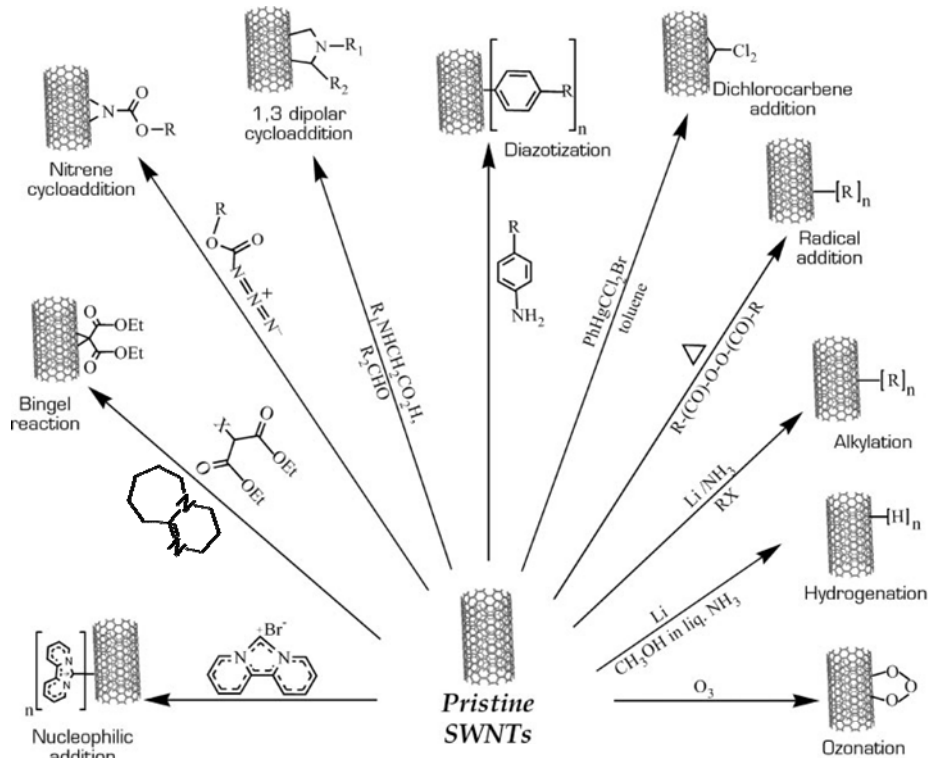


Figure 2.1 : Différentes réactions de fonctionnalisation de surface des nanotubes de carbone [133]

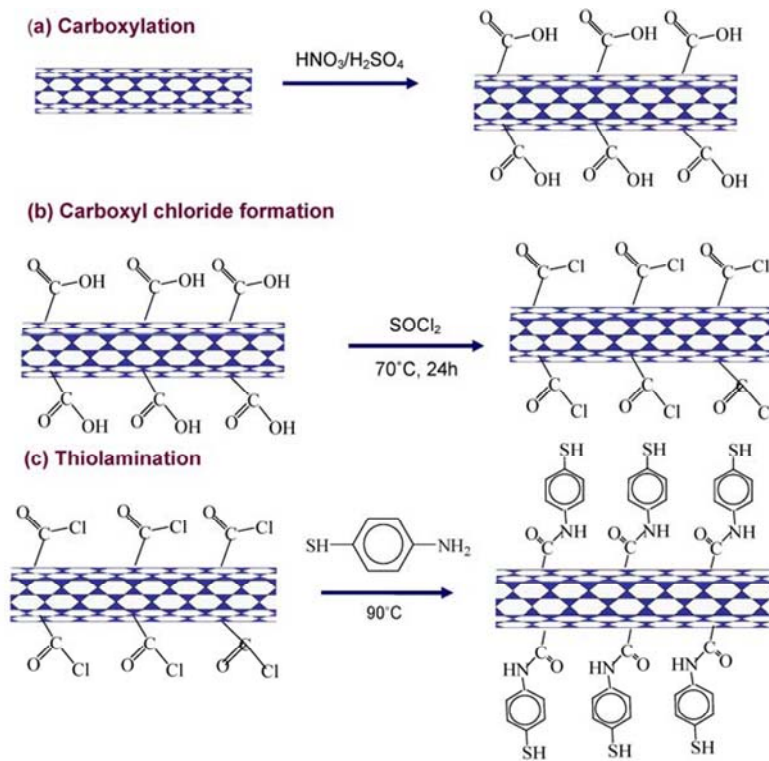


Figure 2.2 : Thiolamination des NTC [130]

Cependant, la plupart des fonctionnalisations organiques ne se font qu'après une première étape de purification des NTC ou de pré-fonctionnalisation avec la création de fonctions fluorées, soufrées, azotées, oxygénées,... en surface des NTC. En effet, de nombreux éléments peuvent être incorporés à la surface des NTC. Les greffages de fluor, d'azote, de soufre et d'oxygène sont les plus étudiés du fait de la réactivité chimique de ces éléments, permettant ainsi aux NTC d'améliorer leur réactivité de surface.

La fluoration des NTC se réalise le plus souvent en les soumettant à un flux de  $F_2$  pour former des fluorocarbures (FC) [137, 138, 139].

De même, il est possible d'incorporer de l'azote dans les NTC en les exposant à un flux d'ammoniac  $NH_3$  [140]. Il existe cependant d'autres méthodes telles que le bombardement des NTC par des ions  $N_2^+$  [141, 142]. Plus atypique, il est possible d'incorporer l'azote directement lors de la formation des NTC [143]. Par exemple, il peut s'agir d'une méthode de production des NTC par arc électrique, dans laquelle le gaz de la chambre est remplacé par un mélange  $He + N_2$ . La quantité d'azote incorporé dépend de la proportion de diazote introduite. Des NTC  $CN_x$  peuvent aussi être obtenus par CVD où la décomposition du gaz carboné se fait en présence de  $N_2$  ou  $NH_3$  [144]. Selon la méthode utilisée, l'incorporation d'azote conduit à la formation de différentes fonctions azotées comme présenté sur la Figure 2.3.

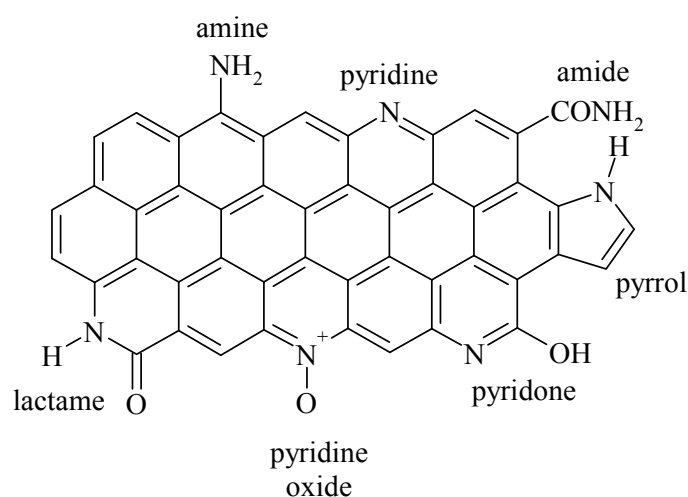


Figure 2.3 : Différents types de fonctions azotées pouvant être greffées sur le graphite [140]

Comme pour l'azote, la sulfuration peut se faire en phase gaz ou en phase aqueuse. Konya *et al.* utilisent un broyeur à billes dans lequel ils font passer un flux de sulfure d'hydrogène ( $H_2S$ ) ou de méthanthiol ( $CH_3SH$ ) leur permettant ainsi d'introduire des groupements thiols ou thioéthers [145]. En phase aqueuse, les NTC sont, par exemple, traités



avec du thionyl de chlore ou de l'acide sulfurique [146]. Il existe aussi d'autres procédés comme une sulfonation avec du trioxyde de soufre [147] ou encore une sulfuration par photolyse de disulfure cyclique [148] créant ainsi des fonctions thiols, sulfones ou encore sulfures de carbone.

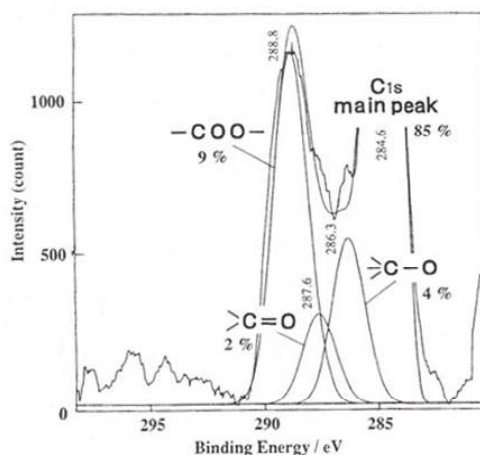
La fluoration, l'amidation et la sulfuration conduisent toutes à une modification de surface en créant des fonctions fluorées, azotées et soufrées. Cependant, ces techniques nécessitent l'utilisation de produits chimiques spécifiques et parfois difficiles à utiliser (HF). Ainsi, la technique la plus communément employée est l'oxydation de surface des NTC. Elle conduit, comme nous allons le voir, à une bonne dispersion des NTC dans les solvants et les matrices. C'est donc à celle-ci que nous nous sommes intéressés et qui sera développée par la suite.

### 2.1.2 Oxydation de surface des NTC

La fonctionnalisation de surface des NTC la plus répandue est la formation de groupements acide carboxylique/ester, cétone/aldéhyde ou alcool [149, 150, 151, 152]. Pour parvenir à la formation de groupements oxygénés, de nombreux oxydants peuvent être utilisés tels que  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{OsO}_4$ ,  $\text{RuO}_4$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$ , air, ... [153, 70, 154, 155].

Servant à la purification des NTC, l'acide nitrique ou le mélange d'acides nitrique et sulfurique sont les oxydants les plus utilisés (cf Chap 1, § 1.3) et les premiers à avoir été testés pour la fonctionnalisation des NTC. En effet, en 1994, Tsang *et al.* [156] constatent une modification de surface des NTC traités par une solution concentrée d'acide nitrique. C'est en observant au microscope électronique en transmission les nanotubes traités qu'ils s'aperçoivent que, non seulement, les extrémités des nanotubes ont été ouvertes mais aussi que les zones abimées ou défectueuses des parois ont été attaquées par l'acide.

Cette fonctionnalisation des nanotubes a été par la suite mise en évidence par Hiura *et al.* [70]. Une étude XPS de leur échantillon purifié par  $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$  montre que 15 % molaire du carbone constituant les nanotubes sont reliés à des fonctions oxygénés (Figure 2.4 et Tableau 2.1). Un tel pourcentage implique que, non seulement, les bouts des nanotubes sont attaqués mais que les parois sont aussi modifiées.

Figure 2.4 : Spectre XPS  $C_{1s}$  désommé de NTC fonctionnalisés par  $KMnO_4/H_2SO_4$  [70]Tableau 2.1 : Répartition des fonctions en surface des nanotubes fonctionnalisés par  $KMnO_4/H_2SO_4$  [70]

Energie de liaison (eV)	Fonction	Répartition du carbone (% molaire)
284,6	C-C ( $sp^2$ )	85
286,3	C-O	4
287,6	COO-	2
288,8	C=O	9

Puis, en 1995, Esumi *et al.* [153] ont cherché à déterminer les effets de divers traitements chimiques sur les NTC dans le but d'obtenir une meilleure dispersion des nanotubes. Pour cela, des échantillons de NTC sont portés à reflux dans une solution d'acide nitrique concentrée ou dans un mélange d'acides nitrique et sulfurique. Une fois traités, les nanotubes sont soumis à un dosage acido-basique. Ce dosage est celui proposé par Boehm *et al.* en 1966 pour doser les différents sites acides présents en surface du graphite en utilisant différentes bases [157]. Les NTC sont mis en solution dans NaOH à  $10^{-3}$  mol.l<sup>-1</sup> afin d'obtenir l'acidité totale à la surface des NTC. La solution est passée aux ultrasons pendant 2 heures puis laissée au repos pendant 30 minutes. Après filtration, le filtrat est dosé par une solution de HCl à  $10^{-3}$  mol.l<sup>-1</sup> pour déterminer la quantité de NaOH n'ayant pas réagi [158]. Il en ressort que, sur les NTC, se forment des groupements acides fonctionnels dont la concentration augmente en fonction du temps de traitement. Le Tableau 2.2 présente les résultats en milliéquivalent par gramme ce qui correspond au nombre de millimoles de fonctions par gramme de NTC. Ces résultats mettent en évidence les effets du traitement par l'acide. Celui-ci est plus efficace avec un mélange d'acides qu'avec l'acide nitrique seul, ceci étant sûrement dû à la différence du pouvoir d'oxydation entre les deux acides. Ce mélange d'acides nitrique et sulfurique sera

notre système de référence pour lequel nous proposerons par la suite une quantification des groupements fonctionnels.

Tableau 2.2 : Concentration des sites acides sur les nanotubes de carbone après traitement [153]

Acide	Temps de traitement	méq/g
(référence)	0	2
HNO <sub>3</sub>	4 heures	2,4
HNO <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10 minutes	1,8
HNO <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	20 minutes	2,8

Comparativement à la fonctionnalisation par HNO<sub>3</sub> ou par le mélange HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, la fonctionnalisation des nanotubes de carbone par le peroxyde d'hydrogène a été un peu moins développée car cet oxydant est moins puissant que les acides. Cependant, il présente l'avantage de pouvoir être utilisé à pH neutre et de mettre en œuvre une chimie plus propre.

Ainsi, Miyata *et al.* [159] ont montré que H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pouvait oxyder de manière sélective les nanotubes de carbone monoparois semiconducteurs, conduisant à un produit final composé à plus de 80 % molaire de SWNT conducteurs.

Kim et Chung [160] ont quant à eux mis au point une méthode de prétraitement des nanotubes de carbone en vue de leur incorporation dans des matrices polymères. Les nanotubes sont mis en solution dans du peroxyde d'hydrogène et soumis aux ultrasons. Le pH est ensuite ajusté entre 5 et 7 puis les NTC sont séchés par lyophilisation. L'étape d'oxydation par H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, associée à des ultrasons, conduit à la substitution d'atomes de carbone par des groupements hydroxyles et carboxyles (Figure 2.5). Cette étape s'effectue à une température supérieure à 30 °C mais n'excédant pas 70 °C pendant une durée allant de 50 à 130 minutes. Une température trop basse ou un temps de réaction trop court aboutirait à une oxydation trop faible. En revanche, une température trop élevée ou un temps de réaction trop long pourrait endommager ou détruire les nanotubes de carbone.

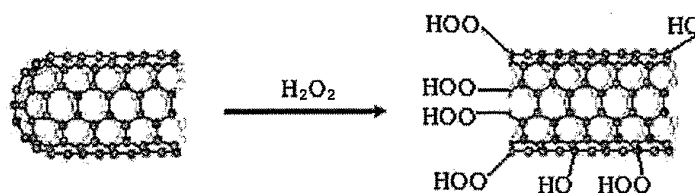


Figure 2.5 : Oxydation, par H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, sous ultrasons, d'atomes de carbone en fonctions carboxyles ou hydroxyles [160]

Peng et al. [161] ont également étudié les effets d'une oxydation de MWNT en milieu aqueux par H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Les nanotubes sont placés dans une solution de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30 % massique) à 65 °C pendant 1 à 6 jours. L'évolution de la fonctionnalisation des nanotubes est suivie par XPS. Les données XPS confirment l'apparition de groupements fonctionnels en surface des nanotubes. Il est aussi évident que l'apparition de ces groupements est fonction du temps d'oxydation (Tableau 2.3).

Tableau 2.3 : Répartition du carbone C<sub>1s</sub> selon les fonctions de surface obtenues par analyse XPS semi quantitative des NTC oxydés par H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [161]

Jours d'oxydation	Groupements fonctionnels			
	C-C (%)	C-OH (%)	C=O (%)	COOH (%)
0	96,09	0,00	0,00	0,00
1	45,33	29,82	9,43	8,61
2	34,40	34,49	10,62	7,23
3	26,68	44,32	8,96	9,64
4	24,74	46,05	9,61	7,70
5	24,61	28,64	17,04	8,05

Ces données montrent que la formation de groupements OH est bien plus importante que celle de COOH. En parallèle, la quantité de C-OH se stabilise au bout de 3 jours puis chute au bout de 5 jours tandis que celle de C=O augmente. Cela laisse penser, qu'au bout d'un certain temps, les fonctions C-OH ont tendance à s'oxyder en C=O.

Un autre oxydant peut encore être utilisé. Il s'agit de l'eau de Javel. Dans le brevet WO2006/087450 [162], Arkema propose un procédé de traitement des NTC au moyen d'hypochlorite de sodium (NaOCl). Celui-ci permet d'obtenir une grande quantité de fonctions oxygénées en surface *ie* un ratio atomique oxygène/carbone supérieur ou égal à 5 % et une bonne dispersion des nanotubes dans les milieux polaires. L'inconvénient de cette méthode est que le sodium provenant de l'eau de javel n'est pas éliminé.

Les techniques présentées dans cette partie permettent d'oxyder aussi bien les NTC monoparois que multiparois. Cependant, toutes les techniques que nous venons de présenter conduisent à des nanotubes obtenus en solution. Ainsi, en fin de réalisation une étape de

filtration suivie d'une étape de séchage des nanotubes de carbone est nécessaire ce qui peut être un problème puisque ces étapes sont coûteuses à l'échelle industrielle.

Pour s'affranchir de cet inconvénient, les milieux fluides supercritiques peuvent être utilisés. Cependant, la fonctionnalisation des nanotubes de carbone en milieux FSC a donné lieu à très peu d'études. A notre connaissance, seulement deux études ont été publiées sur ce sujet, dans l'eau supercritique ( $p_c = 22,1$  MPa et  $T_c = 374$  °C).

La première méthode décrite par Park *et al.* concerne des nanotubes multiparois traités dans l'eau supercritique en présence d'acide nitrique [163]. Les NTC obtenus présentent des atomes de carbone de surface supportant des groupements  $-CH_2$ ,  $-C-OH$  et  $C-O-C$ .

La deuxième étude [164], réalisée dans l'eau supercritique sur des nanotubes multiparois, en présence ou non d'oxygène de l'air, conduit à l'ouverture et à une oxydation non contrôlée des NTC.

Le Tableau 2.4 reprend les conditions opératoires utilisées pour ces deux études. On constate que ces fonctionnalisations sont réalisées à très hautes températures et pressions.

Tableau 2.4 : Conditions opératoires de fonctionnalisation des NTC en eau supercritique

	Park et al. [163]	Chang et al. [164]
<b>Réactif</b>	HNO <sub>3</sub> à 0,4 ; 0,6 ou 0,8 M	O <sub>2</sub> de l'air
<b>Température</b>	380 °C	400 – 600 °C
<b>Pression</b>	29 MPa	20,6 à 41,1 MPa
<b>Temps de réaction</b>	10 – 180 minutes	30 – 120 minutes
<b>Résultats</b>	Formation non quantifiées de fonctions $-CH_2$ ; $-COH$ ; $-COC$	Ouverture et oxydation non contrôlée des NTC

En résumé, cette étude bibliographique montre que de nombreux oxydants peuvent être utilisés pour greffer différentes fonctions oxygénées en surface des NTC. Cette oxydation de surface permet la désagglomération des NTC car (i) les fonctions greffées sont hydrophiles et permettent ainsi aux nanotubes de mieux se disperser en milieu aqueux [70, 160], (ii) la présence de ces fonctions affaiblit les forces de Van der Waals qui maintiennent les nanotubes étroitement liés.

La fonctionnalisation des NTC est donc d'une importance primordiale pour améliorer la réactivité et la dispersion des NTC. Nous avons vu qu'elle pouvait être réalisée de plusieurs

manières comme la fluoration, l'amidation ou la sulfuration. Cependant, la méthode la plus communément employée est une oxydation des NTC en phase aqueuse par des acides créant des fonctions acides carboxyliques, hydroxyles, ester... Cette méthode présente tout de même deux inconvénients majeurs : 1) la forte agressivité du traitement acide et 2) le séchage des NTC qui nécessite des appareillages coûteux à l'échelle industrielle.

D'autres techniques ont donc été développées, notamment celles utilisant le peroxyde d'hydrogène comme oxydant. L'inconvénient est que la cinétique d'oxydation par  $H_2O_2$  en solution aqueuse à pression atmosphérique et température modérée (inférieure à  $100\text{ }^\circ\text{C}$ ) est relativement lente puisqu'elle nécessite environ 6 jours de traitement [161]. Ainsi nous nous proposons de mettre en œuvre l'oxydation par  $H_2O_2$  sous pression et en température pour améliorer la cinétique de réaction. Avant cette étude, l'oxydation des NTC par  $H_2O_2$  dans ces conditions n'avait jamais été réalisée. Comme nous l'avons montré précédemment, deux études ont été réalisées en eau supercritique avec  $HNO_3$  et  $O_2$  comme oxydants [163, 164]. La mise en œuvre de  $H_2O_2$  dans l'eau supercritique ne nous a pas paru être la meilleure solution dans la mesure où  $H_2O_2$  est généralement totalement décomposé au-delà de  $200\text{ }^\circ\text{C}$ . Nous avons donc choisi d'effectuer l'oxydation en milieu  $CO_2/EtOH$  aux environs de  $200\text{ }^\circ\text{C}$ . En effet, la réaction sera favorisée grâce aux propriétés de transport du  $CO_2$  qui est aussi un solvant de choix pour cette gamme de température. L'ajout d'éthanol a pour but d'aider la solubilisation de l'eau oxygénée dans le dioxyde de carbone.

## 2.2 Oxydation des nanotubes de carbone par $H_2O_2$ sous pression et en température

Dans cette partie seront présentés la procédure expérimentale et le montage mis en place pour l'oxydation des NTC par  $H_2O_2$  sous pression et en température. Puis, après une caractérisation des NTC « bruts » utilisés dans cette étude, nous procéderons à la comparaison de trois méthodes d'oxydation. Enfin, nous étudierons l'influence de la fonctionnalisation sur la déstructuration des NTC.

### 2.2.1 Procédure expérimentale

Le schéma du montage expérimental est présenté sur la Figure 2.6. Il est constitué d'un réacteur réservoir de 50 cm<sup>3</sup> (2), d'une pompe liquide haute pression (1) pour l'injection du CO<sub>2</sub> et d'un agitateur magnétique pour homogénéiser la solution. Pour pouvoir être pompé liquide, le CO<sub>2</sub> est refroidi par un cryostat placé en sortie de la bouteille. La vanne de sortie (3) permet de dépressuriser le réacteur et de récupérer les solvants.

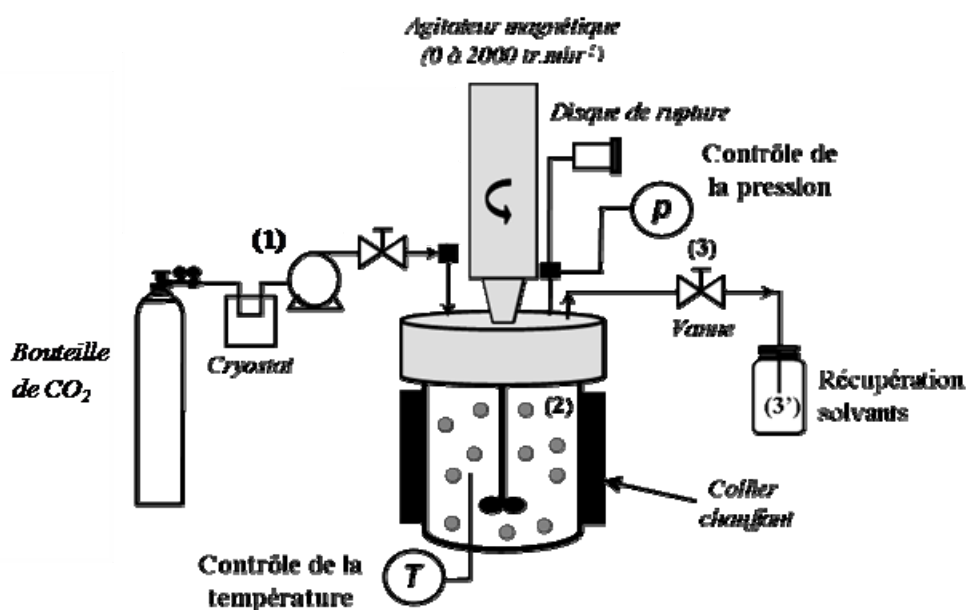


Figure 2.6 : Schéma du montage expérimental du réacteur batch agité

Par mesure de sécurité et afin d'éviter toute contamination dans les autres zones du laboratoire, une hotte spéciale a été entièrement dédiée aux nanotubes de carbone. Un nouveau montage réactionnel a donc été mis en place. La Figure 2.7 est une photographie du dispositif expérimental développé dans le cadre de ces travaux de thèse.

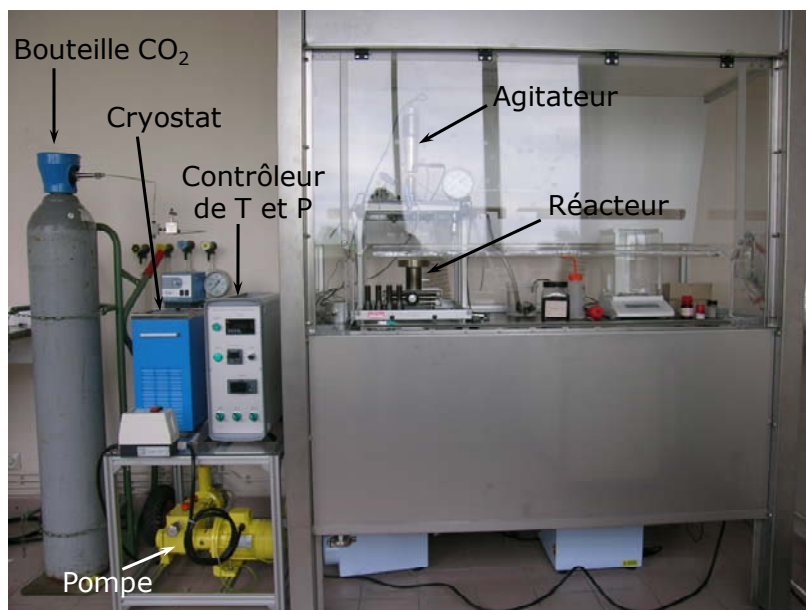


Figure 2.7 : Photographie du montage expérimental mis en place et utilisé dans le cadre de ces travaux de thèse

Dans notre étude, nous utilisons un mélange composé d'éthanol absolu, de peroxyde d'hydrogène dans l'eau (35 % massique) et de dioxyde de carbone. En effet :

- **le dioxyde de carbone** supercritique présente de nombreuses propriétés qui en font un solvant de choix :
  - pas de solvant résiduel à la fin du traitement (évacuation sous pression atmosphérique),
  - non toxique, non inflammable, inodore,
  - chimiquement inerte,
  - une température et une pression critique facilement accessibles (31 °C, 7,38 MPa).
- **l'éthanol** joue, dans le mélange étudié, le rôle de co-solvant polaire pour permettre de solubiliser l'eau oxygénée.
- enfin, **le peroxyde d'hydrogène** joue le rôle d'agent oxydant dans notre système.

Pour déterminer le volume de solution EtOH/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>aq à introduire dans le réacteur, nous nous sommes basés sur les caractéristiques d'un mélange CO<sub>2</sub>/EtOH (80/20 % molaire), couramment utilisé au laboratoire. Pour une température de 200 °C et une pression de 20 MPa, conditions que nous nous sommes fixées de part les cinétiques de décomposition de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ce mélange est supercritique. Néanmoins, nous sommes conscients que l'ajout de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>aq dans le mélange CO<sub>2</sub>/EtOH va modifier les propriétés thermodynamiques du système. Ce mélange ternaire sera donc étudié par la suite.



Pour établir un mélange final 80/20 % molaire de CO<sub>2</sub>/EtOH, un volume d'éthanol de 10,3 ml (calcul effectué à l'aide du logiciel Prophy Plus, un modèle thermodynamique d'interactions moléculaires basé sur l'équation d'état de Peng-Robinson) est à introduire dans le réacteur. C'est donc ce volume de 10,3 ml qui est utilisé dans toute l'étude. Il correspond à la quantité totale de solution (EtOH/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>aq) introduite. La concentration en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est l'un des paramètres qui sera étudié lors de l'optimisation des conditions d'oxydation des NTC.

Les NTC et la solution de EtOH/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>aq sont introduits dans le réacteur. Celui-ci est scellé et pressurisé par du CO<sub>2</sub> à pression de bouteille, soit environ 5 MPa. Ensuite, le réacteur est chauffé jusqu'à atteindre la température désirée puis du CO<sub>2</sub> est à nouveau injecté pour ajuster la pression souhaitée. Le système est ainsi stabilisé pendant un temps de pallier déterminé. Enfin, les NTC sont récupérés sous forme de poudre sèche. Pour cela, deux méthodes peuvent être mises en œuvre :

- réaliser un balayage de CO<sub>2</sub> dans les conditions de pression et de température de l'expérience pour extraire le co-solvant EtOH/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,
- réaliser plusieurs dégazages successifs à la température de réaction.

Suite à l'expérimentation, la caractérisation chimique de surface des NTC est réalisée par analyse spectroscopique des photons X (XPS, VG ESCALAB 220-iXL) en collaboration avec Christine Labrugère (CeCaMA, ICMCB). En effet, l'analyse XPS est une technique de référence dans la littérature employée pour déterminer le taux d'oxydation des NTC. Les résultats XPS nous permettront donc de comparer nos résultats avec ceux de la littérature.

Une étude quantitative des fonctions acides présentes en surface des nanotubes après fonctionnalisation est également effectuée par dosage acide-base selon le protocole décrit par Hu *et al.* [165]. Il s'agit de doser la quantité totale de fonctions acides greffées en surface des NTC à l'aide de NaOH mais aussi de connaître la quantité de fonctions acides carboxyliques en utilisant comme base NaHCO<sub>3</sub>. Cette caractérisation a été réalisée en collaboration avec Christèle Jailliet-Bartholome (CRPP, équipe de P. Poulin).

La détermination précise des fonctions formées en surface des NTC a quant à elle été menée par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (spectromètre IRTF 6700 de chez Termooptek). La spectroscopie Raman (spectromètre confocal Jobin-Yvon, LABRAM) nous a permis de vérifier que la structure des NTC n'était pas altérée lors des traitements d'oxydation. Les études en spectroscopies Raman et IRTF ont été réalisées en collaboration avec Thierry Tassaing (ISM, Université de Bordeaux).

Puis, pour la caractérisation des NTC-bruts, un taux de cendre a été effectué par analyse thermogravimétrique (ATG, Seratam mtb 10-8) sous oxygène. De façon à bien observer les phénomènes, la montée en température est lente (1°C/min) jusqu'à 1000 °C. A cette température, le temps de palier est de 8 heures de manière à s'assurer que les nanotubes de carbone ont bien été détruits.

La caractérisation des NTC-bruts a été complétée par une analyse ICP (Variant 720ES) permettant la quantification en masse d'impuretés (métaux et oxydes). Les nanotubes étant insolubles, la dissolution complète des impuretés est assurée par un mélange d'acide nitrique, de peroxyde d'hydrogène et d'eau dans lequel sont placés les nanotubes. Cette solution est ensuite chauffée par voie micro onde, filtrée pour enlever les résidus de NTC, puis dosée par ICP.

Enfin, les observations en microscopie électronique en transmission (MET) sont effectuées sur un microscope Jeol 2200FS fonctionnant à 200 kV et présentant une résolution de 0,23 nm. Les échantillons ont été préparés en mettant en suspension les nanotubes de carbone dans de l'éthanol et en déposant, après 10 minutes d'ultrasonication, une goutte de la solution sur une grille en cuivre recouverte d'un film de carbone. Le solvant est ensuite évaporé à l'air.

### **2.2.2 Caractérisation des NTC « bruts »**

Les NTC utilisés pour cette étude ont été fournis par Arkema. Il s'agit de nanotubes de carbone multiparois (MWNT) Graphistrength C100 (lot n°7125). Ils ont été obtenus par une voie CVD utilisant comme catalyseur des nanoparticules de fer déposées sur un support en alumine. Avant toute expérience, un échantillon de ces nanotubes de carbone, que l'on nommera par la suite « NTC-bruts », a été caractérisé par MET, ATG, ICP, XPS et spectroscopie IRTF (Figure 2.8, Figure 2.9, Tableau 2.5 et Tableau 2.6).

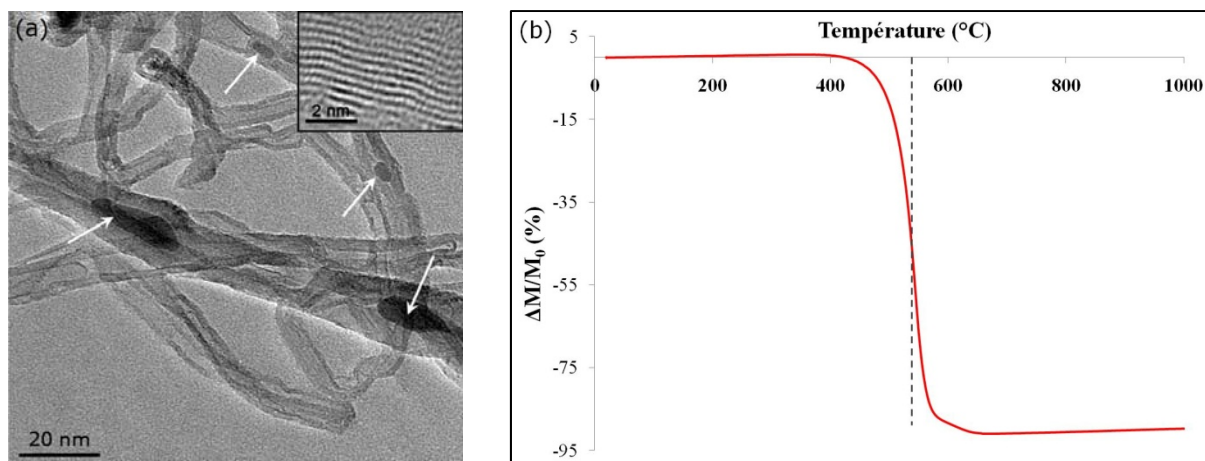


Figure 2.8 : a) Micrographie MET en champ clair et b) courbe ATG des NTC-bruts

Les NTC étudiés présentent un diamètre de 10 à 20 nm environ et sont constitués de 10 à 20 parois en moyenne. Sur la Figure 2.8.a, nous observons aussi dans les NTC des nanoparticules prises au piège qui sont des résidus de catalyseur.

Une analyse ATG jusqu'à 1000 °C (5 °C/minute) sous oxygène nous a permis de déterminer la température de décomposition des NTC qui est de l'ordre de 500 °C. A cette température, on observe une perte de masse de 93 % correspondant au carbone. Le résidu de 7 % massique est attribué aux résidus de catalyseur (alumine et oxyde de fer).

Un échantillon du résidu ainsi qu'un échantillon de NTC-bruts ont été analysés par ICP (Tableau 2.5). On constate que l'on retrouve par ces deux méthodes le même ordre de grandeur pour les taux d'alumine et de fer dans les NTC-bruts.

Tableau 2.5 : % massique d'alumine et de fer dans les NTC-bruts déterminés par analyse ICP

Echantillon	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe
Résidu ATG	3	2.8
NTC-bruts	5.5	2.4

L'étude de la composition de surface des NTC a ensuite été réalisée par XPS et par spectroscopie IRTF (Figure 2.9). La quantification XPS (Tableau 2.6) montre que leur surface est constituée à 97 % de carbone, 2 % d'oxygène et 1 % d'impuretés dont de l'aluminium provenant du support du catalyseur en alumine. Les 2 % d'oxygène présagent la présence de fonctions oxygénées en surface des NTC. Ceci est confirmé par le spectre IR (Figure 2.9 b), qui montre la présence de fonctions OH (bande vers 1150 cm<sup>-1</sup>). La vibration C-O d'un phénol est attendue entre 1000 et 1075 cm<sup>-1</sup>. Dans le cas présent ce pic se fond très

certainement dans la bande des fonctions OH. Enfin, la bande large vers  $1540\text{ cm}^{-1}$  est attribuée aux doubles liaisons C=C formant le graphite.

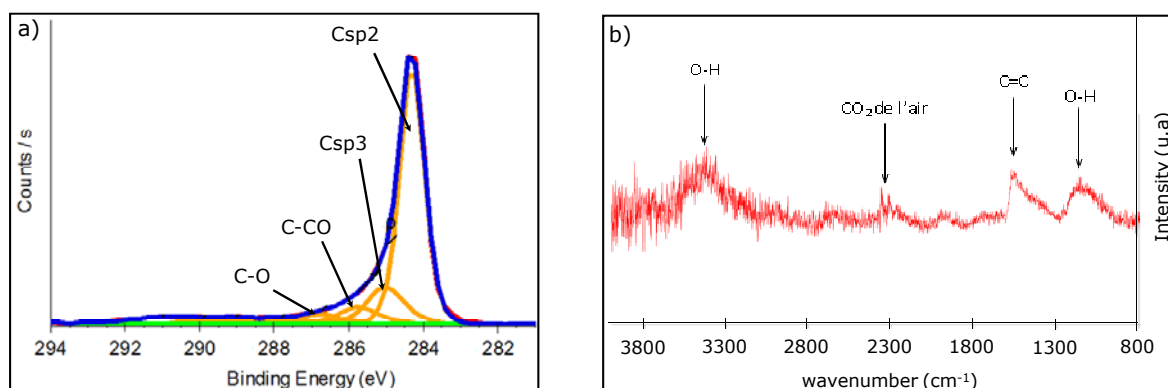


Figure 2.9 : a) Spectre XPS  $C_{1s}$  désommé et b) spectre IR des NTC-bruts

Tableau 2.6 : Quantification XPS (% atomique) des NTC-bruts

	C	O	Al	S
NTC-bruts	97.2	2	0,6	<0,2

En résumé, la présence d'impuretés résiduelles (fer et alumine) ainsi que la présence d'oxygène à hauteur de 2 % atomique, principalement sous forme de fonctions alcools, ont été mises en évidence pour les NTC-bruts. L'oxydation des NTC a pour but d'augmenter ce taux d'oxygène qui n'est pas suffisant.

### 2.2.3 Comparaison des différentes méthodes d'oxydation des NTC

Afin de positionner notre nouvelle voie d'oxydation des NTC par  $H_2O_2$ , elle a été comparée à deux autres voies identifiées dans la littérature : trois échantillons de nanotubes de carbone ont été fonctionnalisés de manière différente (Tableau 2.7). Le premier échantillon de nanotubes de carbone (NTC- $CO_2$ /EtOH/ $H_2O_2$ aq) a été traité par  $H_2O_2$  en milieu  $CO_2$ /EtOH/ $H_2O_2$ aq (49/10/41 % molaire, respectivement) sous pression et en température ( $200\text{ °C}$ , 20 MPa, 1 heure). Le deuxième (NTC- $HNO_3$ / $H_2SO_4$ ) a subi un traitement dit « classique » c'est à dire un reflux dans un mélange d'acides nitrique et sulfurique pendant six heures [152]. Le troisième (NTC- $H_2O_2$ aq) a été traité par  $H_2O_2$  en milieu aqueux (chauffage à  $65\text{ °C}$ ) pendant 4 heures [161].

Les deuxième et troisième échantillons sont récupérés après filtration de la solution de NTC. Dans le cas du premier échantillon, traité sous pression et en température, les NTC sont récupérés sous forme de poudre sèche. Enfin, les NTC-bruts nous servent de référence.

Tableau 2.7 : Récapitulatif des essais de fonctionnalisation des NTC selon trois méthodes distinctes

Méthode	Technique de fonctionnalisation	Conditions de réaction
NTC-CO <sub>2</sub> /EtOH/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> aq	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> aq en milieu CO <sub>2</sub> /EtOH	200 °C, 20 MPa, 1 heure
NTC-HNO <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HNO <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	reflux, 6 heures
NTC-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> aq	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> en milieux aqueux	65 °C, 4 heures

Les trois échantillons de NTC fonctionnalisés ont été analysés par XPS. Les spectres sont présentés sur la Figure 2.10 et la quantification de la répartition des différents atomes dans le Tableau 2.8.

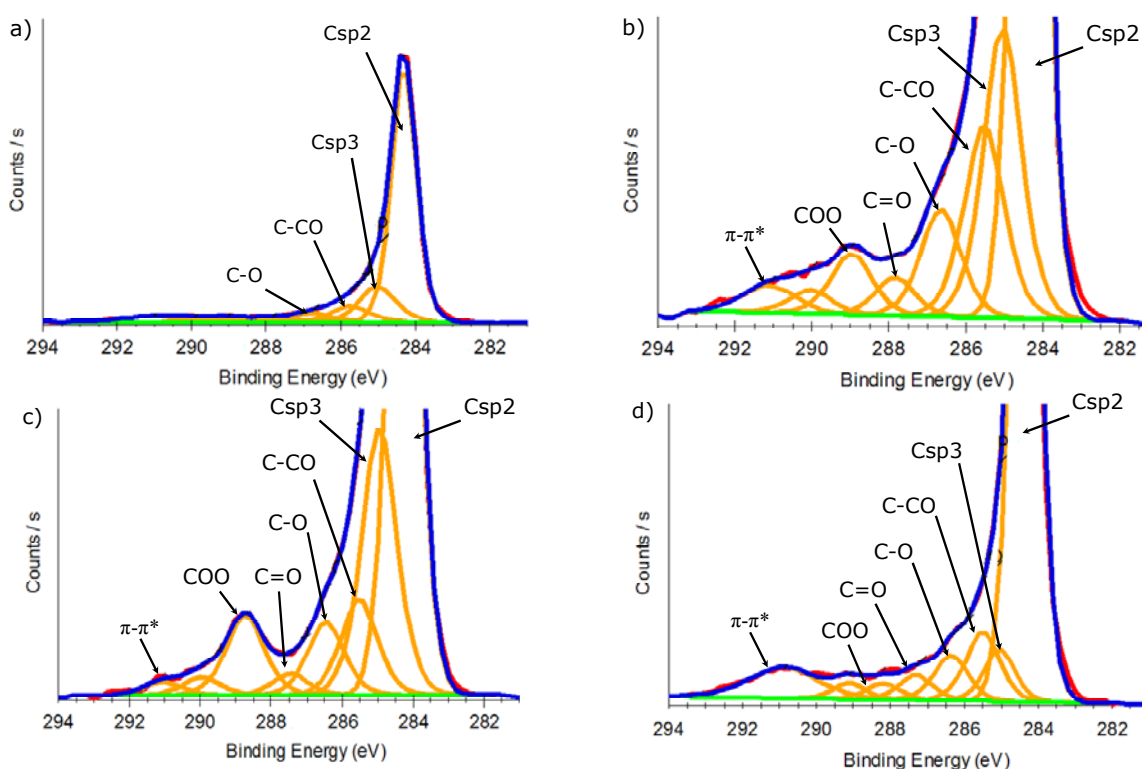


Figure 2.10 : Spectres XPS C<sub>1s</sub> désomés des échantillons de a) NTC-bruts, b) NTC-CO<sub>2</sub>/EtOH/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>aq, c) NTC-HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et d) NTC-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>aq

Tableau 2.8 : Caractérisation XPS (% atomique) des NTC-bruts et fonctionnalisés

Méthode	C	O	S	N
NTC-bruts	97,2	2	< 0,2	0
NTC-CO <sub>2</sub> /EtOH/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> aq	91,3	8,7	0	0
NTC-HNO <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	80,1	16,6	1,7	1,6
NTC-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> aq	97,1	2,9	0	0

Le spectre XPS du carbone et le taux d'oxygénation de l'échantillon NTC-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>aq sont très similaires à ceux obtenus pour les NTC-bruts prouvant ainsi que la fonctionnalisation n'a pas eu lieu et que, comme attendu, cette méthode n'est pas efficace malgré 4 heures de traitement. En revanche, le spectre XPS du carbone de l'échantillon NTC-CO<sub>2</sub>/EtOH/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>aq montre clairement la présence de fonctions oxygénées de haute énergie en surface des nanotubes de carbone. Ceci, combiné à un taux d'oxygénation de près de 10 %, indique qu'une modification de surface des NTC a bien eu lieu. Il en est de même pour le spectre de l'échantillon NTC-HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. En effet, un taux d'oxygénation de 10 % et plus concorde avec les résultats de la littérature [70] lorsqu'il y a fonctionnalisation. Cependant, le très fort taux d'oxygène mesuré pour l'échantillon NTC-HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> peut s'expliquer en partie par la présence de nitrates et de sulfates au sein de l'échantillon, comme l'indiquent les données XPS avec la présence de soufre et d'azote. Le taux d'oxygénation réel à la surface des NTC-HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> est donc inférieur à 16 % et plus probablement proche de 10 %, comme ceux préparés par la méthode que nous avons développée en milieu CO<sub>2</sub>/EtOH/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>aq. La fonctionnalisation en milieu CO<sub>2</sub>/EtOH sous pression et en température est donc équivalente à une fonctionnalisation par une solution d'acides nitrique et sulfurique en terme de la quantité d'atomes d'oxygène révélés en surface des NTC.

Une analyse par spectroscopie Raman (Figure 2.11) des échantillons NTC-bruts, NTC-CO<sub>2</sub>/EtOH/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>aq et NTC-HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a permis de vérifier que la structure des nanotubes de carbone n'est pas altérée par la fonctionnalisation. Sur les spectres, trois bandes caractéristiques de la structure du carbone sont observées. La bande G est due au carbone graphitisé tandis que les bandes D et D' sont dues au carbone désordonné. Ainsi une augmentation de l'intensité de la bande D traduirait une augmentation du désordre des atomes de carbone et donc une déstructuration des nanotubes. Dans notre cas, les trois spectres étant

similaires, on peut en conclure que la structure des nanotubes n'est pas endommagée par les traitements de fonctionnalisation.

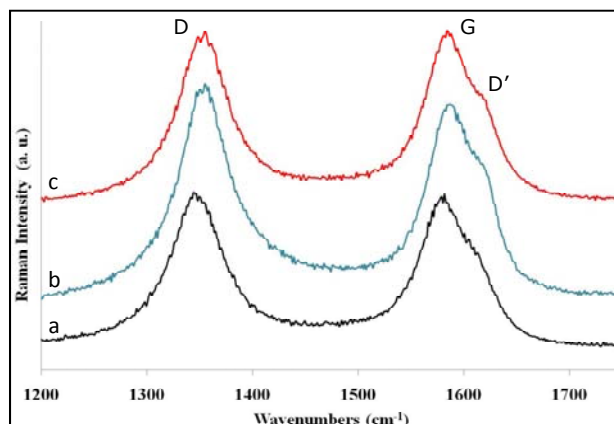


Figure 2.11 : Spectres Raman des échantillons de a) NTC-bruts, b) NTC-HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et c) NTC-CO<sub>2</sub>/EtOH/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>aq

L'étape suivante a consisté en l'identification des groupements formés à la surface des NTC suite aux traitements de fonctionnalisation. Une première étude des fonctions de surface des NTC a été effectuée par la méthode de dosage acido-basique présentée précédemment. La soude (NaOH) permet de doser tous les sites acides sans exception, tandis que l'hydrogencarbonate de calcium (NaHCO<sub>3</sub>) réagit uniquement sur les sites acides carboxyliques. Les NTC sont dispersés par ultrasons dans une solution de NaOH ou de NaHCO<sub>3</sub> à 0,05 mol.l<sup>-1</sup> et agités sous argon pendant 48 h. Après filtration et rinçage, le filtrat est porté à reflux dans une solution de HCl à 0,05 mol.l<sup>-1</sup>. Une fois revenue à température ambiante, la solution est dosée par une solution de soude à 0,05 mol.l<sup>-1</sup>. Les résultats obtenus sont donnés dans le Tableau 2.9 en meq/g (nombre de millimole de fonctions par gramme de NTC). Ces dosages mettent en évidence que les sites acides en surface des NTC fonctionnalisés par le mélange CO<sub>2</sub>/EtOH/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>aq ne sont pas des sites acides carboxyliques contrairement à ce que l'on peut observer pour la technique de fonctionnalisation conventionnelle (NTC-HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

Tableau 2.9 : Concentration des sites acides sur les nanotubes de carbone en meq/g

Traitement	Dosage par NaHCO <sub>3</sub>	Dosage par NaOH
NTC-bruts	aucun	1,5
NTC-HNO <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3,5	5,2
NTC-CO <sub>2</sub> /EtOH/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> aq	aucun	5,7

Une analyse plus avancée des fonctions de surface a été possible grâce à une étude par spectroscopie IRTF effectuée sur les échantillons NTC-bruts, NTC-CO<sub>2</sub>/EtOH/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>aq et NTC-HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Les spectres IR obtenus (Figure 2.12) présentent des profils bien distincts montrant ainsi que les NTC des différents échantillons n'ont pas les mêmes fonctions de surface.

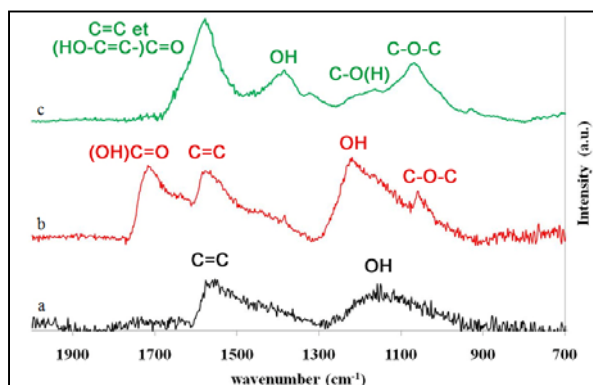


Figure 2.12 : Spectres IR des échantillons de a) NTC-bruts, b) NTC-HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et c) NTC-CO<sub>2</sub>/EtOH/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>aq

Pour l'échantillon NTC-bruts, comme nous l'avons vu précédemment, la large bande vers 1540 cm<sup>-1</sup> est attribuée aux doubles liaisons C=C et la bande vers 1150 cm<sup>-1</sup> à des fonctions OH présentes en surface des NTC.

