



# Systèmes fonctionnels à base de carbone et interactions avec l'eau : du nano-confinement aux éponges (super)hydrophobes

Aude Stolz

## ► To cite this version:

Aude Stolz. Systèmes fonctionnels à base de carbone et interactions avec l'eau : du nano-confinement aux éponges (super)hydrophobes. Matériaux. Université de Lyon, 2016. Français. NNT : 2016LYSE1296 . tel-01493123

**HAL Id: tel-01493123**

**<https://theses.hal.science/tel-01493123>**

Submitted on 21 Mar 2017

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

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



N° d'ordre NNT : 2016LYSE1296

## THÈSE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

opérée au sein de  
l'Université Claude Bernard Lyon 1

École Doctorale ED34  
École Doctorale Matériaux

Spécialité de doctorat : Matériaux

Soutenue publiquement le 14 Décembre 2016, par :  
**Aude Stolz**

---

# Systèmes fonctionnels à base de carbone et interactions avec l'eau : du nano-confinement aux éponges (super)hydrophobes

---

Devant le jury composé de :

|                                                                            |                    |
|----------------------------------------------------------------------------|--------------------|
| Mme Sylvie Bonnamy, Directrice de Recherche, Université d'Orléans (ICMN)   | Rapporteure        |
| Mme Martine Mayne, Ingénieure CEA, CEA (LFP)                               | Rapporteure        |
| Mme Catherine Journet, Professeure, Université Lyon 1 (LMI)                | Présidente         |
| M. Julien Parmentier, Maître de Conférence, Université Haute-Alsace (IS2M) | Examineur          |
| M. Alain Pénicaud, Directeur de Recherche, Université Bordeaux 1 (CRPP)    | Examineur          |
| M. Alfonso San-Miguel, Professeur, Université Lyon 1 (ILM)                 | Directeur de thèse |
| M. Laurent Duclaux, Professeur, Univ. Savoie Mont-Blanc (LCME)             | Directeur de thèse |





” La théorie, c’est quand on sait tout et que rien ne fonctionne.  
La pratique, c’est quand tout fonctionne et que personne ne sait pourquoi.

Ici, nous avons réuni théorie et pratique :  
Rien ne fonctionne... et personne ne sait pourquoi ! ”

*Albert Einstein (1879-1955)*



# Remerciements

J'aimerais remercier tout d'abord le Laboratoire de Chimie Moléculaire et Environnement (Université Savoie Mont-Blanc), ainsi que l'Institut Lumière Matière (Université Lyon 1) pour m'avoir accueillie durant ces trois années de thèse. Je remercie également le Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces (Université Lyon 1) qui m'a permis de réaliser mes travaux de recherche sur les nanotubes de carbone au sein de leurs locaux.

Je souhaiterais également remercier toutes les personnes des services de secrétariat pour leur aide dans les démarches administratives, et tout particulièrement Anne qui est notre seconde maman au LCME. Je remercie également la région Rhône-Alpes pour leur financement à ce projet.

Je tiens à exprimer ma gratitude à Sylvie Bonnamy et Martine Mayne-L'Hermite qui ont accepté la charge d'évaluer ce manuscrit. Je remercie aussi Catherine Journet, Julien Parmentier et Alain Pénicaud de prendre part à ce jury de thèse.

Je remercie profondément mes deux directeurs de thèse, Alfonso San-Miguel et Laurent Duclaux, pour leur confiance et leur soutien dans ce projet de recherche. Sans oublier Sylvie Le Floch et Laurence Reinert qui m'ont co-encadrée au quotidien avec brio. Merci pour votre aide, vos conseils et votre disponibilité. Je remercie une nouvelle fois Catherine Journet, sans qui nous n'aurions pas de si jolies images TEM, et pour ses invitations aux événements festifs de son laboratoire.

Mes remerciements vont à l'ensemble du LCME et à l'équipe (Nano)matériaux pour l'Energie de l'ILM, ainsi qu'à toute personne ayant contribué à mes travaux de recherche.

Je remercie vivement tous les doctorants, posts-docs et techniciens rencontrés au cours de ma thèse : Florie, Johanna et Sara pour nos « petites » conversations au bureau et nos soirées ; Benjamin pour son enthousiasme dans les moments difficiles ; Sylvain pour sa gentillesse ; Rafaël pour son chaleureux accueil ; Silvio et ses questions de français ; mais aussi Yann, Abraao, Hélaine, Amani, Nelly, Bastien, Félix, Marion, Manuel, Sophie, Colin, Ashwani, Jean-Charles et Alexandre.

En particulier, je remercie Manuel pour son soutien, son aide (au travail et au déménagement) et son amitié...Vive les Vosgiens.

Mais également Colin, sans qui ce manuscrit ne serait pas aussi beau. Merci pour ta patience envers mes difficultés en LaTeX et ton aide sur les nanotubes.

Merci à Séverine et Jean-Michel qui m'ont offert si gentiment un coin à leur table.

Je tiens à remercier tous mes amis pour leur soutien à différents degrés, et ce, aux quatre coins de la France et parfois plus : à nos futures retrouvailles. Une pensée à Coralie, Lucile et Jérémie qui sont dans la même galère ; Amandine ma binôme d'amour ; Sarah et ses coins de paradis ; Julie et Aymeric pour nous offrir une magnifique occasion de nous revoir, à bientôt en août ; Marine et Bénédicte, mes deux Cristina, sans qui j'aurai déprimé dans mon appart, merci pour votre amitié si précieuse et nos week-ends entre filles.

A Florence, sans qui Lyon n'aurait pas été aussi sympa. Je serai toujours ravie de partager une séance oenologie avec toi.

Aux meilleurs déménageurs vosgiens, Murielle et Stéphane, et à leur famille : un grand merci pour toutes ces nombreuses années depuis ma plus tendre enfance.

Mes derniers mots s'adressent à tous les membres de ma famille qui m'ont vu grandir et évoluer. Le temps passe trop vite malheureusement. Merci de supporter la toxine que je suis.

A mes parents et mes grands-parents qui ont toujours cru en moi et en mes capacités.

A Stitch, ma petite boule de poil, qui ne m'oublie jamais malgré les mois qui passent.

A mon grand frère Arnaud, qui essaye désespérément de me faire passer à l'ère 2.0, un grand merci. Je te promets qu'un jour j'y arriverai...enfin d'ici là les choses auront changé....

A ma belle-soeur Floriane, pour ses conseils dans de nombreux domaines, ses délicieux macarons et pour le plus beau cadeau qu'elle va nous offrir.

Enfin, le plus grand merci à ma maman, qui m'a toujours soutenue dans les bons et les mauvais moments. Sans toi je ne serais pas arrivée jusque là. Promis, un jour on se fera Paris, les châteaux de la Loire, l'Andalousie, les pays nordiques, les capitales de l'Europe ou toutes autres destinations de notre choix.

Parce que je risque d'oublier quelqu'un : merci à tous.



# Liste des abréviations

|            |                                                                                                                  |
|------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $\alpha$   | Efficacité d'agrégation ou de collision pour attachment efficiency                                               |
| APTS       | Acide para-toluène sulfonique                                                                                    |
| ATG        | Analyse ThermoGravimétrique                                                                                      |
| ATP        | Séparation à deux phases aqueuses pour Aqueous Two-Phase separation                                              |
| CCC        | Concentration Critique de Coagulation                                                                            |
| CMC        | Concentration Micellaire Critique                                                                                |
| CNT        | Nanotubes de carbone                                                                                             |
| CoMoCAT    | Méthode de synthèse des nanotubes de carbone par CVD en présence de cobalt et molybdène comme catalyseurs        |
| CVD        | Dépôt chimique en phase vapeur pour Chemical Vapor Deposition                                                    |
| DGU        | Ultracentrifugation à Gradient de Densité                                                                        |
| DOC        | Deoxycholate de sodium                                                                                           |
| FTIR       | Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier                                                                |
| GO         | Graphène Oxydé                                                                                                   |
| HiPCO      | Méthode de synthèse des nanotubes de carbone par CVD en présence de catalyseurs pour High Pressure CO conversion |
| IEX        | Chromatographie échangeuse d'ions pour ion-exchange chromatography                                               |
| MEB        | Microscopie Electronique à Balayage                                                                              |
| MET        | Microscopie Electronique à Transmission                                                                          |
| MTP        | Milieu Transmetteur de Pression                                                                                  |
| MWCNT      | Nanotubes de carbone multi-parois pour Multi-Walled Carbon Nanotubes                                             |
| PDMS       | Poly(diméthylsiloxane)                                                                                           |
| PEG        | Poly(éthylène glycol)                                                                                            |
| PLE        | Photoluminescence d'excitation                                                                                   |
| PPy        | Polypyrrole                                                                                                      |
| PTFE       | Poly(tétrafluoroéthylène)                                                                                        |
| PU         | Polyuréthane                                                                                                     |
| Q          | Capacité d'absorption, en gramme de polluant par gramme d'éponge                                                 |
| RBM        | Vibrations atomiques des atomes de carbone dans la direction radiale des nanotubes pour Radial Breathing Modes   |
| rGO        | Graphène Oxydé réduit                                                                                            |
| SC         | Cholate de sodium                                                                                                |
| SCPL       | Solvent Casting / Particulate Leaching                                                                           |
| SDBS       | Dodécylbenzène sulfonate de sodium                                                                               |
| SDS        | Dodécylsulfate de sodium                                                                                         |
| SWCNT      | Nanotubes de carbone mono-parois pour Single-Walled Carbon Nanotubes                                             |
| TDC        | Taurodeoxycholate de sodium                                                                                      |
| US         | Ultrasons                                                                                                        |
| UV-visible | Spectroscopie d'absorption UV-visible                                                                            |
| XPS        | Spectroscopie de photoélectrons X                                                                                |

# Table des matières

|                                                                                           |           |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>Introduction générale</b>                                                              | <b>15</b> |
| <b>I Nouveaux nano-conteneurs à base de nanotubes de carbone à chiralité sélectionnée</b> | <b>18</b> |
| <b>1 Etude bibliographique</b>                                                            | <b>21</b> |
| 1.1 Nanotubes de carbone . . . . .                                                        | 21        |
| 1.1.1 Structure et propriétés . . . . .                                                   | 21        |
| 1.1.2 Méthodes de synthèse . . . . .                                                      | 23        |
| 1.1.2.1 Décharge à arc électrique . . . . .                                               | 23        |
| 1.1.2.2 Ablation laser . . . . .                                                          | 24        |
| 1.1.2.3 Dépôt en phase vapeur . . . . .                                                   | 24        |
| 1.1.3 Propriétés électroniques . . . . .                                                  | 25        |
| 1.2 Méthodes de séparation des nanotubes de carbone par chiralité . . . . .               | 28        |
| 1.2.1 Solubilisation des nanotubes de carbone mono-parois dans l'eau . . . . .            | 28        |
| 1.2.2 Chromatographie échangeuse d'ions à base de fragments d'ADN . . . . .               | 30        |
| 1.2.3 Chromatographie sur gel . . . . .                                                   | 31        |
| 1.2.4 Ultracentrifugation à gradient de densité . . . . .                                 | 34        |
| 1.2.5 Séparation à deux phases aqueuses (« Aqueous Two-Phase » separation) . . . . .      | 38        |
| 1.3 Agrégation des nanotubes de carbone . . . . .                                         | 41        |
| 1.4 Suppression des tensio-actifs et polymères . . . . .                                  | 45        |
| 1.4.1 Lavage aux solvants . . . . .                                                       | 45        |
| 1.4.2 Dialyse . . . . .                                                                   | 45        |
| 1.4.3 Traitement thermique . . . . .                                                      | 46        |
| 1.5 Conclusion du chapitre A.I . . . . .                                                  | 47        |
| <b>2 Techniques expérimentales</b>                                                        | <b>49</b> |
| 2.1 Méthodes d'élaboration . . . . .                                                      | 49        |
| 2.1.1 Séparation à deux phases aqueuses ou « Aqueous-Two Phase » . . . . .                | 49        |
| 2.1.2 Cellule à enclumes de diamant : système sous hautes pressions . . . . .             | 50        |
| 2.2 Techniques analytiques . . . . .                                                      | 51        |
| 2.2.1 Photoluminescence d'excitation (PLE) . . . . .                                      | 51        |
| <b>3 Nano-conteneurs à base de nanotubes de carbone</b>                                   | <b>55</b> |
| 3.1 Introduction . . . . .                                                                | 56        |
| 3.2 Individualisation des tubes . . . . .                                                 | 57        |
| 3.2.1 Spectroscopie d'absorption UV-visible . . . . .                                     | 57        |
| 3.2.2 Photoluminescence d'excitation . . . . .                                            | 59        |
| 3.2.3 Spectroscopie Raman . . . . .                                                       | 60        |
| 3.2.4 Microscopie électronique en transmission (MET) . . . . .                            | 60        |
| 3.3 Formation de fagots ou « bundles » . . . . .                                          | 61        |
| 3.3.1 Ajout de sel : formation des fagots de nanotubes . . . . .                          | 62        |
| 3.3.2 Microscopie électronique en transmission (MET) . . . . .                            | 63        |
| 3.4 Suppression des tensioactifs et polymères par traitement thermique . . . . .          | 64        |
| 3.4.1 Analyse thermogravimétrique . . . . .                                               | 64        |
| 3.4.2 Spectroscopie infrarouge . . . . .                                                  | 65        |
| 3.4.3 Microscopie électronique en transmission (MET) . . . . .                            | 66        |
| 3.5 Comportement des fagots de nanotubes de carbone sous hautes pressions . . . . .       | 68        |
| 3.6 Tests préliminaires sur l'ouverture des fagots et interaction avec l'eau . . . . .    | 72        |



|                                            |    |
|--------------------------------------------|----|
| 3.7 Conclusion du chapitre A.III . . . . . | 74 |
|--------------------------------------------|----|

## II Eponges (super)hydrophobes à base de carbone pour la dépollution 75

|                                                                                                       |           |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1 Etude bibliographique</b>                                                                        | <b>77</b> |
| 1.1 Méthodes de dépollution des eaux . . . . .                                                        | 77        |
| 1.1.1 Introduction . . . . .                                                                          | 77        |
| 1.1.2 Méthode chimique . . . . .                                                                      | 79        |
| 1.1.3 Méthode biologique . . . . .                                                                    | 80        |
| 1.1.4 Méthodes physiques . . . . .                                                                    | 80        |
| 1.1.4.1 Combustion . . . . .                                                                          | 80        |
| 1.1.4.2 Techniques mécaniques : pompage et écrémage . . . . .                                         | 81        |
| 1.1.4.3 Sorbants . . . . .                                                                            | 82        |
| 1.1.4.3.a Les produits organiques naturels . . . . .                                                  | 82        |
| 1.1.4.3.b Les sorbants minéraux et inorganiques . . . . .                                             | 82        |
| 1.1.4.3.c Les produits organiques et synthétiques . . . . .                                           | 83        |
| 1.2 Propriétés et applications des éponges . . . . .                                                  | 84        |
| 1.2.1 Introduction . . . . .                                                                          | 84        |
| 1.2.2 Propriétés absorbantes . . . . .                                                                | 85        |
| 1.2.3 Propriétés mécaniques . . . . .                                                                 | 87        |
| 1.2.4 Applications . . . . .                                                                          | 89        |
| 1.2.4.1 Domaines d'application de divers polymères alvéolaires . . . . .                              | 89        |
| 1.2.4.2 Application des mousses métalliques dans le domaine médical . . . . .                         | 93        |
| 1.2.4.3 Domaines d'application des mousses de carbone . . . . .                                       | 94        |
| 1.2.4.4 Domaine de la dépollution . . . . .                                                           | 95        |
| 1.3 Eponges hydrophobes dans le domaine de la dépollution . . . . .                                   | 96        |
| 1.3.1 Introduction . . . . .                                                                          | 96        |
| 1.3.2 Eponges à squelette en polymère . . . . .                                                       | 97        |
| 1.3.2.1 Eponges à base de poly(diméthylsiloxane) ou PDMS . . . . .                                    | 97        |
| 1.3.2.1.a Elaboration par Solvent Casting/Particulate Leaching (SCPL) . . . . .                       | 99        |
| 1.3.2.1.b Elaboration par SCPL en présence de nanotubes de carbone en solution . . . . .              | 100       |
| 1.3.2.2 Eponges à base de polyuréthane . . . . .                                                      | 101       |
| 1.3.2.2.a Elaboration par dépôt non électrolytique (« Electroless Deposition ») . . . . .             | 105       |
| 1.3.2.2.b Elaboration par fonctionnalisation . . . . .                                                | 105       |
| 1.3.2.2.c Elaboration par dépôt en phase vapeur ou CVD . . . . .                                      | 105       |
| 1.3.2.2.d Elaboration par immersion ou par Dip-coating . . . . .                                      | 106       |
| 1.3.2.3 Eponges à base de mélamine . . . . .                                                          | 108       |
| 1.3.2.3.a Elaboration par immersion . . . . .                                                         | 111       |
| 1.3.3 Eponges à squelette en carbone . . . . .                                                        | 112       |
| 1.3.3.1 Eponges à base de graphène . . . . .                                                          | 112       |
| 1.3.3.1.a Elaboration par dépôt chimique en phase vapeur (Chemical Vapor Deposition ou CVD) . . . . . | 115       |
| 1.3.3.1.b Elaboration par auto-assemblage ( <i>in-situ</i> self-assembly) . . . . .                   | 115       |
| 1.3.3.1.c Elaboration d'aérogels par lyophilisation (freeze-drying) . . . . .                         | 116       |
| 1.3.3.1.d Elaboration par moulage . . . . .                                                           | 117       |
| 1.3.3.2 Eponges à base de nanotubes de carbone . . . . .                                              | 118       |
| 1.3.3.2.a Elaboration par dépôt chimique en phase vapeur . . . . .                                    | 120       |
| 1.3.3.2.b Elaboration d'une éponge en graphène et CNT par CVD . . . . .                               | 121       |

|           |                                                                                                        |            |
|-----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 1.3.3.2.c | Elaboration d'aérogel hybride par lyophilisation (freeze-drying) . . . . .                             | 121        |
| 1.3.3.3   | Eponges issues de la pyrolyse de polymères . . . . .                                                   | 122        |
| 1.3.3.3.a | Elaboration par combinaison de l'immersion et de la pyrolyse d'éponges en PU . . . . .                 | 124        |
| 1.3.3.3.b | Elaboration par pyrolyse d'éponges en mélamine . . . . .                                               | 124        |
| 1.3.3.3.c | Elaboration par combinaison de l'immersion et de la pyrolyse d'éponges en mélamine . . . . .           | 124        |
| 1.4       | Conclusion du chapitre B.I . . . . .                                                                   | 126        |
| <b>2</b>  | <b>Techniques expérimentales</b>                                                                       | <b>129</b> |
| 2.1       | Méthodes d'élaboration . . . . .                                                                       | 129        |
| 2.1.1     | Polymérisation en émulsion . . . . .                                                                   | 129        |
| 2.1.2     | Solvent Casting / Particulate Leaching . . . . .                                                       | 130        |
| 2.1.3     | Pyrolyse sous atmosphère inerte . . . . .                                                              | 131        |
| 2.2       | Techniques analytiques . . . . .                                                                       | 131        |
| 2.2.1     | Mesure de la mouillabilité des échantillons : méthode de la goutte sessile . . . . .                   | 131        |
| 2.2.2     | Mesure de la capacité d'absorption des échantillons . . . . .                                          | 133        |
| 2.2.3     | Mesure des propriétés mécaniques des échantillons . . . . .                                            | 133        |
| <b>3</b>  | <b>Matériaux hydrophobes à base d'éponges en cellulose</b>                                             | <b>135</b> |
| 3.1       | Introduction . . . . .                                                                                 | 137        |
| 3.2       | Eponges en cellulose . . . . .                                                                         | 137        |
| 3.3       | Greffage mécanique des nanotubes de carbone sur une éponge en cellulose . . . . .                      | 139        |
| 3.3.1     | Fonctionnalisation des nanotubes de carbone . . . . .                                                  | 139        |
| 3.3.1.1   | Oxydation avec $\text{HNO}_3$ . . . . .                                                                | 140        |
| 3.3.1.2   | Oxydation avec $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ . . . . .                                          | 140        |
| 3.3.1.3   | Analyses physico-chimiques des nanotubes oxydés . . . . .                                              | 140        |
| 3.3.2     | Ancrage mécanique par ultrasons (US) sur les éponges en cellulose . . . . .                            | 142        |
| 3.3.2.1   | Effet de l'oxydation . . . . .                                                                         | 142        |
| 3.3.2.2   | Effet de la durée du traitement ultrasonore . . . . .                                                  | 143        |
| 3.3.2.3   | Effet du nombre de traitement d'ancrage sous ultrasons . . . . .                                       | 144        |
| 3.4       | Greffage chimique des nanotubes de carbone sur éponge en cellulose . . . . .                           | 145        |
| 3.4.1     | Catalyseurs pour la réaction d'estérification entre nanotubes de carbone oxydés et cellulose . . . . . | 145        |
| 3.4.1.1   | Acide sulfurique en tant que catalyseur . . . . .                                                      | 146        |
| 3.4.1.2   | Acide para-toluènesulfonique en tant que catalyseur . . . . .                                          | 147        |
| 3.4.2     | Greffage chimique entre MWCNT-carbonylimidazole et cellulose . . . . .                                 | 149        |
| 3.5       | Dépôt de polymères hydrophobes sur une éponge en cellulose . . . . .                                   | 153        |
| 3.5.1     | Dépôt de polystyrène par polymérisation en émulsion . . . . .                                          | 153        |
| 3.5.2     | Dépôt de poly(diméthylsiloxane) par immersion . . . . .                                                | 159        |
| 3.5.3     | Dépôt de PDMS par capillarité sur éponge en cellulose, avec ou sans nanotubes de carbone . . . . .     | 161        |
| 3.6       | Conclusion du chapitre B.III . . . . .                                                                 | 164        |
| <b>4</b>  | <b>Eponges de carbone à base de PDMS</b>                                                               | <b>165</b> |
| 4.1       | Introduction . . . . .                                                                                 | 166        |
| 4.2       | Influence du porogène . . . . .                                                                        | 166        |
| 4.2.1     | Porogène en poudre . . . . .                                                                           | 166        |
| 4.2.2     | Porogène compact . . . . .                                                                             | 169        |
| 4.3       | Influence de l'ajout de charges carbonées . . . . .                                                    | 174        |
| 4.3.1     | Nature des charges carbonées ajoutées dans les éponges en PDMS . . . . .                               | 174        |
| 4.3.2     | Variation de la quantité de charges carbonées dans les éponges en PDMS . . . . .                       | 175        |
| 4.3.3     | Densité et porosité . . . . .                                                                          | 176        |

|          |                                                                                |            |
|----------|--------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 4.3.4    | Propriétés mécaniques . . . . .                                                | 177        |
| 4.3.5    | Mouillabilité . . . . .                                                        | 178        |
| 4.3.6    | Capacité d'absorption . . . . .                                                | 179        |
| 4.4      | Conclusion du chapitre B.IV . . . . .                                          | 180        |
| <b>5</b> | <b>Eponges de carbone à base de mélamine pour la dépollution</b>               | <b>183</b> |
| 5.1      | Introduction . . . . .                                                         | 184        |
| 5.2      | Evolution des propriétés physiques avec le traitement thermique . . . . .      | 184        |
| 5.2.1    | Analyse thermogravimétrique . . . . .                                          | 185        |
| 5.2.2    | Densité . . . . .                                                              | 185        |
| 5.2.3    | Volume poreux et porosité . . . . .                                            | 186        |
| 5.2.4    | Structure à l'échelle microscopique . . . . .                                  | 187        |
| 5.3      | Evolution des propriétés chimiques avec le traitement thermique . . . . .      | 188        |
| 5.3.1    | Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) . . . . .                           | 188        |
| 5.3.2    | Spectroscopie Raman . . . . .                                                  | 190        |
| 5.3.3    | Analyse Élémentaire . . . . .                                                  | 190        |
| 5.3.4    | Spectroscopie de photoélectrons X (XPS) . . . . .                              | 192        |
| 5.4      | Impact de la température de pyrolyse sur les propriétés d'absorption . . . . . | 196        |
| 5.4.1    | Mouillabilité . . . . .                                                        | 196        |
| 5.4.1.1  | Energie de surface . . . . .                                                   | 199        |
| 5.4.1.2  | Dépôt de sodium oxydé . . . . .                                                | 199        |
| 5.4.1.3  | Pression d'intrusion . . . . .                                                 | 200        |
| 5.4.2    | Capacité d'absorption . . . . .                                                | 201        |
| 5.4.2.1  | Après une centaine de cycles de compression . . . . .                          | 204        |
| 5.4.2.2  | Cas particulier des éponges à 700 °C et 800 °C . . . . .                       | 205        |
| 5.5      | Impact de la température de pyrolyse sur les propriétés mécaniques . . . . .   | 206        |
| 5.5.1    | Propriétés mécaniques : courbes de contrainte-déformation . . . . .            | 206        |
| 5.5.2    | Hydrophobie et morphologie après compression . . . . .                         | 208        |
| 5.5.3    | Caractéristiques mécaniques : module d'Young et reprise élastique . . . . .    | 210        |
| 5.6      | Conclusion du chapitre B.V . . . . .                                           | 212        |
|          | <b>Conclusion générale</b>                                                     | <b>213</b> |
|          | <b>Annexes</b>                                                                 | <b>217</b> |
| <b>A</b> | <b>Annexes du Chapitre 3 - Eponges en cellulose</b>                            | <b>218</b> |
| <b>B</b> | <b>Analyse thermique</b>                                                       | <b>221</b> |
| <b>C</b> | <b>Mesures de la densité et de la porosité des échantillons</b>                | <b>222</b> |
| C.1      | Densité apparente . . . . .                                                    | 222        |
| C.2      | Densité du squelette . . . . .                                                 | 222        |
| C.3      | Détermination du volume poreux et de la porosité . . . . .                     | 224        |
| <b>D</b> | <b>Analyses chimiques</b>                                                      | <b>225</b> |
| D.1      | Interactions rayonnement-matière . . . . .                                     | 225        |
| D.2      | Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) . . . . .                           | 227        |
| D.3      | Spectroscopie d'absorption UV-visible (UV) . . . . .                           | 228        |
| D.4      | Spectroscopie Raman . . . . .                                                  | 228        |
| D.5      | Analyse élémentaire . . . . .                                                  | 230        |
| D.6      | Spectroscopie de photoélectrons X . . . . .                                    | 230        |

|          |                                                          |            |
|----------|----------------------------------------------------------|------------|
| <b>E</b> | <b>Techniques d'imagerie</b>                             | <b>232</b> |
| E.1      | Interactions électron-matière . . . . .                  | 232        |
| E.1.1    | Electrons secondaires . . . . .                          | 233        |
| E.1.2    | Electrons rétrodiffusés . . . . .                        | 233        |
| E.1.3    | Electrons Auger . . . . .                                | 233        |
| E.1.4    | Rayons X . . . . .                                       | 233        |
| E.2      | Microscopie électronique à balayage (MEB) . . . . .      | 234        |
| E.3      | Microscopie électronique en transmission (MET) . . . . . | 234        |
|          | <b>Bibliographie</b>                                     | <b>235</b> |



# Introduction générale

Le carbone est l'un des éléments chimiques les plus intéressants. A l'état naturel, il se trouve sous trois formes différentes : le carbone amorphe, le diamant et le graphite. A partir des années 1980, d'autres formes allotropiques du carbone ont été découvertes : les fullerènes (1985) par Kroto, Curl et Smalley, les nanotubes de carbone (1991) par Iijima, et le graphène (2004) par Geim et Novoselov. A l'aide de calculs et de simulations, la communauté scientifique a prédit des propriétés exceptionnelles aux matériaux carbonés, et depuis leur découverte, les chercheurs tentent de les confirmer par l'expérience.

Ainsi, les matériaux carbonés, dont en particulier les nanotubes de carbone et le graphène, présentent des propriétés électroniques, thermiques, optiques et mécaniques particulières, offrant une large gamme de domaines d'application à leur utilisation : l'énergie, l'électronique, les composites, les revêtements, les biotechnologies, l'environnement, etc. La compréhension et le contrôle des propriétés des matériaux carbonés sont devenus des enjeux majeurs dans la recherche, impactant à des niveaux plus ou moins importants leurs applications.

Du fait de leurs dimensions exceptionnelles (diamètre de l'ordre du nanomètre et longueur de l'ordre du micromètre), les nanotubes de carbone se révèlent être d'un intérêt tout particulier pour le domaine de la nanofluidique. La nanofluidique se définit comme l'étude du comportement des fluides, dans un système dont au moins une des dimensions est à l'échelle nanométrique [1]. L'ordre de grandeur observé est donc celui des molécules. Les contraintes appliquées sont telles que les propriétés des fluides et/ou des objets nanométriques sont modifiées par rapport aux échelles plus grandes.

Le nano-confinement et la nanofluidique ont de nombreux domaines d'application en biologie, en chimie et en science des matériaux tels que le stockage de gaz, la catalyse et autres réactions chimiques, la dynamique des polymères, l'ultrafiltration, la conversion d'énergie et la désalinisation.

Bien que les nanotubes de carbone représentent un grand intérêt pour de nombreux domaines d'application, la mixité de leurs caractéristiques (en particulier leur chiralité et leur diamètre) limitent la compréhension des phénomènes observés et leur utilisation dans les nanotechnologies. Dans le but de dépasser ce frein, nous nous sommes intéressés à l'élaboration de nouveaux nano-conteneurs<sup>1</sup> à base de nanotubes de carbone, mais dont la chiralité aurait été au préalable sélectionnée. Cette sélection a été réalisée par une individualisation des nanotubes au sein d'une solution aqueuse à base de polymères et de tensioactifs, avant de réaliser un gradient de densité. Après leur mise sous forme de fagots, ces nanotubes à chiralité unique ont été testés sous hautes pressions et en présence d'eau, pour évaluer leurs propriétés physiques et leur interaction avec l'eau dans le domaine du nano-confinement.

Afin d'étudier cette interaction carbone-eau à de plus grandes échelles, nous nous sommes intéressés aux éponges (super)hydrophobes en carbone, ou à base de matériaux carbonés, dans

---

1. les nano-conteneurs sont des canaux nanométriques ou des matériaux dont les cavités sont de l'ordre du nanomètre, au sein desquels peuvent s'insérer de petites molécules ou des chaînes moléculaires.

une optique de dépollution des eaux. Ce projet s'inscrit dans la volonté actuelle de limiter les impacts environnementaux de l'activité humaine sur la planète.

Suite à l'expansion de l'industrie pétrolière depuis les années 60, la faune et la flore (aquatiques et terrestres) ne cessent de subir de multiples pollutions mettant en cause le pétrole et ses dérivés, ou autres huiles lourdes. Afin de répondre à ce problème, de nouveaux absorbants à base de carbone et/ou de polymères ont été développés. Sous forme alvéolaire, ces matériaux carbonés présentent de nombreux avantages : chimiquement inerte, très faible densité, grande capacité d'absorption des polluants, résistance à la combustion et/ou à la compression.

Dans le cadre de notre étude, nous nous sommes intéressés à l'élaboration d'une nouvelle éponge hydrophobe et oléophile à base de carbone, dont la résistance mécanique permettrait l'élimination du polluant par simple compression et la régénération de l'absorbant. Le choix du matériau de base est une étape fondamentale qui va moduler les propriétés finales de l'éponge. L'interaction entre ces éponges et l'eau est un élément primordial à prendre en compte, puisque ces matériaux doivent posséder une absorption sélective vis-à-vis des polluants.

Cette thèse est divisée en deux parties. La première partie, divisée en trois chapitres, concerne les nano-conteneurs à base de nanotubes de carbone à chiralité unique. La seconde, divisée en cinq chapitres, concerne quant à elle les éponges (super)hydrophobes à base de carbone pour la dépollution des eaux.

Dans la première partie, le chapitre 1 présentera de façon générale les nanotubes de carbone, leurs méthodes d'élaboration et leurs propriétés. Puis, nous verrons les méthodes de séparation par chiralité, d'agrégation des nanotubes de carbone et de suppression des polymères et tensioactifs présents sur les nanotubes.

Dans le chapitre 2, les techniques expérimentales relatives aux expériences de séparation en chiralité et de mise sous pression seront présentées. La technique de photoluminescence d'excitation sera également décrite.

Les résultats concernant l'élaboration et la caractérisation des nouveaux nano-conteneurs à base de nanotubes de carbone à chiralité sélectionnée seront présentés dans le chapitre 3. Dans un premier temps, l'individualisation des nanotubes de carbone, ainsi que leur séparation en chiralité, seront confirmées par différentes techniques analytiques. La formation de fagots de nanotubes et la suppression des polymères et tensioactifs seront ensuite abordées. Par la suite, le comportement sous hautes pressions des fagots de nanotubes sera discuté, ainsi que leur interaction avec l'eau.

Dans la seconde partie de cette thèse, le chapitre 1 fera un bilan des différentes méthodes de dépollution existantes, avant d'aborder les propriétés des matériaux alvéolaires (éponges), et de réaliser un état de l'art sur les éponges absorbantes hydrophobes pour la dépollution.

Dans le chapitre 2, les méthodes d'élaboration et les techniques analytiques relatives à la fabrication d'éponges (super)hydrophobes à base de carbone, utilisées au cours de cette étude, seront décrites.

Dans le chapitre 3, différents procédés de greffages de nanotubes de carbone et de dépôts de polymères hydrophobes seront discutés, dans le but d'obtenir un matériau hydrophobe à partir d'éponges en cellulose.

Le chapitre 4 abordera les différents paramètres nécessaires à l'élaboration d'éponges en poly(diméthylsiloxane) à l'aide d'un structurant porogène. L'influence de l'ajout de charges carbonées sur les propriétés physiques, mécaniques et d'absorption du matériau sera évaluée.

Le chapitre 5 présentera les résultats obtenus pour une éponge en carbone, élaborée par pyrolyse d'une éponge en mélamine-formaldéhyde. Dans un premier temps, l'évolution des propriétés physico-chimiques du matériau en fonction du traitement thermique sera abordée. Dans un second temps, l'impact de la température de pyrolyse sur les propriétés mécaniques et d'absorption des éponges sera analysé.

Enfin, les annexes présenteront les éléments supplémentaires relatifs au chapitre sur les éponges en cellulose, avant de décrire plus en détails l'ensemble des techniques expérimentales (thermiques, physiques, chimiques et d'imagerie) utilisées au cours de cette étude.



## Première partie

# Nouveaux nano-conteneurs à base de nanotubes de carbone à chiralité sélectionnée

# Introduction de la première partie

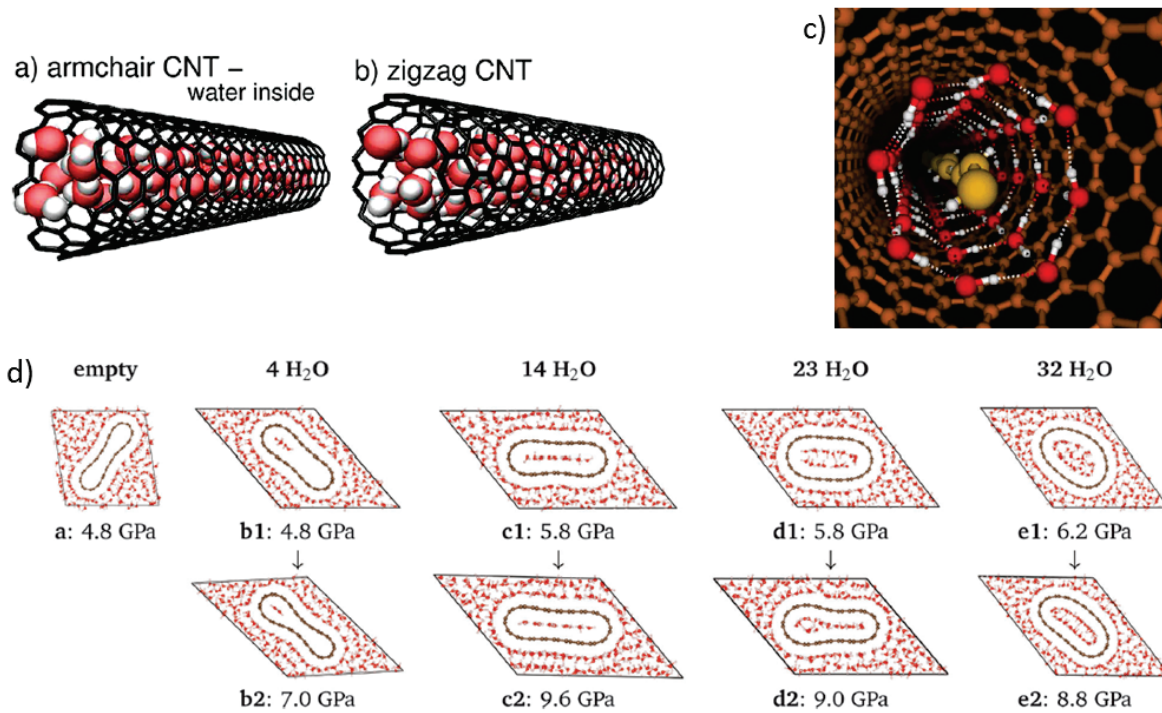
Les nanotubes de carbone représentent de bons systèmes hydrophobes et confinés (réseau hôte-invité), dont le diamètre à l'échelle nanométrique permet d'étudier la structure moléculaire à une dimension, le transport moléculaire et les propriétés nanofluidiques presque sans friction (à l'intérieur) [2, 3]. Ces canaux à une dimension (1D) imitent également les systèmes biologiques tels que les aquaporines (protéines membranaires formant des pores) [2, 4] et font de bonnes nano-sondes pour des applications biologiques [5].

Les nanotubes de carbone en tant que nano-conteneurs peuvent être remplis par de l'argon, du néon, de l'hélium, des fullerènes, du dioxyde de carbone ou de l'eau. Bien que l'idée que l'eau puisse s'insérer au sein d'un nanotube de carbone hydrophobe est contre-intuitif, cela a été prouvé par des simulations et des expériences [3, 5, 6].

Dans le domaine des hautes pressions, le nanotube de carbone joue le rôle de nano-enclume dont le confinement interne permet une nano-structuration de la molécule présente à l'intérieur, en corrélation avec la réponse mécanique du nanotube à la pression [5]. En effet, sous hautes pressions, l'effondrement radial ou « collapse » du nanotube de carbone induit une modification de la géométrie du nano-confinement. Il peut également servir de nano-creuset sous pression et sous température, pour créer de nouveaux systèmes moléculaires. De plus, la présence de molécules au sein du tube modifie également ses processus d'effondrement.

En fonction du taux de remplissage en eau et de la pression, la géométrie de la nano-cavité sera contrôlée, ce qui permettra de former des chaînes moléculaires (1D), des nano-rubans (2D) ou des nanotubes moléculaires (1D) d'eau [5] (Figure 1). Les propriétés électroniques et mécaniques des nanotubes, mais également les propriétés de l'eau elle-même, seront altérées [4, 5, 7, 8].

Les objectifs de notre étude sont donc d'élaborer de nouveaux nano-conteneurs à base de nanotubes de carbone mono-parois, dont la chiralité aura été sélectionnée au préalable par la méthode de séparation aqueuse à deux phases (« Aqueous Two-Phase »). De plus, ces nano-conteneurs en nanotubes seront présents sous la forme de fagots, dont la mise sous hautes pressions et hautes températures pourraient permettre la création de liaisons covalentes C-C de type  $sp^3$  entre les parois, et donc l'obtention de nouveaux systèmes carbonés ou mixtes comparables structurellement à certaines zéolithes.



**Figure 1** – Représentations de nanotubes de carbone lors du confinement de molécules d'eau. a) et b) représentent un flux d'eau à l'intérieur de nanotubes de carbone de type « armchair » et zigzag [1]. c) représente une chaîne moléculaire d'eau 1D (en jaune) entouré par un nanotube moléculaire d'eau 1D (en rouge et blanc), au sein d'un nanotube de carbone (en orange) [7]. d) Modélisations de sections transverses de nanotubes de carbone effondrés et remplis avec différentes quantités d'eau, sous différentes pressions [5]. Des nano-rubans (c1) ou des nanotubes moléculaires d'eau effondrés (e2) sont visibles à l'intérieur des nanotubes de carbone.

# Chapitre 1

## Etude bibliographique

Les nanotubes de carbone ont le potentiel d'être des nano-conteneurs moléculaires 1D remarquables, permettant d'étudier les effets du nano-confinement jusqu'à des conditions de « 1-file filling »<sup>1</sup>. Néanmoins, les prérequis pour l'étude de la physico-chimie moléculaire 1D dans ces conditions de confinement, est la maîtrise de la géométrie des nanotubes : en diamètre et en chiralité. Il est donc nécessaire d'explorer les possibilités offertes par les méthodes de synthèse et de tri, pour réaliser cette sélection.

Dans ce chapitre, les différentes méthodes de synthèse des nanotubes de carbone, ainsi que leurs propriétés, seront présentées après l'étude de leur structure. Un état de l'art sur les différentes méthodes post-synthèse de séparation des nanotubes de carbone mono-parois (SWCNT) par chiralité sera développé par la suite : la chromatographie échangeuse d'ions à base de fragments d'ADN, la chromatographie sur gel, l'ultracentrifugation à gradient de densité, et la séparation « Aqueous Two-Phase ». Ceci permettant l'obtention de solutions de nanotubes SWCNT aux propriétés chimiques, physiques et électroniques uniformes. Puis l'élaboration de fagots de nanotubes SWCNT à chiralité unique, à l'aide de sels alcalins ou alcalino-terreux, sera décrite. Enfin, une étape supplémentaire de lavage, dialyse ou pyrolyse permettant de supprimer les tensioactifs et/ou polymères de ces matériaux, créant ainsi de nouveaux nano-conteneurs, sera présentée.

### 1.1 Nanotubes de carbone

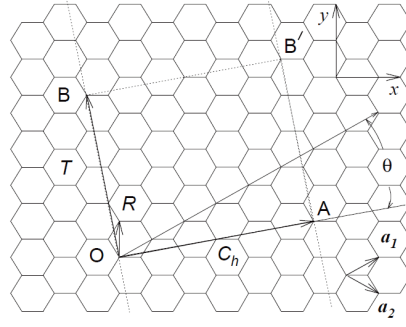
#### 1.1.1 Structure et propriétés

Le nanotube de carbone se définit comme étant une forme unidimensionnelle du carbone, pouvant être décrite par l'enroulement d'un feuillet de graphène. En considérant un réseau d'atomes de carbone d'un feuillet de graphène, il est possible de décrire chaque point du réseau en définissant un point d'origine O et deux vecteurs  $\vec{a}_1$  et  $\vec{a}_2$  (Figure 1.1).

Lors de l'enroulement du feuillet, les points O et A se superposent. Le vecteur  $\overrightarrow{OA}$  est alors appelé vecteur chiral et peut être décrit comme une combinaison linéaire des deux vecteurs de base  $\vec{a}_1$  et  $\vec{a}_2$  :  $OA = n \vec{a}_1 + m \vec{a}_2$  avec n et m deux entiers. Le vecteur chiral définit le diamètre du nanotube. L'angle  $\theta$  que ce vecteur forme avec le vecteur  $\vec{a}_1$  est appelé angle chiral [9–12]. La structure propre de chaque nanotube dépend de ce vecteur chiral. Il déterminera également

---

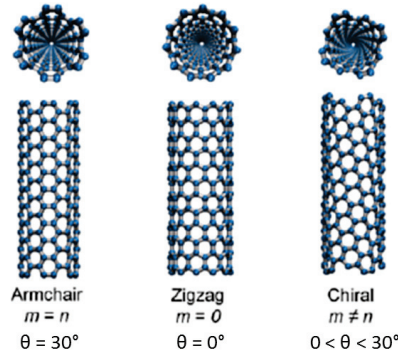
1. « remplissage à file unique » : les molécules confinées se suivent les unes derrière les autres sur une même ligne



**Figure 1.1** – Réseau en nid d’abeille d’un feuillet de graphène pour la construction d’un nanotube de carbone ([9]).

les propriétés optiques et électroniques [9–13]. Par convention, un nanotube sera décrit par ses indices de chiralité, soit un nanotube de type  $(n,m)$ .

En fonction de l’angle chiral, trois types de nanotubes seront décrits. Si l’angle vaut  $30^\circ$ ,  $n$  et  $m$  sont égaux, et le tube est appelé « armchair » [9, 11–13]. Si l’angle est nul, alors  $m$  est également nul, et le tube est désigné par le terme « zig-zag ». Enfin si l’angle est quelconque, le tube est dit « chiral » (Figure 1.2).



**Figure 1.2** – Les différents types de nanotubes de carbone selon les valeurs de  $(n,m)$  (adapté de [www.ks.uiuc.edu](http://www.ks.uiuc.edu)).

Les nanotubes de carbone sont des nano-objets fort intéressants pour de nombreux domaines d’applications tels que l’électronique, les transistors, le stockage d’énergie, l’environnement, les composites, les revêtements, les biotechnologies, etc, du fait de leurs propriétés électroniques, thermiques, optiques et mécaniques [12–15]. En effet, un nanotube de carbone peut atteindre un module d’Young de l’ordre du TPa [14, 16–24]. Néanmoins, les nanotubes mono-parois (SWCNT) conservent une grande flexibilité [14] et peuvent se courber jusqu’à des angles de  $110^\circ$  [20–22, 25], voire  $180^\circ$  [?, 26]. Pour les nanotubes métalliques, la résistivité électrique est de l’ordre de  $10^{-8}$  à  $10^{-4} \Omega.m$  [14, 21–23, 27] selon la chiralité du nanotube de carbone, soit très supérieure à celle des métaux. Leur conductivité thermique va de 3000 à 6600  $W.m^{-1}.K^{-1}$  [20–24, 28], soit bien plus grande que celle des métaux. Les nanotubes de carbone sont également stables thermiquement : jusqu’à  $400^\circ C$  à l’air et  $1500^\circ C$  sous vide [20, 29].

Malgré leurs propriétés exceptionnelles, les nanotubes de carbone ne sont pas encore totalement intégrés dans leurs domaines d’application, en particulier, du fait de la grande diversité de chiralités qui peut être obtenue lors de la synthèse des nanotubes.

### 1.1.2 Méthodes de synthèse

Il existe de nombreuses méthodes de synthèse des nanotubes de carbone. Cependant, chacune d'elles est basée sur trois éléments : la source de carbone, les catalyseurs sous forme de nanoparticules et une source d'énergie [13]. Lorsque la source de carbone est sous forme solide, il est nécessaire de sublimer le graphite pour former les nanotubes de carbone. Cette sublimation n'ayant lieu qu'au-dessus de 3200 °C, ce type de synthèse est appelé « méthodes hautes températures ». Dans le cas où la source de carbone est liquide ou gazeuse, la synthèse se déroule entre 350 et 1000 °C. On parlera alors de « méthodes moyennes ou basses températures ». Dans ce type de synthèse, les nanoparticules métalliques servent de catalyseurs pour la réaction de décomposition de la source de carbone.

En l'absence de catalyseurs, les méthodes dites « hautes températures » produisent des nanotubes de carbone multi-parois. Les nanotubes de carbone mono-parois (SWCNT) sont obtenus en présence d'une petite quantité de métaux (fer, molybdène, cobalt, nickel, yttrium, etc), de manière majoritaire (décharge à arc électrique) ou totale (ablation laser). D'autres sous-produits sont créés pendant la synthèse : fullerènes, suies, carbone amorphe [13,14,20,30]. De plus, les catalyseurs métalliques peuvent encore être présents sous forme de traces, ce qui nécessite plusieurs étapes de purification, qui peuvent endommager la structure des nanotubes. Ces méthodes ont beaucoup été utilisées dans les années 1990, mais sont de plus en plus abandonnées au profit des méthodes dites « moyennes ou basses températures » où le contrôle des conditions de synthèse est facilité [13,30].

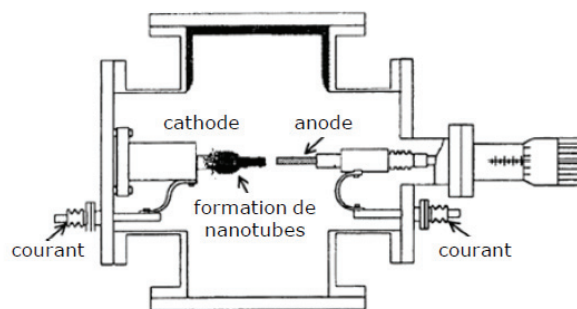
Les méthodes à moyennes températures produisent des nanotubes de qualité cristalline inférieure mais induisent peu de sous-produits carbonés du fait de leurs conditions plus homogènes. Il est également possible d'orienter la croissance des tubes en jouant sur les conditions opératoires. Grâce à ce contrôle sur les conditions de croissance, il est possible d'améliorer la pureté et la sélectivité des nanotubes, de sorte de produire des lots enrichis de nanotubes de carbone à faible diamètre et grand angle chirale, notamment les (6,5) et les (7,5) [13]. Ces nanotubes sont alors produits selon une méthode appelée « CoMoCAT » où le cobalt et le molybdène servent de catalyseurs, et le monoxyde de carbone de source de carbone. De plus, ces méthodes sont réalisables à grande échelle contrairement aux méthodes à hautes températures.

Dans la suite de cette partie, quelques méthodes de synthèses seront décrites de manière succincte : décharge à arc électrique, ablation laser, dépôt en phase vapeur.

#### 1.1.2.1 Décharge à arc électrique

Ce procédé à hautes températures est identique à la méthode de synthèse des fullerènes. Elle est réalisée dans une chambre remplie de gaz inerte (hélium ou argon). Une différence de potentiel est appliqué entre deux électrodes de graphite refroidies à l'eau. Au cours de la synthèse, les deux électrodes sont rapprochées progressivement l'une de l'autre, jusqu'à atteindre une distance suffisamment petite pour produire un arc électrique entre les électrodes (Figure 1.3). A ce moment là, une partie de l'anode se sublime, formant un plasma entre les électrodes où la température peut atteindre 6000 °C et induire la sublimation du graphite [13,31]. Les conditions sont telles que les atomes de carbone sont éjectés du solide et se déposent sur les zones froides de la chambre. Les nanotubes se formeront alors majoritairement sur la cathode [13,30]. Dans le cas des nanotubes mono-parois, ils seront présents dans la collerette entourant la cathode [13,31].

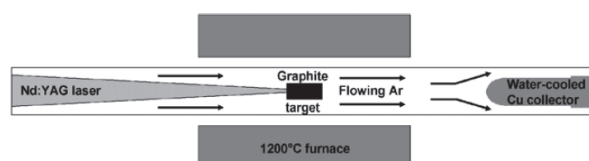
Dans cette technique, la nature des nanotubes de carbone dépendra de la composition de l'anode : graphite pur ou additivé de particules métalliques. Leur quantité et leur qualité dépendront du mélange initial en métal/carbone. Il est possible d'obtenir des SWCNT avec un diamètre moyen de 1,35 nm et une faible dispersion en taille ( $\pm 0,1$  nm). Néanmoins, une forte distribution chirale est obtenue. Les nanotubes se regroupent en fagots, formés typiquement par plusieurs dizaines de tubes.



**Figure 1.3** – Schéma de la méthode de synthèse des nanotubes de carbone par arc électrique [21].

### 1.1.2.2 Ablation laser

Cette méthode est également une synthèse hautes températures. Un four avec un tube en quartz est utilisé avec une température contrôlée. Au centre du tube est placée une cible de graphite. La température du four est montée à 1000-1200 °C en présence d'un flux de gaz inerte, après avoir retiré l'air présent à l'intérieur. Un laser de puissance sert à vaporiser la cible de graphite. Du fait de la présence du flux de gaz inerte, la phase vapeur à base de carbone est déplacée, se coalesce et finit par se déposer sur un collecteur en cuivre refroidie à l'eau (Figure 1.4). Le laser utilisé peut être pulsé (Nd :YAG ; neodymium-doped yttrium aluminium garnet) ou continu (dioxyde de carbone) [13,30,31]. Une variante consiste à utiliser un four solaire pour réaliser la sublimation [13]. Comme dans la méthode précédente, les nanotubes forment des fagots avec une distribution en diamètre relativement étroite.



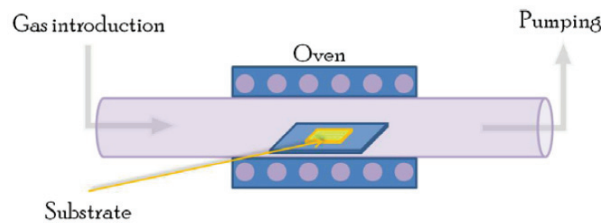
**Figure 1.4** – Schéma du procédé d'ablation laser pour produire des nanotubes de carbone [13].

### 1.1.2.3 Dépôt en phase vapeur

La méthode de dépôt (catalytique) en phase vapeur (notée CVD) correspond à la décomposition catalytique d'une vapeur d'hydrocarbure sur une surface métallique à des températures de 600-1200 °C (Figure 1.5). Les catalyseurs serviront de sites de nucléation pour la croissance des nanotubes de carbone [13,14,22,30,31]. Cette méthode à moyenne température est préférée aux précédentes du fait du meilleur contrôle des conditions de croissance. A l'heure actuelle,



c'est la seule méthode permettant de produire des nanotubes de carbone individualisés [13]. Cette méthode de synthèse peut être subdivisée en deux types selon la nature des catalyseurs : catalyseurs créés *in-situ* et catalyseurs supportés.



**Figure 1.5** – Schéma de la méthode de dépôt chimique et catalytique en phase vapeur CCVD (Catalytic Chemical Vapor Deposition) [13].

Dans le premier cas, le précurseur du catalyseur métallique est introduit sous forme gazeuse. Les particules de catalyseurs se formeront *in-situ* dans la phase gazeuse. Les composés organométalliques sont souvent utilisés comme précurseurs, sous forme gazeux (monoxyde de carbone, acétylène, éthylène, éthane, méthane), liquide ou solide, ou encore dissous dans un solvant organique qui jouera lui le rôle de source de carbone (benzène, n-hexane, xylène, toluène) [13]. Cette technique est notamment utilisée pour le procédé appelé HiPCO (High Pressure CO conversion) où le monoxyde de carbone est la source de carbone. Les pressions sont de l'ordre de 1 à 10 atm, à des températures de 800-1200 °C [13,30,31]. Des distributions en diamètre très larges peuvent être ainsi obtenues pour des SWCNT.

Dans le cas des catalyseurs supportés, le dépôt de catalyseurs est réalisé sur des supports inertes chimiquement. Les catalyseurs employés sont souvent des métaux de transition tels que le nickel, le fer et le cobalt, mais certains métaux nobles peuvent aussi être utilisés [13]. Les sources de carbone utilisées sont des hydrocarbures gazeux telles que le méthane, l'éthylène ou l'acétylène, qui sont dilués dans un gaz inerte support (azote, hélium ou argon). Les températures mises en jeu sont de l'ordre de 500-1000 °C, avec une pression allant de quelques Pa à la pression atmosphérique. Le contrôle de la taille des particules du catalyseur permet d'avoir une certaine maîtrise de la distribution en taille des nanotubes.

Les méthodes à basses températures sont basées sur la techniques CCVD dans laquelle la source d'énergie thermique est remplacé par un plasma (PE-CCVD) ou un laser (LA-CCVD). Ces méthodes à basses températures permettraient d'intégrer directement les nanotubes de carbone dans les procédés de fabrication des appareils microélectroniques et optoélectroniques [13,22,30].

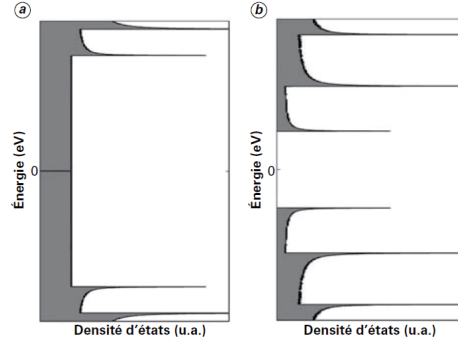
### 1.1.3 Propriétés électroniques

Comme vu précédemment, les propriétés électroniques d'un nanotube de carbone vont dépendre des indices  $(n,m)$ , c'est-à-dire de l'enroulement du feuillet de graphène sur lui-même.

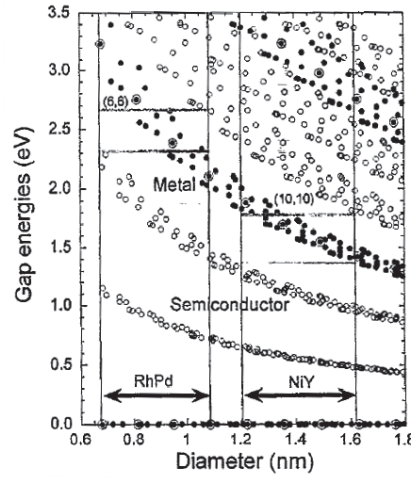
Lorsque le nanotube de carbone possède des états électroniques au niveau de Fermi, on parlera de nanotube métallique (Figure 1.6). Dans le cas contraire, il y aura apparition d'une bande interdite, appelée gap, et on parlera de nanotube de carbone semi-conducteur [10].

Dans le cas des nanotubes mono-parois (SWCNT), la largeur de la bande interdite sera inversement proportionnelle au diamètre [12,32] (Figure 1.7).





**Figure 1.6** – Densité d'états d'un nanotube de carbone métallique (a) et semi-conducteur (b) [10]. Les maximums d'énergie formant des lignes horizontales correspondent aux singularités de van Hove.

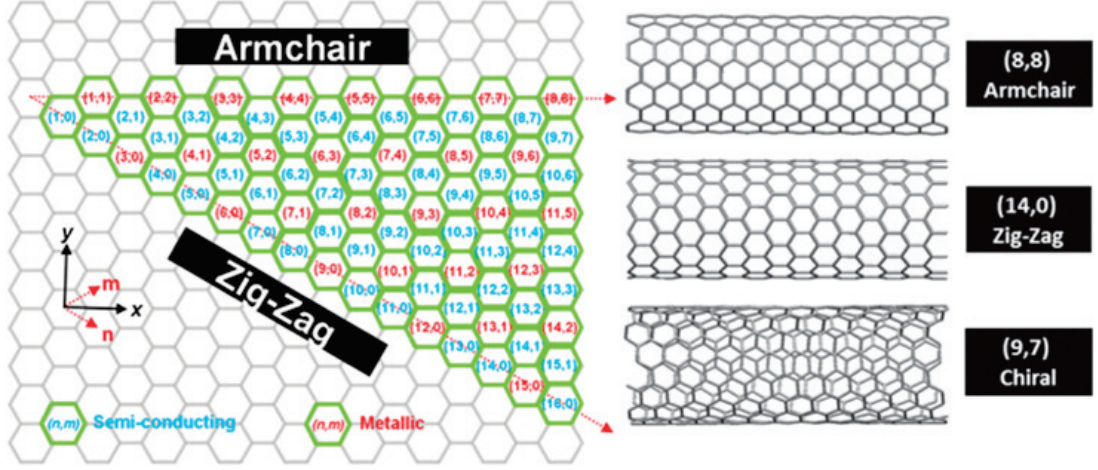


**Figure 1.7** – Largeur de la bande interdite (gap) en fonction du diamètre des nanotubes [32]. Les cercles à fond noir représentent les nanotubes métalliques et ceux à fond clair les semi-conducteurs.

De manière générale, si la différence  $(n-m)$  est un multiple de 3, le nanotube de carbone a un caractère métallique, sinon il sera semi-conducteur [11,12]. Ainsi, tous les tubes dits « armchair » où  $n$  et  $m$  sont égaux, seront métalliques (Figure 1.8). Dans le cas des nanotubes de carbones SWCNT, environ un tiers des chiralités seront métalliques [12,32].

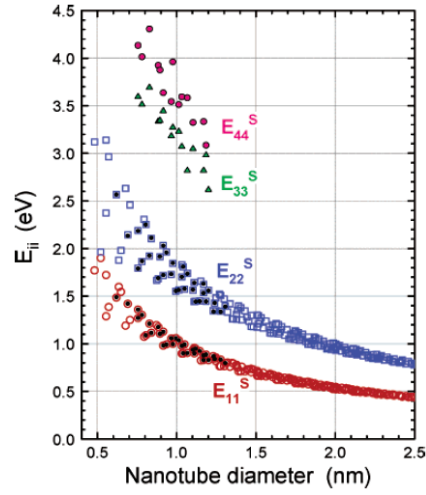
La densité d'états électroniques des nanotubes de carbone présente des pics liés à leur caractère 1D appelés « singularités de van Hove ». Les propriétés optiques des nanotubes de carbone vont dépendre des transitions optiques entre ces singularités [9–12,32,34–36].

La transition optique entre les deux singularités de van Hove les plus proches de la bande de valence et de conduction (dans le schéma de densité d'états électroniques) est nommée  $E_{11}$ . Pour le niveau suivant, la transition optique est désignée par  $E_{22}$  [11,34–36]. A partir de ces deux transitions optiques (première et seconde transitions optiques de van Hove), la chiralité d'un nanotube peut être déterminée par photoluminescence d'excitation (PLE) [37] ou par spectrofluorimétrie, comme montrée par Bachilo *et al.* [35]. Depuis plusieurs années, le diagramme de Kataura est un outil fort utile pour les études des nanotubes de carbone par voie optique [36,38]. Ce diagramme correspond à la représentation des transitions optiques  $E_{ii}$  en fonction du diamètre des tubes, corrigé pour tenir compte du caractère excitonique de l'absorption (Figure



**Figure 1.8** – Structure physique et électronique des nanotubes de carbone [33]. Le caractère semi-conducteur ou métallique de chaque chiralité  $(n,m)$  est donné.

1.9).



**Figure 1.9** – Transitions optiques  $E_{ii}$  en fonction du diamètre des nanotubes semi-conducteurs. Les symboles pleins sont des données expérimentales tandis que les vides sont des prédictions [36].

### 1.2 Méthodes de séparation des nanotubes de carbone par chiralité

En 2002, O’Connell *et al.* [34] proposent une méthode pour isoler les nanotubes de carbone, en les dispersant dans l’eau à l’aide d’un tensioactif, le dodécyl sulfate de sodium (SDS). Soumis à des ultrasons, les fagots de nanotubes de carbone éclatent dans l’eau. A l’aide d’une étape supplémentaire de centrifugation, les fagots de nanotubes sédimentent tandis que le surnageant est fortement enrichie en nanotubes individualisés. Dans ce processus, la partie hydrophobe des tensioactifs vient en contact des parois du nanotube, tandis que la partie hydrophile permet la dispersion dans l’eau. En présence du SDS, les dispersions de nanotubes de carbone sont plus stables, et il est possible d’observer l’émission de lumière par les nanotubes individualisés au cours d’un processus de photoluminescence [34]. Si les nanotubes sont agrégés en fagots ou si le milieu est acidifié, l’intensité de la photoluminescence sera fortement réduite [34]. Les indices chiraux (n,m) sont assignés sur la base des transitions optiques de premier et de second ordre des nanotubes SWCNT semi-conducteurs (absorbances et transitions de fluorescence) [35,36], et les modes RBM (radial breathing modes) en spectroscopie Raman [39]. La présence de nanotubes SWCNT métalliques ne peut être déterminée par photoluminescence d’excitation à cause d’un rendement quantique trop faible en photoluminescence [40]. Néanmoins, ces chiralités pourront être assignées par spectroscopie d’absorption UV-visible [35,36].

La grande variété de chiralités, de diamètres et de propriétés électroniques et optiques, obtenue lors des synthèses de nanotubes de carbone est un frein majeur pour l’utilisation de ces derniers dans les appareils électroniques. En effet, ce domaine d’application nécessite des propriétés uniformes dans les nanomatériaux [41]. Comme nous l’avons vu précédemment, les propriétés électroniques des nanotubes mono-parois (SWCNT) dépendent de la manière dont le feuillet de graphène est enroulé sur lui-même pour former le nanotube de carbone, c’est-à-dire selon sa chiralité. Pour obtenir des propriétés électriques et optiques uniformes, les nanotubes SWCNT devront être monodisperses en diamètre et en chiralité [41]. Depuis plusieurs années, de nombreuses recherches ont été développées afin de séparer les nanotubes de carbone selon leur chiralité après leur synthèse, telles que la chromatographie échangeuse d’ions à base de fragments d’ADN, la chromatographie sur gel, l’ultracentrifugation à gradient de densité, la séparation à deux phases aqueuses ou « Aqueous Two-Phase separation » [42]. D’autres techniques basées sur l’utilisation de courants électriques peuvent aussi être appliquées [41,42].

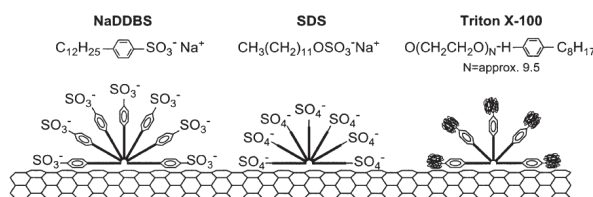
Chacune de ces techniques présente des avantages et des inconvénients qui sont présentés dans la suite de ce chapitre.

#### 1.2.1 Solubilisation des nanotubes de carbone mono-parois dans l’eau

Les nanotubes de carbone sont difficiles à disperser en milieu organique ou aqueux, et forment facilement des fagots du fait d’une forte attraction de type Van der Waals entre les tubes [43]. Afin de faciliter leur dispersion dans l’eau, des modifications chimiques ou, l’emploi de tensioactifs ou polymères peuvent être envisagés. Dans leur article, Islam *et al.* [43] étudient différents types de tensioactifs pour obtenir une solution aqueuse stable de nanotubes de carbone mono-parois (SWCNT), possédant une grande fraction de nanotubes individualisés. L’emploi des ultrasons

de faible puissance durant une longue période est nécessaire à l'obtention de ce type de solution. Néanmoins, le rapport de concentration entre nanotubes de carbone et tensioactif est également un paramètre majeur.

L'adsorption des tensioactifs à la surface des nanotubes se fait sous la forme d'hémi-micelles qui enveloppent la surface, et dont les interactions vont dépendre de la longueur de la chaîne alkyle, la taille des groupements de tête et de leur charge (Figure 1.10). Par analogie avec le cas du graphène, Islam *et al.* en déduit que le dodécyl sulfate de sodium (SDS) aura une plus faible interaction avec la surface des nanotubes, comparé aux autres tensioactifs, puisqu'il ne possède pas de cycle benzénique [43]. Possédant des doubles liaisons C=C, ce cycle permet de réaliser des interactions de type  $\pi$ - $\pi$  ou «  $\pi$ -stacking », et donc d'augmenter l'accroche et le recouvrement des molécules de tensioactifs à la surface des nanotubes. De même, il est plus probable énergétiquement que les chaînes alkyles s'étendent le long du nanotube plutôt que de s'enrouler autour de son diamètre [43]. Plus cette chaîne sera longue, meilleur sera le résultat. De plus, la présence d'une tête polaire et chargée induit des effets de répulsion électrostatique entre les nanotubes. Ces interactions de type Coulombiennes s'ajoutent alors à la répulsion stérique entre les groupements, et permet ainsi une meilleure stabilisation [43]. Suite à cette étude, le dodécylbenzène sulfonate de sodium (SDBS) semble être le tensioactif le plus adéquate [43].



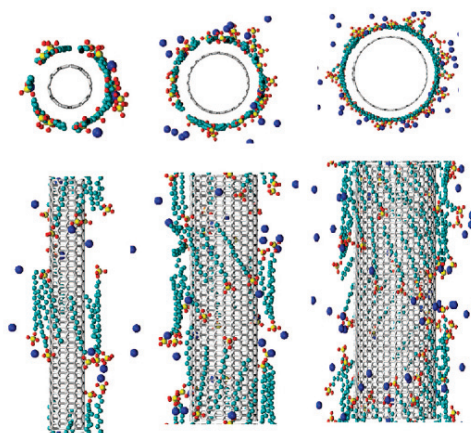
**Figure 1.10** – Représentation de l'adsorption des tensioactifs à la surface du nanotube [43].

Dans leur étude en 2004, Wenseleers *et al.* [44] comparent l'efficacité de plusieurs types de tensioactifs (ioniques, zwitterioniques et non-ioniques) à individualiser des nanotubes de carbone produits par arc électrique en solution aqueuse. Pour cela, les tensioactifs sont dissous dans l'eau à une concentration supérieure à leur concentration micellaire critique (CMC). Le choix est fait de ne pas utiliser les ultrasons pour éviter d'endommager ou de raccourcir les nanotubes. Une analyse d'absorption optique permet de vérifier l'individualisation des nanotubes SWCNT en référence aux transitions optiques de van Hove.

Bien que l'efficacité du SDBS ait été discutée précédemment, la présence du cycle aromatique pouvant perturber les propriétés électroniques des nanotubes SWCNT, limite l'analyse spectroscopique. Les sels biliaires tels que le deoxycholate de sodium (DOC) sont, quant à eux, transparents optiquement et démontrent une bonne solubilisation des nanotubes [44]. Néanmoins, le SDS permet de mieux solubiliser les impuretés présentes avec les nanotubes. Cette sélectivité se révèle fort intéressante dans le cas des méthodes de purification des nanotubes de carbone. Finalement, Wenseleers *et al.* préconisent l'utilisation de sels biliaires pour solubiliser et individualiser les nanotubes SWCNT à l'aide de micelles [44].

En 2009, deux structures concernant l'adsorption des tensioactifs à la surface des nanotubes sont envisagées [45]. La première correspond à une structure de micelle dans laquelle le nanotube de carbone forme le coeur et les tensioactifs des extensions radiales. La seconde correspond à

un dépôt des tensioactifs sous forme hémi-micellaire qui recouvre l'ensemble de la surface du nanotube. Dans tous les cas, la morphologie adoptée par les tensioactifs à la surface des nanotubes dépend de leur concentration, de leur force ionique, de la température mais aussi du diamètre et de la chiralité des nanotubes. D'après l'étude de Tummala *et al.* [45] sur le SDS, la morphologie dépend de la surface recouverte par les tensioactifs et surtout du diamètre du nanotube. En général, les tensioactifs sont alignés selon l'axe du nanotube. Plus le diamètre sera grand, plus la surface recouverte sera uniforme (Figure 1.11). Un autre effet prédominant correspond à la rigidité de la molécule de SDS. Les molécules de SDS peuvent être, soit planes et alignées plus ou moins selon l'axe du nanotube, soit s'enrouler autour de lui [45]. Dans ce cas, l'énergie nécessaire pour plier la molécule de SDS sera plus importante dans le cas d'un nanotube de petit diamètre que d'un gros. La solubilisation est une étape préalable à la séparation par diamètre ou chiralité. Elle sera couplée à d'autres procédés qui seront présentés plus loin.



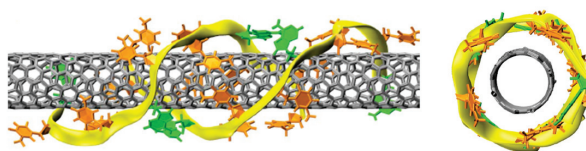
**Figure 1.11** – Modélisation de l'adsorption de SDS à la surface de nanotubes SWCNT (6,6), (12,12) et (20,20) respectivement, avec une densité de surface de  $0,98 \text{ nm}^2$  par groupement de tête. Les sphères bleues représentant les ions  $\text{Na}^+$ , les cyans les groupements  $\text{CH}_2$  ou  $\text{CH}_3$  de la queue du tensioactifs. Les sphères rouges et jaunes représentent les atomes d'oxygène et de soufre des têtes polaires du SDS [45].

### 1.2.2 Chromatographie échangeuse d'ions à base de fragments d'ADN

Cette technique permet de séparer des nanotubes de carbone de petits diamètres ( $d < 1,2 \text{ nm}$ ), à la suite de leur encapsulation par un brin d'ADN, permettant de les individualiser en solution aqueuse [41]. La chromatographie échangeuse d'ion (IEX pour ion-exchange chromatography) induit alors une séparation selon le type électronique (métallique ou semi-conducteur) et le diamètre des nanotubes [46–48].

Dans cette méthode, les fragments ou séquences d'ADN sont mélangés par dispersion ultrasonique aux nanotubes de carbone [46–48]. Un brin d'ADN va alors s'enrouler autour du nanotube de manière hélicoïdale permettant une dispersion efficace de ce dernier en solution aqueuse [46,47]. Le brin d'ADN se lie à la surface du nanotube de carbone par des liaisons non covalentes de type  $\pi$ - $\pi$  [46] (Figure 1.12).

La flexibilité du brin d'ADN permet de maximiser le contact avec le nanotube, tout en exposant les groupements sucre-phosphate à l'eau [46]. Ces groupements donneront une densité



**Figure 1.12** – Représentation de l'enroulement d'un brin d'ADN autour d'un nanotube (8,4). La couleur orange, verte et jaune représentent respectivement la thymine, l'adénine et le squelette [48].

de charge négative à la surface du nanotube, qui sera moins forte dans le cas des nanotubes métalliques du fait des charges opposées créées dans les nanotubes [46].

Le mélange ADN-nanotubes de carbone est fractionné en passant à travers une colonne chromatographique en présence d'un gradient de sel (thiocyanate de sodium NaSCN ou benzoate de sodium) [46,47]. De même, en fonction de la séquence d'ADN sélectionnée, des nanotubes de même diamètre mais de chiralité différente pourront être séparés [47,48].

Selon leur chiralité, les interactions entre les nanotubes recouverts d'ADN et la résine de la colonne chromatographique peuvent être de type électrostatiques (selon l'enrobage des tubes) et/ou électrodynamiques (forces de Van der Waals) [47,48].

Lors de l'étape de chromatographie échangeuse d'ion (IEX), les nanotubes de carbone semi-conducteurs de gros diamètres sortiront dans la première fraction de la colonne chromatographique, pendant que les nanotubes métalliques et semi-conducteurs de petits diamètres sortiront plus tard par élution [48]. Cet ordre d'élution peut être inversé en fonction du fragment d'ADN choisi [48].

Dans l'étude de Zheng *et al.* [46], la résine utilisée dans la colonne chromatographique est une résine échangeuse d'anion afin que celle-ci se lie aux groupements phosphate du brin d'ADN. Du fait de la réduction de la charge négative à la surface des nanotubes métalliques expliquée précédemment, l'élution des nanotubes métalliques sera plus rapide que celles des semi-conducteurs [46].

Néanmoins, la longueur des nanotubes joue également un rôle important et impacte la qualité de la séparation [41,46,47]. En réalisant au préalable un tri en fonction de la longueur des nanotubes à l'aide de la chromatographie d'exclusion stérique ou de gel perméation, l'efficacité de la chromatographie échangeuse d'ions est améliorée [47].

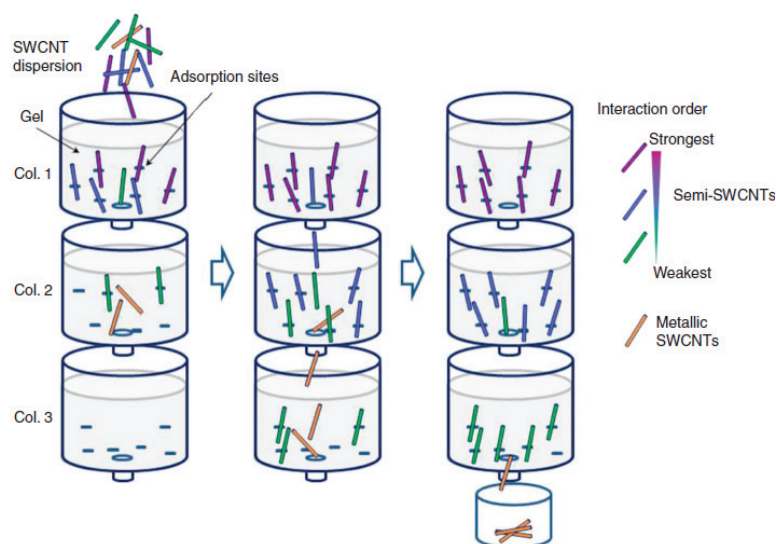
L'inconvénient majeur de ce procédé est la nécessité d'utiliser des nanotubes de faibles diamètres ( $d < 1,2$  nm) [41].

### 1.2.3 Chromatographie sur gel

Le chromatographie sur gel est une méthode utilisant un tensioactif et une série de colonnes chromatographiques reliées entre elles [49]. Elle est basée sur les forces d'interactions entre les nanotubes SWCNT et le gel des colonnes. Différents gels peuvent être utilisés comme le gel de dextran allylé ou le gel d'agarose [49–51]. Ce dernier interagit fortement avec les nanotubes SWCNT semi-conducteurs mais possède une faible sélectivité [49]. La dispersion des nanotubes passera au travers de la première colonne. En fonction de la force des interactions entre le gel

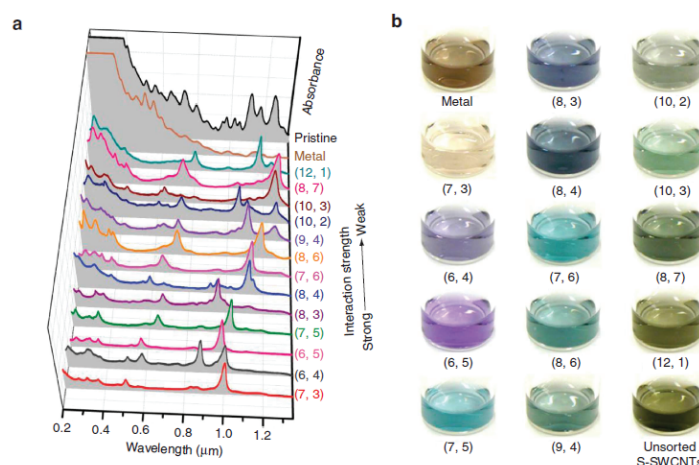


et les différentes chiralités, ces dernières seront séparées et adsorbées dans différentes colonnes. Les nanotubes qui auront la plus forte interaction avec le gel seront adsorbés, pendant que les autres passeront dans la colonne suivante et ainsi de suite. A la fin de la série de colonnes chromatographiques, les nanotubes de carbone non adsorbés du fait de leurs très faibles interactions avec le gel, c'est-à-dire les nanotubes métalliques, seront récupérés [49] (Figure 1.13).



**Figure 1.13** – Procédé de la chromatographie sur gel sur colonnes successives. En fonction de leur interaction avec le gel, les nanotubes seront adsorbés plus ou moins en aval de la colonne [49].

Dans leur article, Liu *et al.* [49] utilisent un gel d'exclusion stérique de dextran allylé comme milieu pour les colonnes chromatographiques, et un tensioactif de haute dispersibilité pour éluer les nanotubes SWCNT de type HiPCO ( $1,0 \pm 0,3$  nm), le dodécyl sulfate de sodium (SDS). Leur étude porte sur l'efficacité de la séparation selon le volume de dispersion de nanotubes injecté. Plus ce volume sera grand, meilleure sera la séparation par adsorption sélective [49]. En effet, les nanotubes SWCNT ayant la plus forte interaction avec le gel sont ceux adsorbés en premier sur les sites d'adsorption. Les autres nanotubes occuperont les sites d'adsorption restants. Si le volume injecté de dispersion est grand, les nanotubes ayant la plus forte interaction occupent tous les sites d'adsorption de la première colonne. Les autres nanotubes, non adsorbés, traversent alors la seconde colonne, et ainsi de suite. A la fin, les nanotubes SWCNT métalliques sont récupérés. La pureté des différentes fractions en nanotubes de carbone SWCNT semi-conducteurs peut être améliorée par une seconde séparation. Chaque colonne chromatographique est ensuite élue par une solution aqueuse de SDS de plus forte concentration pour faire ressortir les nanotubes adsorbés [49]. A cause de leurs longueurs d'ondes d'absorption optiques particulières, chaque chiralité donnera une couleur différente à la solution la contenant [49, 51] (Figure 1.14).



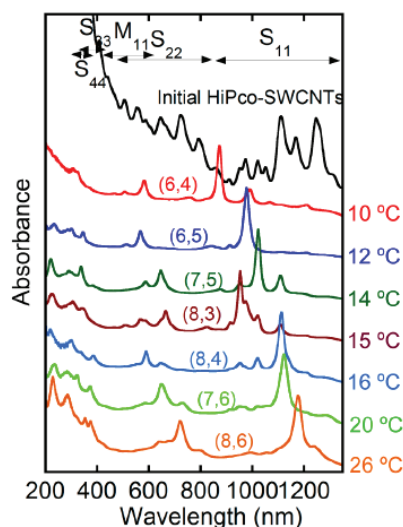
**Figure 1.14** – Spectres d’absorption optiques de treize espèces de nanotubes semi-conducteurs, en présence de nanotubes métalliques et du mélange initial HiPCO. Les couleurs respectives des solutions obtenues sont montrées sur la droite [49].

Liu *et al.* remarquent également que les nanotubes SWCNT de petits diamètres interagissent plus fortement avec le gel, et sont donc adsorbés en premier. La présence de SDS en tant que revêtement sur les nanotubes diminuent les interactions de type Van der Waals ou hydrophobes avec le gel. Ainsi, les nanotubes SWCNT de diamètres supérieurs à 1,4 nm, ayant un rayon de courbure plus élevé, sont mieux recouverts par le SDS. En effet, leur rayon de courbure étant plus grand, l’énergie nécessaire pour courber la molécule de SDS autour du nanotube est moins importante [45,51]. Ils ont donc une faible interaction avec le gel et sont moins bien séparés [49]. A cause de leur différence de structure électronique, les nanotubes métalliques sont entièrement recouverts de SDS contrairement aux semi-conducteurs [49]. Ainsi la séparation des nanotubes de carbone est donc régulée par leur diamètre et leur chiralité [49].

Dans leur article de 2013, Liu *et al.* [51] utilisent la même technique mais préconise une variation de température pour améliorer la séparation des nanotubes de carbone. Par exemple à 10 °C, seuls les nanotubes SWCNT (6,4) peuvent s’adsorber sur le gel chromatographique [51]. En augmentant progressivement la température, d’autres chiralités sont susceptibles de s’adsorber (Figure 1.15). La variation de température de manière contrôlée modifie le recouvrement et/ou l’épaisseur du revêtement de SDS sur les nanotubes SWCNT. Par exemple, plus de molécules de SDS vont s’adsorber à la surface des nanotubes et donc réduire l’adsorption de ces derniers sur le gel chromatographique. Les interactions des différentes chiralités avec le gel sont alors différentes et améliore donc la résolution de la séparation. La concentration de la solution SDS est aussi un paramètre important, induisant ou non l’adsorption de certaines chiralités.

Contrairement à l’encapsulation par de l’ADN et l’ultracentrifugation, la technique de chromatographie sur gel est une méthode de séparation simple, qui possède un meilleur rendement et des coûts plus faibles [49,51]. En effet, l’utilisation du SDS comme tensioactif et éluant, ainsi qu’un gel réutilisable permet de réduire les coûts de production [51].



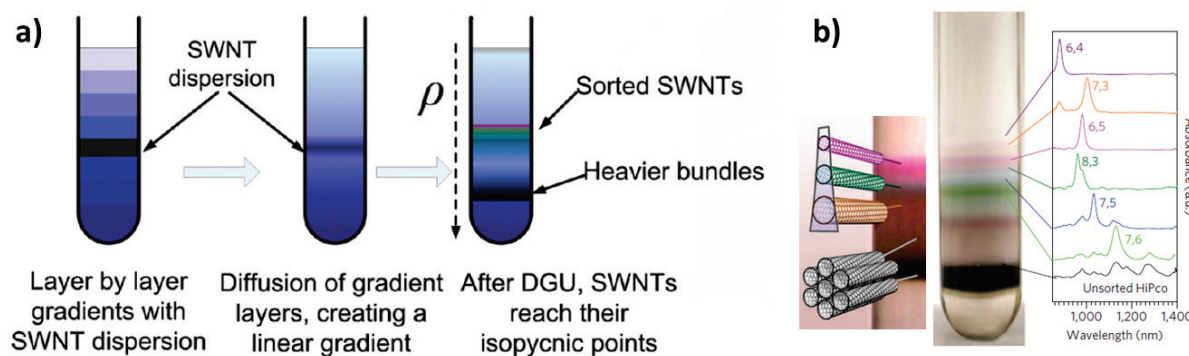


**Figure 1.15** – Spectres d’absorption optique de fractions à chiralité unique en fonction de la température [51].

#### 1.2.4 Ultracentrifugation à gradient de densité

La technique conventionnelle d’ultracentrifugation se déroule dans un milieu de densité constante, où les nanotubes SWCNT sont séparés selon leur coefficient de sédimentation [41]. La technique d’ultracentrifugation à gradient de densité (DGU) est une méthode de purification adaptée d’une technique de purification/séparation en biologie macromoléculaire (acides nucléiques et protéines). Le gradient de densité utilisé correspond à un milieu dans lequel la densité augmente de haut en bas dans le tube centrifuge. Sous l’effet de la force centripète obtenue lors de l’étape d’ultracentrifugation, les nanotubes sont séparés exclusivement selon leur flottabilité/densité (« buoyant density » en anglais) par un phénomène de sédimentation [41, 42, 52]. Les nanotubes sédimentent ou flottent selon le gradient de densité, jusqu’à atteindre un niveau de densité au sein du milieu équivalent à leur propre densité, appelé point isopycnique [42, 53, 54] (Figure 1.16a). Les nanotubes SWCNT forment alors différentes couches au sein du tube selon leur flottabilité, et ce en fonction de leur diamètre [41]. Il en résulte alors la formation de bandes colorées dans le milieu [42, 53] (Figure 1.16b). A l’aide de la spectroscopie UV-visible, il est possible d’estimer rapidement les chiralités des nanotubes SWCNT semi-conducteurs et métalliques présents dans chaque fraction du milieu [55].

Comme nous l’avons vu précédemment, de l’ADN ou des tensioactifs peuvent être utilisés pour améliorer la dispersion des nanotubes de carbone. Néanmoins l’utilisation de fragments d’ADN présente plusieurs inconvénients : dépôt d’ADN irréversible [42, 52], coûts élevés, mauvaise stabilité en solution aqueuse à gradient de densité [52], incapacité de dépôt et donc de dispersion sur les nanotubes de gros diamètre ( $d > 1,2$  nm) [41], faible sélectivité vis-à-vis des nanotubes métalliques [42]. L’adsorption des tensioactifs est quant à elle réversible, et compatible avec un grand nombre de diamètres de tubes [52]. C’est pourquoi l’utilisation de tensioactifs est préférée. Les tensioactifs utilisés peuvent être des sels biliaires, c’est-à-dire des dérivés du cholestérol et de stéroïdes acides, en présence ou non de d’autres tensioactifs [42, 44, 52]. En combinant plusieurs tensioactifs, la séparation peut se faire à la fois selon le diamètre des nanotubes



**Figure 1.16** – a) Procédé de la DGU dans un gradient linéaire de densité. La dispersion de nanotubes SWCNT est insérée entre la deuxième et la troisième couche de densité. Les nanotubes vont diffuser jusqu'à leur point isopycne [42]. b) A la fin de la DGU, apparition de couches colorées enrichies en différentes chiralités et leur spectre d'absorption optique [52,56].

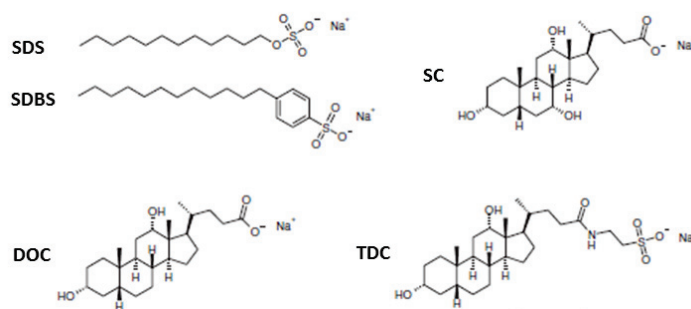
et leur type électronique (métallique ou semi-conducteur) [41,52]. Dans ce cas, les liaisons entre le nanotube et les tensioactifs seront différentes en fonction de la polarisabilité des nanotubes SWCNT (type électronique) [42], induisant une différence de densité [41].

En 2005, Arnold *et al.* [53] utilisent un brin d'ADN pour disperser les nanotubes de carbone SWCNT dans une solution aqueuse de iodixanol, servant de milieu à gradient linéaire de densité. Son étude est réalisée sur des nanotubes de type HiPCO et CoMoCAT. L'étape d'ultracentrifugation a été réalisée sur une gamme de temps allant de trois à onze heures. D'après les analyses d'absorption optique des bandes obtenues de différentes couleurs, plus le nanotube a un faible diamètre, plus sa flottabilité est grande. De plus, six chiralités différentes ont pu être identifiées par les valeurs de transitions optiques de premier ordre à la fin du procédé. Arnold *et al.* en déduisent que le paramètre conduisant la séparation est la densité/flottabilité (« buoyant density ») du nanotube-ADN, en relation avec le diamètre du nanotube [53]. La séparation sera plus efficace sur les nanotubes de petits diamètres, soit les CoMoCAT comparés aux HiPCO.

Dans l'article de Arnold *et al.* [52] de 2006, deux familles de tensioactifs sont comparées : les tensioactifs amphiphiles présentant une tête anionique et une queue flexible de chaînes alkyles, et les sels biliaires. Le dodécyl sulfate de sodium (SDS) et le dodécylbenzène sulfonate de sodium (SDBS) font partis de la première famille. Pour les sels biliaires, peuvent être cités le cholate de sodium (SC), le deoxycholate de sodium (DOC) et le taurodeoxycholate de sodium (TDC) (Figure 1.17).

Ce sont des sels biliaires anioniques, de structure chimique quasi-planaire et amphiphile, dont le cycle rigide stéroïde possède une face hydrophobe et une autre face hydrophile et chargée [52,54]. La première interagira avec la surface des nanotubes SWCNT tandis que la seconde réagira avec le milieu aqueux environnant [42,54]. D'après leurs expériences sur des nanotubes SWCNT de type CoMoCAT ( $d = 0,7$  à  $1,1$  nm) dans un gradient de densité de iodixanol, Arnold *et al.* en déduisent que les sels biliaires permettent une séparation selon le diamètre et la largeur de bande interdite des nanotubes contrairement aux autres tensioactifs où la dépendance en diamètre n'est pas observée.

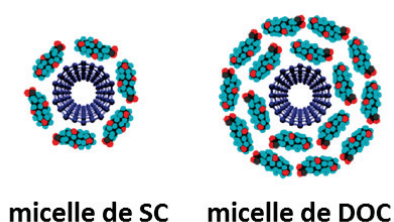
Malgré l'apparente simplicité du procédé, de nombreux paramètres influencent la densité/flot-



**Figure 1.17** – Représentation des différents tensioactifs étudiés. La première famille correspond aux tensioactifs linéaires : dodécyl sulfate de sodium SDS, et, dodécylbenzène sulfonate de sodium SDBS. La seconde famille correspond aux sels biliaires : cholates de sodium SC, deoxycholates de sodium DOC, et, taurodeoxycholates de sodium TDC.

tabilité des nanotubes SWCNT, et donc la qualité de la séparation des nanotubes de carbone : la diffusion des nanotubes durant la phase de centrifugation, le transfert de charge partiel entre le nanotube métallique et le tensioactif, la densité de recouvrement et la forme de l'encapsulation (micelles ou monocouches) [52]. Il est donc nécessaire de répéter le processus de centrifugation plusieurs fois pour améliorer la séparation. En modifiant le pH de la solution ou en ajoutant un co-tensioactif au gradient de densité, l'efficacité du premier cycle de centrifugation peut être améliorée [52].

Bonaccorso *et al.* [42] étudient également ces deux familles de tensioactifs. Les sels biliaires (SC, DOC, TDC) induisent une meilleure individualisation des nanotubes SWCNT que les tensioactifs à chaîne linéaire (SDBS, SDS). Parmi les sels biliaires, le SC montre de meilleurs résultats pour la DGU que les deux autres espèces. Malgré leur meilleure capacité de dispersion, la sélectivité du DOC et du TDC est amoindrie par formation de micelles secondaires [42] (Figure 1.18). Ces micelles étant grandes mais non uniformes, elles entraîneront une variation de la flottabilité du système nanotube-tensioactif qui ne sera pas forcément en lien avec le nanotube lui-même, et donc une moins bonne sélectivité [42].



**Figure 1.18** – Représentation des micelles formées par le sodium cholates SC et le sodium deoxycholate DOC [42]. En présence de DOC, le système nanotube-tensioactif forme des micelles secondaires qui modifient sa flottabilité et diminuent la sélectivité de la DGU.

