HAL
open science

Synthèse de nanotubes de carbone monofeuillets individuels et composites modèles polymères - nanotubes de carbone : application à l'effet photovoltaïque

Diana Salem

To cite this version:

Diana Salem. Synthèse de nanotubes de carbone monofeuillets individuels et composites modèles polymères - nanotubes de carbone : application à l'effet photovoltaïque. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université de Strasbourg, 2012. Français. NNT : 2012STRAE001 . tel-00719414

HAL Id: tel-00719414

https://theses.hal.science/tel-00719414

Submitted on 19 Jul 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.

UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

THÈSE

présentée par

Diana SALEM

Soutenue le **26 mars 2012**

pour obtenir le grade de

Docteur de l'université de Strasbourg

Discipline/ Spécialité : Chimie Physique

Synthèse de nanotubes de carbone monofeuillets individuels et composites modèles polymères – nanotubes de carbone. Application à l'effet photovoltaïque

THÈSE dirigée par :

M. PETIT Pierre	Directeur de Recherche, ICS, Strasbourg

RAPPORTEURS :

Mme JOURNET Catherine	Professeur, Université Lyon I
Mme ZAKRI Cécile	Professeur, Université de Bordeaux

Examinateur :

Mme LOISEAU Annick	Directeur de Recherche, ONERA, Châtillon
M. MAALOUM Mounir	Professeur, ICS, Université de Strasbourg

UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

THÈSE

présentée par

Diana SALEM

Soutenue le **26 mars 2012**

pour obtenir le grade de

Docteur de l'université de Strasbourg

Discipline/ Spécialité : Chimie Physique

Synthèse de nanotubes de carbone monofeuillets individuels et composites modèles polymères – nanotubes de carbone. Application à l'effet photovoltaïque

THÈSE dirigée par :

M. PETIT Pierre	Directeur de Recherche, ICS, Strasbourg

RAPPORTEURS :

Mme JOURNET Catherine	Professeur, Université Lyon I
Mme ZAKRI Cécile	Professeur, Université de Bordeaux

Examinateur :

Mme LOISEAU Annick	Directeur de Recherche, ONERA, Châtillon
M. MAALOUM Mounir	Professeur, ICS, Université de Strasbourg

Résumé :

L'objectif de ce travail est d'élaborer des matériaux composites modèles nanotubes de carbone/polymères permettant de tirer profit des propriétés des nanotubes de carbone à l'échelle macroscopique. L'obtention de tels matériaux nécessitant une fonctionnalisation homogène entre les nanotubes de carbone et les polymères, les nanotubes de carbone utilisés doivent être individuels et de même réactivité chimique, donc de même diamètre. Ainsi, ils doivent être synthétisés par CVD par des nanoparticules catalytiques monodisperses et supportées.

Dans la première partie, nous avons élaboré une nouvelle méthode générique de synthèse de nanoparticules d'oxydes métalliques supportées. Nous avons principalement détaillé la synthèse de nanoparticules de Fe_2O_3 dont la distribution en taille est de 1.1 ± 0.3 nm.

Dans la deuxième partie, après avoir étudié la stabilité thermique de ces nanoparticules, nous les avons utilisées pour catalyser la croissance des nanotubes de carbone monofeuillets individuels par CVD. La caractérisation des nanotubes obtenus par Raman indique une distribution en diamètre exceptionnellement étroite de 1.27 ± 0.15 nm.

Dans la troisième partie, nous avons tout d'abord étudié la mise en solution des nanotubes de carbone par fonctionnalisation non covalente avec un polymère hydrosoluble le POE portant un motif pyrène en bout de chaîne et mis en évidence un phénomène de déplétion qui limite la solubilisation des nanotubes. Nous avons ensuite élaboré des matériaux composites nanotubes de carbone/rrP3HT par fonctionnalisation covalente et non covalente et nous avons étudié l'efficacité de séparation de charge dans les deux cas de fonctionnalisations.

Remerciements

Tout d'abord, je tiens à remercier mon directeur de thèse, Monsieur Pierre Petit, de m'avoir encadré durant ces trois et demi, pour sa disponibilité et pour sa patience durant la correction de ce manuscrit.

Je tiens à remercier les directeurs de l'Institut Charles Sadron, Monsieur Jean-Michel Guenet et surtout Monsieur Jean-Francois Legrand pour m'avoir accueillie dans son Laboratoire.

Je remercie les membres du jury, Mesdames Catherine Journet, Cécile Zakri et Annick Loiseau et Monsieur Mounir Maaloum, d'avoir accepté de juger ce travail.

Je tiens à remercier l'ensemble des membres de l'équipe Polymères et systèmes mixtes. Monsieur François Schosseler de m'avoir accueillie au sein de son équipe et pour son aide en DQEL, Monsieur Joseph Selb pour ma formation au fluoromètre, Messieurs Jean-Marie Catala, Michel Rawiso, Michel Duval, Jean Philippe Lamps et Guillaume Fleith. Ainsi que tous les doctorants de l'équipe, Philippe Lorchat que je lui souhaite bon courage pour la dernière ligne droite, Georgiy Smolyakov, Lila Bouzina et Ivan Echavarri.

Je veux remercier également toutes les personnes qui m'ont aidée à réaliser cs travail, tout particulièrement M. Philippe Mesini pour son aide pour la synthèse des polymères et M. Matthieu Paillet (L2C – Montpellier) pour la caractérisation des nanotubes de carbone par Raman. Je veux remercier aussi M. Christophe Contal de m'avoir formée en AFM et de m'avoir aidée à chaque fois j'en avais besoin, M. Marc Schmutz pour les caractérisations en MET, M. Jaques Faerber pour les caractérisations en MEB, Mme Julie Quille pour les caractérisations de DQEL, Mme Odile Gavat et Catherine Foussat pour les caractérisations en CES ainsi que M. Olivier Félix de m'avoir permis d'utiliser le matériel de son laboratoire.

Je remercie mon collègue de bureau Alexandre Collard pour tous ces moments partagés ensemble et pour toutes les discussions que nous avons eu sur tout et n'importe quoi. Je remercie aussi mes collègues du couloir Thibaud et Mathieu pour leur bonne humeur et Emmanuelle pour toutes les pauses café partagées pendant la période de rédaction. Aussi je veux remercier les stagiaires avec qui j'ai travaillé, Salima et Magdalena ainsi tous les membres du BJC.

Un GRAND MERCI à toutes les merveilleuses personnes qui ont rendu mon séjour à l'ICS si agréable, Johanna (Jojo) pour tous ces moments partagés avant et en cours de la rédaction, Rebecca (Bakbouka) pour ta bonne humeur ton soutien et encouragement, Akkiz (Kikizum) pour toutes les p'tits attentions, Patricia pour ton sourire si agréable, Alexandru (Andru) pour tous les Mcdo que tu m'as offert , Cesare le Kaisser du 9 3, Gabriella (Gaby), Lara, Céline, Dominique le plus bo, Maria et Francine notre rayon de soleil brésilien, Franck, Rahul, David, Gladys, Joseph (Lejeune), Camille, Christophe (Cricri), Constantin … la liste est longue et surement j'ai oubliée des gens ☺. Je vous remercie pour toutes les pauses café partagées, pour tous les moments passés au laboratoire et surtout en dehors.

Je tiens à Remercier aussi Maya, Marie et Angela pour tout ce que nous avons partagé à Strasbourg et ailleurs.

Mes remerciement les plus Chaleureux sont adressés à ma famille, mon papa, ma maman, mes frères, mon beau frère, khalto Claire et à ma très chère taita Marina, qui ont toujours cru en moi. Merci à ma chère Lycia pour toute l'énergie positive qu'elle m'a donné.

Enfin, à Ibtissam, ma très chère sœur à qui j'exprime ma profonde reconnaissance, un grand merci, sans toi je ne serai pas là.

Table des matières :

INTRODUCTION **1**

PRESENTATION DES NANOTUBES DE CARBONE **7**

I STRUCTURE GEOMETRIQUE ET MORPHOLOGIE 9

1 MWNT *9*

2 SWNT *10*

II PROPRIETES DES NANOTUBES DE CARBONE 12

1 Structure électronique *12*

2 Optique *14*

3 Réponse des nanotubes de carbone monofeuillet individuels par spectroscopie Raman . *15*

III METHODES DE SYNTHESE DES NANOTUBES DE CARBONE 19

1 Arc électrique *19*

2 Ablation laser *20*

3 Chemical Vapor Deposition, CVD *21*

IV MECANISMES DE CROISSANCE 23

SYNTHESE DE NANOPARTICULES CATALYTIQUES SUPPORTEES **25**

I INTRODUCTION 27

II QUELQUES METHODES DE PRODUCTION DE NANOPARTICULES CATALYTIQUES 28

1 Méthodes physiques *28*

2 Méthodes physico-chimiques *29*

III SYNTHESE *IN-SITU* DE NANOPARTICULES D'OXYDE DE FER SUPPORTEES SUR SiO_2/SI 33

1 Mode opératoire et caractérisation des nanoparticules synthétisées *34*

IV INFLUENCE DES DIFFERENTS PARAMETRES INTERVENANT DANS LA FORMATION DES NANOPARTICULES 37

1 Le nettoyage de la surface par la solution piranha *37*

2 Le chlorure de fer *38*

3 Le pH *38*

4 La concentration en chlorure de fer *39*

5 Le temps de trempage *40*

6 La concentration en SDS *41*

7 Le rinçage et la calcination *43*

8 Conclusion *44*

V FORMATION DES NANOPARTICULES 44
1 Micelles de surfactant ionique 45
2 Détermination de la CMC du SDS dans une solution de pH 2 45
3 DQEL de solutions de travail pour différentes concentrations en chlorure de fer 48
4 Conclusion 49
VI MECANISME DE FORMATION DES NANOPARTICULES 49
VII CONCLUSION 52

SYNTHESE DE NANOTUBES DE CARBONE INDIVIDUELS PAR DECOMPOSITION DE VAPEURS CHIMIQUES 55

I INTRODUCTION 57
II DISPOSITIF EXPERIMENTAL 57
III PREMIERES EXPERIENCES 59
1 Influence de l'approvisionnement en méthane 60
2 Température de synthèse 63
3 Conclusion 65
IV AMELIORATION DU MONTAGE UTILISE POUR LA CVD 65
1 Dispositif expérimental 65
2 Réduction des nanoparticules avant la synthèse de nanotubes. 66
3 Conclusion 69
V ETUDE DU FRITTAGE DES NANOPARTICULES DE FER 70
1 Mode opératoire 70
2 Etude du frittage des nanoparticules de fer sous atmosphère inerte 70
3 Etude du frittage des nanoparticules de fer sous atmosphère réductrice 74
4 Discussion 76
5 Conclusion 79
VI SYNTHESE DE NANOTUBES DE CARBONE SOUS ATMOSPHERE REDUCTRICE 80
1 Pertinence du protocole expérimental 80
2 Synthèse de nanotubes de carbone individuels de faible polydispersité en rayon 83
VII CONCLUSION 87

COMPOSITE MODELES NANOTUBES DE CARBONE -POLYMERES 91

I INTRODUCTION 93
II ELABORATION D'HYDROGELS 98
1 Matériels et méthodes 99
2 Résultats et discussions 103
3 Conclusion 111
III NANOHYBRIDE POLYHEXYLETHIOPHENE-NANOTUBE DE CARBONE 111
1 Introduction 111
2 Matériels et méthodes 113
3 Résultats des caractérisations 120

4 Nanotubes de carbone fonctionnalisé ; résultats et discussion 123
5 Conclusion..... 129
IV CONCLUSION..... 129
CONCLUSION GENERALE 131
BIBLIOGRAPHIE 137

Liste des acronymes :

ADS : Ammonium dodécyle sulfate

AFM : Microscopie à force atomiques

Al_2O_3 : Oxyde d'aluminium

Ar : Argon

CES : Chromatographie d'exclusion stérique

CH_4 : Méthane

CH_2Cl_2 : Dichloromethane

$CHCl_3$: Chloroforme

CMC : Concentration micellaire critique

CVD : Décomposition de vapeurs chimique

DQEL : Diffusion quasi-élastique de lumière

$FeCl_3$: Chlorure de fer

$Fe(CO)_5$: Pentacarbonyle de fer

$Fe(NO_3)_3$: Nitrate de fer

H_2 : Hydrogène

HiPco : High pressure carbon monoxide

HCl : Acide Chloridrique

I2 : Iode

$LiAlH_4$: Tétrahydruroaluminate de lithium

MEB : Microscope électronique à balayage

MET : Microscope électronique à transmission

$MgCO_3$: Carbonate de magnésium

MgO : Oxyde de magnésium

$MgSO_4$: Sulfate de magnésium

MWNT : Nanotubes de carbone multifeuilles

N_2 : Azote

NaOH : Hydroxyde de sodium

NBS	: *N*-Bromosuccinimide
$Ni(dppp)Cl_2$	: [1,3-Bis(diphenylphosphino)propane]nickel(II) chloride
Ph2C=NH	: Benzophenone imine
PhI(OAc)	: Diacetate d'iodobenzène
P3HT	: Poly(3-hexylthiophène)
POE	: Poly(oxyéthylène)
RBM	: Radial breathing mode
RMN	: Résonance magnétique nucléaire
SDS	: Sodium dodécyle sulfate
SDBS	: Sulfonate de sodium dodécyl benzène
SiO_2	: Oxyde de silicium
SWNT	: Nanotubes de carbone monofeuilles
T_H	: Température de Hüttig
THF	: Tétrahydrofurane
T_T	: Température de Tamman
UV	: Ultraviolet
XPS	: Spectroscopie de photoélectron X

Introduction

Les nanotubes de carbone ont été largement étudiés dans la dernière décennie cela en raison de leur propriétés électriques, mécaniques, optiques et thermiques uniques. En fonction de leurs paramètres structuraux les nanotubes de carbone peuvent être métalliques et semi-conducteurs. Ils sont l'unique matériau qui possède cette propriété.

Il est possible de synthétiser les nanotubes de carbone par différentes méthodes, cependant toutes conduisent à des nanotubes de chiralité, de diamètre et de longueurs différents. Donc au sein d'un même échantillon il y a un mélange de nanotubes de propriétés différentes. Le défi est de synthétiser des nanotubes de carbone identiques ayant les mêmes propriétés, donc un échantillon monophasé. Le diamètre des nanotubes de carbone dépendant fortement du diamètre des nanoparticules métalliques qui catalysent leur croissance, il faut contrôler en premier lieu la synthèse de ces nanoparticules. Un autre grand défi est la mise à profit des nanotubes de carbone dans des matériaux composites, cela en contrôlant leur dispersion dans la matrice polymère et leur interaction.

L'objectif de cette thèse est la fonctionnalisation de nanotubes de carbone monofeuillets par des polymères afin d'élaborer des composites modèles homogènes permettant de tirer profit des propriétés des nanotubes à l'échelle macroscopique. Pour l'atteindre, nous avons consacré une partie de nos efforts à la recherche d'une voie de synthèse de nanoparticules catalytiques nous permettant de produire des nanotubes de carbone mono-feuillets individuels ayant la plus faible polydispersité possible.

Ce manuscrit est composé de trois parties :

Dans la première partie nous présentons une nouvelle méthode de synthèse de nanoparticules métalliques supportées. L'originalité de cette méthode est que les nanoparticules sont formées *in-situ* sur le substrat. Ici les nanoparticules formées sont des nanoparticules d'oxyde de fer. En premier, nous décrirons expérimentalement cette méthode et nous caractériserons ces nanoparticules formées par AFM, XPS, …. Ensuite l'influence de différents paramètres sur la formation de ces nanoparticules est étudiée. Enfin nous

proposerons un mécanisme de formation de ces nanoparticules métalliques qui serviront comme catalyseur pour la synthèse des nanotubes de carbone.

La deuxième partie est consacrée à la synthèse par CVD et à la caractérisation des nanotubes de carbone individuels. Le catalyseur utilisé pour la croissance de ces nanotubes est le fer qui provient de la réduction des nanoparticules d'oxyde de fer synthétisées dans la première partie. Dans un premier temps, nous décrirons l'influence des paramètres de synthèse sur la structure, la densité et la morphologie des nanotubes formés. Ensuite une étude sur le frittage des nanoparticules d'oxyde sous atmosphère inerte et réductrice est présentée pour voir l'effet sur les nanoparticules. Enfin nous présenterons les meilleures conditions de synthèse avec une analyse détaillée des nanotubes produits.

Dans la troisième partie nous présentons un bref récapitulatif sur la fonctionnalisation des nanotubes de carbone, leurs dispersions dans les solvants et leurs incorporations dans les matériaux composites. Ensuite expérimentalement cette partie est divisée en deux sous parties. La première consiste à la mise en solution des nanotubes de carbone et cela par des interactions de π-stacking avec un polymère contenant des fonctions pyrène. La deuxième sous partie consiste à les incorporer avec des polymères par fonctionnalisation covalente ou non covalente et cela pour des applications à l'effet photovoltaïque. Nous présentons aussi les résultats obtenus.

Chapitre 1

Présentation des nanotubes de carbone

I Structure géométrique et Morphologie

Le carbone se trouve sous différentes formes allotropiques. Le diamant, en trois dimensions, est la forme de carbone la plus connue. Le graphène, en deux dimensions, est la forme la plus courante de carbone pur. En 1985, une nouvelle forme à zéro dimension était découverte, les fullerènes,[1] en forme de cage constituée d'une monocouche d'atomes de carbone.

Les nanotubes de carbone sont la forme allotropique du carbone la plus récemment identifiée.[2] Les nanotubes de carbone sont des systèmes unidimensionnels, feuillets de graphène enroulés sur eux même dont les liaisons sp^2 ont un caractère sp^3.[3]

Il existe deux types de nanotube de carbone :

- Les MWNT, (Multi Walled Carbon Nanotubes), nanotubes de carbone multifeuillets.
- Les SWNT, (Single Walled Carbon Nanotubes), nanotubes de carbone monofeuillets.

1 MWNT

Les nanotubes multifeuillets (Figure 1) ont été les premiers à être observés par évaporation du graphite par arc électrique. Les nanotubes multifeuillets sont constitués de plusieurs feuillets de graphène enroulés de façon concentrique. L'espacement entre 2 feuillets de graphène est d'environ 3,6 Å légèrement supérieur à l'espacement entre deux feuillets de graphite. Le diamètre des nanotubes varie selon le nombre de feuillets et peut varier de 3 nm jusqu'à 30 nm et leurs longueurs peuvent atteindre le 1 µm.

La synthèse des MWNT n'est pas encore maitrisée et ne permet pas de les produire avec un nombre égal de tubes concentriques de même hélicité. Leur structure dépend fortement des paramètres de synthèse comme la température[4], le catalyseur[5], les proportions de gaz utilisés pour la synthèse,[6,7] etc.

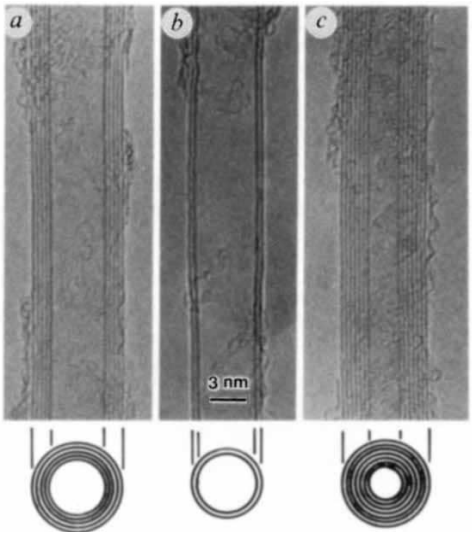

Figure 1 : Image de TEM de MWNT.

2 SWNT

En 1993 les SWNT ont été synthétisés par Bethune et al[8] et Iijima.[9] Un SWNT est constitué d'un feuillet de graphène enroulé sur lui-même et forme un tube ayant à ses extrémités un semblant de demi fullerène.[10] Le diamètre des nanotubes est compris entre 0.4 nm et 3 nm.

La façon dont laquelle les feuillets de graphène sont enroulés détermine les propriétés structurales qui déterminent les propriétés électroniques des tubes.

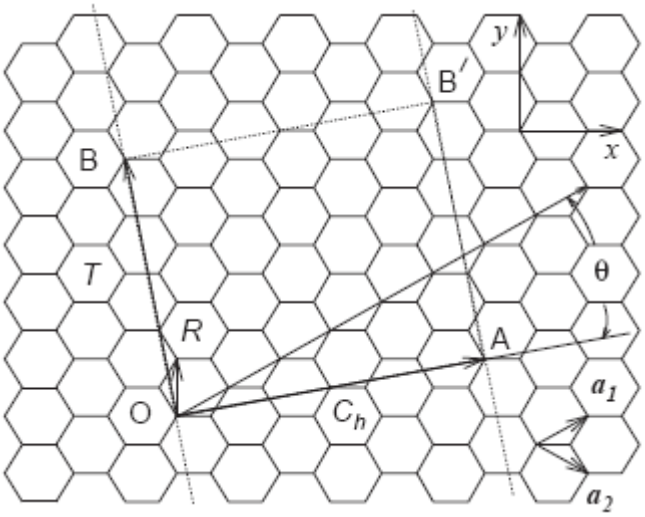

Figure 2 : Construction d'un nanotube de carbone à partir du graphène.

L'enroulement consiste à superposer un atome de carbone O sur un autre A (Figure 2) pour former un cylindre. OA détermine le vecteur de chiralité $\vec{C}_h$ qui est un vecteur perpendiculaire à l'axe du tube :

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$$

$\vec{a}_1$ et $\vec{a}_2$ sont les vecteurs unitaires du réseau de Bravais du graphène, et n et m sont deux entiers appelés indices chiraux du nanotube ou indice de Hamada.[11]

d_t, le diamètre du nanotube est déterminé par la relation suivante :

$$d_t = \frac{\left|\vec{C}_h\right|}{\pi} = \frac{\sqrt{3} \cdot a_{C-C}}{\pi}\sqrt{n^2 + m^2 + nm}$$

où $a_{c\text{-}c} = 0{,}144$ nm, la distance entre deux atomes de carbone voisins.

θ_t est l'angle chiral entre le vecteur $\vec{a}_1$ et le vecteur $\vec{C}_h$. θ est compris entre 0° et 30°, il est déterminé par la relation :

$$\cos(\theta) = \frac{\vec{C}_h \cdot \vec{a}_1}{\left|\vec{C}_h\right| \cdot \left|\vec{a}_1\right|} = \frac{2n + m}{2\sqrt{n_2 + m_2 + nm}}$$

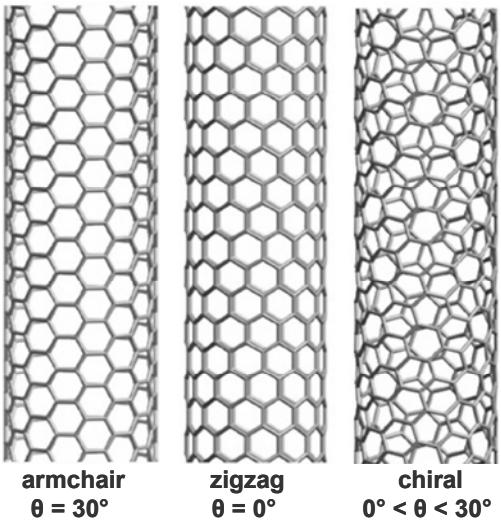

Figure 3 : SWNT de différentes chiralités. De gauche à droite : nanotube « armchair », « zig-zag » et chiral.

Selon la valeur de θ, les nanotubes de carbone sont classés en trois familles (Figure 3):

- si θ est nul soit m = 0 ou n = 0, les nanotubes sont appelés « zig-zag ».

- si $\theta = 30°$ soit m = n, les nanotubes sont appelés « armchair ».
- si $0° < \theta < 30°$ soit $m \neq n \neq 0$, les nanotubes sont chiraux.

Les SWNT peuvent être individuels ou peuvent cristalliser en fagot.[12] Dans les fagots les interactions entre deux nanotubes voisins sont de type Van des Waals (Figure 4).

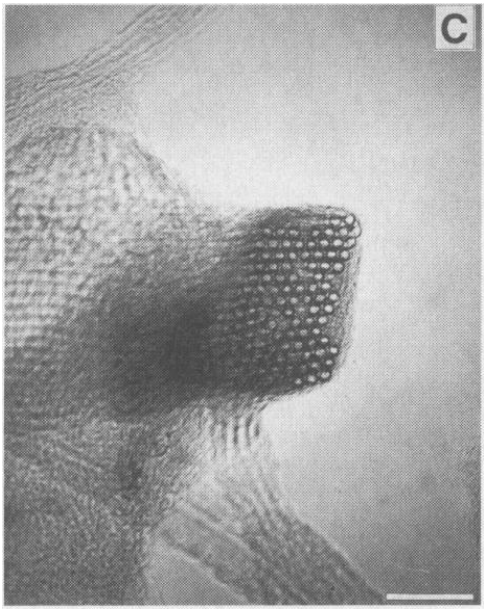

Figure 4 : Nanotubes de carbone en fagot.

II Propriétés des nanotubes de carbone

1 Structure électronique

Ces nouveaux conducteurs unidimensionnels ont un comportement qui varie du métal au semi-conducteur suivant la structure du tube et sa géométrie.[11] Leur propriétés sont reliées à leur chiralité donc dépendent des indices chiraux n et m. Des simulations théoriques[13] ont montré que si, 2n+m=3q (q entier), ou n=m, donc les tubes sont métalliques, tous les autres tubes sont semi conducteurs. 1/3 des tubes sont métalliques et 2/3 sont semi conducteurs.

Différentes structures de bande sont possibles selon les différents types de nanotubes.

- Pour les tubes métalliques, il existe 2 cas de figure :

- Si n = m (nanotube armchair), les bandes de valence et de conduction se croisent au niveau de Fermi, dans ce cas le gap est nul et la densité d'état au niveau de Fermi est non nulle.
- Si 2n + m = 3q, ce cas est analogue à celui du graphite, le gap est nul et la densité d'état au niveau de Fermi est nulle.

▪ Les tubes semi-conducteurs ont un large gap.

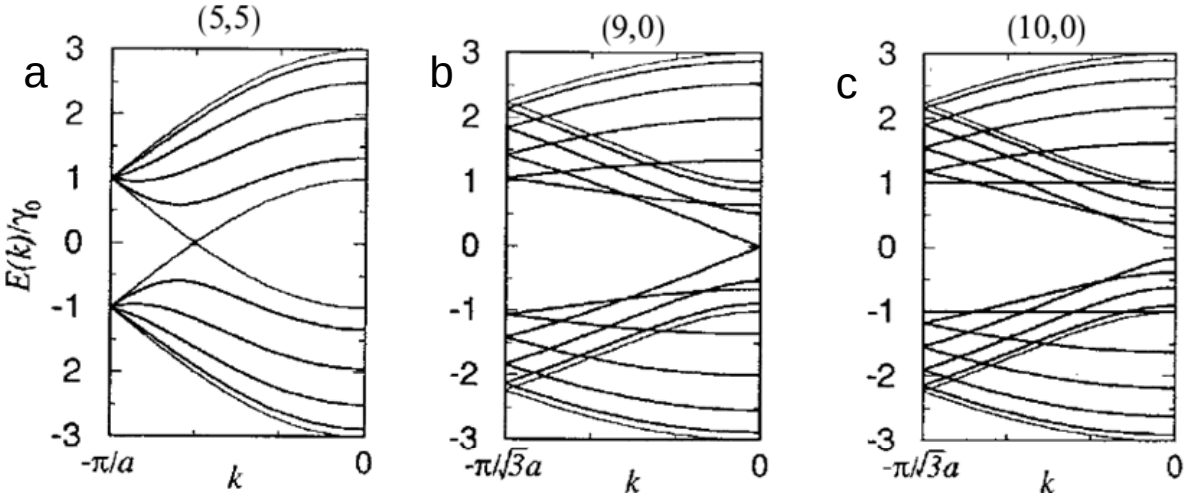

Figure 5 : Structure de bande typique de nanotubes de carbone monofeillets métallique (a et b) et semi-conducteur (c).

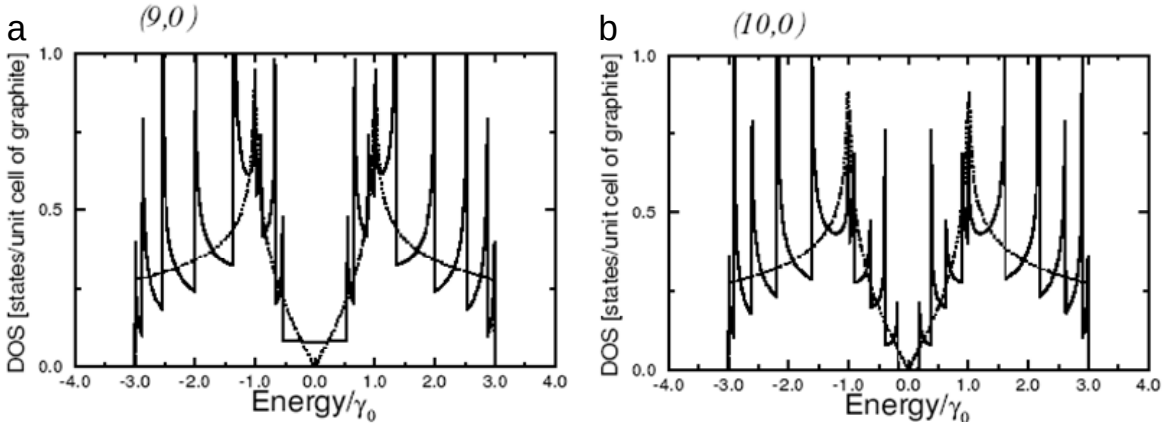

Figure 6 : Densité d'état des nanotubes de carbone monofeuillets métallique (a) et semi-conducteur (b).

La figure 5 présente la structure de bande et la figure 6, la densité d'état pour un nanotube métallique et semi-conducteur. Nous observons des singularités dans la densité

d'état, caractéristique de la mono-dimensionnalité des tubes, et appelées singularités de Van Hove.

Plus le diamètre du nanotube est grand, plus la largeur de la bande interdite diminue. Quand le diamètre du nanotube est très grand ses propriétés électroniques tendent vers celles du graphène.[14]

Enfin, ces propriétés électroniques sont très sensibles aux défauts tels que des paires pentagone-hexagone, ou les trous.[15]

2 Optique

Dans cette partie, nous présentons les propriétés optiques des nanotubes de carbone monofeuilets individuels.

Leurs propriétés optiques résultent de la structure électronique des nanotubes de carbone grâce à leurs caractères quasi unidimensionnels et qui est caractérisé par la présence des singularités de Van Hove dans leur densité d'état. La structure électronique dépend directement des indices (n,m) des nanotubes de carbone, donc chaque nanotube à des propriétés d'absorption et d'émission différentes.

La densité d'état (Figure 6) des nanotubes de carbone métalliques n'est pas nulle au niveau de Fermi alors qu'elle s'annule pour les semi conducteurs et leur première transition est de plus haute énergie que les deux premières des semi-conducteurs. La position de la transition de la première paire de singularité de Van Hove est différente pour des nanotubes de diamètres différents. En général, plus le diamètre est grand plus son gap est faible ($E_g \propto 1/d$). Par contre cela n'est plus vrai pour la transition de la deuxième paire de singularité de Van Hove.[16]

Les énergies de transition en fonction des diamètres des nanotubes de carbone sont classées dans le diagramme de Kataura (Figure 7).[17] D'après ce diagramme nous pouvons constater que l'énergie varie avec le diamètre du nanotube. Nous observons aussi que ces énergies sont regroupées par branches selon la nature des nanotubes, métalliques ou semi-conducteurs.

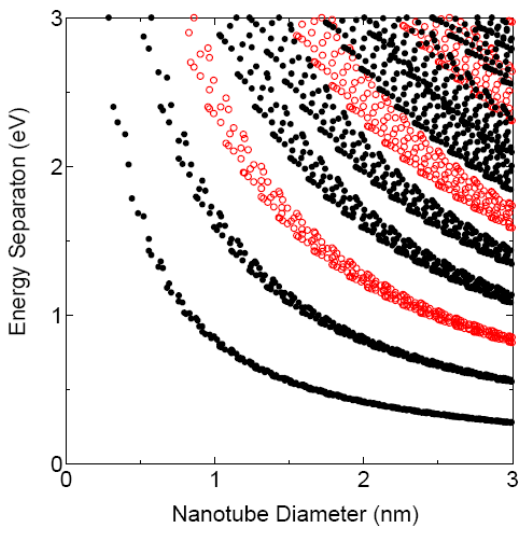

Figure 7 : Diagramme de Kataura : l'énergie de transition en fonction du diamètre des nanotubes de carbone. Les cercles noirs correspondent aux nanotubes semi-conducteurs, et les cercles rouge aux nanotubes métalliques.

Les nanotubes de carbone semi-conducteur sont photoluminescent. Le processus[18] se décrit par une absorption d'un photon d'énergie entrainant le passage d'un électron d'un état initial de la bande de valence à un état excité de la bande de conduction en créant un trou dans la bande de valence. Après il y a combinaison de l'électron et du trou pour former un exciton. Enfin la recombinaison de l'exciton conduit a l'émission d'un photon. Les nanotubes de carbone métalliques ayant une densité d'état non nulle au niveau de Fermi, il ne fluorescent pas.[19]

3 Réponse des nanotubes de carbone monofeuillet individuels par spectroscopie Raman

Le Raman est un des outils principaux de l'étude des nanotubes de carbone et de la compréhension de leur propriétés vibrationnelles, cela grâce aux propriétés électroniques singulières des nanotubes de carbone monofeuillets.[20]

Le Raman grâce à son caractère résonant permet de fournir suffisamment d'énergie pour exciter les électrons à un état électronique supérieur ce qui cause une augmentation de l'émission et une amplification du signal[21] (Figure 8). Ce processus permet donc la mesure Raman d'un nanotube de carbone individuel.

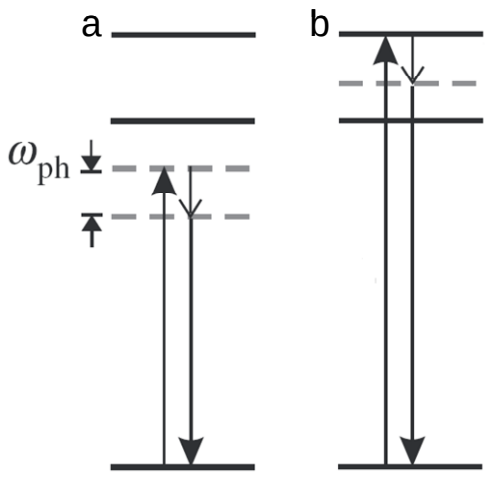

Figure 8 : Représentation schématique d'un processus non résonant (a), et résonant (b).

Voici ci-dessous deux spectres mesurés pour des excitations laser de longueur d'onde 514,5 nm (dans le vert) et 647 nm (dans le rouge) (Figure 9).

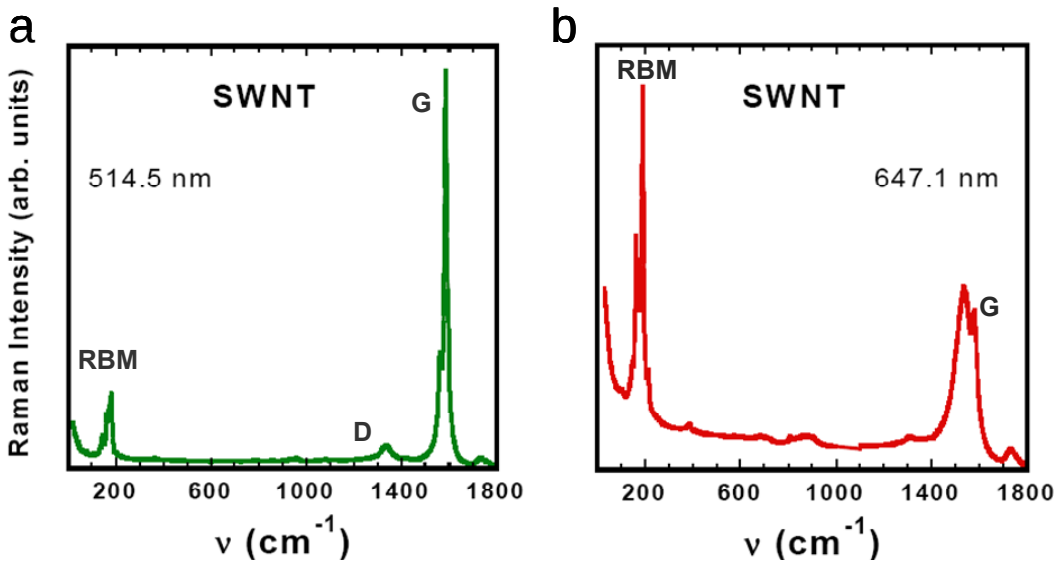

Figure 9 : Spectres Raman typiques obtenu sur un échantillon de nanotube de carbone monofeuillet. Spectre (a) mesuré avec λ = 514.5 nm et (b) avec λ = 647.1 nm.

Nous observons trois modes de vibrations pour un spectre mesuré à une longueur d'onde λ d'excitation de 514 nm.

- Le mode de respiration radial (radial breathing mode, RBM) [100 – 300 cm^{-1}] (Figure 10)
- La bande de défauts D [1350 cm^{-1}]

- La bande G ou le mode de vibration tangentielle (TM) [1580 cm^{-1}]

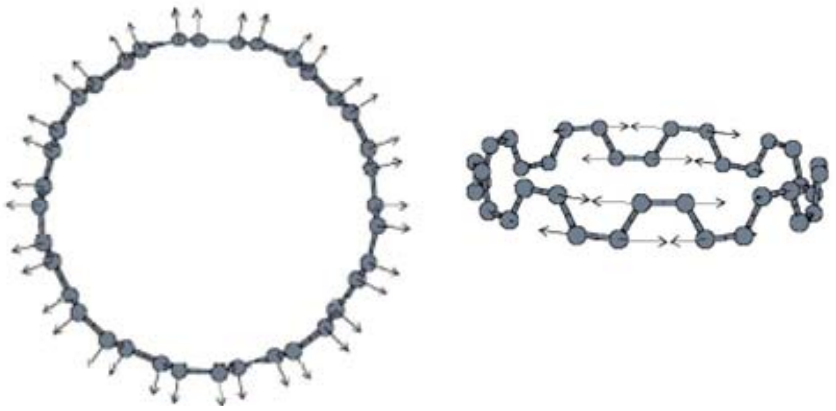

Figure 10 : Exemple de modes de vibrations radiale (à gauche) et tangentielle (à droite).

Les pics des modes de respiration radial (RBM) sont observés dans la zone de 100 – 300 cm^{-1}. La fréquence de ce pic est directement reliée au diamètre du tube. Nous pouvons obtenir le diamètre des tubes isolés selon la relation suivante : $\omega_{RBM} = C_1/d$, et C_1 varie de 218 à 224 cm^{-1} selon les différents auteurs.[22,23] Pour les tubes en faisceau, il faut ajouter les interactions entre les atomes des différents tubes voisins. Ces interactions sont de types van der Waals. Dans ce cas, la fréquence est exprimée en fonction du diamètre selon $\omega_{RBM} = C_1/d + C_2$ avec C_2 qui varie entre 12,5 et 21 cm^{-1}.[23,24]

La bande D est située entre 1250 et 1450 cm^{-1} dans un spectre. Cette bande est également observée dans le graphite. L'intensité de cette bande augmente avec l'augmentation du nombre de défauts et sa fréquence dépend du diamètre et de la chiralité des nanotubes de carbone.[25]

Les pics observés à haute fréquence, entre 1500 et 1650 cm^{-1}, correspondent aux modes de vibrations tangentielles correspondant aux élongations C-C dans les tubes. Selon que les tubes sont métalliques ou semi-conducteurs, nous avons des profils différents qui se manifestent souvent en 2 pics G^+ et G^-.[26] Pour les tubes semi-conducteurs, G^+ et G^- ont des profils Lorentzien. Pour les tubes métalliques, G^+ a un profil Lorentzien mais G^- a un profil de type Breit-Wigner-Fano (BWF) (Figure 11).[24]

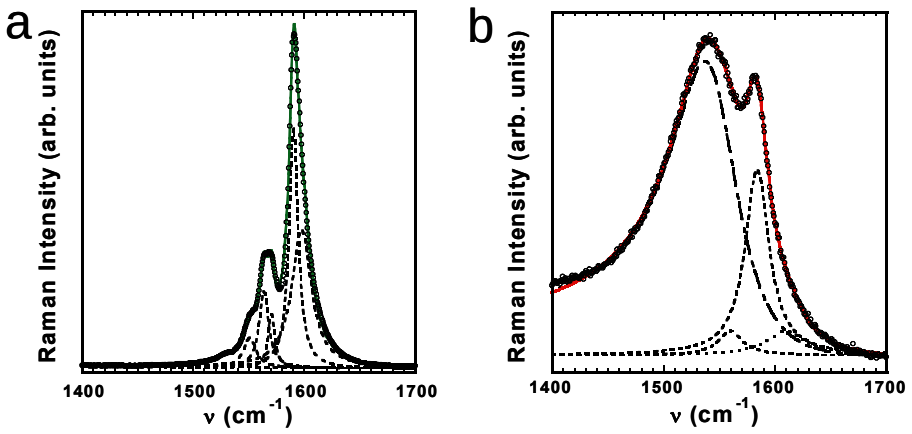

Figure 11 : Profils de la bande G de nanotube de carbone semi-conducteur (a) et métallique (b)

L'énergie de transition entre paires de singularités dépend du diamètre des tubes. Elle est présentée dans le diagramme de Kataura qui sert de base à l'interprétation des spectres de diffusion Raman des nanotubes de carbone (Figure 12). Ce diagramme montre l'énergie de transition en fonction du diamètre des nanotubes. Pour un diamètre donné, et selon quelle énergie nous excitons, soit les tubes semi-conducteurs entrent en résonance (zone hachurés) ou les tubes métalliques (zone pleines). Par exemple, pour un diamètre de tubes de 1,5 nm, si nous excitons à 1,92 eV, nous verrons des tubes métalliques et si nous excitons à 2,41 eV, nous verrons des tubes semi-conducteurs.

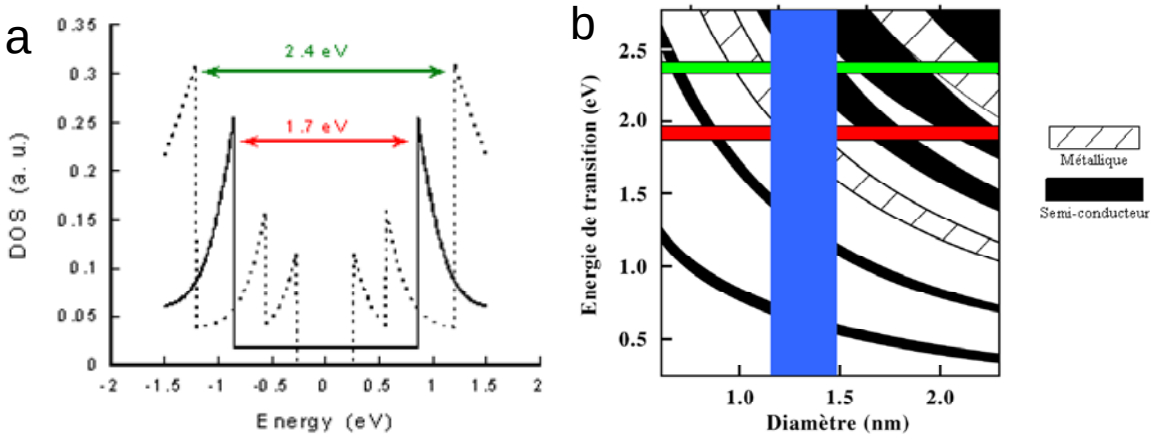

Figure 12 : (a) Densité d'état des nanotubes de carbone métallique (ligne continu) et semi-conducteur (ligne pointillée). (b) le diagramme de Kataura.

III Méthodes de synthèse des nanotubes de carbone

Plusieurs méthodes ont été élaborées pour synthétiser des nanotubes de carbone. Elles peuvent être divisées principalement en deux catégories : méthodes chimiques et méthodes physiques, et cela selon l'usage de la nature de la source de carbone.

Les méthodes physiques, comme l'ablation laser[8,9,27] et l'arc électrique,[28,29] sont basées sur la sublimation du carbone solide dans un plasma sous atmosphère inerte. Ce procédé est réalisé à haute température T>3000°C en présence ou non de catalyseurs métalliques.

Les méthodes chimiques comme la CVD, Chemical Vapor Deposition[30] et la HiPco,[31] High Pressure CO disproportionation, sont basées sur la décomposition catalytique d'un précurseur carboné gazeux sur des nanoparticules métalliques à moyenne température, entre 500°C et 1200°C.[32,33,34,35,36,37]

1 Arc électrique

La synthèse par arc électrique a été utilisée dans les années 60 pour produire des fibres de carbone.[38] En 1991, en utilisant cette méthode, Ijima a identifié les nanotubes de carbone.