Pour les NTC-HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, on retrouve à 1565 cm<sup>-1</sup> la bande attribuée aux doubles liaisons C=C. La bande intense à 1710 cm<sup>-1</sup> est la signature des liaisons C=O caractéristiques des fonctions acides carboxyliques. Les bandes à 1210 et 1055 cm<sup>-1</sup> sont respectivement attribuées à la présence de fonctions OH et de fonctions éthers.

Enfin, pour l'échantillon NTC-CO<sub>2</sub>/EtOH/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>aq, la bande intense attribuée aux liaisons C=C apparaît à 1575 cm<sup>-1</sup>. La forte intensité de cette bande est due au fait qu'elle est aussi attribuée à une élancement des liaisons C=O appartenant à un groupement énolique (HO-C=C-C=O). La bande à 1382 cm<sup>-1</sup> correspond à la déformation des liaisons O-H des



fonctions alcools. Les bandes vers 1200 et 1060  $\text{cm}^{-1}$  ont, respectivement, été attribuées à une élongation des liaisons C–O des fonctions C–OH et à une élongation des liaisons C–O–C des fonctions éthers. L’absence de bande au delà de 1600  $\text{cm}^{-1}$  indique clairement qu’il n’y a pas de fonctions acides carboxyliques et confirme les résultats du dosage acido-basique.

Ces résultats ont été confirmés par une modélisation des spectres IR à partir d’une molécule modèle présentée sur la Figure 2.13. Les calculs de modélisation ont été effectués à l’aide du logiciel GAUSSIAN 2003. Il a ainsi été possible de déterminer quelles sont les fonctions formées en surface des nanotubes de carbone traités dans le mélange  $\text{CO}_2/\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}_{2\text{aq}}$  à 200 °C et 20 MPa : des fonctions dicétones et éthers.

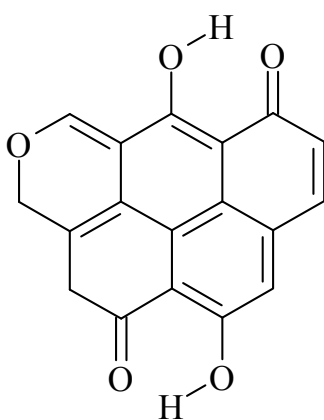


Figure 2.13 : Molécule utilisée pour la modélisation des fonctions présentes en surface des nanotubes de carbone fonctionnalisés dans le mélange  $\text{CO}_2/\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}_{2\text{aq}}$  à 200 °C et 20 MPa

L’étude par XPS du pic caractéristique de l’oxygène confirme également ces résultats. En effet, la désomation du pic  $\text{O}_{1s}$  de l’oxygène localisé vers 532 eV a permis d’obtenir des informations sur l’environnement chimique de cet oxygène. Ainsi, comme le montre la Figure 2.14, la bande localisée vers 531 eV correspond à des liaisons C=O principalement liées à des acides carboxyliques ou des esters. La bande vers 532 eV correspond, quant à elle, aux liaisons C–O ainsi qu’aux fonctions alcools. A plus haute énergie, la bande vers 533 eV est attribuée à de l’eau tandis que celle à 535 eV correspond à des formes oxygénées adsorbées mais non identifiées.

On constate que pour l’échantillon  $\text{NTC-HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ , où l’on s’attend à avoir des acides carboxyliques en surface, c’est bien la bande à 531 eV qui prédomine. En revanche pour l’échantillon  $\text{NTC-CO}_2/\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}_{2\text{aq}}$  c’est la bande à 532 eV qui prédomine, indiquant la formation de peu de fonctions acides carboxyliques.

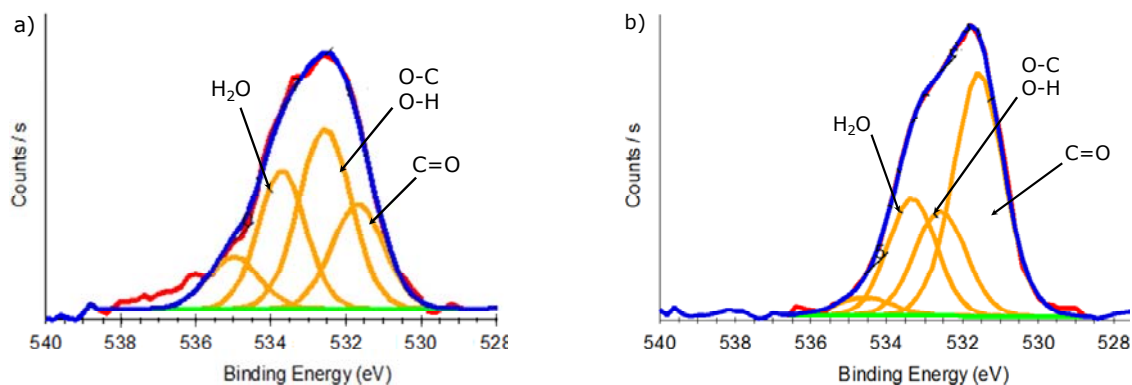


Figure 2.14 : Spectres XPS  $O_{1s}$  désommés des échantillons de nanotubes de carbone  
a) NTC- $CO_2/EtOH/H_2O_{2aq}$  et b) NTC- $HNO_3/H_2SO_4$

## 2.2.4 Influence de la fonctionnalisation sur la microstructure des pelotes de NTC

Pour finir, nous nous sommes intéressés aux conséquences de la fonctionnalisation sur l'agglomération des NTC sous la forme de pelotes.

Pour cela, une étude en tomographie électronique a été réalisée en collaboration avec Ovidiu Ersen de l'IPCMS (Institut de Physique et de Chimie des Matériaux de Strasbourg) dans le cadre du réseau de Microscopie Electronique en Transmission et Sonde Atomique (METSA) mis en place par le CNRS.

La tomographie électronique est une technique de microscopie électronique en transmission qui consiste à reconstruire le volume d'un objet à partir d'une série d'observations bidimensionnelles. Une série d'images est donc collectée à l'aide d'un microscope électronique en transmission (un Jeol 2100F avec une tension d'accélération de 200 kV) avec un angle de tilt variant de  $-71$  à  $+71^\circ$  et un pas de  $2^\circ$  environ. Puis une reconstruction du volume est réalisée à l'aide du logiciel IMOD.

Cette étude nous a donc permis de visualiser en 3 dimensions les pelotes de NTC-bruts et NTC- $CO_2/EtOH/H_2O_{2aq}$  (Figure 2.15). Pour chaque échantillon, une pelote de taille adaptée à l'échelle de l'observation, soit une pelote d'environ  $1 \mu m$ , a été analysée. Nous avons alors pu estimer le pourcentage volumique de vide dans les pelotes afin de valider ou non leur évolution avant et après oxydation. Il est de 85 % et 87 %, respectivement, pour les NTC-bruts et les NTC- $CO_2/EtOH/H_2O_{2aq}$ . Ces deux taux sont similaires ce qui ne semble donc pas indiquer de modification significative des pelotes de NTC par fonctionnalisation par le mélange  $CO_2/EtOH/H_2O_{2aq}$  à  $200^\circ C$  et 20 MPa.

Il est tout de même important de noter l'effet de la préparation de l'échantillon. En effet, lors de sa préparation, l'échantillon est soumis à des ultrasons pendant 10 minutes ce qui peut modifier la taille des pelotes et l'état d'agglomération des NTC. De plus, nous avons choisi volontairement une pelote de 1  $\mu\text{m}$  pour faciliter l'analyse, ce qui n'était pas forcément la plus représentative de l'ensemble de l'échantillon.

Par ailleurs, sur les reconstructions obtenues, nous constatons que les NTC sont plus nets et mieux définis lorsqu'ils sont fonctionnalisés (Figure 2.15.c et Figure 2.15.d) que lorsqu'ils ne le sont pas. Ainsi sans casser les pelotes ou démêler les NTC, la fonctionnalisation parvient à les séparer.

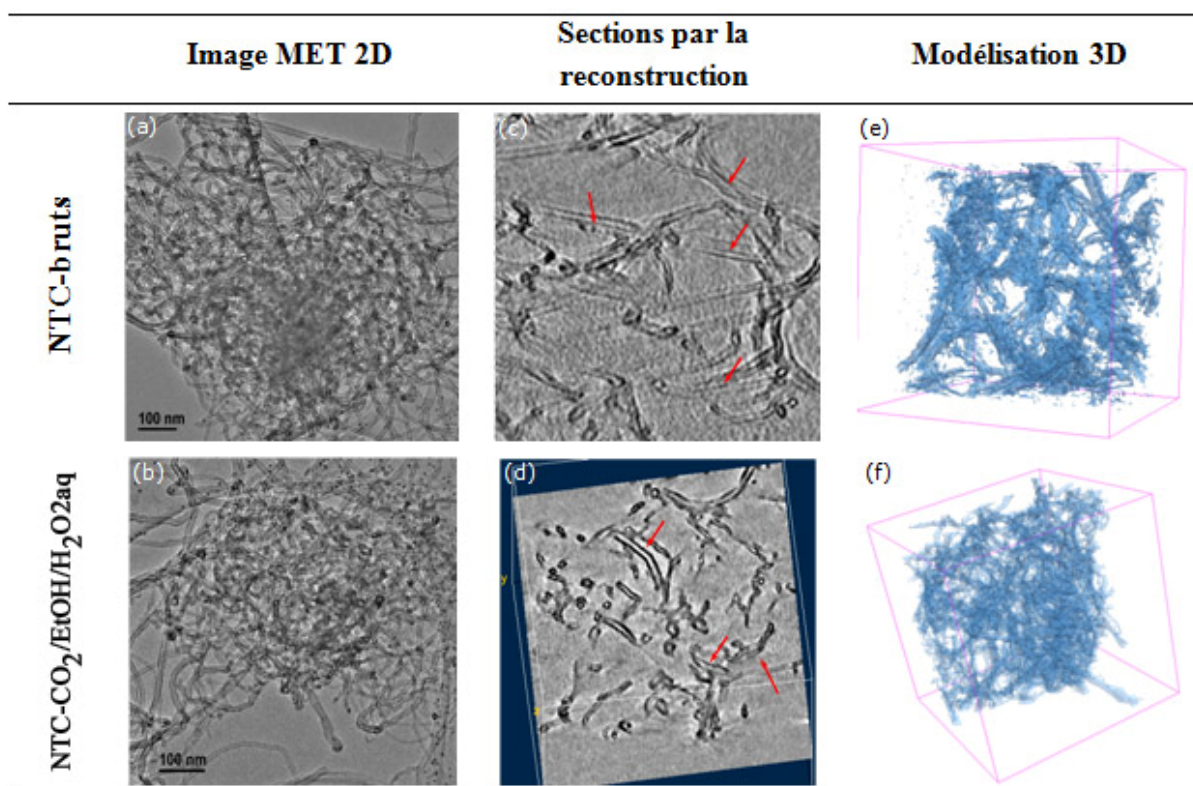


Figure 2.15 : Micrographies en champ clair a) d'une pelote de NTC-bruts et b) d'une pelote de NTC-CO<sub>2</sub>/EtOH/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>aq ; c), d) sections par la reconstruction et e), f) modélisation 3D de chaque pelote. Les flèches montrent les NTC c) accolés ou d) non.

En conclusion, dans cette première partie, nous avons mis en évidence l'efficacité du traitement des NTC dans le mélange CO<sub>2</sub>/EtOH/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>aq à 200°C et 20 MPa. Cette oxydation conduit à la formation de fonctions spécifiques à la surface des NTC : des fonctions dicétones et éthers. Afin d'étudier ce traitement d'oxydation, plusieurs paramètres expérimentaux ont alors été étudiés :

- la concentration en  $H_2O_2$ ,
- la température de réaction,
- le temps de palier de la réaction,
- la composition du milieu réactionnel.

Cette étude fait l'objet de la partie suivante.

## 2.3 Optimisation des conditions d'oxydation des NTC

Dans cette partie nous avons étudié l'influence de trois paramètres pouvant intervenir dans l'oxydation des NTC : la concentration en eau oxygénée, la température et le temps de réaction. Ces études ont été essentiellement caractérisées par XPS, cette technique nous servant de référence par rapport aux résultats précédemment établis.

### 2.3.1 Effet de la concentration en $H_2O_2$

L'influence de la concentration en  $H_2O_2$  sur la fonctionnalisation des nanotubes de carbone a été étudiée à partir de concentrations différentes en  $H_2O_2$  pour la même masse de NTC. Les solutions utilisées sont des mélanges d'eau oxygénée (35 % massique) et d'éthanol dont le volume total reste constant tandis que la concentration en eau oxygénée varie. Le Tableau 2.10 présente les différents essais réalisés. Les conditions de réaction sont de 200 °C, 20 MPa pendant 1 heure. En fin de réaction, les nanotubes sont récupérés sous forme d'une poudre sèche.

Tableau 2.10 : Essais réalisés pour l'étude de l'influence de la concentration en  $H_2O_2$  sur la fonctionnalisation des NTC

	NTC-1,5	NTC-3	NTC-6 (*)
NTC (mg)	30	30	30
$H_2O_2$ aqueux (35 % wt) (ml)	1,5	3	6
EtOH (ml)	8.8	7,3	4,3
$[H_2O_2]$ ( $mol.l^{-1}$ )	1,7	3,4	6,8

(\*) échantillon de référence étudié lors des essais précédents

Il est à noter qu'en plus de l'effet de la concentration en  $H_2O_2$ , la thermodynamique du système va évoluer lorsqu'on diminue la concentration en éthanol et qu'on augmente celle en eau ; les coordonnées critiques du mélange vont être modifiées.

Le Tableau 2.11 présente les résultats des analyses XPS des échantillons NTC-1,5, NTC-3 et NTC-6 en comparaison à celui d'un échantillon NTC-bruts. Nous voyons que la quantité de fonctions oxygénées est bien plus importante quand la concentration en eau oxygénée augmente. Par la suite, toutes les expériences ont donc été réalisées dans les mêmes conditions que celle de l'échantillon NTC-6.

Tableau 2.11 : Caractérisation XPS (% atomique) des échantillons de NTC-CO<sub>2</sub>/EtOH/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>aq : influence de la concentration en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

	C	O	S
NTC-bruts	97,2	2	< 0,2
NTC-1,5	93,3	6,5	0
NTC-3	95,4	4,6	0
NTC-6	91,3	8,7	0

Il serait intéressant d'augmenter encore la concentration en  $H_2O_2$  afin de voir si l'on atteint un palier pour le taux d'oxygène en surface des NTC *ie* s'il existe une concentration en  $H_2O_2$  pour laquelle la surface des NTC serait saturée en fonctions oxygénées. Le second paramètre important est la température dont l'influence va être étudiée dans le paragraphe suivant.

### 2.3.2 Effet de la température de réaction

En considérant la concentration en  $H_2O_2$  de l'échantillon NTC-6 (cf § 2.3.1), quatre échantillons de NTC ont été fonctionnalisés à 20 MPa pendant 1 heure aux températures suivantes : 150 °C (NTC-150), 200 °C (NTC-200), 250 °C (NTC-250), 300 °C (NTC-300). Les résultats des analyses XPS des éléments C, O et S pour les différents échantillons sont donnés dans le Tableau 2.12.

Tableau 2.12 : Caractérisation XPS (% atomique) des échantillons de NTC-CO<sub>2</sub>/EtOH/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>aq : influence de la température de réaction

	<b>C</b>	<b>O</b>	<b>S</b>
NTC-bruts	97,2	2	< 0,2
NTC-150	91,2	8,2	0
NTC-200	91,3	8,7	0
NTC-250	91,6	7,9	0
NTC-300	90,6	9	0

Ces résultats montrent que pour un temps de réaction de 1 heure la température, ne semble pas avoir d'effet sur la réaction d'oxydation des NTC. Cependant, à 150 °C, le séchage des NTC est plus difficile qu'à 200 °C. C'est pour cette raison que lors des expériences suivantes, la température de réaction a été fixée à 200 °C.

Le fait que les résultats soient les mêmes quelle que soit la température autorise probablement une diminution du temps de réaction. C'est pour cette raison que l'influence du temps de réaction a été étudiée dans le paragraphe suivant.

### 2.3.3 Effet du temps de réaction

Le temps de réaction est défini comme le temps pendant lequel le milieu réactionnel est maintenu aux conditions de température et de pression désirées pour la réaction. Il ne prend donc pas en compte le temps de montée en température (environ 10 minutes pour monter à 200 °C).

Les résultats précédents ont montré qu'une fonctionnalisation efficace conduit à un taux d'oxygénation de l'ordre de 10 % et à la formation de fonctions dicétones et éthers. Cette étude sur le temps de réaction va donc nous permettre d'étudier s'il est possible d'augmenter encore le taux d'oxygène, si la nature des fonctions est modifiée ou non et s'il est possible de réduire le temps de réaction.

Pour cela cinq échantillons ont été soumis à des temps de réaction différents : 30 minutes (NTC-30min), 1 heure (NTC-1h), 2 heures (NTC-2h), 3 heures (NTC-3h) et 6 heures (NTC-6h) à une température de 200 °C et une pression de 20 MPa. Les résultats des analyses XPS sont présentés dans le Tableau 2.13.

Tableau 2.13 : Caractérisation XPS (% atomique) des échantillons de NTC-CO<sub>2</sub>/EtOH/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>aq : influence du temps de réaction

	<b>C</b>	<b>O</b>	<b>S</b>
NTC-bruts	97,2	2	< 0,2
NTC-30min	92,5	7,5	0
NTC-1h	91,3	8,7	0
NTC-3h	91,9	8,1	0
NTC-6h	91,5	8,5	0

Une nouvelle fois, les taux d'oxygène sont très similaires quelque soit le temps de réaction. Celui-ci a donc peu d'influence sur la réaction d'oxydation. Ceci a été confirmé par spectroscopie IR. Les spectres des échantillons NTC-1h et NTC-6h sont présentés sur la Figure 2.16. La similitude entre les deux spectres prouve que, jusqu'à 6 heures de temps de palier, le temps n'a pas d'influence sur la nature des fonctions formées en surface des NTC.

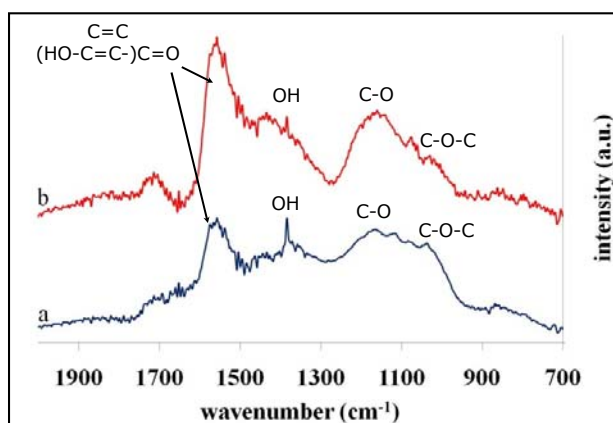


Figure 2.16 : Spectres IR de (a) NTC-1h et (b) NTC-6h

En conclusion, le temps de réaction dans les conditions étudiées n'ayant pas d'influence, les fonctionnalisations seront réalisées avec un temps de palier de 30 minutes dans la suite de ces travaux de recherche. Pour finir cette étude sur l'influence des paramètres opératoires de l'oxydation des NTC, nous proposons d'étudier l'influence du milieu réactionnel.

### 2.3.4 Influence du milieu réactionnel

Nous avons choisi de travailler avec le système  $\text{CO}_2/\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}_2\text{aq}$  pour les raisons évoquées précédemment (cf §2.2.1). Nous avons souhaité appréhender le rôle joué par chaque constituant du mélange. Deux expériences supplémentaires de fonctionnalisation des NTC ont donc été réalisées. Les conditions et les quantités de réactifs sont les mêmes que celles déterminées précédemment (200 °C, 30 minutes, 6 ml de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) sauf que, dans un cas, il n'y aura pas d'éthanol et que, dans le second cas, il n'y aura pas de  $\text{CO}_2$ . La pression à 20 MPa ne peut être atteinte que dans le cas de l'expérience sans éthanol puisque c'est le dioxyde de carbone qui nous permet d'ajuster la pression. Dans le cas de l'expérience sans  $\text{CO}_2$ , la pression atteinte au cours de la fonctionnalisation est déterminée par la quantité de liquide (éthanol et eau oxygénée en phase aqueuse) et la température de réaction. La pression maximale atteinte dans ce cas a été de 4 MPa.

Les résultats des analyses XPS obtenus pour ces deux expériences sont présentés dans le Tableau 2.14 en comparaison avec les NTC-bruts et les NTC- $\text{CO}_2/\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}_2\text{aq}$ .

Tableau 2.14 : Caractérisation XPS (% atomique) des échantillons de NTC- $\text{CO}_2/\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}_2\text{aq}$  : influence des constituants du mélange réactionnel

	C	O
NTC-bruts	97,2	2
NTC- $\text{CO}_2/\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}_2\text{aq}$	90,3	9,7
NTC-sans EtOH	92,4	7,6
NTC-sans $\text{CO}_2$	95,7	4,3

Ce tableau montre que la fonctionnalisation des NTC est possible et efficace sans éthanol. Celui-ci avait été ajouté afin d'augmenter la miscibilité de l'eau oxygénée dans le  $\text{CO}_2$ . De plus, l'éthanol a un rôle à jouer lors du séchage des NTC en entraînant l'eau hors du réacteur en fin de réaction.

Par contre en l'absence de  $\text{CO}_2$ , le taux d'oxygénation des NTC est très faible. Le résultat obtenu est comparable à celui des essais réalisés par Peng *et al.* [161] lors d'une fonctionnalisation de plusieurs jours en milieu  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$  à 65°C et pression ambiante. Ce résultat a justifié une étude sur le comportement des phases dans le mélange réactionnel lors de l'oxydation des NTC.



## 2.4 Etude du comportement en pression et en température du mélange réactionnel d'oxydation des NTC et proposition d'un mécanisme

Afin de comprendre les mécanismes mis en jeu lors du procédé de fonctionnalisation que nous avons développé, nous souhaitons obtenir des informations sur la thermodynamique du mélange utilisé. Actuellement, les coordonnées critiques de ce mélange ( $\text{CO}_2/\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}_2\text{aq}$ ) n'ont pas été reportées dans la littérature. D'une façon générale, peu de données sont disponibles quand il s'agit de systèmes complexes. Une étude *in situ* par spectroscopie IRTF nous a permis d'étudier le comportement du mélange réactionnel. Cette étude a fait l'objet du stage de licence d'Armel Grimard.

### 2.4.1 Etude *in situ* par spectroscopie IRTF du comportement du mélange réactionnel en pression et en température : approche expérimentale

La cellule utilisée est une cellule haute pression, haute température de 2 cm<sup>3</sup>. Nous nous plaçons dans les mêmes proportions que lors de la fonctionnalisation des NTC. On introduit donc dans la cellule 240  $\mu\text{l}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (35 % massique, 6,8 mol.l<sup>-1</sup>) et 172  $\mu\text{l}$  d'éthanol absolu (7 mol.l<sup>-1</sup>). Les mesures sont effectuées à 40, 100, 150 puis 200 °C en balayant pour chaque température une gamme de pression allant de 5 à 25 MPa par pas de 5 MPa.

Le mélange de départ étant biphasique, l'étude est décomposée en deux parties : 1) étude de la phase riche en  $\text{CO}_2$  (haut de la cellule) et 2) étude de la phase riche en liquide (bas de la cellule). Lorsque le mélange étudié se trouve en conditions supercritiques, les spectres obtenus pour les deux parties du système réactionnel devront être les mêmes, le milieu devant être totalement homogène.

Pour l'étude de la phase riche en  $\text{CO}_2$ , la cellule est utilisée en position normale (Figure 2.17.a) et pour l'étude de la phase riche en liquide, la cellule est inversée (Figure 2.17.b).

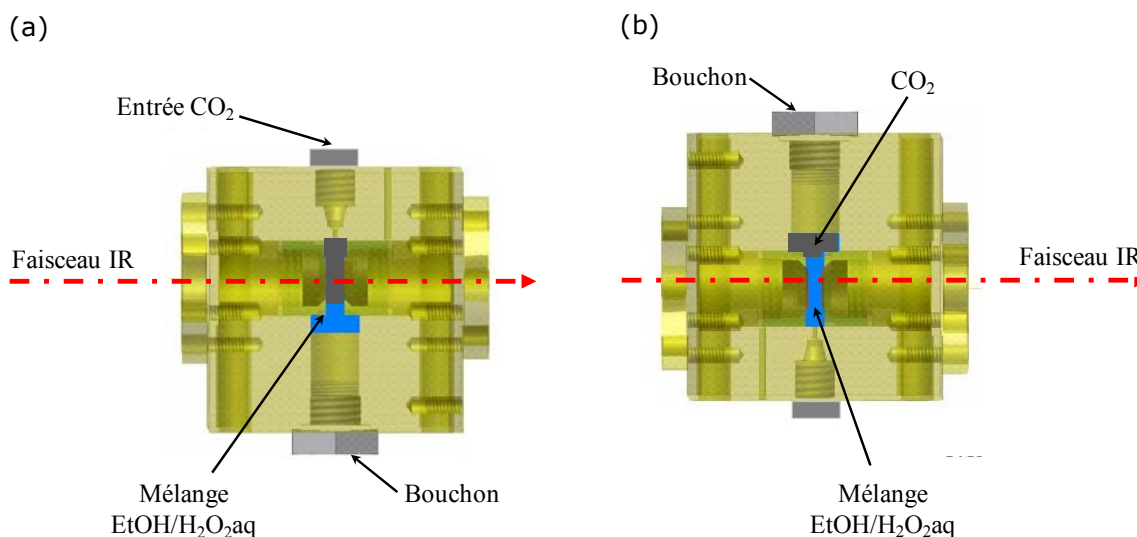


Figure 2.17 : Schéma de la cellule dans la configuration (a) « étude de la phase riche en  $\text{CO}_2$  » et (b) « étude de la phase riche en liquide »

L'appareil utilisé pour faire cette série de mesures est un spectromètre IRTF de marque THERMO scientific Nicolet 6700. Les données sont récoltées et traitées par un ordinateur directement relié au spectromètre. Grâce à cette méthode, nous avons procédé à des analyses qualitative et quantitative des phases riches en gaz et en liquide.

## 2.4.2 Etude qualitative des phases riches en $\text{CO}_2$ et en liquide

L'étude des phases riches en  $\text{CO}_2$  et en liquide nous donne des informations sur l'évolution des constituants de la phase liquide miscibles dans le  $\text{CO}_2$  en fonction de la température et de la pression. L'allure des spectres est toujours la même quelles que soient les conditions de température et de pression considérées ; seule l'intensité des pics varie. Le spectre de la Figure 2.18 met en évidence les raies caractéristiques des espèces en présence pour chaque phase. Il est à noter que les bandes de l'eau oxygénée n'apparaissent pas sur les spectres. En effet, les pics caractéristiques du peroxyde d'hydrogène se situent soit à plus basse longueur d'onde soit dans le domaine considéré mais ils se confondent avec ceux de l'eau.

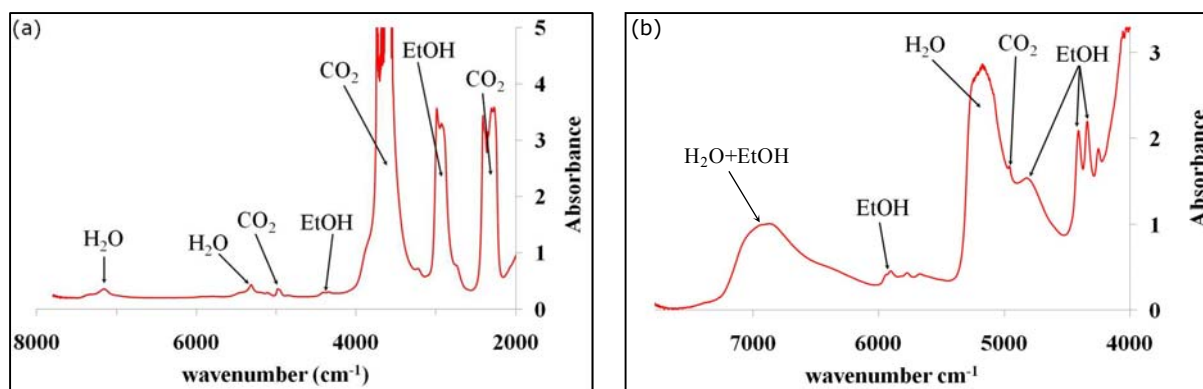


Figure 2.18 : Spectres IRTF de a) la phase riche en  $\text{CO}_2$  à  $200^\circ\text{C}$  et  $20\text{ MPa}$  et b) la phase riche en liquide à  $40^\circ\text{C}$  et  $20\text{ MPa}$

Le pic observé vers  $7200\text{ cm}^{-1}$  correspond au mode de vibration  $2\nu_3$  de l'eau tandis que le pic observé vers  $5300\text{ cm}^{-1}$  (Figure 2.18.a) et la large bande vers  $5100\text{-}5300\text{ cm}^{-1}$  (Figure 2.18.b) correspondent à son mode de combinaison  $\nu_2+\nu_3$  [166].

Les pics observés vers  $5000\text{ cm}^{-1}$  sont caractéristiques de la présence de  $\text{CO}_2$ . Ils correspondent aux modes de combinaison  $4\nu_2+\nu_3$ ,  $\nu_1+2\nu_2+\nu_3$  ( $4970\text{ cm}^{-1}$ ) et  $2\nu_1+\nu_3$ . A ces pics s'ajoutent les larges bandes observées à  $2350\text{ cm}^{-1}$  et vers  $3600\text{ cm}^{-1}$  correspondant respectivement aux modes de vibration  $\nu_3$  et de combinaison  $2\nu_2+\nu_3$  du  $\text{CO}_2$  (Figure 2.18.a) [167].

Enfin, la large bande observée vers  $3000\text{ cm}^{-1}$  correspond aux vibrations de la liaison C–H de l'éthanol et les pics observés vers  $4200\text{-}4400\text{ cm}^{-1}$  correspondent aux vibrations  $\nu_{\text{C-H}}+\delta_{\text{C-H}}$  de cette molécule (Figure 2.18.a et b) [168]. La large bande observée vers  $6500\text{-}7200\text{ cm}^{-1}$  est associée à la fois à la contribution de l'eau ( $2\nu_3$ ) et de l'éthanol ( $2\nu_{\text{OH}}$ ) (Figure 2.18.b) [166, 168].

Les spectres présentés sur la Figure 2.19 montrent l'évolution des bandes d'absorption des phases riches en  $\text{CO}_2$  et en liquide à  $200^\circ\text{C}$  en fonction de la pression. Cette évolution est assez similaire pour toutes les températures étudiées ; nous avons choisi le spectre produit à  $200^\circ\text{C}$  car les pics sont plus marqués.

Sur le spectre de la Figure 2.19.a, on voit nettement que tous les pics « poussent » lors d'une augmentation de la pression. La pression étant régulée par la quantité de  $\text{CO}_2$  introduite, il est donc normal que la quantité de  $\text{CO}_2$  augmente en fonction de la pression. Les autres pics caractéristiques des éléments du mélange ( $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{EtOH}$ ) montrent que plus on augmente la pression, plus la quantité d'eau et d'éthanol dans la phase riche en  $\text{CO}_2$  augmente.

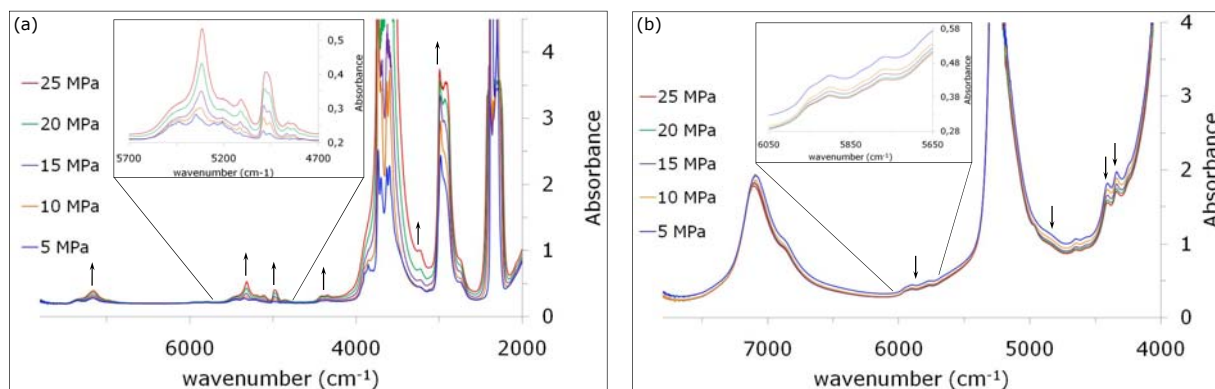


Figure 2.19 : Spectres IRTF de a) la phase riche en  $\text{CO}_2$  à  $200\text{ °C}$  de 5 à 25 MPa et b) la phase riche en liquide à  $200\text{ °C}$  de 5 à 25 MPa (pas de 5 MPa)

Sur le spectre de la Figure 2.19.b, on observe que les pics de l'éthanol décroissent, ce qui montre que plus on augmente la pression, plus on diminue la concentration en éthanol de la phase riche en liquide. Le phénomène est moins marqué pour l'eau.

De même, cette évolution est similaire pour toutes les températures à pression constante. Ainsi, comme attendu, lorsque l'on augmente la pression et la température, on augmente la miscibilité du  $\text{CO}_2$  dans la phase liquide et la miscibilité de l'éthanol dans la phase gaz. Cependant, nous constatons que selon le milieu étudié (phase gaz ou phase liquide) nous n'obtenons pas les mêmes spectres comme cela devrait être le cas pour un mélange homogène supercritique. Ainsi, dans nos conditions de traitement à  $200\text{ °C}$  et 20 MPa, le mélange  $\text{CO}_2/\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}_{2\text{aq}}$  n'est pas supercritique. Il nous est donc paru important de déterminer quelles étaient les quantités des constituants dans chacune des phases. Nous avons procédé à une étude quantitative du mélange.

### 2.4.3 Etude quantitative du mélange

A partir des spectres obtenus pour chacune des phases précédemment étudiées, il est possible de déterminer la concentration des espèces présentes en utilisant la loi de Beer-Lambert :  $A = \epsilon.l.C$  où  $A$  est l'absorbance,  $l$  le trajet optique (ici 1,5 mm),  $\epsilon$  le coefficient d'extinction molaire ( $\text{l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ) et  $C$  la concentration ( $\text{mol.l}^{-1}$ ). Pour valider la reproductibilité de cette démarche, plusieurs pics d'une même espèce sont étudiés lorsque ceci est possible.

L'absorbance  $A$  est relevée sur les spectres à l'aide du logiciel OMNIC®. Le coefficient d'extinction molaire  $\epsilon$  est propre au pic de l'espèce considérée. En théorie  $\epsilon$  varie en fonction de la pression et de la température mais très faiblement ce qui nous permet de le considérer comme constant. Les coefficients d'extinction molaire de l'eau et du dioxyde de carbone ont été calculés à partir de données provenant de la littérature [169, 170]. Le coefficient d'extinction molaire de l'éthanol a été déterminé directement à partir de solutions étalons d'éthanol. Les valeurs de  $\epsilon$  sont reportées dans le Tableau 2.15.

Tableau 2.15 : Coefficients d'extinction molaire de l'eau, de l'éthanol et du dioxyde de carbone (en  $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ )

$\epsilon \text{ CO}_2$ (pic à $4970 \text{ cm}^{-1}$ )	$\epsilon \text{ CO}_2$ (pic à $5090 \text{ cm}^{-1}$ )	$\epsilon \text{ H}_2\text{O}$ (pic à $5300 \text{ cm}^{-1}$ )	$\epsilon \text{ EtOH}$ (pic à $2890 \text{ cm}^{-1}$ )	$\epsilon \text{ EtOH}$ (pic à $4410 \text{ cm}^{-1}$ )
0.4	0.125	2.23	24.3	0.56

On en déduit alors les concentrations des constituants dans les différentes phases en fonction de la pression aux différentes températures étudiées.

Pour la phase riche en  $\text{CO}_2$ , une quantification du  $\text{CO}_2$ , de l'eau et de l'éthanol a été possible. En revanche pour la phase riche en liquide, les spectres obtenus permettent seulement la quantification de l'éthanol.

En effet, le seul pic caractéristique du  $\text{CO}_2$  ( $4970 \text{ cm}^{-1}$ ) de cette phase est de très faible intensité. A hautes températures, ce pic n'est pas observé ce qui montre que la quantité de  $\text{CO}_2$  dans la phase riche en liquide reste négligeable dans nos conditions expérimentales.

En ce qui concerne l'eau, le seul pic, centré vers  $5200 \text{ cm}^{-1}$ , éventuellement exploitable, est de trop forte intensité. De plus, ce pic est également sensible à l'état d'agrégation des molécules d'eau qui, comme nous l'avons mentionné, dépend fortement de la température ce qui conduirait à des erreurs non négligeables. De façon qualitative, nous observons cependant une faible diminution de l'intensité de ce pic ce qui semble indiquer une diminution de la concentration en eau par accroissement de la température pour une pression donnée. Les résultats des analyses quantitatives pour les deux phases sont reportés sur les Figure 2.20 et Figure 2.21.

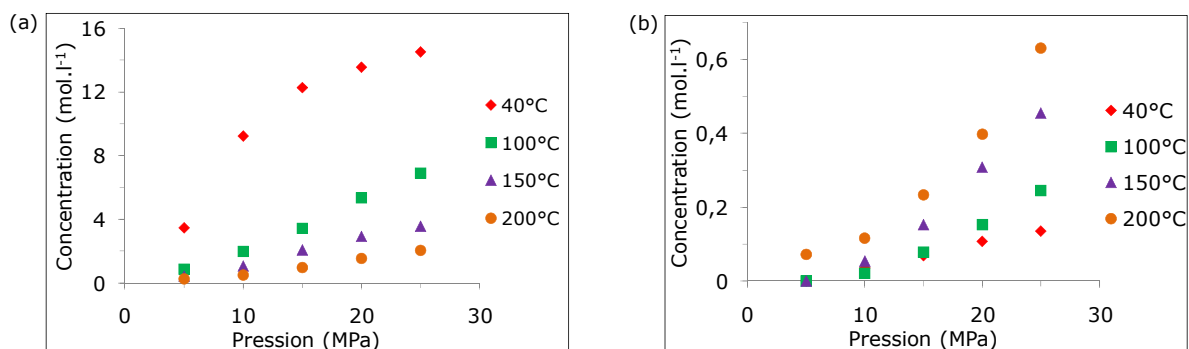


Figure 2.20 : Evolution de la concentration a) en CO<sub>2</sub> et b) en eau dans la phase riche en CO<sub>2</sub> en fonction de la pression et de la température

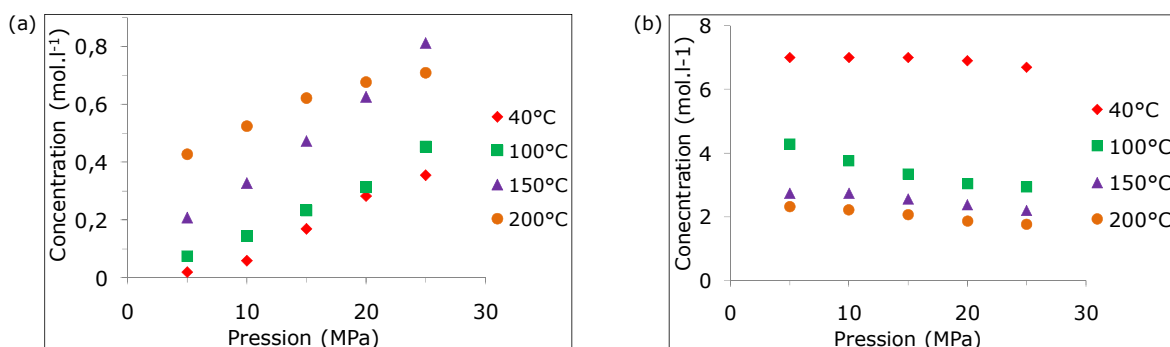


Figure 2.21 : Evolution, en fonction de la pression et de la température, de la concentration en éthanol a) dans la phase riche en CO<sub>2</sub> et b) dans la phase riche en liquide

Ces figures montrent que, plus la pression augmente, plus la quantité d'eau et d'éthanol dans la phase riche en gaz augmente. Il en est de même lorsque la température augmente. Ces résultats sont en adéquation avec l'étude qualitative précédente. Toutefois, on remarque que les quantités d'eau et d'éthanol qui passent dans la phase riche en gaz restent très faibles.

La concentration initiale en éthanol dans le mélange CO<sub>2</sub>/EtOH/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>aq étant de 7 mol.l<sup>-1</sup>, on remarque qu'à 40 °C, quelle que soit la pression, la concentration en éthanol dans la phase riche en liquide ne varie quasiment pas et reste à une valeur très proche de la valeur initiale. A plus haute température, on observe qu'elle diminue fortement pour atteindre des valeurs de 1,5 mol.l<sup>-1</sup> à 200 °C et 25 MPa. Ce résultat est cohérent avec le fait que la quantité d'éthanol dans la phase riche en CO<sub>2</sub> augmente avec la température. Cependant, il ne permet pas d'expliquer la diminution importante observée dans la phase riche en liquide puisque la somme des concentrations dans les phases riches en liquide et en CO<sub>2</sub> n'est pas constante. Ainsi cette diminution est due soit à une augmentation significative du volume de la phase riche en liquide, soit à une décomposition de l'éthanol due à la présence d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

En conclusion, l'étude quantitative par spectroscopie IRTF du mélange CO<sub>2</sub>/EtOH/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>aq utilisé pour l'oxydation des NTC nous a permis de mettre en évidence que ce mélange n'est pas supercritique à 200 °C et 20 MPa. En effet, à cette pression et cette température, les spectres obtenus pour les phases riches en liquide et en CO<sub>2</sub> ne sont pas du tout semblables. La fonctionnalisation se fait donc dans un système biphasique. Nous avons toutefois pu observer que lors de la montée en température et en pression, de l'eau et de l'éthanol passent dans la phase riche en CO<sub>2</sub> et, inversement, du CO<sub>2</sub> passe dans phase riche en liquide. De plus, nous avons constaté que la concentration en éthanol n'est pas constante quand la pression et la température varient, ceci étant probablement dû à sa décomposition par le peroxyde d'hydrogène.

#### 2.4.4 Proposition d'un mécanisme d'oxydation des NTC

L'ensemble des informations acquises lors de l'étude de l'oxydation des NTC dans le milieu CO<sub>2</sub>/EtOH/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>aq nous a permis de proposer un mécanisme de formation des fonctions dicétones par oxydation dans le mélange CO<sub>2</sub>/EtOH/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>aq. En effet, par spectroscopie IRTF nous avons observé une chute de la concentration en éthanol entre 40 et 100°C ce qui coïncide très certainement avec la décomposition de l'eau oxygénée.

Nous avons aussi constaté que, sans EtOH, l'oxydation avait toujours lieu ce qui n'est pas le cas lors d'une réaction sans CO<sub>2</sub>. L'éthanol n'intervient donc pas dans le mécanisme d'oxydation des NTC mais est probablement oxydé en acide acétique. Cependant, l'éthanol ou l'acide acétique jouent toujours le rôle de co-solvant, entraînant l'eau hors du réacteur et aidant au séchage des NTC.

Enfin, en milieu supercritique le CO<sub>2</sub> interagit avec les liaisons  $\pi$ - $\pi$  d'un cycle benzénique (le scCO<sub>2</sub> est un excellent solvant du toluène).

A partir de ces éléments, nous proposons un mécanisme de réaction illustré par le schéma de la Figure 2.22 et dans lequel :

- 1) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se décompose en radicaux OH<sup>\*</sup>,
- 2) Le CO<sub>2</sub> interagit avec les liaisons  $\pi$ - $\pi$  du graphite rendant celui-ci plus électrophile,
- 3) Le graphite est alors attaqué par un radical OH<sup>\*</sup>,

4) Une deuxième attaque est favorisée en position  $\beta$  de façon à ce que soit obtenue la fonction dicétone qui induit la formation d'un cycle à 6 atomes (le plus stable thermodynamiquement) par la formation d'une liaison hydrogène.

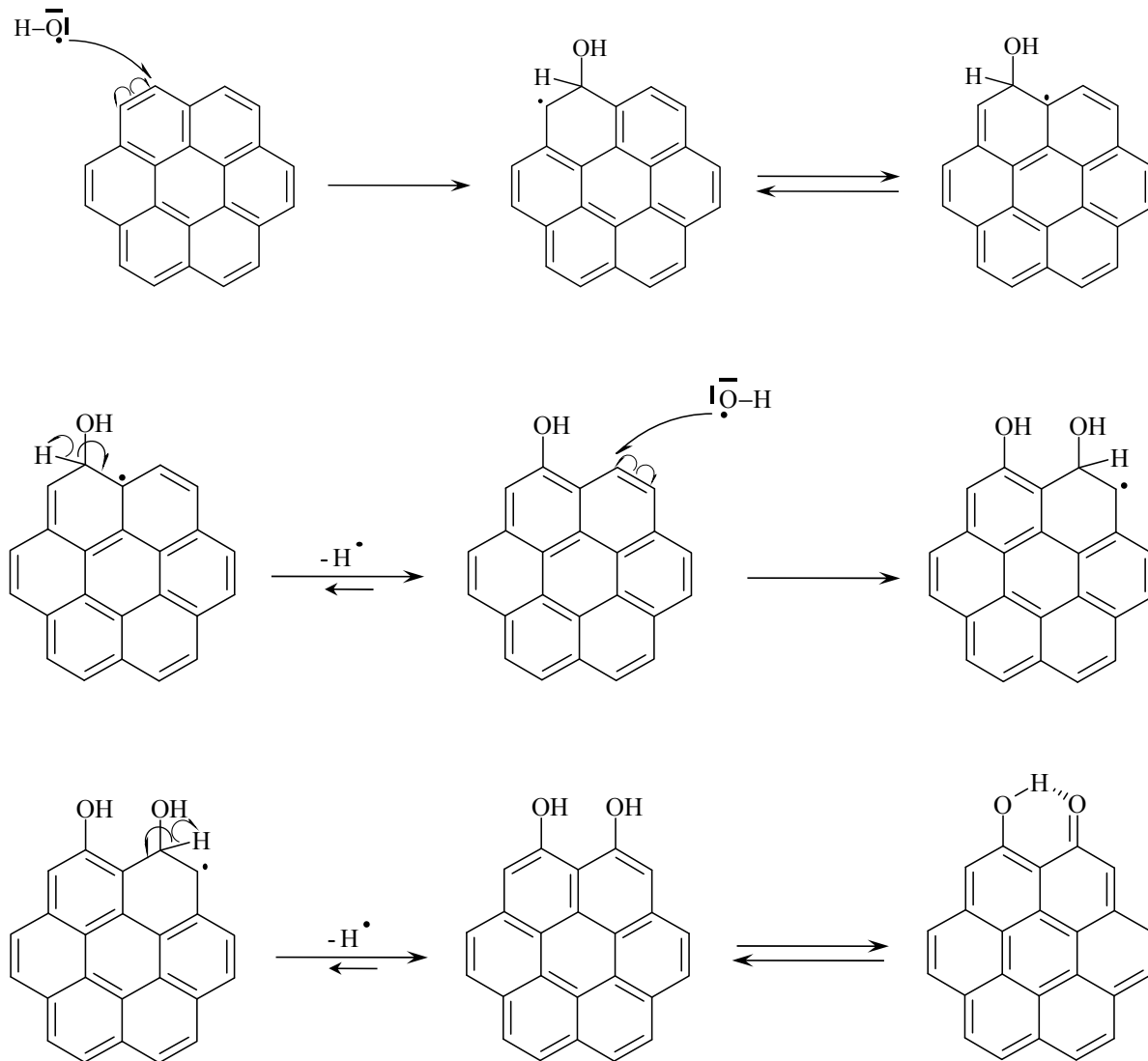


Figure 2.22 : Schéma illustrant le mécanisme d'oxydation des NTC par  $H_2O_2$  proposé pour cette étude

## 2.5 Conclusion

Cette étude a permis de montrer que la fonctionnalisation des NTC par l'eau oxygénée en milieu  $CO_2/EtOH/H_2O_2$  est possible. Les conditions opératoires optimales du procédé ont été déterminées :

- une pression de 20 MPa,



- un temps de réaction de 30 minutes,
- une concentration en  $\text{H}_2\text{O}_2$  d'au moins  $6,8 \text{ mol.l}^{-1}$
- une température de  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  afin d'obtenir des NTC sous forme de poudre sèche.

Dans les conditions de notre étude, nous avons montré par des analyses par spectroscopie IR du mélange réactionnel que le milieu utilisé n'est pas supercritique mais qu'il s'agit d'un système biphasique : une phase gaz et une phase liquide. De plus, il s'avère que l'éthanol présent est décomposé en acide acétique par l'eau oxygénée entre  $40$  et  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ . Ainsi, il n'interviendrait pas dans le mécanisme d'oxydation. Cependant sa présence se justifie par son rôle de co-solvant permettant de sécher les NTC en fin de réaction. La présence de  $\text{CO}_2$  semble, quant à elle, indispensable à une bonne fonctionnalisation. A partir de ces éléments, un mécanisme réactionnel a ainsi été proposé.

Ainsi, par comparaison aux méthodes présentées dans la partie bibliographique de ce chapitre et proposées actuellement dans la communauté scientifique et industrielle, nous avons montré que la fonctionnalisation des nanotubes de carbone par l'eau oxygénée dans un mélange  $\text{CO}_2/\text{EtOH}$  sous pression et en température présente de nombreux avantages :

- elle est rapide,
- elle n'induit pas de pollution des nanotubes de carbone contrairement aux techniques en milieux aqueux pour lesquelles un lavage ultérieur des nanotubes est nécessaire,
- elle est relativement simple à mettre en œuvre,
- elle permet d'obtenir, soit par un balayage de dioxyde de carbone, soit par des dégazages successifs à la température de réaction, des NTC secs,
- elle conduit à l'apparition de nouvelles fonctions de surface (fonctions dicétones et éthers) par rapport à celles obtenues par les techniques conventionnelles (fonctions acides carboxyliques).
- elle n'utilise pas de solutions acides à neutraliser à la fin du procédé ; il n'y a donc pas de problèmes de traitement des eaux : c'est un procédé durable.

