



**HAL**  
open science

# Dépôt électrophorétique de nanotubes de carbone pour la conception de matériaux solaires sélectifs

Florian Didier

► **To cite this version:**

Florian Didier. Dépôt électrophorétique de nanotubes de carbone pour la conception de matériaux solaires sélectifs. Matériaux. Montpellier, Ecole nationale supérieure de chimie, 2022. Français. NNT : 2022ENCM0023 . tel-04217706

**HAL Id: tel-04217706**

**<https://theses.hal.science/tel-04217706>**

Submitted on 26 Sep 2023

**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.

# THESE POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR DE L'ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE DE CHIMIE DE MONTPELLIER

En Chimie des Matériaux

École doctorale Science Chimiques Balard (ED 459)

Unité de recherche ICSM - UMR 5257

## Dépôt électrophorétique de nanotubes de carbone pour la conception de matériaux solaires sélectifs

Présentée par **Florian DIDIER**

le 13 décembre 2022

Sous la direction de **Xavier DESCHANELS**

Devant le jury composé de

Françoise SPIRAU, Professeur, ENSCM Chimie Montpellier

Cécile ZAKRI, Professeur, Université de Bordeaux - CRPP

Patrice BACCHIN, Professeur, Université Paul Sabatier - LGC

Estelle APPERT, Maître de conférences, Grenoble INP - LMGP

Xavier DESCHANELS, Directeur de recherche, CEA - ICSM

Guillaume TOQUER, Maître de conférences, ENSCM Chimie Montpellier - ICSM

Président du jury

Rapporteur

Rapporteur

Examineur

Directeur de thèse

Encadrant





## Lexique

**AFM** : Atomic Force Microscopy.

**CCD** : Charge Coupled Device

**CEC** : Champ Électrique Constant

**CVD** : Chemical Vapour Deposition.

« **Cliver** » : Terme utilisé pour définir la séparation en deux parties distinctes d'un échantillon, selon l'axe longitudinal.

**DLS** : Dynamic Light Scattering.

**EPD** : Electrophoretic Deposition.

**EDX** : Energie Dispersive de rayon X.

**IR** : InfraRouge.

**MEB** : Microscopie Electronique à Balayage.

**MET** : Microscopie Electronique en Transmission.

**NIR** : Near InfraRed.

**NTC** : Nanotube de Carbone.

**pH** : Potentiel Hydrogène.

**PV** : Pyrocatechol Violet.

**PVD** : Physical Vapour Deposition.

**UV** : UltraViolet.

## Table des matières générale

<b>Introduction générale.....</b>	<b>15</b>
<b>Chapitre I : Étude bibliographique .....</b>	<b>19</b>
<b>1. La technique de dépôt électrophorétique.....</b>	<b>22</b>
1.1. La suspension colloïdale .....	23
1.1.1. Le solvant.....	24
1.1.2. Taille des particules .....	25
1.1.3. Interaction interparticules .....	26
1.1.4. Dispersion des colloïdes .....	26
1.1.5. Le potentiel zêta et la mobilité électrophorétique.....	28
1.2. Mécanisme de dépôt.....	30
1.3. Cinétique de dépôt.....	32
1.4. Les paramètres influents pendant l'EPD .....	34
1.4.1. La durée du dépôt .....	35
1.4.2. Le potentiel appliqué .....	36
1.4.3. Concentration en solide .....	38
1.4.4. Conductivité et forme du substrat.....	38
1.4.5. Distance inter-électrode .....	39
1.5. Le séchage .....	40
<b>2. Les nanotubes de carbone.....</b>	<b>41</b>
2.1. Structure des nanotubes de carbone .....	42
2.1.1. Les nanotubes monoparois .....	42
2.1.2. Les nanotubes multiparois .....	43
2.2. Les propriétés physiques des nanotubes de carbone .....	44
2.2.1. Propriétés électriques.....	44
2.2.2. Propriétés thermiques .....	45
2.2.3. Propriétés mécaniques .....	45
2.2.4. Propriétés optiques.....	46
2.3. La chimie des nanotubes de carbone.....	48
2.3.1. Fonctionnalisation endohédrale .....	48
2.3.2. Fonctionnalisation covalente .....	49
2.3.3. La fonctionnalisation non covalente .....	50
2.4. Organisation structurale des nanotubes.....	52

<b>3. Le solaire photothermique.....</b>	<b>54</b>
3.1. Les revêtements solaires sélectifs .....	55
3.1.1. Absorption solaire et émittance thermique .....	56
3.1.2. Classification des revêtements solaires sélectifs .....	57
3.1.2.1. Absorbeur intrinsèque .....	58
3.1.2.2. Absorbeur tandem métal – semi-conducteur .....	58
3.1.2.3. Absorbeur de type corps noir .....	58
3.1.2.4. Absorbeur multicouche .....	59
3.1.2.5. Absorbeur à surface texturée .....	59
3.2. Les absorbeurs solaires dans la littérature.....	59
3.2.1. Les nanotubes de carbone comme revêtement solaire sélectif .....	60
<b>Chapitre II : Matériels et méthodes .....</b>	<b>67</b>
<b>1. Techniques expérimentales de caractérisations .....</b>	<b>69</b>
1.1. Analyse thermogravimétrique (ATG).....	69
1.2. Spectrométrie de fluorescence X (FX) <sup>123</sup> .....	69
1.3. Spectroscopie Raman <sup>125,126</sup> .....	70
1.4. Microscopie électronique <sup>127</sup> .....	71
1.4.1. Principe .....	71
1.4.2. Préparation des échantillons et appareillages .....	72
1.5. Adsorption-désorption de gaz <sup>129</sup> .....	73
1.5.1. Principe .....	73
1.5.2. Détermination de l'aire spécifique.....	75
1.6. Diffusion dynamique de la lumière <sup>130</sup> .....	76
1.7. Vélocimétrie à laser Doppler <sup>130</sup> .....	77
1.8. EDX-X-Film.....	79
1.9. Réflectivité des rayons X <sup>131</sup> .....	80
1.10. Microscopie à force atomique <sup>133,134</sup> .....	81
1.11. Mesure de la teneur en soufre <sup>136,137</sup> .....	82
1.12. Mesure des propriétés optiques des absorbeurs « tandems ».....	83
1.12.1. Spectrophotométrie UV-Vis-NIR.....	83
1.12.2. Spectrophotométrie IR.....	83
<b>2. Préparation des revêtements par EPD.....</b>	<b>84</b>
2.1. Les électrodes .....	84

2.2. Dispositif EPD.....	85
2.3. Démarche expérimentale.....	85
<b>Chapitre III : Caractérisation physico-chimique des matériaux .....</b>	<b>88</b>
<b>1. Préparation des suspensions colloïdales.....</b>	<b>90</b>
1.1. Caractéristiques des poudres de nanotubes .....	90
1.1.1. Analyse thermogravimétrique des poudres .....	90
1.1.2. Composition élémentaire des poudres .....	92
1.2. Morphologie des poudres de nanotubes .....	92
1.2.1. La poudre SW-99.....	93
1.2.2. La poudre SW-98.....	94
1.2.3. La poudre MW.....	96
1.2.1. Spectroscopie Raman des poudres de nanotubes.....	97
1.2.2. La surface spécifique des poudres .....	98
1.2.2.1. La poudre SW-99 .....	100
1.2.2.2. La poudre SW-98 .....	102
1.2.2.3. La poudre MW .....	103
1.3. Le pyrocatechol violet.....	103
1.4. Méthode de dispersion des nanotubes.....	104
1.4.1. Puissance des dispositifs de dispersion.....	104
1.4.2. Durée de dispersion des nanotubes.....	106
1.5. Isotherme d'adsorption du PV par les nanotubes.....	108
<b>2. Les propriétés optiques.....</b>	<b>111</b>
2.1. Réflectance des poudres de nanotubes .....	111
2.2. Réflectance de la poudre de pyrocatechol violet.....	112
2.3. Réflectance des substrats.....	112
<b>Chapitre IV : Le dépôt électrophorétique des nanotubes de carbone en milieu aqueux.....</b>	<b>116</b>
<b>1. L'EPD des nanotubes de carbones SW-99.....</b>	<b>118</b>
1.1. La suspension colloïdale de nanotubes SW-99 avant l'EPD .....	118
1.2. Influence du champ électrique sur les dépôts .....	119
1.2.1. Analyses visuelles des dépôts .....	119
1.2.2. Début de la formation du dépôt .....	122

1.2.3. Utilité du procédé EPD .....	123
1.2.4. Mesure de la masse volumique des dépôts .....	124
1.2.5. Concentration massique en PV dans les dépôts.....	126
1.2.6. Mesure de l'épaisseur des dépôts .....	127
1.3. Influence du ratio nanotube/PV .....	132
1.3.1. Analyses visuelles des dépôts .....	132
1.3.2. Mesure de la masse volumique des dépôts .....	134
1.3.3. Concentration massique en PV dans les dépôts.....	135
1.3.4. Mesure de l'épaisseur des dépôts .....	135
1.4. Propriétés optiques des dépôts .....	137
<b>2. L'EPD des nanotubes SW-98 .....</b>	<b>140</b>
2.1. La suspension colloïdale de nanotubes SW-98 avant l'EPD .....	141
2.2. Dépôt des nanotubes SW-98 .....	141
2.2.1. Analyse visuelle des dépôts .....	142
2.2.2. Mesure de l'épaisseur des dépôts .....	143
2.2.3. Propriétés optiques des dépôts.....	145
<b>3. L'EPD des nanotubes MW .....</b>	<b>146</b>
3.1. La suspension colloïdale de nanotubes MW avant l'EPD .....	146
3.2. Dépôt des nanotubes MW .....	147
3.2.1. Analyse visuelle des dépôts .....	147
3.2.2. Analyse visuelle des cross-sections .....	148
3.3. Propriétés optiques des dépôts .....	149
<b>Chapitre V : Application et optimisation des absorbeurs solaires .....</b>	<b>153</b>
<b>1. Traitement thermique des dépôts .....</b>	<b>155</b>
1.1. Épaisseur et masse volumique .....	155
1.2. Propriétés optiques des dépôts .....	156
<b>2. Tenue mécanique des dépôts .....</b>	<b>158</b>
<b>3. Utilisation de champ électrique pulsé.....</b>	<b>160</b>
3.1. Analyse visuelle des dépôts.....	161
3.2. Mesure de l'épaisseur des dépôts .....	161
<b>4. Modification de la concentration en nanotube .....</b>	<b>162</b>
4.1. Analyse visuelle des dépôts.....	162



4.2. Mesure de l'épaisseur des dépôts .....	164
4.3. Propriétés optiques des dépôts .....	164
<b>5. Utilisation du cuivre comme substrat.....</b>	<b>165</b>
5.1. Électrode de cuivre à l'anode .....	166
5.2. EPD des nanotubes sur un substrat de cuivre.....	167
5.2.1. Analyse visuelle des dépôts .....	167
5.2.2. Mesure de l'épaisseur des dépôts .....	168
5.2.3. Propriétés optiques des dépôts .....	169
<b>Conclusion générale et perspectives .....</b>	<b>174</b>
<b>Annexes.....</b>	<b>179</b>
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>192</b>

## Table des figures

Figure 1 : Intensité relative du spectre solaire et du rayonnement d'un corps noir à 100 et 200°C ; En rouge, le spectre de réflectance d'un absorbeur solaire sélectif idéal <sup>2</sup> .....	16
Figure 2 : Schéma de principe pour la réalisation d'un dépôt électrophorétique cathodique <sup>7</sup> .....	22
Figure 3 : Épaisseur des revêtements en fonction des techniques de dépôt <sup>9</sup> .....	23
Figure 4 : Représentation schématique du profil d'énergie potentielle entre des particules sphériques. $V_A$ est l'énergie résultante des forces attractives de Van der Waals ; $V_R$ est l'énergie résultante des forces répulsives électrostatiques ; $V_S$ est l'énergie résultante des forces du solvant et $V_T$ est l'énergie totale d'interaction <sup>13</sup> .....	26
Figure 5 : Représentation schématique du dépôt des particules en fonction de la qualité de dispersion des colloïdes <sup>14</sup> .....	27
Figure 6 : Schémas de la stabilisation a) électrostatique, b) stérique, c) électro-stérique.....	27
Figure 7 : Schéma de la double couche autour de nanoparticules <sup>22</sup> .....	29
Figure 8 : Représentation de l'approximation de Hückel et Smoluchowski <sup>24</sup> .....	30
Figure 9 : Schémas du mécanisme de dépôt mis en avant par Sarkar et Nicholson <sup>8</sup> .....	31
Figure 10 : Schéma du mécanisme de dépôt proposé par De et Nicholson <sup>27</sup> .....	32
Figure 11 : Dépôts réalisés avec un champ électrique de a) 5 V.mm <sup>-1</sup> et b) 15 V.mm <sup>-1</sup> <sup>33</sup> .....	35
Figure 12 : Morphologie de surface des dépôts obtenus avec un courant pulsé d'une intensité de 4 mA <sup>45</sup> .....	37
Figure 13 : a) gain en masse de l'électrode de dépôt en fonction du temps de dépôt, avec différents temps de pulse, b) graphique du temps de pulse en fonction de l'intensité du courant <sup>45</sup> .....	37
Figure 14 : Schémas de différentes cellules électrophorétiques : a) planaire, b) axial, c) à pointe, d) irrégulière <sup>24</sup> .....	39
Figure 15 : Épaisseur des dépôts en fonction du champ électrique (V.cm <sup>-1</sup> ) et de la distance inter-électrode <sup>53</sup> .....	40
Figure 16 : Schéma du séchage latéral d'un revêtement humide <sup>55</sup> .....	41
Figure 17 : Image M.E.T. des nanotubes a) multiparois <sup>57</sup> et b) monoparois <sup>58</sup> .....	41
Figure 18 : Schéma d'enroulement d'un feuillet de graphène en nanotube monoparois (SWCNT) <sup>60</sup> .....	42
Figure 19 : Structure d'un plan de graphène à deux dimensions décrit à partir de deux vecteurs chiraux : $a_1$ et $a_2$ <sup>61</sup> .....	42
Figure 20 : Classification des nanotubes de carbone <sup>62</sup> .....	43
Figure 21 : Schéma de la structure d'un nanotube multiparois <sup>64</sup> .....	44
Figure 22 : Image M.E.T. de nanotube courbé a) monoparois et b) multiparois. c) simulation de la courbure des nanotubes <sup>70</sup> .....	45
Figure 23 : a) Schémas de la densité d'états électroniques d'un nanotube semi-conducteur (vert) et métallique (violet) <sup>75</sup> , b) Schémas des niveaux d'énergies et des transitions électroniques des nanotubes de carbone monoparois <sup>76</sup> .....	47
Figure 24 : Fonctionnalisation a) endohédrale, b) covalente, c) non covalent <sup>79</sup> .....	48