Cette méthode consiste à établir une décharge électrique entre deux électrodes qui sont placées dans une enceinte remplie d'un gaz inerte (hélium ou argon). Les deux électrodes qui sont deux barreaux de graphite généralement refroidies à l'eau sont approchées jusqu'à ce que la distance soit assez faible pour qu'un arc électrique se déclenche. La décharge électrique résultante augmente la température inter-électrode jusqu'à des températures maximales qui peuvent atteindre les 6000°C qui entraîne la sublimation du carbone, l'anode se consume et se condense dans la zone la plus froide (Figure 13).[8,9,27,12]

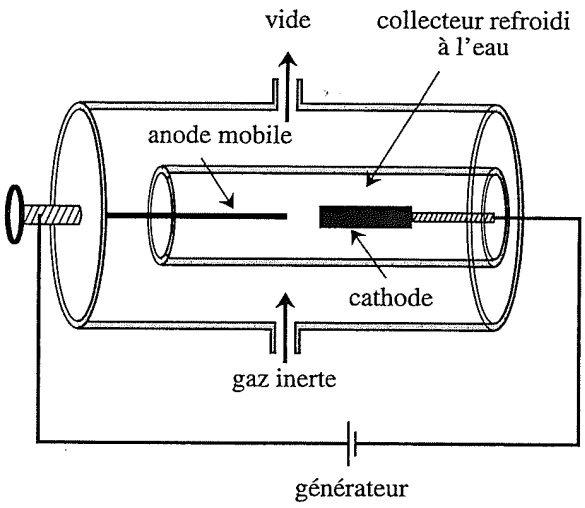

Figure 13 : Représentation schématique d'un réacteur à arc électrique.

Dans le cas de l'évaporation du graphite sans catalyseur, des nanotubes multifeuillets sont synthétisés. Si le graphite est mélangé à un catalyseur, qui est souvent à base des métaux de transition comme le Co, Fe, Ni …, les nanotubes obtenus sont monofeuillets. Le contrôle des synthèses par arc électrique est difficile et délicat à cause du faible nombre de paramètres expérimentaux modifiable.

2 Ablation laser

Cette synthèse a été utilisée pour la première fois en 1995.[39] Elle consiste à placer une cible de graphite à haute température (1200°C) sous atmosphère inerte (hélium ou argon) et à la vaporiser par une source laser pulsée[28] ou continue.[29] Sous l'effet du faisceau laser, la surface de la cible est sublimée et l'espèce carbonée produite est entrainée par le flux de gaz. Les nanotubes formés se déposent sur un collecteur refroidi (Figure 14).

Comme dans la synthèse par arc électrique, la synthèse par ablation laser des nanotubes de carbone en partant d'un échantillon de graphite pur donne lieu à des nanotubes multifeuillets. Si la synthèse des nanotubes de carbone se fait en partant de graphite chargé en catalyseur (des métaux de transition Co, Fe, Ni …) elle donne lieu à des nanotubes monofeuillets.[28]

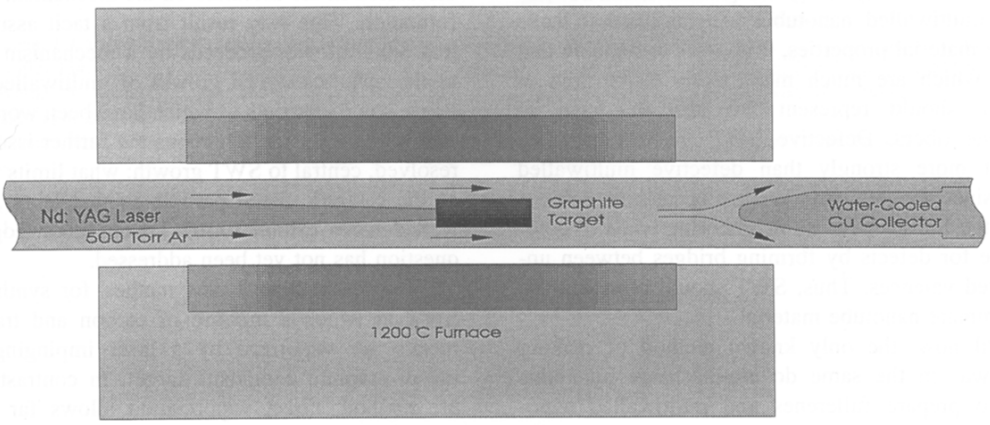

Figure 14 : Représentation schématique du réacteur par ablation laser.

3 Chemical Vapor Deposition, CVD

Le dépôt chimique en phase vapeur, CVD, Chemical Vapor Deposition, (Figure 15) est une technique connue depuis nombreuse années[40] et récemment adaptée[30] à le synthèse des nanotubes de carbone. Le principe de la synthèse des nanotubes de carbone par CVD consiste à décomposer un gaz carboné par des nanoparticules de catalyseur métallique. Cette synthèse se fait à température plus basse (500°C-1200°C) que celle appliquée dans les autres méthodes physiques. La CVD est la seul méthode qui permet de synthétiser des nanotubes de carbone individuels. Il existe deux modes de synthèses, la synthèse avec le catalyseur formé *in-situ* par l'introduction directe du précurseur métallique gazeux dans le réacteur. Cette méthode est utilisé pour synthétiser des HiPco en utilisant du pentacarbonyle de fer ($Fe(CO)_5$ comme précurseur métallique et le monoxyde de carbone comme gaz carboné, la synthèse se fait entre 800 et 1200°C.[31] Le deuxième mode est la synthèse des nanotubes de carbone sur des nanoparticules supporté où le catalyseur est déposé sur le substrat. Le dépôt du catalyseur peut se faire à partir d'une suspension de nanoparticule,[41] ou par pulvérisation cathodique[42] ou par imprégnation,[43] cette partie sera présentée plus en détail dans la première partie du deuxième chapitre.

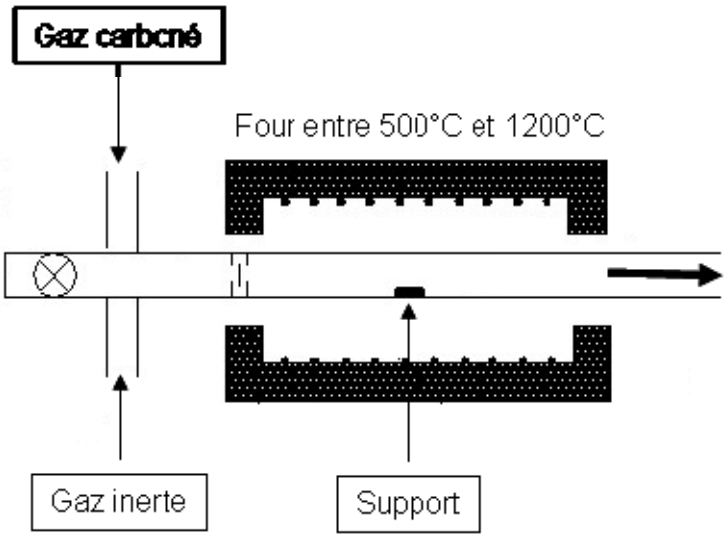

Figure 15 : Représentation schématique d'un réacteur CVD.

Les paramètres influant la production des nanotubes sont très nombreux :

- La nature et le débit du gaz carboné utilisé : le méthane, (CH_4)[32] utilisé préférentiellement pour la synthèse des SWNT, l'éthylène (C_2H_4)[33], le benzène (C_6H_6)[34], le monoxyde de carbone (CO)[35] et d'autres …
- La nature et la taille de particules métalliques utilisées comme catalyseur, souvent des métaux de transitions (Fe, Co, Ni, …), mais il est possible d'utilisé des métaux noble[44,45] ou bien des semi-conducteurs tel que le silicium.
- Le support sur lequel les nanotubes poussent (Al_2O_3, SiO_2, …).[46]
- La température qui influe sur la décomposition catalytique de molécules hydrocarbonées.
- La durée de la réaction qui influe sur la longueur des nanotubes.
- La pression.

Les tubes obtenus sont souvent couverts de carbone amorphe et des particules métalliques à leur extrémité. Pour éviter ce dépôt de carbone amorphe, le gaz carboné est souvent mélangé à un gaz (Ar et H_2).[42]

Les nanotubes de carbone formés à basse température entre 600°C et 800°C donnent lieu à des MWNT dont le diamètre est entre 10 et 240 nm.[36,37] Par contre les nanotubes de carbone formés à des température de 900°C et 1200°C donnent lieu à des SWNT dont le diamètre est de 0,7 à 4 nm.[47,31]

IV Mécanismes de croissance

Plusieurs mécanismes ont été proposés par plusieurs groupes[48,49,50] mais à l'heure actuelle il n'y a pas de mécanisme commun adopté par tous. En général, le mécanisme de croissance des nanotubes de carbone le plus connu, consiste à la diffusion du précurseur carboné dans le catalyseur et son adsorption à la surface de la particule catalytique, puis la décomposition du précurseur carboné et la dissolution des atomes de carbone dans la particule catalytique. Ensuite il y a diffusion des atomes de carbone dans le volume et leur précipitation en surface. Enfin, la nucléation des nanotubes de carbone se produit.

Deux modes de croissances peuvent être observées selon la localisation de la nanoparticule par rapport au nanotube. Le mode « base growth »[51] où la particule reste accroché au substrat ou bien le « tip-growth »[52] où la particule se retrouve au sommet du nanotube. Nous pouvons rencontrer les deux cas en synthèse par CVD, mais ce qui favorise la présence d'un mode sur l'autre est l'interaction entre la nanoparticule et le substrat.

Le diamètre des nanotubes de carbone individuel est dépendant de la taille des nanoparticules. Différentes études[53] ont confirmé par des observations in-situ que le diamètre des nanotubes reproduit le diamètre des nanoparticules catalytiques. Mais il existe d'autres paramètres qui peuvent influencer le diamètre des nanotubes de carbone tel que la température, si elle augmente le diamètre des nanotubes diminue.

Chapitre 2

Synthèse de nanoparticules catalytiques supportées

I Introduction

La CVD est la méthode de production de nanotubes de carbone la plus répandue actuellement. Comme pour toutes les autres méthodes, la croissance des nanotubes par CVD est catalysée par des particules métalliques. Quand ces particules sont de très faibles tailles, typiquement de l'ordre du nanomètre, elles peuvent conduire à la production de nanotubes de carbone individuels, ce qui est l'objectif que nous cherchons à atteindre. Les catalyseurs sont généralement préparés sous forme d'oxydes qui seront réduits pour synthétiser les nanotubes. Ils peuvent également être formés *in-situ* en cours de la synthèse. Dans le cas du catalyseur à base de fer formé *in-situ*,[31] le fer peut être obtenu, par exemple, par décomposition thermale du pentacarbonyle de fer ($Fe(CO)_5$) injecté dans le réacteur simultanément à la source carbonée. Plus généralement, les catalyseurs sont déposés sur des substrats à partir de suspensions colloïdales ou préparés par imprégnation.

La littérature sur ce sujet rapporte que le diamètre de nanotubes individuels synthétisés par CVD est étroitement corrélé à la taille des nanoparticules catalytiques. Par conséquent, si nous voulons disposer de tubes identiques ou de la plus faible polydispersité en diamètre possible, il faut parvenir à synthétiser des nanoparticules de tailles identiques. C'est donc vers la synthèse de nanoparticules de faibles dimensions qu'il faut s'orienter, puisque statistiquement leur polydispersité diminue avec leur taille.

Les voies de préparation de nanoparticules catalytiques et plus particulièrement les méthodes physico-chimiques auxquelles nous nous sommes intéressées nous ont semblées inappropriées pour la synthèse de nanotubes de carbone de faible polydispersité ou dépendant de trop nombreux paramètres pour pouvoir être reproduites à l'identique. C'est pourquoi nous nous sommes attachés à développer une méthode originale de synthèse *in-situ* de nanoparticules d'oxydes métalliques supportées. Ce chapitre décrit cette méthode, simple, parfaitement reproductible, qui ne nécessite que peu d'étapes et ne dépend que de très peu de paramètres.

II Quelques méthodes de production de nanoparticules catalytiques

Depuis un des premiers articles rapportant la synthèse par CVD de nanotubes de carbone monofeuillets individuels à partir de nanoparticules supportées,[54] le nombre de publications associées à la synthèse de nanoparticules pour catalyser la croissance de nanotubes est devenu si important qu'il est impossible d'en faire l'état de l'art.

1 Méthodes physiques

L'ablation laser est une méthode connue de préparation de nanoparticules de grande pureté. Les nanoparticules métalliques ou oxydes peuvent être préparées facilement par cette méthode en contrôlant les paramètres de traitement du laser et la pression du gaz ambiant. Il est possible d'obtenir des nanoparticules d'oxyde de fer[54] par focalisation d'un faisceau laser sur un fil de fer d'un diamètre de 0.5 mm, dans le but de le vaporiser. Les nanoparticules obtenues sont recueillies avec un gaz porteur (Figure 1a). Cette méthode ne donne pas de particules de très petite taille et leur distribution en taille est très large (Figure 1b).

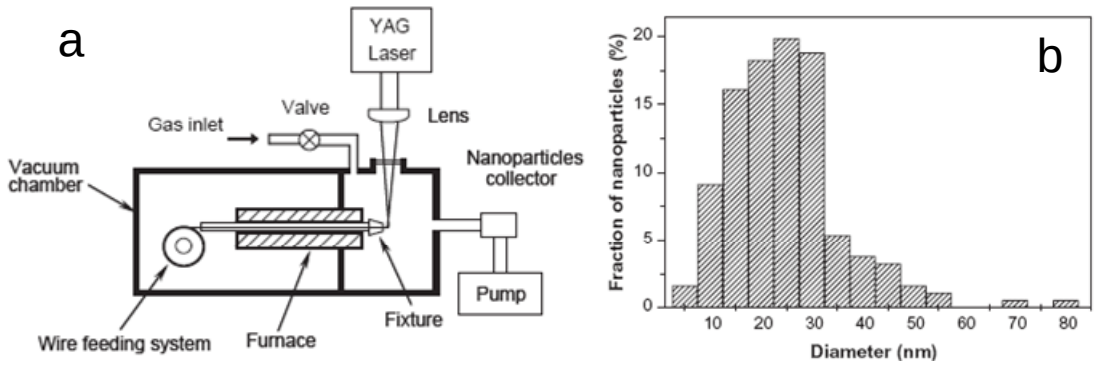

Figure 1 : (a) Montage pour la préparation des nanoparticules par ablation laser, (b) distribution en diamètre des nanoparticules d'oxyde de fer obtenu par ablation laser.

Couplée à un spectromètre de masse, l'ablation laser devient la méthode la plus appropriée pour contrôler la masse des nanoparticules, puisque ce contrôle est réalisé à l'atome près. Cette méthode a été développée pour l'étude de l'oxydation du monoxyde de carbone catalysée par des nanoparticules d'or.[55]

Les lithographies par faisceau d'électrons[56] ou par faisceau d'ion[57] sont des méthodes physiques également utilisées pour la fabrication de nanoparticules. Elles consistent à irradier un matériau à l'aide d'un faisceau d'électrons ou d'ion finement focalisé. Typiquement, la résolution atteinte par ces techniques est de l'ordre de 10 nm, 3 à 5 nm dans le meilleur des cas.[58,59]

L'élaboration de nanoparticules par ces méthodes physiques implique un appareillage complexe, de haute technologie et très onéreux, et sont peu accessibles sinon inadaptées pour la synthèse de nanotubes.

2 Méthodes physico-chimiques

a Principales méthodes développées comme alternative aux méthodes physiques

Les méthodes physico-chimiques ont l'avantage d'être plus simples à réaliser que les méthodes physiques. De nombreuses méthodes sont connues, tel que la lithographie utilisant un masque colloïdal (nanosphere lithography)[60,61] (Figure 2) qui est une méthode de synthèse reproductible qui donne des nanoparticules de forme, taille, et espacement contrôlés. Cette méthode consiste à déposer des nanosphères sur un substrat qui forme un masque, le métal est ensuite déposé avec une épaisseur contrôlée. Après le dépôt du métal, le masque est enlevé laissant derrière lui le matériau déposé.

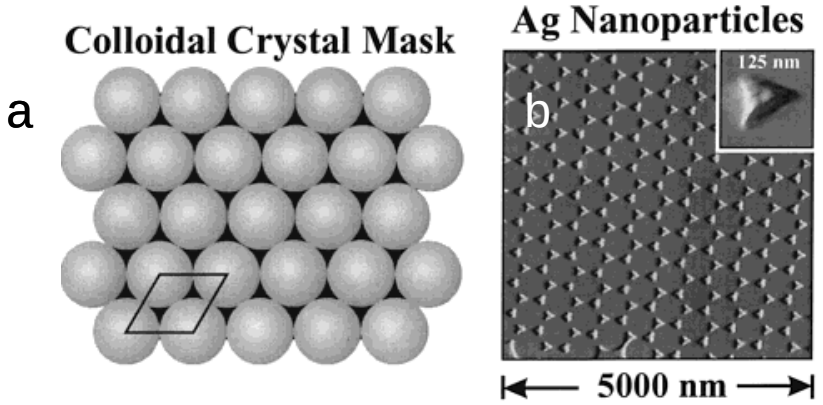

Figure 2 : (a) Illustration schématique du masque de nanosphères, (b) image AFM de nanoparticules formées.

La méthode des micelles inverses est utilisée pour synthétiser des matériaux semi-conducteurs, ou des nanoparticules métalliques. Les nanoparticules forment le cœur de la

micelle, stabilisé par un tensioactif. La taille typique des nanocristaux obtenus par cette technique est de 3nm.[62]

La lithographie douce (soft lithography)[63] est une méthode simple, rapide et de faible coût pour l'élaboration de nanomatériaux. Elle est basée sur le transfert de motifs en utilisant un moule. La lithographie douce inclut une grande variété de techniques telles que le moulage par réplication et l'impression. Cependant, la taille minimale des objets réalisés est de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde de la lumière utilisée.

Les copolymères à blocs sont utilisés aussi pour synthétiser des nanoparticules par deux voies différentes, soit en tant que micelles, soit par lithographie. Par formation des micelles, les nanoparticules sont formées au cœur de ces micelles. L'introduction d'un sel métallique dans la micelle se fait par échange anionique (Figure 3). La taille des nanoparticules, de quelques nanomètres, dépend de la quantité de sel dissoute.[64,65] Cette méthode présente l'intérêt d'ordonner les nanoparticules sur les substrats et de contrôler leur espacement en jouant sur la masse des copolymères.

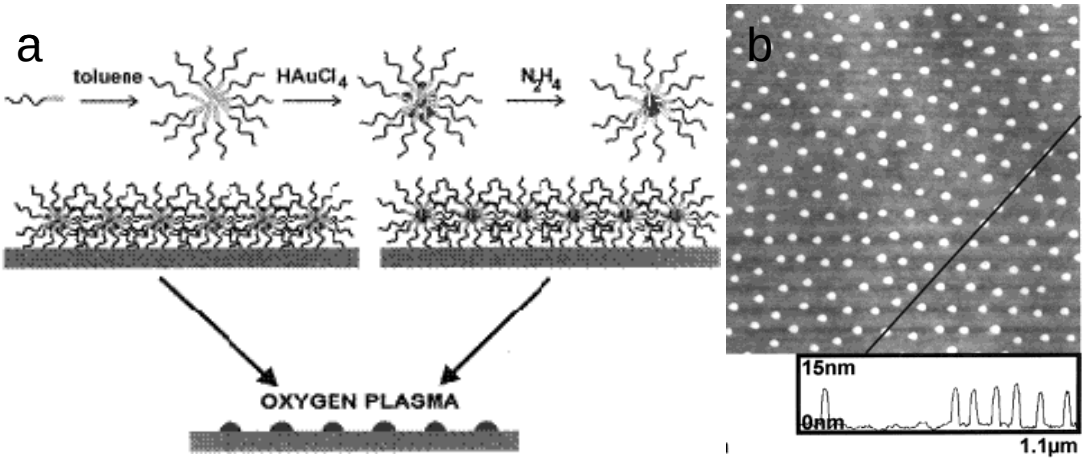

Figure 3 : (a) Illustration schématique de la formation des micelles des copolymères à blocs dans le toluène et de la formation des nanoparticules sur le substrat, (b) image AFM des nanoparticules formé.

En lithographie,[66,67] en raison de l'incompatibilité entre les deux blocs du copolymère, il y a auto-assemblage spontané les séparant en différentes microphase qui peuvent être en lamelle, cylindre ou sphère (Figure 4). La taille des structures formées varie de 10 à 30 nm.

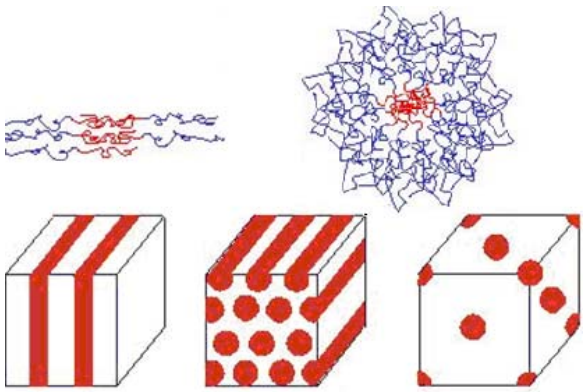

Figure 4 : Exemple de différentes microstructures formées par la lithographie par copolymères à blocs.

b Méthodes développées avec pour objectif la synthèse de nanotubes de carbone

Différentes méthodes de synthèse de nanoparticules métalliques ont été développées spécialement pour la synthèse des nanotubes de carbone par CVD.

L'élaboration de nanoparticules par démouillage de films minces a été la première méthode employée. Par cette méthode, un film mince d'un métal est évaporé sur une surface. Le chauffage de ce film provoque son démouillage et conduit à la formation de nanoparticules. Cette technique très utilisée pour la production de forêts de nanotubes de carbone multifeuillets n'est cependant pas adaptée à la synthèse de nanotubes monofeuillets individuels. En effet, la distribution en taille des nanoparticules formées est très large[68] d'une part, et d'autre part le démouillage étant réalisé sous atmosphère réductrice, il conduit à la formation d'hydrures dans le cas de films sub-nanométriques.[69]

Li et al[70] ont utilisé l'apoferritine, une protéine, pour placer dans son cœur un nombre contrôlable d'atome de métal (Figure 5). En contrôlant le nombre d'atomes de fer introduit dans cette protéine, il est possible de contrôler la taille des nanoparticules de fer obtenus à la fin de cette synthèse. Deux distributions en taille ont été présentées dépendant du nombre d'atome de fer introduit au départ, des nanoparticules de diamètre de 1.9 ± 0.3 nm qui donnent lieu à des nanotube de carbone d'environ 1.5 nm, et des nanoparticules de 3.7 ± 1.1 nm qui donnent lieu a des nanotubes de carbone d'environ 3.1 nm.

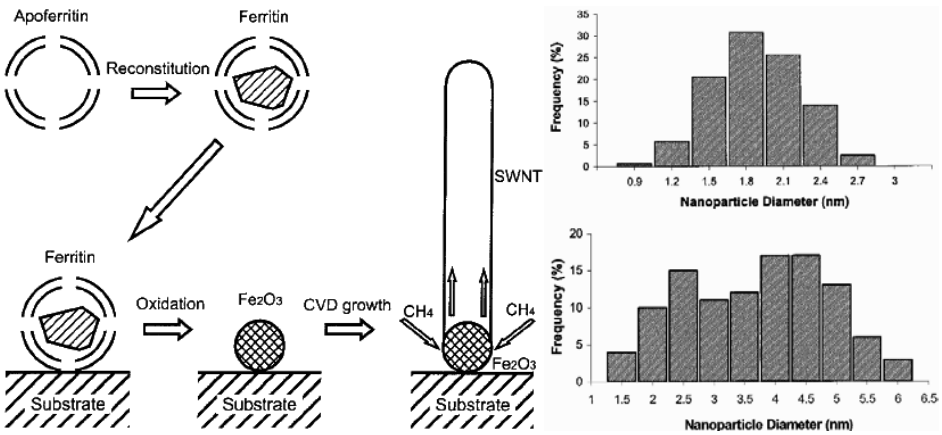

Figure 5 : (a) Illustration schématique de la formation des nanoparticules d'oxyde de fer utilisé par la suite pour la synthèse des nanotubes de carbone par CVD. (b) deux distribution de diamètre des nanoparticules d'oxyde de fer obtenu.

Des nanoparticules de fer ont été synthétisées par Cheung et al[41] comme catalyseur pour la synthèse des nanotubes de carbone par CVD. Cette synthèse se fait par décomposition thermal, le pentacarbonyle de fer est mélangé avec un acide carboxylique. La longueur de la chaine de l'acide carboxylique joue sur la taille des nanoparticules, plus elle est longue plus les nanoparticules sont petites. Cette méthode conduit essentiellement à des nanotubes de carbone multifeuillets de 3, 9 et 13 nm pour des nanoparticules de 2.6, 7.3 et 11.7 nm respectivement (Figure 6).

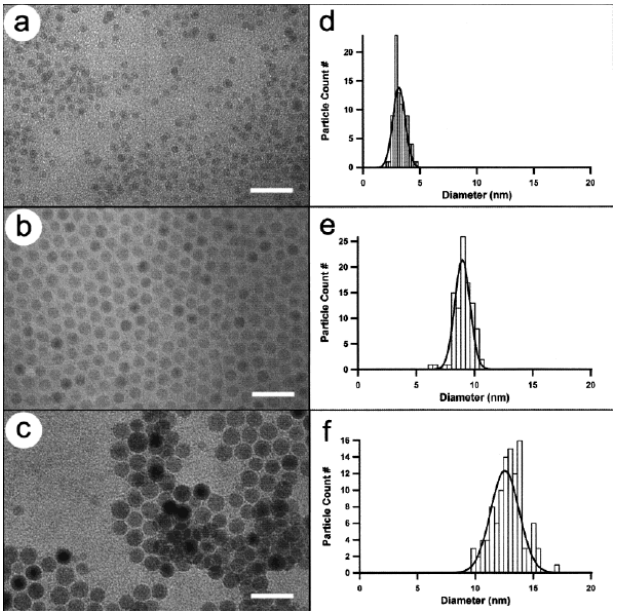

Figure 6 : Image MET des nanoparticules de fer et leur distribution en taille préparé par décomposition thermal avec des acides carboxylique de différent longueur de chaine.

Choi et al[71] (Figure 7) ont utilisé des dendrimères comme porteur de complexe de Fe(III). Les nanoparticules d'oxyde de fer obtenues sont de 1.2 ± 0.5 nm. Une synthèse de nanotube a été effectuée sur ces nanoparticules d'oxyde de fer, le diamètre des nanotubes obtenu est de 1.4 ± 0.3 nm, similaire à celui de nanoparticules.

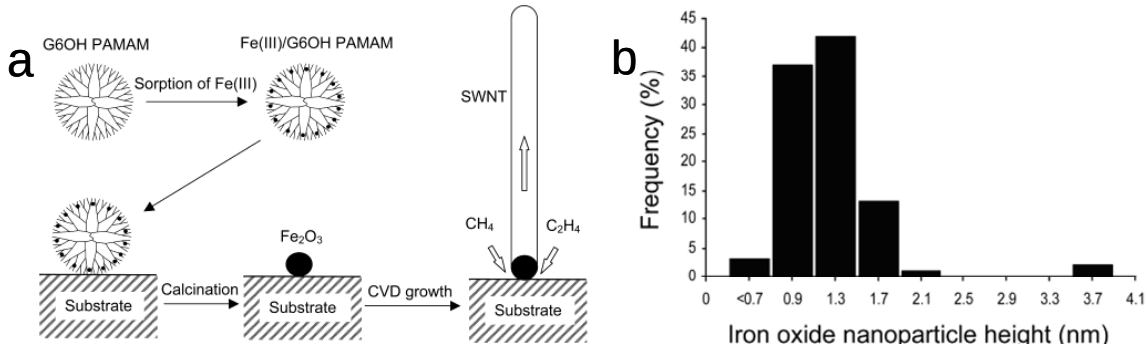

Figure 7 : (a) Illustration schématique de la formation des nanoparticules d'oxyde de fer par insertion dans des dendrimère utilisé par la suite pour la synthèse des nanotubes de carbone par CVD, (b) deux distribution de diamètre des nanoparticules d'oxyde de fer obtenu.

L'imprégnation est une méthode simple pour la synthèse des nanoparticules métalliques. Elle consiste à mettre en contact un support poreux avec une solution contenant le précurseur métallique pendant un temps donné. Par cette méthode, la taille des nanoparticules est déterminée par la taille des pores. Kong et al[32,72] ont préparé des nanoparticules d'oxyde de fer à partir de $(Fe(NO_3)_3.9H_2O$ supporté sur du Al_2O_3. Les nanotubes de carbone obtenus après la synthèse par CVD ont un diamètre entre 0.7 et 6 nm.

III Synthèse *in-situ* de nanoparticules d'oxyde de fer supportées sur SiO_2/Si

Les nanoparticules que nous allons synthétiser sont des nanoparticules de fer qui est le catalyseur le plus efficace et le plus utilisé pour la synthèse des nanotubes de carbone par CVD.

1 Mode opératoire et caractérisation des nanoparticules synthétisées

a Nettoyage du substrat

Les substrats utilisés sont des substrats de silicium, avec une couche d'oxyde de 500 nm. Cette couche d'oxyde assure que le métal présent en surface ne diffuse pas dans le silicium par traitement thermique. Les substrats de SiO_2/Si sont nettoyés par sonication dans de l'acétone pendant 10 minutes, puis rincés à l'eau milli-Q puis séchés dans un flux d'argon. Ils sont ensuite trempés dans une solution piranha (H_2SO_4 et H_2O_2, 3/1 vol.) pendant 15 minutes à 40°C et une nouvelle fois rincés à l'eau milli-Q et séchés dans un flux d'argon.

b Solution de travail

Une solution de « travail » contenant 10 ml de chlorure de fer anhydre ($FeCl_3$) et 1 ml de Sodium Dodecyle Sulfate (SDS, $NaC_{12}H_{25}SO_4$) à pH 2 est préparée. La concentration en chlorure de fer est de 10^{-3} M, celle de SDS est de 10^{-3} M.

c Formation de nanoparticules supportées

Un substrat nettoyé est trempé pendant 5 minutes dans la solution de travail, puis rincé abondement avec de l'eau milli-Q, séché dans un flux d'argon et calciné sous air à 300°C pendant 20 minutes.

d Résultats

Le résultat du procédé décrit ci-dessus est présenté sur la figure 8 sur laquelle nous observons une collection de nanoparticules décorant la surface imagée par AFM (mode Tapping).

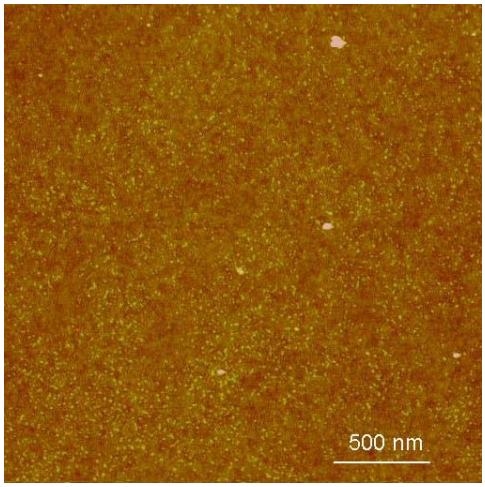

Figure 8 : Image AFM d'un substrat de SiO_2/Si contenant des nanoparticules.

Pour réaliser des statistiques sur la taille des particules, nous n'avons tenu compte que de leur hauteur, leur mesure latérale de l'ordre de la dizaine de nanomètres correspondant au rayon de courbure de la pointe AFM. Toutes les statistiques sont réalisées sur des histogrammes dont le pas est de 0.3 nm (Figure 9a), qui nous semble le plus pertinent pour prendre en compte la résolution verticale des mesures et la rugosité des substrats (0.2 nm). L'ajustement de la distribution par une fonction gaussienne indique une valeur moyenne de la hauteur des nanoparticules de 1.0 nm et une demi largeur à mi-hauteur de 0.3 nm. Pour nous assurer que nous ne perdons pas d'information, la même étude a été réalisée sur un histogramme dont le pas est de 0.1 nm avec un résultat identique (Figure 9b).

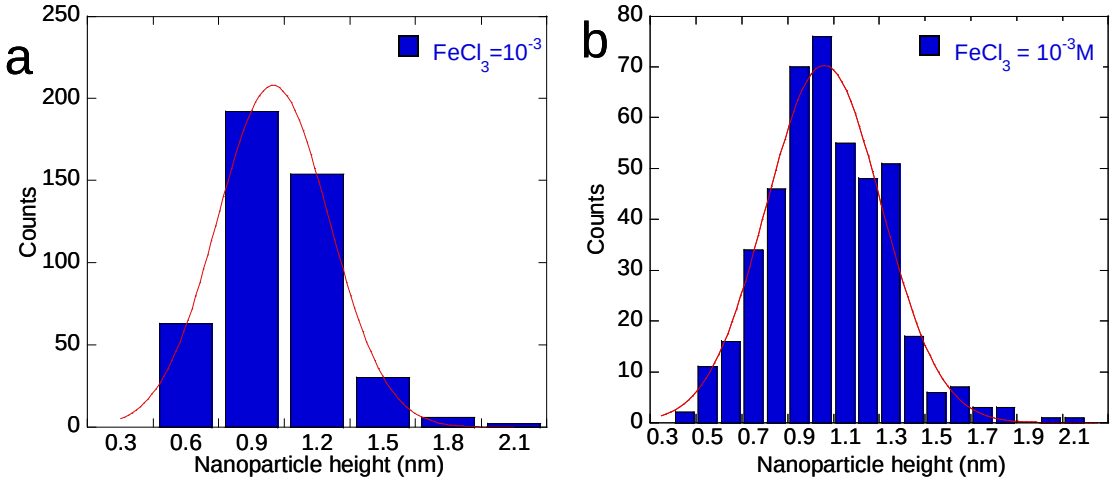

Figure 9 : Statistique sur la hauteur des nanoparticules (environ 450 nanoparticules) correspondant à l'image AFM un pas de 0.3 nm (a) et un pas de 0.1 nm (b).

Des analyses XPS ont été effectuées sur cet échantillon (Figure 10). Cette technique de caractérisation permet de déterminer la composition chimique de la surface d'un matériau, en excitant les électrons de niveau de cœur par des rayons X et qui sont libérés de l'atome auquel ils sont liés avec une énergie cinétique caractéristique de leur orbitale d'origine.

Sur le spectre XPS du fer dans la région 2p nous pouvons distinguer 2 pics à 710.6 eV et à 724.5 eV qui correspondent respectivement aux orbitales 2p3/2 et 2p1/2 du fer. Ces valeurs peuvent correspondre aux compositions chimiques FeO (Fe(II)), Fe_2O_3 (Fe(III)) ou Fe_3O_4 (oxyde mixte de Fe(II) et Fe(III)).[73]

Nous pouvons également distinguer deux pics à 719.44 eV et 730.6 eV. Leur présence indique la présence d'une seule espèce, Fe(II) ou Fe(III). En effet, ces pics disparaissent pour l'oxyde mixte.[73] La position de ces pics « satellites » donne une information sur l'état d'oxydation du fer. Si la différence d'énergie entre le pic Fe 2p3/2 et son satellite est de 4.3 eV à 5.6 eV le degré d'oxydation du fer est II. Si cette différence est d'environ 8 eV le degré d'oxydation du fer est III.[74,75] Sur notre spectre la différence d'énergie entre le pic Fe 2p3/2 et son satellite est de 8.4 eV. Nous en concluons que les nanoparticules présentes sur notre échantillon sont des nanoparticules d'oxyde ferrique Fe_2O_3.

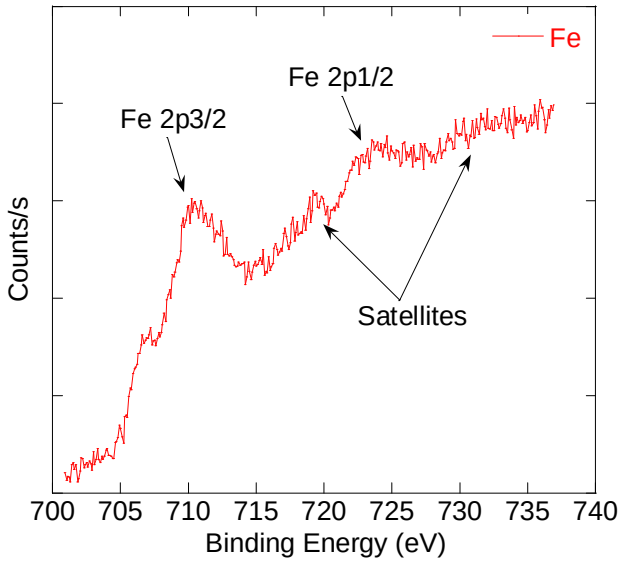

Figure 10 : Spectre XPS du Fe 2p d'un substrat de SiO_2/Si contenant des nanoparticules de Fe_2O_3 à partir d'une solution de $FeCl_3$ (10^{-3} M) et de SDS (10^{-3} M).

IV Influence des différents paramètres intervenant dans la formation des nanoparticules

Pour identifier le mécanisme de formation des nanoparticules, nous avons réalisé un ensemble d'expériences mettant en évidence l'effet des différents paramètres entrant en jeu dans leur élaboration.

1 Le nettoyage de la surface par la solution piranha

Deux substrats de SiO_2/Si préalablement lavés à l'acétone ont été trempés 5 minutes dans une solution de travail puis rincés, séchés et calcinés. Seul l'un d'eux a été trempé dans une solution piranha pendant 15 minutes à 40°C. Les images AFM de ces deux échantillons montrent clairement que seul l'échantillon traité dans une solution piranha est décoré de nanoparticules (Figure 11).

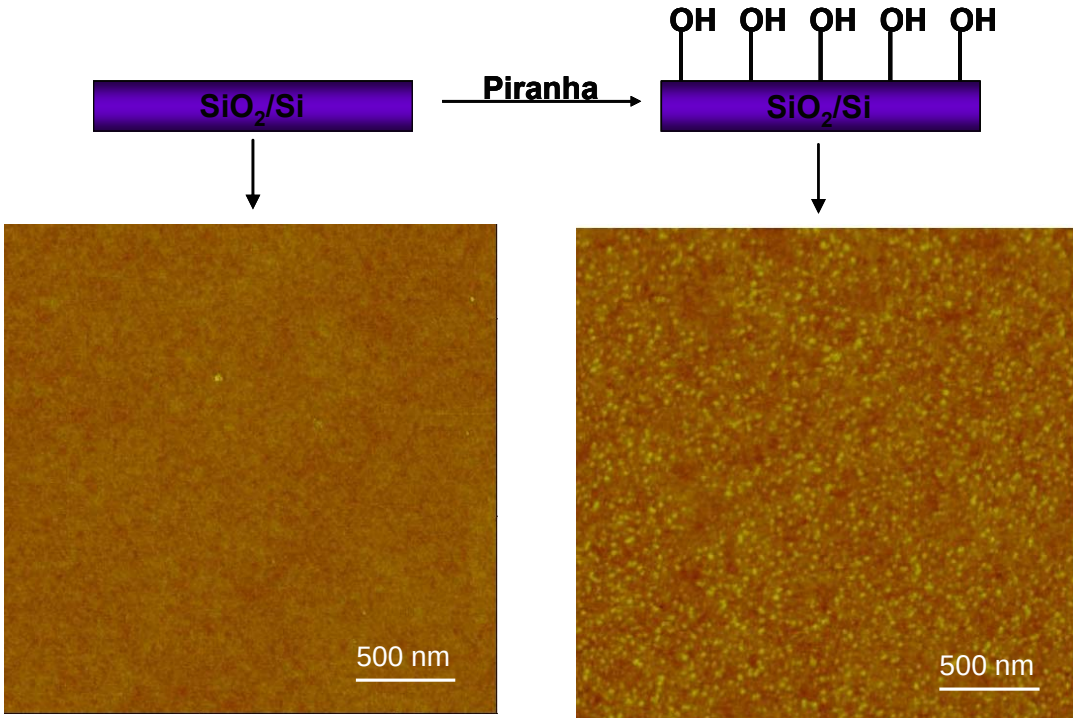

Figure 11 : Images AFM de substrats de SiO_2/Si trempés dans une solution de travail puis rincés et calcinés. Image de gauche : échantillon non traité dans une solution piranha ; image de droite : échantillon traité dans une solution piranha.

Le traitement dans une solution piranha, qui contribue certainement à nettoyer la surface, est visiblement une condition nécessaire à la formation de nanoparticules. L'effet du mélange oxydant H_2SO_4/H_2O sur une surface de SiO_2 est l'hydroxylation des ponts siloxanes (Si-O-Si) de la surface. Pour former des nanoparticules d'oxyde de fer, il est donc nécessaire que la surface soit décorée de groupements OH. Tous les substrats utilisés par la suite ont subit ce traitement oxydant.

2 Le chlorure de fer

Le chlorure de fer $FeCl_3$ dissout dans la solution de travail doit être anhydre. En effet, s'il est sous une forme hydroxyde nous n'observons pas de nanoparticules sur les échantillons.

3 Le pH

A la concentration utilisée (10^{-3} M), les ions Fe^{3+} sont solubles si le pH de la solution est inférieur ou égal à 2 (Figure 12). Nous avons vérifié que pour une solution de travail à un pH de 3, aucune particule n'est présente à la surface des échantillons. Ceci est dû à l'hydrolyse du fer en $Fe(OH)_3$ qui précipite dans la solution. Cette expérience montre également que ce ne sont pas des nanoparticules d'hydroxyde de fer qui se forment spontanément sur les échantillons. De plus, les nanoparticules d'hydroxyde de fer préparées par dissolution-précipitation présentent des distributions en taille beaucoup plus larges que celle que nous observons.[76,77]

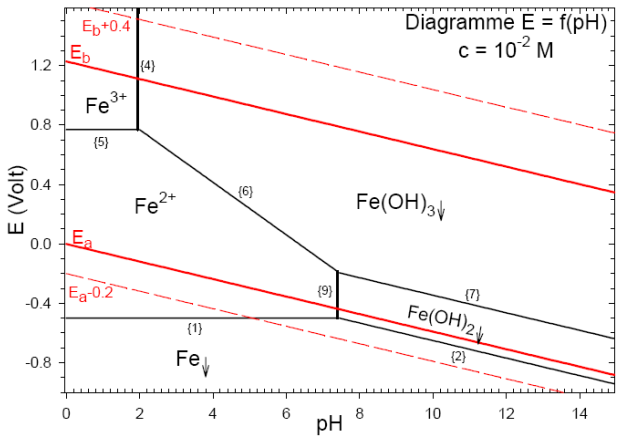

Figure 12 : Diagramme Potentiel - pH du fer.

4 La concentration en chlorure de fer

Des solutions de travail ont été préparées avec différentes concentrations en chlorure de fer. La concentration maximale utilisée est de $5x10^{-3}$ M. Celle-ci est déterminée par le produit de solubilité Ks du Fe^{3+} qui est de 10^{-38}, qui donne la relation pH = 1.333 – 1/3xlog[Fe^{3+}] entre le pH de la solution et la concentration de chlorure de fer.

Nous observons que pour des solutions de travail de concentrations de $5x10^{-3}$ M, 10^{-3} M et $5x10^{-4}$ M en chlorure de fer, tous les échantillons présentent des nanoparticules en surface, leur densité diminuant avec la concentration (Figure 13). Les statistiques réalisées sur les hauteurs des nanoparticules de ces différents échantillons (Figure 14) montrent que la concentration en chlorure de fer n'affecte pas la taille des nanoparticules formées (tableau 1).

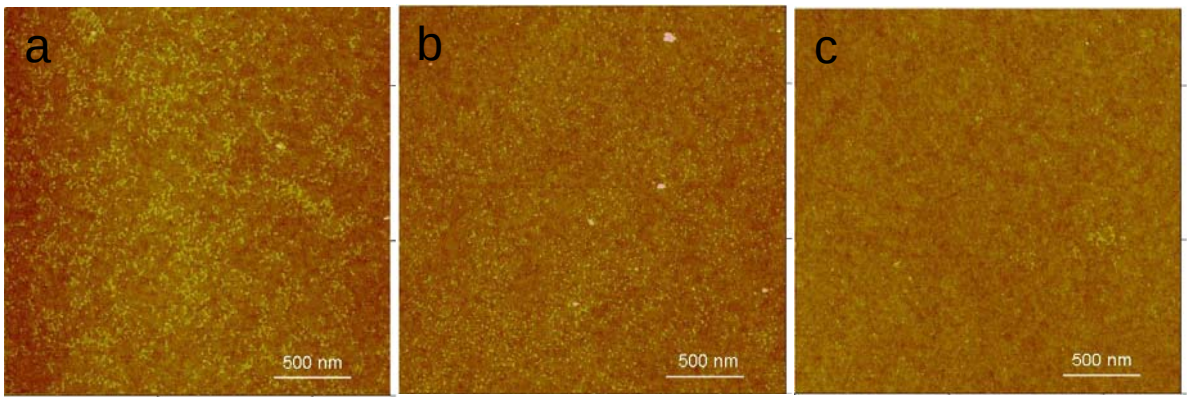

Figure 13 : Image AFM de substrat trempé dans du SDS à 10^{-3} M et du $FeCl_3$ à $5x10^{-3}$ M (a), 10^{-3} M (b) et $5x10^{-4}$ M (c).