Contrairement à Arnold *et al.*, Ghosh *et al.* [56] utilisent la DGU pour séparer des nanotubes SWCNT de type HiPCO avec une gamme plus large de chiralités (n,m). Ce type d'échantillons contient environ trente chiralités (n,m) différentes de nanotubes semi-conducteurs avec des diamètres entre 0,7 et 1,3 nm. Dans leur étude, ils modifient le procédé de DGU en remplaçant

le gradient linéaire de densité par un gradient non linéaire de iodixanol. La résolution est alors améliorée dès la première étape. La principale innovation de ce procédé est la possibilité de séparer les formes énantiométriques des nanotubes de carbone de chiralité  $(n,m)$  en utilisant un mélange de tensioactif (SC et SDS) [56]. En une seule étape, il est alors possible de séparer au moins dix chiralités de semi-conducteurs  $(n,m)$  de nanotubes de carbone HiPCO, dont sept paires d'énantiomères. La séparation entre énantiomères est possible car le SC est chiral et a donc une plus grande affinité avec l'un des énantiomères d'une espèce  $(n,m)$ . En présence de SDS achiral, la proportion de SC à la surface des nanotubes par rapport au SDS sera différent selon l'énantiomère, et permettra ainsi leur séparation [56].

Seo *et al.* [54] utilisent quant à eux des nanotubes produits par décharge à arc électrique dont les diamètres s'étendent de 1,2 à 1,7 nm, avec une largeur de bande interdite entre 0,58 et 0,87 eV. La séparation des nanotubes SWCNT de gros diamètres est plus difficile du fait d'une distribution plus large en chiralité par les méthodes de synthèse, et le nombre croissant de chiralités obtenues pour un diamètre de plus en plus gros [54]. Deux techniques de séparation sont alors proposées. La première est un procédé DGU à deux étapes : DGU à gradient linéaire en présence de SC, suivie d'une DGU également à gradient linéaire à l'aide d'un co-tensioactif (mélange SC et SDS). Les nanotubes semi-conducteurs ainsi obtenus possèdent une distribution étroite en diamètre autour de 1,6 nm. La deuxième technique consiste à l'addition de chlorure de sodium (NaCl) au SC résultant en un gradient de densité et donc un enrichissement en nanotubes semi-conducteurs de diamètres proches de 1,4 nm.

L'utilisation du chlorure de sodium permet de faciliter la séparation des nanotubes de petits diamètres en induisant le regroupement des nanotubes de gros diamètres au sein de fagots. Cet effet du chlorure de sodium sur l'agrégation des nanotubes a été démontré par Niyogi *et al.* [57] et sera abordé dans la suite de ce chapitre. A partir de l'analyse de la position des pics RBM des nanotubes de carbone par spectroscopie Raman, le diamètre des tubes peut être calculé. Ainsi ces diamètres pourront être comparés avec les diamètres des chiralités trouvées par absorbance optique, confirmant alors les chiralités présentes dans le milieu [54].

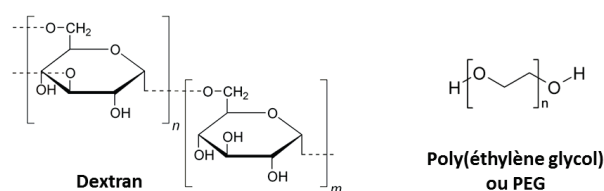
Dans leur article, Scharfenberg *et al.* [55] étudient l'impact de la durée de sonication permettant la dispersion des nanotubes de carbone, ainsi que l'impact de la durée du procédé DGU sur la séparation. Les nanotubes de carbone utilisés sont de type arc électrique ( $d = 0,9-1,6$  nm) et dispersés à l'aide de SC. Le milieu à gradient linéaire de densité est le iodixanol. Le co-tensioactif SDS est également utilisé. Suite à la réduction du temps de sonication, en gardant les mêmes conditions pour les deux étapes de DGU, la séparation finale montre de moins bons résultats [55]. De même, plus le temps de centrifugation sera long, meilleure sera la séparation dans chaque fraction.

Les avantages de la DGU sont la possibilité d'étendre cette technique à grande échelle, et la non-nécessité de modifier de manière covalente les nanotubes. En effet en cas de greffage covalent, les propriétés électroniques, optiques et mécaniques des nanotubes peuvent être dégradées [53]. Néanmoins l'inconvénient majeur de ce procédé est la durée des ultracentrifugations. Elles sont en général supérieures à dix heures, ce qui peut être un frein dans son industrialisation.

### 1.2.5 Séparation à deux phases aqueuses (« Aqueous Two-Phase » separation)

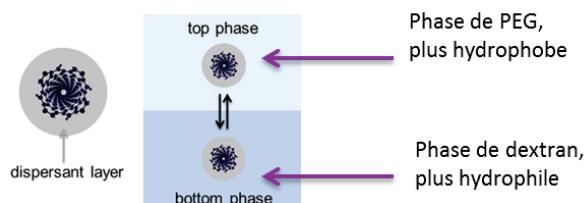
Un système « Aqueous Two-Phase » est une alternative aux systèmes traditionnels d'extraction à base de solvants [58]. Les deux phases sont principalement composées d'eau et de composés non volatils (deux polymères ou, un polymère et un sel de phosphate ou de sulfate) [58–60]. Cette technique de séparation est très utilisée dans le domaine de la biologie et de la biotechnologie [58,60]. Elle est notamment utilisée pour extraire les protéines, les enzymes, les virus, les acides nucléiques et d'autres biomolécules labiles [58,59]. En effet les conditions de séparation sont douces, et donc sans danger pour les biomolécules [58,59].

Le système aqueux biphasique poly(éthylène glycol), noté PEG, et dextran est le plus étudié [59,60] (Figure 1.19).



**Figure 1.19** – Représentation des deux polymères utilisés : le dextran et le poly(éthylène glycol) noté PEG.

Ces deux polymères sont solubles dans l'eau, mais non miscibles entre eux [58]. Le PEG ayant la densité la plus faible, il formera la phase supérieure lors de la séparation. Ce polymère est plus hydrophobe que le dextran, qui possède une plus grande densité et donc formera la phase inférieure [40,61,62] (Figure 1.20).



**Figure 1.20** – Répartition spontanée des nanotubes de carbone dans un système biphasique PEG/dextran [61].

Contrairement aux précédentes techniques, la séparation des nanotubes de carbone n'est pas basée sur une différence de densité/flottabilité (« buoyant density ») ou de vitesse d'élution, mais sur une question d'affinité avec la solution [39,40,59]. Cette affinité relative pourra être ajustée par la température [39,62], la concentration des polymères, ou bien l'addition de plus de tensioactifs ou de certains sels dans la solution [39].

En principe, le PEG et le dextran se séparent sans étape de centrifugation. Cependant, en présence de tensioactifs ou de sels, la séparation de phases à l'échelle macroscopique peut mettre plusieurs jours pour être atteinte. C'est pourquoi de nombreux auteurs suggèrent une étape de centrifugation pour accélérer le processus [39,40,58,61,63].

Khripin *et al.* [61] utilisent le cholate de sodium (SC) pour disperser les nanotubes de carbone de type CoMoCAT et arc électrique. Cette dispersion sera ensuite mélangée avec les deux polymères et du dodécyl sulfate de sodium (SDS) entraînant une répartition spontanée des nanotubes de carbone dans les deux phases polymères. Les nanotubes de petits diamètres de type CoMoCAT ( $d < 1,0$  nm) seront présents dans la phase la plus hydrophile, c'est-à-dire dans la phase dextran (en bas), alors que les plus gros diamètres préfèrent la phase plus hydrophobe de PEG [61]. Dans le cas des nanotubes à arc électrique ( $d = 1,2-1,5$  nm), une répartition selon le type électronique est observée : les métalliques dans la phase dextran, et les semi-conducteurs dans la phase PEG [61]. La pureté des fractions de nanotubes peuvent être améliorée en répétant le procédé plusieurs fois en prenant la phase supérieure comme mélange de départ.

Une augmentation de la température entraîne la désorption des tensioactifs à la surface des nanotubes. Ces derniers exposant une plus forte proportion de surface « nue », ont donc un caractère plus hydrophobe et sont alors attirés par la phase PEG plus hydrophobe [61]. Pour faire descendre les nanotubes dans la phase dextran, il suffit de diminuer la température, ajouter plus de SC ou du thiocyanate de sodium (NaSCN), ou une combinaison de ces éléments. Si au contraire il faut que les nanotubes remontent dans la phase PEG, l'augmentation de la température ou l'addition de plus de SDS permettra d'obtenir ce résultat [61].

Dans le protocole établi par Fagan *et al.* [39], les nanotubes de carbone SWCNT (CoMoCAT) sont d'abord dispersés dans une solution aqueuse de deoxycholate de sodium (DOC). Ils remarquent que lorsque la concentration en SDS est trop faible, l'ensemble des nanotubes sont présents dans la phase dextran. En augmentant progressivement cette concentration, les nanotubes de carbone vont se répartir de manière sélective entre les deux phases polymères. Si celle-ci est trop forte, la quasi totalité des nanotubes seront dans la phase PEG. En variant les concentrations en SC et en DOC, les mêmes phénomènes sont observés. D'après Fagan *et al.* [39], une première séparation dans un système DOC-SDS se produit selon le diamètres des nanotubes. Par ajout de SC (système SC-SDS), une deuxième séparation conduit à la séparation selon le type électronique (métallique ou semi-conducteur). Ainsi ils répertorient de nombreux paramètres ayant un impact important : le choix du sel biliaire servant de tensioactif, sa concentration, le co-tensioactif choisi et sa concentration, et la température.

En 2013, Khripin *et al.* [61] proposent un mécanisme de séparation conduit par l'hydrophobie intrinsèque des chiralités des nanotubes SWCNT, indépendamment de la concentration des tensioactifs. Néanmoins, Fagan *et al.* [39] ont montré qu'en variant la concentration en DOC et SDS, les nanotubes SWCNT se séparent selon leur diamètre. Le type électronique est alors un critère moins important que le diamètre et la densité du système nanotubes SWCNT-tensioactif [39, 40]. D'après Subbaiyan *et al.* [40], la séparation est extrêmement sensible aux concentrations en tensioactifs (SC, DOC et SDS). Le SDS favorise le déplacement des nanotubes dans la phase supérieure, tandis que le DOC favorise la phase inférieure. Au final, le ratio SDS:DOC influe fortement sur la formation de micelles mixtes, c'est-à-dire sur la structure des tensioactifs à la surface des nanotubes, et donc sur la répartition des nanotubes SWCNT dans les phases polymères [40]. Le SC quant à lui s'enroule de manière préférentielle sur les petits diamètres, augmentant ainsi leur rendement dans la phase du bas. Ainsi, Subbaiyan *et al.* obtiennent une solution enrichie en chiralité (6,5) en seulement deux étapes de centrifugation (cinq



minutes chacune) à partir de nanotubes SWCNT de type CoMoCAT et HiPCO [40].

D'après Wenseleers *et al.* [44], le DOC est un tensioactif plus efficace pour disperser les nanotubes de carbone que le SDS. En effet, il forme des micelles très homogènes autour d'eux et augmente la solubilité des nanotubes individualisés [40]. Le DOC se fixe sur la surface des nanotubes SWCNT par son squelette semi-rigide et hydrophobe à base de cholestérol, pendant que son extrémité flexible et polaire pointe vers le milieu aqueux [40]. Le SDS quant à lui produit une structure micellaire plus désorganisée, qui devient plus dense en présence de sel [40].

Ce n'est donc pas le caractère hydrophobe du nanotube lui-même qui contrôle la séparation, mais le caractère hydrophobe du système tensioactif-nanotube [40, 62].

En utilisant la spectroscopie Raman, et plus précisément en étudiant le décalage en nombre d'ondes des bandes RBM des nanotubes SWCNT, Subbaiyan *et al.* [62] réalisent une comparaison entre les techniques de séparation citées précédemment pour estimer leur efficacité. Selon eux, le temps de sonication de la pré-dispersion ainsi que la concentration initiale en nanotubes de carbone n'ont pas d'influence sur la séparation [62]. De plus, si la masse moléculaire du dextran utilisé est plus faible, une simple diminution de la concentration en DOC permet de retrouver une séparation équivalente.

L'ATP est une méthode sensible à la température puisque cette dernière modifie la structure du tensioactif [39, 62]. Par exemple, une faible température augmente la quantité de fagots de nanotubes présents au sein de la phase dextran, tandis qu'une température trop élevée induit une réduction du nombre de nanotubes isolés dans cette même phase. Néanmoins, une variation de la concentration en DOC peut corriger ces variations [62].

Afin de confirmer que la séparation est indépendante de la longueur des nanotubes SWCNT, une étude sur l'ATP sans étape de sonication a été réalisée [44, 62]. Même si la concentration de nanotubes isolés est alors moins importante, la proportion de nanotubes fermés et plus longs est plus grande qu'avec un traitement ultrasonore.

Contrairement aux précédents auteurs, Ao *et al.* [63] préfèrent utiliser un brin d'ADN plutôt que des tensioactifs pour disperser les nanotubes de carbone SWCNT. La répartition dépend alors fortement de la séquence d'ADN déposée à la surface des nanotubes. Différents systèmes ont été étudiés : PEG/polyacrylamide, PEG et PEG-diamine/dextran, et poly(vinylpyrrolidone)/dextran. Une combinaison de ces différents systèmes est même utilisée dans le cas d'une ATP multi-étapes.

La méthode de séparation « Aqueous Two-Phase » est une technique simple, sans utilisation de gros instruments [58, 59, 61, 62], rapide (temps inférieur à une heure pour la séparation) ne nécessitant souvent que deux étapes [58, 61, 62]. Etant peu coûteuse, il est également possible de la développer à une échelle industrielle [58, 59, 62], et sans dégrader les éléments à séparer [58]. De plus, l'ATP est une méthode versatile qui peut être modulée en fonction des chiralités souhaitées [40].

## 1.3 Agrégation des nanotubes de carbone

Comme nous l'avons vu précédemment, en utilisant des tensioactifs tels que le dodécyl sulfate de sodium (SDS), les nanotubes de carbone SWCNT peuvent être dispersés et individualisés dans l'eau. Une étape de sonication est souvent nécessaire pour supprimer l'attraction intertubes de type Van der Waals. A la suite de quoi, les molécules de SDS vont s'adsorber à la surface des nanotubes en créant une densité de surface chargée négativement. La présence de ces charges négatives à la surface des nanotubes permet d'éviter la ré-agrégation des nanotubes de carbone en produisant une répulsion électrostatique et/ou stérique entre eux [43,64].

Dans leur article, Niyogi *et al.* [57] étudient l'effet de l'addition de solution de chlorure de sodium sur les propriétés optiques des nanotubes de carbone. En fonction de la concentration, certaines chiralités auront une émission améliorée ou au contraire réduite. La présence de cations  $\text{Na}^+$  dans la solution vient diminuer la répulsion électrostatique entre les molécules de SDS. Suite à l'addition de sel dans l'eau, le point de Kraft du SDS sera augmenté. La température de Kraft correspond à la température en-dessous de laquelle les molécules de tensioactifs ont tendance à s'aggréger et à former une phase insoluble. Elle sera donc dépendante de la concentration en tensioactifs de la solution [51]. L'effet de l'augmentation du point de Kraft sur le spectre d'absorbance sera alors similaire à la diminution de la température de la dispersion (exemple à 10 °C). Le nombre de molécules libres de SDS sera réduit, suite à la précipitation et/ou à la création de micelles de SDS [57].

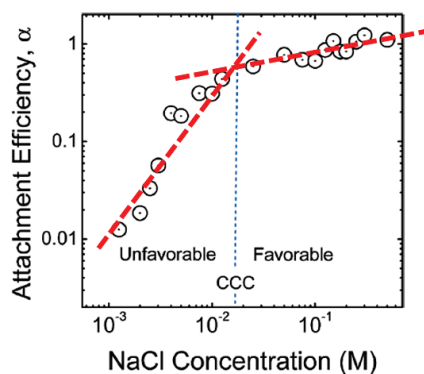
Les nanotubes de carbone à grand diamètre seront les premiers à s'aggréger [57]. Pour un même diamètre, certaines chiralités auront une meilleure stabilité vis-à-vis de l'agrégation que d'autres, ce qui implique une dépendance en chiralité. L'effet d'écrantage des charges réduit la répulsion électrostatiques intertubes. Le système SWCNT-SDS peut être considéré comme chargé négativement par des  $\text{SO}_4^-$  en présence d'un contre-ion  $\text{Na}^+$ . Si la concentration ionique en sel est suffisante pour écranter toutes les charges négatives, alors le système sera neutralisé et les nanotubes SWCNT adjacents subiront une attraction de type Van der Waals [57]. En présence d'un cation divalent ou trivalent, la concentration nécessaire pour atteindre la neutralisation sera inférieure. Par exemple  $\text{MgCl}_2$  sera plus efficace pour agréger les nanotubes SWCNT que  $\text{NaCl}$ . L'agrégation en présence de sel est donc dépendante du diamètre et de la chiralité des nanotubes de carbone [57].

En 2008, Saleh *et al.* [65] mesurent l'impact de la concentration en sels monovalent ( $\text{NaCl}$ ) et divalent ( $\text{CaCl}_2$  et  $\text{MgCl}_2$ ) sur l'agrégation de nanotubes de carbone multi-parois (MWCNT), ainsi que l'influence du pH de la solution. Pour cela, les nanotubes MWCNT sont soniqués plusieurs fois dans de l'eau déionisée en récupérant à chaque étape le surnageant de la solution. La dispersion des nanotubes est donc réalisée sans tensioactifs ou autres molécules amphiphiles [65]. L'efficacité d'agrégation ou de collision (attachment efficiency en anglais)<sup>2</sup> entre les nanotubes, notée  $\alpha$ , est tracée en fonction de la concentration en sel, et représente l'inverse du ratio de

2.  $\alpha$  est définie comme le taux d'agrégation dans le cas de répulsions électrostatiques sur le taux d'agrégation en l'absence d'interaction colloïdale (donc contrôlée par la diffusion) [66]. D'après Saleh *et al.* [65], elle est obtenue par normalisation du rapport de la pente initiale du profil d'agrégation d'une solution chimique donnée, sur la pente initiale obtenue pour des conditions d'agrégation favorables. Ces pentes dépendront de la variation du rayon hydrodynamique en fonction du temps, et de l'inverse de la concentration en nanotubes de carbone.



stabilité de Fuchs communément utilisé dans les études de stabilités colloïdales. Deux régimes sont alors visibles (Figure 1.21). Le premier correspond à une augmentation de  $\alpha$  avec celle de la concentration en sel, dans un régime où la force ionique reste faible [65]. A partir d'une certaine concentration, appelée concentration critique de coagulation ou CCC, l'efficacité d'agrégation est constante et maximale. Le point d'intersection des droites représentant les tendances des deux régimes, permet de déterminer la valeur de la CCC (projection du point sur l'axe des abscisses représentant la concentration en sel), comme le montre la Figure 1.21. Le terme « favorable » représente les conditions pour lesquelles le phénomène d'agrégation se produit au sein de la solution. La répulsion électrostatique entre les nanotubes MWCNT est alors supprimée (disparition de la barrière d'énergie potentielle [66]), induisant l'agrégation de ces tubes en fagots à chaque collision entre nanotubes MWCNT dans le milieu [65]. Pour NaCl, elle est de 25 mM, tandis que pour  $\text{CaCl}_2$  et  $\text{MgCl}_2$ , elle est de 2,6 mM et 1,5 mM respectivement. Les sels divalents sont donc de meilleurs agents d'agrégation pour les nanotubes de carbone en terme de concentration [65].

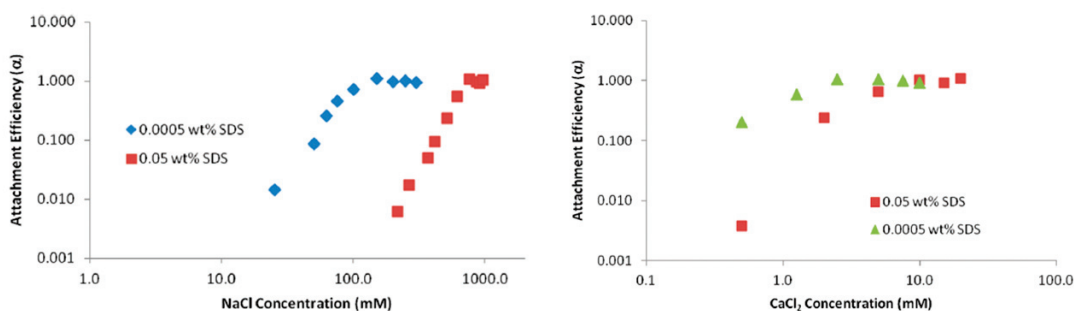


**Figure 1.21** – Efficacité d'agrégation ou de collision  $\alpha$  entre les nanotubes en fonction de la concentration en chlorure de sodium (NaCl). Deux régimes apparaissent (défavorable et favorable) séparés par la concentration critique de coagulation (CCC) estimée à  $25 \cdot 10^{-3}$  mol/L de NaCl [65].

En 2011, Backes *et al.* [67] réalisent une étude sur l'effet des cations alcalins sur l'agrégation d'un perylène amphiphile servant de tensioactif pour solubiliser des nanotubes de carbone (HiPCO). Une forte affinité existe entre les cations  $\text{Na}^+$  et les fonctions acides carboxyliques présentes sur le tensioactif, notamment après déprotonation. Cette affinité induit un phénomène d'agrégation entre les molécules de tensioactifs. Backes *et al.* démontrent également que la concentration micellaire critique (CMC) est indépendante du pH, mais qu'elle varie en fonction du contre-ion présent en solution. Ainsi, il sera plus difficile de conserver des nanotubes individualisés en présence de cations de type  $\text{Na}^+$  qu'en présence de  $\text{K}^+$ , notamment en milieu basique [67].

Bien que la concentration en tensioactifs soit souvent supérieure à la CMC dans les études de dispersion de nanotubes de carbone, certaines équipes ont montré que cette condition n'est pas nécessaire [64]. Bouchard *et al.* [64] étudient l'agrégation des nanotubes SWCNT en présence de cations monovalents ( $\text{Na}^+$ ) et divalents ( $\text{Ca}^{2+}$ ). En augmentant progressivement la concentration en cations, l'efficacité de l'adhésion  $\alpha$  entre les nanotubes, en présence de SDS adsorbé en surface, est améliorée jusqu'à une certaine valeur, où les répulsions électrostatiques sont minimisées [64]. De même que précédemment, la concentration critique de coagulation (CCC) est

définie à l'intersection de ces deux régimes [64, 65]. Dans le cas des cations divalents, la CCC est pratiquement indépendante de la concentration en SDS, contrairement aux cations monovalents [64] (Figure 1.22). Si les charges négatives de  $\text{SO}_4^-$  sont plus denses à la surface du nanotube, les cations divalents  $\text{Ca}^{2+}$  seront des contre-ions plus efficaces que les monovalents. Ceci dépendra évidemment de la concentration en tensioactifs au sein de la solution, et donc de la morphologie adoptée par les molécules autour des nanotubes [64].

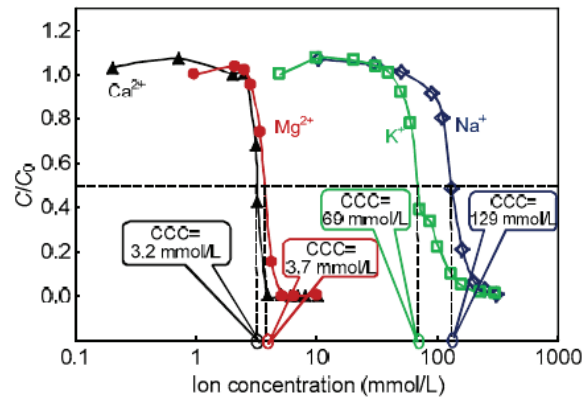


**Figure 1.22** – Efficacités d'agrégation  $\alpha$  entre nanotubes en fonction de la concentration en chlorure de sodium (NaCl) et chlorure de calcium ( $\text{CaCl}_2$ ) [64]. L'efficacité pour  $\text{CaCl}_2$  est pratiquement indépendante de la concentration en SDS utilisée.

Dans la continuité de l'étude de Saleh *et al.* sur l'effet des cations alcalins et alcalino-terreux sur l'agrégation de suspension de nanotubes de carbone, Yang *et al.* [68] étudient la dispersion et l'agrégation des nanotubes de carbone mono-parois en présence d'un tensioactif anionique, le SDBS. Le mécanisme de suspension des nanotubes SWCNT reste le même que précédemment. Les ultrasons permettent de réduire la taille des fagots de nanotubes sur lesquels les tensioactifs anioniques viennent s'adsorber. Les tensioactifs adsorbés induisent alors une répulsion stérique et/ou électrostatique qui inhibent la coagulation et l'agrégation des nanotubes. L'attraction de type Van der Waals présente entre les nanotubes est alors contre-balançée, stabilisant ainsi la suspension.

Lors de l'ajout de cations, la suspension est déstabilisée et une ré-agrégation des nanotubes est observée. En analysant l'impact de la concentration en cations sur la stabilité de la suspension, une valeur limite de CCC est observée comme décrit par Saleh *et al.* [65] et Bouchard *et al.* [64]. Ce phénomène est également visible par mesure du potentiel Zeta. Ce potentiel va augmenter en même temps que l'augmentation de la concentration en cations. Le potentiel Zeta équivaut à la charge électrique qu'une particule possède grâce aux ions qui l'entourent en solution. Cette valeur permet de quantifier les interactions entre les particules en solution, et donc la stabilité des colloïdes ou émulsions. L'étude sur l'agrégation est réalisée en présence de quatre cations différents sous leur forme de sel de chlorure:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$ . De nouveau, les CCC des cations divalents sont moins élevées que celles des monovalents, démontrant leur plus grande efficacité [64, 65, 68] (Figure 1.23). De plus, les valeurs de CCC sont indépendantes de la concentration en nanotubes SWCNT au sein de la solution, mais plutôt liées à la concentration en tensioactif [68].

L'agrégation et la coagulation des nanotubes SWCNT est donc le résultat de la formation d'une double couche électronique qui supprime la répulsion électrostatique entre les nano-



**Figure 1.23** – Rapport de la concentration de la suspension stable de nanotubes SWCNT à une concentration ionique donnée ( $C$ ) sur la concentration initiale ( $C_0$ ), en fonction de la force ionique [68]. Les cations divalents ont alors une CCC bien plus faible que les cations monovalents, d'où une plus grande efficacité.

tubes [64, 65, 68]. En effet, lorsque la concentration en cations augmente, les charges présentes à la surface des nanotubes du fait du tensioactif sont écrantées, la répulsion électrostatique est supprimée ainsi que la barrière énergétique vis-à-vis de l'agrégation. Ce phénomène est basé sur la théorie DLVO (Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek) [64, 65, 68].

## 1.4 Suppression des tensio-actifs et polymères

Bien que les tensioactifs soient fort intéressants pour disperser les nanotubes de carbone, leur présence peut devenir un problème lors des caractérisations physico-chimiques des propriétés des matériaux obtenus. Ainsi Izard *et al.* [10] expliquent que les sels biliaires adsorbés à la surface des nanotubes, ainsi que les micelles de tensio-actifs, jouent un rôle d'écran diélectrique pour l'analyse en photoluminescence d'excitation. La présence des tensioactifs peut également altérer les propriétés physico-chimiques des nanotubes de carbone et donc celles des matériaux créés avec [69–71]. Wang *et al.* [72] expliquent que les tensioactifs résiduels peuvent fortement diminuer les propriétés de conductivité de films de nanotubes de carbone, en augmentant la résistance de contact entre les tubes du fait de leur caractère isolant.

L'élimination des tensioactifs est donc un problème majeur dans le domaine des nanomatériaux. Plusieurs méthodes physiques à base de lavage existent, mais leur efficacité reste approximative [71]. Les méthodes dites chimiques incluent l'oxydation à l'aide d'acide ou d'un laser par chauffage sous air [71]. Les traitements thermiques tels qu'un recuit sont couramment utilisés mais leur efficacité n'a pas été clairement établie [71].

### 1.4.1 Lavage aux solvants

Une première solution pour éliminer les tensioactifs est de laver les nanotubes de carbone plusieurs fois à l'eau distillée lors d'une étape de filtration ou par immersion prolongée [69, 73, 74]. Le lavage à l'eau peut également utiliser les ultrasons, avant d'éliminer l'eau par chauffage ou par extraction sous vide. Une étape de sonication peut également avoir lieu dans un milieu organique (acétonitrile, acétone, N-N-diméthylacétamide, éthanol, etc) avant de filtrer la solution. Néanmoins, certains auteurs tels que Wang *et al.* [72] jugent ces méthodes peu efficaces.

### 1.4.2 Dialyse

En 2009, Urata *et al.* [75] proposent d'utiliser une technique de dialyse pour supprimer des tensioactifs lors de la synthèse de nanoparticules colloïdales de silice. Dans le cadre des nanotubes de carbone, Fagan *et al.* [39] ainsi que Subbaiyan *et al.* [40, 62] utilisent la dialyse pour éliminer les tensioactifs et/ou les polymères après la méthode de séparation Aqueous Two-Phase.

Cette technique s'inspire de méthodes utilisées en biologie. Il s'agit d'un échange de molécules entre deux solutions, la solution à traiter et un liquide appelé dialysat, à travers une membrane semi-perméable. Cette membrane est constituée de multiples pores permettant le passage des molécules de faibles poids moléculaires de la solution à traiter vers le dialysat. Si ce transfert est réalisé sous l'effet d'une pression, on parlera alors d'ultrafiltration.

L'échange de molécules est le résultat d'une différence de concentration qui induit le transfert des petites molécules d'une solution plus concentrée (la solution à traiter) vers une solution moins concentrée (le dialysat) jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint. Le principal facteur qui module le phénomène est la membrane de dialyse. Cette membrane est principalement caractérisée par son seuil de rétention moléculaire (MWCO). Ce terme désigne les poids moléculaires qui sont retenus par la membrane.

### 1.4.3 Traitement thermique

Dans leur article, Islam *et al.* [43] utilisent un traitement thermique sous air à 180 °C pendant quatre heures pour supprimer les tensioactifs présents sur ces wafers de silicone. Duque *et al.* [70] quant à eux utilisent une pyrolyse sous vide à 400 °C pendant quatre heures pour éliminer toutes traces de tensioactifs dans ses aérogels de nanotubes SWCNT. D'autres auteurs préconisent également ce type de traitement, tels que Wang *et al.* [72]. Leur protocole repose sur le principe d'une oxydation des tensioactifs enveloppant les nanotubes SWCNT à une faible température, afin de ne pas dégrader la structure des nanotubes.

Par analyse thermique sous air avec une rampe de 10 °C/min, l'oxydation des nanotubes a été enregistrée à 380 °C. Pour les deux tensioactifs utilisés, le bromure d'hexadécyltriméthylammonium (CTAB) et le dodécylbenzène sulfonate de sodium (SDBS), une décomposition commence à 209 °C et 236 °C respectivement [72]. Le premier est entièrement brûlé à 330 °C tandis que le second ne l'est que partiellement à 400 °C. La température du traitement thermique doit donc être supérieure à la température de décomposition des tensioactifs, mais également inférieure à celle de l'oxydation des nanotubes. Ainsi un traitement thermique sous air de cinq heures à 300 °C a été choisi [72].

Grâce à ce traitement, la surface des échantillons est plus lisse et les nanotubes sont plus propres, confirmés par microscopie optique et électronique [72]. Les tensioactifs étant supprimés, et notamment leur groupement organique, la résistance de contact entre les nanotubes est réduite.

En 2014, Kane *et al.* [71] étudient la désorption du taurodeoxycholate de sodium (TDC) durant un recuit sous vide. Ensuite, il propose une méthode générale d'oxydation sous air pour éliminer le TDC lors d'un recuit sous vide à faible températures. Lors de la désorption sous vide, la tête polaire aliphatique du TDC disparaît entre 230 °C et 370 °C. Entre 450 °C et 650 °C, le squelette stéroïde est éliminé en partie. Néanmoins la désorption complète de ce squelette n'est possible qu'à des températures très élevées. Un recuit sous vide est donc insuffisant pour éliminer le TDC [71]. Une oxydation sous air conduit à la combustion des nanotubes entre 550 °C et 850 °C. Finalement ils proposent de réaliser une oxydation sous air à 500 °C suivie d'un recuit sous vide à 600 °C pour obtenir les meilleurs résultats [71].

## 1.5 Conclusion du chapitre A.I

Après un bref état de l'art sur la structure des nanotubes de carbone mono-parois (SWCNT), les principales techniques de synthèse des nanotubes ont été développées : décharge à arc électrique, ablation laser et dépôt en phase vapeur.

Du fait de leur structure particulière, les nanotubes mono-parois présentent des propriétés électroniques très intéressantes pour les domaines de l'électronique, de l'environnement, des composites, des revêtements, des biotechnologies et du stockage d'énergie. Néanmoins, la plupart de ces domaines demandent des nanomatériaux aux propriétés uniformes, notamment en chiralité pour les nanotubes de carbone.

La spectroscopie d'absorption UV-visible, la photoluminescence d'excitation et la spectroscopie Raman sont des techniques de caractérisation qui permettent de déterminer les différentes chiralités présentes dans un échantillon de nanotubes SWCNT individualisés, en analysant les propriétés électroniques de ce dernier.

Par la suite, ce chapitre a abordé les différentes techniques de séparation des nanotubes de carbone selon leur diamètre, leur métallicité et leur chiralité. Les caractéristiques de quatre méthodes de séparation ont été décrites : la chromatographie échangeuse d'ions à base de fragments d'ADN, la chromatographie sur gel, l'ultracentrifugation à gradient de densité, et la séparation « Aqueous Two-Phase ». Bien que chacune possède des avantages, la séparation par ATP semble être très prometteuses comparativement aux autres méthodes.

En effet, la chromatographie échangeuse d'ions à base de fragments d'ADN présente un coût très élevé du fait de l'utilisation d'ADN et des rendements plus faibles [39, 40]. La chromatographie sur gel ne permet pas, quant à elle, de séparer toutes les espèces [39], et nécessite de nombreuses étapes [40]. L'ultracentrifugation à gradient de densité nécessite également de nombreuses étapes avec des temps de séparation très longs [40, 62]. L'instrumentation pour réaliser des ultracentrifugations peut également être un frein à son industrialisation [39, 62].

Pour des raisons de rapidité, d'instrumentation et de coûts, la technique de séparation « Aqueous Two-Phase » a été choisie pour séparer les différentes chiralités de nanotubes SWCNT de type CoMoCAT dans le cadre de notre étude.

Par ajout de sels alcalins ou alcalino-terreux, il est possible de réagréger les nanotubes SWCNT individualisés. Ces nouveaux fagots de nanotubes peuvent être ensuite lavés de leurs tensioactifs et/ou polymères par différentes techniques expérimentales. Bien que l'utilisation d'un grand volume d'eau ou de solvants supprime la majorité du dépôt de tensioactifs, les méthodes de dialyse et de pyrolyse (sous air ou sous vide) semblent être plus efficaces en profondeur.

A partir de cet étude bibliographique, notre travail s'est centré sur l'utilisation de la méthode ATP pour obtenir des solutions de nanotubes SWCNT à chiralité unique. Par la suite, ces nanotubes ont été agrégés en fagots et lavés de ces tensioactifs/polymères, pour obtenir des nano-conteneurs. Les moyens utilisés dans ce travail seront présentés en détails dans le chapitre suivant et dans les Annexes.



# Chapitre 2

## Techniques expérimentales

Ce chapitre regroupe les méthodes d'élaboration et les techniques analytiques utilisées pour les nouvelles architectures à base de nanotubes de carbone. Les autres techniques expérimentales et analytiques sont développés dans les Annexes.

### 2.1 Méthodes d'élaboration

#### 2.1.1 Séparation à deux phases aqueuses ou « Aqueous-Two Phase »

Comme décrit dans le chapitre précédent, la méthode « Aqueous Two-Phase » est une méthode de séparation des nanotubes de carbone au sein de deux phases aqueuses non miscibles à base de polymères. Le mélange poly(éthylène glycol), noté PEG, et dextran a été utilisé. Le principe de cette séparation repose sur la répartition spontanée des nanotubes de carbone selon leur diamètre, leur métallicité et/ou chiralité, et leur affinité avec les tensioactifs présents en solution.

Dans notre étude, nous avons suivi le protocole établi par Subbaiyan *et al.* [40] pour réaliser la séparation des nanotubes de carbone mono-parois selon leur chiralité, en augmentant les proportions par rapport au protocole original.

Les nanotubes de carbone utilisés sont des nanotubes mono-parois (SWCNT) de type Co-MoCAT, c'est-à-dire qu'ils ont été synthétisés par la technique CVD, en présence de cobalt et molybdène comme catalyseurs. Ils sont commercialisés par Sigma-Aldrich sous la référence SG65i et sont majoritairement composés de nanotubes de chiralité (6,5). L'ensemble des nanotubes mono-parois représente au minimum 93% de la masse totale, et possède une distribution en diamètre comprise entre 0,7 et 0,9 nm.

Une pré-dispersion de nanotubes de carbone mono-parois est réalisée dans une solution aqueuse de sodium deoxycholate (DOC) à 1% avec une concentration en nanotubes de 1 mg/mL. Le tout est placé dans un bain de glace et soumis aux ultrasons pendant une heure à l'aide d'une sonde ultrasonore (à 33%). La sonde ultrasonore utilisée est une UP400S Ultrasonic Processor (Hielscher Ultrasound technology) de fréquences 50-60 Hz. Contrairement au protocole de départ, la pré-dispersion n'a pas été centrifugée après sonication.

Pour la méthode « Aqueous Two-Phase » (ATP), deux solutions appelées « Stock-1 et Stock-2 » sont préparées à partir de polymères et de tensioactifs. La première (Stock-1) contient : du PEG de masse molaire moyenne 6.000 dalton, du dextran synthétisé à partir de *Leuconostoc mesenteroides* de masse molaire moyenne entre 64.000 et 76.000 dalton, du cholate de sodium

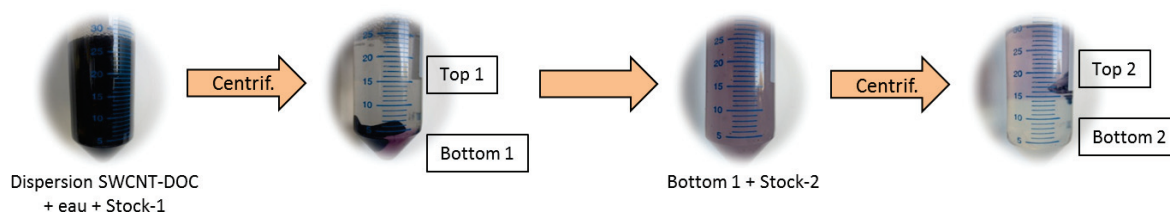


(SC), du dodécyl sulfate de sodium (SDS), du chlorure de sodium et de l'eau distillée. La seconde (Stock-2) quant à elle, contient du PEG, du dextran, du DOC, du SDS et de l'eau distillée. Les quantités de chacun de ces réactifs sont répertoriées dans le tableau suivant (Tableau 2.1) :

**Tableau 2.1** – Quantités de chaque réactif pour former les deux solutions Stock.

| Réactifs              | Stock 1 (g) | Stock 2 (g) |
|-----------------------|-------------|-------------|
| PEG 6.000             | 56,4        | 29,0        |
| dextran 64.000-76.000 | 19,6        | 4,66        |
| SC                    | 1,96        | /           |
| SDS                   | 4,46        | 3,6         |
| DOC                   | /           | 0,095       |
| NaCl                  | 0,56        | /           |
| eau distillée         | 400 (mL)    | 200 (mL)    |

Après minimum une nuit de dissolution, la méthode ATP peut être réalisée (Figure 2.1). Pour cela, 8 mL de pré-dispersion de SWCNT dans le DOC sont mélangés avec 16 mL d'eau distillée et 153 mL de Stock-1. Après agitation, le tout est placé dans une centrifugeuse de type Centrifuge 5810 (Eppendorf) à 9500 rcf (relative centrifugal force) pendant quinze minutes. A noter que 9500 rcf correspond à 9458 rpm (rotation per minute). L'étape de centrifugation permet d'accélérer le processus de séparation de phase.



**Figure 2.1** – Procédure de séparation par la méthode « Aqueous Two-Phase ». « Stock » correspond au mélange de polymères et tensioactifs, et DOC au sodium deoxycholate.

Après centrifugation, deux phases sont obtenues et appelées Top 1/Bottom 1 (Figure 2.1). Un surplus de nanotubes de carbone mal dispersés se présente alors à l'interface des deux phases (en noir sur la Figure 2.1).

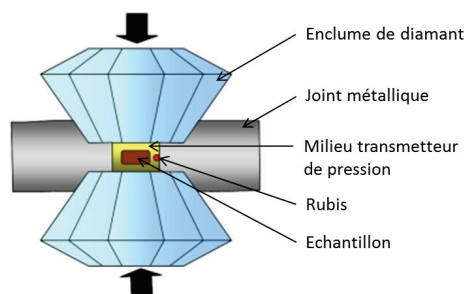
La seconde étape du procédé consiste à récupérer la phase Bottom 1 à l'aide d'une pipette et à la mélanger avec le même volume de Stock-2. De nouveau, après agitation, la solution est placée dans une centrifugeuse pour quinze minutes à 9500 rpm. De même que précédemment, deux phases sont obtenues et notées Top 2/Bottom 2.

A l'aide de la méthode ATP et de ces deux étapes de centrifugation, une solution de SWCNT de chiralité à très forte dominance (6,5) a été obtenue dans la phase appelée Top 2. La coloration rose-violette est notamment due à la chiralité des nanotubes présents dans cette phase.

### 2.1.2 Cellule à enclumes de diamant : système sous hautes pressions

La cellule à enclumes de diamant est un dispositif permettant la mise sous très hautes pressions (dizaines ou centaines de GPa) de petits échantillons [76, 77]. Le coeur de la cellule

est constitué de trois parties. La première correspond aux deux enclumes en diamant, opposées, ayant chacune deux faces planes (Figure 2.2). Les surfaces internes des diamants ont un diamètre entre 50 et 700  $\mu\text{m}$ . La seconde est un joint métallique en acier, préalablement percé en son centre par électroérosion, placé entre les deux enclumes. Enfin la cavité au sein du joint métallique, appelée chambre de compression, où l'échantillon est placé.



**Figure 2.2** – Principe de la cellule à enclumes de diamant [78].

Ce dernier est également plongé dans un milieu transmetteur de pression (liquide ou solide) qui permettra d'assurer des conditions hydrostatiques ou quasi-hydrostatiques de pression. Un micro-rubis est aussi placé au centre du joint et servira de sonde de pression *in-situ* par observation de sa luminescence [79].

Il est possible d'utiliser la cellule à enclumes de diamant pour réaliser des études par spectroscopie Raman du fait des bonnes propriétés optiques du diamant vis-à-vis des rayonnements utilisés. Les diamants sont fixés sur des sièges en carbure de tungstène, eux-mêmes supportés par le corps et le piston de la cellule.

En appliquant une force de part et d'autre des diamants, la pression à l'intérieur du joint va augmenter et s'appliquer sur l'échantillon. Cette force sera contrôlée à l'aide d'une membrane déformable par une pression de gaz, reliée à un gonfleur muni d'une bouteille d'hélium.

La pression étant le rapport d'une force sur une surface, pour atteindre de hautes pressions, il faut appliquer une force élevée sur une petite surface. Lorsque la pression augmente dans la membrane, celle-ci va appuyer sur un piston rapprochant ainsi les deux enclumes de petites surfaces, réduisant le volume de la chambre de compression, en augmentant la pression appliquée sur l'échantillon. Grâce à la cellule à enclumes de diamant, il est possible d'atteindre des pressions jusqu'à 100 GPa, voire plus, en fonction des dimensions des diamants utilisés et du milieu transmetteur de pression.

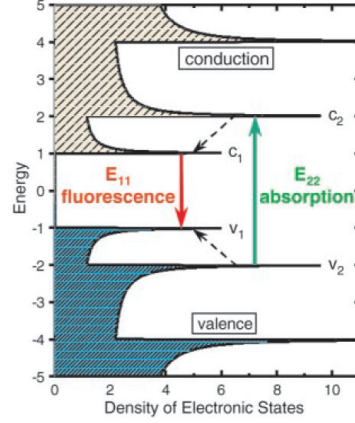
## 2.2 Techniques analytiques

### 2.2.1 Photoluminescence d'excitation (PLE)

Les nanotubes de carbone monofeuillet (SWCNT) sont une forme de carbone particulièrement intéressante du fait de leurs propriétés physiques. Ils peuvent être soit métalliques, soit semi-conducteurs en fonction de leur structure. Les SWCNT semi-conducteurs de petite taille présentent des propriétés optiques qui leur permettent d'absorber et d'émettre de la lumière dans le proche infrarouge. On appelle ce phénomène la photoluminescence [10, 34]. Les nano-

tubes métalliques quant à eux ne produisent aucune luminescence.

La luminescence est définie comme l'émission d'une lumière par un semi-conducteur. Ce phénomène correspond à la désexcitation d'un électron de la bande de conduction vers un trou de la bande de valence [10] (Figure 2.3). De fait, dans les nanotubes de carbone, il s'agit d'un processus d'absorption excitonique et on parlera alors de gap excitonique.



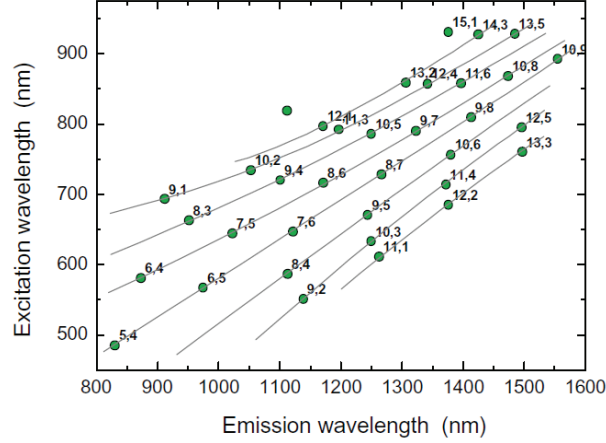
**Figure 2.3** – Schéma de la densité des états électroniques d'un nanotube de carbone semi-conducteur [35]. Les flèches pleines correspondent aux transitions optiques  $E_{11}$  et  $E_{22}$  tandis que les flèches en pointillés correspondent à des phénomènes non radiatifs.

Le gap excitonique correspond à l'énergie d'une transition, qui est spécifique à chaque chiralité  $(n,m)$ , du fait des singularités de van Hove de chacune d'elle [12,32,34–36,38]. Ces singularités sont le résultat d'un maximum local de la densité électronique. Lorsque le tube sera excité avec cette énergie particulière, un phénomène de résonance sera observé.

On parle de photoluminescence lorsqu'un nanotube semi-conducteur émet de la lumière suite à l'absorption d'un photon d'énergie supérieure au gap électronique du nanotube. Dans ce cas, le nanotube semi-conducteur absorbe le photon incident, et un électron passe à un état excité, allant de la bande de valence à la bande de conduction (Figure 2.3). Ensuite divers processus de relaxation d'énergie peuvent avoir lieu au sein de la bande de conduction, avant que l'électron retourne dans la bande de valence en émettant de la lumière [10]. Si les nanotubes semi-conducteurs s'agrègent en fagots avec un seul nanotube métallique (non luminescent), un phénomène de transfert d'énergie peut avoir lieu vers le nanotube métallique, rendant impossible la détection de la photoluminescence [10,12,34].

Lorsqu'on réalise une carte en photoluminescence d'excitation, on fait varier la longueur d'onde à laquelle les nanotubes sont excités (ordonnée) et on mesure le spectre d'émission de lumière (abscisse) [10]. L'intensité de l'émission sera représentée par un dégradé de couleurs. Les points de forte intensité correspondent à des résonances que l'on peut associer à une chiralité  $(n,m)$  de nanotubes de manière précise, et comparer à des résultats semi-empiriques [35,36]. C'est pourquoi la photoluminescence est une technique très intéressante pour identifier les différentes chiralités présentes au sein d'un échantillon (Figure 2.4).

Dans notre étude, un laser SuperK EXTREME a été utilisé comme source d'excitation pour délivrer un supercontinuum, généré par une fibre non linéaire pompée par un laser à 980 nm. Ce faisceau laser est filtré par un monochromateur JobinYvon, qui permet de sélectionner une



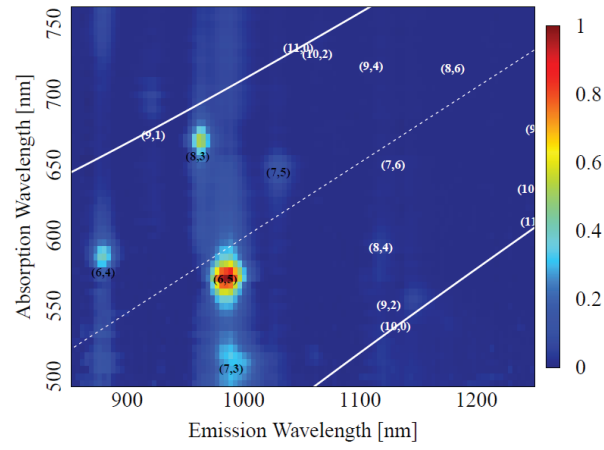
**Figure 2.4** – Emission maximale observée pour chaque chiralité  $(n,m)$  en photoluminescence. Les lignes représentent la même famille de tubes, c'est-à-dire lorsque le facteur  $(n - m)$  est constant [38].

longueur d'onde avec une largeur de 5 nm pour conserver une puissance conséquente. Un filtre optique passe-bas de longueur d'onde de coupure 800 nm est ajouté sur la voie d'excitation pour améliorer le filtrage.

La détection de l'émission des nanotubes se fait à l'aide d'un système constitué d'un spectromètre (Schamrock 500i) équipé d'un réseau de 1200 traits/nm blasé à 1000 nm, et d'une barette CCD proche infrarouge en InGaAs (IDus 1.7, Andor). Un filtre optique passe-haut de longueur d'onde de coupure 800 nm est ajouté dans la voie de détection pour couper le laser d'excitation.

Un programme permet de réaliser l'enregistrement successif des spectres d'émission des nanotubes des lasers pour différentes longueurs d'ondes d'excitation. Une fois l'enregistrement effectué, il est possible de tracer l'évolution du spectre d'émission des nanotubes en fonction de la longueur d'onde d'excitation. Ceci permettra d'identifier les différentes chiralités de nanotubes présentes dans la solution étudiée. Pour réaliser ces expériences, la mesure de luminescence a été faite à  $90^\circ$  par rapport au faisceau d'excitation, et ce au plus proche de la surface des cuves optiques pour éviter les phénomènes parasites.

Dans notre étude, les solutions de nanotubes de carbone, avant et après séparation, ont directement été testées dans une cuve optique d'épaisseur 1 cm. La gamme de longueurs d'ondes d'excitation utilisée est 470-770 nm. Les mesures ont été réalisées avec un pas de 10 nm, soit au total trente mesures de quarante secondes chacune. Pour tracer les graphiques, une ligne de base a été soustraite aux données expérimentales. Cette ligne de base a été réalisée selon les mêmes conditions expérimentales sur une solution sans nanotubes. A partir de ces résultats, cinq chiralités ont pu être identifiées dans les différentes phases : (8,3), (7,5), (6,5), (6,4) et (7,3) (Figure 2.5).



**Figure 2.5** – Photoluminescence d’excitation de la solution de nanotubes de carbone avant la séparation par ATP.

# Chapitre 3

## Nano-conteneurs à base de nanotubes de carbone

### Résumé du chapitre

Dans ce chapitre, l'élaboration et la caractérisation de nano-conteneurs à géométrie contrôlée à base de nanotubes de carbone mono-parois à chiralité unique seront présentées. En augmentant les proportions de la méthode ATP décrite par Subbaiyan *et al.* [40], plusieurs solutions de nanotubes à chiralité unique ont été obtenues. Même si la méthode de séparation reste sensible à la température, elle permet de séparer de manière efficace les chiralités. Ceci étant confirmé par spectroscopie d'absorption UV-visible, photoluminescence d'excitation et microscopie électronique en transmission (MET).

Dans le cadre de notre étude, les solutions contenant la chiralité (6,5), de manière très majoritaire, ont été utilisées pour créer des fagots de nanotubes à chiralité unique, par ajout de chlorure de sodium. Après lavage et filtration sous vide, les fagots de diamètre variable (5-25 nm) sont récupérés sous forme de « buckypaper ».

Afin de supprimer toute trace de polymères et tensioactifs à la surface des fagots, un traitement thermique sous argon a été réalisé. Malheureusement, une analyse par spectroscopie infrarouge et par MET a montré la présence de polymères et tensioactifs résiduels, nécessitant la répétition des étapes de lavage et de recuit.

Une étude par spectroscopie Raman sous hautes pressions montre que les nanotubes de carbone au sein d'un fagot subissent un « collapse » (effondrement radial) réversible sous l'effet de la pression vers 17 GPa. Cette valeur est en accord avec les prédictions théoriques pour des nanotubes d'un diamètre correspondant à celui des tubes (6,5) [80]. Dans le but d'étudier les interactions entre les nano-conteneurs et l'eau, un traitement thermique sous air a été réalisé pour ouvrir les nanotubes de carbone. D'après les résultats préliminaires obtenus en spectroscopie Raman sur la bande RBM des fagots, le recuit sous air permettrait d'ouvrir les nanotubes et d'insérer de petites molécules telles que l'eau au sein des tubes. Notre travail permet ainsi de disposer d'échantillons de nano-conteneurs 1D en carbone avec un diamètre disponible de 0,76 nm, adaptés au « 1-file filling » de molécules simples de petite taille telles que l'eau.

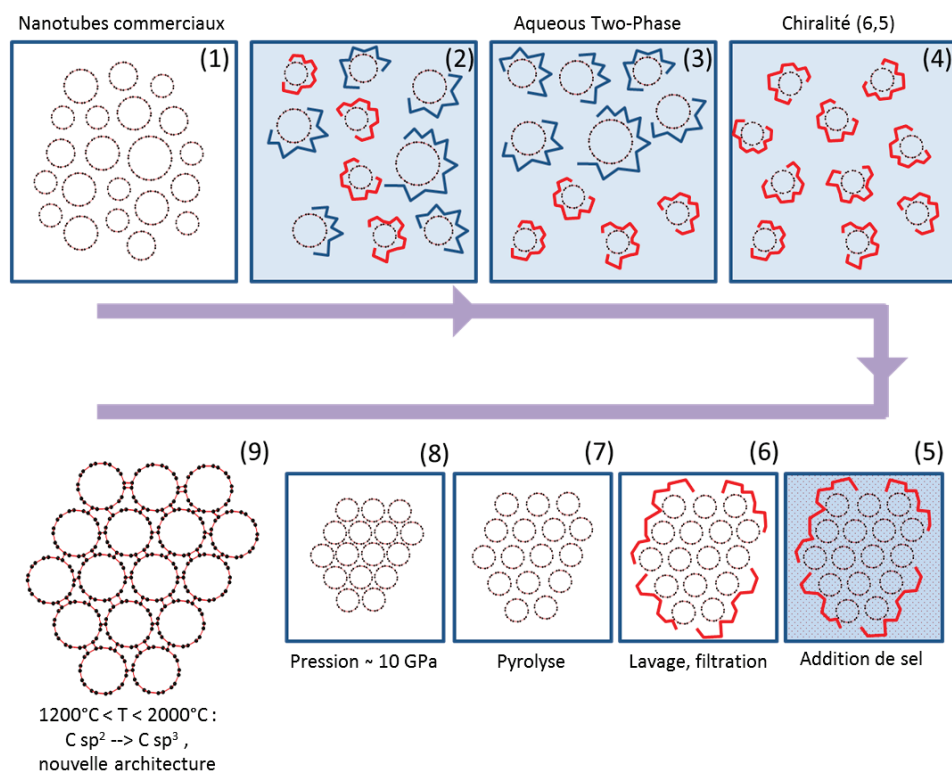
### 3.1 Introduction

D'après le Chapitre 1, les nanotubes de carbone mono-parois (SWCNT) possèdent des propriétés fortes intéressantes pour de nombreux domaines d'application, mais la mixité de chiralités au sein d'un même lot de nanotubes limite leur utilisation. Plusieurs techniques de séparation des nanotubes ont été développées dans ce sens. Néanmoins la méthode « Aqueous Two-Phase » ou ATP présente de nombreux avantages : rapidité, coût réduit, peu d'appareillage.

Nous nous sommes donc demandés si il était possible de créer de nouveaux nano-matériaux à base de fagots de nanotubes SWCNT à chiralité unique, afin de les utiliser en tant que nano-conteneurs et d'étudier leur interaction avec l'eau.

Dans ce travail, nous nous sommes donc intéressés à la séparation par chiralité, de nanotubes de carbone mono-parois de type CoMoCAT, par la méthode ATP. Après avoir caractérisé l'individualisation des nanotubes, nous présenterons la formation de fagots de nanotubes de carbone à chiralité unique (6,5). Puis nous discuterons de l'efficacité de divers traitements pour éliminer les polymères et tensioactifs déposés à la surface des nanotubes. Enfin, nous étudierons le comportement de ces fagots sous hautes pressions. Une dernière partie abordera des résultats préliminaires sur l'ouverture des fagots et leur interaction avec l'eau.

La Figure 3.1 représente l'ensemble du procédé d'élaboration des nano-conteneurs à base de nanotubes SWCNT à chiralité unique envisagé dans cette étude.



**Figure 3.1** – Procédé d'élaboration des nano-conteneurs à base de nanotubes SWCNT à chiralité unique.



Les nanotubes commerciaux de type CoMoCAT SG65i (Sigma-Aldrich) possèdent de multiples chiralités et se trouvent sous forme de fagots (Figure 3.1.1, section transverse des nanotubes). Une forte proportion des nanotubes ( $\geq 40\%$ ) est de chiralité (6,5). Le diamètre des nanotubes SWCNT est compris entre 0,7 et 0,9 nm. Les nanotubes sont ensuite mis en solution en présence des deux polymères (PEG et dextran) avec des affinités différentes suivant la chiralité des tubes (Figure 3.1.2), pour réaliser la séparation par « Aqueous Two-Phase ». Deux phases différentes se créent du fait de la non miscibilité des polymères, induisant la séparation des nanotubes individualisés (Figure 3.1.3). L'itération des étapes 2 et 3 permet d'obtenir une solution de nanotubes SWCNT à chiralité unique (Figure 3.1.4).

L'introduction d'une solution ionique favorise l'agrégation des nanotubes individualisés par suppression des répulsions électrostatiques (Figure 3.1.5). Une étape de filtration et de lavage permet ensuite de récupérer les fagots de nanotubes sous forme de film, appelé buckypaper (Figure 3.1.6). La majeure partie des polymères et tensioactifs est éliminée.

Une pyrolyse sous argon à une température inférieure à 700 °C élimine le reste des polymères et tensioactifs (Figure 3.1.7). Une étape supplémentaire, non abordée dans cette étude, serait la mise sous haute pression et haute température, afin de créer des liaisons covalentes entre les tubes et donner lieu à des assemblages structuraux de type zéolithique (Figure 3.1.8).

La transformation des liaisons carbone-carbone de type  $sp^2$  en  $sp^3$  devrait être favorisée par l'application d'une pression de l'ordre de 10 GPa et d'une température entre 1200 et 2000 °C, comme cela est le cas pour les fullerènes ou le graphite (Figure 3.1.9) [81, 82]. Une nouvelle architecture de nanotubes de carbone SWCNT assemblés par covalence pourrait être obtenue, créant ainsi de nouveaux nano-conteneurs à base de nanotubes de carbone à chiralité unique. Si l'extrapolation des procédés développés ici est possible à des nanotubes de carbone de grand diamètre (3-4 nm), cela permettrait d'envisager la réalisation d'un autre type d'éponges possédant une architecture alvéolaire fortement organisée. Cependant, à l'heure actuelle, cet objectif ne semble pas facile à atteindre.

## 3.2 Individualisation des tubes

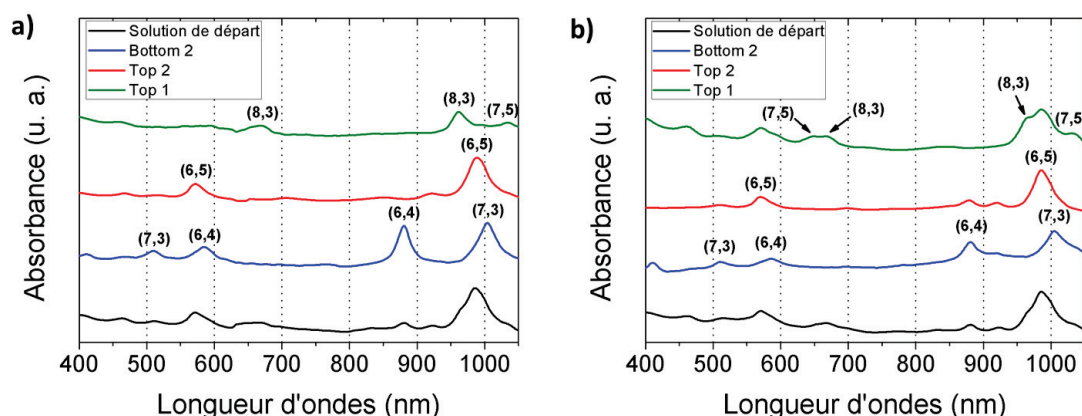
La méthode « Aqueous Two-Phase », décrite dans le Chapitre 2, a été utilisée pour individualiser les nanotubes de carbone mono-parois de type CoMoCAT, et pour réaliser leur séparation selon leur chiralité. A la fin du procédé, trois solutions différentes sont obtenues. Afin de confirmer la séparation des différentes chiralités et leur répartition dans chacune des phases, plusieurs techniques de caractérisation ont été employées.

### 3.2.1 Spectroscopie d'absorption UV-visible

La spectroscopie d'absorption UV-visible est une technique rapide et simple, permettant de déterminer les chiralités présentes dans chaque phase. Elle est basée sur les propriétés optiques des nanotubes de carbone (Annexes). La figure 3.2 montre les spectres obtenus pour le mélange de départ et les trois phases après séparation.

A partir des données répertoriées par Bachilo *et al.* et Weisman *et al.* [35, 36], il est possible de déterminer les chiralités présentes à partir des pics d'absorption (Tableau 3.1).





**Figure 3.2** – Spectres UV-visible de la solution initiale de SWCNT et des phases obtenues par ATP. Les différentes chiralités se séparent majoritairement dans les trois phases. Entre a) et b), les proportions des solutions ont été multipliées par un facteur 5.

**Tableau 3.1** – Attribution des chiralités présentes dans chaque phase par spectroscopie d’absorption UV-visible.

| Phase    | Longueurs d’onde d’absorption (nm) |                  | Chiralité  | Diamètre (nm)<br>[36, 83] |
|----------|------------------------------------|------------------|------------|---------------------------|
|          | Spectres a)                        | Spectres b) (x5) |            |                           |
| Top 1    | 668 et 962                         | 667 et 965       | (8,3) maj. | 0,782                     |
|          | 1034                               | 650 et 1031      | (7,5)      | 0,829                     |
|          | /                                  | 571 et 986       | (6,5)      | 0,757                     |
| Top 2    | 572 et 989                         | 570 et 985       | (6,5) maj. | 0,757                     |
|          | /                                  | 879              | (6,4)      | 0,692                     |
| Bottom 2 | 585 et 881                         | 586 et 881       | (6,4)      | 0,692                     |
|          | 510 et 1004                        | 510 et 1005      | (7,3)      | 0,706                     |

L’analyse par spectroscopie UV-visible permet de confirmer la séparation des nanotubes de carbone individualisés selon leur chiralité. Majoritairement, les chiralités (8,3) et (7,5) sont présentes dans la phase Top 1, pendant que les (6,5) représentent la quasi totalité des nanotubes dans la phase Top 2. Les chiralités (6,4) et (7,3) se retrouvent dans la phase Bottom 2, en proportion sensiblement équivalente.

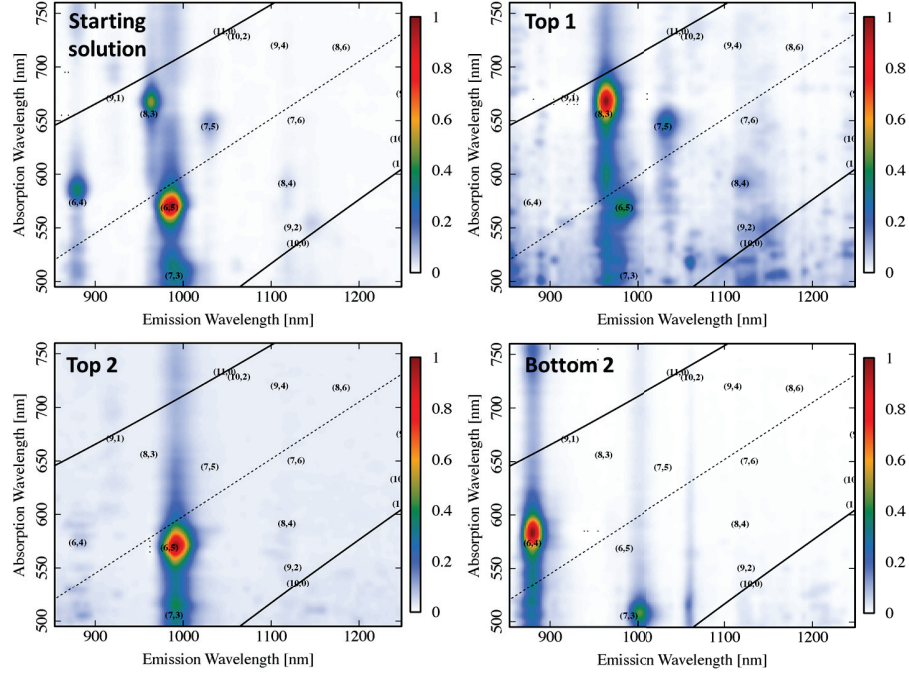
Ainsi, les nanotubes de carbone de plus gros diamètres ont une plus grande affinité avec la phase supérieure constituée de PEG, lors de la séparation par ATP, tandis que les petits diamètres « préfèrent » la phase inférieure de dextran. Ceci est en adéquation avec les observations de Khripin *et al.* et Subbaiyan *et al.* [40, 61].

La migration de certaines espèces, telles que les nanotubes (6,5) et les (6,4), entre deux phases, peut s’expliquer par la dépendance de la méthode ATP à la température, et par l’augmentation des proportions des réactifs de départ [39, 40, 61, 62]. Néanmoins, la comparaison avec les spectres d’absorption UV-visible obtenus par Ghosh *et al.* et Fagan *et al.* [39, 56] nous confirme également les chiralités déterminées lors de nos expériences.

### 3.2.2 Photoluminescence d'excitation

Afin de déterminer avec précision les chiralités, la photoluminescence d'excitation a été utilisée en complément de la spectroscopie d'absorption UV-visible. Cette méthode décrite dans le Chapitre 2, permet de tracer les longueurs d'ondes d'excitation (ou d'absorption) en fonction des longueurs d'ondes d'émission des nanotubes de carbone individualisés.

La Figure 3.3 montre les résultats obtenus pour chacune des phases.



**Figure 3.3** – Photoluminescence d'excitation des différentes phases obtenues par la méthode ATP.

Ces graphiques nous confirment de nouveau que la séparation par chiralité a bien eu lieu. En effet, dans la solution de départ, cinq chiralités peuvent être déterminées tandis qu'un maximum de trois chiralités est visible dans chaque phase.

L'attribution des chiralités dans chacune des phases correspond aux résultats obtenus par spectroscopie d'absorption UV-visible (Tableau 3.2).

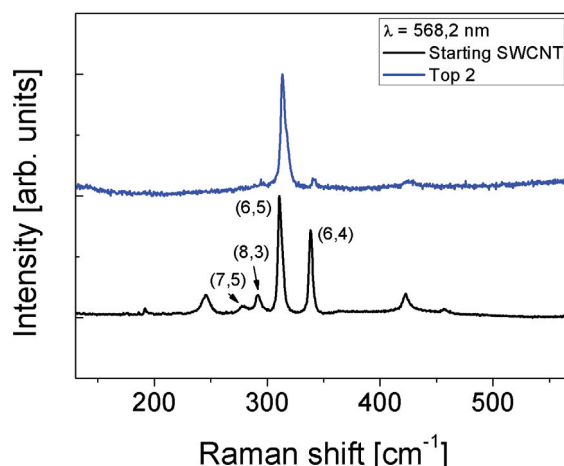
**Tableau 3.2** – Attribution des chiralités présentes dans chaque phase par photoluminescence d'excitation.

| Phase    | Chiralité                    |
|----------|------------------------------|
| Top 1    | (8,3) maj.<br>(7,5)<br>(6,5) |
| Top 2    | (6,5) maj.<br>(7,3)          |
| Bottom 2 | (6,4) maj.<br>(7,3)          |

L'association des chiralités à chaque point de forte intensité correspond bien à celle réalisée par Ghosh *et al.* [56] dans son étude sur des nanotubes de type HiPCO.

### 3.2.3 Spectroscopie Raman

L'analyse des vibrations RBM (pour Radial Breathing Modes) des solutions de nanotubes de carbone, avant et après séparation par ATP, permet également de déterminer les chiralités présentes au sein des échantillons (Figure 3.4).



**Figure 3.4** – Spectres Raman des RBM de la solution avant (Starting SWCNT) et après séparation par ATP (Top 2). La sélection des nanotubes (6,5) dans la phase Top 2 est visible.

Le spectre des nanotubes de carbone avant séparation (Starting SWCNT Figure 3.4) montre clairement la présence de plusieurs chiralités au sein de la solution. A la longueur d'onde de 568,2 nm, les chiralités en résonance sont majoritairement les (6,5) et les (6,4). Les autres chiralités présentes ont également été identifiées par spectroscopie UV-visible et PLE.

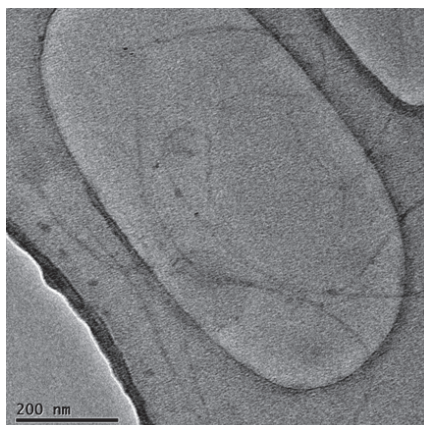
Après séparation (Top 2 Figure 3.4), le signal des RBM des (6,5) est très fortement majoritaire. Un très faible signal des (6,4) reste toutefois visible, mais son intensité est très largement réduite par rapport au spectre avant séparation. Ceci confirme donc la sélection par chiralité effectuée lors de la séparation par ATP.

### 3.2.4 Microscopie électronique en transmission (MET)

Pour confirmer l'individualisation des nanotubes de carbone, de la microscopie électronique en transmission a été effectuée sur la solution Top 2, majoritairement constituée par des nanotubes SWCNT de chiralité (6,5).

La Figure 3.5 montre que les nanotubes ont bien été individualisés au cours de la méthode de séparation « Aqueous Two-Phase ». Bien que cette échelle ne permet pas d'apprécier les diamètres des nanotubes et la non présence de fagots, l'individualisation des nanotubes est détectable par comparaison avec d'autres échantillons au même grossissement (Figures 3.11a, 3.14a et d).

Ces quatre techniques de caractérisation nous permettent de confirmer l'individualisation

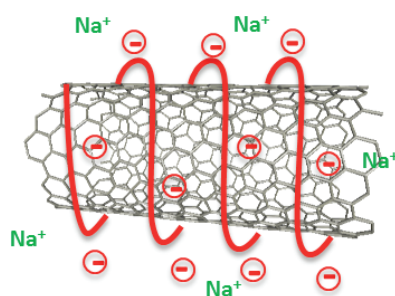


**Figure 3.5** – Image par microscopie électronique en transmission de la solution Top 2. L’individualisation des nanotubes (6,5) est visible.

des nanotubes de carbone mono-parois, ainsi que leur séparation selon leur chiralité, par la méthode « Aqueous Two-Phase ». Suite à cette séparation, une solution de nanotubes SWCNT individualisés et de chiralité unique (6,5) est obtenue dans la phase Top 2, permettant par la suite, la réalisation de nano-conteneurs à chiralité unique.

### 3.3 Formation de fagots ou « bundles »

L’individualisation des nanotubes de carbone est gouvernée par des forces de répulsions électrostatiques entre les tensioactifs anioniques, qui se sont enroulés autour des nanotubes. La déstabilisation de ces répulsions par l’ajout d’un cation (sel inorganique) favorise la ré-agrégation des nanotubes, et donc la formation de fagots (Figure 3.6).

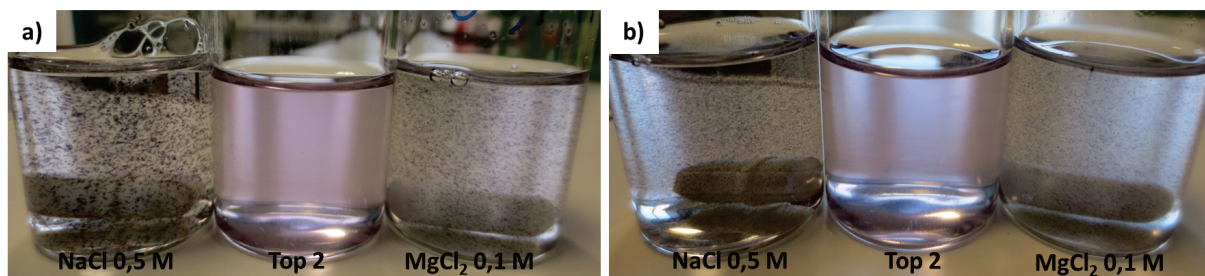


**Figure 3.6** – Schéma représentant la déstabilisation d’un nanotube de carbone individualisé par ajout de chlorure de sodium. Les charges positives des cations sodium (en vert) vont écranter les charges négatives apportées par les tensioactifs anioniques (en rouge). La suppression des charges négatives le long du nanotube permettra sa ré-agrégation avec d’autres nanotubes individualisés.

Dans notre étude, les nanotubes de carbone mono-parois individualisés utilisés sont de chiralité (6,5). Pour assurer leur unique chiralité, une analyse par photoluminescence d’excitation a été réalisée sur les solutions Top 2 avant l’ajout de sel inorganique.

### 3.3.1 Ajout de sel : formation des fagots de nanotubes

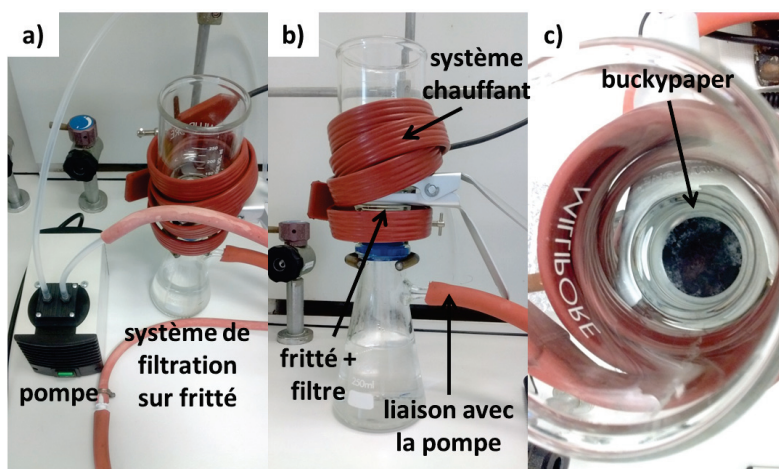
La formation de fagots lors de l'ajout de sel inorganique sur la solution de nanotubes de carbone individualisés est visible sur la Figure 3.7.



**Figure 3.7** – Photographies de solutions Top 2 avant (échantillon du milieu) et après ajout de sels inorganiques (NaCl et  $\text{MgCl}_2$ ) à différentes concentrations. a) Après 45 minutes. b) Après 48 heures. Les points violets en suspension correspondent aux fagots de nanotubes de carbone (6,5).

La coloration violette du pilulier noté Top 2 sur la Figure Figure 3.7, correspond à la coloration d'une solution de nanotubes de carbone (6,5) individualisés, comme nous avons pu le voir dans le Chapitre 1. Les points violets présents dans les piluliers externes représentent les fagots de nanotubes, résultant de l'ajout de sel. A l'oeil nu, le chlorure de sodium semble former des fagots de nanotubes plus gros que le chlorure de magnésium. Cependant, une plus faible concentration en chlorure de magnésium induit la formation des fagots. Ce phénomène s'explique par la divalence du cation magnésium par rapport à la monovalence du cation calcium [64,65,68].

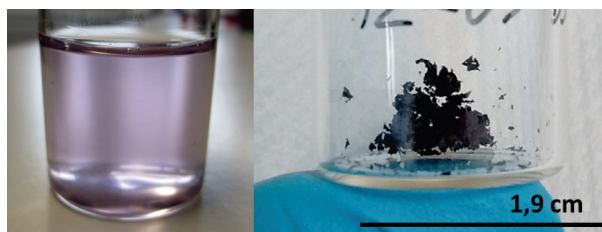
Suite à l'ajout de sel, la solution de fagots est ensuite filtré sur des filtres hydrophilisés en poly(tétrafluoroéthylène), noté PTFE, de porosité  $0,1 \mu\text{m}$  (Merck Millipore). Un lavage successif et répété à l'eau, à l'éthanol et à l'acétone a été réalisé pour éliminer le plus possible les tensio-actifs et polymères des nanotubes. Un système chauffant a été ajouté au système de filtration sous vide pour accélérer le processus de filtration (Figure 3.8). La température de la solution en cours de filtration est de  $60\text{-}65^\circ\text{C}$ .



**Figure 3.8** – Photographies du système de filtration sous vide et du système chauffant (a et b). Photographie du film de nanotubes de carbone, ou buckypaper, en cours de filtration.



Les nanotubes de carbone forment alors sur le filtre une sorte de film, appelé buckypaper (Figure 3.8c). Du fait de la faible quantité de nanotubes présents dans la solution, et donc de la faible épaisseur du film, il est impossible de conserver les fagots de nanotubes sous cette forme. Le filtre PTFE est donc gratté à l'aide d'une spatule pour récupérer l'échantillon (Figure 3.9).

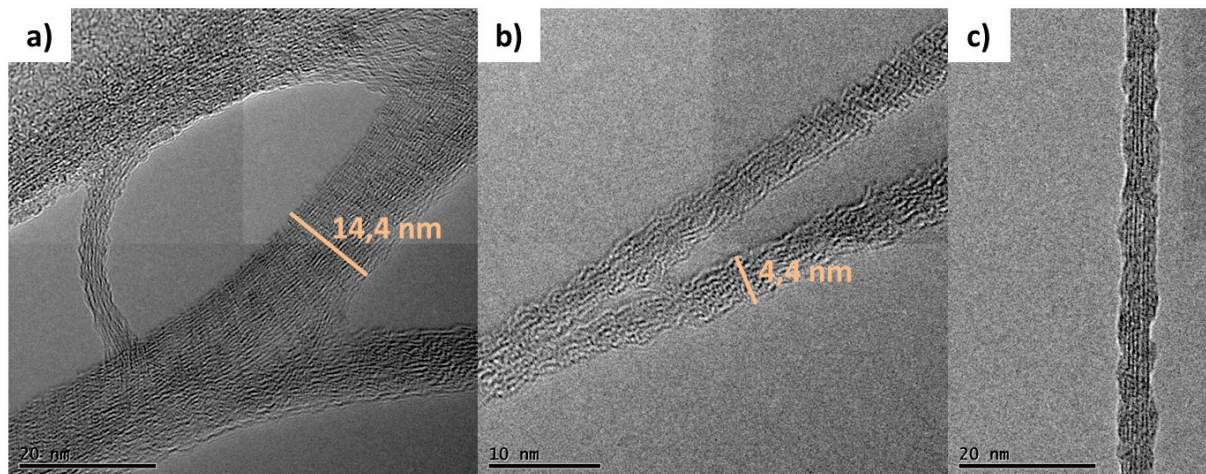


**Figure 3.9** – Photographies des nanotubes SWCNT (6,5) avant et après formation de fagots.

#### 3.3.2 Microscopie électronique en transmission (MET)

Pour suivre l'évolution morphologique des nanotubes de carbone individualisés en fagots, la microscopie électronique en transmission a de nouveau été employée (Figure 3.10 et 3.11). L'échantillon de solution Top 2 après ajout de sel et le buckypaper ont été soniqués pendant une à deux minutes dans un faible volume d'éthanol avant leur dépôt sur la grille. La concentration finale en sel est de 0,33 mol/L dans le cas de la solution Top 2, et de 0,5 mol/L pour le buckypaper.

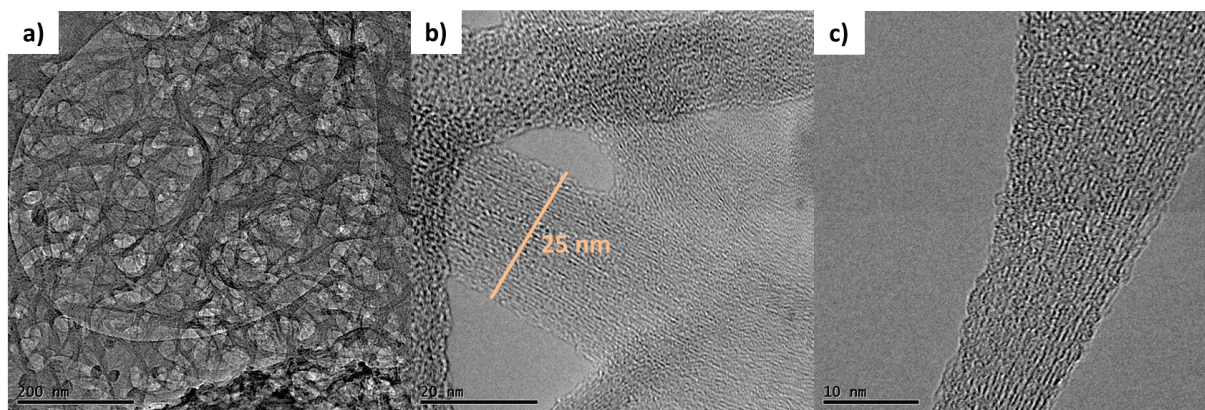
La Figure 3.10 montre la morphologie des nanotubes dans la solution Top 2 après ajout de chlorure de sodium.



**Figure 3.10** – Images de microscopie électronique en transmission de la solution Top 2 après ajout de chlorure de sodium (de concentration finale 0,33 mol/L). a) et b) Les fagots peuvent varier en taille. c) Enroulement de plusieurs molécules de tensioactifs sous forme d'hélice autour d'un fagot de nanotube.

Contrairement à la précédente image MET (Figure 3.5), ici les nanotubes de carbone forment des fagots constitués de plusieurs dizaines de tubes au sein de la solution Top 2 (Figure 3.10a et b), dont le diamètre varie. La Figure 3.10c quant à elle, présente l'enroulement de plusieurs molécules de tensioactifs anioniques, sous forme d'hélice, autour d'un fagot de nanotube.

La morphologie du buckypaper après filtration est présentée sur la Figure 3.11.



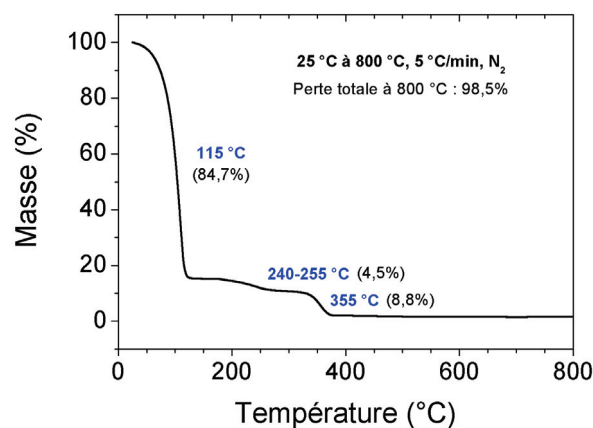
**Figure 3.11** – Images de microscopie électronique en transmission du buckypaper obtenu par filtration sous vide de la solution Top 2 en présence de chlorure de sodium. a) Les fagots se superposent et sont très nombreux. b) et c) Certains fagots peuvent même atteindre 25 nm de diamètre.

De très nombreux fagots se superposent au sein de l'échantillon (Figure 3.11a). La taille des fagots est variable (5-25 nm, Figure 3.11b et c), et certains fagots peuvent atteindre des diamètres très importants de l'ordre de plusieurs dizaines de nm (Figure 3.11b). Néanmoins, la surface des nanotubes semble polluée par un dépôt de polymères et de tensioactifs résiduels, qui peut être gênant pour la caractérisation et l'utilisation de ces matériaux. Pour éliminer ces résidus, un traitement thermique sous argon a été choisi.

## 3.4 Suppression des tensioactifs et polymères par traitement thermique

### 3.4.1 Analyse thermogravimétrique

Afin d'estimer les meilleures conditions de traitement thermique pour supprimer les tensioactifs et les polymères résiduels, une analyse par thermogravimétrie a été réalisée sous azote, entre 25 et 800 °C, avec une pente de 5 °C/min (Figure 3.12). Sous atmosphère inerte et jusqu'à 800 °C, les nanotubes restent stables et ne se dégradent pas.



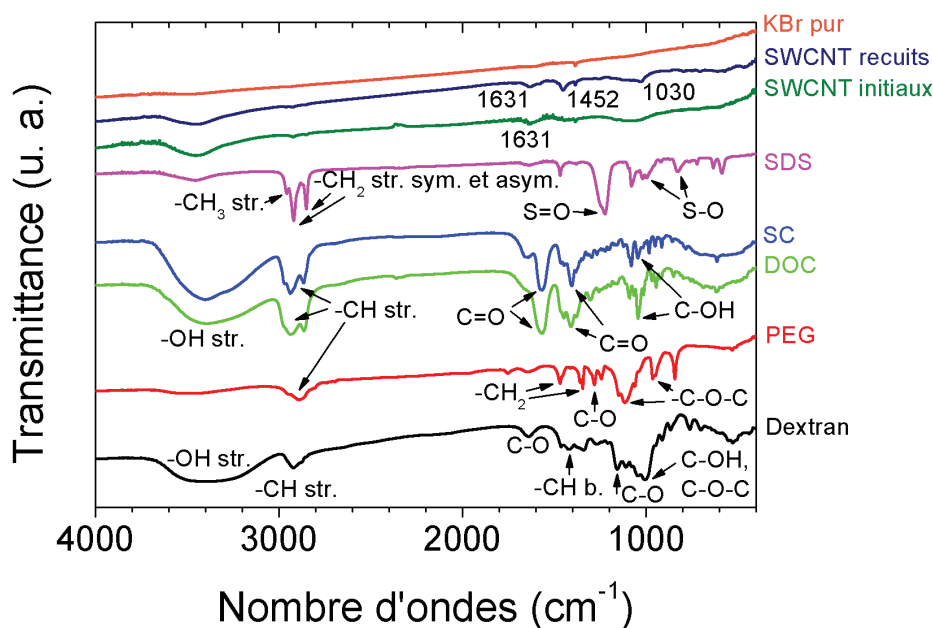
**Figure 3.12** – L'analyse thermogravimétrique sous azote de la solution Top 2 (nanotubes de carbone individualisés de type (6,5)). Les pertes de masses représentent l'eau, les tensioactifs et les polymères.

La première perte de masse aux alentours de 115 °C correspond à l'eau présente dans la solution Top 2. Cette perte représente la quasi totalité de la perte de masse globale (84,7%). Ensuite, deux autres pertes de masse se déroulent vers 240-255 °C et vers 355 °C. La somme de ces deux pertes représentent 13,3% et correspond à la dégradation des tensioactifs et/ou polymères. Une dernière perte de masse est encore visible entre 400 et 500 °C et ne représente que 0,5%. Elle peut également être associée aux tensioactifs et/ou polymères.

A partir de cette analyse, un traitement thermique à 600 °C pendant deux heures sous argon, avec une rampe de 10 °C/min a été choisie pour supprimer les résidus de tensioactifs et de polymères après lavage du buckypaper.

#### 3.4.2 Spectroscopie infrarouge

Une étude par spectroscopie infrarouge en transmission, sur pastilles de bromure de potassium (KBr), a été réalisée pour confirmer la présence, ou non, de polymères et tensioactifs sur les fagots de nanotubes SWCNT après traitement thermique (Figure 3.13).



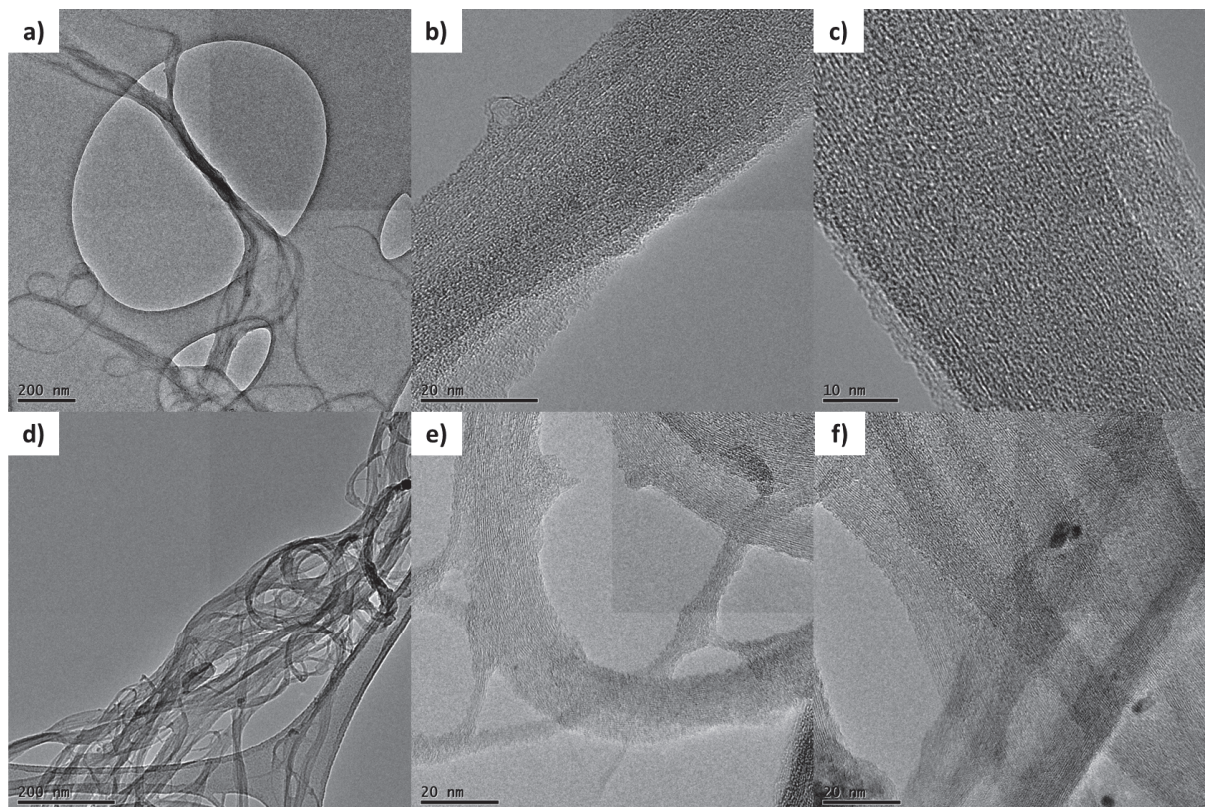
**Figure 3.13** – Spectres infrarouge sur pastilles de KBr des nanotubes avant séparation par ATP ; des nanotubes après séparation, lavage et recuit ; des polymères et des tensioactifs utilisés.

L'apparition d'un pic plus intense à 1452  $\text{cm}^{-1}$  et la présence d'un pic en dehors de la gamme des liaisons C=C aromatiques (1450-1600  $\text{cm}^{-1}$ ) sont observées sur le spectre des nanotubes SWCNT recuits. Ces pics peuvent correspondre aux polymères et tensioactifs, et présagent donc que le traitement thermique n'a pas été suffisamment efficace pour les éliminer complètement. Il est donc nécessaire de multiplier les étapes de lavage et de recuit pour supprimer les polymères et tensioactifs restants.



### 3.4.3 Microscopie électronique en transmission (MET)

Pour vérifier l'efficacité du traitement thermique, une microscopie électronique en transmission a été effectuée sur les nanotubes individualisés. Une première étape de lavage dans l'éthanol a été réalisée sur la solution Top 2 (1:2 en volume Top 2 : éthanol). Le tout est placé sous ultrasons pendant une heure à l'aide d'une sonde ultrasonore à 33% d'amplitude. Le mélange est ensuite chauffé à 85 °C pendant une nuit pour permettre l'évaporation du solvant. Le dépôt de nanotubes est ensuite déposé sur une grille MET pour analyse (Figure 3.14a, b et c). Une étape de pyrolyse sous argon a été ensuite effectuée pour comparaison (Figure 3.14d, e et f).