Figure 25 : a) Structure chimique du PV, b) suspension de nanotubes multiparois sans (à gauche) et avec (à droite) du PV, en milieu éthanolique, c) masse de nanotubes multiparois déposés en fonction de la concentration en PV <sup>99</sup> .....	51
Figure 26 : a) de gauche à droite : solution aqueuse de PV, nanotubes multiparois en solution aqueuse, PV et nanotubes multiparois en solution aqueuse, b) masse déposée en fonction de la concentration en PV, à partir d'une suspension de nanotubes multiparois concentrée à 1 g.L <sup>-1</sup> <sup>100</sup> .....	52
Figure 27 : Images MEB de différents nanotubes commerciaux <sup>101</sup> .....	53
Figure 28 : a) Ratio G/D et b) surface spécifique BET des nanotubes commerciaux <sup>101</sup> .....	53
Figure 29 : Schémas d'une liasse de nanotubes a) sans défaut structurel, b) avec défauts structurels <sup>109</sup> .....	54
Figure 30 : Prévision de la répartition de la production d'énergie mondiale à l'horizon 2050 <sup>111</sup> .....	55
Figure 31 : Intensité relative du spectre solaire et du rayonnement d'un corps noir à 100 et 200°C ; En rouge, le spectre de réflectance d'un absorbeur solaire sélectif idéal. <sup>2</sup> .....	56
Figure 32 : Schémas des différentes classes de revêtements solaires sélectifs .....	58
Figure 33 : Schéma de fabrication de l'absorbeur tandem <sup>78</sup> .....	61
Figure 34 : Vue du dessus au M.E.B. des revêtements de nanotubes d'une épaisseur de a) 0,36 µm b) 1,12 µm et c) 10 µm <sup>78</sup> .....	61
Figure 35 : Dépôt par pulvérisation des différentes couches du revêtement solaire sélectif <sup>130</sup> .....	62
Figure 36 : Schéma de l'absorbeur sélectif silice/nanotubes <sup>113</sup> .....	63
Figure 37: Réflectivité en fonction de la charge en nanotube a) multiparois b) monoparois <sup>113</sup> .....	63
Figure 38 : a) nanotubes VANTA, b) système de dépôt des nanotubes par lamination <sup>131</sup> .....	64
Figure 39 : Schémas du principe de la fluorescence X <sup>133</sup> .....	70
Figure 40 : a) Schémas des différentes émissions électroniques et électromagnétiques, suite à l'interaction électrons-matière, b) schémas d'un MET <sup>2,136</sup> .....	72
Figure 41 : Schémas d'une isotherme d'adsorption d'un matériau poreux <sup>137</sup> .....	73
Figure 42 : Classification IUPAC a) des isothermes, b) des boucles d'hystérésis obtenues par adsorption-désorption d'azote à 77K <sup>137</sup> .....	74
Figure 43 : Schémas de la mesure de la distribution de taille de particules, à partir la fonction de corrélation <sup>138</sup> .....	76
Figure 44 : Schémas d'un dispositif d'électrophorèse à laser Doppler <sup>138</sup> .....	78
Figure 45 : Cellule zêta à capillaire replié <sup>138</sup> .....	79
Figure 46 : Schémas de la variation de la taille de la poire d'interaction en fonction de la tension d'accélération du faisceau d'électrons <sup>2</sup> .....	79
Figure 47 : Courbe de réflexion X d'une couche de carbone de 255 nm déposée sur un substrat de verre <sup>139</sup> .....	80

Figure 48 : Schémas du principe de la diffusion des rayons X aux petits angles en incidence rasante <sup>140</sup> .....	81
Figure 49 : Schéma de principe de la microscopie à force atomique <sup>143</sup> .....	81
Figure 50 : Schéma d'une sphère d'intégration dans le domaine de l'UV-Vis-NIR <sup>146</sup> .....	83
Figure 51 : Schéma d'une sphère d'intégration dans le domaine de l'IR <sup>147</sup> .....	84
Figure 52 : a) Wafer de silicium métallisé avec du platine b) Image MEB en cross-section d'un wafer métallisé .....	84
Figure 53 : Schémas d'un montage EPD .....	85
Figure 54 : Perte de masse obtenue par ATG sous air à 5°C.min <sup>-1</sup> des trois poudres de nanotubes .....	91
Figure 55 : Spectres FX des trois poudres de nanotubes a) sur la cible au molybdène, b) sur la cible en alumine ( en rouge les éléments constitutifs de la poudre, en noir les éléments inhérents à l'appareil) .....	92
Figure 56 : Image MEB de la poudre de nanotube SW-99 .....	93
Figure 57 : a) et c) Image MET de la poudre de nanotubes SW-99, b) profile d'intensité de gris d'une liasse de nanotubes .....	94
Figure 58 : Image MEB de la poudre SW-98.....	95
Figure 59 : a) et b) Image MET de la poudre de nanotubes SW-98 et profile d'intensité de gris d'une liasse de nanotubes .....	95
Figure 60 : Image MEB de la poudre MW.....	96
Figure 61 : a) et b) Image MET de la poudre de nanotubes MW, c) profile d'intensité de gris sur plusieurs nanotubes .....	97
Figure 62 : Spectre Raman des trois poudres de nanotubes .....	98
Figure 63 : Isothermes d'adsorption-désorption d'azote obtenu sur les poudres de nanotubes .....	99
Figure 64 : Schémas des différentes structures présents dans la poudre SW-99 .....	101
Figure 65 : Perte de masse obtenue par ATG sous air à 5°C.min <sup>-1</sup> de la poudre de PV .....	103
Figure 66 : a) bain à ultrasons, b) schémas d'un « cup-horn », c) schémas d'une sonotrode standard <sup>179</sup> .....	104
Figure 67 : Diamètre hydrodynamique moyen des nanotubes a) SW-99, b) SW-98, c) MW .....	106
Figure 68 : Exemple de dépôt pollué par des microparticules de titane .....	108
Figure 69 : Capacité d'adsorption du PV par les nanotubes de carbones .....	109
Figure 70 : Spectre de réflectance des poudres dans le domaine a) de l'UV-Vis-NIR, b) de l'IR .....	111
Figure 71 : Spectre de réflectance de la poudre de PV dans le domaine a) de l'UV-Vis-NIR et b) l'IR .....	112
Figure 72 : Spectre de réflectance des substrats dans le domaine a) de l'UV-Vis-NIR et b) l'IR .....	113
Figure 73 : Schémas des différentes structures des poudres de nanotubes <sup>109</sup> .....	114

Figure 74 : Images MET de la poudre de nanotube SW-99 après l'étape de dispersion dans une solution aqueuse de PV .....	119
Figure 75 : Photographies des dépôts réalisées à $6 \text{ V.cm}^{-1}$ pendant a) 60 min, b) 120 min et c) 180min.....	121
Figure 76 : Visualisation 3D des revêtements, à un champ de $5\mu\text{m}$ , pour un temps de dépôt de a) 2 min, b) 6 min et c) 10 min, d) amplitude maximale mesurée en fonction du temps de dépôt .....	122
Figure 77 : Image AFM à a) $5 \mu\text{m}$ de champs et b) $1 \mu\text{m}$ de champs d'un dépôt par trempage .....	123
Figure 78 : Image AFM en 3D, à $10 \mu\text{m}$ de champs, de l'indentation d'un dépôt a) par gouttes, b) par EPD.....	124
Figure 79 : Masse volumique des dépôts obtenus avec le logiciel X-Film® en faisant la moyenne des mesures .....	125
Figure 80 : a) spectre de réflectance des rayons X pour des dépôts de nanotubes SW-99 à différents champs électriques, b) zoom sur les angles critiques .....	126
Figure 81 : Teneur en PV dans les dépôts réalisés avec un champ de $10 \text{ V.cm}^{-1}$ pendant une durée comprise entre 15 et 90 minutes, présentant un ratio massique de 1 - 5.....	127
Figure 82 : Épaisseurs des revêtements en fonction du temps de dépôt, à différents champs électriques.....	127
Figure 83 : a) conductivité locale des suspensions colloïdales, b) diamètre moyen local des colloïdes .....	129
Figure 84 : Schémas d'un dépôt a) avec une faible concentration en dispersant, b) avec une forte concentration en dispersant et de la différence de potentiel à l'interface entre le dépôt et la suspension <sup>30</sup> .....	131
Figure 85 : a) Mesure par réflectivité des rayons X pour des dépôts de nanotubes SW-99 à différents ratios massiques ( $10 \text{ V.cm}^{-1}$ , 30 minutes), b) zoom sur les angles critiques .....	134
Figure 86 : Teneur en PV dans les dépôts.....	135
Figure 87 : Évolution de l'épaisseur des revêtements en fonction du temps de dépôt, pour différents ratios massiques nanotubes/PV et ajustement des mesures expérimentales par le modèle de Sarkar et Nicholson.....	136
Figure 88 : Réflectance des dépôts obtenus à a) $8 \text{ V.cm}^{-1}$ , b) $10 \text{ V.cm}^{-1}$ , c) $15 \text{ V.cm}^{-1}$ , d) $20 \text{ V.cm}^{-1}$ et e) $30 \text{ V.cm}^{-1}$ .....	138
Figure 89 : Réflectance des dépôts obtenus à un ratio massique a) 1 - 1, b) 1 - 3, c) 1 - 5, d) 1 - 7.....	138
Figure 90 : a) absorbance ( $\alpha$ ) et b) émittance des dépôts à différents champs électriques, c) absorbance et d) émittance des dépôts à différents ratios massiques, sélectivité optique des matériaux tandems à différents e) champ électrique et f) ratio massique nanotubes/PV.....	139
Figure 91 : efficacités photothermique à $300^\circ\text{C}$ des dépôts à différents e) champs électriques et f) ratio massique nanotubes/PV.....	140
Figure 92 : Images MET de la poudre de nanotube SW-98 après l'étape de dispersion dans une solution aqueuse de PV .....	141

Figure 93 : Dépôts de nanotubes SW-98 obtenus au bout de 10 minutes à a) 10 V.cm <sup>-1</sup> b) 15 V.cm <sup>-1</sup> , c) 20 V.cm <sup>-1</sup> , d) 30V.cm <sup>-1</sup> .....	142
Figure 94 : Épaisseur des revêtements obtenue à partir de la poudre de nanotubes SW-98 en fonction du temps de dépôt pour un champ électrique appliqué de 10 V.cm <sup>-1</sup> . Ajustement des points expérimentaux par le modèle de Hamaker et Verwey (pointillés rouges) et celui de Sarkar et Nicholson (pointillés noirs). .....	144
Figure 95 : a) Spectre de réflectance, b) réflectance et émittance, c) sélectivité optique, d) efficacité photothermique à 300°C des matériaux tandem.....	145
Figure 96 : Images MET de la poudre de nanotube MW après l'étape de dispersion dans une solution aqueuse de PV .....	147
Figure 97 : Exemple d'images MEB, en cross-section, de dépôts de nanotubes MW.....	148
Figure 98 : Spectre de réflectance des dépôts réalisés (20 V.cm <sup>-1</sup> , 15 min) .....	149
Figure 99 : a) épaisseurs des dépôts en fonction de la température de recuit, b) Diagramme de réflectivité des rayons X de dépôts réalisés avec un champ électrique de 10 V.cm <sup>-1</sup> appliqué pendant une durée de 30 min.....	156
Figure 100 : a) absorbance, b) émissivité et c) sélectivité des dépôts après un traitement thermique.....	157
Figure 101 : Émittance après différents traitements thermiques a) du substrat et b) du PV ..	158
Figure 102 : Schémas d'un pulse de courant à a)50% et b) 75% .....	160
Figure 103 : Épaisseur des dépôts en fonction du temps de pulse .....	162
Figure 104 : Évolution de l'épaisseur des revêtements, à partir de différentes concentrations massiques en nanotubes .....	164
Figure 105 : a) spectre de réflectance des absorbeurs tandem, pour une concentration initiale en nanotube de 0,05 g.L <sup>-1</sup> , b) sélectivité optique des matériaux tandem, c) absorbance et d) émittance des dépôts.....	165
Figure 106 : a) photographie et b) spectre de réflectance de l'anode, avant et après l'application du champ électrique .....	166
Figure 107 : Évolution de l'épaisseur des revêtements, pour les trois types de nanotubes déposés sur un substrat de cuivre.....	169
Figure 108 : Spectre de réflectance des absorbeurs à base de nanotubes a) SW-99, b) SW-98, c) MW .....	169
Figure 109 : a) absorbance, b) émissivité, c) sélectivité, d) efficacité photothermale à 200°C des absorbeurs réalisés à partir des trois types de nanotubes .....	170
Figure 110 : Schémas d'un dépôt de nanotubes de carbone à la surface d'une électrode de cuivre .....	171

## Table des tableaux

Tableau 1 : Propriétés physiques des différentes poudres de nanotubes <sup>150-152</sup> .....	90
Tableau 2 : Ratio G/D des trois types de nanotubes .....	98
Tableau 3 : Surfaces spécifiques BET des poudres de nanotubes.....	99
Tableau 4 : Masse volumique des poudres de nanotubes.....	100
Tableau 5 : Puissance des trois dispositifs à ultrasons .....	105
Tableau 6 : durée de dispersion optimale pour chaque nanotube, en fonction de l'appareillage .....	107
Tableau 7 : Paramètres du modèle de Langmuir utilisés pour représenter les isothermes d'adsorption du PV.....	110
Tableau 8 : Propriétés optiques des poudres de nanotubes .....	111
Tableau 9 : Photographies des revêtements en fonction du temps de dépôt, à différents champs électriques.....	120
Tableau 10 : Masse volumique des dépôts obtenus à partir des spectres de réflectance des rayons X.....	126
Tableau 11 : Photographie des suspensions colloïdales à différents temps, en fonction du champ électrique .....	130
Tableau 12 : Photographies des revêtements en fonction du temps de dépôt, à différents ratios massiques nanotubes/PV .....	133
Tableau 13 : Données utilisées pour estimer la masse volumique des dépôts .....	134
Tableau 14 : Photographie des revêtements à différents temps de dépôts .....	142
Tableau 15 : Photographies des dépôts obtenues au bout de 15 minutes.....	148
Tableau 16 : Masse volumique d'un dépôt de 30 min, à 10 V.cm <sup>-1</sup> , obtenus à partir des spectres de réflectance des rayons X.....	156
Tableau 17 : Photographie des dépôts après avoir été immergés dans une solution d'eau déionisée.....	159
Tableau 18 : Absorbance et émissivité des absorbeurs solaires, après le traitement thermique et l'immersion dans une solution d'eau déionisée .....	160
Tableau 19 : Photographie des dépôts obtenus en fonction de la durée des pulses .....	161
Tableau 20 : Photographies des revêtements obtenus avec différentes concentrations, à 10 V.cm <sup>-1</sup> .....	163
Tableau 21 : Photographie d'une solution de PV, à différents temps après l'application d'un champ électrique .....	166
Tableau 22 : Photographie des dépôts obtenus avec les trois types de nanotubes, à différents temps de dépôt.....	168





# **Introduction générale**

À l'heure actuelle, la majeure partie du mix énergétique mondial est issue de sources fossiles (gaz, charbon, pétrole...). Afin de promouvoir la transition énergétique, différentes méthodes d'exploitation des sources d'énergies renouvelables sont étudiées, parmi lesquelles les absorbeurs solaires thermiques. Cette technologie permet de convertir l'énergie de notre étoile, le soleil, en chaleur. Pour cela, l'absorbeur photothermique doit répondre à deux critères : posséder une forte absorbance dans le domaine UV-Vis-NIR et une faible émittance dans l'IR lointain (Figure 1) <sup>1</sup>.