Ces travaux innovants sur l'oxydation des NTC ont fait l'objet d'un dépôt de brevet [171].

## *Chapitre 3*

---

### *Dépôt de nanoparticules métalliques* *« modèles »*



Dans le chapitre précédent, nous nous sommes intéressés à la fonctionnalisation organique de surface des NTC afin de faciliter leur dispersion et améliorer leur réactivité de surface. L'objectif final de la thèse étant d'élaborer des nanocomposites NTC-métal, l'étape suivante a été de réaliser un dépôt de nanoparticules métalliques en surface des NTC. En effet, ce dépôt préalable à la mise en forme (frittage) du composite a pour but de contrôler l'interface métal/NTC afin d'en optimiser les propriétés. Dans ce chapitre, nous allons donc nous intéresser au dépôt de nanoparticules métalliques, et plus particulièrement au dépôt de nanoparticules de palladium et d'argent qui nous serviront de modèles pour l'étude microstructurale (homogénéité du dépôt) et structurale (interface NTC/nanoparticules métalliques) des systèmes métal/NTC.

## 3.1 Etat de l'art du dépôt de nanoparticules de métaux nobles sur NTC

### 3.1.1 Méthodes de dépôt de métaux nobles sur NTC

Dans cette partie, nous nous intéressons aux méthodes permettant de déposer des nanoparticules de métaux nobles (Au, Ag, Pd, Pt, Rh, Ru,...) en surface des NTC. Pour ce faire, deux approches sont proposées dans la littérature :

- synthétiser les nanoparticules à part puis les déposer sur les NTC,
- synthétiser les nanoparticules directement à la surface des NTC.

La première voie est la moins utilisée car elle nécessite soit une voie de synthèse supplémentaire pour obtenir les nanoparticules, soit de se les procurer déjà synthétisées [172]. Ainsi, de manière générale, les nanoparticules sont formées et immédiatement déposées en surface des NTC. Dans notre étude c'est cette voie là que nous avons choisie. C'est donc sur cette approche que nous allons nous focaliser.

Par la suite sont présentées les voies de dépôt les plus courantes que l'on peut trouver dans la littérature. Il s'agit du dépôt par voie physique en phase vapeur, du dépôt chimique et du dépôt en milieux fluides supercritiques. Il est à noter que le plus souvent les NTC ont subi un traitement de surface préalable (fonctionnalisation organique, oxydation, ...)

### 3.1.1.1 Dépôt physique en phase vapeur

Le dépôt par voie physique en phase vapeur ou PVD (« Physical Vapor Deposition » en anglais) est une méthode couramment utilisée pour le dépôt de films métalliques en surface d'un substrat. Les deux techniques les plus employées sont le dépôt ionique (ou évaporation sous vide) et la pulvérisation cathodique.

Dans le cas du dépôt ionique, le matériau à déposer est évaporé à l'aide d'un canon à électrons à haute tension.

Dans le cas de la pulvérisation cathodique, on applique une différence de potentiel électrique ( $10^3$  à  $10^4$  V) entre l'enceinte et la cathode constituée de l'élément à déposer. Il y a alors création d'un plasma composé d'électrons, d'ions, de photons et de neutrons dans un état fondamental ou excité. Le transfert de la quantité de mouvement entre espèces ionisées de la phase gazeuse et la cathode conduit à l'éjection des atomes neutres de la cathode qui sont récupérés sur le substrat généralement polarisé. La température et la pression de fonctionnement sont comprises entre 200 et 520 °C et  $10^{-2}$  à 1 Pa, respectivement.

En utilisant la technique de dépôt par évaporation sous vide sur des NTC préalablement traités par un plasma d'oxygène [173], Bittencourt *et al.* sont parvenus à déposer des nanoparticules d'or [174, 175], de platine [176], de palladium [177] et de ruthénium [178]. Les dépôts sont homogènes et les NP ont une taille inférieure à 10 nm (Figure 3.1).

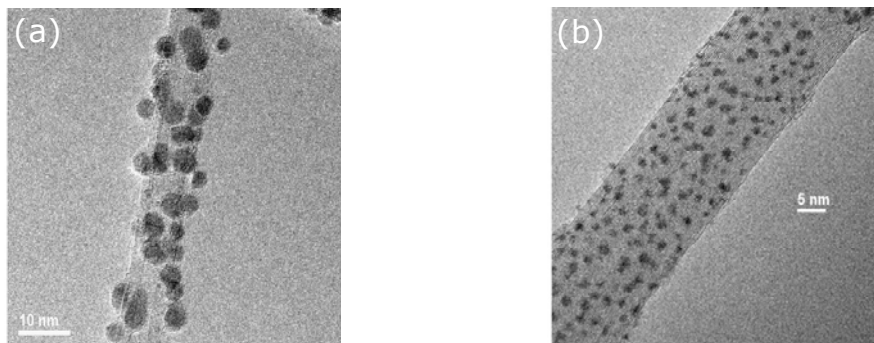


Figure 3.1 : Micrographies MET en champ clair de dépôts par évaporation sous vide de a) palladium et b) platine sur des NTC préalablement traités par un plasma d'oxygène [176, 177]

De même, la méthode de dépôt par pulvérisation cathodique a permis le dépôt de nanoparticules de platine, d'argent et de ruthénium [53] réalisés par Penza *et al.* ; les nanoparticules obtenues ont une taille moyenne de 5 nm.

Ces exemples montrent que la PVD est une méthode de dépôt efficace puisqu'elle conduit à l'obtention d'un dépôt homogène de nanoparticules métalliques avec une taille inférieure à 10 nm. Cependant, la PVD est une technique de revêtement longue se déroulant sous vide, peu propice aux poudres et nécessitant un appareillage spécifique.

### 3.1.1.2 Dépôt chimique

Le dépôt chimique de nanoparticules s'effectue en milieu aqueux et se déroule généralement en deux étapes : une première étape d'imprégnation du précurseur métallique et une deuxième étape de réduction de ce même précurseur. Les précurseurs utilisés sont des sels métalliques solubles. La réduction est assurée dans la plupart des cas par un agent réducteur tel que le borohydrure de sodium ( $\text{NaBH}_4$ ). Elle peut aussi être effectuée par un flux de dihydrogène. Grâce à cette méthode, il est possible de réaliser des dépôts d'Ag, d'Au, de Pd, de Pt et de Rh. Ils sont illustrés par différents exemples, non exhaustifs, pour des NTC ayant subi des traitements de surface tels qu'un greffage de fonctions organiques, un enrobage par un surfactant ou une oxydation de surface.

En se servant de l'affinité du soufre pour l'or, Wang *et al.* [131] et Showkat *et al.* [130] ont déposé des nanoparticules d'or à partir d'une solution de  $\text{HAuCl}_4$  sur des NTC préalablement fonctionnalisés par des fonctions thiols. Dans le premier cas, la thionine est absorbée en surface des NTC par des interactions interatomiques [131] tandis que dans le deuxième cas, des groupements aminothiophénol y sont accrochés par une fonctionnalisation covalente [130] (Figure 3.2). Ainsi fonctionnalisés, les NTC sont plongés dans une solution de  $\text{HAuCl}_4$  (celui-ci étant mis en solution dans de l'eau [131] ou un polymère [130] en présence d'un acide). La réduction du précurseur est assurée soit par  $\text{NaBH}_4$  [131], soit par irradiation aux rayons gamma ce qui permet de s'affranchir de l'agent réducteur [130]. Lors d'un dépôt sur des NTC sans fonction thiol, les particules ont tendance à s'agréger (Figure 3.3 a) [131]. Ici, les dépôts observés sont homogènes (Figure 3.3 b) et les nanoparticules ont une taille de 7 et 15 nm, respectivement.

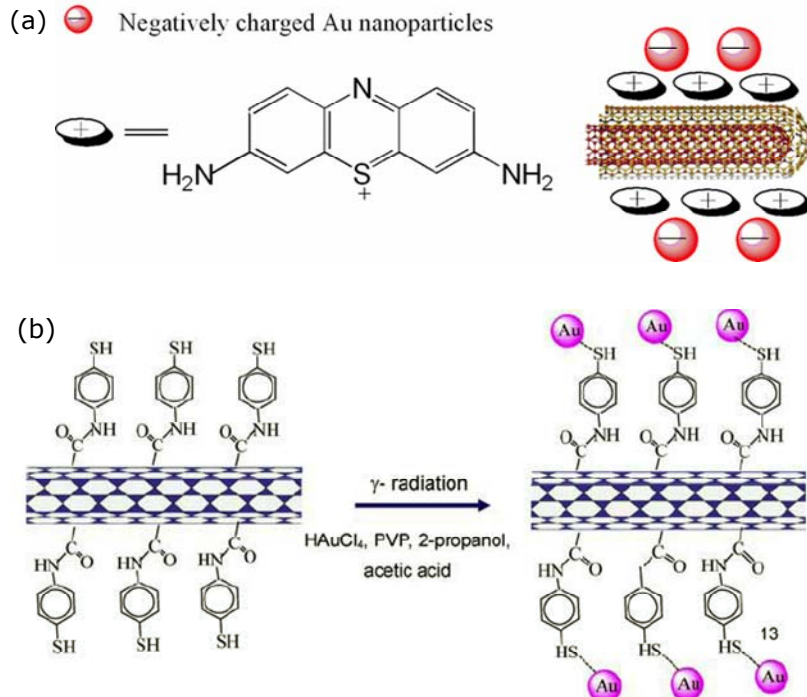


Figure 3.2 : Dépôt de nanoparticules d'or sur des NTC préalablement fonctionnalisés par des groupements soufrés a) suivant [131] et b) suivant [130]

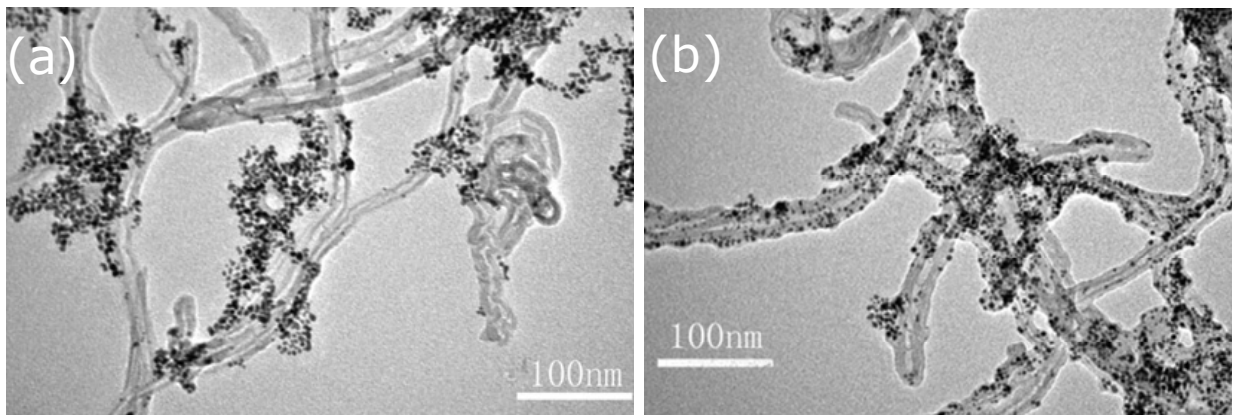


Figure 3.3 : Micrographies MET en champ clair de nanoparticules d'or déposées sur a) des NTC sans fonction thiol et b) des NTC avec des fonctions thiols greffées en surface [131]

L'utilisation de fonctions azotées est également possible. L'emploi de l'imidazole, dont le contre ion est échangeable avec des ions métalliques, a été appliqué à un dépôt de nanoparticules d'or [179]. A nouveau, les NTC sont placés dans une solution de HAuCl<sub>4</sub> où les contre ions Cl<sup>-</sup> de l'imidazole sont échangés par l'ion AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup>. Puis, la réduction est effectuée par NaBH<sub>4</sub>. Des nanoparticules de 10 nm environ se déposent alors de manière homogène en surface des NTC et les imidazoles sont régénérés pour un nouvel échange (Figure 3.4). La quantité de nanoparticules d'or déposées ne va pas dépendre de la quantité de précurseur introduite mais du nombre de cycles d'échange d'ions effectués (Figure 3.5).

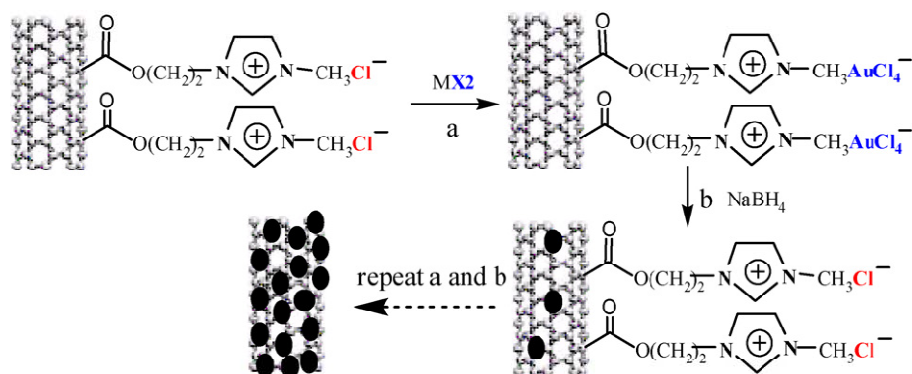


Figure 3.4 : Dépôt de nanoparticules d'or par échange d'ions [179]

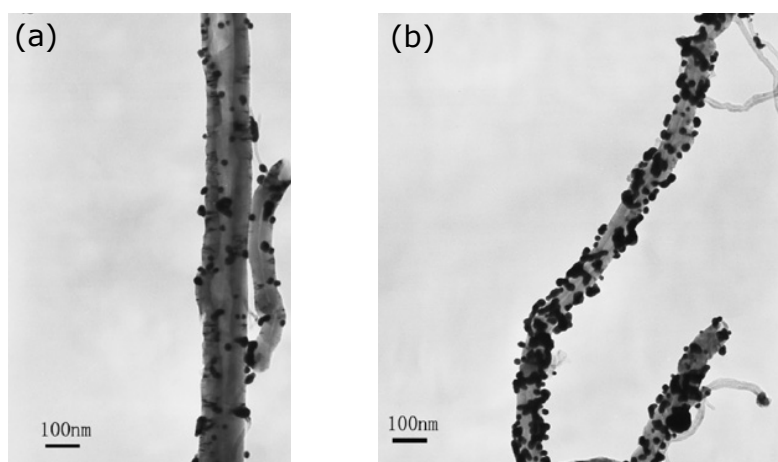


Figure 3.5 : Micrographies MET en champ clair de dépôts de nanoparticules d'or par échange d'ions a) après un cycle et b) après cinq cycles [179]

Enfin, des nanoparticules de platine ont quant à elles été déposées en surface de NTC préalablement fluorés par de l'acide fluorhydrique [180]. Les NTC sont ensuite mis en solution avec le précurseur  $H_2PtCl_6$  et le tout subit un traitement thermique dans une enceinte micro-ondes. La taille des nanoparticules formées est estimée à 2,1 nm en moyenne.

Les méthodes précédentes nécessitent le greffage de fonctions organiques. D'autres types de dépôts utilisent non plus des groupements organiques mais des surfactants. Les surfactants sont des molécules amphiphiles, *ie* qui présentent deux parties de polarité différente, l'une hydrophobe et l'autre hydrophile. La partie hydrophobe est une longue chaîne carbonée qui va interagir avec la surface des NTC. La partie hydrophile est une tête polaire. C'est elle qui permet l'accroche des nanoparticules métalliques.

Le dodécylsulfate de sodium (SDS,  $C_{12}H_{25}NaO_4S$ ) est un surfactant, avec un groupement sulfate pour tête polaire, qui présente la capacité à former un assemblage supramoléculaire



avec les NTC c'est-à-dire qu'il s'enroule spontanément et de manière régulière par pas de 4,5 nm autour des NTC [181]. Tan *et al.* se sont servis de cette propriété du SDS pour réaliser un dépôt de nanoparticules de palladium [182]. Une fois enrobés de SDS, les NTC sont mis dans une solution de  $\text{PdCl}_2$  où les ions  $\text{Pd}^{2+}$  se déposent sur le surfactant puis sont réduits par photoréduction. Les nanoparticules obtenues se situent sur le SDS et ont une taille de 2,5 nm environ (Figure 3.6).

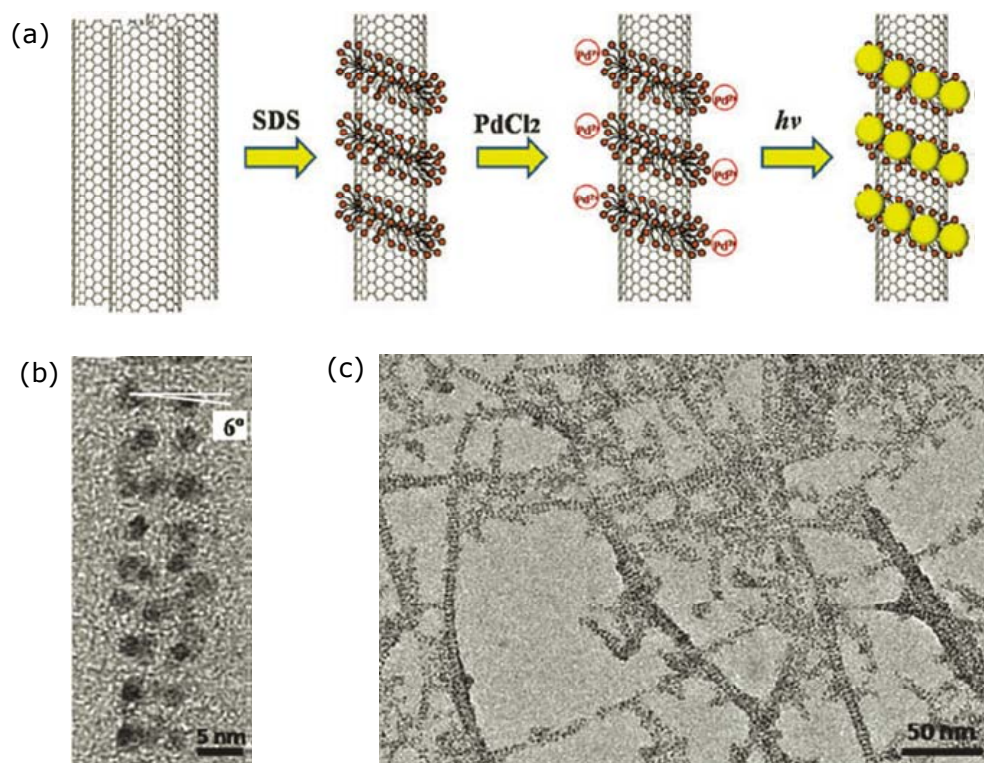


Figure 3.6 : Dépôt de nanoparticules de Pd sur des NTC enrobés d'un surfactant : a) principe de dépôt et micrographies MET présentant b) les nanoparticules de Pd en surface des NTC et c) les NTC décorés [182]

Dans une autre étude, le SDS est remplacé par des molécules amphiphiles ayant pour tête polaire un pyridinium ( $\text{C}_{21}\text{NCl}$ ) ou un acide nitrilotriacétique ( $\text{C}_{32}\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_7$ ) [183]. A nouveau, ces molécules forment un assemblage supramoléculaire avec les NTC. Ceux-ci sont ensuite mis en contact avec une solution de sel de palladium :  $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$  ou  $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})\text{Cl}_2$ . Les ions palladium accrochés aux molécules sont ensuite réduits par irradiation pour former des nanoparticules de Pd ayant une taille de 1 à 3 nm.

Ensuite, en traitant les NTC par du sodium métallique, Lorençon *et al.* [184] sont parvenus à effectuer des dépôts d'or et de palladium tout en s'affranchissant des molécules organiques ou des surfactants. En effet, le traitement par du sodium métallique conduit à la

formation de NTC chargés négativement en surface. Mis en contact avec des cations métalliques, ceux-ci sont attirés en surface et immédiatement réduits. Cette méthode, appliquée à l'or et au palladium, a permis des dépôts homogènes. Les tailles des nanoparticules formées sont de 5-7 et 3 nm, respectivement.

Enfin, comme nous l'avons vu dans le Chapitre 2, l'oxydation des NTC conduit à la création de défauts de surface. Le dépôt de nanoparticules métalliques sur des NTC traités est donc tout à fait possible. Ainsi des dépôts de platine [185], de rhodium [186] et de palladium [187] ont été effectués en utilisant  $\text{PtCl}_2$ ,  $\text{RhCl}_3$  et  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  comme précurseurs métalliques, respectivement.

Dans le cas du Rh, Pan *et al.* [186] utilisent trois agents réducteurs différents : le borane-morpholine ( $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{BNO}$ ), le borane tert-butylamine ( $(\text{CH}_3)_3\text{CNH}_2\cdot\text{BH}_3$ ) et le borohydrure de sodium ( $\text{NaBH}_4$ ). Ces auteurs montrent ainsi que la taille des nanoparticules dépend du réducteur utilisé : 2,3 nm, 4,5 nm et 7,8 nm, respectivement, comme le montre la Figure 3.7.

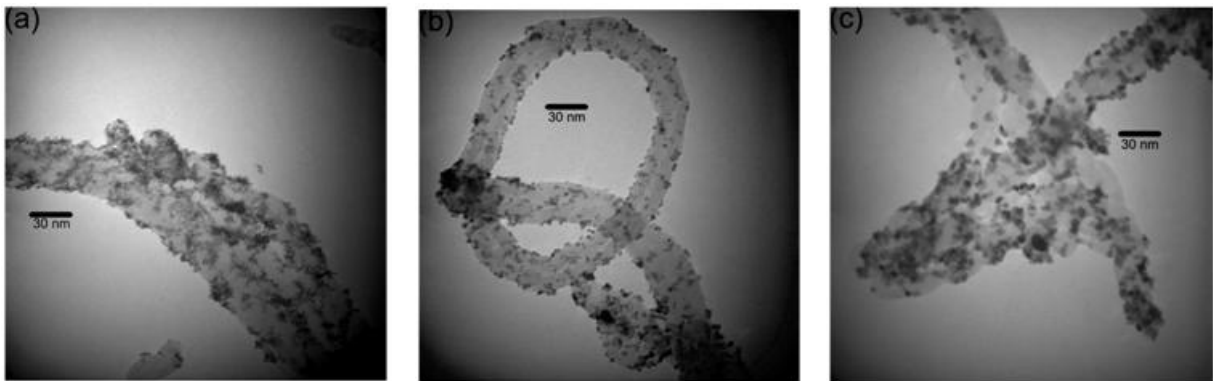


Figure 3.7 : Micrographies MET en champ clair de nanoparticules de rhodium déposées sur des NTC après réduction par a) le borane-morpholine, b) le borane tert-butylamine et c) le borohydrure de sodium [186]

Pour le palladium et le platine, la réaction est quand à elle assurée par un flux de  $\text{H}_2$  à 250 °C [187] ou à température ambiante [185]. La taille des nanoparticules de palladium obtenues est de l'ordre de 3 nm.

Plus complexe, le dépôt de nanoparticules bimétalliques a aussi été réalisé. Tel est le cas du dépôt de Pt/Ru, très utile pour la catalyse [188]. Le dépôt de platine et de ruthénium peut se faire en déposant ces deux métaux simultanément [189, 190] ou l'un après l'autre [190]. Vu *et al.* et Bambagioni *et al.* y parviennent en utilisant le diméthyl-cyclooctadiène de platine ( $\text{PtMe}_2\text{COD}$ ) et le cyclooctadiène-cyclooctatriène de ruthénium ( $\text{Ru}(\text{COD})(\text{COT})$ ) réduits par  $\text{H}_2$ . Les tailles de nanoparticules obtenues sont de l'ordre de 2 nm.

Enfin, toujours pour des applications de catalyse où le nanotube peut être utilisé comme un nanoréacteur, des techniques de dépôt ont été élaborées pour obtenir des nanoparticules non pas en surface des NTC mais dans les nanotubes [104, 105, 106].

En résumé, bien que nécessitant plusieurs étapes de synthèse, le dépôt chimique permet d'obtenir des dépôts de nanoparticules métalliques réparties de manière homogène en surface des nanotubes à condition que ceux-ci soient au préalable correctement dispersés. De plus, il a été prouvé que la taille des nanoparticules pouvait être contrôlée par l'agent réducteur utilisé. Cependant, le dépôt chimique a lieu en milieu aqueux et nécessite donc en fin de réaction une étape de filtration et séchage des nanotubes. Cette dernière étape peut être évitée en réalisant le dépôt en milieux fluides supercritiques.

### 3.1.1.3 Dépôt en milieux fluides supercritiques

Le dépôt de nanoparticules de métaux nobles et précieux sur nanotubes de carbone en milieux fluides supercritiques est un sujet encore peu étudié. Par conséquent, les travaux présentés dans cette partie sont peu nombreux.

De manière générale, le principe repose sur la mise en suspension, dans le milieu fluide supercritique, du support à décorer et sur la solubilisation du précurseur métallique. A partir de là, deux scénarii sont alors possibles pour obtenir des nanoparticules supportées :

- soit le support est dans un premier temps imprégné du précurseur, *ie* ce dernier est adsorbé en surface des NTC. La réduction est réalisée dans un deuxième temps.
- soit l'imprégnation thermique et la réduction contrôlée du précurseur, par de l'hydrogène par exemple, sont réalisées en une seule étape.

Ces deux approches conduisent à l'obtention de nanoparticules métalliques déposées en surface du support.

La première approche a été utilisée par Bayrakceken et *al.* pour réaliser un dépôt de nanoparticules de platine à partir du diméthyl(1,5-cyclooctadiène) de platine (II) (PtMe<sub>2</sub>COD) [191]. La première étape d'imprégnation est réalisée dans un milieu constitué de dioxyde de carbone supercritique à 70 °C et 24,2 MPa dans lequel NTC et précurseur sont mis en contact pendant 6 heures. L'étape de réduction est ensuite faite sous flux de N<sub>2</sub> à 200 °C. Les nanoparticules sont bien dispersées et leur taille est estimée à environ 2 nm comme le montre la Figure 3.8.

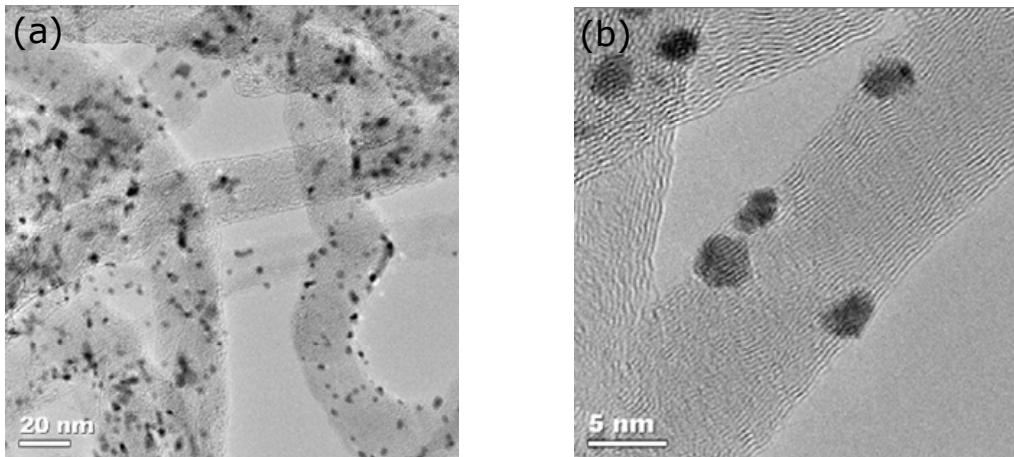


Figure 3.8 : Micrographies MET en champ clair de nanoparticules de platine déposées en surface de nanotubes de carbone [191]

Ye *et al.* ont, quant à eux, employé la deuxième approche. Ils sont parvenus à déposer des nanoparticules de palladium [192, 150], ruthénium et rhodium [152], avec une taille moyenne de 5-10 nm, 3-5 nm et 1 nm, respectivement, à partir des précurseurs  $\text{Pd}(\text{hfa})_2$ ,  $\text{Ru}(\text{acac})_3$  et  $\text{Rh}(\text{acac})_3$ .

Lors de la synthèse, les NTC et le précurseur sont introduits dans un réacteur pressurisé à 8 MPa par un mélange  $\text{CO}_2/\text{H}_2$ . La cellule est ainsi laissée au repos à température ambiante pendant 30 minutes afin de s'assurer d'une complète dissolution des précurseurs dans le milieu. Puis la réduction est effectuée en température pendant 5 à 10 minutes. Dans le cas du palladium le réacteur est chauffé à 80 °C alors que dans le cas du ruthénium et du rhodium, la température de réduction est de 250 °C. Leurs travaux sur ces trois métaux ont été élargis à tous les métaux dans le cadre d'un brevet [193].

La Figure 3.9 présente les clichés MET des nanoparticules de Ru, Rh [152] et Pd [192] déposées en surface des NTC. Les micrographies MET en champ clair c) et d) montrent des NTC recouverts par des nanoparticules de Pd obtenus avec des ratios massiques NTC/Pd différents. On constate que lorsque la quantité de précurseur augmente, le taux de recouvrement des NTC augmente également.

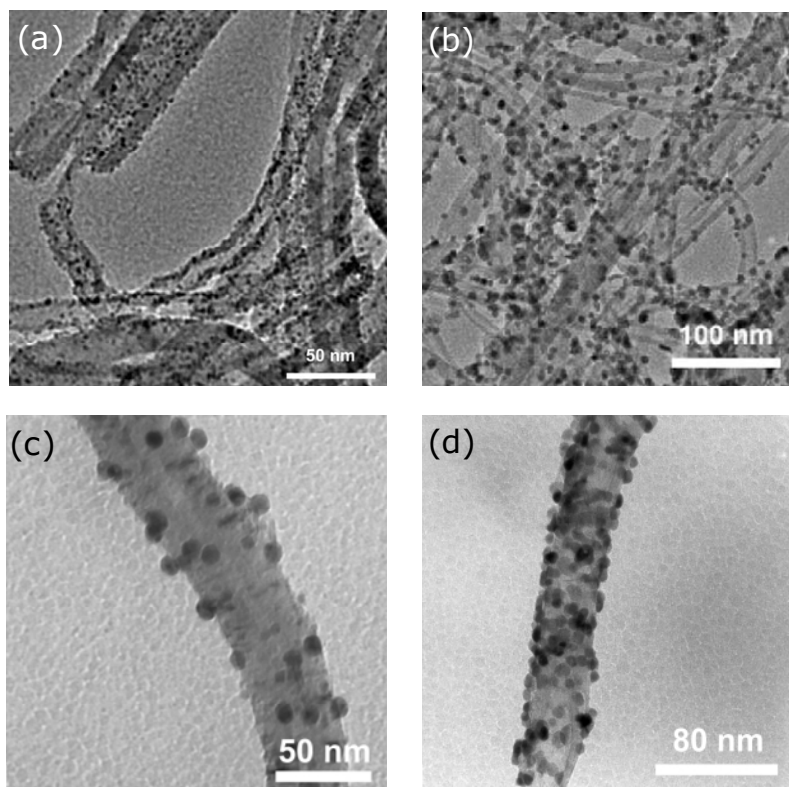


Figure 3.9 : Micrographies MET en champ clair de dépôts de a) Ruthénium, b) Rhodium [152] et Palladium avec un ratio massique NTC/Pd(hfa)<sub>2</sub> de c) 1:1 et d) 1:4 [192]

Lin et al. [194] se sont servis des acétylacétonates de platine et de ruthénium (Pt(acac)<sub>2</sub> et Ru(acac)<sub>2</sub>) comme précurseurs pour parvenir à un dépôt de nanoparticules bimétalliques. Un mélange des deux précurseurs (ratio massique 1:1) est préalablement dissous dans du méthanol afin d'augmenter la solubilité des acétonates dans le CO<sub>2</sub>. La solution, à laquelle sont ajoutés des NTC, est ensuite placée dans un réacteur pressurisé à 8 MPa, lui-même placé dans un four à 200 °C. Au bout d'une heure, après la solubilisation des précurseurs dans le CO<sub>2</sub>, un mélange CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> est introduit (1 MPa de H<sub>2</sub>) pour atteindre 16 MPa. Ces conditions sont maintenues pendant 15 minutes, la réduction de Pt<sup>2+</sup> en Pt<sup>0</sup> et Ru<sup>2+</sup> en Ru<sup>0</sup> étant supposée rapide. Les nanoparticules obtenues ont une taille de 5-10 nm. Une analyse chimique en microscopie électronique en transmission indique un ratio molaire Pt:Ru de 45:55.

Enfin, une autre méthode consiste à réduire dans un premier temps les précurseurs et former les nanoparticules, puis à les déposer en surface des NTC à l'aide de CO<sub>2</sub> supercritique [195]. Pour cela, les précurseurs H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> et RuCl<sub>3</sub> sont dispersés par ultrasons dans une solution de méthanol pour les réduire. La solution contenant les nanoparticules est placée dans un réacteur contenant les NTC et purgé avec du N<sub>2</sub>. Le réacteur est ensuite scellé, mis au bain

marie à 35 °C et chargé en CO<sub>2</sub> à la pression désirée. Enfin, il est placé dans un four à 120 °C pendant 2 heures. Pour démontrer l'influence du CO<sub>2</sub> sur le dépôt des nanoparticules, An *et al.* ont testé 4 pressions : 0 (pas de CO<sub>2</sub>) ; 3,5 ; 6,5 et 9 MPa. En présence de CO<sub>2</sub>, ils ont observé des nanoparticules déposées sur les NTC d'environ 5 nm. En absence de CO<sub>2</sub>, les nanoparticules s'agrègent entre elles et ne se déposent pas sur les NTC. Ceci s'explique par le fait que le CO<sub>2</sub> se solubilise dans le méthanol abaissant ainsi sa viscosité et sa tension de surface et favorisant l'absorption des nanoparticules métalliques en surface des nanotubes. L'analyse chimique en microscopie électronique en transmission indique un ratio molaire Pt:Ru de 43:57. Les diffractogrammes de rayons X ne montrent que la structure cristallographique du platine. Ceci est cohérent avec la formation d'une solution solide où des atomes de ruthénium sont venus s'intercaler dans la maille du platine.

En conclusion, nous voyons qu'il est possible de déposer des nanoparticules métalliques en surface des nanotubes de carbone aussi bien par PVD que par dépôt chimique ou en milieux fluides supercritiques. Les précurseurs utilisés et les tailles de nanoparticules obtenues sont récapitulés dans le Tableau 3.1.

Cependant, la PVD est une technique longue et complexe. Le dépôt chimique, quant à lui, nécessite au préalable une bonne dispersion des NTC. De plus, il se déroule en phase aqueuse nécessitant ainsi une étape séchage. Le dépôt en milieux fluides supercritiques est donc une alternative intéressante. En effet, grâce aux propriétés de diffusion du scCO<sub>2</sub>, il nous sera possible d'aller déposer des nanoparticules au cœur des pelotes. De plus, en fin de réaction, le dégazage du réacteur entraîne le solvant ainsi que les restes de précurseur n'ayant pas réagi. Les nanotubes de carbone sont donc récupérés sous forme de poudre sèche et propre.

Pour les exemples présentés dans cette partie, les NTC sont, avant dépôt, fonctionnalisés soit par oxydation, soit par greffage d'une molécule organique, soit par enrobage par surfactant. Il semble donc que la modification de surface ait une influence sur le dépôt de nanoparticules métalliques.

Tableau 3.1 : Récapitulatif non exhaustif des différentes méthodes et précurseurs utilisés pour le dépôt de nanoparticules de métaux nobles sur NTC

	Précurseur	Taille des nanoparticules (nm)	Références bibliographiques
<b>Milieu aqueux</b>	AgNO <sub>3</sub>	–	[196]
	HAuCl <sub>4</sub>	≈ 5	[130, 131, 179]
	PdCl <sub>2</sub>	2,5	[182]
	Pd(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	1-3	[183]
	Pd(CH <sub>3</sub> CN)Cl <sub>2</sub>	1-3	[183]
	PtCl <sub>2</sub>	–	[185]
	RhCl <sub>3</sub>	2,3-7,8	[186]
	Pt(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> COD	2	[189, 190]
	Ru(COD)(COT)		
	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	2-4	[180]
<b>PVD</b>	Au	5-7	[184]
	Pd	3	
	Au		[174, 175]
	Pt	> 10	[176]
	Pd		[177]
Rh		[178]	
<b>Fluides Supercritiques</b>	Pt, Ru, Ag	5	[53]
	Pd(hfa) <sub>2</sub>	5-10	[192]
	Rh(acac) <sub>2</sub>	3-5	[152]
	Ru(acac) <sub>3</sub>	≈ 1	[152]
	PtMe <sub>2</sub> COD	≈ 2	[191]
	Pt(acac) <sub>2</sub>	5-10	[194]
	Ru(acac) <sub>2</sub>		
	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	≈ 5	[195]
RuCl <sub>3</sub>			

### 3.1.2 La modification de surface : une aide au dépôt de nanoparticules métalliques

Comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent, le dépôt de nanoparticules métalliques à la surface des NTC a lieu dans la majorité des cas après une modification de surface des NTC. En effet, de nombreuses études ont montré qu'il va dépendre fortement de l'activation des NTC.

A titre d'exemple, Lago *et al.* [187] ont étudié l'effet de la fonctionnalisation sur l'absorption de palladium en surface et dans les nanotubes. Pour ce faire, ils utilisent deux échantillons de NTC : des NTC traités à l'acide nitrique et des NTC traités à l'acide nitrique combiné à des ultrasons. Ils montrent par analyse gravimétrique que les NTC du deuxième échantillon ont plus de sites acides en surface. Les taux de sites acides sont de  $1,1 \times 10^{20}$  et  $1,3 \times 10^{20}$  pour les échantillons non soumis et soumis à des ultrasons, respectivement. Au final les NTC traités uniquement à l'acide nitrique ont absorbés 2,2 % massique de Pd pour une taille moyenne de NP de 3,3 nm tandis que ceux traités également aux ultrasons ont absorbés 3 % massique de Pd pour une taille moyenne de nanoparticules de 2,6 nm. Ainsi, la quantité de Pd absorbée et la taille des nanoparticules vont être fonction des sites de surface.

De même, différentes fonctionnalisations ont été comparées par Li *et al.* [180]. Des nanoparticules de platine ont été déposées en surface de NTC bruts, de NTC traités à l'acide nitrique/acide sulfurique et de NTC traités à l'acide fluorhydrique. Une observation en microscopie électronique en transmission leur a permis de réaliser une distribution en taille des nanoparticules obtenues pour chaque dépôt. Ceci a permis de mettre en évidence un effet des fonctions de surface sur la taille moyenne des nanoparticules, celle-ci étant plus importante pour les NTC bruts ( $4,1 \text{ nm} \pm 0,1$ ) que pour ceux traités par  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $3,1 \text{ nm} \pm 0,1$ ), elle même plus importante que pour ceux traités par HF ( $2,1 \text{ nm} \pm 0,1$ ).

Enfin, Bittencourt *et al.* ont étudié les dépôts de nanoparticules d'or, de palladium, de platine et de rhodium, par évaporation sous vide en surface de NTC. Des NTC traités par plasma à oxygène et des NTC bruts ont été utilisés pour comparaison [174, 175, 176, 177, 178]. De manière générale, ils se sont aperçus que le dépôt était plus homogène en taille et en distribution sur les NTC traités par plasma que sur les NTC non modifiés.



A partir du dépôt de nanoparticules d'or réalisé par Bittencourt *et al.* [174, 175], des calculs ont été réalisés par Suarez Martinez *et al.* par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT, « Density Functional Theory » en anglais) [175]. Ces calculs ont permis d'estimer la distance Au-C à 2,26 Å et l'énergie de liaison entre un atome d'or et un plan de graphène à 0,66 eV. Ces résultats montrent que la liaison Au-C est une liaison faible. Cependant, l'énergie de liaison augmente lorsque l'atome de Au se trouve à coté d'un atome de carbone remplacé par un atome d'oxygène ou de deux atomes de carbone remplacés par deux atomes d'oxygène, les énergies calculées passant à 1,07 eV et 1,16 eV, respectivement (Figure 3.10).

A partir de ces résultats, Suarez-Martinez *et al.* en ont conclu que les défauts de surface servent de sites de nucléation. Les atomes métalliques vont diffuser jusqu'à trouver un centre de nucléation *ie* un défaut de surface. En conséquence, la dispersion des nanoparticules va dépendre de la répartition des défauts en surface des NTC [177]. Ceci confirme donc les observations expérimentales faites dans le cas du dépôt d'Au, de Pd, de Pt et de Rh [174, 175, 176, 177, 178].

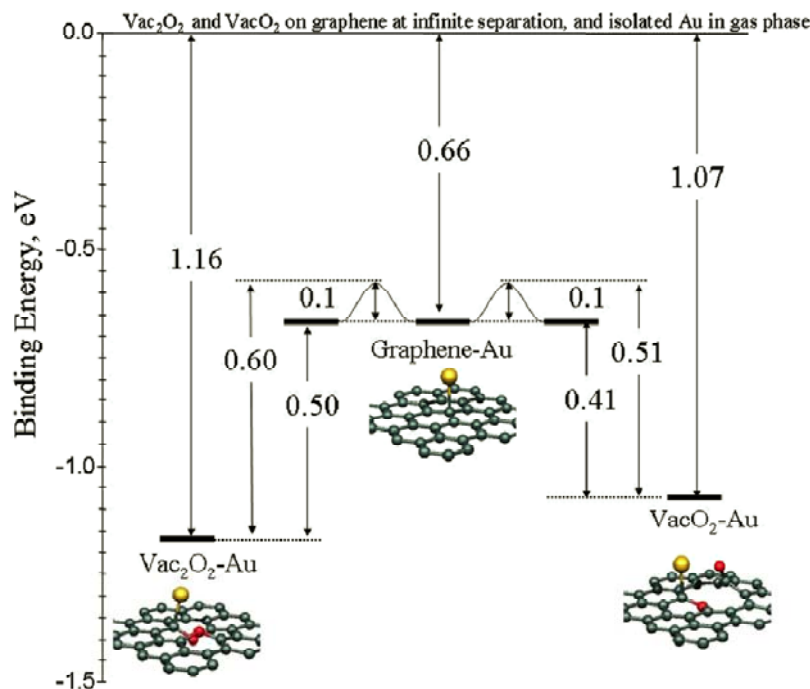


Figure 3.10 : Energies de liaison calculées par DFT entre un atome d'or et un plan de graphite sans défaut, avec une lacune oxygénée (VacO<sub>2</sub>-Au) et deux lacunes oxygénées (Vac<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Au) [175]

L'ensemble de ces résultats montre que la modification de surface préalable des NTC est nécessaire au dépôt de nanoparticules. En effet, elle a une influence considérable sur la taille et la répartition des nanoparticules métalliques en surface des NTC. Cependant, la faisabilité

du dépôt ne va pas dépendre uniquement de la fonctionnalisation mais de bien d'autres paramètres que nous allons aborder dans la partie suivante.

### 3.1.3 Paramètres influençant le dépôt

La possibilité de réaliser le dépôt va être conditionnée par plusieurs paramètres. Parmi ceux-ci, nous pouvons citer l'énergie de liaison, l'énergie de cohésion et l'énergie de diffusion du métal. La mouillabilité va, quant à elle, dépendre des tensions superficielles et interfaciales des matériaux mis en jeu et influencer non seulement la faisabilité du dépôt mais également la taille des nanoparticules formées.

#### 3.1.3.1 Energies de liaison, de cohésion et de diffusion

Les études portant sur ce point sont essentiellement théoriques. Les calculs ont été réalisés à la suite de constatations expérimentales qui montraient que tous les métaux n'avaient pas le même comportement vis-à-vis des NTC.

En procédant à plusieurs dépôts par PVD sur des NTC préalablement dispersés à l'aide de surfactants, Zhang *et al.* se sont aperçus que les dépôts différaient selon le métal utilisé. Ainsi, le titane, se dépose de manière uniforme, tandis que le nickel et le palladium se déposent sous forme de nanoparticules alors que l'aluminium et l'or ont tendance à s'agréger comme le montre la Figure 3.11 [197].

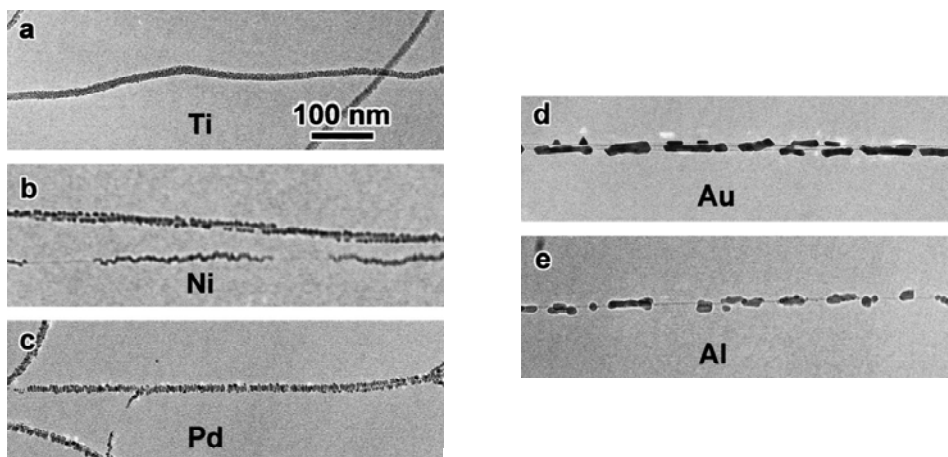


Figure 3.11 : Micrographies MET en champ clair de dépôts a) d'un film de titane et de nanoparticules de b) nickel, c) palladium, d) or et e) aluminium sur des NTC [197]

A partir de ces essais expérimentaux, ils ont suggéré un classement par ordre décroissant, sans en connaître les valeurs, des énergies de liaison métal-NTC de ces métaux :

$$E_b (\text{Ti}) > E_b (\text{Ni}) > E_b (\text{Pd}) > E_b (\text{Al}) > E_b (\text{Au})$$

Afin de mieux comprendre ces différences de dépôt, He *et al.* ont calculé par la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) les énergies de liaison, de cohésion et de diffusion relatives aux dépôts de titane, nickel, palladium, aluminium et or sur un plan de graphène. Ces énergies sont présentées dans le Tableau 3.2 [198].

Une forte énergie de liaison métal-NTC est favorable à l'adhésion des nanoparticules en surface des nanotubes. L'énergie de diffusion représente l'énergie nécessaire à un atome pour migrer vers d'autres atomes tandis que l'énergie de cohésion représente l'énergie nécessaire à maintenir les atomes entre eux. Ainsi, une énergie de diffusion et une énergie de cohésion élevées indiquent qu'il sera plus difficile pour les atomes de migrer : ceux-ci n'auront donc pas tendance à s'agréger.

Il est à noter, dans le cas de l'or, que la valeur de l'énergie de liaison calculée ici est bien plus faible que celle donnée dans le § 3.1.2 qui était alors estimée à 0,66 eV. Ces valeurs proviennent toutes de simulations numériques et sont donc calculées selon des situations bien particulières. Dans le cas de la première estimation, celle-ci a été calculée en ne prenant en compte qu'un seul atome déposé en surface. Ici, les calculs sont faits à partir d'une simulation d'un dépôt de plusieurs atomes représentant une nanoparticule. Néanmoins, et malgré ces différences, les énergies de liaison calculées dans les mêmes conditions nous donnent une indication qualitative sur les probabilités de dépôt.

Tableau 3.2 : Energies de liaison, de diffusion et de cohésion obtenues par calculs par DFT de dépôts de différents métaux sur des NTC [198]

	Al	Au	Ni	Pd	Ti
$E_{\text{liaison}}$ (eV)	0,54	0,29	2,49	1,83	2,7
$E_{\text{cohésion}}$ (eV)	3,48	3,07	5,26	3,75	6,5
$E_{\text{diffusion}}$ (eV)	0,29	0,09	0,64	0,62	0,92

On voit d'après le Tableau 3.2, qu'avec les plus fortes valeurs pour ces trois énergies, le titane est le métal le plus favorable pour un dépôt tandis que l'or est celui qui a priori adhérera

le moins bien aux NTC. Le palladium a, quant à lui, des valeurs intermédiaires ce qui fait qu'il se déposera sous forme de nanoparticules sans s'agréger mais sans pour autant se répandre uniformément en surface des NTC. A partir de ces valeurs, la séquence proposée expérimentalement est validée. De nombreuses simulations peuvent être réalisées avec différents paramètres (un ou plusieurs atomes, présence ou non d'un défaut, ...). Les données présentées ne sont pas exhaustives mais illustrent le rôle des énergies de liaison, de cohésion et de diffusion pour le dépôt de nanoparticules métalliques.

Ainsi, ces énergies vont jouer un rôle important sur la faisabilité du dépôt. Cependant ce ne sont pas les seuls paramètres à prendre en compte. La mouillabilité va aussi intervenir.

### **3.1.3.2 Mouillabilité des NTC par un métal**

Les énergies mises en jeu à l'interface entre nanoparticules et nanotubes sont des données essentielles au dépôt de nanoparticules [199]. On parle alors de mouillage des NTC, qui est un facteur important pour parvenir à déposer des nanoparticules métalliques en surface des nanotubes. Comme nous allons le voir, la mouillabilité des NTC par un métal dépend de deux facteurs : la tension superficielle du métal et la tension interfaciale NTC-métal.