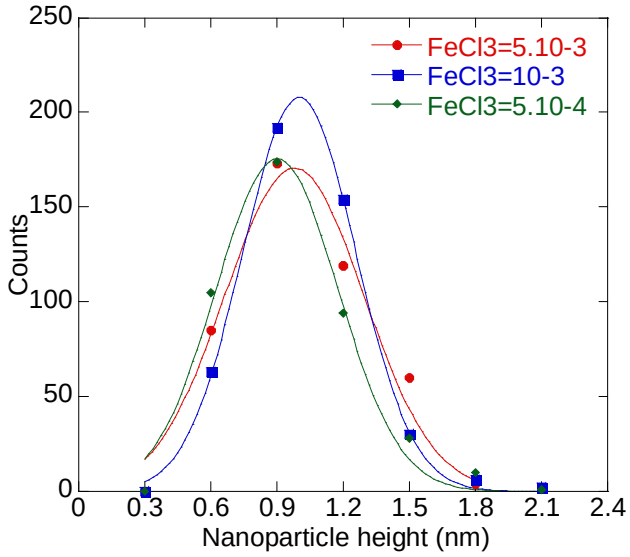

Figure 14 : Statistique sur la hauteur des nanoparticules et les Gaussiennes faites sur les échantillons AFM trempé dans du SDS à 10^{-3} M et du $FeCl_3$ à $5x10^{-3}$ M, 10^{-3} M et $5x10^{-4}$ M.

Concentration en $FeCl_3$	Hauteur des nanoparticules
$5x10^{-3}$ M	1.0 ± 0.3
10^{-3} M	1.0 ± 0.3
$5x10^{-4}$ M	0.9 ± 0.3

Tableau 1 : Distributions en taille des nanoparticules en fonction de la concentration.

5 Le temps de trempage

Des différents substrats ont été trempés dans des solutions de travail pendant des durées différentes, puis ont été rincés et calcinés. D'après les Image AFM ci-dessous (Figure 15) et les statistiques sur ces images (Figures 16), nous remarquons qu'il n'y a pas de différence entre des échantillons trempés pendant 2.5, 5 et 10 minutes. Le temps n'est pas un paramètre qui modifie la densité de nanoparticules ni leur distribution en taille (tableau 2). Tous les échantillons préparés par la suite ont été trempés 5 minutes dans les solutions de travail.

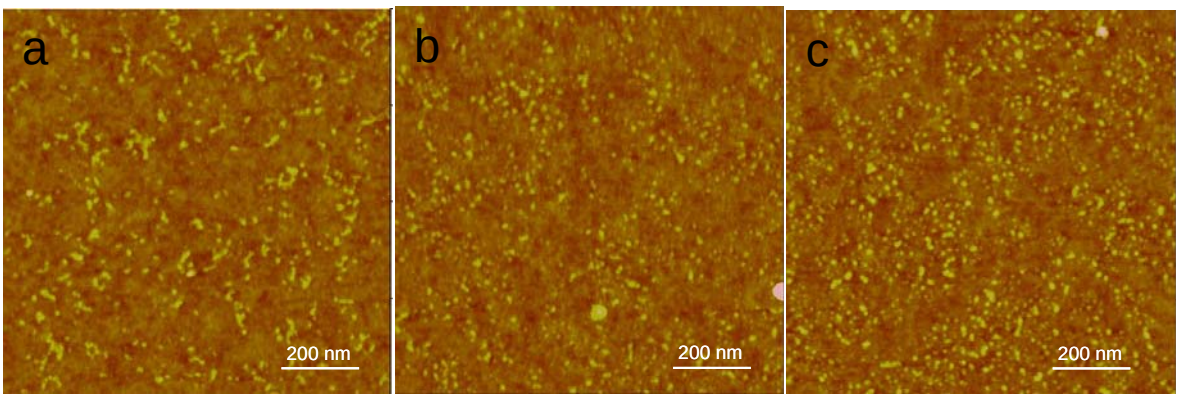

Figure 15 : Image AFM de substrat trempé dans du SDS à 10^{-3} M et du $FeCl_3$ à 10^{-3} M pendant 2.5 minutes (a), 5 minutes (b) et 10 minutes (c).

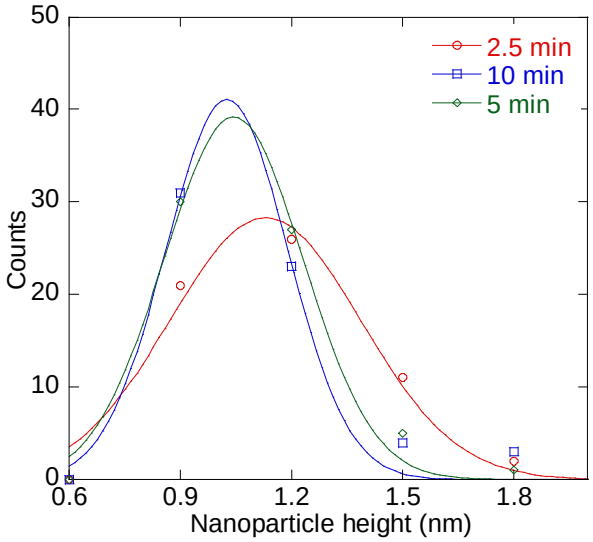

Figure 16 : Statistique sur la hauteur des nanoparticules et les Gaussiennes faites sur les échantillons AFM trempé pendant 2.5 min, 5 min et 10 min.

Temps de trempage	Hauteur des nanoparticules
2.5 min	1.1 ± 0.3
5 min	1.0 ± 0.2
10 min	0.9 ± 0.2

Tableau 2 : Distributions en taille des nanoparticules en fonction du temps de trempage.

6 La concentration en SDS

Dans une première expérience, nous avons préparé un échantillon trempé dans une solution de travail ne contenant pas de SDS. Comme le montre l'analyse XPS (Figure 17a), il n'y a aucune signature de la présence de fer sur l'échantillon. Cela est confirmé par

l'image AFM (Figure 17b) qui montre qu'il n'a pas formation de nanoparticules. Ceci prouve que la présence de SDS est essentielle pour la formation des nanoparticules à la surface.

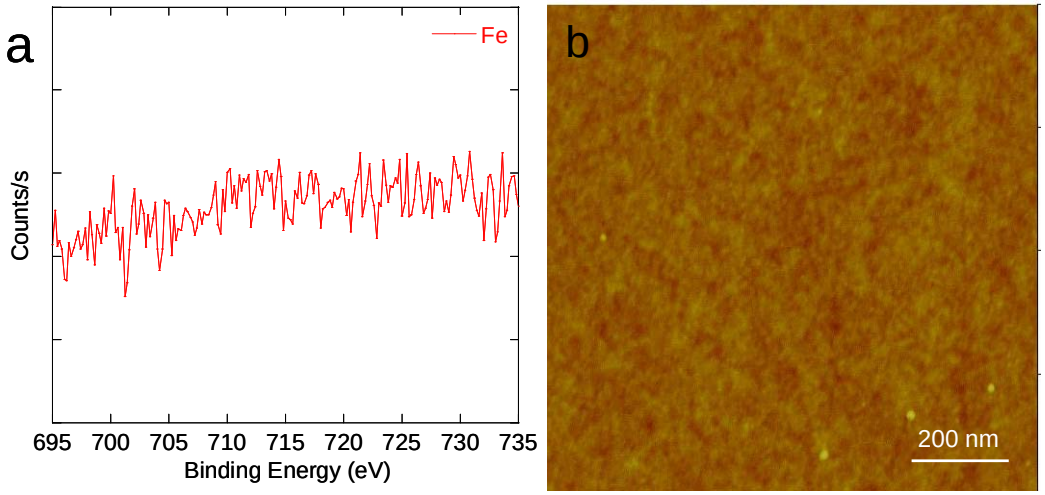

Figure 17 : (a) Le spectre XPS de Fe 2P d'un échantillon trempé dans du $FeCl_3$ sans SDS, (b) l'image AFM correspondante a cet échantillon.

Dans une seconde expérience, nous avons préparé un échantillon trempé dans une solution de travail contenant du SDS à une concentration de 10^{-2} M, concentration supérieure à la concentration micellaire critique (CMC) du SDS dans l'eau pure. Les images AFM de cet échantillon, comparées à celle d'un échantillon de référence ne révèlent pas la présence de nanoparticules (Figure 18).

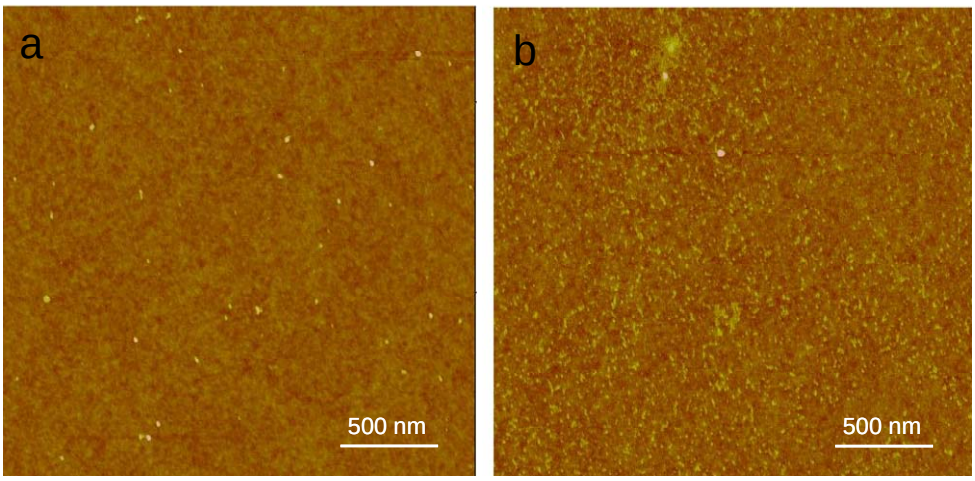

Figure 18 : Images AFM de substrats trempés dans des solutions de travail pour des concentrations en SDS de 10^{-2} M (a) et 10^{-3} M (b).

D'après ces résultats, le SDS doit être présent sous forme de molécules isolées dans les solutions de travail pour que les nanoparticules se forment.

7 Le rinçage et la calcination

Les spectres XPS d'un échantillon non rincé puis calciné (Figure 19) révèlent la présence de soufre et de sodium, alors qu'ils sont absents pour un échantillon préalablement rincé. L'étape de rinçage est donc nécessaire pour obtenir avec certitude des nanoparticules ne contenant que du fer.

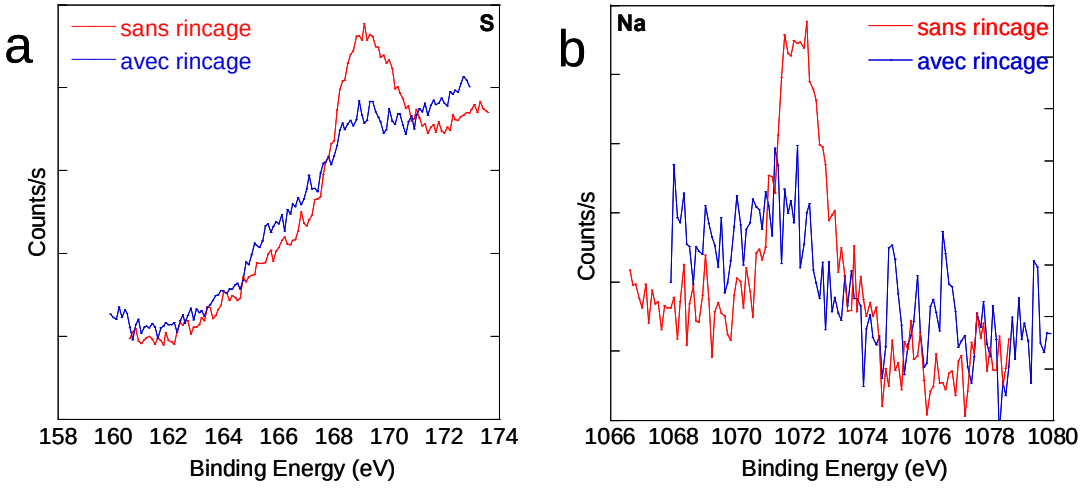

Figure 19 : Comparaison des spectres XPS de S 2p (a) et Na 1s (b) d'un échantillon rincé puis calciné (tracé rouge), et d'un échantillon non rincé puis calciné (tracé bleu).

La nécessité de calciner à l'air les échantillons après rinçage est montrée sur la figure 20. Sans calcination, les pics satellites caractéristiques de l'espèce Fe(III) sont absents du spectre XPS.

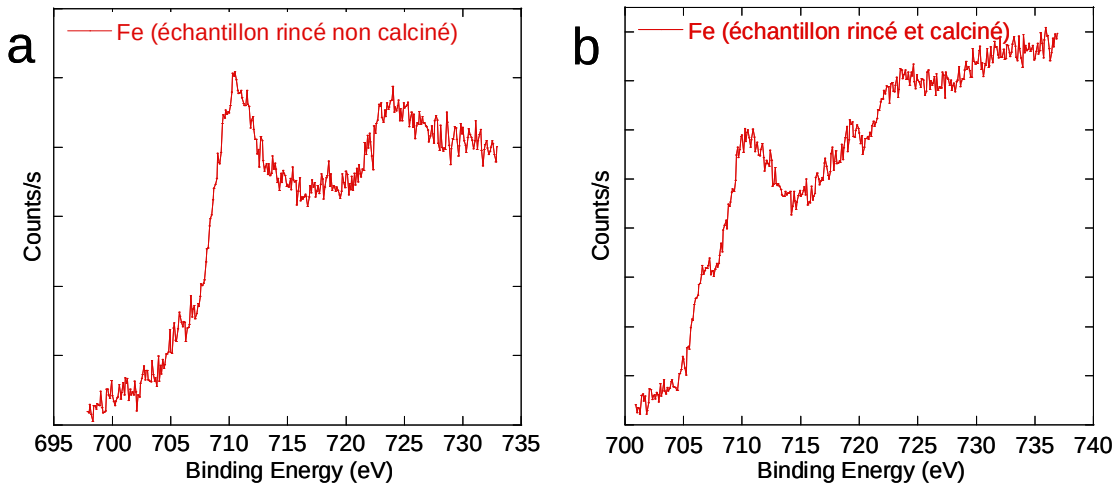

Figure 20 : Spectres XPS du fer d'échantillons rincé sans calcination (a) et rincé et calciné (b).

8 Conclusion

Les différentes expériences rapportées dans ce paragraphe nous permettent de définir les conditions nécessaires à la formation de nanoparticules d'oxyde ferrique supportées :

- les substrats de SiO_2/Si doivent être traités dans une solution oxydante
- le chlorure de fer $FeCl_3$ utilisé doit être anhydre
- le pH de la solution de travail doit être suffisamment bas pour dissoudre les ions ferriques
- la concentration en chlorure de fer n'a pas d'influence sur la distribution en taille des nanoparticules
- le temps de trempage n'a pas d'influence sur la distribution en taille des nanoparticules
- le SDS doit être présent sous forme de molécules isolées dans les solutions de travail

V Formation des nanoparticules

La dernière interrogation concerne la formation des nanoparticules : a-t-elle lieu en solution ou non ? Pour répondre à cette question, nous avons réalisé des études de diffusion quasi élastique de la lumière sur les solutions de trempage. Toutes ces expériences ont été

réalisées sur des solutions filtrées sur des filtres en téflon de 0.45 µm afin de s'affranchir de la présence d'éventuelles poussières.

1 Micelles de surfactant ionique

Une molécule de tensioactif est composée d'une partie hydrophobe et d'une autre hydrophile. La formation de micelles à partir d'une certaine concentration en tensioactif, la CMC, résulte de l'équilibre entre le gain en enthalpie lié aux interactions hydrophobes et la perte en entropie due à l'agrégation des molécules. Dans le cas de tensioactifs ioniques, le SDS dans notre cas, la répulsion coulombienne entre les ions du tensioactifs (SO_4^-) et la condensation des contre ions Na^+ à la surface des micelles entrent également en jeu,[78] condensation due au champ électrostatique de la micelle sphérique. Si un contre ion est condensé sur la micelle, il perd son entropie de translation et réduit la charge électrostatique de la micelle. Si le contre ion est libre, son entropie est importante et il n'affecte pas la charge effective de la micelle. On comprend que dans le cas de tensioactifs ioniques, l'équilibre énergétique qui conduit à la formation de micelles peut être affecté lorsqu'une force ionique supplémentaire est introduite dans le système. Par exemple, l'ajout de chlorure de sodium dans une solution de SDS a pour effet de diminuer la CMC parce que le sel ajouté écrante le champ électrostatique de la micelle, ce qui conduit à la libération de contre-ions condensés et diminue le coût entropique lié à la formation d'une micelle.[79] De plus, si le sel ajouté est un sel de métal multi-valent, cet effet pourrait être augmenté par échange avec le contre ion monovalent.

2 Détermination de la CMC du SDS dans une solution de pH 2

En premier lieu, nous avons étudié la diffusion quasi élastique de lumière (DQEL) de solutions de SDS à différentes concentrations dans l'eau pure et en solutions aqueuses (pH 2) afin de déterminer l'effet du pH sur sa CMC.

a DQEL du SDS dans l'eau pure

Les expériences de DQEL ont été réalisées sur des solutions de SDS dans l'eau pure à des concentrations de $4x10^{-2}$ M, $1.6x10^{-2}$ M et $6.4x10^{-3}$ M. Nous rappelons que la CMC du SDS dans l'eau pure est de $8x10^{-3}$ M.

Dans une expérience, l'intensité de la lumière diffusée est enregistrée. L'ajustement de l'amplitude diffusée permet de déterminer le rayon hydrodynamique des centres diffusants. Les spectres ci-dessous présents la fonction d'auto-corrélation du champ diffusé (en rouge), la fonction d'auto-corrélation normée de l'intensité diffusé (en bleu) ainsi que la distribution de temps de relaxation déterminé d'après le programme CONTIN. Au dessus de la CMC (Figure 21a), la présence des micelles est révélée par un pic caractéristique de petits objets de rayon hydrodynamique voisin de 1 nm, qui correspondent précisément à celui des micelles de SDS. Un second pic est également présent dans le spectre. Il correspond à des objets d'environ 100 nm, présents en très faible quantité, que nous attribuons à des impuretés présentes dans les SDS utilisé. Pour une solution de concentration légèrement supérieure à la CMC, la DQEL indique toujours la présence de micelles de SDS (Figure 21b), alors qu'elles sont totalement absentes pour une concentration inférieure à la CMC (Figure 21c).

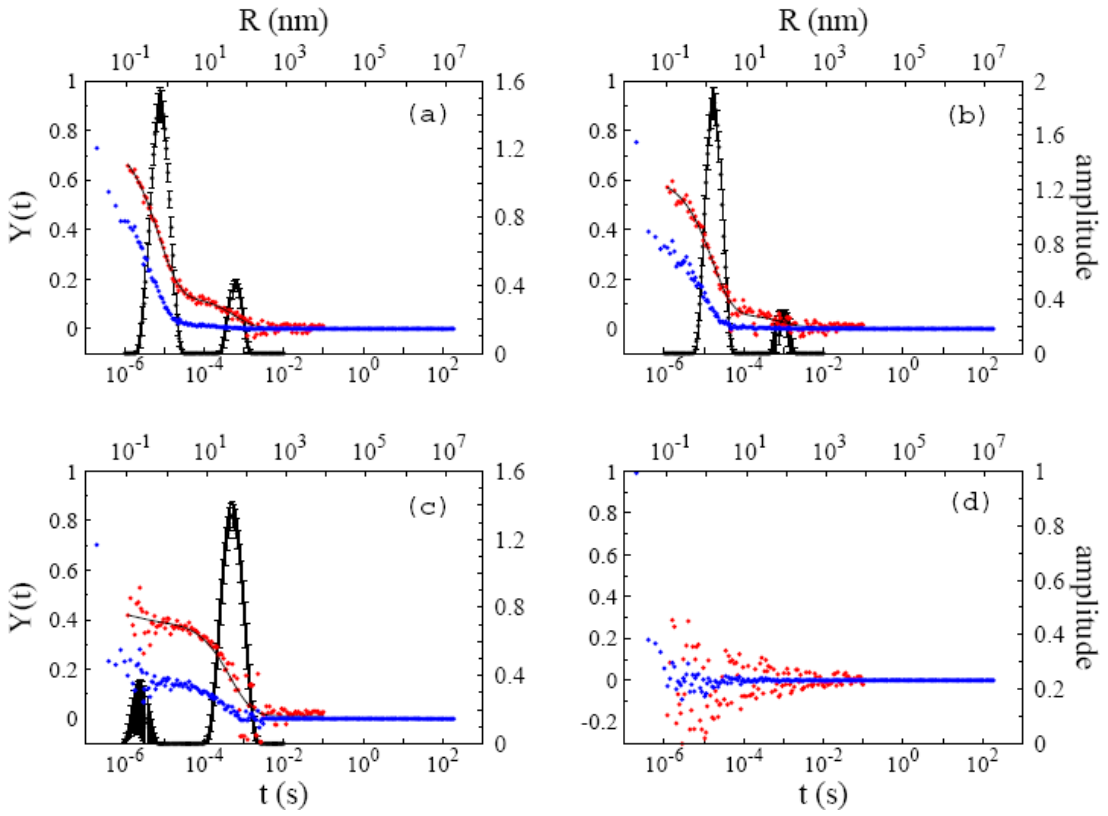

Figure 21 : Spectre de DQEL de solution de SDS dans H_2O à différents concentration, $4x10^{-2}$ M (a), $1.6x10^{-2}$ M (b), $6.4x10^{-3}$ M (c) et le spectre de l'eau (d).

b CMC du SDS en solution aqueuse

Nous avons répété l'expérience précédente pour des solutions à pH 2 de SDS à des concentrations de $4x10^{-2}$ M, $1.6x10^{-2}$ M, $6.4x10^{-3}$ M et 10^{-3} M. Les spectres obtenus indiquent que la présence de micelles dans les solutions persiste jusqu'à $6.4x10^{-3}$ M (Figures 22a, b et c), valeur inférieure à la CMC du SDS dans l'eau pure. Ce décalage de la valeur de la CMC est dû à la force ionique de l'acide dont l'effet est similaire à l'ajout de sel dans une solution de pH neutre mentionné ci-dessus.

Pour une concentration de 10^{-3} M, concentration en SDS de nos solutions de travail, la DQEL montre qu'il n'y a plus d'objets de la taille des micelles de SDS dans la solution (Figure 22d).

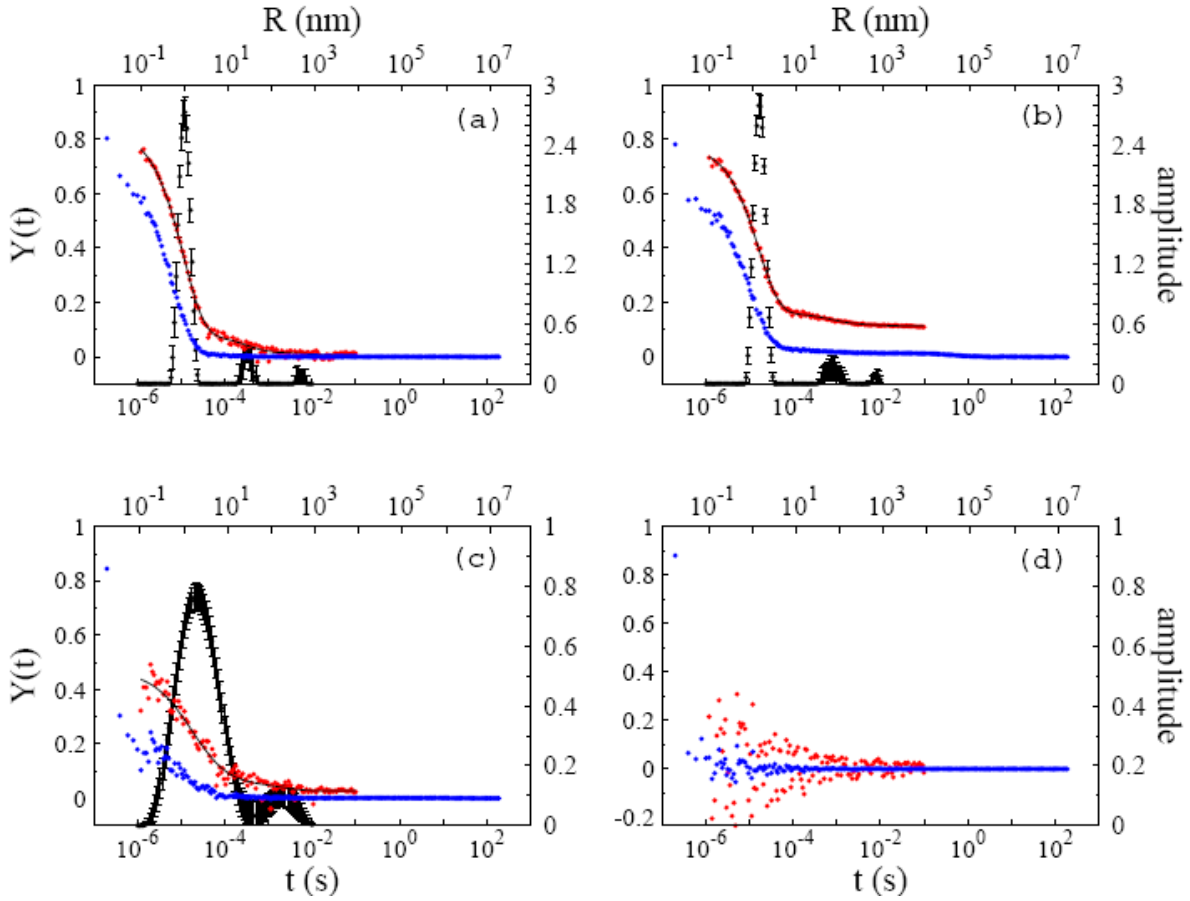

Figure 22 : Spectre de DQEL de solution de SDS dans du HCl à pH 2 à différents concentration, $4x10^{-2}$ M (a), $1.6x10^{-2}$ M (b), $6.4x10^{-3}$ M (c) et 10^{-3} M (d).

3 DQEL de solutions de travail pour différentes concentrations en chlorure de fer

Nous avons réalisé ces expériences pour s'assurer que l'ajout de sel métallique dans une solution aqueuse de SDS à 10^{-3} M ne conduit pas à la formation de micelles.

Nous remarquons que pour les trois solutions de travail préparées, quelle que soit la concentration en chlorure de fer, (Figure 23a, b et c) il n'y a pas formation de micelles. La figure 24a est une image AFM d'un substrat plongé dans une solution de travail filtrée qui montre la présence de nanoparticules. La filtration n'a donc pas d'effet de rétention sur les nanoparticules ni sur leur taille (Figure 24b).

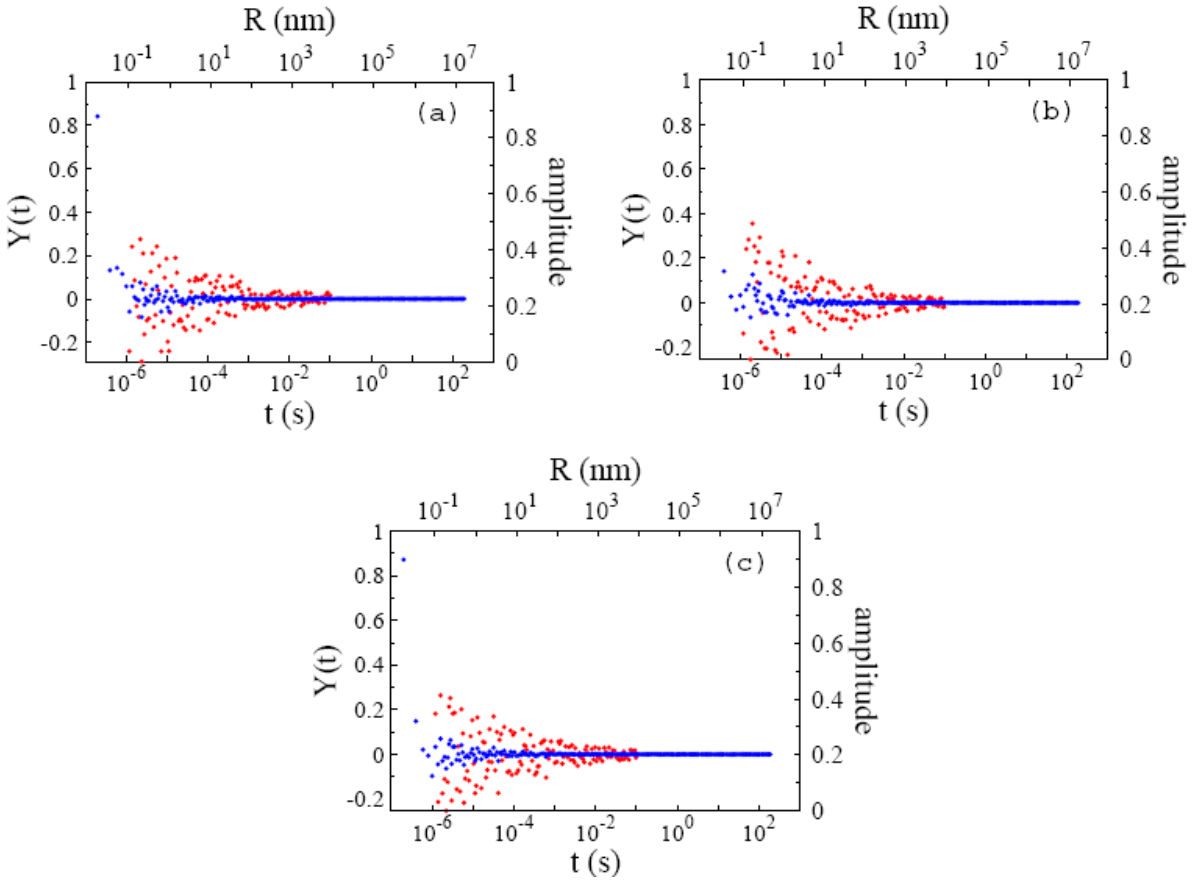

Figure 23 : Spectre de DQEL de solution de SDS à 10^{-3} M avec du $FeCl_3$ à $5x10^{-3}$ M (a), 10^{-3} M (b) et $5x10^{-4}$ M (c).

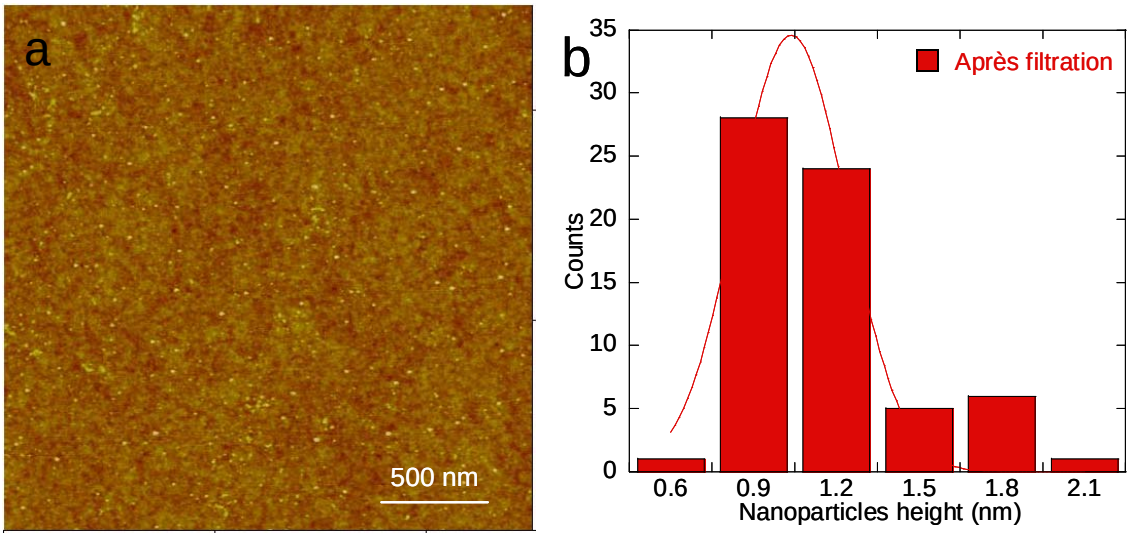

Figure 24 : Image AFM (a) d'un substrat trempé dans une solution filtré de SDS (10^{-3} M) et de $FeCl_3$ ($5x10^{-4}$ M) et les statistiques (b) correspondant à la hauteur des nanoparticules formés.

4 Conclusion

Ces études de DQEL montrent que les nanoparticules que nous observons sur nos échantillons ne sont pas formées en solution.

VI Mécanisme de formation des nanoparticules

L'ensemble des résultats expérimentaux de ce chapitre nous amène à l'interprétation suivante du mécanisme de formation des nanoparticules (Schéma 1).

Dissout en solution aqueuse, le Fe(III) est dans une configuration octaédrique et possède six sites de complexation.[80,81] Dans une solution de travail, les ions ferriques peuvent complexer des molécules d'eau, les ions OH^- et Cl^- et les anions de dodécylsulfate par interaction avec leur groupe sulfate.[82] De plus, il a été montré que les ions ferriques complexent les groupements OH de la silice.[83] Ainsi, quand un substrat hydroxylé de SiO_2/Si est trempé dans une solution de travail, les ions ferriques interagissent également avec les groupements OH du substrat. Cette interaction est confirmée par le fait que les particules ne se forment pas si les substrats ne sont pas hydroxylés. De plus, il y a une évidente contribution covalente dans des interactions entre Fe(III) et des espèces donneuses qui rend les complexes formés plus stables et moins hydrophiles.[84,85] Cette caractéristique accroît l'affinité avec des espèces hydrophobes et l'interaction avec une surface. La

configuration de notre système est donc celle d'ions ferriques complexant simultanément les groupes actifs du substrat et les anions dodecylsulfate. Dans ce cas, les interactions hydrophobes entre les chaînes alkyle conduisent à la formation d'agrégats parce que le système gagne en enthalpie. De plus, l'augmentation des interactions entre molécules d'eau due à la baisse de concentration de SDS dans le volume de la solution contribue également à un gain d'enthalpie. Cependant, le gain en enthalpie est accompagné d'une perte d'entropie translationnelle. C'est donc l'équilibre entre gain en enthalpie et perte en entropie qui détermine la taille des nanoparticules et leur très faible polydispersité. Cette interprétation est confortée par le fait qu'une augmentation de la concentration en chlorure de fer conduit à une augmentation de la densité de nanoparticules formées alors qu'elle est sans effet sur leur taille.

Le rinçage des échantillons dans l'eau pure augmente brutalement la valeur du pH et les ions ferriques précipitent en hydroxyde de fer. Dans le même temps, le rinçage lave toute trace de SDS résiduel. Enfin, l'étape de calcination à l'air transforme l'hydroxyde de fer en oxyde ferrique.

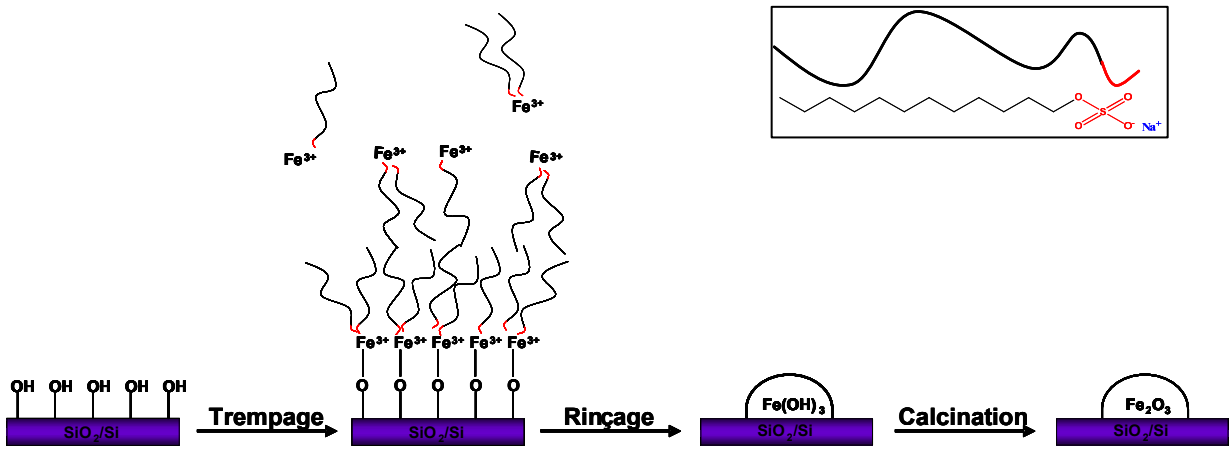

Schéma 1 : Mécanisme de formation *in-situ* des nanoparticules de Fe_2O_3.

Pour prouver ce concept, nous avons appliqué cette synthèse à la formation de nanoparticules de deux autres oxydes de métaux de transition, l'oxyde de zinc ZnO et l'oxyde de nickel. NiO, avec cependant une petite nuance dans le protocole expérimental. Les ions Ni^{2+} et Zn^{2+} étant solubles à pH neutre, après trempage dans la solution de travail, les échantillons n'ont pas été rincés mais immédiatement séchés et calcinés. Les résultats obtenus sont présentés sur les figures 25 et 26. Les images AFM montrent bien la présence de nanoparticules. Le spectre XPS du zinc (Figure 25a) présente un pic à 1022.3 eV et un

autre à 1045.5 eV correspondant respectivement à Zn 2p3/2 et Zn 2p1/2, caractéristique de ZnO.[86] Le spectre XPS du nickel (Figure 26a) présente un pic à 856 eV et un autre à 874 eV (accompagnés de leurs pics satellites) qui correspondent respectivement à Ni 2p3/2 et à Ni 2p1/2 1022,3 eV, caractéristique de NiO.[87,88]

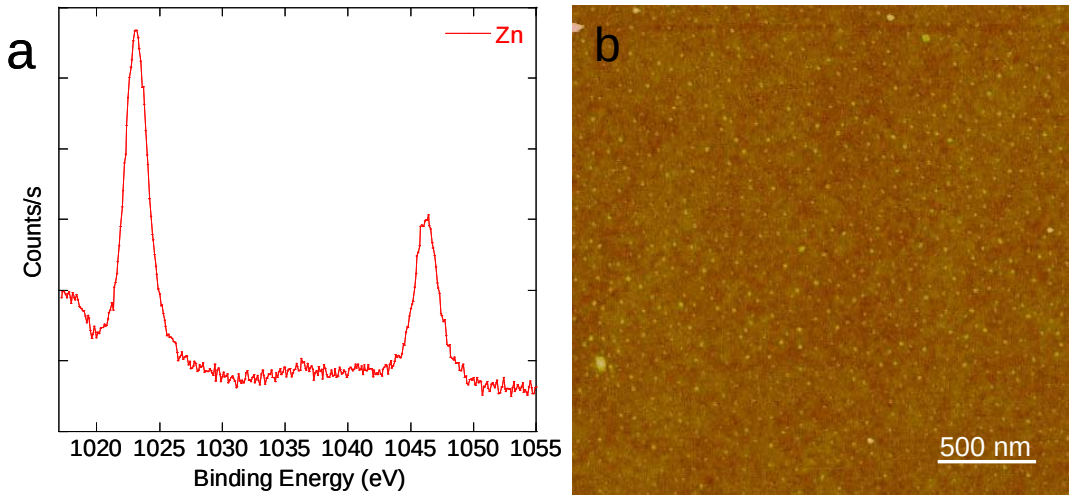

Figure 25 : (a) Spectre XPS du Zn 2p d'un échantillon trempé dans du $ZnCl_2$ ($5x10^{-3}$ M) et du ADS (10-3 M), (b) l'image AFM correspondante a cet échantillon.

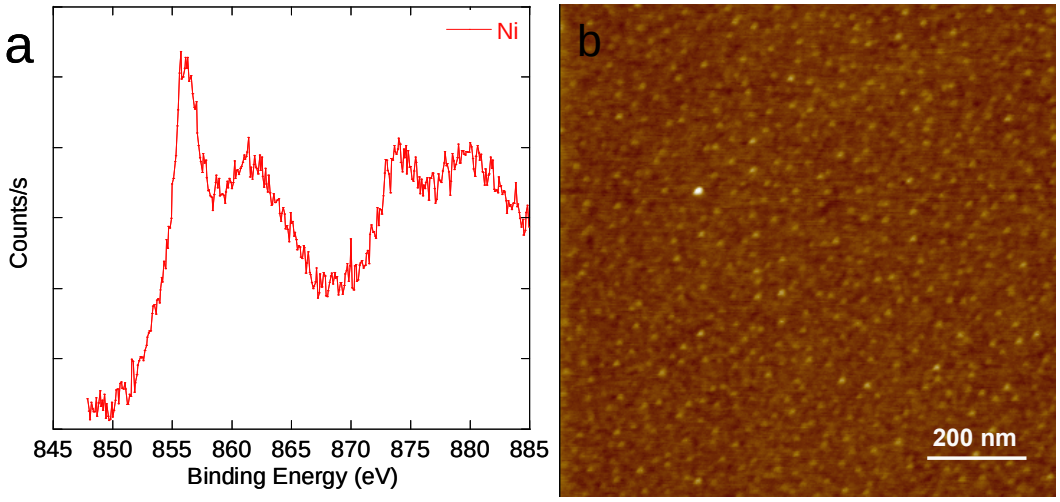

Figure 26 : (a) Spectre XPS du Ni 2p d'un échantillon trempé dans du $NiCl_2$ ($5x10^{-3}$ M) et du ADS (10^{-3} M), (b) l'image AFM correspondante a cet échantillon.

Pour éviter la présence de sodium et de soufre résiduels observables par XPS, nous avons répété ces expériences avec de l'ammonium-dodécylsulfate (ADS) et obtenu des résultats identiques. Les spectres XPS ne montrent aucune signature de sodium ou de soufre,

ce qui indique que la calcination des échantillons produits en utilisant ce surfactant (CMC de 6.6×10^{-3} M dans l'eau pure) permet d'éliminer l'azote, sans doute par oxydation.

VII Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté une nouvelle méthode de synthèse de nanoparticules d'oxydes de métaux de transition. Cette synthèse se fait par complexation conjointe du cation métallique avec un surfactant ionique et une surface hydroxylée. Un des principaux avantages de cette synthèse est que la taille des particules est contrôlée par le système sans influence de l'opérateur.

Chapitre 3

Synthèse de nanotubes de carbone individuels par décomposition de vapeurs chimiques

I Introduction

La croissance des nanotubes étant catalysée par une phase métallique, une étape de réduction des nanoparticules d'oxyde de fer est nécessaire. Dans ce chapitre consacré à la synthèse par CVD des nanotubes de carbone individuels et à leurs caractérisations, nous avons choisi de rapporter nos études chronologiquement, celles-ci étant liées à l'évolution des règles de sécurité concernant l'utilisation d'hydrogène pur. Toutes les études rapportées ont été réalisées, sauf mention explicite, en utilisant des nanoparticules d'oxyde de fer préparées à partir de solutions de mélange de chlorure de fer et de SDS de concentration 10-3 M pour chaque composant.

Après la description du dispositif expérimental, nous présentons dans un premier temps les résultats obtenus en réduisant les particules d'oxyde de fer par l'hydrogène issu de la décomposition du méthane sur un catalyseur, l'oxyde de fer supporté sur de l'oxyde de magnésium ($Fe_2O_3.xH_2O/MgO$). Cette méthode permet de synthétiser directement les nanotubes de carbone, sans avoir à modifier le flux ou la nature des gaz injectés. Dans un deuxième temps, nous présentons les résultats obtenus par décomposition du méthane sur des nanoparticules réduites préalablement dans un flux d'hydrogène pur. La comparaison des résultats obtenus en utilisant ces deux méthodes de réduction nous a amenés à étudier le frittage des nanoparticules et à mettre en évidence l'influence considérable d'une atmosphère réductrice sur ce frittage. Cette étude fait l'objet de la quatrième partie du chapitre. Dans la dernière partie, nous présentons les « meilleures » conditions de synthèse et une analyse détaillée des nanotubes produits.

II Dispositif expérimental

Le schéma 1 ci-dessous présente le dispositif utilisé pour la synthèse des nanotubes de carbone par CVD. Ce dispositif est illustré sur le schéma 1 et la figure 1. Il est inspiré du modèle développé au LPMCN – UCB à Lyon. La synthèse se fait dans un four tubulaire (Vecstar Frunance ref VTF4). Le substrat supportant les nanoparticules catalytiques est placé dans une nacelle en quartz contenant le substrat et placé au centre du four dans un réacteur en quartz de 3.2 cm de diamètre interne et de 2.2 mm d'épaisseur. Les gaz sont

conduits dans le réacteur par des tubes en inox Swagelok "Réf 316L" de diamètre interne 3.17 mm et d'épaisseur de 0.71 mm. Deux régulateurs de débit massiques de la marque MKS de débit maximum de 0.5 litre standard par minute (SLM) sont utilisés pour les voies méthane et argon (référence "1179BX52CR1BV-Viton" et "1179BS2CR1BN- Neopren" respectivement). Ces régulateurs de débit massique sont connectés à une console de pilotage MKS "Réf 647C-4-R-1-N" qui contrôle les débits de gaz. A la sortie des débitmètres massiques, les gaz arrivent simultanément dans un mélangeur fritté Swagelok "Réf SS-2TF-60", qui contient un fritté avec une taille de pores de 60 µm qui homogénéise le mélange des gaz avant leur injection dans le réacteur.