Pour parvenir à ce résultat, de nombreux matériaux (notamment des céramiques) ont été assemblés dans diverses structures. Les nanotubes de carbone sont des candidats potentiels pour être intégrés dans la conception de panneaux photothermiques de nouvelle génération. En effet, leur forte absorbance du rayonnement solaire (UV-Vis-NIR), associée à un métal avec une faible émissivité, permettrait de parvenir à un revêtement solaire sélectif dit « tandem ».

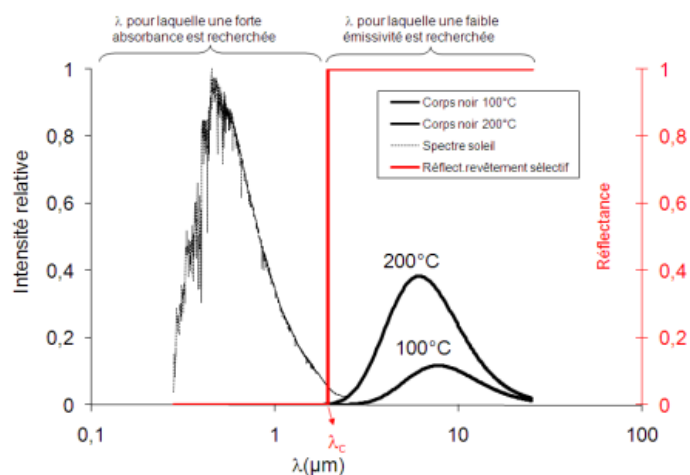


Figure 1 : Intensité relative du spectre solaire et du rayonnement d'un corps noir à 100 et 200°C ; En rouge, le spectre de réflectance d'un absorbeur solaire sélectif idéal <sup>2</sup>

Afin d'obtenir un revêtement nanostructuré qui serait favorable pour améliorer la sélectivité optique des revêtements, plusieurs techniques de mise en forme sont employées telles que : la pulvérisation, les procédés sol-gel ou le dépôt électrophorétique (EPD). Cette dernière technique est particulièrement adaptée à la manipulation individuelle d'objet de dimension nanométrique et permet de réaliser des revêtements allant de quelques nanomètres à un micromètre d'épaisseur. Il est notamment possible de moduler l'épaisseur, la rugosité et la densité de la couche mince en jouant sur la composition de la suspension colloïdale et les paramètres de dépôt <sup>3,4</sup>.

Pour résumer, la réalisation d'un revêtement solaire sélectif « tandem » s'effectue en trois étapes : préparation d'une suspension colloïdale stable et sensible à un courant électrique, réalisation du dépôt électrophorétique, optimisation des paramètres de dépôt afin d'obtenir les propriétés souhaitées. Les travaux présentés dans ce manuscrit sont relatifs à ces trois axes, afin de déterminer la faisabilité et l'efficacité de la technique de dépôt électrophorétique pour la conception ces revêtements.

Dans le premier chapitre, un état de l'art est présenté sur le principe du dépôt électrophorétique, notamment les divers paramètres à prendre en compte afin de réaliser une couche mince. Plus loin, il est exposé les propriétés physico-chimiques des nanotubes, ainsi que les différentes méthodes de dispersions employées pour obtenir une suspension colloïdale stable. Enfin, ce chapitre se conclut par une présentation généraliste des panneaux photothermiques, les différents domaines d'utilisations et la manière dont les nanotubes ont déjà été intégrés dans ces dispositifs.

Le second chapitre est consacré à la présentation des protocoles de dispersion mis en place, spécifiques à chaque type de nanotubes. Il présente également les divers appareils et procédures utilisés pour la réalisation des expériences menées dans le cadre de ces travaux de recherche.

Le troisième chapitre présente les trois types de nanotubes utilisés dans ces travaux de recherche. En particulier, la relation entre leur structure et leur capacité d'adsorption du dispersant est discutée. Enfin, l'étude des propriétés optiques des différents matériaux utilisés permet de sélectionner les candidats les plus intéressants pour intégrer l'absorbeur « tandem ».

Le quatrième chapitre s'intéresse aux différents paramètres qui agissent sur la formation des revêtements. L'impact des conditions opératoires de mise en œuvre du procédé EPD (champ électrique, proportion massique entre les nanotubes/dispersant) sur l'épaisseur, l'homogénéité et la qualité des dépôts est présenté. En jouant sur ces différents paramètres, il est possible de modifier le temps de fabrication, l'absorbance et l'émissivité des absorbeurs solaires. Ainsi, les différentes plages d'utilisation des suspensions colloïdales sont résumées, afin de parvenir à un matériau sélectif.

Dans la continuité, le chapitre cinq s'intéresse à l'optimisation des propriétés optiques des revêtements en fonction de la mise en œuvre du procédé EPD (suspensions colloïdales utilisées, application d'un champ pulsé, influence de la nature du substrat...), dans le but d'évaluer la possibilité d'une mise en œuvre industrielle de cette technologie.

Suite à cela, une conclusion générale est apportée sur l'ensemble des travaux réalisés au cours de cette étude. Les hypothèses principales et les résultats importants y sont rappelés. Des perspectives sont ensuite proposées, afin de poursuivre l'étude de matériaux pouvant être mis en forme par EPD et utiliser dans le domaine des panneaux photothermiques.



# **Chapitre I : Étude bibliographique**

## Table des matières du chapitre I

<b>1. La technique de dépôt électrophorétique.....</b>	<b>22</b>
1.1. La suspension colloïdale .....	23
1.1.1. Le solvant.....	24
1.1.2. Taille des particules .....	25
1.1.3. Interaction interparticules .....	26
1.1.4. Dispersion des colloïdes .....	26
1.1.5. Le potentiel zêta et la mobilité électrophorétique.....	28
1.2. Mécanisme de dépôt.....	30
1.3. Cinétique de dépôt.....	32
1.4. Les paramètres influents pendant l'EPD .....	34
1.4.1. La durée du dépôt .....	35
1.4.2. Le potentiel appliqué .....	36
1.4.3. Concentration en solide .....	38
1.4.4. Conductivité et forme du substrat.....	38
1.4.5. Distance inter-électrode .....	39
1.5. Le séchage .....	40
<b>2. Les nanotubes de carbone.....</b>	<b>41</b>
2.1. Structure des nanotubes de carbone .....	42
2.1.1. Les nanotubes monoparois .....	42
2.1.2. Les nanotubes multiparois .....	43
2.2. Les propriétés physiques des nanotubes de carbone .....	44
2.2.1. Propriétés électriques .....	44
2.2.2. Propriétés thermiques .....	45
2.2.3. Propriétés mécaniques .....	45
2.2.4. Propriétés optiques.....	46
2.3. La chimie des nanotubes de carbone.....	48
2.3.1. Fonctionnalisation endohédrale .....	48
2.3.2. Fonctionnalisation covalente .....	49
2.3.3. La fonctionnalisation non covalente .....	50
2.4. Organisation structurale des nanotubes.....	52
<b>3. Le solaire photothermique.....</b>	<b>54</b>
3.1. Les revêtements solaires sélectifs .....	55
3.1.1. Absorption solaire et émittance thermique .....	56

3.1.2. Classification des revêtements solaires sélectifs .....	57
3.1.2.1. Absorbeur intrinsèque .....	58
3.1.2.2. Absorbeur tandem métal – semi-conducteur .....	58
3.1.2.3. Absorbeur de type corps noir .....	58
3.1.2.4. Absorbeur multicouche .....	59
3.1.2.5. Absorbeur à surface texturée .....	59
3.2. Les absorbeurs solaires dans la littérature.....	59
3.2.1. Les nanotubes de carbone comme revêtement solaire sélectif .....	60

## 1. La technique de dépôt électrophorétique

Le terme électrophorèse définit le déplacement d'espèces chargées, dans un milieu liquide, sous l'application d'un champ électrique. Ce déplacement peut amener à la formation d'un dépôt à la surface d'un matériau. On utilise le terme de dépôt électrophorétique (EPD) pour la formation d'un revêtement à partir de particules solides en suspension, alors qu'on parle de dépôt électrolytique (ELD) pour la réalisation d'un film mince à la suite de l'oxydation/réduction d'ions aux électrodes.

En 1803, le scientifique russe Ruess fit une première description de la migration de particules d'argile, en suspension dans de l'eau, après l'application d'un champ électrique.

Ce n'est qu'au siècle suivant que la première application industrielle de l'EPD a été réalisée. En 1933, E. Harsanyi <sup>5</sup> a déposé un brevet aux États-Unis concernant le dépôt de particules d'oxydes métalliques pour la fabrication d'un émetteur d'électrons, intégré dans un tube à vide ou comme anticathode dans un tube à rayon X. Pour cela, il propose de plonger un fil de platine dans une suspension colloïdale de tungstène, puis d'appliquer un courant électrique afin de recouvrir entièrement le filament. Ensuite, il réitère l'opération avec une seconde suspension contenant cette fois du thorium. Harsanyi indique aussi qu'il est possible d'utiliser divers oxydes métalliques, comme le cérium, pour réaliser le dépôt.

En 1940, Hamaker et Verwey <sup>6</sup> ont conduit une étude, sur le dépôt de particules de carbonate de baryum dispersées dans une solution d'éthanol, afin de décrire les différents phénomènes intervenant pendant l'EPD. Ils ont établi la première équation mathématique qui met en relation la masse de particules déposées en fonction du temps de dépôt.

C'est à partir des années 1980 que la technique d'EPD a reçu une attention particulière pour le développement et la mise en forme de matériaux céramiques. Le secteur automobile a particulièrement exploité cette technique, afin de déposer des peintures anticorrosion sur le châssis des voitures.

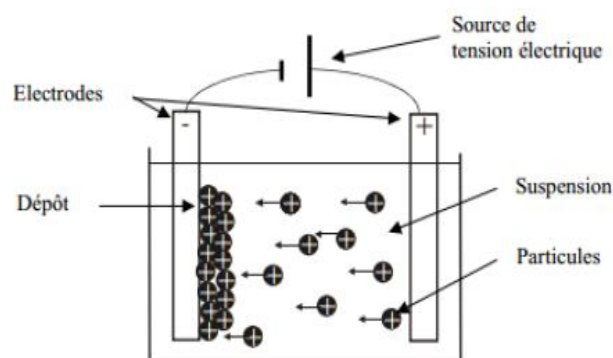


Figure 2 : Schéma de principe pour la réalisation d'un dépôt électrophorétique cathodique <sup>7</sup>

L'électrodéposition de particules peut se résumer à deux étapes consécutives (Figure 2). La première est le déplacement des particules chargées vers l'électrode, lorsqu'on applique un champ



électrique dans la solution. La seconde est l'agglomération des particules à la surface de l'électrode qui conduit à la formation du revêtement<sup>8</sup>. On distingue deux types de dépôt, en fonction de la charge des particules. Si elles sont chargées positivement, leur migration s'effectue vers la cathode, on parle alors de dépôt cathodique. À l'inverse, si elles sont chargées négativement, elles vont migrer vers l'anode, c'est un dépôt anodique.

L'utilisation d'une suspension colloïdale implique que celle-ci soit stable dans le temps et que les particules possèdent une charge de surface suffisante pour être sensible au champ électrique appliqué. Boccaccini explique que l'EPD est reconnu, dans le milieu académique et industriel, comme la technique la plus polyvalente pour la réalisation de dépôt avec des épaisseurs variées (en comparaison avec d'autres procédés de revêtement). Les recherches menées autour des nanoparticules font de l'EPD une technique adaptée à leur manipulation, de manière individuelle, pour la réalisation de couche mince dont l'épaisseur varie de quelques couches atomiques jusqu'à plusieurs millimètres (Figure 3)<sup>9</sup>. Cependant, la réalisation d'un dépôt avec une épaisseur supérieure à la centaine de micromètres s'effectue dans des conditions particulières. Il est nécessaire d'utiliser des solutions fortement concentrées en solide et d'appliquer une importante différence de potentiel entre les électrodes. De manière générale, ce type de dépôt a pour vocation de protéger le substrat des agressions externes. Néanmoins, le dépôt électrophorétique apporte une aide précieuse pour le développement de matériaux avancés avec des micros et nanostructures uniques et par conséquent un contrôle et/ou l'optimisation de leurs propriétés physico-chimiques. C'est pourquoi cette technique s'applique à de nombreux domaines tels que le biomédical, les piles à combustible, le stockage d'énergie, les panneaux solaires thermiques<sup>9,10</sup>...