En 1994, Dujardin *et al.* ont cherché à connaître expérimentalement la capacité des nanotubes de carbone à être mouillés en testant les dépôts de différents éléments chimiques (soufre, plomb, mercure,...) [199]. Pour cela, des NTC non traités sont mis au fond d'un tube à essai en présence de l'élément chimique à tester, celui-ci étant généralement sous forme de poudre. Le tube est ensuite scellé et mis au four de manière à faire fondre l'élément. Une fois revenu à température ambiante, les nanotubes sont observés au microscope électronique en transmission pour voir si un dépôt a eu lieu. Le Tableau 3.3 présente les résultats obtenus, *ie* la mouillabilité des éléments testés ainsi que leur tension superficielle respective.

Tableau 3.3 : Tension superficielle de différents éléments et leur mouillabilité [199]

Element	$\gamma$ (N.m <sup>-1</sup> ) [200]	Mouillabilité
Soufre (S)	0,061	Oui
Césium (Cs)	0,067	Oui
Rubidium (Rb)	0,077	Oui
Sélénium (Se)	0,097	Oui
-----		
Tellure (Te)	0,190	Non
Plomb (Pb)	0,470	Non
Mercure (Hg)	0,490	Non
Gallium (Ga)	0,710	Non

A partir de ces résultats, on voit que les nanotubes de carbone ne sont pas mouillés par les liquides présentant une tension de surface supérieure à 0,1-0,2 N.m<sup>-1</sup>. La plupart des métaux, qui ont de fortes tensions superficielles, en sont donc à priori exclus comme le montre le Tableau 3.4 qui regroupe les tensions superficielles de quelques métaux à leur point de fusion [199].

Tableau 3.4 : Valeurs de la tension de surface de certains métaux à leur température de fusion [201]

Métal	$\gamma$ (N.m <sup>-1</sup> )	Métal	$\gamma$ (N.m <sup>-1</sup> )
Al	0,933	Ni	1,726
Ag	1,234	Fe	1,809
Au	1,336	Pd	1,825
Cu	1,357	Ti	1,943

Cependant, nous avons vu dans les paragraphes précédents que le dépôt de nanoparticules métalliques est tout de même réalisable. En fait, cette étude ne prend en compte que la tension superficielle des métaux mais ne fait pas intervenir la tension interfaciale entre l'élément et le NTC. Or, dans le cas du dépôt d'un liquide sur un solide, la mouillabilité dépend à la fois des tensions superficielles des NTC et du métal et de la tension interfaciale NTC–métal.

La Figure 3.12 représente une goutte au repos sur une surface plane où :

- $\gamma_{sv}$  est la tension interfaciale solide-vapeur soit la tension superficielle du NTC,
- $\gamma_{lv}$  est la tension interfaciale liquide-vapeur soit la tension superficielle du métal,
- $\gamma_{sl}$  est la tension superficielle solide-liquide soit la tension interfaciale NTC-métal
- et  $\theta$  est l'angle que forme la goutte au contact du support.

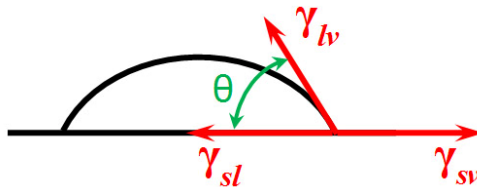


Figure 3.12 : Goutte au repos sur une surface plane

En appliquant le concept de l'équilibre des forces qui permet de maintenir cette goutte au repos sur la surface plane on obtient l'Équation 3.1 :

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lv}} = \frac{\gamma_{\text{NTC}} - \gamma_{\text{interface}}}{\gamma_{\text{métal}}} \quad \text{Équation 3.1}$$

L'angle  $\theta$  donne donc une indication sur le mouillage du support par la particule comme le montre la Figure 3.13. On parle de mouillage total lorsque  $\theta$  est égal à zéro et de mouillage nul lorsque  $\theta$  est égal à  $180^\circ$ . Le mouillage est bon lorsque  $\theta \leq 90^\circ$ .

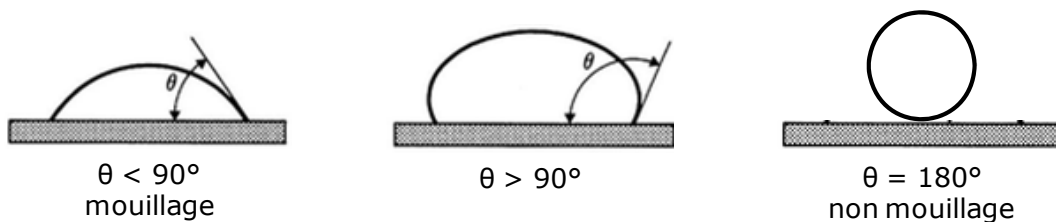


Figure 3.13 : Différentes formes que peut prendre un liquide au repos sur une surface plane

Maintenant si nous supposons que la tension superficielle des NTC est assimilable à celle du graphène, celle-ci étant très faible [202], alors la tension superficielle des NTC peut-être considérée comme nulle. On obtient donc pour l'Équation 3.1 :

$$\cos \theta = - \frac{\gamma_{\text{interface}}}{\gamma_{\text{métal}}} \quad \text{Équation 3.2}$$

A partir de l'Équation 3.2, il apparaît alors que le mouillage des nanotubes de carbone est possible si la tension interfaciale NTC-métal est inférieure à la tension superficielle du métal.

De plus, lors de simulations de dépôts de nanoparticules de Au, Al, Fe, Ni, Pd et Ti sur un plan de graphène, He *et al.* ont calculé par DFT les énergies de surface  $E_s$  (tension superficielle) et les énergies d'interface  $E_f$  (tension interfaciale) selon les métaux et la face susceptible d'être en contact avec les NTC [198]. Les résultats sont présentés dans le Tableau 3.5. On constate que la tension interfaciale dépend du plan d'interface NTC-métal.

En se basant sur l'Équation 3.2, pour que le mouillage soit bon,  $\theta$  doit être inférieur à  $90^\circ$  (Figure 3.13) c'est-à-dire que l'énergie d'interface doit être négative. C'est le cas du titane où l'énergie d'interface la plus favorable est égale à  $-0,23 \text{ J.m}^{-2}$ . Ainsi, l'interaction entre les plans du nanotube et le plan Ti(100) est plus forte qu'une interaction Ti-Ti. Le titane est donc capable de se répandre uniformément en surface des NTC.

Les autres métaux ont des énergies d'interface positives. Dans ce cas, toujours à partir de l'Équation 3.2, pour que le dépôt soit le plus favorable possible, il faut que  $\theta$  soit le plus proche de  $90^\circ$  c'est-à-dire que l'énergie d'interface doit être la plus faible possible de manière à être inférieure à l'énergie de surface du métal.

C'est le cas du nickel, du palladium et de l'or où les tensions interfaciales les plus favorables correspondent aux plans Ni(111), Pd(111) et Au(100). Elles sont plus élevées que celle du titane mais restent inférieures à la tension superficielle associée. Ni et Pd auront donc une mouillabilité intermédiaire. Le cas de l'or est plus complexe, car il est à noter que l'énergie de surface la plus favorable correspond à celle du plan Au(111) alors que celle-ci est inférieure à l'énergie d'interface associée. Le dépôt de nanoparticules d'or ne sera donc peut-être pas aussi aisé que ceux du nickel et du palladium.

Enfin, dans le cas de l'aluminium et du fer, les énergies de surface et d'interface sont assez proches mais les tensions interfaciales les plus favorables restent toujours légèrement supérieures aux tensions superficielles associées. Ces métaux vont donc chercher à réduire la surface de contact et ainsi avoir tendance à former des agrégats.

Tableau 3.5 : Energies de surface et d'interface calculées pour différents métaux [198]

	Maille cristalline	Surface	$E_s$ ( $J.m^{-2}$ )	$E_f$ ( $J.m^{-2}$ )
Al	Cubique Faces Centrées	(100)	1,308	1,294
		(110)	1,243	1,34
		(111)	<b>1,12</b>	<b>1,24</b>
Au	Cubique Faces Centrées	(100)	1,76	<b>1,43</b>
		(110)	1,78	1,45
		(111)	<b>1,28</b>	1,49
Fe	Cubique Faces Centrées	(100)	2,5	2,28
		(110)	<b>1,95</b>	<b>1,98</b>
		(111)	2,7	2
Ni	Cubique Faces Centrées	(100)	2,14	2,04
		(110)	2,27	2,37
		(111)	<b>1,93</b>	<b>1,51</b>
Pd	Cubique Faces Centrées	(100)	2,29	1,48
		(110)	2,29	2,6
		(111)	<b>2,13</b>	<b>1,28</b>
Ti	Hexagonal	(100)	<b>2,2</b>	<b>-0,23</b>
		(110)	2,43	1,12

La Figure 3.14 est une simulation des structures d'interface énergétiquement les plus favorables. Les liaisons représentées sont celles qui sont estimées à moins de 2,5 Å. On constate, d'après ces structures, que le titane, le palladium, le nickel et le fer sont fortement liés au NTC, ce qui n'est pas le cas pour l'or et l'aluminium. Ceci est en accord avec les observations précédemment décrites sauf dans le cas du fer dont la réactivité en surface des nanotubes est encore mal comprise [198]. Dans le cas de l'or, la représentation est effectuée pour le plan (100). La forte énergie de surface associée à ce plan est probablement à l'origine d'une interaction plus faible comparée à celle avec le palladium et le nickel.



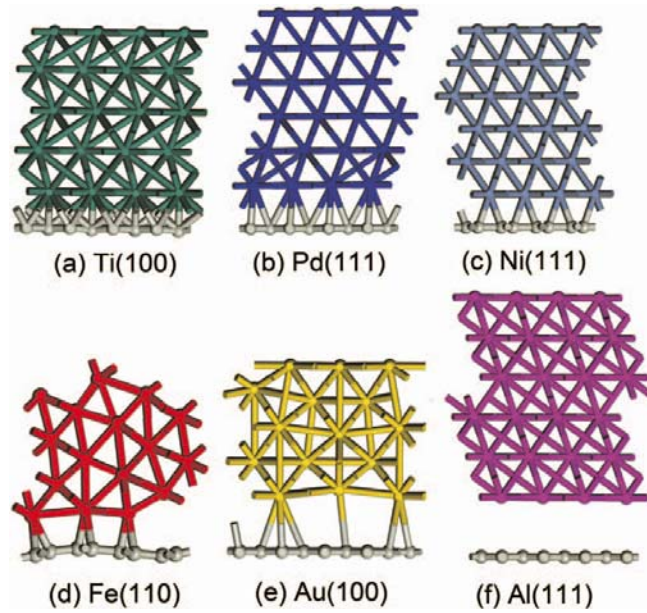


Figure 3.14 : Structures d'interface SWNT-métal optimisées pour avoir des énergies d'interface minimales [198]

L'ensemble de ces considérations sur la faisabilité du dépôt de métal sur NTC, illustrées par cet exemple, est basé sur la réalisation de calculs. Ils nous renseignent sur l'interface NTC-métal. Cette interface va avoir un rôle important pour l'amélioration des propriétés du matériau composite. Nous allons donc maintenant nous intéresser ici à la caractérisation expérimentale de cette interface.

### 3.1.4 Caractérisation expérimentale de l'interface NTC-métal

Nous avons vu que les modifications organiques de surface jouaient un rôle pour le dépôt de nanoparticules. De plus, il a été constaté par le calcul que cette interface était liée à un plan d'atomes spécifique au métal. Dans cette partie, nous allons voir si cette modification a une incidence chimique sur l'interface entre les nanotubes et les nanoparticules et si la relation d'orientation entre NTC et nanoparticules se vérifie expérimentalement.

#### 3.1.4.1 Caractérisation chimique de l'interface NTC-métal

La caractérisation de l'interface entre le NTC et la nanoparticule métallique est une étape importante pour l'amélioration des propriétés du matériau composite. Difficile à caractériser, l'interface NTC-métal est encore mal connue. De plus, l'oxydation des NTC pourrait avoir une influence sur celle-ci.

Pour chacun de leur échantillons décorés par Au, Pd, Pt et Rh, Bittencourt *et al.* [174, 176], Suarez-Martinez *et al.* [175, 178] et Felten *et al.* [177] ont vérifié par XPS l'intégrité de la structure du carbone. Celle-ci n'étant pas modifiée, il est possible de conclure qu'il n'y a pas formation de carbure à l'interface. Cependant, dans le cas du Pt et Pd, la présence de PtO et PdO a été décelée. Les dépôts ayant lieu sous vide afin d'éviter l'oxydation des nanoparticules, cette présence d'oxyde suggère que la particule est bien métallique et que les oxydes se situeraient entre les métaux (M) et les NTC donnant ainsi une interface M–O–CNT [176, 177]. Une telle interface serait aussi possible dans le cas du rhodium [178].

### 3.1.4.2 Relation d'orientation NTC-métal

De manière expérimentale, il a été mis en évidence que les nanoparticules métalliques ayant une structure cristalline cubique faces centrées avaient tendance à se déposer avec un plan {111} parallèle au plan de graphite.

Ceci a été prouvé par XPS dans le cas de nanoparticules de rhodium évaporées en surface de NTC [203]. Dans cette étude, le spectre XPS  $Rh_{3d5/2}$  présente deux composantes séparées par un intervalle de 440 meV. Cette valeur est très proche des 476 meV caractéristiques de l'intervalle entre les deux composantes d'un spectre de rhodium orienté selon le plan (111). Les auteurs en ont donc conclu que les nanoparticules avaient une relation d'orientation privilégiée avec les nanotubes selon ce plan.

Dans le cas de l'or et de l'argent, cette relation d'orientation entre les plans des NTC et les plans {111} des nanoparticules a été observée par microscopie électronique en transmission haute résolution. La Figure 3.15.a montre une nanoparticule d'or présentant un plan {111} parallèle au NTC [174]. Pour les nanoparticules d'argent, la distance entre les plans parallèles au plan du graphite a été évaluée à 2,35 Å (Figure 3.15.b) [204] et 2,4 Å [205], ceci étant cohérent avec un plan Ag{111}.

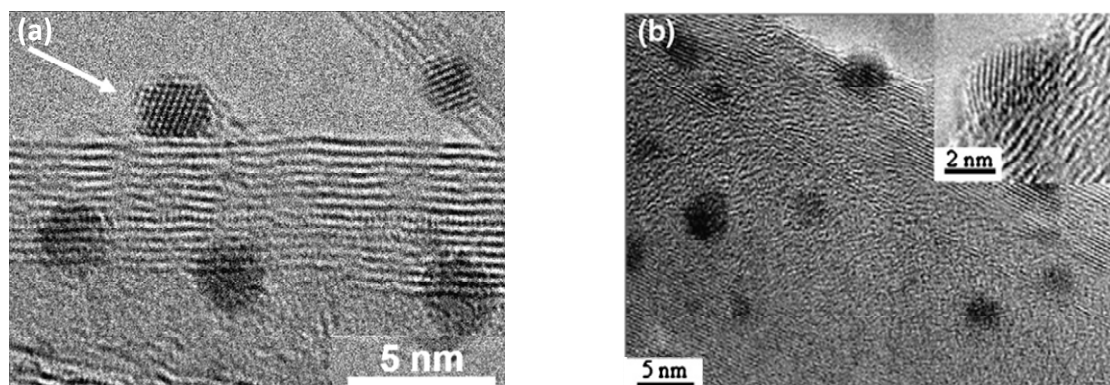


Figure 3.15 Micrographies MET haute résolution de nanoparticules de a) Au et b) d'Ag en surface de nanotubes de carbone et présentant une tendance à l'épitaxie entre les plans {111} des métaux et les plans de surface des NTC [174, 204]

En conclusion de cette partie bibliographique, nous avons établi que le dépôt de nanoparticules métalliques en surface des NTC est largement favorisé par une modification de surface préalable. Par ailleurs, nous avons constaté que malgré cette modification, tous les métaux ne se comportaient pas de la même manière avec les NTC. Enfin, il a été observé qu'une oxydation de surface pouvait avoir une influence sur l'interface caractérisée par une relation d'orientation entre NTC et nanoparticules métalliques.

A partir de ces éléments nous avons décidé d'étudier le dépôt de nanoparticules de palladium et d'argent en surface de nos nanotubes préalablement oxydés selon la méthode décrite dans le chapitre 2. Ceci fait l'objet de la partie suivante.

## 3.2 Dépôt de nanoparticules de palladium et d'argent en surface des NTC en milieu FSC

Dans cette partie, nous avons procédé aux dépôts de palladium et d'argent à la surface des NTC. Nous nous sommes attachés à vérifier une éventuelle influence de l'oxydation de surface aussi bien sur la taille des particules que sur la quantité de dépôt et avons étudié la nature de l'interface NTC-métal.

### 3.2.1 Procédure expérimentale

Le montage expérimental est le même que celui présenté dans le chapitre 2 pour l'oxydation de surface des NTC par le mélange  $\text{CO}_2/\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}_{2\text{aq}}$ .

Pour réaliser les dépôts, les nanotubes de carbone sont dispersés dans une solution d'éthanol contenant le précurseur de palladium (l'hexafluoroacétylacétonate de palladium, Pd(hfa)<sub>2</sub>) ou le précurseur d'argent (1,5-cyclooctadiène-hexafluoroacétylacétonate d'argent (I), Ag(COD)(hfa)). Le réacteur est ensuite fermé et de l'hydrogène (uniquement pour le dépôt de palladium) puis du CO<sub>2</sub> y sont injectés. Le réacteur ainsi pressurisé à 5 MPa est chauffé jusqu'à atteindre la température de réaction. Puis la pression est ajustée à 15 MPa avec du CO<sub>2</sub>. Le réacteur est alors maintenu dans ces conditions pendant une heure. Une fois la réaction terminée, il est dépressurisé, les nanotubes sont séchés et récupérés sous forme de poudre. Les réactions ont été réalisées à une température de 80 °C pour le palladium et de 150 °C pour le dépôt d'argent. Dans le cas de l'argent, la température de 150 °C a été choisie pour nous affranchir de l'hydrogène et éviter la formation d'oxyde, AgO se décomposant au-delà de 100 °C.

Dans notre étude, nous utilisons un mélange CO<sub>2</sub>/éthanol composé à 95 % molaire de CO<sub>2</sub> et 5% molaire d'éthanol. Le choix de cette composition se justifie par le fait qu'il faut le minimum d'éthanol possible pour avoir des coordonnées critiques basses mais que la quantité d'éthanol doit être suffisante pour favoriser la solubilisation des précurseurs dans le milieu réactionnel. Pour cette composition, la température critique T<sub>c</sub> et la pression critique p<sub>c</sub> sont de 50 °C et 10 MPa environ, respectivement (Figure 3.16).

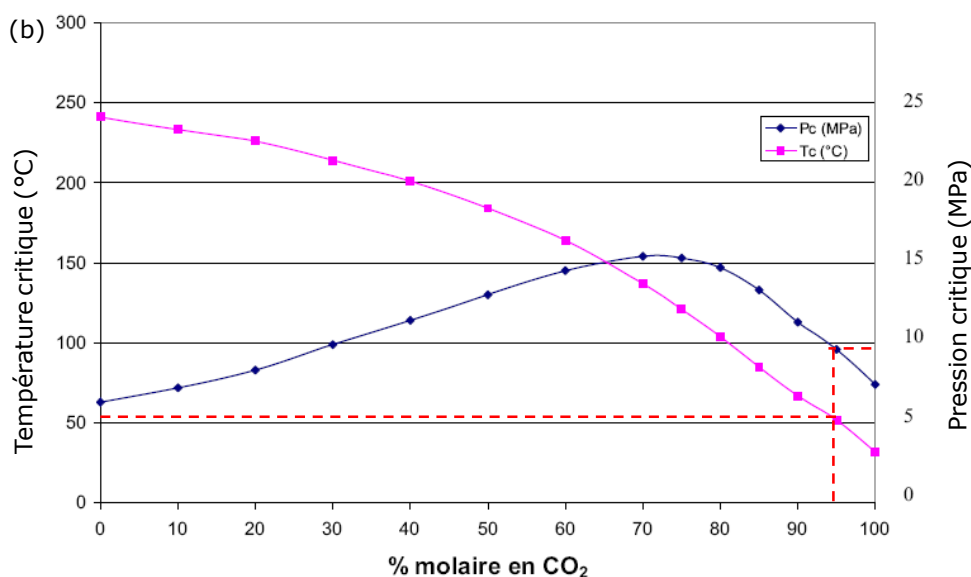


Figure 3.16 : Evolution des coordonnées critiques du mélange CO<sub>2</sub>/éthanol en fonction de la proportion de CO<sub>2</sub> : données obtenues avec le logiciel Prophys Plus [119]

La caractérisation du milieu CO<sub>2</sub>/EtOH a donné lieu à plusieurs études [206, 207, 208]. Dans ce milieu, les molécules d'éthanol forment entre elles des liaisons hydrogène conduisant à la formation de « clusters » d'éthanol. Il y a alors formation de dimères et de trimères d'éthanol (Figure 3.17). Ceux-ci favorisent la solubilisation du précurseur. De plus, l'éthanol interagit avec le dioxyde de carbone par de fortes interactions donneur-accepteur. Celles-ci aident à la solubilisation de l'alcool dans le CO<sub>2</sub>.

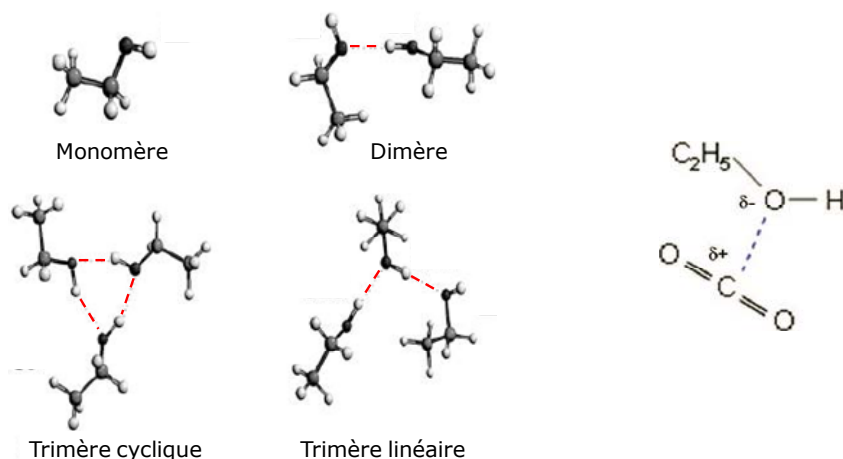


Figure 3.17 : Monomère, dimère et trimères d'éthanol [206]

Les nanotubes décorés ont été alors soumis à une caractérisation par diffraction des rayons X à température ambiante (DRX, PANanalytical X'Pert X-ray, géométrie de Bragg-Bretano,  $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ) qui nous permet d'identifier les différentes phases en présence. L'acquisition des diffractogrammes est faite pour des angles compris entre 5° et 80° par pas de 0,1°. Deux types de support sont utilisés : en PVC et en alumine. Dans ce dernier cas, les pics correspondants sont parfois visibles, ils seront marqués d'un astérisque \*.

Une analyse chimique de surface, réalisée par XPS (VG ESCALAB 220-iXL) en collaboration avec Christine Labrugère du CeCaMA à l'ICMCB, a permis ensuite de savoir si les nanoparticules sont essentiellement métalliques ou oxydées.

Le taux de palladium et d'argent déposés a également été quantifié par ICP. Ces analyses ont été réalisées sur un appareil Variant 720ES. Les nanotubes étant insolubles, la dissolution complète des métaux a été assurée par un mélange d'acide nitrique, de peroxyde d'hydrogène et d'eau dans lequel sont placés les nanotubes. Cette solution a ensuite été chauffée par voie micro ondes, filtrée puis dosée par ICP.

Enfin, des observations en microscopie électronique en transmission ont été effectuées sur un microscope Jeol 2200FS fonctionnant à 200 kV et présentant une résolution de

0,23 nm. Les échantillons ont été préparés en mettant en suspension les nanotubes de carbone dans de l'éthanol et en déposant, après 10 minutes d'ultrasons, une goutte de la solution sur une grille en cuivre recouverte d'un film de carbone. Le solvant est évaporé à l'air. L'homogénéité du dépôt et l'état d'agglomération des nanoparticules ont été quant à eux étudiés en tomographie électronique en collaboration avec Ovidiu Ersen de l'IPCMS de Strasbourg via le réseau METSA.

### 3.2.2 Influence de la fonctionnalisation et de la quantité de précurseur

Afin de déterminer un éventuel effet de la fonctionnalisation sur le dépôt de nanoparticules métalliques, trois types de nanotubes ont été utilisés : des NTC-bruts, des NTC fonctionnalisés par un mélange d'acide nitrique/acide sulfurique (NTC-HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) et des NTC fonctionnalisés par H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> selon la méthode proposée dans cette thèse (NTC-CO<sub>2</sub>/EtOH/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>aq).

De même, afin de voir l'influence de la quantité de précurseur, plusieurs dépôts de palladium ont été réalisés avec différentes concentrations en Pd(hfa)<sub>2</sub>. Ces concentrations ont été déterminées en % atomique de palladium par rapport au carbone et sont de 1, 2,5 et 5 %.

Pour l'argent, les dépôts ont également été réalisés sur des NTC-bruts, des NTC-CO<sub>2</sub>/EtOH/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>aq et des NTC-HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mais seul le dépôt à 2,5 % atomique d'argent par rapport au carbone a été étudié.

Le Tableau 3.6 présente les différentes concentrations utilisées pour les dépôts de palladium et d'argent ramenées en % massique, volumique et atomique de métal par rapport au carbone.

Tableau 3.6 : Pourcentages massique, volumique et atomique de palladium et d'argent par rapport au carbone

	Palladium			Argent
% massique M/C	9	22	44	22,5
% volumique M/C	1,5	3,7	7,3	4,3
% atomique M/C	1	2,5	5	2,5

La Figure 3.18 présente les diffractogrammes de rayons X obtenus pour les dépôts de palladium et d'argent sur des NTC bruts ou fonctionnalisés par H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en pression et en température et par HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Dans le cas du palladium, l'influence de la quantité de

précurseur introduite est également mise en évidence.

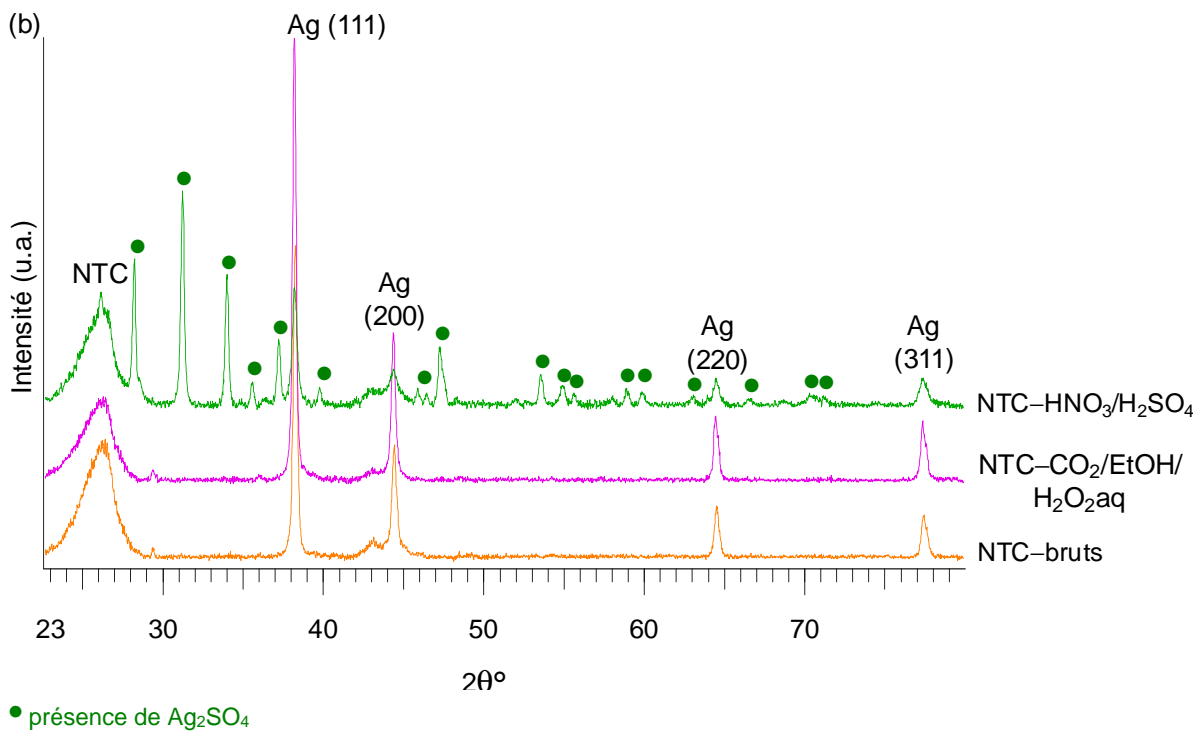
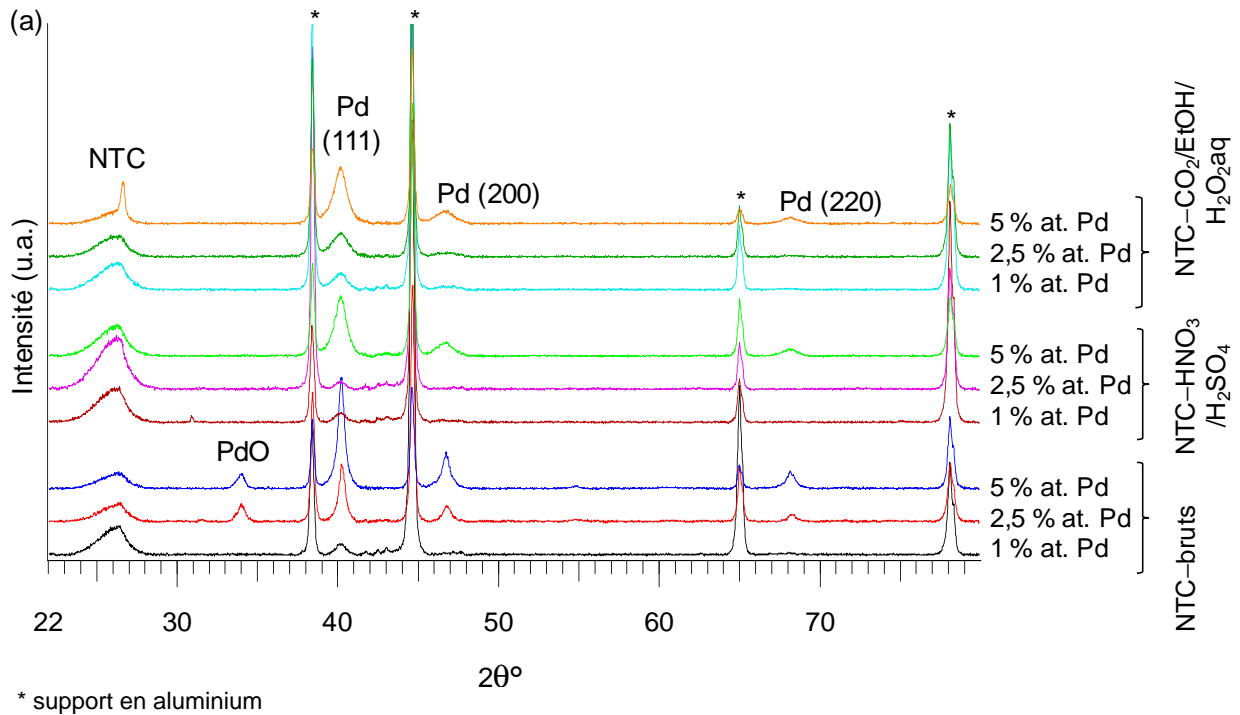


Figure 3.18 : Diffractogrammes de rayons X des dépôts de a) palladium et b) argent sur des NTC-HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NTC-CO<sub>2</sub>/EtOH/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>aq et NTC-bruts

Sur les diffractogrammes du palladium, la large bande vers 26° est due aux NTC (Figure

3.18). Les pics à 40°, 47° et 68° sont attribués à du palladium métallique et assignés respectivement aux plans (111), (200) et (220) caractéristiques de la maille cristalline cubique faces centrées (paramètre de maille  $a = 3,89 \text{ \AA}$ , groupe d'espace Fm-3m) de ce métal.

Dans certains cas, un pic à 34°, attribué à de l'oxyde de palladium (PdO), a été observé. Bien que non systématique, la présence de cet oxyde n'a été visible que sur des diffractogrammes correspondant au dépôt de nanoparticules de palladium sur des nanotubes de carbone bruts. Ce premier résultat semble montrer que la fonctionnalisation des NTC favorise la formation du métal et non de l'oxyde.

Dans le cas de l'argent, sur les trois diffractogrammes, la large bande vers 26° est due à nouveau aux NTC. Les pics à 38°, 44°, 64° et 77° sont attribués à de l'argent métallique et assignés respectivement aux plans (111), (200), (220) et (311) caractéristiques de la maille cristalline cubique faces centrées (paramètre de maille  $a = 4,09 \text{ \AA}$ , groupe d'espace Fm-3m) de ce métal.

De plus, lors du dépôt sur des NTC-HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, en plus de la formation de nanoparticules d'argent, il y a formation de sulfate d'argent. La présence de cette pollution résulte des sulfates provenant de l'acide sulfurique utilisé lors de l'oxydation des nanotubes et n'ayant pas été éliminé en fin de réaction. Ceci met en évidence l'intérêt d'avoir des nanotubes fonctionnalisés propres et favorise l'emploi d'une méthode de fonctionnalisation non polluante telle que celle que nous avons proposée dans le chapitre 2 de cette thèse.

Afin de vérifier les résultats obtenus par DRX, une analyse chimique de surface a été réalisée par XPS. La Figure 3.19 présente les spectres XPS du palladium pour les échantillons NTC-CO<sub>2</sub>/EtOH/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, NTC-HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et NTC-bruts à 2,5 % atomique de Pd. La composante Pd<sub>3d5/2</sub> et sa « réplique » Pd<sub>3d3/2</sub> ont un pic maximum à 335 et 340 eV, respectivement. La désomation de ces composantes nous permet de caractériser l'état d'oxydation du palladium. En effet, l'élargissement ou le dédoublement des pics à plus haute énergie est caractéristique de la présence d'oxyde : plus on monte en énergie plus le palladium est oxydé.

Dans le cas des NTC-bruts, le dédoublement net de Pd<sub>3d5/2</sub> à 335 eV et 337 eV est attribué au Pd métallique et à l'oxyde PdO, respectivement, en accord avec les spectres DRX observés.

Dans le cas des NTC fonctionnalisés par CO<sub>2</sub>/EtOH/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>aq ou HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, le pic Pd<sub>3d5/2</sub> tend à s'élargir. La désomation donne trois composantes centrées sur 335, 336 et 337 eV. Comme pour les NTC bruts, les pics à 335 et 337 eV sont attribués au palladium



métallique et son oxyde PdO, respectivement. L'oxyde PdO correspond très certainement à de l'oxyde formé en surface des nanoparticules métalliques et dont on ne peut s'affranchir. Le pic à 336 eV est une forme du palladium moins oxydée que l'oxyde de palladium PdO qui a un degré d'oxydation 2. Il y a donc présence d'un palladium de degré d'oxydation 1. On peut donc imaginer la probabilité de la présence de liaisons Pd–O–C localisées à l'interface NTC-métal résultant de l'oxydation de surface subie préalablement par les NTC.

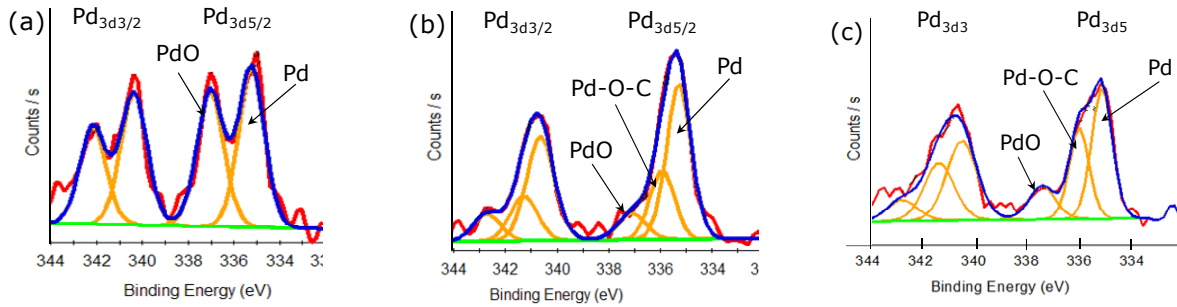


Figure 3.19 : Spectres XPS du palladium Pd<sub>3d5/2</sub> désommés pour le dépôt de nanoparticules sur a) NTC bruts, b) NTC fonctionnalisés par CO<sub>2</sub>/EtOH/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(aq) et c) NTC fonctionnalisés par HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

L'argent, quant à lui, ne peut pas être analysé de manière aussi fine en XPS. La composante Ag<sub>3d5/2</sub> et sa « réplique » Ag<sub>3d3/2</sub> sont situées à 368 et 375 eV, respectivement. Cependant, les écarts d'énergie entre les différentes liaisons ou degrés d'oxydation de l'argent sont beaucoup trop faibles pour pouvoir être distingués, rendant ainsi impossible une éventuelle désommation.

Pour finir, les quantités de palladium et d'argent réellement déposées en surface des NTC ont été déterminées par analyse ICP. Les résultats sont donnés dans le Tableau 3.7 en pourcentage massique et volumique de métal. Il est à noter que les résultats obtenus pour les dépôts de palladium sur NTC–HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> montrent un faible pourcentage massique de métal déposé. Ce résultat inattendu pourrait s'expliquer par la formation d'un sel de palladium avec les groupements sulfates. Le sulfate de palladium PdSO<sub>4</sub> est soluble dans l'eau [209] et serait donc entraîné hors du réacteur lors du dégazage, contrairement à Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> moins soluble ( $K_s = 1,20 \cdot 10^{-5}$ ) qui ne peut donc être évacué en fin de réaction. C'est pourquoi par DRX, nous n'observons que le sulfate d'argent et pas celui de palladium.

Pour le dépôt de palladium, on constate que, lorsque l'on augmente la quantité de précurseur, on augmente la quantité de dépôt même si ce n'est pas de manière proportionnelle. Cependant, entre les NTC bruts ou fonctionnalisés, la quantité déposée varie peu. En revanche dans le cas de l'argent, entre les NTC–bruts et les

NTC–CO<sub>2</sub>/ETOH/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>aq, la quantité d'argent déposé est presque doublée. On note dans ce cas un effet réel de la fonctionnalisation.

Tableau 3.7 : Taux de palladium et d'argent déposés en surface des NTC déterminés par analyse ICP

Echantillons	% massique (volumique) de métal initialement introduit	% massique (volumique) de métal déposé		
		Bruts	HNO <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub> /EtOH/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> aq
1 % at. Pd	9 (1,5)	9 (1,5)	2 (0,3)	8 (1,3)
2,5 % at. Pd	22 (3,7)	8 (1,3)	1 (0,2)	12 (2)
5 % at. Pd	44 (7,3)	26 (4,3)	9 (1,5)	34 (5,7)
2,5 % at. Ag	22 (4,3)	4,7 (0,9)	/	8,1 (1,5)

Ces travaux montrent que, dans le cas du palladium et de l'argent, les dépôts de métal en surface des NTC sont possibles sans traitement préalable des NTC. L'oxydation de surface préalable peut cependant avoir une influence considérable sur la quantité de métal déposé en surface comme cela semble être le cas pour l'argent. Dans cette partie, nous avons donc mis en évidence l'influence de la fonctionnalisation préalable des NTC sur le dépôt métallique. Cependant, nous n'avons pas encore vérifié que les nanoparticules étaient réellement déposées en surface des NTC. Pour cela, il est nécessaire d'observer les échantillons en microscopie électronique en transmission et tomographie électronique. Ces observations font l'objet de la partie suivante.

### 3.3 Caractérisations microstructurale et structurale des systèmes NTC-Pd et NTC-Ag

Dans cette partie, nous allons étudier la microstructure et la structure des systèmes NTC–Pd et NTC–Ag en observant les échantillons Pd–2,5% et Ag–2,5% présentés dans la partie précédente. Cependant, afin de pouvoir correctement comparer les échantillons entre eux, il est nécessaire que les échantillons soient réalisés dans les mêmes conditions. Ainsi des dépôts d'argent ont été effectués exactement dans les mêmes conditions que pour le dépôt de

palladium (milieu CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>/EtOH, 80 °C, 15 MPa). Nous avons ainsi caractérisé trois séries de dépôt : dépôt d'argent à 150 °C, dépôt d'argent à 80 °C et dépôt de palladium à 80 °C.

### 3.3.1 Caractérisation microstructurale des systèmes NTC–Ag et NTC–Pd

Dans cette partie, sont présentés les résultats de l'étude de la microstructure c'est-à-dire de l'homogénéité du dépôt ainsi que de la taille des particules observées par microscopie électronique en transmission. La distribution de taille et surtout l'étude volumique a été réalisée par tomographie électronique.

Les observations en microscopie ont montré que dans le cas d'une synthèse à 150 °C, le dépôt avait bien eu lieu puisque quelques nanoparticules sont greffées en surface des NTC. Cependant le taux de couverture des NTC est faible, comme le montre la Figure 3.19.

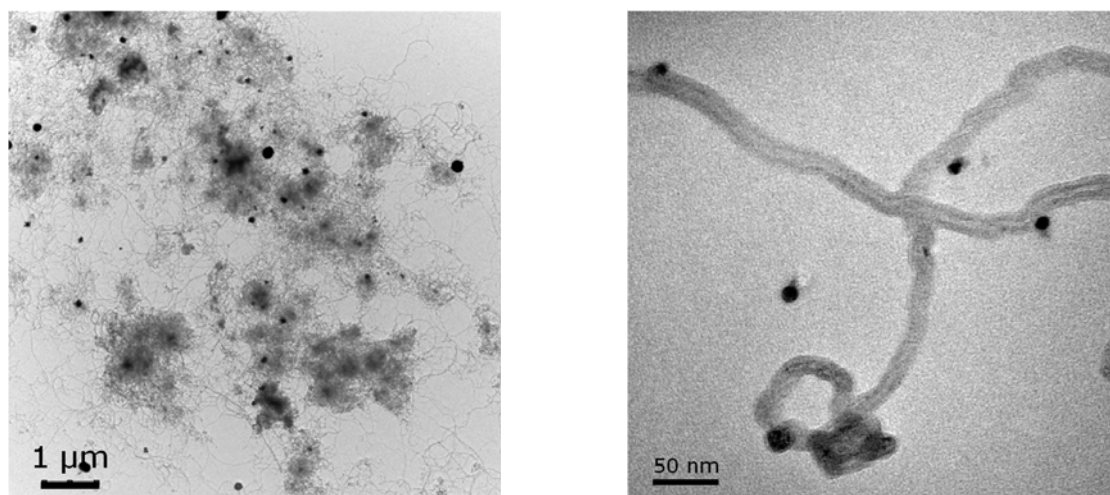


Figure 3.20 : Micrographies MET en champ clair du dépôt d'argent en surface de nanotubes de carbone réalisé à 150 °C

Au vu de ces résultats, un dépôt à 80 °C a été réalisé dans le but de mettre en évidence un éventuel effet de la température et de pouvoir réaliser une comparaison avec les échantillons de palladium. La Figure 3.21 présente une micrographie MET en champ clair et une micrographie haute résolution de nanoparticules d'argent déposées à 80 °C. De petites nanoparticules de 5 nm en moyenne sont présentes en surface des nanotubes.

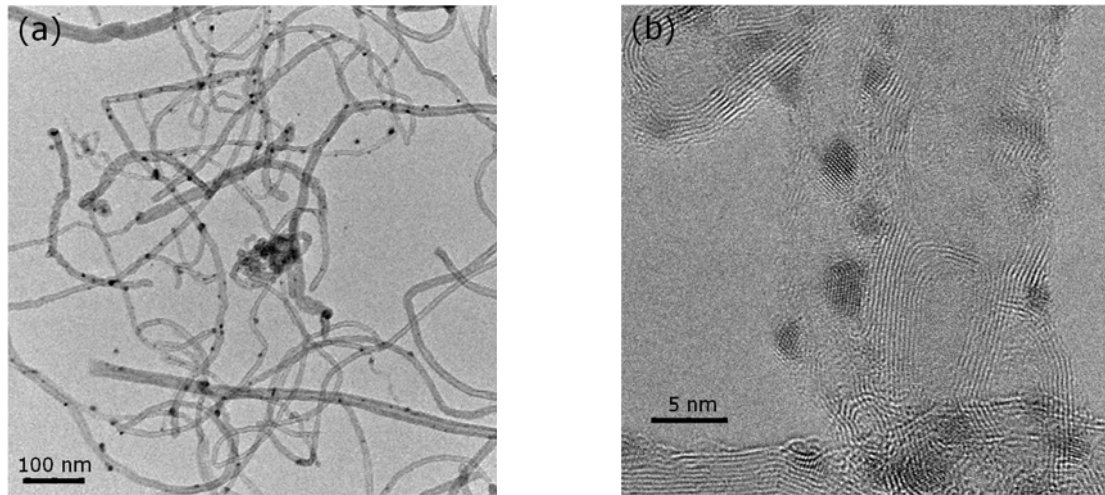


Figure 3.21 : a) Micrographie MET en champ clair et b) micrographie MET haute résolution de NTC décorés de nanoparticules d'argent à 80 °C

Pour le dépôt de palladium, les clichés MET de la Figure 3.22 montrent un dépôt homogène de nanoparticules de palladium en surface des NTC. Tout comme pour le dépôt d'argent, on ne remarque pas de grosses particules. Les particules en surface des nanotubes ont une taille d'environ 5 nm. Par comparaison avec le dépôt d'argent, on note que la densité de nanoparticules de palladium est plus importante que celle du dépôt d'argent. Ceci est en accord avec les résultats ICP réalisés qui nous ont donné un pourcentage volumique total de 1,5 et 2,4 % pour l'argent et le palladium, respectivement, indiquant ainsi que la densité de palladium était plus importante.

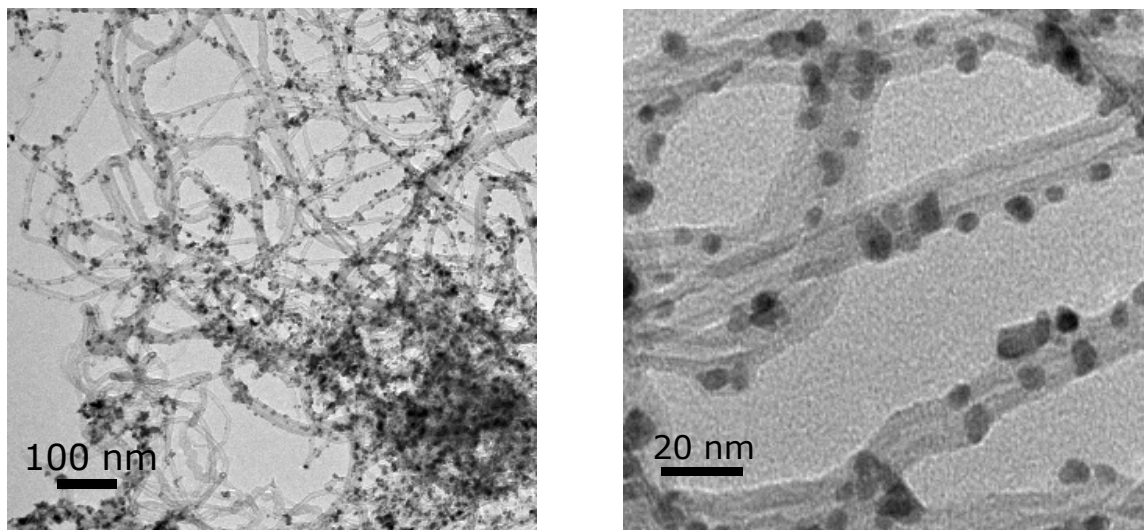


Figure 3.22 : Clichés MET de nanoparticules de Pd sur NTC fonctionnalisés par  $\text{CO}_2/\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}_2\text{aq}$

A partir de ces clichés, les tailles de plusieurs nanoparticules de palladium et d'argent (obtenues par dépôt à 80 °C) ont été mesurées à l'aide du logiciel Digital Micrograph. Ces

mesures nous ont permis de réaliser des distributions de taille pour chaque métal déposé qui sont représentées sur la Figure 3.23.

Pour l'argent (Figure 3.23.a), la majorité des nanoparticules ont une taille moyenne de 5 nm environ. Cependant au vu du graphique, on constate qu'il existe une deuxième population de nanoparticules, plus petites, avec une taille comprise entre 2 et 3 nm. Enfin, bien qu'il n'y ait plus de particules de plus de 30 nm de diamètre, comme observé à 150°C, on remarque la présence de quelques nanoparticules de plus de 10 nm (taille généralement comprise entre 10 et 15 nm).

Dans le cas du palladium (Figure 3.23.b), la taille des nanoparticules s'échelonne entre 3 et 9 nm avec une taille moyenne de 5 nm.