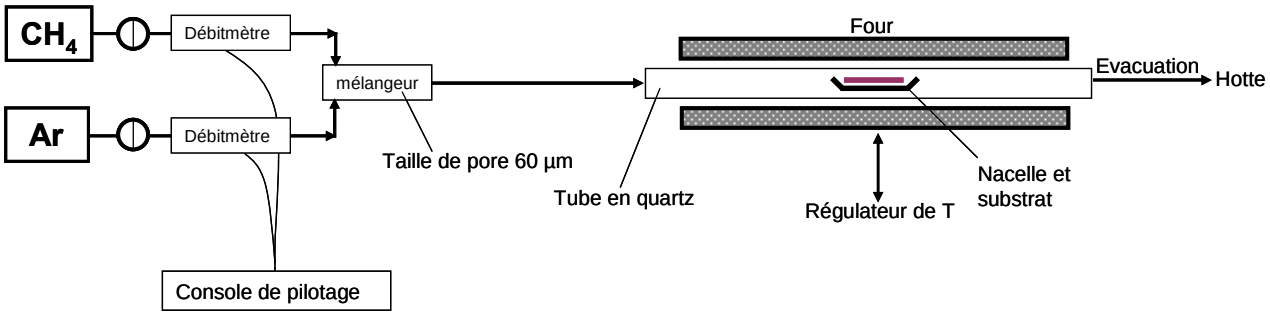

Schéma 1 : Dispositif utilisé pour la synthèse des nanotubes de carbone par CVD.

Les bouteilles de gaz sont contenues dans une armoire blindée antidéflagrante et ventilée afin de respecter les règles de sécurité concernant l'utilisation des gaz inflammables. L'installation est équipée d'un détecteur de méthane afin de déceler une éventuelle accumulation de gaz à l'intérieur du laboratoire suite à une fuite dans le montage.

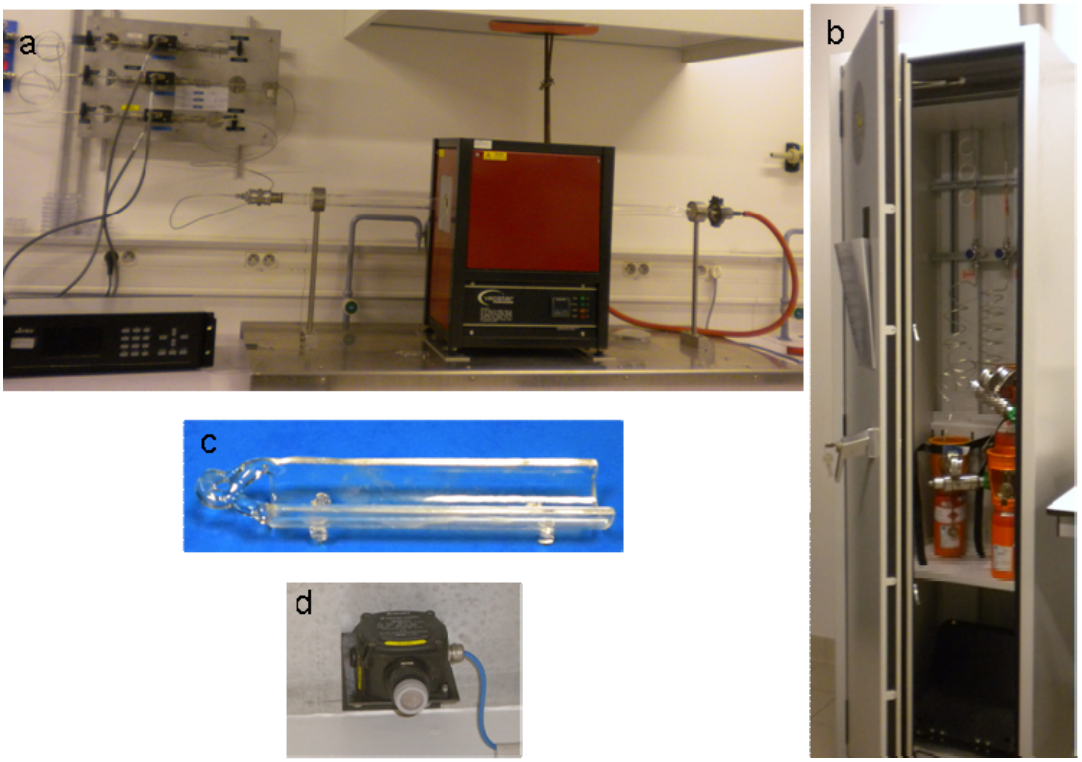

Figure 1 : Photographies du dispositif utilisé pour la synthèse des nanotubes de carbone par CVD (a), armoire blindée contenant les bouteilles de gaz (b), nacelle en quartz (c) et détecteur de méthane (d).

III Premières expériences

Afin d'obtenir des nanoparticules de fer métalliques actives pour la synthèse de nanotubes de carbone, il faut réduire les échantillons que nous préparons par l'hydrogène. N'étant pas autorisés à utiliser de l'hydrogène conditionné en bouteilles pour réaliser nos expériences, l'hydrogène est produit par décomposition du méthane injecté dans le réacteur par un catalyseur placé dans la nacelle en quartz en amont de l'échantillon de nanoparticules d'oxyde de fer. Dans ces conditions, la synthèse des nanotubes de carbone se fait dans un mélange d'hydrogène, de carbone insaturé et de méthane.[89]

Le catalyseur, l'oxyde de fer supporté sur de l'oxyde de magnésium, a été préparé par imprégnation simple.[90] C'est la méthode de préparation la plus répandue, le nitrate de fer ($Fe(NO_3)_3$), est imprégné sur un support poreux, l'oxyde de magnésium (MgO). L'oxyde de magnésium est obtenu au préalable par décomposition thermique du carbonate de magnésium ($MgCO_3$) à 400°C pendant 2H30. Le catalyseur est préparé par sonication de l'oxyde de magnésium dans une solution aqueuse de nitrate de fer, (10 g/l à pH 2) pendant

30 minutes. Le rapport en masse entre le nitrate de fer et l'oxyde de magnésium est de 10%. Le mélange est ensuite filtré et rincé plusieurs fois avec de l'éthanol. Le solide obtenu est séché à 150°C pendant 5 heures. Le catalyseur $Fe_2O_3.(H_2O)_x/MgO$ est broyé en une fine poudre pour qu'il ait la meilleure activité.

Les synthèses de nanotubes sont réalisées avec du méthane. Différents paramètres sont étudiés, tel que l'effet la dilution du méthane dans un gaz vecteur, l'argon, la température et le temps de réaction. Les nanoparticules d'oxyde de fer supportées et utilisées pour ces synthèses sont préparées à partir d'une solution de chlorure de fer à $5x10^{-3}$ M et d'une solution de SDS à 10^{-3} M.

1 Influence de l'approvisionnement en méthane

Dans cette série d'expérience, l'influence de l'approvisionnement en méthane est étudiée par dilution du méthane dans l'argon à différents taux. Le substrat supportant les nanoparticules d'oxyde de fer est introduit dans le four tubulaire avec le catalyseur $Fe_2O_3.(H_2O)_x/MgO$ en amont. La montée en température T se fait sous flux d'argon. Une fois la température de réaction atteinte, le débit d'argon est ajusté à la valeur désirée. La ligne de méthane est ensuite ouverte et l'hydrocarbure est mélangé au flux d'argon. A la fin de la synthèse, le four est éteint et l'échantillon est refroidi *in-situ* sous un flux d'argon.

Les synthèses sont réalisées à T = 800°C pendant 10 minutes, le flux de méthane est fixé à 0.1 SLM et le flux d'argon est varié de 0 à 0.5 SLM par pas de 0.1 SLM.

Les échantillons sont caractérisés par AFM, et les images obtenues sont représentées ci-dessous (Figure 2). Les rendements des synthèses et les statistiques sur les longueurs et diamètres des tubes, déterminés sur des images de 2.5 x 2.5 μm^2, sont rapportés dans le tableau 1. La longueur des nanotubes de carbone a été mesurée avec le logiciel ImageJ en retraçant les nanotubes et en calculant la longueur du tracé (exemple Figure 3). La longueur de ces nanotubes varie de quelques dizaines de nanomètres à environ 1.5 µm. Nous constatons une baisse de rendement quand le rapport des flux Ar/CH_4 augmente. Aucune tendance sur le diamètre des tubes n'apparaît.

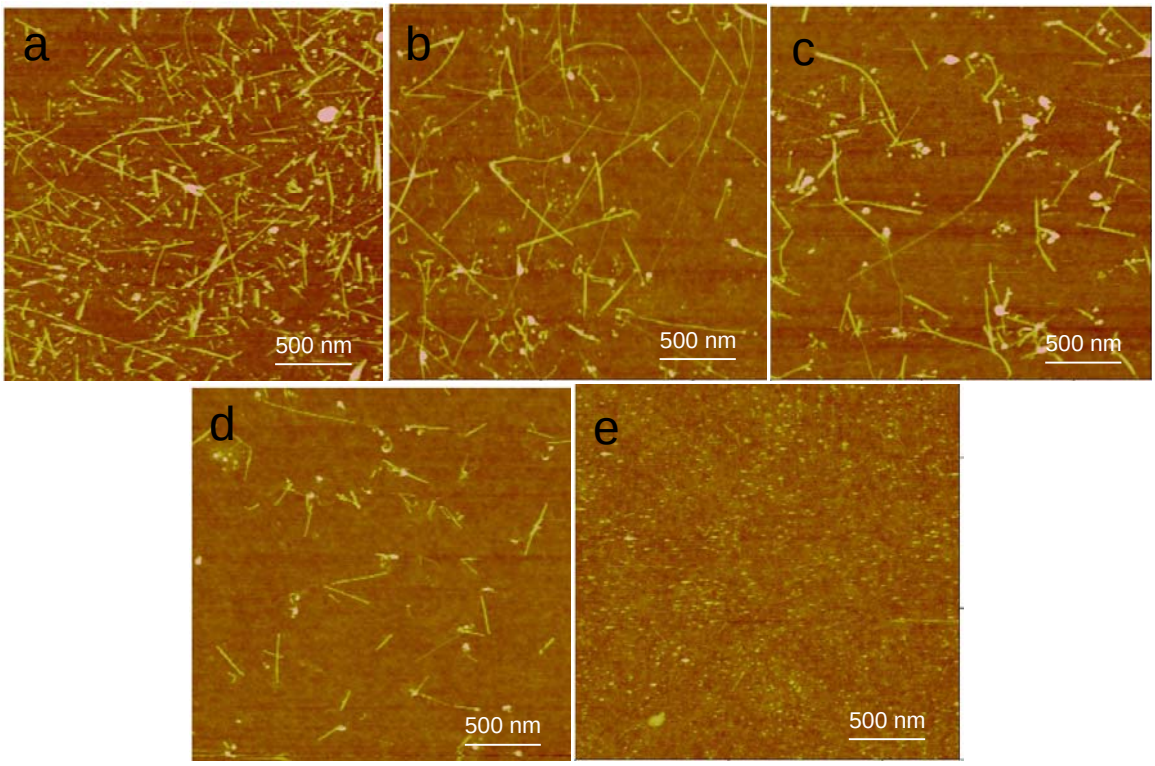

Figure 2: Images AFM caractéristiques des échantillons de nanotubes de carbone synthétisés avec 0.1 SLM de méthane et 0 SLM (a), 0.1 SLM (b), 0.2 SLM (c), 0.4 SLM (d) et 0.5 SLM (e) d'argon.

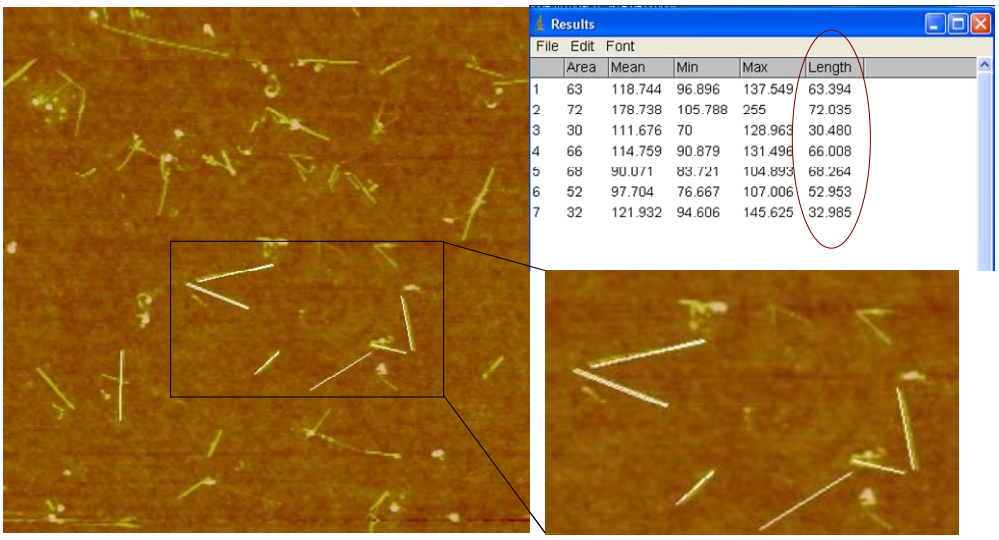

Figure 3 : Exemple de statistique réalisée avec le logiciel ImageJ pour déterminer la longueur de nanotube de carbone.

Mélange CH_4 – Ar	Diamètre des NTC (nm)	rendement des NTC	Longueur des NTC (nm)
0.1 - 0	1.5 ± 0.4	7%	100 - 500
0.1 - 0.1	0.9 ± 0.3	3%	300 – 400
0.1 - 0.2	1.2 ± 0.4	2.5%	100 - 300
0.1 - 0.4	1.8 ± 0.5	1.5%	120 – 180
0.1 - 0.5	-	-	-

Tableau 1 : Récapitulatifs des résultats des synthèses avec différents mélanges de méthane – argon.

La spectroscopie Raman a été réalisée sur les trois premiers de ces échantillons à une longueur d'onde d'excitation de 514 nm (Figure 4). La densité de nanotubes de l'échantillon synthétisé avec un flux d'argon de 0.4 SLM est trop faible pour observer un signal Raman. Nous pouvons observer une bande D de faible intensité avec un rapport G/D = 8. Par comparaison avec un échantillon commercial HiPco, dont le rapport G/D = 5, et un échantillon synthétisé par arc électrique dont le rapport G/D = 18 ceci indique que les nanotubes de carbone que nous avons synthétisé contiennent peu de défauts structuraux.[91,92] D'après la position et la forme de la bande G nous pouvons également en déduire qu'ils sont majoritairement monofeuillets.[93]

En général, la spectroscopie Raman permet de déterminer le diamètre d'un nanotube de carbone par la fréquence de son mode de vibration radial (Radial Breathing Mode, RBM) qui lui est inversement proportinnelle.[94,95] Cependant, pour des raisons techniques, les modes RBM n'ont pas pu être mesurés. Nous avons donc estimé le diamètre des tubes que nous avons synthétisés d'après les travaux de Paillet *et al.*[96] qui ont relié le diamètre des nanotubes à la position de la bande G^- par la relation $\omega_{G-} = 1592 - 41.1/(d_t)^{1.4}$. Dans notre cas, la bande G^- se situe à 1577 cm^{-1} pour les trois échantillons, ce qui donne un diamètre d'environ 2 nm, nettement supérieur aux valeurs estimées par AFM.

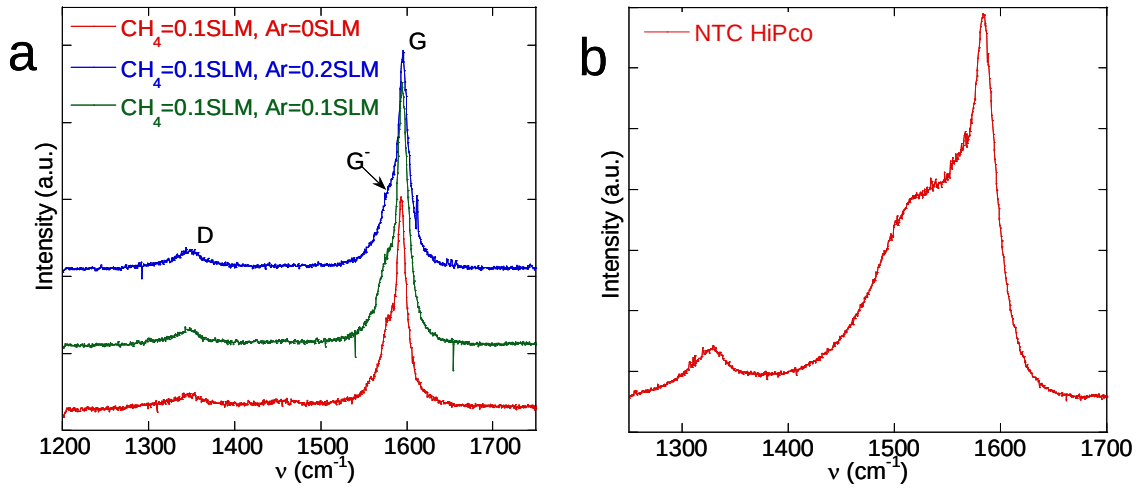

Figure 4 : (a) Spectres Raman (bande D et G) mesurés sur les échantillons de nanotubes de carbone synthétisés avec des flux d'argon de 0 SLM, 0.1 SLM et 0.2 SLM. (b) Spectre Raman typique (bande D et G) mesurés sur des nanotubes de carbone HiPco.

2 Température de synthèse

L'influence de la température sur la synthèse a été étudiée dans le domaine de [500°C - 950°C] avec des débits de gaz fixes (0.1 SLM) pour le méthane ainsi que pour l'argon et une durée de synthèse de 10 minutes.

La figure 5 illustre les résultats obtenus à des températures de synthèse allant de 500°C à 950°C. A 500°C, aucun nanotube n'a pu être observé dans ces conditions. A 950°C nous avons observé deux tubes par 1x1 µm², donc quasiment pas de nanotubes de carbone. Pour les autres échantillons à 750°C, 800°C et 900°C nous observons des nanotubes de carbone, et d'après les images AFM nous remarquons que la longueur de ces échantillons déterminés d'après le logiciel ImageJ varie d'un échantillon à l'autre. Pour l'échantillon à 750°C la longueur des nanotubes est d'environ 0.4 ± 0.1 µm, pour l'échantillon à 800°C la longueur des nanotubes est d'environ de 1.5 ± 0.5 µm et pour l'échantillon à 900°C la longueur des nanotubes est d'environ 2.5 ± 0.5 µm. Le rendement des synthèses à 750°C et 800°C est de 1%, celui de la synthèse à 900°C est de 0.5% (rendement = densité de nanotubes de carbone / densité de nanoparticules).

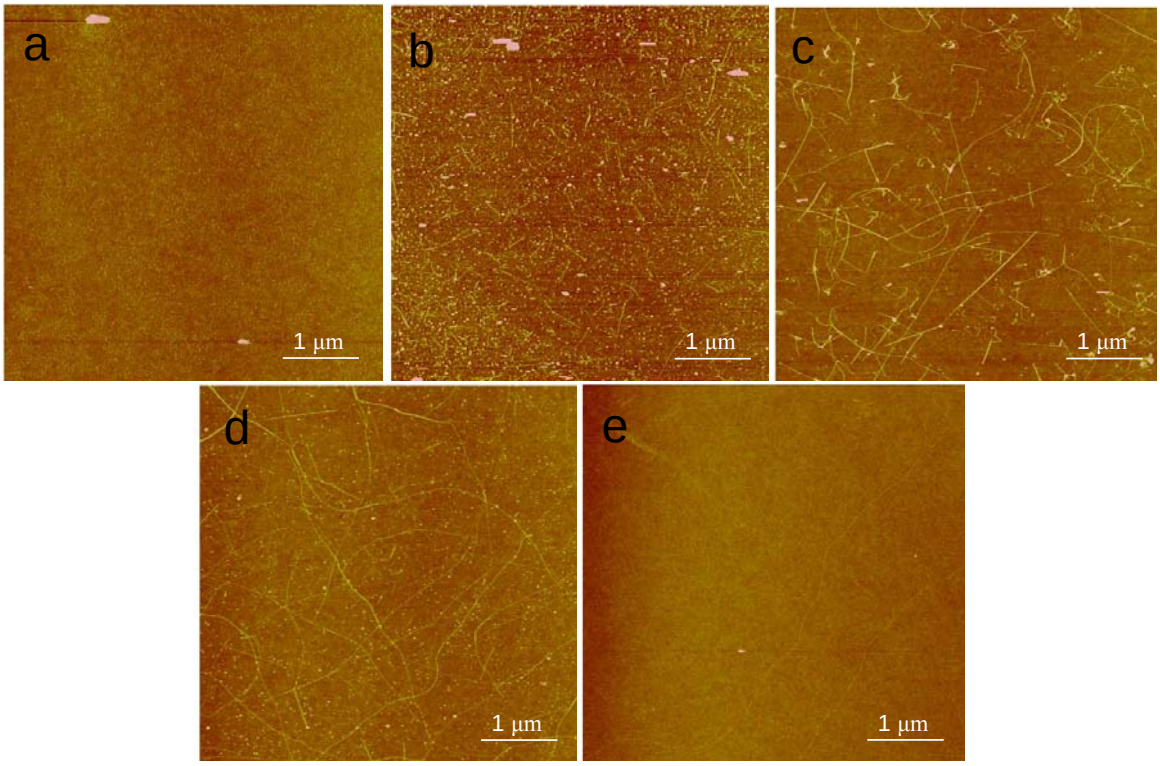

Figure 5 : Images AFM caractéristiques des échantillons de nanotubes de carbone synthétisés à 500°C (a), 750°C (b), 800°C (c), 900°C (d) et 950°C (e).

D'après les statistiques réalisées sur environ 50 tubes/échantillon (Figure 6) nous mesurons une hauteur moyenne de 1.3 ± 0.4 nm pour la température de 750°C, de 1.1 ± 0.4 nm pour 800°C et 0.8 ± 0.2 nm pour 900°C. Ces statistiques sont en accord avec Kuznetsov *et al*,[97] qui montrent que la formation des tubes de plus petits diamètres demande plus d'énergie.

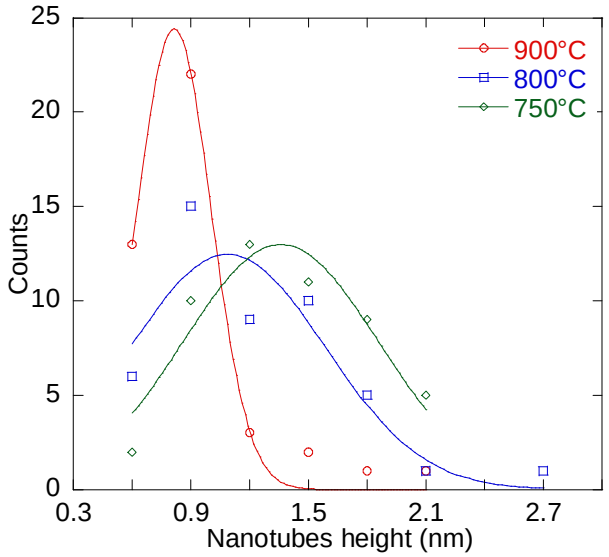

Figure 6 : Statistique effectuée (sur image AFM) sur 50 nanotubes de carbone synthétisé à 750°C, 800°C et 900°C.

3 Conclusion

Nous avons présenté ici les résultats de nos premières synthèses de nanotubes de carbone par CVD. Les nanoparticules d'oxyde de fer ont été réduites par de l'hydrogène issu de la décomposition du méthane sur $Fe_2O_3.(H_2O)_x/MgO$.

D'après les spectres Raman, les nanotubes obtenus sont majoritairement monofeuillets et présentent peu de défauts structuraux. A 900°C nous avons obtenu les nanotubes avec la plus faible dispersion en diamètre. Nous avons par conséquent choisi cette température pour toutes les synthèses de nanotubes réalisées dans la suite de cette étude.

IV Amélioration du montage utilisé pour la CVD

1 Dispositif expérimental

L'utilisation de l'hydrogène conditionné en bouteille devenue autorisée, nous avons ajouté à notre montage une ligne dédiée à ce gaz.

Le schéma 2 ci-dessous illustre le nouveau dispositif utilisé. Une troisième voie d'hydrogène a été rajoutée, avec un régulateur de débit massique de débit maximal de 0.5

SLM de référence "1179BX52CR1BV-Viton". A la sortie des débitmètres massiques, les gaz se retrouvent dans un mélangeur fritté "Réf SS-2TF-60".

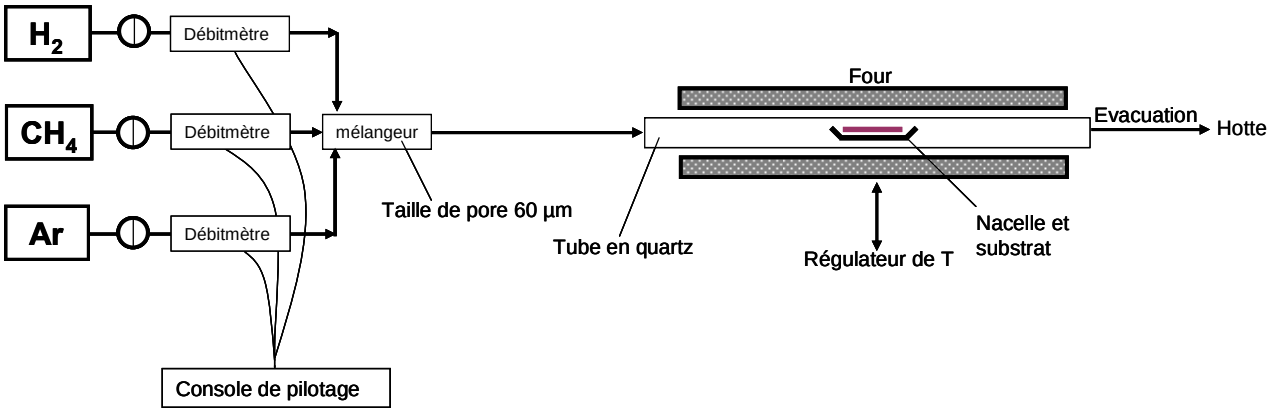

Schéma 2 : Nouveau dispositif utilisé pour la synthèse des nanotubes de carbone par CVD.

2 Réduction des nanoparticules avant la synthèse de nanotubes.

Après réduction à 900°C des nanoparticules d'oxyde de fer dans un flux d'hydrogène pur de 0.2 SLM, nous nous sommes aperçus que le rendement de la production de tubes était extrêmement faible, quelque soit le flux de méthane injecté dans le réacteur ou le temps de la synthèse. La comparaison de ces résultats à ceux obtenus dans le paragraphe précédent, pour lesquels la synthèse se fait sous atmosphère réductrice, nous a amenés à nous interroger sur la durée de l'étape de réduction qui précède la synthèse.

Les trois échantillons présentés dans ce paragraphe ont été préparés à partir d'une solution de chlorure de fer à 5.10^{-3} M et une solution de SDS à 10^{-3} M. Afin d'étudier l'effet du temps de réduction sur la synthèse de nanotubes de carbone, nous avons effectué différentes synthèses en fixant la température de réduction à 900°C, le flux d'hydrogène à 0.2 SLM en variant le temps de réduction de 2.5 à 7.5 minutes. La synthèse des nanotubes se fait à 900°C pendant 10 minutes avec un flux de méthane de 0.2 SLM.

Nous remarquons en comparant les images MEB ci-dessous (Figure 7) qu'en augmentant le temps de réduction la densité de nanotubes diminue. Ceci a été confirmé par les images AFM. Nous avons compté, 75 nanotubes par 5 x 5 µm² pour l'échantillon réduit pendant 2,5 minutes (rendement 0.13%), 30 nanotubes par 5 x 5 µm² pour l'échantillon

réduit 5 minutes (rendement 0.08%) et 2 nanotubes seulement pour l'échantillon réduit 7.5 minutes

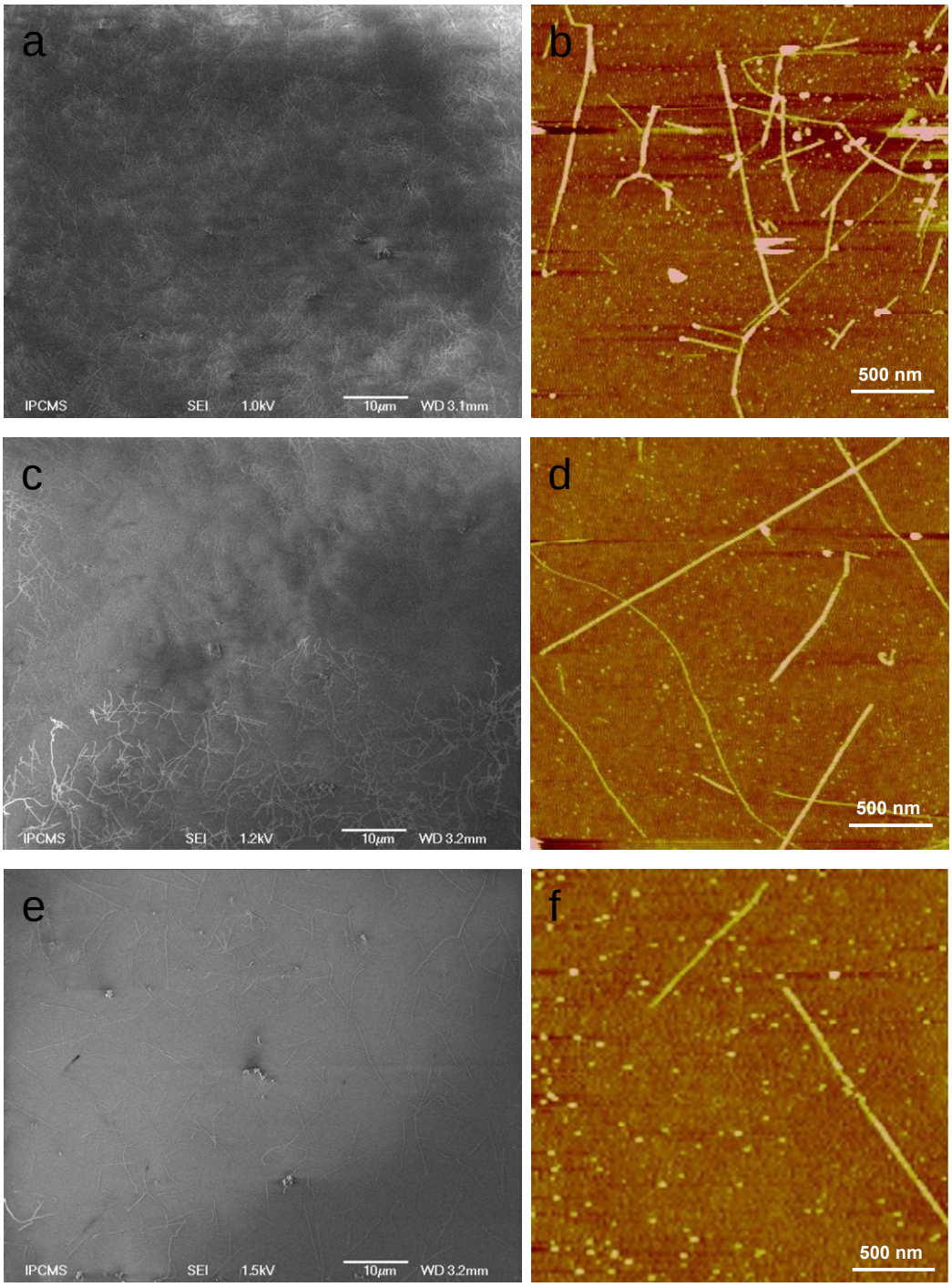

Figure 7 : Images MEB et images AFM caractéristiques des échantillons de nanotubes de carbone produits par des nanoparticules réduites avant synthèse et pour différents temps de réduction : 2.5 minutes (a et b), 5 minutes (c et d) et 7.5 minutes (e et f).

Sur les histogrammes des hauteurs réalisés sur les deux premiers échantillons (Figure 8), nous remarquons la présence d'un plateau au-dessus de 2 nm, plus marqué pour l'échantillon réduit pendant 2.5 minutes. Ceci peut être dû à la présence de faisceaux ou bien à des nanotubes de carbone individuels de grand diamètre qui ont subit une déformation radiale[98] en raison de leur interaction avec le substrat. Ceci conduit à une hauteur apparente inférieure à leur diamètre réel (Figure 9). Si nous ne tenons pas compte des hauteurs mesurées au-dessus de 2 nm, l'ajustement gaussien donne une distribution de hauteur de 1.2 ± 0.4 nm pour les deux échantillons.

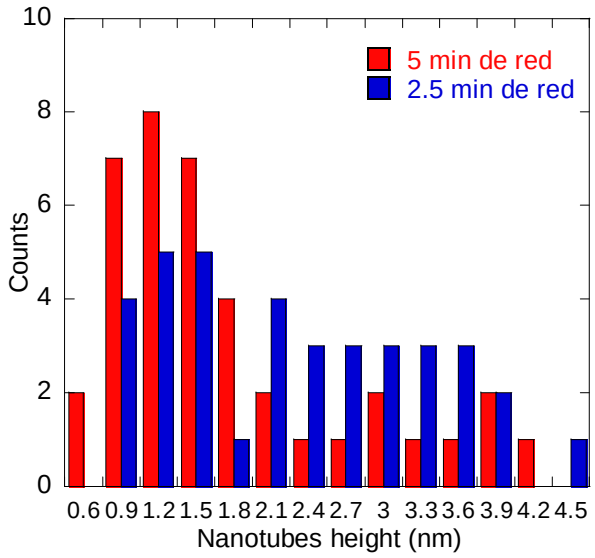

Figure 8 : Statistiques réalisées (sur image AFM) sur environ 40 nanotubes de carbone produits par des nanoparticules réduites avant synthèse et pour différents temps de réduction : 2.5 minutes et 5 minutes.

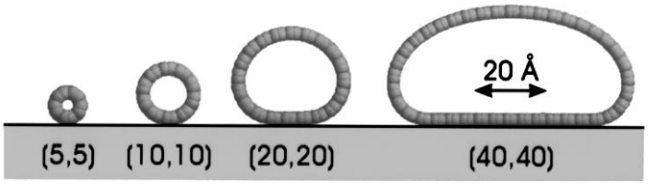

Figure 9 : Déformation radiales des nanotubes de carbone monofeuillets.[98]

Des statistiques (Figure 10) ont été également réalisées sur la hauteur les nanoparticules présentes sur le substrat après la synthèse et qui n'ont pas catalysé la croissance de nanotubes. Pour l'échantillon réduit 2.5 minutes, nous avons une hauteur moyenne de 1.3 ± 0.4 nm, pour l'échantillon réduit 5 minutes, nous avons une hauteur

moyenne de 1.7 ± 0.6 nm et pour l'échantillon réduit 7.5 minutes ne présente pas de réelle distribution. Nous pouvons constater également (Tableau 2) que le nombre des nanoparticules diminue en augmentant le temps de réduction.

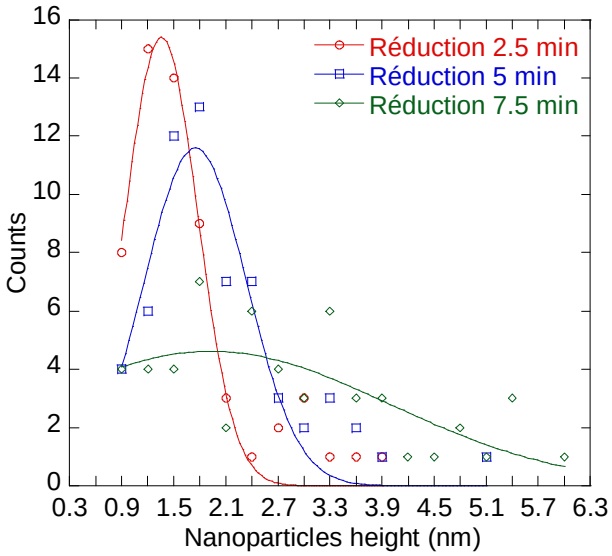

Figure 10 : Statistiques effectués (sur image AFM) sur environ 60 nanoparticules n'ayant pas catalysé la croissance de nanotubes et différents temps de réduction : 2.5, 5 et 7.5 minutes.

Temps de réduction	Taille des NP (nm)	Nombre des NP dans 2.5 x 2.5 µm²
2.5 min	1.3 ± 0.4	600
5 min	1.7 ± 0.6	350
7.5 min	Plateau	200

Tableau 2 : Récapitulatif sur la taille et le nombre des nanoparticules de fer présent sur le substrat après réduction à différents temps et après synthèse.

3 Conclusion

En comparant ces résultats aux caractéristiques des précurseurs catalytiques, les nanoparticules d'oxyde de fer, nous constatons que le temps de réduction des nanoparticules avant synthèse a un effet considérable sur les caractéristiques des nanoparticules catalytiques. L'augmentation du temps de réduction s'accompagne d'une diminution de la densité des sites catalytiques et à une augmentation de leur taille. Ces observations post-synthèse suggèrent un phénomène de frittage ou/et d'empoisonnement.

V Etude du frittage des nanoparticules de fer

L'étude du frittage des nanoparticules est d'autant plus importante que, si l'on veut établir une corrélation entre le diamètre des nanotubes et la taille des nanoparticules catalytiques, cette dernière doit être estimée immédiatement avant la synthèse des nanotubes. En effet, généralement cette corrélation est établie par une détermination de la taille des nanoparticules après leur synthèse, et sous leur forme oxyde ou oxydées [11, 12], alors que les nanotubes sont produits à haute température à partir de nanoparticules dans leur phase métallique, ou post-synthèse quand leur nature chimique peut avoir été modifiée et ne correspond pas à leur phase active.[99]

1 Mode opératoire

L'échantillon de nanoparticules d'oxyde de fer, préparé par trempage dans une solution de chlorure de fer (10^{-3} M) et du SDS (10^{-3} M) puis calciné à 300°C (échantillon de référence), est placé dans le réacteur en amont du four. Une purge sous argon (flux 0.2 SLM) est faite pendant 5 minutes pour s'assurer qu'aucune trace d'air ne subsiste dans le réacteur. L'échantillon est ensuite introduit au milieu du réacteur. La montée en température se fait sous argon. Une fois la température désirée atteinte, l'échantillon est exposé soit à de l'argon (0.2 SLM) soit à de l'hydrogène (0.2 SLM) pendant une durée déterminée, puis retiré dans le réacteur en amont du four pour tremper le système.

L'étude du frittage des nanoparticules de fer sous argon se fait pour un temps t = 0, 5, 10 et 15 minutes, pour une température T variant de 600°C à 1000°C. Sous hydrogène, les échantillons ont été recuits à des températures allant de 400°C à 1000°C pendant 5 et 10 minutes. Tous les échantillons ont été caractérisés par la suite par AFM et des statistiques ont été réalisées sur la hauteur des nanoparticules.

2 Etude du frittage des nanoparticules de fer sous atmosphère inerte

a Etude en fonction de la température (t=0)

Dans cette étude, l'échantillon est amené à la température choisie puis immédiatement retiré du four. D'après les images AFM (Figure 11), nous n'observons pas

de différence entre l'échantillon de référence et les échantillons chauffés sous argon, quelle que soit la température excepté pour l'échantillon traité à 1000°C sur lequel nous n'observons pas de particules; la même observation est faite pour tous les échantillons quel que soit leur temps de résidence dans le four à 1000°C.

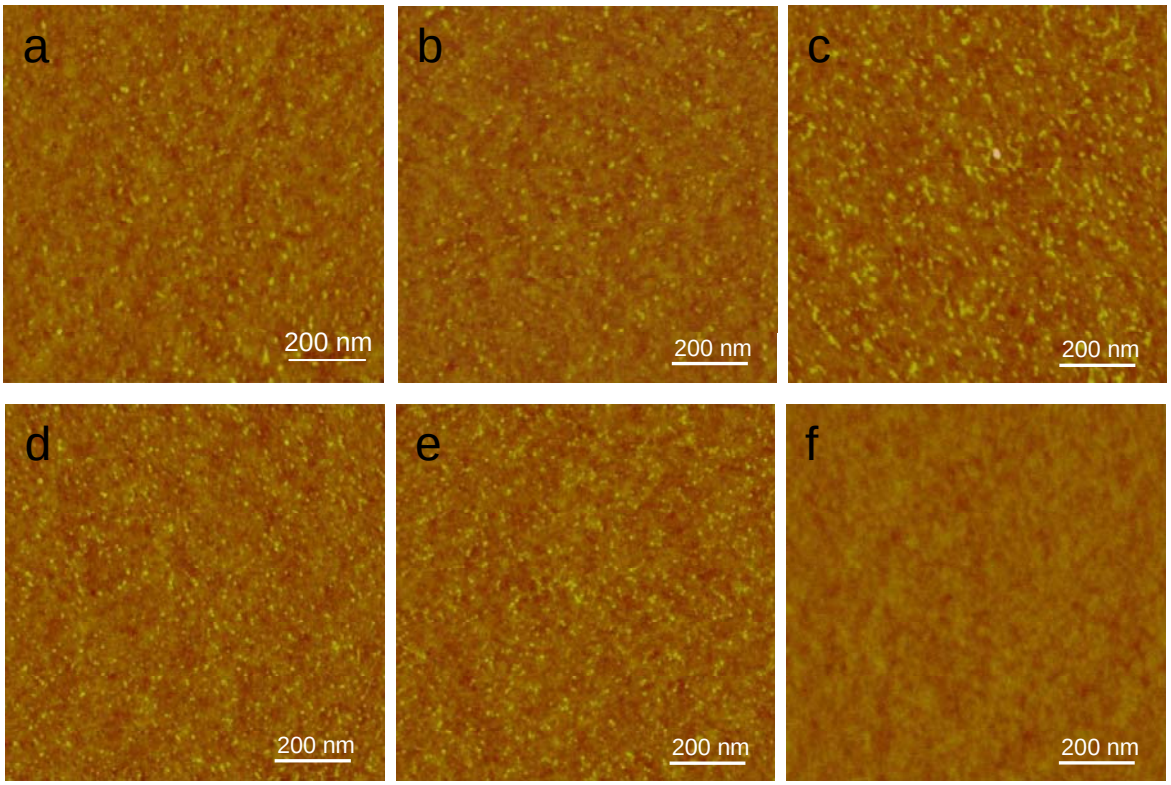

Figure 11 : Images AFM caractéristiques d'échantillon chauffé sous argon à différentes températures. Echantillon de référence (a), 600°C (b), 700°C (c), 800°C (d), 900°C (e) et 1000°C (f).

Ci-dessous nous présentons (Figure 12) la distribution en taille des nanoparticules des différents échantillons amenés à différentes températures sous argon en comparaison avec l'échantillon de référence.

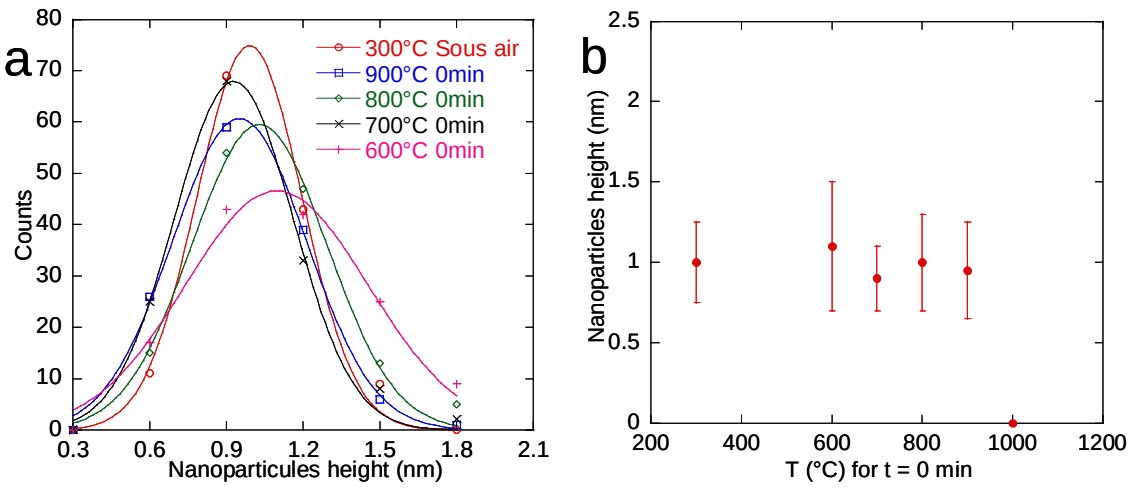

Figure 12 : (a) Statistiques réalisées sur échantillons chauffés sous argon à 600°C, 700°C, 800°C et 900°C ; (b) distribution en hauteur en fonction de la température.

b Etude cinétique du frittage des nanoparticules de fer sous atmosphère inerte

Après avoir étudié l'effet de la température sur le frittage des nanoparticules sous argon, nous avons effectué une étude cinétique toujours sous argon et à différents températures.

Les images AFM des échantillons recuits à 900°C pendant 5, 10 et 15 minutes sont toutes similaires (Figure 13). D'après les statistiques réalisées sur ces images (Figure 14 a), la taille des nanoparticules varie entre 0.9 ± 0.3 nm et 1.1 ± 0.3 nm. Ces résultats sont identiques pour les autres températures, 600°C, 700°C et 800°C (Figure 14 b).