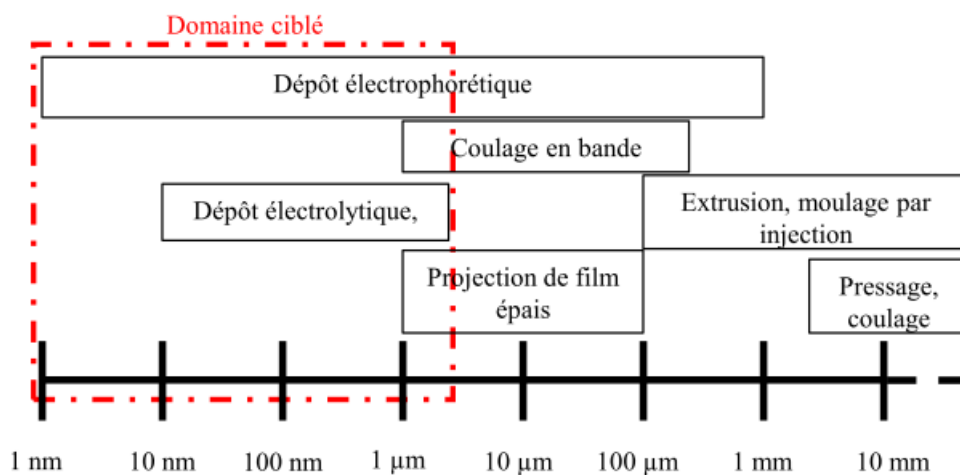


Figure 3 : Épaisseur des revêtements en fonction des techniques de dépôt<sup>9</sup>

## 1.1. La suspension colloïdale

La réalisation d'une suspension colloïdale est la première étape clé vers l'obtention d'un revêtement *via* la technique d'EPD. On définit, de manière générale, un système colloïdal comme étant la dispersion uniforme de fines particules, dont le diamètre est compris entre un nanomètre et quelques micromètres, dans un milieu liquide (aqueux ou organique).

Différents paramètres sont à prendre en compte pour que cette solution soit compatible avec la méthode de dépôt électrophorétique. Le plus important est la valeur de la charge électrique acquise par la particule. Elle conditionne la dispersion et la stabilité de la suspension au cours du temps, ainsi que la mobilité électrophorétique (vitesse de déplacement) des particules et la cinétique du dépôt. Cette charge électrique peut s'obtenir de diverses manières et elles seront détaillées dans la partie 2.3. La composition du solvant, la taille et la nature des colloïdes ainsi que les différents phénomènes électrochimiques se produisant aux électrodes jouent aussi un rôle non négligeable pour obtenir un revêtement avec l'épaisseur souhaitée.

### **1.1.1. Le solvant**

#### Les milieux organiques

Les milieux dispersifs organiques sont connus pour avoir une faible conductivité et une bonne stabilité électrochimique. Cette dernière caractéristique permet d'éviter la formation de bulles de gaz, pour une large gamme de potentiel, qui sont à l'origine de défaut dans la microstructure du revêtement.

Cependant, ils ont le désavantage d'être coûteux, toxiques, de posséder une faible constante diélectrique comprise généralement entre 1 et 30 et certains sont inflammables. Il est nécessaire d'appliquer des potentiels plus élevés, par rapport aux solvants aqueux, pour réaliser un dépôt. Power *et al.*<sup>3,11</sup> ont étudié le dépôt d'alumine  $\beta$  dans différents solvants organiques et ils ont reporté que la constante diélectrique du milieu doit être comprise entre 12 et 25. Dans le cas des faibles constantes diélectriques, la force de dissociation est trop faible pour créer des charges à la surface des particules et aucun dépôt n'est constaté. Pour les solvants avec une constante diélectrique élevée, la concentration ionique doit rester faible afin d'éviter la réduction de l'épaisseur de la double couche des particules et par conséquent leur mobilité électrophorétique. C'est pourquoi on favorise l'utilisation de milieu alcoolique (éthanol, propanol...) ou cétone pour l'EPD en milieu organique.

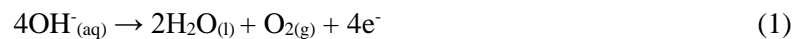
#### Les milieux aqueux

L'utilisation de solvant aqueux permet de s'affranchir des contraintes liées au solvant organique. Ce solvant est peu coûteux, non toxique et requiert de faibles tensions pour réaliser des dépôts, du fait de sa constante diélectrique élevée ( $\approx 80$ ). Toutefois, il peut être nécessaire de modifier le pH de la solution

afin de ne pas réaliser le dépôt autour du point isoélectrique neutre des particules ( $\text{pH}_{\text{PIE}}$ )<sup>1</sup>. C'est-à-dire, un pH où aucun déplacement n'est constaté, car leur charge de surface est nulle et leur stabilité est réduite.

Mais le problème majeur de l'utilisation d'un milieu aqueux est le phénomène d'électrolyse de l'eau qui se produit à la surface des électrodes. Au-delà d'un certain potentiel ( $< 2 \text{ V/ENH}$ ) les réactions suivantes se produisent :

Anode :



Cathode :



C'est un phénomène indésirable puisque les bulles d'oxygène ou d'hydrogène sont piégées dans le revêtement, ce qui le rend poreux (*i.e.* diminution de la densité) et dégrade l'adhésion au substrat. Lorsque le dépôt est réalisé avec des électrodes métalliques, le potentiel appliqué dans la solution peut dépasser le potentiel normal des électrodes. Cela facilite leur oxydation et la migration d'impuretés métalliques, dans le sens contraire des particules. Généralement, ces impuretés sont retenues dans le dépôt et contribuent à son hétérogénéité<sup>3</sup>. Différentes méthodes pour limiter, voire éliminer, l'impact de l'électrolyse de l'eau sur la qualité du revêtement seront présentées dans la partie 1.4.2.

### 1.1.2. Taille des particules

Il n'existe pas de règles spécifiques sur le choix de la taille des particules. Cependant, la réalisation de dépôts avec des suspensions colloïdales à base de nanoparticules est largement étudiée ces dix dernières années. Les nanoparticules ont l'avantage d'être beaucoup moins sensibles à la force de gravité, le mouvement brownien suffit à les maintenir en suspension sur de longues périodes. *A contrario*, il est nécessaire de maintenir une agitation hydrodynamique lorsque des particules volumineuses ( $> 1 \mu\text{m}$ ) sont employées, afin d'éviter leur sédimentation. Un autre avantage est la réalisation de dépôt électrophorétique avec une approche de type « bottom-up ». Plus précisément, c'est la possibilité de manipuler l'arrangement des particules à la surface d'un matériau, dans le but d'obtenir un revêtement nanostructuré qui modifie et/ou améliore les propriétés physico-chimiques du matériau final.

---

<sup>1</sup> pH pour lequel la charge électrique de la particule est nulle

### 1.1.3. Interaction interparticules

Lorsque des particules solides, chargées, sont dispersées dans un liquide, différents phénomènes tels que l'agglomération ou la floculation des particules peuvent se produire, au fil du temps. Ces phénomènes peuvent se résumer à la compétition entre deux types de forces : les forces attractives de Van der Waals et les forces électrostatiques répulsives.

La théorie DLVO (Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek) <sup>12</sup> décrit l'équilibre entre ces forces (énergie potentielle  $V_T$ ), en fonction de la distance entre deux particules (Figure 4). L'évolution de cette distance affecte l'organisation entre les particules :

Zone A : Pour une grande distance ( $> 100$  nm), il n'y a pas d'interaction entre les particules.

Zone B : Pour une distance d'environ 60 nm, l'énergie d'attraction est légèrement supérieure à l'énergie de répulsion. Les particules se regroupent, mais conservent une grande distance interparticulaire.

Zone C : Lorsque les particules continuent à se rapprocher, les forces de répulsion reprennent le dessus sur les forces de Wan der Waals. Elles créent une barrière de potentiel qui empêche l'agglomération.

Zone D : Une fois la barrière de potentiel franchie, les particules s'agglomèrent. Les forces de Wan der Waals sont prépondérantes et rendent très difficile la désagglomération des particules.

Zone E : Une fois la distance interparticulaire nulle, l'énergie potentielle a une valeur infinie à cause de l'apparition de l'énergie de Born. Elle correspond à la répulsion entre les nuages électroniques des atomes qui composent les particules.

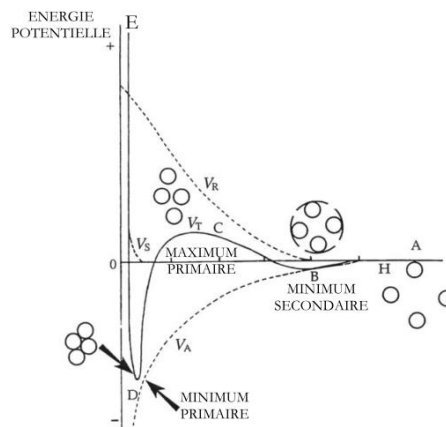


Figure 4 : Représentation schématique du profil d'énergie potentielle entre des particules sphériques.  $V_A$  est l'énergie résultante des forces attractives de Van der Waals ;  $V_R$  est l'énergie résultante des forces répulsives électrostatiques ;  $V_S$  est l'énergie résultante des forces du solvant et  $V_T$  est l'énergie totale d'interaction <sup>13</sup>

### 1.1.4. Dispersion des colloïdes

La qualité du revêtement, obtenu *via* EPD, est fortement liée à l'état de la suspension colloïdale. Comme il est décrit dans la Figure 5, l'utilisation d'une suspension stable dans le temps, où les nanoparticules sont parfaitement dispersées dans le solvant, permet de réaliser leur dépôt de manière uniforme, quasiment couche après couche. Ainsi, le revêtement obtenu est nanostructuré, avec une faible porosité et rugosité de surface. *A contrario*, une suspension instable, composée de larges agglomérats, amène à la formation d'îlots de matière à la surface du substrat. Dans le cas intermédiaire, les petits agglomérats d'une suspension métastable se déposent à la surface du substrat, pour former une couche mince avec une porosité et une rugosité de surface importante.

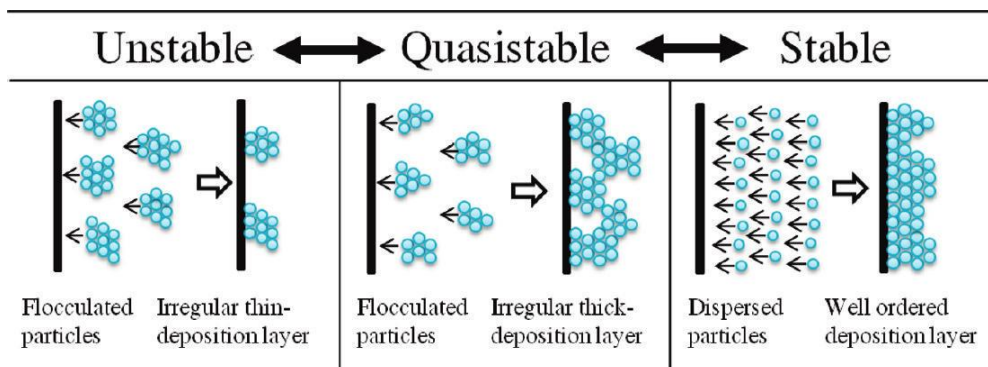


Figure 5 : Représentation schématique du dépôt des particules en fonction de la qualité de dispersion des colloïdes <sup>14</sup>

Afin de réaliser une suspension colloïdale stable et monodisperse, il est nécessaire d'introduire une répulsion entre les nanoparticules. Pour cela, il existe trois voies possibles qui sont schématisées dans la Figure 6. Elles sont reportées sous les noms de stabilisation : électrostatique, stérique et électro-stérique.

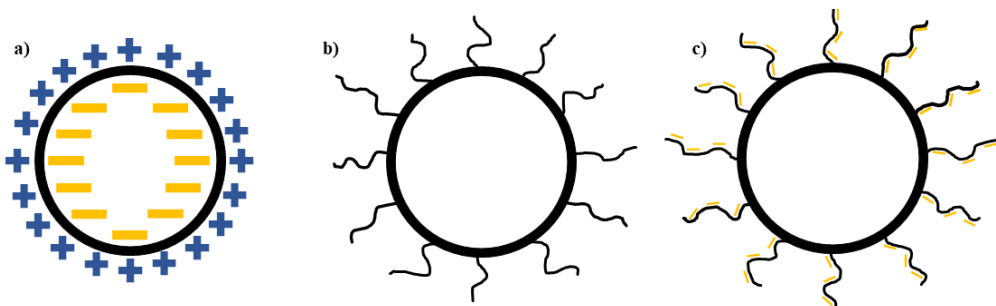


Figure 6 : Schémas de la stabilisation a) électrostatique, b) stérique, c) électro-stérique

### Stabilisation électrostatique

La stabilisation électrostatique (Figure 6-a) est le résultat de la répulsion entre deux particules qui possèdent une charge électrique de même signe. Cette méthode est généralement utilisée pour disperser des oxydes métalliques, puisqu'ils possèdent des groupements hydroxyles à leur surface. Il suffit de modifier le pH de la solution pour effectuer une protonation ou une déprotonation de ces groupements.

Ainsi, il est possible de sélectionner le signe de la charge de surface des particules ( $R-OH_2^+$  ou  $R-O^-$ ). Il est aussi possible de réaliser l'absorption d'ions fortement électronégatifs, tels que l'ion chlorure ou iodure, pour maximiser la répulsion électrostatique <sup>15,16</sup>.

### Stabilisation stérique

La stabilisation stérique (Figure 6-b) consiste à encombrer l'espace proche autour des particules. Le greffage ou l'adsorption de polymères avec de longues chaînes carbonées, à la surface des particules, empêche l'agglomération des colloïdes et garantit leur dispersion <sup>17</sup>. Mais cette méthode n'est pas adaptée au dépôt électrophorétique, car elle ne confère pas de charges électriques aux particules.

### Stabilisation électro-stérique

La stabilisation électro-stérique est la combinaison des deux mécanismes cités précédemment (Figure 6-c). Le greffage ou l'adsorption d'un dispersant chargé (un polyélectrolyte <sup>18</sup>, un tensioactif ionique <sup>19</sup> ou encore des colorants organiques <sup>20</sup>) crée des charges répulsives entre les particules, tout en assurant l'encombrement stérique autour de la particule. Cette méthode est adaptée pour déposer des particules sans charges électriques. Elle permet notamment de sélectionner le type de dépôt (anodique ou cathodique).