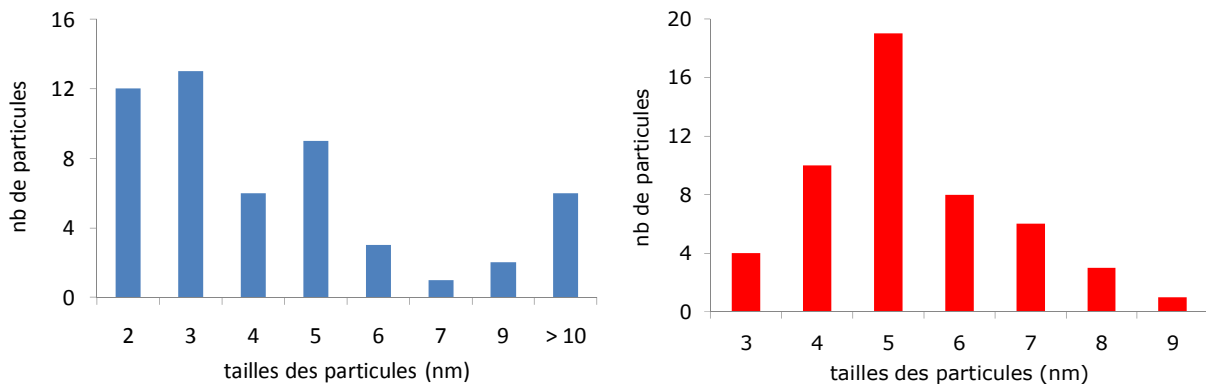


Figure 3.23 : Répartition en taille des nanoparticules de a) argent et b) palladium

Ces premières observations ont été réalisées en microscopie électronique en transmission. Cette technique nous a permis de voir que le dépôt de nanoparticules de palladium et d'argent avait bien eu lieu et que les nanoparticules obtenues ont une taille moyenne de 5 nm. Cependant, même si les contrastes nous fournissent des informations sur le volume de la zone analysée, les images observées en microscopie électronique en transmission ne sont que des images en deux dimensions. Une analyse en volume nous est donc apparue nécessaire pour compléter l'étude.

Afin de connaître la dispersion du dépôt à l'intérieur des pelotes de NTC, celles-ci ont donc été observées en tomographie électronique. Ces observations n'ont pu être réalisées sur tous les échantillons. Seul un échantillon avec un dépôt de palladium a été caractérisé. La Figure 3.24 présente une micrographie en champ clair d'une pelote de NTC décorés de

nanoparticules de palladium, une section du volume reconstruit et la reconstruction en trois dimensions de la pelote.

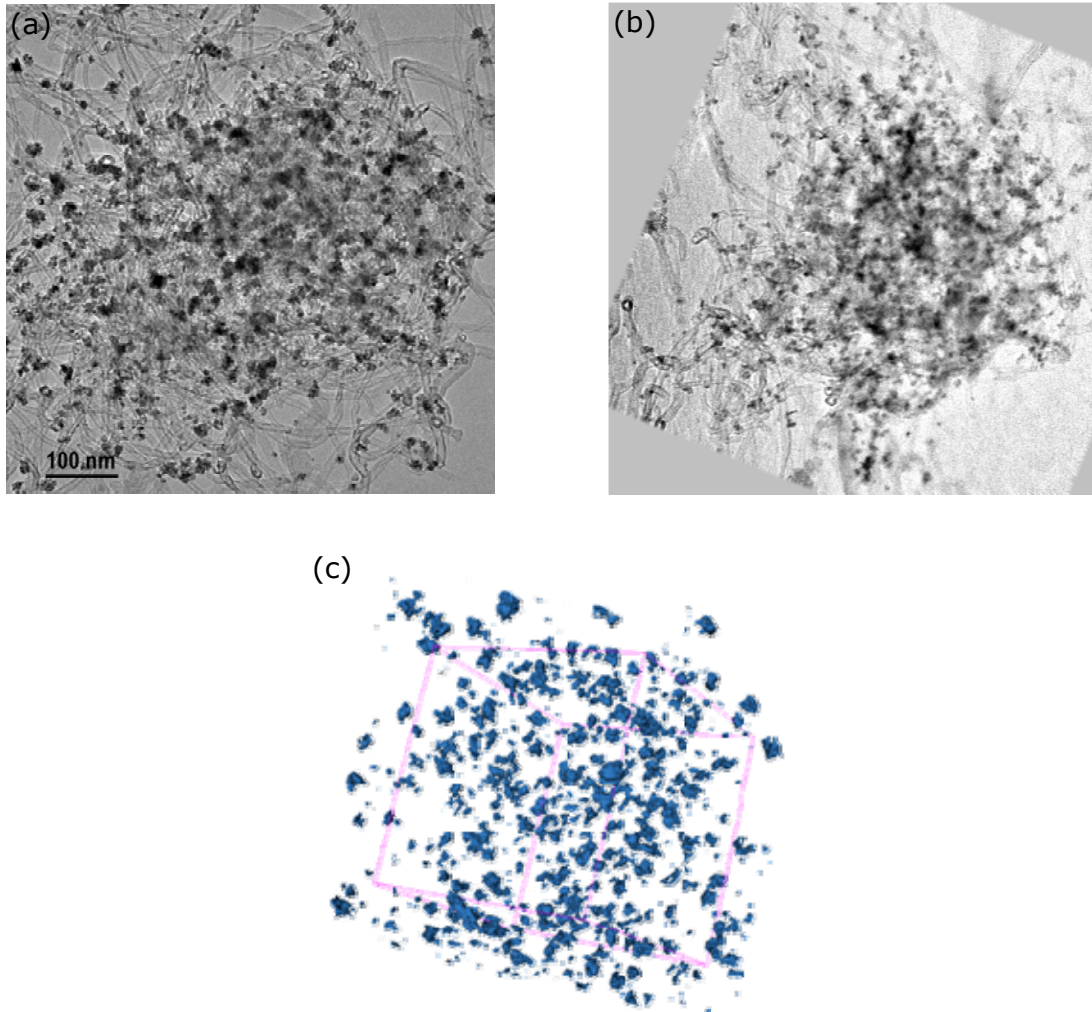


Figure 3.24 : a) Micrographie MET en champ clair d'une pelote de NTC décorés de palladium, b) section par la reconstruction de cette pelote et c) modélisation 3D de la pelote

Cette reconstruction montre un dépôt de palladium homogène jusqu'au cœur des pelotes de NTC. Le pourcentage volumique des nanotubes est estimé à  $12 \pm 5$  %, celui du palladium est de  $1,5 \pm 0,5$  % et le taux de vide est de 87 %.

Tout comme pour la MET, la tomographie électronique a permis de mesurer la taille des nanoparticules et de réaliser une distribution de taille. Toutefois cette répartition, présentée sur la Figure 3.25, n'est pas celle de la taille de nanoparticules individuelles mais celle des agrégats que l'on trouve à l'intérieur des pelotes de NTC.

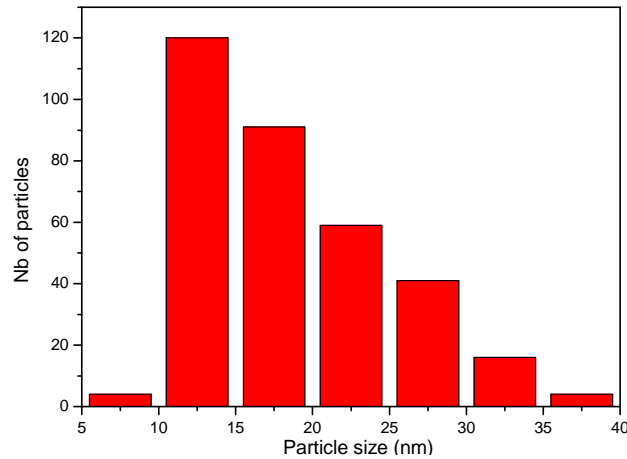


Figure 3.25 : Répartition en taille des agrégats de nanoparticules de palladium au cœur des pelotes de NTC

Cette distribution montre que taille moyenne des agrégats est comprise entre 10 et 15 nm. Les agrégats sont constitués de 2 à 3 nanoparticules ce qui correspond alors à une taille moyenne de particules de 5 nm, comme nous l'avons observé en MET.

En conclusion, les observations en microscopie électronique en transmission ont confirmé que les dépôts de nanoparticules de palladium et d'argent ont bien été réalisés en surface des nanotubes de carbone. Les dépôts sont homogènes et la taille moyenne des nanoparticules est de 5 nm environ. Dans le cas de l'argent, nous avons constaté un effet de la température puisqu'à 150 °C on constate la présence de grosses nanoparticules de plus de 30 nm. Enfin, la tomographie électronique nous a permis de vérifier que les nanoparticules de palladium étaient bien dispersées et ce même au cœur des pelotes. Pour compléter l'étude, nous avons cherché à caractériser l'interface NTC-métal.

### 3.3.2 Caractérisation structurale de l'interface NTC-nanoparticules métalliques

La caractérisation de l'interface a été réalisée par des observations en microscopie électronique en transmission.

La Figure 3.25 est une micrographie haute résolution montrant une nanoparticule d'argent déposée en surface d'un nanotube de carbone. La distance réticulaire des plans parallèles à l'interface est de 0,24 nm et correspond à la distance entre les plans {111} de l'argent.

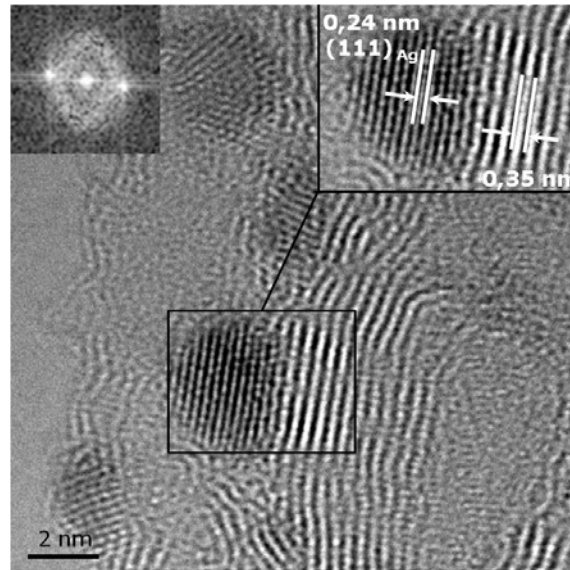


Figure 3.26 : Micrographie MET haute résolution d'une nanoparticule d'argent déposée en surface d'un nanotube. Le zoom à l'interface met en évidence les plans {111} de l'argent parallèles aux plans du carbone

De même, cette étude a été réalisée pour le palladium. La Figure 3.27 présente une nanoparticule de palladium déposée en surface d'un nanotube. La distance entre les plans du nanotube est de 0,34 nm ce qui est cohérent avec la distance entre les plans du graphite. Les plans de la particule parallèles à ceux des nanotubes sont distants de 0,23 nm ce qui est cohérent avec le plan {111} du palladium.

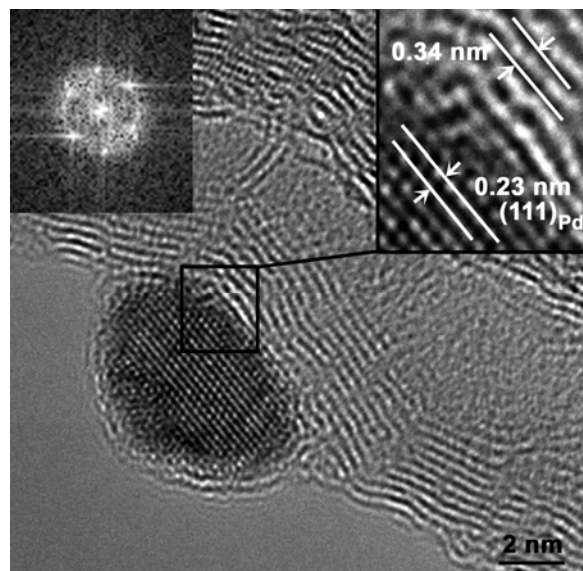


Figure 3.27 : Micrographie MET haute résolution d'une nanoparticule de palladium déposée en surface des nanotubes. Le zoom de l'interface montre les plans {111} du palladium parallèles aux plans du carbone

Ainsi le palladium et l'argent vont tous deux se déposer en surface des NTC en ayant un plan {111} parallèle à la surface des nanotubes. Dans le cas du palladium, ceci est cohérent avec les données de la littérature décrites dans le § 3.1.3.2 [198]. De même pour l'argent, cette



relation d'orientation entre le plan  $\{111\}$  et les plans des nanotubes concorde avec les observations issues de la littérature [204, 205].

A partir de ces constatations expérimentales, nous avons cherché à expliquer cette relation d'orientation préférentielle en raisonnant sur les mailles cristallines du graphite, du palladium et de l'argent.

Pour le graphite, les atomes de carbone s'arrangent selon une maille cristalline hexagonale (groupe d'espace  $P_63mc$ ) avec un paramètre de maille  $a = 2,46 \text{ \AA}$  [101]. La distance entre deux atomes de carbone est de  $1,42 \text{ \AA}$ . La Figure 3.28 représente un plan  $\{001\}$  du graphite qui correspond en fait à un plan de graphène.

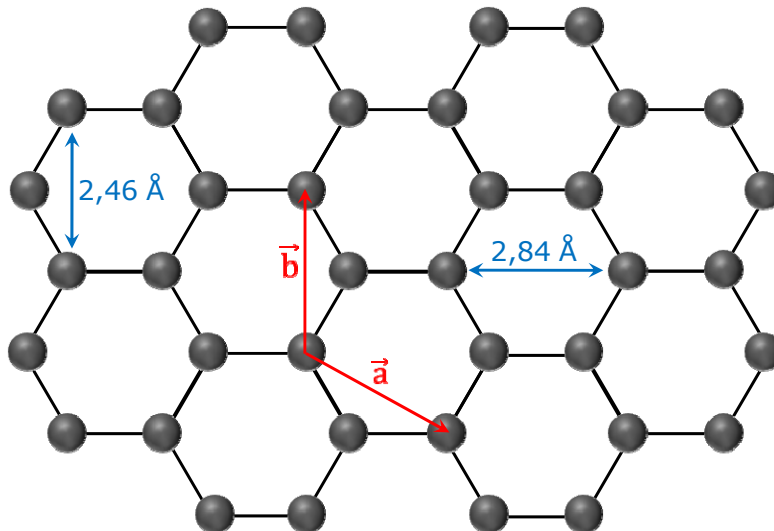


Figure 3.28 : Plan de graphène : les sphères représentent des atomes de carbone disposés selon une structure hexagonale

L'idée est de déterminer de quelle manière vont s'agencer les atomes de métal pour que les désaccords paramétriques aux interfaces avec les NTC soient minimums. Le palladium et l'argent cristallisent en un réseau cubique faces centrées. Les plans de plus faibles indices de ce réseau sont les plans  $\{111\}$ ,  $\{110\}$  et  $\{100\}$ . La maille CFC et ces différents plans sont représentés sur la Figure 3.29.

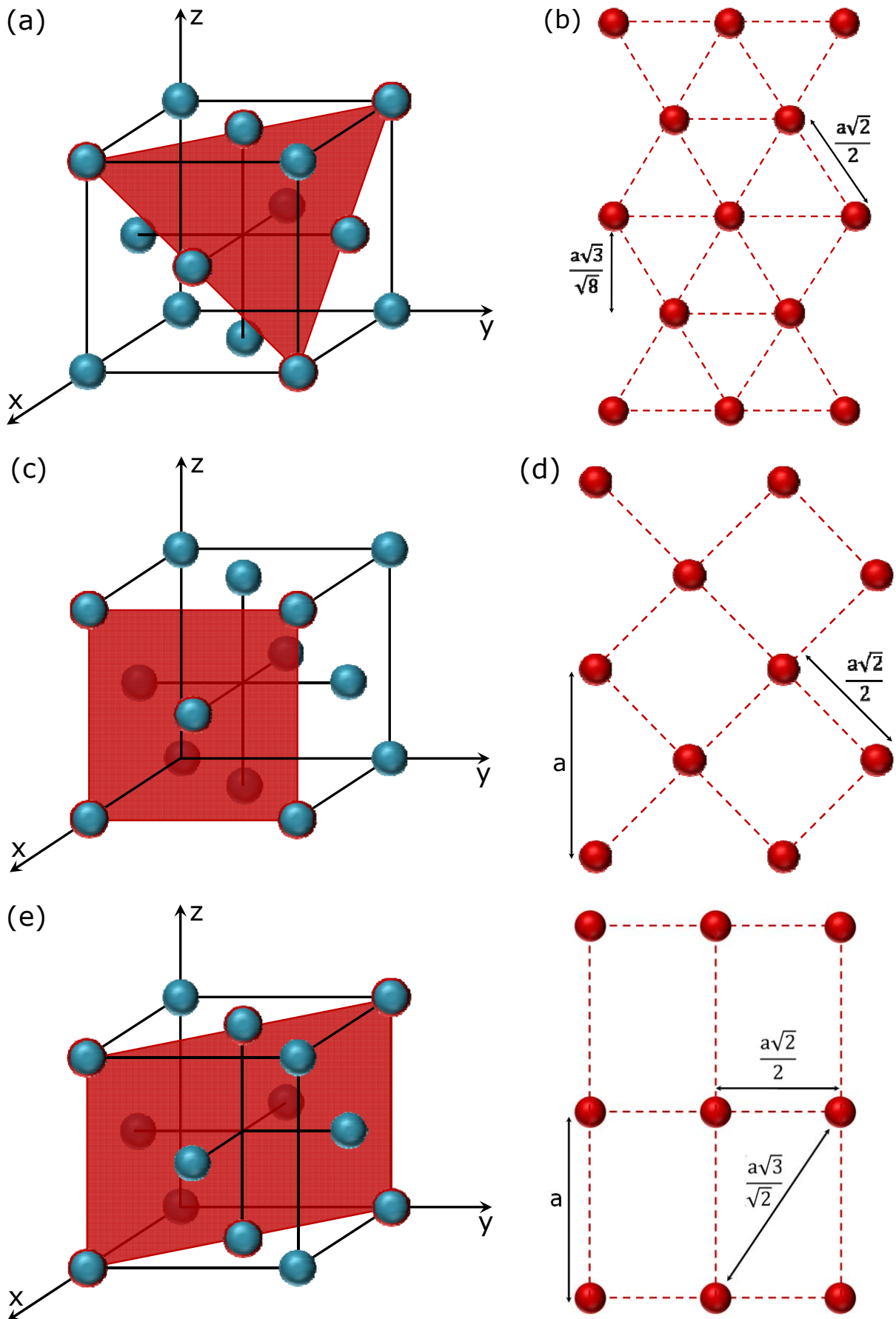


Figure 3.29 : Représentations d'une maille cubique faces centrées de paramètre de maille  $a$  avec le plan en rouge représentant le plan a) {111}, c) {100} et e) {110} ; Représentations en 2D des plans b) {111}, d) {100} et f) {110}

A la vue du plan du graphène et du plan  $\{111\}$  des métaux, la première idée serait de penser que les atomes de métal s'intercalent au centre des hexagones (Figure 3.30.a). Nous avons également cherché à positionner les plans  $\{100\}$  et  $\{110\}$  par rapport au plan  $\{001\}$  du graphite de façon à minimiser le plus possible les désaccords paramétriques aux interfaces. Les dispositions possibles sont présentées sur les Figure 3.30.b et c.

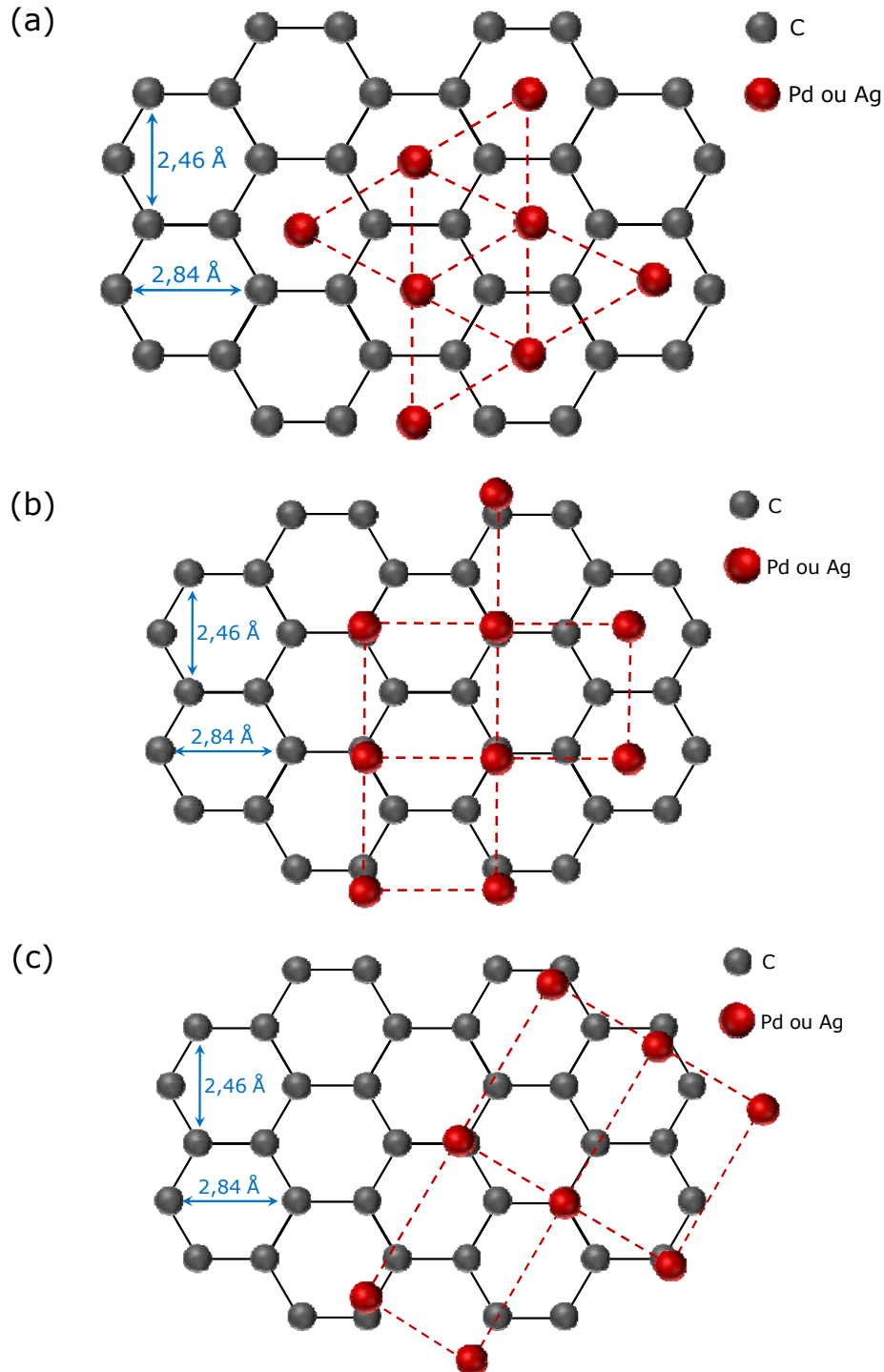


Figure 3.30 : Représentations d'une possible relation entre les plans a)  $\{111\}$ , b)  $\{100\}$  et c)  $\{110\}$  du métal et le plan  $\{001\}$  du graphite

Pour savoir laquelle de ces configurations est la plus favorable, les paramètres de maille des métaux ainsi que les distances interatomiques mises en jeu pour chaque plan atomique (Figure 3.29) ont été comparés au paramètre de maille du carbone et à la distance carbone-carbone (Figure 3.28). Le Tableau 3.8 récapitule les ratios à déterminer pour valider la possibilité d'une interaction entre les plans du métal et celui du graphite.

Tableau 3.8 : Ratios à prendre en compte pour étudier les relations d'orientation entre les plans {111}, {100} et {110} du métal et le plan {001} du graphite

	$a/(2.84 + 1,42)$	$\frac{a\sqrt{2}}{2}/2,46$	$\frac{a\sqrt{2}}{2}/2,84$	$\frac{a\sqrt{3}}{\sqrt{2}}/(2 \times 2,46)$
Plan (111)		✓		
Plan (110)	✓	✓		✓
Plan (100)		✓	✓	

Les valeurs des paramètres de maille et des distances interatomiques intervenant dans les plans {111}, {110} et {100} du palladium et de l'argent sont données dans le Tableau 3.9. Les ratios calculés avec le paramètre de maille du graphite et la distance carbone-carbone sont donnés dans le Tableau 3.10.

Tableau 3.9 : Paramètres de maille et distances interatomiques considérés dans les plans {111}, {110} et {100} de l'argent et du palladium

	$a$ (Å)	$\frac{a\sqrt{2}}{2}$	$\frac{a\sqrt{3}}{\sqrt{8}}$	$\frac{a\sqrt{3}}{\sqrt{2}}$
Argent	4,09	2,89	2,50	5,01
Palladium	3,89	2,76	2,39	4,78

Tableau 3.10 : Paramètres de maille et ratios calculés pour les distances interatomiques relatifs aux plans {111}, {110} et {100} de l'argent et du palladium et le plan {001} du graphite

	$a$	$a/(2.84 + 1,42)$	$\frac{a\sqrt{2}}{2}/2,46$	$\frac{a\sqrt{2}}{2}/2,84$	$\frac{a\sqrt{3}}{\sqrt{2}}/(2 \times 2,46)$
Argent	4,09	0,96	1,17	1,02	1,02
Palladium	3,89	0,91	1,12	0,97	0,97

Au vu de ces résultats il apparaît que le ratio  $a\sqrt{2}/2$  en fonction du paramètre de maille de 2,46 Å du graphite est très défavorable. Or ce paramètre intervient nécessairement dans le cas d'un dépôt selon un plan  $\{110\}$  ou  $\{100\}$ . Il en va de même pour le plan  $\{111\}$ . Cependant dans le cas du plan  $\{111\}$ , cette distance interatomique  $a\sqrt{2}/2$  est la seule à être mise en jeu. Or on constate que si le ratio selon le paramètre de maille du graphite (2,46 Å) est défavorable, ce n'est pas le cas pour un ratio selon la distance entre deux carbones opposés (2,84 Å). Ainsi, le dépôt se fera bien selon le plan  $\{111\}$  et les atomes de métal ne seront pas intercalés entre les cycles mais disposés de manière alternée entre les cycles et sur un carbone comme le montre la Figure 3.31.

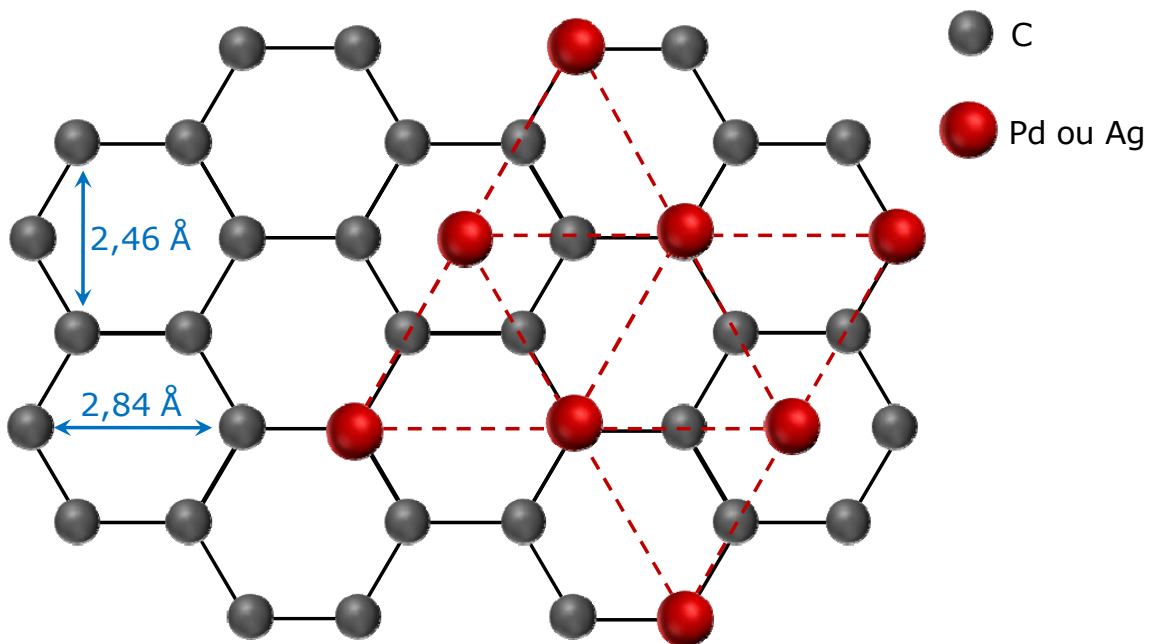


Figure 3.31 : Plan  $\{111\}$  du palladium ou de l'argent déposé en surface du plan  $\{001\}$  du graphite

En conclusion, nous avons mis en évidence expérimentalement qu'à l'interface entre les nanotubes et le métal, les plans  $\{111\}$  du palladium ou de l'argent sont parallèles aux plans de graphène. Cette relation d'orientation préférentielle a été expliquée en considérant des désaccords paramétriques minimums. Nous avons donc proposé un arrangement possible des atomes de métal à cette interface. Ces considérations purement géométriques ont eu pour but de déterminer quel plan était le plus favorable à l'interface. Des calculs par simulations numériques (DFT, ...) permettraient d'approfondir l'étude et de positionner de manière plus rigoureuse (d'un point de vue énergétique) les atomes à l'interface.

L'interface entre les nanotubes et le métal ayant été établie, il nous reste à nous assurer de la stabilité de ce dépôt. Cette stabilité a été étudiée pour le palladium et fait l'objet du paragraphe suivant.

### 3.3.3 Stabilité du palladium

Nous avons constaté expérimentalement que le dépôt de palladium est à priori plus favorable que le dépôt d'argent. Il est nécessaire de connaître la stabilité de ce dépôt. Pour cela, nous avons procédé à deux expériences.

La première a été de soumettre un échantillon de NTC décorés de palladium à un traitement en pression (25 MPa) et en température (200 °C) pour voir si les nanoparticules subissent une modification, s'agrègent... au cours du traitement. La Figure 3.32 montre les NTC décorés de nanoparticules de palladium avant et après traitement. Sur cette figure, on voit que les nanoparticules sont toujours déposées en surface des nanotubes et on ne note pas de modification de la taille. Les nanoparticules de palladium semblent donc stables en pression et en température.

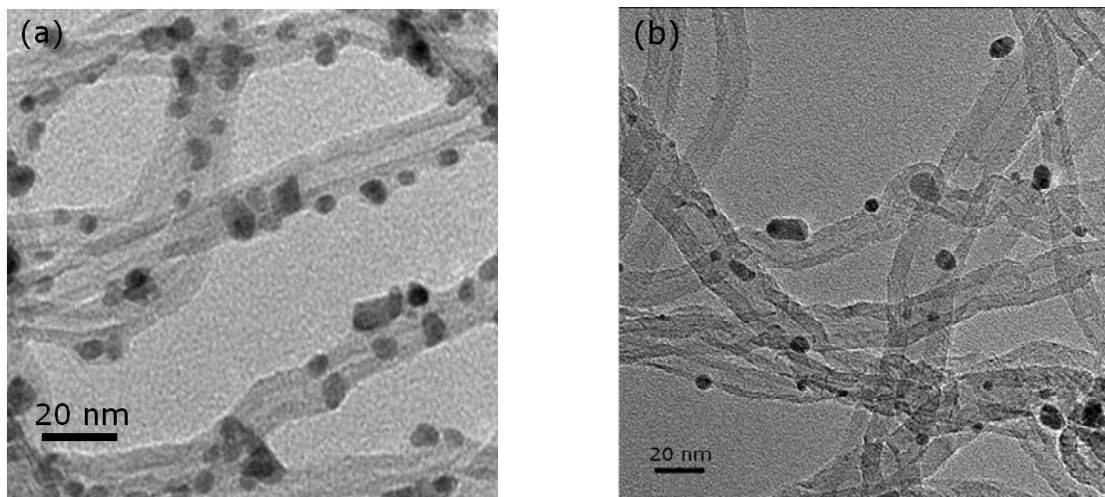


Figure 3.32 : Micrographie MET en champ clair de NTC décorés par des nanoparticules de palladium a) avant et b) après avoir été soumises à un traitement en température et en pression

La deuxième expérience a été d'observer des nanoparticules au microscope électronique en transmission pendant une montée en température jusqu'à 600 °C. La Figure 3.33 montre 3 clichés MET à différentes températures (100, 300 et 600 °C) d'un NTC sur lequel sont déposées des nanoparticules de palladium. Quelle que soit la température, les images des

nanoparticules sont identiques. Les nanoparticules de palladium ne migrent donc pas sous l'effet de la température.

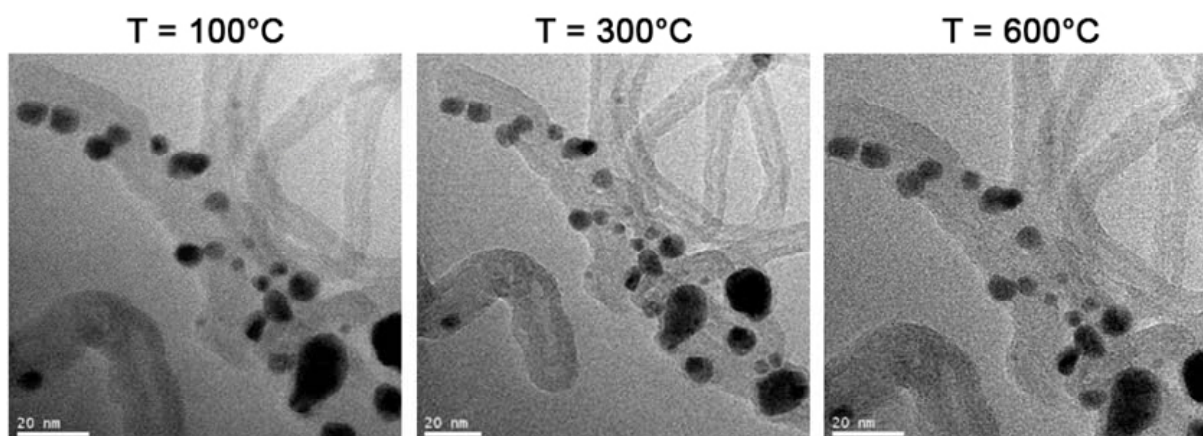


Figure 3.33 : Micrographies MET en champ clair issues de la séquence de chauffage in-situ montrant l'évolution de nanoparticules de palladium pendant une montée en température

En conclusion, le dépôt de palladium conduit à l'obtention de nanoparticules stables autant en pression qu'en température. Les nanotubes ainsi décorés pourront donc être exploités dans d'autres synthèses en tant que réactifs ou catalyseurs.

### 3.4 Conclusion

Dans ce chapitre, le palladium et l'argent nous ont servi de matériaux modèles pour étudier le dépôt de nanoparticules en milieux fluides supercritiques. Le dépôt de nanoparticules de ces deux métaux est réalisé de manière homogène et ce jusqu'à l'intérieur des pelotes. La taille moyenne des nanoparticules est de 5 nm pour une température et une pression de dépôt de 80 °C et 15 MPa, respectivement.

L'étude de l'interface par microscopie électronique en transmission nous a permis de mettre en évidence que les nanoparticules de palladium et de d'argent, qui ont une structure cristalline cubique faces centrées, avaient tendance à s'agencer de manière à avoir le plan {111} parallèle au plan {001} du graphite à l'interface NTC/métal. Cette préférence pour le plan {111} à l'interface a été expliquée à l'aide de considérations géométriques basées sur les paramètres de maille du graphite, du palladium et de l'argent.

Enfin, une étude sur les nanoparticules du palladium a montré que celles-ci étaient stables en pression et en température. Cette stabilité permet l'utilisation de ces NTC décorés dans de nouvelles voies de synthèse en tant que catalyseurs ou réactifs.





# *Chapitre 4*

---

## *Composites cuivre/NTC*



Dans le chapitre précédent, nous avons étudié la fonctionnalisation inorganique des NTC à partir d'un dépôt de nanoparticules métalliques modèles de palladium et d'argent en milieux fluides supercritiques. L'objectif de cette partie est d'utiliser ces résultats pour parvenir à un dépôt de nanoparticules de cuivre en surface des NTC. Ainsi fonctionnalisés, ces NTC seront ensuite mélangés à de la poudre de cuivre pour obtenir, après frittage, un composite Cu/NTC. L'objectif de cette étude est double : i) optimiser l'interface NTC/Cu d'un point de vue des propriétés visées et ii) favoriser la dispersion des NTC dans la matrice de cuivre. Ce chapitre s'articule autour de trois parties :

- une présentation de l'état de l'art des composites Cu/NTC, de leur élaboration à leurs propriétés,
- une première partie expérimentale dans laquelle sera présenté le dépôt de cuivre en milieu fluides supercritiques,
- une seconde partie expérimentale sur l'élaboration des composites massifs.

## 4.1 Etat de l'art

L'élaboration d'un matériau composite peut se décomposer en deux parties :

- une étape de préparation du mélange des poudres de NTC et de cuivre,
- puis une étape de densification pendant laquelle la poudre est compactée par frittage.

Dans cette partie, sont présentées ces deux étapes, à savoir les différentes méthodes de mélange des poudres et les méthodes de densification (le frittage conventionnel et le frittage flash ou SPS (Spark Plasma Sintering en anglais)). Enfin les caractéristiques des matériaux composites Cu/NTC obtenus et leurs propriétés mécaniques, électriques et thermiques seront décrites.

### 4.1.1 Préparation du mélange de poudre

La première étape pour l'élaboration de matériaux massifs composites est l'élaboration des poudres composites. Les méthodes les plus couramment utilisées pour les composites Cu/NTC sont i) le mélange mécanique, ii) le dépôt de cuivre sur NTC par « electroless » ou iii) le dépôt de cuivre sur NTC par décomposition d'un sel métallique. Ces différentes méthodes sont présentées dans cette partie.

#### 4.1.1.1 Le mélange mécanique

Le mélange mécanique est la méthode de mélange des poudres la plus simple à mettre en œuvre. Il s'agit le plus souvent de broyage effectué soit à la main dans un mortier [210], soit dans un broyeur [211]. Une autre technique moins connue consiste à effectuer le mélange par voie liquide en appliquant des ultrasons aux nanotubes et à la poudre de cuivre placés en solution [212].

Le broyage et les ultrasons ont pour but de casser les agglomérats de NTC afin que ceux-ci se répartissent de manière homogène dans la matrice de cuivre. Cependant, si d'un point de vue macroscopique les NTC sont bien répartis dans la poudre de cuivre, d'un point de vue microscopique, ils sont en fait déposés en surface des particules de cuivre et non incorporés dans ces particules, comme le montre la Figure 4.1.

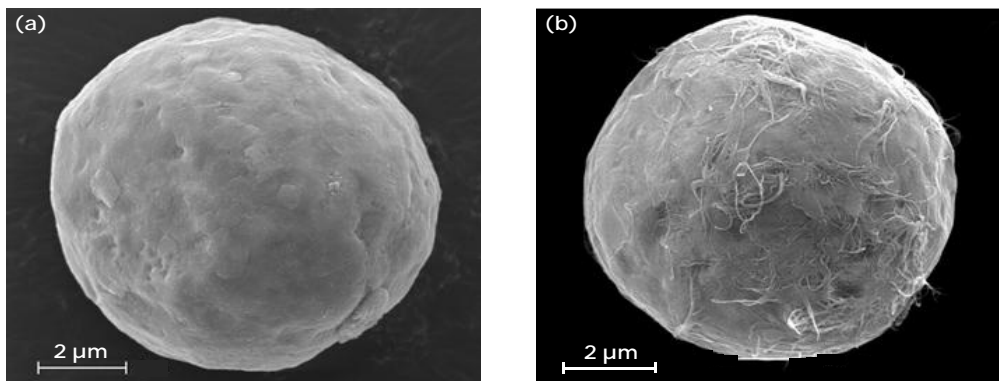


Figure 4.1 : Micrographie MEB d'une poudre de cuivre a) avant et b) après mélange mécanique, en solution, par ultrasons. Les NTC sont attachés à la surface de la particule de cuivre [212]

Ce procédé ne met pas en jeu de processus chimique. Il ne permet donc pas une « accroche » chimique mais seulement une « accroche » mécanique entre les NTC et la poudre de cuivre [213].

Afin d'améliorer cette interface Cu–NTC, une préparation spécifique du mélange de poudre peut être réalisée. En particulier, deux méthodes peuvent permettre de parvenir à ce résultat : le dépôt « electroless » et la décomposition chimique d'un sel métallique.

#### 4.1.1.2 Le dépôt « electroless » de cuivre à la surface des NTC

Ce procédé a pour but de revêtir les nanotubes par un film métallique. Le processus de métallisation se déroule en plusieurs étapes illustrées sur la Figure 4.2.

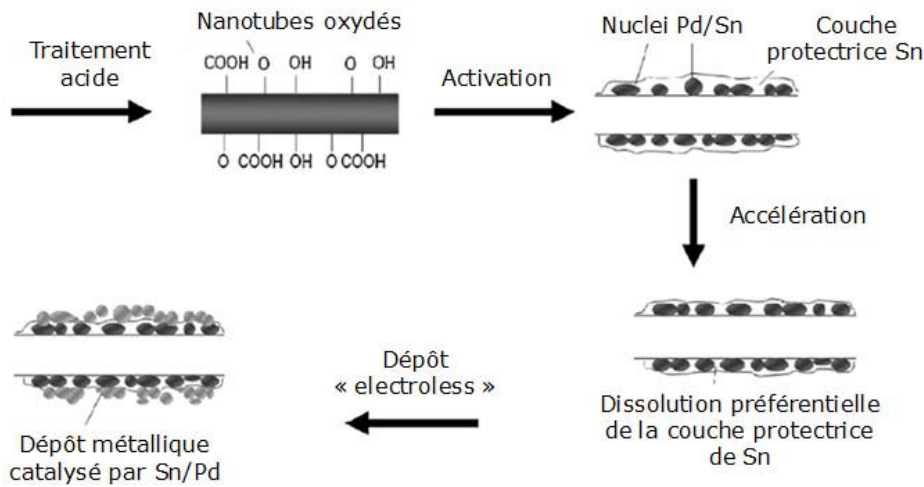


Figure 4.2 : Processus de métallisation de NTC [214]

Dans un premier temps, les nanotubes sont fonctionnalisés afin de greffer des groupements organiques à leur surface. Les méthodes employées sont celles qui ont été décrites dans le chapitre 2 de ce manuscrit.

Il faut ensuite activer les nanotubes en créant des sites catalytiques sur lesquels le cuivre métallique peut se déposer. Pour cela, on utilise des solutions acides de chlorure d'étain et de chlorure de palladium. La durée de l'immersion des nanotubes dans les bains d'étain et de palladium est variable : de 3 [215] à 30 minutes [216]. Il est possible également d'effectuer l'activation en une seule étape en plaçant les NTC dans une solution où les deux chlorures sont mélangés [217]. Une fois les NTC activés, la couche protectrice d'étain est partiellement dissoute par une solution acide. Cette étape est appelée « accélération ». Puis, les NTC sont mis dans une solution contenant le sel de cuivre ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  [218]). Les ions métalliques sont réduits par un agent réducteur (le formaldéhyde, par exemple [218]) et se déposent à la surface des NTC, là où se trouvent des ions palladium très réactifs. Une fois les nanoparticules de cuivre déposées, elles permettent la suite du dépôt et un revêtement uniforme de cuivre est obtenu sur toute la surface des NTC comme le montre la Figure 4.3.

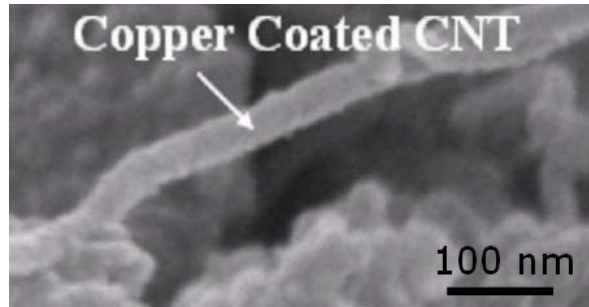


Figure 4.3 : Cliché MEB d'un nanotube de carbone recouvert de cuivre [218]

Par cette technique, on voit qu'il est possible de revêtir chaque nanotube par un film métallique. Cependant, la première étape de ce procédé implique une première étape d'activation à partir d'étain et de palladium, métaux qui peuvent être, par la suite, une source de pollution pour le composite massif à venir. D'autres techniques de dépôt de cuivre à la surface des NTC doivent donc être envisagées.

#### ***4.1.1.3 Le dépôt de cuivre sur NTC par décomposition d'un sel métallique***

Il s'agit d'effectuer un revêtement métallique des NTC en procédant à la décomposition d'un sel métallique, par dissolution dans un alcool, en présence de NTC ayant subi au préalable une modification de surface.

Le procédé comporte plusieurs étapes comme l'illustre la Figure 4.4 [219]. Dans un premier temps, les nanotubes mis en solution sont dispersés par ultrasons et fonctionnalisés par des groupes fonctionnels, généralement des acides carboxyliques. Un sel de cuivre, le plus souvent l'acétate monohydrate de cuivre, est ajouté à la suspension. Le sel se dissout dans l'alcool et les ions  $\text{Cu}^{2+}$  s'attachent aux groupes fonctionnels des NTC. Le solvant est alors évaporé entre 100 et 250 °C, de manière à ne pas décomposer les groupements acides, et les poudres calcinées pour former une poudre  $\text{CuO/NTC}$ . Enfin, une réduction de cette poudre sous hydrogène permet d'obtenir la poudre  $\text{Cu/NTC}$ .

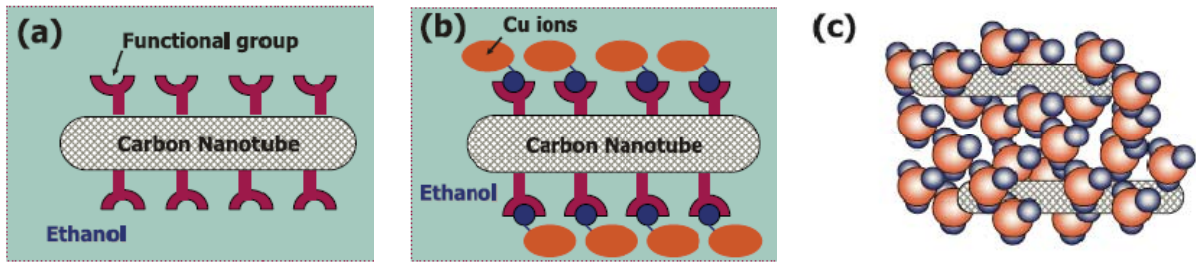


Figure 4.4 : a) Fixation de groupements fonctionnels à la surface des NTC par fonctionnalisation dans l'éthanol, b) greffage des ions cuivre sur les groupements fonctionnels à la surface des NTC, c) NTC revêtus de groupements à base de cuivre après évaporation du solvant [219]

Cette méthode proposée par Cha *et al.* a été utilisée avec succès pour synthétiser des poudres composites Cu/NTC [220, 219, 221, 222]. Les Figure 4.5 a) et Figure 4.5 b) montrent les microstructures des poudres composites CuO/NTC et Cu/NTC obtenues. La Figure 4.5 c) donne une représentation schématique d'une poudre composite Cu/NTC. Cette Figure montre que cette méthode permet aux nanotubes de carbone d'être implantés directement dans la poudre de cuivre et non simplement déposés en surface des particules de cuivre.

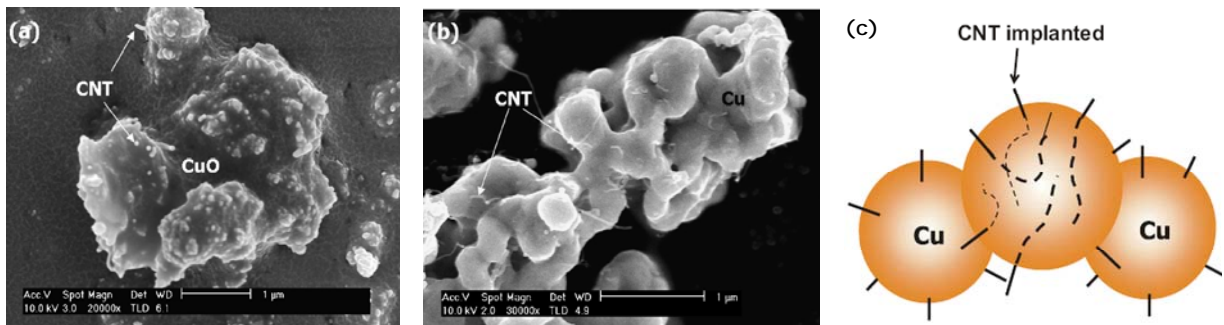


Figure 4.5 : Microstructures des poudres composites dans lesquelles les NTC sont incorporés de manière homogène dans la matrice de cuivre : a) micrographie MEB d'un composite CuO/NTC obtenu après calcination, b) micrographie MEB d'un composite Cu/NTC obtenu après réduction et c) représentation schématique d'une poudre composite Cu/NTC [220, 219]

Kim *et al.* ont cherché à déterminer la nature de l'interface formée entre le NTC et le cuivre. Ils suggèrent qu'à priori il y a deux types d'atomes d'oxygène au sein des poudres composites CuO/NTC : l'un associé aux fonctions carboxyliques en surface des NTC et l'autre provenant de la calcination du cuivre (Figure 4.6.a). Lors de la réduction, seuls les atomes de la matrice CuO sont réduits, les atomes d'oxygène des fonctions acides étant bien trop fortement liés (liaisons covalentes) aux NTC pour être réduites (Figure 4.6.b). Ces oxygènes présents à l'interface Cu/NTC permettraient donc une « accroche » chimique entre les NTC et la matrice de cuivre créant ainsi une interface « forte » entre la matrice et les NTC. Cette présence d'oxygène a été mise en évidence par analyse chimique en microscopie



électronique en transmission sur les matériaux massifs obtenus après frittage (Figure 4.7) [222]. En effet, les analyses chimiques ont été réalisées sur trois zones distinctes : la matrice de cuivre pur (A), l'interface Cu/NTC (B) et les NTC (C). On observe l'apparition d'un pic d'oxygène lors du passage de la zone A à la zone C. Il y a donc des régions riches en oxygène proches des NTC.