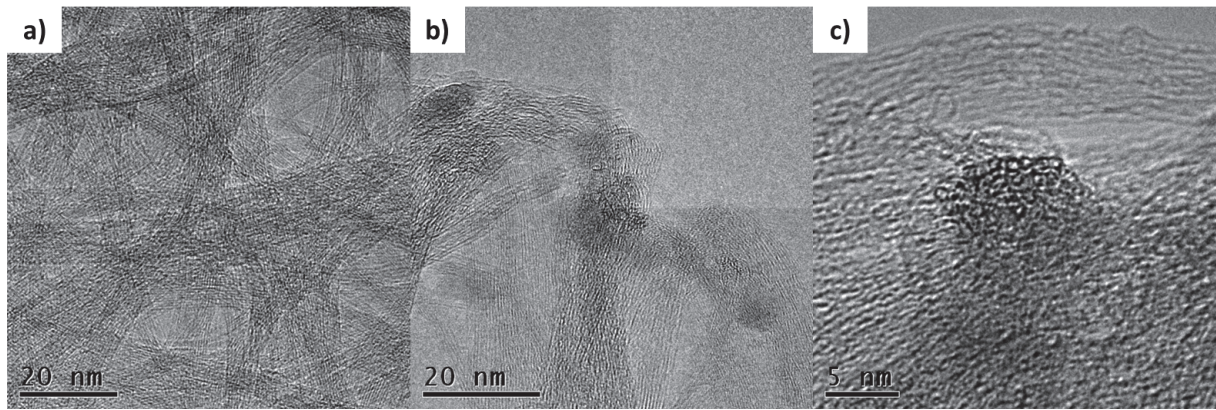
**Figure 3.14** – Images de microscopie électronique en transmission de solution de nanotubes SWCNT individualisés (6,5), ou Top 2, après élimination des résidus de tensioactifs et polymères. Après lavage dans l'éthanol sous ultrasons pendant une heure (a, b et c). Après lavage dans l'éthanol sous ultrasons, suivi d'un traitement thermique à 600 °C (d, e et f).

En comparant l'aspect de surface de ces deux échantillons (lavage sous ultrasons, ou, lavage et pyrolyse), l'étape supplémentaire de pyrolyse semble permettre un meilleur nettoyage des nanotubes.

Afin de supprimer les résidus de tensioactifs et de polymères du buckypaper de nanotubes (6,5), un traitement thermique sous argon à 600 °C pendant deux heures avec une rampe de 10 °C/min a été réalisé. Les images obtenues par MET sont données sur la Figure 3.15.

Les images a et b de la Figure 3.15 montrent la superposition des fagots de nanotubes disposés sans orientation préférentielle. L'ensemble des nanotubes semblent fermés. Sur la Figure 3.15c, la section transverse d'un fagot de nanotubes permet de visualiser le contour de chaque nanotube et d'estimer leur nombre à plusieurs centaines de tubes.

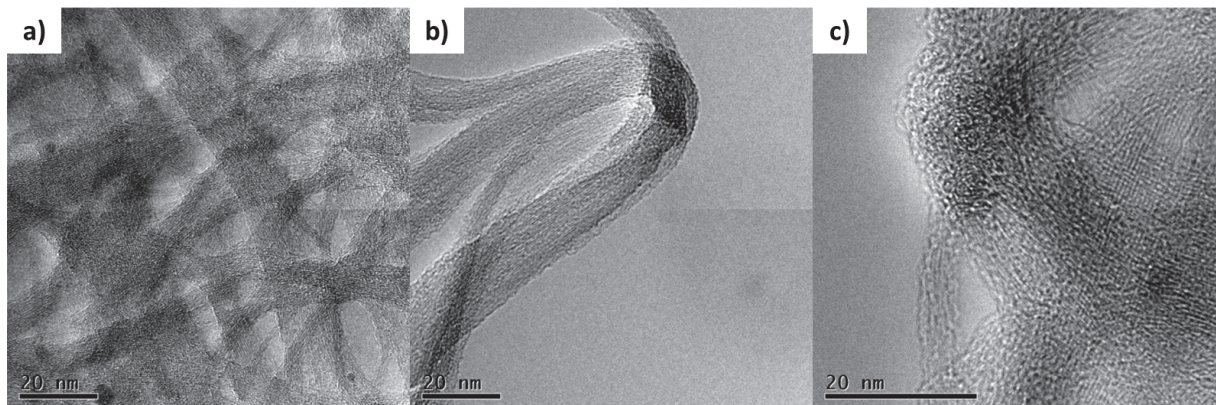




**Figure 3.15** – Images de microscopie électronique en transmission de buckypaper après un recuit. La surface des fagots de nanotubes semblent nettoyée sans induire de dégradation (a et b). c) La section transverse d'un fagot de nanotubes est visible parmi la superposition des fagots.

Bien que la surface des nanotubes après pyrolyse semble être mieux nettoyée qu'avec un simple lavage aux solvants lors de la filtration, celle-ci est encore recouverte par un peu de dépôt. Deux cycles de lavage-recuit ont donc été réalisés par la suite. Pour le lavage, le buckypaper de nanotubes a été placé dans 50 mL d'éthanol puis sujet aux ultrasons pendant environ une demi-heure. Une filtration sous vide suivi d'un rinçage à l'acétone complète le procédé avant la réalisation du traitement thermique comme décrit ci-dessus.

Le résultat final est montré sur la Figure 3.16.



**Figure 3.16** – Images de microscopie électronique en transmission de buckypaper après trois cycles de lavage-recuit. La surface des fagots de nanotubes est encore plus propre que précédemment, sans altération des tubes.

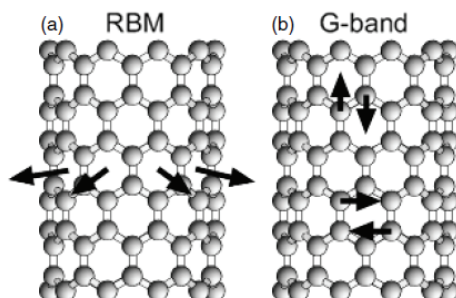
Après trois cycles de lavage-recuit, les fagots de nanotubes à chiralité unique se superposent toujours et semblent constitués de nanotubes fermés. La surface des fagots est plus propre qu'après un seul cycle, sans avoir subi de dégradation à la suite du processus.

D'un point de vue morphologique, la méthode de pyrolyse semble donc efficace pour supprimer les résidus de tensioactifs et de polymères à la surface des fagots formant le buckypaper.

### 3.5 Comportement des fagots de nanotubes de carbone sous hautes pressions

Afin d'observer le comportement sous hautes pressions des fagots de nanotubes à chiralité unique, une étude par spectroscopie Raman a été réalisée. Le milieu transmetteur de pression (MTP) pour le buckypaper est un mélange méthanol : éthanol 4:1 (vol.). Dans le cas de la solution Top 2, ce milieu correspond au mélange d'eau, de polymères et de tensioactifs. Les hautes pressions ont été appliquées jusqu'à 25,4 GPa. Le laser Krypton-Argon à 568,2 nm (jaune) utilisé correspond au laser le plus proche de la valeur de résonance des nanotubes (6,5), c'est-à-dire 570 nm.

Sur les spectres Raman des nanotubes de carbone, plusieurs bandes caractéristiques de vibrations du premier ordre sont observées. La première en-dessous des  $500\text{ cm}^{-1}$  correspond aux modes de vibrations atomiques des atomes de carbone dans la direction radiale des tubes [9,84,85]. Elles sont appelées vibrations RBM pour Radial Breathing Modes (Figure 3.17).

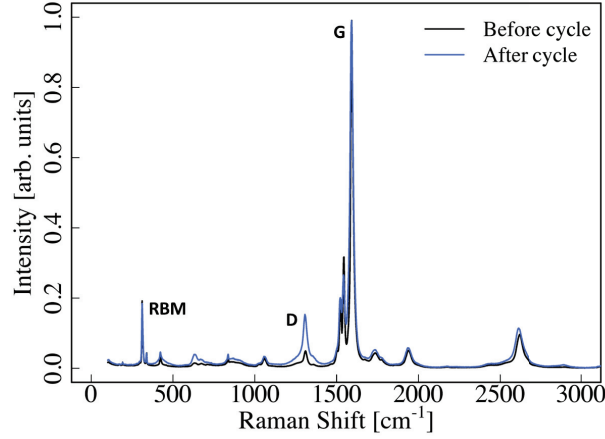


**Figure 3.17** – Représentation des modes de vibrations atomiques pour la bande des RBM (a) et pour la bande G (b) [85]. Les RBM correspondent à un mode radial tandis que la bande G correspond à un mode tangentiel.

La seconde vers les  $1580\text{ cm}^{-1}$  est nommée la bande G, en référence au mode de vibration tangentielle dans le graphite à  $1582\text{ cm}^{-1}$  (Figure 3.17). Dans le cas de nanotubes mono-parois, cette bande est formée par deux pics,  $G^+$  et  $G^-$ .  $G^+$  correspond aux vibrations des atomes le long de l'axe du tube, tandis que  $G^-$  représente leurs vibrations selon la circonférence du tube [9,84,85].

Enfin, une dernière bande du second ordre, appelée bande D, peut être observée dans les  $1350\text{ cm}^{-1}$ . Elle représente les défauts présents à la surface des nanotubes : présence d'hétéroatomes, de trous, de pentagones ou d'heptagones, etc [9,11,85].

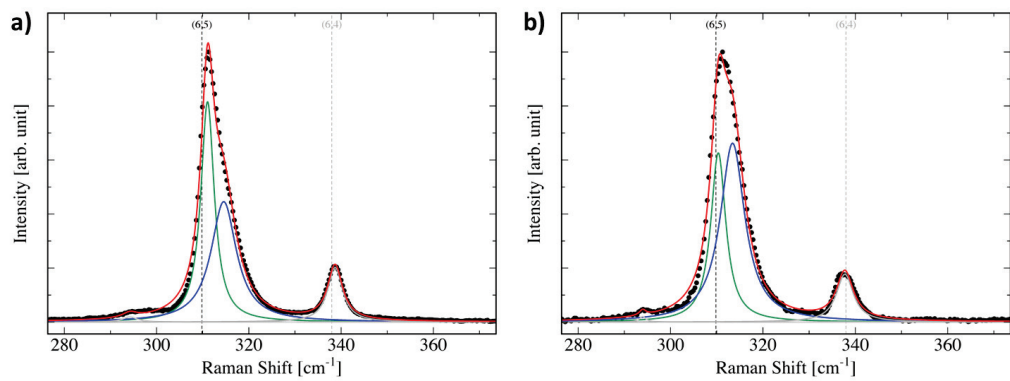
Les spectres Raman des fagots de nanotubes avant et après la mise sous pression sont représentés sur la Figure 3.18.



**Figure 3.18** – Spectre Raman des fagots de nanotubes avant (en noir) et après le cycle de hautes pressions (en bleu). La position des pics reste invariante, mais la bande de défauts vers  $1300\text{ cm}^{-1}$  augmente en intensité après traitement.

La Figure 3.18 montre que, malgré un cycle de pression jusqu'à  $25,4\text{ GPa}$ , la position des bandes caractéristiques des nanotubes de carbone dans les fagots n'a pas été altérée. Toutefois, une augmentation de l'intensité de la bande D prouve la création de défauts sur les nanotubes après le cycle de pression. Ceci est dû à la solidification du MTP à  $10\text{ GPa}$  qui crée ensuite des forces de cisaillements au sein de l'échantillon.

La figure suivante (Figure 3.19) représente la déconvolution de la bande RBM des fagots de nanotubes (6,5). La spectroscopie Raman étant très sensible, il est possible d'observer la bande RBM des nanotubes de chiralité (6,4), présents en très faible proportion au sein de l'échantillon.

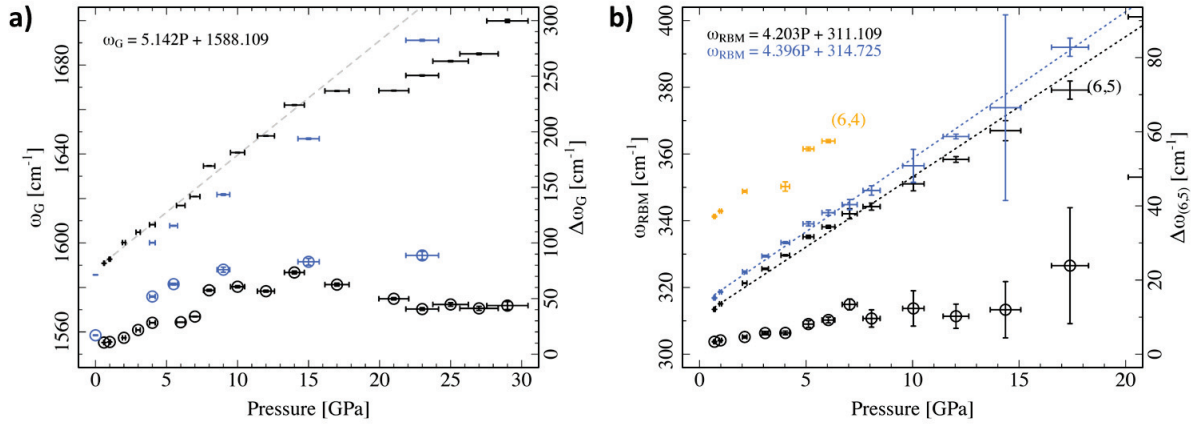


**Figure 3.19** – Déconvolution du pic correspondant aux RBM du fagot de nanotubes (en rouge), avant (a) et après (b) le cycle de pression. Deux composantes sont observables (en vert et en bleu). La composante aux plus hautes vibrations représente les nanotubes dont l'intérieur est rempli (nanotubes ouverts). Cette composante augmente à la suite du traitement sous hautes pressions.

Sur les Figures 3.19a et b, la bande RBM est déconvoluée en deux composantes. Seule l'intensité de ces composantes varie, leur position étant, quant à elle, très peu modifiée par le cycle de pression. Ainsi, la composante aux plus hautes vibrations (en bleu sur la figure) augmente en

intensité pendant que la seconde diminue. Ceci signifie que la proportion de nanotubes SWCNT ouverts, et donc remplis par le MTP, augmente après un cycle sous hautes pressions. Dans le cas de la solution Top 2, la bande des RBM avant le cycle de pression peut également se déconvoluer en deux composantes.

Le comportement sous hautes pressions de la solution Top 2 (Figure 3.20) et des fagots de nanotubes de carbone (Figure 3.21) sont représentés sur les deux figures suivantes. Pour caractériser ce comportement, la position ( $\omega$ ) des bandes G et RBM, ainsi que leur largeur à mi-hauteur ( $\Delta\omega$ ) sont étudiées.



**Figure 3.20** – Position ( $\omega$ ) et largeur à mi-hauteur ( $\Delta\omega$ ) des bandes de vibrations de la solution Top 2 en fonction de la pression. Les cercles représentent la largeur à mi-hauteur (échelle de droite). a) Graphique pour la bande G : compression (en noir) et décompression (en bleu). b) Graphique pour la bande des RBM. Les couleurs bleue et noire représentent les deux composantes de bande RBM. Le signal des nanotubes (6,4) est représenté en jaune. Le milieu transmetteur de pression (MTP) correspond à la solution contenant les tensioactifs et les polymères.

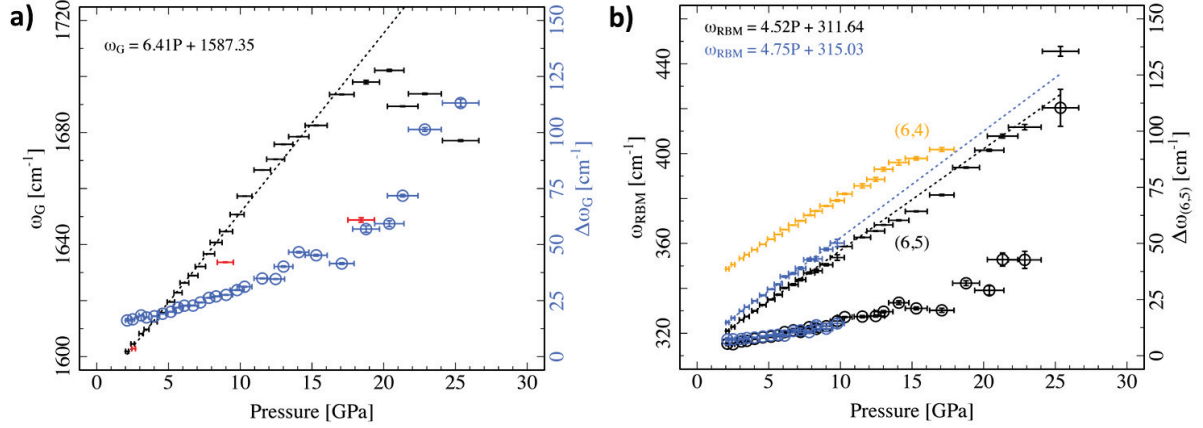
Dans la Figure 3.20a, le comportement de la bande G (position et largeur en noir) des nanotubes sous pression évolue de manière linéaire jusqu'à atteindre 17 GPa. A cette valeur de pression, un saut est observé sur les mesures, notamment pour la largeur à mi-hauteur. Le retour en pression (en bleu) suit la même tendance qu'en montée de pression.

Dans la Figure 3.20b, le comportement de la bande des RBM (position et largeur) des nanotubes sous pression évolue de la même manière que la bande G jusqu'à environ 17 GPa. A cette valeur, il semblerait qu'un saut ait lieu. Cependant, du fait de l'incertitude de mesure, il n'est pas possible de confirmer le comportement au-delà de 15 GPa.

Sur ces deux graphiques, un saut semble être visible vers 7 GPa. Ce phénomène peut être lié, soit à l'évolution sous pression des propriétés mécaniques du milieu transmetteur de pression (l'eau seule étant déjà très peu hydrostatique), soit à d'autres résonances qui participent au signal Raman. Seul le décrochement vers 15-17 GPa peut être assimilé aux nanotubes de carbone. L'effondrement radial des nanotubes sous l'effet de la pression, caractérisé par un changement de signe de la dérivée de la position  $\omega_G$  avec la pression ( $d\omega_G/dP$ ), ne peut pas être identifié avec certitude.



Le cas des fagots de nanotubes de carbone est présenté sur la Figure 3.21.



**Figure 3.21** – Position ( $\omega$ ) et largeur à mi-hauteur ( $\Delta\omega$ ) des bandes de vibrations des fagots de nanotubes (buckypaper) en fonction de la pression. Les cercles représentent la largeur à mi-hauteur (échelle de droite). a) Graphique pour la bande G. Les points en rouge représentent le retour en pression. b) Graphique pour la bande des RBM. Les couleurs bleue et noire représentent les deux composantes de la bande des RBM. Le signal des nanotubes (6,4) est représenté en jaune. Le milieu transmetteur de pression (MTP) correspond au mélange méthanol : éthanol (4:1).

Dans la Figure 3.21a, le comportement de la bande G (position et largeur) des nanotubes sous pression évolue linéairement jusqu'à 10-12 GPa. A cette valeur de pression, un saut est observé sur les mesures, qui correspond à la solidification du MTP (méthanol/éthanol). Les courbes reprennent ensuite une allure linéaire jusqu'à environ 17 GPa où a lieu un changement de signe de  $d\omega_G/dP$ . Ce changement de pente est attribué à l'effondrement des tubes sur eux-mêmes du fait de la pression [86].

Les points en rouge montrent que le retour à la pression atmosphérique produit un hystérésis sur les courbes de position de la bande G. Cet hystérésis est le résultat de forces d'interactions entre les parois des tubes après effondrement, qui les empêchent de reprendre leur forme cylindrique lorsque la pression diminue. Il faudra donc atteindre des pressions plus basses pour retrouver la forme initiale des tubes. La présence d'un hystérésis est donc également la preuve d'un collapse [86].

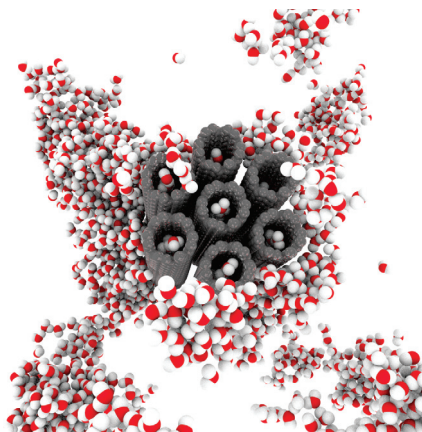
Dans la Figure 3.21b, le comportement de la bande des RBM (position et largeur) des nanotubes sous pression évolue de la même manière que la bande G : effondrement radial des nanotubes vers 17 GPa.

Malgré l'hystérésis, les nanotubes de carbone reprennent leur forme initiale comme le démontrent les Figures 3.18 et 3.19 où la position des bandes de vibration n'a pas changé après le cycle de mise sous pression.

Les fagots de nanotubes de carbone à chiralité unique (6,5) subissent donc un effondrement de leurs tubes à des pressions de l'ordre de 17 GPa. Ces phénomènes restent néanmoins réversibles après retour à la pression atmosphérique.

### 3.6 Tests préliminaires sur l'ouverture des fagots et interaction avec l'eau

Dans le but d'étudier l'interaction entre les fagots de nanotubes de carbone à chiralité unique (6,5) et l'eau, l'ouverture des extrémités des tubes est essentielle (Figure 3.22).



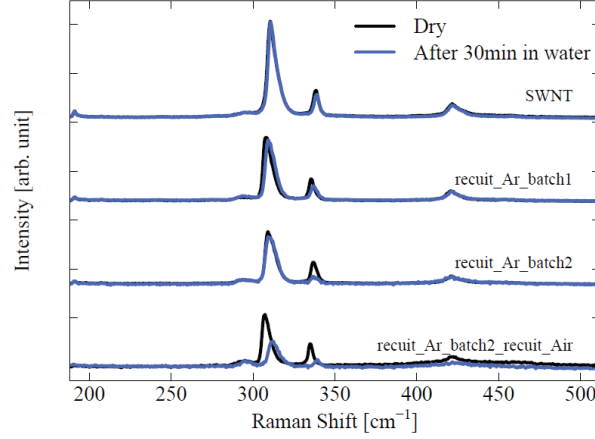
**Figure 3.22** – Représentation d'un fagot de nanotubes en présence de molécules d'eau. L'eau se trouve à la fois à l'intérieur et à l'extérieur des tubes.

Pour cela, un traitement thermique sous air à 550 °C a été réalisé. Le buckypaper est alors placé dans un creuset au sein d'un four à moufle. Le four est chauffé avec une rampe de 10 °C. A l'arrivée de la température de consigne, l'échantillon est sorti du four.

L'analyse de la bande RBM par spectroscopie Raman permet d'estimer la réussite du traitement. Sur la Figure 3.23, la bande RBM de quatre échantillons différents est présentée. En premier lieu, le buckypaper (noté SWNT) après filtration et lavage du batch n°2. Ensuite, le buckypaper après recuit sous argon pour le batch n°1 et n°2. Enfin, le buckypaper du batch n°2 après recuit sous argon et sous air. Chaque échantillon a été testé sec et en présence d'eau.

Les spectres Raman de la bande RBM des nanotubes (6,5) montrent la présence de celle des nanotubes (6,4). Ce phénomène est dû à la longueur d'onde utilisée pour réaliser l'analyse. La longueur d'onde du laser est choisie la plus proche possible de la longueur d'onde de résonance des nanotubes (6,5), soit 568,2 nm pour une résonance à 570 nm. La longueur d'onde de résonance des (6,4) est, quant à elle, à 585 nm. Bien que la présence de nanotubes (6,4) n'est pas été détectée en PLE, il est possible qu'une très faible proportion de cette chiralité soit présente dans le buckypaper. Dans ce cas, les nanotubes (6,4) entrent en résonance lors de l'analyse Raman, et sont donc visibles sur les spectres.





**Figure 3.23** – Spectres Raman de la bande RBM de quatre échantillons de buckypaper : sans recuit (SWNT), après recuit sous argon (batch 1 et 2) et, après recuit sous argon et sous air. Les courbes noires représentent les spectres des échantillons secs et les courbes bleues ceux en présence d’eau. Entre 300 et 350  $\text{cm}^{-1}$ , le pic à gauche correspond à la chiralité (6,5) et celui de droite à la chiralité (6,4).

Sur l’ensemble des quatre échantillons, les courbes noires sont identiques. Les nanotubes au sein des fagots possèdent donc le même environnement à l’état sec, c’est-à-dire que les tubes sont fermés et vides.

Sur les trois premiers échantillons de buckypaper, les courbes noires et bleues se superposent. Ceci signifie que la composante maximale de la bande RBM reste la même, soit celle correspondant aux nanotubes fermés.

Par contre, dans le cas du buckypaper après recuit sous argon et sous air, la courbe bleue est décalée vers de plus hauts nombres d’ondes. La composante maximale de cet échantillon est donc celle correspondant aux tubes ouverts et pleins d’eau.

Ce résultat semble confirmer l’ouverture des fagots de nanotubes sous l’effet d’un traitement thermique sous air. Néanmoins, des analyses complémentaires sont nécessaires pour confirmer cette conclusion.

### 3.7 Conclusion du chapitre A.III

La méthode « Aqueous Two-Phase » est une technique simple et rapide, pour individualiser et séparer en chiralité, un lot de nanotubes de carbone. Son efficacité peut être contrôlée par absorption UV-visible et photoluminescence d'excitation. La microscopie électronique en transmission (MET) permet quant à elle de confirmer l'individualisation des nanotubes après traitement.

La formation de fagots de nanotubes à chiralité unique est obtenue par ajout de chlorure de sodium au sein des solutions préparées par ATP. Ces fagots de taille variable (5 à 25 nm de diamètre) se superposent les uns sur les autres au cours de l'étape de filtration sous vide. A la fin du procédé, un buckypaper de fagots de nanotubes est récupéré. Cependant, la présence de polymères et tensioactifs résiduels a été détectée par MET.

Pour éliminer ce dépôt de la surface des fagots, un traitement thermique sous argon est réalisé. La répétition de cycles de lavage et de recuit permet d'améliorer la propreté des nanotubes.

Une analyse sous hautes pressions par spectroscopie Raman montre que les fagots de nanotubes subissent un effondrement radial réversible vers 17 GPa. Ceci permet d'envisager la polymérisation à haute pression et haute température pour l'obtention de nouvelles structures carbonées 1D zéolithiques. A l'aide d'un traitement thermique sous air, il est possible d'ouvrir les nanotubes de carbone. Leur interaction avec l'eau semble montrer que celle-ci peut s'insérer à l'intérieur des nanotubes formant le fagot. Néanmoins, d'autres analyses sont nécessaires pour confirmer ce comportement.

L'élaboration de nano-conteneurs à base de nanotubes de carbone mono-parois à chiralité unique a donc été effectuée à partir de la méthode ATP en suivant le procédé énoncé plus tôt dans l'introduction. Le passage de l'étape 8 à 9 nécessite cependant d'autres analyses complémentaires pour comprendre plus en détails le comportement de ces fagots à chiralité unique.

Ces nano-conteneurs peuvent également être assimilés à des éponges à l'échelle nanométrique à porosité contrôlée. Dans le but d'étudier d'autres interactions avec l'eau, nous nous sommes intéressés à la réalisation d'éponges à base de carbone à l'échelle macroscopique. Dans le cadre de cette étude, nous nous sommes concentrés sur l'élaboration d'éponges (super)hydrophobes pour des applications dans le domaine de la dépollution des eaux.

## Deuxième partie

# Eponges (super)hydrophobes à base de carbone pour la dépollution

# Introduction de la seconde partie

Avec l'expansion de la production et du transport de produits pétroliers et chimiques, les risques de fuites, de déversements et de pollutions accidentelles sont de plus en plus présents. Afin de résoudre ces problèmes de pollution, plusieurs techniques ont été développées, incluant l'utilisation de dispersants chimiques et de techniques physiques (combustion, pompage, écrémage, absorption). Parmi toutes ces méthodes, l'utilisation de matériaux absorbants (ou sorbants) pour retirer le pétrole (et les huiles) de l'eau est considérée comme l'une des réponses les plus efficaces.

Suite aux articles de Gui *et al.* et Hashim *et al.* [87,88] démontrant les excellentes propriétés des éponges à base de nanotubes de carbone créées par Dépôt Chimique en phase Vapeur (CVD), nous nous sommes intéressés à l'élaboration de nouveaux absorbants à base de carbone. Le carbone étant chimiquement neutre vis-à-vis des polluants et de l'environnement, et de caractère hydrophobe, son utilisation en tant que matière première semble fort intéressante.

La création d'un absorbant sous forme d'éponge présente également de nombreux avantages. La présence d'une grande porosité ( $> 90\%$ ) permet au matériau d'absorber de plus grands volumes de polluants. La souplesse et l'élasticité de l'éponge permettent, quant à elles, de recycler l'absorbant par simple compression. Offrant ainsi la possibilité de récupérer le polluant, contrairement aux techniques de recyclage utilisant la distillation ou la combustion. De plus, les matériaux alvéolaires possèdent souvent une densité très faible, leur donnant la capacité de flotter à la surface de l'eau.

Les objectifs de notre étude sont donc d'élaborer une éponge hydrophobe et oléophile, à base de carbone, à fortes capacités d'absorption vis-à-vis du pétrole et des huiles, et dont les propriétés mécaniques permettent son recyclage par des cycles de compression-décompression, en vue d'une application dans le domaine de la dépollution des eaux.

# Chapitre 1

## Etude bibliographique

Dans ce chapitre, les différentes méthodes de dépollution de l'eau suite à la contamination par une nappe de pétrole seront présentées, dont notamment l'utilisation d'absorbants. Ceci permettra de développer plus en détails les caractéristiques et les domaines d'application des matériaux de type éponge ou mousse alvéolaire. Enfin, un état de l'art présentera les principaux matériaux hydrophobes de type éponge, élaborés ces dernières années. Ces derniers seront classés selon six matériaux constitutifs : le poly(diméthylsiloxane), le polyuréthane, la mélamine, le graphène, les nanotubes de carbone et le carbone (après pyrolyse de polymères).

### 1.1 Méthodes de dépollution des eaux : retrait du pétrole et des huiles lourdes

#### 1.1.1 Introduction

Le pétrole est l'une des sources d'énergie les plus importantes dans le monde. Il sert notamment, en tant que matière première, à synthétiser une large gamme de produits : des plastiques, des engrais, des pesticides, des solvants, des cosmétiques.... Lorsqu'il est raffiné, il est utilisé comme carburant dans les moteurs des véhicules et pour alimenter les machines des industries. Dans le domaine domestique, les produits pétroliers sont utilisés pour la production de l'électricité ou comme combustible pour le chauffage.

Le pétrole et les hydrocarbures pétroliers sont composés d'un mélange de plusieurs molécules chimiques : les saturés (alcane linéaires, branchés et cycliques), les aromatiques (hydrocarbures aromatiques monocycliques ou polycycliques), les résines et les asphalthènes (solides amorphes sous forme de dispersions colloïdales) [89].

Dès lors que le pétrole est extrait, transporté, stocké ou utilisé, il existe des risques de fuites, pouvant entraîner des dégâts environnementaux importants. Les fuites de pétroles bruts et de fiouls peuvent provenir par exemple de chargements et de déchargements des pétroliers, de cargos, de ruptures au niveau des pipelines, des puits de forage et des installations de stockage, d'accidents etc. La pollution par le pétrole et ses dérivés huileux peut alors affecter la vie marine et côtière (faune et flore), le tourisme et l'économie de la zone touchée (pêche, activités de loisirs). Suite aux dizaines d'accidents majeurs survenus depuis les années 1970 (Tableau 1.1), de nouvelles techniques de dépollution ont été développées pour contenir les fuites de pétrole et éliminer les pollutions, tout en préservant et protégeant l'environnement marin.

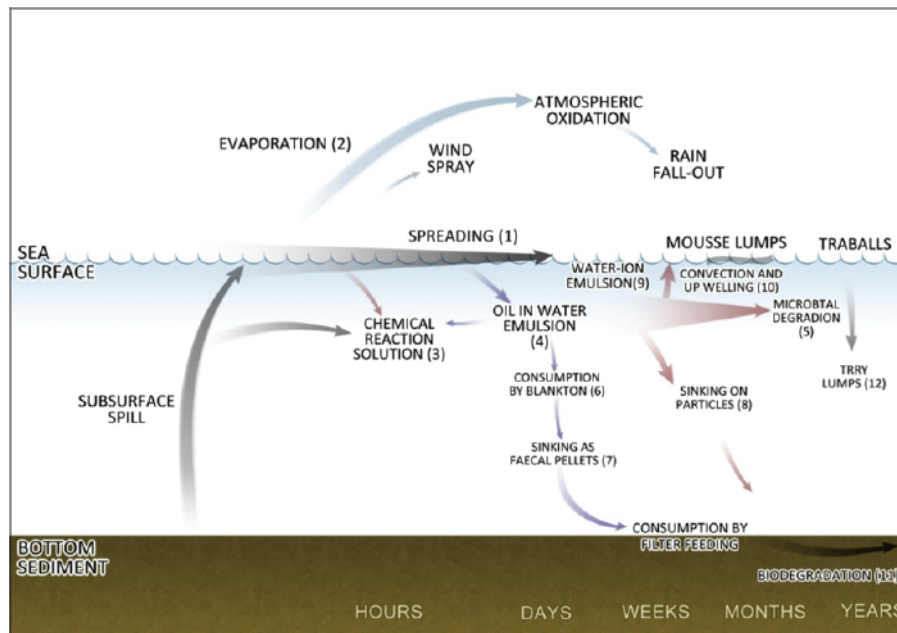
**Tableau 1.1** – Liste non exhaustive des principales fuites de pétrole (extraite de Al-Majed *et al.* [90]).

| Date          | Incident                                                         | Pays                      |
|---------------|------------------------------------------------------------------|---------------------------|
| 1967          | Torrey Canyon                                                    | Grande-Bretagne           |
| 1969          | Plateforme du Canal de Santa Barbara                             | Californie                |
| 1970-<br>1971 | Equipement de forage                                             | Golfe du Mexique          |
| 1978          | Pétrolier Amoco Cadiz                                            | Grande-Bretagne et France |
| 1979          | Collision entre Atlantic Empress et Aegean Captain               | Caraïbes - île Tobago     |
| 1983          | Castillo de Bellver                                              | Afrique du Sud            |
| 1983          | Plateforme Nowruz Field                                          | Iran                      |
| 1989          | Exxon Valdez dans le Prince Williams Sound                       | Alaska                    |
| 1990-<br>1991 | Guerre du Golfe - Opération Tempête du Désert                    | Koweït                    |
| 1991          | Kuwaiti oil                                                      | Koweït                    |
| 1991          | ABT Summer                                                       | Angola                    |
| 1996          | Sea Express                                                      | Pays de Galles            |
| 1999          | Pétrolier Erika                                                  | France                    |
| 2002          | Pétrolier le Prestige au large de la Galice                      | Espagne                   |
| 2010          | Rupture du pipeline ExxonMobil                                   | Nigéria                   |
| 2010          | British Petroleum (BP) - plateforme pétrolière Deepwater Horizon | Golfe du Mexique          |
| 2011          | Rupture du pipeline Rainbow en Alberta - Little Buffalo          | Canada                    |
| 2011          | Champ pétrolifère de Bonga Field                                 | Nigéria                   |
| 2013          | Déraillement de wagons-citernes à Lac-Mégantic                   | Canada, Québec            |
| 2014          | Rupture du pipeline Trans-Israël                                 | Israël                    |

Quand une nappe de pétrole arrive à la surface de l'eau, elle subit de nombreux processus physiques, chimiques et biologiques en fonction des conditions marines et météorologiques, appelés processus d'altération/de dégradation (« weathering process ») [90–94] (Figure 1.1) qui modifient les propriétés physico-chimiques du pétrole. La dissolution du pétrole dans l'eau est favorisée par des phénomènes de propagation, évaporation, oxydation photochimique, émulsification, biodégradation, dissolution, dispersion et sédimentation de la nappe de pétrole [93]. Tous ces processus influent sur le choix de la méthode de dépollution la plus appropriée.

De nombreuses techniques de dépollution existent telles que la combustion *in-situ*, des méthodes mécaniques (barrage, pompage, écrémage), chimiques (dispersants), biologiques, ou l'utilisation de matériaux sorbants [90, 93–98]. La méthode la plus appropriée va dépendre de nombreux paramètres tels que le type d'huiles ou de pétrole, le milieu dans lequel a lieu le déversement (au large/près des côtes/rivières, la salinité, la température, la faune et la flore), son étendue, ainsi que les conditions météorologiques et marines (la température et la hauteur des vagues).





**Figure 1.1** – Processus physiques, chimiques et biologiques modifiant les propriétés d’une nappe de pétrole à la surface d’une mer (extrait de Al-Majed *et al.*, 2012 [90]).

Dans la plupart des cas, plusieurs techniques sont combinées afin d’obtenir le meilleur résultat. Pour retirer efficacement et rapidement le pétrole, la méthode utilisant des sorbants (par adsorption ou absorption [93, 94]) est souvent présentée comme la méthode de dépollution la plus écologiquement viable [91].

Les recherches pour remédier aux marées noires et pollutions pétrolières ont porté sur l’évaluation de l’efficacité des techniques de dépollution et de leurs effets sur l’environnement. Dans leur revue, Al-Majed *et al.* [90] présentent les limitations et les impacts environnementaux des différentes méthodes de dépollution [93–98].

### 1.1.2 Méthode chimique

La méthode chimique consiste à utiliser des dispersants pour traiter de grandes surfaces (Figure 1.2). Pour cela, différents tensio-actifs sont utilisés, c’est-à-dire des molécules amphiphiles possédant une tête hydrophile et une queue hydrophobe. Du fait de cette structure particulière, les tensio-actifs se placeront à l’interface entre l’eau et le pétrole, réduisant ainsi la tension superficielle présente entre les deux milieux non miscibles. L’utilisation de tensio-actifs permet d’améliorer la dispersion du pétrole et d’accélérer le processus de biodégradation [90, 93, 99, 100]. Pour mettre en œuvre cette technique, les tensio-actifs sont pulvérisés à l’aide d’un équipement de vaporisation et, sous l’action du vent, ils se mélangent avec le milieu pollué. Ainsi, plus le vent est fort, plus il y aura de l’énergie pour séparer le pétrole et l’eau, et plus les dispersants chimiques seront efficaces [90, 100]. Cependant, de nombreux pays ne souhaitent pas utiliser cette technique de dépollution du fait de la toxicité des solutions dispersées, qui peut avoir un impact sur la faune et la flore aquatiques, mais également sur l’industrie de la pêche [101]. De plus, les dispersants sont chers car produits par synthèses organiques en industrie [96, 100, 101].



**Figure 1.2** – Photographies d’applications de dispersants chimiques sur une nappe de pétrole [102].

### 1.1.3 Méthode biologique

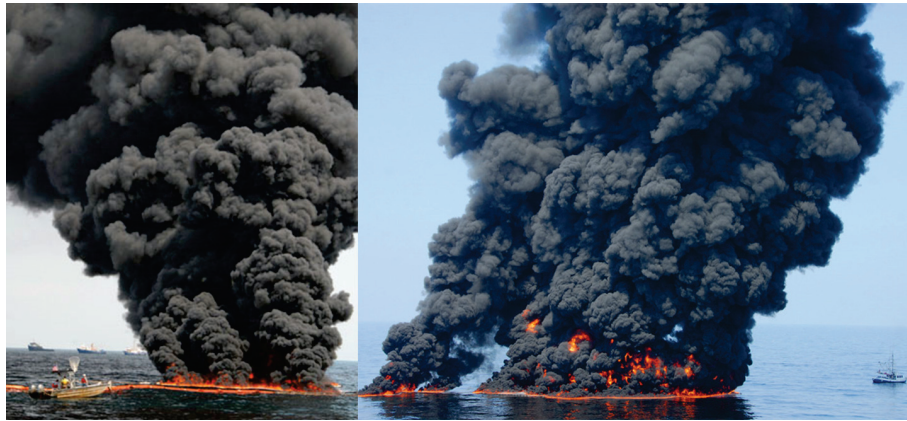
La bio-remédiation est une méthode biologique qui utilise le procédé de biodégradation dans lequel des micro-organismes (bactéries, levures, moisissures et algues) décomposent de la matière organique en composés sans danger pour le milieu [93, 95, 103–106]. Ce processus naturel peut se faire de deux manières dans le cas d’une pollution par le pétrole [89, 90, 98, 104–107]. Soit des dispersants et des agents biologiques (fertilisants, nutriments) sont introduits artificiellement dans le milieu, pour favoriser la prolifération des micro-organismes naturellement présents, auquel cas il s’agit de bio-stimulation. Soit de nouveaux micro-organismes sont introduits dans le milieu pour accélérer la biodégradation, dans ce cas il s’agit de bio-augmentation. Cependant la technique de bio-remédiation est inefficace pour retirer les grandes quantités de pétrole, et peut être limitée par certains facteurs de l’écosystème présent tels que le niveau de nutriments, la température et l’apport en oxygène [103, 105–107].

### 1.1.4 Méthodes physiques

#### 1.1.4.1 Combustion

La combustion *in-situ* est une technique qui permet de réduire la quantité de pétrole/huiles à la surface de l’eau et ainsi réduire les risques de pollution sur l’écosystème et l’environnement aquatique et terrestre [90, 93, 96, 108–110]. Elle fut utilisée la première fois en 1958 au nord du Canada. La combustion est souvent associée à des barrages flottants [90, 96, 108, 110] afin de maintenir la nappe de pétrole dans un périmètre déterminé avec une certaine épaisseur (Figure 1.3). En effet, l’épaisseur de la nappe est un critère déterminant [90, 96, 108, 109]. Si celle-ci est inférieure à 2-3 mm, l’allumage de la nappe ne sera pas possible. Après l’allumage, la nappe continue à brûler jusqu’à atteindre une épaisseur de 1-2 mm. Il faut alors utiliser une technique complémentaire pour éliminer ce résidu. Les conditions météorologiques telles que le vent, l’agitation de l’eau et les vagues sont autant d’éléments qui peuvent éteindre le feu malgré l’utilisation de barrages flottants [90, 96, 108, 111]. La combustion *in-situ* génère cependant de nombreux rejets nocifs tels que de grandes quantités de fumée, des résidus denses et visqueux qui peuvent soit tomber au fond de l’eau, soit s’échouer sur les littoraux et plages, et l’émission de composés toxiques comme le monoxyde de carbone, le dioxyde de soufre ou des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) [90, 95, 96, 108, 110, 111]. Néanmoins cette technique présente un certain avantage dans le cas d’eaux très froides ou glacées, où les barrages mécaniques et les dispersants chimiques ont une efficacité limitée (concentration de glace à la surface de l’eau,

influence sur la tension de surface) [96, 109, 110, 112].



**Figure 1.3** – Photographies de la combustion *in-situ* d'une nappe de pétrole [102, 113].

### 1.1.4.2 Techniques mécaniques : pompage et écrémage

Les méthodes mécaniques de pompage et d'écumage impliquent l'utilisation de barrages (booms en anglais) en forme de « V » qui concentrent le pétrole, évitent l'expansion de la nappe de pétrole ou orientent son mouvement [90, 93, 95, 99, 114]. Il sera alors plus facile aux bateaux munis de pompes ou d'écumaires/récupérateurs (skimmers en anglais) de retirer la pollution à la surface de l'eau (Figure 1.4). L'avantage de ces techniques est l'absence d'effets néfastes sur l'environnement [115, 116]. En fonction de la viscosité, de l'épaisseur de la nappe, et de la température, l'efficacité de ces systèmes varie [115, 116]. Cependant, leur plus grande limitation est leur coût de mise en oeuvre, car il faut beaucoup de personnels et d'équipements [115]. Bien qu'ils soient conçus pour résister aux températures et aux réactions physico-chimiques créées pendant la combustion, les barrages flottants peuvent avoir des défaillances et s'user [108, 116, 117]. Dans leur étude sur les barrages flottants, Castro *et al.* [116] utilisent le polystyrène pour former le cylindre flottant, tandis que le poly(chlorure de vinyle) sert à former la « jupe » du barrage. Des lests en acier inoxydable peuvent également être accrochés à la jupe pour moduler la densité du barrage. En fonction des conditions marines présentes, il arrive que du pétrole s'échappe du confinement en passant sous la barrière [114, 116, 117]. C'est pourquoi ces techniques sont plus appropriées en cas de conditions maritimes et météorologiques calmes telles que près des côtes, en estuaire ou dans un port.



**Figure 1.4** – Photographies de barrages flottants et de bateau en cours de récupération [102, 113].

### 1.1.4.3 Sorbants

Les sorbants efficaces pour l'élimination du pétrole sont des produits ou des matériaux qui sont à la fois oléophiles et hydrophobes [93], c'est-à-dire qu'ils possèdent une grande capacité d'absorption pour les huiles et le pétrole, et n'ont aucune affinité avec l'eau. Les sorbants peuvent être classés en trois catégories en fonction de la matière qui les constitue : les produits organiques d'origine végétale, les matières minérales, et les matières organiques synthétiques [90, 93, 94, 99, 118, 119]. Le procédé est simple, les matériaux sorbants sont déposés à la surface de l'eau polluée qui absorbe alors le pétrole. Après leur collecte, les sorbants seront soit pressés pour récupérer le pétrole puis repositionnés sur l'eau polluée, soit entreposés dans un endroit en toute sécurité selon les réglementations de chaque pays [90, 93]. La recyclabilité du matériau n'est qu'un des critères qui définit son efficacité. En effet, cette dernière tient compte également de sa mouillabilité, sa densité, sa géométrie, sa capacité et sa vitesse d'absorption. L'intérêt de cette technique est le fait que les sorbants sont insensibles aux conditions météorologiques liées à la mer, ce qui en fait l'une des méthodes les plus efficaces et les plus économiques pour lutter contre la pollution pétrolière sur les côtes [90, 93].

#### 1.1.4.3.a Les produits organiques naturels

Les sorbants naturels sont abondants, sans danger pour l'environnement et de faible coût, car issus de l'agriculture ou de déchets industriels [90, 94]. Ils regroupent par exemple la paille [99], le bois [119], la sciure, les fibres végétales [92, 93, 118], la bagasse de la canne à sucre [97, 120–122], le chanvre [90, 118], le coton [93, 118, 123, 124], le chitosane [90], la bentonite [90], la laine [125–127], les coques de noix de coco ou l'enveloppe du grain de riz [97, 128], la paille de riz [99]. Certains produits agricoles tels que la paille, les fibres cellulosiques et les fibres de coton ou de laine peuvent absorber plus de pétrole que des matériaux en polypropylène [99, 118, 120, 123, 125]. La paille est un matériau creux, qui peut flotter très longtemps à la surface de l'eau, est peu coûteux et peut absorber jusqu'à vingt-quatre fois son poids en pétrole en cas d'acétylation [99, 124]. Bien que les mousses synthétiques en polyuréthane peuvent absorber bien plus que les produits agricoles (environ cent fois leur poids), le faible coût de la matière première et la biodégradabilité des produits organiques naturels les rendent intéressants [90, 92, 99, 127]. Les limitations de ces matériaux concernent leur transport après absorption, leur faible capacité d'absorption (comparée à celle des mousses polyuréthane et du graphite exfolié), leur recyclage limité (qui nécessite un approvisionnement régulier de nouveaux sorbants) et parfois leur absorption en eau [90, 94, 118, 127].

#### 1.1.4.3.b Les sorbants minéraux et inorganiques

Ces sorbants sont souvent utilisés pour faire sombrer le pétrole qui flotte à la surface de l'eau [90, 94]. On peut notamment citer les zéolithes [90, 93, 99], le graphite [90, 129–132], le carbone activé [90], les argiles organiquement modifiées [90, 99], la vermiculite [93], la perlite [93, 94, 119], la diatomite [93], la silice [90] et le gel de silice [90, 93, 99]. Les phyllosilicates dérivés d'argile naturelle et modifiés par échange de cations organiques, deviennent hydrophobes, ont une forte capacité d'absorption et de rétention, mais ne sont pas dégradables, sont chères du fait du traitement chimique et peu réutilisables [99]. Le carbone activé quant à lui est un sorbant très courant, peu cher et abondant, car disponible dans de nombreuses industries notamment



agricoles. Il possède une bonne capacité d'absorption du fait de sa grande surface spécifique et de sa réactivité. Sa combinaison avec d'autres matériaux permet d'améliorer les propriétés de chacune des parties (surface spécifique, capacité d'absorption) [90,99]. Le carbonate de calcium sous forme de poudre, traité par des acides gras ce qui permet de le rendre très hydrophobe, possède une sélectivité d'absorption vis-à-vis du diesel et du pétrole brut [90,94]. Le graphite exfolié possède également une très grande capacité d'absorption vis-à-vis des huiles lourdes [129,130] comme le démontrent Inagaki *et al.* et Toyoda *et al.* dans leurs vastes études [130,133–136]. Néanmoins, les sorbants minéraux présentent généralement des risques de contamination de l'eau et des effets négatifs sur l'environnement marin. Certains rejettent même une partie du pétrole absorbé lors de l'immersion du sorbant dans l'eau. Du fait de leur forte densité, le transport de ces matériaux est plus difficile. Lorsqu'ils ne sont pas issus de l'agriculture, les sorbants minéraux sont parfois très coûteux, ce qui limite leur utilisation [90].

#### 1.1.4.3.c Les produits organiques et synthétiques

Ils sont souvent fabriqués à partir de polymères à haut poids moléculaire tels que le polyuréthane et le polypropylène [90–93,99,119,137], mais également le polystyrène ou le poly(chlorure de vinyle) [94]. Ils ont de bonnes propriétés hydrophobes et oléophiles et une grande capacité d'absorption [91,92,94,97,99]. Par exemple, une mousse de polyuréthane à cellules ouvertes et ultralégère est capable d'absorber cent fois son propre poids en pétrole [90]. Leur principal inconvénient est leur non-biodégradabilité [92,93,118,119,124]. Néanmoins, les mousses de polyuréthane peuvent être ré-utilisées dans un processus entièrement mécanique (ex : rouleaux compresseurs) pour la dépollution, limitant ainsi leur impact sur l'environnement, mais impliquant un coût supplémentaire pour le système mécanisé.

En résumé, un certain nombre de critères peuvent être énumérés pour définir un sorbant idéal pour le traitement d'une pollution au(x) pétrole/huiles lourdes sur une surface d'eau [90,93,94,99,119]. Le sorbant doit :

- être hydrophobe et oléophile, c'est-à-dire qu'il doit rejeter l'eau et absorber le pétrole
- avoir une capacité d'absorption élevée, qui se mesure en masse de pétrole par unité de masse du matériau
- avoir une bonne capacité de rétention, qui permet au sorbant de conserver la pollution pendant un temps suffisamment long pour ne pas rejeter des fractions de pétrole dans l'eau
- être applicable et récupérable en conditions réelles
- permettre une récupération du pétrole selon des techniques d'extraction (sans altérer ou endommager le sorbant qui peut alors être réutilisé)
- assurer une sécurité environnementale, un recyclage et/ou une biodégradabilité
- être disponible en grandes quantités
- pouvoir être stocké dans le temps dans un espace adéquat
- être peu onéreux

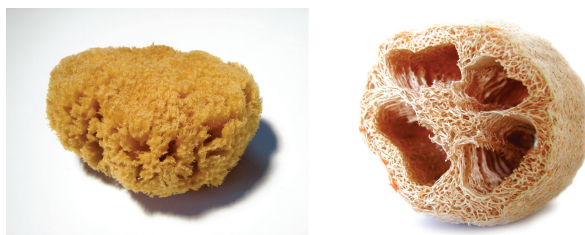
### 1.2 Propriétés et applications des éponges

#### 1.2.1 Introduction

L'utilisation de sorbants est souvent présentée comme la solution la plus efficace et la plus écologique pour la dépollution des eaux. Les matériaux absorbants sont parfois difficiles à recycler, et sont souvent stockés en décharge et/ou brûlés après absorption du polluant. Du fait des propriétés recherchées pour un sorbant idéal, les matériaux de type éponge, mousse ou matériaux alvéolaires, semblent répondre à de nombreux critères : notamment en terme de capacités d'absorption, récupération du polluant et réutilisation du matériau.

Une éponge est une substance légère et poreuse d'origine animale, végétale ou synthétique, qui est employée pour différents usages à cause de sa capacités d'absorption et de rejet, à la pression, des liquides ([www.cnrtl.fr/definition](http://www.cnrtl.fr/definition)). Une mousse solide est le nom donné à certaines matières plastiques ou certains élastomères quand ils sont présentés sous une forme cellulaire. L'intérêt de ces objets est qu'ils possèdent une structure poreuse (présence de trous ou interstices) dans la texture d'une matière solide compacte.

Les **éponges naturelles** peuvent être d'origine animale ou végétale (Figure 1.5). Les premières correspondent aux éponges marines (spongiaires Porifera) ou sont issues du squelette de certains spongiaires (Larousse 2003). Les éponges disponibles dans le commerce sont des squelettes (réseau de fibres en spongine entremêlées) de démosponges du genre *Spongia*, vivant dans les mers tempérées et chaudes. La spongine a la particularité de gonfler par absorption d'eau, devenant douce et élastique. Le terme éponge végétale est quant à lui donné à une cucurbitacée du genre luffa (ou loofah). Cette plante grimpante produit des fruits de forme semblable aux courgettes et concombres, pouvant servir d'éponge et/ou de gant de crin une fois séchés.

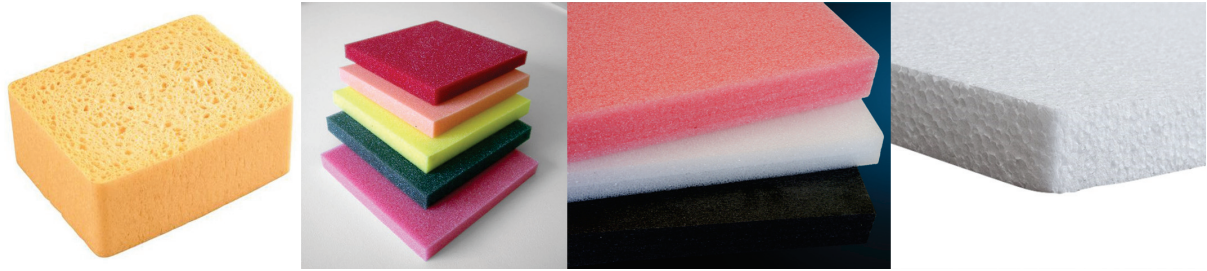


**Figure 1.5** – Photographies d'éponges naturelles d'origine animale (à gauche) et végétale (à droite).

Les **éponges dites artificielles** proviennent de la transformation d'un polymère naturel tel que la cellulose (Figure 1.6).

Les **éponges synthétiques** quant à elle sont chimiquement produites à partir de plusieurs polymères (Figure 1.6). Les éponges synthétiques ou mousses solides proviennent d'un liquide plus ou moins visqueux par solidification, polymérisation ou gélification. En fonction du type de solidification, les mousses auront des porosités ouvertes ou fermées. Les polymères utilisés pour générer ces mousses synthétiques sont notamment :

- le polyéthylène ou polypropylène expansé (thermoplastique)
- le polyuréthane (thermoplastique ou thermodurcissable)
- un mélange urée-formaldéhyde (thermodurcissable)



**Figure 1.6** – Photographies d’éponge artificielle en cellulose, et éponges synthétiques en polyuréthane, polyéthylène et polystyrène (de gauche à droite).

— le polystyrène en mousse expansée ou extrudée (thermoplastique)

Le **polypropylène** est hydrophobe et très résistant à l’abrasion. Le polypropylène expansé est une mousse blanche (proche du polystyrène expansé) possédant une mémoire de forme, c’est-à-dire qu’elle peut se déformer sans casser et garder sa structure initiale.

Le mélange **d’urée et de formaldéhyde** permet d’obtenir des mousses par ajout d’un agent gonflant. Dans les années 1970, il a notamment été injecté dans les murs des habitations par air comprimé pour améliorer l’isolation. Néanmoins, la toxicité du formaldéhyde a limité son utilisation.

Sur l’ensemble des alvéolaires existants, les plus utilisés sont les polyuréthanes (PU) et les polystyrènes expansés (PSE). Viennent ensuite les poly(chlorure de vinyle) (PVC), les polyoléfines (polyéthylène PE et polypropylène PP) et en très faible proportion les phénoliques (Tableau 1.2) [138].

**Tableau 1.2** – Alvéolaires les plus utilisés en France (extrait de Biron, 2013 [138]).

| Alvéolaire | % du total des alvéolaires |
|------------|----------------------------|
| PU         | 52,2                       |
| PSE        | 45,6                       |
| PVC        | 1,4                        |
| PE         | 0,5                        |
| PP         | 0,3                        |

### 1.2.2 Propriétés absorbantes

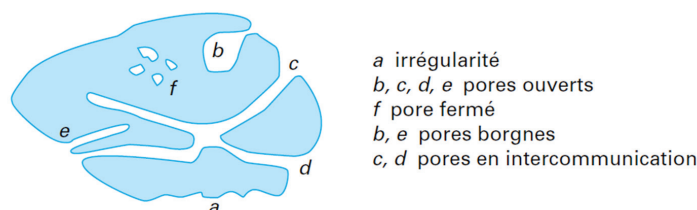
Les propriétés absorbantes des éponges proviennent de la porosité du matériau. La porosité  $\Phi$  se définit comme étant le rapport du volume des vides ou pores d’un matériau, sur le volume total occupé par ce matériau [139].

$$\Phi = \frac{V_{pores}}{V_{total}} \quad (1.1)$$

où  $V_{pores}$  est le volume des pores,  $V_{total}$  le volume total du matériau (donné par ses dimensions), c’est-à-dire la somme du volume des pores et du volume occupé par le squelette du matériau.



Les pores se classent selon leur taille et leur type : ouvert, fermé, borgne, etc (Figure 1.7 et 1.8). Les macropores correspondent aux pores de largeur ou diamètre supérieur à 50 nm. Les micropores ont une largeur ou un diamètre inférieur à 2 nm. Entre 2 et 50 nm, ils sont appelés les mésopores [139,140].



**Figure 1.7** – Différents types de pores (extrait de Rouquerol *et al.* [139]).



**Figure 1.8** – Photographie de matériaux à porosité variable : éponge cellulose (jaune), éponge en mélamine (blanche) et du pain. En majorité, les pores sont interconnectés.

Ainsi, la porosité peut être de deux types : soit ouverte et donc accessible, soit fermée. La capacité d'absorption maximale d'un solide correspond au volume de substance absorbée pour atteindre la saturation de tous les pores ouverts d'un gramme de ce solide. Elle peut s'exprimer en  $\text{cm}^3$  de substance par gramme de solide ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ), ou en gramme de substance absorbée par gramme de solide ( $\text{g/g}$ ). Ainsi, une éponge qui possède une capacité d'absorption de 50  $\text{g/g}$  d'un liquide, absorbe 50 fois son propre poids.

Dans cette optique, un polymère poreux ou spongieux, défini comme un polymère dans lequel la majorité des alvéoles sont des pores qui communiquent entre eux, à travers toute la masse, ainsi qu'avec l'extérieur, est particulièrement intéressant [141]. En effet, une structure alvéolaire obtenue à partir d'une matrice polymère augmente sa souplesse, son caractère isolant thermique ou phonique, son caractère amortissant, en allégeant le matériau, tout en conservant ses propriétés structurelles [141].

Les capacités d'absorption des matériaux poreux vont dépendre de nombreux paramètres : la viscosité, la polarité et la densité du liquide à absorber, ainsi que de la porosité, la taille des pores et le caractère hydrophile/hydrophobe du matériau lui-même. Ainsi, elles peuvent s'étendre de quelques grammes ou dizaines de grammes, à plusieurs centaines de grammes de liquide par gramme de matériau poreux. Les capacités d'absorption des éponges se mesurent à partir de plusieurs solvants organiques, huiles alimentaires, huiles lourdes ou visqueuses, carburants et

pétales. Dans notre étude, nous nous sommes plus particulièrement intéressés aux matériaux poreux hydrophobes. Ainsi les éponges en poly(diméthylsiloxane) ont plutôt de faibles capacités d'absorption inférieures à 50 g/g vis-à-vis du chloroforme (Tableau 1.6) [142, 143], tandis que les éponges à base de polyuréthane ou de mélamine montrent des capacités allant de 150 à 220 g/g selon le traitement subi (Tableaux 1.7, 1.8 et 1.9) [87, 144–150]. Certaines éponges à base de matériaux carbonées (graphène, nanotubes de carbone) atteignent même une capacité d'absorption en chloroforme de 410 ou 570 g/g (Tableaux 1.12 et 1.13) [151, 152].

### 1.2.3 Propriétés mécaniques

Les mousses ou éponges sont d'abord caractérisées par leur densité apparente ou masse volumique apparente (en  $\text{g}/\text{cm}^3$  ou  $\text{kg}/\text{m}^3$ ), c'est-à-dire la masse de l'objet sur son volume apparent (ses dimensions). Elles peuvent aller de quelques  $\text{kg}/\text{m}^3$  (ou  $\text{mg}/\text{cm}^3$ ) ou dizaines de  $\text{kg}/\text{m}^3$ , jusqu'à plusieurs centaines de  $\text{kg}/\text{m}^3$  [138, 141].

Les mousses peuvent être classées selon leur module de compression (souple, semi-rigide ou rigide), leur structure (alvéoles ouvertes/fermées, avec ou sans peau) et leur propriété dominante qui impactera leurs domaines d'application. Selon la norme NF R 81-009, une mousse peut se définir selon sa déformation rémanente après compression à 50% (Tableau 1.3) [141] :

**Tableau 1.3** – Déformation rémanente après compression à 50%.

| Alvéolaire désigné<br>comme | Déformation rémanente<br>(%) |
|-----------------------------|------------------------------|
| rigide                      | $\geq 10$                    |
| semi-rigide                 | $< 10$                       |
| souple                      | 0                            |

Une mousse souple sera déformée sous de faibles efforts mais de manière réversible, contrairement à une mousse rigide qui nécessitera plus d'énergie pour se déformer, car une partie de celle-ci sera perdue lors de la destruction du matériau [141].

Dans son article intitulé « Polymères alvéolaires : monographies et transformations » [138], Michel Biron présente une liste détaillée mais non exhaustive des propriétés mécaniques et thermiques de nombreuses mousses polymères. Le lecteur peut alors se rendre compte de la grande disparité des propriétés mécaniques d'une même mousse polymère selon sa densité ou son mode de mise en forme, et entre les différents types de polymères. Ainsi plus une mousse est dense, plus sa résistance en compression et traction est grande. C'est pourquoi, les matériaux alvéolaires ont des propriétés mécaniques, en résistance à la compression et à la traction, amoindries comparées aux mêmes polymères compacts.

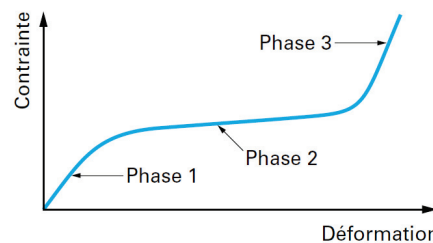
La matrice organique des mousses polymères a un comportement viscoélastique [153–155]. Souvent les mousses présentent également une anisotropie de leurs propriétés mécaniques du fait de leur mode de fabrication.

Les matériaux viscoélastiques permettent d'atténuer le bruit et les vibrations en dissipant l'énergie mécanique des vibrations en chaleur [155, 156]. Un matériau viscoélastique possède

d'importantes propriétés élastiques, ainsi que des propriétés de dissipation de l'énergie. Dans le cas d'un matériau non dissipatif, le comportement mécanique correspond à celui d'un ressort élastique et linéaire. Ainsi, lors de sa compression, la contrainte sera proportionnelle au taux de déplacement ou de déformation. Dans un diagramme force-déplacement (ou contrainte-déformation), ce comportement est représenté par une droite, dont la pente correspond au coefficient de rigidité en traction-compression du matériau, appelé module d'Young. Au cours des cycles de compression-décompression, la déformation varie avec la contrainte de façon réversible [156].

Maintenant, si le matériau n'est pas parfaitement élastique, le comportement mécanique change entre l'aller (augmentation de la contrainte ou de la déformation) et le retour (diminution de la contrainte ou de la déformation). Le cycle est alors représenté par une sorte d'ellipse sur le diagramme contrainte-déformation, dont la surface correspond à l'énergie dissipée sous forme de chaleur à chaque cycle [155, 156] (Figure 1.10).

Lors d'un essai de compression mécanique ou acoustique d'une mousse polymère à porosité ouverte, trois zones sont visibles sur le diagramme contrainte-déformation (Figure 1.9) [141, 154, 155, 157, 158].

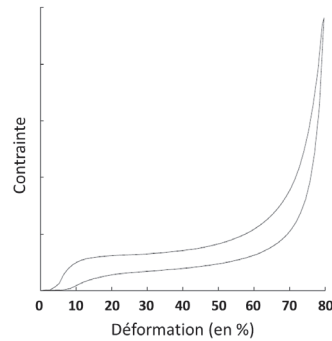


**Figure 1.9** – Diagramme contrainte-déformation (extrait de Brouard *et al.* [154]).

La première est une pente élastique linéaire (Phase 1, Figure 1.9). Puis la contrainte atteint un plateau qui correspond au flambement des cellules constituant le matériau alvéolaire/poreux (Phase 2). Enfin la contrainte augmente fortement et rapidement (Phase 3). Cette dernière zone correspond à un régime de densification [154, 155, 157] (Figure 1.10). Eventuellement un seuil viscoélastique peut séparer la pente linéaire et le plateau [141]. Dans le domaine acoustique, la première zone est principalement étudiée car elle permet de comprendre les mécanismes de propagations dans la phase solide.

Ainsi, les propriétés mécaniques des mousses polymères dépendent de leur masse volumique, de leur porosité (ouverte ou fermée) et de leur éventuelle anisotropie [155]. Lors d'une compression uniaxiale, les cellules ou alvéoles commencent à se déformer sous l'effet de la contrainte. Lorsque celle-ci atteint des valeurs suffisantes, les parois sont endommagées localement. Les parois orientées dans le même sens que la contrainte subissent de plus fortes sollicitations comparées aux parois orientées dans le sens orthogonal [141].

Lors d'une traction, les cellules commencent à se déformer, puis de petites craquelures ou points faibles apparaissent sur les parois. Ce phénomène se propage jusqu'à atteindre la totalité du matériau [141]. D'après Michel Biron [141], les mousses polymères sont plus sujettes aux déformations rémanentes après compression, à la relaxation de contrainte, au fluage et à la fatigue dynamique, comparativement aux polymères compacts.



**Figure 1.10** – Diagramme contrainte-déformation d’une mousse polyuréthane réticulé au cours d’un cycle de chargement (courbe du haut) puis de déchargement (courbe du bas) à 0,1 mm/s et à 24 °C (extrait de Deverge [155]).

Le comportement viscoélastique des mousses polymères est intermédiaire entre un solide purement élastique (loi de Hooke) et un liquide visqueux idéal (loi de Newton) [153, 155, 158]. Dans le premier cas, la contrainte est proportionnelle à la déformation. Dans le second, elle sera proportionnelle à la vitesse de déformation. La réponse mécanique en compression des mousses polymères sera donc dépendante du temps.

#### 1.2.4 Applications

Nous avons vu précédemment que les matériaux alvéolaires présentent un certain nombre de propriétés physiques, chimiques et mécaniques différentes par rapport aux mêmes polymères compacts, telles que :

- l’amélioration du caractère isolant thermique ou acoustique,
- l’amélioration du pouvoir amortissant,
- l’amélioration de sa souplesse,
- l’allègement du matériau,
- la diminution de sa masse volumique.

Cependant la perte de matière au sein du matériau entraîne également une dégradation de ses propriétés mécaniques, ainsi qu’une plus faible résistance au vieillissement, aux produits chimiques et au feu [141].

Néanmoins les matériaux alvéolaires sont utilisés dans de très nombreux domaines d’application (l’automobile, le bâtiment, l’aéronautique, l’ameublement, l’emballage, les loisirs, le médical, l’alimentaire et les cosmétiques) du fait de leurs multiples fonctionnalités (l’amortissement des chocs et des vibrations, l’isolation thermique et acoustique, l’étanchéité, le renforcement des composites, l’allègement des matériaux structuraux, la filtration et l’absorption).

##### 1.2.4.1 Domaines d’application de divers polymères alvéolaires

En fonction des applications visées, et des propriétés physico-chimiques souhaitées pour le matériau poreux, la nature et la densité des mousses polymères choisies seront variables. Les Tableaux 1.4 et 1.5 regroupent les domaines d’application et les propriétés de différentes mousses polymères.

**Tableau 1.4** – Domaines d’application des polymères alvéolaires (adapté de Biron [141])

| Polymères       | Amortissement des chocs et vibrations | Isolation thermique et acoustique | Etanchéité | Flottabilité sur l’eau * | Renforcement des composites | Allègement des matériaux structuraux | Filtration, absorption | Mousses souples de confort | Mousses d’emballages |
|-----------------|---------------------------------------|-----------------------------------|------------|--------------------------|-----------------------------|--------------------------------------|------------------------|----------------------------|----------------------|
| PU              | ×                                     | ×                                 | ×          | ×                        | ×                           | ×                                    | ×                      | ×                          | ×                    |
| PE              | ×                                     | ×                                 | ×          | ×                        |                             |                                      |                        |                            | ×                    |
| PP              | ×                                     |                                   |            |                          |                             |                                      |                        |                            | ×                    |
| PVC             | ×                                     | ×                                 |            | ×                        | ×                           | ×                                    |                        |                            |                      |
| Mousse de latex | ×                                     |                                   |            |                          |                             |                                      |                        | ×                          |                      |
| PSE             | ×                                     | ×                                 |            | ×                        | ×                           | ×                                    |                        |                            | ×                    |
| EVA             | ×                                     |                                   |            | ×                        |                             |                                      |                        |                            |                      |
| Elastomère      | ×                                     |                                   |            | ×                        |                             |                                      |                        |                            |                      |
| MF              |                                       | ×                                 |            |                          |                             |                                      |                        |                            |                      |
| PI              |                                       | ×                                 |            |                          | ×                           |                                      |                        |                            |                      |
| EPDM            | ×                                     |                                   | ×          |                          |                             |                                      |                        |                            |                      |
| TPE             | ×                                     |                                   | ×          |                          |                             |                                      |                        |                            |                      |
| PEI             |                                       |                                   |            |                          | ×                           |                                      |                        |                            |                      |
| PMAI            |                                       |                                   |            |                          | ×                           |                                      |                        |                            |                      |
| PC              |                                       |                                   |            |                          |                             | ×                                    |                        |                            |                      |

Abbreviations : PU : polyuréthane – PE : polyéthylène – PP : polypropylène – PVC : poly(chlorure de vinyle) – PSE : polystyrène expansé – EVA : poly(éthylène-acétate de vinyle) – MF : mélamine-formaldéhyde – PI : polyimide – EPDM : éthylène-propylène-diène monomère – TPE : élastomère thermoplastique – PEI : poly(éther-imide) – PMAI : poly(méthacrylimide) ou poly(imide méthacrylique) – PC : polycarbonate

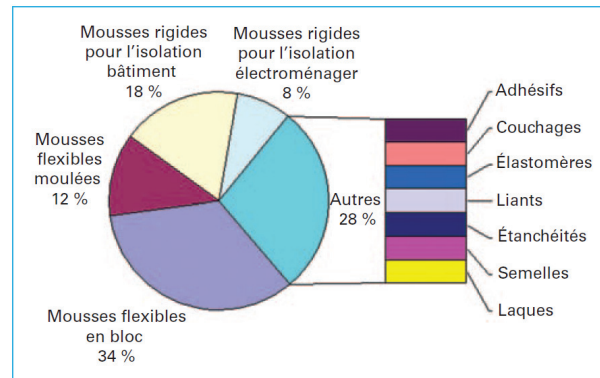
\* exemples : bouées et flotteurs, bouées et gilets de sauvetage, jouets flottants.

Tableau 1.5 – Caractéristiques et propriétés des polymères alvéolaires (adapté de Biron [138])

| Polymères            | Caractéristiques morphologiques des mousses      | Propriétés mécaniques et résistance aux chocs                     | Résistance au feu | Résistance aux solvants/bases/acides                                        | Absorption en eau                       | Autres                                                          |
|----------------------|--------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|-------------------|-----------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|
| PU                   | souples ou rigides, cellules ouvertes ou fermées | /                                                                 | /                 | /                                                                           | faible                                  | isolation acoustique et thermique                               |
| PE                   | souples ou semi-rigides, cellules fermées        | bonnes                                                            | /                 | /                                                                           | faible                                  | /                                                               |
| PP                   | cellules fermées                                 | grande capacité d'absorption des chocs répétés                    | faible            | /                                                                           | /                                       | /                                                               |
| PVC                  | souples ou rigides, cellules fermées             | bonnes                                                            | bonne             | /                                                                           | faible                                  | /                                                               |
| Mousse de latex      | cellules ouvertes                                | tenue limitée                                                     | faible            | /                                                                           | /                                       | résistance à la lumière limitée                                 |
| PSE                  | rigides, cellules fermées                        | excellente résistance à la compression et amortissement des chocs | faible            | sensibles aux solvants et hydrocarbures, résistants aux acides et aux bases | faible                                  | isolation thermique (conductivité faible), isolants électriques |
| EVA                  | souples                                          | /                                                                 | /                 | faible gonflement dans les hydrocarbures                                    | /                                       | /                                                               |
| Elastomère (ex: TPE) | souples                                          | /                                                                 | /                 | variable                                                                    | /                                       | résistance variable aux huiles, aux intempéries et à l'ozone    |
| MF                   | souples, cellules ouvertes                       | /                                                                 | forte             | /                                                                           | /                                       | isolation acoustique et thermique à température élevée          |
| PI                   | souples                                          | /                                                                 | bonne             | sensibles aux acides et aux bases fortes concentrées                        | bonne isolation acoustique et thermique |                                                                 |
| EPDM                 | souples                                          | /                                                                 | /                 | fort gonflement dans les hydrocarbures                                      | /                                       | /                                                               |
| PEI                  | cellules fermées                                 | bonne résistance à l'impact                                       | bonne             | /                                                                           | faible                                  | bonnes propriétés diélectriques                                 |
| PMAI                 | rigides, cellules ouvertes                       | excellentes                                                       | /                 | grande résistance aux solvants                                              | /                                       | faible conductivité thermique, grande stabilité thermique       |
| PC                   | cellules fermées                                 | grande résistance aux chocs                                       | /                 | /                                                                           | /                                       | /                                                               |



Comme nous l'avons vu précédemment, les **mousses PU** sont présentes dans presque tous les domaines d'application [138]. L'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME) a établi en 2003 la répartition en France des secteurs d'activité du polyuréthane (Figure 1.11) [159]. Ce graphique nous montre clairement l'importance des matériaux cellulaires en polyuréthane. Les mousses en PU sont par exemple très utilisées dans l'industrie nautique



**Figure 1.11** – Les secteurs d'activité du polyuréthane en France en 2003 (extrait de Berthier [159], d'après un rapport de l'ADEME).

comme matériau pour les coques des bateaux et pour les planches à voile ou de surf, du fait de sa capacité de flottaison et de sa résistance à l'humidité. Les mousses expansées servent également à remplir des objets creux, pour les rendre plus solides tout en restant légers.

On utilise les **mousses en PE** notamment pour l'isolation, l'amortissement aux chocs, et en tant qu'éléments de flottabilité, du fait de leurs bonnes propriétés isolantes, amortissantes et mécaniques. Tandis que les **mousses en PP** sont utilisées pour l'isolation et l'amortissement des chocs répétés [138]. Ce matériau est très utilisé dans le domaine de l'aéromodélisme où ses propriétés de légèreté, souplesse et mémoire de forme permettent de construire des modèles ayant une grande résistance aux chocs et faciles à réparer.

Les propriétés isolantes, amortissantes et mécaniques des **mousses en PVC** permettent de les employer comme âmes de composites et éléments de flottabilité. La résistance au feu est quant à elle bonne, mais les fortes concentrations en chlore contenue dans ces mousses peuvent entraîner des problèmes de corrosion en cas de dégagement lors de la combustion [138].

Le **polystyrène expansé PSE** est un matériau alvéolaire rigide, peu dense. Il existe deux types de PSE :

- le polystyrène expansé moulé : ajout de pentane lors de la polymérisation comme agent d'expansion,
- le polystyrène expansé extrudé : injection du pentane sous pression lors de l'extrusion du polymère fondu.

Les cellules des mousses en PSE étant majoritairement fermées, l'isolation thermique sera due à la présence de l'air emprisonné dans les pores. Leur conductivité thermique étant faible, les mousses PSE sont intéressantes pour les matériaux de construction. Des vernis ou des revêtements améliorent leur résistance aux intempéries et aux rayons ultra-violets (UV). Malgré sa

faible tenue au feu, on peut ignifuger le PSE pour le rendre plus résistant. Les mousses PSE sont donc utilisées dans l'isolation thermique des bâtiments (murs, planchers, toits), les emballages alimentaires et industriels, l'automobile, la marine, le sport et les loisirs. Le polystyrène expansé extrudé sera préférentiellement utilisé lors de la recherche d'excellentes propriétés de résistance à la compression ou d'imperméabilité à l'eau [160].

Les **élastomères alvéolaires souples** peuvent être classés en deux catégories : les caoutchoucs cellulaires et les mousses de latex. On peut trouver presque tous les élastomères sous forme alvéolaire, notamment les élastomères thermoplastiques TPE. Par exemple les EPDM sont très répandus. En fonction de leurs caractéristiques vis-à-vis des intempéries, des huiles, des hydrocarbures, de l'ozone, de la chaleur, on pourra les classer selon six catégories aux domaines d'application variés. Les mousses de latex peuvent être d'origine naturelle ou provenir d'élastomères styrène-butadiène ou de leurs mélanges. Ces mousses aux cellules ouvertes possèdent d'excellentes propriétés de confort. Leur tenue mécanique et leur résistance à la lumière étant limitées, on les emploie plutôt dans les matelas, oreillers, assises et dossiers de sièges [138].

Outre leurs propriétés d'isolation acoustique et thermique, les **mousses en mélamine-formaldéhyde** (dites en mélamine) sont naturellement résistantes au feu, et donc stables thermiquement. Elles sont ainsi très intéressantes dans le domaine du bâtiment [138].

Du fait de leur large gamme de températures d'utilisation, les **mousses en PI** sont plutôt employées dans des applications spécifiques telles que pour l'aéronautique, le spatial, l'armement, la marine et la cryogénie [138].

Les **mousses en PMAI** sont utilisées dans le domaine des transports en tant que âmes de structures sandwich composites légères [138].

Les **mousses haute densité en PC** permettent de conserver les propriétés du PC tout en allégeant les pièces, et sont notamment très résistantes aux chocs [138].

### 1.2.4.2 Application des mousses métalliques dans le domaine médical

Les mousses métalliques à porosité ouverte biocompatibles sont utilisées dans le domaine médical pour leur ressemblance avec les os. Ces mousses doivent présenter des caractéristiques mécaniques équivalentes à celles des os, afin de supporter les charges importantes appliquées sur les os. Le titane est un métal biocompatible très utilisé pour la fabrication des mousses métalliques pour les implants et les prothèses, bien qu'il possède un module élastique très supérieur à celui des os (110 GPa pour l'alliage de titane et environ 20 GPa pour les os) [161]. Le taux de porosité et le mode de fabrication des mousses de titane vont permettre de moduler ses propriétés mécaniques, et ainsi de se rapprocher au mieux de celles des os.

Les mousses métalliques peuvent également avoir d'autres domaines d'applications tels que la compression et l'absorption d'énergie, la flexion, les propriétés thermiques, électriques, l'isolation phonique et vibratoire ou comme support catalytique [161]. Les mousses de nickel servent à réaliser des batteries d'accumulateurs pour appareils mobiles (téléphones et ordinateurs) [162]. Les mousses en aluminium possèdent des propriétés d'absorption d'énergie, et sont utilisées dans le ferroviaire et l'automobile [162].

### 1.2.4.3 Domaines d'application des mousses de carbone

Les mousses de carbone représentent également un autre type de matériaux poreux. Elles peuvent être constituées de graphène, graphite, nanotubes de carbone, précurseurs de carbone ou obtenues après carbonisation et/ou graphitisation de mousses polymériques. Inagaki *et al.* [163] présentent les applications de ces matériaux, notamment dans le stockage d'énergie thermique, le domaine de l'adsorption de gaz, de la dépollution d'hydrocarbures et des électrodes.

Les mousses de graphite peuvent jouer le rôle de conteneurs de matériaux à changement de phase (PCM) utilisés dans le stockage d'énergie thermique, principalement du fait de leur haute conductivité thermique, leur faible densité, leur faible coefficient d'expansion thermique et leur inertie chimique [163].

Dans les composites paraffine/carbone, les mousses de carbone améliorent la conductivité thermique du composite et permet une plus grande capacité de stockage d'énergie. Les applications visées sont notamment les batteries lithium-ion [163].

Les mousses de carbone vitreux réticulé (RVC) sont utilisées depuis 1977 en tant qu'électrodes. Leur très forte porosité (97%), leur structure rigide, leur haute résistance à la température et à la corrosion permettent de les utiliser comme électrodes optiquement transparentes pour des mesures spectroscopiques et électrochimiques en milieu corrosif à haute température [163].

La carbonisation de mousses en mélamine permet d'obtenir des mousses de carbone ayant de hautes performances de supercapacité et une haute capacitance gravimétrique [152, 163, 164].

Le chargement de nano-mousses de carbone par des nanoparticules ( $\text{MnO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) améliore également les performances des batteries lithium-ion.

Les électrodes en mousses de graphène servent dans de nombreux appareils électrochimiques, tels que les supercondensateurs, les cellules solaires sensibles aux colorants, les batteries lithium-ion et les piles à combustible [163].

Dans les appareils de stockage d'énergie et les électrodes, les mousses de carbone utilisées possèdent de hautes conductivités thermique et électrique permettant de réduire la résistance internes de ces appareils et d'améliorer leur dissipation de la chaleur [163].

L'augmentation de la micro- ou mésoporosité des mousses de carbone peut facilement être obtenue par activation à l'aide d'un agent gazeux, du fait de leur structure à porosité ouverte. Les mousses de carbone ainsi obtenues présentent un comportement d'adsorption/désorption, permettant le stockage de grande quantité de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  ou  $\text{H}_2$  [163]. Les mousses de carbone sont également utilisées comme support aux particules photocatalytiques de  $\text{TiO}_2$  [163].

Lorsque ces mousses sont flexibles, elles sont employées comme absorbant (super)hydrophobes du fait de leurs excellentes capacités d'absorption sur une large gamme de liquides organiques. La croissance par dépôt chimique en phase vapeur de nanofibres ou de nanotubes de carbone au sein des mousses de carbone améliorent les performances de ces dernières [163].

Les détails concernant la préparation des mousses de carbone et leurs caractéristiques seront présentés dans la section suivante de ce chapitre.

### 1.2.4.4 Domaine de la dépollution

Comme nous avons pu le constater précédemment, les mousses en polymères utilisées dans les thématiques de filtration et d'absorption sont principalement les mousses en PU. Plusieurs recherches ont été réalisées sur des éponges en polyuréthane afin d'en améliorer les propriétés d'hydrophobie, d'oléophilie et d'absorption de polluants. Pour cela, des charges carbonées ou minérales et/ou des polymères hydrophobes ont été déposés sur ces éponges [145, 165–175].

Cependant d'autres matériaux sont utilisés pour créer de nouvelles éponges hydrophobes pour la dépollution des eaux. Elles peuvent être à base de polymères comme les éponges en poly(diméthylsiloxane) et en mélamine(-formaldéhyde), ou à base de matériaux carbonés de type graphène ou nanotubes de carbone. Ces nouveaux matériaux seront présentés de manière plus détaillée dans la suite de ce chapitre.

### 1.3 Eponges hydrophobes dans le domaine de la dépollution

#### 1.3.1 Introduction

Pour utiliser les éponges dans le domaine de la dépollution des eaux en tant qu'absorbants, ces matériaux doivent posséder de bonnes caractéristiques au niveau des capacités d'absorption vis-à-vis des polluants, de la sélectivité, de la tenue mécanique et/ou de la résistance au feu. Dans le commerce, les éponges naturelles et les éponges à base de cellulose sont des matériaux hydrophiles et secs, qui ne peuvent pas être utilisés en tant qu'absorbants de pétrole (à caractère hydrophobe et oléophile). Du fait de leur hydrophobie, les éponges synthétiques ou mousses alvéolaires à base de polymères hydrophobes sont devenues des matières premières fort intéressantes pour les applications en dépollution. Les polymères les plus souvent utilisés sont le poly(diméthylsiloxane), le polyuréthane et la mélamine modifiée. L'élaboration d'éponges hydrophobes dépolluantes à partir de ces trois matières premières sera abordée dans la suite de ce chapitre.

Les caractéristiques d'hydrophobie peuvent être également obtenues par l'utilisation de matériaux carbonés. Ainsi les chercheurs ont développé de multiples éponges à base de matériaux carbonés en vue de nombreux domaines d'application. Dans leur revue, Inagaki *et al.* [163] présentent les quatre techniques majeures de préparation des éponges de carbone, ainsi que leurs applications, notamment pour le stockage d'énergie thermique, le domaine de l'adsorption et des électrodes [152, 164].

Ils comparent ainsi les différentes propriétés obtenues pour les éponges de carbone selon leur type de préparation : le gonflement d'un précurseur de carbone (résultat d'une pyrolyse sous pression ou de l'ajout d'un additif chimique servant d'agent gonflant) suivi d'une carbonisation, la carbonisation d'un structurant servant de précurseur de carbone, la compression de graphite exfolié (obtention de mousses plus ou moins poreuses par compression partielle ou totale dans un moule), et l'assemblage de nanofeuillets de graphène.

Les éponges en carbone utilisées en dépollution des eaux doivent notamment posséder des propriétés d'élasticité, afin de pouvoir subir des cycles de compression-décompression permettant d'évacuer les polluants absorbés. Les matériaux alvéolaires en carbone connus pour le domaine de la dépollution, et développés dans la suite de ce chapitre, sont :

- les éponges obtenues par carbonisation de mousses polymères tels que le polyuréthane ou la mélamine. La carbonisation de ces structurants permet de contrôler la structure poreuse du matériau carboné, en créant des pores de tailles différentes (micro-, méso- et macropores) sans aucune perte de carbone par oxydation [163].
- les éponges obtenues par l'assemblage de graphène ou de nanotubes de carbone. L'assemblage de nanofeuillets de graphène permet d'obtenir un réseau de feuillet flexibles de graphène et de pores interconnectés, appelé éponge, hydrogel ou aérogel de graphène [163].

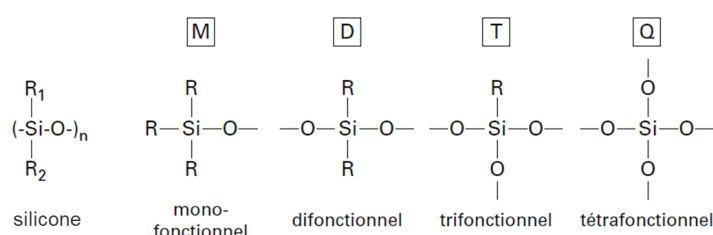
Avant de décrire plus en détails la fabrication et les propriétés des éponges en carbone dans le domaine de la dépollution, un état de l'art sur les éponges absorbantes à squelette en polymère sera présenté.

### 1.3.2 Eponges à squelette en polymère

#### 1.3.2.1 Eponges à base de poly(diméthylsiloxane) ou PDMS

Les silicones ou polysiloxanes sont des dérivés organosiliciques, c'est-à-dire des polymères structurés autour de la liaison siloxane Si-O (Figure 1.12). Leur structure est basée sur l'alternance d'atomes de silicium et d'oxygène auxquels des fonctions chimiques à base de carbone peuvent s'ajouter (Figure 1.12). Si celles-ci correspondent à des méthyles, le polymère sera nommée poly(diméthylsiloxane) ou PDMS.

Les chlorosilanes sont les précurseurs les plus courants pour obtenir des silanols par hydrolyse, qui sont ensuite condensés pour former des prépolymères linéaires ou cycliques [176]. Les silicones peuvent être des polymères linéaires, cycliques, greffés ou réticulés. Ils peuvent également être classés en fluides, élastomères, gels ou résines [177].



**Figure 1.12** – Formules chimiques d'un silicone et de différents motifs siloxanes [177] où R, R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> sont des groupements organiques latéraux. Le PDMS correspond au motif difonctionnel où les groupements R sont des méthyles.

L'enchaînement silicium-oxygène apporte une énergie de liaison très forte, une grande flexibilité et mobilité des chaînes, un caractère hydrophobe modulable et une grande stabilité thermo-oxydative [176,177]. Les propriétés mécaniques sont quant à elle inférieures à celles des polymères organiques.

Les éponges à base de poly(diméthylsiloxane) ou PDMS sont essentiellement fabriquées selon une technique appelée « Solvent Casting/Particulate Leaching » ou SCPL. Des charges carbonées tels que des nanotubes de carbone peuvent être éventuellement ajoutées lors du procédé. Les caractéristiques des matériaux obtenus sont présentés dans le Tableau 1.6.

Les capacités d'absorption sont exprimées en gramme de polluant par gramme d'éponge, et notées Q (g/g). La « contrainte maximale appliquée » correspond à la contrainte maximale nécessaire pour comprimer l'éponge avec un certain taux de déformation donné en %. Cette appellation sera utilisée dans l'ensemble de ce chapitre.

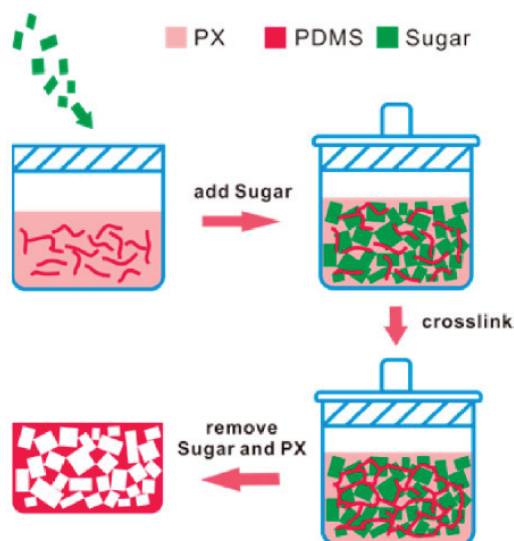


**Tableau 1.6** – Eponges dépolluantes à base de poly(diméthylsiloxane) par SCPL. (CA = angle de contact ; Q = capacité d'absorption en liquide)

| Auteur                    | Méthode d'élaboration                                                                                                                                                                                   | CA avec l'eau (°) | $Q_{liquide}$ (g/g)                                                                                                 | Masse volumique (mg/cm <sup>3</sup> ) | Porosité (%) | Module d'Young (kPa) | Contrainte max. appliquée               |
|---------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------|--------------|----------------------|-----------------------------------------|
| Choi <i>et al.</i> [142]  | création du structurant à base de sucre + immersion dans une solution de PDMS + traitement à 120 °C + dissolution du structurant                                                                        | 120-130           | chloroforme : 11 ;<br>toluène : 5 ;<br>CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> : 9,5                                        | 180-750                               | /            | 20                   | /                                       |
| Han <i>et al.</i> [178]   | immersion d'un morceau de sucre dans une solution de PDMS + réticulation aux conditions atmosphériques + dissolution du structurant + aspiration dans une dispersion de <b>CNT</b> fonctionnalisé -COOH | 141               | /                                                                                                                   | /                                     | /            | /                    | 200 kPa à 80%                           |
| Zhang <i>et al.</i> [179] | mélange d'une solution de PDMS et de grains de sucre + réticulation à 70 °C + dissolution du structurant                                                                                                | 144               | chloroforme : 34 ;<br>diesel : 12 ; essence :<br>22 ; pétrole : 9 ;<br>toluène : 19                                 | 120-420                               | 43-83        | /                    | /                                       |
| Zhao <i>et al.</i> [143]  | centrifugation d'un mélange PDMS et NaCl + polymérisation du précipité à 80 °C + dissolution du structurant                                                                                             | 151,5             | chloroforme : 15,5 ;<br>CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> : 13,5 ;<br>diesel : 5 ; pétrole :<br>11,5 ; toluène : 12 ; | /                                     | /            | /                    | 50-400 kPa à<br>70% et 6,3 MPa<br>à 90% |
| Si <i>et al.</i> [180]    | création du structurant à base de sucre + immersion dans une solution de PDMS + réticulation à 50 °C + dissolution du structurant + <b>immersion</b> dans une solution de dopamine et d'octadecylamine  | 140               | chloroforme : 43 ;<br>toluène : 23,45                                                                               | /                                     | /            | /                    | /                                       |

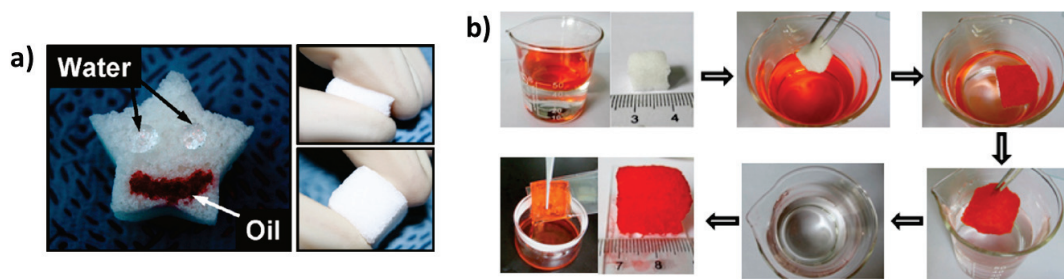
### 1.3.2.1.a Elaboration par Solvent Casting/Particulate Leaching (SCPL)

Le structurant utilisé dans la technique du Solvent Casting/Particulate Leaching (expliquée plus en détails dans le chapitre suivant) est le plus souvent du NaCl ou du sucre préformé ou non (Figure 1.13). La réticulation du polymère se fait à chaud ( $T = 50-120\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) ou à température ambiante.