## **1.1.5. Le potentiel zêta et la mobilité électrophorétique**

La dispersion électrostatique et électro-stérique modifie la distribution des espèces ioniques autour de la particule. Le modèle généralement accepté pour représenter cette distribution est celui établi par Stern. Cette théorie, dite de « la double couche », décrit l'équilibre entre les interactions répulsives, qui contrôlent l'organisation des charges autour de la particule, et l'agitation thermique, qui favorise l'homogénéisation des colloïdes dans la solution <sup>21</sup>.

La Figure 7 est une représentation schématique de cette double couche autour de nanoparticules chargées négativement. Les contre-ions (cations) viennent s'adsorber à la surface des nanoparticules pour former une première couche dense, d'une épaisseur de quelques dixièmes de nanomètre (couche de Stern). La seconde couche (couche diffuse ou lyosphère) est formée de cations qui n'ont pu s'adsorber et des co-ions (anions) qui ont été repoussés de la surface de la particule <sup>3</sup>.

Le graphique de la Figure 7 représente le potentiel des particules en fonction de la distance qui sépare leur surface. Une donnée importante de ce graphique est le potentiel zêta ( $\zeta$ ). Il est déterminé au niveau du plan de cisaillement, à l'interface entre la double couche et le solvant. Il représente l'intensité de répulsion électrostatique entre les particules. Les particules avec un potentiel zêta élevé (en valeur

absolue) possèdent une double couche suffisamment concentrée en contre-ions pour générer une répulsion électrostatique. Toutefois, un potentiel zêta excessif entrave la formation d'un dépôt pendant l'EPD. Les forces répulsives induites par leur double couche continuent de surpasser les forces attractives, même si un champ électrique continue de les « pousser » les unes vers les autres. Par conséquent, les particules restent en suspension et il n'y a pas de formation d'un dépôt. À l'inverse, un potentiel zêta proche de zéro indique que les particules sont entourées par une fine double couche. L'intensité des forces de répulsion entre les particules est faible. Elles s'exercent à très courte distance et les forces attractives sont prépondérantes, ce qui entraîne leur agglomération.

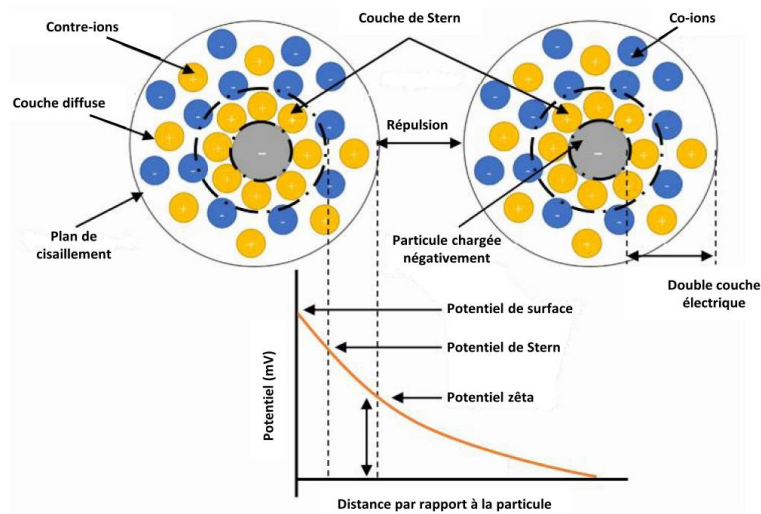


Figure 7 : Schéma de la double couche autour de nanoparticules <sup>22</sup>

De manière générale, il est considéré qu'une suspension est stable, dans le temps, lorsque le potentiel zêta est supérieur à  $|30|$  mV <sup>22</sup>. Cependant, une suspension colloïdale avec un potentiel zêta inférieur peut être stable (*i.e.* pas d'agglomération) pendant plusieurs heures, voir jours, et être utilisée pour la réalisation d'un dépôt.

Le potentiel zêta est directement relié à la vitesse de déplacement d'une particule ( $V$ ), qui est le produit entre sa mobilité électrophorétique ( $\mu$ ) et le champ électrique appliqué entre les électrodes ( $E$ ) :

$$V = \mu \cdot E \quad (3)$$

La mobilité électrophorétique d'une particule est déterminée par l'équation de Henry <sup>23</sup> :

$$\mu = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r \zeta}{\eta} f(1/k, a) \quad (4)$$

Avec,  $\zeta$  le potentiel zêta (mV),  $\varepsilon_r$  la constante diélectrique du solvant,  $\varepsilon_0$  la permittivité du vide,  $\eta$  la viscosité du milieu (Pa.s) et  $f(1/k, a)$  la fonction qui dépend du rayon de la particule,  $a$  (nm), et de la longueur de Debye,  $1/k$  (nm). Pour déterminer la valeur de  $f(1/k, a)$ , deux approches sont possibles. La première est l'approximation de Hückel, elle est utilisée pour les petites particules avec une double couche épaisse ( $a \ll 1/k$ ). La seconde est l'approximation de Smoluchowski qui est employée pour les grosses particules avec une fine double couche (Figure 8).

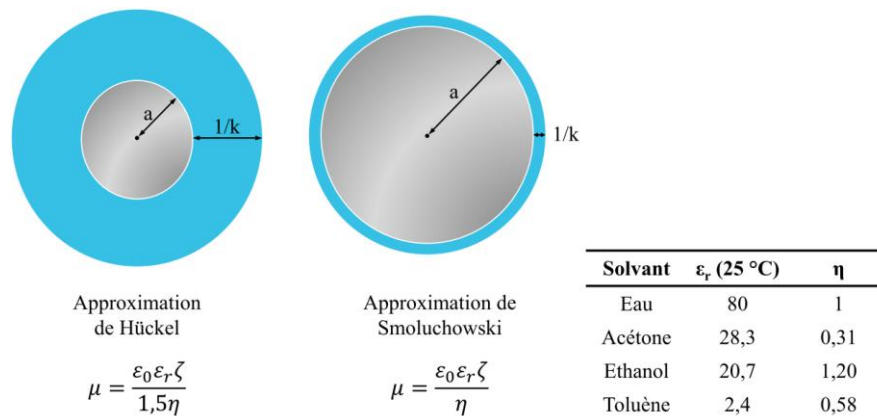


Figure 8 : Représentation de l'approximation de Hückel et Smoluchowski <sup>24</sup>

Dans le cadre de l'EPD, les particules doivent se déplacer suffisamment vite, vers l'électrode, pour former un dépôt en un minimum de temps. Selon l'équation 3, il est possible de modifier cette vitesse en jouant sur le champ électrique et la mobilité électrophorétique. Cette dernière dépend du potentiel zêta des colloïdes et du solvant utilisé (équation 4). À un potentiel zêta équivalent, les particules se déplaceront plus rapidement dans l'eau que dans l'éthanol ou le toluène, à cause de leurs faibles constantes diélectriques et leurs viscosités moyennes (tableau de la Figure 8).<sup>24</sup>.

## 1.2. Mécanisme de dépôt

Comme il a été exposé au début de cette partie, le dépôt électrophorétique est la succession de deux grandes étapes : migration des particules, puis déstabilisation et agglomération des particules à la surface des électrodes. Toutefois, les mécanismes qui amènent à la formation du dépôt sont toujours débattus. Cinq théories ont été formulées pour tenter de décrire cette dernière étape.

Les deux pionniers en la matière sont Hamaker et Verwey <sup>6</sup>. En 1940, ils comparent la formation du dépôt à un phénomène de sédimentation. Ils précisent que les particules qui se déplacent vers l'électrode de dépôt exercent une pression sur leurs voisines, qui sont proches de la surface de l'électrode. L'augmentation de la concentration en particules à la surface de l'électrode, cumulée à cette pression, fait chuter la force de répulsion interparticulaire et conduit à la formation du dépôt. Mais les



auteurs reconnaissent que ce mécanisme a besoin d'être complété, notamment autour de l'organisation des particules à la surface de l'électrode.

En 1954, Koelmans <sup>25</sup> considère la variation de la concentration en électrolyte, à l'électrode, comme le moteur de la floculation des particules. L'augmentation du nombre d'ions autour des particules exerce une pression sur leur double couche. Celle-ci se retrouve comprimée, ce qui diminue la distance interparticulaire et par conséquent l'intensité de répulsion entre les colloïdes. Les forces de Van der Waals prennent le dessus et induisent la floculation des particules à la surface de l'électrode.

Une troisième explication mise en avant par Grillion suggère que les premières particules déposées, à la surface de l'électrode, modifient localement la répartition du champ électrique *via* un « effet de pointe ». Elles deviennent des pôles attracteurs pour les autres particules en suspension. Ensuite, la cinétique de dépôt s'accélère en raison des champs électriques locaux, mais empêche la formation d'une couche continue. Une fois les particules en contact avec le substrat ou une autre particule déjà déposée, elles perdent leur charge électrique et ne peuvent plus se déplacer. Cependant, ce mécanisme explique seulement la formation de film mince avec une porosité élevée <sup>26</sup>.

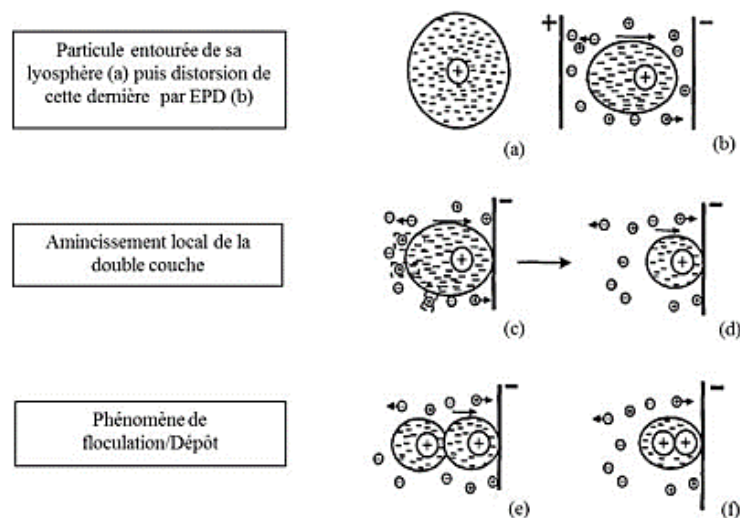


Figure 9 : Schémas du mécanisme de dépôt mis en avant par Sarkar et Nicholson <sup>8</sup>

Le mécanisme décrit par Sarkar et Nicholson <sup>8</sup> en 1996 est le modèle le plus couramment employé pour décrire un dépôt électrophorétique. Comme expliquer dans le paragraphe précédent, le déplacement de la particule, grâce à un champ électrique, déforme la double couche qui l'entoure (Figure 9-a et b). Une fois aux abords de l'électrode de dépôt, les contre-ions à l'arrière de la couche diffuse se combinent avec les co-ions dans le proche voisinage et la double couche s'amincit (Figure 9-c et d). Par conséquent, l'espace libéré autour des particules leur permet de se rapprocher de l'électrode, ou entre elles, au point que les forces d'attraction prennent le dessus sur les forces de répulsion. Ceci entraîne leur coagulation et *in fine* la formation du dépôt (Figure 9-e et f).

En 1999, De et Nicholson <sup>27</sup> apportent une modification au modèle précédent. Leur simulation se base sur le dépôt cathodique de particules d'alumine avec un potentiel zêta de 80 mV, dispersées dans une solution d'éthanol à pH = 4. Comme pour le mécanisme de Sarkar et Nicholson, les particules dispersées dans la solution (*i.e.* faible énergie d'interaction) se déplacent et leur double couche se déforme. Dans le même temps, les ions H<sup>+</sup> sont réduits à la cathode en dihydrogène (Figure 10-a). Le modèle suggère que la quantité de cations en mouvement avec la particule s'appauvrit, ce qui modifie localement le pH ( $\approx 7,5$ ) et le rapproche du point isoélectrique des particules d'alumine (Figure 10-b). Par conséquent, les particules d'alumine proche de l'électrode voient leur densité de charge de surface et leur potentiel zêta diminuer. Cette chute du potentiel entraîne une diminution de la barrière de potentiel énergétique à franchir pour permettre la coagulation des particules et facilite leur dépôt à la surface de l'électrode (Figure 10-c) <sup>24</sup>.

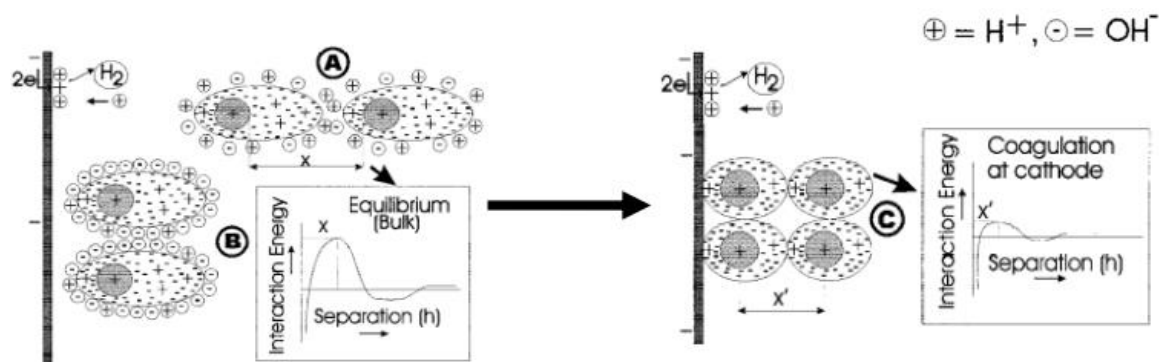


Figure 10 : Schéma du mécanisme de dépôt proposé par De et Nicholson <sup>27</sup>

Besra *et al.* <sup>28</sup> ont effectué plusieurs expérimentations et leurs résultats appuient la théorie du changement local de pH de De et Nicholson. Ils ont réalisé le dépôt de particules d'aluminium en phase aqueuse à pH = 4,5 et ont comparé le pH dans la solution avec celui aux abords des électrodes. Plusieurs prélèvements dans le temps ont permis de constater un changement rapide du pH à la surface des électrodes. Après 30 secondes, il atteint une valeur de 10,7 à la cathode et 2,9 à l'anode. En mesurant la masse déposée à la cathode, Besra *et al.* ont mis en évidence une corrélation directe entre le rendement du dépôt et le changement du pH vers celui du point isoélectrique des particules.