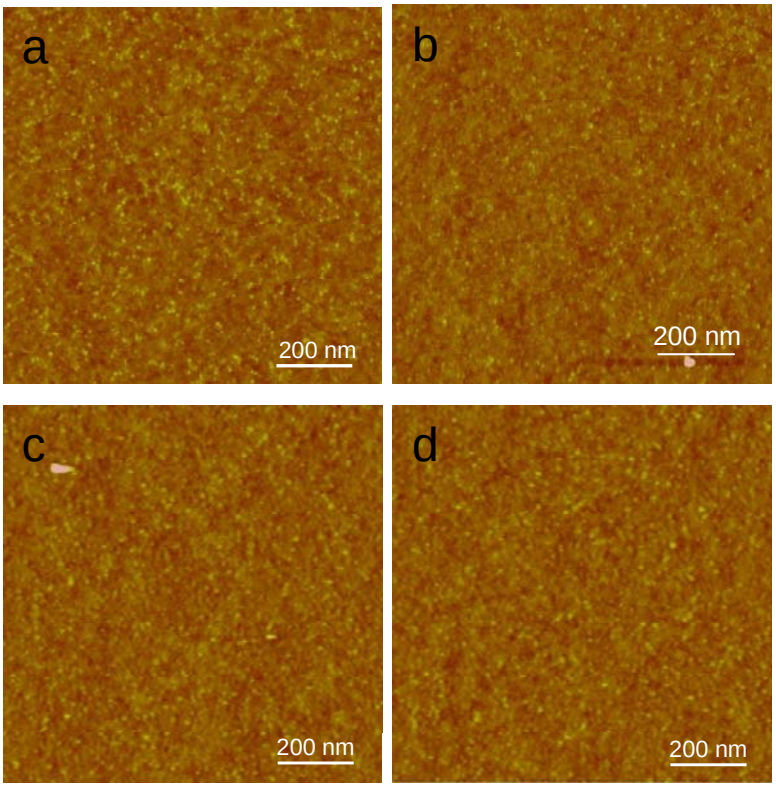

Figure 13 : Image AFM des échantillons sous argon à 900°C, pendant (a) 0 minute, (b) 5 minutes, (c) 10 minutes, (d) 15 minutes.

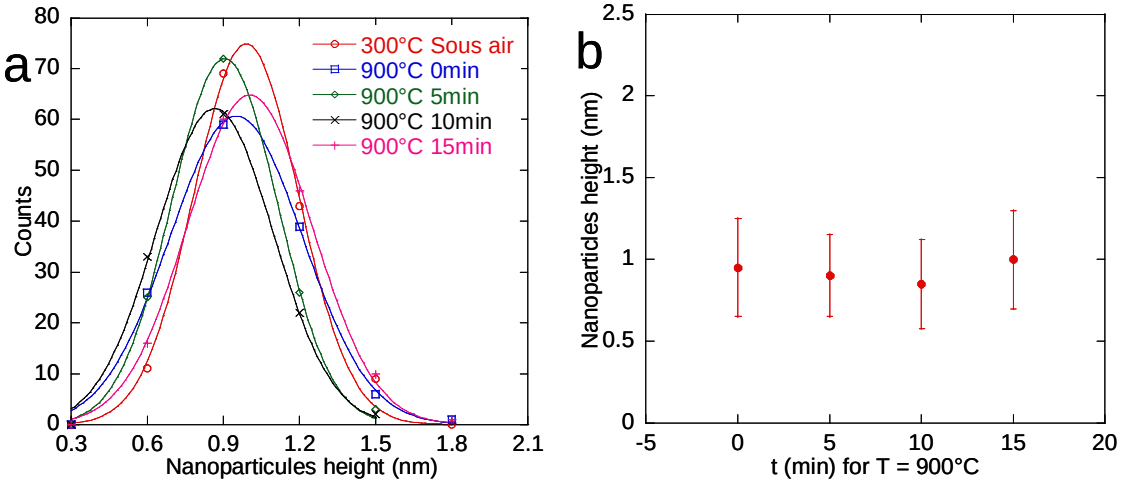

Figure 14 : (a) Statistique sur (rouge) d'échantillon calciné sous air pendant 20 minutes à 300°C, et des échantillons sous argon à 900°C pendant (bleu) 0 minute, (vert) 5 minutes, (noir) 10 minutes et (rose) 15 minutes et (b) leur distribution en diamètre.

c Conclusion

De ces expériences, nous concluons que sous argon ni la température ni le temps de recuit des échantillons n'affecte les nanoparticules, excepté à 1000°C, température pour laquelle nous supposons que les nanoparticules se sont évaporées de la surface et ont été entraînées dans le flux gazeux.

3 Etude du frittage des nanoparticules de fer sous atmosphère réductrice

Dans le cas de l'étude du frittage des nanoparticules d'oxyde de fer sous hydrogène, les échantillons ont été recuits sous hydrogène à différentes températures pendant 5 et 10 minutes. Ci-dessous nous avons présenté des images AFM (Figure 15) correspondant à l'échantillon de référence et à des échantillons réduits sous hydrogène pendant 5 minutes de 500°C à 1000°C. Nous remarquons que ces images ne sont pas similaires. L'échantillon à 500°C est visiblement identique à celui de référence. Il a la même densité en nanoparticules. Les échantillons réduits à 600°C et à 700°C contiennent des nanoparticules mais ils n'ont pas le même aspect que les échantillons précédents. Après réduction à 800°C et à 900°C les échantillons sont moins denses et les particules apparaissent plus grandes. Selon l'image AFM de l'échantillon réduit à 1000°C il n'y a pas de nanoparticules.

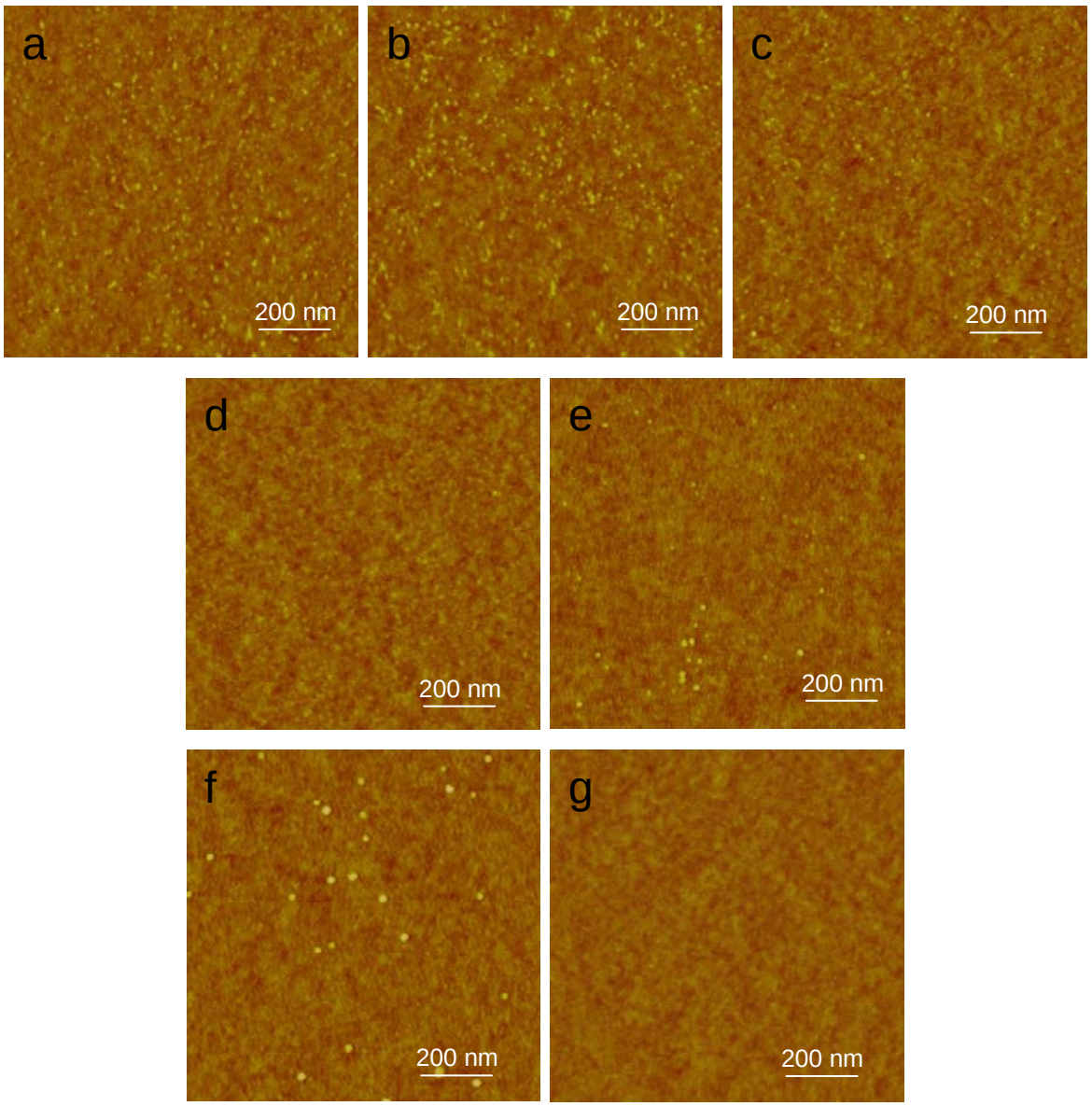

Figure 15 : Images AFM caractéristiques des échantillons recuits sous hydrogène pendant 5 minutes. (a) échantillon de référence, 500°C (b), 600°C (c), 700°C (d), 800°C (e), 900°C (f) et 1000°C (g).

Des statistiques ont été réalisées sur ces différents échantillons et leurs résultats sont rapportés dans le tableau 3. Avec l'augmentation de la température, nous observons dans un premier temps une diminution de la taille des nanoparticules suivies d'une augmentation significative. Après réduction à 1000°C nous n'avons plus de particules. La même tendance est observée pour les nanoparticules réduites sous hydrogène à différentes températures pendant 10 minutes (Figure 16 et tableau 3).

Temperature	Taille des NP
300°C (calcinations)	1.0 ± 0.3 nm
500°C	1.1 ± 0.3 nm
600°C	0.9 ± 0.3 nm
700°C	0.5 ± 0.3 nm
800°C	0.7 ± 0.3 nm
900°C	2.9 ± 0.6 nm
1000°C	-

Tableau 3: Récapitulatif des tailles de nanoparticules réduites sous hydrogène pendant 5 et 10 minutes à différentes températures.

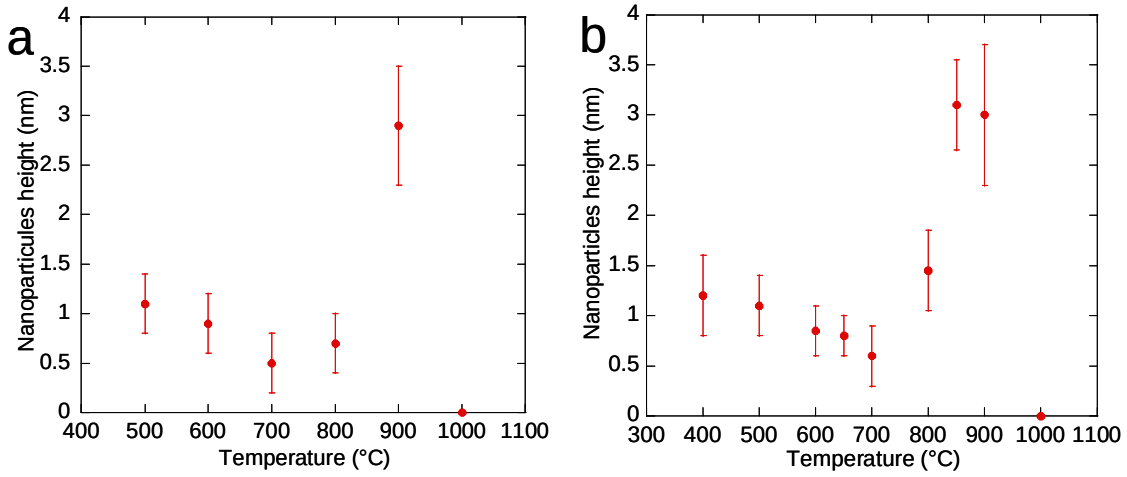

Figure 16 : a) Statistiques sur des échantillons recuits sous hydrogène à 900°C pendant 5 minutes (a) et 10 minutes (b) à différentes températures.

4 Discussion

Sous atmosphère réductrice, nous observons dans un premier temps une diminution de la taille des nanoparticules lorsque la température augmente. Cette diminution de taille traduit la perte des atomes d'oxygène due à la réduction de l'oxyde de fer en fer métallique. L'augmentation de la taille des nanoparticules avec l'augmentation de la température indique quant à elle un processus thermiquement activé, en accord avec les deux mécanismes généralement invoqués pour expliquer ce phénomène. Ces mécanismes sont le mûrissement d'Ostwald et la diffusion-coalescence des particules.

Dans le cas du mûrissement d'Ostwald, les atomes mobiles s'évaporent des petites particules pour se condenser sur les plus grandes en raison de leur différence de courbure.

En effet, la pression de vapeur d'un métal en équilibre avec sa phase condensée dépend du rayon de courbure r des particules et est donné par la relation de Gibbs-Thomson :

$$P_r^{eq} = P_\infty^{eq} \exp\left(\frac{\sigma_a \Omega}{r k_B T}\right)$$

où P_∞^{eq} est la pression de vapeur d'une surface plane à l'équilibre, Ω le volume occupé par un atome de la phase condensée et k_B la constante de Boltzmann. Sans entrer dans les détails, cette relation permet d'anticiper le comportement d'un système. Les objets de plus grande courbure (de plus petit rayon de courbure) possèdent la pression de vapeur la plus importante à l'équilibre et un gradient de concentration s'établit entre les objets de différentes tailles, les atomes diffusant des particules de grande courbure vers celles de petite courbure. En d'autres termes, la taille des particules les plus grandes augmente au détriment des plus petites qui disparaissent progressivement.

Dans notre montage, les gaz circulent dans le réacteur et la pression de vapeur à la surface des nanoparticules n'est certainement pas à l'équilibre. Le système dans son ensemble n'est donc pas à l'équilibre, ce qui rend compliquée une estimation de la contribution du mûrissement d'Ostwald. Cependant, de récents travaux de Geissler *et al.*[69] ont montré que ce mécanisme n'avait pas lieu dans le cas de nanoparticules de nickel. Il nous semble donc assez raisonnable de penser que le mécanisme à l'origine de l'augmentation de la taille des particules sous atmosphère réductrice n'est pas le mûrissement d'Ostwald.

La diffusion de particule a lieu en raison de la fluctuation de leur forme qui conduit à un déplacement aléatoire de leur centre de masse. A mesure que la température augmente, cette fluctuation est induite dans un premier temps par la migration des atomes sur la surface de la particule, puis par la migration des lacunes et des atomes dans le volume de la particule. La dépendance en température du coefficient de diffusion d'une particule s'exprime comme :

$$D \approx \exp\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right) N^{-\Gamma}$$

où E_a est l'énergie d'activation, N le nombre d'atomes de la particule et Γ une constante dépendant du mécanisme à l'origine de la diffusion.[3] De cette relation, on constate que, quel

que soit le mécanisme à l'origine de la diffusion, le coefficient de diffusion est d'autant plus important que le nombre d'atomes contenus dans la particule est petit.

Les températures de Hüttig T_H et de Tamman T_T d'un métal sont reliées à sa température de fusion T_F par les relations semi-empiriques (en degré Kelvin) :

$$T_H = 0.3T_F$$

$$T_T = 0.5T_F$$

(pour le Fer, T_F = 1538°C, T_H = 270°C, T_T = 632°C) et donnent une estimation des températures auxquelles apparaissent les mobilités des atomes en surface et en volume. Quand la température de Hüttig est atteinte, les atomes en surface deviennent mobiles, à la température de Tamman, les atomes du volume deviennent mobiles. Au dessus de cette température, l'agrégat entier peut diffuser.[100] En réalité, la température à laquelle une particule solide devient mobile dépend de sa taille, de sa texture et de sa cristallinité et, pour des particules de très petites tailles, leur diffusion peut être activée à des températures inférieures à T_T.[101,102,103] Les résultats que nous avons obtenus sont compatibles avec un mécanisme de diffusion. Une interprétation de nos expériences est rendue très difficile parce que les particules ne sont dans leur phase métallique qu'au-dessus de 700°C.

Sous atmosphère inerte, nous n'observons pas de variation de la taille des nanoparticules avec la température. Le fait que cette taille ne diminue pas indique qu'il n'y a pas de désorption d'oxygène et les nanoparticules restent très vraisemblablement sous la forme oxyde. Or, l'interaction d'une particule d'oxyde métallique avec un substrat oxyde est beaucoup plus forte que celle d'une particule du même élément dans sa phase métallique avec le même substrat.[104,105] Ceci explique que nous n'observons pas de frittage sous atmosphère inerte aux mêmes températures que sous atmosphère réductrice.

Les résultats obtenus indiquent que sous atmosphère réductrice, les nanoparticules diffusent et coalescent, ce qui explique l'origine de la faible densité et le faible rendement obtenu pour les synthèses de nanotubes où nous avons réduit les nanoparticules d'oxyde de fer avant la synthèse. Si nous regardons de plus près le tracé de la taille des nanoparticules après frittage sous hydrogène pendant 5 minutes à 900°C (Figure 17), nous trouvons qu'il y a deux distribution, la première distribution, regroupant environ 15% des nanoparticules, est à 0.9 ± 0.2 nm, la deuxième distribution est à environ 3.0 ± 0.6 nm. L'augmentation du nombre de grosses particules se fait au détriment du nombre de petites particules sans affecter leur taille, ce qui aurait dû être observé dans le cas d'un mûrissement d'Ostwald. Ce

nos résultat démontre que le mécanisme de frittage des nanoparticules est un mécanisme de diffusion-coalescence.

En comparant ces statistiques avec les statistiques faites sur l'échantillon réduit sous hydrogène pendant 5 minutes avant la synthèse des nanotubes (Figure 12), nous pouvons constater que seules les nanoparticules de petites tailles font pousser les nanotubes.

Ceci nous a incités à synthétiser les nanotubes sous flux d'un mélange CH_4/H_2 pour éviter le frittage des nanoparticules.

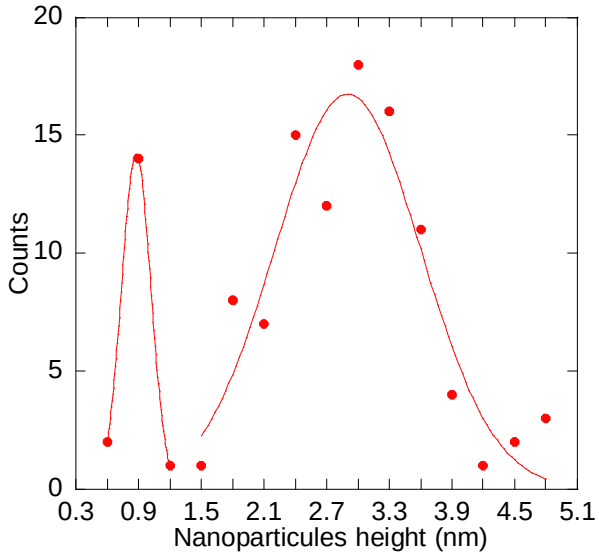

Figure 17 : Statistique sur l'échantillon après frittage pendant 5 minutes à 900°C.

5 Conclusion

Nous avons réalisé ces expériences sur la stabilité des nanoparticules d'oxyde de fer sous atmosphère inerte (argon) et réductrice (hydrogène) afin de déterminer une des conditions pour optimiser les synthèses de nanotubes, et de déterminer la taille des nanoparticules immédiatement avant ces synthèses. D'après les analyses AFM et les statistiques effectuées, nous avons constaté que sous argon les nanoparticules d'oxyde de fer ne sont pas affectée par un traitement thermique. A 1000°C sous argon comme sous hydrogène nous ne retrouvons pas de nanoparticules et nous supposons qu'elles se sont évaporées. Sous hydrogène nous remarquons que la taille de nanoparticules change, elle diminue dans un premier temps jusqu'à 700°C puis augmente entre jusqu'à 900°C. Cette diminution en taille est due à la réduction d'oxyde de fer en fer métallique et la perte des atomes d'oxygène. L'augmentation de taille est due à une diffusion causée par la faible

interaction entre le fer métallique et le substrat. En conclusion, pour éviter le frittage avant la synthèse, nous avons choisi de réduire les nanoparticules d'oxyde de fer sous hydrogène directement en cours de la synthèse.

VI Synthèse de nanotubes de carbone sous atmosphère réductrice

Dans ces expériences, d'hydrogène et du méthane sont injectés simultanément dans le réacteur. L'hydrogène réduit les nanoparticules d'oxyde de fer en fer et re-sature le carbone insaturé en hydrocarbure volatil (méthane). Le méthane conduit à la synthèse des nanotubes. Après avoir vérifié que nous trouvons des résultats similaires à ceux rapportés dans le chapitre III, nous présentons les résultats obtenus après optimisation des paramètres de synthèse.

1 Pertinence du protocole expérimental

Pour vérifier la pertinence de la réduction en cours de synthèse, nous avons réalisé une première série de synthèse en fixant les flux de méthane et d'hydrogène à 0.2 SLM et en faisant varier la durée de synthèse de 5 à 20 minutes. En comparant les images MEB (Figure 18) des échantillons obtenus, nous ne trouvons pas une grande différence dans la densité des nanotubes de carbone. En revanche, les rendements de ces synthèses sont de quelques pourcents, nettement supérieur à ceux obtenus quand la réduction des nanoparticules se fait avant la synthèse, comparables à ceux obtenus au chapitre III.

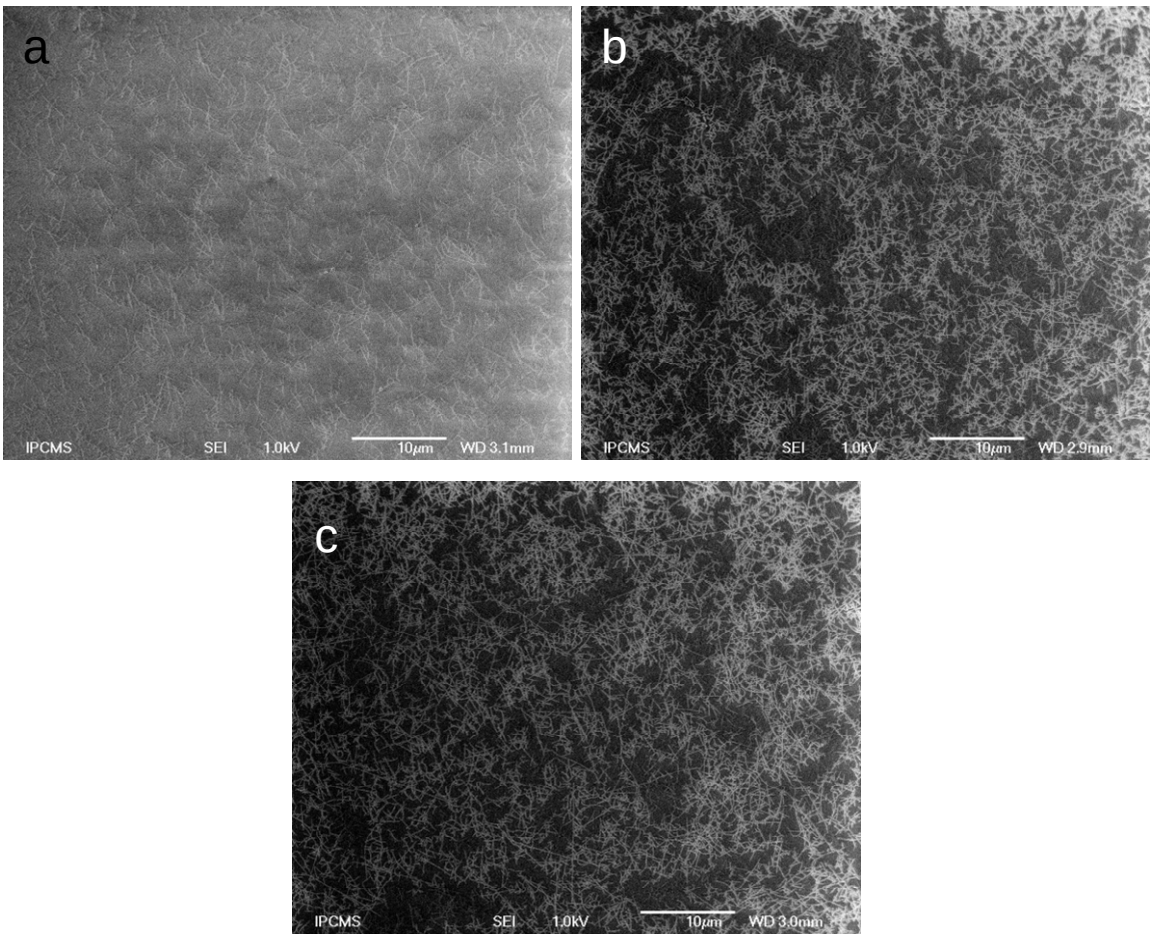

Figure 18 : Images MEB caractéristiques des échantillons de nanotubes de carbone produit par des nanoparticules réduites en cours de la synthèse, la synthèse est pour différents temps (a) 5 minutes, (b) 10 minutes et (c) 20 minutes.

Dans une deuxième série d'expériences, nous avons fait varier le flux de méthane en gardant celui d'hydrogène fixe (0.2 SLM) afin de déterminer son influence sur la production de nanotubes. La durée des synthèses est de 20 minutes. Les images MEB (Figure 19) montrent les échantillons obtenus en utilisant des flux de méthane de 0.05 SLM, 0.1 SLM, 0.2 SLM et 0.4 SLM. Le rendement de ces synthèses est de 0.75% pour 0.05 SLM de méthane, 1.5% pour 0.1 SLM de méthane, 2% pour 0.2 SLM de méthane et 4,5% pour 0.4 SLM de méthane.

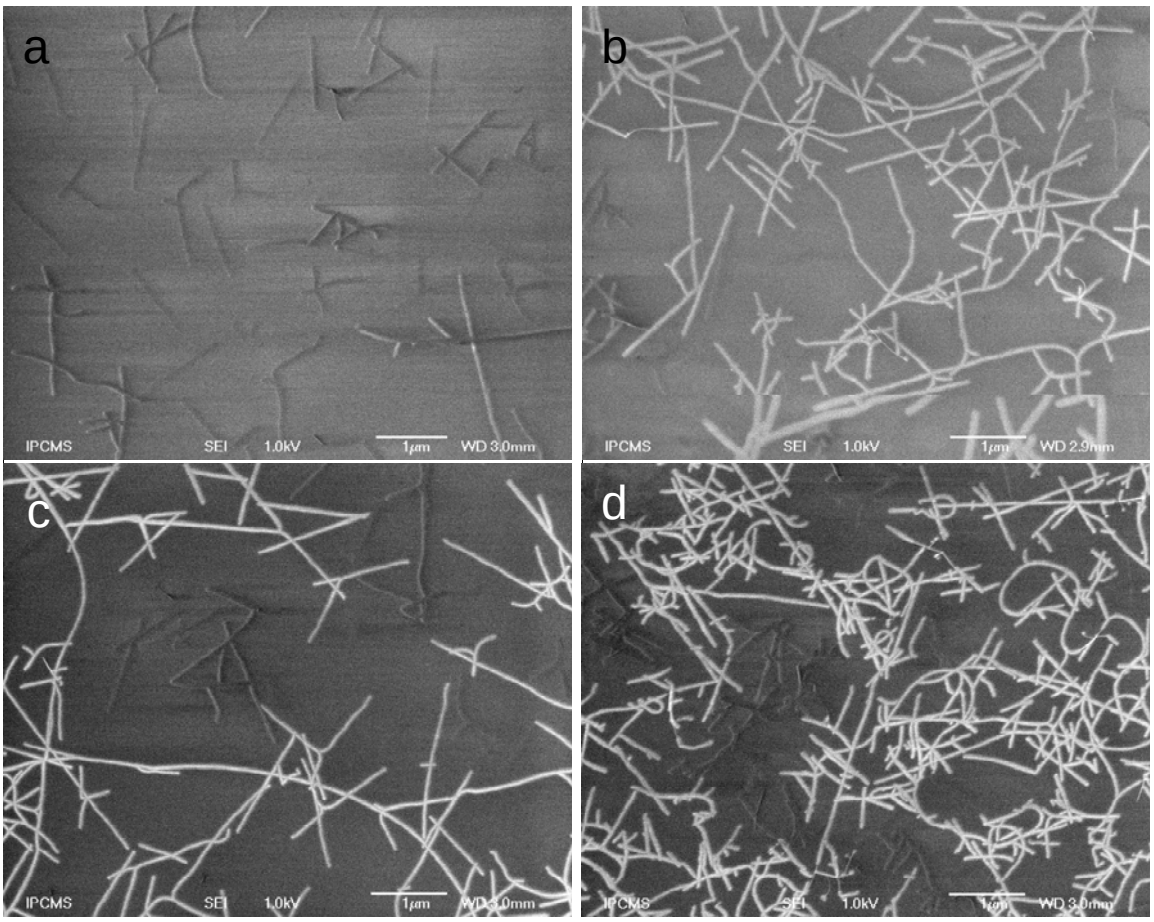

Figure 19 : Images MEB caractéristiques des échantillons de nanotubes de carbone produits par des nanoparticules réduites en cours de la synthèse, avec un flux de méthane de (a) 0.05 SLM (b) 0.1 SLM (c) 0.2 SLM et (d) 0.4 SLM de méthane.

Nous observons que la quantité de méthane utilisée pour la synthèse joue un rôle sur la densité des nanotubes de carbone produits: plus le flux de méthane est important, plus la densité des nanotubes est grande. Nous retrouvons ici aussi des résultats comparables à ceux présentés dans le chapitre III.

Les résultats de spectroscopie Raman sur ces échantillons indiquent que les tubes de meilleure qualité sont obtenus pour un rapport de flux CH_4/H_2 de 0.5. Une étude plus fine a montré que c'est pour des flux de méthane et d'hydrogène de 0.075 SLM et 0.15 SLM respectivement que la synthèse donne les meilleurs résultats que nous détaillons ci-dessous.

2 Synthèse de nanotubes de carbone individuels de faible polydispersité en rayon

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à l'étude d'un échantillon réduit en cours de synthèse en utilisant des flux de méthane et d'hydrogène de 0.075 SLM et 0.150 SLM respectivement. La température de synthèse est de 900°C, la durée de la synthèse de 20 minutes.

Cet échantillon a été caractérisé par MEB et par AFM (Figure 20) qui donnent une vue générale sur l'échantillon. Une statistique a été réalisée d'après l'image AFM. Nous observons environ 150 nanotubes de carbone dans 5 x 5 µm² et le rendement de la synthèse est de 3%. La longueur moyenne ces nanotubes est de 1 à 1.5 µm d'après le logiciel ImageJ.

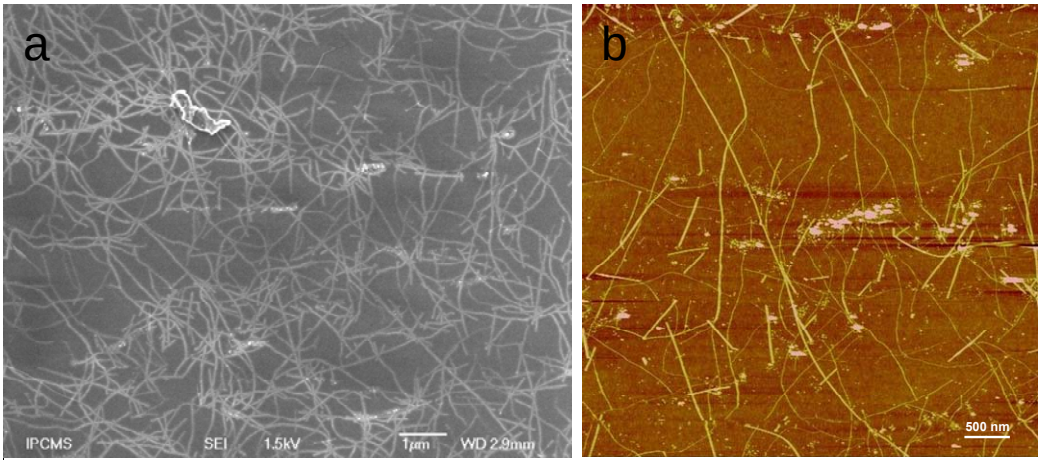

Figure 20 : Images MEB (a) et image AFM (b) d'un échantillon de nanotubes de carbone produits par des nanoparticules réduites en cours de la synthèse, le rapport méthane-hydrogène est de 0.075/0.150.

Nous avons caractérisé par AFM les nanoparticules qui n'ont pas fait croître de nanotubes (Figure 21). Leur distribution en taille, de 2 ± 0.5 nm, supérieure à celle des nanoparticules avant synthèse et aux nanotubes produits (voir ci-dessous) indique vraissemblablement un empoisonnement dès le début de la synthèse.

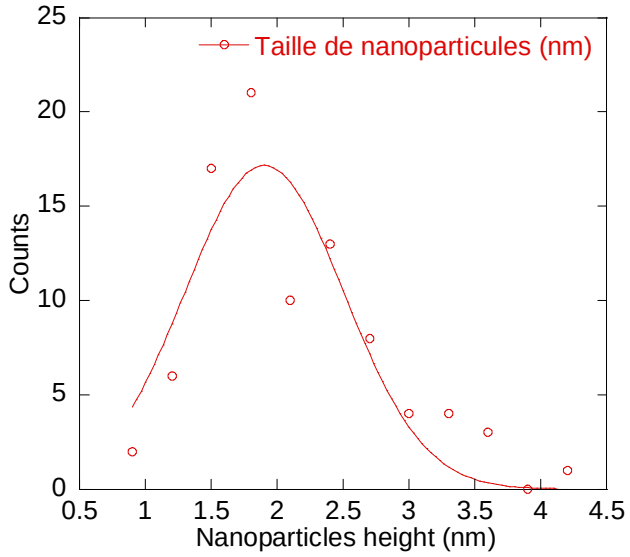

Figure 21 : Statistique effectué (sur image AFM) sur les nanoparticules ou il n'y a pas eu croissance de nanotubes de carbone.

La statistique (Figure 22) sur les hauteurs des nanotubes indique deux distributions. La première est caractérisée par un diamètre de 1.1 ± 0.2 nm, la seconde par un diamètre de 3.3 ± 0.3 nm. Cette deuxième distribution peut être due à la présence de petits faisceaux ou à des nanotubes de grand diamètre qui ont subi une déformation radiale.

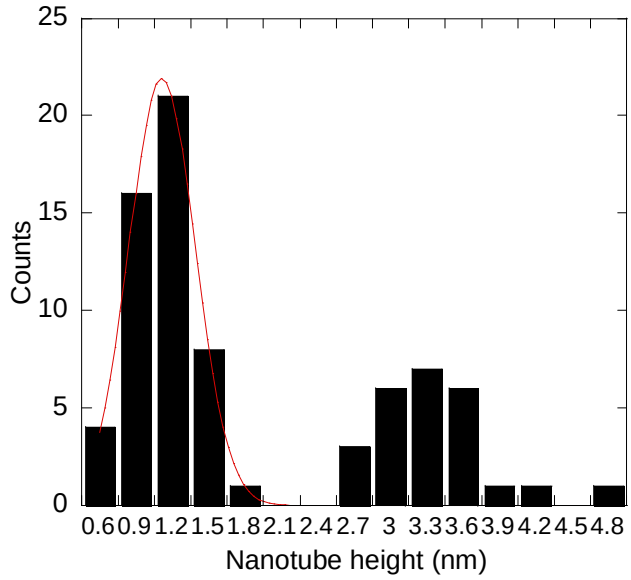

Figure 22 : Statistique effectué (sur image AFM) sur environ 75 nanotubes de carbone produits par des nanoparticules réduites en cours de la synthèse, le rapport méthane-hydrogène est de 0.075/0.150.

Nous avons également caractérisé le résultat de cette synthèse par spectroscopie Raman sur le même échantillon que celui caractérisé par AFM. La figure 23 (a et b) représente un spectre Raman typique obtenu par excitation à 532 nm avec un mode RBM à 188 cm^{-1} et une bande G à 1595 cm^{-1}. Le rapport G/D est de 18.

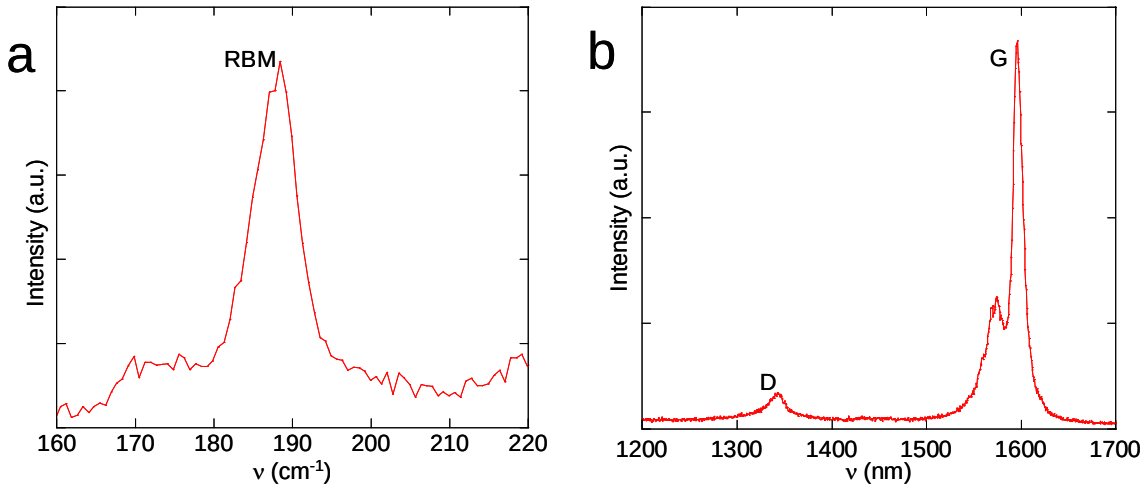

Figure 23 : Spectre Raman (a) de la bande RBM et (b) de la bande G sur l'échantillon synthèse avec un rapport méthane-hydrogène de 0.075/0.150.

Une statistique a été réalisée pour des excitations à 532 nm et 633 nm sur cent spectres pour chaque longueur d'onde. Sauf exception, tous les spectres sont caractéristiques de nanotubes mono-feuillets. Ce résultat nous confirme que la deuxième distribution observée sur les statistiques réalisées sur les images AFM reflète la présence de petits faisceaux de nanotubes et non des nanotubes de grands diamètres.

En tenant compte du durcissement des modes de respiration dû à l'interaction des nanotubes avec la surface, ce qui revient à décaler les énergies d'excitation laser de 0.1 eV vers le rouge dans le diagramme de Kataura, le pointage des modes RBM permet de donner la distribution en diamètre des nanotubes. L'incertitude sur la mesure des fréquences Raman étant très faible, le pas de l'histogramme des diamètres a été fixé à 0.2 nm. Les résultats obtenus pour les deux longueurs d'onde d'excitation sont présentés figure 24.

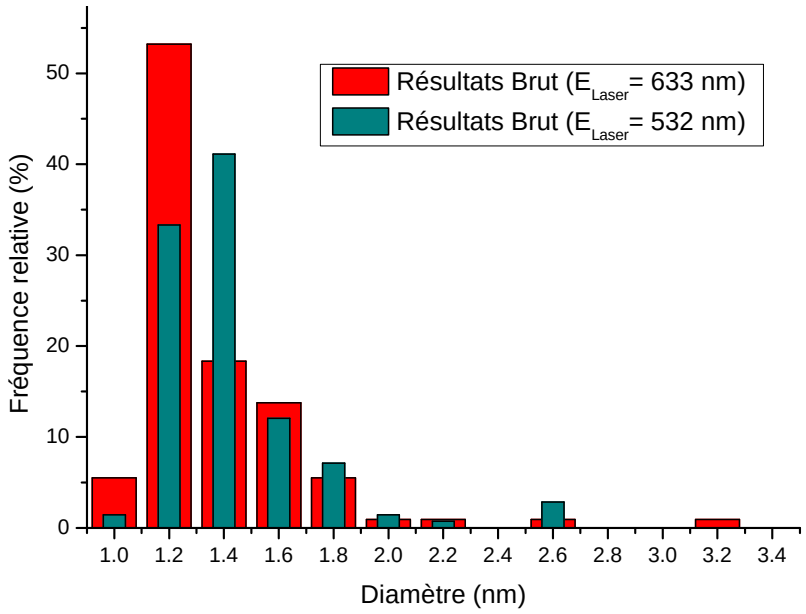

Figure 24 : Résultats bruts des diamètres des nanotubes de carbone obtenu d'après 100 spectres de Raman fait dans le rouge et le vert.

Cependant, pour tenir compte de toutes les fréquences des modes RBM observés, il est nécessaire de donner une largeur à la fenêtre d'excitation (Figure 25 a). Dans ce cas, et en tenant compte du pas de l'histogramme, nous pouvons remarquer que cette fenêtre ne rend pas equi-probable l'observation des fréquences Raman. Nous avons donc normalisé les résultats bruts présentés sur la figure 24 par rapport au nombre de possibilité d'observation de chaque diamètre (Figure 25 b).

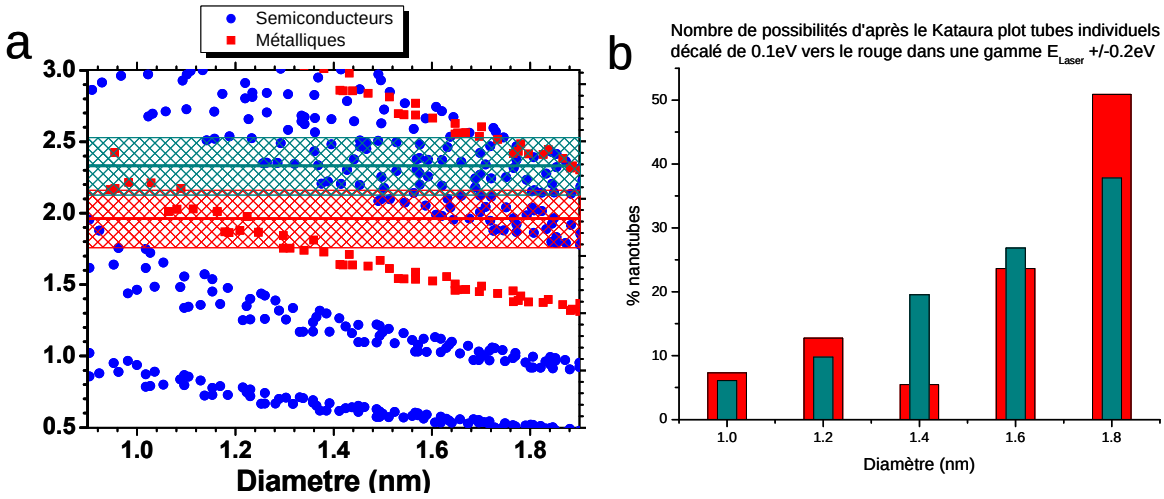

Figure 25 : (a) Kataura plot et (b) nombres de possibilités d'après le Kataura plot pour des énergies d'excitation de 1.9 ± 0.2 eV (rouge) et 2.3 ± 0.2 eV (vert).

Le résultat de cette normalisation est présenté ci-dessous (Figure 26). L'ajustement des distributions par une gaussienne donne des valeurs de diamètres et largeurs de distribution de 1.27 ± 0.14 nm dans le vert et de 1.28 ± 0.17 nm dans le rouge. En tenant compte des incertitudes sur les mesures, nous pouvons affirmer que ces résultats sont identiques. Les seuls résultats se rapprochant de ceux que nous avons obtenus ont été publiés très récemment par Ago *et al.*[106] qui ont mesuré une distribution de 1.27 ± 0.06 nm dans le rouge et 1.36 ± 0.10 nm dans le vert, sur des tubes produits par CVD sur des nanoparticules de fer en utilisant un mélange de méthane et d'hydrogène. Il est difficile d'aller plus loin dans la confrontation de ces résultats avec les nôtres, puisqu'ils n'ont pas été interprétés de la même façon.

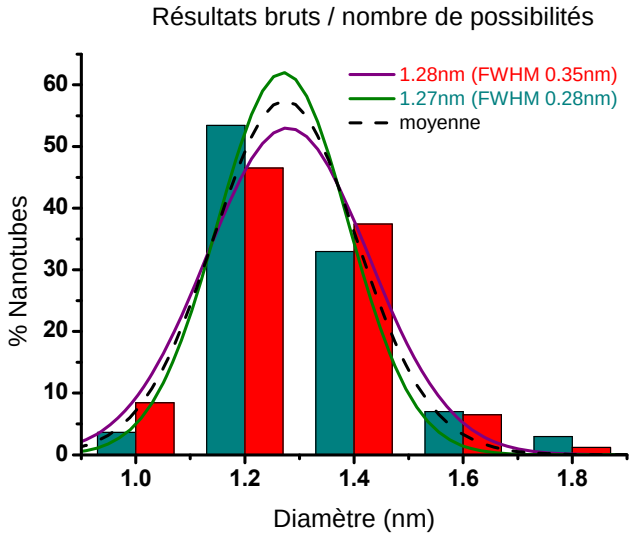

Figure 26 : Résultat normalisé par rapport au Kataura plot des diamètres des nanotubes de carbone obtenu d'après 100 spectres de Raman fait dans le rouge et le vert.