**Figure 1.13** – Illustration du processus de fabrication des éponges en PDMS à partir de grains de sucre en tant que structurant via une technique de SCPL en présence de *p*-xylène (PX). L'eau et l'éthanol sont utilisés respectivement pour dissoudre le structurant et éliminer le PX, sans attaquer le réseau de PDMS [179].

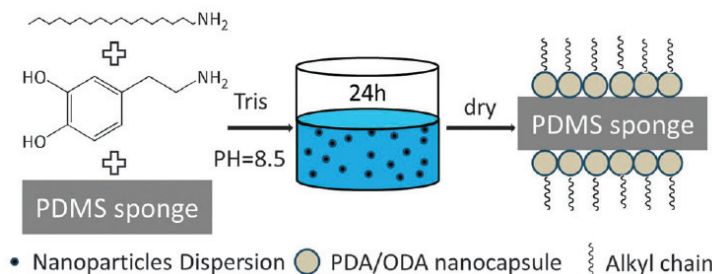
Les angles de contact obtenus avec l'eau permettent de désigner les éponges de PDMS comme hydrophobes, et parfois superhydrophobes [143] (Figure 1.14). Les capacités d'absorption en solvants et en chloroforme de ces éponges en PDMS sont très inférieures aux éponges obtenues à base de matériaux carbonés (5-34 gramme de polluant par gramme d'éponge), et leur masse volumique est beaucoup plus élevée ( $120-750\text{ mg/cm}^3$ ). Néanmoins les éponges en PDMS ont de très bonnes caractéristiques mécaniques (reprise élastique).



**Figure 1.14** – Eponges en poly(diméthylsiloxane). a) Comportement de l'éponge PDMS vis-à-vis de l'eau et de l'huile : l'eau forme des gouttes sphériques tandis que l'huile est totalement absorbée, ainsi que sa compression manuelle à 50% de son épaisseur et son retour à sa forme initiale [142]. b) Retrait et absorption d'éther de pétrole coloré par du rouge de Sudan III à la surface de l'eau par une éponge en PDMS [179].

Si *et al.* [180] utilisent une solution de dopamine et d'octadécylamine pour augmenter les

propriétés d'hydrophobie de leur matériau (Figure 1.15). Cependant l'efficacité de ce traitement supplémentaire reste mitigé, car même si les capacités d'absorption en chloroforme et en toluène ont augmenté jusqu'à un maximum de 43 g/g, le caractère hydrophobe est identique aux autres éponges en PDMS (angle de contact de  $140^\circ$ ).



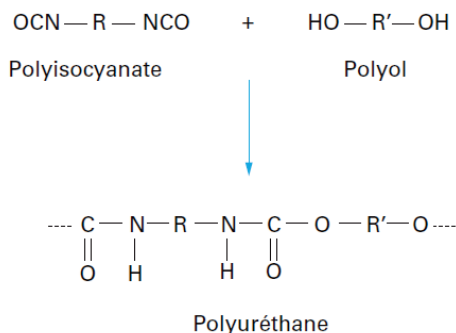
**Figure 1.15** – Processus de fabrication du revêtement de nanocapsules de polydopamine et d'octadecylamine (PDA/ODA) sur une éponge en PDMS [180]. Tris = tris-(hydroxyméthyle) aminométhane.

### 1.3.2.1.b Elaboration par SCPL en présence de nanotubes de carbone en solution

Han *et al.* [178] ont réalisé une éponge en PDMS à partir d'un morceau de sucre commercial. Dans un second temps, une dispersion de nanotubes de carbone fonctionnalisés par des groupements acides carboxyliques est préparée dans du diméthylformamide. Après la dissolution du structurant, l'absorption de cette dispersion par l'éponge en PDMS permet de déposer les nanotubes au sein du matériau. L'ajout de nanotubes de carbone n'a pas permis d'augmenter de manière significative le caractère hydrophobe de l'éponge, mais celle-ci conserve de bonnes propriétés élastiques.

### 1.3.2.2 Eponges à base de polyuréthane

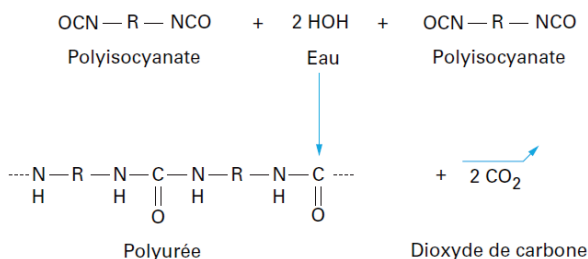
Le polyuréthane (PU) est un polymère de type thermodurcissable provenant de la réaction de polyaddition (Figure 1.16) entre un groupement hydroxyle (-OH) d'un polyol et un groupement isocyanate (-NCO) [159]. La chimie des polyuréthanes repose sur la grande réactivité des isocyanates avec tous les composés contenant des atomes d'hydrogène « actif » tels que les alcools, les amines, les acides carboxyliques et l'eau.



**Figure 1.16** – Réaction de polyaddition entre un polyisocyanate et un polyol [159].

Les produits hydroxylés peuvent posséder plusieurs fonctions (-OH), c'est le cas des diols à chaîne linéaire et des triols à chaîne ramifiée. Les isocyanates peuvent également posséder plusieurs fonctions (-NCO). Deux grandes familles existent : le TDI ou toluène diisocyanate, et le MDI ou diphényl méthane isocyanate, tous deux de structure aromatique.

La réaction entre un groupement isocyanate et l'eau provoque un dégagement gazeux de  $\text{CO}_2$ , qui peut alors servir d'agent d'expansion pour la fabrication d'une mousse (Figure 1.17). On parle alors d'agents gonflants obtenus par voie chimique durant la réaction de polyaddition. Les mousses obtenues à l'aide de cette technique de moussage auront des cellules plus fines que par voie physique. Des gaz tels que le pentane, le dioxyde de carbone ou le chlorure de méthylène peuvent également être ajoutés lors de la réaction pour jouer le rôle d'agent gonflant à la place de l'eau [159].



**Figure 1.17** – Réaction entre un isocyanate et de l'eau [159].

Les principales caractéristiques du polyuréthane seront déterminées par la nature du polyol choisi. Ainsi, en présence d'un polyol long et linéaire, le polymère sera souple, contrairement à l'utilisation d'un polyol ramifié qui rigidifiera le matériau. La présence d'eau ou d'un agent gonflant permettra d'obtenir un polyuréthane cellulaire, plus ou moins expansé en fonction des quantités employées [159].

Les éponges en polyuréthane sont très souvent utilisées comme substrat pour des dépôts de polymères hydrophobes ou des réactions chimiques, permettant d'obtenir des matériaux aux propriétés fort intéressantes pour des applications dans la dépollution des eaux. Les Tableaux 1.7 et 1.8 présentent une liste non exhaustive de ces matériaux et de leurs propriétés.

**Tableau 1.7** – Eponges dépolluantes à base de polyuréthane (PU). (CA = angle de contact ; Q = capacité d'absorption en liquide)

| Auteur                         | Méthode d'élaboration                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | CA avec l'eau (°) | $Q_{liquide}$ (g/g)                  | Masse volumique (mg/cm <sup>3</sup> ) | Porosité (%) | Module d'Young (kPa) | Contrainte max. appliquée (kPa) |
|--------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|--------------|----------------------|---------------------------------|
| Zhu <i>et al.</i> [166]        | pré-traitement dans une solution de CrO <sub>3</sub> et H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + immersion dans des solutions de SnCl <sub>2</sub> , HCl, AgNO <sub>3</sub> et NH <sub>3</sub> + <b>déposition de cuivre (electroless deposition)</b> + <b>immersion</b> dans une solution de AgNO <sub>3</sub> et d'acide <i>n</i> -dodécanoïque | 171               | octane : 13,5                        | /                                     | /            | /                    | /                               |
| Calcagnile <i>et al.</i> [181] | <b>fonctionnalisation</b> d'éponges en PU par des nanoparticules d'oxydes de fer et des particules de PTFE                                                                                                                                                                                                                                | 130 ou 155-160    | huile minérale : 13                  | /                                     | /            | /                    | /                               |
| Zhou <i>et al.</i> [168]       | <b>immersion (dip-coating)</b> dans une solution de FeCl <sub>3</sub> +PTES + <b>CVD</b> de pyrrole                                                                                                                                                                                                                                       | 144-154           | huile de pompe : 21,8                | /                                     | /            | /                    | /                               |
| Khosravi <i>et al.</i> [171]   | <b>immersion</b> dans une solution de FeCl <sub>3</sub> + <b>CVD</b> de pyrrole + immersion dans une solution d'acide palmitique                                                                                                                                                                                                          | 140               | chloroforme : 49 ;<br>pétrole : 45   | /                                     | 88           | /                    | 35-40 à 70%                     |
| Wu <i>et al.</i> [174]         | immersion dans une dispersion de nanoparticules de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> + recuit à 110 °C suivi d'une <b>CVD</b> de TEOS (SiO <sub>2</sub> ) + <b>immersion</b> dans une solution de polymère fluoré + recuit 110 °C                                                                                                            | 157               | chloroforme : 22,4 ;<br>pétrole : 23 | 85,9                                  | /            | /                    | (79-105 à 200%)                 |

Tableau 1.8 – Eponges dépolluantes à base de polyuréthane (suite). (CA = angle de contact ; Q = capacité d'absorption en liquide)

| Auteur                    | Méthode d'élaboration                                                                                                                                                      | CA avec l'eau (°) | $Q_{liquide}$ (g/g)                                    | Masse volumique (mg/cm <sup>3</sup> ) | Porosité (%) | Module d'Young (kPa) | Contrainte max. appliquée (kPa) |
|---------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|--------------------------------------------------------|---------------------------------------|--------------|----------------------|---------------------------------|
| Liu <i>et al.</i> [145]   | <b>immersion</b> dans une solution de graphène oxydé + réduction à l'hydrazine                                                                                             | 127               | chloroforme : 160 ; diesel : 86 ; huile de pompe : 100 | 8,8                                   | 99,29        | /                    | 3                               |
| Wang <i>et al.</i> [167]  | <b>immersion (dip-coating)</b> dans une solution de PDMS et CNT + traitement à 120 °C                                                                                      | 162               | diesel : 20 ; essence : 18                             | /                                     | /            | /                    | /                               |
| Zhu <i>et al.</i> [169]   | pré-traitement dans une solution de CrO <sub>3</sub> et H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + <b>immersion</b> dans une solution de méthyltrichlorosilane                       | 157               | pétrole : 24,5 ; essence : 16                          | /                                     | /            | 20                   | 50 à 75%                        |
| Ge <i>et al.</i> [170]    | dépôt par <b>immersion</b> dans une solution de PVDF-HFP puis dans une suspension de CNT et SiO <sub>2</sub> + traitement à 140 °C + <b>immersion</b> dans un acide fluoré | 158               | chloroforme : 52 ; huile de pompe : 18                 | /                                     | /            | /                    | /                               |
| Li <i>et al.</i> [172]    | <b>immersion</b> dans une dispersion de nanoparticules de SiO <sub>2</sub>                                                                                                 | 150               | chloroforme : 53                                       | /                                     | /            | /                    | /                               |
| Shuai <i>et al.</i> [173] | création d'un sol-gel de TiO <sub>2</sub> + <b>immersion</b> dans ce sol-gel puis dans une solution de PDMS + traitement à 120 °C                                          | 154               | chloroforme : 43,6 ; diesel : 18 ; huile de pompe : 20 | /                                     | /            | /                    | /                               |
| Lü <i>et al.</i> [175]    | pré-traitement dans une solution de CrO <sub>3</sub> et H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + <b>immersion</b> dans une solution de SiO <sub>2</sub> et graphène oxydé          | 145               | chloroforme : 164 ; diesel : 89                        | /                                     | /            | /                    | /                               |



Abbréviations : PTFE = poly(tétrafluoroéthylène) ; PTES = perfluorooctyltri thoxysilane ; CVD = dépôt chimique en phase vapeur ; TEOS = tétraéthoxysilane ; PDMS = poly(diméthylsiloxane) ; CNT = nanotubes de carbone ; PVDF-HFP = poly(fluorure de vinylidène-hexafluoropropylène).

### 1.3.2.2.a Elaboration par dépôt non électrolytique (« Electroless Deposition »)

Pour réaliser une électrodéposition ou galvanoplastie, une cellule électrolytique est nécessaire, c'est-à-dire, deux électrodes, un électrolyte et une source externe de courant. Dans le cas d'un dépôt non électrolytique, une seule électrode (l'objet à modifié) est utilisée et aucun courant externe n'est appliqué. Cependant, un agent réducteur en solution est nécessaire pour réaliser la réaction d'oxydo-réduction, permettant de réduire un cation métallique en métal solide qui va se déposer sur l'éponge.

Dans le cadre des éponges en polyuréthane (PU), cette technique a été appliquée pour déposer une couche de cuivre à la surface de celles-ci [166]. D'autres traitements peuvent être appliqués avant ou après ce dépôt. Dans leur article, Zhu *et al.* [166] réalisent un pré-traitement dans une solution de  $\text{CrO}_3$  et  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , ainsi qu'une activation dans une solution de  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{AgNO}_3$  et  $\text{NH}_3$ . Un post-traitement par immersion dans une solution de  $\text{AgNO}_3$  et d'acide *n*-dod cano ique est ensuite réalisé pour apporter le caractère superhydrophobe à l'éponge. Après quoi, ces éponges en PU modifiées présentent les propriétés de superhydrophobie les plus élevées évoquées depuis le début de ce chapitre (angle de contact avec l'eau :  $171^\circ$  [166]). Cependant l'absorption de solvants reste plutôt faible (Tableau 1.7).

### 1.3.2.2.b Elaboration par fonctionnalisation

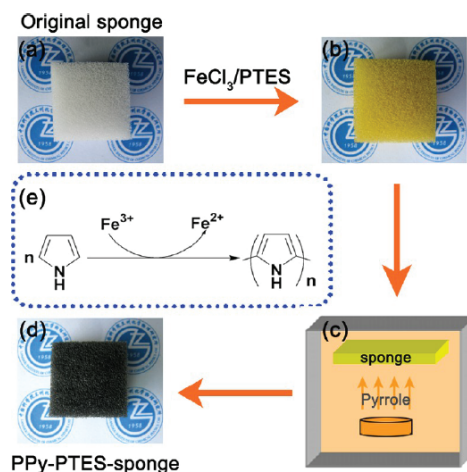
Calcagnile *et al.* [181] ont utilisé une technique de chargement triboélectrique pour déposer des particules de poly(tétrafluoroéthylène) ou PTFE à la surface des éponges PU. Le PTFE est tout d'abord déposé sous forme de poudre à la surface de l'éponge puis frotté plusieurs fois à l'aide d'une palette métallique. Des nanoparticules magnétiques de fer sont aussi déposées par capillarité sur une éponge PU par absorption d'une dispersion de nanoparticules dans le toluène. En combinant ces deux dépôts, l'éponge en PU obtient un caractère superhydrophobe.

L'éponge ainsi obtenue est magnétique et présente des propriétés de superhydrophobie, mais une capacité d'absorption d'huile minérale plutôt faible par rapport aux autres éponges à base de PU. Il est possible que ces dépôts successifs aient bouché une partie des pores de l'éponge, d'où une diminution de la capacité d'absorption. Néanmoins, cette hypothèse ne peut être vérifiée à l'aide des informations fournies par les auteurs.

### 1.3.2.2.c Elaboration par dépôt en phase vapeur ou CVD

La technique de dépôt en phase vapeur peut se faire également sans traitement thermique. Pour cela les éponges en PU sont au préalable immergées dans une solution contenant des ions ferriques ( $\text{FeCl}_3$ ) [168, 171]. Des perfluorooctyltri thoxysilanes (PTES) peuvent éventuellement être rajoutés lors de cette étape [168]. Leur rôle est de diminuer l'énergie de surface de l'éponge grâce à la présence des fonctions silanes, et d'obtenir un meilleur caractère hydrophobe après la CVD. Les éponges sont ensuite déposées dans une chambre fermée, dans laquelle du pyrrole liquide est placé (Figure 1.18). Au bout de une à deux heures à température ambiante, les vapeurs

de pyrrole se sont déposées à la surface de l'éponge PU modifiée, pour former du polypyrrole (PPy). Une étape supplémentaire d'immersion dans une solution d'acide palmitique est ensuite possible pour augmenter l'hydrophobie et l'oléophilie de l'éponge après la CVD : l'angle de contact avec l'eau passe alors de 93° à 140° suite à ce traitement [171].



**Figure 1.18** – Processus de fabrication des éponges de polyuréthane recouvert de polypyrrole (PPy) et de perfluorooctyltriéthoxysilane (PTES) [168].

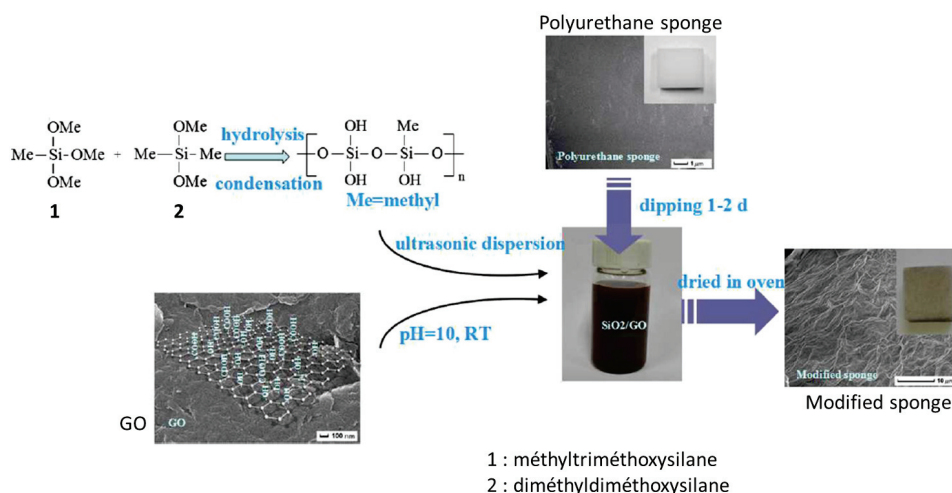
De même, des nanoparticules d'oxydes de fer ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) peuvent être déposées sur une éponge PU par simple immersion suivie d'un recuit à 110 °C. L'éponge ainsi modifiée est ensuite placée dans une chambre à température ambiante contenant des tétraéthoxysilanes. Les vapeurs de tétraéthoxysilanes vont venir se déposer sur l'éponge en quelques heures, pour former un dépôt de  $\text{SiO}_2$  [174]. Une étape d'immersion dans une solution de fluoropolymère suivie d'une réticulation à 110 °C permet alors d'obtenir une couche hydrophobe sur l'éponge PU.

Le dépôt en phase vapeur, suivi ou non d'une immersion dans une solution adaptée, permet d'obtenir des matériaux hydrophobes ou superhydrophobes (angles de contact avec l'eau : 140-157°) mais avec des capacités d'absorption inférieures à 50 g de polluant par gramme d'éponge. Ces traitements peuvent faire diminuer la porosité et/ou augmenter la densité du matériau.

### 1.3.2.2.d Elaboration par immersion ou par Dip-coating

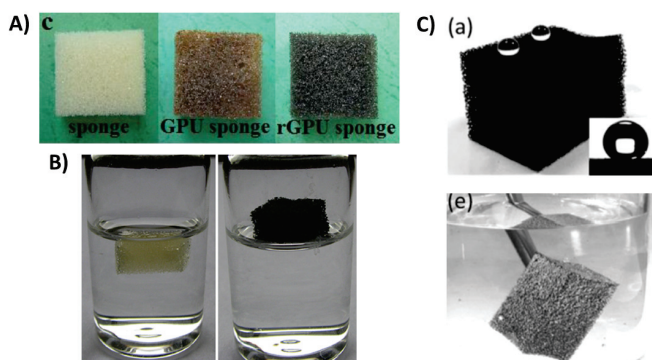
Le « dip-coating » est une technique d'immersion dans laquelle la vitesse d'immersion et de retrait sont constantes et réglables par un système externe. En fonction de ces vitesses et de la durée d'immersion, le dépôt sera plus ou moins épais. Les éponges PU peuvent devenir hydrophobes ou superhydrophobes par immersion dans une large gamme de solutions : solutions de polymères chargées ou non de particules carbonées [167, 169, 170], solutions de polymères obtenues à partir d'un sol-gel de  $\text{TiO}_2$  [173], ou dispersions de graphène oxydé réduit et/ou de particules de  $\text{SiO}_2$  (particules hydrophobes ou rendues hydrophobes) [145, 172, 175] (Figure 1.19).

Contrairement à l'éponge en PU non modifiée qui est hydrophile (angle de contact avec l'eau : 65-70°), les matériaux obtenus après immersion possèdent un caractère hydrophobe ou superhydrophobe (angle de contact avec l'eau : 127-162°) avec des capacités d'absorption entre 16 et 164 g de polluant par gramme d'éponge, selon le liquide absorbé (Figure 1.20). Pour les traitements à base de dispersions de graphène oxydé, la capacité d'absorption en chloroforme



**Figure 1.19** – Processus de fabrication d'une éponge PU modifiée à partir d'une suspension de graphène oxydé (GO) et de SiO<sub>2</sub> [175].

atteint des valeurs proches de 160 g/g alors qu'avec des traitements à base de polymères (PDMS, polymère fluoré), celle-ci descend en-dessous de 55 g/g. Zhu *et al.* [169] précisent que les capacités d'absorption en huiles et hydrocarbures obtenues pour les éponges en PU après immersion dans une solution de méthyltrichlorosilane, sont similaires aux capacités obtenues pour les éponges sans traitement. Avec les meilleurs types de matériaux à base d'éponges en PU, les capacités d'absorption sont légèrement en-dessous de la gamme des éponges de nanotubes de carbone et de graphène, décrites dans la suite de ce chapitre.



**Figure 1.20** – A) Photographies d'une éponge PU non modifiée, d'une éponge PU recouverte de graphène oxydé (GPU) et d'une éponge de PU recouverte de graphène oxydé réduit (rGPU) [145]. B) Photographie d'une éponge de PU non modifiée (à gauche) et d'une éponge superhydrophobe (à droite) en contact avec l'eau [170]. C) Eponge de PU recouverte de PDMS et de nanotubes de carbone : en haut, image d'une goutte d'eau sphérique à la surface de l'éponge montrant son caractère superhydrophobe (162°), en bas, image de cette éponge plongée dans l'eau montrant une surface argentée formée par l'air bloqué entre l'eau et la surface superhydrophobe [167].

*Globalement, les éponges en PU permettent d'obtenir des matériaux ayant de meilleures capacités d'absorption que les éponges en PDMS tout en ayant des propriétés d'hydrophobie proches des éponges à base de matériaux carbonés étudiées dans la suite de ce chapitre.*

### 1.3.2.3 Eponges à base de mélamine

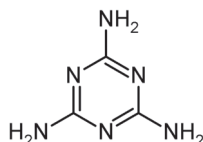
La formule de la mélamine (Figure 1.21) correspond à un cycle triazine où les hydrogènes présents sur les carbones ont été remplacés par des groupements  $\text{-NH}_2$ . Les mousses commerciales communément appelées éponges en « mélamine » sont en fait des copolymères de mélamine-formaldéhyde-bisulfite de sodium. Pour synthétiser les éponges, la mélamine est mélangée au formaldéhyde et à un agent gonflant pour créer la porosité.

Dans la littérature, le mélange de mélamine et de formaldéhyde peut contenir des groupements sulfite, comme le bisulfite de sodium, qui est incorporé au cours de la condensation de la mélamine et du formaldéhyde, pour former des groupements sulfite co-condensés. Pour faire mousser et réticuler ce mélange lors d'un étape de chauffage, un durcisseur et un agent gonflant sont ajoutés. Parfois des émulsifonants sont également insérés.

L'agent gonflant peut avoir une action physique (ébullition d'un hydrocarbure simple, chloré ou fluoré, d'un alcool, d'un ester, etc, ou, ajout d'air ou de dioxyde de carbone) ou chimique (un isocyanate en présence d'eau, un carbonate ou un bicarbonate en présence d'un acide). En fonction de sa nature, il impactera la température de chauffage utilisée.

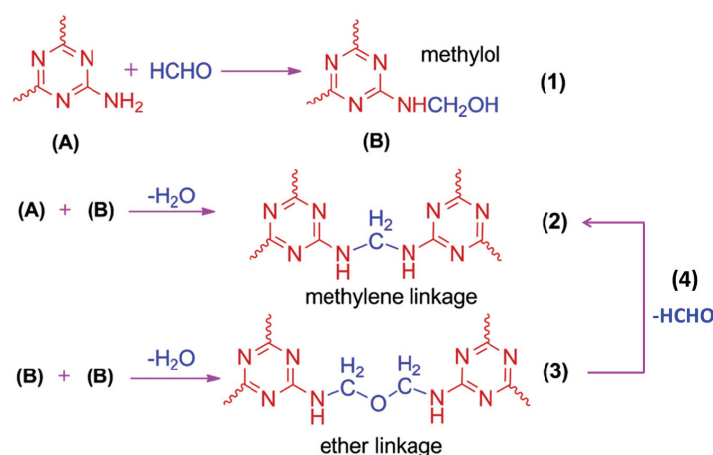
L'agent durcisseur qui catalyse la réaction de condensation est un composé acide (acide chlorhydrique, sulfurique, phosphorique, nitrique, acétique, etc). Parfois un catalyseur basique est utilisé.

Une étape de recuit entre  $240\text{ }^{\circ}\text{C}$  et  $280\text{ }^{\circ}\text{C}$  est ensuite réalisée pour éliminer le formaldéhyde de la mousse obtenue.



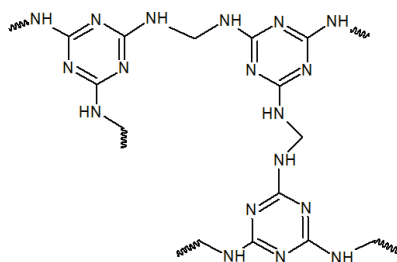
**Figure 1.21** – Structure de la mélamine.

Lors du mélange des réactifs, une réaction d'hydrométhylation se produit [182–184] au cours de laquelle les groupements  $\text{-NH}_2$  sont transformés en groupements méthylol ( $\text{-CH}_2\text{OH}$ ) (Equation 1 Figure 1.22), suivie d'une réaction de réticulation entre méthylolmélamines (Figure 1.22). Cette seconde étape consiste en une réaction de condensation qui génère, selon les conditions de synthèse, un pont méthylène-éther ( $\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-}$ ) (Equation 3 Figure 1.22) et/ou un pont méthylène ( $\text{-CH}_2\text{-}$ ) (Equations 2 Figure 1.22) [182–184]. Le pont méthylène-éther se transformera ensuite en pont méthylène par élimination d'une molécule de formaldéhyde (Equation 4) [182, 184].



**Figure 1.22** – Mécanisme de formation des ponts méthylène et éther ( [185]).

Cette réaction de réticulation peut être activée thermiquement ou à l'aide de conditions acide/basique [184], pour former un réseau tridimensionnel insoluble et infusible (Figure 1.23), constitutif de la mélamine polymérisée, communément appelée mélamine [182,184].



**Figure 1.23** – Structure chimique de la mélamine polymérisée sous forme d'éponge.

Le Tableau 1.9 présente les caractéristiques des éponges à base de mélamine reportées dans la littérature en vue d'une application pour la dépollution des eaux.

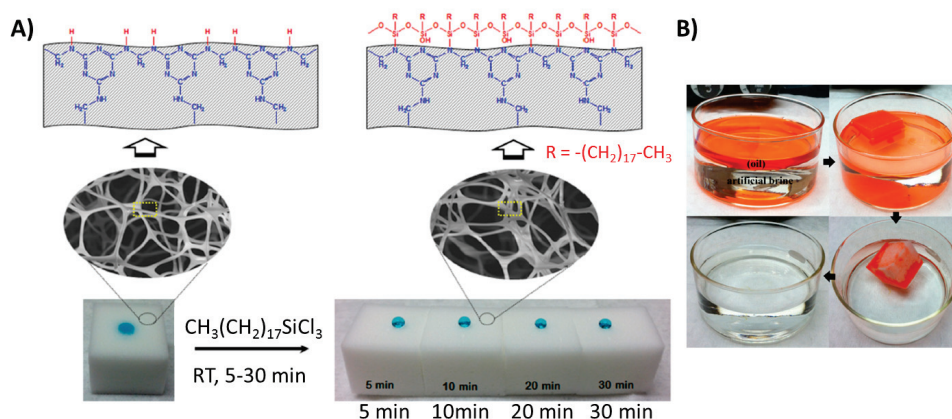
**Tableau 1.9** – Eponges dépolluantes à base de mélamine. (CA = angle de contact ; Q = capacité d'absorption en liquide)

| Auteur                     | Méthode d'élaboration                                                                                                                           | CA avec l'eau (°) | Q <sub>liquide</sub> (g/g)                                                    | Masse volumique (mg/cm <sup>3</sup> ) | Porosité (%) | Module d'Young (kPa) | Contrainte max. appliquée (kPa) |
|----------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|-------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------|--------------|----------------------|---------------------------------|
| Nguyen <i>et al.</i> [144] | <b>immersion</b> dans une dispersion de nanofeuillets de graphène + immersion dans une solution de polydiméthylsiloxane + réticulation à 120 °C | 162               | chloroforme : 165 ;<br>huile de pompe : 94,4                                  | /                                     | /            | /                    | /                               |
| Fan <i>et al.</i> [186]    | <b>immersion</b> dans une solution à base de polymère                                                                                           | 142               | toluène : 36,7                                                                | /                                     | /            | /                    | /                               |
| Pham <i>et al.</i> [147]   | <b>immersion</b> dans une solution d'octadécyltrichlorosilane + traitement à 120 °C                                                             | 147               | chloroforme : 163 ;<br>diesel : 93,6 ;<br>toluène : 96,2                      | 8,1                                   | 99,48        | /                    | /                               |
| Ruan <i>et al.</i> [146]   | <b>immersion</b> dans une solution de dopamine et de perfluorodécaneéthiol                                                                      | 163               | chloroforme : 195 ;<br>huile de pompe : 100 ; toluène : 115                   | /                                     | 99,5         | /                    | 14,6 à 60%                      |
| Huang <i>et al.</i> [149]  | <b>immersion</b> dans une solution de FeCl <sub>3</sub> et d'acide tannique puis dans une solution de dodécaneéthiol                            | 157               | chloroforme : 176 ;<br>huile de pompe : 100 ; pétrole : 122 ;<br>toluène : 97 | /                                     | /            | /                    | 10 à 70%                        |
| Zhao <i>et al.</i> [187]   | <b>immersion</b> dans une suspension de graphène oxydé à partir de graphite, ammoniac et éthanol                                                | 145               | diesel : 107,5 ;<br>essence : 111,3 ; huile de pompe : 100                    | /                                     | /            | /                    | /                               |

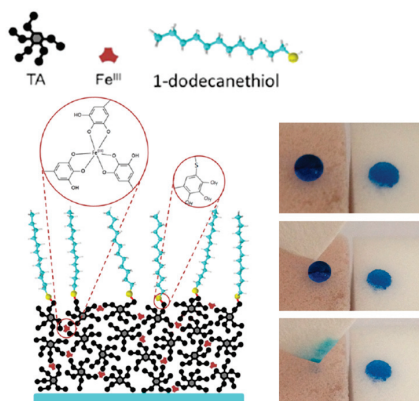


### 1.3.2.3.a Elaboration par immersion

L'immersion des éponges à base de mélamine dans une solution de polymère et/ou de matériaux carbonés est la technique la plus utilisée pour modifier ces éponges initialement hydrophile (Figures 1.24 et 1.25). A la suite de cette immersion, les angles de contact dépassent  $140^\circ$  et peuvent atteindre  $162^\circ$ . La capacité d'absorption peut atteindre 100-133 g/g selon le matériau et le type de polluant testé, et dépasser 160 g/g dans le cas du chloroforme.



**Figure 1.24** – A) Processus de fabrication par silanisation d'une éponge hydrophobe à partir d'une éponge en mélamine. La goutte d'eau colorée en bleu est totalement absorbée par l'éponge non traitée (en bas à gauche) contrairement aux éponges silanisées (SMS) par l'octadecyltrichlorosilane, et ce dès cinq minutes d'immersion. Au-dessus, une image par microscopie électronique à balayage des éponges et la représentation de leur chimie de surface. B) Absorption d'huile colorée par du rouge Sudan III par une éponge silanée pendant 10 min [147].



**Figure 1.25** – Illustration de la structure chimique de la surface des éponges dites de « mélamine » fonctionnalisées par un complexe de fer (III) et d'acide tannique (TA), et de dodecanethiol. Comportement d'une goutte d'eau colorée par du bleu de méthylène sur une éponge traitée (à gauche) et non traitée (à droite) [149].

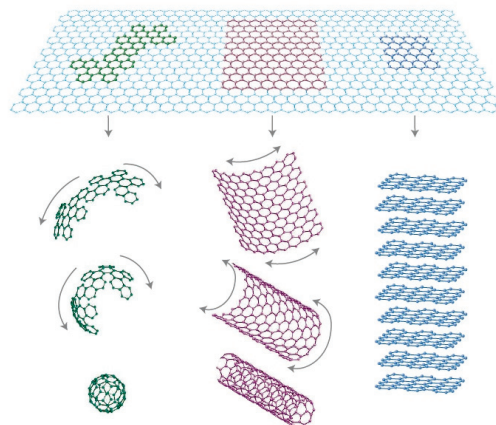
*Dans l'ensemble, les éponges hydrophobes à base de mélamine ont une masse volumique faible, car inférieure à  $10 \text{ mg/cm}^3$ , en ayant une porosité supérieure à 99,4 %. Du point de vue de leurs propriétés mécaniques, les éponges en mélamine semblent plus souples que les éponges en PDMS ou à base de polyuréthane, car elles ne nécessitent que peu de contrainte pour être déformées : le maximum appliqué étant entre 10 et 17 kPa.*



### 1.3.3 Eponges à squelette en carbone

#### 1.3.3.1 Eponges à base de graphène

Du fait de sa structure électronique particulière, le carbone peut prendre différentes formes cristallines, appelées formes allotropiques du carbone. Elles peuvent être mono-, bi- ou tri-dimensionnelles (Figure 1.26).



**Figure 1.26** – Formes allotropiques du carbone et leur dimension (notée xD). En haut le graphène (2D), matériau de base aux autres matériaux carbonés. En bas de gauche à droite, les sphères (0D) appelées fullerènes, les nanotubes (1D) et le graphite (3D) [188].

Le graphite hexagonal est la forme thermodynamiquement stable du carbone en trois dimensions aux conditions normales de pression et de température [10]. Il présente une structure lamellaire qui est composée d'un empilement de feuillets de carbone trivalents hybridés  $sp^2$ , au sein d'un réseau hexagonal en deux dimensions. Le graphène quant à lui correspond à un seul feuillet. Il est bidimensionnel. Lorsque le carbone est tétravalent et hybridé  $sp^3$ , il prend alors une forme en trois dimensions telle que le diamant.

Le graphène fut découvert par André Geim en 2004 (Université de Manchester), qui reçu en 2010 le prix Nobel de physique avec Konstantin Novoselov pour cette découverte. Il peut être produit par exfoliation mécanique ou chimique du graphite, par épitaxie (chauffage d'un cristal de carbure de silicium) ou par dépôt chimique en phase vapeur (CVD).

L'assemblage de feuillets de graphène permet d'obtenir un réseau de feuillets flexibles de graphène et de pores interconnectés [163]. Les termes d'éponge, d'hydrogel ou d'aérogel de graphène sont alors utilisés. Par intercalation, oxydation ou exfoliation du graphite, du graphène oxydé est obtenu. Lorsque celui-ci subit une réduction hydrothermale suivie d'une lyophilisation (ou freeze-drying), le caractère hydrophile du matériau devient hydrophobe et les interactions de type  $\pi - \pi$  entre les feuillets de graphène sont améliorées, formant ainsi un réseau poreux tridimensionnel de nanofeuillets flexibles [189]. Cette réduction peut également être chimique [151, 190].

Les éponges à base de graphène peuvent être créées par quatre types de méthodes : auto-assemblage (*in-situ* self-assembly), moulage, dépôt chimique en phase vapeur et lyophilisation (freeze-drying) à partir d'un aérogel. Les Tableaux 1.10 et 1.11 présentent différentes éponges obtenues à partir de ces méthodes et leurs propriétés.

Tableau 1.10 – Eponges dépolluantes à base de graphène.

| Auteur                        | Méthode d'élaboration                                                                                                                                                                               | CA avec l'eau (°) | $Q_{liquide}$ (g/g)                                                    | Masse volumique (mg/cm <sup>3</sup> ) | Porosité (%) | Module d'Young (kPa) | Contrainte max. appliquée (kPa) |
|-------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------|--------------|----------------------|---------------------------------|
| Chen <i>et al.</i> [191, 192] | graphène par <b>CVD</b> sur une éponge de nickel à 1000 °C + <b>dépôt</b> de PMMA, puis dissolution du structurant de nickel et du PMMA + possibilité d'infiltrer une matrice de PDMS à l'intérieur | /                 | /                                                                      | 5                                     | 99,7         | /                    | /                               |
| Xu <i>et al.</i> [189]        | <b>auto-assemblage</b> de graphène oxydé à 180 °C pour obtenir un hydrogel (méthode hydrothermale)                                                                                                  | /                 | /                                                                      | /                                     | /            | 29-290               | 120 à 80%                       |
| Chen <i>et al.</i> [193]      | <b>auto-assemblage</b> de graphène oxydé et d'un agent réducteur en hydrogel à 95 °C, puis <b>lyophilisation</b> en aérogel                                                                         | /                 | /                                                                      | 18                                    | /            | 130                  | 500 à 85%                       |
| Li <i>et al.</i> [194]        | <b>auto-assemblage</b> d'une dispersion de graphène oxydé et d'éthylènediamine en hydrogel à 80 °C, puis <b>lyophilisation</b> en aérogel                                                           | 100-155           | n-hexane : 120                                                         | 4,4-7,9                               | 99,6         | /                    | 6 à 50%                         |
| Wu <i>et al.</i> [195]        | <b>auto-assemblage</b> de graphène oxydé et de glucose à 160 °C (méthode hydrothermale), puis <b>lyophilisation</b>                                                                                 | /                 | chloroforme : 31 ;<br>essence : 23 ;<br>pétrole : 30 ;<br>toluène : 25 | /                                     | /            | /                    | /                               |

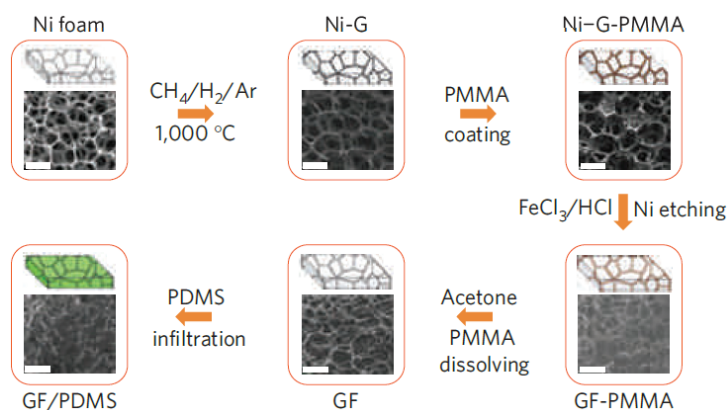
Tableau 1.11 – Eponges dépolluantes à base de graphène.

| Auteur                 | Méthode d'élaboration                                                                                                                                     | CA avec l'eau (°) | Q <sub>liquide</sub> (g/g)                                                      | Masse volumique (mg/cm <sup>3</sup> ) | Porosité (%)  | Module d'Young (kPa) | Contrainte max. appliquée (kPa) |
|------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|---------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------|---------------|----------------------|---------------------------------|
| Bi <i>et al.</i> [196] | réduction d'une solution de graphène oxydé suivi d'un <b>moulage</b> et d'une <b>lyophilisation</b>                                                       | 114               | chloroforme : 86 ;<br>toluène : 54 ; huile<br>de pompe : 68                     | 12 ± 5                                | /             | /                    | /                               |
| He <i>et al.</i> [197] | <b>lyophilisation</b> d'une solution de graphène oxydé par trois techniques différentes + réduction à 200 °C sous azote                                   | 135               | chloroforme : 99 ;<br>essence : 109 ;<br>diesel : 110 ; huile de<br>pompe : 118 | 8                                     | /             | /                    | 5                               |
| Hu <i>et al.</i> [190] | création d'un hydrogel de graphène oxydé réduit par l'éthylènediamine + <b>lyophilisation</b> pour obtenir un aérogel + traitement aux <b>micro-ondes</b> | /                 | /                                                                               | 3-5                                   | 99,7-<br>99,8 | 10-17                | 20 à 90%                        |
| Hu <i>et al.</i> [198] | création d'un aérogel à partir de graphène oxydé et d'éthylènediamine à 95 °C, puis <b>lyophilisation</b> , + <b>dépôt de PDMS</b> et recuit à 120 °C     | > 150             | /                                                                               | /                                     | /             | 11,4-<br>15,6        | 43 à 90%                        |

Abbreviations : CA = angle de contact ; Q = capacité d'absorption en liquide ; PMMA = poly(méthylméthacrylate) ; PDMS = poly(diméthylsiloxane).

### 1.3.3.1.a Elaboration par dépôt chimique en phase vapeur (Chemical Vapor Deposition ou CVD)

La technique de CVD est abordée de manière plus précise dans le Chapitre 1 de la première partie de ce manuscrit. Cette méthode permet d'obtenir des éponges de très faible densité ayant une très grande porosité, notamment à partir d'une mousse de nickel [191] (Figure 1.27).



**Figure 1.27** – Synthèse des éponges de graphène à partir d'une mousse de nickel et d'un revêtement de poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA), et intégration du poly(diméthylsiloxane) (PDMS) [191].

Chen *et al.* [191] utilisent la mousse de nickel comme support à la synthèse de graphène. Un dépôt de PMMA est réalisé pour éviter l'effondrement du réseau de graphène lors de l'attaque chimique du nickel. Après dissolution du PMMA, une solution de PDMS est infiltrée au sein de l'éponge en graphène pour lui apporter flexibilité et élasticité.

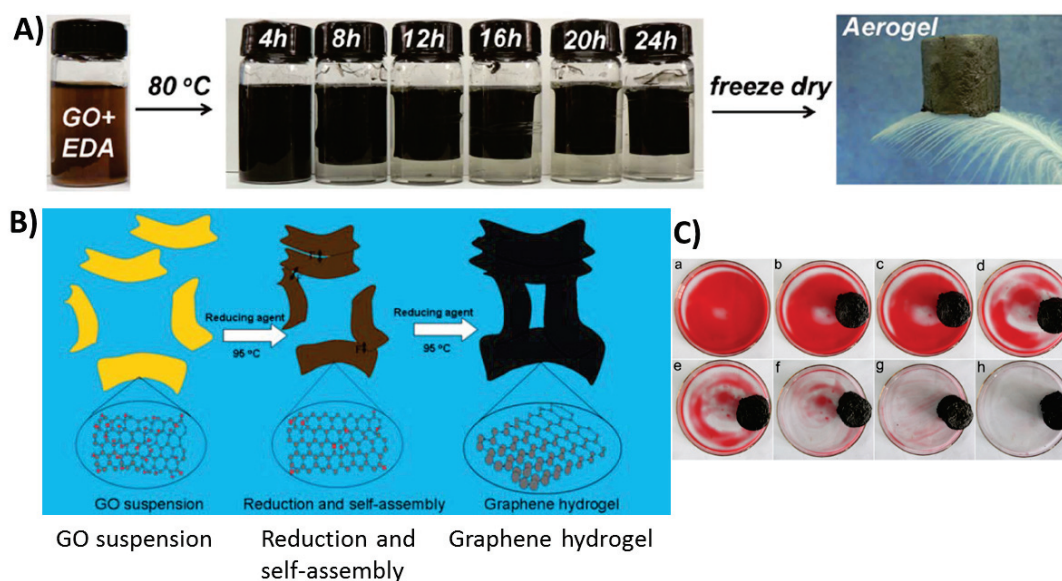
Dans leur article, Chen *et al.* [192] utilisent la technique CVD assistée par plasma sur une mousse de nickel comme substrat de croissance. Le méthane est utilisé comme source de carbone et le dépôt se fait en cinq minutes sous un plasma obtenu à une puissance de 150 W. Un dépôt de PMMA est appliqué avant de dissoudre le nickel dans une solution de nitrate de fer (III). Finalement le revêtement de PMMA est dissous dans l'acétone pour donner une éponge de graphène.

### 1.3.3.1.b Elaboration par auto-assemblage (*in-situ* self-assembly)

La technique d'auto-assemblage consiste à chauffer une solution aqueuse de graphène oxydé pour obtenir un hydrogel. On parle alors de méthode hydrothermale. Ce processus permet de passer de manière spontanée d'un système désorganisé d'éléments à une structure organisée, sous l'effet d'interactions locales non covalentes parmi les éléments. Sans étape supplémentaire [189], les éponges obtenues possèdent un module d'Young pouvant être très important comparé aux autres méthodes de synthèse (29-290 kPa).

Néanmoins, cette technique est souvent associée à une étape de lyophilisation qui permet d'obtenir des aérogels de graphène [193–195] (Figure 1.28).

Les éponges élaborées par auto-assemblage présentent alors des propriétés hydrophobes (angle de contact avec l'eau entre  $100^\circ$  et  $155^\circ$  et des capacités d'absorption entre 23 et 120 g/g. Selon les conditions de synthèse, la masse volumique du matériau peut varier entre 4 et 18  $\text{mg}/\text{cm}^3$ , modifiant également les propriétés mécaniques.



**Figure 1.28** – Aérogels de graphène. A) Processus de fabrication de l’aérogel où le graphène oxydé (GO) réagit avec l’éthylènediamine (EDA) pendant 24h avant lyophilisation [194]. B) Mécanisme d’auto-assemblage de l’hydrogel de graphène pendant la réduction chimique (ex :  $\text{NaHSO}_3$ ) [193]. Les flèches représentent les étapes de réduction à 95 °C. C) Absorption de dodécane coloré par du rouge de Sudan 5B par l’éponge de graphène en 20s [195].

### 1.3.3.1.c Elaboration d’aérogels par lyophilisation (freeze-drying)

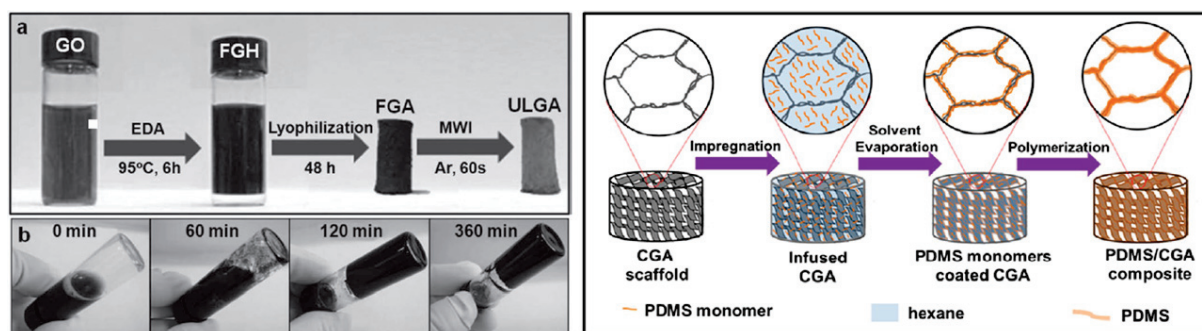
La lyophilisation consiste à éliminer l’eau d’un produit (phénomène de dessiccation) préalablement surgelé, par sublimation sous vide de la glace sans la faire fondre (phénomène de sublimation). Cette méthode permet de conserver le volume, l’aspect et les propriétés physico-chimiques du produit.

He *et al.* [197] ont réalisé cette lyophilisation de trois manières différentes selon le mode de congélation : uni-directionnel, non directionnel et dans l’air. Dans le premier cas, seul le bas de l’échantillon est en contact avec l’azote liquide, contrairement au deuxième où l’ensemble est plongé dans l’azote. La lyophilisation dans l’air correspond à une congélation de l’échantillon placé au-dessus de l’azote liquide, mais sans aucun contact.

Une éponge de graphène oxydé et réduit thermiquement, de très faible masse volumique ( $8 \text{ mg/cm}^3$ ), ayant un angle de contact avec l’eau important ( $135^\circ$ ) et des capacités d’absorption entre 100 et 120 g/g, a été obtenue par lyophilisation uni-directionnelle et non directionnelle. Les valeurs de capacités d’absorption sont plus faibles dans le cas de la lyophilisation dans l’air. Les propriétés mécaniques en compression sont isotropes sauf dans le cas de la lyophilisation uni-directionnelle, où les valeurs obtenues dans la direction longitudinale sont plus élevées. Les propriétés physico-chimiques des éponges dépendent donc de la méthode de congélation.

D’autres auteurs [190, 198] ajoutent des étapes de traitement aux micro-ondes ou de dépôt de poly(diméthylsiloxane) (Figure 1.29). Ce dernier traitement permet d’atteindre des valeurs d’angle de contact dans la gamme de la superhydrophobie. Le traitement aux micro-ondes permet, quant à lui, de supprimer les groupements fonctionnels créés sur l’aérogel de graphène. La lyophilisation suivie de ces étapes supplémentaires permet d’obtenir des éponges de graphène

avec un module d'Young moins élevé que précédemment, c'est-à-dire une éponge plus souple.



**Figure 1.29** – Processus de fabrication d'un aérogel de graphène ultraléger (ULGA) (en haut), et illustration de la formation d'un hydrogel de graphène fonctionnalisé (FGH) au cours du temps (en bas) [190]. A droite, processus de fabrication de l'aérogel de graphène compressible (CGA) combiné à du PDMS [198].

### 1.3.3.1.d Elaboration par moulage

Bi *et al.* [196] ont réalisé un moulage d'une solution aqueuse de graphène oxydé réduite (ammoniacque et recuit à 180 °C pendant une journée), suivi d'une étape de lyophilisation. Les angles de contact obtenus sont plutôt faibles de l'ordre de 115°. Les capacités d'absorption restent plutôt faibles (< 90 g/g) tandis que la densité est autour de 12 mg/cm<sup>3</sup>. En comparant ces caractéristiques avec celles obtenues par He *et al.* [197], il semble plus efficace de réduire le graphène oxydé après lyophilisation du matériau.

*Bien que les angles de contact obtenus avec l'eau, pour les éponges en graphène, soient inférieurs ou égaux à ceux des éponges en PDMS et en polyuréthane, les capacités d'absorption sont nettement supérieures à celles des autres matériaux (PDMS : 5-24 g/g, polyuréthane : 13-100 g/g, graphène : 23-118 g/g). A noter que les éponges en graphène montrent une densité plus faible et une plus grande porosité que les éponges en PDMS. Vis-à-vis des éponges en mélamine, les éponges en graphène présentent des caractéristiques moins intéressantes pour une porosité similaire : densité plus faible avec des capacités d'absorption plus élevées (36-122 g/g) de la part des éponges en mélamine.*



### 1.3.3.2 Eponges à base de nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone (CNT) sont une forme unidimensionnelle du carbone. Ils sont décrits comme l'enroulement d'un ou plusieurs feuillets de graphène sur eux-même pour former un cylindre. Les nanotubes de carbone sont nommés monofeuillet (SWCNT pour Single Wall Carbon Nanotubes) ou multifeuillets (MWCNT pour Multi Wall Carbon Nanotubes).

Les atomes de carbone ont donc la même configuration que sur un feuillet de graphène : trivalents hybridés  $sp^2$  dans un réseau hexagonal [10].

Lorsque l'enroulement a lieu sur une partie du feuillet de graphène, des formes sphériques sans dimension (0D) appelées fullerènes peuvent être créées. Ces structures sont souvent identifiées aux extrémités des nanotubes de carbone sous forme de demi-sphères pour fermer les tubes.

Les nanotubes possèdent un diamètre de l'ordre du nanomètre et une longueur de l'ordre du micromètre. Bien qu'il soit possible d'individualiser les nanotubes de carbone, ils se présentent souvent sous la forme de tubes enchevêtrés. Les détails sur la structure et les propriétés des nanotubes de carbone sont développées dans la première partie de ce manuscrit.

Le Tableau 1.12 présente les caractéristiques des éponges de nanotubes de carbone élaborées à des fins de dépollution.

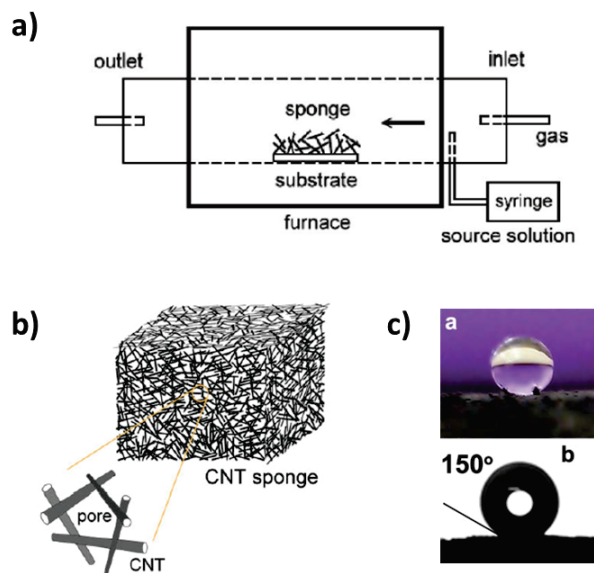


Tableau 1.12 – Eponges dépolluantes à base de nanotubes de carbone (CNT). (CA = angle de contact ; Q = capacité d'absorption en liquide)

| Auteur                           | Méthode d'élaboration                                                                                                                                                                                                                       | CA avec l'eau (°) | $Q_{liquide}$ (g/g)                                                                        | Masse volumique (mg/cm <sup>3</sup> ) | Porosité (%) | Module d'Young (kPa) | Contrainte max. appliquée (kPa) |
|----------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------|--------------|----------------------|---------------------------------|
| Gui <i>et al.</i> [87, 199, 200] | CNT (par <b>CVD</b> ) à partir de ferrocène (catalyseur) et de dichlorobenzène à 860 °C                                                                                                                                                     | 156               | chloroforme : 180 ; diesel : 133-143 ; essence : 113 ; huile de pompe : 123 ; octane : 111 | 5-25,5                                | >98          | 50-1000              | 10-250 à 60% et 80%             |
| Hashim <i>et al.</i> [88]        | CNT (par <b>CVD</b> ) à partir de ferrocène, toluène et triéthylborane à 860 °C                                                                                                                                                             | 150               | chloroforme : 124 ; toluène : 65                                                           | 10-29                                 | >99          | 1,26 MPa             | 350 à 60%                       |
| Dong <i>et al.</i> [201]         | croissance par <b>CVD de graphène</b> sur une éponge de nickel + immersion dans une solution de polyéthylène glycol et de Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> comme catalyseur + croissance de <b>CNT par CVD</b> à partir d'éthanol à 750 °C | 152,3             | chloroforme : 106 ; toluène : 124,6                                                        | 6,92                                  | /            | /                    | /                               |
| Shan <i>et al.</i> [202]         | CNT (par <b>CVD</b> ) à partir de ferrocène, thiophène et pyridine à 950 °C                                                                                                                                                                 | /                 | /                                                                                          | 30-55                                 | 97,4-98,5    | 20                   | 35 à 60%                        |
| Sun <i>et al.</i> [151]          | <b>lyophilisation d'aérogel</b> de solution de CNT et graphène oxydé puis réduction par des vapeurs d'hydrazine                                                                                                                             | 132,9             | chloroforme : 565 ; pétrole : 290 ; toluène : 346                                          | <1                                    | 99,9         | 4-329                | 6,5 à 50%                       |
| Zhu <i>et al.</i> [203]          | CNT (par <b>CVD</b> ) à partir de ferrocène et de dichlorobenzène à 860 °C                                                                                                                                                                  | /                 | mélange diesel et pétrole : 92,3                                                           | 7,5                                   | /            | /                    | /                               |

### 1.3.3.2.a Elaboration par dépôt chimique en phase vapeur

Pour l'élaboration des éponges en nanotubes de carbone par CVD, le dichlorobenzène est généralement utilisé comme source de carbone, en présence de ferrocène comme catalyseur (Figure 1.30). Les températures sont comprises entre 800 et 1000 °C. Parfois d'autres sources de carbone sont utilisées : toluène, triéthylborane, thiophène et pyridine.



**Figure 1.30** – Eponges à base de nanotubes de carbone. a) Illustration de la méthode CVD pour produire les éponges. La solution source contenant du ferrocène et du dichlorobenzène est injectée en continu dans le four. Les nanotubes croissent sur le substrat en quartz [199]. b) Illustration des éponges obtenues par CVD, constituées par la superposition de nanotubes de carbone formant le squelette et de pores ouverts [87]. c) Photographie de la surface superhydrophobe d'une éponge en CNT. Mesure d'un angle de contact d'environ 150° avec une goutte d'eau de 2 mm de diamètre [88].

Les éponges obtenues présentent des caractéristiques de superhydrophobie (angle de contact avec l'eau supérieur à 150°, Figure 1.30) et des capacités d'absorption entre 110 et 180 fois leur propre poids selon le liquide absorbé. Globalement ces propriétés sont supérieures à celles obtenues pour les éponges de graphène. Leur masse volumique est généralement inférieure à 25 mg/cm<sup>3</sup> et leur porosité entre 98 et 99%. Leur module d'Young parfois très grand, selon les conditions de synthèse, est typique d'un matériau peu souple.

Gui *et al.* [199] et Hashim *et al.* [88] précisent que plus l'éponge est dense, plus les contraintes doivent être élevées pour déformer le matériau. En fonction de la densité des éponges en nanotubes, ils observent des reprises élastiques de 80-93% et 82% respectivement, après compression à 60% de déformation dans l'air. Gui *et al.* précisent que cette réduction de l'épaisseur n'est pas visible lors des compressions en présence de liquide [87], et qu'une perte de 4% sur les capacités d'absorption est observée [200].

### 1.3.3.2.b Elaboration d'une éponge en graphène et CNT par CVD

Dong *et al.* [201] ont réalisé une éponge hybride à base de graphène et de nanotubes de carbone. Pour cela, le procédé a débuté par la croissance de graphène par CVD sur une mousse de nickel, et s'est poursuivi par la croissance de nanotubes par CVD à partir d'éthanol. Le matériau obtenu possède également des propriétés de superhydrophobie et une faible densité, mais une capacité d'absorption en chloroforme plus faible qu'avec la technique précédente. Cette valeur étant cependant supérieure aux valeurs obtenues pour des éponges en graphène seul, cette diminution de la capacité d'absorption pourrait être simplement liée à la présence de graphène au sein du matériau.

### 1.3.3.2.c Elaboration d'aérogel hybride par lyophilisation (freeze-drying)

Sun *et al.* [151] utilisent quant à eux la lyophilisation pour obtenir une éponge hybride de graphène et de nanotubes de carbone. Un hydrogel de nanotubes de carbone et de graphène oxydé est lyophilisé pour obtenir un aérogel de ces deux composants. Une réduction à l'hydrazine est ensuite effectuée pour permettre la réduction du graphène oxydé en graphène.

Le matériau obtenu présente de moins bonnes propriétés d'hydrophobie (angle de contact de  $133^\circ$ ) mais des capacités d'absorption améliorées (ex: d'un facteur trois pour le chloroforme).

La masse volumique de ce matériau est extrêmement faible ( $< 1 \text{ mg.cm}^3$ ) accompagnée d'une porosité extrême (99,9%). Au niveau des propriétés mécaniques, celles-ci sont plus faibles qu'avec la technique de synthèse par CVD (329 kPa au maximum comparé à 1000 kPa ou 1,26 MPa), offrant un matériau moins rigide. Néanmoins, les aérogels obtenus conservent leurs capacités d'absorption après dix cycles de compression et ne montrent pas de perte d'épaisseur après mille cycles.

Dans leur article, Fan *et al.* [204] étudient l'impact de différents paramètres (agent réducteur, processus de recuit, concentration en nanotubes de carbone) sur les propriétés morphologiques, électriques et thermiques d'aérogels hybrides de graphène et de nanotubes de carbone. Lorsque l'agent réducteur choisi est le plus efficace, il supprime davantage les groupements oxygénés et favorise la formation de liaisons de type  $\pi-\pi$  et l'empilement des feuillets de graphène, diminuant ainsi la surface spécifique de l'éponge. Néanmoins, cela augmente sa conductivité électrique. Le recuit thermique ayant le même effet que l'agent réducteur, il induit également une diminution de la surface spécifique.

Une augmentation de la surface spécifique est cependant possible par l'addition de nanotubes de carbone (intercalation des nanotubes entre les feuillets de graphène, et, surface spécifique des nanotubes eux-mêmes). Il faut toutefois garder à l'esprit qu'un taux trop important de nanotubes peut conduire à leur agglomération et à la formation de fagots, pouvant boucher les pores de l'éponge. La présence de nanotubes de carbone, et donc de canaux supplémentaires pour un transfert efficace des électrons entre les feuillets de graphène, induit une augmentation de la conductivité électrique.

*Dans l'ensemble, les éponges à base de nanotubes de carbone présentent de meilleures caractéristiques d'hydrophobie et des capacités d'absorption plus élevées ( $\geq 106$  g/g pour le chloroforme,  $\geq 110$  g/g pour les autres polluants) que les éponges à base de graphène ( $\leq 100$  g/g et  $\leq 110$  g/g respectivement) en vue d'une application dans le domaine de la dépollution. Cette différence ne peut pas être attribuée à la notion de porosité puisqu'elle atteint des valeurs similaires, voire supérieure dans le cas du graphène. L'affinité chimique et la tension de surface pourraient en être la cause. A noter cependant que les modules d'Young des éponges en nanotubes de carbone sont souvent très élevés, ce qui signifie que les éponges sont plus rigides, et peuvent éventuellement manquer de souplesse et d'élasticité.*

### 1.3.3.3 Eponges issues de la pyrolyse de polymères

Afin de créer des éponges en carbone, plusieurs auteurs ont réalisé une pyrolyse sur des éponges en polyuréthane ou en mélamine, à des températures supérieures ou égales à 400 °C. Le Tableau 1.13 présente les caractéristiques de ces éponges polymères carbonisées et leur aptitude à la dépollution des eaux.

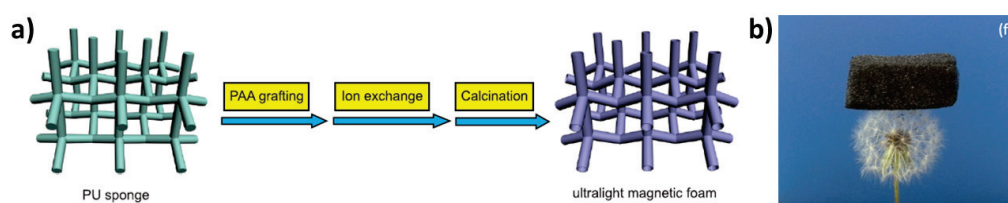
**Tableau 1.13** – Eponges dépolluantes issues de la pyrolyse de mousses polymères. (CA = angle de contact ; Q = capacité d'absorption en liquide)

| Auteur                      | Méthode d'élaboration                                                                                                       | CA avec l'eau (°) | $Q_{liquide}$ (g/g)                               | Masse volumique (mg/cm <sup>3</sup> ) | Porosité (%) | Module d'Young (kPa) | Contrainte max. appliquée (kPa) |
|-----------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|---------------------------------------------------|---------------------------------------|--------------|----------------------|---------------------------------|
| Inagaki <i>et al.</i> [165] | <b>immersion</b> dans une solution de poly(acide amide) + traitement à 200 °C (=polyimide) + <b>carbonisation</b> à 1000 °C | /                 | /                                                 | 30-170                                | /            | /                    | /                               |
| Chen <i>et al.</i> [205]    | dépôt de métal ou d'oxydes métalliques à partir de PAA + <b>pyrolyse</b> à 400 °C + <b>dépôt</b> de méthyltrichlorosilane   | 152               | diesel : 76 ; essence : 68 ; pétrole : 89         | < 5                                   | /            | /                    | /                               |
| Chen <i>et al.</i> [152]    | <b>pyrolyse</b> entre 700 et 1800 °C                                                                                        | /                 | chloroforme : 411,2 ; huile de pompe : 188,6      | 5                                     | 99,6         | /                    | 10-15 à 50% ou 80%              |
| Yang <i>et al.</i> [148]    | <b>pyrolyse</b> à 400 °C + <b>immersion</b> dans une solution de chlorotriméthylsilane                                      | 145               | chloroforme : 160 ; essence : 90                  | 8-9,5                                 | /            | /                    | 17-18 à 80%                     |
| Qiu <i>et al.</i> [206]     | <b>immersion</b> dans une solution de copolymère + réticulation à 100 °C + <b>pyrolyse</b> à 350 °C, 600 °C et 1000 °C      | 119-146           | diesel : 0,75-1                                   | /                                     | /            | /                    | /                               |
| Yang <i>et al.</i> [150]    | <b>immersion</b> dans une solution basique de lignine + <b>pyrolyse</b> à 400 °C                                            | 142,5             | chloroforme : 217 ; essence : 111 ; toluène : 133 | 6,4                                   | /            | /                    | /                               |

Abbréviations : PAA = poly(acide acrylique) ; les deux premières lignes correspondent à des méthodes d'élaboration utilisant une éponge en polyuréthane, et les quatre suivantes une éponge en mélamine.

### 1.3.3.3.a Elaboration par combinaison de l'immersion et de la pyrolyse d'éponges en PU

Deux équipes de chercheurs [165,205] rapportent l'utilisation d'une étape de pyrolyse (à 400 et 1000 °C) avant et/ou après une étape d'immersion (Tableau 1.13). Inagaki *et al.* [165] ont démontré que la pyrolyse d'éponges composite en polyimide/polyuréthane permet d'obtenir des éponges de carbone, et même des éponges de graphite après un recuit à 3000 °C. Chen *et al.* [205] obtiennent eux un angle de contact d'environ 152° (caractère superhydrophobe) par immersion dans le méthyltrichlorosilane, une faible masse volumique ( $< 5 \text{ mg/cm}^3$ ) et des capacités d'absorption en solvants moyennes comprises entre 68 et 89 g/g (Figure 1.31). En dehors des travaux réalisés par Liu *et al.* [145], les capacités d'absorption en polluants obtenues ici sont les plus élevées pour des absorbants à base d'éponges en polyuréthane.



**Figure 1.31** – a) Processus de fabrication d'une éponge magnétique ultralégère à partir d'une éponge PU et de poly(acide acrylique) (PAA). Un échange cationique est réalisé entre le cérium(IV)-ammonium ( $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2$ ) et trois autres cations, fer (III), cobalt (II) et nickel, provenant des différentes solutions utilisées dans le procédé, dont le contre-ion est l'ion nitrate. La présence de ces métaux (oxyde de fer (III), cobalt et nickel) à la surface de l'éponge lui apporte un caractère magnétique. b) Photographie montrant la faible densité de l'éponge en carbone sur un aigrette de pissenlit [205].

### 1.3.3.3.b Elaboration par pyrolyse d'éponges en mélamine

Chen *et al.* [152] obtiennent des valeurs de capacités d'absorption deux à trois fois supérieures à celles obtenues par les éponges à base de mélamine après immersion (Tableaux 1.9 et 1.13), en réalisant une simple pyrolyse des éponges en mélamine à une température comprise entre 700 et 1000 °C sous atmosphère inerte.

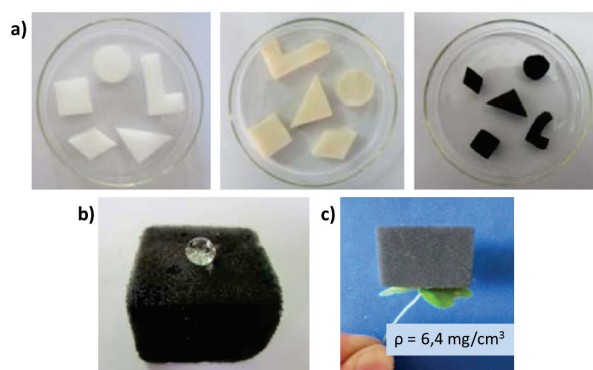
Pour une densité similaire, les capacités d'absorption obtenues ici sont également doublées par rapport aux éponges carbonisées en polyuréthane suivie d'un dépôt de méthyltrichlorosilane (Chen *et al.* [205]).

Bien que la pyrolyse seule soit efficace pour obtenir les propriétés d'une éponge hydrophobe pour la dépollution, les auteurs préfèrent souvent ajouter une étape d'immersion à leur procédé.

### 1.3.3.3.c Elaboration par combinaison de l'immersion et de la pyrolyse d'éponges en mélamine

D'autres auteurs ont décidé quant à eux de réaliser une immersion avant [150,206] ou après la pyrolyse [148] (Figure 1.32). Ceci permet d'obtenir le caractère hydrophobe à plus basse température ou de l'améliorer, et ce parfois, à l'aide de produits issus de la biomasse. Les angles de contact avec l'eau sont alors proches de 140-145°, pour des capacités d'absorption très satisfaisantes dans la majorité des cas (Tableau 1.13). L'amélioration des capacités d'absorption

est également un critère recherché, et semble être favorisée lorsque l'étape finale du traitement correspond à la pyrolyse. Même si les angles de contact obtenus avec l'eau sont inférieurs à celui de l'éponge élaborée par Chen *et al.* [205] à partir de polyuréthane, les capacités d'absorption sont augmentées de moitié (Tableau 1.13).



**Figure 1.32** – a) Photographies des différentes étapes du processus de fabrication d'une éponge de carbone à base de mélamine. En blanc, l'éponge en mélamine non traitée, en marron, les éponges après absorption d'une solution de tannin, et en noir, les éponges après carbonisation. Photographies démontrant le caractère hydrophobe (b) et la faible masse volumique de l'éponge après pyrolyse (c) [150].

*En comparant les capacités d'absorption obtenues pour les éponges ayant subies une immersion et une pyrolyse (à base de polyuréthane et de mélamine), les mousses de carbone issus de la mélamine semblent être plus adaptées à l'absorption de polluant ( $Q = 90-133$  g/g) que celles issues du polyuréthane ( $Q < 90$  g/g). Que ce soit dans le cas des éponges en polyuréthane ou en mélamine, la pyrolyse permet d'atteindre des capacités d'absorption globalement supérieures ou égales, à celles des procédés utilisant l'immersion ou le polypyrrole par CVD. Ceci est encore plus visible lorsque l'éponge en mélamine est simplement carbonisée, sans étape supplémentaire.*

*En faisant abstraction des excellents résultats obtenus par Sun et al. [151], les éponges obtenues par pyrolyse possèdent des capacités d'absorption supérieures par rapport aux éponges à base de nanotubes de carbone, même si leur hydrophobie est légèrement plus faible. Les éponges sont plus souples avec des contraintes maximales appliquées ne dépassant pas les 20 kPa.*



### 1.4 Conclusion du chapitre B.I

Ce chapitre a comparé les différentes techniques de dépollution de l'eau (chimique, biologique, physique) qui existent à l'heure actuelle, en abordant de manière non exhaustive les avantages et les inconvénients de chacune d'elles. L'utilisation d'absorbants semble être une technique pouvant s'adapter à de nombreuses situations, ayant le moins d'impact environnemental, surtout si le choix du matériau est réfléchi. A l'état naturel, des éponges végétales ou marines existent. Cependant ce sont les éponges ou mousses synthétiques à base de polymères qui présentent les meilleures propriétés pour la dépollution (porosité ouverte, faible densité, flottabilité, résistance mécanique, caractère plus ou moins hydrophobe, voir Tableaux 1.4 et 1.5).

Les propriétés d'absorption doivent être importantes, aidées par une grande porosité au sein du matériau. Des propriétés mécaniques suffisantes permettront la régénération de l'absorbant via des cycles de compression mécanique et de décompression. Malheureusement, des compressions répétées et/ou trop importantes peuvent engendrer une déformation irréversible de certains matériaux absorbants [141, 154, 155, 157, 158].

Dans le domaine de la dépollution, deux grands types de matériaux alvéolaires sont utilisés : les éponges ou mousses à base de polymères, et celles à base de matériaux carbonés. Les éponges à squelette en polymères utilisent majoritairement trois polymères : le poly(diméthylsiloxane), le polyuréthane et la mélamine. Les éponges à squelette en carbone se subdivisent en trois types : à base de graphène ou de nanotubes de carbone, et après pyrolyse d'éponges en polymères. Contrairement aux éponges à base de matériaux carbonés, les éponges à base de polymères nécessitent souvent des étapes supplémentaires de fonctionnalisation ou de dépôt pour être efficaces. A noter que ces différents matériaux peuvent se combiner entre eux pour donner des caractéristiques physico-chimiques variables.

Malgré un fort caractère hydrophobe, voire superhydrophobe, pour l'ensemble des éponges à squelette en polymères, les meilleures capacités d'absorption sont obtenues pour les éponges en mélamine présentant une très grande porosité ( $> 99,4\%$ ) et une très faible masse volumique ( $< 10\text{ mg/cm}^3$ ). Nécessitant peu de contrainte pour être déformées (10-17 kPa), elles semblent plus souples que les deux autres types d'éponges, tout en conservant leur structure poreuse tri-dimensionnelle après plusieurs cycles de compression-décompression.

Dans le cas des éponges à squelette en carbone, les éponges à base de nanotubes de carbone présentent de meilleures caractéristiques d'hydrophobie et d'absorption que les éponges à base de graphène, pour une porosité semblable. Cependant, les modules d'Young des éponges en nanotubes de carbone sont souvent très élevés, les rendant plus rigides. Les éponges carbonisées sont, quant à elles, plus souples (contrainte maximale  $< 20\text{ kPa}$ ) avec un caractère hydrophobe légèrement plus faible. Néanmoins, elles présentent dans l'ensemble de meilleures capacités d'absorption comparées aux éponges précédentes.

Pour une porosité similaire, les éponges à base de nanotubes de carbone démontrent de meilleurs caractéristiques d'absorption (65-180 g/g, hors Sun *et al.* [151]) mais une plus grande rigidité (10-350 kPa) que les éponges en mélamine ( $< 18\text{ kPa}$ ).

Pour la même matière première, les capacités d'absorption sont plus élevées après traitement par pyrolyse que par immersion, démontrant le grand intérêt de ce procédé.

Au final, les éponges à base de nanotubes de carbone et les éponges en carbone obtenues par pyrolyse de mousses polymères, présentent les caractéristiques les plus adaptées pour leur utilisation dans le domaine de la dépollution par absorption, et leur régénération par simples compressions mécaniques.

A partir de cet état de l'art, notre étude s'est centrée sur l'utilisation de trois matières premières pour élaborer des éponges hydrophobes, oléophiles et compressibles de manière répétée : les nanotubes de carbone sur éponge en cellulose, le poly(diméthylsiloxane) et les éponges en mélamine. Les moyens utilisés pour cette étude seront présentés en détails dans le chapitre suivant ainsi que dans les Annexes.



# Chapitre 2

## Techniques expérimentales

Ce chapitre regroupe les méthodes d'élaboration et les techniques analytiques utilisées pour les éponges dépolluantes. Les autres techniques expérimentales et analytiques sont développés dans les Annexes.

### 2.1 Méthodes d'élaboration

#### 2.1.1 Polymérisation en émulsion

Afin de créer un dépôt de polystyrène sur les éponges en cellulose, nous avons choisi de réaliser une polymérisation en émulsion du styrène. Dans ce cas, l'eau sert à la fois de milieu de polymérisation et de solvant mouillant nos éponges.

La polymérisation en émulsion est une polymérisation radicalaire en chaîne [207] dans laquelle les monomères sont dispersés dans le milieu, ici l'eau. La dispersion du monomère sous forme de gouttelettes à l'aide de tensioactifs est nécessaire, puisque le monomère choisi est pratiquement insoluble dans le milieu. La concentration du tensioactif est choisie au-dessus de sa concentration micellaire critique (CMC) pour que les molécules de tensioactif s'organisent en micelles, pouvant être remplies ou non par des monomères et/ou du polymère. Le tensioactif sera donc présent à trois endroits différents : en faible fraction soluble dans l'eau, une fraction sous forme de micelles et une fraction qui stabilise les gouttelettes de monomère. L'amorceur de la réaction est quant à lui soluble dans l'eau [208, 209].

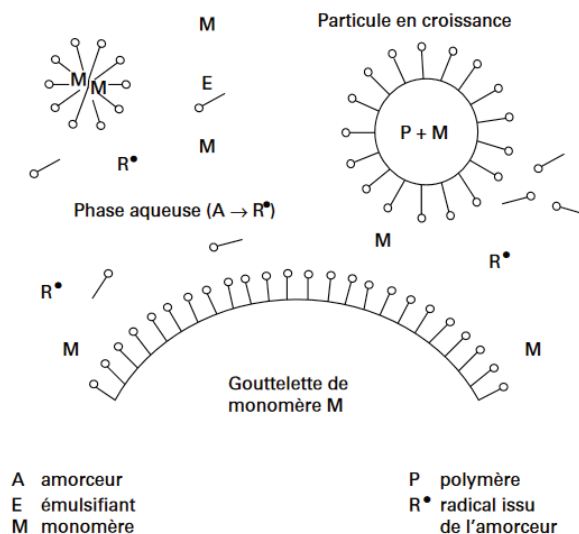
La première étape correspond à l'amorçage [208, 209]. A cette étape, l'amorceur est décomposé par voie thermique ou photochimique, et forme des radicaux libres notés  $R^\bullet$  (Figure 2.1).

Le monomère est présent sous trois formes [208, 209]. La première, en une faible fraction soluble dans l'eau (cas des monomères peu solubles dans l'eau), la seconde à l'intérieur des micelles (de taille très inférieure aux gouttelettes), enfin la majorité des monomères se trouve dans les gouttelettes qui servent de réservoirs pour la polymérisation (Figure 2.1).

Lorsque l'amorceur a été activé, le radical formé en solution va réagir avec le monomère solubilisé dans l'eau. Les oligoradicaux ainsi formés vont « pénétrer » dans les micelles et poursuivre la réaction avec le monomère présent à l'intérieur. Afin que la polymérisation se poursuive, les monomères présents dans les gouttelettes vont diffuser en continu vers les micelles (Figure 2.1). En fin de réaction, le polymère se présente donc sous forme d'une dispersion stable de particules entre 50 nm et 1  $\mu$ m de diamètre, appelées « latex » [208, 209].

Les avantages de cette technique sont notamment l'utilisation de l'eau comme solvant de

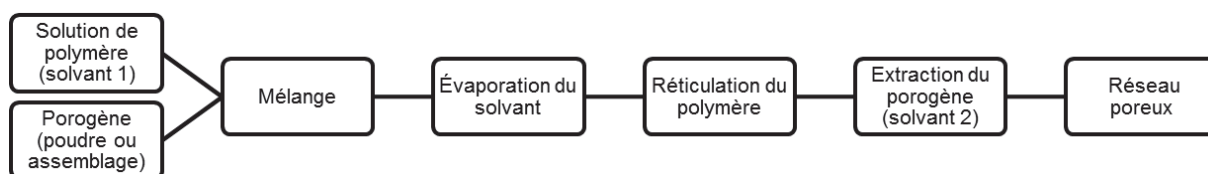
réaction, mais aussi la possibilité de contrôler la température de polymérisation et d'obtenir des masses molaires moyennes élevées.



**Figure 2.1** – Principe de la polymérisation en émulsion. Le tensioactif est appelé ici émulsifiant noté E [209].

### 2.1.2 Solvent Casting / Particulate Leaching

La technique de « Solvent Casting / Particulate Leaching » est une méthode d'élaboration de squelette polymérique qui implique le moulage (« casting ») d'un prépolymère dissous autour de particules compactées, appelées porogène, pouvant être extraites par solubilisation (« leaching ») [210,211] (Figure 2.2). Après évaporation du solvant, réticulation du prépolymère et solubilisation du porogène, un squelette polymérique et poreux est obtenu, avec des pores interconnectés. Cette technique est notamment utilisée dans l'ingénierie tissulaire.



**Figure 2.2** – Procédé de « Solvent Casting / Particulate Leaching » pour obtenir un matériau polymère poreux.

Tout d'abord, le prépolymère est dissous dans un solvant, souvent organique. Des sels sont principalement utilisés en tant que porogène. Certains auteurs rapportent l'utilisation de chlorure de sodium (NaCl) [143,212] ou bien de sucre commercial [142,178–180]. Ces particules séparées ou compactées, possédant une granulométrie spécifique sont ajoutées à la solution de polymère, ou inversement. Ce mélange peut être moulé dans le cas de particules séparées.

Après évaporation du solvant, le mélange peut ensuite subir une réticulation à température ambiante ou à une température particulière selon le polymère utilisé. Pour éliminer le porogène, l'ensemble du matériau est immergé dans un autre solvant. En dissolvant les particules, celles-ci laissent des espaces libres, créant une structure poreuse.

A noter que le choix des solvants utilisés est un élément important. En effet, le premier doit dissoudre le polymère sans attaquer le porogène, et inversement dans le cas du second solvant [211].

Plus la solution polymère sera concentrée, plus le matériau final sera dense. De même, selon la quantité, la forme et la taille des particules utilisées comme porogène, la porosité du matériau final pourra varier [211]. Certains auteurs utilisent une étape de centrifugation pour mettre en contact les particules séparées et améliorer l'interconnexion [212].

Dans notre cas, le réseau macro/microporeux obtenu en polymère sert d'éponges polymériques pour absorber les polluants présents dans ou à la surface de l'eau.

### 2.1.3 Pyrolyse sous atmosphère inerte

Les éponges de carbone sont obtenues en plaçant une mousse de mélamine-formaldéhyde dans un tube en quartz à l'intérieur d'un four électrique. Celui-ci est chauffé à une température donnée entre 300 °C et 800 °C, pendant une heure sous atmosphère d'azote, avec une rampe de chauffage de 10 °C/min. Un balayage d'azote est réalisé durant vingt minutes avant la pyrolyse pour assurer une atmosphère neutre au sein du tube. Le rétrécissement du volume des éponges carbonisées peut atteindre jusqu'à 86% du volume original de l'éponge. Dans la suite de notre étude, les échantillons seront référencés par la température de leur traitement thermique en °C.

## 2.2 Techniques analytiques

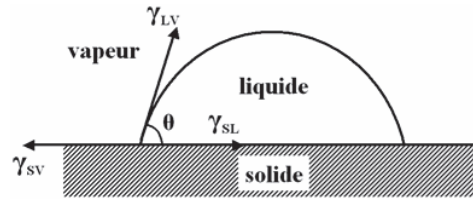
### 2.2.1 Mesure de la mouillabilité des échantillons : méthode de la goutte sessile

L'étude du comportement des liquides sur les solides s'appelle le mouillage, et concerne de nombreux domaines d'applications dès lors que l'on s'intéresse à un dépôt de film sur une surface [213]. Le mouillage d'un liquide sur un solide correspond à la manière dont le liquide s'étale sur la surface solide (mouillage statique) ou la manière dont il se comporte lors d'un essai d'écoulement (mouillage dynamique).

Ce comportement est dû aux différentes interactions entre les milieux à leur interface: le liquide, le solide et l'air. On parle également de tension interfaciale ou superficielle [213]. La tension (ou énergie) superficielle est définie comme la force de traction exercée sur la surface d'un liquide, résultant de l'attraction entre molécules qui s'opposent à la rupture de la surface ou à son étalement [214].

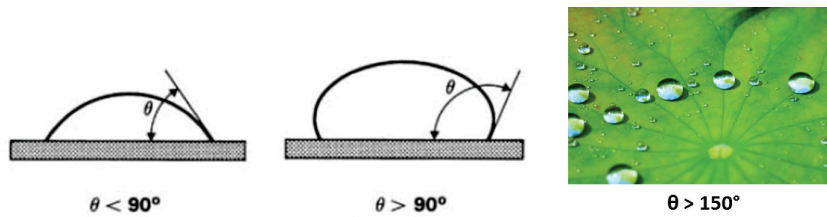
Lorsque la goutte de liquide s'étale entièrement sur la surface du solide, on parle de mouillage total [213]. Dans le cas contraire, on parle de mouillage partiel au cours duquel une goutte se forme sur la surface. Il en résulte la formation d'un angle appelé angle de contact ( $\theta$ ) à l'intersection entre l'interface liquide/solide et l'interface liquide/air, qui permet de quantifier la qualité du mouillage [214] (Figure 2.3).

Lorsqu'un angle de contact est grand, cela signifie que le solide a une faible énergie de surface ou une faible affinité chimique avec le liquide. C'est ce qu'on appelle un faible degré de mouillage. Au contraire, un petit angle de contact indique une grande énergie de surface ou une grande affinité chimique pour le solide.



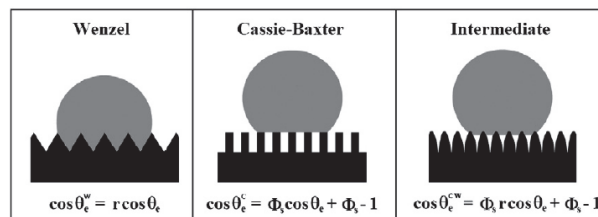
**Figure 2.3** – Représentation de l'angle de contact  $\theta$  à l'intersection du solide, du liquide et de l'air (<http://theses.ulaval.ca>).

La méthode de la goutte sessile repose sur l'analyse de la forme d'une goutte de liquide au repos sur une surface plane. Elle permet de caractériser les énergies de surface des solides et de déterminer l'angle de contact  $\theta$ , c'est-à-dire l'angle tangent à la goutte au point de contact avec le solide [214]. Pour cela on place une goutte d'un liquide d'énergie de surface connue sur un solide, puis on observe la forme de la goutte, notamment l'angle de contact formé. Ainsi dans le cas de l'eau, si on obtient un angle de contact inférieur à  $90^\circ$ , on considère que la surface du solide est hydrophile, et dans le cas où  $\theta$  est supérieur à  $90^\circ$ , on la désigne comme hydrophobe. Si l'angle dépasse  $150^\circ$ , on parle alors de superhydrophobie ou d'effet lotus (Figure 2.4).



**Figure 2.4** – Caractéristique de la surface en fonction des angles de contact obtenus avec l'eau : hydrophile, hydrophobe ou superhydrophobe [214] ([www.biomimesis.fr](http://www.biomimesis.fr)).

En ajoutant des effets de rugosité ou de nanostructuration sur un solide, on module ses propriétés de surface et donc la qualité du mouillage [213]. Wenzel essaya en 1936 de comprendre l'influence de cette rugosité sur le mouillage [213, 215] (Figure 2.5).

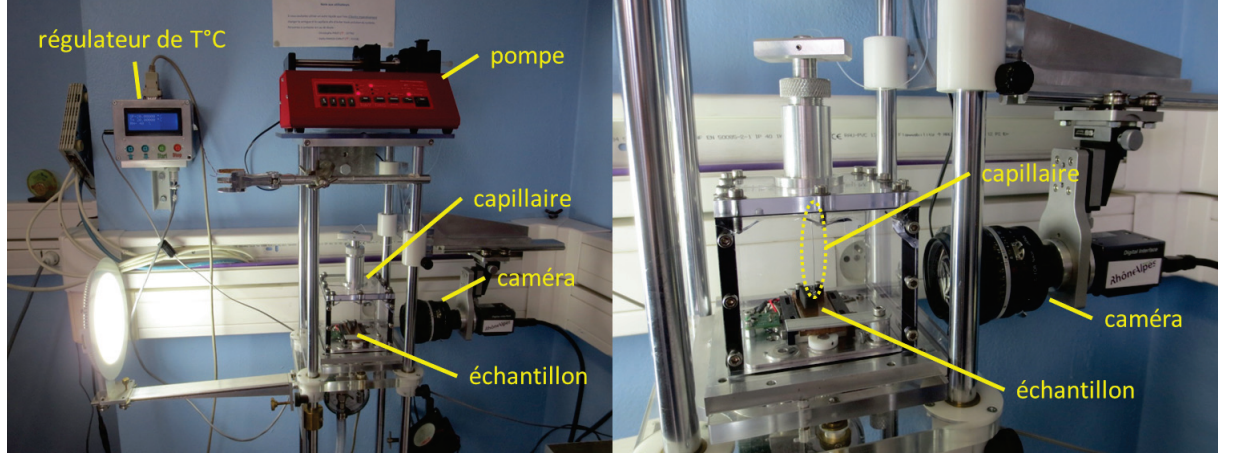


**Figure 2.5** – Représentations du caractère mouillant selon les modèles de Wenzel et Cassie-Baxter. Dans le modèle de Wenzel, la surface du solide et la goutte d'eau sont en contact total. Dans le modèle de Cassie-Baxter, la goutte d'eau est « assise » sur les éléments formant la rugosité, laissant ainsi de l'air piégé sous la goutte [216].

Ainsi, si on crée de la rugosité à un matériau possédant une surface hydrophobe, l'hydrophobie de la surface sera augmentée et pourra éventuellement atteindre l'état de superhydrophobie [213]. De même, si on crée de la rugosité à un matériau possédant une surface hydrophile, l'hydrophilie en sera décuplée.



Dans notre étude, la méthode de la goutte sessile a été utilisée pour caractériser les propriétés de mouillage des échantillons, notamment l'angle de contact, sur un appareil élaboré au laboratoire (Figure 2.6).



**Figure 2.6** – Photographie du dispositif de mesure de la mouillabilité pour déterminer les angles de contact en présence d'eau par la méthode de goutte sessile.

La caractérisation du mouillage de nos surfaces a été complétée avec une analyse du processus d'intrusion des gouttes d'eau dans les pores. Ainsi, en supposant que durant l'intrusion du liquide, la ligne triple avance en adoptant un angle de contact avancé, nous avons calculé la pression à appliquer nécessaire pour l'intrusion via l'équation de Laplace-Washburn :

$$P_{intrusion}(Pa) = \frac{-2 \times \gamma \times \cos \theta_a}{R} \quad (2.1)$$

où  $P_{intrusion}$  est la pression du liquide pour laquelle l'intrusion a lieu,  $\gamma$  la tension interfaciale entre l'air et le liquide (N/m),  $\theta_a$  l'angle de contact avancé ( $^\circ$ ) et  $R$  le rayon du pore (m). ( $\gamma(\text{eau}) = 72,0 \text{ mN/m}$ )

### 2.2.2 Mesure de la capacité d'absorption des échantillons

La capacité d'absorption d'une éponge permet de déterminer combien de fois celle-ci peut absorber son propre poids en pétrole, solvant ou huile. Dans notre étude, les essais absorption ont été réalisés de la manière suivante : un morceau d'éponge de carbone a été immergé dans différents liquides pendant trente minutes afin d'assurer la saturation, et ensuite retiré et pesé. Les mesures de masses ont été réalisées rapidement pour éviter l'évaporation du liquide absorbé, et répétées au moins trois fois.