### 1.3. Cinétique de dépôt

À la suite de leur étude expérimentale, Hamaker et Verwey <sup>29</sup> mettent en relation la masse déposée  $m$  (g) en fonction de la concentration en particule dans la solution,  $C_s$  (g.cm<sup>-3</sup>), de la mobilité électrophorétique des particules,  $\mu_e$  (cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>.V<sup>-1</sup>), la surface des électrodes immergées,  $S$  (cm<sup>2</sup>), le champ électrique appliqué,  $E$  (V.cm<sup>-1</sup>) et la durée du dépôt,  $t$  (s), selon l'équation 5 :

$$m = Cs. \mu e. S. E. t \quad (5)$$

En supposant que tous les paramètres du dépôt restent constants, ils démontrent que la masse du revêtement est proportionnelle au temps pendant lequel est appliquée la tension électrique entre les électrodes. Or le dépôt de particules entraîne obligatoirement une baisse de leur concentration dans la solution. Cette équation est donc valable seulement pour des temps « courts ».

Même si l'utilisation de l'équation 5 est limitée par le temps de dépôt. Il est possible d'estimer l'épaisseur du revêtement en modifiant l'équation originelle <sup>2</sup>. La masse de particules déposées peut s'écrire selon l'équation 6 :

$$m = \rho. S. z \quad (6)$$

avec  $\rho$  la densité du film ( $\text{g.cm}^{-3}$ ),  $S$  la surface recouverte par le dépôt ( $\text{cm}^2$ ) et  $z$  son épaisseur ( $\text{cm}$ ). Cette autre forme de l'équation de Hamaker-Verwey est donnée selon l'équation 7 :

$$z = \frac{Cs. \mu e. E. t}{\rho} \quad (7)$$

Donc, en supposant que la concentration, la mobilité électrophorétique et le champ électrique soient constants pendant l'EPD. L'épaisseur est proportionnelle à la durée de dépôt. Ainsi, la pente de la courbe de  $z$  vs  $t$  permet d'estimer la densité du revêtement.

L'hypothèse de Hamaker et Verwey selon laquelle la concentration reste constante au cours du dépôt a poussé Sarkar et Nicholson à discuter du domaine de validité de l'équation 5. Ils proposent en 1996 une nouvelle équation plus générale (équation 8), qui inclut la variation de la concentration en particules pendant le dépôt, pour estimer la masse déposée en fonction du temps <sup>8</sup> :

$$\frac{dm}{dt} = Cs(t). \mu e. S. E. f \quad (8)$$

avec,  $m$  la masse de particules déposées au temps  $t$  (g),  $C_s$  la concentration massique en particule dans la solution au temps  $t$  ( $\text{g.cm}^{-3}$ ).  $f$  est un paramètre de collage, ou « sticking parameter » en anglais, qui est compris entre 0 et 1. Dans la littérature, ce paramètre prend en compte si la totalité ( $f = 1$ ) ou une fraction ( $0 < f < 1$ ) des particules restent accrochées aux dépôts après avoir migré vers le substrat <sup>30-32</sup>.

Afin de résoudre l'équation 8, la concentration initiale en particule dans la solution est définie selon cette équation :

$$C_{S,0} = \frac{m_0}{V} \quad (9)$$

avec  $C_{S,0}$  la concentration massique initiale en particules ( $\text{g.cm}^{-3}$ ),  $V$  le volume de la solution ( $\text{cm}^3$ ) et  $m_0$  la masse initiale en particules dans la solution (g)

Si aucune sédimentation n'a lieu pendant le dépôt, alors la masse de particules déposée au cours du temps s'exprime selon les équations 10 et 11 :

$$m = V \cdot (C_{S,0} - C_S) \quad (10)$$

$$m = \frac{m_0}{C_{S,0}} \cdot (C_{S,0} - C_S) \quad (11)$$

À partir de l'équation 11, la concentration massique en particules, au temps  $t$ , s'écrit :

$$C_S = C_{S,0} \cdot \left(1 - \frac{m}{m_0}\right) \quad (12)$$

En combinant l'équation 8 et l'équation 12, Sarkar et Nicholson obtiennent une équation différentielle de premier ordre :

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{m}{m_0} \right) = k \cdot \left(1 - \frac{m}{m_0}\right) \quad (13)$$

$k$  est un paramètre cinétique égal à :

$$k = \frac{f \cdot \mu e \cdot S \cdot E}{V} \quad (14)$$

En considérant qu'à  $t = 0$ , la masse déposée  $m(0) = 0$ , l'équation différentielle de Sarkar et Nicholson (équation 13) a pour solution :

$$m(t) = m_0(1 - e^{-kt}) \quad (15)$$

#### 1.4. Les paramètres influents pendant l'EPD

Il n'existe pas de règles ou de paramètres précis concernant les dépôts électrophorétiques. Chaque système doit être étudié individuellement pour trouver les conditions optimales qui amènent à

l'obtention d'un revêtement. C'est pourquoi il est nécessaire de prendre en compte divers paramètres (tension appliquée, distance interélectrode, conductivité, temps de dépôt...) qui vont influencer la cinétique et la qualité du dépôt.

### 1.4.1. La durée du dépôt

Différents travaux portant sur la cinétique de dépôt montrent que le taux de colloïdes déposés au cours du temps n'est pas constant. Dans un premier temps, la vitesse de dépôt est linéaire en fonction du temps. Au-delà d'une certaine période, elle diminue jusqu'à se stabiliser autour de zéro. Cela présage un phénomène de « saturation » à la surface du revêtement pour un temps de dépôt long. L'étude menée par Guo *et al.*<sup>33</sup> met en avant cette séparation entre les deux modes de dépôt. Les auteurs ont réalisé plusieurs dépôts, sous potentiel constant, de nanoparticules de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  dispersées dans une solution d'alcool isopropylique, grâce à du polyéthylénimine. Ils déterminent ainsi un temps critique de dix minutes, pour lequel la masse de particules déposées reste linéaire en fonction du temps. Au-delà, la masse déposée suit une loi parabolique jusqu'à « saturation ». Et ce indépendamment de la tension par unité de surface (Figure 11). Cependant, le potentiel appliqué dans la solution modifie la quantité finale de particules déposées. Plus il est élevé, plus la masse déposée est importante, mais cela se fait au détriment de la qualité du dépôt. Les auteurs expliquent ce phénomène par la formation d'une couche isolante entre l'électrode et le dépôt, ce qui réduit la force électrique motrice ou la tension par unité de surface et par conséquent la vitesse de dépôt au cours du temps.

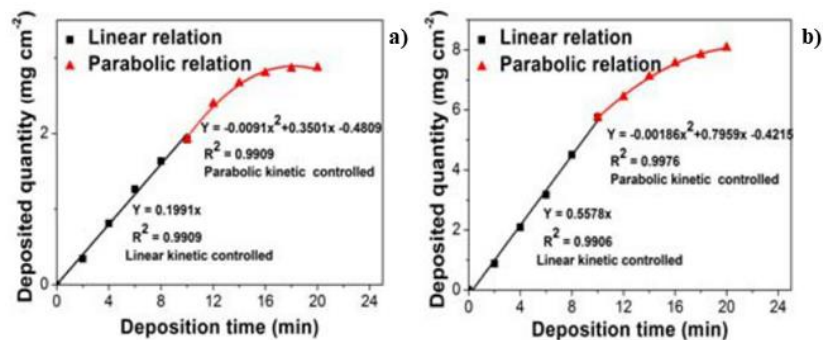


Figure 11 : Dépôts réalisés avec un champ électrique de a) 5 V.mm<sup>-1</sup> et b) 15 V.mm<sup>-1</sup><sup>33</sup>

Dans la littérature, d'autres facteurs sont mis en avant pour expliquer la limitation du passage du courant dans la solution, comme la diminution de la concentration en particules aux abords de l'électrode<sup>34</sup> ou l'appauvrissement de la solution en ions<sup>35</sup>. En résumé, les observations expérimentales concordent avec l'équation d'Hamaker, la masse de particules déposées est proportionnelle au temps de dépôt. Par la suite, c'est un phénomène de saturation qui apparaît. Il existe donc, pour chaque système, un temps

et une tension optimums pour lesquels le dépôt atteint une épaisseur maximale, tout en conservant son homogénéité.

### 1.4.2. Le potentiel appliqué

Comme il est décrit dans l'équation 3, la tension appliquée entre les électrodes est la force motrice du déplacement des particules. Une tension trop faible ne permet pas aux particules d'acquérir une vitesse suffisante pour adhérer au substrat. À l'inverse, une tension élevée accroît l'épaisseur du film obtenu, mais dégrade son homogénéité<sup>36</sup>. La formation du revêtement par coagulation des colloïdes est un phénomène cinétique. Une tension élevée produit des turbulences au sein de la solution. Le flux de particules est perturbé et leur concentration varie localement, à la surface de l'électrode. Leur accumulation dans certaines zones, proches du substrat, modifie leurs arrangements et forme des agglomérats, juste avant l'étape de dépôt. En conclusion, une vitesse cinétique trop importante ne donne pas assez de temps aux particules pour s'agencer correctement et former un revêtement couche après couche<sup>3</sup>.

Thomas *et al.*<sup>37</sup> ont étudié le dépôt de suspension aqueuse de nanotubes de carbone multiparois sur de l'acier inoxydable, avec des tensions comprises entre 2,5 et 20V. Les revêtements obtenus à partir de faibles tensions (< 5V) possèdent une faible densité et une mauvaise adhésion au substrat. Pour des tensions supérieures à 10V, les dépôts obtenus ont une épaisseur très inhomogène. Seules les couches minces, obtenues avec une tension intermédiaire, ont une densité équivalente à 75% de la densité théorique (1,65 g.cm<sup>-3</sup> selon les auteurs) et une faible rugosité. Il est donc nécessaire de trouver un compromis pour permettre le déplacement des particules vers l'électrode de dépôt, tout en assurant l'adhérence et l'homogénéité du revêtement.

Cependant, l'application de cette gamme de tension à un solvant aqueux provoque l'électrolyse de l'eau. Diverses solutions ont été développées pour en minimiser l'impact sur la qualité du revêtement. Elles sont détaillées dans le paragraphe ci-dessous.

#### Solution à l'électrolyse de l'eau

La meilleure méthode est la réalisation de dépôts avec un potentiel inférieur à celui de l'eau (- 1,23 V/ENH à 25°C). Ainsi, la microstructure du revêtement n'est pas affectée, mais la vitesse de déplacement des particules est trop faible pour obtenir un revêtement épais<sup>38</sup>.

Plusieurs solutions telles que l'utilisation d'un co-solvant<sup>39,40</sup>, de membranes céramiques<sup>4,41</sup>, d'électrodes sacrificielles<sup>42</sup> et de composés « piègeur d'hydrogène »<sup>43</sup> ont été développées et ne seront pas exposées dans ce chapitre.

Une solution intéressante est l'utilisation de champs pulsés. Cela consiste à alterner l'application des pulses de potentiel, à intervalle régulier entre les électrodes. Ces pulses peuvent être symétriques ( $T_{ON} = T_{OFF}$ ) ou asymétriques ( $T_{ON} \neq T_{OFF}$ ). Besra *et al.*<sup>44,45</sup> ont mené plusieurs expérimentations sur le dépôt électrophorétique de particules d'aluminium *via* un courant pulsé. Ils se sont notamment intéressés à l'influence du temps des pulses sur la morphologie des dépôts. Leu résultats met en évidence une réduction du nombre de bulles incorporé dans le dépôt, avec la diminution de la durée des pulses (Figure 12).

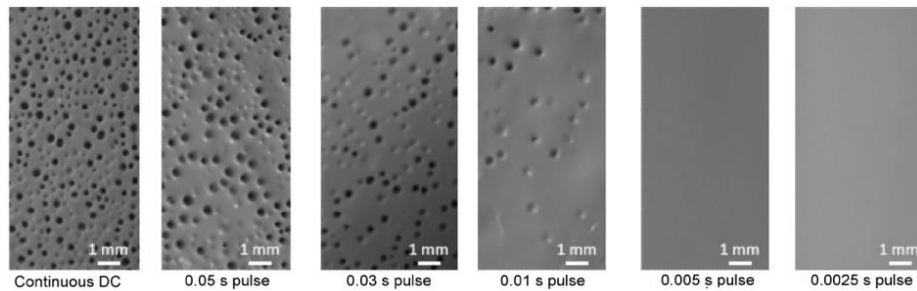


Figure 12 : Morphologie de surface des dépôts obtenus avec un courant pulsé d'une intensité de 4 mA<sup>45</sup>

Cependant, la masse finale des dépôts avec cette méthode reste inférieure à celle obtenue avec l'application d'un courant continu. Tout comme le nombre de bulles incorporées, la masse des dépôts diminue progressivement avec la réduction du temps des pulses (Figure 13-a). Pour les auteurs, cette diminution est liée à la variation du pH aux abords de l'électrode de dépôt (*cf.* partie 1.2). Des pulses courts entraînent une (trop) faible variation du pH et mènent à un dépôt moins important de colloïdes. Néanmoins, ils ont réussi à mettre en évidence une fenêtre, en fonction du temps des pulses et de la tension du courant, pour laquelle aucune bulle n'était piégée dans le dépôt (zone hachurée sur la Figure 13-b). Bien évidemment, la largeur de cette fenêtre rétrécit avec l'augmentation de l'intensité du courant.