En tenant compte du fait que les nanotubes sont légèrement écrasés lorsqu'ils sont caractérisés par AFM, nous concluons que les résultats obtenus par les deux techniques sont en très bon accord.

VII Conclusion

Dans cette partie, nous avons étudié l'effet de la réduction des nanoparticules d'oxyde de fer pendant la synthèse des nanotubes de carbone. En comparant des échantillons préparés dans les mêmes conditions avec et sans réduction avant la synthèse, nous constatons que le rendement est plus élevé si la réduction se fait en cours de synthèse.

L'augmentation du rendement est très certainement liée à l'absence de frittage. Il reste toutefois que ce rendement est relativement faible, la majorité des particules n'ayant pas catalysé la croissance de nanotubes. Plusieurs raisons peuvent être mises en avant pour expliquer ce résultat : l'empoisonnement des particules, une réduction incomplète ou une taille inadéquate pour faire croître des tubes. La meilleure qualité de tubes a été obtenue par synthèse à 900°C dans un mélange de méthane (0.075 SLM) et d'hydrogène (0.15 SLM). La distribution en diamètre que nous avons obtenue est à notre connaissance la plus étroite rapportée pour une synthèse par CVD. Cet échantillon a été caractérisé par AFM et par Raman.

Chapitre 4

Composite modèles nanotubes de carbone - polymères

I Introduction

Depuis leur découverte les nanotubes de carbone attirent l'attention dans différents domaines des nanosciences et des nanotechnologies et cela grâce à leurs propriétés électroniques et structurales particulières. Cependant leurs applications sont très limitées à cause de leur faible solubilité dans les solvants organiques. Ils ont également tendance à s'agréger et sont difficiles à disperser dans des matrices polymère. Au cours de ce travail, nous avons cherché à disperser les nanotubes de carbone dans un solvant afin de les intégrer dans des composite à base de polymères. Un matériau composite est constitué de deux ou plusieurs matériaux, chacun des matériaux apporte des propriétés particulières, le nouveau composite possède de nouvelles propriétés que les matériaux de départ n'avaient pas.

Ainsi, on peut ajouter des nanotubes de carbone dans un matériau pour lui donner une meilleure tenue mécanique, ou une augmentation de la conductivité électrique et thermique. Ajayan,[107] en 1994, fut le premier à incorporer les nanotubes de carbone dans le composite nanotube de carbone-polymère pour améliorer les propriétés mécaniques de son matériau. Qian et al[108] ont cherché à améliorer l'élasticité des matériaux en incorporant les nanotubes de carbone au polystyrène. Deng et al[109] ont amélioré la conductivité et la stabilité thermique de la polyaniline en y ajoutant des nanotubes de carbone.

Nous trouvons dans la littérature trois procédés pour élaborer des matériaux composite nanotube de carbone - polymère : le mélange fondu, le mélange en solution et la polymérisation *in-situ*.

Mélange fondu[110] : cette voie consiste à mélanger les nanotubes de carbone avec le polymère à l'état fondu puis à ramener le mélange en dessous de la température de fusion du polymère. Les nanotubes de carbone sont dispersés par agitation mécanique[111] dans le mélange. Cette méthode peut être adaptée pour l'industrie mais elle est souvent peu efficace en raison de la haute viscosité du fondu.

Mélange en solution[110] : C'est la méthode la plus commune. Elle passe par trois étapes majeures: la première est la dispersion des nanotubes dans un solvant approprié souvent par sonication (notons qu'une puissance élevée des ultrasons endommage et raccourci des nanotubes). La deuxième étape consiste à les mélanger avec le polymère. La

troisième étape consiste à évaporer le solvant ou de précipiter le mélange. Une variante de cette méthode est l'utilisation de tensioactifs[112] pour disperser plus facilement les nanotubes. Cependant, cette méthode est problématique parce que le tensioactif reste dans le composite et peut altérer ses propriétés.Par exemple, Bryning *et al.*[113] ont mesuré une conductivité du composite surfactant-nanotube de carbone – époxy inférieure à celle du composite sans le surfactant.

Polymérisation in-situ[110] : cette méthode consiste à disperser les nanotubes de carbone dans un monomère, puis à polymériser de ce monomère. Cette méthode nécessite évidemment que les nanotubes soient parfaitement dispersés dans le monomère pour avoir un matériau homogène après polymérisation. Il faut donc les rendre compatibles au monomère par fonctionnalisation covalente par exemple. Cet type de fonctionnalisation présente l'avantage de créer de liaisons fortes entre les nanotubes de carbone et les monomères[114], mais crée des défauts[115] qui altèrent les propriétés de transport et optiques intrinsèques des nanotubes.

Fonctionnalisation des nanotubes de carbone :

Fonctionnalisation covalente :

La fonctionnalisation covalente[116,117] est une solution efficace pour rendre les nanotubes de carbone solubles dans des solvants organique ou aqueux, selon le type de fonction greffée. Parmi les techniques employées, nous distinguons deux mécanismes principaux. Le premier se fait par oxydation, qui entraîne l'ouverture des liaisons C=C et crée des groupements carboxylique ou alcools. Le deuxième mécanisme est basé sur une réaction d'addition sur les liaisons C=C.

L'oxydation (Figure 1) se fait par traitement des nanotubes de carbone par des oxydants forts tels que l'acide nitrique ou l'acide sulfurique par exemple, ce qui conduit à la formation de groupes carboxylate (COOH) sur la paroi des nanotubes sur lesquels de nouvelles fonctions chimiques sont greffées, par estérification ou amidation (Figure 1).[118,119,120]

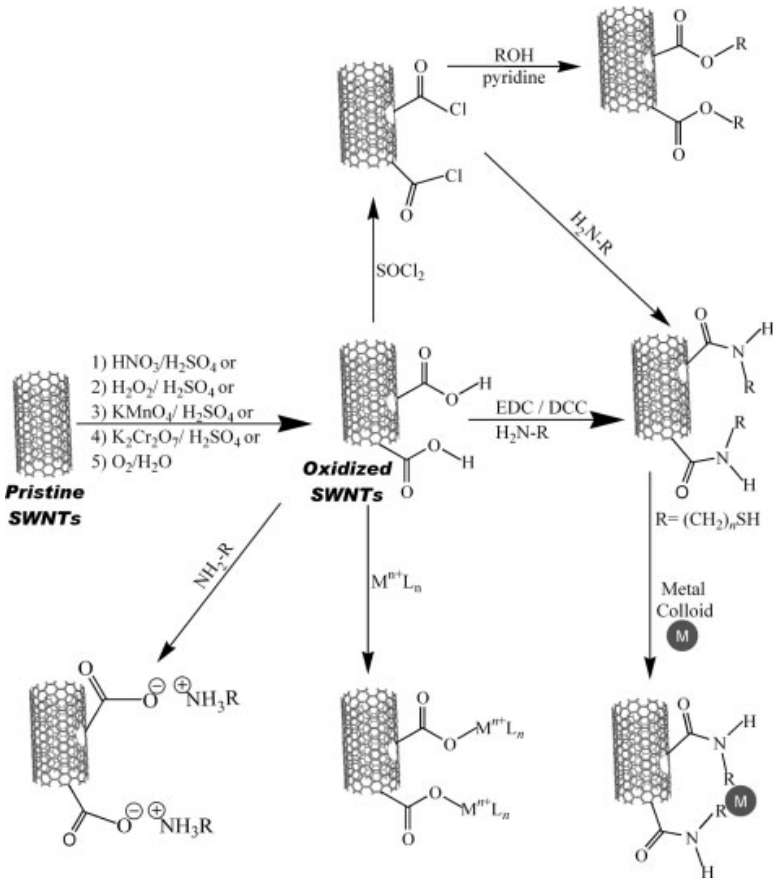

Figure 1 : Fonctionnalisation des nanotubes de carbone par oxydation.

L'addition sur les doubles liaisons C=C peut se faire avec des espèces très réactives, telles que le fluor, les carbènes[121] ou les nitrènes.[122] Par exemple, le fluor additionné sur les nanotubes de carbone peut être remplacé par une fonction amine grâce à une réaction avec une amine,[123] une diamine[124] ou par un groupement alkyle grâce à une réaction avec un réactif de Grignard (R-MgBr).[125]

Une autre approche de fonctionnalisation covalente des nanotubes de carbone est la réaction avec un sel d'aryldiazonium. Cette réaction conduit à la substitution électrophile d'un aryle sur le NT. Elle peut être également être réalisée avec un sel de diazonium (par exemple en milieu aqueux) qui réagit directement sur les nanotubes de carbone.[13] L'équipe de Tour a développé une technique de fonctionnalisation en formant le sel de diazonium in-situ. Cette réaction (Figure 2) est réalisable en solution[126] ou sans solvant.[127]

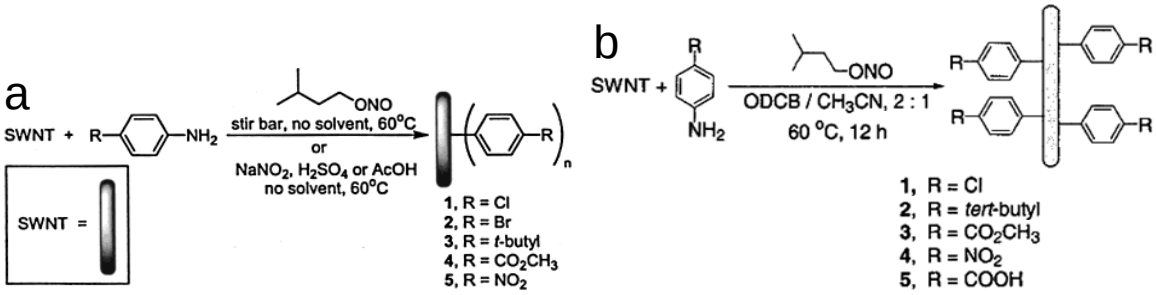

Figure 2: Schéma de la fonctionnalisation des nanotubes de carbone par le sel de diazonium synthétisées in-situ (a) sans solvant et (b) avec solvant.

Il existe d'autres méthodes de fonctionnalisation des nanotubes de carbone (Figure 3) telles la cycloaddition[128,117,129] ou la réaction d'addition de radicaux libres.[130]

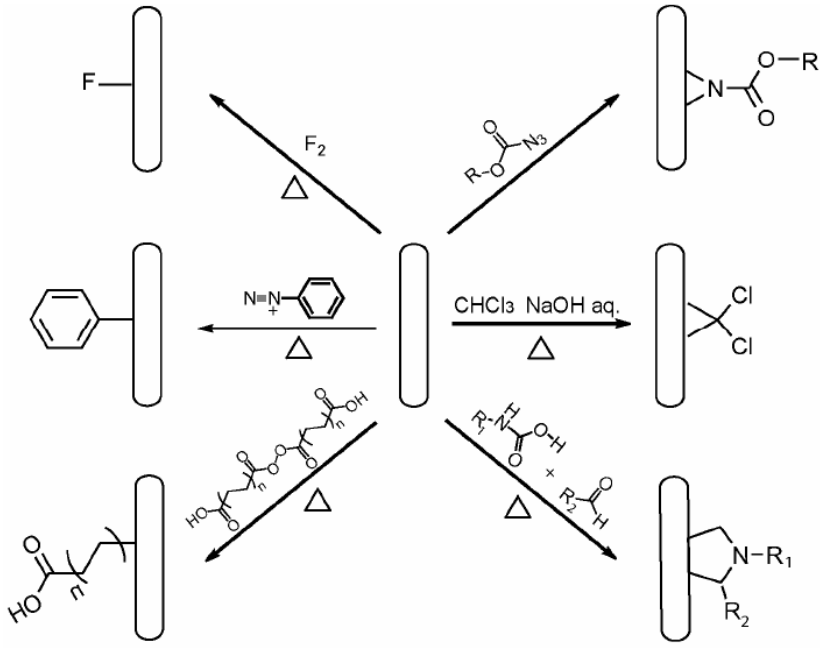

Figure 3 : Exemples de fonctionnalisation covalente.

La fonctionnalisation covalente transforme des carbones sp^2 en carbones sp^3. La création de ces défauts perturbe la structure électronique des nanotubes de carbone et altèrent leurs propriétés. Elle n'est donc a priori pas adaptée à la synthèse de composites mettant en jeu les propriétés optiques ou de transport des nanotubes de carbone.

Fonctionnalisation non covalente :

La fonctionnalisation non covalente (Figure 4) utilise les interactions de van der Waals entre nanotubes et groupement fonctionnel. Elle implique une liaison physique entre le nanotube de carbone et le groupement fonctionnel qui n'induit aucun défaut dans leur structure. On peut ranger en deux grandes catégories les interactions permettant une fonctionnalisation non covalente : les interactions hydrophobes et π-π. Dans les deux cas, les exemples de molécules et macromolécules permettant la fonctionnalisation et donc la solubilisation des nanotubes, voire leur purification, sont trop nombreux pour être recensés ici. Une revue de Fujigaya et Nakashima[131] présente l'état de l'art dans le domaine.

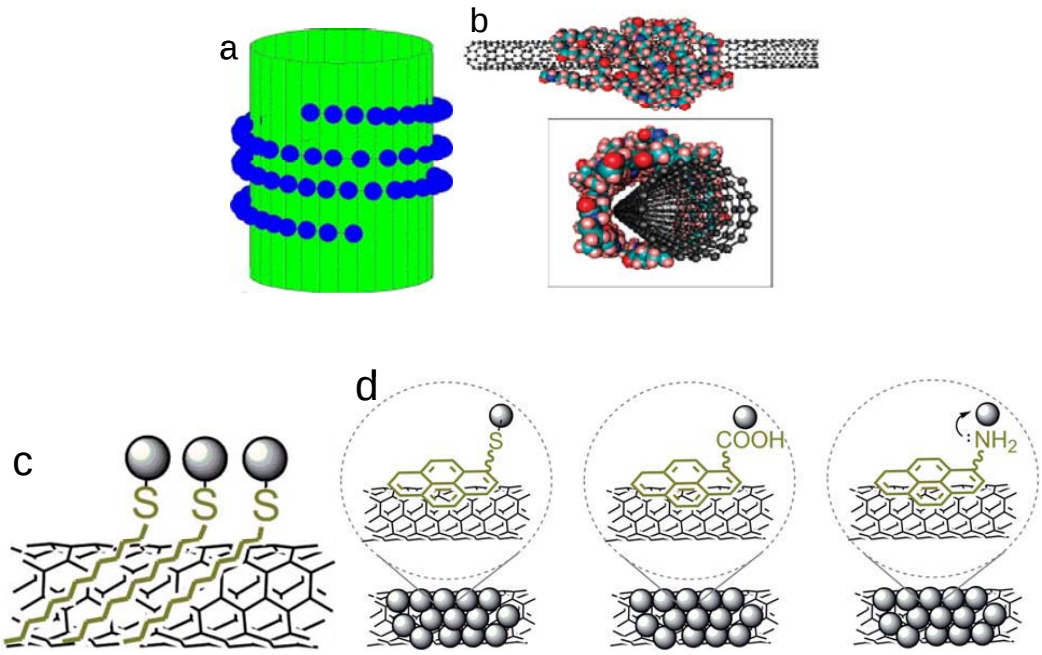

Figure 4 : Fonctionnalisation non-covalente, (a) polymère à squelette rigide enroulé sur le nanotube de carbone de façon hélicoïdale, (b) polymère à squelette flexible enroulé sur le nanotube de carbone de façon aléatoire, (c) interaction hydrophobe entre des chaînes aliphatiques et les nanotubes de carbone et (d) interaction π-π entre le pyrène et le nanotube de carbone.

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à la réalisation de composites modèles mettant en œuvre les propriétés de transport des nanotubes de carbone. Nous aurions souhaité utiliser les nanotubes de carbone synthétisés dans notre laboratoire, mais en raison du faible rendement de leur production, nous avons utilisé des nanotubes de carbone commerciaux de type HiPco.

II Elaboration d'hydrogels

Le premier objectif de cette partie est de mettre les nanotubes de carbone en solution. Nous avons donc synthétisé un premier polymère qui est un poly(oxyéthylène) (PEO) monofonctionnel fonctionnalisés par un pyrène à l'une de ses extrémités. Le pyrène est capable de se fixer sur les nanotubes de carbone par π-stacking, et le polymère PEO est soluble dans l'eau, se qui rend leurs mise en solution dans l'eau possible (Schéma 1a). Le deuxième objectif est de réaliser un hydrogel réticulant les nanotubes par le même type de polymère portant un pyrène sur chaque extrémité (Schéma 1b), dans l'idée d'obtenir des gels conducteurs En effet, vu de la longueur des nanotubes, la probabilité de contact entre deux tubes dans un gel est non négligeable et peut assurer le transport électronique entre deux électrodes.

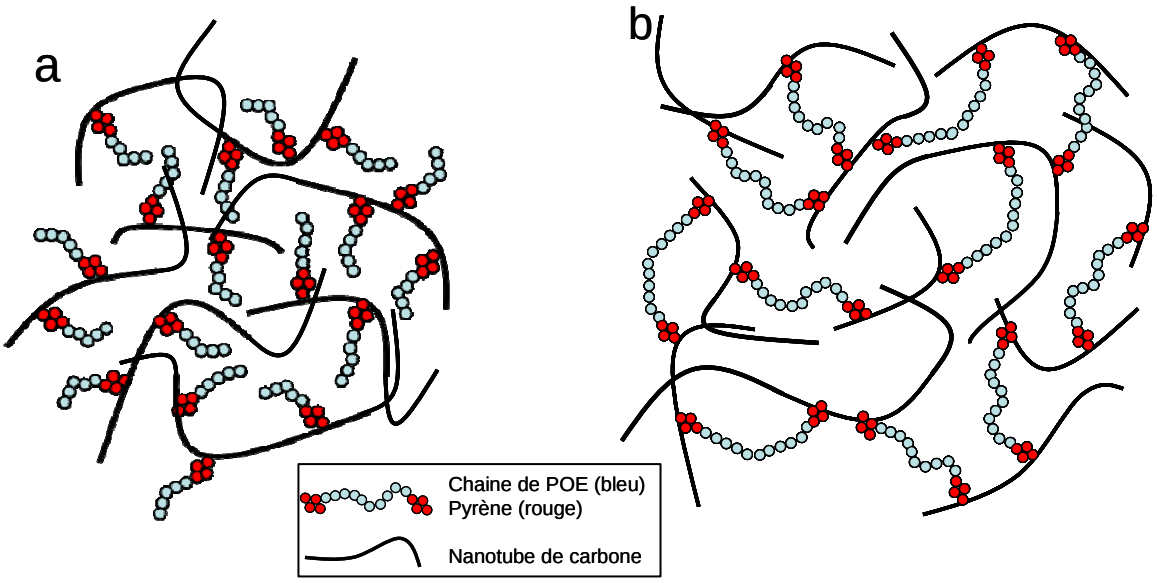

Schéma 1 : Illustration schématique de la mise en solution (a) avec le « 5000-mono » et la formation de gel (b) avec le « 20000-bi ».

Le premier polymère synthétisé « 5000-mono » (Figure 5a et b) est un PEO monofonctionnel fonctionnalisé par un pyrène à l'une de ses extrémités et de masse 5000 g/mol. Pour la formation de l'hydrogel, nous avons synthétisé un deuxième polymère « 20000-bi » (Figure 5c et d) qui est un PEO bifonctionnel de masse 20000 fonctionnalisé par du pyrène à ses deux extrémités.

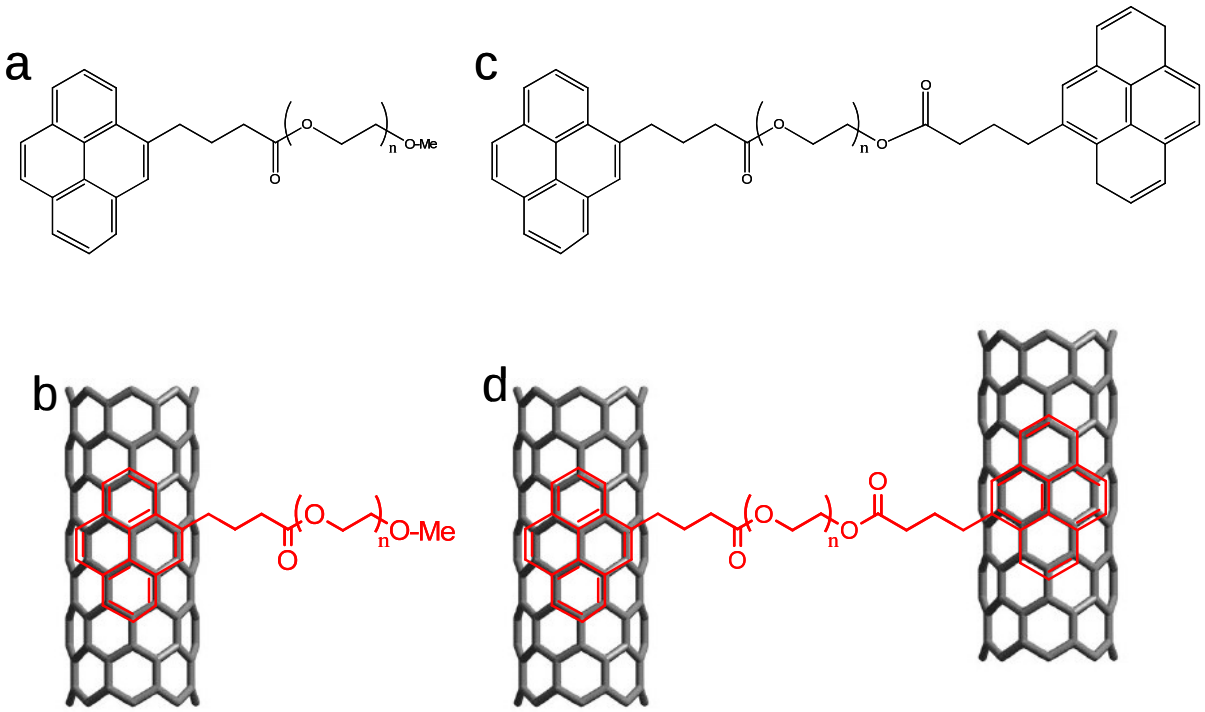

Figure 5 : Polymère 5000-mono (a) synthétisé avec l'illustration de fonctionnalisation (b) par π-stacking sur les nanotubes de carbone et polymère 20000-bi (c) synthétisé avec l'illustration de fonctionnalisation (d) par π-stacking sur les nanotubes de carbone.

1 Matériels et méthodes

a Synthèse des polymères

- **Synthèse du « 5000-mono »:**

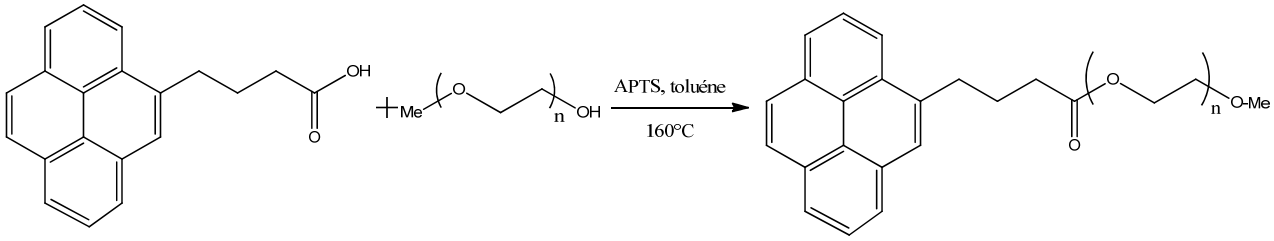

Figure 6 : Schéma de la synthèse du « 5000-mono »

Le schéma de synthèse du 5000-mono est décrit dans la figure 6. Du Poly(oxyde-d'éthylène) (3 g) commercial est dissout dans 20 mL de THF et reprécipité dans 200 mL de diéthyl éther froid. Le précipité est récupéré par filtration sur un fritté. Cette étape est essentielle pour éliminer le stabilisateur du PEO.

Le PEO (1.08 g, 217 µmol, 1 equiv.), de l'acide pyrènebutanoïque (467 mg, 1.62 mmol, 7.5 equiv.) et de l'acide paratoluène sulfonique (82.5 mg, 434 µmol, 2 equiv.) en solution dans le toluène (220 mL) sont mis à reflux dans un appareil de Dean-Stark pendant 4 jours sous argon. Le mélange est refroidi à 25 °C, puis évaporé sous pression réduite et redissous dans du THF (20 mL) et reprécipité dans l'éther (200 mL). Le précipité est filtré, rincé avec de l'éther (100 mL) puis dissous dans de l'eau ultra-pure (100 mL). La solution obtenue est filtré sur filtre de PTFE de pores de 0.45 µm. Le filtrat est lyophilisé pour donner un poudre beige clair (1.7 g).

- **Synthèse du « 20000-bi »:**

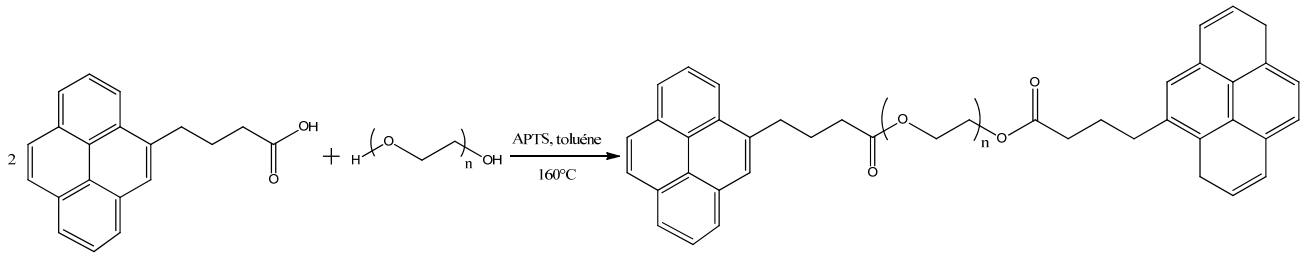

Figure 7 : Schéma de la synthèse du « 20000-bi ».

La synthèse du « 20000-bi » (Figure 7) est similaire à celle du « 5000-mono ». Le PEO précipité (2 g, 1 mmol, 1 equiv.), de l'acide pyrènebutanoïque (288 mg, 1 mmol, 10 equiv) et de l'acide paratoluène sulfonique (82.5 mg, 434 µmol, 2 equiv.) en solution dans le toluène (220 mL) sont mis à reflux dans un appareil de Dean-Stark pendant 4 jours sous Ar. Le mélange est refroidi à 25 °C, puis évaporé sous pression réduite et redissous dans du THF (20 mL) et reprécipité dans l'éther (200 mL). Le précipité est filtré, rincé avec de l'éther (100 mL) puis dissous dans de l'eau ultrapure (100 mL). La solution obtenue est filtré sur filtre de PTFE de pores de 0.45 µm.

Pour tenter d'améliorer la polydispersité du polymère obtenu, il a été dialysé en le dissolvant dans 100 mL d'eau osmosée dans une membrane de cellulose Sepacor avec un cut-off de 10 000.

Le rendement de cette synthèse est de 76%.

b Caractérisations

♦ Chromatographie d'exclusion stérique (CES)

La masse molaire et la polydispersité des polymères a été déterminée par chromatographie d'exclusion stérique (CES). L'appareil est muni d'un refractomètre et d'un détecteur UV. La masse est calculée en comparant les volumes d'élutions avec ceux de PEO étalon. Le refractomètre produit un signal proportionnel à la concentration tandis que l'UV donne un signal proportionnel au coefficient d'adsorption. Le solvant utilisé est le THF avec un débit 1 mL/min, et la référence interne utilisée est le toluène. Le POE est utilisé comme polymère de calibration.

♦ Taux de fonctionnalisation

Pour déterminer le taux de fonctionnalisation des polymères synthétisés nous avons utilisé l'absorption UV du pyrène. Les expériences sont faites sur un appareil Varian Cary 500 « Scan UV-vis NIR spectrometer »

Le coefficient molaire d'extinction ε du chromophore a été déterminé sur le chlorure de l'acide pyrènebutanoïque dans le THF anhydre. L'absorbance à 343 nm, la longueur d'onde caractéristique du pic le plus lointain du pyrène, est mesurée pour différentes concentrations. La courbe d'étalonnage obtenue (Figure 8b) donne une valeur de 33300 L/(mol.cm).

Le taux de fonctionnalisation des polymères a été calculé en mesurant l'absorbance d'une solution de concentration connue et en la divisant par l'extinction précédemment trouvée. Plusieurs concentrations sont effectuées pour avoir d'une part une absorbance comprise entre 0.2 et 1.2 et d'autre part pour diminuer les incertitudes.

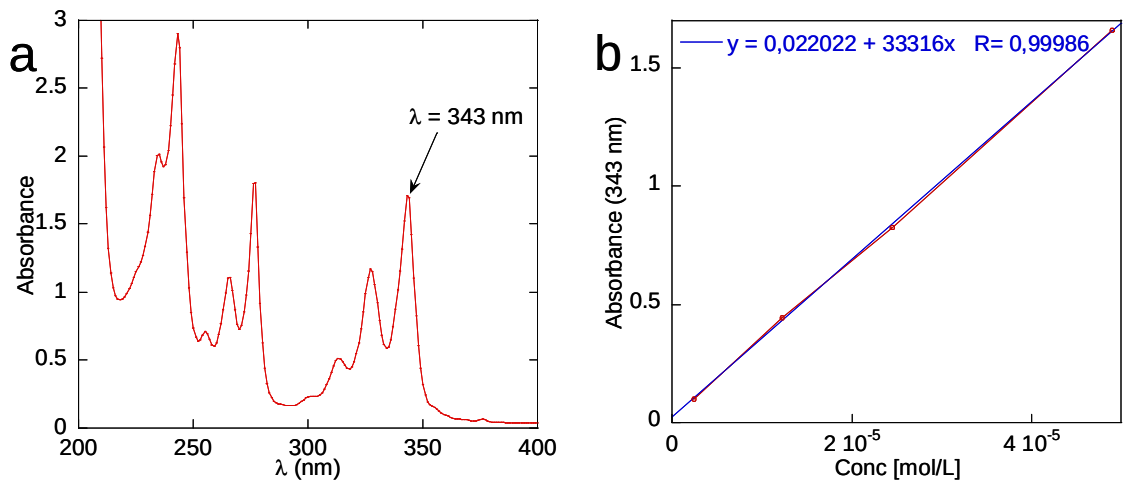

Figure 8 : Spectre UV de l'acide pyrènebutanoïque (a), avec la courbe d'étalonnage pour la détermination du coefficient d'extinction (b).

c Détermination de la concentration micellaire critique du « 5000-mono »

Le 5000-mono a été caractérisé par fluorimètrie pour estimer sa concentration micellaire critique (spectre de fluorescence typique du 5000-mono (Figure 9)). Nous avons analysé des solutions à différentes concentrations allant de 0.05 g/l à 100 g/l en excitant à 340 nm. Le rapport IE/I1 en fonction de la concentration de différentes solutions a été tracé pour déterminer la CMC de ce polymère. La CMC du 20000-bi n'a pas été mesurée.

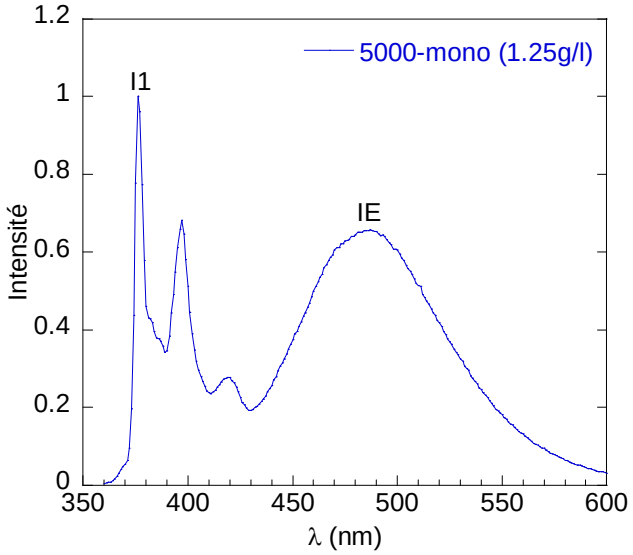

Figure 9 : Spectre de fluorescence du 5000-mono (1.25 g/L) montrant les pics I1 et IE.

d Mise en solution

La mise en solution des nanotubes de carbone est faite suivant le mode opératoire présenté par Tomonari et al.[132] 1 mg de nanotubes de carbone est soniqué 10 min dans 1 mL de D_2O. Une fois dispersés, le polymère « 5000-mono » est ajouté en quantité précise à partir d'une solution du polymère à une concentration précise. Le tout est soniqué pendant une heure dans le bain à ultra son. La solution est centrifugée pendant 2h à 15000 rpm. Après centrifugation le surnageant est séparé du culot.

2 Résultats et discussions

a Résultats des caractérisations

♦ **Taux de fonctionnalisations et pureté**

➢ **5000-mono**

Afin de vérifier la pureté du polymère et savoir la quantité de pyrène libre non-greffé, nous avons tracé le spectre UV-visible pour une solution de « 5000-mono » à 0.13 mg/ml dans de l'eau. L'absorbance à 343 nm permet de calculer un taux de fonctionnalisation de 105%. Ce résultat est assez bon et indique que le polymère est pratiquement pur.

➢ **20000-bi**

Nous avons effectué la même analyse avec une solution de « 20000-bi » à 0.3 mg/ml. L'absorbance à 343 nm est de 0.96 et donne un taux de fonctionnalisation de 192%, indiquant la présence de pyrène libre dans la solution.

♦ **Chromatographie d'exclusion stérique**

➢ **5000-mono**

Nous présentons (Figure 10) trois chromatogrammes de la CES, le polymère de départ, le « 5000-mono » avant filtration sur un filtre millipore et le « 5000-mono » après filtration. Les chromatogrammes donnent la même masse pour les trois polymères, voisine de 5000 g/mol.

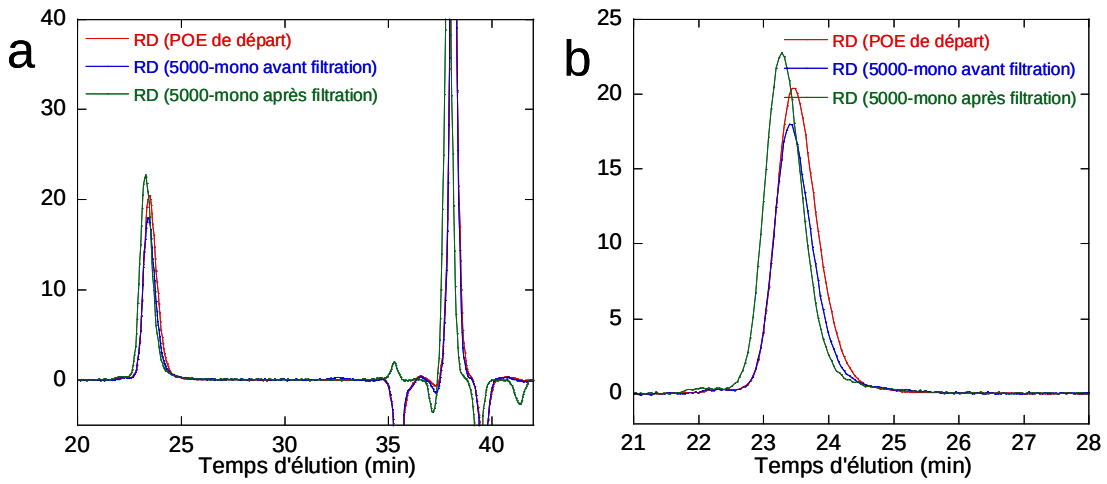

Figure 10 : (a) Chromatogrammes de la CES du POE de départ, du « 5000-mono » avant filtration et du « 5000-mono » après filtration, (b) zoom sur le pic représentatif de ces polymères.

En comparant les chromatogrammes à détection UV du « 5000-mono » avant filtration et du « 5000-mono » après filtration (Figure 11), nous remarquons qu'après la filtration il y a disparition du pic à 32.5 min, caractéristique du pyrène. Nous en concluons que l'étape de filtration est essentielle et que le polymère obtenu est pur, sans pyrène excédentaire. La polydispersité de polymère après filtration est de 1.07.

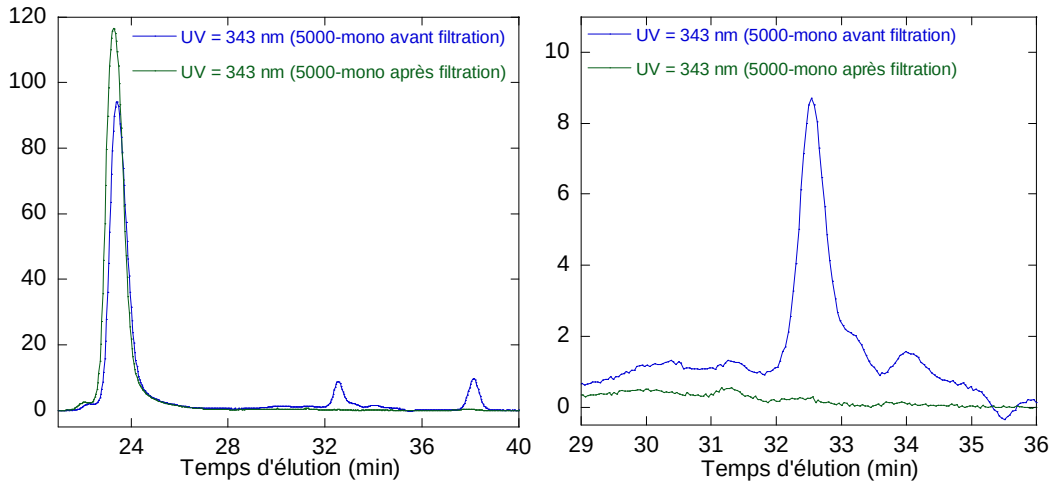

Figure 11 : Chromatogrammes à détection UV du « 5000-mono » avant filtration (bleu) et après filtration (vert).

- **20000-bi**

La CES du « 20000-bi » nous indique que le polymère a une masse molaire de 16700 g/mol, avec une polydispersité de 1.5. En comparant le chromatogramme (Figure 12)

du produit de départ, du POE de masse 18500 g/mol et le « 20000-bi » après dialyse, nous remarquons que les deux présentent des pics au même temps d'élution de 20 min. Le pic du « 20000-bi » présente une dissymétrie. Nous en concluons que ce polymère se dégrade lors de la synthèse, ce qui explique la différence de masse entre le produit de depart et le produit final. Cette dissymétrie est plus claire dans le chromatogramme à détection UV (Figure 13) qui montre également un pic assez important à 33.5 min qui est caractéristique de pyrène libre dans la solution.

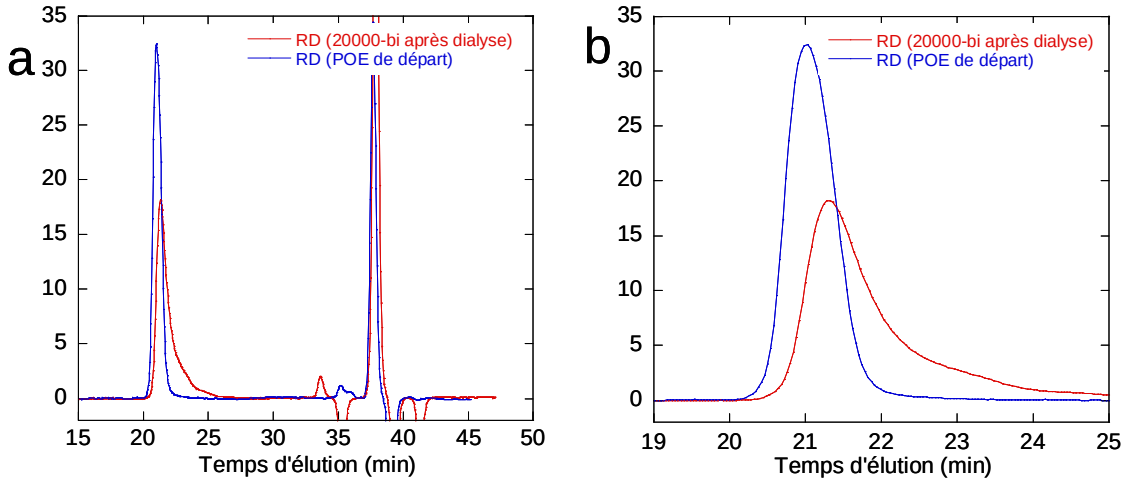

Figure 12 : Chromatogramme de la chromatographie d'exclusion stérique du « 20000-bi », (a) Chromatogramme complet, (b) zoome sur le pic du polymère.

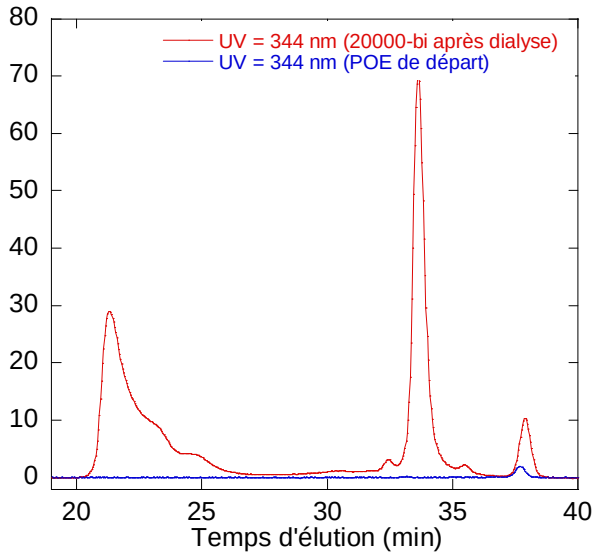

Figure 13 : Chromatogramme à détection UV du POE de départ et du « 20000-bi » après dialyse.

♦ **Synthèse**

Nous avons réussi à synthétiser le « 5000-mono » qui est obtenu avec une bonne pureté et un taux de fonctionnalisation proche de 100%. L'étape d'estérification ne change pas la distribution en masse du polymère. Par contre pour le « 20000-bi », nous constatons qu'il s'est dégradé en cours de synthèse et que le taux de fonctionnalisation est de 192%.

b CMC

La CMC a été estimée pour le « 5000-mono » en utilisant la fluorescence du pyrène terminal. Les spectres d'émission du polymère dans l'eau ont été mesurés pour des concentrations de 0.05 g/l à 100 g/l. Ces spectres d'émissions contiennent 5 pics caractéristiques du pyrène libre entre 376 nm et 396 nm et un pic caractéristique de l'excimère à 486 nm. L'excimère est un complexe entre un chromophore à l'état fondamental et un chromophore à l'état excité. Les chromophores sont dans des plans parallèles à une distance de 3 à 4 Å. Le retour de l'excimère à l'état fondamental se fait par émission de fluorescence à des longueurs d'ondes supérieures à la fluorescence normale du chromophore isolé. Les spectres obtenus sont normalisés et représentés dans la figure 14a.

Pour déterminer la CMC de ce polymère, nous avons tracé IE/I1 en fonction de la concentration des différentes solutions. Nous obtenons le tracé représenté figure 14b. A faible concentration nous avons un plateau, mais dés que la concentration augmente, le rapport IE/I1 augmente ce qui montre qu'il a un changement de conformation donc un début de formation de micelles. L'intersection entre les deux pentes donne la CMC de ce polymère qui est d'environ 5 g/l.

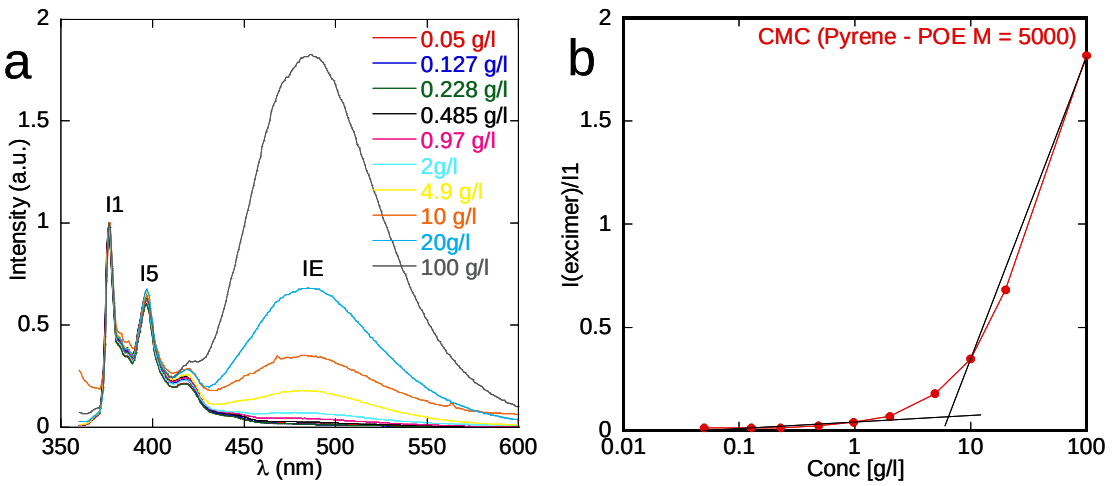

Figure 14 : (a) Spectres de fluorescence du « 5000-mono » à différentes concentrations, (b) le tracé de I(excimère)/I1 en fonction de la concentration en « 5000-mono ».

c Solubilisation

♦ Mise en solution des nanotubes de carbone

Différentes solution (Figure 15) ont été préparées à différents concentration en « 5000-mono », de 0.2 mg/mL jusqu'à 100 mg/mL. Les solutions contenant les nanotubes de carbone et le polymère ont été caractérisées par spectroscopie UV-visible.