Notée  $Q$ , la capacité d'absorption est définie par l'équation :

$$Q(g/g) = \frac{m_f - m_0}{m_0} \quad (2.2)$$

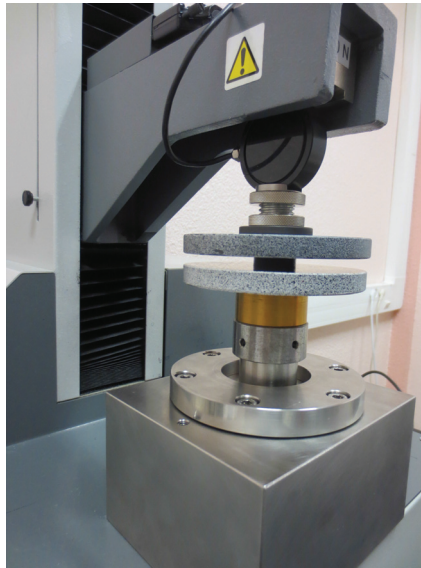
où  $m_f$  est la masse de l'éponge après absorption (g) et  $m_0$  sa masse initiale (g).

### 2.2.3 Mesure des propriétés mécaniques des échantillons

Pour évaluer de manière précise le comportement mécanique de nos échantillons, un certain taux de déformation (pourcentage de déformation) a été appliqué à l'éponge, et la réponse en

contrainte a été enregistrée. Ceci nous a permis de tracer les courbes contrainte-déformation des éponges, en présence ou non de pétrole. Un programme de boucles a été créé sur le logiciel de la machine dans lequel nous indiquons la valeur limite en mm jusqu'à laquelle le plateau doit descendre, correspondant à 80% de l'épaisseur initiale de l'éponge, ainsi que la vitesse de compression ou décompression en mm/min.

Les tests de compressions mécaniques ont été réalisés sur un appareil Lloyd Instruments LF Plus 2745 (Ametek company) équipé avec deux surfaces plates parallèles et une cellule de détection de 100 N. La compression a été effectuée le long de l'axe de l'épaisseur avec une vitesse de déformation contrôlée de 2 mm/min, 5 mm/min ou 8 mm/min.



**Figure 2.7** – Photographie d'un test de compressions mécaniques sur une éponge carbonisée.

# Chapitre 3

## Matériaux hydrophobes à base d'éponges en cellulose

### Résumé du chapitre

Ce chapitre résume l'ensemble des études préliminaires réalisées sur les éponges de carbone à base de cellulose. La majorité des méthodes de synthèse étudiées dans ce chapitre a été réalisée dans l'eau, afin de développer des procédés plus respectueux de l'environnement.

Dans le cadre de notre étude, nous avons essayé de greffer des nanotubes de carbone à une éponge cellulosique commerciale. Un absorbant hydrophobe, capable de restituer le polluant par simple compression du matériau, serait alors créé en combinant les propriétés hydrophobes des nanotubes et, la porosité et l'élasticité naturelle des éponges en cellulose.

Pour cela des greffages physiques et chimiques, avec ou sans ultrasons, ont été réalisés. Au préalable, les nanotubes de carbone ont été oxydés pour permettre une meilleure dispersion dans le milieu aqueux. Le greffage physique (physisorption) a été réalisé en utilisant un bain ultrasonore appliqué à une solution contenant à la fois les nanotubes et l'éponge.

Les greffages chimiques (chimisorption) ont été effectués par des réactions d'estérification en présence de catalyseur acide ou après fonctionnalisation des nanotubes par des carbonylimidazoles. Malgré le dépôt de nanotubes de carbone, ces protocoles n'ont pas permis d'obtenir une éponge hydrophobe. De plus, ce dépôt est très sensible aux compressions et favorise la désorption des tubes, dont la toxicité vis-à-vis de l'environnement reste encore incertaine.

Afin de supprimer le risque de désorption dû à la fragilité du revêtement, un dépôt de polymère hydrophobe à la surface de l'éponge en cellulose a été réalisé. Un premier essai de dépôt de polystyrène synthétisé par polymérisation en émulsion en présence d'une éponge en cellulose a été testé. L'éponge ainsi obtenue présente alors un caractère hydrophobe, mais a perdu ses propriétés élastiques.

Un second protocole a consisté à immerger les éponges en cellulose dans une solution contenant à la fois les nanotubes de carbone et du poly(diméthylsiloxane), puis à soumettre le tout à un traitement ultrasonore. Les éponges possèdent alors une couche hydrophobe qui reste néanmoins insuffisante pour les rendre entièrement hydrophobes.

Afin de remédier à l'hétérogénéité du dépôt obtenu, un troisième protocole a été testé dans lequel les éponges en cellulose sont imprégnées de poly(diméthylsiloxane) par capillarité, afin

d'augmenter la concentration en PDMS sur les éponges. Ces dernières sont alors complètement hydrophobes avec des angles de contact de  $120^\circ$  en présence d'eau. La désorption des nanotubes est supprimée mais les éponges ont perdu leur élasticité. De plus, la capacité d'absorption en pétrole a fortement diminué du fait de l'obstruction des pores par le polymère.

### 3.1 Introduction

D'après le Chapitre 1, les éponges à base de matériaux carbonés semblent posséder des propriétés fort intéressantes pour la dépollution. Cependant créer des éponges à base de nanotubes de carbone présentent de nombreux inconvénients : coût élevé de la matière première (plusieurs centaines d'euros le gramme de nanotubes de carbone), synthèse compliquée et difficile à développer à grande échelle, et parfois une élasticité limitée du matériau (module d'Young pouvant atteindre les 1 MPa [88, 199]).

Nous nous sommes donc demandé si il était possible de déposer des nanotubes de carbone à la surface d'une éponge en cellulose disponible commercialement, par voie mécanique ou chimique, pour en améliorer les propriétés d'hydrophobie et créer un nouvel absorbant composite. Si le dépôt est suffisamment efficace pour rendre l'éponge en cellulose hydrophobe, l'élasticité de cette dernière permettrait d'obtenir une éponge de carbone à la fois élastique et absorbante.

Dans la littérature, les éponges à base de cellulose sont souvent réalisées par lyophilisation à partir de pulpe de cellulose [217], cellulose microcristalline [218] ou de coton [219]. Mais ces protocoles demandent plusieurs jours du fait des étapes de congélation et de lyophilisation.

Dans ce travail, nous nous sommes donc intéressés au greffage de nanotubes de carbone à la surface d'éponges en cellulose commerciales. Après avoir décrit brièvement les éponges en cellulose, nous présenterons le greffage physique des nanotubes de carbone par voie ultrasonore. Puis nous discuterons de différents protocoles pour greffer chimiquement les nanotubes de carbone à l'éponge.

Un greffage physique correspond à une adsorption des nanotubes de carbone à la surface de l'éponge en cellulose. La liaison entre les nanotubes et la surface de l'éponge est donc de type physique (liaisons de Van der Waals) suivant un mécanisme de physisorption. La chimisorption correspond, quant à elle, au cas où la liaison est de type chimique (liaisons covalentes). Enfin nous présenterons différentes techniques pour déposer des polymères hydrophobes sur les éponges en cellulose en présence de nanotubes de carbone.

### 3.2 Eponges en cellulose

La cellulose est un polysaccharide linéaire naturel que l'on trouve dans la biomasse lignocellulosique (30-50%), telle que le bois ou la pâte de bois. Elle est constituée d'unités de glucose reliées par des liaisons  $\beta$ -1,4-glycosidiques (Figure 3.1) [220, 221]. Grâce aux nombreuses liaisons hydrogène intra- et intermoléculaires, la cellulose possède une structure tridimensionnelle très résistante. La présence de groupements hydroxyles sur le cycle permet de réaliser des réactions chimiques mettant en jeu des alcools primaires et secondaires à partir de la cellulose [221].

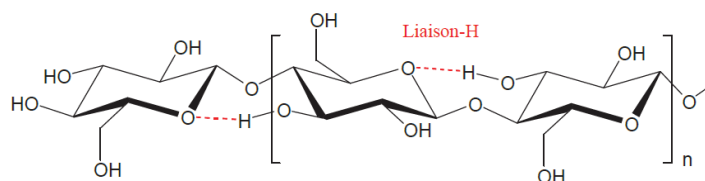
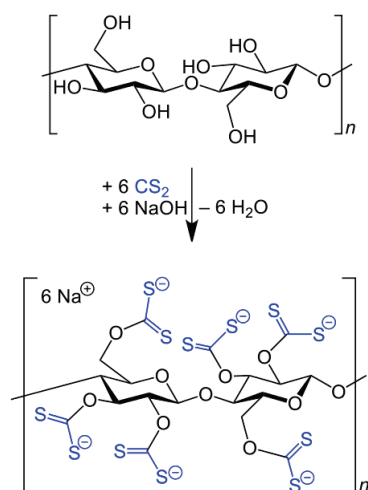


Figure 3.1 – Structure de la cellulose [220].

Cette matière première est notamment utilisée par la société Spontex entre autres, pour fabriquer les éponges artificielles jaunes-orangées que nous utilisons quotidiennement. C'est en 1932, que fut commercialisée leur première éponge « végétale » à base de coton, pâte de bois et lin ([www.spontex.fr](http://www.spontex.fr)).

Les éponges cellulosiques sont fabriquées par un procédé simple, appelé procédé « viscose ». Dans ce procédé, la pâte de bois est solubilisée dans la soude pour former l'« alcali cellulose » [221] ( $\text{cellulose-OH} + \text{NaOH} \rightarrow \text{cellulose-O}^-, \text{Na}^+ + \text{H}_2\text{O}$ ). Ce traitement à la soude permet un gonflement des fibres de cellulose, rendant leurs fonctions -OH plus accessibles à d'autres réactifs. Cette cellulose réagit ensuite avec le sulfure de carbone  $\text{CS}_2$  pour donner une dispersion aqueuse de xanthate de cellulose [221] (Figure 3.2). Après neutralisation et hydrolyse à l'aide d'un acide minéral tel que l'acide sulfurique, on obtient la rayonne ou « soie artificielle », que l'on nomme communément « viscose ». Par la suite, cette cellulose dite « régénérée » est mise en forme, après introduction de fibres de renfort, colorants et cristaux porogènes (ex:  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 10  $\text{H}_2\text{O}$ ). Après découpe, les éponges en cellulose subissent un traitement antifongique et plastifiant à base de chlorure de magnésium  $\text{MgCl}_2$ .



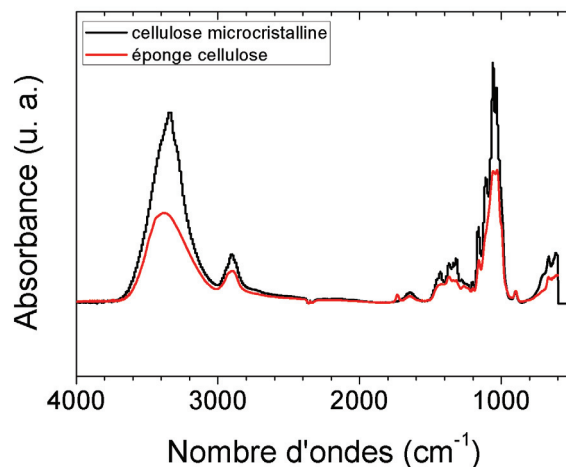
**Figure 3.2** – Réaction de formation du xanthate de cellulose à partir de la cellulose.

Ce procédé permet d'obtenir des éponges de grande qualité à bas coût, mais nécessite l'utilisation de sulfure de carbone, produit dangereux pour l'environnement. En effet, lors des réactions mises en jeu, des composés sulfurés tels que le sulfure d'hydrogène  $\text{H}_2\text{S}$  ou des oxydes de soufre sont produits [221].

C'est pourquoi, une nouvelle méthode appelée « procédé soude » a été développée. La pâte de bois est alors partiellement solubilisée dans une solution aqueuse de soude (9% m.) à  $-6\text{ }^\circ\text{C}$  pendant une durée déterminée. Une étape de congélation de huit heures à  $-18\text{ }^\circ\text{C}$  est également nécessaire afin d'obtenir les propriétés mécaniques souhaitées. Bien que ce procédé soit intéressant d'un point de vue environnemental, il n'est pas viable d'un point de vue industriel du fait de l'étape prolongée à très basse température.

Dans le cadre de notre étude, les éponges en cellulose de type Azella 93 ont été fournies par Spontex. La Figure 3.3 compare le spectre des éponges en cellulose utilisées avec celui de la cellulose microcristalline disponible commercialement. Les spectres étant quasi identiques et semblables à ceux de la littérature [222], cela confirme bien la composition de l'éponge en tant

que cellulose.



**Figure 3.3** – Comparaison par spectroscopie infrarouge entre la cellulose microcristalline et les éponges commerciales en cellulose. Les mêmes pics correspondant aux mêmes fonctions chimiques sont visibles.

## 3.3 Greffage mécanique des nanotubes de carbone sur une éponge en cellulose

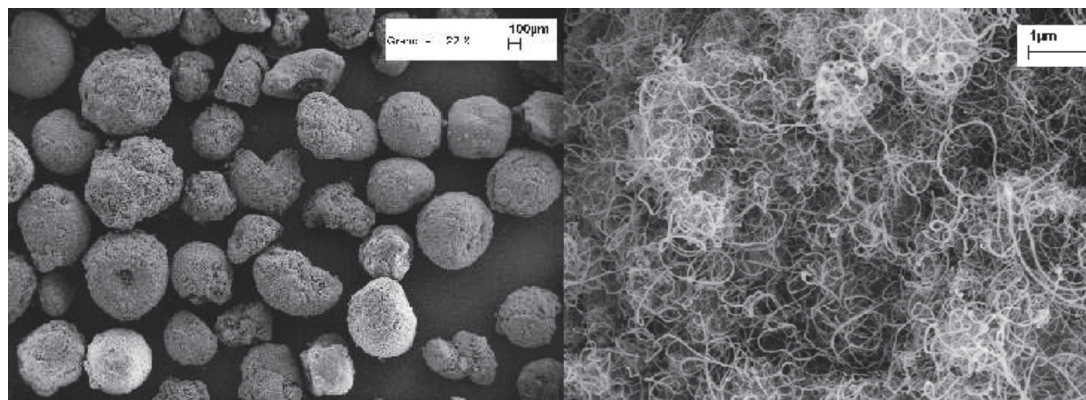
### 3.3.1 Fonctionnalisation des nanotubes de carbone

La fonctionnalisation des nanotubes de carbone est souvent la première étape d'un long processus chimique pour greffer de nouvelles fonctions ou de nouvelles molécules telles que des polymères sur les parois des nanotubes. Bien que le greffage physique soit étudié dans ce paragraphe, une étape de fonctionnalisation a été réalisée au préalable, afin de permettre une meilleure dispersion des nanotubes de carbone au sein de la solution aqueuse.

Dans le but de travailler dans des conditions respectueuses de l'environnement, le greffage physique de nanotubes de carbone sur une éponge cellulose à l'aide d'ultrasons a été choisi en solution aqueuse. Pour rappel, les nanotubes de carbone étant des particules hydrophobes, leur dispersion dans l'eau sera moins aisée que dans un solvant organique, d'où l'intérêt d'une fonctionnalisation au préalable. Pour cela, deux types d'oxydation ont été réalisés afin d'obtenir des nanotubes de carbone possédant une fonction acide carboxylique ( $-\text{COOH}$ ) :  $\text{HNO}_3$  et  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ .

Dans l'ensemble de ce chapitre, les nanotubes de carbone utilisés sont des nanotubes multi-parois de type Graphistrength C100 fournis par Arkema (Figure 3.4). Ces nanotubes sont synthétisés par CCVD en présence d'un catalyseur à base de fer. Ils possèdent entre dix et quinze parois, avec un diamètre externe en moyenne de 12 nm et une longueur de 1-10  $\mu\text{m}$ . Sous forme de poudre, ils forment principalement des fagots d'environ 400  $\mu\text{m}$  de diamètre, où les nanotubes de carbone sont enchevêtrés.





**Figure 3.4** – Images de microscopie électronique à balayage des fagots de nanotubes de carbone multi-parois Graphistrength C100. Les deux grossissements utilisés permettent de distinguer les fagots de nanotubes, ainsi que leur enchevêtrement ([www.graphistrength.com](http://www.graphistrength.com)).

### 3.3.1.1 Oxydation avec $\text{HNO}_3$

Depuis les années 1990, de très nombreux protocoles d'oxydation ont été développés. Dans le cadre de notre étude, le protocole établi par Hong *et al.* [223] a été utilisé. Environ 3,02 g de nanotubes de carbone multi-parois (MWCNT) sont mélangés à 40 mL de solution aqueuse de  $\text{HNO}_3$  à 60%. Le mélange est ensuite placé dans un bain ultrasonore (40 kHz) pendant dix minutes. Contrairement au protocole original, 10 mL de solution d'acide nitrique à 60% a de nouveau été ajoutée. Le tout est alors agité sous reflux pendant deux heures (température de reflux  $\sim 120^\circ\text{C}$ ). Des vapeurs oranges de  $\text{NO}_2$  sont alors visibles.

Après reflux, le mélange est filtré sur un fritté à travers un filtre de poly(tétrafluoro-éthylène) de porosité  $0,2\ \mu\text{m}$ , et lavé à l'eau distillée jusqu'à un pH neutre. Le solide ainsi obtenu est séché à l'étuve à  $65^\circ\text{C}$  pendant environ vingt-quatre heures. Les nanotubes de carbone ainsi obtenus doivent être du type MWCNT-COOH, c'est-à-dire des nanotubes de carbone multi-parois fonctionnalisés par des fonctions acides carboxyliques -COOH.

Une oxydation avec cinq heures de reflux au lieu de deux a aussi été réalisée. Le même protocole a été utilisé avec une concentration de 30% en acide nitrique. La température de reflux est alors proche de  $108^\circ\text{C}$ .

### 3.3.1.2 Oxydation avec $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$

Pour l'oxydation à l'aide du mélange d'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ) et d'acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), la proportion suivante a été choisie suite à la comparaison de plusieurs protocoles [224–226] : sur les 50 mL de solution d'acide au total, il y aura 20 mL de  $\text{HNO}_3$  à 70% et 30 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 90%.

Le même protocole que précédemment a été utilisé. La température de reflux est alors aux alentours de  $110^\circ\text{C}$ . Cette fois-ci, les nanotubes de carbone ont séchés en formant de gros aggrégats contrairement à l'oxydation à l'acide nitrique seul.

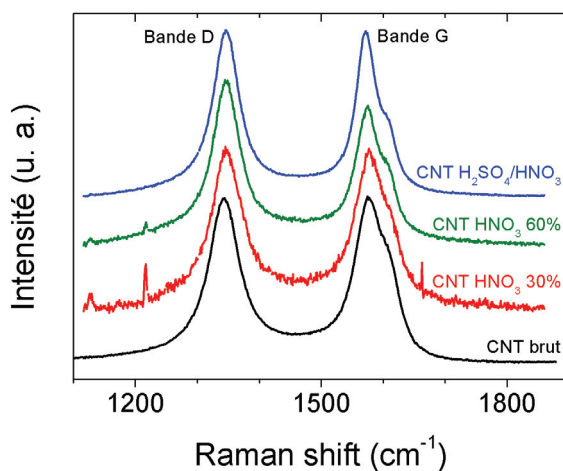
### 3.3.1.3 Analyses physico-chimiques des nanotubes oxydés

Après les divers traitements acides, les nanotubes de carbone ont été observés par microscopie électronique à balayage. Malgré les traitements, les nanotubes ne semblent pas avoir subi de

grandes modifications au niveau de leur surface ou de leur longueur (voir les Annexes). Il faut néanmoins noter que les nanotubes de carbone forment de grosses pelotes de tubes dans nos échantillons et qu'il est donc difficile de les observer très clairement. Les traitements ultrasonores quant à eux ont la propriété de réduire la longueur des nanotubes de carbone (voir les Annexes). L'oxydation et le traitement ultrasonore permettent de mieux disperser les nanotubes en solution aqueuse.

Une analyse par spectroscopie infrarouge a été effectuée sur les nanotubes fonctionnalisés pour visualiser la création de nouvelles fonctions chimiques. Néanmoins, les spectres obtenus en mode ATR ou mode transmission à partir de pastilles de KBr ne sont pas suffisamment forts en intensité pour être exploités convenablement, contrairement à la littérature [225] (voir les Annexes).

La spectroscopie Raman muni d'un laser à 514 nm permet d'observer l'effet de l'oxydation sur les nanotubes de carbone (Figure 3.5). Les bandes D ( $\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$ ) et G ( $\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$ ) caractéristiques des nanotubes de carbone multi-parois sont clairement visibles. Sur la bande G, un épaulement est également présent ( $1605\text{-}1615 \text{ cm}^{-1}$ ) qui peut être apparenté à des défauts graphitiques [85]. Plus les traitements acides sont forts, plus cet épaulement semble visible.



**Figure 3.5** – Spectres Raman des nanotubes bruts et oxydés pendant deux heures par  $\text{HNO}_3$  ou  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ .

### 3.3.2 Ancrage mécanique par ultrasons (US) sur les éponges en cellulose

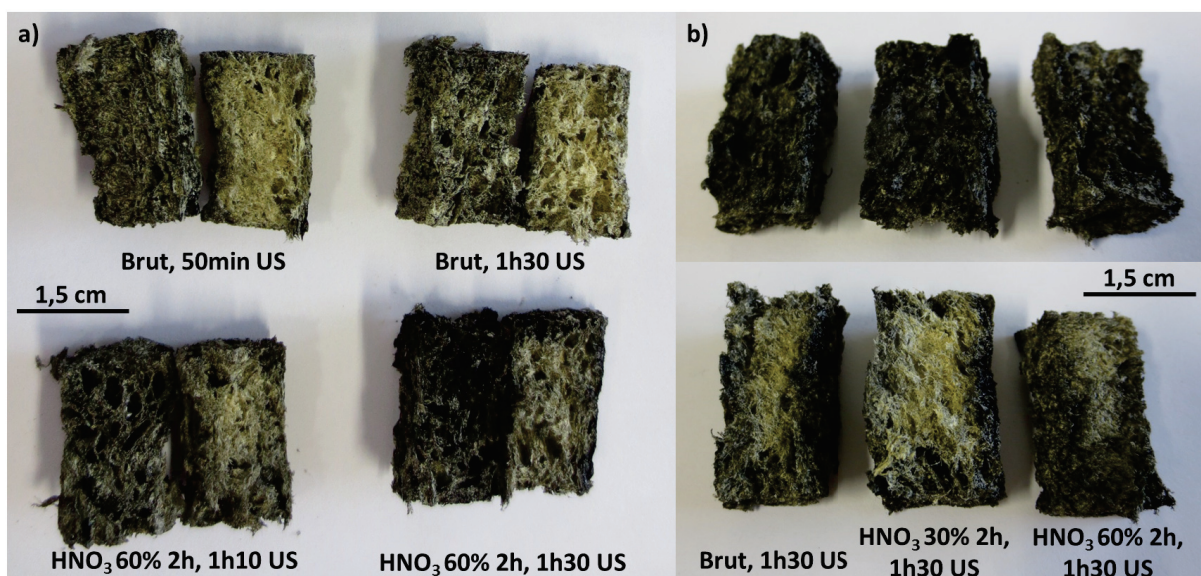
Pour réaliser les ancrages mécaniques, environ 20 mg de nanotubes de carbone bruts ou oxydés ont été dispersés dans 50 mL d'eau distillée à l'aide d'une sonde ultrasonore (six minutes à 30% d'amplitude, 20 kHz). En moyenne, les éponges en cellulose sont utilisées sous forme de cylindre de masse 0,3 g, de diamètre 1,5 cm et de hauteur 2,4 cm. La dispersion de nanotubes et l'éponge sont ensuite placées dans un bain ultrasonore (40 kHz) pendant une durée déterminée qui peut être variable (30 min - 4h). Pour éviter la remontée des éponges à la surface sous l'effet des ultrasons, les éponges sont bloquées par des tiges en plastique durant toute la durée du traitement.

Différents paramètres ont été étudiés pour obtenir le meilleur ancrage des nanotubes de carbone à la surface de l'éponge en cellulose, ainsi que la meilleure pénétration au sein du matériau.

#### 3.3.2.1 Effet de l'oxydation

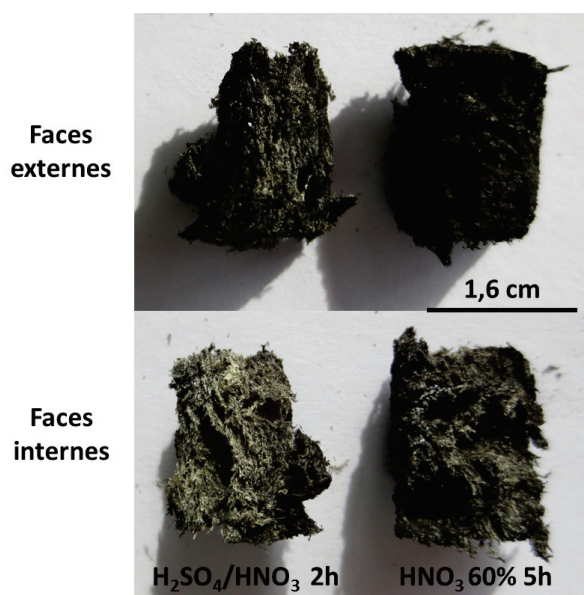
En comparant les quatre échantillons de la Figure 3.6a, il est évident que l'oxydation des nanotubes de carbone a permis un ancrage plus homogène en surface, mais surtout une meilleure pénétration des nanotubes de carbone au sein de l'éponge, quelque soit la durée des ultrasons.

La Figure 3.6b montre qu'une oxydation avec  $\text{HNO}_3$  à 30% est beaucoup moins efficace qu'à 60%. Le protocole d'oxydation avec  $\text{HNO}_3$  à 60% est donc retenu préférentiellement.



**Figure 3.6** – Photographies d'éponges en cellulose après ancrage mécanique, sous ultrasons, des nanotubes de carbone bruts et oxydés. a) La photographie montre clairement que l'oxydation des nanotubes permet un meilleur ancrage et une meilleure pénétration de ces derniers (faces externes à gauche, faces internes à droite, après découpe de l'éponge en deux). b) Comparaison de l'effet de deux concentrations en  $\text{HNO}_3$  sur l'ancrage et la pénétration des nanotubes de carbone oxydés. Plus la concentration est forte, meilleure est l'imprégnation (faces externes en haut, faces internes en bas).

La Figure 3.7 permet de comparer deux autres traitements d'oxydation. Le premier correspond à une oxydation en présence d'un mélange  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (90%, 3 vol.)/ $\text{HNO}_3$  (70%, 2 vol.), et le second à une oxydation de cinq heures (au lieu de deux) en présence de  $\text{HNO}_3$  à 60%.



**Figure 3.7** – Photographie de comparaison d'éponges en cellulose, après différentes imprégnations (une heure et demie d'ultrasons) de dispersions de nanotubes de carbone fonctionnalisés. La fonctionnalisation des nanotubes de carbone par  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$  ne permet pas d'améliorer de manière significative le dépôt. La fonctionnalisation des nanotubes avec  $\text{HNO}_3$  à 60% pendant cinq heures induit un ancrage et une pénétration plus efficaces que les autres traitements.

L'ancrage et la pénétration des nanotubes de carbone a été améliorée suite à leur oxydation en présence de  $\text{HNO}_3$  à 60% pendant cinq heures. Cette réaction plus longue a probablement permis d'obtenir des nanotubes de carbone plus oxydés que dans le cas de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (90%)/ $\text{HNO}_3$  (70%) où les concentrations sont plus fortes en acide.

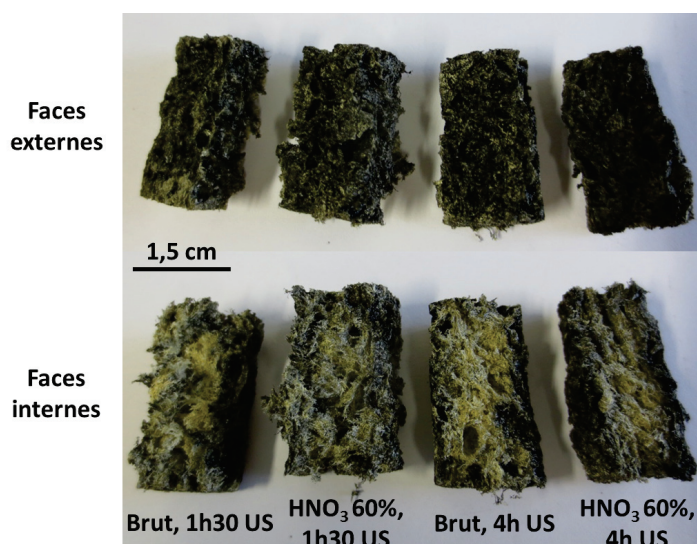
D'après ces résultats, le meilleur ancrage et la meilleure pénétration sont obtenus avec les nanotubes de carbone oxydés à l'aide de  $\text{HNO}_3$  (60%). Lorsque l'oxydation est prolongée, le résultat en est amélioré.

#### 3.3.2.2 Effet de la durée du traitement ultrasonore

En dehors de la qualité d'oxydation des nanotubes de carbone, le temps d'immersion dans le bain ultrasonore a également un effet sur l'ancrage et la pénétration des nanotubes (Figure 3.8). Bien que la qualité de pénétration n'est pas été clairement améliorée, il semble que des durées prolongées dans le bain d'ultrasons permettent un ancrage un peu plus important des nanotubes de carbone à la surface des éponges en cellulose.

En prenant en compte le temps et la qualité des éponges obtenues, une durée d'irradiation ultrasonore de une heure et demie a été choisie pour les ancrages mécaniques.





**Figure 3.8** – Photographie d'éponges en cellulose selon la durée du bain ultrasonore : effet sur l'ancrage et la pénétration des nanotubes de carbone bruts et fonctionnalisés par  $\text{HNO}_3$  à 60% (2h). Les quatre heures de traitement ultrasonore ne semblent pas produire une amélioration significative.

### 3.3.2.3 Effet du nombre de traitement d'ancrage sous ultrasons

La Figure 3.9a montre les mêmes éponges après un ou deux traitements d'ancrage mécanique à l'aide des ultrasons. Un deuxième ancrage permet clairement d'augmenter la qualité du dépôt de nanotubes de carbone à la surface de l'éponge en cellulose. La pénétration des nanotubes de carbone semblent également être améliorée avec un deuxième ancrage mécanique, du moins pour les nanotubes de carbone bruts, d'après la Figure 3.9b.

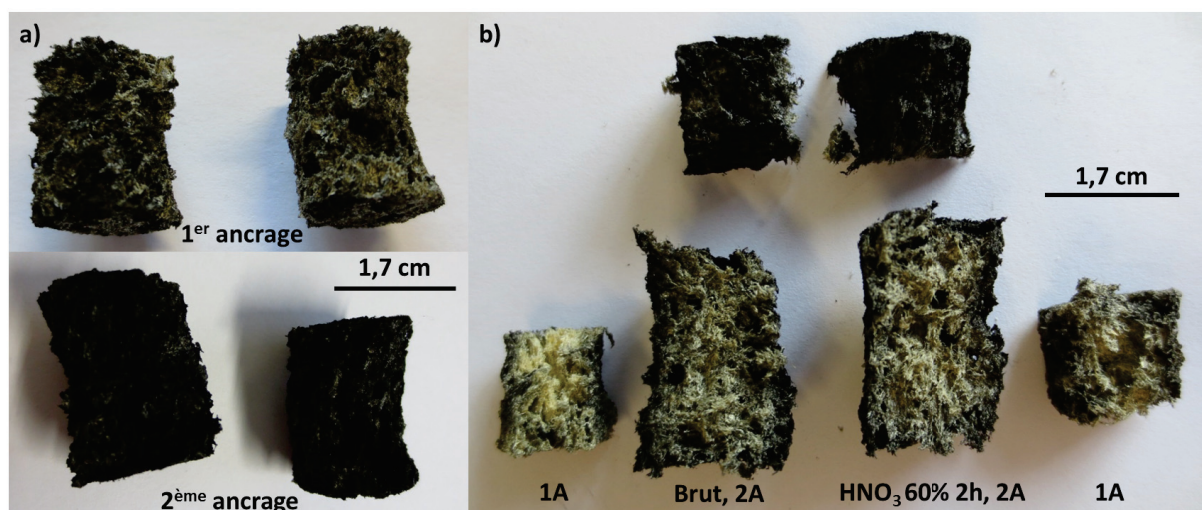
L'influence d'une imprégnation par les nanotubes de carbone sur le spectre infrarouge des éponges après ancrage est très faible. Les spectres sont identiques à ceux de l'éponge cellulosique d'origine (voir les Annexes). La spectroscopie infrarouge n'a pas permis de déterminer si de nouvelles liaisons ou fonctions ont été créées durant le traitement.

Quel que soit le type de nanotubes de carbone (brut ou oxydé) présents sur les éponges en cellulose, ces dernières conservent leur propriété hydrophile malgré le dépôt de nanotubes, donnant ainsi un angle nul pour les valeurs d'angle de contact avec l'eau. Après ancrage mécanique, les éponges en cellulose imprégnées de nanotubes de carbone absorbe entre six et huit fois leur poids en pétrole, ce qui reste plutôt faible sachant que l'éponge seule absorbe déjà environ 6,5 g/g.

Par pycnométrie hélium, l'éponge en cellulose présente une densité de squelette de 1,92 g/cm<sup>3</sup>, qui diminue à 1,87 et à 1,91 g/cm<sup>3</sup> après ancrages mécaniques avec des nanotubes de carbone bruts et oxydés avec  $\text{HNO}_3$  (60%, 2h) respectivement. D'où une porosité à  $97 \pm 0,5$  %.

Des essais de compressions des éponges dans un volume d'eau ont été réalisées pour vérifier si l'ancrage mécanique des nanotubes de carbone résistait aux cycles de compression-décompression visés pour l'application de ces éponges. Malheureusement, les compressions successives semblent retirer des nanotubes de carbone ou du moins des particules de cellulose revêtues de nanotubes.

Afin d'éviter tout risque de toxicité et de pollution du fait de la libération de nanotubes de



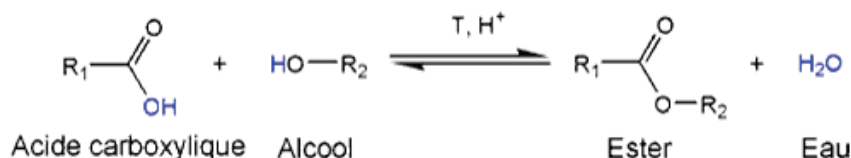
**Figure 3.9** – Photographies d’éponges en cellulose : influence du nombre de traitement d’ancrage sous ultrasons. a) Éponges en cellulose après un ou deux ancrages mécaniques (une heure et demie d’ultrasons), nanotubes bruts à gauche et oxydés à HNO<sub>3</sub> (60%, 2h) à droite. b) Comparaison des résultats entre un ancrage (noté 1A) et deux ancrages (noté 2A) pour les nanotubes bruts et oxydés à HNO<sub>3</sub> (60%, 2h) à gauche et à droite respectivement. Les faces externes des éponges après deux ancrages sont présentées en haut de la photographie.

carbone, un ancrage chimique par liaisons covalentes est recherché en remplacement de l’ancrage mécanique sous ultrasons.

### 3.4 Greffage chimique des nanotubes de carbone sur éponge en cellulose

#### 3.4.1 Catalyseurs pour la réaction d’estérification entre nanotubes de carbone oxydés et cellulose

Outre l’intérêt de mieux disperser les nanotubes de carbone dans l’eau, la fonctionnalisation des nanotubes par oxydation pourrait permettre une réaction d’estérification entre les fonctions alcool de la cellulose et les fonctions acides carboxyliques des nanotubes fonctionnalisés pour former une fonction ester de type -COOR où R est un groupement fonctionnel. La réaction d’estérification est réversible (Figure 3.10), mais la formation de l’ester peut être favorisée par la présence d’un acide (H<sup>+</sup>) et l’augmentation de la température.



**Figure 3.10** – Réaction d’estérification entre un acide carboxylique et un alcool pour former un ester et de l’eau.

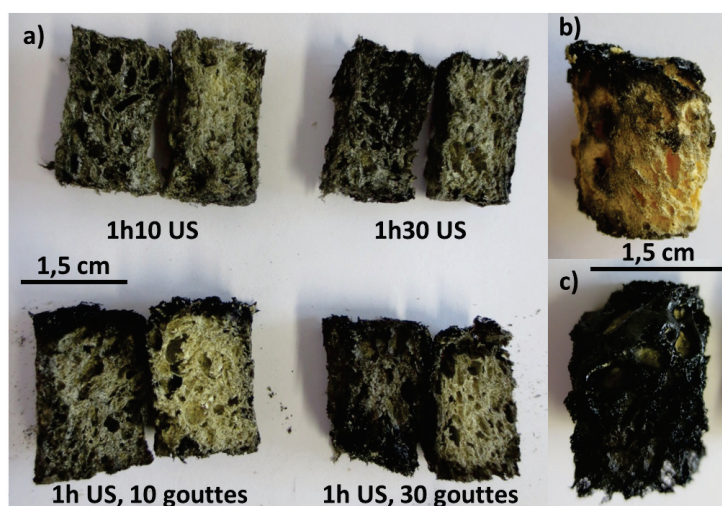
Afin de favoriser cette réaction entre les nanotubes de carbone oxydés et l’éponge en cellulose, des catalyseurs ont été ajoutés au milieu. L’acide sulfurique H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et l’acide para-

toluènesulfonique (APTS) sont parmi les catalyseurs les plus couramment utilisés.

#### 3.4.1.1 Acide sulfurique en tant que catalyseur

Quelques gouttes d'acide sulfurique ont été ajoutées à la dispersion de nanotubes de carbone avant le traitement par les ultrasons. La solution d'acide sulfurique étant concentrée à 96%, sa concentration est d'environ 18,0 mol/L. Dix à trente gouttes d'acide correspondent à un volume entre 0,27 et 0,8 mL. Après dilution dans les 50 mL d'eau distillée de la dispersion de nanotubes de carbone, cela induit une concentration finale en acide comprise entre  $9,7 \cdot 10^{-2}$  et  $2,9 \cdot 10^{-1}$  mol/L.

Sur la Figure 3.11a, l'ajout d'acide semble avoir permis d'obtenir un ancrage similaire aux échantillons sans acide pour des temps de traitement ultrasonore plus courts, notamment avec l'ajout de trente gouttes d'acide.

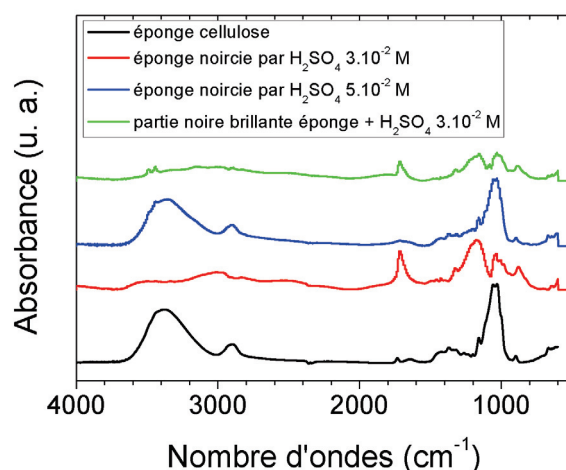


**Figure 3.11** – Photographies d'éponges en cellulose : influence de l'ajout de l'acide sulfurique sur l'ancrage des nanotubes de carbone fonctionnalisés par  $\text{HNO}_3$  (60%, 2h). a) En haut, les échantillons sans ajout d'acide, et en bas avec ajout (à gauche les faces externes des éponges et à droite les faces internes pour chacun des quatre échantillons). L'ajout d'acide sulfurique semble accélérer l'ancrage et la pénétration des nanotubes notamment avec trente gouttes. b) et c) Eponges cellulose d'origine après immersion dans une solution d'acide sulfurique préparée à partir de 50 mL d'eau avec dix ou trente gouttes d'acide respectivement.

Les Figures 3.11b et 3.11c montrent l'aspect des éponges en cellulose dans les mêmes conditions de concentration en acide et sans la présence des nanotubes. Ces échantillons montrent que les éponges en cellulose sont dégradées par l'acide. En effet, l'acide sulfurique est connu pour déshydrater les carbohydrates tels que la cellulose et les transformer en carbone. L'aspect « fondu » étant peu observé sur les échantillons en présence de nanotubes, l'acide a dû en partie avoir un rôle de catalyseur de réaction. Néanmoins, le choix d'un second catalyseur moins agressif est préféré.

Les spectres infrarouge de la Figure 3.12 montrent également qu'en présence d'acide sulfurique à plus faibles concentrations, les fonctions chimiques correspondant à la cellulose sont dégradées.



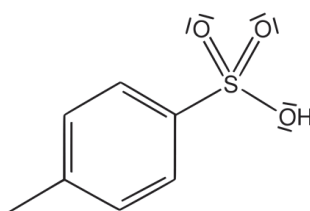


**Figure 3.12** – Spectres infrarouge d'éponges en cellulose sans traitement ultrasonore, en présence d'acide sulfurique à 30% et 50% (10 gouttes, soit une concentration finale de  $3,0 \cdot 10^{-2}$  mol/L et  $5,1 \cdot 10^{-2}$  mol/L dans la solution). Les éponges noircies obtenues ont également été déshydratées par l'acide.

De même que précédemment, le dépôt de nanotubes de carbones ne permet pas d'atteindre un caractère hydrophobe.

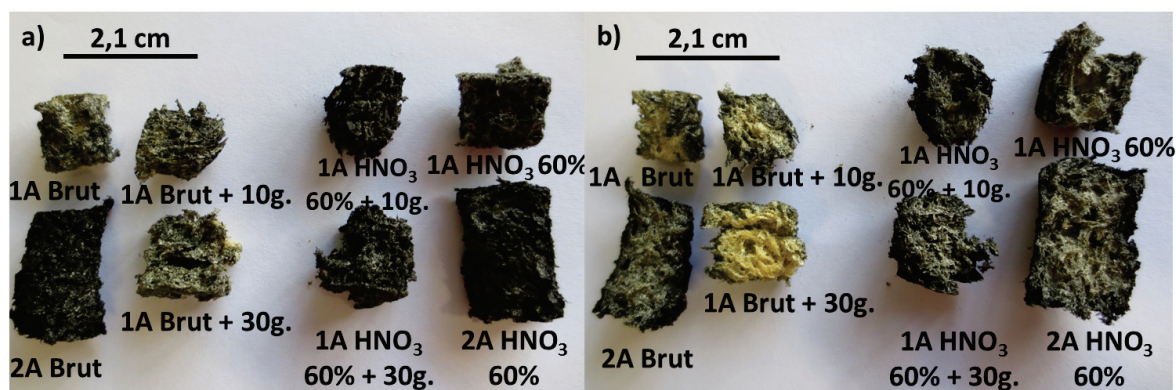
#### 3.4.1.2 Acide para-toluènesulfonique en tant que catalyseur

L'acide para-toluènesulfonique (APTS) est connu pour être un catalyseur de la réaction d'estérification (Figure 3.13). Deux solutions d'acide para-toluènesulfonique ont été préparées afin d'obtenir deux concentrations différentes :  $5,3 \cdot 10^{-3}$  mol/L et  $5,3 \cdot 10^{-2}$  mol/L. Les éponges en cellulose ne sont pas dégradées par les deux concentrations en acide para-toluènesulfonique utilisées. Dans la suite des expériences, la solution la plus concentrée a été utilisée soit celle à  $5,3 \cdot 10^{-2}$  mol/L.

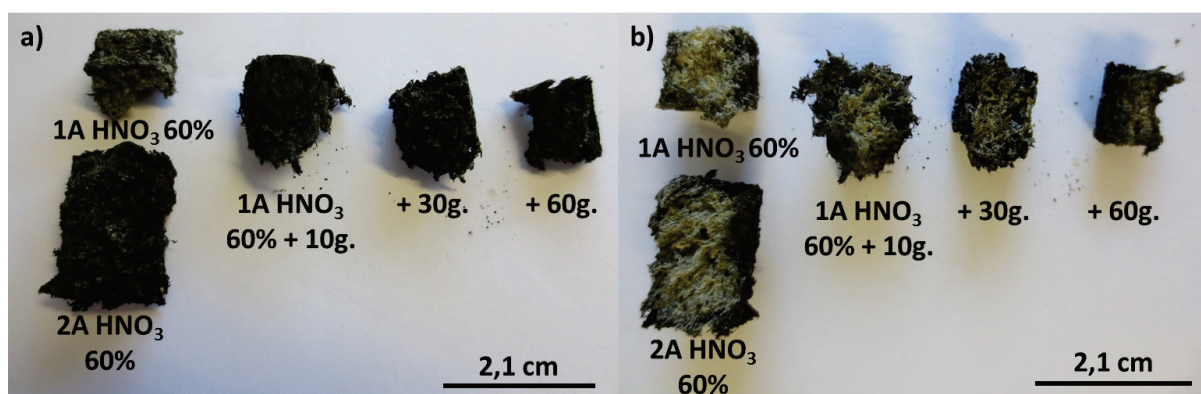


**Figure 3.13** – Molécule de l'acide para-toluènesulfonique.

Les Figure 3.14 et 3.15 montrent les éponges après ancrages mécaniques (une heure et demie d'ultrasons) des nanotubes de carbone bruts et oxydés par  $\text{HNO}_3$  à 60% pendant deux heures, en présence de l'APTS. Ces échantillons sont notamment comparés aux éponges ayant subi un ou deux ancrages mécaniques sans catalyseur. Les concentrations en APTS dans la solution servant pour la réaction ont été de  $2,9 \cdot 10^{-4}$  mol/L,  $8,5 \cdot 10^{-4}$  mol/L et  $1,7 \cdot 10^{-3}$  mol/L pour l'ajout de dix, trente ou soixante gouttes d'acide respectivement.

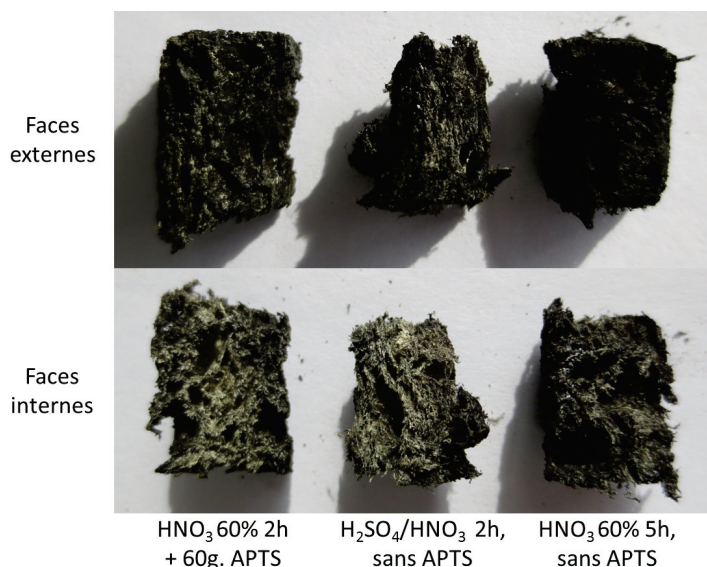


**Figure 3.14** – Photographies d'éponges en cellulose : influence de l'ajout d'acide paratoluènesulfonique sur l'ancrage des nanotubes de carbone bruts et oxydés par HNO<sub>3</sub> (60%, 2h). Faces externes (a) et faces internes (b) des éponges. Comparaison des échantillons après un ancrage (1A) et deux ancrages (2A) aux ultrasons, et un ancrage en présence d'APTS pour deux concentrations différentes (10 ou 30 gouttes). L'ajout du catalyseur semble être néfaste pour l'ancrage des nanotubes bruts contrairement aux nanotubes oxydés.



**Figure 3.15** – Photographies d'éponges en cellulose : influence de l'ajout d'acide paratoluènesulfonique sur l'ancrage des nanotubes de carbone oxydés par HNO<sub>3</sub> (60%, 2h). Faces externes (a) et faces internes (b) des éponges. Comparaison des éponges imprégnées par des nanotubes oxydés, dans des solutions d'APTS à différentes concentrations. L'ancrage des nanotubes semble avoir été amélioré grâce au catalyseur, contrairement à la pénétration.

La Figure 3.16 permet de comparer trois échantillons différents. Le premier correspond à un ancrage avec des nanotubes de carbone fonctionnalisés avec  $\text{HNO}_3$  à 60% avec ajout d'APTS. L'échantillon du milieu, correspond à un ancrage mécanique après oxydation des nanotubes en présence d'un mélange  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (90%, 3 vol.)/ $\text{HNO}_3$  (70%, 2 vol.), et le dernier, après une oxydation de cinq heures (au lieu de deux) en présence de  $\text{HNO}_3$  à 60%.



**Figure 3.16** – Photographie de comparaison d'éponges en cellulose, après différentes imprégnations (une heure et demie d'ultrasons) de dispersions de nanotubes de carbone fonctionnalisés. L'ajout de l'APTS ne permet pas d'atteindre les résultats obtenus, en terme d'ancrage et de pénétration, dans le cas de nanotubes oxydés sur une plus longue période.

Bien que l'ancrage semble avoir été amélioré sur les surfaces externes par ajout d'APTS dans le cas des nanotubes oxydés, la pénétration ne semble pas avoir été clairement augmentée (pas ou peu de changement sur les surfaces internes). De plus, l'APTS semble avoir peu d'effet sur l'amélioration de l'ancrage et de la pénétration, par comparaison avec l'échantillon en présence de nanotubes oxydés par  $\text{HNO}_3$  à 60% pendant cinq heures, réalisé sans APTS. Malgré un meilleur dépôt en nanotubes de carbone, l'éponge reste hydrophile et absorbe l'eau. De plus, la désorption des nanotubes de carbone a toujours lieu.

La spectroscopie infrarouge ne permet pas de confirmer la création d'une fonction ester sur les éponges. En effet, le signal appartenant aux nanotubes de carbone et à leur fonction acide carboxylique est trop faible par rapport à celui de la cellulose, qui apparaît alors majoritairement.

Afin de garantir une meilleure réaction entre les nanotubes de carbone et les éponges celluloses, d'autres protocoles de greffage chimique ont été testés.

#### 3.4.2 Greffage chimique entre MWCNT-carbonylimidazole et cellulose

Parmi le grand nombre de fonctionnalisations possibles pour les nanotubes de carbone, celle à base d'imidazoles permet ensuite une réaction chimique d'estérification avec les hydroxyles de la cellulose comme décrit par Yun et Kim [227–229].

Nous avons utilisé leur protocole expérimental de 2011 [229] en modifiant quelques paramètres. La pulpe de coton a été remplacé par une éponge en cellulose et le *N,N*-diméthylacétamide

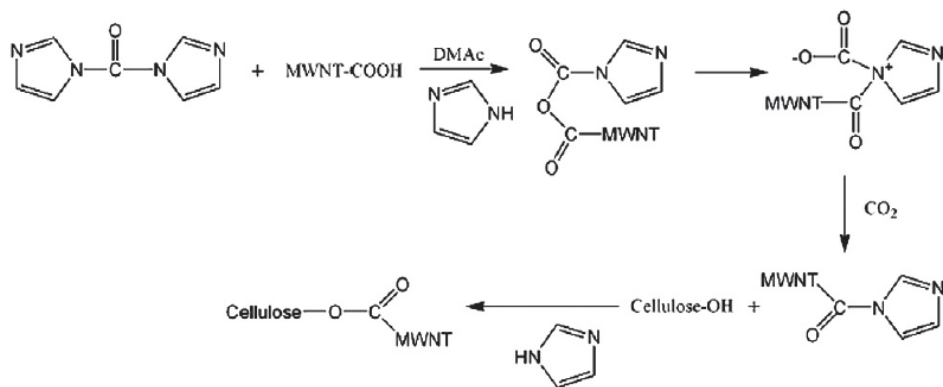
anhydre a été remplacé par du diméthylformamide (DMF) anhydride. La première étape, c'est-à-dire la fonctionnalisation des nanotubes de carbone par des carbonylimidazoles a été réalisée à 38 °C au lieu de 60 °C.

Dans un ballon tricol de 100 mL, 14,4 mg de nanotubes de carbone oxydés par HNO<sub>3</sub> à 60% pendant deux heures (possédant des groupements acides carboxyliques) ont été dispersés dans 20 mL de DMF à l'aide d'un bain ultrasons (40 kHz) pendant dix minutes. Les 244 mg de *N,N*-carbonyldiimidazole (CDI, 97%) ont été dissous dans 20 mL de DMF pendant environ dix minutes sous agitation magnétique.

Avant le mélange de ces deux solutions, le ballon tricol a été balayé par un flux d'argon pour conserver le caractère anhydre des solvants. La solution de CDI a été introduite en conservant le flux d'argon. 20 mL de DMF ont été ajoutés.

A la fin de l'ajout, toutes les extrémités du ballon ont été fermées et un ballon en caoutchouc faiblement rempli en argon a été placé sur le montage à travers un septum. Le tout a été placé dans le bain ultrasons à environ 38 °C pendant une nuit (~ 16 heures).

Lors de la réaction, les groupes carboxyliques des nanotubes de carbone ont a priori été transformés en carbonylimidazoles (Figure 3.17). Le lendemain, une éponge en cellulose a été ajoutée dans le ballon tricol remis sous argon et mis à reflux à 60 °C pendant dix-huit heures sous agitation magnétique. A la fin de la réaction, l'éponge est noircie et les nanotubes de carbone sont supposés être greffés de manière covalente à la cellulose (Figure 3.17). Cet essai est noté Imid-1.



**Figure 3.17** – Schéma réactionnel pour la préparation des éponges en cellulose/nanotubes de carbone fonctionnalisés par des carbonylimidazoles [229].

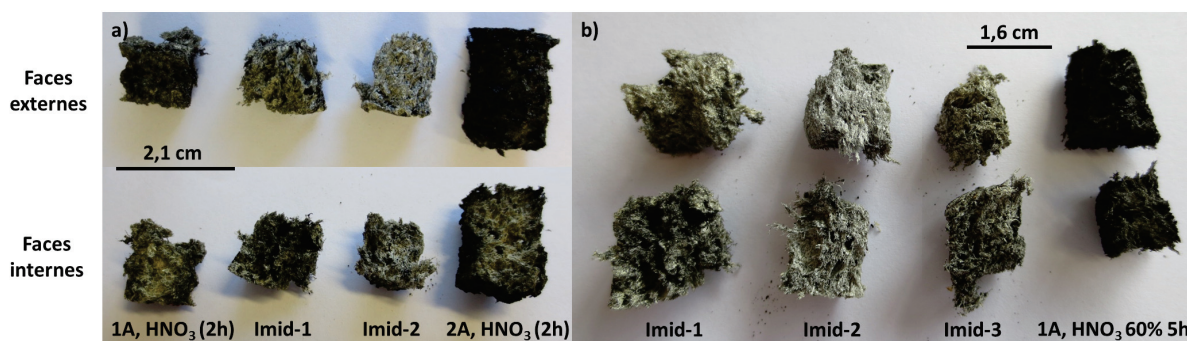
Deux autres essais ont été réalisés avec les proportions suivantes (Tableau 3.1).

Les échantillons obtenus après ces réactions sont visibles sur la Figure 3.18. Bien que l'ancrage des nanotubes reste faible, la pénétration de ces derniers semble améliorée dans le cas Imid-1 comparativement à l'échantillon ayant subi un ancrage mécanique. Par contre, quelques soit les proportions utilisées pour la fonctionnalisation, le résultat reste toujours inférieur à celui obtenu après deux ancrages mécaniques aux ultrasons ou un ancrage en présence de nanotubes de carbone fonctionnalisés avec HNO<sub>3</sub> à 60% pendant cinq heures.



**Tableau 3.1** – Proportions des réactifs pour la réaction entre la cellulose et les nanotubes de carbone fonctionnalisés par des carbonylimidazoles.

| Echantillons | Masse de nanotubes (mg) | Masse de CDI (g) | Volume de DMF (mL) |
|--------------|-------------------------|------------------|--------------------|
| Imid-1       | 14,4                    | 0,2437           | 60                 |
| Imid-2       | 36,6                    | 0,7198           | 120                |
| Imid-3       | 12,9                    | 0,2409           | 60                 |

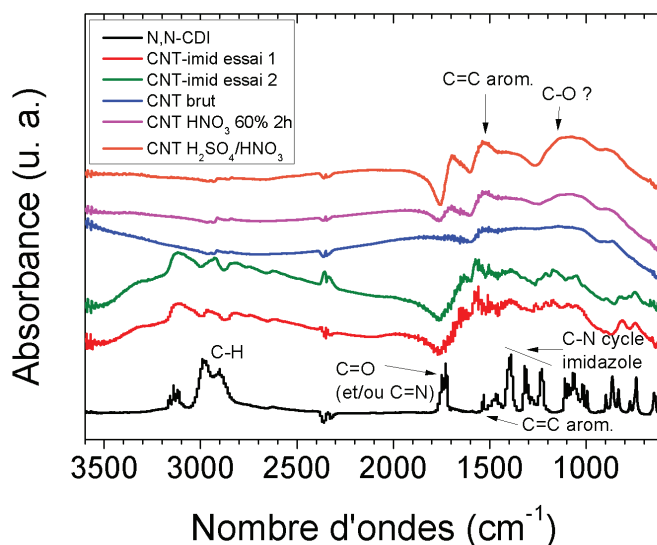


**Figure 3.18** – Photographies d'éponges en cellulose imprégnées de nanotubes de carbone fonctionnalisés par des carbonylimidazoles. a) Comparaison avec un (1A) et deux ancrages (2A) aux ultrasons (1h30) avec des nanotubes oxydés par HNO<sub>3</sub> (60%, 2h). b) Comparaison avec un seul ancrage (1A) aux ultrasons (1h30) avec des nanotubes de carbone oxydés par HNO<sub>3</sub> (60%, 5h). L'ancrage sur les surfaces externes et la pénétration des nanotubes ainsi fonctionnalisés restent faibles par rapport à l'imprégnation sous ultrasons des nanotubes oxydés.

De même que dans la section « fonctionnalisation des nanotubes de carbone », les spectres obtenus avec les nanotubes après traitement aux imidazoles ne sont pas suffisamment précis pour permettre une confirmation de la fonctionnalisation, contrairement à la littérature [229]. Les spectres obtenus en mode ATR présente bien des différences entre le *N,N*-carbonyldiimidazole (CDI), les nanotubes bruts, oxydés et fonctionnalisés par des carbonylimidazoles, mais il est difficile d'établir clairement les fonctions qui sont apparues (Figure 3.19). En comparant les nanotubes de carbone oxydés et après fonctionnalisation, la zone entre 1000 et 1400 cm<sup>-1</sup> semble faire apparaître quelques pics, qui peuvent être associés au CDI [230], supposant une fonctionnalisation du moins partielle des nanotubes.

La quantité de nanotubes de carbone déposée étant faible, l'éponge conserve sa propriété d'hydrophilie. De plus, la désorption des nanotubes de carbone a lieu.

La capacité d'absorption en pétrole des échantillons après dépôt de nanotubes de carbone fonctionnalisés par des carbonylimidazoles est peu améliorée par rapport à l'éponge en cellulose (7 à 8,6 fois le poids initial de l'éponge en pétrole).

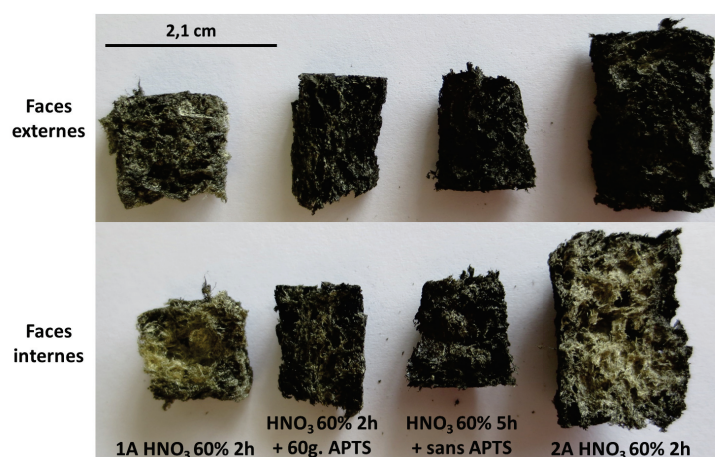


**Figure 3.19** – Spectres infrarouge du *N,N*-carbonyldiimidazole (CDI), des nanotubes de carbone bruts, oxydés et fonctionnalisés avec des carbonylimidazoles (CNT-imid). Les spectres de nanotubes sont bien différents après fonctionnalisation par les imidazoles, mais l'analyse des fonctions chimiques présentes est très difficile à cause de la qualité des spectres.

En résumé, l'utilisation des ultrasons pour l'ancrage et la pénétration des nanotubes de carbone sur une éponge en cellulose est un procédé plutôt efficace si l'on observe la Figure 3.20 répertoriant les meilleurs échantillons. L'ajout de catalyseur est peu efficace ou demande une étude plus approfondie pour trouver les conditions optimales. L'utilisation de nanotubes de carbone fortement oxydés, comme dans le cas  $\text{HNO}_3$  à 60% pendant cinq heures, montre les résultats les plus prometteurs, notamment vis-à-vis de la pénétration comparativement à l'échantillon ayant subi deux imprégnations successives.

Néanmoins, les essais de compression sur les éponges montrent la désorption de nanotubes de carbone ou du moins de fragments d'éponges en cellulose comportant des nanotubes. De plus, les éponges conservent leur caractère hydrophile malgré les ancrages mécaniques ou chimiques, et possèdent une faible capacité d'absorption en pétrole ( $< 10$  g/g).

Pour des raisons de toxicité, des protocoles à base de revêtements en polymère hydrophobe ont été testés pour empêcher cette désorption, et pour améliorer l'hydrophobie des matériaux.



**Figure 3.20** – Photographie de différents échantillons : éponges ayant subies un ancrage avec des nanotubes de carbone oxydés par  $\text{HNO}_3$  à 60% (2h ou 5h) avec et sans APTS, et deux ancrages sans APTS. Chaque ancrage dure une heure et demie sous ultrasons. L'échantillon qui montre le meilleur ancrage et la meilleure pénétration des nanotubes est l'ancrage mécanique en présence de nanotubes fonctionnalisés par  $\text{HNO}_3$  par 60% pendant cinq heures.

## 3.5 Dépôt de polymères hydrophobes sur une éponge en cellulose

### 3.5.1 Dépôt de polystyrène par polymérisation en émulsion

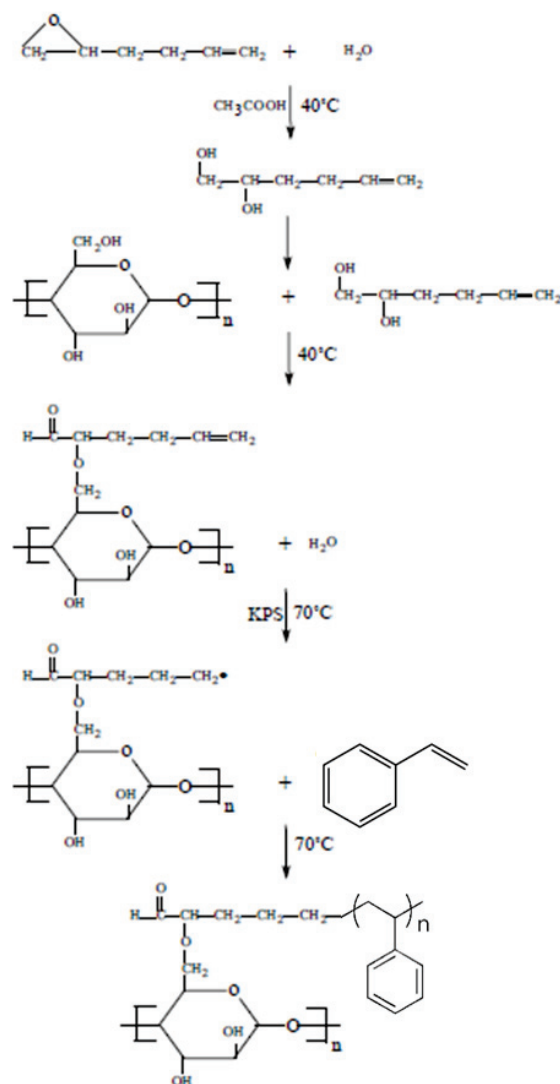
De nombreux articles scientifiques expliquent les réactions possibles entre des polymères et les nanotubes de carbone. Dans notre cas, nous nous sommes intéressés au polystyrène. Pour des critères de chimie plus respectueuse de l'environnement, la méthode de polymérisation en émulsion a été choisie. Pour cela, nous avons développé un protocole de polymérisation en émulsion du styrène en s'inspirant du protocole de greffage du poly(acide acrylique) hydrophile sur la cellulose en milieu aqueux, décrit par Toledano-Thompson *et al.* [231] (Figure 3.21).

Le polystyrène a été choisi du fait de son hydrophobie naturelle et de sa capacité à être polymérisé à partir du styrène en voie aqueuse par polymérisation en émulsion (voie radicalaire). Le protocole de polymérisation en émulsion conventionnelle établi par Ham *et al.* [232] nous a servi de protocole de départ dans lequel l'amorceur radicalaire azobisisobutyronitrile (AIBN) a été remplacé par le persulfate de potassium  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  noté KPS.

Une masse variable de 1,2-epoxy-5-hexène a été dissoute dans 50 mL d'eau distillée. Quelques gouttes d'acide acétique ont été ajoutés pour obtenir un pH égale à 4. La solution d'epoxy a été ensuite agitée à 40 °C pendant quarante minutes. Par la suite, l'éponge en cellulose (0,3 g) a été ajoutée dans la solution et l'ensemble a été agité pendant une heure à 40 °C. L'éponge a été ensuite retirée de la solution sans être pressée, puis séchée à l'étuve à 60-65 °C pendant vingt-quatre heures.

Avant de réaliser la polymérisation en émulsion, il est nécessaire de laver le styrène pour retirer l'inhibiteur présent dans la solution commerciale (4-tert-butylcatechol). Pour cela, 60 mL de styrène ont été mélangés à 90 mL de soude à 10%. Lors du lavage, la phase aqueuse contenant la soude prend une coloration orange-rose foncé, et le styrène une coloration jaune. Après





**Figure 3.21** – Schéma réactionnel utilisé pour greffer le polystyrène sur de la cellulose (schéma adapté de Thompson *et al.* [231]).

agitation et décantation dans une ampoule de coulée, le styrène sans inhibiteur a été lavé de sa soude avec 100 mL d'eau distillée, puis placé dans un flacon contenant 4,5 g de carbonate de potassium K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et conservé au réfrigérateur.

Pour la polymérisation en émulsion, deux solutions ont été préparées séparément. Dans la première, environ 1,5 g de sodium dodecyl sulfate (SDS) ont été dissous dans 50 mL d'eau distillée et agités pendant quinze à vingt minutes. La solution a été balayée par un flux d'azote ou d'argon avant d'introduire 33 mL de styrène lavé, suivi par une agitation magnétique pendant vingt à trente minutes. La solution est devenu alors blanchâtre.

Dans la seconde solution, une certaine masse de KPS a été dissoute dans 80 mL d'eau distillée. Le tout a été placé dans un ballon et balayé par un flux d'azote avant introduction de l'éponge en cellulose greffée d'époxy. Cette solution a été ensuite chauffée jusqu'à 70 °C avant d'y introduire la solution contenant le SDS et le styrène sous flux d'azote. Pour permettre le rinçage de la verrerie, 20 mL d'eau distillée ont été ajoutés en plus au mélange.

L'ensemble de la solution a été porté à reflux, en présence de ballons remplis d'azote, pendant trois heures à 80-85 °C, température supérieure à la température d'activation de l'amorceur KPS (70 °C). Pendant le refroidissement de la solution de polystyrène (PS), 100 mL de méthanol ont été ajoutés dans le ballon pour permettre l'arrêt de la polymérisation. L'éponge greffée de polystyrène a été ensuite rincée avec 40 mL de méthanol et un minimum d'eau distillée, puis séchée à l'étuve à 60-65 °C pendant deux jours.

Les différents essais sont répertoriés dans le tableau suivant (Tableau 3.2). Des proportions différentes en 1,2-epoxy-5-hexène et en persulfate de potassium ont été testés pour tenter d'optimiser le procédé.

**Tableau 3.2** – Masses et proportions des réactifs pour les différents essais de polymérisation en émulsion sur les éponges en cellulose.

| Echantillons  | Masse d'epoxy (mg) | Masse de KPS (g) |
|---------------|--------------------|------------------|
| PS1           | 30,7               | 0,3052           |
| PS2           | 183,3 (x6)         | 3,0052 (x10)     |
| PS3           | 86,5 (x3)          | 0,9009 (x3)      |
| PS4           | 87,1 (x3)          | 2,4038 (x8)      |
| PS5           | 175,3 (x6)         | 1,8172 (x6)      |
| PS6           | 176,0 (x6)         | 1,8190 (x6)      |
| PS7           | 352,1 (x12)        | 3,0005 (x10)     |
| PS sans epoxy | 0                  | 3,0010 (x10)     |

La Figure 3.22 montre le résultat du premier essai noté PS1. On voit clairement le greffage du polystyrène blanc sur l'éponge en cellulose mais celui-ci est inhomogène. Il est possible que les quantités d'epoxy et de KPS aient été insuffisante pour permettre une bonne polymérisation. De plus, l'éponge en cellulose a eu tendance à remonter à la surface durant la polymérisation limitant l'homogénéité de la réaction.



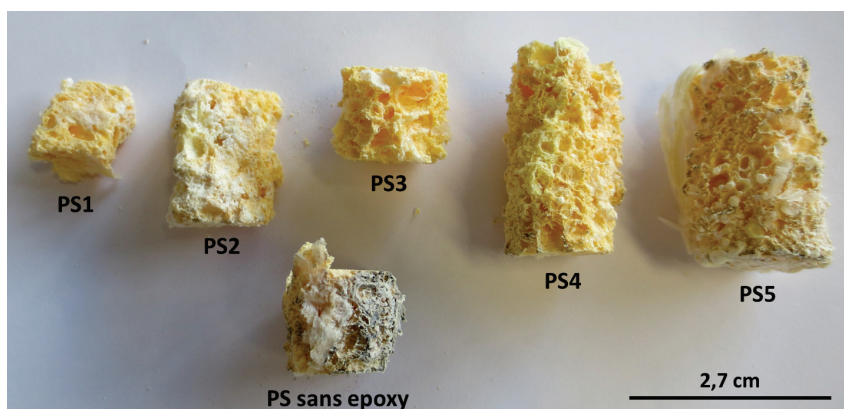
**Figure 3.22** – Photographie d'éponge en cellulose greffée de polystyrène après l'essai n°1. Le greffage est inhomogène.

La Figure 3.23 montre le résultat de l'essai n°2 noté PS2, dans lequel les proportions en epoxy et en amorceur ont été multiplié par 6 et par 10 respectivement par rapport au premier essai. Le dépôt de polystyrène est plus homogène.



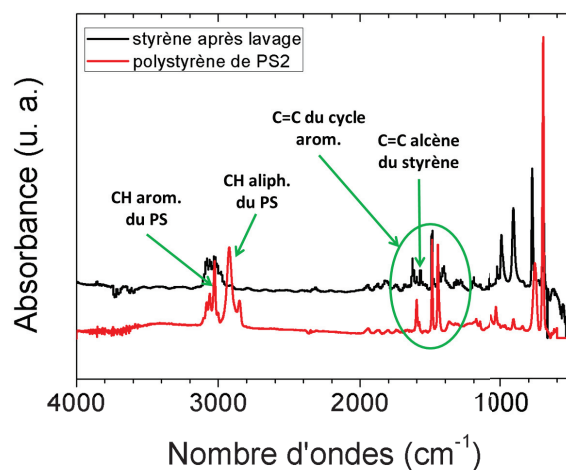
**Figure 3.23** – Photographie d'éponge en cellulose greffée de polystyrène après l'essai n°2. Le greffage du polystyrène est plus régulier que lors du premier essai, mais certaines zones restent peu recouvertes.

La Figure 3.24 quant à elle présente les essais notés PS1 à PS5 ainsi que l'échantillon réalisé sans epoxy. Ce dernier échantillon possède tout de même un dépôt de polystyrène mais celui-ci est probablement ancré dans les porosités de l'éponge contrairement aux autres échantillons où une liaison chimique a pu se créer lors de la polymérisation. L'essai PS2 montre le dépôt le plus important en polystyrène suivi par l'essai PS5. Le polystyrène de ce dernier essai est présent sous forme de dépôt mais aussi sous formes de billes à la surface de l'éponge en cellulose.



**Figure 3.24** – Photographie d'éponges en cellulose greffées de polystyrène : essai PS1 à PS5 et PS sans epoxy.

Par spectroscopie infrarouge, les fonctions caractéristiques du styrène après lavage et du dépôt blanc seul présent sur les éponges après polymérisation ont été analysés (Figure 3.25). A partir de l'analyse des fonctions présentes (Tableau 3.3), il est évident que le styrène s'est bien polymérisé en polystyrène sur l'éponge en cellulose. Ceci est notamment confirmé par l'apparition sur le spectre infrarouge de pics associés aux liaisons C-H aromatiques et surtout aliphatiques entre  $2900$  et  $3100\text{ cm}^{-1}$ , qui sont caractéristiques du polystyrène.

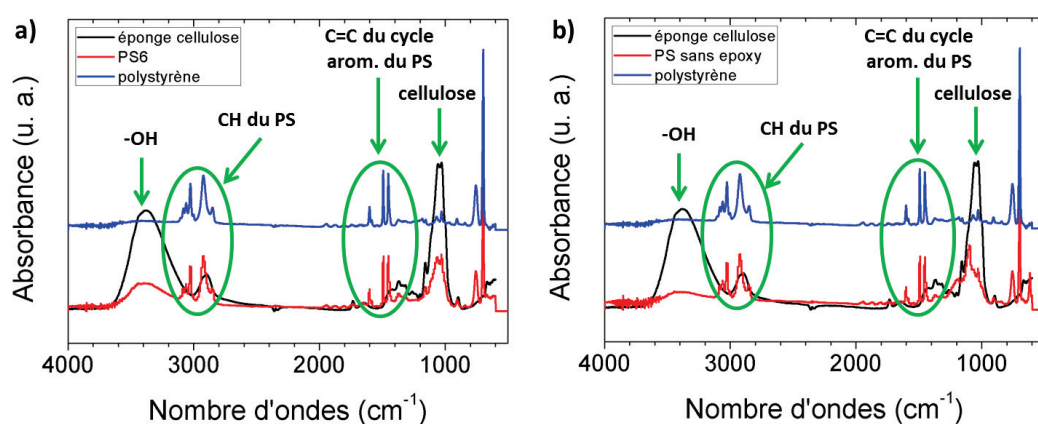


**Figure 3.25** – Spectres infrarouge du styrène après lavage et du dépôt blanc de polystyrène de l'échantillon PS2. Les fonctions correspondant au cycle aromatique du styrène sont encore présentes sur le spectre du polystyrène tandis que de nouvelles fonctions apparaissent correspondant à la création de la chaîne carbonée aliphatique. La double liaison C=C de l'alcène présent à l'extrémité du styrène a disparu par polymérisation.

**Tableau 3.3** – Fonctions chimiques caractéristiques du styrène et du polystyrène et leur correspondance sur les spectres infrarouge [232, 233].

| Valeurs théoriques ( $\text{cm}^{-1}$ ) | Correspondance      | Valeurs expérimentales ( $\text{cm}^{-1}$ ) |
|-----------------------------------------|---------------------|---------------------------------------------|
| 698 et 756                              | CH du cycle benzène | 697 et 757                                  |
| 1450-1600 3 bandes                      | C=C aromatique      | 1451, 1490 et 1600                          |
| 1625-1685                               | C=C alcène          | 1630                                        |
| 2800-2993                               | CH aliphatique      | 2850 et 2925                                |
| 3010-3100                               | CH aromatique du PS | 3025                                        |
| 3100-3500                               | -OH de la cellulose | 3100-3600                                   |

La Figure 3.26 présentent les spectres infrarouge des échantillons PS6 et PS sans epoxy comparés aux spectres de l'éponge en cellulose et du polystyrène. Les échantillons possèdent alors les fonctions caractéristiques de l'éponge en cellulose ainsi que du polystyrène. Pour les deux échantillons, les pics dans la zone entre 2900 et 3100  $\text{cm}^{-1}$  montrent que les liaisons C-H de la cellulose ont été remplacées par les liaisons C-H aromatiques et aliphatiques du polystyrène. L'apparition des pics caractéristiques des doubles liaisons C=C aromatiques des cycles benzéniques entre 1400 et 1600  $\text{cm}^{-1}$  confirment également le dépôt du polymère. Néanmoins, les pics majoritaires de la cellulose autour de 1100  $\text{cm}^{-1}$  et dans la zone 3100-3500  $\text{cm}^{-1}$  sont conservées. En comparant les spectres infrarouge obtenus pour les échantillons PS6 et PS sans epoxy, l'intérêt de l'utilisation de l'epoxy pour greffer le polystyrène n'est pas clairement démontré.



**Figure 3.26** – Spectres infrarouge des échantillons PS6 et sans epoxy. Les fonctions correspondant à la cellulose sont encore présentes sur les spectres tandis que de nouvelles fonctions apparaissent correspondant au polystyrène. Les spectres des échantillons PS6 et sans epoxy sont quasi identiques, démontrant que le dépôt de polystyrène a pu se faire sur l'éponge sans fonctionnalisation au préalable de celle-ci par le 1,2-epoxy-5-hexène.

L'analyse par spectroscopie Raman à la longueur d'onde de 514 nm n'est pas possible du fait de l'apparition d'un phénomène de fluorescence de l'échantillon. Outre la couche non homogène en polystyrène, la présence de ce dépôt rend le matériau dur, friable et peu élastique. De plus, l'éponge présente des propriétés plutôt hydrophobes : flottaison à la surface de l'eau, apparition d'une surface argentée dans l'eau, mais ramollissement après un temps long dans l'eau.

Du point de vue de l'absorption du pétrole, plus les échantillons sont recouverts de polystyrène, plus l'absorption semble faible. Ainsi, les échantillons faiblement déposés possèdent une capacité d'absorption entre 5,1 et 7,5 g/g (PS1, PS3, PS4) tandis que les échantillons fortement recouverts ont une capacité entre 3,7 et 4,2 g/g (PS2, PS5, PS6, PS7). L'échantillon sans epoxy quant à lui absorbe seulement 2,7 fois son poids en pétrole. Cette faible capacité d'absorption est due au dépôt de polystyrène lui-même. En effet, ce dépôt se forme majoritairement sur la surface externe de l'éponge, au lieu de pénétrer au sein de l'éponge et de recouvrir l'ensemble des surfaces formant les pores. L'entrée des pores de l'éponge se bouchent donc progressivement, ce qui empêche le pétrole d'atteindre le coeur de l'éponge lors du phénomène d'absorption.

Les capacités d'absorption n'étant pas suffisamment élevées, d'autres essais de dépôts à base

de poly(diméthylsiloxane) ont été réalisés.

#### 3.5.2 Dépôt de poly(diméthylsiloxane) par immersion

Comme nous l'avons vu précédemment dans le Chapitre 1, il existe plusieurs protocoles pour déposer à la fois des polymères et des (nano)particules sur des éponges. Wang *et al.* [167] décrit une technique de dépôt de poly(diméthylsiloxane) et de nanotubes de carbone sur des éponges polyuréthane par simple immersion dans une solution. Dans notre étude, le poly(diméthylsiloxane), noté PDMS, de type SE 1700 de Dow Corning a été sélectionné comme polymère. Il se présente en deux éléments, la base et son agent réticulant, qu'il est nécessaire de mélanger pour démarrer la polymérisation.

Dans ce protocole, environ 200 mg de base de polymère ont été dissous dans 200 mL d'acétate d'éthyle avant d'introduire 200 mg de nanotubes de carbone bruts. Le mélange a été placé dans le bain ultrasonore pendant vingt minutes. L'agent de réticulation a été ajouté (20-30 mg) avant de remettre dix minutes la solution aux ultrasons. L'éponge a ensuite été immergée dans la solution en répétant les étapes d'immersion et de séchage avant de procéder à la réticulation dans une étuve à 120 °C pendant six heures.

Dans notre étude, l'immersion a été testée sur des éponges en cellulose sèches et humides, avec et sans ultrasons, pendant huit cycles d'une période de une minute d'immersion puis dix minutes dans une étuve à 60 °C (Tableau 3.4).

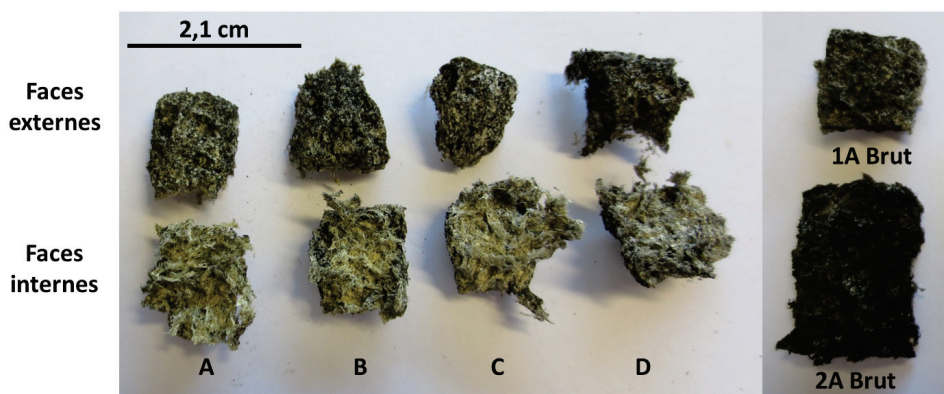
**Tableau 3.4** – Récapitulatif des échantillons obtenus par immersion d'éponges cellulosiques dans une solution de PDMS contenant des nanotubes de carbone, avec ou sans ultrasons.

| Echantillons | Eponge cellulose | Ultrasons |
|--------------|------------------|-----------|
| A            | sèche            | sans      |
| B            | sèche            | avec      |
| C            | humide           | sans      |
| D            | humide           | avec      |

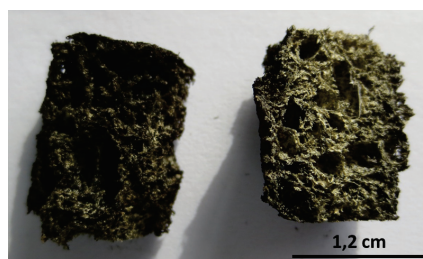
L'échantillon D (éponge humide ayant subi une immersion sous ultrasons) semble posséder un dépôt plus important car il est plus foncé (Figure 3.27). Néanmoins l'ancrage et la pénétration semblent être restés faibles comparés aux éponges après un (1A) et deux (2A) ancrages sous ultrasons avec des nanotubes de carbone oxydés avec HNO<sub>3</sub> (60%, 2h).

L'ancrage des nanotubes de carbone n'étant pas favorisé et de qualité inférieure aux essais par greffage physique, il a été choisi de pratiquer une étape préliminaire d'ancrage mécanique à l'aide des ultrasons, avant l'immersion des éponges dans une solution de PDMS (Figure 3.28).





**Figure 3.27** – Photographie des éponges après dépôt de PDMS et nanotubes de carbone (A-D) avec les éponges après un (1A) ou deux traitements d'ancrage (2A) mécanique sous ultrasons d'une heure et demie.



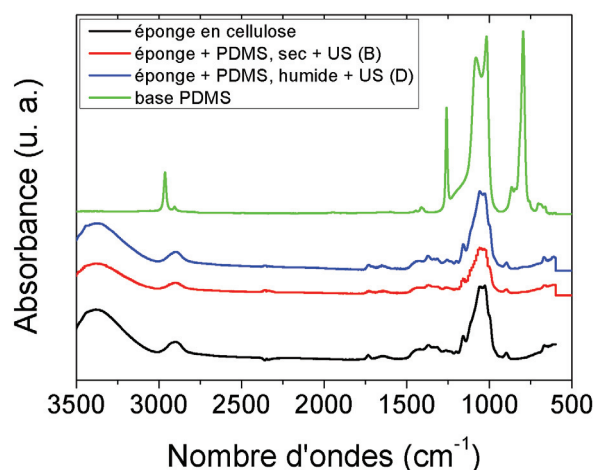
**Figure 3.28** – Photographie d'éponge en cellulose après un ancrage mécanique d'une heure et demie sous ultrasons, en présence de nanotubes de carbone fonctionnalisés avec  $\text{HNO}_3$  (60%, 2h) et ajout de APTS (30 gouttes), suivi d'une immersion dans une solution de PDMS.

L'analyse des spectres infrarouge ne permet pas de déterminer clairement la présence d'une liaison Si-O vers  $1260\text{ cm}^{-1}$  sur les éponges en cellulose après traitement (Figure 3.29). Le dépôt de PDMS n'est probablement pas assez épais pour être visible avec le spectre de la cellulose. La liaison Si-O-Si peut également être présente entre  $1000$  et  $1110\text{ cm}^{-1}$ , mais serait comprise ici dans la bande caractéristique de la cellulose, qui n'a pas été élargie après le dépôt.

Les éponges en cellulose après immersion dans une solution de PDMS en présence de nanotubes de carbone, ou suite à un ancrage mécanique aux ultrasons, présentent en moyenne une absorption de  $7,9 \pm 0,3\text{ g/g}$  pour le pétrole. Ceci reste encore trop faible par rapport aux valeurs décrites dans la littérature, qui vont de  $9\text{ g/g}$  à  $22\text{ g/g}$  pour des matériaux à base de cellulose [99].

Malgré le dépôt de PDMS, les éponges en cellulose conservent des propriétés hydrophiles devenant rapidement souples dans l'eau même si une surface argentée caractéristique des matériaux hydrophobes apparaît dans l'eau. Hors de l'eau, les éponges sont friables et peu élastiques. De plus, une faible désorption des nanotubes de carbone se produit sous compression mécanique.

Ces résultats pouvant être dus à la concentration trop faible en PDMS de la solution, le choix fut fait de solubiliser la base du polymère dans un minimum de solvant organique avant d'y introduire l'éponge.



**Figure 3.29** – Spectres infrarouge des éponges en cellulose avant et après immersion dans une solution de PDMS en présence de nanotubes de carbone fonctionnalisés avec  $\text{HNO}_3$  (60%, 2h). Le spectre de la base PDMS est également présent pour comparaison.

### 3.5.3 Dépôt de PDMS par capillarité sur éponge en cellulose, avec ou sans nanotubes de carbone

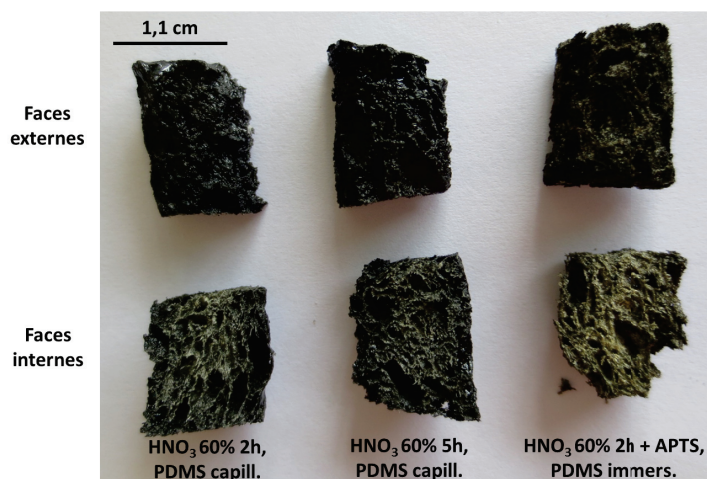
Pour solubiliser la base du polymère, le diéthyl éther a été choisi du fait de sa faible température d'ébullition (35 °C) permettant une évaporation facilitée du solvant. L'éponge étant placée dans un minimum de solution de PDMS, le dépôt de celui-ci se fera par capillarité. En effet, la solution de PDMS va monter au sein de l'éponge par absorption progressive de la solution par les fibres du matériau.

Une étape au préalable d'ancrage mécanique aux ultrasons des nanotubes de carbone oxydés par  $\text{HNO}_3$  (60%, 5h) a été réalisée. Ceci permettant d'apporter une nano-rugosité supplémentaire avec caractère hydrophobe à l'éponge en cellulose revêtue de PDMS (Figure 3.30).

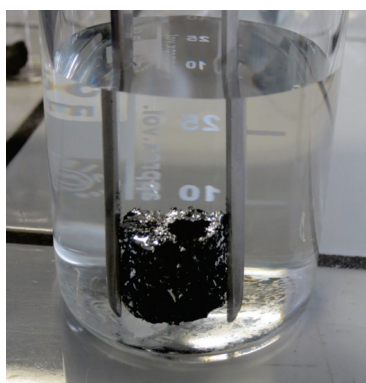
Contrairement à la technique d'immersion, le dépôt de PDMS par capillarité permet de donner des propriétés hydrophobes aux éponges en cellulose (Tableau 3.5) malgré une réhydratation très lente de la cellulose dans l'eau. En dehors de la mesure des angles de contact, ceci est également visible en immergeant l'éponge dans un volume d'eau. La surface étant hydrophobe, celle-ci apparaît argentée tel un miroir dans l'eau, comme le montre la Figure 3.31 où une couche d'air est piégée entre la surface hydrophobe et l'eau.

**Tableau 3.5** – Angle de contact avec l'eau pour les éponges en cellulose ayant subies un dépôt de PDMS par capillarité.

| Echantillons                  | Angle de contact moyen avec l'eau (°) |
|-------------------------------|---------------------------------------|
| cellulose + PDMS seul         | 114-115                               |
| cellulose + CNT bruts + PDMS  | 119-120                               |
| cellulose + CNT oxydés + PDMS | 122-123                               |



**Figure 3.30** – Photographie d'éponges en cellulose après un ancrage mécanique d'une heure et demie sous ultrasons, en présence de nanotubes de carbone fonctionnalisés avec  $\text{HNO}_3$  (60%, 2h ou 5h), suivi d'un dépôt de PDMS par capillarité. La comparaison est réalisée avec un précédent échantillon obtenu par immersion dans une dispersion de nanotubes de carbone et de PDMS dans l'acétate d'éthyle.



**Figure 3.31** – Photographie d'une éponge en cellulose après ancrage mécanique suivi d'un dépôt de PDMS par capillarité. L'éponge flotte à la surface de l'eau, et lors de son immersion, une surface argentée apparaît, caractéristique des surfaces hydrophobes.

A partir des résultats du Tableau 3.5, nous pouvons estimer que l'ajout de nanotubes de carbone n'a qu'un effet limité sur les propriétés d'hydrophobie de l'éponge ainsi produite. En effet, c'est bien la présence du dépôt de PDMS par capillarité qui rend celle-ci hydrophobe. De nouveau, une perte d'élasticité de la part des éponges est observée de manière qualitative. Néanmoins, la désorption des nanotubes de carbone ne peut avoir lieu, du fait du dépôt de PDMS qui les recouvre entièrement.

Après dépôt de PDMS par capillarité, les éponges en cellulose sans nanotubes de carbone ont une capacité d'absorption en pétrole amoindrie par rapport à l'éponge en cellulose seule, avec une valeur moyenne de 1,7 g/g. Si une étape d'ancrage mécanique aux ultrasons en présence de nanotubes de carbone oxydés par  $\text{HNO}_3$  (60%, 2h et 5h) est réalisée au préalable, la capacité d'absorption en pétrole diminue de nouveau pour atteindre une valeur moyenne de 1,3 g/g. Cette réduction est principalement due au dépôt de PDMS, qui vient se déposer sur les fibres par capillarité, et bouchent ainsi une partie des pores de l'éponge. Le volume disponible pour

l'absorption étant réduit, la capacité d'absorption diminue.

Par pycnométrie hélium, l'éponge en cellulose en présence d'un dépôt de PDMS montre une densité de  $1,27 \text{ g/cm}^3$ , et de  $1,26$  et  $1,24 \text{ g/cm}^3$  en présence d'un ancrage mécanique au préalable, avec respectivement des nanotubes bruts et oxydés ( $\text{HNO}_3$ , 60%, 5h). D'où une porosité entre 71 et 77 %. Ces résultats restent inférieurs aux valeurs obtenus pour les échantillons de cellulose brute, ou après un ancrage de nanotubes de carbone (bruts ou oxydés) : densité de l'ordre de  $1,9 \text{ g/cm}^3$  et une porosité aux alentours de 97%.

En outre, même si la désorption des nanotubes de carbone est évitée et que le caractère hydrophobe est bien obtenu par dépôt de PDMS par capillarité, l'ajout de ce dernier ne permet pas de conserver l'élasticité du matériau et limite ses propriétés d'absorption/désorption. En effet, la pycnométrie hélium confirme que le PDMS va boucher les pores de l'éponge en cellulose et donc réduire sa porosité.