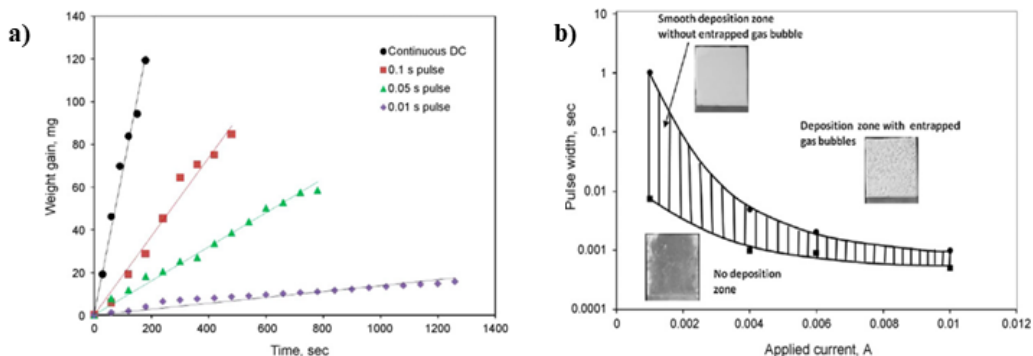


Figure 13 : a) gain en masse de l'électrode de dépôt en fonction du temps de dépôt, avec différents temps de pulse, b) graphique du temps de pulse en fonction de l'intensité du courant<sup>45</sup>

En parallèle, ils ont cherché à répondre à deux questions qui restaient en suspens : pourquoi les particules continuent à migrer vers l'électrode de dépôt pendant l'arrêt du courant ( $T_{OFF}$ ) et pourquoi

l'application d'un courant minimise l'incorporation de bulles dans le revêtement. Pour répondre à la première question, ils invoquent un effet d'inertie. Pendant l'application du courant ( $T_{ON}$ ), l'effet électrophorétique met en mouvement la particule. Après l'interruption du courant ( $T_{OFF}$ ), l'inertie des particules leur permet de continuer d'avancer pendant quelques secondes, avant de s'arrêter. Pour la seconde question, les auteurs avancent deux hypothèses. La première est que les gaz produits à l'interface solution-électrode diffusent en partie dans la solution, pendant l'interruption du courant. Ainsi, les bulles de gaz ne peuvent être piégées dans le dépôt pendant le pulse suivant. La seconde hypothèse se base sur le fait que l'électrolyse est un processus dynamique. Les sites de production de bulles de gaz changent de position à chaque nouveau pulse. Ainsi, les micros et/ou nanobulles produites ne peuvent pas fusionner pour former des bulles de taille millimétrique, qui seront incorporées au dépôt.

En conclusion, parmi les différentes méthodes exposées pour limiter l'impact de l'électrolyse de l'eau sur la qualité du revêtement final, la méthode développée par Besra *et al.* est la plus intéressante. Elle présente peu de contraintes et peut s'appliquer à de nombreux substrats. Néanmoins, il est nécessaire d'étudier, pour chaque système, la fenêtre optimale (temps des pulses vs tension) pour obtenir un dépôt d'une épaisseur suffisante et homogène.

### 1.4.3. Concentration en solide

La concentration en solide joue un rôle important dans le dépôt électrophorétique, puisqu'elle est directement reliée à la masse de particules déposées (*cf.* équation 5 et 13). Différentes études confirment le lien entre la concentration des particules et l'épaisseur du revêtement<sup>46-48</sup>. L'augmentation de la concentration diminue le temps nécessaire pour obtenir la même épaisseur de revêtement. Cependant, une concentration trop élevée apporte un nombre important de particules à la surface de l'électrode et est défavorable au dépôt de particules uniques. Les films produits sont poreux et composés d'agglomérats. À l'inverse, il existe une concentration minimale pour laquelle la formation du dépôt devient aléatoire, voire impossible. Cette limite augmente avec la diminution de la taille des particules<sup>49</sup>. Ainsi, il est important de définir, pour chaque système, une plage de concentration optimale qui permet de produire des dépôts épais et homogènes, tout en assurant la stabilité de la suspension colloïdale dans le temps.

### 1.4.4. Conductivité et forme du substrat

Dans la littérature, un substrat adapté au dépôt électrophorétique lorsqu'il possède une bonne conductivité, une absence d'inclusion non conductrice et une faible rugosité de surface ( $\leq 20 \mu\text{m}$ )<sup>50</sup>.



Les études sur le sujet comparent principalement les dépôts réalisés sur des substrats conducteurs et non-conducteurs <sup>51,52</sup>. L'épaisseur, l'homogénéité et la masse volumique des dépôts sont moins importantes lorsqu'un substrat non conducteur est employé. La raison invoquée pour expliquer ces résultats est que la résistance électrique de ce type de substrat diminue la tension entre les électrodes. Par conséquent, la vitesse de déplacement des colloïdes est moins importante (cf. équation 3).

La géométrie des électrodes a aussi un impact sur le dépôt de colloïdes, en modifie la répartition des lignes du champ électrique entre elles (Figure 14). Les colloïdes ne vont pas tous suivre le même itinéraire et cette répartition peut amener à des zones de dépôts préférentielles. Pour éviter ce phénomène, un écarteur est généralement ajouté entre les électrodes, afin de les maintenir parallèles et assurer une répartition homogène des lignes de champ.

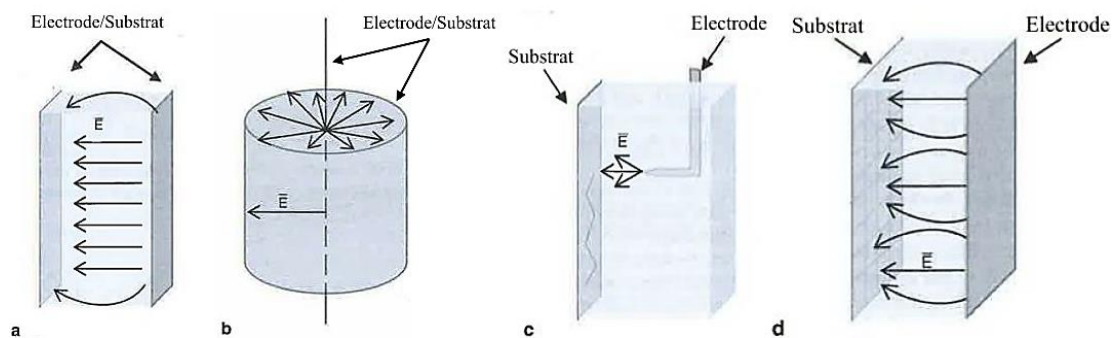


Figure 14 : Schémas de différentes cellules électrophorétiques : a) planaire, b) axial, c) à pointe, d) irrégulière <sup>24</sup>

#### 1.4.5. Distance inter-électrode

Ovtar et *al.* <sup>53</sup> ont étudié le dépôt de nanoparticules de ferrite de baryum sur un substrat d'or, à partir de trois suspensions aqueuses. Ils ont ainsi pu comparer les épaisseurs de leurs dépôts en fonction de la distance inter-électrode et du champ électrique. Ils ont constaté que pour champ électrique de  $75 \text{ V.cm}^{-1}$ , l'épaisseur des revêtements varie en fonction de la distance inter-électrode (Figure 15). Pour eux, l'épaisseur du revêtement est liée aux nombres de particules présentes initialement, entre les électrodes. Dans le cas d'une courte distance de séparation des électrodes (0,4 cm), il y a peu de particules présentes dans cet intervalle. Par conséquent, une petite quantité de colloïdes est soumise à l'influence du champ électrique, pour être déposée sur le substrat, et les revêtements sont fins. À l'inverse, l'augmentation de la distance entre les électrodes (1,5 cm) permet d'augmenter le nombre de particules qui seront mises en mouvement par le champ électrique et par conséquent l'épaisseur des revêtements.

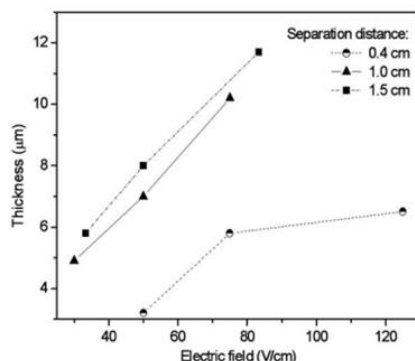


Figure 15 : Épaisseur des dépôts en fonction du champ électrique ( $V.cm^{-1}$ ) et de la distance inter-électrode <sup>53</sup>

Chen et Boström <sup>10</sup>, ont eux aussi étudié l'influence de la distance inter-électrode sur la sélectivité optique de leur dépôt, obtenu à partir de solutions aqueuses de nanotubes de carbone. Pour cela, ils ont comparé l'absorption et l'émissivité de leur revêtement obtenu avec un champ électrique de  $20 V.cm^{-1}$  et une distance de séparation de 10, 15 et 20 cm. À l'inverse d'Ovtar *et al.*, ils ne constatent aucun impact sur la qualité de leur dépôt, puisqu'ils obtiennent quasiment les mêmes valeurs d'absorption et d'émissivité dans chaque cas.

## 1.5. Le séchage

Pendant la phase de séchage, des contraintes mécaniques s'exercent sur les revêtements et entraînent l'apparition de fissures. Ces dernières sont plus ou moins importantes, leur apparition dépend de divers facteurs tels que la forme et la taille des particules ou encore le choix du solvant. L'apparition de ces défauts structurels est commune aux différentes techniques de dépôt par voie humide (EPD, induction centrifuge, dip-coating...).

Dans leur étude, Abdoli *et al.* <sup>54</sup> comparent deux revêtements, réalisés *via* EPD en milieu organique, à base de particules micro ( $\varnothing \approx 2,9 \mu m$ ) et nanométriques ( $\varnothing \approx 50 nm$ ). Lors de l'étape de séchage, ils constatent l'apparition de fissures, de l'extérieur vers l'intérieur, dans le dépôt à base de nanoparticule. Quant au dépôt à base de microparticule, aucune fissure n'est apparue. Le mécanisme proposé est schématisé dans la Figure 16. Au début du séchage, le liquide présent sur les bords du revêtement est rapidement évaporé. Ainsi, les particules à cet endroit se densifient (*i.e.* réduction locale de l'épaisseur). Pendant ce temps, le centre du dépôt est toujours saturé en solvant et les particules en suspension sont libres de leurs mouvements. Alors, il se forme un gradient de pression le long du dépôt et le liquide est évacué vers le bord du revêtement, avec les particules libres. C'est ce qu'on appelle un séchage latéral. Les contraintes de tension qui s'exercent sur la zone externe, densifiée au début du séchage, sont plus importantes que celles subies par la zone interne. Par conséquent, les fissures se forment sur les bords et se propagent vers le centre, suivant le gradient de contrainte.

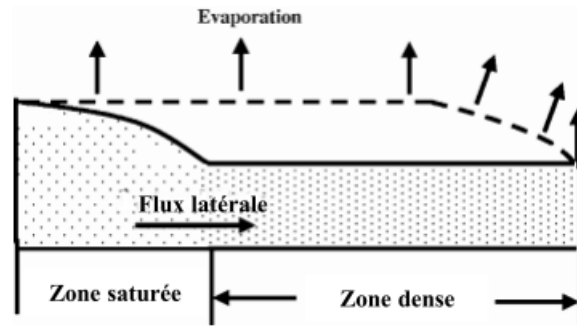


Figure 16 : Schéma du séchage latéral d'un revêtement humide <sup>55</sup>

Farrokhi-Rad <sup>31</sup> a comparé l'influence de la forme des particules (sphère ou fibre). Les dépôts obtenus à partir de fibre forment un réseau interconnecté et auto-renforcé, qui limite la formation de fissures.

## 2. Les nanotubes de carbone

C'est au milieu des années 1980 que les premières études sur les nanomatériaux à base de carbone sont rapportées. Kroto *et al.* <sup>56</sup> ont cherché à reproduire l'organisation des longues chaînes carbonées présentes dans les nuages de gaz des galaxies. Leur expérience a mené à la formation de structures massives, composées de 60 atomes de carbone en forme de ballon. Ils lui ont donné le nom de fullerène en hommage à Richard Buckminster Fuller, un architecte américain ayant imaginé et conçu des dômes géodésiques.

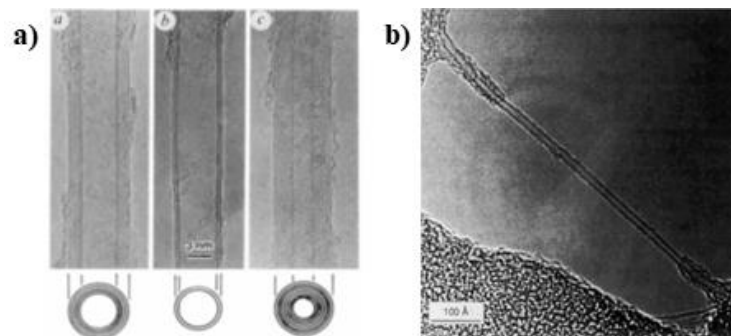


Figure 17 : Image M.E.T. des nanotubes a) multiparois <sup>57</sup> et b) monoparois <sup>58</sup>

L'intérêt croissant pour la synthèse des composés fullerènes a amené les scientifiques à explorer les différentes formes que propose l'assemblage des chaînes carbonées. En 1991, Iijima <sup>57</sup> propose une nouvelle méthode de synthèse afin d'obtenir un nouvel arrangement des atomes de carbone. À partir de graphite, il fait croître des nanotubes de carbone multifeuillets par pulvérisation cathodique à arc (Figure 17-a). Par la suite en 1993 avec Ichihashi <sup>59</sup>, ils améliorent le procédé de production afin d'obtenir des

nanotubes de carbone monofeuillet. La même année Bethune *et al.*<sup>58</sup> obtiennent des résultats similaires (Figure 17-b).

## 2.1. Structure des nanotubes de carbone

### 2.1.1. Les nanotubes monoparois

La structure d'un nanotube monoparois idéal résulte de l'enroulement d'un feuillet de graphène (Figure 18). Le nanotube ainsi obtenu est unidimensionnel et ses extrémités sont fermées par une structure proche de celle d'un demi-fullerène. Son diamètre est inférieur à deux nanomètres et sa longueur est comprise entre une centaine de nanomètres et 1,5  $\mu\text{m}$ .

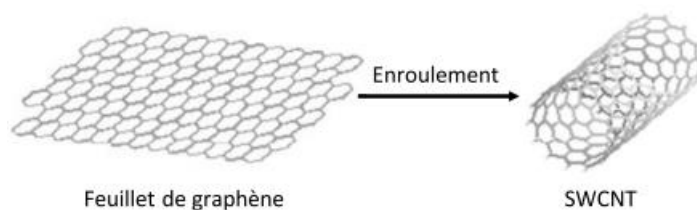


Figure 18 : Schéma d'enroulement d'un feuillet de graphène en nanotube monoparois (SWCNT)<sup>60</sup>

Le feuillet de graphène est un maillage hexagonal d'atome de carbone, à deux dimensions. Il est défini sur la Figure 19 par deux vecteurs sur un feuillet de graphène :  $\vec{a}_1$  et  $\vec{a}_2$ . Pour obtenir un nanotube, le feuillet est replié afin de faire correspondre deux sites cristallographiques équivalents, reliés par le vecteur chiral  $\vec{C}_h$  qui est perpendiculaire à l'axe d'enroulement du nanotube (zone en gris).