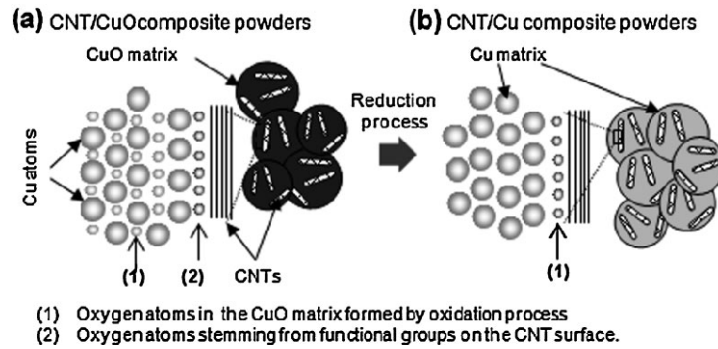


Figure 4.6 : Schéma montrant a) les deux types d'atomes de cuivre (1) et (2) présents dans la poudre composite CuO/NTC et b) les oxygènes restants après réduction de CuO/NTC en Cu/NTC [222]

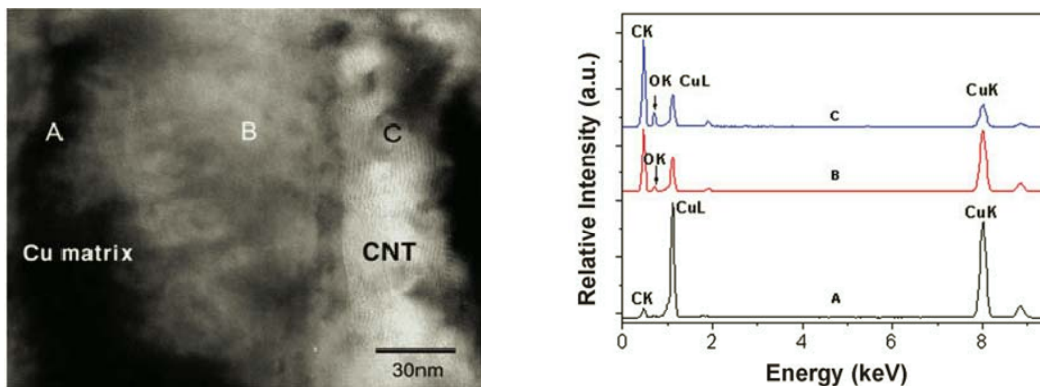


Figure 4.7 : a) Micrographie MET en champ clair montrant un NTC incorporé dans la matrice de cuivre et b) spectres EDX obtenus sur les zones A, B et C [222]

Selon la quantité de sel de cuivre utilisée, cette méthode permet d'obtenir soit un dépôt de nanoparticules de cuivre en surface des NTC [223, 224, 225], soit des poudres composites avec des nanotubes incorporés dans les particules de cuivre. Grâce aux atomes d'oxygène présents à l'interface, une « accroche » entre les NTC et la matrice a lieu.

Pour conclure sur les différentes techniques de préparation du mélange de poudres, on peut dire que le mélange mécanique reste la technique la plus facile à mettre en œuvre. Cependant, la nécessité d'améliorer l'interface Cu/NTC et la dispersion des NTC dans la matrice métallique a conduit au développement de techniques basées sur un dépôt préalable

de cuivre sur les NTC. Ces dépôts peuvent ensuite être couplés à un broyage mécanique. Le mélange de poudres obtenu peut alors être utilisé pour l'étape suivante : la densification de ces poudres composites par frittage. Les conditions de frittage habituellement employées pour les composites Cu/NTC sont présentées dans le paragraphe suivant.

## 4.1.2 Densification des poudres composites Cu/NTC

### 4.1.2.1 Les méthodes de densification des poudres Cu/NTC

De manière générale, la mise en forme des composites s'effectue par frittage. Il existe globalement deux techniques de frittage : le frittage conventionnel et le frittage flash (ou SPS pour « Spark Plasma Sintering » en anglais). Aujourd'hui, le frittage flash, technique plus récente et généralement plus efficace, est beaucoup plus employé. Ainsi, toutes les données issues de la littérature et présentées par la suite ont été obtenues pour des nanocomposites Cu/NTC mis en forme par frittage flash.

Né au Japon, le SPS est une technique de frittage relativement récente puisqu'elle a connu un essor considérable lors de la dernière décennie.

La différence majeure entre le frittage conventionnel et le frittage flash réside dans le fait que la source de chaleur n'est pas externe mais qu'un courant électrique (continu, continu pulsé ou alternatif), appliqué via des électrodes, passe à travers l'enceinte de pressage conductrice et également, dans les cas appropriés, à travers l'échantillon (Figure 4.7). C'est ce courant électrique qui va chauffer l'échantillon, directement en son sein. A ce jour, les mécanismes mis en jeu lors de la compaction des matériaux par cette technique ne sont pas encore bien compris. Néanmoins, le frittage flash permet de mettre en forme de nombreux matériaux en des temps beaucoup plus brefs et avec une densité souvent bien meilleure que le frittage conventionnel.

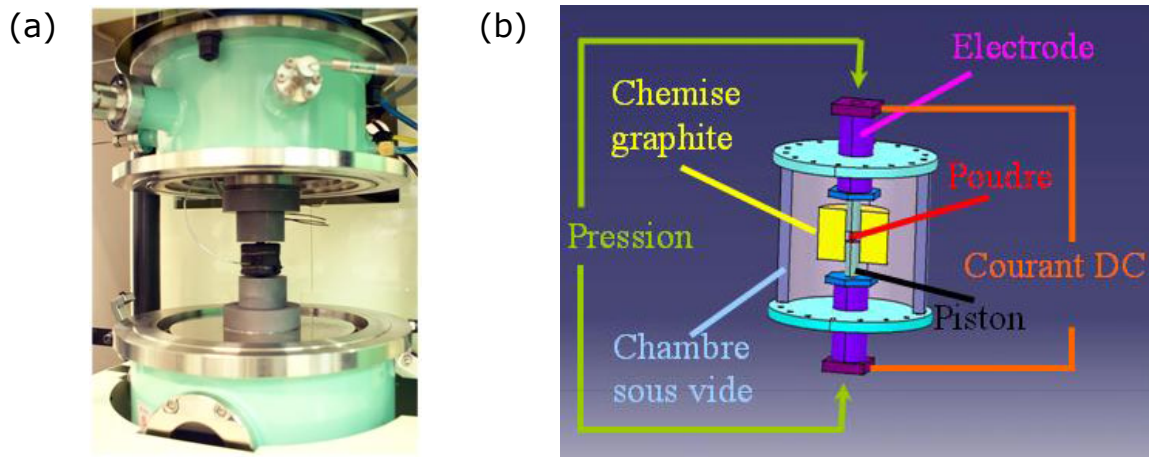


Figure 4.7 : a) Photo et b) schéma de l'enceinte de frittage flash

Ainsi, à partir de poudres obtenues par broyage mécanique, Kim *et al.* ont élaboré par SPS (1 minute à 700 °C et 50 MPa) des composites Cu/MWNT avec 5 et 10 % volumique de MWNT [211]. Les composites obtenus ont une densité de 98,5 et 98,1 %, respectivement. La référence, une poudre de cuivre pur frittée dans les mêmes conditions, a une densité de 97,5 %.

Ces nanocomposites Cu/MWNT sont ensuite laminés à froid jusqu'à 50 % de réduction de volume puis subissent un recuit à 650 °C pendant 3 h. La densité passe alors à 99 %, 99,3 % et 99,1 % pour 0, 5 et 10 % de MWNT, respectivement. Cette étape de laminage à froid suivi du recuit des nanocomposites conduit à l'alignement des NTC suivant la direction du laminage comme le montre la Figure 4.8.

On constate d'après ces résultats que la présence de NTC ne détériore pas la densité du matériau massif. Cependant, Kim *et al.* montrent que la microstructure des nanocomposites n'est pas homogène mais est constituée, à l'échelle microscopique, de deux types de zones. Une première zone de matrice de cuivre sans NTC et une deuxième zone composite Cu-NTC où les nanotubes sont mélangés à la matrice de cuivre, comme le montre la Figure 4.8.

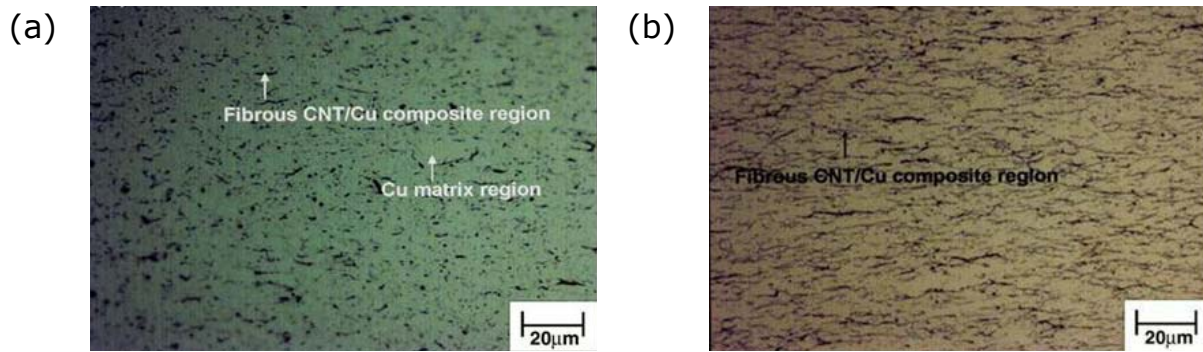


Figure 4.8 : Micrographies optiques de nanocomposites Cu/NTC : a) Frittage SPS, 10 % vol. de NTC et b) Frittage SPS, laminage à froid et recuit, 10 % vol. de NTC [211]

De même, Chu *et al.* ont réalisé le frittage SPS d'une poudre obtenue par broyage mécanique à 600 °C, pendant 5 minutes, sous une pression de 50 MPa. Les taux de densification obtenus sont ici de 98,8 %, 98,4 %, 98,6 % et 96,1 % pour 0, 5, 10 et 15 % volumique de NTC, respectivement. La faible densité obtenue pour 15 % volumique de NTC est attribuée à la formation d'amas de NTC conduisant à une augmentation des pores dans la matrice de cuivre [226].

Dans une autre étude, les composites sont mis en forme par frittage flash à 550 °C, 50 MPa pendant 1 minute, à partir de poudres obtenues par dépôt « electroless ». La densification des composites est alors de 99,7 %, 99,1 %, 97,1 % et 96,5 % pour 5, 10, 15 et 20 % volumique de NTC, respectivement. Comme précédemment, la densité chute lorsque le taux de NTC augmente, ceci étant dû à l'agglomération des NTC qui conduit à la formation de porosités [218].

Enfin, pour un frittage flash réalisé sur des poudres obtenues par décomposition d'un sel métallique, à 550 °C, 50 MPa, pendant 1 minute, les taux de densification sont de 99,2 %, 99 % et 98,9 % pour 0, 5 et 10 % volumique de NTC, respectivement. La Figure 4.9.a présente une photographie des composites Cu-NTC obtenus ainsi que des micrographies MEB et MET du composite Cu/NTC à 5 % volumique de NTC. Cette figure montre que les NTC sont dispersés de manière homogène au sein de la matrice de cuivre. Les fissures observées en MEB sont dues au décapage chimique. Aucune porosité n'est observée à l'interface NTC/Cu ce qui traduit une « bonne » interface entre les nanotubes de carbone et la matrice de cuivre.

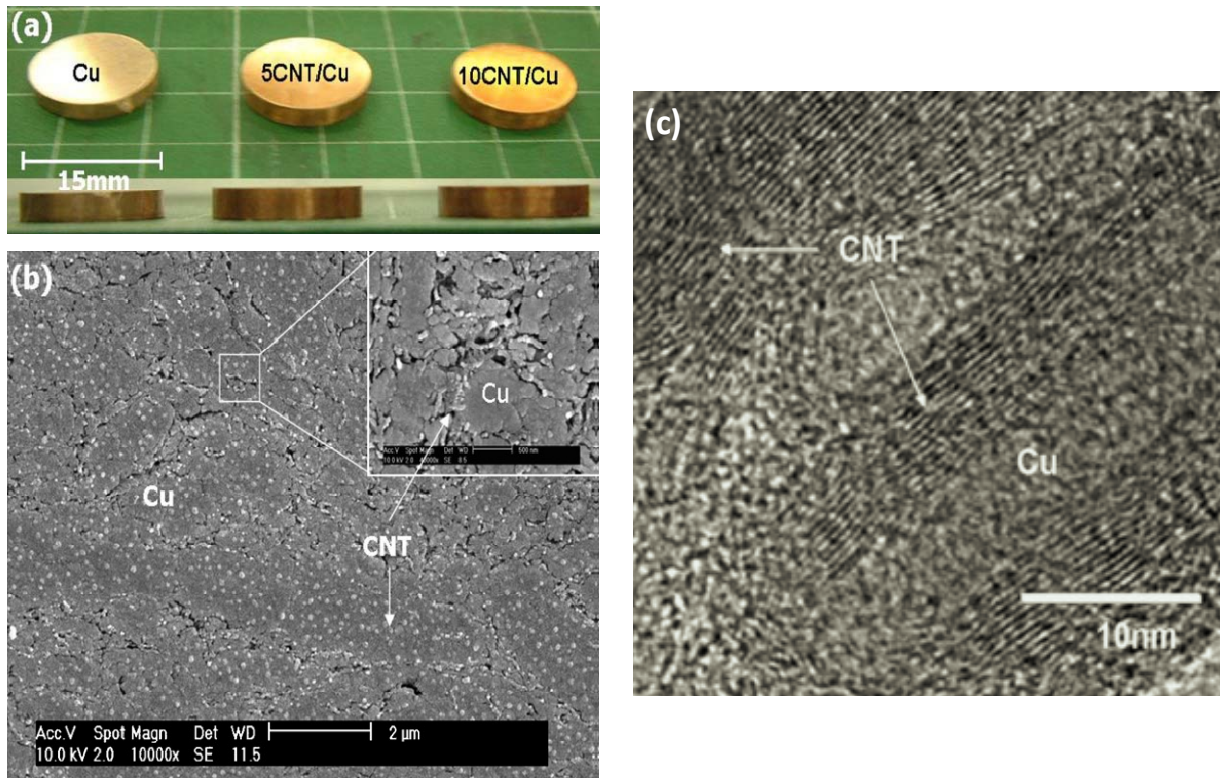


Figure 4.9 : a) Nanocomposites Cu/NTC obtenus après frittage SPS, b) Micrographie MEB montrant une distribution homogène des NTC révélés après un décapage chimique du nanocomposite Cu/NTC à 5 % vol. de NTC et c) Micrographie MET haute résolution des NTC incorporés dans la matrice métallique [220]

Pour tous les exemples précédents, les densifications des poudres sont donc effectuées à une pression de 50 MPa, pour des températures allant de 550 à 700 °C et des temps de frittage courts compris entre 1 et 5 minutes. Le Tableau 4.1 reprend les densités mesurées dans les différentes études en fonction du mode d'élaboration des poudres.

Tableau 4.1 : Densités relatives (%) des nanocomposites Cu/NTC obtenus après frittage SPS

Préparation du mélange de poudres	T, P et temps de frittage	% vol. des NTC					Références bibliographiques
		0	5	10	15	20	
	700 °C,	97,5	98,5	98,1			[211]
Broyage mécanique	50 MPa, 1 min	99,0*	99,3*	99,1*			[211]
	600 °C,						
	50 MPa, 5 min	98,8	98,4	98,6	96,1	/	[226]
Dépôt « electroless »	550 °C,	/	99,7	99,1	97,1	96,51	[218]
	50 MPa, 1 min						
Décomposition d'un sel métallique	550 °C,	99,2	99,0	98,9	/	/	[220]
	50 MPa, 1 min						

\* après laminage à froid et recuit

En résumé, il apparaît que la densité relative des nanocomposites Cu/NTC ayant une fraction volumique en NTC comprise entre 0 et 10 % et préparés par frittage flash est relativement bonne, aux environs de 98-99 %. Elle apparaît même supérieure à celle du cuivre pur ce qui montre que les NTC ne perturbent en rien le procédé de densification. Par contre, elle diminue lorsque la fraction volumique de NTC augmente (au-delà de 10 % de NTC en volume) en raison d'une agglomération trop importante des NTC qui induit la formation de pores dans la matrice.

Une bonne indication pour éviter l'agglomération des nanotubes de carbone au sein de la matrice de cuivre est la détermination du seuil de percolation qui est présenté brièvement dans le paragraphe suivant.

#### 4.1.2.2 Seuil de percolation

La percolation correspond à la formation d'un chemin continu par la phase minoritaire (en l'occurrence les NTC) traversant de part et d'autre le matériau. La Figure 4.10 est une représentation schématique en deux dimensions d'un composite montrant un réseau non percolant (Figure 4.10.a) et un réseau percolant (Figure 4.10.b) de NTC.

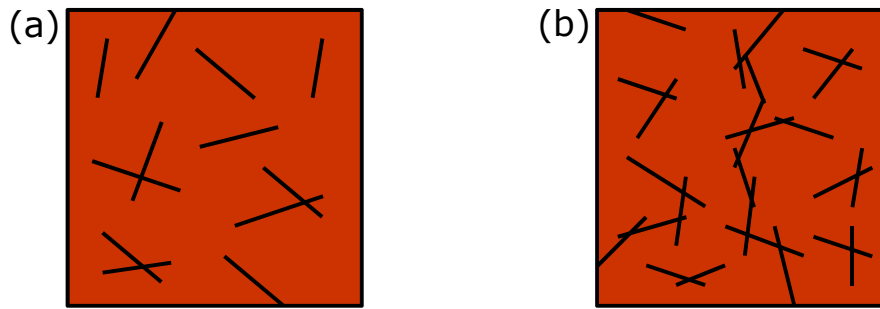


Figure 4.10 : Représentations schématiques en deux dimensions d'un composite avec a) un réseau non percolant et b) un réseau percolant de NTC

Ainsi, il est souhaitable de ne pas travailler trop au-delà du seuil de percolation au risque de rencontrer des problèmes de densification provoqués par la formation d'un réseau rigide de renfort empêchant la densification complète du composite. Si l'on dépasse le seuil de percolation des NTC, il y a apparition de nombreux points de contact entre NTC ce qui va fortement influencer les propriétés du composite. [227, 228]. Le seuil de percolation est donc une donnée essentielle pour pouvoir estimer la fraction volumique à incorporer dans le composite.

Le seuil de percolation dépend du rapport de forme du renfort (longueur/diamètre dans le cas des NTC). Globalement, à partir des résultats de densification présentés précédemment, on peut estimer le seuil de percolation des NTC dans un composite Cu/NTC aux environs de 10 % en volume.

Nous venons de voir les différentes voies possibles d'élaboration de composites Cu/NTC. L'obtention de matériaux composites massifs passe par une étape de frittage, généralement le frittage flash. La densification par frittage flash conduit à l'obtention de matériaux peu poreux avec une densité de 98-99 % en moyenne. Cependant, cette densité va dépendre de la fraction volumique des NTC dans le composite. De même, cette fraction volumique va avoir une incidence sur les propriétés thermiques, électriques et mécaniques des composites comme nous allons le voir dans la partie suivante.

### 4.1.3 Propriétés des matériaux composites Cu/NTC

Du fait de leurs excellentes propriétés mécaniques, électriques et thermiques, les nanotubes de carbone ont été immédiatement pressentis comme un agent potentiel de renfort

et d'amélioration de la conduction de toute matrice inorganique. Le cuivre étant naturellement un bon conducteur thermique et électrique, les études de la littérature ont le plus souvent porté sur les propriétés mécaniques des composites Cu/NTC. Cependant, pour certaines applications, il est essentiel de s'assurer qu'en améliorant ces propriétés mécaniques, les propriétés de conduction ne sont pas dégradées. Les recherches sur l'élaboration de composites Cu/NTC ont donné lieu à de nombreuses publications. Néanmoins peu d'études proposent une caractérisation des propriétés de ces composites. C'est sur la base de ces quelques publications que les propriétés des composites Cu/NTC sont présentées dans la partie suivante en distinguant les propriétés thermiques, électriques et mécaniques.

#### **4.1.3.1 Propriétés thermiques des composites Cu/NTC**

Le cuivre est l'un des métaux les plus conducteurs ( $400 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ). Seul l'argent peut rivaliser avec lui ( $429 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ). Par comparaison la conductivité des NTC est estimée entre 3000 et  $6600 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ . Cette conductivité thermique exceptionnelle des NTC a été estimée, comme nous l'avons vu dans le chapitre 1, pour des NTC isolés. Il faut alors s'assurer que cette conductivité ne se détériore pas une fois les NTC incorporés dans une matrice.

Ainsi, Chu *et al.* ont réalisé une étude thermique sur des composites Cu/NTC obtenus par broyage mécanique puis mis en forme par frittage flash [226]. Dans cette étude, un échantillon de cuivre pur sert de référence. Sa conductivité thermique après frittage est de  $340 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ . La Figure 4.12 montre l'évolution des conductivités thermiques obtenues pour les composites Cu/NTC en fonction de la fraction volumique de NTC. On constate que l'ajout de NTC ne conduit pas à une amélioration de la conductivité thermique quelle que soit la fraction volumique de NTC ajoutée. Cependant, la conductivité ne baisse que légèrement dans le cas des ajouts de 5 et 10 % volumique de NTC avant de chuter radicalement pour un ajout de 15 % volumique.



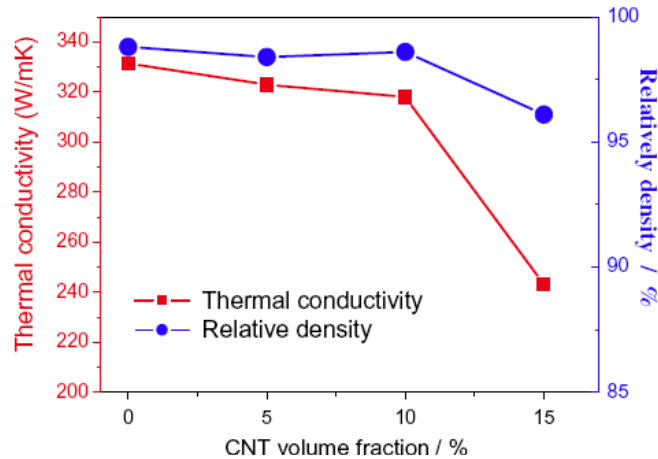


Figure 4.11 : Densité relative et conductivité thermique des composites Cu/NTC en fonction de la fraction volumique en NTC [226]

Cette forte baisse de conductivité est directement liée à la densité relative des composites. En effet, à plus forte teneur volumique, les NTC sont plus difficilement dispersés dans la matrice de cuivre, conduisant ainsi à une densification incomplète. De même, pour expliquer cette baisse de conductivité pour les composites Cu/NTC à 5 et 10 % en volume de NTC par rapport à la valeur du cuivre seul, on peut supposer que le mélange des NTC dans la matrice n'est pas homogène et surtout que l'interface entre les NTC et la matrice n'est pas suffisamment bonne pour assurer la conduction de chaleur. Cette étude ayant été faite sur des composites formés à partir de poudres préparées par broyage mécanique, il est possible d'imaginer une amélioration de l'interface NTC-Cu par un dépôt préalable de cuivre sur les NTC.

En résumé, ces travaux montrent que jusqu'à 10 % de NTC, les propriétés de conduction thermique de la matrice de cuivre sont conservées.

Il s'agit maintenant de voir l'influence des NTC sur les propriétés électriques d'une matrice de cuivre.

#### 4.1.3.2 Propriétés électriques des composites Cu/NTC

La conductivité électrique du cuivre est de  $58.10^6 \text{ S.m}^{-1}$  tandis que celle calculée pour les NTC peut aller jusqu'à  $100.10^6 \text{ S.m}^{-1}$ . Ainsi, d'un point de vue des propriétés électriques, l'objectif de l'ajout de NTC à une matrice de cuivre est d'obtenir un matériau autant, voire plus, conducteur que le cuivre pur mais avec un gain de poids considérable.

Cependant, comme pour la conductivité thermique, cette conductivité électrique des NTC a été estimée soit par calcul soit pour des NTC isolés. Or la densification des NTC peut modifier cette conductivité. En effet, Cha *et al.* ont déterminé que des NTC purs densifiés par SPS avaient une conductivité de l'ordre de  $10^3 \text{ S.m}^{-1}$  au lieu des  $100.10^6 \text{ S.m}^{-1}$  attendus [229]. Ainsi, une fois densifiés, les NTC peuvent avoir une conductivité 1000 fois inférieure à celle du cuivre. La présence de NTC dans un composite Cu/NTC serait donc susceptible d'entraîner une diminution de sa conductivité.

Daoush *et al.* se sont intéressés aux propriétés de conduction électrique de composites Cu/NTC obtenus par dépôt « electroless » du cuivre puis par frittage flash. La Figure 4.12 présente la conductivité électrique de ces composites Cu/NTC, en % par rapport à l'IACS (« International Annealing Copper Standard » en anglais, équivalent à  $58.10^6 \text{ S.m}^{-1}$ ), en fonction de la fraction volumique de NTC. On s'aperçoit que la conductivité électrique diminue de façon linéaire lorsque la quantité de NTC augmente jusqu'à 15 % volumique puis chute radicalement pour un ajout de 20 % volumique de NTC. Cette évolution de la conductivité est similaire à celle de la densité (99,7 %; 99,1 %; 97,1 % et 96,5 % pour 5, 10, 15 et 20 % en volume de NTC, respectivement).

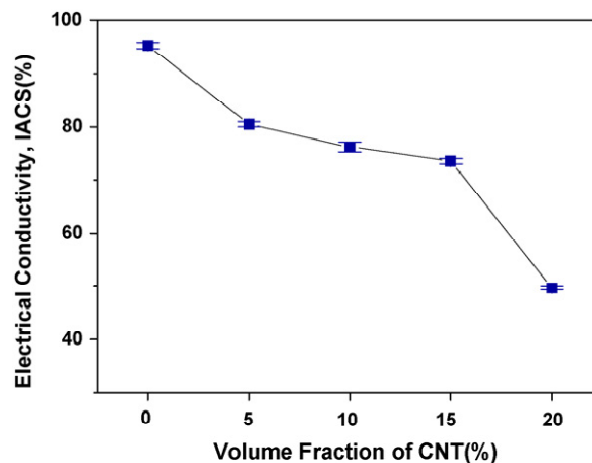


Figure 4.12 : Conductivité électrique en % de l'IACS (International Annealing Copper Standard) pour les composites Cu/NTC en fonction des fractions volumiques de NTC [218]

En plus de la perte de conductivité probable des NTC lors de leur densification, l'une des raisons avancées pour expliquer ces résultats est une agglomération des NTC liée soit à une mauvaise dispersion des NTC dans la matrice ou à une teneur en NTC supérieure au seuil de percolation, ce qui entraînerait l'apparition de porosités.

La deuxième raison évoquée est que ces composites ont été obtenus après frittage d'une poudre composite préparée par dépôt « electroless » de cuivre. Pour ce faire, les nanotubes sont activés par un dépôt d'étain qui, dans ce cas, est toujours présent en fin de réaction. Or l'étain est un moins bon conducteur électrique ( $9.10^6 \text{ S.m}^{-1}$ ) que le cuivre ( $58.10^6 \text{ S.m}^{-1}$ ) et peut donc entraîner une diminution de la conductivité électrique.

En résumé, les propriétés thermiques et électriques des composites Cu/NTC vont donc dépendre à la fois du taux de densification des composites mais aussi de la nature de l'interface entre les NTC et la matrice. Les résultats expérimentaux obtenus ne sont cependant pas aussi bons que ceux que l'on pouvait espérer suite aux modélisations de leurs propriétés. Il nous reste maintenant à voir s'il est possible d'améliorer les propriétés mécaniques de la matrice de cuivre en ajoutant des NTC.

#### ***4.1.3.3 Propriétés mécaniques des composites Cu/NTC***

L'impact des NTC sur les propriétés mécaniques des composites Cu/NTC constitue le point le plus étudié pour les propriétés de ce type de composites. Les données issues de la littérature sur ce sujet sont plus nombreuses que celles traitant des propriétés thermiques et électriques. Cependant, ces propriétés sont étudiées de manières différentes : soit en traction, soit en compression et les échantillons sont élaborés à partir de poudres composites différentes. Les résultats présentés sont donc difficilement comparables entre eux. Toutefois ils donnent une bonne indication sur l'évolution des propriétés mécaniques des composites Cu/NTC en fonction de la teneur en NTC.

La Figure 4.13 présente les résultats des essais de traction réalisés sur des composites Cu/NTC obtenus par dépôt « electroless » puis mis en forme par frittage flash [218]. Elle montre que le module de Young et la limite d'élasticité des composites augmentent lorsque la fraction volumique de NTC augmente jusqu'à 15 %. La limite d'élasticité de cet échantillon a été mesurée à 341,2 MPa ce qui est 2,85 fois plus que celle d'une matrice de cuivre pur. Le module de Young mesuré pour l'échantillon contenant 20 % volumique de NTC est de 105,9 GPa, ce qui est supérieur à celui de la matrice de cuivre pur qui vaut 51,6 GPa. Cependant, dans le cas du composite contenant 20 % volumique de NTC, l'échantillon se casse avant d'atteindre le domaine ductile ce qui traduit un comportement fragile. Ce

comportement est lié à l'agglomération des NTC. On voit donc que, globalement, la résistance mécanique des composites Cu/NTC est supérieure à celle du cuivre pur [218].

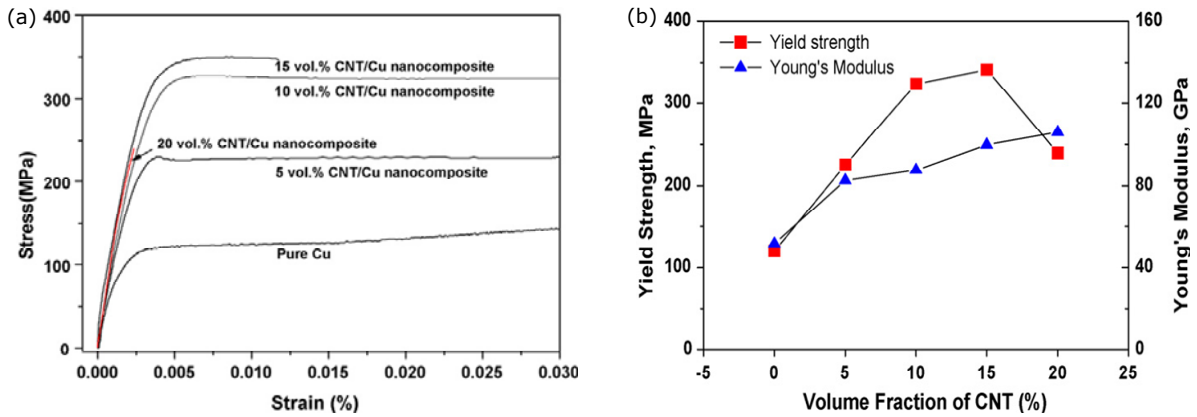


Figure 4.13 : Propriétés mécaniques de nanocomposites Cu/NTC obtenues par essais de traction : a) courbes de traction et b) variation du module de Young et de la limite d'élasticité en fonction de la fraction volumique de NTC [218]

En ce qui concerne les composites Cu/NTC obtenus par décomposition d'un sel métallique, les résultats des essais de compression sont présentés sur la Figure 4.14 [219]. Comme le montre cette Figure, la contrainte à la rupture de ces nanocomposites est plus élevée que celle de la matrice de cuivre pur. Dans le cas d'un ajout de 5 % volumique de NTC, la limite d'élasticité est de 360 MPa ce qui est 2,3 fois plus élevé que celle de la matrice de cuivre pur. Dans le cas d'un ajout de NTC de 10 % volumique, elle passe à 455 MPa ce qui est 3 fois supérieur à celle de la matrice de cuivre pur. La tendance observée ici est donc similaire à celle obtenue lors des essais de tractions pour les composites élaborés à partir d'un dépôt « electroless » de cuivre.

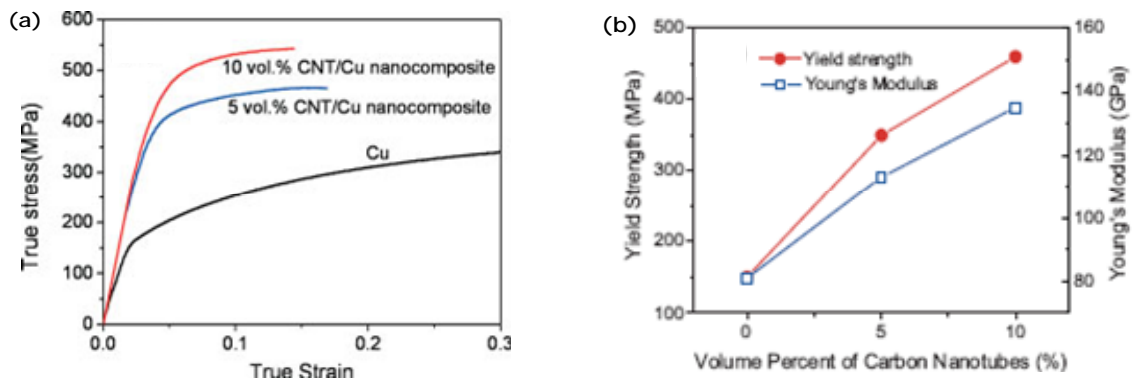


Figure 4.14 : Propriétés mécaniques de nanocomposites Cu/NTC obtenues par essais de compression : a) courbes de compression et b) variation du module de Young et de la limite d'élasticité en fonction de la fraction volumique de NTC [219]

Afin de comparer ces résultats à la théorie, Cha *et al.* ont utilisé une loi des mélanges [219]. Ils ont ainsi prédit une limite d'élasticité théorique de 370 MPa et 589 MPa pour des fractions volumiques de NTC de 5 et 10 %, respectivement. Ces valeurs sont à comparer aux valeurs expérimentales de 360 et 455 MPa. On voit que la valeur théorique calculée pour l'échantillon à 5 % de NTC est similaire à la valeur expérimentale ce qui n'est pas le cas du composite contenant 10 % de NTC. La différence entre la théorie et la pratique est due ici au fait que le calcul considéré n'est valable que pour des NTC parfaitement alignés dans un plan. Or expérimentalement, les NTC se positionnent aléatoirement dans la matrice formant ainsi un réseau tridimensionnel ce qui peut entraîner une baisse du transfert de charge entre la matrice et les NTC.

Enfin, Kim *et al.* ont, quant à eux, réalisé une étude sur des composites Cu/NTC obtenus par frittage flash de poudres préparées par broyage mécanique [211]. Ils obtiennent la courbe de traction présentée sur la Figure 4.15. Cette courbe peut-être divisée en trois domaines différents délimités par deux limites d'élasticité. Le premier domaine est celui correspondant à la déformation élastique globale du nanocomposite Cu/NTC. Dans le deuxième domaine, les zones les plus pauvres en nanotubes, correspondant approximativement à du cuivre pur, subissent une déformation plastique tandis que les zones où se situent les nanotubes sont toujours sous déformation élastique. Enfin dans le troisième domaine, toutes les zones du composite, avec ou sans nanotubes, subissent une déformation plastique. L'allure de la courbe de traction traduit donc l'hétérogénéité du composite Cu/NTC et met en évidence son importance.

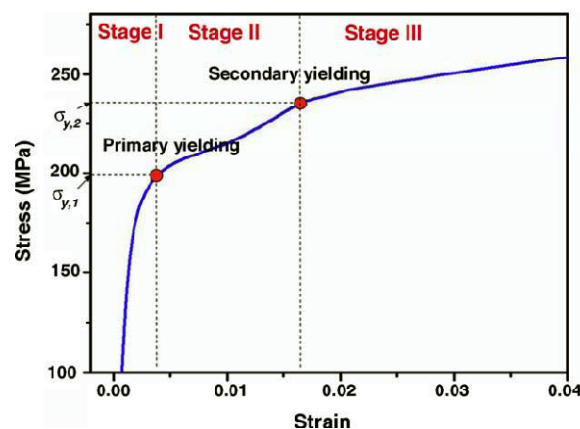


Figure 4.15 : Courbe de traction montrant deux limites élastiques définissant trois domaines de déformation au cours d'un essai de traction sur un nanocomposite Cu/NTC 10 % vol. de NTC [211]

Pour résumer, nous venons de voir que les propriétés mécaniques du cuivre (module de Young et limite d'élasticité) sont améliorées en présence de NTC. Les valeurs mesurées pour ces différents composites sont regroupées dans le Tableau 4.2.

Tableau 4.2 : Module de Young  $E$  et limite d'élasticité  $Re$  des composites Cu/NTC formés à partir de poudres composites obtenues selon différentes techniques de préparation

Elaboration	Essai		% vol. de NTC					Réf
			0	5	10	15	20	
Dépôt électroless	Traction	E (GPa)	51,6	82	88	100	105,96	[218]
		Re (MPa)	119	225	325	341,2	230	
Décomposition d'un sel métallique	Compression	E (GPa)	150	290	380			[219]
		Re (MPa)	156	360	455			

Nous venons de décrire dans cette partie les différentes voies possibles d'élaboration des composites Cu/NTC ainsi que leurs propriétés (électriques, thermiques et mécaniques) en fonction du % volumique de NTC introduit. Il est important de souligner le peu d'études références du fait de la difficulté d'élaboration de ces composites. Nous pouvons ainsi en conclure qu'entre 5 et 10 % volumique de NTC, les propriétés de conduction thermique et électrique ne sont pas améliorées. Cependant, pour la conductivité thermique, ces valeurs restent proches de la valeur initiale du cuivre pur. Les propriétés mécaniques sont quant à elles systématiquement améliorées bien qu'au delà de 20 % volumique de NTC, le composite présente un comportement fragile. Par ailleurs, nous avons constaté l'influence de la voie d'élaboration sur les propriétés des composites, l'optimisation de leurs propriétés passant par un contrôle de l'interface Cu-NTC et la bonne dispersion des NTC dans la matrice.

Nous proposons donc, dans le cadre de ces travaux de thèse, une nouvelle voie de préparation du mélange de poudres à fritter pour l'obtention de composites Cu-NTC. Cette préparation consiste en un dépôt de cuivre sur NTC en milieux fluides supercritiques. Elle fera l'objet de la deuxième partie de ce chapitre. Ensuite, la troisième partie sera consacrée au frittage des matériaux massifs obtenus.

## 4.2 Dépôt de nanoparticules de cuivre sur NTC en milieux fluides supercritiques

L'objectif de cette partie est de réaliser un dépôt de cuivre en surface des nanotubes de carbone. Ce dépôt est réalisé en milieux fluides supercritiques en se basant sur les résultats présentés dans le chapitre 3. Le protocole expérimental, l'influence des conditions expérimentales et les caractérisations microstructurales et chimiques de ce dépôt sont présentés dans les paragraphes suivants.

### 4.2.1 Procédure expérimentale

Pour le dépôt de nanoparticules de cuivre, le milieu réactionnel est un mélange CO<sub>2</sub>/EtOH à 75/25 % molaire, respectivement. Pour une telle composition, les coordonnées critiques du mélange sont de 125 °C, 15 MPa. Nos conditions de réaction étant de 200 °C et 25 MPa, le milieu réactionnel est bien supercritique [230].

Le montage utilisé est le même que celui décrit précédemment dans le chapitre 2. Les nanotubes de carbone sont dispersés dans une solution d'éthanol contenant le précurseur de cuivre (hexafluoroacétylacétonate de palladium, Cu(hfa)<sub>2</sub>). Cette solution est introduite dans le réacteur et le réacteur est fermé. De l'hydrogène puis du CO<sub>2</sub> y sont ensuite injectés. Le réacteur ainsi pressurisé à 5 MPa est chauffé jusqu'à atteindre la température de 200 °C. Il est alors pressurisé à 25 MPa par ajout de CO<sub>2</sub> et maintenu dans ces conditions pendant 1 heure. Une fois la réaction terminée, le réacteur est dépressurisé et les nanotubes décorés sont récupérés sous forme de poudre sèche.

Comme pour le dépôt de palladium, nous avons choisi un rapport atomique de 2,5 % de cuivre par rapport au carbone. Les pourcentages massique et volumique équivalents sont reportés dans le Tableau 4.3.

Tableau 4.3 : Pourcentages massique, volumique et atomique de cuivre introduit initialement dans le réacteur par rapport au carbone

	% massique	% volumique	% atomique
Cu/C	13	2,9	2,5

Des dépôts successifs ont également été réalisés. Pour ceux-ci, plusieurs cycles de dépôt, avec la même quantité de cuivre à chaque étape, sont appliqués aux NTC selon le protocole décrit précédemment.

Les nanotubes décorés ont alors été soumis à une caractérisation par diffraction des rayons X qui a permis d'analyser les phases en présence. Puis, une analyse chimique de surface, réalisée par XPS, a permis de vérifier si le cuivre déposé est sous forme métallique ou oxydé. Le taux de cuivre déposé a ensuite été quantifié par ICP. Enfin, des observations en microscopie électronique en transmission et en tomographie électronique ont été effectuées, au CREMEM et à l'IPCMS, respectivement, afin d'étudier l'homogénéité du dépôt et l'état d'agglomération des nanoparticules. L'ensemble de ces techniques ont été décrites dans les chapitres précédents.

Dans un premier temps, nous allons nous intéresser à la réalisation du dépôt de cuivre à la surface des NTC. Puis nous caractériserons la microstructure et la chimie des poudres composites obtenues.

#### **4.2.2 Réalisation du dépôt de cuivre en surface des NTC**

Le but est ici de réaliser un dépôt de cuivre à la surface des NTC afin d'optimiser l'interface NTC/Cu des futurs composites Cu/NTC. La démarche mise en œuvre va être présentée sachant que le cuivre a peu d'affinité avec le carbone. A priori, le dépôt semble donc difficile.

Les premiers essais de dépôts ont été effectués sur des NTC-bruts, des NTC-HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et des NTC-CO<sub>2</sub>/EtOH/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>aq afin de voir l'influence de la fonctionnalisation, sans succès. En effet, le dépôt de nanoparticules n'a pas eu lieu et ce malgré la présence des fonctions dicétones, connues pour leur pouvoir chélatant, présentes en surface des NTC-CO<sub>2</sub>/EtOH/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>aq. Ainsi, à priori, ni le milieu supercritique, ni l'oxydation de surface des NTC ne semblent favoriser le dépôt de cuivre. Nous avons donc décidé d'utiliser comme sites de germination pour le cuivre les nanoparticules de palladium précédemment déposées. Par ailleurs, le rôle du palladium en catalyse est bien connu. Cette propriété pourrait également être favorable au dépôt du cuivre.



Nous avons ainsi réussi à déposer du cuivre à la surface des NTC, comme le montre la Figure 4.16.

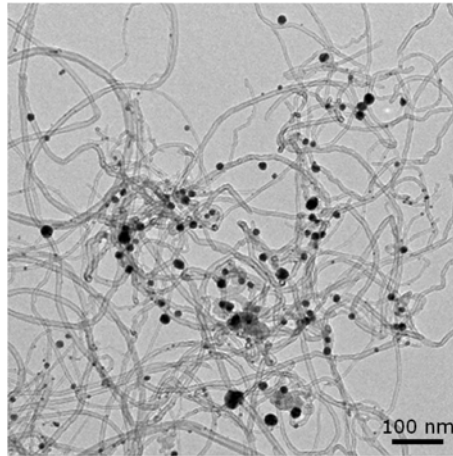


Figure 4.16 : Micrographie MET de nanoparticules de cuivre déposées en surface des NTC-CO<sub>2</sub>/EtOH/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>aq-Pd

Le diffractogramme de rayons X de cet échantillon, que l'on notera NTC-Pd-Cu, est présenté sur la figure 1.17. Cette figure met en évidence la présence de cuivre et de palladium métalliques. La raie vers 26° est due au graphite des NTC. Les pics à 40°, 47° et 68° sont attribués aux nanoparticules de palladium préalablement déposées. Les pics à 43°, 50° et 74° sont assignés, respectivement, aux plans (111), (200) et (220) du cuivre cristallisé dans une maille cubique faces centrées ( $a = 3,62 \text{ \AA}$ , Fm-3m). Aucun alliage Cu-Pd ou d'oxydes de cuivre ou de palladium n'a été détecté.

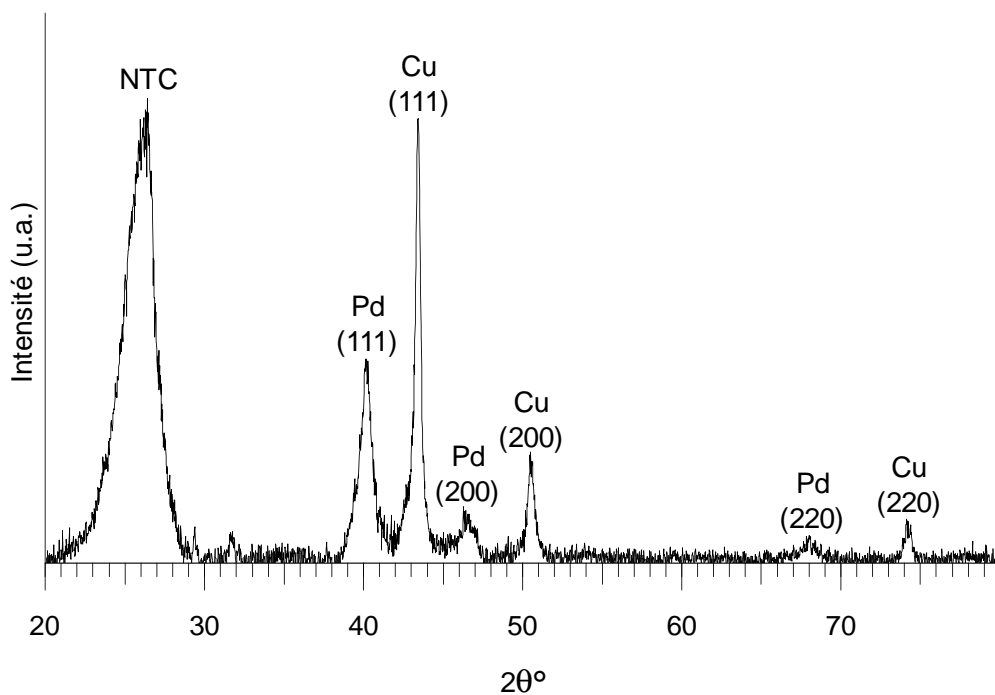


Figure 4.17 : Diffractogramme de rayons X du dépôt de cuivre sur des NTC-CO<sub>2</sub>/EtOH/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>aq-Pd

Des analyses XPS ont alors été réalisées pour confirmer ces résultats. La Figure 4.18 présente le spectre de la composante du cuivre  $\text{Cu}_{2p_{3/2}}$  (Figure 4.18.b) et nous permet de nous assurer que le cuivre est majoritairement sous forme métallique. Cependant, nos échantillons n'ayant pas été conservés à l'abri de l'air, il nous est impossible de nous affranchir totalement de l'oxyde, celui-ci formant probablement une couche protectrice à la surface des nanoparticules.

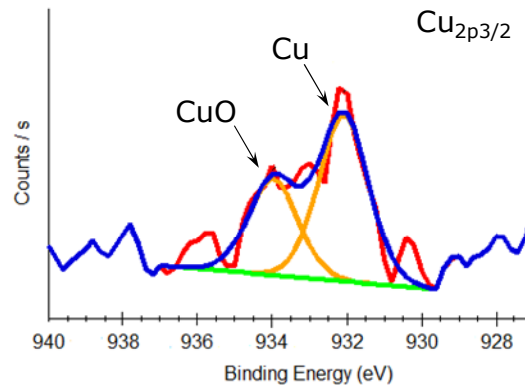


Figure 4.18 : Spectre XPS désommé de la composante  $\text{Cu}_{2p_{3/2}}$  relative au dépôt de cuivre sur  $\text{NTC-CO}_2/\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}_2\text{aq-Pd}$

Nous constatons donc que le dépôt de cuivre est réalisable sur des nanotubes de carbone préalablement décorés de nanoparticules de palladium. Dans l'idée de réaliser un composite massif Cu/NTC présentant une dispersion homogène des NTC dans la matrice de cuivre, il s'agit maintenant de recouvrir entièrement les NTC, voire de remplir complètement les pelotes de nanotubes. Pour ce faire, le plus simple est, à priori, d'augmenter le ratio cuivre/carbone c'est-à-dire d'augmenter la quantité de précurseur de cuivre. Cependant, lorsque l'on augmente trop la quantité de précurseur, nous n'observons pas une augmentation du dépôt mais une agglomération du cuivre à côté des NTC. L'idée a donc été de procéder à des dépôts successifs. Ceux-ci sont réalisés dans les mêmes conditions que le premier dépôt.

La Figure 4.19 présente les diffractogrammes de rayons X obtenus pour des échantillons de  $\text{NTC-CO}_2/\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}_2\text{aq-Pd}$  ayant subi 1, 2, 4 et 5 dépôts de cuivre. On observe toujours la présence de palladium et de cuivre. Sur chaque diffractogramme, le rapport des intensités des pics Cu/Pd augmente indiquant que la quantité de cuivre augmente bien.