### 3.6 Conclusion du chapitre B.III

La fonctionnalisation des nanotubes de carbone par des fonctions oxygénées de surface a nettement favorisé le dépôt des nanotubes à la surface d'une éponge en cellulose par ancrage mécanique, et ce d'autant mieux que l'oxydation était forte. Néanmoins l'ancrage mécanique à l'aide d'ultrasons ne permet pas de rendre l'éponge hydrophobe et la désorption des nanotubes par simple compression empêche l'utilisation de cet absorbant pour la dépollution des eaux pour des questions de toxicité. De plus, la capacité d'absorption en pétrole du matériau reste très proche de celle de l'éponge cellulosique initiale.

Les greffages chimiques par estérification et à l'aide de nanotubes de carbone fonctionnalisés par des carbonylimidazoles, n'ont pas permis de rendre hydrophobe l'éponge en cellulose, et n'ont pas supprimé le risque de désorption des nanotubes de carbone. La capacité d'absorption en pétrole reste encore peu élevé ( $< 9$  g/g). Il est donc très difficile de rendre les éponges celluloses hydrophobes par simple dépôt de nanotubes de carbone.

Pour éviter la désorption des nanotubes de carbone, le dépôt d'un polymère hydrophobe à la surface de l'éponge imprégnée de nanotubes de carbone apparaît nécessaire. Dans le cas du polystyrène, il est possible de le polymériser à la surface de l'éponge, mais celle-ci devient alors friable et peu élastique. Malgré l'obtention d'un matériau hydrophobe, la capacité d'absorption reste encore trop limité vis-à-vis du pétrole (5,1-7,5 g/g).

L'utilisation du poly(diméthylsiloxane) par immersion, ne permet pas d'avoir une hydrophobie suffisante puisque l'éponge redevient rapidement molle dans l'eau, alors qu'une surface hydrophobe argentée apparaît dans l'eau. La capacité d'absorption en pétrole reste encore très faible (environ 7,9 g/g). L'éponge ainsi produite est peu élastique sans présence d'eau et une faible désorption des nanotubes de carbone est observable. Ceci pouvant être dû à une concentration insuffisante de PDMS dans la solution, une technique de dépôt de PDMS par capillarité a été testée.

Malgré l'obtention d'éponges celluloses hydrophobes avec des angles de contact avec l'eau de  $120^\circ$ , le dépôt de PDMS par capillarité ne permet pas de conserver les propriétés élastiques de l'éponge, critère essentiel souhaité pour le recyclage du matériau. Cette perte d'élasticité s'explique également par le fait que les éponges celluloses commerciales se dessèchent et deviennent rigides à l'air ambiant. Ceci peut être évité par la lyophilisation d'un hydrogel ou d'une solution à base de cellulose dissoute [217–219]. De plus, la capacité d'absorption en pétrole a fortement été diminuée par rapport à l'éponge cellulosique seule pour atteindre des valeurs de 1,3 g/g. Ceci s'explique par le fait que le PDMS remplit une partie de la porosité de l'éponge, la faisant passer de 97% à 71-77%.

Dans le cadre de notre étude, le choix fut fait de remplacer la cellulose par le poly(diméthylsiloxane) en tant que matière première pour créer directement des éponges hydrophobes et élastiques.

# Chapitre 4

## Eponges de carbone à base de PDMS

### Résumé du chapitre

Dans ce chapitre, l'élaboration d'éponges hydrophobes et élastiques à base de poly(diméthylsiloxane), noté PDMS, sera présentée. Tous les matériaux créés sont développés à partir de la méthode de « Solvent Casting / Particulate Leaching » [210, 211] dans laquelle la nature du porogène utilisé, ainsi que sa forme, ont une importance prépondérante. La composition du mélange réactionnel (concentration en PDMS, rapport massique base PDMS/agent réticulant), ainsi que la nature et la quantité de charges carbonées ajoutées sont d'autres facteurs étudiés, qui influent fortement les propriétés finales du matériau.

Dans le cadre de notre étude, des porogènes pulvérulents, ainsi que des pièces compactes ont été testés. Le procédé à base de poudre n'est viable que si une étape de centrifugation est réalisée, suivie par un moulage du précipité obtenu, avant l'étape finale de réticulation. L'utilisation de structurants en trois dimensions, obtenus par moulage de sel (NaCl) ou directement à partir d'un morceau de sucre commercial, permet d'élaborer une éponge en PDMS souple, flexible et compressible par un procédé d'absorption capillaire.

Ce dernier type de structurant étant le plus adéquat, des charges carbonées ont été introduites au sein de la solution polymère pour créer une éponge composite. Les charges carbonées devraient pouvoir augmenter le caractère hydrophobe du PDMS par introduction d'une (nano)rugosité de surface.

Dans tous les cas, cette technique supprime le risque de désorption des charges carbonées dans la nature, lors du recyclage du matériau par compression. En effet, les charges étant introduites dans la solution polymère avant réticulation, elles seront enrobées de polymère, et piégées dans la structure du matériau final. Les éponges en PDMS additivées restent souples, élastiques et hydrophobes (angles de contact avec l'eau supérieurs à 100°) sauf en cas de trop fort taux de charge où une perte mécanique est alors visible. Avec une porosité de 81-83%, les éponges présentent une capacité d'absorption en pétrole brut de 5-7 g/g.



### 4.1 Introduction

Outre la difficulté de rendre hydrophobe les éponges en cellulose, ces dernières ne conservent pas leurs propriétés d'élasticité après traitement (greffage de nanotubes de carbone ou dépôt de polymère hydrophobe) et possèdent une faible absorption en pétrole ( $< 10$  g/g, voir le Chapitre 3 de la partie B). Néanmoins, l'utilisation du polymère poly(diméthylsiloxane), noté PDMS, a clairement montré de bonnes propriétés hydrophobes [176, 234].

Afin d'obtenir des éponges hydrophobes et élastiques, nous nous sommes intéressés à l'utilisation du PDMS sur structurant porogène au moyen de la technique appelée « Solvent Casting / Particulate Leaching » (ou SCPL). Cette technique décrite dans le Chapitre 1 utilise un mélange de solution polymère et de particules dites porogènes, pour former un matériau poreux en trois dimensions [210, 212].

Dans le but d'augmenter l'hydrophobie naturelle du PDMS, nous nous sommes intéressés à l'introduction de charges carbonées au sein du matériau. La présence de ces (nano)particules à la surface du matériau pourrait induire une (nano)rugosité qui exalterait ainsi le caractère hydrophobe du PDMS.

Dans une première partie, nous présenterons l'influence du porogène utilisé sur les propriétés physiques des matériaux créés, afin de déterminer le meilleur protocole d'élaboration des éponges PDMS. Dans un second temps, nous déterminerons l'impact de la présence de charges carbonées sur les propriétés physico-chimiques des éponges en PDMS.

### 4.2 Influence du porogène

Suite aux protocoles concernant l'élaboration d'éponges en PDMS [142, 143, 178–180], le porogène principalement utilisé dans nos expériences correspond à du sucre en poudre alimentaire. Dans le cas du sel, du chlorure de sodium ( $\geq 99\%$ , Sigma-Aldrich) a été utilisé. De même que dans le Chapitre 3, le PDMS utilisé est le SE 17000 de Dow Corning. Pour éliminer le porogène, les éponges ont été plongées dans l'eau distillée à environ  $38^\circ\text{C}$  dans un bain ultrasonore (40 kHz) pendant seize heures, puis séchées à l'air.

#### 4.2.1 Porogène en poudre

Dans un premier type d'expériences, le sucre en poudre a directement été ajouté à une solution de PDMS dissous dans de l'acétate d'éthyle (EtOAc). Les conditions opératoires sont regroupées dans le Tableau 4.1. Dans cette section, la base PDMS est toujours prise à 0,8 g et le rapport base PDMS/agent réticulant à 10:1 (soit 0,08 g). Après mélange, l'ensemble est mis sous forme de petits galets sur une boîte de Petri en verre pour ensuite procéder à la réticulation dans une étuve à  $120^\circ\text{C}$ .

Un premier mélange réactionnel a été réticulé pendant six heures (Figure 4.1a et b) tandis que le deuxième seulement douze minutes (Figure 4.1c). Dans le premier échantillon, malgré le lavage à l'eau pour supprimer le porogène durant une nuit, celui-ci semble encore très présent au sein du matériau (Figure 4.1b). Lorsque la durée de réticulation est diminuée, le porogène est supprimé de manière beaucoup plus efficace (Figure 4.1c), et l'éponge semble plus poreuse. Lors

**Tableau 4.1** – Composition des mélanges réactionnels pour l'élaboration d'éponges en PDMS à base de sucre ou de NaCl en poudre. Avec 0,8 g de base PDMS et 0,08 g d'agent réticulant.

| Echantillons    | Solvant (mL) |                   | Structurant (g) |      | Centrifugation |
|-----------------|--------------|-------------------|-----------------|------|----------------|
|                 | EtOAc        | Et <sub>2</sub> O | sucres          | NaCl |                |
| Figure 4.1      | 2,4          | /                 | 0,8             | /    | non            |
| Figure 4.2a n°1 | /            | 3                 | /               | 0,8  | non            |
| Figure 4.2a n°2 | /            | 3                 | /               | 5,0  | oui            |
| Figure 4.2a n°3 | /            | 3                 | /               | 2,6  | oui            |
| Figure 4.3 n°1  | /            | 3                 | /               | 5,0  | oui            |
| Figure 4.3 n°2  | /            | 3                 | 5,0             | /    | oui            |

de l'étape de réticulation, le porogène est plus ou moins piégé dans la masse polymère. Plus elle est courte, plus il sera facile d'éliminer le porogène par la suite.

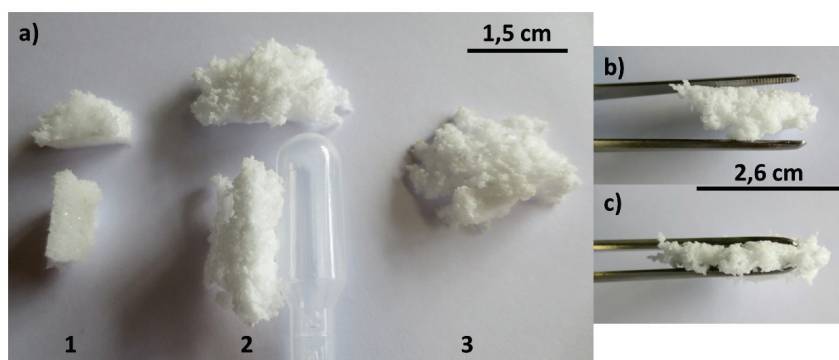


**Figure 4.1** – Photographies d'éponges en PDMS obtenues par mélange de sucre en poudre et de la solution polymère après réticulation de six heures (a et b) ou douze minutes (c). Après lavage à l'eau, les faces internes (b et c) ont une macroporosité différente. L'éponge réticulée six heures reste rigide et ferme, alors que celle réticulée douze minutes est plus poreuse et plutôt souple, ce qui pourrait s'expliquer par une meilleure élimination du sucre au cours de l'étape de lavage.

Le porogène ayant été retiré dans le cas d'une réticulation pendant douze minutes, le matériau possède alors une porosité lui permettant d'être souple, élastique et compressible (Figure 4.1c), contrairement à l'échantillon réticulé six heures (Figure 4.1a et b). Le choix d'une réticulation à 120 °C pendant douze minutes a été fait pour la suite des expériences.

Afin que le solvant servant à dissoudre le pré-polymère s'évapore facilement avant l'étape de réticulation, l'acétate d'éthyle ( $T_{eb} = 77\text{ °C}$ ) a été remplacé par le diéthyl éther ( $Et_2O$ ,  $T_{eb} = 35\text{ °C}$ ) qui permet une évaporation plus facile, et évite donc l'ébullition du solvant lors de l'étape de réticulation en cas de traces résiduelles.

Un second type d'essai a consisté à remplacer le sucre en poudre par le chlorure de sodium (sel) selon le même protocole que précédemment. L'acétate d'éthyle a été substitué par 3 mL de diéthyl éther (Figure 4.2a-1). Cette fois-ci, pour dissoudre la base PDMS, il est nécessaire d'utiliser un plus grand volume de diéthyl éther. Le matériau polymérisé reste rigide après le lavage à l'eau. Il est possible qu'une partie des grains de sel n'ait pas été dissoute.



**Figure 4.2** – Photographies d'éponges en PDMS sur sel en poudre, après lavage à l'eau. a-1) Éponge après mélange de sel en poudre et de la solution PDMS : l'éponge reste plutôt rigide et ferme. a-2 et 3) Éponges après centrifugation du mélange sel en poudre/solution PDMS. b) et c) Éponge (a-2) avant et pendant compression manuelle : l'éponge est souple et élastique, mais manque de tenue.

Certains auteurs [143,212] préconisent l'utilisation d'une étape de centrifugation pour favoriser le contact entre les grains et améliorer l'interconnexion de la porosité du matériau final. La solution polymère contenant le sel a donc été centrifugée pendant dix minutes à 2500 rpm (rotations par minute) comme décrit par Sin *et al.* [212].

Suite à l'étape de centrifugation, si une partie de la solution polymère est encore visible au-dessus du précipité, deux choix sont possibles [212]. Le premier est de retirer l'excédent de solution polymère à l'aide d'une pipette. Le second consiste à ajouter de nouveau des particules de porogène et à répéter l'étape de centrifugation, et ce jusqu'à disparition de la solution polymère. A la suite de quoi, le mélange sel-polymère peut être séché à l'air, sous vide, lyophilisé ou réticulé dans une étuve [212]. Au final, le matériau est lavé de son porogène par immersion dans l'eau, afin de créer la porosité [143].

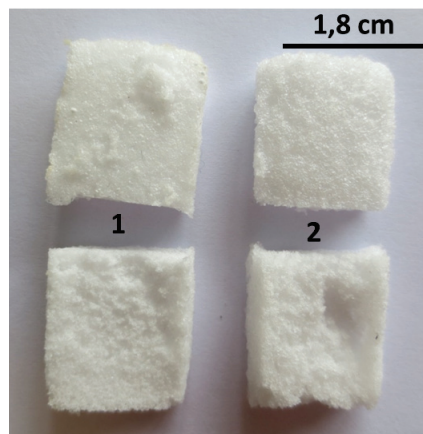
Dans notre étude, ces deux choix ont été testés. L'échantillon à droite (n°3) sur la Figure 4.2a correspond au retrait de l'excédent tandis que l'échantillon du milieu (n°2) correspond à l'ajout de porogène (Tableau 4.1). Les matériaux ont été réticulés pendant douze minutes à 120 °C, après une étape préliminaire d'évaporation à l'air du solvant pendant trente minutes. En comparaison avec l'échantillon n°1, la masse de porogène a été augmentée dans le cas de l'échantillon n°3 pour obtenir une quantité de précipité plus grande après centrifugation, et donc un matériau de plus grand volume. Ces deux échantillons sont moins rigides que l'échantillon à gauche (n°1) sur la Figure 4.2a qui correspond à un protocole sans centrifugation. L'étape de centrifugation permet d'obtenir des échantillons plus souples, moins compacts et plus élastiques.

Les Figures 4.2b et c montrent le comportement avant et pendant la compression manuelle de l'échantillon n°2. Après relaxation, l'éponge reprend sa forme initiale. Ces deux échantillons sont souples, compressibles et élastiques, même si l'échantillon n°3 semble plus fragile. Ainsi l'ajout d'une grande quantité de porogène semble induire une légère amélioration des propriétés mécaniques du matériau. Une mise en forme spécifique du précipité pourrait peut-être permettre de meilleurs propriétés de résistance aux cycles de compression.

Dans le but d'optimiser les matériaux obtenus, le procédé SCPL en présence de centrifugation a été repris en moulant le précipité dans un moule en silicone après la (ou les) centrifugation(s).

Le tout est placé à l'étuve à 120 °C pendant huit minutes pour faire une première réticulation. Après quoi, le matériau est retiré de son moule en silicone pour poursuivre la réticulation et atteindre au total les douze minutes. Le retrait du matériau en cours de réticulation permet à l'éponge de conserver la forme donnée, tout en évitant qu'elle ne reste accrochée au moule en silicone. Ces échantillons ont été réalisés par introduction du porogène dans la solution polymère en deux fois et donc avec deux étapes de centrifugations à 2500 rpm pendant dix minutes (Tableau 4.1).

La Figure 4.3 montre les éponges obtenues par cette méthode. Elles sont souples, élastiques et compressibles. Leur tenue mécanique semble meilleure que celle des échantillons non moulés. Contrairement au mélange simple des réactifs, l'étape de centrifugation permet de compacter les grains de porogène tout en permettant une dissolution facile de ces derniers. Ainsi le matériau final possède une plus grande porosité et ne semble plus contenir de porogène suite à l'étape de lavage.



**Figure 4.3** – Photographie d'éponges en PDMS par centrifugation et moulage. Faces en contact avec l'air (en haut) et avec le moule (en bas). L'éponge à base de sel (1) ressemble fortement à celle à base de sucre (2). Les éponges ont une meilleure tenue mécanique que les essais précédents sans moulage.

#### 4.2.2 Porogène compact

D'autres auteurs préfèrent utiliser des porogènes déjà mis en forme pour réaliser la méthode de SCPL sur un structurant en trois dimensions [142, 178]. Le porogène ayant déjà une morphologie en trois dimensions, il ne reste plus qu'à introduire la solution polymère au sein de ce structurant. Ceci permet donc de supprimer l'étape de centrifugation.

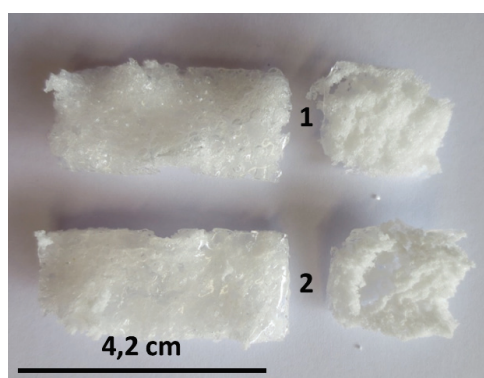
Un premier porogène compact a été préparé en tassant des poudres (sucre ou sel humidifié) dans un moule en silicone. La quantité d'eau est assez faible mais suffisante pour jouer le rôle de liant ( $\leq 1$  mL pour 5 g de poudre). L'ensemble est ensuite séché à température ambiante pendant trois-quatre jours [142].

La solution de PDMS est ensuite coulée sur le structurant toujours présent dans son moule en silicone. Ensuite le tout est placé à l'étuve à 120 °C pendant douze minutes. La Figure 4.4 montre les échantillons obtenus avec du sucre en poudre (échantillon n°1) et du sel (échantillon

n°2). Les conditions opératoires sont regroupées dans le Tableau 4.2. Le structurant n'étant pas présent jusqu'en haut du moule, une partie de la solution de PDMS a donc été réticulée sans matière porogène, d'où une surface compacte, transparente et brillante de PDMS sur la face de l'éponge en contact avec l'air (Figure 4.4 partie de gauche). De plus, l'éponge est difficile à retirer du moule après réticulation du fait de l'accroche avec ce dernier.

**Tableau 4.2** – Composition des mélanges réactionnels pour l'élaboration d'éponges en PDMS à base de porogène compact.

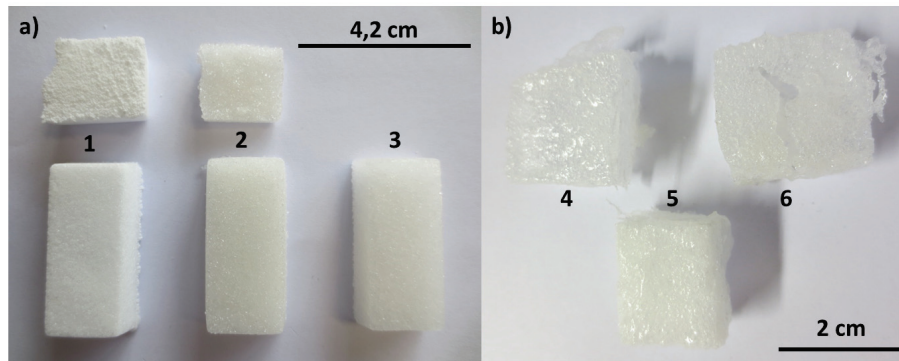
| Echantillons    | Base PDMS (g)/<br>agent réticulant (g) | Et <sub>2</sub> O (mL) | Structurant (g) |      |
|-----------------|----------------------------------------|------------------------|-----------------|------|
|                 |                                        |                        | sucré           | NaCl |
| Figure 4.4 n°1  | 1,6 / 0,16                             | 5                      | 5,0             | /    |
| Figure 4.4 n°2  | 1,6 / 0,16                             | 5                      | /               | 5,0  |
| Figure 4.5b n°4 | 0,8 / 0,08                             | 3                      | 2,1             | 2,1  |
| Figure 4.5b n°5 | 0,8 / 0,08                             | 3                      | 2,6             | /    |
| Figure 4.5b n°6 | 0,8 / 0,08                             | 3                      | 4,3             | /    |
| Figure 4.6 n°1  | 0,8 / 0,08                             | 3                      | /               | 2,6  |
| Figure 4.6 n°2  | 0,8 / 0,08                             | 3                      | /               | 4,5  |
| Figure 4.6 n°3  | 0,8 / 0,08                             | 3                      | 2,6             | /    |



**Figure 4.4** – Photographie d'éponges en PDMS par coulée sur sucre ou sel en poudre, après lavage à l'eau. Faces en contact avec l'air (à gauche) et faces en contact avec le moule (à droite). 1) Eponge sur sucre. 2) Eponge sur sel.

Afin de respecter plus précisément le protocole de Choi *et al.*, les structurants ont été retirés de leur moule après leur séchage (température ambiante pendant plusieurs jours) avant de réaliser la SCPL. La Figure 4.5a présente différents structurants obtenus à partir de sel, sucre en poudre, et un mélange 50:50 en masse de chacun respectivement. Le mélange de deux types de porogène permet de moduler la porosité finale du matériau. Selon Choi *et al.* [142], cela permet d'augmenter les capacités d'absorption des éponges PDMS. La porosité des structurants ainsi compactés semble différente selon le porogène utilisé. Le structurant à base de sel semble plus solide et de porosité plus fine que celui au sucre.





**Figure 4.5** – Photographies d'éponges en PDMS à base de structurant compact. a) Différents structurants compacts réalisés au laboratoire à partir de sel (à gauche), de sucre (au milieu) et d'un mélange 50:50 sel/sucre en poudre (à droite). b) Eponges obtenues à partir de ces structurants. b-4) A partir de 50:50 sel/sucre, l'éponge est constituée de peu de matière interne. b-5) A partir d'un morceau de sucre commercial, l'éponge est souple, élastique. b-6) A partir de sucre compacté, l'éponge est simplement constituée d'une peau rigide de PDMS.

Lorsque les structurants sont secs, ils sont alors placés dans la solution polymère qui s'absorbe par capillarité. Dans notre étude, l'absorption est divisée en plusieurs cycles : cinq minutes d'absorption suivies de cinq minutes d'évaporation du solvant (le diéthyl éther) sous la hotte à température ambiante. Ces étapes sont répétées jusqu'à absorption totale de la solution polymère, soit environ sept fois, pour obtenir le matériau final. Pour que ses propriétés soient homogènes, la face du structurant en contact avec la solution polymère est changée à chaque cycle d'absorption. Comme précédemment, les matériaux sont ensuite réticulés à 120 °C pendant douze minutes avant lavage à l'eau distillée pour retirer le porogène.

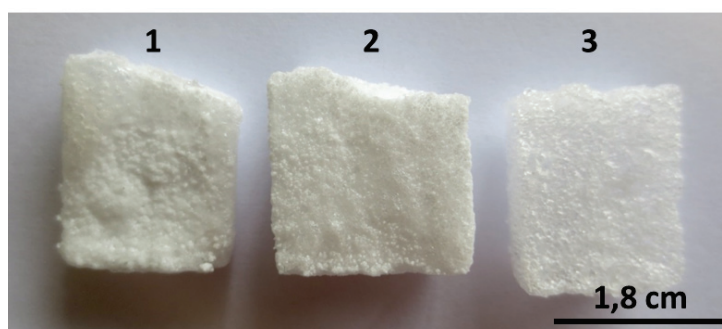
La Figure 4.5b montre les matériaux obtenus suite à cette technique d'imprégnation. L'échantillon n°4 correspond au structurant 50:50 sel/sucre, l'échantillon n°5 à un morceau de sucre commercial et l'échantillon n°6 au structurant à base de sucre. Ce dernier échantillon est simplement formé par une peau rigide de PDMS. L'échantillon n°4 contient très peu de matière lui aussi. La composition de ces échantillons est présentée dans le Tableau 4.2. L'échantillon n°5 présente les meilleures propriétés et sera discuté un peu plus tard dans ce chapitre. Dans le cas du structurant compact à base de sel réalisé au laboratoire, l'échantillon obtenu est présenté sur la Figure 4.6.

Le manque de matière à l'intérieur des échantillons pourrait être le résultat d'eau résiduelle à l'intérieur du structurant qui a donc fait fondre le porogène, et/ou à une trop faible quantité de la solution polymère au vue de la masse de porogène utilisée. En effet, bien que la masse de porogène utilisée soit identique, le passage d'un porogène sous forme de poudre (amas de grains) à un porogène en trois dimensions induit une plus grande porosité dans ce dernier structurant. La quantité de solution polymère étant la même, mais pour un volume apparent plus important, l'enrobage du structurant sera alors moins efficace, d'où un manque de matière au sein de l'éponge finale.

Pour résoudre ce problème, de nouveaux échantillons ont été testés en réduisant la quantité de porogène pour créer le structurant (Tableau 4.2).



La Figure 4.6 montre les échantillons obtenus à partir des structurants réalisés au laboratoire. Les éponges réalisées à partir du sel semblent avoir une porosité plus fine que celles à base de sucre, et possèdent une bonne tenue mécanique. De même que précédemment, l'utilisation d'un structurant à base de sucre réalisé au laboratoire résulte en une éponge quasi vide formée d'une coque externe de polymère. Il est possible que l'eau, présente dans les structurants, induise une solubilisation partielle du sucre. La porosité du structurant peut alors être bouchée, empêchant ainsi la solution polymère de diffuser à l'intérieur.

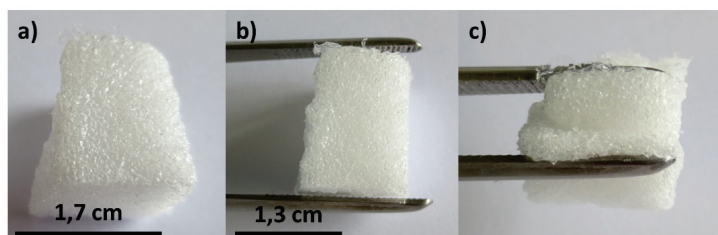


**Figure 4.6** – Photographie d'éponges en PDMS par capillarité. Faces en contact avec l'air sur structurant à base de sel (1 et 2) et de sucre (3). En utilisant le sel, les éponges sont plus denses en matière.

En comparant ces échantillons avec ceux obtenus par centrifugation et moulage du précipité, il est évident que les éponges à base de sel par capillarité ont de meilleures propriétés de résistance mécanique, du fait de leur densité de matière accrue. Elles seront moins sensibles à une déformation irréversible, tout en gardant une grande compressibilité. La densité de l'échantillon n°2 est reportée plus loin dans le Tableau 4.4. Dans le cas du sucre, le procédé par centrifugation et moulage semble plus approprié. En effet, malgré plusieurs jours de séchage à l'air, les structurants à base de sucre résultent en une éponge quasi vide. L'eau ajoutée pour former le structurant solubilise probablement plusieurs grains de sucre, qui malgré l'évaporation de l'eau, ne peuvent retrouver leur forme cristalline. Ainsi, les grains à proximité sont collés entre eux et ne forment donc pas de porosité. La solution polymère ne pouvant alors pas s'insérer dans le structurant.

Pour éviter ce phénomène, des morceaux de sucre commerciaux ont été utilisés comme porogènes compacts comme décrit par Han *et al.* [178]. La composition de la solution polymère est toujours la même : 0,8 g de base PDMS ; 0,08 g d'agent réticulant ; 3 mL de diéthyl éther. Les morceaux de sucre ont une masse entre 2,5 et 3 g. La méthode d'imprégnation par capillarité a de nouveau été utilisée en changeant de face à chaque cycle. Au total, six cycles sont réalisés : cinq minutes d'immersion, cinq minutes de séchage à l'air/évaporation sous une hotte. Par la suite, le matériau est réticulé douze minutes à 120 °C, puis lavé dans un volume d'eau pendant une nuit dans un bain ultrasonore.

Les éponges obtenues sont souples, élastiques, compressibles, reprenant leur forme initiale après relaxation, avec une répartition visuelle plutôt homogène du PDMS (Figure 4.7).



**Figure 4.7** – Photographies d'éponges en PDMS par capillarité sur morceau de sucre commercial. a) Eponge après lavage à l'eau. b) et c) Eponge avant et pendant compression manuelle : l'éponge est souple et élastique, pas de déformation visible.

Des essais de variation de composition du mélange réactionnel ont été testés sur ce type d'éponge pour moduler les propriétés mécaniques des éponges en PDMS (Tableau 4.3).

**Tableau 4.3** – Variations de la composition des éponges en PDMS sur morceau de sucre.

| Base PDMS (g) | Agent réticulant (g) | Et <sub>2</sub> O (mL) | Structurant (g) |
|---------------|----------------------|------------------------|-----------------|
| 0,4           | 0,04                 | 3                      | 2,7             |
| 1,2           | 0,12                 | 4                      | 2,9             |
| 0,8           | 0,04                 | 3                      | 3,0             |
| 0,8           | 0,13                 | 3                      | 3,0             |

Toutes les éponges ainsi obtenues sont compressibles. Le premier essai correspond à une diminution de la concentration en PDMS en gardant le même rapport entre base et agent réticulant (10:1). L'éponge obtenue semble beaucoup plus souple que précédemment, contrairement au deuxième essai où la concentration en PDMS est augmentée et où l'éponge obtenue est plus rigide, plus dure. Les deux derniers essais semblent très proches. Néanmoins, la diminution de la quantité d'agent réticulant donne une surface plus collante à l'éponge.

Malgré ces essais, le choix fut fait de conserver les quantités initiales utilisées pour ce protocole, donnant les éponges illustrées sur la Figure 4.7. En variant la concentration en PDMS de la solution polymère, il est possible de modifier la souplesse des éponges. Ainsi, une forte concentration en PDMS rend l'éponge plus rigide. Certes le matériau final doit être souple, mais une trop grande souplesse rendrait l'éponge trop facilement déformable sous des cycles de compression-décompression, perdant au final toute tenue mécanique. De même, les cycles de compression pourrait entraîner des fractures au sein d'une éponge un peu trop rigide. Comme décrit précédemment, la diminution de la quantité d'agent réticulant induit l'apparition d'une surface collante, ce qui n'est pas souhaitable pour l'utilisation du matériau. De plus, la diminution de la proportion d'agent réticulant réduit le nombre de liaisons entre les chaînes polymères et donc fragilise son réseau tridimensionnel. C'est pourquoi le rapport 10:1 entre la base PDMS et l'agent de réticulation est conservé.

La technique SCPL par capillarité à partir d'un morceau de sucre commercial semble donner les meilleurs résultats au niveau porosité, élasticité, souplesse et comportement sous compression. Ces meilleurs résultats sont également liés à une plus grande similitude en terme de compaction pour les sucres commerciaux que pour ceux préparés au laboratoire à partir de poudre. Ce

protocole a donc été sélectionné pour l'insertion de nanotubes de carbone en vue d'obtenir des éponges de carbone hydrophobes et élastiques, pour la dépollution des eaux par absorption.

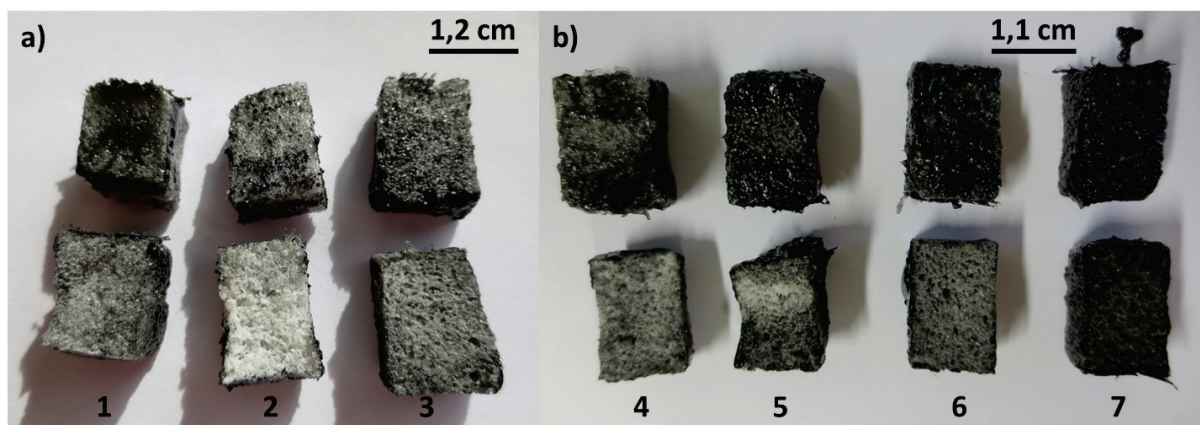
### 4.3 Influence de l'ajout de charges carbonées

#### 4.3.1 Nature des charges carbonées ajoutées dans les éponges en PDMS

Afin d'augmenter l'hydrophobie naturelle du PDMS, des charges carbonées ont été ajoutées lors du procédé de fabrication. En dehors de leur caractère hydrophobe, ces charges peuvent éventuellement créer une nano-rugosité supplémentaire au sein du matériau et donc exalter ses propriétés hydrophobes.

Dans le cadre de cette étude, différentes charges carbonées ont été testées : nanotubes de carbone multi-parois bruts (Graphistrength C100, Arkema), oxydés par  $\text{HNO}_3$  à 60% pendant cinq heures et du graphite. Le protocole d'oxydation des nanotubes de carbone a été décrit précédemment dans le Chapitre 3.

Les premiers essais d'élaboration d'éponges en PDMS additivées par des charges carbonées ont été réalisés avec l'ajout de 4 et 10 mg de nanotubes de carbone, soit 0,5% et 1,25% par rapport à la masse de base PDMS (Figure 4.8). Contrairement au protocole établi par Han *et al.* [178] où les éponges en PDMS absorbent une solution de nanotubes de carbone dispersés dans le diméthylformamide, notre protocole de création des éponges est le même que celui des éponges en PDMS par capillarité sur morceau de sucre. Simplement, les nanotubes de carbone sont dispersés dans les 3 mL de diéthyl éther au préalable à l'aide d'un bain ultrasonore (40 kHz) pendant trois minutes.



**Figure 4.8** – Photographies d'éponges en PDMS additivées de 4 mg ou 10 mg de nanotubes de carbone, faces externes (en haut) et faces internes (en bas). a) Premiers essais avec une répartition peu homogène des nanotubes bruts (1 - 4 mg, et 2 - 10 mg) et oxydés (3 - 4 mg). L'échantillon en présence de 10 mg de nanotubes bruts (2) montre clairement que ces nanotubes sont moins bien entraînés par le solvant lors du processus de capillarité que les nanotubes oxydés. b) Deuxièmes essais avec les mêmes concentrations et les mêmes type de nanotubes de carbone : brut (4 - 4 mg, 5 - 10 mg) et oxydé (6 - 4 mg, 7 - 10 mg).

Les premiers essais d'ajout de nanotubes de carbone montrent une répartition des charges peu homogène à l'intérieur comme à l'extérieur de l'éponge. Ceci est d'autant plus vrai avec

les nanotubes de carbone bruts, ce qui prouve que l'oxydation permet aux nanotubes d'avoir une meilleure affinité avec le diéthyl éther, et donc de mieux être entraînés lors du processus de montée par capillarité au sein du matériau.

Les deuxièmes essais montrent des résultats améliorés comparativement aux premiers. La durée de mise en contact des faces a en effet une influence sur l'homogénéité de la répartition des charges. Cette fois-ci les nanotubes bruts (échantillons n°4 et 5) ont été un peu mieux entraînés, même avec une masse de 10 mg (échantillon n°5). Cependant, une zone claire est encore visible sur cet échantillon. Pour les échantillons avec nanotubes de carbone oxydés (échantillons n°6 et 7), que la quantité soit de 4 mg (échantillon n°6) ou de 10 mg (échantillon n°7), la répartition des charges semble très homogène à l'intérieur de l'éponge, comme à l'extérieur.

Le graphite utilisé est du type Timrex KS4 AA-269L (Timcal-Imerys). Comme dans le cas des nanotubes, le graphite est dispersé dans le diéthyl éther servant à dissoudre la base PDMS pendant trois minutes sous ultrasons. Contrairement aux nanotubes de carbone bruts, le graphite est facilement entraîné par le solvant au sein du morceau de sucre. Les échantillons obtenus sont donc similaires aux éponges obtenues en présence de nanotubes oxydés.

A partir de ces premiers résultats, l'étape suivante consiste à faire varier le taux de charges carbonées au sein de l'éponge pour en optimiser les propriétés.

#### 4.3.2 Variation de la quantité de charges carbonées dans les éponges en PDMS

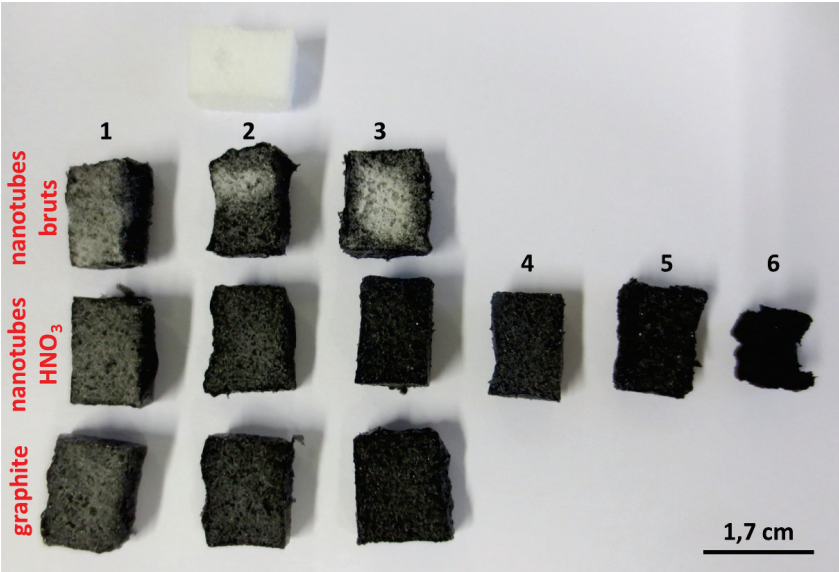
Les quantités de nanotubes de carbone et de graphite ont été augmentées jusqu'à 20,5 mg (soit 2,6% par rapport à la base PDMS) et même jusqu'à 100 mg dans le cas des nanotubes de carbone oxydés (soit 12,5%). La Figure 4.9 présente l'ensemble des éponges obtenues à partir de ces charges, comparées à l'éponge en PDMS sans ajout (en blanc sur la figure).

Comme précédemment, plus le taux de charge en nanotubes de carbone bruts est élevé, plus le centre de l'éponge PDMS reste blanc. Il est donc difficile d'avoir une répartition homogène avec ce type de nanotubes. Il est probable que le diéthyl éther ne soit pas le meilleur solvant pour disperser les nanotubes de carbone bruts, de sorte que ces derniers restent sous forme de pelotes.

Dans le cas de nanotubes de carbone oxydés, l'augmentation de la quantité de charges n'empêche pas une bonne répartition de ces derniers. Plus le taux de charge sera grand, plus l'éponge deviendra noire. Cependant, un taux de charge trop important comme dans le cas de l'échantillon n°6 (100 mg soit 12,5%) diminue fortement les propriétés d'élasticité et de résistance à la compression des éponges en PDMS. En effet, après compression manuelle, cette éponge restera déformée contrairement aux échantillons avec des taux de charge moins importants. L'ajout des nanotubes de carbone n'altère pas les propriétés de souplesse, d'élasticité et de compressibilité des éponges en PDMS dans la plupart des cas.

Le graphite quant à lui est également très bien entraîné par la montée du diéthyl éther au sein du matériau. La répartition des charges au sein de l'éponge est aussi très homogène. A l'oeil nu, les échantillons semblent être de couleur légèrement plus claire que les échantillons à base de nanotubes de carbone oxydés. Néanmoins, les éponges restent souples, élastiques et





**Figure 4.9** – Photographie des faces internes d’éponges en PDMS additivées de nanotubes de carbone (brut ou oxydé avec HNO<sub>3</sub> à 60% pendant cinq heures) ou de graphite. L’éponge blanche correspond à l’échantillon sans charge. Le taux de charge est croissant de gauche à droite pour chaque type de charges : 4 (noté 1) ; 10 ; 20,5 ; 30,5 (noté 4) ; 50 et 100 mg (noté 6). L’échantillon n°6 est resté déformée à la suite de la compression permettant d’éliminer l’eau de dissolution du structurant.

compressibles.

4.3.3 Densité et porosité

La densité du squelette polymère de divers échantillons a été mesurée par pycnométrie hélium et est répertoriée dans le tableau suivant (Tableau 4.4).

**Tableau 4.4** – Densité du squelette polymère des éponges en PDMS élaborées par différentes techniques et leur porosité.

| Echantillon                                                            | Densité<br>g/cm <sup>3</sup> | Porosité<br>(%) | Eponge<br>correspondante |
|------------------------------------------------------------------------|------------------------------|-----------------|--------------------------|
| sucre par centrifugation et moulage                                    | 1,32                         | 83,8            | n°2 Figure 4.3           |
| sel par centrifugation et moulage                                      | 1,21                         | 80,1            | n°1 Figure 4.3           |
| sucre moulé par capillarité                                            | 1,39                         | 80,8            |                          |
| sel moulé par capillarité                                              | 1,18                         | 80,5            | n°2 Figure 4.6           |
| morceau de sucre par capillarité                                       | 1,15                         | 81,4            | Figure 4.7               |
| morceau de sucre par capillarité et nanotubes bruts (0,5%, soit 4 mg)  | 1,18                         | 81,9            | n°4 Figure 4.8           |
| morceau de sucre par capillarité et nanotubes oxydés (0,5%, soit 4 mg) | 1,16                         | 82,8            | n°6 Figure 4.8           |

Les échantillons à base de sel ont une densité entre 1,18 et 1,21 g/cm<sup>3</sup>, tandis que les éponges réalisées à partir d’un morceau de sucre commercial, par capillarité, possède une densité entre 1,15 et 1,18 g/cm<sup>3</sup>. Ainsi les deux méthodes de préparation des éponges (par centrifugation-moulage, et, par capillarité) donnent des résultats très proches en terme de densité, en prenant

en compte les erreurs de mesure. Ces résultats restent par contre inférieurs aux échantillons « sucre par centrifugation » ou « sucre moulé par capillarité », qui ont une densité supérieure ( $d > 1,30 \text{ g/cm}^3$ ).

Par mesure à l'aide du kit de détermination pour balance de précision décrit dans les Annexes, les éponges en PDMS sans charge (à base de morceau de sucre par capillarité) ont une densité de  $1,02 \text{ g/cm}^3$  et une porosité de 79,8% dans l'éthanol absolu. A partir des résultats par pycnométrie hélium, la porosité des échantillons sur morceau de sucre peut être déterminée. Elle sera ainsi de 81,4% pour l'éponge sans charge, 81,9% et 82,8% en présence de nanotubes bruts et oxydés respectivement (Tableau 4.4). Les éponges en PDMS obtenues à partir de structurants fabriqués au laboratoire, ont une porosité de l'ordre de 80-81% dans l'ensemble.

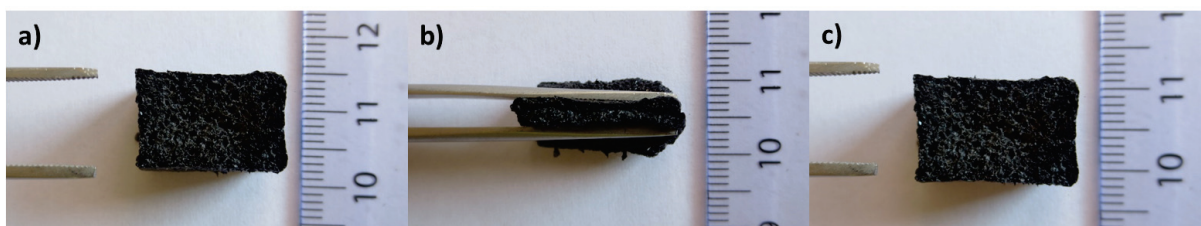
La différence entre les mesures obtenus par le kit et par pycnométrie hélium peut s'expliquer par la procédure d'analyse. Lors de la mesure par le kit de détermination, la densité du liquide de référence va dépendre de sa température, et impacter la valeur de la densité et de la porosité de l'échantillon. De plus, cette technique nécessite une bonne absorption du liquide de référence par l'éponge, ce qui induit une approximation sur la mesure le cas échéant. C'est pourquoi les résultats par pycnométrie hélium nous semble plus représentatifs.

Globalement les éponges en PDMS après ajout de nanotubes de carbone ont une porosité supérieure aux éponges cellulose après ancrage mécanique de nanotubes de carbone et dépôt de PDMS par capillarité (71,6-76,5%, déterminée par pycnométrie hélium). Elles devraient donc pouvoir absorber plus de solvants et de pétrole du fait de leur plus grande porosité.

#### 4.3.4 Propriétés mécaniques

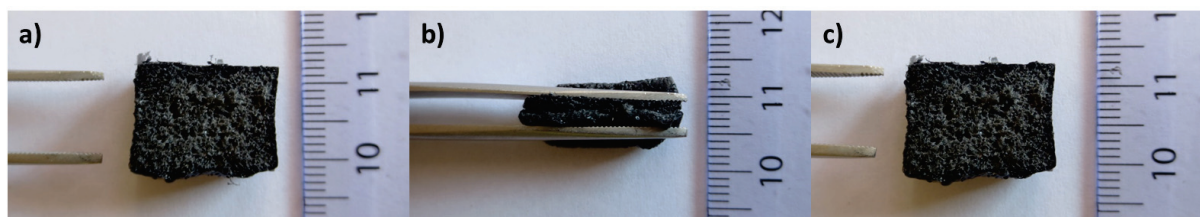
En vue d'une application des éponges en PDMS en tant qu'absorbant dans des cycles de compression-décompression, il est essentiel de savoir si les matériaux peuvent être comprimés et retrouver par la suite leur morphologie originale.

Pour cela, les éponges en PDMS additivées par les nanotubes de carbone oxydés (Figure 4.10) et le graphite (Figure 4.11) ont été comprimées manuellement dans une pince métallique.



**Figure 4.10** – Photographies d'une éponge en PDMS obtenue par capillarité sur morceau de sucre en présence de nanotubes de carbone oxydés (2,6 %m.). Eponge avant (a), pendant (b) et après (c) la compression manuelle. Après un taux de compression d'environ 77%, l'éponge retrouve sa forme originale après relâchement, du fait de ses propriétés d'élasticité.





**Figure 4.11** – Photographies d’une éponge en PDMS obtenue par capillarité sur morceau de sucre en présence de graphite (2,6 %m.). Eponge avant (a), pendant (b) et après (c) la compression manuelle. Après un taux de compression d’environ 80%, l’éponge retrouve sa forme originale après relâchement du fait de ses propriétés d’élasticité.

Du fait de leur porosité et de leurs propriétés élastiques, les éponges en PDMS additivées de charges carbonées sont compressibles sans conserver de déformation, sauf dans le cas d’un taux de charge trop important (100 mg soit 12,5% pour les nanotubes de carbone oxydés). Cette déformation est visible sur l’échantillon n°6 de la Figure 4.9.

Après compression des éponges dans un volume d’eau, aucune particule ou charge carbonée ne semble être partie de l’éponge. Ainsi la désorption des charges carbonées est très limitée, d’autant que celles-ci sont prises au sein de la matière polymère lors de la fabrication du matériau contrairement au protocole de Han *et al.* [178]

Ces matériaux sont donc a priori de bons candidats en tant qu’absorbants pour la dépollution.

### 4.3.5 Mouillabilité

Afin de mesurer le caractère hydrophobe des éponges en PDMS, la méthode de la goutte sessile a été utilisée. Les angles de contact en présence d’eau ont ainsi été déterminés (Tableau 4.5).

**Tableau 4.5** – Valeurs d’angles de contact obtenues en présence d’eau pour les éponges en PDMS à partir d’un morceau de sucre par capillarité.

| Echantillon                       | Angle de contact avec l’eau (°) |
|-----------------------------------|---------------------------------|
| Sans charge                       | $102 \pm 4$                     |
| CNT bruts (10 mg) n°5 Figure 4.8  | $109 \pm 11$                    |
| CNT oxydés (10 mg) n°7 Figure 4.8 | $107 \pm 6$                     |

La surface des éponges n’étant pas totalement plane, il est parfois difficile d’avoir une valeur représentative de la mouillabilité. Ce qui explique que les valeurs d’angle de contact obtenues ici, sont inférieures à la valeur obtenue pour une éponge cellulose recouverte de PDMS par capillarité ( $120^\circ$ ), mesurée dans le chapitre précédent. Néanmoins, les éponges en PDMS sont hydrophobes quelle que soit leur composition (avec ou sans charge) puisque les angles obtenus en présence d’eau sont supérieurs à  $90^\circ$ .

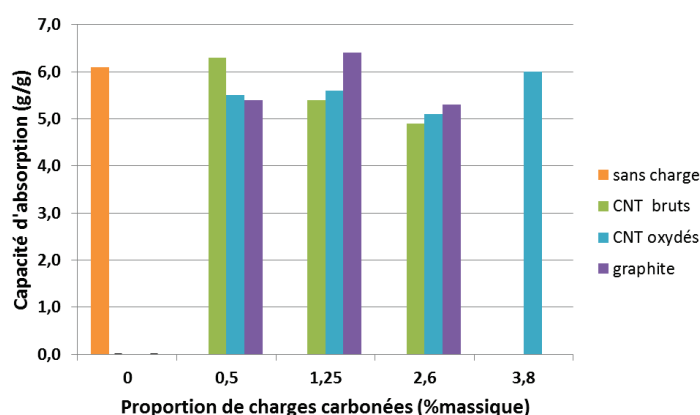
En présence de charges carbonées, l’éponge présente un angle de contact supérieur. En comparant les deux échantillons en présence de nanotubes de carbone (bruts et oxydés), et en prenant en compte l’écart-type, leur valeur d’angle de contact est sensiblement identique. Il est très difficile de juger si la nature chimique de surface des nanotubes de carbone a un réel impact ou non sur la mouillabilité. Certes les nanotubes oxydés ont un caractère moins hydrophobe que

les nanotubes bruts, mais leur pénétration au sein de l'éponge est plus importante.

#### 4.3.6 Capacité d'absorption

La capacité d'absorption des éponges en PDMS a été testée sur le pétrole brut. Pour cela, les éponges ont été coupées en deux dans le sens de la longueur, donnant ainsi un contact direct entre le coeur du matériau et le pétrole. Le protocole de mesure a été décrit dans le Chapitre 2 de cette partie.

La Figure 4.12 reprend les résultats obtenus pour ces mesures de capacités d'absorption. A noter que la capacité d'absorption de l'éponge en PDMS avec 30,5 mg de nanotubes de carbone oxydés, soit un taux de charge de 3,8% a été mesuré à 6 g/g, soit plus élevée que celle avec un taux de charge de 2,6%. N'ayant pas pu faire de répétitions de mesure sur ces échantillons, ces valeurs ne donnent qu'un bref aperçu de la capacité d'absorption de ces éponges.



**Figure 4.12** – Capacités d'absorption en pétrole brut des éponges PDMS réalisées par capillarité sur morceau de sucre avec et sans charges carbonées.

Avec des taux de charge supérieurs à 1%, les capacités d'absorption semblent plus importantes pour les échantillons en présence de nanotubes de carbone oxydés ou de graphite. En augmentant le taux de charge, l'éponge devrait devenir plus hydrophobe et donc absorber plus de pétrole. Cependant les résultats de la Figure 4.12 montrent le contraire sauf dans le cas de l'échantillon avec 3,8% de nanotubes de carbone oxydés.

Une étude plus approfondie serait nécessaire pour conclure clairement sur l'impact du taux de charge sur la capacité d'absorption des éponges en PDMS. Néanmoins il est évident que ces capacités restent assez faibles ( $< 7$  g/g) par rapport aux capacités d'absorption des autres matériaux absorbants à base de PDMS décrits dans la littérature (9 ou 11,5 g/g) [143,179] ou des autres matières précédemment citées dans le Chapitre 1.

### 4.4 Conclusion du chapitre B.IV

L'hydrophobie naturelle du poly(diméthylsiloxane) en fait une matière première de choix pour la réalisation d'éponges hydrophobes dépolluantes. Néanmoins, en fonction des techniques d'élaboration, les propriétés de ces éponges seront variables.

En fonction du porogène utilisé (sucre ou NaCl) et de sa mise en forme (poudre, moulé, en morceau), les éponges en PDMS obtenues peuvent être rigides ou souples, denses ou extrêmement poreuses, compressibles ou non, résistantes à la compression ou friables.

L'utilisation de porogène sous forme de poudre ne semble pas appropriée à l'élaboration du matériau final souhaité, sauf en cas d'étape supplémentaire de centrifugation et de moulage du précipité avant réticulation.

Néanmoins, les porogènes compacts et mis en forme au préalable présentent de meilleures propriétés mécaniques dans le cas du sel.

Cependant, la méthode d'élaboration la plus adéquate reste l'absorption d'une solution de PDMS par capillarité en utilisant un morceau de sucre commercial comme structurant. Les éponges sont alors souples, flexibles et compressibles.

Au cours de cette étude, plusieurs paramètres ont montré leur importance sur les propriétés finales du matériau : la concentration de la solution de PDMS, le rapport massique base : agent réticulant, la nature et la forme du porogène utilisé, la quantité et le type de charges carbonées.

La concentration de la solution en PDMS et le rapport base : agent réticulant auront un rôle sur la densité finale du matériau, sa souplesse ou sa rigidité. La quantité et le type de charges carbonées auront un impact sur les propriétés de mouillabilité du matériau.

Enfin le porogène aura un effet prépondérant sur la porosité du matériau et donc sur ses propriétés d'absorption. Choi *et al.* [142] décrivent l'importance du choix de la granulométrie du porogène (taille des grains) sur les propriétés finales du matériau, en insistant sur le fait qu'une granulométrie non homogène permettra d'obtenir de meilleures capacités d'absorption.

En utilisant le procédé d'élaboration par capillarité sur morceau de sucre, des charges carbonées ont été ajoutées au sein de l'éponge pour en améliorer les propriétés d'hydrophobie. Pour cela trois types de charges ont été testés : nanotubes de carbone multi-parois bruts, oxydés par  $\text{HNO}_3$  à 60% pendant cinq heures et du graphite.

Les nanotubes de carbone bruts ont une mauvaise affinité avec le diéthyl éther servant de solvant, limitant ainsi son ascension par capillarité au sein du structurant, contrairement aux deux autres types de charges. Plus le taux de charge est important, plus les éponges sont noires. Néanmoins, un taux de charge trop important peut impacter les propriétés mécaniques des éponges, en réduisant leur élasticité. Quelle que soit la quantité de charges ajoutée au matériau, aucune désorption n'est possible par compression, du fait du revêtement polymère, supprimant ainsi le risque de contamination du milieu lors de l'utilisation de l'absorbant.

Les éponges en PDMS ainsi obtenues présentent un caractère hydrophobe (angles de contact en présence d'eau supérieurs à  $100^\circ$ ) et une porosité de 81-83%, ce qui leur permet d'absorber entre cinq et sept fois leur poids en pétrole.

Malgré leur hydrophobie, leur élasticité et leur grande capacité de déformation réversible, les éponges en PDMS présentent de trop faibles capacités d'absorption pour être utilisées en tant qu'absorbant en cas de pollution des eaux. C'est pourquoi un nouveau protocole d'élaboration d'éponges hydrophobes et élastiques a été cherché. Nous nous sommes alors intéressés à la technique de pyrolyse sur des mousses en mélamine.



# Chapitre 5

## Eponges de carbone à base de mélamine pour la dépollution

### Résumé du chapitre

Dans ce chapitre, l'élaboration et la caractérisation d'éponges élastiques et hydrophobes à base de mélamine seront présentées. Ces éponges de carbone sont obtenues par simple carbonisation d'une mousse commerciale de mélamine ayant un réseau tridimensionnel interconnecté. Dans le cadre de notre étude, nous avons essayé de caractériser et de comprendre les effets du traitement de pyrolyse sur les propriétés des éponges (d'un point de vue physique, morphologique, chimique et mécanique) pour déterminer la meilleure procédure de carbonisation à faibles températures, pour obtenir les meilleures capacités d'absorption. La relation entre l'hydrophobie et l'évolution physico-chimique sous traitement thermique (processus de carbonisation, diffusion d'additifs, évolution de la porosité) a également été étudiée en détails.

Ainsi, les meilleurs matériaux peuvent être élaborés à partir d'un simple traitement par pyrolyse à des températures plutôt faibles de 500-600 °C, et sans l'introduction d'additifs ou d'étapes supplémentaires. Ils montrent d'excellentes capacités d'absorption (absorption entre 90 et 200 fois leur propre poids), une très grande porosité de 99,5%, une faible densité autour de 7 mg/cm<sup>3</sup> et des angles de contact en présence d'eau entre 120° et 140°, proche de la superhydrophobie. Les éponges de carbone ainsi préparées sont compressibles jusqu'à 80% de leur épaisseur, avec un module d'Young entre 0,63 et 0,80 kPa. Après une centaine de cycles de compression-décompression, elles conservent leur caractère hydrophobe, environ 81% de leur capacité d'absorption dans le cas du pétrole brut et une part de leurs propriétés élastiques (60% de reprise élastique pour l'échantillon à 500 °C).

Ces caractéristiques font de ces matériaux de fort intéressants absorbants pour le nettoyage des nappes de pétrole, ou le retrait d'huiles et de solvants organiques de l'eau, et en particulier, pour la récupération du polluant par simple compression de l'absorbant.



## 5.1 Introduction

Malgré les bonnes propriétés mécaniques démontrées par les éponges en poly(diméthylsiloxane), leurs trop faibles capacités d'absorption est un facteur extrêmement limitant pour leur utilisation dans le domaine de la dépollution des eaux. Nous nous sommes alors tournés vers une autre matière première pour nos éponges : les mousses en mélamine.

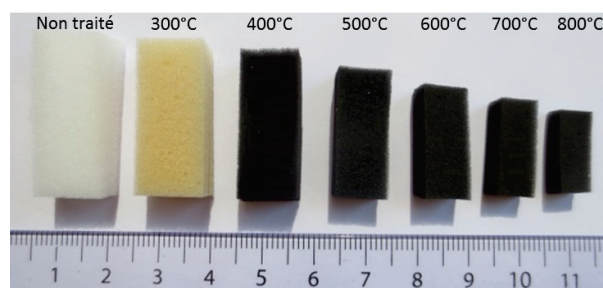
Récemment, les absorbants basés sur des éponges commerciales en mélamine ont fortement été étudiés [144, 146–150, 152, 186, 187, 206]. En tant que matière première, la mélamine est intéressante du fait de ces caractéristiques : un faible coût, une faible densité, une haute porosité, une bonne élasticité, sa propriété de retardateur de flamme et sa nature écologique. Néanmoins, la mélamine brute est hydrophile et des modifications chimiques sont nécessaires pour des applications en séparation pétrole/eau.

Plus récemment, de nombreux auteurs ont reporté l'intérêt d'appliquer un traitement de pyrolyse sur les éponges en mélamine, sous atmosphère inerte, pour obtenir un absorbant (super)hydrophobe. Ceci inclut les traitements de pyrolyse à des températures supérieures à 700 °C [152], ou des pyrolyses de pré-traitement avec des additifs en tant que revêtement [150, 206], ou des pyrolyses de post-traitement en présence d'additifs [148].

Dans ce travail, nous présenterons l'impact de la température du traitement de pyrolyse sur les différentes propriétés des éponges. A l'aide de différentes techniques de caractérisation, nous déterminerons l'évolution des propriétés physiques et chimiques sous l'effet de ce traitement thermique. Puis nous discuterons de l'impact de la température de carbonisation sur les propriétés d'absorption. Enfin nous analyserons l'impact de ce traitement sur les propriétés mécaniques.

## 5.2 Evolution des propriétés physiques avec le traitement thermique

La Figure 5.1 montre l'évolution macroscopique des éponges suite au traitement thermique de pyrolyse sous azote. Pour mieux comprendre les phénomènes qui se sont déroulés durant la carbonisation, différentes mesures physiques ont été réalisées sur l'ensemble des échantillons.

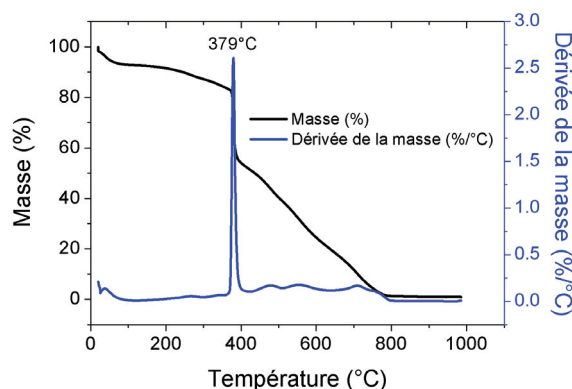


**Figure 5.1** – Photographies des éponges en mélamine non traitée (blanche) et carbonisées (brune et noires) entre 300 °C et 800 °C (de gauche à droite). La taille des échantillons diminue fortement sous l'effet de la pyrolyse.

Dans la suite de ce chapitre, les échantillons seront référencés selon leur température de pyrolyse en °C.

### 5.2.1 Analyse thermogravimétrique

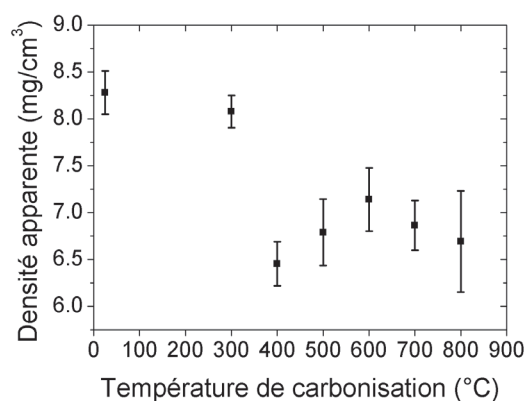
La courbe d'analyse thermogravimétrique (ATG) de l'éponge non traitée (Figure 5.2) montre trois pertes de masse sous atmosphère d'azote aux températures suivantes : 20-150 °C, 350-400 °C et 400-800 °C. La première perte de masse (7,5 %m.) jusqu'à 150 °C correspond à l'évaporation de l'eau absorbée et de l'humidité contenues dans l'éponge. La principale perte de masse (30,5 %m.) se produit entre 350 °C et 400 °C, et peut être associée à la rupture des ponts méthylène (HN-CH<sub>2</sub>-NH) de la structure de la mélamine. Au-delà de 400 °C, la perte de masse (52,7 %m.) est attribuée à la décomposition thermique du cycle triazine [147, 184, 235–237].



**Figure 5.2** – Courbe ATG de l'éponge en mélamine sous atmosphère d'azote avec une rampe de chauffage de 10 °C/min. La perte de masse principale se déroule à 350-400 °C, et correspond à la rupture des ponts méthylène.

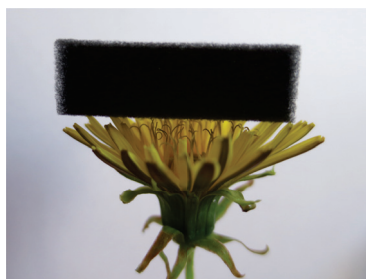
### 5.2.2 Densité

La densité apparente diminue de 8,3 mg/cm<sup>3</sup> pour l'éponge brute à 6,7 mg/cm<sup>3</sup> après un traitement thermique à 800 °C (Figure 5.3). La densité du squelette des éponges carbonisées a été mesurée autour de 1,5 g/cm<sup>3</sup> en utilisant le principe d'Archimède avec de l'huile de tournesol.



**Figure 5.3** – Densité apparente des éponges non traitée et carbonisées. La valeur pour les éponges carbonisées est comprise entre 6,7 et 8,1 mg/cm<sup>3</sup>.

La Figure 5.4 montre à quel point les éponges carbonisées à 500 °C sont légères.



**Figure 5.4** – Photographie d’une éponge en mélamine carbonisée à 500 °C déposée sur une fleur. Sa très faible densité ne provoque aucune déformation au niveau des pétales.

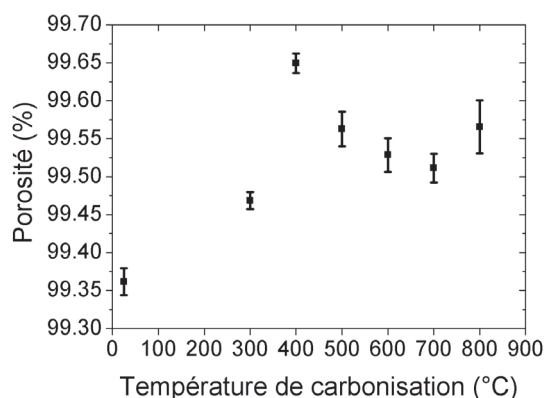
Les détails concernant la méthode de mesure de la densité du squelette sont présentés dans les Annexes.

### 5.2.3 Volume poreux et porosité

Sur la Figure 5.1, nous pouvons clairement voir que la pyrolyse implique une forte évolution du volume de l’éponge. Il en est de même au niveau du volume poreux, obtenu à partir du volume apparent et du volume du squelette. Ce paramètre diminue avec l’augmentation de la température du traitement thermique, du fait du rétrécissement du volume apparent des éponges.

Pour comparer les éponges entre elles, le volume poreux peut être divisé par la masse de l’échantillon. Le graphique obtenu montre la même tendance que celui de la porosité (Figure 5.5), c’est-à-dire que le traitement thermique a permis d’augmenter légèrement le volume poreux des éponges.

La porosité des mousses carbonisées quant à elle, a été trouvée autour de 99,5% (Figure 5.5).



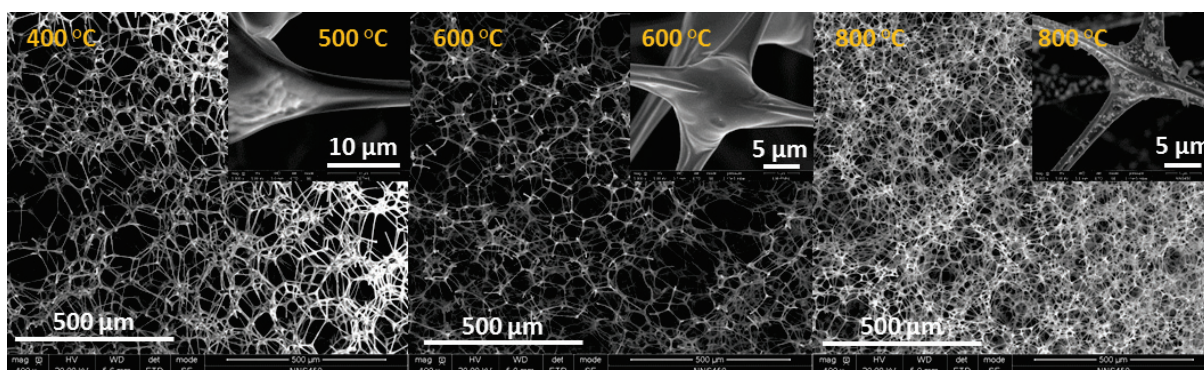
**Figure 5.5** – Porosité des éponges, obtenue par le volume apparent, le volume poreux et le volume du squelette, pour les éponges brute et carbonisées. Ce paramètre évolue en corrélation avec le traitement thermique.

Les détails sur le calcul de ces deux paramètres sont présentés dans les Annexes.

### 5.2.4 Structure à l'échelle microscopique

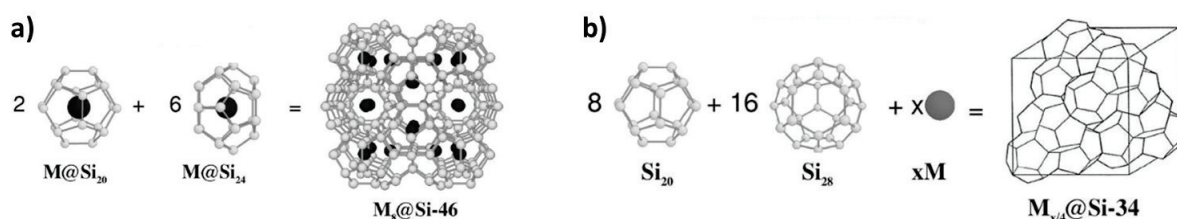
Considérons maintenant l'effet de la pyrolyse sur la micro-structure de ces éponges à base de mélamine, à l'aide d'une analyse par microscopie électronique à balayage (MEB).

Quel que soit la température utilisée pour la pyrolyse, les éponges gardent leur structure alvéolaire constituée d'un réseau tridimensionnel interconnecté de fibres triangulaires et concaves (Figure 5.6).



**Figure 5.6** – Images de microscopie électronique à balayage des éponges carbonisées à 400 °C, 600 °C et 800 °C (de gauche à droite). L'insert pour l'échantillon à 800 °C présente un dépôt sur les fibres contrairement aux échantillons à 500 °C et 600 °C. L'observation à un grossissement plus important pour l'échantillon à 400 °C n'est pas possible du fait de la décomposition de l'éponge sous l'effet du faisceau d'électron. La densification des échantillons avec le traitement thermique est observée.

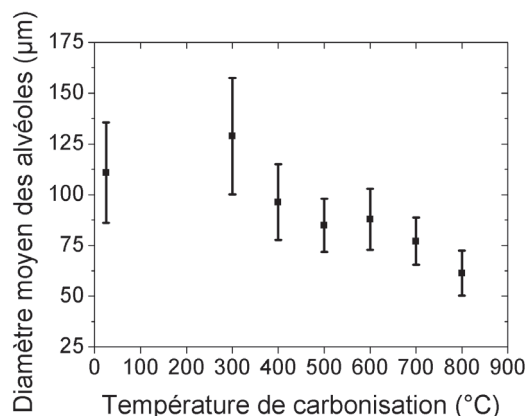
La structure est fortement poreuse, comme un nid d'abeille désorganisé, c'est-à-dire comme une structure de clathrate [238] ou de zéolithe. Les clathrates sont des composés d'inclusion pour lesquels un réseau tridimensionnel est composé de vastes cavités en formes de cages, au centre desquelles un second type de molécules peut s'insérer. On parle alors de « molécules hôte » ou « réseau hôte » [238, 239]. Les clathrates les plus étudiés en science des matériaux sont les clathrates de silicium ou de germanium (Figure 5.7).



**Figure 5.7** – Clathrates de siliucium. a) De type I. b) De type II.  $\text{Si}_{20}$  est composé de 12 faces pentagonales,  $\text{Si}_{24}$  et  $\text{Si}_{28}$  sont composés de 12 faces de pentagonales et de 2 et 4 faces hexagonales respectivement. Adapté de [238].

En comparant la structure obtenue à différentes températures de pyrolyse (Figure 5.6), une densification des échantillons est observée : plus la température de pyrolyse est forte, plus les alvéoles seront petites. Ainsi, la taille des pores (ou le diamètre des alvéoles) diminue d'un facteur 1,7 pour l'échantillon 400 °C et d'un facteur 2,9 pour l'échantillon à 800 °C comparé à l'éponge

brute. L'évolution de la géométrie des alvéoles observée dans les images MEB est montrée Figure 5.8, illustrant la diminution progressive du diamètre moyen des pores avec la température de pyrolyse. La valeur moyenne des côtés des alvéoles (ou arêtes) diminue de  $72 \pm 24 \mu\text{m}$  (pour  $400^\circ\text{C}$ ) à  $55 \pm 22 \mu\text{m}$  (pour  $600^\circ\text{C}$ ) et atteint finalement  $41 \pm 16 \mu\text{m}$  (pour  $800^\circ\text{C}$ ).



**Figure 5.8** – Diamètre moyen des alvéoles obtenu à partir des images MEB pour les éponges brute et carbonisées. Ce paramètre évolue en corrélation avec le traitement thermique.

L'évolution de la taille de pores est en corrélation avec la porosité (Figure 5.5). En effet, avec l'augmentation de la température du traitement thermique, la porosité diminue entre  $400^\circ\text{C}$  et  $700^\circ\text{C}$ , et, un dépôt a été observé sur les fibres des éponges traitées aux températures supérieures à  $600^\circ\text{C}$  (inserts, Figure 5.6). La nature de ce dépôt sera discuté plus loin dans ce chapitre.

### 5.3 Evolution des propriétés chimiques avec le traitement thermique

Pour obtenir une connaissance plus approfondie de l'évolution chimique des éponges sous traitement thermique, plusieurs techniques de spectroscopies vibrationnelles (infrarouge à transformée de Fourier ou FTIR, Raman) ont été associées à des méthodes d'analyse élémentaire et de spectroscopie à photoélectrons X (XPS).

#### 5.3.1 Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

La Figure 5.9 montre le spectre FTIR en ATR de l'éponge en mélamine non traitée et des éponges carbonisées à différentes températures. Le spectre de l'éponge brute de mélamine présente des pics à  $812$ ,  $1548$ ,  $2929$  et  $3374 \text{ cm}^{-1}$  qui sont assignés respectivement au mode de déformation (bending) du cycle triazine où les atomes d'hydrogènes sont substitués par des atomes d'azote dans la structure de la mélamine (Figure 5.10), l'élongation (stretching)  $\text{C}=\text{N}$  dans le cycle triazine, l'élongation (stretching)  $\text{C}-\text{H}$ , et  $\text{N}-\text{H}$  (des amines primaires et secondaires ou des groupes  $\text{OH}$ ) [147, 184, 240–242].

Les pics à  $1340$  et  $1481 \text{ cm}^{-1}$  sont assignés différemment selon les auteurs. Les pics dans la gamme  $1300\text{--}1500 \text{ cm}^{-1}$  peuvent être attribués soit à la déformation (bending) de la liaison  $\text{C}-\text{H}$  [147, 184], ou aux modes d'élongation (stretching)  $\text{C}-\text{N}$  du cycle s-triazine [235, 241–243].

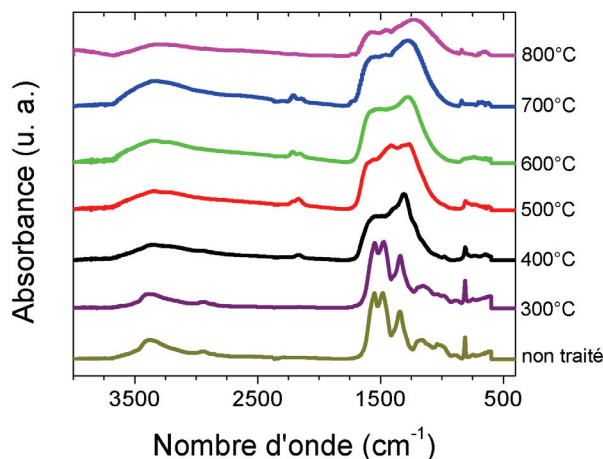


Figure 5.9 – Spectre infrarouge en ATR des éponges brute et carbonisées.

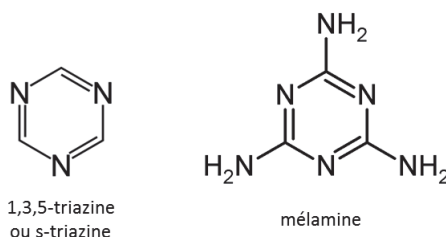


Figure 5.10 – Structures de la molécule de s-triazine et de mélamine.

Le spectre de l'échantillon 300 °C est très similaire à celui de l'éponge brute.

Les pics dans la région 1050-1700  $\text{cm}^{-1}$  disparaissent avec un traitement thermique dès 400 °C, pour former une bande très large. L'intensité du pic à 812  $\text{cm}^{-1}$  (déformation/bending s-triazine) diminue progressivement durant le traitement thermique. Cette disparition semble être en relation avec la croissance d'un ou deux pics dans la plage 2150-2215  $\text{cm}^{-1}$ , attribués à l'élongation (stretching) de  $\text{C}\equiv\text{N}$  (ou  $\text{C}\equiv\text{C}$ ) [241,242,244].

En combinant les résultats obtenus par ATG et FTIR, plusieurs auteurs ont suggéré un mécanisme pour la dégradation thermique de la mélamine [183,184,236,237]. Jusqu'à 350 °C, plusieurs réactions peuvent avoir lieu telles que l'évaporation de l'eau, l'élimination du formaldéhyde à partir des liaisons éther pour former les ponts méthylène [183,184,236], la dégradation des molécules libres de mélamine, la dégradation des groupes résiduels méthylol.

Entre 350 °C et 400 °C, la rupture ou scission des ponts méthylène se produit. Le sous-produit subit alors un certain nombre de réaction de dimérisation avec un rejet de gaz  $\text{N}_2$ . À partir de 400 °C et jusqu'à 600 °C, ces réactions de dégradation continuent de sorte que la mélamine subit des condensations inter-cycles en melem, melam et autres produits de condensation [235]. Ainsi, la condensation thermique de la mélamine rejette de l'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ).

Au-delà de 600 °C, la décomposition complète des cycles triazine et autres produits organiques conduit à la disparition de tous les pics qui deviennent une seule et même bande large dans le spectre infra-rouge. La rupture des cycles triazine a été identifiée entre 600 °C et 675



°C [183, 184, 236].

### 5.3.2 Spectroscopie Raman

Le spectre Raman (Figure 5.11) de l'éponge brute montre un pic intense à  $972\text{ cm}^{-1}$ , caractéristique des modes de respiration du cycle triazine de la mélamine [182, 245, 246]. Deux autres bandes Raman sont caractéristiques de la mélamine :  $673\text{--}676\text{ cm}^{-1}$  et  $975\text{--}982\text{ cm}^{-1}$ .

La première correspond au mode vibrationnel de déformation dans le plan, et la seconde, au mode vibrationnel de respiration du cycle triazine [246, 247]. En général, le pic à  $673\text{--}676\text{ cm}^{-1}$  est utilisé pour l'identification de la mélamine, mais ce pic peut disparaître si le cycle de la mélamine est substitué [245] en particulier sous méthylation.

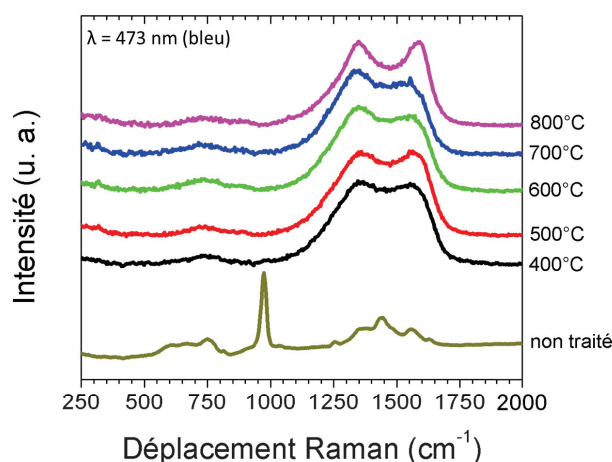


Figure 5.11 – Spectre Raman des éponges brute et carbonisées.

A partir de la température de pyrolyse de  $400\text{ °C}$ , le pic à  $972\text{ cm}^{-1}$  disparaît et deux nouveaux pics correspondant à la bande D ( $1343\text{--}1358\text{ cm}^{-1}$ ) et à la bande G ( $1538\text{--}1573\text{ cm}^{-1}$ ) du carbone graphitique apparaissent. La bande D correspond au désordre induit par les modes de respiration dans les cycles, et, la bande G aux modes d'élongation de la liaison C-C à la fois dans les cycles et les chaînes carbonées [244]. L'apparition de ces deux pics prouve que le cycle triazine se transforme en cycle de carbone sous l'effet de la pyrolyse dès  $400\text{ °C}$ .

Ainsi, les éponges carbonisées sont faites d'un réseau de carbone de type  $\text{sp}^2$ , et cela confirme la formation d'éponges de carbone. La diminution de la largeur de la bande D et G est observée avec l'augmentation de la température de pyrolyse, ce qui constitue une signature du processus de carbonisation.

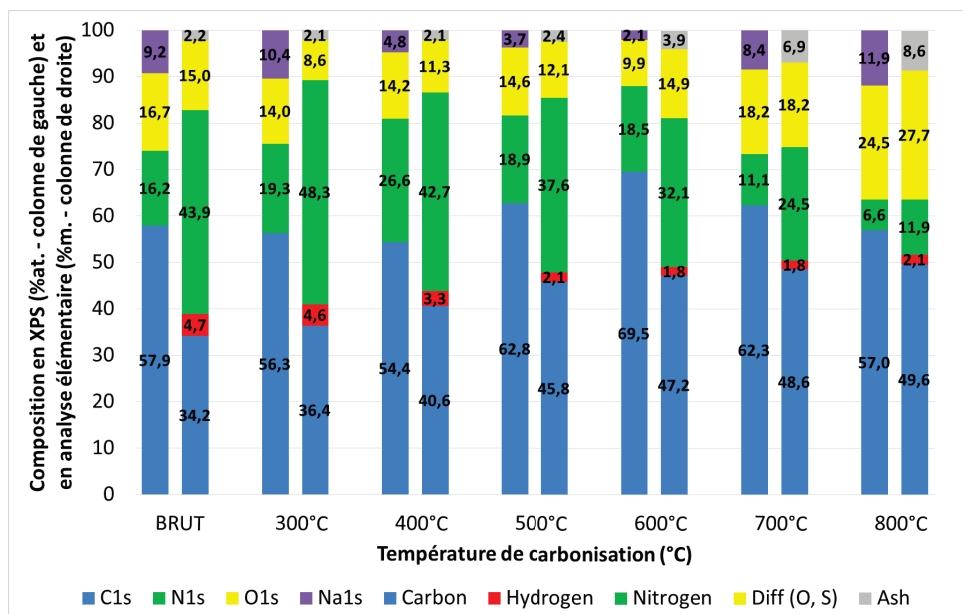
### 5.3.3 Analyse Élémentaire

L'analyse élémentaire révèle quant à elle, la présence d'atomes de carbone, azote, hydrogène et oxygène (Figure 5.12). Pour les basses températures de pyrolyse (jusqu'à  $400\text{ °C}$ ), le composant le plus important est l'azote ( $> 42\text{ \%m.}$ ) suivi par le carbone (entre  $34$  et  $41\text{ \%m.}$ ).

Au-dessus de  $400\text{ °C}$ , le principal composant est le carbone ( $45\text{--}50\text{ \%m.}$ ). Pour les températures de pyrolyse supérieures à  $500\text{ °C}$ , la quantité d'azote diminue jusqu'à  $12\text{ \%m.}$ , alors que

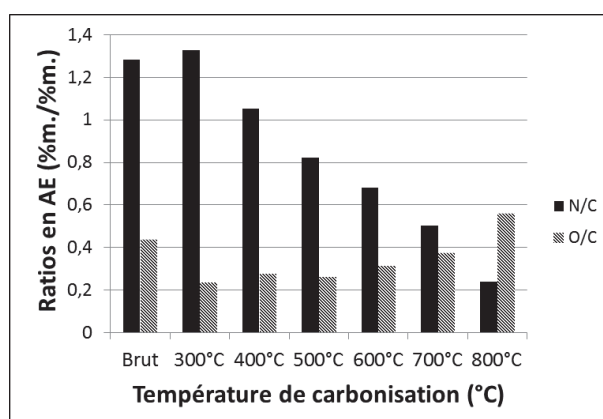
celle en oxygène augmente jusqu'à 28 %m.. Ceci est en adéquation avec le traitement de pyrolyse où l'ammoniac ( $\text{NH}_3$  gazeux) est rejeté comme décrit précédemment.

Dans l'ensemble, la quantité de cendres augmente avec la température de pyrolyse, mais devient plus importante au-delà de 600 °C. Le bisulfite de sodium contenu dans le copolymère initial se transforme probablement en formes oxydées de sodium aux températures supérieures à 600 °C, qui sont présentes dans les cendres.



**Figure 5.12** – Composition des échantillons brut et carbonisés déterminée par spectroscopie de photoélectrons X (colonne de gauche en %at.) et par analyse élémentaire (colonne de droite en %m.).

La comparaison des ratios entre carbone, azote et oxygène par analyse élémentaire est montrée Figure 5.13.



**Figure 5.13** – Ratios N/C et O/C à partir de la composition de l'éponge (%m.) en analyse élémentaire.

Le ratio N/C diminue pour les températures au-dessus de 400 °C, tandis que le ratio O/C augmente pour les températures de traitement thermique à partir de 500 °C. Cela confirme que

le carbone est bien la composante principale des éponges carbonisées malgré une forte oxydation observée aux températures supérieures à 600 °C. Cette oxydation pourrait être due à l'exposition à l'air de l'éponge carbonisée après le traitement thermique.

### 5.3.4 Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

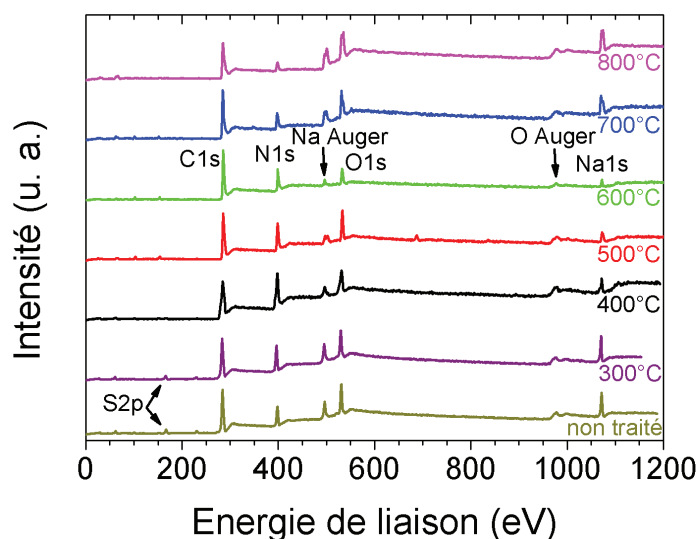
La même tendance est observée dans les expériences de spectroscopie de photoélectrons X (XPS). La quantité d'azote a fortement diminué jusqu'à 6,6 %at. et celle en carbone est supérieure à 60 %at. pour les températures de pyrolyse au-dessus de 500 °C (Figure 5.12). Cependant la quantité d'oxygène augmente fortement pour les températures de pyrolyse supérieures à 600 °C.

De plus, la quantité de sodium diminue entre 300 °C et 600 °C, mais augmente de nouveau au-delà de 700 °C. Cela peut être dû à certaines transformations chimiques du bisulfite de sodium contenu dans l'éponge, telles que sa décomposition thermique en sodium oxydé, avec une diffusion vers la surface des fibres pour les hautes températures ( $T > 700$  °C). Ce phénomène sera abordé plus tard dans ce chapitre.

En effet, la spectroscopie XPS est une technique de surface avec une profondeur de pénétration d'environ 10 nm, contrairement aux spectroscopies infrarouge et Raman (0,5-2  $\mu\text{m}$ ).

Pour calibrer les spectres XPS, la liaison C-C du carbone graphitique ou du carbone de contamination de surface du pic C 1s a été référencée à 284,8 eV [248–254] en énergie de liaison (binding energy). Ce carbone de contamination est souvent présent sur les échantillons ayant été en contact avec l'air ambiant. Une fine couche de matière carbonée se dépose alors sur les échantillons (ordre du nm), et peut être visible par XPS. Pour les traitements de pyrolyse en-dessous de 500 °C, les échantillons sont électriquement isolants. Ainsi, un décalage dans les énergies de liaison a été nécessaire pour interpréter les spectres de l'éponge brute et de l'échantillon 400 °C.

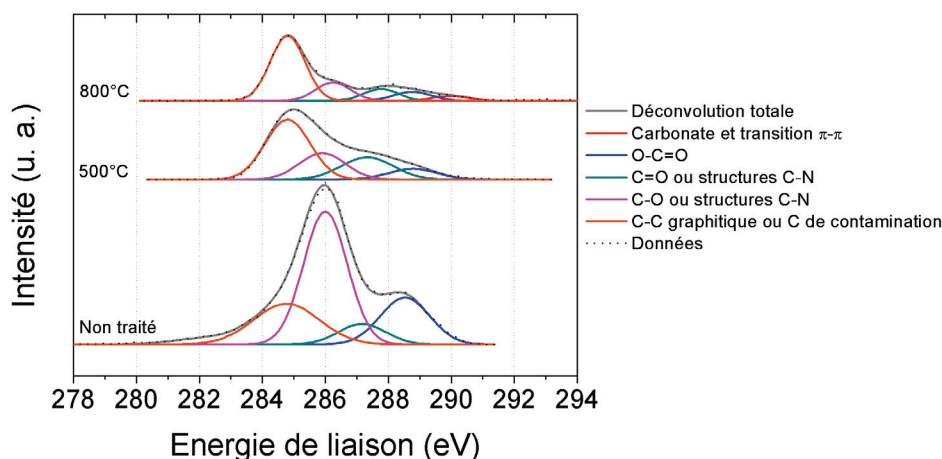
Les spectres XPS dans la Figure 5.14 indique la présence de cinq éléments, carbone, azote, oxygène, sodium et soufre, qui correspondent à la composition de l'éponge commerciale contenant le copolymère de mélamine-formaldéhyde-bisulfite de sodium [249, 251, 252, 254, 255].



**Figure 5.14** – Spectres XPS des éponges brute et carbonisées. Cinq éléments sont présents : C 1s, N 1s, O 1s (+ O Auger), Na1s (+ Na Auger) and S 2p.

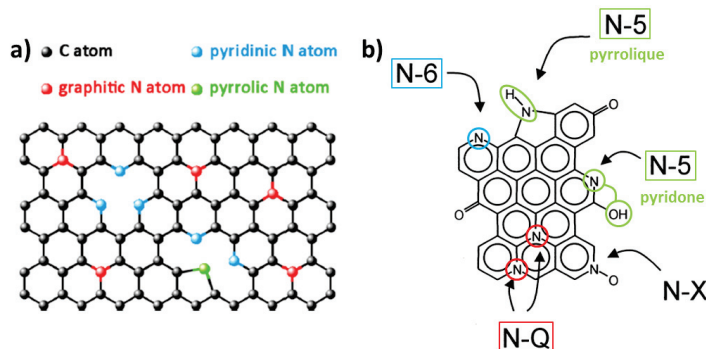
En considérant plus en détails le signal C 1s en XPS (Figure 5.15), ce dernier montre une déconvolution en plusieurs pics, entre trois et cinq selon la température du traitement. Les différents types observés correspondent aux : C-C du carbone graphitique ou du carbone de contamination (284,8 eV) ; C-O des alcools, phénols et éthers (285,7-287,0 eV) ; C=O des carbonyles et quinone (287,2-288,1 eV) ; O-C=O des carboxyliques et esters (288,6-290,0 eV) ; carbone des carbonates, CO adsorbé et des transitions  $\pi$ - $\pi$  dues à la conjugaison (290,0-291,0 eV). De plus, les structures C-N peuvent être assignées dans la gamme 285,8-287,7 eV, c'est-à-dire dans la même gamme que les fonctions C-O et C=O [249, 252-254, 256].

La principale composante dans C 1s pour l'échantillon brut a été assignée préférentiellement aux structures C-N, qui correspondent à la structure de l'éponge mélamine-formaldéhyde (Figure 1.23) [248, 256]. L'échantillon 400 °C a un comportement intermédiaire entre l'échantillon brut et 500 °C. La déconvolution du spectre C 1s montre que la principale composante est le carbone graphitique (à 284,8 eV) au-dessus de 500 °C et qu'il est accentué jusqu'à 800 °C. La nature carbonée de l'éponge obtenue par traitement thermique à partir de 500 °C est à la fois confirmée par spectroscopie Raman (Figure 5.11) et par XPS. Les derniers types de fonction à base de carbone (carbonate, CO adsorbé et transition  $\pi$ - $\pi$ ) apparaissent pour les traitements thermiques au-delà de 600 °C.



**Figure 5.15** – Déconvolution du pic C 1s en XPS de l'éponge en mélamine brute et après traitement thermique à 500 °C et 800 °C. Le carbone de type graphitique devient la composante majoritaire à partir de 500 °C.

La région N 1s a été déconvoluée en quatre pics : type pyridine, atomes d'azote hybridés  $sp^2$  lié à deux atomes de carbone dans le cycle triazine (398,2-399,0 eV = N-6) ; azote pyrrolique et pyridone (399,3-400,3 eV = N-5) ; azote quaternaire, azote dans un plan de graphène (401,0-401,8 eV = N-Q) ; azote oxydé (402,0-404,0 eV = N-X1 et N-X2). La pyridone est un azote pyridinique associé à un oxygène [251, 256] (Figure 5.16).