Figure 15 : Solutions de nanotubes de carbone (1mg/mL) dans du D2O avec du à différentes concentrations en « 5000-mono » (de 0.2 mg/mL à 100 mg/mL).

La figure 16 ci-dessous montre les tracés de l'absorbance entre 400 et 1600 nm de ces différentes solutions. Nous remarquons, à part la solution à 0.2 mg/mL, que tous les spectres sont similaires avec une bonne définition de pics des nanotubes de carbone. Les

spectres UV présentent les bandes d'absorption pour les semi-conducteurs (E_{11} ~ 870 à 1300 nm et E_{22} ~ 500 à 800 nm) clairement distingué, confirmant la bonne dispersion aux concentrations étudiées. Nous remarquons aussi que ces spectres présentent un maximum d'absorbance pour la concentration 2.5 mg/mL.

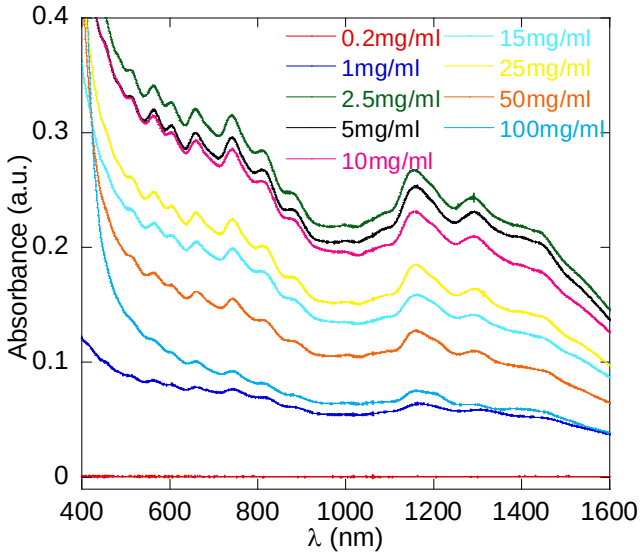

Figure 16 : Spectres UV-visible des différents échantillons de nanotubes de carbone (1mg/mL) dans du D2O pour différentes concentrations en « 5000-mono » (de 0.2 mg/mL à 100 mg/mL).

Afin de mieux suivre l'évolution de la quantité de nanotubes de carbone solubilisés, nous avons tracé l'absorbance en fonction de la concentration du « 5000-mono » et cela pour les longueurs d'onde, 1152 et 742 nm (Figure 17). Nous remarquons que pour les deux longueurs d'onde, il y a un maximum aux alentours de la CMC qui est d'environ 5 g/l, ensuite, il y a diminution dans l'absorbance. Nous avons également tracé l'absorbance en fonction du rapport de la quantité de surfactant normalisée au nombre d'équivalent de 16 carbones sur les nanotubes de carbone, aux mêmes longueurs d'ondes.

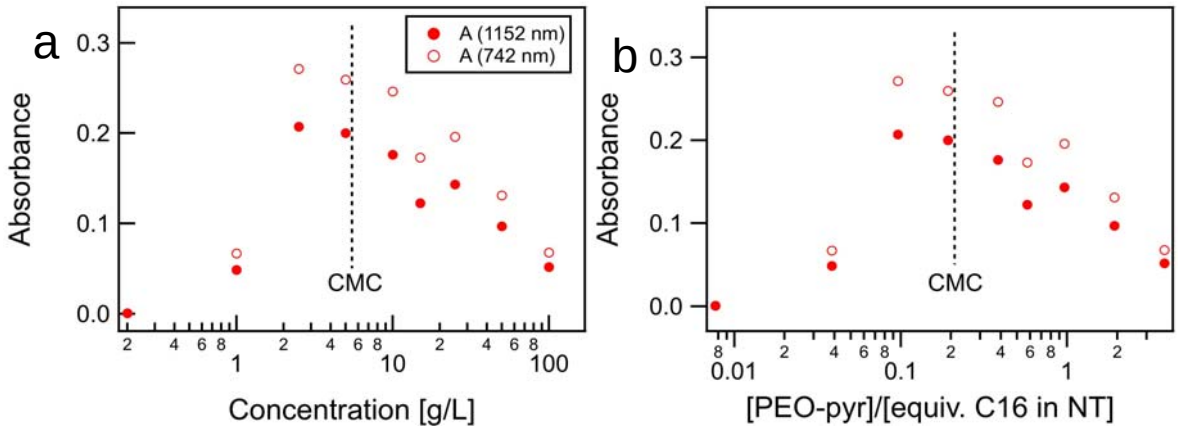

Figure 17 : (a) L'absorbance à 1152 nm (rond rouge plein) et à 742 nm (rond rouge vide) en fonction de la concentration en « 5000-mono » des différents échantillons. (b) L'absorbance à 1152 nm (rond rouge plein) et à 742 nm (rond rouge vide) en fonction de l'unité pyrène/équivalent de 16 carbone dans un nanotube de carbone.

♦ Comparaison avec le SDS

Différents surfactants tel que le SDS, le SDBS, le triton ont été utilisés pour mettre les nanotubes de carbone en solution. Nous avons voulu comparer notre polymère « 5000-mono » avec le SDS, le plus communément rapporté dans la littérature. Nous avons préparé les solutions avec différentes concentrations de SDS allant de 0.2 mg/mL à 100 mg/mL. Les échantillons sont préparés en suivant le même protocole.

La figure 18 ci-dessous présente les tracés des spectres UV-visible entre 400 et 1600 nm et les tracés de l'absorbance en fonction de la concentration du SDS pour les longueurs d'onde 1170 et 740 nm de ces différentes solutions.

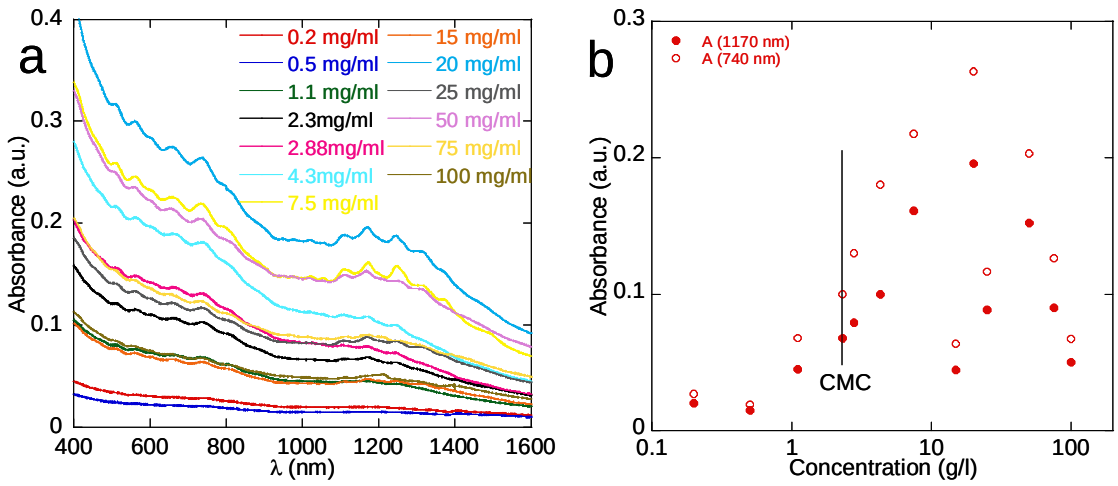

Figure 18 : (a) Spectres UV-visible des différents échantillons de nanotubes de carbone (1mg/mL) dans du D2O avec du SDS à différentes concentrations de 0.2 mg/mL à 100 mg/mL, (b) l'absorbance à 1170 nm et à 740 nmen fonction de la concentration en SDS.

Ces résultats, comparés à ceux obtenus avec du « 5000-mono », montrent un maximum d'absorbance légèrement plus faible et une moins bonne définition des pics», ce qui suggère une meilleure dispersion des nanotubes avec le « 5000-mono » qu'avec le SDS.

♦ **Discussion**

Nous attribuons le comportement de l'absorbance en fonction de la concentration en tensioactif, identique pour les deux surfactants, à deux causes différentes. Dans le cas du « 5000-mono », il est probablement dû à une interaction de déplétion.[133] Au-dessus d'une concentration critique en tensioactif qui correspond à 10% de recouvrement des nanotubres (Figure 17b), l'adsorption sur les nanotubes n'est plus favorable, la solution est déstabilisée et les nanotubes (fonctionnalisés par le surfactant) floculent en raison de la pression de déplétion exercée par l'excès de tensioactif. Dans le cas du SDS, l'augmentation de la concentration en sel conduit à un écrantage des interactions électrostatiques entre les nanotubes couverts de SDS qui conduit à une diminution de la longueur de Debye et à la floculation des nanotubes. L'étape de centrifugation élimine les agrégats formés dans les solutions dans les deux cas.

d Essais de formation de gel

Après avoir prouvé qu'avec le « 5000-mono » nous pouvons mettre les nanotubes de carbone en solution, des essais ont été faits sur le polymère « 20000-bi » pour faire des

hydrogels. Les échantillons ont été préparés selon le même mode opératoire que précédemment. 1 mg des nanotubes de carbone est soniqué 10 min dans 1 mL de H_2O. Une fois les nanotubes de carbone dispersés, nous rajoutons la quantité désiré du polymère « 20000-bi ». Le tout est soniqué pendant une heure dans un bain à ultra son. La concentration en « 20000-bi » varie entre 0.4 et 50 mg/mL. Nous n'avons pas constaté de formation de gel pour les différentes concentrations.

3 Conclusion

Nous avons montré dans ce chapitre que le PEO mono-fonctionnalisé par du pyrène est un tensioactif efficace pour solubiliser les nanotubes dans l'eau jusqu'à une concentration correspondant à 10% en équivalent pyrène des nanotubes. Au-dessus de cette concentration, nous attribuons la diminution de la solubilité à des interactions de déplétion. Cet effet étant d'autant plus important que la masse du polymère est importante peut expliquer que nous n'avons pas réussi à former des gels avec le POE de masse 20000.

III Nanohybride polyhexylethiophène-nanotube de carbone

1 Introduction

La possibilité de séparer des charges photo-induites dans des dispositifs photovoltaïques utilisant des nanotubes de carbone a été démontrée dès 2006.[134,135] L'intérêt d'utiliser les nanotubes de carbone dans de tels dispositifs par rapport aux systèmes à base de fullerènes est double. D'une part, son caractère fortement accepteur d'électrons des nanotubes pourrait favoriser la séparation des charges photo-induites, d'autre part, leur rapport d'aspect pourrait permettre une conduction efficace du courant vers l'anode d'un dispositif.

Notre objectif est de tester la différence d'efficacité dans la séparation des charges photo-induites par un polymère photo-actif selon que le polymère fonctionnalise les nanotubes de façon covalente ou non. Pour atteindre cet objectif, nous avons choisi d'utiliser le poly(3-hexylthiophène) (P3HT), polymère le plus communément utilisé comme générateur de porteurs de charge et nous pensions faire des mesures de perte de fluorescence des composites réalisés sous forme de films minces. Or, dans le même temps où nous

travaillions sur ce sujet, plusieurs articles sont parus décrivant la synthèse de nanohybrides nanotubes de carbone-P3HT.[136,137,138,139,140,141] Ceci nous a amené à revoir notre approche, tout en gardant le même objectif.

Pour fonctionnaliser les nanotubes de façon non covalente, nous avons suivi le protocole expérimental décrit par le groupe de Nicholas[139] et qui propose une solubilisation des nanotubes due à un enroulement du P3HT autour de ceux-ci (Figure 19). Pour fonctionnaliser les nanotubes de façon covalente, nous avons fonctionnalisé quelques monomères par un groupement amine, capable de réagir sur les groupements carboxyliques de nanotubes oxydés.

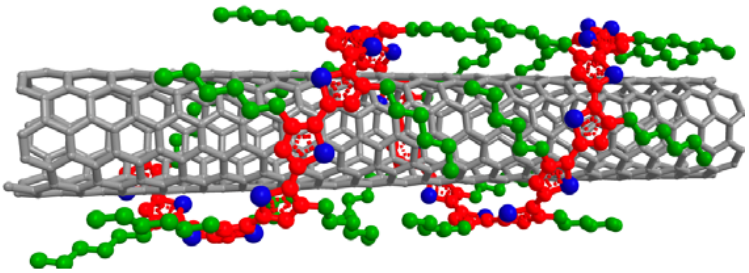

Figure 19 : Description schématique de la fonctionnalisation non covalente du P3HT régiorégulier avec un nanotube de carbone.

- **Choix du polymère**

Le polymère que nous avons choisi est un copolymère du 2-bromo-3-hexyl-5-iodothiophène (M1) et du 2-bromo-5-iodo-3-pentaneamine thiophène (M2) (Figure 20). Le second afin de synthétiser deux polymères régiorégulier. Le premier, le poly(3-hexylthiophène) ou le P3HT contenant que le monomère **M1**, et le deuxième, que nous appellerons le P3HT-amine, contenant 95% de **M1** et 5% de **M2**. Nous allons utiliser le premier polymère pour la fonctionnalisation non covalente, le deuxième polymère sera utilisé pour la fonctionnalisation covalente et cela grâce à la fonction amine que contient le monomère **M2**.

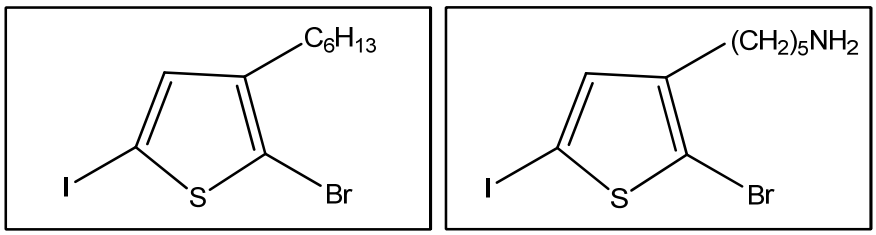

Figure 20 : Structures chimiques des monomères à synthétiser.

2 Matériels et méthodes

a Synthèse des monomères

➢ Synthèse de M1

Le schéma de synthèse du M1 est décrit dans la figure 21.

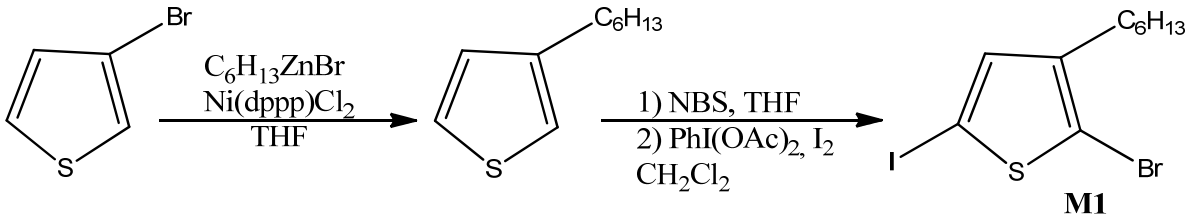

Figure 21 : Schéma de la synthèse du monomère M1.

Synthèse du 3 hexylthiophène :

Dans un ballon tri-cols sous N_2 et contenant du 3-bromothiophène (3.75 g, 24 mmol) et du Ni(dppp)Cl_2 (0.676 g) sont rajouté 4 mL de THF anhydre. Le mélange est refroidi à 0°C et l'hexylzinc bromide dans du THF (50 mL, 14 mmol) est rajouté en goutte à goutte pendant 10 min tout en agitant. Après 48 h de réaction à température ambiante et sous N_2, la réaction est arrêtée avec du NH_4Cl concentré et extrait avec de l'éther. La phase organique est séchée avec du $MgSO_4$, filtrée et enfin le solvant évaporé pour donner une huile marron. Le brut est purifié par chromatographie sur colonne de silice (éluant acétate d'éthyle/hexane gradient : 5/95 à 30/70) le 3-hexylthiophène sous forme d'huile incolore (rendement 65%).

RMN ^{1}H (δ ppm, $CDCl_3$) : 7.26 (m, 1H), 6.93 (m, 2H), 2.63 (t, 2H), 1.63 (q, 2H), 1.32 (m, 6H, $(CH_2)_2$-$(C\underline{H}_2)_3$-CH_3), 0.9 (t, 3H, $(CH_2)_5$-$C\underline{H}_3$).

Synthèse de 2-bromo-3-hexylthiophène :

Dans un bicol sous azote sont introduits du 3-hexylthiophène (3.2 g, 19 mmol) et du THF anhydre (50 mL). Le milieu est refroidi à 0°C, température à laquelle est ajouté le NBS (3.4 g, 19 mmol). La réaction est agitée pendant 4 h à 0 °C sous argon dans le noir, puis ramenée à température ambiante et agitée pendant 12h. La réaction est arrêtée par l'ajout de l'eau (30 mL). Le mélange est extrait avec $CHCl_3$ (3 x 20 mL). La phase organique est séchée sur $MgSO_4$ puis évaporée à sec. Le résidu est purifié par chromatographie sur colonne de silice (éluent hexane/pentane 30/70 v/v). On obtient une huile jaunâtre (3.5 g, rendement 73%).

RMN ^{1}H (δ ppm, $CDCl_3$) : 7.18 (d, 1H), 6.80 (d, 1H), 2.57 (m, 2H), 1.63 (q, 2H), 1.32 (m, 6H, $(CH_2)_2$-$(C\underline{H}_2)_3$-CH_3), 0.89 (t, 3H, $(CH_2)_5$-$C\underline{H}_3$).

Synthèse du 2-bromo-5-iodo-3- hexylthiophène :

Une solution de 2-bromo-3-hexylthiophène (3.5 g, 14 mmol), de diacétate de iodobenzène (3.75 g, 11.7 mmol) et d'iode (2.3 g, 8.75 mmol) dans CH_2Cl_2 (50 mL) est agité à 25 °C pendant 12h. Le mélange est lavé avec de l'eau (xx mL), puis avec une solution aqueuse à 10 % de $Na_2S_2O_3$ (10 mL) pour éliminer l'iode résiduel. La majeure partie de l'iodobenzène formé est éliminé du produit brut par évaporation sous pression réduite à 40°C. Le résidu est purifié par chromatographie sur colonne de silice (éluent : cyclohexane/diéthyléther 95/5 v/v). Le rendement est de 61 %.

RMN ^{1}H (δ ppm, $CDCl_3$) : 6.95 (s, 1H), 2.55 (m, 2H), 1.57 (q, 2H), 1.33 (m, 6H, (CH2)2-(C<u>H</u>2)3-CH3), 0.89 (t, 3H, (CH2)5-C<u>H</u>3)

- **Synthèse de M2**

Le schéma de synthèse du M2 est décrit dans la figure 22.

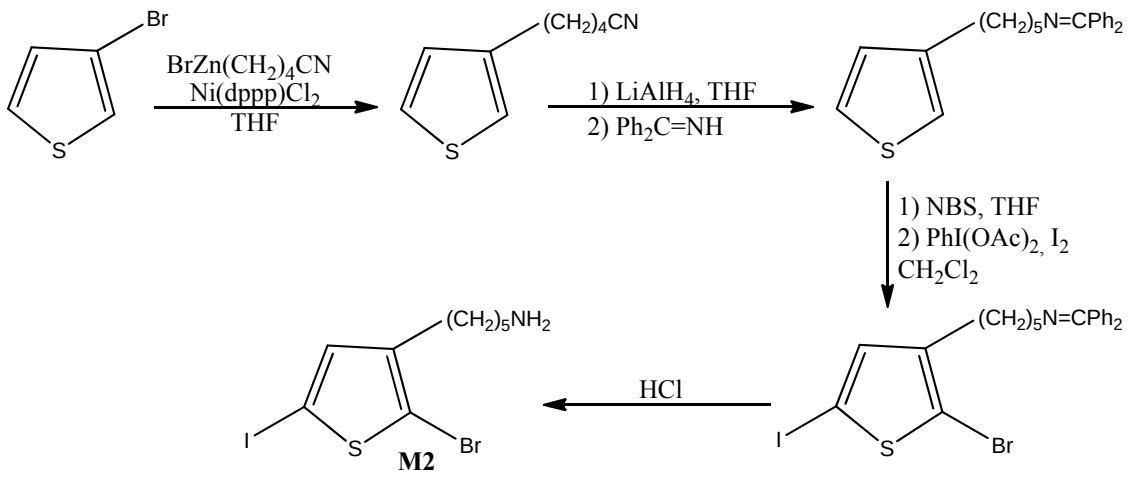

Figure 22 : Schéma de la synthèse du monomère M2.

Synthèse du 5-(3-thienyl)pentanenitrile :

Une solution de 3-bromothiophène (0.975 g, 6 mmol) et de $Ni(dppp)Cl_2$ (0.169 g) dans du THF anhydre (1 mL) est refroidie à 0°C. Une solution de bromure de 4-cyanobutylzinc bromide dans du THF (14 mL, 7 mmol) est rajoutée goutte à goutte pendant 10 min tout en agitant. Le mélange est réchauffer à 25 °C et agité 48h sous N_2. La réaction est arrêté par addition de 5 mL d'une solution de NH_4Cl saturé et le mélange est extrait avec de l'éther. La phase organique est séchée avec $MgSO_4$, filtrée et le solvant est évaporé pour donner une huile marron. Le brut est purifié par chromatographie sur colonne de silice (hexane : acétate d'éthyle, gradient 95/5 à 70/30)) pour donner une huile incolore le 5-(3-thienyl)pentanenitrile (rendement 53%).

RMN ^{1}H (δ ppm, $CDCl_3$) : 7,26 (m, 1H, Ar), 6,93 (m, 2H, Ar), 2,70 (t, 2H, th-C$\underline{H}_2$), 2,35 (t, 2H, C$\underline{H}_2$-CN), 1,81 (m, 2H, C$\underline{H}_2$-CH_2-CN), 1,69 (m, 2H, th-CH_2-C$\underline{H}_2$).

Synthèse du N-(diphenylmethylene)-5-(thiophèn-3-yl)pentan-1-amine, protection de l'amine avec du benzophenone imine :

Une solution de 5-(3-thienyl)pentanenitrile (1 g, 6 mmol) dans du THF anhydre (20 mL) est ajouté goutte à goutte sous N_2 sur $LiAlH_4$ (0.22 g). Quand une il y a apparition de

couleur jaune apparaît, le mélange est porté sous reflux modéré pendant 1 h 30. La réaction est arrêtée et le reste de $LiAlH_4$ est éliminé par l'ajout de 5 mL d'eau. Le mélange est lavé avec du NaOH (3M) et extrait avec de l'éther. La phase organique est lavée avec une solution aqueuse de HCl (3 M) et la phase aqueuse est récupérée. L'eau et HCl sont éliminés à l'évaporateur rotatif pour obtenir le chlorure d'ammonium de la 5-(3-thienyl)pentamine un produit solide grisâtre est obtenu (environ 0.65g) qui n'est pas purifié mais utilisé tel quel dans l'étape suivante.

Dans un ballon de 50 mL, le produit brut précédent est mélangé avec la benzophenone (0.72 g, 4 mmol) dans 10 mL de CH_2Cl_2. Le mélange est agité 12 h à température ambiante. Le produit obtenu est filtré pour éliminer le solide formé. Le filtrat obtenu reprit dans du diéthyl éther est lavé avec une solution saturée de NaCl et séchée sur du $MgSO_4$. Après évaporation du solvant une huile est obtenue (0.71 g, rendement est de 42%).

RMN ^{1}H (δ ppm, $CDCl_3$) : 7.45 (m, 10H, Ph), 7,26 (m, 1H, th), 6,93 (m, 2H, th), 3,73 (t, 2H, CH_2-N), 2,70 (t, 2H, th-CH_2), 2,35 (t, 2H, CH_2-CH_2-N), 1,81 (m, 2H, CH_2-CH_2-CH_2-N), 1,51 (m, 2H) th-CH_2-CH_2.

Synthèse de 5-(2-bromo-thiophèn-3-yl)-N-diphenylmethylene)pentane-1-amine :

Une solution du N-(diphenylmethylene)-5-(thiophèn-3-yl)pentan-1-amine (1 g, 6 mmol) dans du THF anhydre (20 mL) est refroidie à 0°C. Le NBS (1.1 g, 6 mmol) est ajouté et le milieu est agité à l'abri de la lumière et sous argon pendant 4h à 0°C, puis à 25°C pendant 12 h. La réaction est arrêtée par ajout d'eau (10 mL). Le mélange est extrait avec CHCl3 (3 x 10 mL). La phase organique est séchée sur $MgSO_4$ puis évaporée à sec. Le résidu est chromatographié sur silice (éluent : hexane/pentane 30/70 v/v) pour donner Une huile jaunâtre (1.1 g) est recueillie et le rendement est de 75%.

RMN ^{1}H (δ ppm, $CDCl_3$) : 7.45 (m, 10H, C-Ph), 7.18 (d, 1H), 6.80 (d, 1H), 3,73 (t, 2H, CH_2-N), 2,70 (t, 2H, th-CH_2), 2,35 (t, 2H, CH_2-CH_2-N), 1,81 (m, 2H, CH_2-CH_2-CH_2-N), 1,51 (m, 2H, th-CH_2-CH_2).

Synthèse du 5-(2-bromo-5-iodo-thiophèn-3-yl)-N-diphenylmethylene)pentane-1-amine :

la 5-(-2-bromo-thiophèn-3-yl)-N-diphenylmethylene)pentane-1-amine (1 g, 4 mmol), le diacétate d'iodobenzène (1.2 g, 3.34 mmol) et de l'iode (0.65 g, 2.5 mmol) sont dissous dans CH_2Cl_2 (15 mL). La solution est agitée pendant 12h à 25°C. Le mélange est lavé avec de l'eau (10 mL) puis avec une solution aqueuse à 10% de $Na_2S_2O_3$ (10 mL) pour éliminer l'iode résiduel. La majeure partie de l'iodobenzène formé est éliminé du produit brut par évaporation sous pression réduite à 40°C. Le résidu est purifié par chromatographie sur silice (éluent : cyclohexane/diéthyléther 95/5 v/v).

RMN ^{1}H (δ ppm, $CDCl_3$) : 7.45 (m, 10H, C-Ph), 6.95 (s, 1H), 3,73 (t, 2H, CH_2-NH_2), 2,70 (t, 2H, th-CH_2), 2,35 (t, 2H, CH_2-CH_2-N), 1,81 (m, 2H, CH_2-CH_2-CH_2-N), 1,51 (m, 2H, th-CH_2-CH_2).

Synthèse du 2-bromo-5-iodo-3-pentaneamine-thiophène, deprotection de l'amine :

Le 5-(2-bromo-5-iodo-thiophèn-3-yl)-N-diphenylmethylene)pentane-1-amine (0.5 g, 1 mmol) est ajouté à une solution de HCl aqueuse (1 N, 15 mL). Le mélange est agité pendant 4 h. Une solution aqueuse de NaOH (pH 9) est additionnée et le mélange est extrait avec CH_2Cl_2 (3 x 15 mL). La phase organique est séchée sur MgSO4 et évaporée, pour donner une huile orangeatre (0.27 g, 81%).

RMN ^{1}H (δ ppm, $CDCl_3$) : 6.95 (s, 1H), 3,73 (t, 2H, CH_2-NH_2), 2,70 (t, 2H, th-CH_2), 2,35 (t, 2H, CH_2-CH_2-NH_2), 1,81 (m, 2H, CH_2-CH_2-CH_2-NH_2), 1,51 (m, 2H, th-CH_2-CH_2).

b Synthèse des polymères

Deux polymères ont été synthétisés le P3HT et le P3HT-amine, le premier contient juste le monomère **M1** le deuxième contient 95% de M1 et 5% de **M2**.

Synthèse du P3HT : du 2-bromo-5-iodo-3-hexylthiophène, **M1,** (0.38 g, 1 mmol) en solution dans du THF (10 mL) est refroidie à 0°C. Une solution de chlorure d'iso-propylmagnesium dans le THF (2M, 0.5 mL, 1 mmol) est additionné au milieu à l'aide d'une seringue. La réaction est ensuite agitée pendant 2h à 0°C. Du Ni(dppp)Cl_2 (5.4 mg, 0.01 mmol) en suspension dans du THF anhydre (2 mL) est ajouté Le milieu est agité 1 jour à température ambiante, puis du bromure d'éthynylmagnésium (50% mol/monomère) est ajouté à l'aide d'une seringue et le mélange agité pendant 30 min. Le polymère brut est

précipité par ajout de 100 mL de méthanol dans le milieu réactionnel. Le précipité est filtré directement dans une cartouche Soxhlet puis purifié dans un appareil de Soxhlet par extraction avec le méthanol (24h) puis avec l'hexane (24h). Le polymère est ensuite entraîné par le chloroforme. La solution obtenue est concentrée, puis reprécipitée dans le méthanol. Finalement le polymère est obtenu par filtration. (0,21 g, 55%).

Pour la synthèse du P3HT-amine : la synthèse se fait exactement de la même façon que celle du P3HT mais en utilisant un mélange de 2-bromo-5-iodo-3- hexylthiophène **M1** (0.35 g, 0.95 mmol) et de 2-bromo-5-iodo-3-pentaneamine-thiophène **M2** (0.02 g, 0.05 mmol).

c Purification des nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone utilisés sont des HiPco commerciaux, leurs diamètres sont compris entre 0.8 et 1.2 nm. Ils sont purifiés selon la littérature.[142] Ces nanotubes de carbone (50 mg) sont placés dans un réacteur tubulaire en pyrex (Schéma 2).

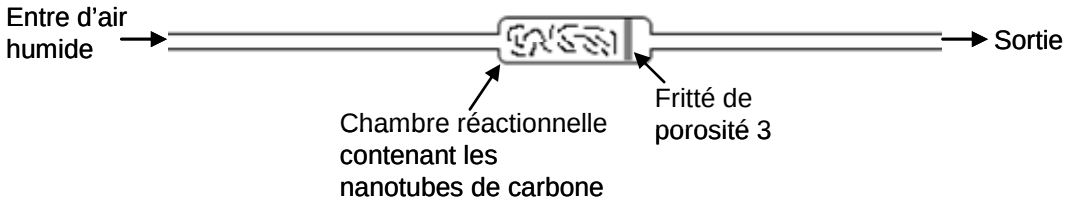

Schéma 2 : Réacteur où se passe la purification des nanotubes de carbone.

Ce réacteur est placé dans un four tubulaire à 275°C, et traversé par un flux d'air humide (0.1 L/min), le temps de séjour dans le four est de 18 heures. Une fois le traitement thermique est terminé, les nanotubes de carbone sont récupérés et soniqués dans du HCl (30 mL, 37%) pendant 15 minutes, la solution de HCl prend une coloration jaune. La suspension des nanotubes de carbones est filtrée sur une membrane de PTFE de diamètres de pores est de 0.45 µm. les nanotubes récupérés sur la membrane sont soniqués une deuxième fois dans de l'eau milli-Q avec quelques gouttes de NaOH (2 M) et refiltrés sur une membrane de PTFE. Le filtrat est lavé plusieurs fois avec de l'eau milli-Q, séché avec de l'éthanol anhydre et placé dans une étuve à 50°C. La masse des nanotubes de carbone purifiés récupérée est entre 18 et 20 mg.

d Fonctionnalisation

♦ Non covalente

Les échantillons sont préparés en mettant en suspension les nanotubes de carbone dans une solution de rrP3HT dans du THF. Cette suspension est soumise aux ultrasons en utilisant un sonicateur à sonde pendant deux heures puis centrifugée. Le surnageant est récupéré et dilué dans du toluène, bon solvant du rrP3HT, mauvais solvant pour la dispersion de nanotubes. Il en résulte l'agrégation des nano-hybrides (nanotubes/rrP3HT) alors que le rrP3HT qui n'a pas réagi reste solubilisé. Une seconde centrifugation, 4 min à 16000 g, permet de récupérer les agrégats qui sont re-dissous dans le THF. Cette opération d'extraction est répétée jusqu'à ce que le spectre optique de la solution de toluène surnageante ne montre plus aucune trace de rrP3HT.

♦ Covalente

Une réaction de fonctionnalisation covalente de nanotubes de carbone[127] utilise la génération in situ de diazonium à partir de groupement phényl fonctionnalisé par une amine en présence de nitrite d'amyle à 60°C. Dans cette réaction, la densité électronique élevée du groupement phényle stabilise le diazonium. Cette réaction, nous avons essayé de la réaliser en utilisant le copolymère que nous avons synthétisé et des nanotubes oxydés par purification parce qu'elle peut se faire sans solvant et à sec. En effet, si le diazonium généré n'est pas stabilisé par un phényl, en milieu anhydre, il se transforme en carbocation capable de réagir sur tout nucléophile, même très pauvre en densité électronique comme les groupements carboxyliques (Figure 23).

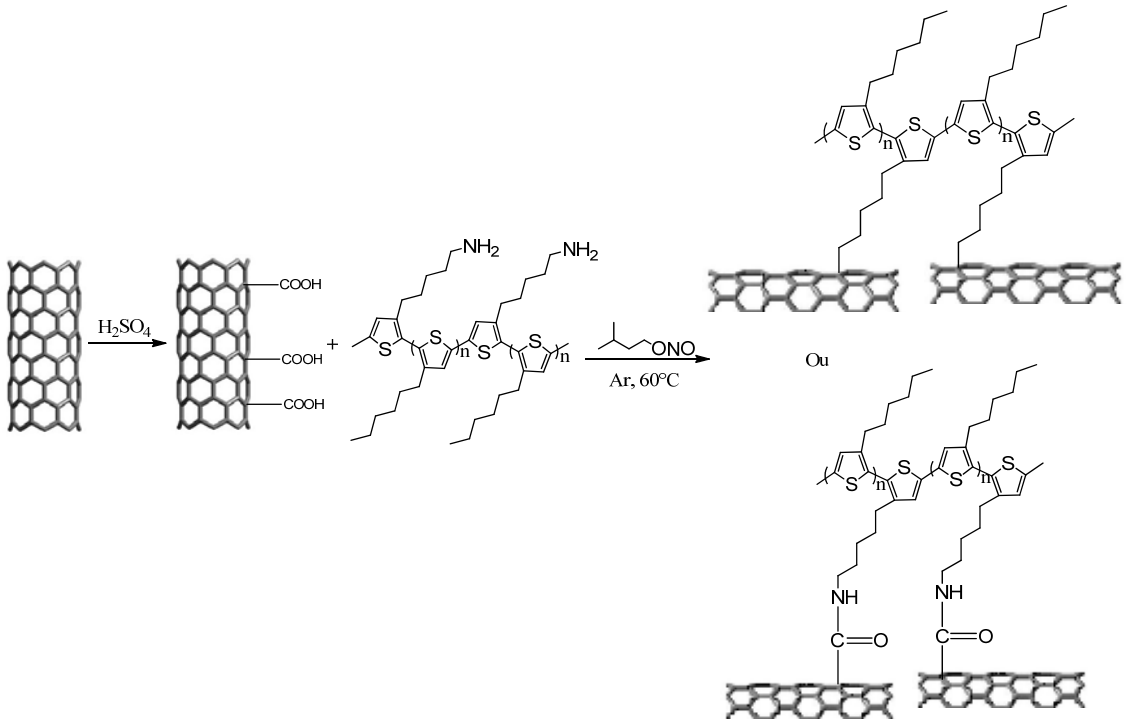

Figure 23 : Fonctionnalisation covalente entre le P3HT et les nanotubes de carbone

e Caractérisation

♦ CES

La masse molaire et la polydispersité des polymères ont été déterminées par la CES. La colonne utilisée est PLGEL 10 µm Mixed B pour les grandes masses. Le solvant utilisé est le THF avec un débit 1 mL/min.

3 Résultats des caractérisations

♦ Masse des polymères

La chromatographie d'exclusion stérique (Figure 24) indique que le P3HT a une masse molaire de 20000 g/mol avec une polydispersité de 1.2. Le P3HT-amine a une masse de 25000 g/mol avec une polydispersité de 1.08.

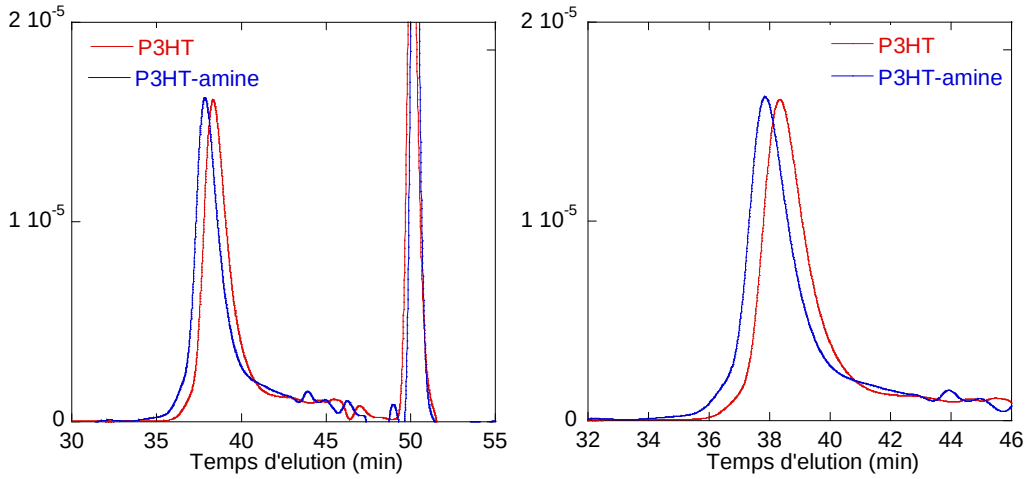

Figure 24 : Chromatogrammes CES du P3HT (rouge) et P3HT-amine (bleu)

♦ **La régiorégularité**

La régioregulariter du P3HT peut être déterminé par spectroscopie RMN du proton. En effet, la différence entre un spectre RMN du proton d'un P3HT régiorégulier et celui d'un P3HT irrégulier est observé par la différence entre les déplacements chimiques du proton aromatique du thiophène d'une part et d'autre part ceux situés sur le carbone en α du cycle aromatique sur la chaîne hexyl.

Le spectre RMN du proton du P3HT régiorégulier dans le $CDCl_3$ est représenté ci-dessous (Figure 25). Le pic 6.97 ppm correspond au proton aromatique du thiophène caractéristique d'un enchaînement tête-queue, dans le cas d'un enchaînement irrégulier ce pic se situerait dans une zone comprise entre 7 et 7.05 ppm. De même le pic à 2.82 ppm correspond aux protons liés au carbone en α du cycle aromatique sur la chaîne hexyl pour un enchainement régiorégulier, dans tout autre cas son déplacement chimique serait de 2.6 ppm.

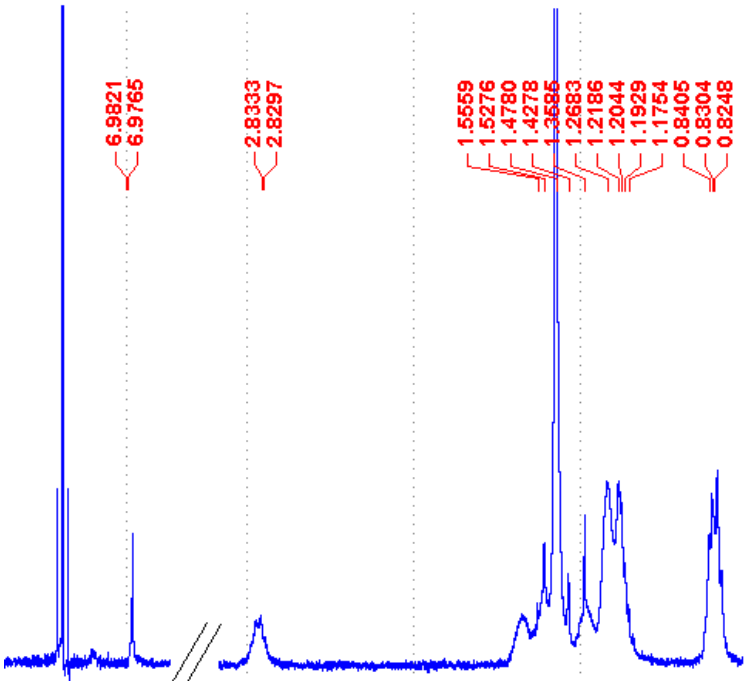

Figure 25 : Spectre RMN du proton du rrP3HT.

♦ **UV**

Les spectres UV de ces deux polymères dans du $CHCl_3$ sont représentés ci-dessous (Figure 26). Ils présentent un pic d'absorption unique avec un maximum à 429 nm pour P3HT, et à 433 nm pour le P3HT-amine.

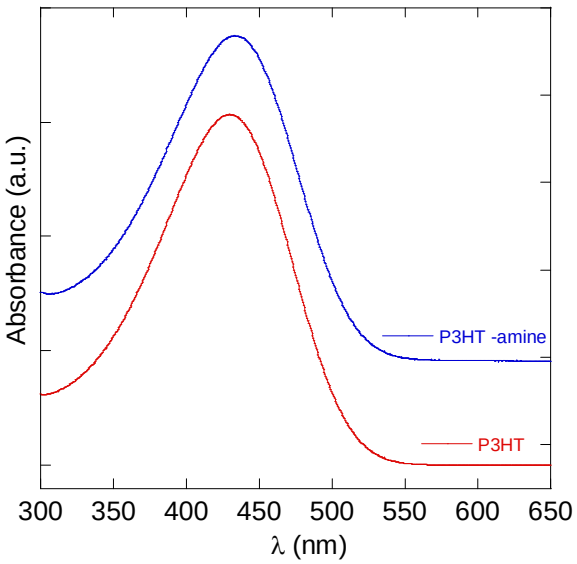

Figure 26 : spectre UV-visible du P3HT (rouge) et P3HT-amine (bleu)

b Purification des nanotubes

A 275°C, l'air humide oxyde en CO_2 les gangues de carbone amorphe entourant les nanoparticules de fer puis le fer devenu accessible. Le traitement aux ultrasons des nanotubes dans l'acide chlorhydrique dissout l'oxyde de fer. Ci-dessous nous présentons deux images de MET avant et après la purification qui montre que le nombre de nanoparticules de fer diminue considérablement après le traitement et la formation de trous dans les tubes. Le rendement de cette purification est de l'ordre de 40% (Figure 27).

Figure 27 : Images MET de nanotubes de carbone (a) bruts et (b) purifiés.

4 Nanotubes de carbone fonctionnalisé ; résultats et discussion

♦ **UV-visible**

Les spectres dans le toluène pour la première extraction (Figure 28a) présentent un pic à 426 nm caractéristique du rrP3HT isolé. A la troisième extraction, ce pic disparaît, ce qui indique que nous nous sommes débarrassé de l'excès de P3HT présent en solution et qui n'a pas réagit avec les nanotubes de carbone.

Le spectre du résidu final dans le THF est présenté sur la figure 28b. Il montre une bonne résolution des transitions optiques des nanotubes de carbone, ainsi que les transitions

optiques 0-0, 0-1 et 0-2 du rrP3HT du niveau fondamental vers les premier, deuxième et troisième niveaux excités.

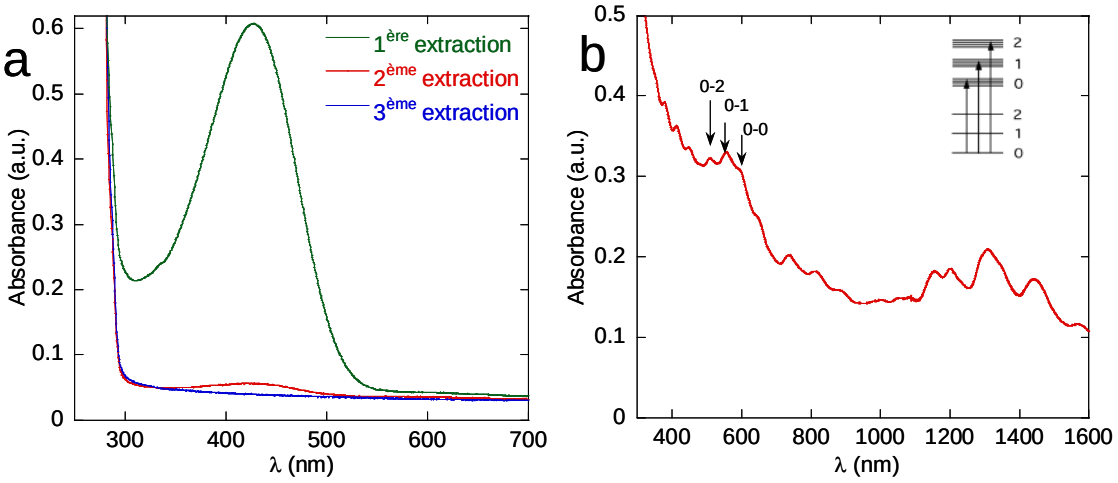

Figure 28 : (a) Spectre UV-visibles des surnageants dans le toluène et du résidu final dispersé dans le THF, (b) spectre UV visible du résidu obtenu après extractions.