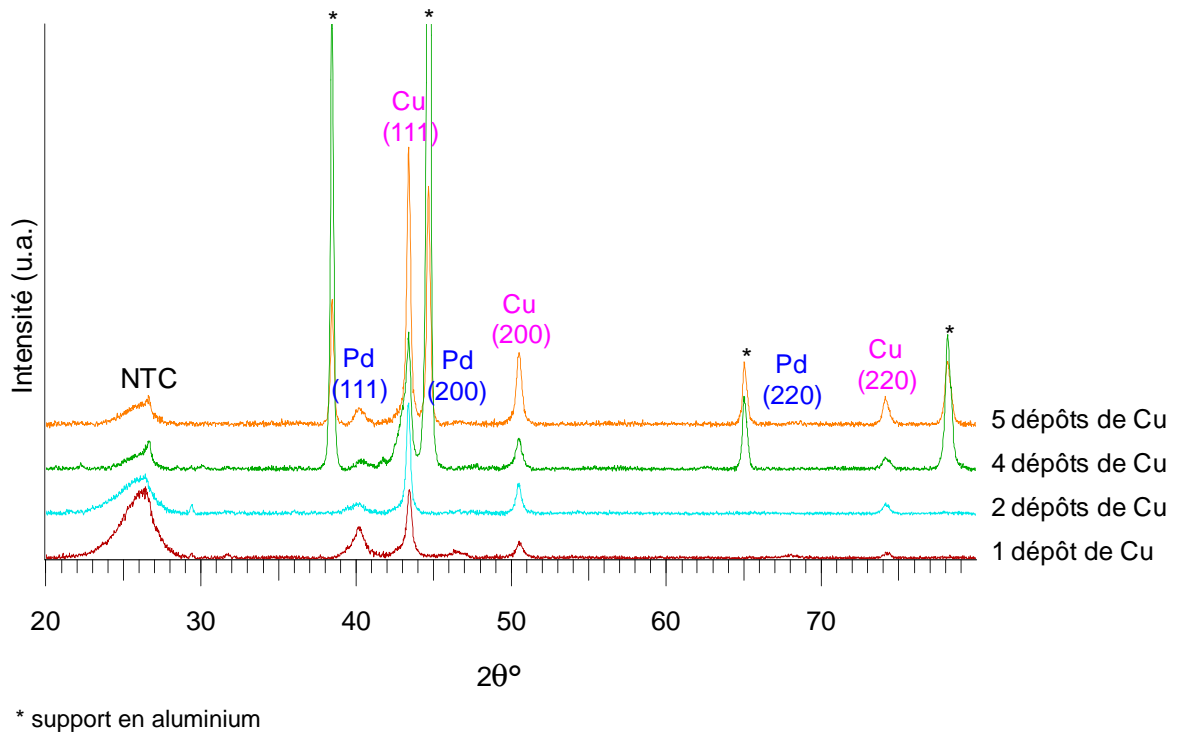


Figure 4.19 : Diffractogrammes de rayons X des dépôts de cuivre successifs sur NTC-CO<sub>2</sub>/EtOH/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>aq-Pd

Comme précédemment, pour l'ensemble des dépôts, les analyses XPS montrent que le cuivre est majoritairement présent sous forme métallique (Figure 4.20).

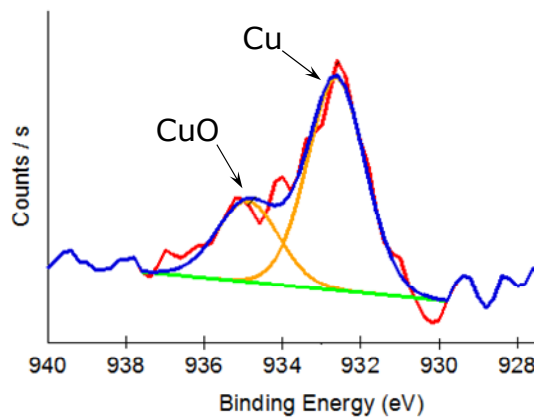


Figure 4.20 : Spectre XPS du cuivre Cu<sub>3d5/2</sub> désommé après 4 dépôts de cuivre sur NTC-CO<sub>2</sub>/EtOH/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>aq-Pd

Enfin, afin de vérifier quantitativement l'efficacité des différents dépôts, la détermination de la quantité de cuivre déposée en surface des nanotubes a été réalisée par ICP. Les résultats sont donnés dans le Tableau 4.4. On constate que la quantité de cuivre augmente avec le nombre de dépôts effectués puisqu'elle passe de 8 % massique pour 1 dépôt à 13 et 18 % pour 2 et 4 dépôts, respectivement. Les quantités déposées sont cependant bien inférieures aux

teneurs attendues. Il serait ainsi intéressant de voir si cette composition en cuivre finit par atteindre un palier, auquel cas on pourrait estimer avoir complètement rempli les pelotes de NTC.

Tableau 4.4 : Quantification du taux de cuivre et de palladium par ICP en % massique (% volumique)

Nombre de dépôt	% massique (volumique) de cuivre initialement introduit	Pd	Cu
1	13 (2,9)	6 (1,2)	8 (2)
2	26 (5,8)	4 (0,8)	13 (3,5)
4	52 (11,6)	6 (1,2)	18 (5,2)

En résumé, ces premiers essais nous ont permis de montrer la faisabilité du dépôt de cuivre à la surface des NTC en utilisant des nanoparticules de palladium comme sites de germination. Le cuivre est présent essentiellement sous forme métallique. En réalisant quatre dépôts successifs, nous avons réussi à déposer jusqu'à 5,2% volumique de cuivre dans les pelotes de NTC et il est probable que l'on puisse encore augmenter cette quantité en réalisant des dépôts supplémentaires. Il est cependant maintenant nécessaire de caractériser la microstructure des dépôts (homogénéité, distribution de taille des nanoparticules) ainsi que leur chimie, à une échelle locale, bien que la diffraction des rayons X nous ait déjà donné quelques informations à ce sujet. C'est ce que nous allons voir dans le paragraphe suivant.

### 4.2.3 Caractérisations microstructurale et chimique du système NTC-Pd-Cu

Nous allons dans un premier temps nous intéresser à la microstructure des poudres composites Cu/NTC c'est-à-dire à la dispersion des nanoparticules métalliques à la surface des NTC et au sein des pelotes. Nous verrons dans un deuxième temps les caractérisations chimiques qui ont été réalisées sur ces dépôts.

#### 4.2.3.1 Caractérisation microstructurale du système NTC-Pd-Cu

La microscopie électronique en transmission conventionnelle nous a permis de vérifier que le dépôt était bien homogène et surtout qu'il avait bien lieu en surface des NTC. La

Figure 4.21 présente deux micrographies MET en champ clair d'un dépôt de cuivre sur des NTC-CO<sub>2</sub>/EtOH/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>aq-Pd. Cette figure montre que le dépôt est relativement homogène bien que les nanoparticules ne couvrent pas totalement la surface des NTC. Il semble, par ailleurs, exister deux familles de particules de tailles différentes. L'effet de superposition de cette micrographie, réalisée en 2 dimensions, peut cependant être trompeur. Nous avons donc réalisé des analyses en tomographie électronique afin de préciser ce point et de visualiser le remplissage des pelotes.

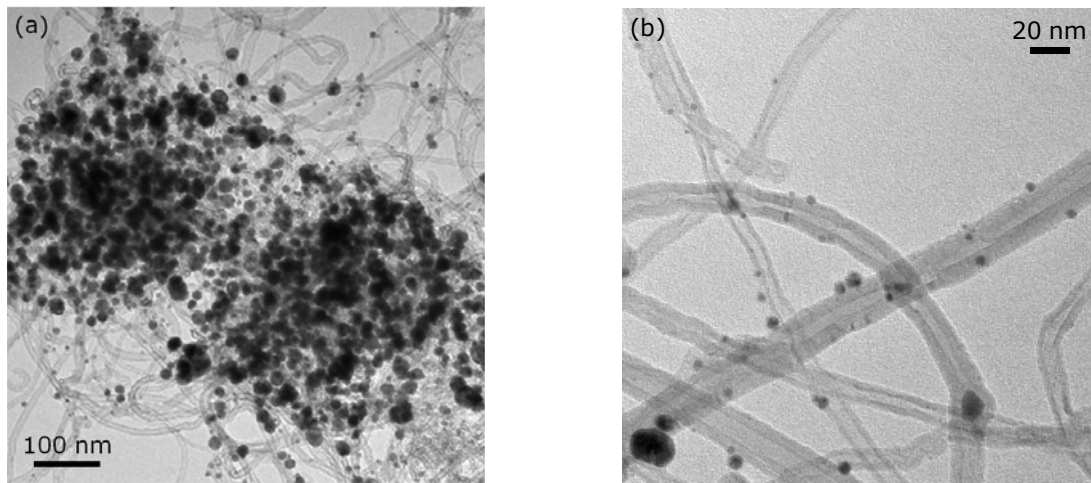


Figure 4.21 : Micrographies en champ clair de nanoparticules de cuivre déposées en surface des NTC-CO<sub>2</sub>/EtOH/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>aq-Pd

Les résultats de ces analyses de microscopie électronique en 3 dimensions sont présentés sur la Figure 4.22. Cette Figure montre :

- i) des micrographies MET en champ clair en 2 dimensions (a et b), projections qui ont servi pour la reconstruction du volume et
  - ii) des exemples de sections de reconstruction du volume (c et d)
- pour des échantillons de NTC-Pd ayant subi un dépôt de cuivre (a et c) et 4 dépôts successifs de cuivre (b et d).

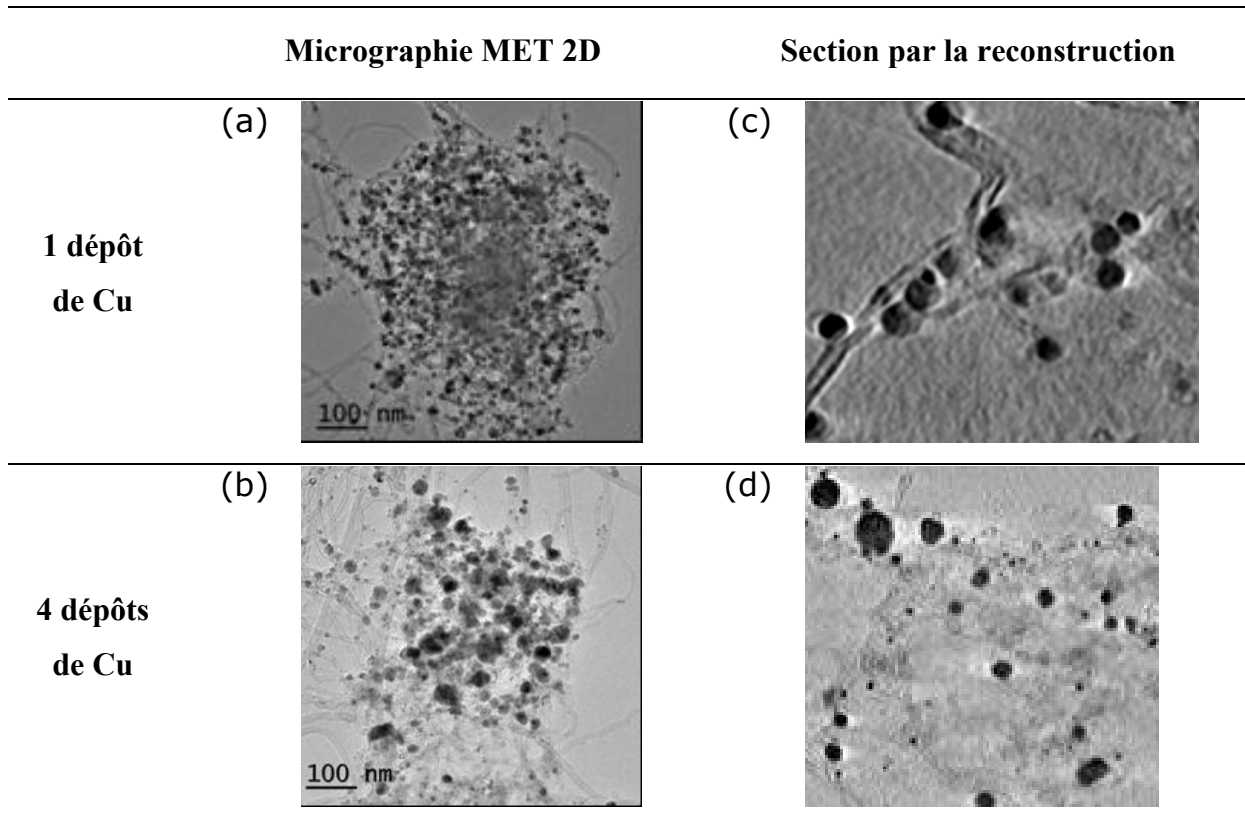


Figure 4.22 : Micrographies MET en champ clair de pelotes de NTC ayant subi a) un dépôt de cuivre, b) 4 dépôts de cuivre et c) et d) zooms de sections par les reconstructions correspondantes

Ces analyses confirment les observations réalisées en MET conventionnelle, à savoir l'existence de deux familles de particules. En effet, à quelques endroits, on observe des petites particules, de taille de l'ordre de 2 nm, attachées à des plus grosses, comme le montre la Figure 4.23. Les petites nanoparticules sont d'apparence sphérique alors que les plus grosses sont facettées.

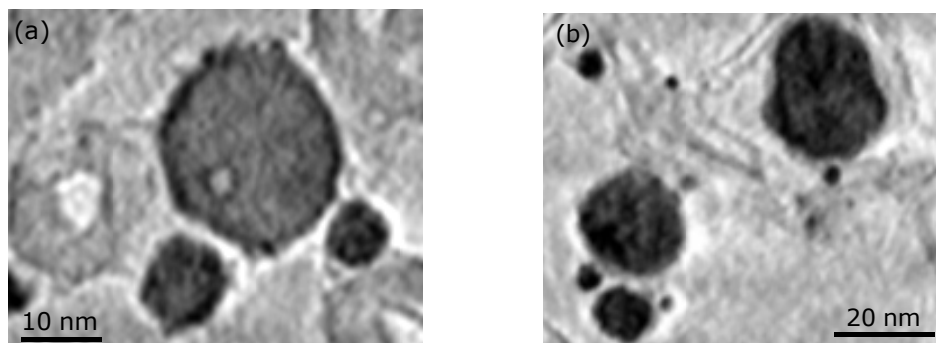


Figure 4.23 : Sections par les reconstructions des échantillons NTC-Pd-Cu avec a) 1 dépôt et b) 4 dépôts de cuivre

Afin d'obtenir des données quantitatives sur les dépôts, des modélisations des volumes reconstruits ont ensuite été réalisées et différentes caractéristiques ont été déterminées. Ces données sont présentées dans le tableau 1.5.

Tableau 4.5 : Tailles des nanoparticules observées, densité de particules et pourcentage volumique de vide, de nanotubes et de nanoparticules métalliques pour des échantillons NTC-CO<sub>2</sub>/EtOH/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>aq-Pd ayant subi un et quatre dépôts de cuivre

	1 dépôt		4 dépôts
	Zone 1	Zone 2	
Taille des nanoparticules	6 ± 1 nm	12 ± 2 nm	7 nm et 35 nm
% vol. de vide	69,8	80	84
% vol. de NTC	30 ± 5 %	15 ± 3 %	11 ± 4 %
% vol. de Pd+Cu	0,2	5	5
Densité	2000/μm <sup>3</sup>	6000/μm <sup>3</sup>	4000/μm <sup>3</sup>

Pour un échantillon avec un seul dépôt de cuivre, les analyses ont été faites sur deux zones différentes. Sur une première, les résultats nous indiquent une taille de particules de 6 nm environ. Celles-ci semblent individuelles, sans agrégats. La proportion volumique de vide, de NTC et de particules (Pd+Cu) sont de 69,8, 30 et 0,2 %, respectivement. La densité des particules est ainsi estimée à 2000/μm<sup>3</sup>. Pour la deuxième zone, les particules ont une taille estimée à 12 nm environ. A nouveau, il ne semble pas y avoir d'agrégats mais plutôt des particules individuelles et ce même si cette zone est plus dense en particules puisque la densité de particules est estimée à 6000/μm<sup>3</sup>. Les proportions volumiques de vide, de NTC et de particules (Pd+Cu) sont alors de 80, 15 et 5 %, respectivement.

Ces deux séries nous montrent que les pelotes sont bien imprégnées de palladium et de cuivre mais que le dépôt n'est pas forcément homogène. Pour avoir des informations rigoureuses sur l'homogénéité du dépôt, il aurait fallu effectuer une étude statistique c'est-à-dire un nombre important d'analyses ce qui n'était pas réalisable étant donné le temps que nécessite ce type d'analyses. De plus, il faut garder à l'esprit qu'en tomographie électronique, nous ne sélectionnons pas de manière aléatoire la pelote analysée puisque ses dimensions doivent être compatibles avec ce que nous souhaitons observer. Nous nous sommes donc intéressés à chaque fois à des pelotes de 500 nm environ.

En ce qui concerne les quatre dépôts successifs de cuivre, nous constatons l'apparition de deux populations de particules : des petites, avec une taille de 7 nm environ, et des plus grosses, avec une taille de 35 nm environ. Ce résultat nous incite à penser que les petites particules sont des particules de palladium et que les grosses, des particules de cuivre. En effet, nous avons montré dans le chapitre 3 que les particules de palladium, initialement de  $5 \pm 2$  nm, sont stables en pression et en température et particulièrement dans les conditions de dépôt du cuivre. En ce qui concerne la densité des particules dans la pelote, elle est estimée à  $4000/\mu\text{m}^3$ . On remarque qu'elle n'augmente pas avec le nombre de dépôts. Ceci est très certainement dû au fait que les analyses en tomographie électronique sont très dépendantes de la zone analysée car très localisées. Les proportions volumiques de vide, de nanotubes de carbone et de particules (Pd + Cu) sont ici de 84, 11 et 5 %, respectivement.

Enfin, à partir de ces micrographies en 2 dimensions et des reconstructions en 3 dimensions, il n'a malheureusement pas été possible de différencier le cuivre du palladium et ce même si le palladium est un élément bien plus lourd ( $Z = 106$ ) que le cuivre ( $Z = 63$ ). Le palladium aurait du en effet apparaître plus contrasté. Nous ne pouvons donc pas conclure sur la nature des particules. Ce point a donc nécessité des analyses complémentaires, analyses qui ont été réalisées en EDX en microscopie électronique en transmission.

#### **4.2.3.2 Caractérisation chimique du système NTC-Pd-Cu**

La diffraction des rayons X présentée dans le § 4.2.2 distingue très clairement les phases du cuivre et du palladium. Nous avons ainsi cherché à déterminer où se situent ces deux éléments sur les micrographies MET. Notamment, nous avons voulu savoir si le cuivre correspond bien aux grosses particules et s'il se dépose en surface des nanoparticules de palladium.

Pour cela, une analyse chimique a été réalisée en microscopie électronique en transmission. La micrographie STEM en champ clair et les cartographies élémentaires obtenues sont présentées sur la Figure 4.24. On s'aperçoit, sur cette figure, que le cuivre et le palladium sont indissociables et semblent tous deux être détectés au niveau des nanoparticules. Le profil de composition chimique de la Figure 4.25 confirme cette observation.



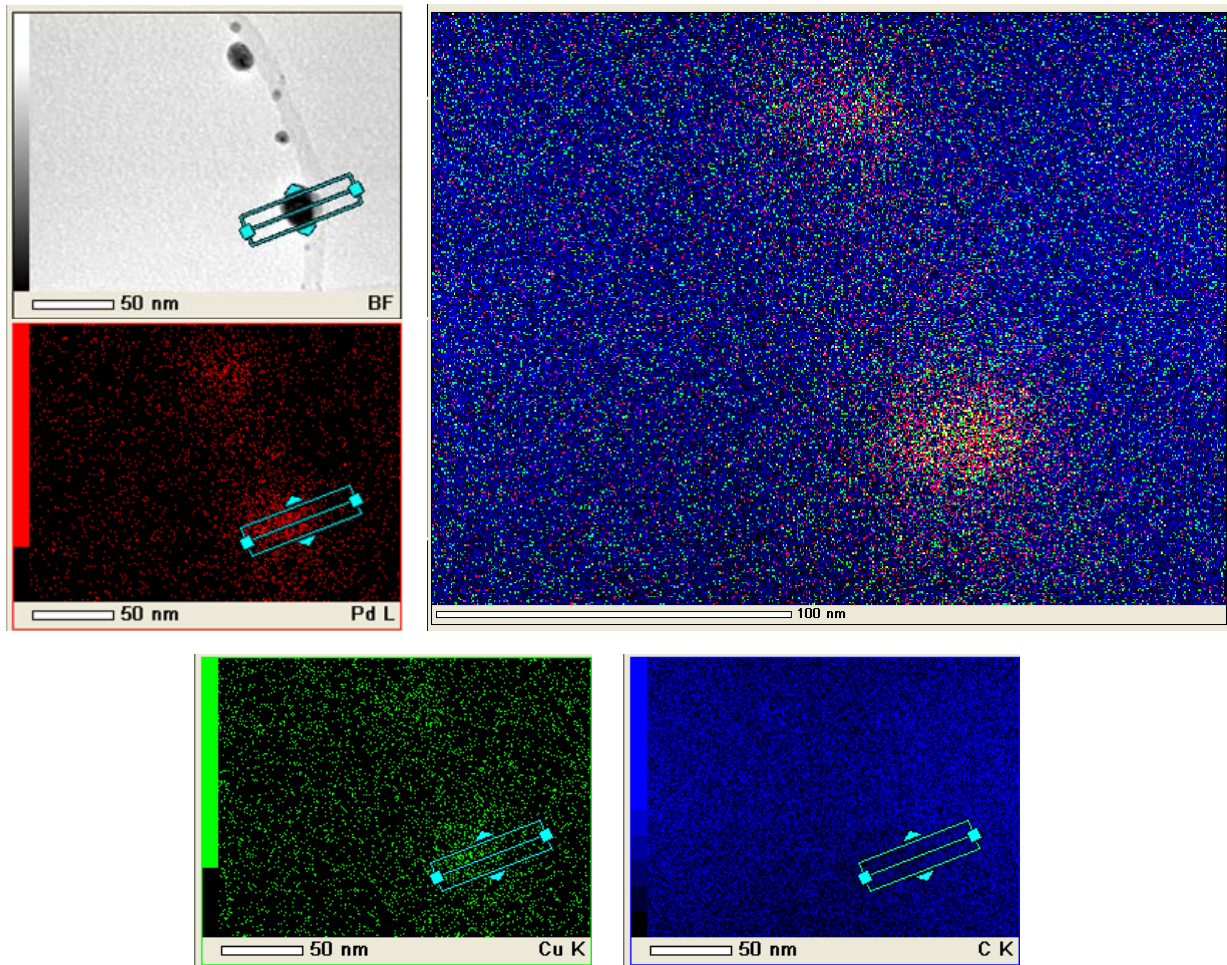


Figure 4.24 : Micrographie STEM en champ clair, cartographies élémentaires du palladium, du cuivre et du carbone et cartographie 3 couleurs des nanoparticules déposées en surface des NTC-CO<sub>2</sub>/EtOH/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>aq-Pd

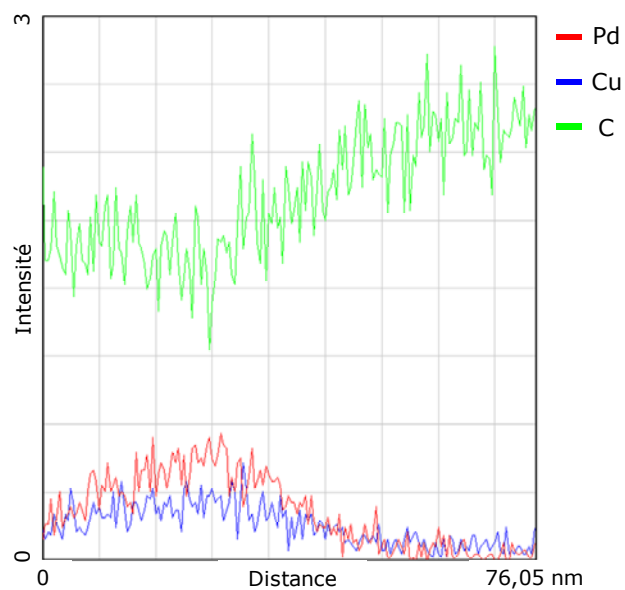


Figure 4.25 : Profil d'analyse chimique réalisé en mode STEM sur la nanoparticule présentée sur la figure 1.22

A partir de ces analyses EDX, il est donc impossible de conclure quant à la localisation du cuivre et du palladium sur les nanotubes de carbone. Pourtant, nous observons sur les figures précédentes une grosse particule que nous pensions plutôt être du cuivre.

L'ensemble des microanalyses réalisées en STEM a donné ce genre de résultat, à savoir qu'à aucun moment, nous n'avons réussi à dissocier, sur les cartographies, le cuivre du palladium. Or, la diffraction des rayons X nous indique que ces deux phases, le palladium et le cuivre métalliques, sont bien présentes dans l'échantillon et aucun alliage CuPd n'a été détecté. Ainsi, une explication possible pour ces observations serait l'existence d'une couche encapsulante. Le dépôt de cuivre a alors lieu autour des germes de palladium.

A ce stade, des études en MET haute résolution et en pertes d'énergie sont à envisager afin de confirmer ou non cette hypothèse.

#### ***4.2.3.3 Proposition de mécanisme pour le dépôt de cuivre à la surface des NTC en présence de palladium***

A partir de l'ensemble de ces caractérisations microstructurale et chimique, nous pouvons maintenant envisager un mécanisme de dépôt du cuivre à la surface des NTC en présence de nanoparticules de palladium.

Il semblerait que les nanoparticules de palladium jouent à la fois le rôle de catalyseur dans la réaction de réduction du précurseur de cuivre et de sites de germination/croissance pour les nanoparticules de cuivre.

Dans un premier temps, le précurseur de cuivre se décompose en surface des nanoparticules de palladium qui jouent alors le rôle de catalyseur. Celles-ci voient leur environnement modifié par la partie organique du précurseur ce qui modifie alors leur mouillabilité par le cuivre. Les atomes de cuivre vont alors se déposer ensuite en surface d'une autre nanoparticule de palladium qui joue dans ce cas le rôle de site de germination.

Ce mécanisme permet d'expliquer la formation de NTC décorés par deux populations de nanoparticules en taille : des nanoparticules de Pd et des nanoparticules Pd/Cu. Néanmoins, nous n'avons pas détecté, à l'heure actuelle, en EDX, de particules de palladium pur. Ceci peut en partie s'expliquer par le faible signal recueilli pour des objets de cette taille là.

En résumé, nous avons réalisé le dépôt de cuivre grâce à des germes de palladium préalablement déposés. La microstructure et la chimie de ces dépôts ont été caractérisées par microscopie électronique en transmission, microanalyse et tomographie électronique. Un

certain nombre de points restent cependant à étudier afin de valider le mécanisme proposé comme la nature réelle des particules : alliage CuPd ou nanoparticule de palladium recouverte de cuivre ? La réponse à cette question nécessite des essais supplémentaires et des analyses chimiques, structurales et microstructurales poussées.

Nous nous sommes ensuite intéressés au frittage des poudres obtenues, ce qui est présenté dans la partie suivante.

## 4.3 Obtention des matériaux composites Cu/NTC

Après la synthèse du mélange de poudres, l'étude a porté sur le frittage de ces poudres. Deux types de frittage ont été utilisés : le frittage conventionnel et le frittage flash. Afin d'optimiser le processus, nous avons dans un premier temps réalisé des frittages conventionnels et avons fait varier les temps de broyage des poudres et la proportion volumique des NTC. Cette procédure a ensuite été appliquée au frittage flash. Cette étude a été effectuée en collaboration avec J.M. Heintz et J.F. Silvain de l'ICMCB avec l'aide précieuse de C. Vincent. Il est important de souligner que cette étude de mise en forme est une étude préliminaire dont l'ambition est d'évaluer le comportement de nos matériaux.

### 4.3.1 Procédure expérimentale

Dans cette partie sont présentées les procédures expérimentales utilisées pour le frittage des poudres et la détermination des densités des composites résultants.

Pour réaliser les composites Cu/NTC, nous nous sommes servis d'une poudre de cuivre dendritique disponible au laboratoire. La forme dendritique des particules permet en effet une meilleure déformation et donc une meilleure densification qu'une poudre sphérique, par exemple [213], la poudre sphérique étant thermodynamiquement plus stable qu'une poudre dendritique. Les principales caractéristiques physiques de cette poudre sont données dans le Tableau 4.6. La microstructure est visible sur la Figure 4.26.

Tableau 4.6 : Caractéristiques physiques du cuivre dendritique utilisé pour cette étude

<b>Cu dendritique</b>	
Diamètre moyen	26 $\mu\text{m}$
Densité	8.96
Surface spécifique	18 $\text{m}^2/\text{g}$
Conductivité thermique	400 $\text{W}/\text{m.K}$
Température de fusion	1083°C

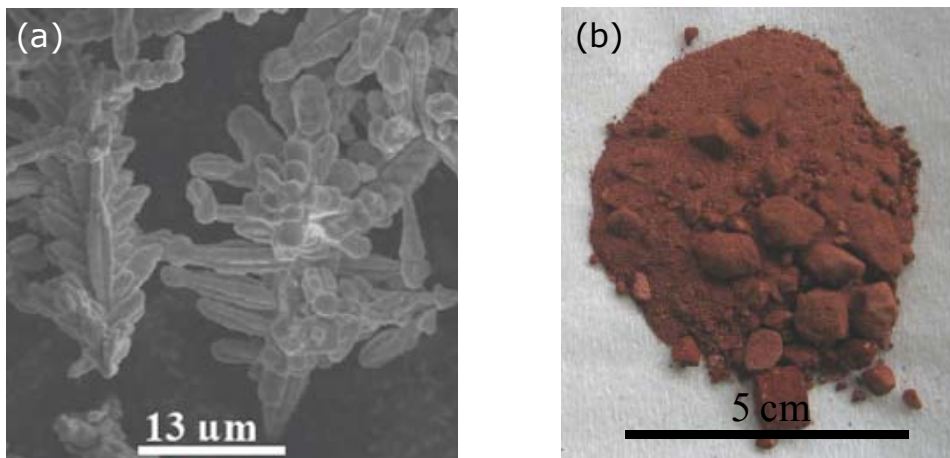


Figure 4.26 : a) Micrographie MEB et b) photo de la poudre de cuivre dendritique utilisée pour l'élaboration du composite Cu/NTC

Avant de procéder au frittage, la poudre de cuivre est ajoutée aux NTC et l'ensemble est broyé manuellement pendant des temps variables dans un mortier à l'aide d'un pilon. La quantité totale de poudre (Cu+NTC) varie entre deux et trois grammes selon la technique de frittage employée. Le frittage est alors réalisé.

Le montage expérimental de compression uniaxiale à chaud, appelé ici « frittage conventionnel », est présenté sur la Figure 4.27. La poudre est placée dans un moule en graphite (6 mm de diamètre) entre deux pistons en graphite. Celui-ci est placé au centre d'une bobine de cuivre reliée à un générateur modulable en fréquence. Le moule étant conducteur, il s'échauffe sous l'effet du champ magnétique présent au centre de la bobine. La température du moule en graphite est contrôlée par un thermocouple inséré dans sa paroi. On peut réaliser des expériences sous vide et sous atmosphère contrôlée (Ar, H<sub>2</sub>/Ar).

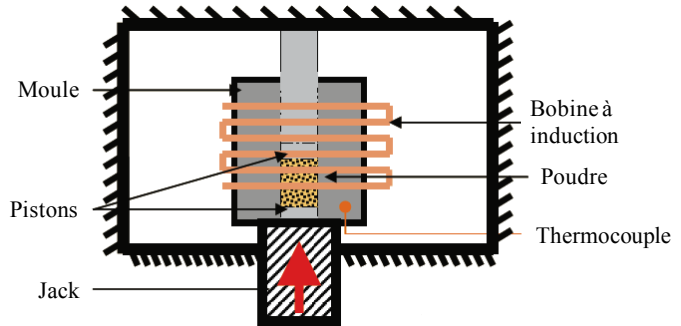


Figure 4.27 : Montage de compression à chaud utilisé dans cette étude [213]

Le montage du frittage flash (Dr SINTER LAB SPS 515S) est présenté sur la Figure 4.28. Comme pour le frittage conventionnel, la poudre est placée dans un moule en graphite (10 mm de diamètre) entre deux pistons en graphite puis celui-ci est placé dans l'enceinte de l'installation SPS. La pression est appliquée par une charge uniaxiale maximale de 5 tonnes. Le chauffage du matériau est assuré par des séries de trains d'impulsions de courant continu (1500 A maximum) permettant d'atteindre une température maximale de 1800 °C.

Pour nos échantillons, la force appliquée est de 3 kN ce qui correspond à une pression de 40 MPa. Un courant continu de 350 A environ permet d'atteindre la température de frittage de 650 °C. Enfin, un ordinateur permet de visualiser la courbe de densification et montre que pour nos échantillons, l'essentiel de la densification a lieu dès 400 °C.

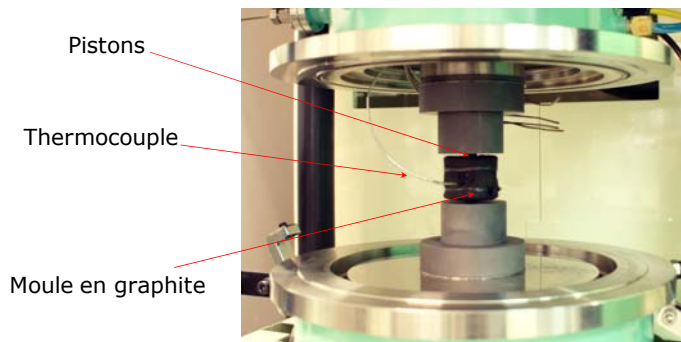


Figure 4.28 : Installation de frittage flash de l'ICMCB

Enfin, après frittage, les densités des composites ont été déterminées. La mesure de densité permet de quantifier la fraction volumique de porosité contenue dans chaque échantillon et ainsi de vérifier l'efficacité de l'étape de densification des poudres. Pour chaque échantillon sont mesurées :

- la densité théorique,

- la densité apparente ou géométrique,
- la densité réelle.

La densité théorique est calculée en appliquant la loi des mélanges selon l'Équation 4.1 :

$$\rho_{\text{théorique}} = v_{\text{NTC}} \times \rho_{\text{NTC}} + v_{\text{Cu}} \times \rho_{\text{Cu}} \quad \text{Équation 4.1}$$

où  $v_{\text{NTC}}$  et  $v_{\text{Cu}}$  sont les fractions volumiques respectives des NTC et du cuivre,  $\rho_{\text{NTC}}$  ( $2 \text{ g.cm}^{-3}$ ) et  $\rho_{\text{Cu}}$  ( $8,96 \text{ g.cm}^{-3}$ ), leurs densités.

La densité géométrique donne quant à elle accès au taux de porosité totale c'est-à-dire à la porosité ouverte et fermée, comme le montre la Figure 4.29. La densité est calculée en divisant la masse  $m$  (en gramme) de la pastille sèche par son volume  $V$  (en  $\text{mm}^3$ ) selon l'Équation 4.2 :

$$\rho_g = \frac{m}{V} \quad \text{Équation 4.2}$$

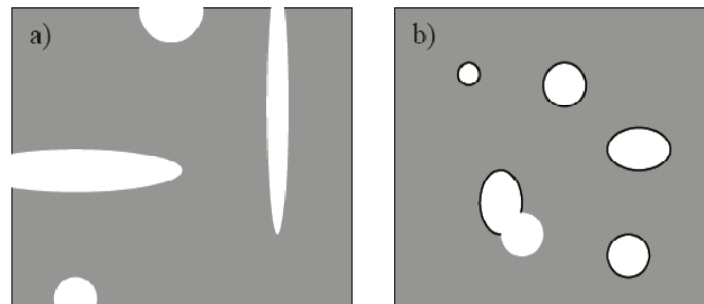


Figure 4.29 : Représentation schématique a) de porosités ouvertes et b) de porosités fermées

Enfin, la densité réelle est basée sur la poussée d'Archimède. Contrairement à la densité géométrique, elle ne permet que la quantification de la porosité interne, les pores ouverts étant remplis par le liquide dans lequel est immergé l'échantillon (Figure 4.29).

La pastille est pesée à l'air ( $m_{\text{air}}$ ) puis dans l'eau ( $m_{\text{eau}}$ ). En considérant que la densité de l'eau vaut 1 à la température ambiante, on calcule alors la densité de l'échantillon à l'aide de l'Équation 4.3 :

$$\rho_r = \frac{m_{\text{air}}}{m_{\text{air}} - m_{\text{eau}}} \quad \text{Équation 4.3}$$

Lorsque la densification s'est faite correctement, les densités géométrique et réelle sont très similaires. Par la suite, la fraction volumique de porosité est obtenue en comparant la moyenne des densités calculées (géométrique et réelle) à la densité théorique.

Plusieurs séries d'essais ont été réalisées, d'une part pour optimiser les conditions de frittage, en faisant varier le temps de broyage des poudres et le pourcentage volumique des NTC, et d'autre part pour étudier l'apport du frittage flash. Ces études sont décrites dans le paragraphe suivant.

### **4.3.2 Influence du broyage des poudres et du pourcentage volumique de NTC sur la densification des composites Cu/NTC**

Afin de déterminer les conditions de frittage, nous nous sommes basés sur la thèse de Cécile Vincent qui porte sur *le composite cuivre/nanofibres de carbone (NFC)* [213]. Cette thèse a montré que la porosité des composites Cu/NFC diminue lorsque le temps de frittage augmente. Ainsi, la densité augmente significativement dès les premières minutes. Cependant l'élimination de la porosité est un processus lent. A partir de plusieurs essais, le temps de frittage optimal a donc été fixé à 20 minutes, temps au-delà duquel la porosité restante n'est plus éliminée. Différents essais faisant varier la pression appliquée ont également permis de déterminer la pression à appliquer qui est de 40 MPa. De même, la température a été fixée à 650 °C [213].

Notre point de départ a donc été ces conditions. Nous avons ensuite cherché à faire varier le temps de broyage mécanique du mélange de poudres, pour améliorer la dispersion des NTC dans la matrice, et le pourcentage volumique de NTC.

Les résultats concernant les essais de broyage sont présentés dans le Tableau 4.7. Le pourcentage volumique de NTC utilisé pour ces essais est de 5 %. Nous avons choisi des temps de broyage de 0, 5 et 15 minutes. Pour chaque échantillon la densité a été déterminée.

Ce tableau montre que l'essai sans broyage conduit à un composite présentant un taux de densification relativement bon. Dans le cas d'un broyage de 5 minutes, la densité relative est plus faible. Enfin après un broyage de 15 minutes, elle est à nouveau à 97 %. Pour l'échantillon obtenu sans faire de broyage, les nanotubes de carbone sont très certainement mal dispersés. Il existe donc dans l'échantillon de larges zones de cuivre pur qui se densifient

relativement bien, expliquant la valeur de densification élevée. Par contre, pour l'échantillon correspondant à un broyage de 5 minutes, les NTC sont à la fois suffisamment dispersés pour qu'il n'y ait pas de grandes zones de cuivre pur mais pas assez pour empêcher l'apparition de porosités liées à l'agglomération des NTC.

Il semble ainsi que les nanotubes soient mieux dispersés dans la matrice après 15 minutes de broyage. C'est donc ce temps de broyage que nous avons gardé par la suite.

Tableau 4.7 : Essais de frittage avec différents temps de broyage

N°éch.	T (°C)	% vol. NTC	Broyage	Densité %
FC1	650	5	0 min	97
FC2	650	5	5 min	90
FC3	650	5	15 min	97

Une fois le temps de broyage fixé, nous avons fait varier le pourcentage volumique de nanotubes de carbone introduit. A nouveau, pour chaque échantillon les densités ont été déterminées. Les résultats sont donnés dans le Tableau 4.8.

Tableau 4.8 : Evolution de la densité après frittage conventionnel en fonction du % volumique de NTC

N°éch.	T (°C)	% vol. NTC	Broyage	Densité %
FC4	650	2,5	15 min	95
FC3	650	5	15 min	97
FC5	650	7,5	15 min	89
FC6	650	10	15 min	91

Les densités relatives mesurées indiquent qu'au-delà de 5 % de NTC, la porosité est élevée (plus de 10%). Le seuil de percolation est donc probablement atteint. Par comparaison avec le seuil de percolation estimé à partir des données bibliographiques, notre seuil de percolation est plus faible. Ceci est sûrement dû à la dispersion des NTC dans la matrice et au fait que les NTC utilisés sont toujours en pelotes.

L'ensemble de ces essais nous a permis de déterminer le temps de broyage des poudres optimal et d'étudier l'évolution de la densité des composites avec la quantité de NTC



introduite. En parallèle de ces essais, une machine de frittage flash a été installée à l'ICMCB. Nous avons donc pu réaliser des essais de frittage flash et évaluer son apport pour la densification des poudres Cu/NTC.

### 4.3.3 Apport du frittage flash

L'installation d'une machine de frittage flash à l'ICMCB a eu lieu dans les dernières semaines de la thèse. Nous avons donc pu appréhender les apports de cette technique bien que seulement trois échantillons aient pu être frittés de cette manière. Les conditions de frittage sont inchangées (650 °C, 40 MPa) excepté pour le temps de frittage qui est raccourci à 3 minutes. Le temps de broyage des poudres est ici resté fixé à 15 minutes et nous avons fait varier le taux de NTC. Par comparaison, un échantillon de poudre de cuivre dendritique pur a été fritté.

Les densités relatives mesurées pour les différents échantillons élaborés sont données dans le Tableau 4.9. On constate que la densification par frittage flash est meilleure que celle obtenue par frittage conventionnel.

Tableau 4.9 : Evolution de la densité relative après frittage flash en fonction du % volumique de NTC

N°éch.	T (°C)	% vol. NTC	Broyage	Densité %
SPS3	650	0	/	99,7
SPS2	650	2,5	15 min	98,4
SPS1	650	5	15 min	97,1

La Figure 4.30 compare les taux de densification obtenus pour les deux techniques de frittage employées. A partir des échantillons mis en forme par frittage conventionnel, nous constatons que le seuil de percolation pour nos échantillons se situe pour une fraction volumique de NTC comprise entre 5 et 7,5 %. Ce seuil est inférieur à celui observé dans la littérature.

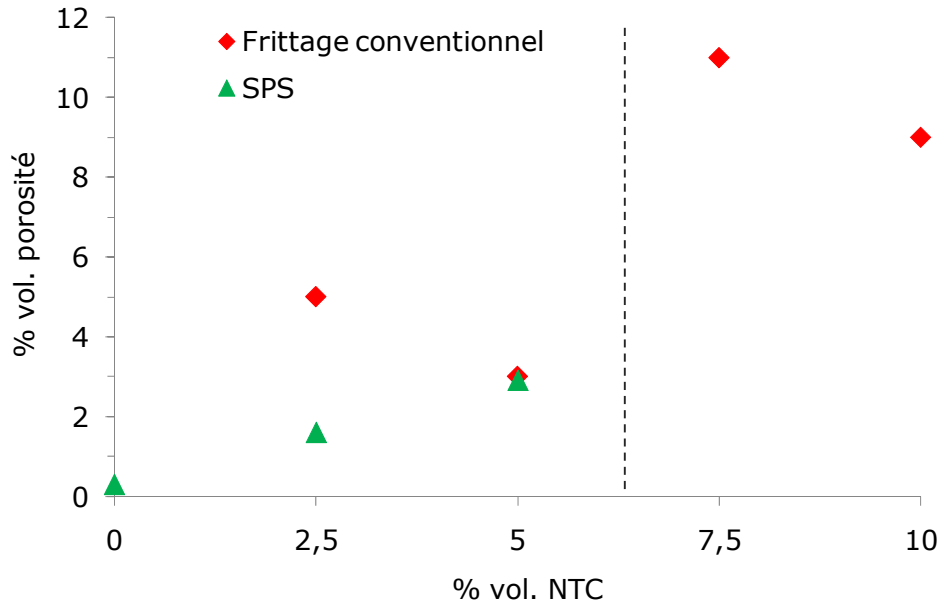


Figure 4.30 : Evolution de la fraction volumique de porosités avec la teneur en NTC

Nous nous sommes intéressés au frittage flash pour des échantillons présentant des quantités de NTC inférieures au seuil de percolation soit  $\leq 5$  % de NTC en volume. Nous constatons ainsi, pour nos conditions de frittage, que les matériaux obtenus par SPS sont plus denses que ceux obtenus par frittage conventionnel. Cependant, les taux de densification obtenus pour ces essais sont encore légèrement inférieurs à ceux présentés dans la littérature (98-99% pour des fractions volumiques de NTC comprises entre 0 et 10 %).

Enfin, sur cette figure, on voit que le taux de densification par frittage flash varie de manière linéaire avec le pourcentage volumique des NTC.

Pour comprendre ces résultats, des lames minces ont été préparées pour les composites contenant 2,5 et 5 % at. de NTC et frittés par frittage conventionnel afin d'effectuer des observations en microscopie électronique en transmission. Pour cela, nous avons tout d'abord découpé de petits rectangles d'échantillons de  $2 \times 2 \times 1$  mm<sup>3</sup>. Nous avons ensuite réalisé un polissage mécanique de ces rectangles à l'aide de papier SiC jusqu'au grade 1200. Après collage sur une grille à trous en or, les échantillons sont alors percés par bombardement ionique.

Les micrographies obtenues pour ces échantillons sont présentées sur la Figure 4.31. Sur ces micrographies, on s'aperçoit que les nanotubes ne sont pas répartis de manière homogène dans la matrice mais restent très agglomérés, ce qui explique les taux de porosité obtenus.

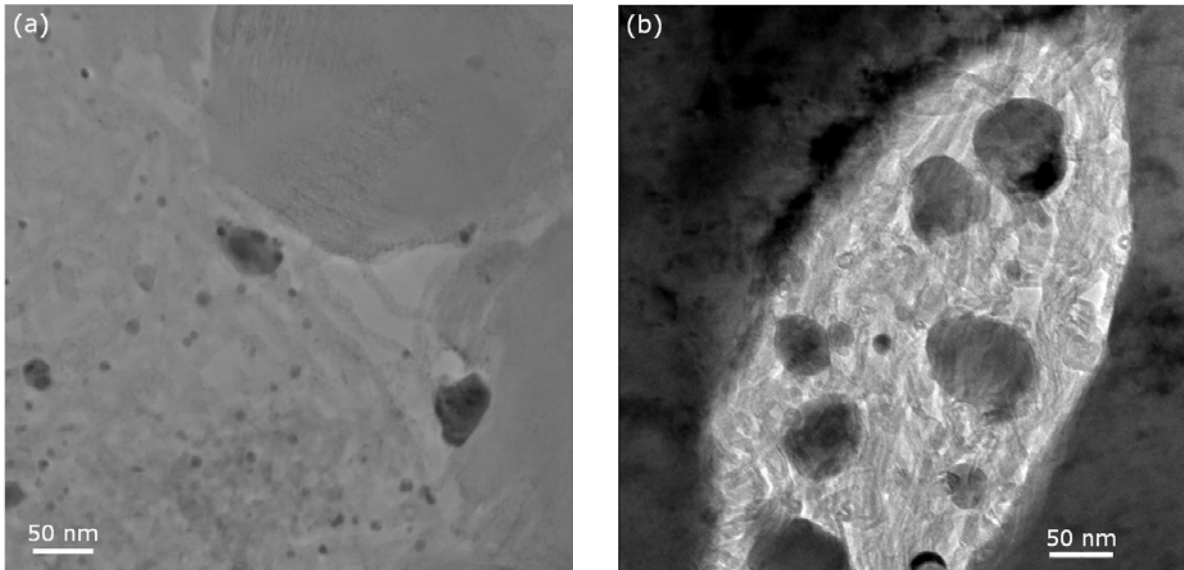


Figure 4.31 : Micrographies MET en champ clair réalisées sur des lames minces de matériaux composites Cu/NTC présentant une fraction volumique de NTC de a) 2,5 % et b) 5 %

Cependant, nous constatons que le cuivre que nous avons déposé au préalable en milieu fluides supercritiques est bien présent dans les pelotes de NTC. Ainsi, pour améliorer la densification de nos matériaux, nous proposons deux solutions :

- remplir complètement les pelotes de NTC par du cuivre à partir de la méthode développée dans le cadre de ces travaux de thèse. Pour ce faire, le développement d'un procédé semi-continu sera nécessaire,
- utiliser une poudre de cuivre nanométrique pour réaliser nos mélanges de poudres. En effet, le cuivre dendritique bien trop gros, ne peut venir remplir les pelotes lors du frittage.

## 4.4 Conclusion

En conclusion, nous avons montré dans ce chapitre qu'il était possible de déposer des nanoparticules de cuivre à la surface des NTC en nous servant des germes de palladium. La procédure de dépôt de ces germes a fait l'objet du chapitre 3.

La caractérisation microstructurale des échantillons NTC-Pd-Cu a ensuite été réalisée. Elle a permis de mettre en évidence la bonne dispersion des nanoparticules métalliques au sein de pelotes de NTC et l'existence de deux populations de particules dans le cas de 4 dépôts successifs de cuivre. La caractérisation chimique de ces poudres composites s'est quant à elle révélée difficile, le cuivre et le palladium n'ayant pu être dissociés. Cependant, nous supposons la formation de nanoparticules de palladium recouvertes de cuivre. Des

études supplémentaires en microscopie électronique haute résolution et en pertes d'énergie devraient permettre de déterminer la nature réelle des nanoparticules.

Nous avons ensuite procédé à l'élaboration de composites Cu/NTC avec des taux de NTC variant de 0 à 10 % en volume et montré l'apport du frittage flash par rapport au frittage conventionnel pour nos conditions de frittage. Le seuil de percolation de nos échantillons a également été déterminé : il se situe entre 5 et 7,5 % en volume de NTC.

Enfin, l'observation en microscopie électronique en transmission des composites Cu/NTC élaborés par frittage conventionnel nous a permis de voir que les NTC étaient encore agglomérés créant ainsi des pores dans la matrice. Ces travaux préliminaires sur la densification de nos matériaux ont donc permis, d'une part, d'évaluer le comportement au frittage des NTC fonctionnalisés Pd/Cu et, d'autre part, d'ouvrir la route à de futurs travaux qui devront être focalisés sur le frittage. Il s'agira alors : i) d'utiliser une poudre de cuivre nanométrique pour réaliser les mélanges de poudres et/ou ii) de remplir complètement les pelotes par du cuivre à partir de la méthode développée dans le cadre de ces travaux de thèse.



# *Conclusion Générale*



Cette thèse a porté sur la fonctionnalisation organique et inorganique de nanotubes de carbone pour leur incorporation dans des matrices métalliques. Une étude bibliographique préliminaire nous a montré que l'incorporation des NTC dans une matrice métallique nécessite une bonne dispersion des NTC, une amélioration de leur réactivité de surface et la formation d'une « bonne » interface entre les NTC et le métal. L'amélioration de la réactivité de surface est généralement obtenue par une fonctionnalisation organique et en particulier une oxydation de surface des NTC. De plus, cette modification est favorable au dépôt de nanoparticules métalliques permettant la formation d'une interface « forte » NTC-métal. Ainsi ces travaux de thèse ont été organisés autour de trois objectifs :

- réaliser la fonctionnalisation organique des NTC via une oxydation de surface en vue de leur dispersion et de l'amélioration de leur réactivité de surface,
- effectuer la fonctionnalisation inorganique des NTC via un dépôt de nanoparticules métalliques à leur surface dans le but d'optimiser l'interface métal/NTC,
- élaborer un matériau composite massif métal/NTC.