**Figure 5.16** – Configurations des différents types d'azote dans les matériaux carbonés en XPS. a) extrait de Ding *et al.* [256] et b) adapté de Kapteijn *et al.* [251].

Comme déjà mentionné par Dementjev *et al.* [253], il est difficile d'assigner exactement un type de fonction dans les structures C-N. Néanmoins, ils ont attribué les pics à 398,5 eV et à 399,1 eV aux liaisons C-NH<sub>2</sub> et C=N-C respectivement dans la mélamine. L'augmentation de la température du traitement thermique favorise la formation de la configuration graphitique comme rapporté par Ding *et al.* [164, 256] (Figure 5.16).

Les formes d'azote oxydé apparaissent à partir de 600 °C, en corrélation avec l'augmentation de l'oxygène en analyse élémentaire pour les hautes températures de pyrolyse.

Les trois pics issus de la déconvolution du spectre O 1s ont été attribués à : O=C cétone, lactone, carbonyl, carboxyl (530,6-531,9 eV) ; O-C, C-OH and C-O-C (532,1-534,0 eV) ; l'oxygène chimisorbé et/ou l'eau adsorbée (534,2-537,6 eV). Le pic au-dessus de 535 eV apparaît pour les

échantillons carbonisés à partir de 600 °C, et correspond à une oxydation de ces derniers.

Le sodium montre deux pics : aux alentours de 500 eV pour Na Auger et dans la gamme de 1071,4-1074,0 eV. Le second a été déconvolué avec deux pics principaux : 1071,4-1071,9 eV et autour de 1073,4 eV. Ce dernier est présent pour les échantillons avec une faible température de pyrolyse ( $T < 500$  °C) et peut être assigné au  $\text{NaO}_x\text{C}_y$  [257].

Finalement, l'échantillon brut montre un pic autour de 167,5 eV correspondant à S 2p (Figure 5.14). Cette valeur est proche des sulfites ( $\text{SO}_3$  : 165,5-165,8 eV, 166,4-166,7 eV et 167,0-167,4 eV) et/ou des sulfates ( $\text{SO}_4$  : 167,7 eV, 168,6 eV) dans les composés suivants :  $\text{NaHSO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  et  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  [258–264]. Ce pic S 2p disparaît avec le traitement de pyrolyse et correspond à une certaine forme de sodium bisulfite contenu dans l'éponge brute.

Pour les températures de pyrolyse au-dessus de 600 °C, en combinant le pic O 1s à 531-531,3 eV, le pic du Na 1s à 1071,4-1071,8 eV et le pic C 1s aux valeurs supérieures à 289 eV, la présence de carbonate de sodium  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  est supposée [261, 264–268], plutôt que celle d'oxyde de sodium  $\text{Na}_2\text{O}$ , comme forme oxydée de sodium [264, 269].

Les valeurs détaillées et leurs attributions pour les déconvolutions des pics XPS des échantillons brut, 500 °C et 800 °C sont reportés dans le tableau suivant (Tableau 5.1).

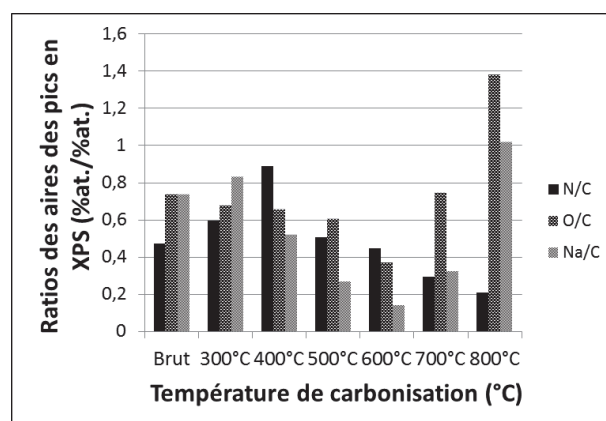
**Tableau 5.1** – Déconvolution des pics en XPS et leur attribution.

| Déconvolution | Brut   | 500 °C          | 800 °C          | Attribution                             |
|---------------|--------|-----------------|-----------------|-----------------------------------------|
| C1s (eV)      | 284.8  | 284.8           | 284.8           | C de contamination ou C-C graphitique   |
|               | 286.0  | 285.9           | 286.2           | C-O ou C-N                              |
|               | 287.2  | 287.3           | 287.7           | C=O ou C-N                              |
|               | 288.5  | 288.8           | 288.7           | O-C=O                                   |
|               | /      | /               | 290.0           | carbonate et transition $\pi - \pi$     |
| N1s (eV)      | 398.6  | 398.5 and 398.9 | 398.2           | de type pyridine                        |
|               | 400.0  | 400.2           | 399.1 and 400.0 | pyrrolique et pyridone                  |
|               | 401.2  | 401.3           | 401.0 and 401.5 | quaternaire et dans un plan de graphène |
|               | /      | /               | 402.5           | N oxydé                                 |
| O1s (eV)      | 531.8  | 531.0           | 531.3           | O=C                                     |
|               | 533.9  | 532.8           | 532.8           | O-C, C-OH et C-O-C                      |
|               | /      | 534.9           | 535.6 and 537.6 | O chim. et eau ads.                     |
| Na1s (eV)     | 1071.8 | 1071.8          | 1071.4          | $\text{Na}_2\text{CO}_3$                |
|               | 1073.4 | 1073.4          | /               | $\text{NaO}_x\text{C}_y$                |



La même tendance qu'en analyse élémentaire est observée pour les ratios entre carbone, azote et oxygène en XPS (Figure 5.17). Le ratio N/C diminue pour les températures au-dessus de 400 °C, et le ratio O/C augmente pour les températures de pyrolyse à partir de 500 °C. Comme précédemment, cela confirme que le carbone est bien la composante principale des éponges carbonisées malgré une forte oxydation observée aux températures supérieures à 600 °C.

Cette oxydation pourrait être le résultat d'une réaction entre le sodium, le dioxygène et l'eau présents dans l'air, après la sortie du four. Le ratio Na/C augmente fortement à partir de 600 °C et pourrait être le résultat d'un phénomène de diffusion du sodium vers la surface de l'éponge. Ainsi, le sodium diffuserait vers la surface des fibres et réagirait avec l'air, formant du  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  et augmentant la teneur globale en oxygène.



**Figure 5.17** – Ratios N/C, O/C et Na/C à partir des aires des pics obtenus en XPS.

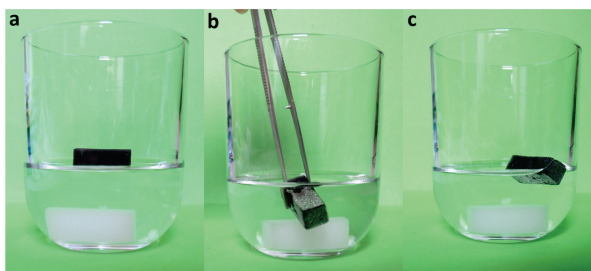
Pour résumer les résultats obtenus en analyse élémentaire et en XPS, au-delà de 500 °C une carbonisation partielle de la mélamine devient dominante. Le dépôt présent sur les fibres des éponges traitées aux hautes températures (Figure 5.6), est attribué à la décomposition thermique du bisulfite de sodium en sodium oxydé, qui diffuse vers la surface des fibres de l'éponge. Au-dessus de 600 °C, la présence de ce sodium hydrophile en surface (très probablement  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) est mise en évidence par XPS.

## 5.4 Impact de la température de pyrolyse sur les propriétés d'absorption

### 5.4.1 Mouillabilité

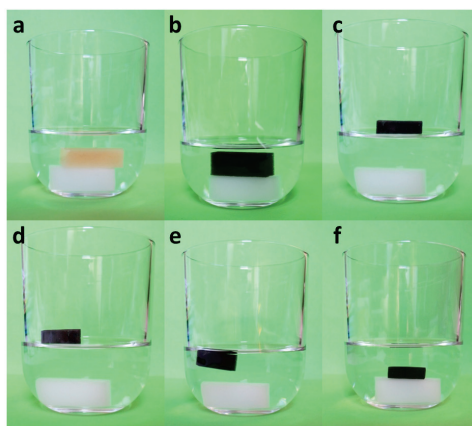
Dans la Figure 5.18, les photographies montrent le comportement de la mélamine d'origine (en blanc) et d'une éponge carbonisée à 500 °C (en noir) dans l'eau. Pour les autres températures de traitement, les photographies sont présentes dans la Figure 5.19. La mélamine brute coule immédiatement, tandis que l'échantillon à 500 °C (et 600 °C) flotte à la surface de l'eau (Figures 5.18a et 5.19).

En maintenant l'échantillon immergé dans l'eau, une surface argentée comme un miroir est observée (Figure 5.18b). Ceci indique un comportement de non-mouillage, dans lequel l'air est piégé entre l'eau et la surface hydrophobe. Cela a été également décrit dans plusieurs articles



**Figure 5.18** – Photographies du comportement de l'éponge en mélamine non traitée (blanche) et de l'échantillon à 500 °C en présence d'eau. a) L'éponge brute coule immédiatement alors que l'échantillon à 500 °C flotte à la surface de l'eau. b) La surface hydrophobe apparaît comme la surface d'un miroir d'argent. c) L'échantillon à 500 °C après le relâchement de la force externe : l'échantillon flotte de nouveau.

sur les matériaux (super)hydrophobes [144, 147, 148, 170, 270]. Après relâchement de la force, l'échantillon flotte de nouveau (Figure 5.18c).

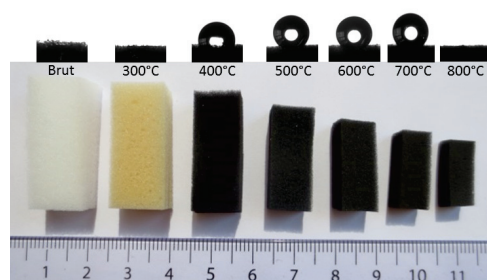


**Figure 5.19** – Photographies du comportement des éponges de carbone déposées sur l'eau, après trente minutes : a) 300 °C, b) 400 °C, c) 500 °C, d) 600 °C, e) 700 °C et f) 800 °C. L'échantillon blanc correspond à l'éponge en mélamine non traitée. a) et f) : les éponges coulent immédiatement après avoir placé l'éponge à la surface de l'eau. b) et e) : les échantillons flottent à la surface de l'eau juste après les avoir placées, puis coulent petit à petit avec le temps. c) et d) : les éponges de carbone flottent à la surface de l'eau après trente minutes.

La réponse en mouillage des éponges est discutée dans le paragraphe suivant. Les tests d'angle de contact avec l'eau démontrent les propriétés hydrophobes des échantillons pyrolysés à 500 °C et 600 °C pour lesquels l'angle de contact (AC) est dans la gamme 120-140° (Figure 5.20), avec une valeur maximale pour l'échantillon à 500 °C (Figure 5.21 et Tableau 5.2).



**Figure 5.20** – Photographie de gouttes d'eau déposées sur l'échantillon à 500 °C : les gouttes restent à la surface de l'éponge et ne sont pas absorbées.



**Figure 5.21** – Photographie des éponges en mélamine non traitée (blanche) et carbonisées (brune et noires) entre 300 °C et 800 °C (de gauche à droite). Au-dessus, images des gouttes d'eau déposées sur la surface des éponges correspondantes dans les expériences de mesure d'angle de contact. Pour les échantillons brut, 300 °C et 800 °C, l'eau est immédiatement absorbée par l'éponge.

La dispersion dans les valeurs d'angle de contact résulte d'erreurs statistiques. Pour l'échantillon à 800 °C, la goutte d'eau a été complètement et rapidement absorbée par l'éponge ( $AC \simeq 0^\circ$ ), comme pour l'échantillon brut (mélamine non traitée) et à 300 °C.

Dans le cas des échantillons 400 °C et 700 °C, une moyenne pondérée sur les angles de contact a été calculée pour prendre en compte le comportement spécifique de ces échantillons, c'est-à-dire ni complètement hydrophobe ni entièrement hydrophile. Pour ces deux températures de pyrolyse, moins de 30% des gouttes d'eau sont stables quand on les place à la surface de l'échantillon. Ces éponges présentent ainsi des propriétés de mouillage hétérogènes, avec quelques parties hydrophobes distribuées sur un substrat hydrophile.

Le dépôt de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  sur les fibres pourrait entraîner un comportement hydrophile des échantillons 700 °C et 800 °C, modifiant ainsi l'énergie de surface des éponges.

La forte hydrophobie et oléophilie des échantillons à 500 °C et 600 °C peuvent être attribuées quant à elles, à la chimie de surface ayant une forte teneur en carbone  $\text{sp}^2$  (composant hydrophobe), et à la rugosité de surface due à la microstructure [150, 215, 271].

**Tableau 5.2** – Angle de contact avec l'eau et diamètre maximal des alvéoles pour les éponges brute et carbonisées. La dispersion des valeurs obtenues dans les angles de contact est le résultat d'erreurs statistiques.

| Echantillons- Température de pyrolyse (°C) | Angle de contact avec l'eau $\theta_{eau}$ (°) | Diamètre maximal des alvéoles ( $\mu\text{m}$ ) |
|--------------------------------------------|------------------------------------------------|-------------------------------------------------|
| Non traité                                 | $0 \pm 0$                                      | 306                                             |
| 300                                        | $0 \pm 0$                                      | 372                                             |
| 400                                        | $129 \pm 7$                                    | 175                                             |
| 500                                        | $133 \pm 7$                                    | 117                                             |
| 600                                        | $127 \pm 5$                                    | 147                                             |
| 700                                        | $125 \pm 16$                                   | 125                                             |
| 800                                        | $0 \pm 0$                                      | 120                                             |

### 5.4.1.1 Energie de surface

En effet, l'hydrophobie peut être attribuée à deux facteurs, la topographie et l'énergie de surface. Même si la taille de pores diminue avec le traitement par pyrolyse (effet de topographie, Figure 5.8), la surface des fibres semble rester lisse - à part en présence du dépôt de sodium hydrophile aux hautes températures - et indique que l'énergie de surface est l'effet prédominant.

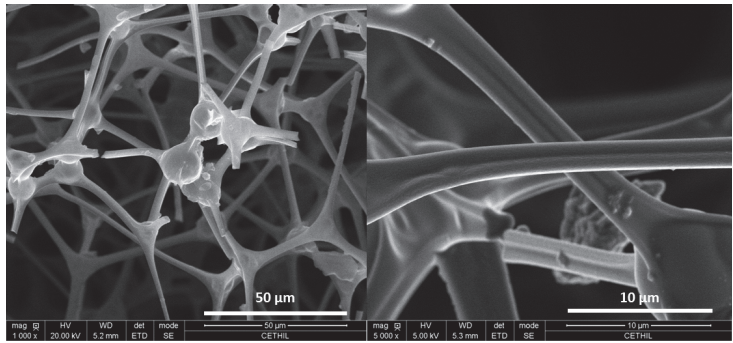
A 300 °C, les fonctions chimiques de la mélamine sont préservées d'après le spectre infrarouge (Figure 5.9), et l'angle de contact avec l'eau est nul. De plus, la composante carbone devient prépondérante au-dessus de 500 °C d'après les résultats en XPS (Figure 5.12). Nous pouvons donc raisonnablement postuler que la structure organisée de l'éponge tend à devenir un arrangement désorganisé de plans de carbone aromatiques (présence des bandes D et G sur le spectre Raman, Figure 5.11), ce qui lui confère un caractère hydrophobe ( $AC > 90^\circ$ ).

De même, nous pouvons estimer que la valeur de l'énergie de surface des éponges diminue sous traitement thermique à travers le processus de carbonisation, et doit tendre progressivement vers celle du graphène (environ 40-60 mJ/m<sup>2</sup>) [272–275]. Ainsi, l'énergie de surface des éponges de carbone est inférieure à l'énergie de surface de l'eau, empêchant le mouillage.

### 5.4.1.2 Dépôt de sodium oxydé

Pour vérifier le rôle joué par le dépôt de sodium dans la perte d'hydrophobie, les échantillons traités à 700 °C et 800°C ont été lavés avec de l'eau pendant 15 jours à l'aide d'un extracteur soxhlet. Après ce traitement, aucun dépôt n'est visible sur les fibres des éponges sur les images MEB (Figure 5.22), et les échantillons montrent des angles de contact quasi superhydrophobes proches de 150° (Tableau 5.3).

Ceci confirme que le dépôt hydrophile de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, ou de d'autres formes oxydées de sodium, sur la surface de l'éponge, est responsable de la perte d'hydrophobie de ces deux éponges de carbone.



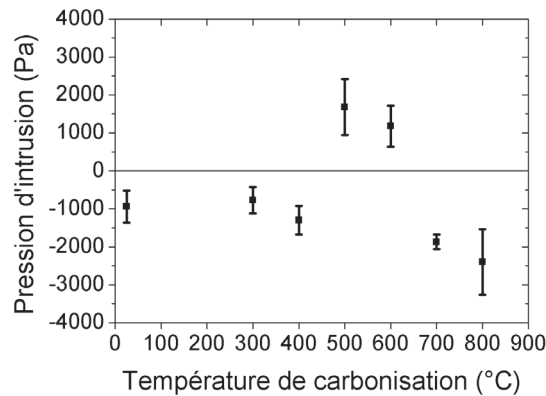
**Figure 5.22** – Images de microscopie électronique à balayage de l'échantillon 800°C après lavage au soxhlet. Le dépôt de sodium n'est plus visible sur les fibres.

**Tableau 5.3** – Angle de contact avec l'eau pour les échantillons 700 °C et 800 °C après lavage au soxhlet. La dispersion des valeurs obtenues dans les angles de contact est le résultat d'erreurs statistiques.

| Echantillons- Température de pyrolyse (°C) | Angle de contact avec l'eau $\theta_{eau}$ sans lavage (°) | Angle de contact avec l'eau $\theta_{eau}$ après lavage (°) |
|--------------------------------------------|------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|
| 700 et 800                                 | 0 ou $125 \pm 16$                                          | 128-146                                                     |

5.4.1.3 Pression d'intrusion

Pour compléter l'analyse, la pression appliquée nécessaire à l'intrusion d'un liquide à l'intérieur des pores a été calculée (Figure 5.23). Les valeurs de pression d'intrusion obtenues pour les échantillons à 500 °C et 600 °C sont supérieures à la pression atmosphérique, confirmant ainsi la propriété hydrophobe de ces surfaces. Ceci est en adéquation avec leurs capacités d'absorption en eau, qui seront abordées ultérieurement.



**Figure 5.23** – Pression d'intrusion pour différentes températures de pyrolyse. Les échantillons à 500 °C et 600 °C possédant une pression d'intrusion positive sont hydrophobes.

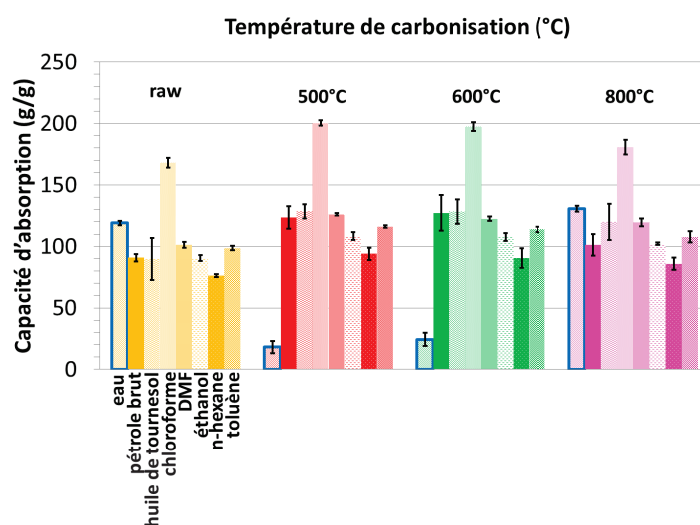
### 5.4.2 Capacité d'absorption

La capacité d'absorption  $Q$  a été calculée en utilisant l'équation suivante :

$$Q(g/g) = \frac{m_f - m_0}{m_0}, \quad (5.1)$$

où  $m_f$  est la masse de l'éponge après absorption (g) et  $m_0$  est sa masse initiale (g).

Les éponges carbonisées montrent des capacités d'absorption de 90 à 200 fois leur masse initiale pour de nombreux solvants organiques et huiles (Figures 5.24 et 5.25), selon la viscosité et la polarité du liquide, mais principalement selon sa densité (Tableau 5.4).

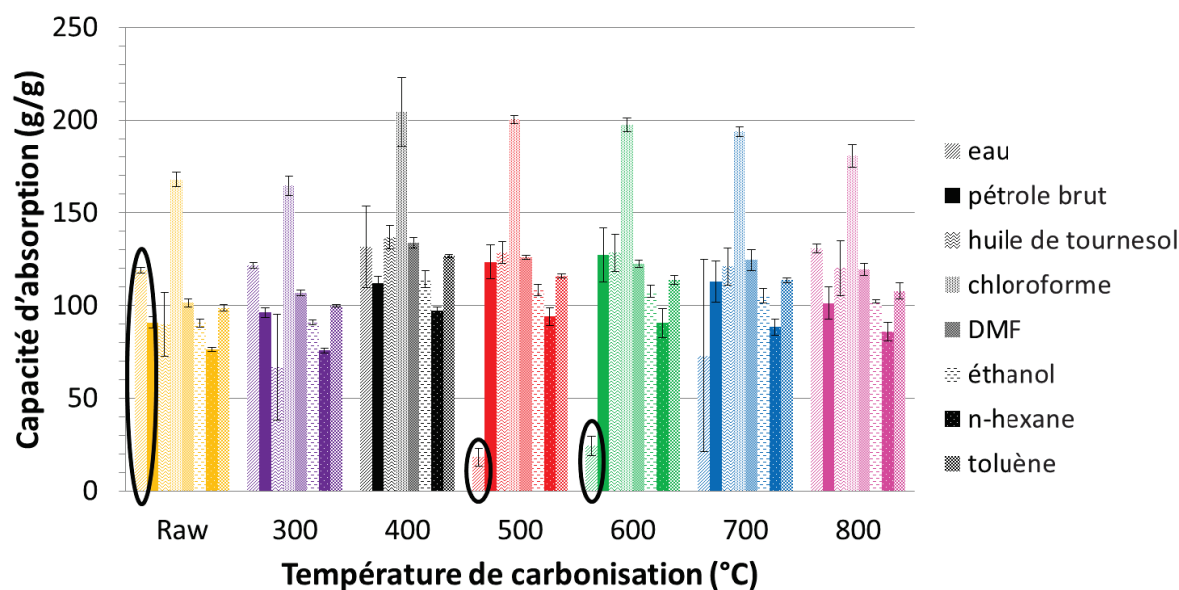


**Figure 5.24** – Capacités d'absorption de différents solvants organiques et huiles pour différents échantillons : éponge non traitée, à 500 °C, à 600 °C et à 800 °C. La première colonne (encadrée en bleu) correspond à l'absorption en eau, et montre une forte diminution pour 500 °C et 600 °C, i.e les échantillons hydrophobes. Les autres capacités d'absorption pour les échantillons carbonisés sont meilleures que pour l'éponge brute.

**Tableau 5.4** – Densité et tension de surface de différents solvants.

| Solvant            | Densité (g/cm <sup>3</sup> ) | Tension de surface (mN/m at 20 °C) |
|--------------------|------------------------------|------------------------------------|
| Eau                | 1                            | 72.8                               |
| Pétrole brut       | 0.76                         | /                                  |
| Huile de tournesol | 0.9                          | /                                  |
| Chloroforme        | 1.48                         | 27.5                               |
| DMF                | 0.94                         | 37.1                               |
| Ethanol            | 0.79                         | 22.1                               |
| <i>n</i> -Hexane   | 0.66                         | 18.4                               |
| Toluène            | 0.87                         | 28.4                               |





**Figure 5.25** – Capacités d’absorption de différents solvants organiques et huiles pour les éponges brute et carbonisées. La première colonne correspond à l’absorption en eau. Les cercles noirs indiquent la différence entre l’éponge non traitée et les échantillons à 500 °C et 600 °C.

En particulier pour l’absorption du chloroforme, l’échantillon à 500 °C montre une absorption de 200 fois sa masse. Cette valeur est supérieure à la plupart des capacités d’absorption des autres matériaux absorbants décrits dans la littérature (Tableau 5.5).

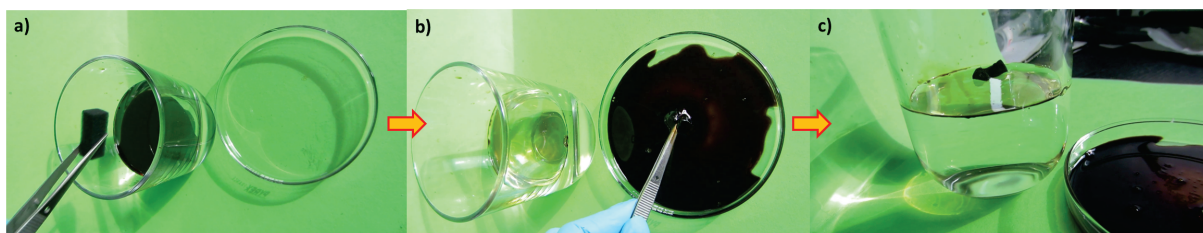
Concernant l’absorption d’eau (encadrés bleus dans la Figure 5.25), les éponges carbonisées à 500 °C et 600 °C absorbent 5 à 6 fois moins que les éponges non traitées. Par conséquent, ces températures de pyrolyse ont produit des éponges hydrophobes et oléophiles, comme le montre leur angle de contact avec l’eau (120-140°). De plus, les capacités d’absorption en solvants organiques sont meilleures que pour l’éponge non traitée.

Avec un test d’efficacité de séparation, c’est-à-dire une couche de pétrole brut ou d’huile déposée sur de l’eau, nous pouvons estimer que l’échantillon 500 °C absorbe environ 75% d’huile (et donc 25% d’eau), tandis que l’échantillon 800 °C, sans traitement de lavage, absorbe entre 66 et 75%.

Finalement, les huiles et solvants organiques peuvent être récupérés par simple compression de l’éponge (Figures 5.26 et 5.27). Avec une déformation totale et manuelle (100% de déformation), la quantité de solvant résiduel à l’intérieur de l’éponge peut atteindre un maximum de 15% du volume initial du solvant après une absorption du liquide (selon la température de pyrolyse et le solvant utilisé).

**Tableau 5.5** – Capacités d'absorption en chloroforme pour différents matériaux absorbants.

| Matériau absorbant                                                               | Capacité d'absorption<br>(g/g) pour le chloroforme | Référence   |
|----------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|-------------|
| Eponge de graphène-nanotubes de carbone                                          | 568                                                | [151]       |
| Mousse de carbone                                                                | 411                                                | [152]       |
| Eponge en mélamine recouverte de lignine                                         | 217                                                | [150]       |
| Eponge de carbone à partir d'éponge en<br>mélamine                               | 200                                                | cette étude |
| Eponge en mélamine recouverte de<br>polydopamine fonctionnalisé par des mercapto | 195                                                | [146]       |
| Eponge de nanotubes de carbone                                                   | 176                                                | [87]        |
| Eponge en mélamine recouverte de polyphenol<br>et dodecanethiol                  | 176                                                | [149]       |
| Eponge en mélamine recouverte de graphène et<br>poly(diméthylsiloxane)           | 165                                                | [144]       |
| Eponge en mélamine recouverte<br>d'octadecyltrichlorosilane                      | 163                                                | [147]       |
| Eponge en polyuréthane recouverte de<br>graphène oxydé réduit                    | 160                                                | [145]       |
| Trichlorosilane sur une éponge en mélamine<br>carbonisée à 400°C                 | 158                                                | [148]       |
| Fibres de carbone torsadées à partir de coton                                    | 115                                                | [276]       |
| Eponge de polyvinyl alcool-formaldehyde<br>recouverte de glutaraldéhyde          | 104                                                | [277]       |
| Graphène spongieux                                                               | 86                                                 | [196]       |
| Eponge en polyuréthane recouverte de<br>polypyrrole et d'acide palmitique        | 50                                                 | [171]       |
| Eponge en poly(diméthylsiloxane) avec du<br>NaCl                                 | 21                                                 | [143]       |
| Eponge en poly(diméthylsiloxane) avec du<br>sucre                                | 10                                                 | [142]       |



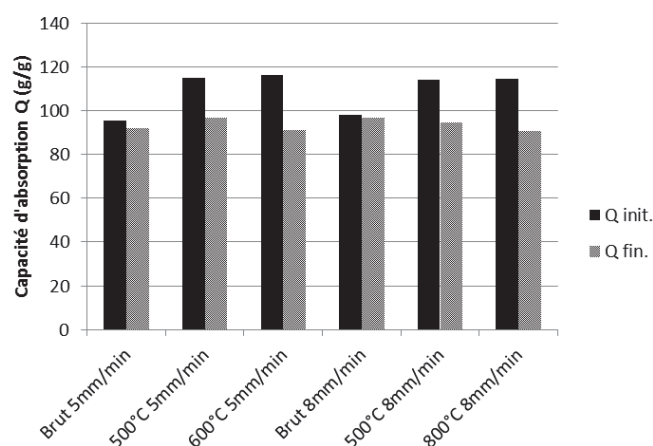
**Figure 5.26** – Photographies de l’absorption par une éponge de carbone à 500 °C d’une couche de pétrole brut sur un volume d’eau (a). b) En six cycles, la quasi totalité du pétrole a été retirée. c) L’éponge flotte toujours à la surface de l’eau malgré les cycles de compression.



**Figure 5.27** – Absorption par une éponge de carbone à 500 °C d’une couche de pétrole brut sur un volume d’eau. En six cycles, la quasi totalité du pétrole a été retirée. (<https://www.youtube.com/watch?v=bagFBPplK0w&feature=youtu.be>)

#### 5.4.2.1 Après une centaine de cycles de compression

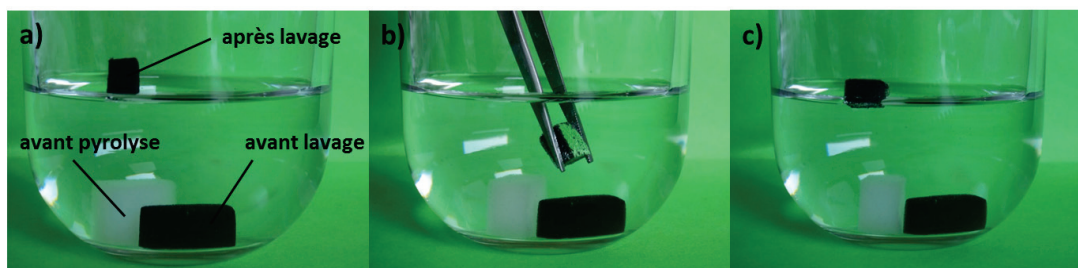
Après une centaine de cycles de compression-décompression, les éponges carbonisées continuent d’absorber  $81 \pm 2,5\%$  de la masse initiale de pétrole absorbée (par rapport à la masse initiale de l’éponge sèche). Donc en moyenne  $Q$  est égale à  $93 \pm 3$  g/g, ce qui est dans la gamme des capacités d’absorption des autres matériaux absorbants [144, 145, 147–150, 171, 200, 206] (Figure 5.28).



**Figure 5.28** – Capacités d’absorption de pétrole brut pour les éponges brut et carbonisées après une centaine de cycles de compression-décompression à 5 ou 8 mm/min et à une déformation de 80%. Les histogrammes noirs correspondent à la capacité d’absorption initiale et les gris à la capacité d’absorption finale après une centaine de cycles de compression-décompression.

### 5.4.2.2 Cas particulier des éponges à 700 °C et 800 °C

Le comportement hydrophile des échantillons à 700 °C et 800 °C, qui absorbent beaucoup plus d'eau, peut être expliqué par le dépôt hydrophile de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ou autres formes de sodium oxydé à la surface de l'éponge, comme vu précédemment. En effet, quand les échantillons sont lavés avec de l'eau pendant 15 jours à l'aide d'un extracteur soxhlet, ils deviennent hydrophobes ( $\text{AC} = 137^\circ \pm 9$ ) et possèdent alors le même comportement vis-à-vis de l'eau que les échantillons 500 °C et 600 °C (Figure 5.29).



**Figure 5.29** – Photographies d'une éponge de carbone à 800 °C après lavage à l'aide d'un soxhlet. a) L'éponge adopte alors un comportement hydrophobe qui lui permet de flotter à la surface de l'eau. b) Une surface argentée apparaît également sous l'eau lors de l'immersion de l'éponge. c) Après relâchement de la force externe, l'éponge lavée flotte de nouveau à la surface de l'eau.

Suite au lavage au soxhlet, les capacités d'absorption des éponges 700 °C et 800 °C sont également modifiées (Tableau 5.6).

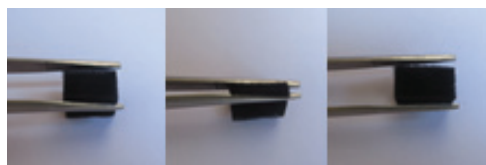
**Tableau 5.6** – Capacités d'absorption (Q) pour les échantillons 700 °C et 800 °C après lavage au soxhlet.

| Température de pyrolyse (°C) | 700 °C  |          |             | 800 °C  |         |             |
|------------------------------|---------|----------|-------------|---------|---------|-------------|
|                              | Eau     | Pétrole  | Chloroforme | Eau     | Pétrole | Chloroforme |
| Q avant lavage (g/g)         | 73 ± 52 | 113 ± 11 | 194 ± 3     | 131 ± 3 | 101 ± 9 | 181 ± 6     |
| Q après lavage (g/g)         | 26 ± 11 | 114 ± 9  | 217 ± 4     | 44 ± 16 | 120 ± 9 | 213 ± 19    |

La forte diminution des capacités d'absorption en eau (presque d'un facteur 3) prouve que le lavage à l'eau a permis d'éliminer le dépôt de carbonate de sodium et de rendre les éponges de carbone plus hydrophobes. De ce fait, les capacités d'absorption en hydrocarbures et en solvants organiques ont été augmentées, et se rapprochent des valeurs obtenues pour l'échantillon 500 °C non lavé.

## 5.5 Impact de la température de pyrolyse sur les propriétés mécaniques

Les éponges carbonisées soumises à une force compressive manuelle gardent leur morphologie au niveau macroscopique, démontrant un comportement élastique (Figure 5.30), alors que la structure alvéolaire des éponges (squelette) a été partiellement détruite à l'échelle microscopique, ceci étant mis en évidence à l'aide des images MEB décrites plus loin dans ce chapitre (Figure 5.35).



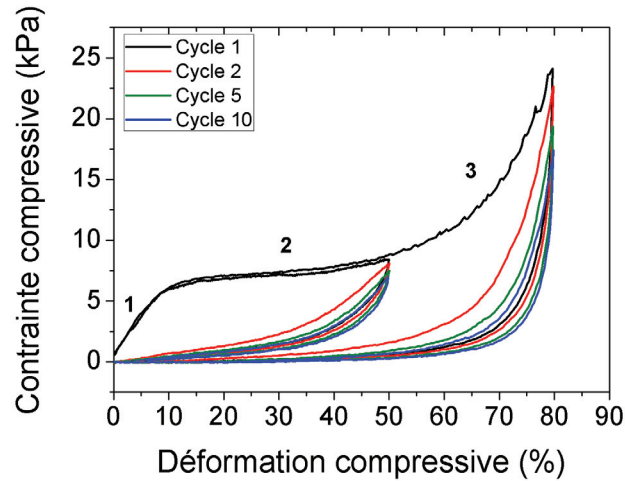
**Figure 5.30** – Photographies d'une compression manuelle sur un échantillon carbonisé à 500 °C sans absorption de solvant au préalable, démontrant la relative élasticité de l'éponge.

### 5.5.1 Propriétés mécaniques : courbes de contrainte-déformation

Afin d'évaluer précisément le comportement mécanique, un taux de déformation spécifique (déformation compressive ou % de déformation) a été appliqué à l'éponge, et la réponse en contrainte a été mesurée. En conséquence les courbes contrainte-déformation des éponges brutes et carbonisées ont été obtenues avec une déformation maximale de 20%, 50% et 80%.

Sur les courbes contrainte-déformation, le processus de chargement montre trois différentes régions (Figure 5.31) comme décrit par plusieurs études sur les matériaux de type éponge [87, 148, 152, 155, 190]. Le premier régime est une région initialement linéaire, qui correspond au domaine élastique (déformation réversible). Ainsi, la contrainte augmente linéairement avec la déformation jusqu'à un taux de déformation d'environ 10%. Puis, un plateau en contrainte (région plastique) et finalement une augmentation rapide de la contrainte due à la densification du matériau jusqu'à une déformation irréversible [155, 157].

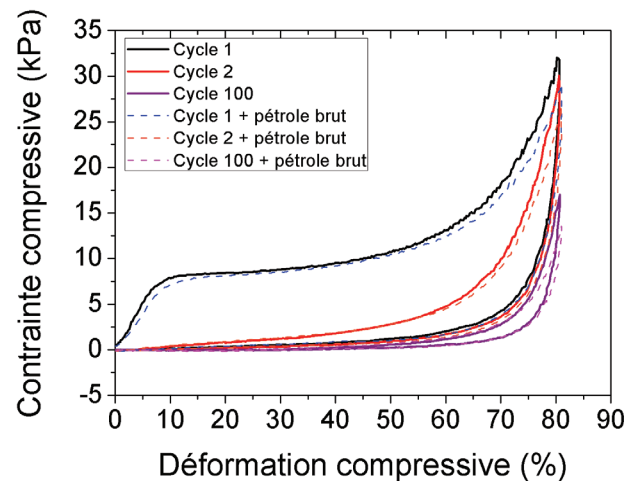
Dans sa thèse, Deverge [155] explique que les « poutres » constitutives du squelette du matériau subissent une flexion dans le régime linéaire pour de faibles déformations. Ensuite elles subiront un flambement durant le palier : passage d'un état de compression à un état de flexion perpendiculaire à l'axe de la force appliquée. Durant ce flambement (état irréversible), de faibles évolutions de la contrainte appliquée induisent une forte augmentation du taux de déformation. Finalement, les poutres seront en contact entre elles lors de la densification. Un fort accroissement de la contrainte sera alors nécessaire pour obtenir une faible augmentation de la déformation.



**Figure 5.31** – Comportement mécanique de l'échantillon 600 °C sec, avec une déformation de 50% et 80% à 8 mm/min.

Entre le processus de chargement et la relaxation (ou déchargement), une hystérésis est présente sur les courbes contrainte-déformation à cause de la dissipation de l'énergie mécanique. Cette énergie peut venir de la fracture des fibres sous la contrainte comme montrée sur les images MEB (Figure 5.35) ou du fait de la viscoélasticité.

Le second cycle de compression-décompression est très différent du premier après cette déformation irréversible. Cependant, les autres cycles semblent tendre vers un comportement mécanique avec une certaine « élasticité » (Figure 5.32). En effet, les échantillons carbonisés conservent au moins 62-70% de leur épaisseur macroscopique après cent cycles de compression-décompression à 80% de déformation.

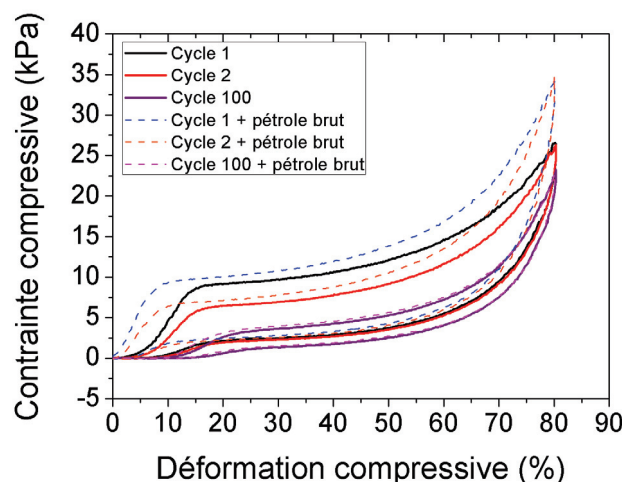


**Figure 5.32** – Comportement mécanique de l'échantillon 500 °C avec une déformation de 80% à 8 mm/min, sec (traits pleins) ou avec du pétrole brut (en pointillés). Les courbes contrainte-déformation ont le même comportement que l'échantillon à 600 °C, mais l'éponge carbonisée à 500°C est plus rigide que celle à 600 °C. Le nombre de cycles réduit la résistance mécanique de l'éponge.

Ainsi, les propriétés mécaniques des éponges brute (Figure 5.33) et carbonisées sont modifiées après un cycle de compression et convergent rapidement vers un nouveau profil mécanique,



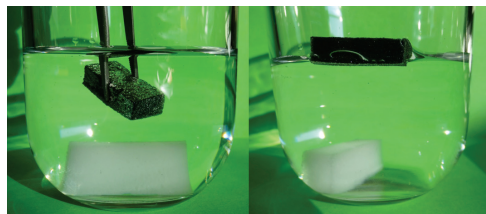
conservant un comportement partiellement « élastique » (récupération d'une majeure partie de leur forme initiale) jusqu'à 80% de déformation, mais avec une résistance mécanique réduite.



**Figure 5.33** – Comportement mécanique de l'éponge brute à 80% de déformation à 8 mm/min, sec (traits pleins) ou en présence de pétrole brut (en pointillés). Les courbes contrainte-déformation ont pratiquement le même comportement que les éponges de carbone, et le nombre de cycles réduit la résistance mécanique de l'éponge.

### 5.5.2 Hydrophobie et morphologie après compression

De plus, le comportement hydrophobe de l'échantillon à 500 °C semble être préservé après cent cycles de compression-décompression à 80% de déformation (Figure 5.34).



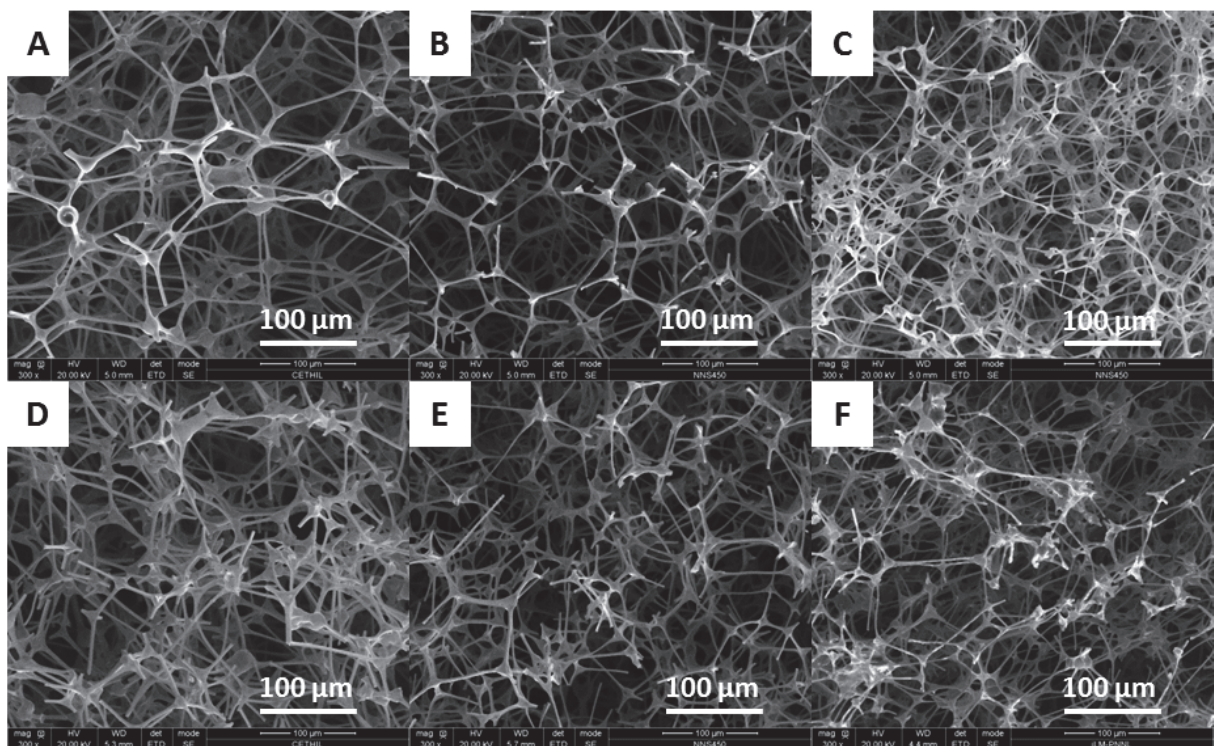
**Figure 5.34** – Photographies d'une éponge de carbone à 500 °C après cent cycles de compression-décompression à 80% de déformation à 8mm/min. La surface argentée est toujours visible pendant l'immersion de l'éponge, démontrant son caractère hydrophobe. Après relâchement de la force externe, l'éponge continue de flotter à la surface de l'eau après immersion.

Par mesure d'angles de contact avec l'eau, les résultats montrent que le caractère hydrophobe n'est pas amoindrie par les cycles de compression. Ainsi, les angles de contact sont passés de 120-140° à 127-147° (Tableau 5.7). L'augmentation des valeurs est probablement due à une meilleure planéité des éponges suite aux cycles de compression, permettant d'obtenir une meilleure ligne de base pour les mesures.

**Tableau 5.7** – Angle de contact avec l’eau pour les échantillons 500 °C et 600 °C après cent cycles de compression-décompression à 80% de déformation. La dispersion des valeurs obtenues dans les angles de contact est le résultat d’erreurs statistiques.

| Echantillons- Température de pyrolyse (°C) | Angle de contact avec l’eau $\theta_{eau}$ sans compression (°) | Angle de contact avec l’eau $\theta_{eau}$ après 100 cycles (°) |
|--------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|
| 500                                        | $133 \pm 7$                                                     | $137 \pm 10$                                                    |
| 600                                        | $127 \pm 6$                                                     | $133 \pm 6$                                                     |

Les images MEB de la Figure 5.35 montre l’effet de la déformation compressive sur des échantillons traités à 500 °C, 600 °C et 800 °C au même grossissement. Les images du haut présentent les échantillons sans compression, et celles du bas, à la suite d’une centaine de compressions à 80% de déformation. Après ces cycles de compression, de nombreuses fractures apparaissent sur le squelette (fibres des alvéoles cassées). Ceci confirme l’impact important de la déformation en compression sur la structure des éponges carbonisées tel que la rupture du squelette, mis en évidence sur les images MEB et les mesures mécaniques.



**Figure 5.35** – Images de microscopie électronique à balayage des échantillons traités à 500 °C, 600 °C et 800 °C au même grossissement (de gauche à droite). Les images A, B et C correspondent aux échantillons sans compression. Les images D, E et F présentent des échantillons après une centaine de compressions à 80% de déformation. Sous l’effet des cycles, de nombreuses fibres constituant le squelette se sont cassées.

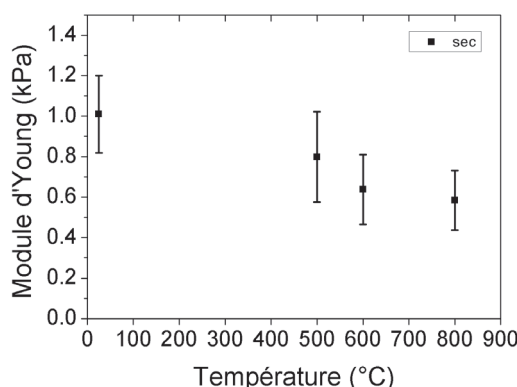
Les fibres dans la direction de la contrainte sont soumises à une contrainte locale élevée. Le processus de carbonisation réduit la résistance mécanique soit des fibres individuelles constituant le squelette, soit des liaisons inter-fibres. Ainsi les fibres soumises à la plus forte contrainte (dans un chemin particulier de percolation) seront fracturées durant le premier cycle, alors que les

autres fibres se plieront.

Par conséquent, la structure des éponges ainsi modifiées sera préservée même si certains pores seront plus grands. Pour conserver une certaine élasticité au niveau du squelette, il est préférable de ne pas dépasser un taux de déformation de 80%.

### 5.5.3 Caractéristiques mécaniques : module d'Young et reprise élastique

Les éponges de carbone deviennent plus flexibles pour les hautes températures de pyrolyse, ce qui peut être quantifié par l'évolution du module d'Young qui diminue de 1,0 kPa (éponge non traitée) à 0,58 kPa (échantillon à 800 °C) (Figure 5.36).

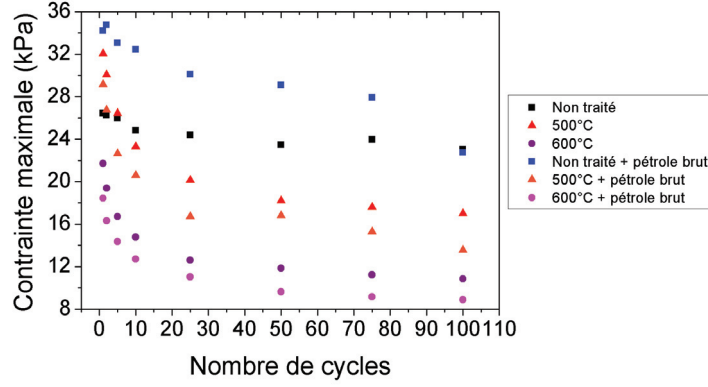


**Figure 5.36** – Module d'Young pour les éponges brute et carbonisées en fonction de la température de pyrolyse. Le module d'Young diminue avec l'augmentation de la température de pyrolyse.

Ceci est confirmé par la diminution de la valeur de la contrainte maximale mesurée à chaque cycle, quand l'éponge de carbone est soumise à un grand nombre de cycles de compression-décompression (Figure 5.37). Par exemple, après une centaine de cycles, la contrainte maximale diminue de 32 kPa à 17 kPa pour l'échantillon à 500 °C sec, et de 29,1 kPa à 13,5 kPa pour l'échantillon humide imbibé de pétrole brut.

Ces valeurs de modules d'Young peuvent être comparées avec celles des autres éponges hydrophobes et oléophiles : les aérogels de carbone (4 kPa) [151], les aérogels de graphène (10-17 kPa) [190], les éponges de nanotubes de carbone (30-100 kPa) [199], les mousses polyuréthane de Recticel (90-100 kPa) [155], les hydrogels de graphène (130 kPa) [193].

Finalement, après dix cycles de compression-décompression à 50% de déformation, les échantillons perdent moins de 10% de leur épaisseur initiale, alors qu'à 80% de déformation, ils perdent entre 7% et 20%. Après une centaine de cycles à 80% de déformation, la perte d'épaisseur peut atteindre jusqu'à 38%. Plus la température du traitement thermique sera élevée, plus la perte en épaisseur sera grande.



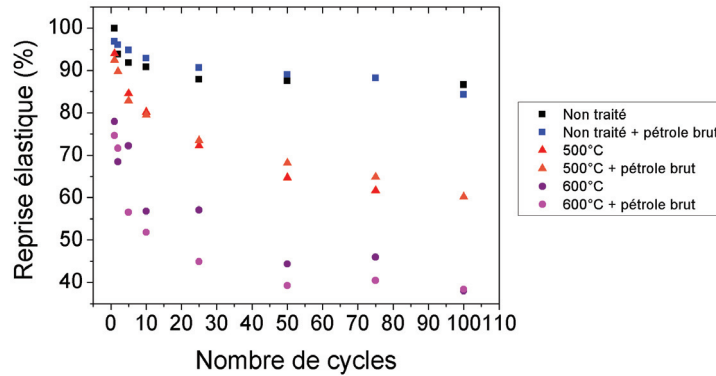
**Figure 5.37** – Contraintes maximales pour plusieurs cycles à 8 mm/min, en fonction de la température de pyrolyse et de la présence ou non de liquide à l’intérieur du matériau. Plus la température de pyrolyse est élevée, plus la contrainte maximale diminue. La présence d’un liquide accélère la diminution de la contrainte maximale des éponges de carbone.

Le traitement thermique rend les éponges plus flexibles et donc plus facile à déformer et à comprimer, mais également plus fragile. Selon l’épaisseur de l’éponge durant les expériences de compression, la reprise élastique peut être déterminée en utilisant l’équation suivante [278,279] :

$$\text{Reprise élastique (\%)} = \frac{t_f - t_{\text{charg.}}}{t_i - t_{\text{charg.}}} \times 100, \quad (5.2)$$

où  $t_i$  est l’épaisseur initiale de l’éponge avant le premier cycle de compression (mm),  $t_{\text{charg.}}$  est l’épaisseur sous chargement pour le cycle  $n$  (à 80% de déformation dans nos expériences, mm) and  $t_f$  est l’épaisseur finale après  $n$  cycles de compression-décompression (mm).

Les éponges carbonisées montrent alors une reprise élastique de 60% pour l’échantillon à 500 °C et autour de 38% pour l’échantillon à 600 °C après une centaine de cycles de compression-décompression (Figure 5.38). Néanmoins, les éponges de carbone conservent toujours une bonne capacité d’absorption après une centaine de cycles ( $Q = 93 \pm 3$  g/g pour le pétrole brut,  $Q$  étant défini dans la section précédente).



**Figure 5.38** – Reprise élastique pour les échantillons brut, 500 °C et 600 °C avec un nombre de cycles entre 1 et 100 à une déformation de 80% et à 8 mm/min, sec (marqueurs foncés) ou avec du pétrole brut (marqueurs clairs).

### 5.6 Conclusion du chapitre B.V

Par simple pyrolyse à faibles températures, des éponges de carbone élastiques et absorbantes ont pu être obtenues à partir de mousses commerciales en mélamine, et ce sans traitement chimique supplémentaire. En-dessous de 500 °C, le processus de carbonisation n'est pas suffisamment complet pour permettre d'obtenir des éponges hydrophobes. Au-delà, des éponges de carbone sont obtenues. A partir de 700 °C, un dépôt de sodium oxydé est présent sur les fibres de l'éponge, rendant celle-ci hydrophile. Néanmoins un simple lavage à l'eau à l'aide d'un extracteur soxhlet permet de retrouver les propriétés d'hydrophobie.

Ces éponges carbonisées possèdent d'excellentes capacités d'absorption, pouvant atteindre jusqu'à 200 fois le poids initial de l'éponge dans le cas du chloroforme. De plus, ces bonnes capacités d'absorption ne sont pas perdues durant le phénomène de recyclage du matériau par compression-décompression, puisque 81% de cette capacité est conservée après une centaine de cycles dans le cas du pétrole brut. Ceci démontre également que la propriété de superhydrophobie n'est pas obligatoire pour obtenir un bon absorbant pour la dépollution des nappes de pétrole.

Suite aux cycles de compression-décompression, les éponges de carbone perdent entre 30 et 38% de leur épaisseur, et de nombreuses fibres sont cassées au sein même du matériau. Les propriétés des éponges sont ainsi amoindries (module d'Young et contrainte maximale appliquée) mais elles possèdent une reprise élastique de 60% dans le cas des éponges traitées à 500 °C (38% pour les éponges à 600 °C). Il en est de même si l'éponge est imbibé de polluant.

Néanmoins, les éponges de carbone conservent leur caractère hydrophobe et de bonnes capacités d'absorption après une centaine de cycles de compression-décompression.

Ainsi, à l'aide d'une matière première et d'une technique peu coûteuses, des éponges de carbone hydrophobes, élastiques et recyclables par simple compression ont été développées. Le recyclage du matériau par simple compression permet également la récupération du polluant contrairement aux techniques de dispersion chimique et de combustion *in-situ*. Ce faisant, ces matériaux présentent toutes les propriétés requises pour être d'excellents candidats en tant qu'absorbants pour le traitement des eaux polluées par des solvants, des huiles et du pétrole.



# Conclusion générale

Au cours de cette thèse, nous avons étudié l'interaction entre l'eau et deux systèmes à base de carbone : les nano-conteneurs à base de nanotubes de carbone à chiralité unique, et les éponges (super)hydrophobes en carbone.

Dans la première partie, l'originalité du travail consistait à séparer un lot de nanotubes de carbone selon leur chiralité par une méthode simple et rapide, pour ensuite élaborer des nano-conteneurs aux propriétés uniformes. Ceci permettant l'étude des nano-conteneurs sous hautes pressions et en présence d'eau, afin de déterminer leurs propriétés en faisant abstraction des limitations structurelles (diamètre et chiralité).

Nous avons adapté la méthode de séparation aqueuse à deux phases (« Aqueous Two-Phase ») pour augmenter la quantité de nanotubes de carbone triés. L'utilisation de la spectroscopie d'absorption UV-visible, de la photoluminescence d'excitation et de la microscopie électronique en transmission, a permis de confirmer l'individualisation des nanotubes de carbone et l'obtention de solutions possédant une seule chiralité. Cependant cette technique reste dépendante de la température, ce qui peut limiter son développement à plus grande échelle. Dans le cas d'un lot initial de nanotubes de carbone comportant un plus grand nombre de chiralités, il serait nécessaire de multiplier le nombre d'étapes de séparation et d'ajuster les proportions des constituants des solutions Stock (tensioactifs et polymères).

L'ajout de chlorure de sodium, quant à lui, a bien favorisé l'agrégation des nanotubes sous forme de fagots. Cependant, la suppression des polymères et tensioactifs à la surface des tubes reste encore un point à améliorer, avant leur utilisation pour des applications en nanotechnologie.

Sous hautes pressions, les fagots subissent un effondrement radial (« collapse ») réversible vers 17 GPa, et le traitement sous air a montré une éventuelle ouverture des nanotubes, permettant à l'eau de s'insérer à l'intérieur. Néanmoins, d'autres expériences sont nécessaires pour confirmer l'ouverture des tubes, leur interaction avec l'eau et leur comportement sous pression.

Ces nouveaux nano-conteneurs en nanotubes de carbone permettent donc de s'affranchir de la mixité des propriétés des nanotubes mono-parois, et pourraient donner lieu à des études précises sur le nano-confinement en fonction de la chiralité. Il serait également intéressant de porter ces nano-conteneurs aux hautes pressions et hautes températures, pour étudier la création de nouvelles liaisons covalentes de type  $sp^3$  entre les tubes.

Dans la seconde partie de ce manuscrit, l'interaction entre différentes éponges et l'eau a été évaluée, dans le but d'obtenir des absorbants hydrophobes pour la dépollution des eaux. Dans un premier temps, nous nous sommes donc intéressés à l'augmentation de l'hydrophobie de différentes éponges, par greffage ou ajout de charges carbonées.

Les essais réalisés sur les éponges commerciales en cellulose ont montré que cette matière première n'était pas adaptée à nos objectifs : perte d'élasticité lors du séchage, difficulté à greffer les nanotubes, désorption des charges carbonées par compression, caractère non hydrophobe et absence d'augmentation de la capacité d'absorption. Malgré l'obtention du caractère hydrophobe par le dépôt de deux polymères différents, aucune augmentation de la capacité d'absorption n'a



été observée du fait de l'obstruction partielle de la porosité. C'est pourquoi, les aérogels créés à partir de cellulose dissoute semblent être la meilleure solution pour obtenir des éponges en cellulose flexibles et élastiques sur le long terme.

La technique utilisant un structurant en 3D à base de porogène a démontré un fort potentiel pour l'élaboration de matériaux polymères alvéolaires. En jouant sur la granulométrie du porogène, il est possible de moduler la porosité et la capacité d'absorption de l'éponge. La concentration de la solution en PDMS, ainsi que le rapport base PDMS/agent réticulant influe également sur le matériau final en modulant sa densité, son élasticité et sa souplesse. Le taux de charge en nanotubes de carbone, ou en graphite expansé, est également un critère très important puisqu'il peut induire une perte des propriétés mécaniques d'élasticité de l'éponge. Néanmoins, l'addition des charges carbonées directement au sein de la solution polymère évite tout risque de désorption de ces dernières sous des cycles de compression-décompression. Malgré les nombreuses qualités obtenues par les éponges en PDMS : son caractère hydrophobe, sa capacité à flotter sur l'eau, sa grande porosité ouverte (81-83%) et son élasticité (déformation réversible), sa faible capacité d'absorption en pétrole (5-7 g/g) limite sérieusement son utilisation en tant qu'absorbant pour la dépollution des eaux. Cette faible capacité d'absorption est le résultat d'une porosité ouverte insuffisante. En effet, pour les éponges en PDMS, la porosité maximale atteinte est de 83%, ce qui reste inférieure à celles des éponges en mélamine, en graphène et en nanotubes de carbone (>98%). Dans le cas des éponges en polyuréthane, la capacité d'absorption en chloroforme est proche de celle des éponges en PDMS lorsque la porosité est de 88% [171], tandis que lorsqu'elle augmente à 99,3%, la capacité d'absorption atteint 160 g/g [145].

Finalement, en nous appuyant sur des travaux antérieurs, nous nous sommes intéressés à l'élaboration d'éponges en carbone, en adaptant la technique de pyrolyse de mousses polymères à des températures inférieures à 1000 °C. L'évolution du caractère hydrophobe montre une amélioration avec les traitements thermiques les plus élevés. Cependant, aux fortes températures (700-800 °C) les propriétés mécaniques se dégradent. Nous avons pu en conclure que la température optimale pour la pyrolyse est de 500 °C. Les éponges obtenues sont alors hydrophobes, oléophiles, élastiques, avec de bonnes capacités d'absorption (de l'ordre de 123 g/g pour le pétrole et de 200 g/g pour le chloroforme). Ces grandes capacités d'absorption proviennent principalement de la grande porosité ouverte des éponges en mélamine, liée à leur mode de fabrication. Le caractère hydrophobe, quant à lui, résulte de la pyrolyse qui élimine les hétéroatomes sous forme de gaz et transforme majoritairement la composition de l'éponge en carbone, tout en conservant la structure très poreuse du matériau initial. La carbonisation permet donc d'allier à la fois l'hydrophobie du carbone et la capacité d'absorption d'un système très poreux.

L'étude des propriétés physico-chimiques après une centaine de cycles de compression à 80% de déformation a démontré que les éponges conservent leur caractère hydrophobe, ainsi que 81% de leur capacité d'absorption. En terme de résistance mécanique, bien que les éponges perdent 30% de leur épaisseur, elles possèdent une reprise élastique de l'ordre de 60% (pour les éponges carbonisées à 500 °C). Dans le cas d'une pyrolyse à haute température (700-800 °C), le lavage à l'eau permet d'augmenter le caractère hydrophobe des éponges (angles de contact > 130°) en éliminant le dépôt de carbonate de sodium, diminuant ainsi très fortement la capacité d'absorption en eau et améliorant celle en solvants et hydrocarbures. Les critères d'hydrophobie, d'oléophilie, d'élasticité, de capacités d'absorption et de résistance à la compression ayant été atteints dans

l'ensemble, ces éponges de carbone obtenues par pyrolyse de mousses en mélamine-formaldéhyde représentent d'excellents absorbants pour la dépollution des eaux, en permettant la récupération du polluant, la régénération et la ré-utilisation des éponges.

Dans l'idéal, l'éponge en carbone ne devrait pas absorber d'eau et ne pas perdre ses propriétés mécaniques d'élasticité. Deux voies peuvent être envisagées. La première consisterait à réaliser un dépôt de polymère hydrophobe sur les fibres constituant l'éponge, en prenant garde de ne pas boucher les pores. La seconde, à réaliser la pyrolyse à des températures supérieures à 1000 °C, voire jusqu'à la graphitisation (2600-3300 °C). Les éponges obtenues pourraient être plus rigides et plus hydrophobes mais risqueraient également d'être plus cassantes. De plus, de telles températures nécessitent des installations plus complexes et des coûts de fonctionnement plus élevés qu'une pyrolyse à 500 °C.

Enfin, la création de liaisons covalentes de type  $sp^3$  entre les tubes formant les nano-conteneurs, permettrait de former un réseau carboné poreux en trois dimensions, similaire aux éponges de carbone obtenues à partir des mousses en mélamine. Suite à l'observation d'un effondrement radial réversible des nanotubes sous hautes pressions, ce réseau pourrait démontrer une meilleure résistance mécanique sous compression que les éponges.

Du fait de la très forte proportion en carbone des nano-conteneurs et des éponges en carbone, ces matériaux peuvent avoir d'autres applications telles que dans le domaine de l'électronique, des supercondensateurs ou des électrodes. Dans le cas des nano-conteneurs, les hautes pressions pourraient également permettre une modulation de ses propriétés électriques.



# Annexes

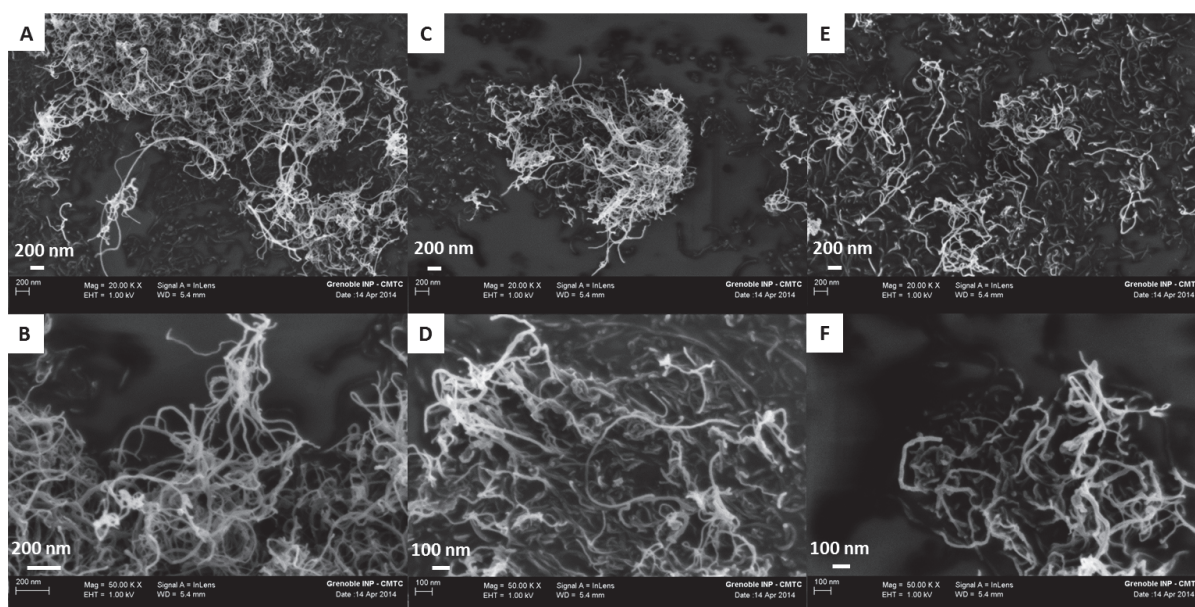
Les Annexes présentent les différentes techniques expérimentales utilisées au cours de cette thèse pour caractériser les matériaux carbonés, éponges et nanotubes. Les phénomènes physiques liés à chaque technique sont brièvement expliqués.

Quelques images de nanotubes de carbone multi-parois obtenues par microscopie électronique à balayage, et des spectres infrarouge d'éponges en cellulose en présence de nanotubes, sont présentés au préalable pour illustrer des éléments du Chapitre 3 sur les éponges en cellulose.

# Chapitre A

## Annexes du Chapitre 3 - Eponges en cellulose

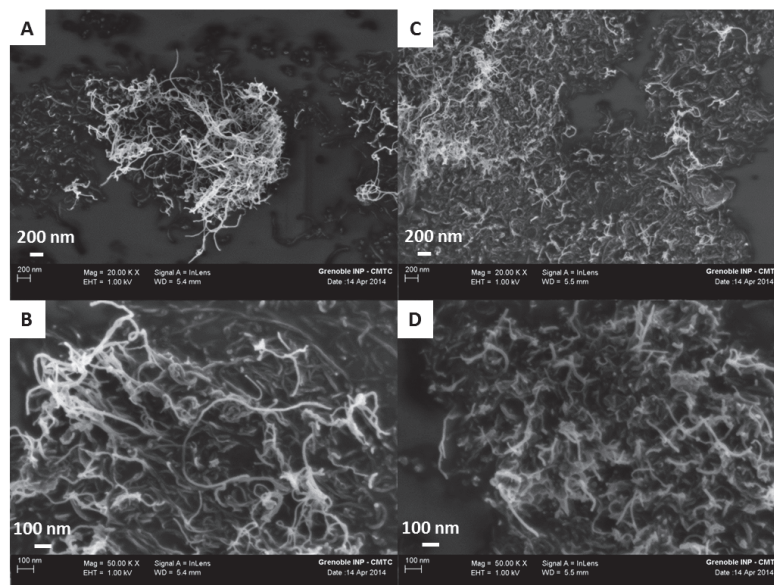
Les Figures A.1 et A.2 montrent les nanotubes de carbone multi-parois après oxydation et après traitement ultrasonore respectivement.



**Figure A.1** – Images de microscopie électronique à balayage de nanotubes de carbone multi-parois avant et après oxydation. Les nanotubes bruts (A et B) sont comparés aux nanotubes après oxydation par  $\text{HNO}_3$  à 60% pendant cinq heures (C et D), et aux nanotubes après oxydation par  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$  pendant deux heures (E et F).

Les nanotubes oxydés ne semblent pas avoir subi de modifications au niveau de leur surface ou de leur longueur. Néanmoins, il est difficile de confirmer cette observation car les nanotubes sont enchevêtrés et forment de grosses pelotes.

Bien que le traitement ultrasonore ait réduit la longueur des nanotubes de carbone, il est difficile de déterminer leur dimension du fait de leur enchevêtrement.



**Figure A.2** – Images de microscopie électronique à balayage de nanotubes de carbone multi-parois après traitement ultrasonore. Les nanotubes de carbone ont subi au préalable une oxydation par  $\text{HNO}_3$  à 60% pendant cinq heures. Les nanotubes oxydés sans traitement ultrasonore (A et B) sont comparés à des nanotubes oxydés ayant subi un traitement aux ultrasons d’une durée de cinq heures (C et D, amplitude de la sonde à 70%).

L’analyse par spectroscopie infrarouge des nanotubes bruts et après oxydation est présentée sur la Figure A.3.

Dans la zone des doubles liaisons  $\text{C}=\text{C}$  aromatiques ( $1450\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ ), un large pic avant  $1600\text{ cm}^{-1}$  est visible sur chacun des spectres, et peut être attribué aux liaisons  $\text{C}=\text{C}$  des nanotubes de carbone. La zone correspondant aux fonctions  $\text{C}=\text{O}$  ( $1700\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$ ) n’est pas concluante sur nos spectres, même si un pic semble apparaître vers  $1730\text{ cm}^{-1}$  pour les spectres  $\text{HNO}_3$  à 60% (5h) et  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ .

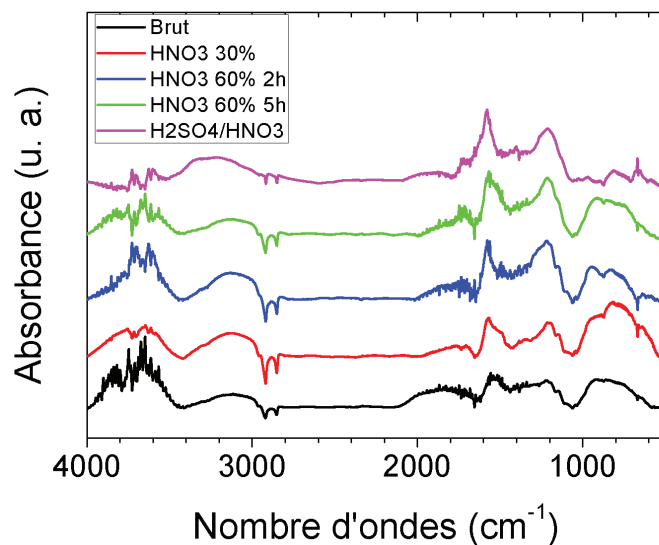
L’augmentation légère du pic vers  $1200\text{ cm}^{-1}$  pour les nanotubes après oxydation peut éventuellement s’apparenter aux liaisons simples  $\text{C}-\text{O}$ . L’intensité de ce pic semble plus intense avec les traitements les plus longs et/ou les plus concentrés.

Néanmoins, à partir de ces résultats, il reste très difficile de conclure de manière certaine sur l’efficacité des traitements d’oxydation, du fait de la qualité du signal obtenue pour les nanotubes.

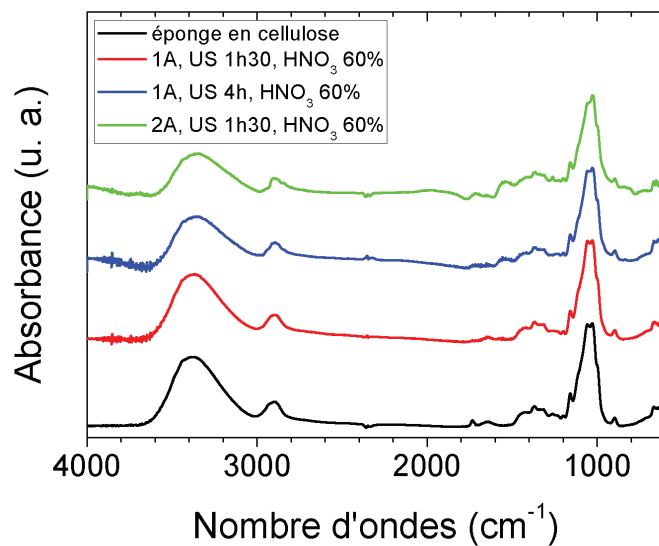
La Figure A.4 représente les spectres infrarouge des éponges en cellulose avant et après ancrage sous ultrasons.

Malgré l’augmentation du temps du traitement ultrasonore ou du nombre d’ancrages mécaniques, les spectres obtenus sont semblables à celui de l’éponge en cellulose brute. L’intensité du signal des nanotubes de carbone est donc trop faible par rapport à la cellulose, pour déterminer si de nouvelles fonctions ou liaisons chimiques ont pu être créées.





**Figure A.3** – Spectres infrarouge des nanotubes de carbone bruts et après différents traitements d’oxydation, en mode transmission à partir de pastilles de KBr.



**Figure A.4** – Spectres infrarouge d’éponges en cellulose avant et après ancrage sous ultrasons (US) de nanotubes de carbone oxydés par  $\text{HNO}_3$  (60%, 2h). Les spectres sont tous identiques à celui de l’éponge en cellulose brute, quels que soient la durée des ultrasons ou le nombre d’ancrages réalisés (1A ou 2A).

# Chapitre B

## Analyse thermique

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique d'analyse thermique qui consiste à mesurer la perte de masse d'un échantillon au cours du temps suivant un profil de température donné. La dérivée des courbes obtenues permet de mieux visualiser les variations de masse aux températures critiques.

Cette technique est notamment très utilisée dans le domaine des polymères afin de déterminer les caractéristiques du matériau telles que les températures de dégradation, la quantité d'eau présente dans le matériau, le point de décomposition d'un explosif ou bien la quantité de composés organiques ou inorganiques d'un matériau.

Dans notre étude, l'ATG a été réalisée en utilisant un TGA 2050 Thermogravimetric Analyser (TA Instruments). Le comportement de décomposition thermique des échantillons sous atmosphère d'azote a été enregistré avec une rampe de chauffage de 10 °C/min de 20 °C à 1000 °C. Un flux d'azote a été utilisé durant vingt minutes avant le chauffage pour assurer la neutralité de l'atmosphère.

# Chapitre C

## Mesures de la densité et de la porosité des échantillons

### C.1 Densité apparente

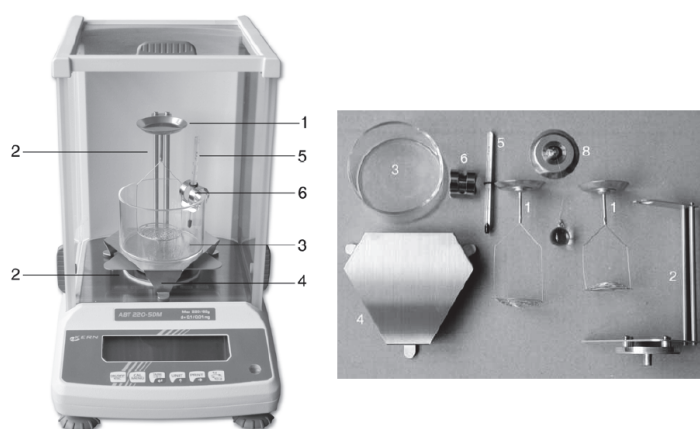
La densité d'un corps ( $d$ ) est le rapport sans dimension de sa masse volumique ( $\rho_{corps}$ ) sur la masse volumique d'une référence ( $\rho_{réf}$ ). Dans le cas de liquides ou solides, la référence est l'eau.

$$d = \frac{\rho_{corps}}{\rho_{réf}} \quad (C.1)$$

Par extension, on nomme densité apparente, la masse volumique d'un l'objet, c'est-à-dire le rapport de sa masse sur son volume apparent. Le volume apparent correspondant aux dimensions macroscopiques de l'objet.

### C.2 Densité du squelette

Pour calculer la densité du squelette d'un objet poreux ( $\rho$  en  $\text{g}/\text{cm}^3$ ), il existe des kits de détermination de la densité pour balance analytique qui mettent en œuvre le principe de la poussée d'Archimède (Figure C.1).



**Figure C.1** – Exemple de kit de détermination de la densité pour balance analytique sur le principe de la poussée d'Archimède. 1) plateforme combinée porte-échantillon et tamis. 2) plateforme de pesée avec potence. 3) récipient contenant le fluide. 4) plateforme pour le récipient. 5 et 6) thermomètre et sa fixation.

La poussée d'Archimède est une force qui s'applique à tout corps immergé dans un fluide (liquide ou gaz) soumis à un champ de gravité. Elle résulte de la différence de pression du fluide selon la profondeur. Ainsi, la pression est plus forte sur la partie inférieure du corps immergé, que sur sa partie supérieure, induisant une poussée verticale orientée vers le haut. Elle est égale au poids du volume de fluide déplacé.

Pour cela on pèse l'échantillon solide dans l'air (A) et dans un milieu connu (B). En général, l'eau est utilisée comme liquide de référence pour réaliser la pesée. Cependant l'eau est un liquide non-mouillant pour la plupart de nos échantillons (éponges de carbone hydrophobes). Dans notre cas, nous avons choisi l'huile de tournesol pour avoir un liquide mouillant nos éponges, sans risque d'évaporation de celui-ci, afin de ne pas fausser la mesure ( $d = 0,88 \text{ g/cm}^3$ ). Lorsque la densité du milieu est connue ( $\rho_0$ ), la densité du corps solide ( $\rho$ ) peut être déterminé comme suit :

$$\rho = \left( \frac{A}{A - B} \right) \times \rho_0 \quad (\text{C.2})$$

où  $\rho$  est la densité de l'échantillon, A la masse de l'échantillon dans l'air, B la masse de l'échantillon dans le milieu et  $\rho_0$  la densité connue du milieu (dans le cas de l'huile de tournesol,  $0,88 \text{ g/cm}^3$ ).

Une seconde méthode consiste à réaliser une mesure par pycnométrie hélium. La pycnométrie correspond à la mesure de la masse volumique ou densité, d'un liquide ou d'un solide. La pycnométrie à gaz permet de déterminer précisément le volume d'un échantillon solide (massif, divisé ou poreux) de masse connue, pour ensuite calculer sa masse volumique.

Un pycnomètre à gaz est constitué de deux chambres de volumes connus reliées par une vanne. On place l'échantillon dans la première, en contact avec le gaz à pression et température ambiante connues. La seconde chambre, appelée chambre d'expansion est vide. Lorsque l'on ouvre la vanne, le gaz se détend pour occuper l'ensemble du volume. En mesurant la variation de la pression suite à l'ouverture de la vanne, on peut déterminer le volume réel de l'échantillon, et donc sa masse volumique, à partir de la loi de Mariotte [280, 281] :

$$\begin{aligned} P_1 \times (V_1 - V_e) &= P_2 \times (V_1 + V_2 - V_e) \\ P_1 V_1 - P_1 V_e &= P_2 V_1 + P_2 V_2 - P_2 V_e \\ V_e \times (P_2 - P_1) &= P_2 V_1 + P_2 V_2 - P_1 V_1 \\ V_e \times (P_2 - P_1) &= V_1 \times (P_2 - P_1) + P_2 V_2 \\ V_e &= V_1 + V_2 \times \left( \frac{P_2}{P_2 - P_1} \right) \end{aligned} \quad (\text{C.3})$$

où  $V_1$  est le volume de la première chambre,  $V_2$  le volume de la deuxième chambre,  $V_e$  le volume de l'échantillon,  $P_1$  la pression du gaz dans la première chambre,  $P_2$  la pression du gaz dans l'ensemble des deux chambres après détente.

Cette méthode à base de gaz est particulièrement adéquate pour mesurer les masses volumiques des solides poreux car le gaz peut pénétrer dans les cavités. Dans notre étude nous avons choisi l'hélium (128 pm de rayon atomique) qui est la plus petite molécule gazeuse, et qui peut donc rentrer plus facilement dans les pores de nos éponges. Cependant, cette mesure ne tient compte que de la porosité ouverte. Dans le cas de porosité fermée, elle ne pourra ni déterminer un volume réel de l'échantillon ni sa masse volumique réel.

### C.3 Détermination du volume poreux et de la porosité

Dans un objet poreux, le volume total occupé par les pores, ou volume poreux, peut être déterminé à partir du volume et de la densité du squelette de l'objet selon les équations :

$$V_{squelette}(cm^3) = \frac{m_c}{d_{squelette}}, \quad (C.4)$$

où  $m_c$  est la masse de l'éponge après la carbonisation (g),  $d_{squelette}$  la densité de l'éponge mesurée avec le kit de détermination de la densité comme décrit précédemment (g/cm<sup>3</sup>) et  $V_{squelette}$  le volume occupé par les fibres/le squelette de l'éponge (cm<sup>3</sup>).

En sachant que :

$$V_{apparent}(cm^3) = V_{squelette} + V_{pores} \quad (C.5)$$

où  $V_{pores}$  est le volume représentant l'ensemble des pores de l'éponge (cm<sup>3</sup>) et  $V_{apparent}$  le volume obtenu à partir des dimensions de l'éponge (cm<sup>3</sup>).

La porosité quant à elle peut être obtenue à partir du volume poreux et du volume apparent de cet objet, définie par :

$$porosité(\%) = \left( \frac{V_{pores}}{V_{apparent}} \right) \times 100 = \left( \frac{V_{apparent} - V_{squelette}}{V_{apparent}} \right) \times 100, \quad (C.6)$$

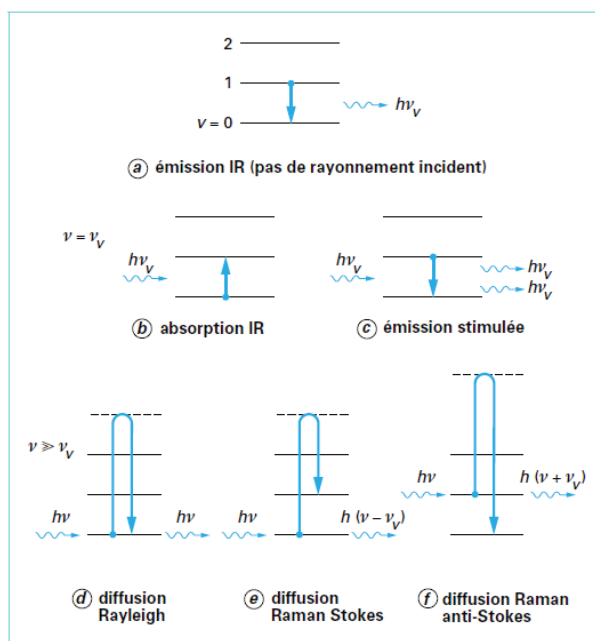
# Chapitre D

## Analyses chimiques

### D.1 Interactions rayonnement-matière

En fonction de la fréquence du rayonnement incident d'ondes électromagnétiques (ultraviolet, visible ou infrarouge), l'interaction rayonnement-matière impliquera différents niveaux d'énergie de la matière [282, 283]. En mécanique quantique, l'énergie d'une molécule est quantifiée et peut être considérée comme la somme de l'énergie des électrons, de l'énergie vibrationnelle des noyaux et de l'énergie rotationnelle de la molécule [282–284].

Suite à une irradiation lumineuse, trois types d'interactions rayonnement-matière peuvent avoir lieu : l'absorption, la diffusion et l'émission [282, 283] (Figure D.1).



**Figure D.1** – Interactions rayonnement-matière selon les niveaux d'énergie. Les pointillés représentent un état d'énergie virtuel. [284].

L'absorption de photons a lieu lorsque le faisceau incident possède une énergie égale à la différence d'énergie entre deux niveaux de la molécule (Figure D.1b). La molécule absorbe alors cette énergie et passe à un état dit excité [282]. Si les photons absorbés sont de type UV, la molécule atteindra des niveaux électroniques plus élevés, tandis que dans le cas de l'absorption de photons de type infrarouge, la molécule sera amenée vers des états excités de vibration [283].

La diffusion correspond aux phénomènes où le rayonnement d'ondes électromagnétiques

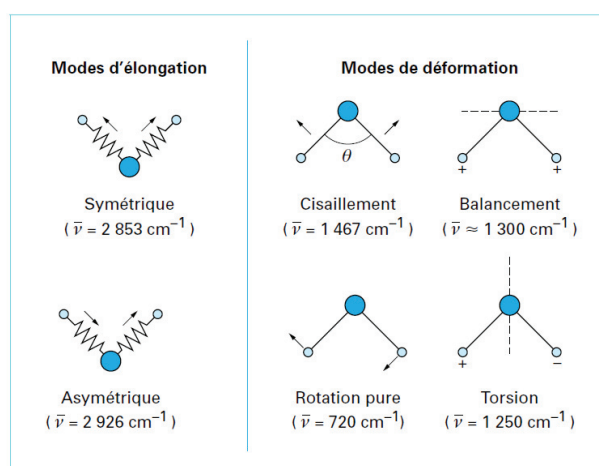


change de direction de propagation suite à son interaction avec l'échantillon. Lorsque cette diffusion se fait à la même longueur d'onde, on dit qu'elle est élastique. Dans le cas contraire, on parle de diffusion inélastique. C'est le cas notamment pour la diffusion Raman [282] (Figure D.1d, e et f).

L'émission de photons peut avoir lieu suite à l'interaction entre la matière et le rayonnement (Figure D.1c).

Les spectroscopies optiques qui dépendent des interactions rayonnement-matière permettent de déterminer la composition chimique et de caractériser les propriétés physico-chimiques d'un échantillon [283]. Les spectroscopies moléculaires optiques se divisent en deux groupes. Les spectroscopies mettant en jeu les niveaux d'énergie électroniques des molécules, appelées spectroscopies UV-visible (absorption ou fluorescence), et les spectroscopies vibrationnelles de type infrarouge ou Raman [282, 283]. Lorsque le mouvement de vibration d'un mode implique une variation du moment dipolaire électrique d'une molécule, l'absorption infrarouge alors lieu. Si ce mouvement induit une variation de la polarisabilité, la diffusion Raman alors lieu [282, 283].

Les vibrations moléculaire se distinguent en deux catégories : les modes d'élongation (ou de valence) et les modes de déformation (Figure D.2) [282]. Dans les modes d'élongation (symétriques ou antisymétriques), les angles formés par les liaisons restent identiques, tandis que les longueurs de liaisons varient. Dans les modes de déformation, l'inverse se produit.



**Figure D.2** – Modes de vibrations d'un groupement  $\text{CH}_2$  d'une molécule [282]. Avec  $\bar{\nu}$  le nombre d'onde (ou fréquence) de la vibration.

Ainsi des tables ont pu être établies reliant la fréquence absorbée dans le domaine infrarouge aux vibrations d'un type de fonction particulière. Bernard Humbert et al. présentent un exemple de tables nombre d'onde-vibration dans son article « Spectrométrie d'absorption dans l'infrarouge » (Techniques de l'Ingénieur) [283], mais de nombreuses tables sont disponibles dans la littérature ou sur internet.

## D.2 Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier permet de déterminer la composition d'un échantillon par identification des molécules (in)organiques en étudiant les vibrations fondamentales des liaisons chimiques à des fréquences spécifiques [282,283]. Lorsqu'elles sont soumises à des fréquences spécifiques, les molécules peuvent tourner ou vibrer en fonction des niveaux d'énergies excités (modes vibratoires associés à des modifications du dipôle). Ces fréquences de résonance peuvent être reliées à la force de la liaison ainsi qu'aux masses atomiques mises en jeu, c'est-à-dire à une liaison particulière [282,283].

On parle d'absorption lorsque le rayonnement infrarouge ( $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ ) excite des modes de vibration (déformation, élongation) spécifiques aux liaisons chimiques. La comparaison entre le rayonnement incident et le faisceau transmis à travers l'échantillon suffit, par conséquent, à déterminer les principales fonctions chimiques présentes dans l'échantillon, selon la quantité d'énergie absorbée à chaque longueur d'onde.

L'utilisation d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier permet à la lumière infrarouge de passer à travers un interféromètre avant l'échantillon, et donc de mesurer plusieurs longueurs d'onde simultanément [282]. Ceci permet alors d'établir le spectre en absorbance (ou en transmittance) de l'échantillon en fonction des fréquences ou nombres d'ondes ( $\text{cm}^{-1}$ ) où les bandes d'absorption des groupes fonctionnels seront identifiables.

Pour l'analyse des nanotubes de carbone, les échantillons ont dû être broyés dans un mortier en agate avec un sel sec de bromure de potassium (KBr), puis pastillés pour former de petites plaques translucides, qui sont ensuite analysées en transmission [282]. Le bromure de potassium étant transparent à la lumière infrarouge, il n'introduira pas de bandes supplémentaires sur le spectre et supprime les effets de diffusion des gros cristaux. Le spectre en transmission sera obtenu en comparant l'intensité transmise à travers la pastille échantillon avec celle transmise à travers une pastille de KBr pure [283].

Dans le cas des éponges carbonisées, les échantillons ont été placés directement sur l'appareil et analysés en mode réflexion totale atténuée ou ATR (Attenuated total reflectance). Ce mode permet d'analyser un échantillon solide ou liquide en spectroscopie infrarouge sans préparation supplémentaire. Il est basé sur la propriété de réflexion interne totale qui résulte en une onde évanescente [282,283]. Dans ce cas, la lumière infrarouge passe à travers un cristal ATR (du germanium dans notre cas) de manière à ce qu'elle soit réfléchi au moins une fois sur la surface interne du cristal, en contact avec l'échantillon. Cette réflexion forme alors une onde évanescente qui se propage dans l'échantillon. La profondeur de pénétration est de l'ordre de  $0,5$  à  $2\text{ }\mu\text{m}$ . La détection se fera à la sortie du cristal qui doit être un matériau optique avec un fort indice de réfraction.

Dans notre étude sur les nanotubes de carbone à chiralité sélectionnée, un spectromètre IR700 (Safas Monaco, logiciel Safas SP2000) a été utilisé en mode transmission sur pastilles de KBr dans la gamme  $340\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$  avec une résolution de  $2\text{ cm}^{-1}$ .

Pour la partie sur les éponges carbonisées, les spectres infrarouge à Transformée de Fourier ont été collectés sur un spectromètre Nicolet iS10 (ThermoScientific), en utilisant le mode de

réflexion totale atténuée (ATR avec l'appareil Smart ITR et un cristal en germanium Ge) ou le mode transmission, dans la gamme 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  et en moyennant sur 128 scans à la résolution de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

### D.3 Spectroscopie d'absorption UV-visible (UV)

La spectroscopie d'absorption UV-visible est une technique de spectroscopie utilisant des photons dont les longueurs d'onde s'étendent du domaine de l'ultraviolet (200-400 nm), au visible (400-800 nm) et pouvant aller jusqu'à l'infrarouge (800-1400 nm) [282, 283, 285]. Les molécules, les ions ou les complexes peuvent subir des transitions électroniques, de l'état fondamental vers des états excités, lorsqu'ils sont soumis à un rayonnement dans cette gamme de longueurs d'onde [285]. Souvent cette technique est réservée aux molécules possédant des groupements appelés « chromophores », c'est-à-dire qu'ils absorbent fortement dans ce domaine spectral [282, 283].