La comparaison de ce spectre avec celui de nanotubes dispersés dans le SDS indique un déplacement des transitions optiques vers le rouge voisin de 50 meV dû à l'interaction entre les nanotubes et le polymère (Figure 29).

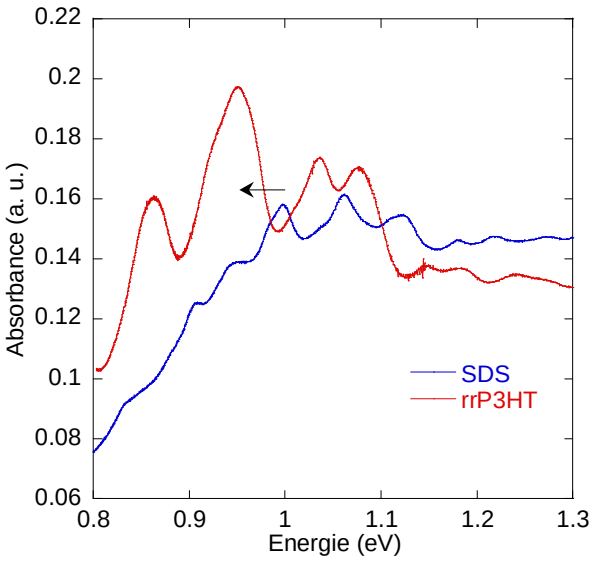

Figure 29 : Spectres UV-visibles de nanotubes dispersés par du SDS dans l'eau et par du rrP3HT dans le THF.

De récentes études, en particulier sur la position de la transition 0-0 indépendante du solvant et sur le rapport d'intensité entre les transitions 1-0 et 0-0, ont montré que ce spectre

d'absorption est caractéristique d'interactions entre chaînes de polymères dans des petits agrégats.[143,144] Nos résultats montrent que le rrP3HT fonctionnalisent effectivement les nanotubes et que la structure du nanohybride formé est sans doute plus compliquée que la proposition faite par le groupe de Nicholas[139] (Figure 19).

Le spectre UV-Visible (Figure 30) de l'échantillon de nanotubes de carbone fonctionnalise de façon covalente avec le rrP3HT-amine est représenté ci-dessous. Ce spectre montre une très pauvre structure due aux transitions optiques, caractéristique des échantillons fonctionnalisés de façon covalente et dont le taux de fonctionnalisation est élevé.[126,127] La très faible absorbance indique que peu de tubes sont mis en solution et ne permet pas de distinguer une structure dans la région des transitions optiques du rrP3HT

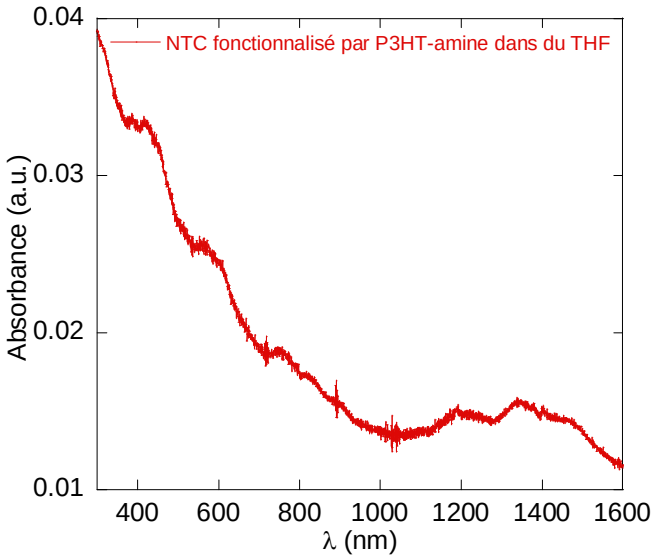

Figure 30 : Spectre UV-visibles des nanotubes de carbone fonctionnalisés avec du P3HT-amine dans du THF.

♦ **Spectroscopie Raman**

Rappelons que la diffusion Raman des nanotubes de carbone et du P3HT sont des processus résonant parce que les longueurs d'onde excitatrices correspondent aux longueurs d'onde des transitions optiques de ces systèmes. Il en résulte des signaux très intenses pour peu de matière sondée. Rappelons également qu'un transfert de charge sur les nanotubes est identifié par la perte des modes de respiration aux basses fréquences des nanotubes due à la perte de résonance ainsi qu'au couplage des phonons avec les électrons de conduction.[145]

Les nanotubes fonctionnalisés de façon non covalente.

L'étude de la diffusion Raman a été réalisée pour deux longueurs d'onde différentes, 514.5 nm (vert) et 676.4 nm (rouge) parce que l'une de ces valeurs correspond à une transition optique du rrP3HT et que l'autre est plus petite que la longueur d'onde correspondant à la transition 0-0 du rrP3HT (Figure 31). Ces études ont été réalisées sur des films minces obtenus par spin-coating sur des échantillons de quartz ou de silicium.

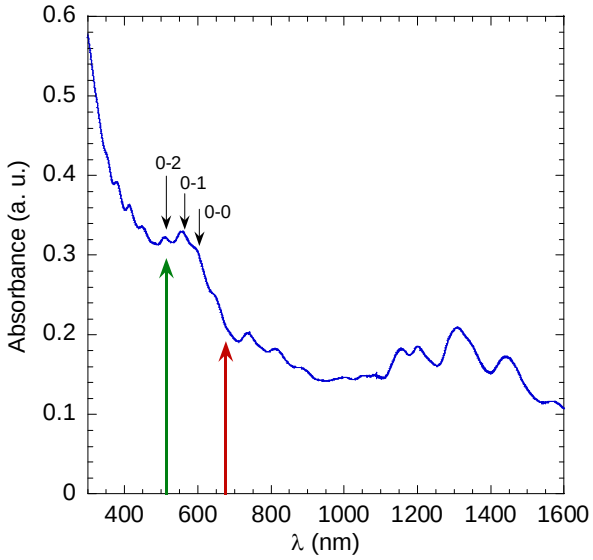

Figure 31 : film mince réalisé par spin coating à partir du résidu final en solution dans le THF (figure 28b). Les flèches indiquent les longueurs d'onde d'excitation Raman utilisées.

Pour une excitation à 676 nm (rouge), les modes de vibrations des (nanotubes/rrP3HT) sont clairement visibles (Figure 32). Par rapport à l'échantillon non fonctionnalisé, ces modes sont légèrement déplacés en raison de l'interaction entre les nanotubes et le rrP3HT adsorbé. A haute fréquence, les modes de vibration du rrP3HT sont peu intenses parce la longueur d'onde d'excitation est trop éloignée des transitions optiques du rrP3HT.

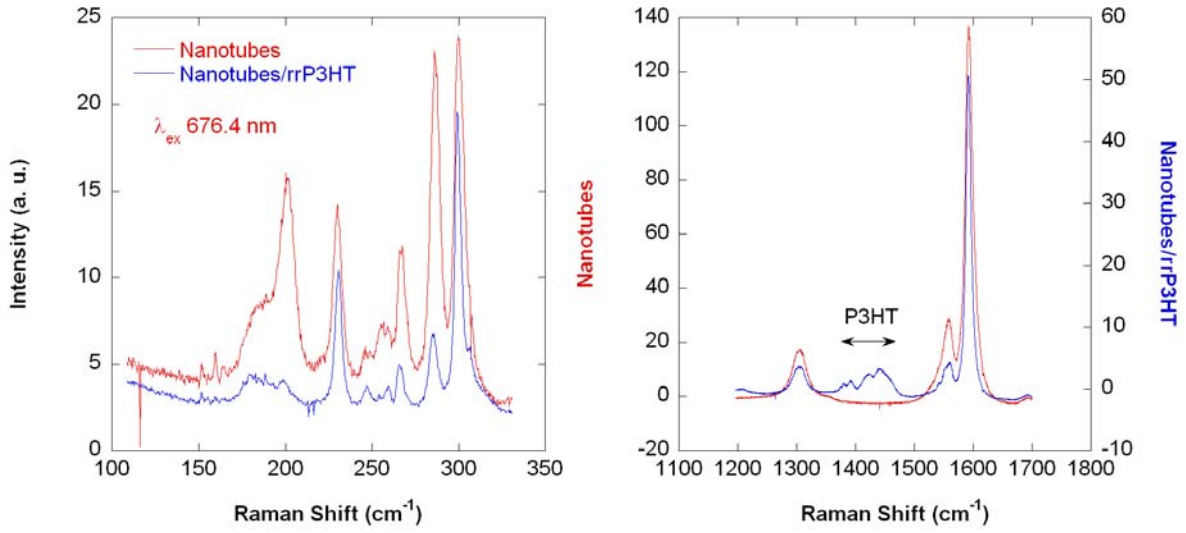

Figure 32 : Spectres Raman basses et hautes fréquences de nanohybrides nanotubes/rrP3HT (bleu) et des nanotubes de carbone précurseurs (rouge) pour une longueur d'onde d'excitation de 676.4 nm.

Pour une excitation à 514 nm (vert) (Figure 33), nous constatons la disparition totale des modes de vibration à basse fréquence associée à un signal très intense du P3HT. Dans aucune des expériences nous n'avons observé de fond de photo-luminescence.

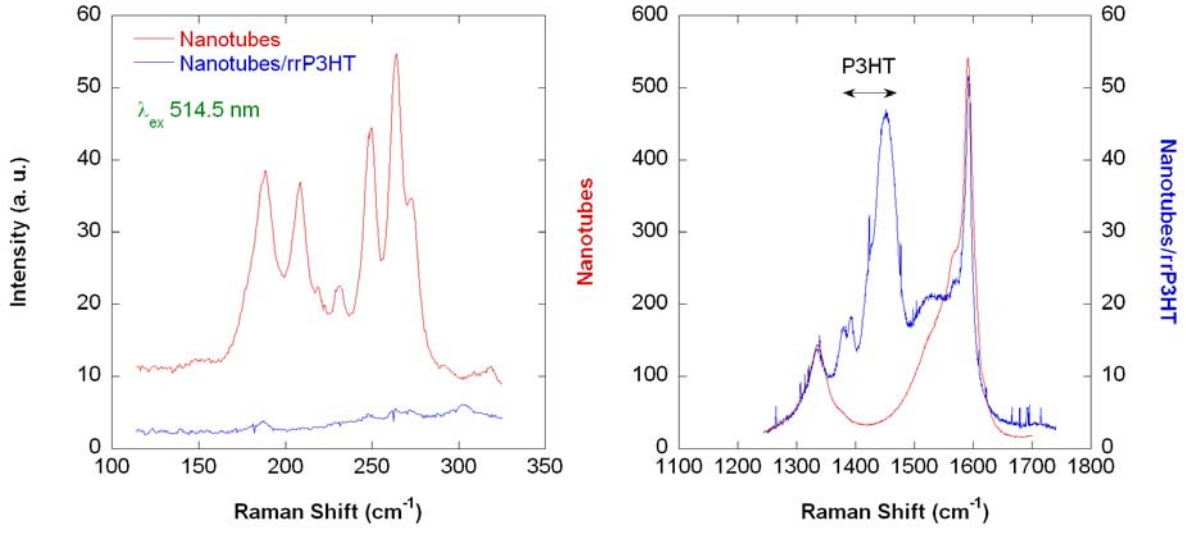

Figure 33 : Spectres Raman basses et hautes fréquences de nanohybrides nanotubes/rrP3HT (bleu) et des nanotubes de carbone précurseurs (rouge) pour une longueur d'onde d'excitation de 514.5 nm.

La disparition des modes de vibrations peut être interprété par une fonctionnalisation sélective des nanotubes de carbone par le rrP3HT. Cependant, l'absorbtion du rayonnement par le P3HT génère des paires électrons-trous. La disparition des modes de vibration des nanotubes pourrait indiquer une perte de résonance due au peuplement d'états initialement vides dans la densité d'états ou au dépeuplement d'états initialement peuplés. Nous pourrions ainsi interpréter ces résultats par la non recombinaison des charges photo-induites par le P3HT due à leur séparation, les électrons étant transférés sur les nanotubes de carbone, l'efficacité de la séparation des charges photo-induites ne pouvant être due qu'à l'intimité du contact entre les nanotubes de carbone et le rrP3HT. Des expériences complémentaires devraient permettre de conclure plus précisément.

Les nanotubes fonctionnalisés de façon covalente :

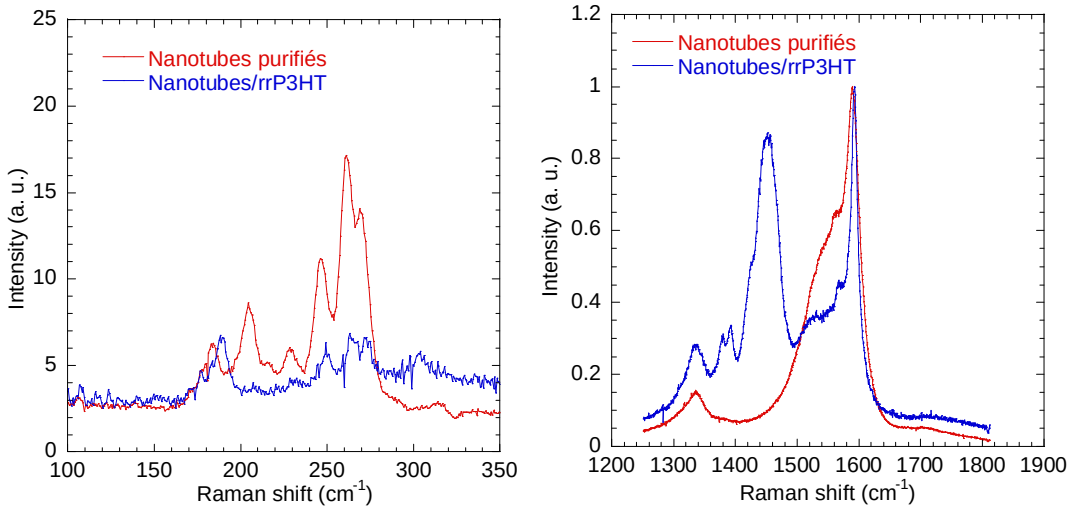

Figure 34 : Spectres Raman basses et hautes fréquences de nanohybrides nanotubes/rrP3HT (bleu) et des nanotubes de carbone purifiés (rouge) pour une longueur d'onde d'excitation de 514.5 nm.

Les spectres Raman (Figure 34) pour une excitation à 514.5 nm présentent les mêmes caractéristiques que ceux obtenus par fonctionnalisation non-covalente. Cependant, nous nous sommes aperçus que les films obtenus par spin-coating étaient très inhomogène et, s'il y a un effet certain dû à l'excitation à 514.5 nm, nous préférons à ce stade nous garder d'aller plus loin dans l'interprétation des spectres.

5 Conclusion

Dans cette partie, nous avons comparé la fonctionnalisation covalente et non covalente des nanotubes de carbone.

Les résultats obtenus par UV-visible et par Raman pour la fonctionnalisation non covalente des nanotubes de carbone avec le rrP3HT montre une interaction entre eux. Cela se manifeste par un déplacement des transitions optiques vers le rouge en UV-visible et un déplacement des modes vibration en Raman à 676.4 nm, à 514 nm il y a disparition des RBM.

Pour les résultats de la fonctionnalisation covalente des nanotubes de carbone avec le P3HT-amine, le spectre UV-visible montre une perte de résolution des pics représentant les nanotubes de carbone, ce qui montre une modification à leur surface. Dans le Raman à 514 nm, de même que l'échantillon précédent, il y a disparition des modes RBM.

IV Conclusion

Dans ce chapitre nous avons montré d'une part la mise en solution des nanotubes de carbone avec le 5000-mono, un POE mono-fonctionnalisé avec un pyrène qui assure l'interaction non covalente avec les nanotubes. Il n'était pas possible de former des gels avec le 20000-bi. D'autre part nous avons préparé de composite modèle nanotubes de carbone – polymère par fonctionnalisation covalente et non, les différentes caractérisations Raman et UV-visible ont montré l'interaction entre le polymère et les nanotubes de carbone.

Conclusion générale

Ce travail de thèse s'est articulé autour de trois grands axes : premièrement la synthèse de nanoparticules d'oxydes métalliques supportées de très faible polydispersité, deuxièmement la croissance de nanotubes de carbone individuels à partir de nanoparticules d'oxyde de fer et enfin, l'élaboration de composites modèles nanotube de carbone - polymère obtenus par deux types de fonctionnalisation, covalente et non covalente.

Dans la première partie, nous avons démontré la possibilité de synthétisé des nanoparticules d'oxyde de fer *in-situ* de taille contrôlé d'envions 1.0 ± 0.3 nm et cela par complexation du cation ferrique (Fe(III)) avec le surfactant anionique (SDS) et avec la surface hydroxylé. Nos résultats montrent qu'il était possible de synthétiser d'autre oxyde métallique avec cette même méthode. En perspective nous proposons une étude plus détaillé sur la formation des autres oxydes métalliques, le ZnO et le NiO.

Dans la deuxième partie, nous avons synthétisé des nanotubes de carbone monofeuillets individuels par décomposition catalytique. Nous avons présenté l'influence de différents paramètres sur la croissance des nanotubes et nous avons étudié le frittage des nanoparticules d'oxyde de fer sous une atmosphère inerte et réductrice. Enfin nous avons mis en avance le meilleur résultat obtenu par synthèse à 900°C dans un mélange de méthane (0.075 SLM) et d'hydrogène (0.15 SLM). D'après les caractérisations par AFM et Raman nous avons montré qu'nous avons obtenu une distribution très étroite probablement la plus étroite rapportée pour une synthèse par CVD. L'étape suivante pourra être la synthèse des nanotubes de carbone avec d'autre rapport de CH_4/H_2 pour voir l'influence de ce paramètre sur leur croissance.

Dans la troisième partie nous avons montré la possibilité de la mise en solution des nanotubes de carbone en solution grâce au « 5000-mono », par contre la préparation de gel n'était pas possible avec le « 20000-bi ». Des essais de formation de gels avec un polymère POE bi-fonctionnalisé avec du pyrène de masse plus petit pourrai être envisageable.

D'autre part nous avons préparé de composite modèle par fonctionnalisation covalente et non, les différentes caractérisations Raman et UV-visible ont montré

l'interaction entre le polymère et les nanotubes de carbone. En perspective, nous proposons l'intégration du monomère thiophène aniline avec le P3HT qui pourra peux être mieux fonctionnalisé les nanotubes selon les réactions de Tour et al grâce à la formation d'un sel de diazonium plus stable.

Bibliographie

(1) Kroto, H.; Heath, J.; O'Brien, S.; Curl, R.; Smalley, R. *Nature* **1985**, *318*, 162–163.

(2) Iijima, S. *Nature* **1991**, *354*, 56–58.

(3) Bogicevic, A.; Liu, S.; Jacobsen, J.; Lundqvist, B.; Metiu, H. *Phys. Rev. B* **1998**, *57*, R9459–R9462.

(4) Jaeger, H.; Behrsing, T. *Composites Science and Technology* **1994**, *51*, 231–242.

(5) Yang, R. T.; Chen, J. P. *Journal of Catalysis* **1989**, *115*, 52–64.

(6) Nolan, P. E.; Lynch, D. C.; Cutler, A. H. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 4165–4175.

(7) Dresselhaus, M. S.; Dresselhaus, G.; Saito, R. *Carbon* **1995**, *33*, 883–891.

(8) Bethune, D. S.; Klang, C. H.; de Vries, M. S.; Gorman, G.; Savoy, R.; Vazquez, J.; Beyers, R. *Nature* **1993**, *363*, 605–607.

(9) Iijima, S.; Ichihashi, T. *Nature* **1993**, *363*, 603–605.

(10) Dresselhaus, M. S.; Dresselhaus, G.; Eklund, P. C. *Science of fullerenes and carbon nanotubes*; Academic Press, 1996.

(11) Hamada, N.; Sawada, S.; Oshiyama, A. *Phys. Rev. Lett.* **1992**, *68*, 1579–1581.

(12) 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.; Tománek, D.; Fischer, J. E.; Smalley, R. E. *Science* **1996**, *273*, 483 –487.

(13) Saito, R.; Fujita, M.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S. *Applied Physics Letters* **1992**, *60*, 2204–2206.

(14) WILDÖER, J. W. G.; VENEMA, L. C.; RINZLER, A. G.; SMALLEY, R. E.; DEKKER, C. *Nature 391*, 59–62.

(15) Charlier, J.-C. *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 1063–1069.

(16) Reich, S.; Thomsen, C.; Ordejón, P. *Phys. Rev. B* **2002**, *65*, 155411.

(17) Kataura, H.; Kumazawa, Y.; Maniwa, Y.; Umezu, I.; Suzuki, S.; Ohtsuka, Y.; Achiba, Y. *Synthetic Metals* **1999**, *103*, 2555–2558.

(18) Bachilo, S. M.; Strano, M. S.; Kittrell, C.; Hauge, R. H.; Smalley, R. E.; Weisman, R. B. *Science* **2002**, *298*, 2361–2366.

(19) O'Connell, M. J.; Bachilo, S. M.; Huffman, C. B.; Moore, V. C.; Strano, M. S.; Haroz, E. H.; Rialon, K. L.; Boul, P. J.; Noon, W. H.; Kittrell, C.; Ma, J.; Hauge, R. H.; Weisman, R. B.; Smalley, R. E. *Science* **2002**, *297*, 593–596.

(20) Dresselhaus, M. S.; Dresselhaus, G.; Saito, R.; Jorio, A. *Physics Reports* **2005**, *409*, 47–99.

(21) Thomsen, C.; Reich, S. Dans *Light Scattering in Solid IX*; Cardona, M.; Merlin, R., Éd.; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg; Vol. 108, p. 115–234.

(22) Jishi, R. A.; Venkataraman, L.; Dresselhaus, M. S.; Dresselhaus, G. *Chemical Physics Letters* **1993**, *209*, 77–82.

(23) Bandow, S.; Asaka, S.; Saito, Y.; Rao, A. M.; Grigorian, L.; Richter, E.; Eklund, P. C. *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *80*, 3779–3782.

(24) Brown, S. D. M.; Jorio, A.; Corio, P.; Dresselhaus, M. S.; Dresselhaus, G.; Saito, R.; Kneipp, K. *Phys. Rev. B* **2001**, *63*, 155414.

(25) Souza Filho, A. G.; Jorio, A.; Samsonidze, G. G.; Dresselhaus, G.; Pimenta, M. A.; Dresselhaus, M. S.; Swan, A. K.; Ünlü, M. S.; Goldberg, B. B.; Saito, R. *Phys. Rev. B* **2003**, *67*, 035427.

(26) Jorio, A.; Souza Filho, A. G.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S.; Swan, A. K.; Ünlü, M. S.; Goldberg, B. B.; Pimenta, M. A.; Hafner, J. H.; Lieber, C. M.; Saito, R. *Phys. Rev. B* **2002**, *65*, 155412.

(27) C, J.; K, M., W. *Nature: International weekly journal of science* **1997**, *388*, 756–758.

(28) Guo, T.; Nikolaev, P.; Rinzler, A. G.; Tomanek, D.; Colbert, D. T.; Smalley, R. E. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 10694–10697.

(29) Maser, W. K.; Muñoz, E.; Benito, A. M.; Martínez, M. T.; de la Fuente, G. F.; Maniette, Y.; Anglaret, E.; Sauvajol, J.-L. *Chemical Physics Letters* **1998**, *292*, 587–593.

(30) José Yacamán, M.; Miki Yoshida, M.; Rendón, L.; Santiesteban, J. G. *Applied Physics Letters* **1993**, *62*, 202–204.

(31) Nikolaev, P.; Bronikowski, M. J.; Bradley, R. K.; Rohmund, F.; Colbert, D. T.; Smith, K. .; Smalley, R. E. *Chemical Physics Letters* **1999**, *313*, 91–97.

(32) Kong, J.; Cassell, A. M.; Dai, H. *Chemical Physics Letters* **1998**, *292*, 567–574.

(33) 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.

(34) Cheng, H. M.; Li, F.; Sun, X.; Brown, S. D. M.; Pimenta, M. A.; Marucci, A.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S. *Chemical Physics Letters* **1998**, *289*, 602–610.

(35) Dai, H.; Rinzler, A. G.; Nikolaev, P.; Thess, A.; Colbert, D. T.; Smalley, R. E. *Chemical Physics Letters* **1996**, *260*, 471–475.

(36) Fan, S.; Chapline, M. G.; Franklin, N. R.; Tombler, T. W.; Cassell, A. M.; Dai, H. *Science* **1999**, *283*, 512 –514.

(37) Huang, S.; Dai, L.; Mau, A. W. H. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 4223–4227.

(38) Bacon, R. *Journal of Applied Physics* **1960**, *31*, 283–290.

(39) Brugè, F.; Parisi, E.; Fornili, S. L. *Chemical Physics Letters* **1996**, *250*, 443–449.

(40) Baker, R. T. K.; Harris, P. S.; Thomas, R. B.; Waite, R. J. *Journal of Catalysis* **1973**, *30*, 86–95.

(41) Cheung, C. L.; Kurtz, A.; Park, H.; Lieber, C. M. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 2429–2433.

(42) Huang, S.; Cai, Q.; Chen, J.; Qian, Y.; Zhang, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2094–2095.

(43) Fujiwara, Y.; Maehashi, K.; Ohno, Y.; Inoue, K.; Matsumoto, K. *Japanese Journal of Applied Physics* **2005**, *44*, 1581–1584.

(44) Esconjauregui, S.; Whelan, C. M.; Maex, K. *Carbon* **2009**, *47*, 659–669.

(45) Takagi, D.; Homma, Y.; Hibino, H.; Suzuki, S.; Kobayashi, Y. *Nano Lett.* **2006**, *6*, 2642–2645.

(46) Wang, H.; Lin, J.; Huan, C. H. A.; Dong, P.; He, J.; Tang, S. H.; Eng, W. K.; Thong, T. L. J. *Applied Surface Science* **2001**, *181*, 248–254.

(47) Fonseca, A.; Hernadi, K.; Piedigrosso, P.; Colomer, J.-F.; Mukhopadhyay, K.; Doome, R.; Lazarescu, S.; Biro, L. P.; Lambin, P.; Thiry, P. A.; Bernaerts, D.; Nagy, J. B. *Applied Physics A: Materials Science & Processing* **1998**, *67*, 11–22.

(48) Bartsch, K.; Biedermann, K.; Gemming, T.; Leonhardt, A. *Journal of Applied Physics* **2005**, *97*, 114301–114301–7.

(49) Yoshihara, N.; Ago, H.; Tsuji, M. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 11577–11582.

(50) Lu, C.; Liu, J. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 20254–20257.

(51) Bower, C.; Zhou, O.; Zhu, W.; Werder, D. J.; Jin, S. *Applied Physics Letters* **2000**, *77*, 2767–2769.

(52) Ren, Z. F.; Huang, Z. P.; Xu, J. W.; Wang, J. H.; Bush, P.; Siegal, M. P.; Provencio, P. N. *Science* **1998**, *282*, 1105–1107.

(53) Zhang, Y.; Li, Y.; Kim, W.; Wang, D.; Dai, H. *Applied Physics A: Materials Science & Processing* **2002**, *74*, 325–328.

(54) Wang, Z.; Liu, Y.; Zeng, X. *Powder Technology* **2006**, *161*, 65–68.

(55) Landman, U.; Yoon, B.; Zhang, C.; Heiz, U.; Arenz, M. *Topics in Catalysis* **2007**, *44*, 145–158.

(56) Groves, T. R.; Pickard, D.; Rafferty, B.; Crosland, N.; Adam, D.; Schubert, G. *Microelectronic Engineering* **2002**, *61–62*, 285–293.

(57) Hofmann, S.; Cantoro, M.; Kaempgen, M.; Kang, D.-J.; Golovko, V. B.; Li, H. W.; Yang, Z.; Geng, J.; Huck, W. T. S.; Johnson, B. F. G.; Roth, S.; Robertson, J. *Applied Physics A* **2005**, *81*, 1559–1567.

(58) Tseng, A. A. *Small* **2005**, *1*, 924–939.

(59) Vieu, C.; Carcenac, F.; Pépin, A.; Chen, Y.; Mejias, M.; Lebib, A.; Manin-Ferlazzo, L.; Couraud, L.; Launois, H. *Applied Surface Science* **2000**, *164*, 111–117.

(60) Haynes, C. L.; Van Duyne, R. P. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 5599–5611.

(61) Papadopoulos, C.; Omrane, B. *Advanced Materials* **2008**, *20*, 1344–1347.

(62) Wikander, K.; Petit, C.; Holmberg, K.; Pileni, M.-P. *Langmuir* **2006**, *22*, 4863–4868.

(63) Xia, Y.; Whitesides, G. M. *Angewandte Chemie International Edition* **1998**, *37*, 550–575.

(64) Bennett, R. D.; Miller, A. C.; Kohen, N. T.; Hammond, P. T.; Irvine, D. J.; Cohen, R. E. *Macromolecules* **2005**, *38*, 10728–10735.

(65) Spatz, J. P.; Mössmer, S.; Hartmann, C.; Möller, M.; Herzog, T.; Krieger, M.; Boyen, H.-G.; Ziemann, P.; Kabius, B. *Langmuir* **1999**, *16*, 407–415.

(66) Park, M.; Harrison, C.; Chaikin, P. M.; Register, R. A.; Adamson, D. H. *Science* **1997**, *276*, 1401 –1404.

(67) Hamley, I. W. *Nanotechnology* **2003**, *14*, R39–R54.

(68) Marchand, M. Synthèse in-situ et caractérisation de nanotubes de carbone individuels sous émission de champ. Thèse de doctorat, Université Claude Bernard, Lyon, LPMCN, 2009.

(69) Geissler, A.; He, M.; Benoit, J.-M.; Petit, P. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *114*, 89–92.

(70) Choi, H. C.; Kim, W.; Wang, D.; Dai, H. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 12361–12365.

(71) Li, Y.; Kim, W.; Zhang, Y.; Rolandi, M.; Wang, D.; Dai, H. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 11424–11431.

(72) Franklin, N. R.; Li, Y.; Chen, R. J.; Javey, A.; Dai, H. *Applied Physics Letters* **2001**, *79*, 4571–4573.

(73) Descostes, M.; Mercier, F.; Thromat, N.; Beaucaire, C.; Gautier-Soyer, M. *Applied Surface Science* **2000**, *165*, 288–302.

(74) Roosendaal, S. J.; van Asselen, B.; Elsenaar, J. W.; Vredenberg, A. M.; Habraken, F. H. P. M. *Surface Science* **1999**, *442*, 329–337.

(75) Mills, P.; Sullivan, J. L. *Journal of Physics D: Applied Physics* **1983**, *16*, 723–732.

(76) He, M.; Duan, X.; Wang, X.; Zhang, J.; Liu, Z.; Robinson, C. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 12665–12668.

(77) Meyer, W. R.; Pulcinelli, S. H.; Santilli, C. V.; Craievich, A. F. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2000**, *273*, 41–47.

(78) Konop, A. J.; Colby, R. H. *Langmuir* **1998**, *15*, 58–65.

(79) Mukerjee, P.; Mysels, K. J. *Critical micelle concentrations of aqueous surfactant systems*; U.S. National Bureau of Standards; for sale by the Supt. of Docs., U.S. Govt. Print. Off.: Washington, 1971.

(80) Wertz, D. L.; Steele, M. L. *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 1652–1656.

(81) Hill, P. S.; Schauble, E. A.; Young, E. D. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2010**, *74*, 6669–6689.

(82) Zakharov, I. I.; Kudjukov, K. Y.; Bondar, V. V.; Tyupalo, N. F.; Minaev, B. F. *Computational and Theoretical Chemistry* **2011**, *964*, 94–99.

(83) Davydov, D. Y.; Radkevich, A. V.; Zemskova, L. M. *Radiochemistry* **2010**, *52*, 424–428.

(84) Hubbard, J.; Rimmer, D. E.; Hopgood, F. R. A. *Proceedings of the Physical Society* **1966**, *88*, 13–36.

(85) Šimánek, E.; Šroubek, Z. *Phys. Rev.* **1967**, *163*, 275–279.

(86) Moulder, J. F.; Stickle, W. F.; Sobol, P. E.; Bomben, K. D. *Handbook of x-ray photoelectron spectroscopy: a reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS data*; Physical Electronics, 1995.

(87) Sasi, B.; Gopchandran, K. G. *Nanotechnology* **2007**, *18*, 115613.

(88) Kim, K. S.; Winograd, N. *Surface Science* **1974**, *43*, 625–643.

(89) Borghei, M.; Karimzadeh, R.; Rashidi, A.; Izadi, N. *International Journal of Hydrogen Energy* **2010**, *35*, 9479–9488.

(90) Qingwen, L.; Hao, Y.; Yan, C.; Jin, Z.; Zhongfan, L. *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 1179–1183.

(91) Thomsen, C.; Reich, S. *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *85*, 5214–5217.

(92) Maultzsch, J.; Reich, S.; Thomsen, C. *Phys. Rev. B* **2001**, *64*, 121407.

(93) Michel, T.; Paillet, M.; Nakabayashi, D.; Picher, M.; Jourdain, V.; Meyer, J. C.; Zahab, A. A.; Sauvajol, J.-L. *Phys. Rev. B* **2009**, *80*, 245416.

(94) Meyer, J. C.; Paillet, M.; Michel, T.; Moréac, A.; Neumann, A.; Duesberg, G. S.; Roth, S.; Sauvajol, J.-L. *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *95*, 217401.

(95) Michel, T. Propriétés physiques des nanotubes de carbone individuels. Thèse de doctorat, Université de Montpellier 2 Sciences et Techniques du Languedoc: Montpellier, 2007.

(96) Paillet, M.; Michel, T.; Meyer, J. C.; Popov, V. N.; Henrard, L.; Roth, S.; Sauvajol, J.-L. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *96*, 257401.

(97) Kuznetsov, V. L.; Usoltseva, A. N.; Chuvilin, A. L.; Obraztsova, E. D.; Bonard, J.-M. *Phys. Rev. B* **2001**, *64*, 235401.

(98) Hertel, T.; Walkup, R. E.; Avouris, P. *Phys. Rev. B* **1998**, *58*, 13870–13873.

(99) Han, S.; Yu, T.; Park, J.; Koo, B.; Joo, J.; Hyeon, T.; Hong, S.; Im, J. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 8091–8095.

(100) Moulijn J.A.; van Diepen A.E.; Kapteijn F. *Applied Catalysis A: General* **2001**, *212*, 3–16.

(101) Smith, D. J. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures* **1985**, *3*, 1563.

(102) Buffat, P.; Borel, J.-P. *Phys. Rev. A* **1976**, *13*, 2287–2298.

(103) Iijima, S.; Ichihashi, T. *Phys. Rev. Lett.* **1986**, *56*, 616–619.

(104) Somorjai, A. G. *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis*; 1994.

(105) Sushumna, I.; Ruckenstein, E. *Journal of Catalysis* **1985**, *94*, 239–288.

(106) Ago, H.; Ayagaki, T.; Ogawa, Y.; Tsuji, M. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 13247–13253.

(107) Ajayan, P. M.; Stephan, O.; Colliex, C.; Trauth, D. *Science* **1994**, *265*, 1212 –1214.

(108) Qian, D.; Dickey, E. C.; Andrews, R.; Rantell, T. *Applied Physics Letters* **2000**, *76*, 2868–2870.

(109) Deng, J.; Ding, X.; Zhang, W.; Peng, Y.; Wang, J.; Long, X.; Li, P.; Chan, A. S. . *European Polymer Journal* **2002**, *38*, 2497–2501.

(110) Moniruzzaman, M.; Winey, K. I. *Macromolecules* **2006**, *39*, 5194–5205.

(111) Jin, Z.; Pramoda, K. P.; Xu, G.; Goh, S. H. *Chemical Physics Letters* **2001**, *337*, 43–47.

(112) Velasco-Santos, C.; Mart nez-Hern ndez, A. L.; Fisher, F.; Ruoff, R.; Casta o, V. M. *Journal of Physics D: Applied Physics* **2003**, *36*, 1423–1428.

(113) Bryning, M. B.; Milkie, D. E.; Islam, M. F.; Kikkawa, J. M.; Yodh, A. G. *Applied Physics Letters* **2005**, *87*, 161909–161909–3.

(114) Kong, H.; Gao, C.; Yan, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *126*, 412–413.

(115) Sung, J. H.; Kim, H. S.; Jin, H.-J.; Choi, H. J.; Chin, I.-J. *Macromolecules* **2004**, *37*, 9899–9902.

(116) Tasis, D.; Tagmatarchis, N.; Bianco, A.; Prato, M. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 1105–1136.

(117) Holzinger, M.; Abraham, J.; Whelan, P.; Graupner, R.; Ley, L.; Hennrich, F.; Kappes, M.; Hirsch, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8566–8580.

(118) Chen, J.; Rao, A. M.; Lyuksyutov, S.; Itkis, M. E.; Hamon, M. A.; Hu, H.; Cohn, R. W.; Eklund, P. C.; Colbert, D. T.; Smalley, R. E.; Haddon, R. C. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 2525–2528.

(119) Chen, J.; Hamon, M. A.; Hu, H.; Chen, Y.; Rao, A. M.; Eklund, P. C.; Haddon, R. C. *Science* **1998**, *282*, 95 –98.

(120) Banerjee, S.; Hemraj□Benny, T.; Wong, S. S. *Advanced Materials* **2005**, *17*, 17–29.

(121) Chen, Y.; Haddon, R. C.; Fang, S.; Rao, A. M.; Eklund, P. C.; Lee, W. H.; Dickey, E. C.; Grulke, E. A.; Pendergrass, J. C.; Chavan, A.; Haley, B. E.; Smalley, R. E. *Journal of Materials Research* **1998**, *13*, 2423–2431.

(122) Holzinger, M.; Vostrowsky, O.; Hirsch, A.; Hennrich, F.; Kappes, M.; Weiss, R.; Jellen, F. *Angewandte Chemie International Edition* **2001**, *40*, 4002–4005.

(123) Basiuk Golovataya-Dzhymbeeva, E. V.; Ochoa-Olmos, O.; Contreras-Torres, F. F.; Meza-Laguna, V.; Alvarez-Zauco, E.; Puente-Lee, I.; Basiuk, V. A. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **2011**, *11*, 5546–5554.

(124) Stevens, J. L.; Huang, A. Y.; Peng, H.; Chiang, I. W.; Khabashesku, V. N.; Margrave, J. L. *Nano Lett.* **2003**, *3*, 331–336.

(125) Boul, P. .; Liu, J.; Mickelson, E. .; Huffman, C. .; Ericson, L. .; Chiang, I. .; Smith, K. .; Colbert, D. .; Hauge, R. .; Margrave, J. .; Smalley, R. . *Chemical Physics Letters* **1999**, *310*, 367–372.

(126) Bahr, J. L.; Tour, J. M. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3823–3824.

(127) Dyke, C. A.; Tour, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1156–1157.

(128) Georgakilas, V.; Kordatos, K.; Prato, M.; Guldi, D. M.; Holzinger, M.; Hirsch, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 760–761.

(129) Hu, H.; Zhao, B.; Hamon, M. A.; Kamaras, K.; Itkis, M. E.; Haddon, R. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14893–14900.

(130) Peng, H.; Alemany, L. B.; Margrave, J. L.; Khabashesku, V. N. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 15174–15182.

(131) FUJIGAYA, T.; NAKASHIMA, N. *Polymer journal 40*, 577–589.

(132) Tomonari, Y.; Murakami, H.; Nakashima, N. *Chemistry - A European Journal* **2006**, *12*, 4027–4034.

(133) Jenkins, P.; Snowden, M. *Advances in Colloid and Interface Science* **1996**, *68*, 57–96.

(134) Xu, M.; Zhang, T.; Gu, B.; Wu, J.; Chen, Q. *Macromolecules* **2006**, *39*, 3540–3545.

(135) Wei, C.; Dai, L.; Roy, A.; Tolle, T. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1412–1413.

(136) Kuila, B. K.; Park, K.; Dai, L. *Macromolecules* **2010**, *43*, 6699–6705.

(137) Koizhaiganova, R.; Kim, H. J.; Vasudevan, T.; Kudaibergenov, S.; Lee, M. S. *Journal of Applied Polymer Science* **2010**, *115*, 2448–2454.

(138) Sadhu, V.; Nismy, N. A.; Adikaari, A. A. D. T.; Henley, S. J.; Shkunov, M.; Silva, S. R. P. *Nanotechnology* **2011**, *22*, 265607.

(139) Stranks, S. D.; Weisspfennig, C.; Parkinson, P.; Johnston, M. B.; Herz, L. M.; Nicholas, R. J. *Nano Lett.* **2011**, *11*, 66–72.

(140) Schuettfort, T.; Snaith, H. J.; Nish, A.; Nicholas, R. J. *Nanotechnology* **2010**, *21*, 025201.

(141) Lee, H. W.; Yoon, Y.; Park, S.; Oh, J. H.; Hong, S.; Liyanage, L. S.; Wang, H.; Morishita, S.; Patil, N.; Park, Y. J.; Park, J. J.; Spakowitz, A.; Galli, G.; Gygi, F.; Wong, P. H.-S.; Tok, J. B.-H.; Kim, J. M.; Bao, Z. *Nature Communications* **2011**, *2*, 541.

(142) Chiang, I. W.; Brinson, B. E.; Huang, A. Y.; Willis, P. A.; Bronikowski, M. J.; Margrave, J. L.; Smalley, R. E.; Hauge, R. H. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 8297–8301.

(143) Clark, J.; Silva, C.; Friend, R. H.; Spano, F. C. *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *98*, 206406.

(144) Brown, P. J.; Thomas, D. S.; Köhler, A.; Wilson, J. S.; Kim, J.-S.; Ramsdale, C. M.; Sirringhaus, H.; Friend, R. H. *Phys. Rev. B* **2003**, *67*, 064203.

(145) Sauvajol, J.-L.; Bendiab, N.; Anglaret, E.; Petit, P. *Comptes Rendus Physique* **2003**, *4*, 1035–1045.

Synthèse de nanotubes de carbone monofeuillets individuels et composites modèles polymères – nanotubes de carbone. Application à l'effet photovoltaïque

RESUME : L'objectif de ce travail est d'élaborer des matériaux composites modèles nanotubes de carbone/polymères permettant de tirer profit des propriétés des nanotubes de carbone à l'échelle macroscopique. L'obtention de tels matériaux nécessitant une fonctionnalisation homogène entre les nanotubes de carbone et les polymères, les nanotubes de carbone utilisés doivent être individuels et de même réactivité chimique, donc de même diamètre. Ainsi, ils doivent être synthétisés par CVD par des nanoparticules catalytiques monodisperses et supportées. Dans la première partie, nous avons élaboré une nouvelle méthode générique de synthèse de nanoparticules d'oxydes métalliques supportées. Nous avons principalement détaillé la synthèse de nanoparticules de Fe_2O_3 dont la distribution en taille est de 1.1 ± 0.3 nm. Dans la deuxième partie, après avoir étudié la stabilité thermique de ces nanoparticules, nous les avons utilisées pour catalyser la croissance des nanotubes de carbone monofeuillets individuels par CVD. La caractérisation des nanotubes obtenus par Raman indique une distribution en diamètre exceptionnellement étroite de 1.27 ± 0.15 nm. Dans la troisième partie, nous avons tout d'abord étudié la mise en solution des nanotubes de carbone par fonctionnalisation non covalente avec un polymère hydrosoluble le POE portant un motif pyrène en bout de chaîne et mis en évidence un phénomène de déplétion qui limite la solubilisation des nanotubes. Nous avons ensuite élaboré des matériaux composites nanotubes de carbone/rrP3HT par fonctionnalisation covalente et non covalente et nous avons étudié l'efficacité de séparation de charge dans les deux cas de fonctionnalisations.

MOTS CLES : Nanotubes de carbone monofeuillets individuels, matériaux composites, CVD, nanoparticules catalytiques monodisperse et supportées, mise en solution, déplétion, fonctionnalisation non covalente, separation de charge.

Synthesis of individual single wall carbon nanotubes and composites polymer – carbon nanotubes. Application for photovoltaic effect

ABSTRACT: The aim of this work is to develop composite materials carbon nanotubes/polymers to take advantage of properties of carbon nanotubes at macroscopic scale. To get such materials, homogeneous functionalization between carbon nanotubes and polymers is required, carbon nanotubes must be individual with the same chemical reactivity, therefore the same diameter. Thus, they must be synthesized by CVD from monodispersed and supported catalyst nanoparticles. In the first part, we developed a new universal method for the synthesis of metal oxide supported nanoparticles. We mainly detailed the synthesis of Fe_2O_3 nanoparticles with size distribution of 1.1 ± 0.3 nm. In the second part, after studying the thermal stability of these nanoparticles, we used them to catalyze the growth of individual single wall carbon nanotubes by CVD. The caracterisation of the obtained nanotubes by Raman show exceptionally narrow diameter distribution of 1.27 ± 0.15 nm. In the third section, we first studied the dispersion of carbon nanotubes by noncovalent functionalization with hydro-soluble polymer POE with pyrene as end group and revealed depletion phenomena that limit the solubilization of nanotubes. Then we developed composite materials carbon nanotubes/rrP3HT by covalent and noncovalent functionalisation and we studied the efficiency of charge separation in both cases of functionalization.

KEYWORDS : Individual single wall carbon nanotubes, composite materials, CVD, monodispersed and supported catalyst nanoparticles, dispersion, depletion, noncovalent functionalisation, charge separation.