La fonctionnalisation organique entraîne une modification de surface des NTC par la formation de fonctions oxygénées. L'utilisation de l'eau oxygénée, associée aux hautes pressions et hautes températures, nous a permis de proposer une alternative innovante aux méthodes conventionnelles, en particulier dans des solutions acides. Nous avons donc mis en place une technique de fonctionnalisation basée sur l'oxydation des NTC dans un mélange  $\text{CO}_2/\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}_2\text{aq}$ . Des analyses XPS et spectroscopiques ont montré que des fonctions oxygénées sont formées sans pour autant déstructurer les NTC. Les conditions optimales pour ce procédé ont été déterminées (200 °C, 20 MPa, 1h) et la nature des fonctions formées caractérisée. Ces études ont mis en évidence que, contrairement à ce qui est présenté dans la littérature, nous n'obtenons pas des fonctions acides carboxyliques mais des fonctions dicétones et éthers. Enfin, nous avons montré par des analyses par spectroscopie IR du mélange réactionnel que, dans les conditions de notre étude (200°C, 20 MPa), le milieu utilisé n'est pas supercritique. Il s'agit d'un système biphasique : une phase gaz et une phase liquide. De plus, l'éthanol n'intervient pas dans le mécanisme d'oxydation mais la présence du  $\text{CO}_2$  semble, quant à elle, indispensable à une bonne fonctionnalisation. A partir de ces éléments, un mécanisme réactionnel a été proposé.

Ainsi, par comparaison aux méthodes proposées actuellement dans la communauté scientifique et industrielle, nous avons montré que l'oxydation des NTC par le mélange  $\text{CO}_2/\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}_2\text{aq}$  présente de nombreux avantages puisque : i) elle est rapide, ii) elle



n'induit pas de pollution des NTC contrairement aux techniques en milieux aqueux pour lesquelles un lavage ultérieur des nanotubes est nécessaire, iii) elle permet d'obtenir des poudres sèches, et iv) elle n'utilise pas de solutions acides à neutraliser à la fin du procédé ; il n'y a donc pas de problèmes de traitement des eaux ; c'est un procédé durable. Ces travaux innovants d'oxydation de NTC ont fait l'objet d'un dépôt de brevet conjoint entre Arkema, le CNRS et l'IPB.

Cette modification de surface nous a permis de réaliser le dépôt de nanoparticules métalliques à la surface des NTC. Cependant tous les métaux ne se comportent pas de la même manière avec les nanotubes. Nous avons donc choisi de réaliser cette étude avec des métaux nobles. Les dépôts ont été réalisés en milieu FSC afin de permettre aux nanoparticules de se déposer uniformément à la surface des NTC et ceci, même à l'intérieur des pelotes. Ainsi, le palladium et l'argent nous ont servi de matériaux modèles pour étudier le dépôt de nanoparticules en milieu fluides supercritiques. La caractérisation microstructurale des systèmes NTC-Pd et NTC-Ag par microscopie électronique en transmission et tomographie électronique nous a montré que le dépôt de nanoparticules de ces deux métaux est réalisé de manière homogène et ce jusqu'à l'intérieur des pelotes. La taille moyenne des nanoparticules est de 5 nm.

L'étude de l'interface par microscopie électronique en transmission a ensuite mis en évidence l'existence d'une orientation préférentielle des nanoparticules métalliques à la surface des NTC : les nanoparticules de palladium et d'argent ont en effet tendance à se déposer de manière à avoir un plan {111} parallèle aux plans du graphite. Cette préférence pour le plan {111} à l'interface a été expliquée à l'aide de considérations géométriques basées sur les paramètres de maille du graphite, du palladium et de l'argent. Ce résultat devra être complété par des calculs d'énergie d'interaction.

De plus, une étude sur les nanoparticules de palladium a montré que celles-ci sont stables en pression et en température. Ainsi, le dépôt de nanoparticules de palladium semble avoir permis la création de points d'« accroche » chimique entre les NTC et le métal. L'amélioration de l'interface associée à la stabilité des nanoparticules est bénéfique pour l'élaboration de composite métal-NTC aux propriétés améliorées.

Nous avons ensuite choisi de procéder à l'élaboration de composites Cu/NTC. Nous avons utilisé comme sites de germination pour le cuivre les nanoparticules de palladium précédemment déposées. Le dépôt de cuivre a ainsi pu être réalisé. Des dépôts successifs de

cuivre ont également été effectués dans le but de voir s'il était possible de procéder à un remplissage des pelotes. La caractérisation microstructurale des échantillons NTC–Pd–Cu, par microscopie électronique en transmission et tomographie électronique, a mis en évidence la présence de nanoparticules de  $9 \pm 3$  nm. Pour les échantillons avec quatre dépôts de cuivre, deux populations de nanoparticules, de 7 et 35 nm environ, sont observées. La caractérisation chimique de ces poudres composites s'est quant à elle révélée difficile, le cuivre et le palladium n'ayant pu être dissociés. Le peu d'informations obtenues à partir de ces caractérisations nous permet cependant d'émettre une hypothèse quant au mécanisme de dépôt de cuivre, le palladium jouant à la fois le rôle de catalyseur pour la décomposition du précurseur de cuivre et de site de germination pour l'accroche du cuivre à la surface des NTC. Des analyses supplémentaires en MET haute résolution et en tomographie électronique en mode STEM-HAADF doivent être réalisées pour déterminer la composition réelle des nanoparticules.

Enfin, des composites Cu/NTC, avec des taux de NTC variant de 0 à 10 % en volume, ont été élaborés et l'apport du frittage flash par rapport au frittage conventionnel, pour nos conditions de frittage, a été démontré. De plus, nous avons établi que le seuil de percolation de nos échantillons se situe entre 5 et 7,5 % de NTC en volume. Cependant, des analyses en microscopie électronique en transmission de ces composites nous ont permis de voir que les NTC étaient encore agglomérés, créant ainsi des pores dans la matrice et limitant les taux de densification à 97 %. Néanmoins, ces résultats montrent que le cuivre déposé sur les NTC permet d'englober les NTC mais que la quantité déposée doit encore être augmentée. Ce résultat ouvre des perspectives intéressantes sur l'utilisation de cette approche de fonctionnalisation en milieux fluides supercritiques pour augmenter le taux de charge des pelotes de NTC par du cuivre. Les propriétés des composites élaborés sont actuellement à l'étude.

En résumé, cette étude est la première étude, au sein du groupe « Fluides Supercritiques » de l'ICMCB, qui a porté sur les nanotubes de carbone. Un gros travail de familiarisation et d'adaptabilité, notamment en termes de sécurité de manipulation, a donc été réalisé dans le cadre de cette thèse. Les résultats présentés dans ce manuscrit sont donc plus qu'encourageants puisqu'ils ont montré les potentialités de l'utilisation de la technologie fluides supercritiques pour l'élaboration de composites Cu/NTC. Cette optimisation des propriétés passe par un remplissage des pelotes de NTC, afin de limiter la porosité dans le composite final, et l'optimisation de l'interface NTC/métal par rapport à la propriété

considérée. Pour ce qui est de la matrice de cuivre, de nombreuses propriétés (mécaniques, électriques, thermiques) mériteraient d'être étudiées.

En ce qui concerne le dépôt de nanoparticules métalliques modèles, de palladium et d'argent, il serait intéressant de regarder les applications potentielles de ces systèmes NTC-Pd et NTC-Ag en catalyse. Les NTC constituent en effet aujourd'hui un support de catalyseur prometteur en raison de leur grande surface spécifique. Toujours dans cette optique d'applications pour la catalyse, le système NTC-Pd-Cu apparaît également intéressant. Des essais supplémentaires nécessitent aujourd'hui d'être réalisés afin de jouer sur la taille des particules ainsi que leur nature. Il serait alors nécessaire de relier la nature de ces particules (solutions solides, alliages, structures cœur-écorce) à leurs propriétés catalytiques.

## *Références Bibliographiques*



- [1] Bernal, J. D.; *Proceedings of the Royal Society of London. Series A* **1924**, *106*, 749–773.
- [2] Franklin, R. E.; *Acta Crystallographica* **1951**, *4*, 253–261.
- [3] Bundy, F. P.; Hall, H. T.; Strong, H. M.; Wentorf, R. H.; *Nature* **1955**, *176*, 51–55.
- [4] Kroto, H. W.; Heath, J. R.; O'Brien, S. C.; Curl, R. F.; Smalley, R. E.; *Nature* **1985**, *318*, 162–163.
- [5] Iijima, S.; *Nature* **1991**, *354*, 56–58.
- [6] Pérez-Bustamante, R.; Estrada-Guel, I.; Antúnez-Flores, W.; Miki-Yoshida, M.; Ferreira, P.; Martínez-Sánchez, R.; *Journal of Alloys and Compounds* **2008**, *450*, 323–326.
- [7] Thostenson, E. T.; Ren, Z.; Chou, T.-W.; *Composites Science and Technology* **2001**, *61*, 1899–1912.
- [8] Geim, A. K.; Novoselov, K. S.; *Nature Materials* **2007**, *6*, 183–191.
- [9] Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A.; *Science* **2004**, *306*, 666–669.
- [10] Novoselov, K. S.; Jiang, D.; Schedin, F.; Booth, T. J.; Khotkevich, V. V.; Morozov, S. V.; Geim, A. K.; *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2005**, *102*, 10451–10453.
- [11] Biswas, S.; Drzal, L. T.; *Nano Letters* **2009**, *9*, 167–172.
- [12] Meyer, J. C.; Geim, A. K.; Katsnelson, M. I.; Novoselov, K. S.; Booth, T. J.; Roth, S.; *Nature* **2007**, *446*, 60–63.
- [13] Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Katsnelson, M. I.; Grigorieva, I. V.; Dubonos, S. V.; Firsov, A. A.; *Nature* **2005**, *438*, 197–200.
- [14] Balasubramanian, K.; Burghard, M.; *Small* **2005**, *1*, 180–192.
- [15] <http://www.onera.fr/conferences/nanotubes/trans25.htm>, **2010**.
- [16] Ebbesen, T. W.; *Annual Review of Materials Science* **1994**, *24*, 235–264.
- [17] Ebbesen, T. W.; Ajayan, P.M.; *Nature* **1992**, *358*, 220–222.
- [18] Bethune, D. S.; Klang, C. H.; de Vries, M. S.; Gorman, G.; Savoy, R.; Vazquez, J.; Beyers, R.; *Nature* **1993**, *363*, 605–607.
- [19] Journet, C.; Maser, W. K.; Bernier, P.; Loiseau, A.; de la Chapelle, M. L.; Lefrant, S.; Deniard, P.; Lee, R.; Fischer, J. E.; *Nature* **1997**, *388*, 756–758.
- [20] Iijima, S.; Ichihashi, T. ; *Nature* **1993**, *363*, 603–605.
- [21] Ajayan, P.; Lambert, J.; Bernier, P.; Barbedette, L.; Colliex, C.; Planeix, J. ; *Chemical Physics Letters* **1993**, *215*, 509–517.
- [22] Farhat, S.; De La Chapelle, M.; Loiseau, A.; Scott, C.; Lefrant, S.; Journet, C.; Bernier, P.; *Journal of Chemical Physics* **2001**, *115*, 6752–6759.
- [23] Saito, Y.; Nishikubo, K.; Kawabata, K.; Matsumoto, T.; *Journal of Applied Physics* **1996**, *80*, 3062–3067.
- [24] Zhao, X.; Ohkohchi, M.; Inoue, S.; Suzuki, T.; Kadoya, T.; Ando, Y.; *Diamond and Related Materials* **2006**, *15*, 1098–1102.

- [25] Haufler, R. E.; Chai, Y.; Chibante, L.P. F.; Conceicao, J.; Jin, C.; Wang, L. S.; Maruyama, S.; *Symposium on Clusters and Cluster Assembled Materials: Special Session on Buckminsterfullerene* **1990**, *206*, 627–637.
- [26] Guo, T.; Nikolaev, P.; Thess, A.; Colbert, D.; Smalley, R.; *Chemical Physics Letters* **1995**, *243*, 49–54.
- [27] Yudasaka, M.; Yamada, R.; Sensui, N.; Wilkins, T.; Ichihashi, T.; Iijima, S.; *The Journal of Physical Chemistry B* **1999**, *103*, 6224–6229.
- [28] Thess, A.; Lee, R.; Nikolaev, P.; Dai, H.; Petit, P.; Robert, J.; Xu, C.; Lee, Y. H.; Kim, S. G.; Rinzler, A. G.; Colbert, D. T.; Scuseria, G. E.; Tomanek, D.; Fischer, J. E.; Smalley, R. E.; *Science* **1996**, *273*, 483–487.
- [29] Donato, M.; Galvagno, S.; Lanza, M.; Messina, G.; Milone, C.; Piperopoulos, E.; Pistone, A.; Santangelo, S.; *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **2009**, *9*, 3815–3823.
- [30] Tan, S.-M.; Chai, S.-P.; Liu, W.-W.; Mohamed, A. R.; *Journal of Alloys and Compounds* **2009**, *477*, 785–788.
- [31] Li, Q.; Yan, H.; Zhang, J.; Liu, Z.; *Carbon* **2004**, *42*, 829–835.
- [32] Hernadi, K.; Fonseca, A.; Nagy, J. B.; Bernaerts, D.; Lucas, A. A.; *Carbon* **1996**, *34*, 1249–1257.
- [33] Sengupta, J.; Jacob, C.; *Journal of Nanoparticle Research* **2010**, *12*, 457–465.
- [34] Shyu, Y.-M.; Hong, F. C.-N.; *Materials Chemistry and Physics* **2001**, *72*, 223–227.
- [35] Wang, G.; Wang, H.; Tang, Z.; Li, W.; Bai, J.; *Applied Catalysis B: Environmental* **2009**, *88*, 142–151.
- [36] Varadan, V. K.; Xie, J.; *Smart Materials and Structures* **2002**, *11*, 610–616.
- [37] Xue, R.; Sun, Z.; Su, L.; Zhang, X.; *Catalysis Letters* **2010**, *135*, 312–320.
- [38] Maruyama, S.; Kojima, R.; Miyauchi, Y.; Chiashi, S.; Kohno, M.; *Chemical Physics Letters* **2002**, *360*, 229–234.
- [39] Nikolaev, P.; Bronikowski, M. J.; Bradley, R. K.; Rohmund, F.; Colbert, D. T.; Smith, K. A.; Smalley, R. E.; *Chemical Physics Letters* **1999**, *313*, 91–97.
- [40] Cassell, A. M.; Raymakers, J. A.; Kong, J.; Dai, H.; *The Journal of Physical Chemistry B* **1999**, *103*, 6484–6492.
- [41] Kong, J.; Cassell, A. M.; Dai, H.; *Chemical Physics Letters* **1998**, *292*, 567–574.
- [42] Kong, J.; Soh, H. T.; Cassell, A. M.; Quate, C. F.; Dai, H.; *Nature* **1998**, *395*, 878–881.
- [43] Su, M.; Zheng, B.; Liu, J.; *Chemical Physics Letters* **2000**, *322*, 321–326.
- [44] Hafner, J. H.; Bronikowski, M. J.; Azamian, B. R.; Nikolaev, P.; Rinzler, A. G.; Colbert, D. T.; Smith, K. A.; Smalley, R. E.; *Chemical Physics Letters* **1998**, *296*, 195–202.
- [45] Dai, H.; *Surface Science* **2002**, *500*, 218–241.
- [46] Dai, H.; *Accounts of Chemical Research* **2002**, *35*, 1035–1044.
- [47] Dai, H.; Kong, J.; Zhou, C.; Franklin, N.; Tomblor, T.; Cassell, A.; Fan, S.; Chapline, M.; *The Journal of Physical Chemistry B* **1999**, *103*, 11246–11255.

- [48] Pan, Z. W.; Xie, S. S.; Chang, B. H.; Wang, C. Y.; Lu, L.; Liu, W.; Zhou, W. Y.; Li, W. Z.; Qian, L. X.; *Nature* **1998**, *394*, 631–632.
- [49] Fan, S.; Chapline, M. G.; Franklin, N.; Tomblor, T. W.; Cassell, A. M.; Dai, H.; *Science* **1999**, *283*, 512–514.
- [50] Hofmann, S.; Ducati, C.; Robertson, J.; Kleinsorge, B.; *Applied Physics Letters* **2003**, *83*, 135–137.
- [51] Minea, T.; Point, S.; Granier, A.; Touzeau, M.; *Applied Physics Letters* **2004**, *85*, 1244–1246.
- [52] Jang, I.; Uh, H. S.; Cho, H. J.; Lee, W.; Hong, J. P.; Lee, N.; *Carbon* **2007**, *45*, 3015–3021.
- [53] Penza, M.; Rossi, R.; Alvisi, M.; Signore, M.; Cassano, G.; Dimaio, D.; Pentassuglia, R.; Piscopiello, E.; Serra, E.; Falconieri, M.; *Thin Solid Films* **2009**, *517*, 6211–6216.
- [54] Duty, C.; Jean, D.; Lackey, W.; *International Materials Reviews* **2001**, *46*, 271–287.
- [55] Bondi, S.; Lackey, W.; Johnson, R.; Wang, X.; Wang, Z.; *Carbon* **2006**, *44*, 1393–1403.
- [56] McKee, G. S.; Deck, C. P.; Vecchio, K. S.; *Carbon* **2009**, *47*, 2085–2094.
- [57] Dunens, O. M.; MacKenzie, K. J.; Harris, A. T.; *Carbon* **2010**, *48*, 2375–2377.
- [58] Iyuke, S. E.; Mamvura, T. A.; Liu, K.; Sibanda, V.; Meyyappan, M.; Varadan, V. K.; *Nanotechnology* **2009**, *20*, 375602.
- [59] Morançais, A.; Caussat, B.; Kihn, Y.; Kalck, P.; Plee, D.; Gaillard, P.; Bernard, D.; Serp, P.; *Carbon* **2007**, *45*, 624–635.
- [60] Bordere, S.; Corpart, J. M.; El Bounia, N. E.; Gaillard, P.; Passade-Boupat, N.; Piccione, P. M.; Plée, D.; *www.Arkema.com* **2010**, 1–7.
- [61] Jorio, A.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S.; *Carbon Nanotubes: Advanced Topics in the Synthesis, Structure, Properties and Applications*; Springer (New York), 2008.
- [62] Colomer, J.-F.; Piedigrosso, P.; Willems, I.; Journet, C.; Bernier, P.; Van Tendeloo, G.; Fonseca, A.; Nagy, J. B.; *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **1998**, *94*, 3753–3758.
- [63] Xu, Y.-Q.; Peng, H.; Hauge, R. H.; Smalley, R. E.; *Nano Letters* **2005**, *5*, 163–168.
- [64] Zimmerman, J. L.; Bradley, R. K.; Huffman, C. B.; Hauge, R. H.; Margrave, J. L.; *Chemistry of Materials* **2000**, *12*, 1361–1366.
- [65] Moon, J.-M.; An, K. H.; Lee, Y. H.; Park, Y. S.; Bae, D. J.; Park, G.-S.; *The Journal of Physical Chemistry B* **2001**, *105*, 5677–5681.
- [66] Chiang, I. W.; Brinson, B. E.; Huang, A. Y.; Willis, P. A.; Bronikowski, M. J.; Margrave, J. L.; Smalley, R. E.; Hauge, R. H.; *The Journal of Physical Chemistry B* **2001**, *105*, 8297–8301.
- [67] Liu, J.; Rinzler, A. G.; Dai, H.; Hafner, J. H.; Bradley, R. K.; Boul, P. J.; Lu, A.; Iverson, T.; Shelimov, K.; Huffman, C. B.; Rodriguez-Macias, F.; Shon, Y.-S.; Lee, T. R.; Colbert, D. T.; Smalley, R. E.; *Science* **1998**, *280*, 1253–1256.
- [68] Dillon, A. C.; Gennett, T.; Jones, K. M.; Alleman, J. L.; Parilla, P. A.; Heben, M. J.; *Advanced Materials* **1999**, *11*, 1354–1358.



- [69] Chiang, I. W.; Brinson, B. E.; Smalley, R. E.; Margrave, J. L.; Hauge, R. H.; *The Journal of Physical Chemistry B* **2001**, *105*, 1157–1161.
- [70] Hiura, H.; Ebbesen, T. W.; Tanigaki, K.; *Advanced Materials* **1995**, *7*, 275–276.
- [71] Smalley, R. E.; Wang, Y.; Hauge, R. H.; Shan, H.; WO 2006/072085, 2006.
- [72] Goto, H.; Furuta, T.; Fujiwara, Y.; Ohashi, T.; US2003/0007924, 2003.
- [73] Bandow, S.; Rao, A. M.; Williams, K. A.; Thess, A.; Smalley, R. E.; Eklund, P. C.; *The Journal of Physical Chemistry B* **1997**, *101*, 8839–8842.
- [74] Shelimov, K. B.; Esenaliev, R. O.; Rinzler, A. G.; Huffman, C. B.; Smalley, R. E.; *Chemical Physics Letters* **1998**, *282*, 429–434.
- [75] Duesberg, G. S.; Burghard, M.; Muster, J.; Philipp, G.; *Chemical Communications* **1998**, 435–436.
- [76] Xia, Y.; Zhao, M.; Ma, Y.; Ying, M.; Liu, X.; Liu, P.; Mei, L.; *Physical Review B* **2002**, *65*, 155415.
- [77] Dereli, G.; Özdogan, C.; *Physical Review B* **2003**, *67*, 035416.
- [78] Yakobson, B. I.; Campbell, M. P.; Brabec, C. J.; Bernholc, J.; *Computational Materials Science* **1997**, *8*, 341–348.
- [79] Iijima, S.; Brabec, C.; Maiti, A.; Bernholc, J.; *The Journal of Chemical Physics* **1996**, *104*, 2089–2092.
- [80] Yakobson, B. I.; Brabec, C. J.; Bernholc, J.; *Physical Review Letter* **1996**, *76*, 2511–2514.
- [81] Hernández, E.; Goze, C.; Bernier, P.; Rubio, A.; *Physical Review Letter* **1998**, *80*, 4502–4505.
- [82] Lu, J. P.; *Physical Review Letter* **1997**, *79*, 1297–1300.
- [83] Wong, E. W.; Sheehan, P. E.; Lieber, C. M.; *Science* **1997**, *277*, 1971–1975.
- [84] Salvetat, J.-P.; Kulik, A. J.; Bonard, J.-M.; Briggs, G. A. D.; Stöckli, T.; Méténier, K.; Bonnamy, S.; Béguin, F.; Burnham, N. A.; Forró, L.; *Advanced Materials* **1999**, *11*, 161–165.
- [85] Treacy, M. M. J.; Ebbesen, T. W.; Gibson, J. M.; *Nature* **1996**, *381*, 678–680.
- [86] Krishnan, A.; Dujardin, E.; Ebbesen, T. W.; Yianilos, P. N.; Treacy, M. M. J.; *Physical Review B* **1998**, *58*, 14013–14019.
- [87] Demczyk, B. G.; Wang, Y. M.; Cumings, J.; Hetman, M.; Han, W.; Zettl, A.; Ritchie, R. O.; *Materials Science and Engineering: A* **2002**, *334*, 173–178.
- [88] Yu, M.-F.; Lourie, O.; Dyer, M. J.; Moloni, K.; Kelly, T. F.; Ruoff, R. S.; *Science* **2000**, *287*, 637–640.
- [89] Xie, S.; Li, W.; Pan, Z.; Chang, B.; Sun, L.; *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2000**, *61*, 1153–1158.
- [90] Yu, M.-F.; Files, B. S.; Arepalli, S.; Ruoff, R. S.; *Physical Review Letter* **2000**, *84*, 5552–5555.
- [91] Falvo, M. R.; Clary, G. J.; Taylor, R. M.; Chi, V.; Brooks, F. P.; Washburn, S.; Superfine, R.; *Nature* **1997**, *389*, 582–584.

- [92] Krishnan, K. S.; Ganguli, N.; *Nature* **1939**, *144*, 667–667.
- [93] Benedict, L. X.; Crespi, V. H.; Louie, S. G.; Cohen, M. L.; *Physical Review B* **1995**, *52*, 14935–14940.
- [94] Hamada, N.; Sawada, S.-i.; Oshiyama, A.; *Physical Review Letter* **1992**, *68*, 1579–1581.
- [95] Saito, R.; Fujita, M.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S.; *Applied Physics Letters* **1992**, *60*, 2204–2206.
- [96] White, C. T.; Robertson, D. H.; Mintmire, J. W.; *Physical Review B* **1993**, *47*, 5485–5488.
- [97] Frank, S.; Poncharal, P.; Wang, Z. L.; Heer, W. A.; *Science* **1998**, *280*, 1744–1746.
- [98] Wei, B.; Vajtai, R.; Ajayan, P.; *Applied Physics Letters* **2001**, *79*, 1172–1174.
- [99] Ebbesen, T. W.; Lezec, H. J.; Hiura, H.; Bennett, J. W.; Ghaemi, H. F.; Thio, T.; *Nature* **1996**, *382*, 54–56.
- [100] Fischer, J.; Dai, H.; Thess, A.; Lee, R.; Hanjani, N.; Dehaas, D.; Smalley, R.; *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* **1997**, *55*, R4921–R4954.
- [101] Lide, D. R. (ed.); *Handbook of Chemistry and Physics*, 85th ed.; 2004-2005.
- [102] Ghosh, S.; Calizo, I.; Teweldebrhan, D.; Pokatilov, E. P.; Nika, D. L.; Balandin, A. A.; Bao, W.; Miao, F.; Lau, C. N.; *Applied Physics Letters* **2008**, *92*, 151911.
- [103] Kim, P.; Shi, L.; Majumdar, A.; McEuen, P. L.; *Physical Review Letter* **2001**, *87*, 215502.
- [104] Castillejos, E.; Chico, R.; Bacsá, R.; Coco, S.; Espinet, P.; Pérez-Cadenas, M.; Guerrero-Ruiz, A.; Rodríguez-Ramos, I.; Serp, P.; *European Journal of Inorganic Chemistry* **2010**, *32*, 5096–5102.
- [105] Castillejos, E.; Debouttière, P.-J.; Roiban, L.; Solhy, A.; Martínez, V.; Kihn, Y.; Ersen, O.; Philippot, K.; Chaudret, B.; Serp, P.; *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, *48*, 2529–2533.
- [106] Serp, P.; Castillejos, E.; *ChemCatChem* **2010**, *2*, 41–47.
- [107] Serp, P.; Corrias, M.; Kalck, P.; *Applied Catalysis A: General* **2003**, *253*, 337–358.
- [108] Xu, C. L.; Wei, B. Q.; Ma, R. Z.; Liang, J.; Ma, X. K.; Wu, D. H.; *Carbon* **1999**, *37*, 855–858.
- [109] Lu, P.; Hsieh, Y.-L.; *ACS Applied Materials & Interfaces* **2010**, *2*, 2413–2420.
- [110] Kuzumaki, T.; Miyazawa, K.; Ichinose, H.; Ito, K.; *Journal of Materials Research* **1998**, *9*, 2445–2449.
- [111] Ci, L.; Ryu, Z.; Jin-Phillipp, N. Y.; Rühle, M.; *Acta Materialia* **2006**, *54*, 5367–5375.
- [112] Aymonier, C.; Loppinet-Serani, A.; Reverón, H.; Garrabos, Y.; Cansell, F.; *The Journal of Supercritical Fluids* **2006**, *38*, 242–251.
- [113] Holmes, J. D.; Lyons, D. M.; Ziegler, K. J.; *Chemistry - A European Journal* **2003**, *9*, 2144–2150.
- [114] Jung, J.; Perrut, M.; *The Journal of Supercritical Fluids* **2001**, *20*, 179–219.

- [115] Cansell, F.; Aymonier, C.; Loppinet-Serani, A.; *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **2003**, 7, 331–340.
- [116] Shah, P. S.; Hanrath, T.; Johnston, K. P.; Korgel, B. A.; *The Journal of Physical Chemistry B* **2004**, 108, 9574–9587.
- [117] Mesguich, D.; Ph.D. thesis, Université Bordeaux 1, 2010.
- [118] Theodet, M.; Ph.D. thesis, Université Bordeaux 1, 2010.
- [119] Marre, S.; Ph.D. thesis, Université Bordeaux 1, 2006.
- [120] Bousquet, C. ; Ph.D. thesis, Université Bordeaux 1, 2008.
- [121] Vitoux, P. ; Ph.D. thesis, Université Bordeaux 1, 2008.
- [122] Blackburn, J. M.; Long, D. P.; Cabanas, A.; Watkins, J. J.; *Science* **2001**, 294, 141–145.
- [123] Marre, S.; Cansell, F.; Aymonier, C.; *Nanotechnology* **2006**, 17, 4594–4599.
- [124] Marre, S.; Erriguible, A.; Perdomo, A.; Cansell, F.; Marias, F.; Aymonier, C.; *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, 113, 5096–5104.
- [125] Banerjee, S.; Kahn, M. G. C.; Wong, S. S.; *Chemistry - A European Journal* **2003**, 9, 1898–1908.
- [126] Bonard, J.-M.; Stora, T.; Salvétat, J.-P.; Maier, F.; Stöckli, T.; Duschl, C.; Forró, L.; de Heer, W. A.; Châtelain, A.; *Advanced Materials* **1997**, 9, 827–831.
- [127] Wei, X.-W.; Song, X.-J.; Xu, J.; Ni, Y.-H.; Zhang, P.; *Materials Chemistry and Physics* **2005**, 92, 159–163.
- [128] Tu, X.; Manohar, S.; Jagota, A.; Zheng, M. ; *Nature* **2009**, 460, 250–253.
- [129] Cheng, J.; Fernando, K. A. S.; Veca, L. M.; Sun, Y.-P.; Lamond, A. I.; Lam, Y. W.; Cheng, S. H. ; *ACS Nano* **2008**, 2, 2085–2094.
- [130] Showkat, A. M.; Lee, K.-P.; Gopalan, A. I.; Choi, S.-H.; Nho, Y. C.; *Diamond and Related Materials* **2007**, 16, 1688–1692.
- [131] Wang, Z.; Li, M.; Zhang, Y.; Yuan, J.; Shen, Y.; Niu, L.; Ivaska, A.; *Carbon* **2007**, 45, 2111–2115.
- [132] Peng, X.; Wong, S. S.; *Advanced Materials (Weinheim, Germany)* **2009**, 21, 625–642.
- [133] Banerjee, S.; Hemraj-Benny, T.; Wong, S.; *Advanced Materials* **2005**, 17, 17–29.
- [134] Alvaro, M.; Aprile, C.; Ferrer, B.; Garcia, H.; *Journal of the American Chemical Society* **2007**, 129, 5647–5655.
- [135] Pulikkathara, M. X.; Kuznetsov, O. V.; Khabashesku, V. N.; *Chemistry of Materials* **2008**, 20, 2685–2695.
- [136] McPhail, M. R.; Sells, J. A.; He, Z.; Chusuei, C. C.; *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, 113, 14102–14109.
- [137] An, K.; Heo, J.; Jeon, K.; Bae, D.; Jo, C.; Yang, C.; Park, C.-Y.; Lee, Y.; Lee, Y.; Chung, Y.; *Applied Physics Letters* **2002**, 80, 4235–4237.
- [138] Mickelson, E. T.; Huffman, C. B.; Rinzler, A. G.; Smalley, R. E.; Hauge, R. H.; Margrave, J. L.; *Chemical Physics Letters* **1998**, 296, 188–194.

- [139] Shulga, Y.; Tien, T.-C.; Huang, C.-C.; Lo, S.-C.; Muradyan, V.; Polyakova, N.; Ling, Y.-C.; Loutfy, R.; Moravsky, A.; *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **2007**, *160*, 22–28.
- [140] Arrigo, R.; Hävecker, M.; Schlögl, R.; Su, D. S.; *Chemical Communications* **2008**, 4891–4893.
- [141] Morant, C.; Andrey, J.; Prieto, P.; Mendiola, D.; Sanz, J. M.; Elizalde, E., *Physica Status Solidi (a)* **2006**, *203*, 1069–1075.
- [142] Xu, F.; Minniti, M.; Barone, P.; Sindona, A.; Bonanno, A.; Oliva, A.; *Carbon* **2008**, *46*, 1489–1496.
- [143] Droppa, R.; Ribeiro, C. T. M.; Zanatta, A. R.; dos Santos, M. C.; Alvarez, F.; *Physical Review B* **2004**, *69*, 045405.
- [144] Kim, T.-Y.; Lee, K.-R.; Eun, K. Y.; Oh, K.-H.; *Chemical Physics Letters* **2003**, *372*, 603–607.
- [145] Kónya, Z.; Vesselenyi, I.; Niesz, K.; Kukovecz, A.; Demortier, A.; Fonseca, A.; Delhalle, J.; Mekhalif, Z.; B.Nagy, J.; Koós, A. A.; Osváth, Z.; Kocsonya, A.; Biró, L. P.; Kiricsi, I.; *Chemical Physics Letters* **2002**, *360*, 429–435.
- [146] Lim, J. K.; Yun, W. S.; Yoon, M.-h.; Lee, S. K.; Kim, C. H.; Kim, K.; Kim, S. K.; *Synthetic Metals* **2003**, *139*, 521–527.
- [147] Magnet, S.; Couvreur, L. ; WO 2007/093725, 2007.
- [148] Nakamura, T.; Ohana, T.; Ishihara, M.; Hasegawa, M.; Koga, Y.; *Diamond and Related Materials* **2007**, *16*, 1091–1094.
- [149] Frackowiak, E.; Lota, G.; Cacciaguerra, T.; Béguin, F.; *Electrochemistry Communications* **2006**, *8*, 129–132.
- [150] Lin, Y.; Cui, X.; Ye, X.; *Electrochemistry Communications* **2005**, *7*, 267–274.
- [151] Titus, E.; Cabral, G.; Madaleno, J.; Neto, V.; Shokuhfar, T.; Blau, W.; Ramesh Babu, P.; Misra, D.; Gracio, J.; *Diamond and Related Materials* **2007**, *16*, 1195–1199.
- [152] Ye, X.-R.; Lin, Y.; Wang, C.; Engelhard, M. H.; Wang, Y.; Wai, C. M.; *Journal of Materials Chemistry* **2004**, *14*, 908–913.
- [153] Esumi, K.; Ishigami, M.; Nakajima, A.; Sawada, K.; Honda, H.; *Carbon* **1996**, *34*, 279–281.
- [154] Ebbesen, T. W.; Ajayan, P. M.; Hiura, H.; Tanigaki, K.; *Nature* **1994**, *367*, 519–519.
- [155] Mawhinney, D. B.; Naumenko, V.; Kuznetsova, A.; Yates, J. T.; Liu, J.; Smalley, R. E.; *Journal of the American Chemical Society* **2000**, *122*, 2383–2384.
- [156] Tsang, S. C.; Chen, Y. K.; Harris, P. J. F.; Green, M. L. H.; *Nature* **1994**, *372*, 159–162.
- [157] Boehm, H. P.; Diehl, E.; Heck, W.; *Proceeding 2nd Conference on Industrial Carbon and Graphite*, London, 1966; pp 369–379.
- [158] Boehm, H.-P.; *Angewandte Chemie International Edition* **1966**, *5*, 533–544.
- [159] Miyata, Y.; Maniwa, Y.; Kataura, H.; *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 25–29.

- [160] Han, M.-S.; Kim, W.-N.; Chung, J.-W.; WO 2008/030038, 2008.
- [161] Peng, Y.; Liu, H.; *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2006**, *45*, 6483–6488.
- [162] Plee, D.; WO 2006/087450, 2006.
- [163] Park, K. C.; Hayashi, T.; Tomiyasu, H.; Endo, M.; Dresselhaus, M. S.; *Journal of Materials Chemistry* **2005**, *15*, 407–411.
- [164] Chang, J.-Y.; Ghule, A.; Chang, J.-J.; Tzing, S.-H.; Ling, Y.-C.; *Chemical Physics Letters* **2002**, *363*, 583–590.
- [165] Hu, H.; Bhowmik, P.; Zhao, B.; Hamon, M. A.; Itkis, M. E.; Haddon, R. C.; *Chemical Physics Letters* **2001**, *345*, 25–28.
- [166] Kjaergaard, H. G.; Henry, B. R.; Wei, H.; Lefebvre, S.; Carrington, T., Jr.; Mortensen, O. S.; Sage, M. L.; *Journal of Chemical Physics* **1994**, *100*, 6228–6239.
- [167] Herzberg, G.; *Molecular Spectra and Molecular Structure: Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*; Van Nostrand, 1956, Vol. II, 273.
- [168] Murayama, K.; Yuan, B.; Ozaki, Y.; Tomida, M.; Era, S.; *Analyst* **2003**, *128*, 957–959.
- [169] Oparin, R.; Tassaing, T.; Danten, Y.; Besnard, M.; *Journal of Chemical Physics* **2005**, *122*, 1–8.
- [170] Vitoux, P.; Tassaing, T.; Cansell, F.; Marre, S.; Aymonier, C.; *The Journal of Physical Chemistry B* **2009**, *113*, 897–905.
- [171] Garrido, E.; Majimel, M.; Cansell, F.; Gaillard, P.; Aymonier, C.; FR0956561. Extension en cours.
- [172] Jeong, G.-H.; *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* **2009**, *19*, 1009–1012.
- [173] Felten, A.; Bittencourt, C.; Pireaux, J.; Van Lier, G.; Charlier, J.; *Journal of Applied Physics* **2005**, *98*, 1–9.
- [174] Bittencourt, C.; Felten, A.; Douhard, B.; Colomer, J.-F.; Van Tendeloo, G.; Drube, W.; Ghijsen, J.; Pireaux, J.-J.; *Surface Science* **2007**, *601*, 2800–2804.
- [175] Suarez-Martinez, I.; Bittencourt, C.; Ke, X.; Felten, A.; Pireaux, J.; Ghijsen, J.; Drube, W.; Van Tendeloo, G.; Ewels, C.; *Carbon* **2009**, *47*, 1549–1554.
- [176] Bittencourt, C.; Hecq, M.; Felten, A.; Pireaux, J.; Ghijsen, J.; Felicissimo, M.; Rudolf, P.; Drube, W.; Ke, X.; Van Tendeloo, G.; *Chemical Physics Letters* **2008**, *462*, 260–264.
- [177] Felten, A.; Ghijsen, J.; Pireaux, J.-J.; Drube, W.; Johnson, R.; Liang, D.; Hecq, M.; Van Tendeloo, G.; Bittencourt, C.; *Micron* **2009**, *40*, 74–79.
- [178] Suarez-Martinez, I.; Ewels, C. P.; Ke, X.; Van Tendeloo, G.; Thiess, S.; Drube, W.; Felten, A.; Pireaux, J.-J.; Ghijsen, J.; Bittencourt, C.; *ACS Nano* **2010**, *4*, 1680–1686.
- [179] Gu, Y.; Hou, X.; Hu, H.; Yu(F), B.; Wang, L.; Zhou, F.; *Materials Chemistry and Physics* **2009**, *116*, 284–288.
- [180] Li, Y.; Hu, F. P.; Wang, X.; Shen, P. K.; *Electrochemistry Communications* **2008**, *10*, 1101–1104.

- [181] Richard, C.; Balavoine, F.; Schultz, P.; Ebbesen, T. W.; Mioskowski, C.; *Science* **2003**, *300*, 775–778.
- [182] Tan, Z.; Abe, H.; Naito, M.; Ohara, S.; *Chemical Communications* **2010**, *46*, 4363–4365.
- [183] Mackiewicz, N.; Surendran, G.; Remita, H.; Keita, B.; Zhang, G.; Nadjò, L.; Hagège, A.; Doris, E.; Mioskowski, C.; *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 8110–8111.
- [184] Lorençon, E.; Ferlauto, A. S.; de Oliveira, S.; Miquita, D. R.; Resende, R. R.; Lacerda, R. G.; Ladeira, L. O.; *ACS Applied Materials & Interfaces* **2009**, *1*, 2104–2106.
- [185] Yu, R.; Chen, L.; Liu, Q.; Lin, J.; Tan, K.-L.; Ng, S. C.; Chan, H. S. O.; Xu, G.-Q.; Hor, T. S. A.; *Chemistry of Materials* **1998**, *10*, 718–722.
- [186] Pan, H.-B.; Wai, C. M.; *The Journal of Physical Chemistry C* **2010**, *114*, 11364–11369.
- [187] Lago, R.; Tsang, S.; Lu, K.; Chen, Y.; Green, M.; *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1995**, *13*, 1355–1356.
- [188] Wildgoose, G.; Banks, C.; Compton, R.; *Small* **2006**, *2*, 182–193.
- [189] Bambagioni, V.; Bianchini, C.; Marchionni, A.; Filippi, J.; Vizza, F.; Teddy, J.; Serp, P.; Zhiani, M.; *Journal of Power Sources* **2009**, *190*, 241–251.
- [190] Vu, H.; Gonçalves, F.; Philippe, R.; Lamouroux, E.; Corrias, M.; Kihn, Y.; Plee, D.; Kalck, P.; Serp, P.; *Journal of Catalysis* **2006**, *240*, 18–22.
- [191] Bayrakceken, A.; Kitkamthorn, U.; Aindow, M.; Erkey, C.; *Scripta Materialia* **2007**, *56*, 101–103.
- [192] Ye, X. R.; Lin, Y.; Wai, C. M.; *Chemical Communications* **2003**, *5*, 642–643.
- [193] Wai, C. M.; Ye, X.-R.; Lin, Y.; WO 2005/069955, 2005.
- [194] Lin, Y.; Cui, X.; Yen, C. H.; Wai, C. M.; *Langmuir* **2005**, *21*, 11474–11479.
- [195] An, G.; Yu, P.; Mao, L.; Sun, Z.; Liu, Z.; Miao, S.; Miao, Z.; Ding, K.; *Carbon* **2007**, *45*, 536–542.
- [196] Ebbesen, T. W.; Hiura, H.; Bisher, M. E.; Treacy, M. M. J.; Shreeve-Keyer, J. L.; Haushalter, R. C.; *Advanced Materials* **1996**, *8*, 155–157.
- [197] Zhang, Y.; Franklin, N. W.; Chen, R. J.; Dai, H.; *Chemical Physics Letters* **2000**, *331*, 35–41.
- [198] He, Y.; Zhang, J.; Wang, Y.; Yu, Z.; *Applied Physics Letters* **2010**, *96*, 063108.
- [199] Dujardin, E.; Ebbesen, T. W.; Hiura, H.; Tanigaki, K.; *Science* **1994**, *265*, 1850–1852.
- [200] Lide, D. R. (ed.), *Handbook of Chemistry and Physics*, 69th ed., 1988-1989.
- [201] Eustathopoulos, N.; Ricci, E.; Drevet, B.; *Les techniques de l'ingénieur* **1999**, *M67*, 1–13.
- [202] Wang, S.; Zhang, Y.; Abidi, N.; Cabrales, L.; *Langmuir* **2009**, *25*, 11078–11081.
- [203] Larciprete, R.; Lizzit, S.; Petaccia, L.; Goldoni, A.; *Applied Physics Letters* **2006**, *88*, 243111.

- [204] Yan, D.; Wang, F.; Zhao, Y.; Liu, J.; Wang, J.; Zhang, L.; Park, K. C.; Endo, M.; *Materials Letters* **2009**, *63*, 171–173.
- [205] Wang, Z.; Li, X.; Ren, C.; Yong, Z.; Zhu, J.; Luo, W.; Fang, X.; *Science in China Series E: Technological Sciences* **2009**, *52*, 3215–3218.
- [206] Lalanne, P.; Andanson, J. M.; Soetens, J.-C.; Tassaing, T.; Danten, Y.; Besnard, M.; *The Journal of Physical Chemistry A* **2004**, *108*, 3902–3909.
- [207] Fulton, J. L.; Yee, G. G.; Smith, R. D.; *Hydrogen Bonding of Simple Alcohols in Supercritical Fluids*; American Chemical Society, Washington DC, 1993, Vol. 514, 175–187.
- [208] Skarmoutsos, I.; Guardia, E.; Samios, J.; *Journal of Chemical Physics* **2010**, *133*, 014504.
- [209] Charonnat, R.; Ciepka, G.; Delépine, M.; Duval, C.; Poulenc, P.; *Nouveau traité de chimie minérale*; Masson et cie, 1958, Vol. XIX, 616.
- [210] Feng, Y.; Yuan, H. L.; Zhang, M.; *Materials Characterization* **2005**, *55*, 211–218.
- [211] Kim, K. T.; Cha, S. I.; Hong, S. H.; Hong, S. H.; *Materials Science and Engineering: A* **2006**, *430*, 27–33.
- [212] Lim, B.; Kim, C.-j.; Kim, B.; Shim, U.; Oh, S.; Sung, B.-h.; Choi, J.-h.; Baik, S.; *Nanotechnology* **2006**, *17*, 5759–5764.
- [213] Vincent, C.; Ph.D. thesis, Université Bordeaux 1, 2008.
- [214] Byeon, J. H.; Hwang, J.; *Surface and Coatings Technology* **2008**, *203*, 357–363.
- [215] Kim, I.; Lee, S.; *Scripta Materialia* **2005**, *52*, 1045–1049.
- [216] Chang, S.-Y.; Lin, J.-H.; Lin, S.-J.; Kattamis, T.; *Metallurgical and Materials Transactions A* **1999**, *30*, 1119–1136.
- [217] Ang, L.-M.; Hor, T. S. A.; Xu, G.-Q.; Tung, C.-h.; Zhao, S.; Wang, J. L. S.; *Chemistry of Materials* **1999**, *11*, 2115–2118.
- [218] Daoush, W. M.; Lim, B. K.; Mo, C. B.; Nam, D. H.; Hong, S. H.; *Materials Science and Engineering: A* **2009**, *513-514*, 247–253.
- [219] Cha, S.; Kim, K.; Arshad, S.; Mo, C.; Hong, S.; *Advanced Materials* **2005**, *17*, 1377–1381.
- [220] Kim, K. T.; Cha, S. I.; Hong, S. H.; *Materials Science and Engineering: A* **2007**, *449-451*, 46–50.
- [221] Kim, K. T.; Eckert, J.; Menzel, S. B.; Gemming, T.; Hong, S. H.; *Applied Physics Letters* **2008**, *92*, 121901.
- [222] Kim, K. T.; Cha, S. I.; Gemming, T.; Eckert, J.; Hong, S. H.; *Small* **2008**, *4*, 1936–1940.
- [223] Chen, P.; Wu, X.; Lin, J.; Tan, K. L.; *The Journal of Physical Chemistry B* **1999**, *103*, 4559–4561.
- [224] Martínez-Ruiz, A.; Alonso-Nuñez, G.; *Materials Research Bulletin* **2008**, *43*, 1492–1496.
- [225] Wenli, G.; Yue, Z.; Tongxiang, L.; *Journal of Materials Science* **2006**, *41*, 5462–5466.

- [226] Chu, K.; Wu, Q.; Jia, C.; Liang, X.; Nie, J.; Tian, W.; Gai, G.; Guo, H.; *Composites Science and Technology* **2010**, *70*, 298–304.
- [227] Berber, S.; Kwon, Y.-K.; Tománek, D.; *Physical Review Letter* **2000**, *84*, 4613–4616.
- [228] Zhang, H.; Li, J.-F.; Yao, K.; Chen, L.; *Journal of Applied Physics* **2005**, *97*, 1–5.
- [229] Cha, S. I.; Kim, K. T.; Lee, K. H.; Mo, C. B.; Jeong, Y. J.; Hong, S. H.; *Carbon* **2008**, *46*, 482–488.
- [230] Pessey, V.; Ph.D. thesis, Université Bordeaux 1, 2000.





Titre : Fonctionnalisation de nanotubes de carbone pour leur incorporation dans des matrices métalliques

Résumé : Les nanotubes de carbone possèdent d'excellentes propriétés mécaniques, thermiques, électriques... ce qui en fait un candidat de choix pour le développement de nouveaux matériaux pour de nombreuses applications. Cependant, leur mauvaise dispersion dans les solvants et les matrices reste encore aujourd'hui le principal problème pour l'obtention de matériaux composites homogènes. Cette thèse présente une nouvelle voie de fonctionnalisation des nanotubes de carbone réalisée en milieux fluides supercritiques. La fonctionnalisation organique proposée, via une oxydation de surface des NTC à haute pression et haute température, présente de nombreux avantages par rapport aux techniques conventionnelles. La fonctionnalisation inorganique des NTC par des nanoparticules de palladium et d'argent a servi de modèle pour mieux appréhender le dépôt de nanoparticules de cuivre et déboucher ainsi à la réalisation de matériaux composites cuivre/NTC.

Mots clés : Nanotubes de carbone, Fluides supercritiques, Fonctionnalisation, Nanocomposites, Palladium, Cuivre

---

Title: Carbon nanotubes functionalization for their incorporation in metal matrix

Abstract: Carbon nanotubes possess excellent mechanical, thermal, electrical properties... Therefore they are excellent candidates for the development of new materials potentially used in numerous applications. However, obtaining homogenous composite materials requires a good dispersion of carbon nanotubes, as well in solvents or in matrix, which is still a problem. This work presents a new way to functionalize carbon nanotubes using supercritical fluids. The proposed organic functionalization, a surface oxidation of carbon nanotubes at high pressure and high temperature, turns out to be favourable compared with conventional techniques. Inorganic functionalization was first performed by palladium and silver nanoparticles depositions. Information provided by these previous depositions was used to carry out depositions of copper nanoparticles leading to the formation of copper/CNT composites.

Keywords: Carbon nanotubes, Supercritical fluids, Functionalization, Nanocomposites, Palladium, Copper