Le spectre électronique UV-visible obtenu représentera l'intensité lumineuse absorbée par l'échantillon, ou bien son absorbance, en fonction de la longueur d'onde incidente. Les longueurs d'ondes seront sélectionnées à l'aide d'un monochromateur à partir de la source lumineuse. Le spectrophotomètre va donc mesurer l'intensité de la lumière transmise ( $I$ ) à travers l'échantillon par rapport à l'intensité de la lumière transmise à travers une référence utilisant le même solvant que l'échantillon ( $I_0$ ) [285]. A partir de la loi de Beer-Lambert et d'une courbe d'étalonnage, on peut déterminer la concentration de l'espèce chimique absorbante en solution [285] :

$$A_\lambda = -\log_{10} \frac{I}{I_0} = \epsilon_\lambda \times l \times C \quad (\text{D.1})$$

$\frac{I}{I_0}$  étant la transmittance de la solution (sans unité),  $A$  l'absorbance ou densité optique à une longueur d'onde donnée  $\lambda$  (sans unité),  $\epsilon_\lambda$  le coefficient d'extinction molaire ( $\text{L/mol.cm}$ ) qui dépend de la longueur d'onde, de l'espèce chimique et de la température,  $l$  la longueur du trajet optique c'est-à-dire l'épaisseur de la cuve ( $\text{cm}$ ),  $C$  la concentration molaire de l'espèce chimique en solution ( $\text{mol/L}$ ).

Dans le cadre de notre étude, nous avons utilisé un spectromètre UV-visible UVmc (Safas Monaco, logiciel Safas SP2000) muni de cuves en verre optique de 1 cm de largeur, avec l'eau comme solvant de référence. La présence des polymères et tensio-actifs affectent principalement la planéité de la ligne de base du spectre. Ainsi les pics observés correspondent bien aux phénomènes d'absorptions de la part des nanotubes de carbone.

### D.4 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique optique non destructive. Sous l'effet d'un rayonnement monochromatique de fréquence connue, l'échantillon va diffuser une lumière, dont le spectre sera décalé en fréquence suite à l'effet Raman. Ce spectre est caractéristique des vibrations atomiques de l'échantillon [284]. Les sources utilisées sont principalement des lasers à gaz (argon ionisé, krypton ionisé, hélium-néon). Parfois on peut utiliser des lasers solides tels que

les diodes laser, les lasers Nd-YAG doublés ou triplés.

Suite à l'irradiation monochromatique, la majeure partie des photons incidents sont réfléchis ou absorbés, tandis qu'une faible proportion est diffusée. Parmi les photons diffusés, la plupart auront la même fréquence que le rayonnement excitateur. C'est ce qu'on appelle la diffusion Rayleigh (Figure D.1d). Les autres photons diffusés auront une fréquence inférieure ou supérieure à la fréquence excitatrice. On parle alors respectivement de diffusion Raman Stokes et de diffusion Raman anti-Stokes (Figure D.1e et f). L'écart par rapport à la fréquence excitatrice correspond alors aux fréquences de vibration de la molécule étudiée [284].

Suite à l'irradiation, la molécule excitée se trouve dans un état d'énergie dit virtuel, pendant une courte période avant d'émettre un photon par diffusion inélastique. Il ne faut pas confondre la diffusion Raman avec l'émission par fluorescence ou phosphorescence d'un photon, où la molécule excitée émet un photon pour retourner à son état fondamental.

Lors d'un décalage de type Stokes, le niveau d'énergie final est supérieur à l'état initial, c'est-à-dire que le photon émis a une énergie plus faible que le faisceau incident. La lumière diffusée est alors décalée vers les plus grandes longueurs d'onde, soit vers le rouge, par excitation vibrationnelle ou création d'un phonon (Figure D.1e).

Dans le cas d'un décalage anti-Stokes, le niveau d'énergie finale est inférieur à l'état initial, et le photon est émis à une énergie plus grande). La lumière diffusée est décalée vers les plus basses longueurs d'onde, soit vers le bleu, par désexcitation vibrationnelle ou absorption d'un phonon [284] (Figure D.1f).

Pour tracer les spectres Raman, on utilise de préférence une grandeur proportionnelle à la fréquence appelée nombre d'ondes ( $\bar{\nu}$ ) :

$$\bar{\nu}(cm^{-1}) = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda} \quad (D.2)$$

où  $\nu$  est la fréquence de vibration,  $c$  la vitesse de la lumière ( $3.10^8$  m/s),  $\lambda$  la longueur d'onde du rayonnement incident. On peut alors définir le nombre d'ondes relatif qui représente l'écart entre la raie Raman obtenue et la raie Rayleigh (en lien avec la fréquence excitatrice). Ainsi on trace l'intensité du signal en fonction du nombre d'ondes relatif [284].

On parle de diffusion Raman de résonance lorsque la longueur d'onde d'excitation est choisie proche de celle d'une transition électronique de la molécule considérée. Les intensités des pics correspondant aux modes de vibrations du chromophore de la molécule (partie impliquée dans la transition électronique) sont alors fortement améliorées [284].

Dans notre étude, la spectroscopie Raman nous a servi à déterminer la composition moléculaire de nos échantillons ainsi que le type de carbone présent. Dans le cas des nanotubes monoparois, un spectromètre LabRAM HR800 (Jobin Yvon) avec une longueur d'onde d'excitation dans le jaune à 568,2 nm et un réseau à 1800 traits/mm a été utilisé.

Dans le cas des éponges, la structure du carbone a été analysée en utilisant un spectromètre LabRAM Aramis (Horiba Jobin Yvon) avec une longueur d'onde d'excitation dans le bleu à 473 nm, une résolution à  $3,7\text{ cm}^{-1}$ , et un réseau à 600 traits/mm.

## D.5 Analyse élémentaire

L'analyse élémentaire consiste à analyser la composition élémentaire et parfois isotopique d'un échantillon, en déterminant les proportions d'atomes de chaque élément chimique présent. Elle peut être qualitative (détermination de l'élément présent) ou quantitative (détermination de la quantité de chaque élément) [286–288]. Pour la chimie organique, cette technique correspond à l'analyse CHNX, c'est-à-dire à la détermination de la fraction massique en carbone, hydrogène, azote et hétéroatomes X (type oxygène, soufre et halogènes).

La méthode la plus commune en analyse CHN est l'analyse par combustion. La « flash combustion » permet une oxydation complète et instantanée de l'échantillon. Celui-ci est alors brûlé dans un excès d'oxygène et on collecte les produits de la combustion tels que le dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ), l'eau ( $\text{H}_2\text{O}$ ), les oxydes d'azote ( $\text{NO}_x$ ) ou le diazote ( $\text{N}_2$ ) [286–288]. Ces gaz passent à travers une colonne chromatographique, sont séparés et analysés par un détecteur à conductivité thermique qui donne un signal de sortie proportionnel à la concentration de chaque élément [286–288]. A partir de la masse de ces produits de combustion, on peut calculer la composition de l'échantillon (en pourcentages massiques).

La composition élémentaire des éponges a été déterminée à l'aide d'une méthode de combustion à 950 °C pour analyser les atomes de carbone C, hydrogène H, azote N, oxygène O et la proportion de cendres via une détection à conductivité thermique (CHN Corder MT-6, Yanaco NewScienceInc., Japan).

## D.6 Spectroscopie de photoélectrons X

La spectroscopie de photoélectrons X consiste à mesurer l'énergie des électrons émis par un échantillon suite à l'irradiation par un rayonnement électromagnétique X [289, 290]. Cette technique non destructive est une méthode d'analyse de surface, permettant de déterminer la composition chimique d'un échantillon (en pourcentage atomique), et pouvant atteindre entre 0,5 et 10 nm de profondeur [289]. La source des photons est un tube à rayons X de magnésium ou aluminium qui émettent à 1253,6 eV et 1486,6 eV respectivement pour les raies  $K\alpha$  [289, 290].

Cette technique consiste à irradier un échantillon par des rayons X monochromatiques (photons X), provoquant l'ionisation de ses atomes. On obtient alors une vacance sur l'orbitale de l'atome. La désexcitation de cet état excité peut se faire par émission radiative (fluorescence) ou par transition Auger [289, 290].

Lors de l'interaction entre l'atome et le photon, une partie de l'énergie de ce dernier va se transformer en énergie de liaison (« electron binding energy », en eV) et le reste en énergie cinétique transmise à un électron. D'après le principe de conservation de l'énergie, l'absorption d'un photon d'énergie  $h\nu$  induit l'équation :

$$h\nu = E_{\text{cinétique}} + E_{\text{liaison}} + \Phi \quad (\text{D.3})$$

avec  $h\nu$  l'énergie incidente du faisceau de rayon X,  $E_{\text{cinétique}}$  l'énergie cinétique de l'électron à la sortie de l'échantillon,  $E_{\text{liaison}}$  l'énergie de liaison de l'électron dans l'atome et  $\Phi$  le travail de

sortie du spectromètre (constante) [289, 290].

L'énergie cinétique de ces photoélectrons est mesurée et permet d'établir le spectre de l'intensité des électrons, ou nombre d'électrons, en fonction de l'énergie de liaison [289, 290]. Pour cela un système de lentille attire le photoélectron vers un analyseur hémisphérique composé de deux plaques ayant un champ électrique [290].

On peut ainsi déterminer les énergies de liaisons des niveaux électroniques des couches profondes de cœur et de valence de l'échantillon [289]. L'énergie cinétique du photoélectron dépend de la nature de la source des rayons X, tandis que l'énergie de liaison d'un niveau de cœur est une constante physico-chimique, caractéristique de chaque atome et permet donc de déterminer son état chimique [289, 290]. L'énergie des électrons de valence quant à elle permet de connaître la nature des liaisons chimiques et la structure électronique de l'échantillon.

Parfois un électron de type Auger peut également être émis (voir le paragraphe « Interactions électron-matière » dans les Annexes). Provenant de la désexcitation de l'atome suite au départ du photoélectron, son énergie cinétique est constante car indépendante de la nature de la source [289, 290]. C'est pourquoi un électron Auger n'a pas d'énergie de liaison. Son énergie lui est propre et provient d'une transition entre deux orbitales atomiques [290].

Les expériences d'XPS ont été réalisées sur un appareil ESCALB220i-XL (Fisons Instruments) équipé avec le logiciel Advantage1, une source de rayons X monochromatique Al  $K\alpha$  et un analyseur hémisphérique. La bande de passage en énergie (pass energy) a été fixé à 20,0 eV avec un pas en énergie de 0,1 eV. Le signal Au 4f<sub>7/2</sub> (à 84 eV) a été utilisé pour la calibration, à partir du standard « Au-foil ». La déconvolution des pics a été obtenue en utilisant la fonction mixte Lorentzienne-Gaussienne avec un paramètre asymétrique, après soustraction du signal de la ligne de base, en utilisant la procédure conventionnelle développée par Shirley [291].



# Chapitre E

## Techniques d'imagerie

La microscopie électronique est définie comme l'utilisation d'un faisceau d'électrons pour illuminer un échantillon et en créer une image agrandie. A l'aide de lentilles électrostatiques et électromagnétiques, le microscope électronique forme une image de l'échantillon en contrôlant le faisceau d'électrons qui converge sur un plan particulier par rapport à l'échantillon [292].

Dans un microscope électronique, les électrons sont générés par un canon à électrons. Ce canon comporte une source à la cathode (filament de tungstène le plus souvent chauffé à environ 2000 °C) et une anode dont la différence de potentiel crée un champ électrique (soit l'énergie, la vitesse et la longueur d'onde des électrons émis). Ce faisceau d'électrons est par la suite accéléré et focalisé sur l'échantillon par des lentilles magnétiques ou électrostatiques. Selon les différences de densité ou de composition chimique, un détecteur va mesurer le contraste spatial résultant de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon, formant ainsi une image de ce dernier [292].

### E.1 Interactions électron-matière

Lorsqu'un faisceau d'électrons primaires arrive sur la surface d'un matériau, il se produit des interactions entre eux qui conduisent à la création de particules et de rayonnements tels que les électrons secondaires, les électrons rétrodiffusés, les électrons Auger ou rayons X [293]. Il ne faut pas oublier que les électrons des couches externes d'un atome sont les plus énergétiques, et qu'ils sont les moins attirés par le noyau.

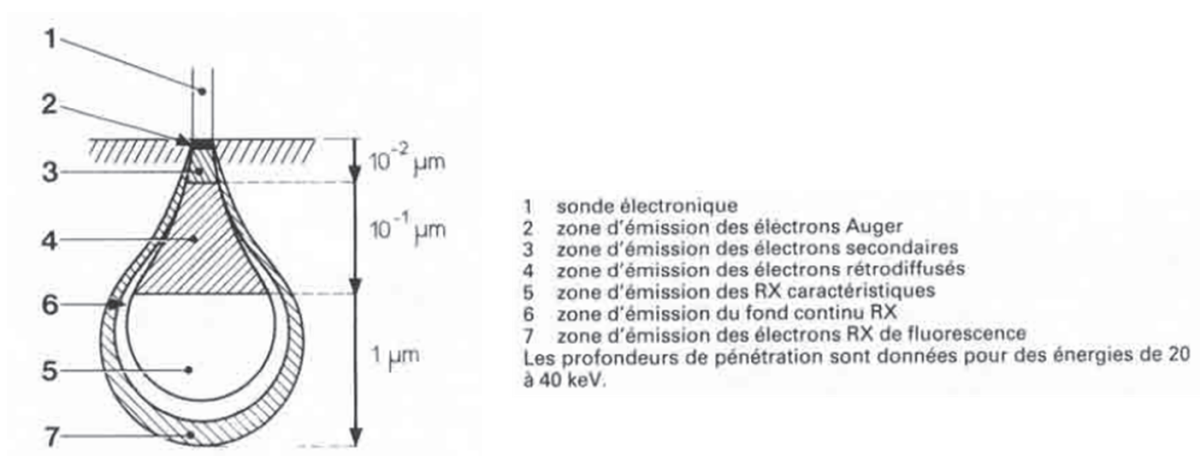


Figure E.1 – Différentes zones d'émissions électroniques et électromagnétiques [294].

### E.1.1 Electrons secondaires

Lors du choc entre électron primaire et atome de l'échantillon, l'électron primaire peut donner une partie de son énergie à un électron peu lié à la bande de conduction de l'atome, qui implique un processus d'ionisation par éjection de cet électron [293, 294]. Les électrons émis depuis ces couches superficielles de l'échantillon sont appelés « électrons secondaires » et ont une faible énergie (environ 50 eV) (Figure E.1). Ils sont donc sensibles aux variations de la surface de l'échantillon. De plus, un électron primaire peut créer un ou plusieurs électrons secondaires.

### E.1.2 Electrons rétrodiffusés

Les électrons rétrodiffusés sont le résultat d'une interaction quasi élastique entre les électrons primaires et les noyaux des atomes de l'échantillon [293, 294]. Ils sont réémis dans une direction proche de celle d'origine avec une faible perte d'énergie. Les électrons rétrodiffusés ont une énergie relativement élevée (jusqu'à 30 keV) et peuvent être émis depuis une profondeur plus grande dans l'échantillon que les électrons secondaires (Figure E.1).

Ils sont sensibles au numéro atomique des atomes : les atomes les plus lourds, possédant un grand nombre de protons/électrons, donneront plus d'électrons rétrodiffusés et apparaîtront plus brillants par microscopie, ce qu'on appelle le contraste de phase. Les électrons rétrodiffusés permettent de déterminer l'homogénéité chimique de l'échantillon et de faire une analyse qualitative.

### E.1.3 Electrons Auger

Sous l'action du bombardement d'électrons primaires, un électron d'une couche interne (niveau de cœur) d'un atome peut être éjecté mettant ce dernier dans un état excité. La désexcitation peut se produire selon deux manières différentes : par l'émission d'un photon X (transition radiative ou fluorescence X), ou par l'émission d'un électron Auger (dit effet Auger) [293, 294].

La lacune produite par l'éjection de l'électron va être comblé par un électron d'une couche de plus haute énergie lors de la désexcitation. Lors de cette transition, ce deuxième électron va perdre une partie de son énergie qui sera émise sous forme de photon X ou bien transmise à un électron d'une couche externe. Ce troisième électron appelé « électron Auger » est alors éjecté et peut être récupéré par un détecteur.

Les électrons Auger possèdent une très faible énergie et sont caractéristiques des atomes dont ils proviennent. On peut ainsi obtenir des informations sur la composition chimique de la surface de l'échantillon ainsi que le type de liaisons chimiques concernées (si le microscope électronique à balayage est équipé d'un analyseur en énergie) (Figure E.1).

### E.1.4 Rayons X

Par collision avec un électron primaire de haute énergie, un atome peut être ionisé au niveau d'une couche interne. Le remplissage de la lacune par un électron d'une couche externe lors de la désexcitation va induire l'émission de rayons X [293, 294]. On obtient alors des informations sur la nature chimique de l'atome (Figure E.1).

## E.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une technique d'imagerie des topographies d'un matériau. Un faisceau d'électrons primaires de quelques nanomètres balaye la surface de l'échantillon, impacte ce dernier qui émet alors des électrons secondaires [293]. La détection de ces électrons secondaires permet d'obtenir une image point par point en trois dimensions. La résolution obtenue est entre 0,4 nm et 20 nm.

Comme nous l'avons vu précédemment d'autres interactions peuvent avoir lieu entre les électrons primaires et l'échantillon : émission d'électrons rétrodiffusés, absorption des électrons primaires, émission de photons X ou proche du visible. Toutes ces interactions sont spécifiques à la topographie et/ou la composition de la surface.

La source d'électrons la plus souvent utilisée est un filament de tungstène chauffé à hautes températures (environ 2800 K), qui émet un faisceau d'électrons par effet thermoélectronique. Même si la résolution d'un MEB est inférieure au TEM (environ un ordre de grandeur), il reste notamment très utile pour obtenir une bonne représentation de la structure en trois dimensions de l'échantillon [293].

La morphologie des éponges a été observée par Microscopie Electronique à Balayage avec un Nova NanoSEM 450 (FEI). Les images des électrons secondaires ont été enregistrées avec les paramètres suivants pour le faisceau primaire : 20 keV, 62 pA pour les images nécessitant une grande profondeur de champ, et 5 keV, 50 pA pour une meilleure sensibilité à la morphologie de surface.

## E.3 Microscopie électronique en transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission est une technique de microscopie électronique où un faisceau d'électrons est transmis à travers un échantillon de faible épaisseur. L'image électronique intermédiaire de l'échantillon est projetée sur un écran phosphorescent qui la transforme en image optique au moyen de lentilles magnétiques [294]. La résolution peut atteindre 0,08 nm.

Deux modes peuvent être utilisés sur un TEM : le mode image et le mode diffraction [294]. Dans le mode image, l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon dépend de l'épaisseur, la densité ou la nature chimique de ce dernier. On forme alors une image contrastée dans le plan image. Si l'on place un détecteur dans le plan image, on observe alors une image par transparence.

Dans le mode diffraction, un phénomène de diffraction est visible lorsque le faisceau d'électrons traverse un échantillon cristallin. Le faisceau incident est alors diffracté en plusieurs petits faisceaux, dont la recombinaison donne une image à l'aide des lentilles magnétiques.

De même que le MEB, la source d'électrons est également un filament de tungstène (cathode) chauffé entre 1600 °C et 2400 °C dont le faisceau sera accéléré par l'anode.

Les images des nanotubes de carbone monoparois ont été prises à l'aide d'un Microscope Electronique en Transmission à 200 kV de type Jeol 2100F.

# Bibliographie

- [1] Kerstin Falk, Felix Sedlmeier, Laurent Joly, Roland R. Netz, and Lydéric Bocquet. Molecular Origin of Fast Water Transport in Carbon Nanotube Membranes: Superlubricity versus Curvature Dependent Friction. *Nano Letters*, 10(10):4067–4073, October 2010.
- [2] J. K. Holt. Fast Mass Transport Through Sub-2-Nanometer Carbon Nanotubes. *Science*, 312(5776):1034–1037, May 2006.
- [3] Eleonora Secchi, Sophie Marbach, Antoine Niguès, Derek Stein, Alessandro Siria, and Lydéric Bocquet. Massive radius-dependent flow slippage in carbon nanotubes. *Nature*, 537(7619):210–213, September 2016.
- [4] Erwan Paineau, Pierre-Antoine Albouy, Stéphan Rouzière, Andrea Orecchini, Stéphane Rols, and Pascale Launois. X-ray Scattering Determination of the Structure of Water during Carbon Nanotube Filling. *Nano Letters*, page 130327124829003, March 2013.
- [5] Wenwen Cui, Tiago F. T. Cerqueira, Silvana Botti, Miguel A. L. Marques, and Alfonso San-Miguel. Nanostructured water and carbon dioxide inside collapsing carbon nanotubes at high pressure. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 18(29):19926–19932, 2016.
- [6] Abraao Cefas Torres Dias. *Effects of high pressure on empty and water-filled single-wall carbon nanotubes studied by Raman spectroscopy*. Thèse de doctorat en physique, Université Lyon I, Lyon, 2014.
- [7] Alexander I. Kolesnikov, Jean-Marc Zanotti, Chun-Keung Loong, Pappannan Thiagarajan, Alexander P. Moravsky, Raouf O. Loutfy, and Christian J. Burnham. Anomalous Soft Dynamics of Water in a Nanotube: A Revelation of Nanoscale Confinement. *Physical Review Letters*, 93(3), July 2004.
- [8] L.M. Alarcón, D.C. Malaspina, E.P. Schulz, M.A. Frechero, and G.A. Appignanesi. Structure and orientation of water molecules at model hydrophobic surfaces with curvature: From graphene sheets to carbon nanotubes and fullerenes. *Chemical Physics*, 388(1-3):47–56, September 2011.
- [9] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, and A. Jorio. Raman spectroscopy of carbon nanotubes. *Physics Reports*, 409(2):47–99, March 2005.
- [10] Nicolas Izard, Jean-Sébastien Lauret, and Eric Anglaret. Photoluminescence des nanotubes de carbone. *Techniques de l'ingénieur*, TIB455DUO(nm2035), January 2016.
- [11] Christian Thomsen and Stéphanie Reich. Raman Scattering in Carbon Nanotubes. In *Light Scattering in Solid IX*, volume 108, pages 115–232. Springer-verlag berlin heidelberg 2007 edition, 2007.
- [12] Jean-Christophe Charlier, Xavier Blase, and Stephan Roche. Electronic and transport properties of nanotubes. *Reviews of Modern Physics*, 79(2):677–732, May 2007.
- [13] Catherine Journet, Matthieu Picher, and Vincent Jourdain. Carbon nanotube synthesis: from large-scale production to atom-by-atom growth. *Nanotechnology*, 23(14):142001, April 2012.

- [14] Emmanuel Flahaut. *Synthèse par voie catalytique et caractérisation de composites nanotubes de carbone - métal - oxyde. Poudres et matériaux denses*. Thèse de doctorat en science des matériaux, Université de Toulouse III, Toulouse, 1999.
- [15] M. F. L. De Volder, S. H. Tawfick, R. H. Baughman, and A. J. Hart. Carbon Nanotubes: Present and Future Commercial Applications. *Science*, 339(6119):535–539, February 2013.
- [16] M. M. J. Treacy, T. W. Ebbesen, and J. M. Gibson. Exceptionally high Young’s modulus observed for individual carbon nanotubes. *Nature*, 381(6584):678–680, June 1996.
- [17] Jian Ping Lu. Elastic Properties of Carbon Nanotubes and Nanoropes. *Physical Review Letters*, 79(7):1297–1300, August 1997.
- [18] A. Krishnan, E. Dujardin, T. W. Ebbesen, P. N. Yianilos, and M. M. J. Treacy. Young’s modulus of single-walled nanotubes. *Physical Review B*, 58(20):14013–14019, November 1998.
- [19] E. Hernández, C. Goze, P. Bernier, and A. Rubio. Elastic Properties of C and B x C y N z Composite Nanotubes. *Physical Review Letters*, 80(20):4502–4505, May 1998.
- [20] Périne Landois. *Synthèse, fonctionnalisation et impact sur l’environnement de nanotubes de carbone*. Thèse de doctorat en sciences et génie des matériaux, Université de Toulouse III, Toulouse, 2008.
- [21] Elsa Garrido. *Fonctionnalisation de nanotubes de carbone pour leur incorporation dans des matrices métalliques*. Thèse de doctorat en physico-chimie de la matière condensée, Université Bordeaux I, Bordeaux, 2010.
- [22] Hermame Mbitsi. *Synthèse de nanotubes de carbone pour l’obtention de vias d’interconnexions électriques et de drains thermiques*. Thèse de doctorat en science des matériaux, Université d’Orléans, Orléans, 2010.
- [23] Mustapha Oubenali. *Synthèse par dépôt chimique en phase vapeur catalytique (C-CVD) de nanostructures de carbone et leurs applications en catalyse et pour des matériaux composites*. Thèse de doctorat en chimie organométallique et de coordination, Université de Toulouse, Toulouse, 2011.
- [24] Tuyet Trang Nguyen. *Utilisation de nanotubes de carbone pour la préparation de catalyseurs confinés*. Thèse de doctorat en chimie organométallique et de coordination, Université de Toulouse, Toulouse, 2013.
- [25] Sumio Iijima, Charles Brabec, Amitesh Maiti, and Jerzy Bernholc. Structural flexibility of carbon nanotubes. *The Journal of Chemical Physics*, 104(5):2089, 1996.
- [26] M. R. Falvo, G. J. Clary, R. M. Taylor, V. Chi, F. P. Brooks, S. Washburn, and R. Superfine. Bending and buckling of carbon nanotubes under large strain. *Nature*, 389(6651):582–584, October 1997.
- [27] T. W. Ebbesen, H. J. Lezec, H. Hiura, J. W. Bennett, H. F. Ghaemi, and T. Thio. Electrical conductivity of individual carbon nanotubes. *Nature*, 382(6586):54–56, July 1996.
- [28] Savas Berber, Young-Kyun Kwon, and David Tománek. Unusually High Thermal Conductivity of Carbon Nanotubes. *Physical Review Letters*, 84(20):4613–4616, May 2000.
- [29] Colin Bousige. *Structure et dynamique de systèmes unidimensionnels modèles : les nanopeapods de carbone*. Thèse de doctorat en physique, Université Paris XI, Orsay, 2012.

- [30] Yannick Breton. *Synthèse et fonctionnalisation de nanotubes de carbone multiparois. Propriétés mécaniques de composites nanotubes/résine époxyde*. Thèse de doctorat en physico-chimie des matériaux, Université d'Orléans, Orléans, 2002.
- [31] Charlotte Bernard. *Propriétés mécaniques des nanotubes de carbone en tant que nano-sondes et leur fonctionnalisation par bio-nanoparticules*. Thèse de doctorat en lasers, matières et nanosciences, Université Bordeaux I, Bordeaux, 2007.
- [32] H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, I. Umez, S. Suzuki, Y. Ohtsuka, and Y. Achiba. Optical properties of single-wall carbon nanotubes. *Synthetic Metals*, 103(1-3):2555–2558, June 1999.
- [33] Stephen A. Hodge, Mustafa K. Bayazit, Karl S. Coleman, and Milo S. P. Shaffer. Unweaving the rainbow: a review of the relationship between single-walled carbon nanotube molecular structures and their chemical reactivity. *Chemical Society Reviews*, 41(12):4409, 2012.
- [34] M. J. O'Connell. Band Gap Fluorescence from Individual Single-Walled Carbon Nanotubes. *Science*, 297(5581):593–596, July 2002.
- [35] S. M. Bachilo. Structure-Assigned Optical Spectra of Single-Walled Carbon Nanotubes. *Science*, 298(5602):2361–2366, December 2002.
- [36] R. Bruce Weisman and Sergei M. Bachilo. Dependence of Optical Transition Energies on Structure for Single-Walled Carbon Nanotubes in Aqueous Suspension: An Empirical Kataura Plot. *Nano Letters*, 3(9):1235–1238, September 2003.
- [37] Sofie Cambré, Silvia M. Santos, Wim Wenseleers, Ahmad R. T. Nugraha, Riichiro Saito, Laurent Cognet, and Brahim Lounis. Luminescence Properties of Individual Empty and Water-Filled Single-Walled Carbon Nanotubes. *ACS Nano*, 6(3):2649–2655, March 2012.
- [38] R. Bruce Weisman. (n,m)-Assigned Absorption and Emission Spectra of Single-Walled Carbon Nanotubes. volume 685, pages 241–245. AIP, 2003.
- [39] Jeffrey A. Fagan, Constantine Y. Khripin, Carlos A. Silvera Batista, Jeffrey R. Simpson, Erik H. Hároz, Angela R. Hight Walker, and Ming Zheng. Isolation of Specific Small-Diameter Single-Wall Carbon Nanotube Species via Aqueous Two-Phase Extraction. *Advanced Materials*, 26(18):2800–2804, May 2014.
- [40] Navaneetha K. Subbaiyan, Sofie Cambré, A. Nicholas G. Parra-Vasquez, Erik H. Hároz, Stephen K. Doorn, and Juan G. Duque. Role of Surfactants and Salt in Aqueous Two-Phase Separation of Carbon Nanotubes toward Simple Chirality Isolation. *ACS Nano*, 8(2):1619–1628, February 2014.
- [41] Mark C. Hersam. Progress towards monodisperse single-walled carbon nanotubes. *Nature Nanotechnology*, 3(7):387–394, July 2008.
- [42] F. Bonaccorso, T. Hasan, P. H. Tan, C. Sciascia, G. Privitera, G. Di Marco, P. G. Gucciardi, and A. C. Ferrari. Density Gradient Ultracentrifugation of Nanotubes: Interplay of Bundling and Surfactants Encapsulation. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(41):17267–17285, October 2010.
- [43] M. F. Islam, E. Rojas, D. M. Bergey, A. T. Johnson, and A. G. Yodh. High Weight Fraction Surfactant Solubilization of Single-Wall Carbon Nanotubes in Water. *Nano Letters*, 3(2):269–273, February 2003.



- [44] W. Wenseleers, I. I. Vlasov, E. Goovaerts, E. D. Obraztsova, A. S. Lobach, and A. Bouwen. Efficient Isolation and Solubilization of Pristine Single-Walled Nanotubes in Bile Salt Micelles. *Advanced Functional Materials*, 14(11):1105–1112, November 2004.
- [45] Naga Rajesh Tummala and Alberto Striolo. SDS Surfactants on Carbon Nanotubes: Aggregate Morphology. *ACS Nano*, 3(3):595–602, March 2009.
- [46] Ming Zheng, Anand Jagota, Ellen D. Semke, Bruce A. Diner, Robert S. Mclean, Steve R. Lustig, Raymond E. Richardson, and Nancy G. Tassi. DNA-assisted dispersion and separation of carbon nanotubes. *Nature Materials*, 2(5):338–342, May 2003.
- [47] Ming Zheng and Ellen D. Semke. Enrichment of Single Chirality Carbon Nanotubes. *Journal of the American Chemical Society*, 129(19):6084–6085, May 2007.
- [48] Xiaomin Tu, Suresh Manohar, Anand Jagota, and Ming Zheng. DNA sequence motifs for structure-specific recognition and separation of carbon nanotubes. *Nature*, 460(7252):250–253, July 2009.
- [49] Huaping Liu, Daisuke Nishide, Takeshi Tanaka, and Hiromichi Kataura. Large-scale single-chirality separation of single-wall carbon nanotubes by simple gel chromatography. *Nature Communications*, 2:309, May 2011.
- [50] Huaping Liu, Ye Feng, Takeshi Tanaka, Yasuko Urabe, and Hiromichi Kataura. Diameter-Selective Metal/Semiconductor Separation of Single-wall Carbon Nanotubes by Agarose Gel. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(20):9270–9276, May 2010.
- [51] Huaping Liu, Takeshi Tanaka, Yasuko Urabe, and Hiromichi Kataura. High-Efficiency Single-Chirality Separation of Carbon Nanotubes Using Temperature-Controlled Gel Chromatography. *Nano Letters*, 13(5):1996–2003, May 2013.
- [52] Michael S. Arnold, Alexander A. Green, James F. Hulvat, Samuel I. Stupp, and Mark C. Hersam. Sorting carbon nanotubes by electronic structure using density differentiation. *Nature Nanotechnology*, 1(1):60–65, October 2006.
- [53] Michael S. Arnold, Samuel I. Stupp, and Mark C. Hersam. Enrichment of Single-Walled Carbon Nanotubes by Diameter in Density Gradients. *Nano Letters*, 5(4):713–718, April 2005.
- [54] Jung-Woo T. Seo, Nathan L. Yoder, Tejas A. Shastry, Jefford J. Humes, James E. Johns, Alexander A. Green, and Mark C. Hersam. Diameter Refinement of Semiconducting Arc Discharge Single-Walled Carbon Nanotubes via Density Gradient Ultracentrifugation. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 4(17):2805–2810, September 2013.
- [55] Linda Scharfenberg and Michael Mertig. Semiconducting enrichment of arc discharge single-walled carbon nanotubes by density gradient ultracentrifugation: Semiconducting enrichment of arc discharge SWCNTs. *physica status solidi (a)*, pages n/a–n/a, May 2015.
- [56] Saunab Ghosh, Sergei M. Bachilo, and R. Bruce Weisman. Advanced sorting of single-walled carbon nanotubes by nonlinear density-gradient ultracentrifugation. *Nature Nanotechnology*, 5(6):443–450, June 2010.
- [57] Sandip Niyogi, Sofiane Boukhalfa, Satishkumar B. Chikkannanavar, Timothy J. McDonald, Michael J. Heben, and Stephen K. Doorn. Selective Aggregation of Single-Walled Carbon Nanotubes via Salt Addition. *Journal of the American Chemical Society*, 129(7):1898–1899, February 2007.

- [58] Rajni Hatti-Kaul. Aqueous Two-Phase Systems: A General Overview. *Molecular Biotechnology*, 19(3):269–278, 2001.
- [59] Juan A. Asenjo and Barbara A. Andrews. Aqueous two-phase systems for protein separation: A perspective. *Journal of Chromatography A*, 1218(49):8826–8835, December 2011.
- [60] Boris Y. Zaslavsky, Vladimir N. Uversky, and Arnon Chait. Analytical applications of partitioning in aqueous two-phase systems: Exploring protein structural changes and protein–partner interactions in vitro and in vivo by solvent interaction analysis method. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Proteins and Proteomics*, 1864(5):622–644, May 2016.
- [61] Constantine Y Khripin, Jeffrey A. Fagan, and Ming Zheng. Spontaneous Partition of Carbon Nanotubes in Polymer-Modified Aqueous Phases. *Journal of the American Chemical Society*, 135(18):6822–6825, May 2013.
- [62] Navaneetha K. Subbaiyan, A. Nicholas G. Parra-Vasquez, Sofie Cambré, Miguel A. Santiago Cordoba, Sibel Ebru Yalcin, Christopher E. Hamilton, Nathan H. Mack, Jeffrey L. Blackburn, Stephen K. Doorn, and Juan G. Duque. Bench-top aqueous two-phase extraction of isolated individual single-walled carbon nanotubes. *Nano Research*, March 2015.
- [63] Geyou Ao, Constantine Y. Khripin, and Ming Zheng. DNA-Controlled Partition of Carbon Nanotubes in Polymer Aqueous Two-Phase Systems. *Journal of the American Chemical Society*, 136(29):10383–10392, July 2014.
- [64] Dermont Bouchard, Wei Zhang, Tremaine Powell, and U-sa Rattanaudompol. Aggregation Kinetics and Transport of Single-Walled Carbon Nanotubes at Low Surfactant Concentrations. *Environmental Science & Technology*, 46(8):4458–4465, April 2012.
- [65] Navid B. Saleh, Lisa D. Pfefferle, and Menachem Elimelech. Aggregation Kinetics of Multiwalled Carbon Nanotubes in Aquatic Systems: Measurements and Environmental Implications. *Environmental Science & Technology*, 42(21):7963–7969, November 2008.
- [66] Mallorie Tourbin. *Caractérisation et comportement de suspensions concentrées de nanoparticules sous écoulement - Application aux processus d’agrégation et de rupture*. Doctorat en Génie des Procédés et de l’Environnement, Institut National Polytechniques de Toulouse, Toulouse, 2006.
- [67] Claudia Backes, Torsten Schunk, Frank Hauke, and Andreas Hirsch. Counterion effect on the aggregation of anionic perylene dyes and the influence on carbon nanotube dispersion efficiencies. *Journal of Materials Chemistry*, 21(11):3554, 2011.
- [68] Kun Yang, Zi-li Yi, Qing-feng Jing, and Dao-hui Lin. Dispersion and aggregation of single-walled carbon nanotubes in aqueous solutions of anionic surfactants. *Journal of Zhejiang University SCIENCE A*, 15(8):624–633, August 2014.
- [69] Zhi-Bin Zhang, Juan Cardenas, Eleanor E. B. Campbell, and Shi-Li Zhang. Reversible surface functionalization of carbon nanotubes for fabrication of field-effect transistors. *Applied Physics Letters*, 87(4):043110, 2005.
- [70] Juan G. Duque, Christopher E. Hamilton, Gautam Gupta, Scott A. Crooker, Jared. J. Crochet, Aditya Mohite, Han Htoon, Kimberly A. DeFriend Obrey, Andrew M. Dattelbaum, and Stephen K. Doorn. Fluorescent Single-Walled Carbon Nanotube Aerogels in Surfactant-free Environments. *ACS Nano*, 5(8):6686–6694, August 2011.

- [71] Alexander A. Kane, Alexandra C. Ford, April Nissen, Karen L. Krafcik, and François Léonard. Etching of Surfactant from Solution-Processed, Type-Separated Carbon Nanotubes and Impact on Device Behavior. *ACS Nano*, 8(3):2477–2485, March 2014.
- [72] Jiaping Wang, Jing Sun, Lian Gao, Yangqiao Liu, Yan Wang, Jing Zhang, Hisashi Kajiura, YongMing Li, and Kazuhiro Noda. Improving the conductivity of single-walled carbon nanotubes films by heat treatment. *Journal of Alloys and Compounds*, 485(1-2):456–461, October 2009.
- [73] Z. Wu. Transparent, Conductive Carbon Nanotube Films. *Science*, 305(5688):1273–1276, August 2004.
- [74] Yangxin Zhou, Liangbing Hu, and George Grüner. A method of printing carbon nanotube thin films. *Applied Physics Letters*, 88(12):123109, 2006.
- [75] Chihiro Urata, Yuko Aoyama, Akihisa Tonegawa, Yusuke Yamauchi, and Kazuyuki Kuroda. Dialysis process for the removal of surfactants to form colloidal mesoporous silica nanoparticles. *Chemical Communications*, (34):5094, 2009.
- [76] D J Dunstan and I L Spain. Technology of diamond anvil high-pressure cells: I. Principles, design and construction. *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, 22(11):913–923, November 1989.
- [77] I L Spain and D J Dunstan. The technology of diamond anvil high-pressure cells: II. Operation and use. *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, 22(11):923–933, November 1989.
- [78] Philippe Gillet. La cellule à enclumes de diamant.
- [79] G. J. Piermarini, S. Block, J. D. Barnett, and R. A. Forman. Calibration of the pressure dependence of the R1 ruby fluorescence line to 195 kbar. *Journal of Applied Physics*, 46(6):2774, 1975.
- [80] Tiago F.T. Cerqueira, Silvana Botti, Alfonso San-Miguel, and Miguel A.L. Marques. Density-functional tight-binding study of the collapse of carbon nanotubes under hydrostatic pressure. *Carbon*, 69:355–360, April 2014.
- [81] Alfonso San-Miguel. Nanomaterials under high-pressure. *Chemical Society Reviews*, 35(10):876, 2006.
- [82] Maximilian Amsler, José A. Flores-Livas, Lauri Lehtovaara, Felix Balima, S. Alireza Ghasemi, Denis Machon, Stéphane Pailhès, Alexander Willand, Damien Caliste, Silvana Botti, Alfonso San Miguel, Stefan Goedecker, and Miguel A. L. Marques. Crystal Structure of Cold Compressed Graphite. *Physical Review Letters*, 108(6), February 2012.
- [83] Sergei M. Bachilo, Leandro Balzano, Jose E. Herrera, Francisco Pompeo, Daniel E. Resasco, and R. Bruce Weisman. Narrow ( $n$ ,  $m$ )-Distribution of Single-Walled Carbon Nanotubes Grown Using a Solid Supported Catalyst. *Journal of the American Chemical Society*, 125(37):11186–11187, September 2003.
- [84] C. Thomsen, S. Reich, H. Jantoljak, I. Loa, K. Syassen, M. Burghard, G.S. Duesberg, and S. Roth. Raman spectroscopy on single- and multi-walled nanotubes under high pressure. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 69(3):309–312, September 1999.

- [85] A Jorio, M A Pimenta, A G Souza Filho, R Saito, G Dresselhaus, and M S Dresselhaus. Characterizing carbon nanotube samples with resonance Raman scattering. *New Journal of Physics*, 5:139–139, October 2003.
- [86] Ch. Caillier, D. Machon, A. San-Miguel, R. Arenal, G. Montagnac, H. Cardon, M. Kalbac, M. Zuckalova, and L. Kavan. Probing high-pressure properties of single-wall carbon nanotubes through fullerene encapsulation. *Physical Review B*, 77(12), March 2008.
- [87] Xuchun Gui, Jinqun Wei, Kunlin Wang, Anyuan Cao, Hongwei Zhu, Yi Jia, Qinke Shu, and Dehai Wu. Carbon Nanotube Sponges. *Advanced Materials*, 22(5):617–621, February 2010.
- [88] Daniel P. Hashim, Narayanan T. Narayanan, Jose M. Romo-Herrera, David A. Cullen, Myung Gwan Hahm, Peter Lezzi, Joseph R. Suttle, Doug Kelkhoff, E. Muñoz-Sandoval, Sabyasachi Ganguli, Ajit K. Roy, David J. Smith, Robert Vajtai, Bobby G. Sumpter, Vincent Meunier, Humberto Terrones, Mauricio Terrones, and Pulickel M. Ajayan. Covalently bonded three-dimensional carbon nanotube solids via boron induced nanojunctions. *Scientific Reports*, 2, April 2012.
- [89] Babajide Milton Macaulay and Deborah Rees. Bioremediation of oil spills: a review of challenges for research advancement. *Annals of Environmental Science*, 8(1):2, April 2014.
- [90] Abdul Aziz Al-Majed, Abdulrauf Rasheed Adebayo, and M. Enamul Hossain. A sustainable approach to controlling oil spills. *Journal of Environmental Management*, 113:213–227, December 2012.
- [91] Q.F. Wei, R.R. Mather, A.F. Fotheringham, and R.D. Yang. Evaluation of nonwoven polypropylene oil sorbents in marine oil-spill recovery. *Marine Pollution Bulletin*, 46(6):780–783, June 2003.
- [92] T.R. Annunciado, T.H.D. Sydenstricker, and S.C. Amico. Experimental investigation of various vegetable fibers as sorbent materials for oil spills. *Marine Pollution Bulletin*, 50(11):1340–1346, November 2005.
- [93] C Praba Karan, R S Rengasamy, and Dipayan Das. Oil spill cleanup by structured fibre assembly. *Oil spill cleanup by structured fibre assembly*, 36:190–200, 2011.
- [94] Robabesh Asadpour, Nasiman Bin Sapari, Zuhair Zahir Tuan, Hisyam Jusoh, Ali Riahi, and Orji Kalu Uka. Application of Sorbent materials in Oil Spill management: A review. *Caspian Journal of Applied Sciences Research*, 2(2):46, 2013.
- [95] John H. Vandermeulen and Cal W. Ross. Oil spill response in freshwater: Assessment of the impact of cleanup as a management tool. *Journal of Environmental Management*, 44(4):297–308, January 1995.
- [96] Joseph V Mullin and Michael A Champ. Introduction/Overview to In Situ Burning of Oil Spills. *Spill Science & Technology Bulletin*, 8(4):323–330, August 2003.
- [97] A. Bayat, S. F. Aghamiri, A. Moheb, and G. R. Vakili-Nezhaad. Oil Spill Cleanup from Sea Water by Sorbent Materials. *Chemical Engineering & Technology*, 28(12):1525–1528, December 2005.
- [98] Sara Yavari, Amirhossein Malakahmad, and Nasiman B. Sapari. A Review on Phytoremediation of Crude Oil Spills. *Water, Air, & Soil Pollution*, 226(8), August 2015.

- [99] M. O. Adebajo, R. L. Frost, J. T. Klopogge, O. Carmody, and S. Kokot. Porous Materials for Oil Spill Cleanup: A Review of Synthesis and Absorbing Properties. *Journal of Porous Materials*, 10(3):159–170, September 2003.
- [100] Alun Lewis, B. Ken Trudel, Randy C. Belore, and Joseph V. Mullin. Large-scale dispersant leaching and effectiveness experiments with oils on calm water. *Marine Pollution Bulletin*, 60(2):244–254, February 2010.
- [101] Helen Chapman, Karen Purnell, Robin J. Law, and Mark F. Kirby. The use of chemical dispersants to combat oil spills at sea: A review of practice and research needs in Europe. *Marine Pollution Bulletin*, 54(7):827–838, July 2007.
- [102] site internet. Office of Response and Restoration, National Ocean and Atmospheric Administration, <http://response.restoration.noaa.gov>, 2016.
- [103] Rebecca Z. Hoff. Bioremediation: an overview of its development and use for oil spill cleanup. *Marine Pollution Bulletin*, 26(9):476–481, September 1993.
- [104] Ronald M. Atlas. Bioremediation of petroleum pollutants. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 35(1-3):317–327, January 1995.
- [105] Ronald M. Atlas. Petroleum biodegradation and oil spill bioremediation. *Marine Pollution Bulletin*, 31(4-12):178–182, April 1995.
- [106] Si-Zhong Yang, Hui-Jun Jin, Zhi Wei, Rui-Xia He, Yan-Jun Ji, Xiu-Mei Li, and Shao-Peng Yu. Bioremediation of Oil Spills in Cold Environments: A Review. *Pedosphere*, 19(3):371–381, June 2009.
- [107] R. C. Prince. Bioremediation of Marine Oil Spills. In Kenneth N. Timmis, editor, *Handbook of Hydrocarbon and Lipid Microbiology*, pages 2617–2630. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2010.
- [108] Alan A. Allen and Ronald J. Ferek. ADVANTAGES AND DISADVANTAGES OF BURNING SPILLED OIL. *International Oil Spill Conference Proceedings*, 1993(1):765–772, March 1993.
- [109] Janne Fritt-Rasmussen and Per Johan Brandvik. Measuring ignitability for in situ burning of oil spills weathered under Arctic conditions: From laboratory studies to large-scale field experiments. *Marine Pollution Bulletin*, 62(8):1780–1785, August 2011.
- [110] Janne Fritt-Rasmussen, Susse Wegeberg, and Kim Gustavson. Review on Burn Residues from In Situ Burning of Oil Spills in Relation to Arctic Waters. *Water, Air, & Soil Pollution*, 226(10), October 2015.
- [111] David D. Evans, George W. Mulholland, Howard R. Baum, William D. Walton, and Kevin B. McGrattan. In Situ Burning of Oil Spills. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, 106(1):231–278, 2001.
- [112] Ian Buist, Steve Potter, Tim Nedwed, and Joseph Mullin. Herding surfactants to contract and thicken oil spills in pack ice for in situ burning. *Cold Regions Science and Technology*, 67(1-2):3–23, June 2011.
- [113] site internet. United States, Department of Defense, <http://archive.defense.gov>, 2016.
- [114] Frédéric Muttin. Structural analysis of oil-spill containment booms in coastal and estuary waters. *Applied Ocean Research*, 30(2):107–112, April 2008.



- [115] Victoria Broje and Arturo A. Keller. Effect of operational parameters on the recovery rate of an oleophilic drum skimmer. *Journal of Hazardous Materials*, 148(1-2):136–143, September 2007.
- [116] A. Castro, G. Iglesias, R. Carballo, and J.A. Fraguera. Floating boom performance under waves and currents. *Journal of Hazardous Materials*, 174(1-3):226–235, February 2010.
- [117] Rachid Chebbi. Profile of oil spill confined with floating boom. *Chemical Engineering Science*, 64(3):467–473, February 2009.
- [118] Hyung Min Choi and Rinn M. Cloud. Natural sorbents in oil spill cleanup. *Environmental Science & Technology*, 26(4):772–776, April 1992.
- [119] Ch. Teas, S. Kalligeros, F. Zankos, S. Stournas, E. Lois, and G. Anastopoulos. Investigation of the effectiveness of absorbent materials in oil spills clean up. *Desalination*, 140(3):259–264, November 2001.
- [120] X Sun. Acetylation of sugarcane bagasse using NBS as a catalyst under mild reaction conditions for the production of oil sorption-active materials. *Bioresource Technology*, 95(3):343–350, December 2004.
- [121] M. Hussein, A. A. Amer, and I. I. Sawsan. Oil spill sorption using carbonized pith bagasse: trial for practical application. *International Journal of Environmental Science & Technology*, 5(2):233–242, March 2008.
- [122] M. Hussein, A.A. Amer, and I.I. Sawsan. Oil spill sorption using carbonized pith bagasse. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 82(2):205–211, July 2008.
- [123] Hyung-Min Choi. Needle-punched Cotton Nonwovens and Other Natural Fibers as Oil Cleanup Sorbents. *Journal of Environmental Science and Health . Part A: Environmental Science and Engineering and Toxicology*, 31(6):1441–1457, July 1996.
- [124] Gerald Deschamps, Herve Caruel, Marie-Elisabeth Borredon, Christophe Bonnin, and Christian Vignoles. Oil Removal from Water by Selective Sorption on Hydrophobic Cotton Fibers. 1. Study of Sorption Properties and Comparison with Other Cotton Fiber-Based Sorbents. *Environmental Science & Technology*, 37(5):1013–1015, March 2003.
- [125] Maja M. Radetić, Dragan M. Jocić, Petar M. Jovančić, Zoran Lj. Petrović, and Helga F. Thomas. Recycled Wool-Based Nonwoven Material as an Oil Sorbent. *Environmental Science & Technology*, 37(5):1008–1012, March 2003.
- [126] V. Rajakovic, G. Aleksic, M. Radetic, and Lj. Rajakovic. Efficiency of oil removal from real wastewater with different sorbent materials. *Journal of Hazardous Materials*, 143(1-2):494–499, May 2007.
- [127] Maja Radetic, Vesna Ilic, Darinka Radojevic, Robert Miladinovic, Dragan Jovic, and Petar Jovancic. Efficiency of recycled wool-based nonwoven material for the removal of oils from water. *Chemosphere*, 70(3):525–530, January 2008.
- [128] Alireza Bazargan, Jun Tan, Chi Wai Hui, and Gordon McKay. Utilization of rice husks for the production of oil sorbent materials. *Cellulose*, 21(3):1679–1688, June 2014.
- [129] Michio Inagaki, Masahiro Toyoda, Norio Iwashita, Yoko Nishi, and Hidetaka Konno. Exfoliated Graphite for Spilled Heavy Oil Recovery. *Carbon Letters*, 2(1):1–8, 2001.



- [130] Masahiro Toyoda, Yoko Nishi, Norio Iwashita, and Michio Inagaki. Sorption and recovery of heavy oils using exfoliated graphite Part IV: Discussion of high oil sorption of exfoliated graphite. *Desalination*, 151(2):139–144, 2002.
- [131] Masahiro Toyoda and Michio Inagaki. Sorption and Recovery of Heavy Oils by Using Exfoliated Graphite. *Spill Science & Technology Bulletin*, 8(5-6):467–474, January 2003.
- [132] Muhammad Z. Iqbal and Ahmed A. Abdala. Oil spill cleanup using graphene. *Environmental Science and Pollution Research*, 20(5):3271–3279, May 2013.
- [133] Masahiro Toyoda, Kouji Moriya, Jun-ichi Aizawa, Hidetaka Konno, and Michio Inagaki. Sorption and recovery of heavy oils by using exfoliated graphite Part I: Maximum sorption capacity. *Desalination*, 128(3):205–211, May 2000.
- [134] Michio Inagaki, Hidetaka Konno, Masahiro Toyoda, Kouji Moriya, and Tsutomu Kihara. Sorption and recovery of heavy oils by using exfoliated graphite Part II: Recovery of heavy oil and recycling of exfoliated graphite. *Desalination*, 128(3):213–218, May 2000.
- [135] Michio Inagaki, Kenichi Shibata, Seiji Setou, Masahiro Toyoda, and Jun-ichi Aizawa. Sorption and recovery of heavy oils by using exfoliated graphite Part III: Trials for practical applications. *Desalination*, 128(3):219–222, May 2000.
- [136] Masahiro Toyoda and Michio Inagaki. Heavy oil sorption using exfoliated graphite. *Carbon*, 38(2):199–210, 2000.
- [137] Jian Zhao, Changfa Xiao, and Naiku Xu. Evaluation of polypropylene and poly (butylmethacrylate-co-hydroxyethylmethacrylate) nonwoven material as oil absorbent. *Environmental Science and Pollution Research*, 20(6):4137–4145, June 2013.
- [138] Michel Biron. Polymères alvéolaires Monographies et transformation. *Techniques de l'ingénieur*, TIB141DUO(am3551), January 2003.
- [139] Françoise Rouquerol, Laurent Luciani, Philip Llewellyn, Renaud Denoyel, and Jean Rouquerol. Texture des matériaux pulvérulents ou poreux. *Techniques de l'ingénieur*, TIB383DUO(p1050), March 2003.
- [140] Jean Charpin and Bernard Rasneur. Caractérisation de la texture poreuse des matériaux. *Techniques de l'ingénieur*, (p1050), December 1999.
- [141] Michel Biron. Polymères alvéolaires Présentation et propriétés. *Techniques de l'ingénieur*, TIB141DUO(am3550), January 2003.
- [142] Sung-Jin Choi, Tae-Hong Kwon, Hwon Im, Dong-Il Moon, David J. Baek, Myeong-Lok Seol, Juan P. Duarte, and Yang-Kyu Choi. A Polydimethylsiloxane (PDMS) Sponge for the Selective Absorption of Oil from Water. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 3(12):4552–4556, December 2011.
- [143] Xia Zhao, Lingxiao Li, Bucheng Li, Junping Zhang, and Aiqin Wang. Durable superhydrophobic/superoleophilic PDMS sponges and their applications in selective oil absorption and in plugging oil leakages. *J. Mater. Chem. A*, 2(43):18281–18287, September 2014.
- [144] Duc Dung Nguyen, Nyan-Hwa Tai, San-Boh Lee, and Wen-Shyong Kuo. Superhydrophobic and superoleophilic properties of graphene-based sponges fabricated using a facile dip coating method. *Energy & Environmental Science*, 5(7):7908, 2012.

- [145] Yue Liu, Junkui Ma, Tao Wu, Xingrui Wang, Guanbo Huang, Yu Liu, Haixia Qiu, Yi Li, Wei Wang, and Jianping Gao. Cost-Effective Reduced Graphene Oxide-Coated Polyurethane Sponge As a Highly Efficient and Reusable Oil-Absorbent. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 5(20):10018–10026, October 2013.
- [146] Changping Ruan, Kelong Ai, Xingbo Li, and Lehui Lu. A Superhydrophobic Sponge with Excellent Absorbency and Flame Retardancy. *Angewandte Chemie International Edition*, 53(22):5556–5560, May 2014.
- [147] Viet Hung Pham and James H. Dickerson. Superhydrophobic Silanized Melamine Sponges as High Efficiency Oil Absorbent Materials. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6(16):14181–14188, August 2014.
- [148] Yu Yang, Yonghong Deng, Zhen Tong, and Chaoyang Wang. Multifunctional foams derived from poly(melamine formaldehyde) as recyclable oil absorbents. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(26):9994, 2014.
- [149] Shouying Huang, Xuan Li, Yuanqian Jiao, and Jiafu Shi. Fabrication of a Superhydrophobic, Fire-Resistant, and Mechanical Robust Sponge upon Polyphenol Chemistry for Efficiently Absorbing Oils/Organic Solvents. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 54(6):1842–1848, February 2015.
- [150] Yu Yang, Huan Yi, and Chaoyang Wang. Oil Absorbents Based on Melamine/Lignin by a Dip Adsorbing Method. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 3(12):3012–3018, December 2015.
- [151] Haiyan Sun, Zhen Xu, and Chao Gao. Multifunctional, Ultra-Flyweight, Synergistically Assembled Carbon Aerogels. *Advanced Materials*, 25(18):2554–2560, May 2013.
- [152] Shuiliang Chen, Guanghua He, Huan Hu, Shaoqin Jin, Yan Zhou, Yunyun He, Shuijian He, Feng Zhao, and Haoqing Hou. Elastic carbon foam via direct carbonization of polymer foam for flexible electrodes and organic chemical absorption. *Energy & Environmental Science*, 6(8):2435, 2013.
- [153] W. J. Lyons. Viscoelastic Properties of Polymers. John D. Ferry. Wiley, New York, 1961. xx + 482 pp. Illus. \$15. *Science*, 133(3460):1251–1251, April 1961.
- [154] Bruno Brouard, Bernard Castagnède, Michel Henry, Denis Lafarge, and Sohbi Sahraoui. Mesure des propriétés acoustiques des matériaux poreux. *Techniques de l'ingénieur*, TIB423DUO(r6120), March 2003.
- [155] Mickael Deverge. *Propriétés mécaniques et rhéologiques des mousses de polymères réticulés*. Thèse de doctorat en acoustique, Université du Maine, Le Mans, 2006.
- [156] Luigi Garibaldi and Menad Sidahmed. Matériaux viscoélastiques Atténuation du bruit et des vibrations. *Techniques de l'ingénieur*, TIB535DUO(n720), October 2007.
- [157] F Iannace, S Iannace, G Caprino, and L Nicolais. Prediction of impact properties of polyolefin foams. *Polymer Testing*, 20(6):643–647, January 2001.
- [158] Luc Jaouen, Amélie Renault, and Mickael Deverge. Elastic and damping characterizations of acoustical porous materials: Available experimental methods and applications to a melamine foam. *Applied Acoustics*, 69(12):1129–1140, December 2008.
- [159] Jean-Claude Berthier. Polyuréthanes PUR. *Techniques de l'ingénieur*, TIB146DUO(am3425), January 2009.

- [160] Daniel Wyart. Polystyrène expansé ou PSE. *Techniques de l'ingénieur*, TIB147DUO(am3341), July 2008.
- [161] Yves Gaillard. Mousses métalliques Propriétés. *Techniques de l'ingénieur*, TIB345DUO(n3801), June 2015.
- [162] Yves Gaillard. Mousses métalliques Applications industrielles. *Techniques de l'ingénieur*, TIB345DUO(n3802), June 2015.
- [163] Michio Inagaki, Jieshan Qiu, and Quanguo Guo. Carbon foam: Preparation and application. *Carbon*, 87:128–152, June 2015.
- [164] Masaya Kodama, Junya Yamashita, Yasushi Soneda, Hiroaki Hatori, and Katsumi Kamegawa. Preparation and electrochemical characteristics of N-enriched carbon foam. *Carbon*, 45(5):1105–1107, April 2007.
- [165] Michio Inagaki, Takahiro Morishita, Akitoshi Kuno, Takayuki Kito, Masanori Hirano, Taisuke Suwa, and Kouichi Kusakawa. Carbon foams prepared from polyimide using urethane foam template. *Carbon*, 42(3):497–502, 2004.
- [166] Qing Zhu, Qinmin Pan, and Fatang Liu. Facile Removal and Collection of Oils from Water Surfaces through Superhydrophobic and Superoleophilic Sponges. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(35):17464–17470, September 2011.
- [167] Chih-Feng Wang and Sheng-Jhih Lin. Robust Superhydrophobic/Superoleophilic Sponge for Effective Continuous Absorption and Expulsion of Oil Pollutants from Water. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 5(18):8861–8864, September 2013.
- [168] Xiaoyan Zhou, Zhaozhu Zhang, Xianghui Xu, Xuehu Men, and Xiaotao Zhu. Facile Fabrication of Superhydrophobic Sponge with Selective Absorption and Collection of Oil from Water. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52(27):9411–9416, July 2013.
- [169] Qing Zhu, Ying Chu, Zhikui Wang, Ning Chen, Li Lin, Fatang Liu, and Qinmin Pan. Robust superhydrophobic polyurethane sponge as a highly reusable oil-absorption material. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(17):5386, 2013.
- [170] Bo Ge, Zhaozhu Zhang, Xiaotao Zhu, Xuehu Men, and Xiaoyan Zhou. A superhydrophobic/superoleophilic sponge for the selective absorption oil pollutants from water. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 457:397–401, September 2014.
- [171] Maryam Khosravi and Saeid Azizian. Synthesis of a Novel Highly Oleophilic and Highly Hydrophobic Sponge for Rapid Oil Spill Cleanup. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7(45):25326–25333, November 2015.
- [172] Jian Li, Dianming Li, Wenfang Hu, Jianping Li, Yaoxia Yang, and Yanxia Wu. Stable superhydrophobic and superoleophilic silica coated polyurethane sponges for the continuous capture and removal of oils from the water surface. *New J. Chem.*, 39(12):9958–9962, 2015.
- [173] Qian Shuai, Xiaotian Yang, Yanmei Luo, Hao Tang, Xubiao Luo, Yueming Tan, and Ming Ma. A superhydrophobic poly(dimethylsiloxane)-TiO<sub>2</sub> coated polyurethane sponge for selective absorption of oil from water. *Materials Chemistry and Physics*, 162:94–99, July 2015.
- [174] Lei Wu, Lingxiao Li, Bucheng Li, Junping Zhang, and Aiqin Wang. Magnetic, Durable, and Superhydrophobic Polyurethane@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@Fluoropolymer Sponges for Selective

- Oil Absorption and Oil/Water Separation. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7(8):4936–4946, March 2015.
- [175] Xiaomeng Lü, Zhengshan Cui, Wei Wei, Jimin Xie, Liang Jiang, Jun Huang, and Jun Liu. Constructing polyurethane sponge modified with silica/graphene oxide nanohybrids as a ternary sorbent. *Chemical Engineering Journal*, 284:478–486, January 2016.
  - [176] Louis Carette and Jean-Marie Pouchol. Silicones SI. *Techniques de l'ingénieur*, (a3475), May 1995.
  - [177] Michel Biron. Silicones ou siloxanes Structure et propriétés. *Techniques de l'ingénieur*, TIB615(n2880), October 2007.
  - [178] Jin-Woo Han, Beomseok Kim, Jing Li, and M. Meyyappan. Flexible, compressible, hydrophobic, floatable, and conductive carbon nanotube-polymer sponge. *Applied Physics Letters*, 102(5):051903, 2013.
  - [179] Aijuan Zhang, Mingjie Chen, Can Du, Huizhang Guo, Hua Bai, and Lei Li. Poly(dimethylsiloxane) Oil Absorbent with a Three-Dimensionally Interconnected Porous Structure and Swellable Skeleton. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 5(20):10201–10206, October 2013.
  - [180] Pengxiang Si, Jikui Wang, Jiahong Guo, Shenzhe Li, Wanping Cai, and Heng Xu. Mussel-inspired one-step modification of a porous structured surface with self-cleaning properties for oil sorption. *New J. Chem.*, 39(9):6823–6829, 2015.
  - [181] Paola Calcagnile, Despina Fragouli, Ilker S. Bayer, George C. Anyfantis, Luigi Martiradonna, P. Davide Cozzoli, Roberto Cingolani, and Athanassia Athanassiou. Magnetically Driven Floating Foams for the Removal of Oil Contaminants from Water. *ACS Nano*, 6(6):5413–5419, June 2012.
  - [182] M.L. Scheepers, J.M. Gelan, R.A. Carleer, P.J. Adriaenssens, D.J. Vanderzande, B.J. Kip, and P.M. Brandts. Investigation of melamine-formaldehyde cure by Fourier transform Raman spectroscopy. *Vibrational Spectroscopy*, 6(1):55–69, October 1993.
  - [183] Bettina Friedel and Siegmund Greulich-Weber. Preparation of Monodisperse, Submicrometer Carbon Spheres by Pyrolysis of Melamine-Formaldehyde Resin. *Small*, 2(7):859–863, July 2006.
  - [184] Dyana J Merline, Sulafudin Vukusic, and Ahmed A Abdala. Melamine formaldehyde: curing studies and reaction mechanism. *Polymer Journal*, 45(4):413–419, April 2013.
  - [185] Guangwen Yang, Heyou Han, Chunyan Du, Zhihui Luo, and Yanjun Wang. Facile synthesis of melamine-based porous polymer networks and their application for removal of aqueous mercury ions. *Polymer*, 51(26):6193–6202, December 2010.
  - [186] Wenjie Fan, Xuefei Liu, Zhen Zhang, Qijian Zhang, Wei Ma, Dazhi Tan, and An Li. Conjugated microporous polymer nanotubes and hydrophobic sponges. *Microporous and Mesoporous Materials*, 196:335–340, September 2014.
  - [187] Jun Zhao, Qingjie Guo, Xia Wang, Henglai Xie, and Yizhong Chen. Recycle and reusable melamine sponge coated by graphene for highly efficient oil-absorption. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 488:93–99, January 2016.
  - [188] A. K. Geim and K. S. Novoselov. The rise of graphene. *Nature Materials*, 6(3):183–191, March 2007.

- [189] Yuxi Xu, Kaixuan Sheng, Chun Li, and Gaoquan Shi. Self-Assembled Graphene Hydrogel via a One-Step Hydrothermal Process. *ACS Nano*, 4(7):4324–4330, July 2010.
- [190] Han Hu, Zongbin Zhao, Wubo Wan, Yury Gogotsi, and Jieshan Qiu. Ultralight and Highly Compressible Graphene Aerogels. *Advanced Materials*, 25(15):2219–2223, April 2013.
- [191] Zongping Chen, Wencai Ren, Libo Gao, Bilu Liu, Songfeng Pei, and Hui-Ming Cheng. Three-dimensional flexible and conductive interconnected graphene networks grown by chemical vapour deposition. *Nature Materials*, 10(6):424–428, June 2011.
- [192] Guiqiang Chen, Yanxia Liu, Fei Liu, and Xiao Zhang. Fabrication of three-dimensional graphene foam with high electrical conductivity and large adsorption capability. *Applied Surface Science*, 311:808–815, August 2014.
- [193] Wufeng Chen and Lifeng Yan. In situ self-assembly of mild chemical reduction graphene for three-dimensional architectures. *Nanoscale*, 3(8):3132, 2011.
- [194] Jihao Li, Jingye Li, Hu Meng, Siyuan Xie, Bowu Zhang, Linfan Li, Hongjuan Ma, Jianyong Zhang, and Ming Yu. Ultra-light, compressible and fire-resistant graphene aerogel as a highly efficient and recyclable absorbent for organic liquids. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(9):2934, 2014.
- [195] Ruihan Wu, Baowei Yu, Xiaoyang Liu, Hongliang Li, Weixuan Wang, Lingyun Chen, Yitong Bai, Zhu Ming, and Sheng-Tao Yang. One-pot hydrothermal preparation of graphene sponge for the removal of oils and organic solvents. *Applied Surface Science*, 362:56–62, January 2016.
- [196] Hengchang Bi, Xiao Xie, Kuibo Yin, Yilong Zhou, Shu Wan, Longbing He, Feng Xu, Florian Banhart, Litao Sun, and Rodney S. Ruoff. Spongy Graphene as a Highly Efficient and Recyclable Sorbent for Oils and Organic Solvents. *Advanced Functional Materials*, 22(21):4421–4425, November 2012.
- [197] Yongqiang He, Yue Liu, Tao Wu, Junkui Ma, Xingrui Wang, Qiaojuan Gong, Weina Kong, Fubao Xing, Yu Liu, and Jianping Gao. An environmentally friendly method for the fabrication of reduced graphene oxide foam with a super oil absorption capacity. *Journal of Hazardous Materials*, 260:796–805, September 2013.
- [198] Han Hu, Zongbin Zhao, Wubo Wan, Yury Gogotsi, and Jieshan Qiu. Polymer/Graphene Hybrid Aerogel with High Compressibility, Conductivity, and “Sticky” Superhydrophobicity. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6(5):3242–3249, March 2014.
- [199] Xuchun Gui, Anyuan Cao, Jinqun Wei, Hongbian Li, Yi Jia, Zhen Li, Lili Fan, Kunlin Wang, Hongwei Zhu, and Dehai Wu. Soft, Highly Conductive Nanotube Sponges and Composites with Controlled Compressibility. *ACS Nano*, 4(4):2320–2326, April 2010.
- [200] Xuchun Gui, Hongbian Li, Kunlin Wang, Jinqun Wei, Yi Jia, Zhen Li, Lili Fan, Anyuan Cao, Hongwei Zhu, and Dehai Wu. Recyclable carbon nanotube sponges for oil absorption. *Acta Materialia*, 59(12):4798–4804, July 2011.
- [201] Xiaochen Dong, Jun Chen, Yanwen Ma, Jing Wang, Mary B. Chan-Park, Xiangmei Liu, Lianhui Wang, Wei Huang, and Peng Chen. Superhydrophobic and superoleophilic hybrid foam of graphene and carbon nanotube for selective removal of oils or organic solvents from the surface of water. *Chemical Communications*, 48(86):10660, 2012.



- [202] Changsheng Shan, Wenjie Zhao, X. Lucas Lu, Daniel J. O'Brien, Yupeng Li, Zeyuan Cao, Ana Laura Elias, Rodolfo Cruz-Silva, Mauricio Terrones, Bingqing Wei, and Jonghwan Suhr. Three-Dimensional Nitrogen-Doped Multiwall Carbon Nanotube Sponges with Tunable Properties. *Nano Letters*, 13(11):5514–5520, November 2013.
- [203] Ke Zhu, Yuan-Yuan Shang, Peng-Zhan Sun, Zhen Li, Xin-Ming Li, Jin-Quan Wei, Kun-Lin Wang, De-Hai Wu, An-Yuan Cao, and Hong-Wei Zhu. Oil spill cleanup from sea water by carbon nanotube sponges. *Frontiers of Materials Science*, 7(2):170–176, June 2013.
- [204] Zeng Fan, Daniel Zhi Yong Tng, Clarisse Xue Ting Lim, Peng Liu, Son Truong Nguyen, Pengfei Xiao, Amy Marconnet, Christina Y.H. Lim, and Hai M. Duong. Thermal and electrical properties of graphene/carbon nanotube aerogels. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 445:48–53, March 2014.
- [205] Ning Chen and Qinmin Pan. Versatile Fabrication of Ultralight Magnetic Foams and Application for Oil–Water Separation. *ACS Nano*, 7(8):6875–6883, August 2013.
- [206] Shi Qiu, Bo Jiang, Xing Zheng, Jingtang Zheng, Chaosheng Zhu, and Mingbo Wu. Hydrophobic and fire-resistant carbon monolith from melamine sponge: A recyclable sorbent for oil-water separation. *Carbon*, 84:551–559, April 2015.
- [207] Alain Guyot. Polymérisation. *Techniques de l'ingénieur*, TIB329DUO(j5830), June 2000.
- [208] Itab Youssef. *Polymérisation en émulsion et en miniémulsion. Influence de la combinaison de stabilisants moléculaires et macromoléculaires et suivi in situ par spectroscopie Raman*. Thèse de doctorat en génie des procédés et des produits, Université de Lorraine, 2012.
- [209] Michel Fontanille and Pierre Vairon. Polymérisation. *Techniques de l'ingénieur*, TIB139DUO(am3040), July 2009.
- [210] Yuan Li, George A Thouas, and Qi-Zhi Chen. Biodegradable soft elastomers: synthesis/properties of materials and fabrication of scaffolds. *RSC Advances*, 2(22):8229, 2012.
- [211] Cédryck Vaquette. *Elaboration et caractérisation de structures tridimensionnels pour l'ingénierie tissulaire*. Thèse de doctorat en mécanique et énergétique, Thèse de doctorat en mécanique et énergétique, Nancy, 2008.
- [212] DongChoon Sin, Xigeng Miao, Gang Liu, Fan Wei, Gary Chadwick, Cheng Yan, and Thor Friis. Polyurethane (PU) scaffolds prepared by solvent casting/particulate leaching (SCPL) combined with centrifugation. *Materials Science and Engineering: C*, 30(1):78–85, January 2010.
- [213] David Quéré. Lois du mouillage et de l'imprégnation. *Techniques de l'ingénieur*, TIB489DUO(j2140), March 2003.
- [214] Bernard Le Neindre. Tensions superficielles et interfaciales. *Techniques de l'ingénieur*, TIB339DUO(k475), June 1993.
- [215] Robert N. Wenzel. Resistance of Solid Surfaces to Wetting by Water. *Industrial & Engineering Chemistry*, 28(8):988–994, August 1936.
- [216] Colin R. Crick and Ivan P. Parkin. Aerosol assisted deposition of melamine-formaldehyde resin: Hydrophobic thin films from a hydrophilic material. *Thin Solid Films*, 519(7):2181–2186, January 2011.



- [217] Sha Wang, Xinwen Peng, Linxin Zhong, Jiewen Tan, Shuangshuang Jing, Xuefei Cao, Wei Chen, Chuanfu Liu, and Runcang Sun. An ultralight, elastic, cost-effective, and highly recyclable superabsorbent from microfibrillated cellulose fibers for oil spillage cleanup. *J. Mater. Chem. A*, 3(16):8772–8781, 2015.
- [218] Xiangyun Wang, Shimei Xu, Yun Tan, Juan Du, and Jide Wang. Synthesis and characterization of a porous and hydrophobic cellulose-based composite for efficient and fast oil–water separation. *Carbohydrate Polymers*, 140:188–194, April 2016.
- [219] Huili Peng, Hao Wang, Jianning Wu, Guihua Meng, Yixi Wang, Yulin Shi, Zhiyong Liu, and Xuhong Guo. Preparation of Superhydrophobic Magnetic Cellulose Sponge for Removing Oil from Water. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 55(3):832–838, January 2016.
- [220] Flora Chambon. *Transformation de la cellulose par catalyse hétérogène*. Thèse de doctorat en chimie, Université Lyon I, Lyon, 2011.
- [221] Cédric Roy. *Etude de mélanges de cellulose dans des solutions aqueuses de soude*. Thèse de doctorat en sciences et génie des matériaux, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, Paris, 2002.
- [222] Leonard M Proniewicz, Czesława Paluszkiewicz, Aleksandra Weselucha-Birczyńska, Halina Majcherczyk, Andrzej Barański, and Anna Konieczna. FT-IR and FT-Raman study of hydrothermally degraded cellulose. *Journal of Molecular Structure*, 596(1-3):163–169, September 2001.
- [223] Chun-Yan Hong, Ye-Zi You, and Cai-Yuan Pan. A new approach to functionalize multi-walled carbon nanotubes by the use of functional polymers. *Polymer*, 47(12):4300–4309, May 2006.
- [224] T. Saito, K. Matsushige, and K. Tanaka. Chemical treatment and modification of multi-walled carbon nanotubes. *Physica B: Condensed Matter*, 323(1-4):280–283, October 2002.
- [225] Siu-Ming Yuen, Chen-Chi M. Ma, Yao-Yu Lin, and Hsu-Chiang Kuan. Preparation, morphology and properties of acid and amine modified multiwalled carbon nanotube/polyimide composite. *Composites Science and Technology*, 67(11-12):2564–2573, September 2007.
- [226] Guang-Xin Chen and Hiroshi Shimizu. Multiwalled carbon nanotubes grafted with polyhedral oligomeric silsesquioxane and its dispersion in poly(l-lactide) matrix. *Polymer*, 49(4):943–951, February 2008.
- [227] Sungryul Yun and Jaehwan Kim. Covalently bonded multi-walled carbon nanotubes–cellulose electro-active paper actuator. *Sensors and Actuators A: Physical*, 154(1):73–78, August 2009.
- [228] Sungryul Yun and Jaehwan Kim. Multi-walled carbon nanotubes–cellulose paper for a chemical vapor sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 150(1):308–313, September 2010.
- [229] Sungryul Yun and Jaehwan Kim. Mechanical, electrical, piezoelectric and electro-active behavior of aligned multi-walled carbon nanotube/cellulose composites. *Carbon*, 49(2):518–527, February 2011.

- [230] Xiang Dong Liu, Chun Hua Zhao, Atsushi Sudo, and Takeshi Endo. Storage stability and curing behavior of epoxy-dicyandiamide systems with carbonyldiimidazole-Cu (II) complexes as the accelerator. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 51(16):3470–3476, August 2013.
- [231] T. Toledano-Thompson, M.I. Loría-Bastarrachea, and M.J. Aguilar-Vega. Characterization of henequen cellulose microfibers treated with an epoxide and grafted with poly(acrylic acid). *Carbohydrate Polymers*, 62(1):67–73, October 2005.
- [232] Hyeong Taek Ham, Yeong Suk Choi, Mu Guen Chee, and In Jae Chung. Singlewall carbon nanotubes covered with polystyrene nanoparticles by in-situ miniemulsion polymerization. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 44(1):573–584, January 2006.
- [233] Hui-Xia Wu, Xue-Qiong Qiu, Wei-Man Cao, Yang-Hui Lin, Rui-Fang Cai, and Shi-Xiong Qian. Polymer-wrapped multiwalled carbon nanotubes synthesized via microwave-assisted in situ emulsion polymerization and their optical limiting properties. *Carbon*, 45(15):2866–2872, December 2007.
- [234] Michel Biron. Silicones ou siloxanes Applications. *Techniques de l'ingénieur*, TIB535DUO(n2882), October 2007.
- [235] L. Costa and G. Camino. Thermal behaviour of melamine. *Journal of Thermal Analysis*, 34(2):423–429, March 1988.
- [236] I. H. Anderson, M. Cawley, and W. Steedman. Melamine - Formaldehyde Resins II.\*-Thermal Degradation of Model Compounds and Resins. *\*Part II: Br. Polym. J.*, pages 86–92, 1971.
- [237] C Devallencourt, J. M. Saiter, A Fafet, and E Ubrich. Thermogravimetry/Fourier transform infrared coupling investigations to study the thermal stability of melamine formaldehyde resin. pages 143–151, 1995.
- [238] Alfonso San-Miguel and Pierre Toulemonde. High-pressure properties of group IV clathrates. *High Pressure Research*, 25(3):159–185, September 2005.
- [239] Christian Cros and Michel Pouchard. Sur les phases de type clathrate du silicium et des éléments apparentés (C, Ge, Sn) : Une approche historique. *Comptes Rendus Chimie*, 12(9):1014–1056, September 2009.
- [240] P.J. Larkin, M.P. Makowski, and N.B. Colthup. The form of the normal modes of s-triazine: infrared and Raman spectral analysis and ab initio force field calculations. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 55(5):1011–1020, May 1999.
- [241] John L. Zimmerman, Robert Williams, Valery N. Khabashesku, and John L. Margrave. Synthesis of Spherical Carbon Nitride Nanostructures. *Nano Letters*, 1(12):731–734, December 2001.
- [242] Xingcai Wu, Yourong Tao, Yinong Lu, Lin Dong, and Zheng Hu. High-pressure pyrolysis of melamine route to nitrogen-doped conical hollow and bamboo-like carbon nanotubes. *Diamond and Related Materials*, 15(1):164–170, January 2006.
- [243] Fang Wang, Yabin Wang, and Yanni Li. Study of Influencing Factors and the Mechanism of Preparing Triazinedithiol Polymeric Nanofilms on Aluminum Surfaces. *International Journal of Molecular Sciences*, 11(11):4715–4725, November 2010.

- [244] A. C. Ferrari, S. E. Rodil, and J. Robertson. Interpretation of infrared and Raman spectra of amorphous carbon nitrides. *Physical Review B*, 67(15), April 2003.
- [245] Martine L. Scheepers, Robert J. Meier, Lars Markwort, J.M. Gelan, D.J. Vanderzande, and Bert J. Kip. Determination of free melamine content in melamine-formaldehyde resins by Raman spectroscopy. *Vibrational Spectroscopy*, 9(2):139–146, July 1995.
- [246] Yan Cheng, Yiyang Dong, Jinghang Wu, Xiaoran Yang, Hua Bai, Hongyan Zheng, Dongmei Ren, Yundong Zou, and Ming Li. Screening melamine adulterant in milk powder with laser Raman spectrometry. *Journal of Food Composition and Analysis*, 23(2):199–202, March 2010.
- [247] Nicoleta E. Mircescu, Mircea Oltean, Vasile Chiş, and Nicolae Leopold. FTIR, FT-Raman, SERS and DFT study on melamine. *Vibrational Spectroscopy*, 62:165–171, September 2012.
- [248] Daming Feng, Zhengmao Zhou, and Meiping Bo. An investigation of the thermal degradation of melamine phosphonite by XPS and thermal analysis techniques. *Polymer Degradation and Stability*, 50(1):65–70, January 1995.
- [249] S. Biniak, G. Szymański, J. Siedlewski, and A. Świątkowski. The characterization of activated carbons with oxygen and nitrogen surface groups. *Carbon*, 35(12):1799–1810, 1997.
- [250] Bert M. Weckhuysen, Michael P. Rosynek, and Jack H. Lunsford. Characterization of surface carbon formed during the conversion of methane to benzene over Mo/H-ZSM-5 catalysts. *Catalysis Letters*, 52(1-2):31–36, June 1998.
- [251] F. Kapteijn, J.A. Moulijn, S. Matzner, and H.-P. Boehm. The development of nitrogen functionality in model chars during gasification in CO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>. *Carbon*, 37(7):1143–1150, 1999.
- [252] Z.R. Yue, W. Jiang, L. Wang, S.D. Gardner, and C.U. Pittman. Surface characterization of electrochemically oxidized carbon fibers. *Carbon*, 37(11):1785–1796, January 1999.
- [253] A.P Dementjev, A de Graaf, M.C.M van de Sanden, K.I Maslakov, A.V Naumkin, and A.A Serov. X-Ray photoelectron spectroscopy reference data for identification of the C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> phase in carbon-nitrogen films. *Diamond and Related Materials*, 9(11):1904–1907, November 2000.
- [254] Artur P Terzyk. The influence of activated carbon surface chemical composition on the adsorption of acetaminophen (paracetamol) in vitro. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 177(1):23–45, February 2001.
- [255] A.M. Puziy, O.I. Poddubnaya, R.P. Socha, J. Gurgul, and M. Wisniewski. XPS and NMR studies of phosphoric acid activated carbons. *Carbon*, 46(15):2113–2123, December 2008.
- [256] Qian Ding, Xueyin Song, Xiujuan Yao, Xiaosi Qi, Chak-Tong Au, Wei Zhong, and Youwei Du. Large-scale and controllable synthesis of metal-free nitrogen-doped carbon nanofibers and nanocoils over water-soluble Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. *Nanoscale Research Letters*, 8(1):545, 2013.
- [257] H. Estrade-szwarckopf, B. Rousseau, C. Herold, and P. Lagrange. Sodium - Oxygen Graphite Intercalation Compound: XPS, UPS and STM Study. *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 310(1):231–236, February 1998.

- [258] William E. Sartz, Kenneth J. Wynne, and David M. Hercules. X-ray photoelectron spectroscopic investigation of Group VIA elements. *Analytical Chemistry*, 43(13):1884–1887, November 1971.
- [259] N. H. Turner, J. S. Murday, and D. E. Ramaker. Quantitative determination of surface composition of sulfur bearing anion mixtures by Auger electron spectroscopy. *Analytical Chemistry*, 52(1):84–92, January 1980.
- [260] C.D. Wagner and J.A. Taylor. Contributions to screening in the solid state by electron systems of remote atoms: Effects to photoelectron and Auger transitions. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 28(2):211–217, January 1982.
- [261] Ranjani V Siriwardane and Jason M Cook. Interactions of NO and SO<sub>2</sub> with iron deposited on silica. *Journal of Colloid and Interface Science*, 104(1):250–257, March 1985.
- [262] Xiang-Rong Yu, Fen Liu, Zhong-Yan Wang, and Ying Chen. Auger parameters for sulfur-containing compounds using a mixed aluminum-silver excitation source. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 50(2):159–166, January 1990.
- [263] David Littlejohn and Shih-Ger Chang. An XPS study of nitrogen-sulfur compounds. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 71(1):47–50, February 1995.
- [264] John F. Moulder, William F. Stickle, Peter E. Sobol, Kenneth D. Bomben, Jill Chastain, Roger C. King Jr., and Physical Electronics, Incorporation, editors. *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy: a reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS data*. Physical Electronics, Eden Prairie, Minn., 1995.
- [265] C. D. Wagner, D. A. Zatko, and R. H. Raymond. Use of the oxygen KLL Auger lines in identification of surface chemical states by electron spectroscopy for chemical analysis. *Analytical Chemistry*, 52(9):1445–1451, August 1980.
- [266] J.S. Hammond, J.W. Holubka, J.E. deVries, and R.A. Dickie. The application of x-ray photo-electron spectroscopy to a study of interfacial composition in corrosion-induced paint de-adhesion. *Corrosion Science*, 21(3):239–253, January 1981.
- [267] A. Shchukarev and D. Korolkov. XPS Study of group IA carbonates. *Open Chemistry*, 2(2), January 2004.
- [268] Ranjani V. Siriwardane, James A. Poston, Clark Robinson, and Thomas Simonyi. Effect of Additives on Decomposition of Sodium Carbonate: Precombustion CO<sub>2</sub> Capture Sorbent Regeneration. *Energy & Fuels*, 25(3):1284–1293, March 2011.
- [269] A. Barrie and F.J. Street. An Auger and X-ray photoelectron spectroscopic study of sodium metal and sodium oxide. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 7(1):1–31, January 1975.
- [270] Iain A. Larmour, Steven E.J. Bell, and Graham C. Saunders. Remarkably Simple Fabrication of Superhydrophobic Surfaces Using Electroless Galvanic Deposition. *Angewandte Chemie International Edition*, 46(10):1710–1712, February 2007.
- [271] A. B. D. Cassie and S. Baxter. Wettability of porous surfaces. *Transactions of the Faraday Society*, 40:546, 1944.
- [272] Shiren Wang, Yue Zhang, Nouredine Abidi, and Luis Cabrales. Wettability and Surface Free Energy of Graphene Films. *Langmuir*, 25(18):11078–11081, September 2009.

- [273] Steven J. Woltornist, Andrew J. Oyer, Jan-Michael Y. Carrillo, Andrey V. Dobrynin, and Douglas H. Adamson. Conductive Thin Films of Pristine Graphene by Solvent Interface Trapping. *ACS Nano*, 7(8):7062–7066, August 2013.
- [274] Andrew Kozbial, Zhiting Li, Caitlyn Conaway, Rebecca McGinley, Shonali Dhingra, Vahid Vahdat, Feng Zhou, Brian D’Urso, Haitao Liu, and Lei Li. Study on the Surface Energy of Graphene by Contact Angle Measurements. *Langmuir*, 30(28):8598–8606, July 2014.
- [275] Jin-Feng Dai, Guo-Jian Wang, Lang Ma, and Cheng-Ken Wu. Surface properties of graphene : relationship to graphene-polymer composites. *Rev. Adv. Mater. Sci.*, (40):60–71, 2015.
- [276] Hengchang Bi, Zongyou Yin, Xiehong Cao, Xiao Xie, Chaoliang Tan, Xiao Huang, Bo Chen, Fangtao Chen, Qingling Yang, Xinyang Bu, Xuehong Lu, Litao Sun, and Hua Zhang. Carbon Fiber Aerogel Made from Raw Cotton: A Novel, Efficient and Recyclable Sorbent for Oils and Organic Solvents. *Advanced Materials*, 25(41):5916–5921, November 2013.
- [277] Yanxiong Pan, Chao Peng, Weicai Wang, Kai Shi, Zhi Liu, and Xiangling Ji. Preparation and absorption behavior to organic pollutants of macroporous hydrophobic polyvinyl alcohol-formaldehyde sponges. *RSC Advances*, 4(67):35620, July 2014.
- [278] ASTM international. Standard Test Method for Compressibility and Recovery of Gasket Materials - F 36-99 reapproved 2003, 2003.
- [279] site internet. Recovery, <http://www.instron.tm.fr>, 2016.
- [280] site internet. Pycnomètre à hélium, <http://www.analyse-ceramique.fr>, 2016.
- [281] site internet. Moyens analytiques expérimentaux, <http://www.irsln.fr>, 2016.
- [282] Michel Dalibart and Laurent Servant. Spectroscopie dans l’infrarouge. *Techniques de l’ingénieur*, (p2845), December 2000.
- [283] Bernard Humbert, Jean-Yves Mevellec, Jérôme Grausem, Manuel Dossot, and Cédric Carteret. Spectrométrie d’absorption dans l’infrarouge. *Techniques de l’ingénieur*, TIB390DUO(p2850), December 2012.
- [284] Jacques Barbillat, Daniel Bougeard, Guy Buntinx, Michel Delhayé, and Paul Dhamelin-court. Spectrométrie Raman. *Techniques de l’ingénieur*, TIB586DUO(p2865), September 1999.
- [285] Dominique Di Benedetto and Philippe Breuil. Spectrophotométrie d’absorption dans l’ultraviolet et le visible. *Techniques de l’ingénieur*, TIB390DUO(p2795), March 2007.
- [286] site internet. CHN elemental microanalysis, <http://www.ucl.ac.uk>, 2016.
- [287] site internet. CHN, [http://www1.gifu-u.ac.jp/~lsrc/public\\_html\\_e/dia/CHN.html](http://www1.gifu-u.ac.jp/~lsrc/public_html_e/dia/CHN.html), 2016.
- [288] site internet. CHNS elemental analysers technical brief 29, <http://www.rsc.org/images/CHNS-elemental-analysers>, 2016.
- [289] Guy Hollinger. Spectroscopies de photoélectrons : XPS ou ESCA et UPS. *Techniques de l’ingénieur*, (P2625), April 1986.
- [290] site internet. Spectroscopie de photoélectrons X, <http://www.lasurface.com>, 2016.
- [291] D. A. Shirley. High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold. *Physical Review B*, 5(12):4709–4714, June 1972.

- [292] Gérard Roblin. Microscopie. *Techniques de l'ingénieur*, TIB143DUO(r6710), December 1998.
- [293] Jacky Ruste. Microscopie électronique à balayage : Principe et équipement. *Techniques de l'ingénieur*, TIB387DUO(p865), March 2013.
- [294] François Louchet, Jean-Louis Verger-Gaugry, Jany Thibault-Desseaux, and Pierre Guyot. Microscopie électronique en transmission : Transmission conventionnelle et balayage en transmission. *Techniques de l'ingénieur*, (P875), April 1988.



## **Systèmes fonctionnels à base de carbone et interactions avec l'eau : du nano-confinement aux éponges (super)hydrophobes**

**Résumé** : Les matériaux carbonés présentent de nombreux avantages pour les domaines des nanotechnologies et de l'environnement. La mixité de chiralité des nanotubes de carbone limite leur application dans les appareils électroniques et le nano-confinement. Dans une première partie, ce travail de thèse s'est concentré sur la séparation en chiralité de nanotubes de carbone de type CoMoCAT, afin d'élaborer de nouveaux nano-conteneurs. Après sélection en chiralité, nous avons évalué les propriétés sous hautes pressions des fagots de nanotubes sélectionnés, et leur interaction avec l'eau. Les résultats ont montré que les fagots supportent des pressions jusqu'à 17 GPa, avant de subir un effondrement radial réversible, permettant de les utiliser en tant que nano-enclumes.

L'élaboration d'une éponge de carbone (super)hydrophobe pour le traitement des eaux après pollution aux hydrocarbures a été décrite dans une seconde partie. La pyrolyse de mousses polymères a permis de conserver la très grande porosité de la mousse (> 99%), tout en lui conférant des propriétés proches de la superhydrophobie et de grandes capacités d'absorption de pétrole et solvants organiques (85-200 g/g). L'élasticité du matériau permet sa régénération par simple compression mécanique : récupération du polluant et réutilisation de l'absorbant. De plus, cette caractéristique reste valable même après une centaine de cycles de compression-décompression, en conservant 81% de sa capacité d'absorption dans le cas du pétrole brut.

**Mots clés** : nanotubes de carbone, chiralité sélectionnée, nano-confinement, éponge de carbone, (super)hydrophobe, dépollution de l'eau

.....

## **Fonctionnal systems based on carbon and interactions with water : from nano-confinement to (super)hydrophobic sponges**

**Abstract** : Carbon materials present many advantages for the nanotechnology and environment fields. The chirality mixity of carbon nanotubes limits their application in electronic devices and the nano-confinement. In the first part, this thesis has focused on the chirality separation of CoMoCAT carbon nanotubes, in order to elaborate new nano-containers. After the chirality selection, the properties of selected nanotubes bundles under high pressure were evaluated, as well as their interaction with water. The results show that the bundles support pressures until 17 GPa, before to undergo a reversible collapse, allowing their application as nano-anvils.

The (super)hydrophobic carbon sponge elaboration for the clean-up of water polluted by oils was described in the second part. The polymeric foams pyrolysis allows to keep the very high foam porosity (> 99%), to give properties next to the superhydrophobicity and large absorption capacities in oils and organic solvents (85-200 g/g). The material elasticity allows its regeneration by simple mechanical compression : recovery of pollutant and re-use of the absorbant. Moreover, this feature remains valid after a hundred compression-decompression cycles, with 81% of the initial crude oil absorption capacity.

**Keywords** : carbon nanotubes, selected chirality, nano-confinement, carbon sponges, (super)hydrophobic, oil-spill clean-up