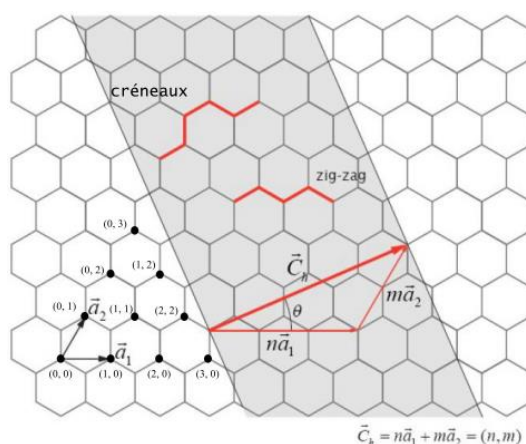


Figure 19 : Structure d'un plan de graphène à deux dimensions décrit à partir de deux vecteurs chiraux :  $\vec{a}_1$  et  $\vec{a}_2$ <sup>61</sup>

Le vecteur chiral est défini, selon l'équation 16, comme la combinaison linéaire des deux vecteurs  $\vec{a}_1$  et  $\vec{a}_2$  :

$$\vec{C}_h = n \cdot \vec{a}_1 + m \cdot \vec{a}_2 \quad (16)$$

Où (n, m) est un couple de nombres entiers. L'angle formé entre le vecteur chiral ( $\vec{C}_h$ ) et le vecteur  $\vec{a}_1$  est appelé angle chiral ( $\theta$ ). Le couple (n, m) et l'angle chiral permettent de classer le nanotube selon deux catégories :

- $\theta = 0^\circ$  ; n ou m = 0 ; le nanotube est achiral et de type zigzag
- $\theta = 30^\circ$  ; n = m ; le nanotube est achiral et de type créneaux
- $0 < \theta < 30^\circ$  ; n  $\neq$  m  $\neq$  0 ; le nanotube est chiral.

Le nanotube achiral se superpose de façon identique à son image miroir. À l'inverse, le nanotube chiral ne se superpose pas avec son image miroir. Dans cette deuxième catégorie, on trouve les nanotubes de type créneaux et zigzag. Ils sont identifiables selon l'arrangement des atomes de carbone le long de la circonférence du nanotube (Figure 20).

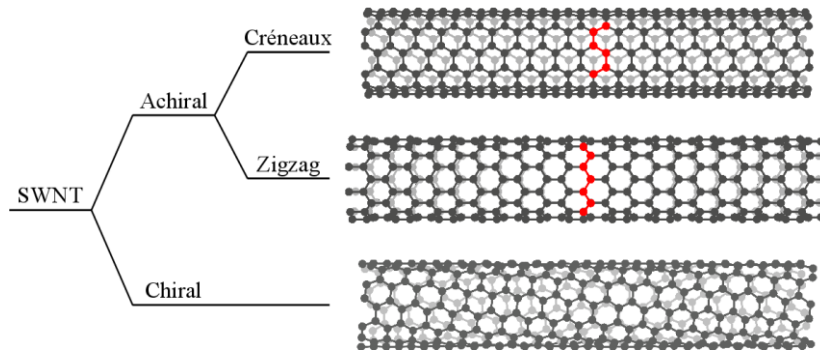


Figure 20 : Classification des nanotubes de carbone <sup>62</sup>

### 2.1.2. Les nanotubes multiparois

La structure des nanotubes de carbone multiparois est composée de feuillets de graphite enroulés sur eux-mêmes et imbriqués les uns dans les autres (Figure 21). Le diamètre interne du nanotube est de l'ordre de deux nanomètres et son diamètre externe peut aller jusqu'à cent nanomètres, pour une longueur d'une dizaine de micromètres. L'écart moyen entre les feuillets est de 0,35 nm <sup>63</sup>. Depuis la première synthèse en 1991, aucune étude n'a mis en avant un empilement préférentiel des feuillets de graphène. Celui-ci s'effectue de manière aléatoire.

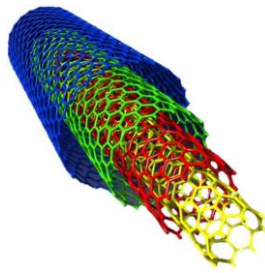


Figure 21 : Schéma de la structure d'un nanotube multiparois <sup>64</sup>

Cette structure est généralement appelée « poupée russe », en analogie au jeu du même nom. Cependant, le modèle du parchemin est aussi utilisé pour décrire la structure du nanotube. Ce modèle suggère qu'un seul feuillet de graphite est à l'origine du nanotube multiparois. Il s'assemble comme une feuille de papier que l'on enroule. L'étude d'Amelinckx *et al.* <sup>65</sup> suggère que le modèle de formation du nanotube est hybride. Les premiers feuillets de graphène s'enroulent sur eux même et s'imbriquent pour former la partie interne du nanotube. Ensuite, ils servent de gabarit pour l'enroulement des autres feuillets de graphène.

## 2.2. Les propriétés physiques des nanotubes de carbone

Le nanotube de carbone est un matériau largement étudié afin d'utiliser au mieux ses propriétés électriques, thermiques, mécaniques ou optiques. Comme le travail de cette thèse exploite l'absorption des nanotubes dans le domaine de l'UV-Vis-NIR, une attention particulière sera portée à ses propriétés optiques dans cette partie.

### 2.2.1. Propriétés électriques

Il existe un lien étroit entre la structure du nanotube de carbone et ses propriétés électriques. En effet, sa conductivité dépend de son hélicité, et donc de sa chiralité. Le couple  $(n, m)$  permet de déterminer son comportement : métallique ou semi-conducteur. Le nanotube est métallique lorsque l'addition de  $2n + m$  donne un multiple de 3 (zéro inclus). Par conséquent, tous les nanotubes de type « créneau » ( $n = m$ ) sont métalliques. Pour les nanotubes semi-conducteurs, ils possèdent une bande interdite d'environ 1,8 eV. Cette énergie décroît en  $1/d$  pour les nanotubes avec un diamètre plus important.

### 2.2.2. Propriétés thermiques

La structure des nanotubes de carbone supporte des températures élevées, jusqu'à 590°C sous air et 2800°C sous vide, sans subir de dégradation structurelle. Les nanotubes possèdent les conductivités thermiques les plus élevées de tous les matériaux. Différents facteurs tels que : la longueur, le diamètre, les défauts structuraux et la présence d'impuretés affectent leur conductivité. L'étude menée par Kim *et al.*<sup>66</sup> a déterminé une conductivité supérieure à 3000 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> à 25°C, pour des nanotubes multiparois isolés d'un diamètre de 14 nm. Yu *et al.*<sup>67</sup> ont réalisé des mesures sur des nanotubes monoparois isolés avec un diamètre de 1 et 3 nm. Ils obtiennent respectivement 10 000 et 3200 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>.

Néanmoins, les nanotubes sont rarement isolés. À cause des forces d'interaction faible de type Van der Waals, les nanotubes ont tendance à se regrouper sous forme de ballots ou de fagots. Différents travaux ont reporté une chute brutale de la conductivité thermique des films de nanotubes de carbone. Hone *et al.*<sup>68</sup> ont mesuré dans des revêtements, à base de nanotubes monoparois alignés et non-alignés, une conductivité de 200 et 30 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>, respectivement. Tandis que Zhang *et al.*<sup>69</sup> ont reporté une conductivité thermique comprise entre 15 et 25 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>, dans des matériaux massifs réalisés à partir de nanotubes multiparois. L'enchevêtrement, les points de contact entre les nanotubes et les défauts structurels sont à l'origine de ces mesures, puisqu'ils présentent une résistance thermique élevée.

### 2.2.3. Propriétés mécaniques

Les images haute résolution de nanotube mono et multiparois (Figure 22-a et b), réalisées par Iijima *et al.*<sup>70</sup> à partir d'un microscope électronique à transmission, ont stimulé les investigations sur les propriétés mécaniques des nanotubes. Ces photographies sont accompagnées d'une simulation de la déformation des nanotubes (Figure 22-c). Les résultats montrent que les nanotubes reprennent leur forme initiale, tant que l'angle de courbure ne dépasse pas 110°.

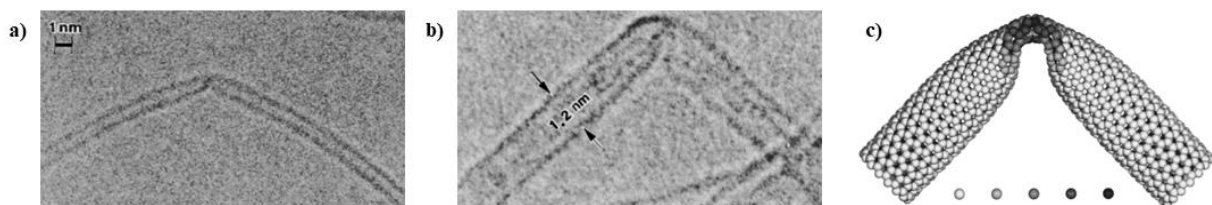


Figure 22 : Image M.E.T. de nanotube courbé a) monoparois et b) multiparois. c) simulation de la courbure des nanotubes<sup>70</sup>

La première mesure du module d'Young <sup>2</sup> des nanotubes multiparois a été réalisée par Treacy *et al.* <sup>71</sup>, en 1996. Celui-ci s'élève à 1,8 TPa. Pour parvenir à ce résultat, ils ont fixé un amas de nanotubes sur un substrat de nickel, pour observer au M.E.T. les nanotubes isolés en porte-à-faux. Ainsi, ils ont pu mesurer l'amplitude des vibrations des nanotubes, en fonction de la température dans la chambre d'analyse (20 à 725°C), et en extraire le module d'Young. Grâce à cette même technique de mesure, Krishnan *et al.* <sup>72</sup> ont estimé le module d'Young des nanotubes monoparois à 1,3 TPa.

L'AFM a aussi été employé pour déterminer l'énergie de surface des nanotubes, mais peu d'études ont cherché à déterminer leur force d'adhésion au substrat. Li *et al.* <sup>73</sup> ont mesuré l'adhésion de nanotubes mono et multiparois à la surface d'un substrat de silicium. Les échantillons ont été préparés par dépôt de gouttes. Les auteurs ont estimé une force d'adhésion de 9 et 19 nN pour les nanotubes mono et multiparois, respectivement.

#### 2.2.4. Propriétés optiques

De manière générale, l'interaction entre la lumière et la matière se traduit par l'absorption et l'émission de photons. Ceci est provoqué par le passage d'électrons présents dans la bande de valence du matériau vers sa bande de conduction. Pour que cette transition électronique ait lieu, il faut que l'énergie des photons soit égale à la différence d'énergie entre les deux niveaux de transition. Le passage des électrons d'un niveau d'énergie inférieur vers un niveau supérieur provoque chez eux un état excité instable, qui disparaît lorsqu'ils retrouvent leur niveau d'énergie initial. La désexcitation des électrons se traduit par l'émission d'un nouveau photon.

Dans le cas des matériaux métalliques, il n'existe pas de gap d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction. Les photons absorbés sont réémis instantanément. Dans le cas des matériaux isolants ou semi-conducteurs, leur capacité à absorber les photons dépend de la différence d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction. Cette séparation est appelée bande interdite ( $E_g$ ). Pour qu'ils absorbent la lumière du spectre visible (400 nm = 3,1 eV et 700 nm = 1,8 eV), trois cas sont à considérer <sup>74</sup>:

- Si  $E_g$  est inférieur à 1,8 eV, toutes les longueurs d'onde du visible sont absorbées
- Si  $E_g$  est compris entre 3,1 et 1,8 eV, seules certaines longueurs d'onde sont absorbées
- Si  $E_g$  est supérieur à 3,1 eV, aucune longueur d'onde du visible n'est absorbée

---

<sup>2</sup> Le module d'Young est une caractéristique mécanique propre à chaque matériau. C'est une constante qui relie la contrainte de traction (ou de compression) et le début de la déformation plastique d'un matériau.



La structure à une dimension des nanotubes monoparois exhibe une densité d'états électroniques<sup>3</sup> particulière, schématisée dans la Figure 23-a. Les différentes transitions électroniques sont caractérisées par des pics d'absorption ( $E^{s_{11}}$ ,  $E^{s_{22}}$  et  $E^{m_{11}}$ ) dans l'UV-Vis-NIR, qui sont appelés singularité de Van Hove. La position de ces singularités dépend fortement du diamètre des nanotubes. Plus le diamètre des nanotubes est grand, plus le gap d'énergie entre les singularités diminue<sup>75</sup>. L'absorption de la lumière dans le proche infrarouge (entre 900 et 1700 nm) par les nanotubes de carbone semi-conducteurs est assurée par la première paire de singularités de Van Hove ( $E^{s_{11}}$ ). L'absorption de la lumière entre 500 et 1000 nm est attribuée à la seconde paire de singularité ( $E^{s_{22}}$ ). Pour les nanotubes métalliques, une absorption de la lumière est observée entre 400 et 600 nm ( $E^{m_{11}}$ ). Dans la gamme des petites longueurs d'onde (< 500 nm), les pics d'absorption des nanotubes semi-conducteurs et métalliques se superposent et sont induits par la troisième ( $E^{s_{33}}$ ) ou la quatrième paire ( $E^{s_{44}}$ ) de singularités de Van Hove (Figure 23-b).

Les nanotubes (mono et multiparois) possèdent aussi deux maximum d'absorption à 276 et 236 nm, soit 4,5 et 5,25 eV respectivement. Ils sont attribués à l'excitation collective des électrons associés aux liaisons de type  $\pi$ , présent dans toute la structure des nanotubes<sup>76</sup>. Ainsi, les nanotubes de carbone possèdent un large spectre d'absorption de la lumière, qui s'étend de l'ultraviolet au proche infrarouge. Ils sont par conséquent, d'excellents candidats pour remplir le rôle d'absorbeur solaire dans les revêtements solaires sélectifs « tandem ».

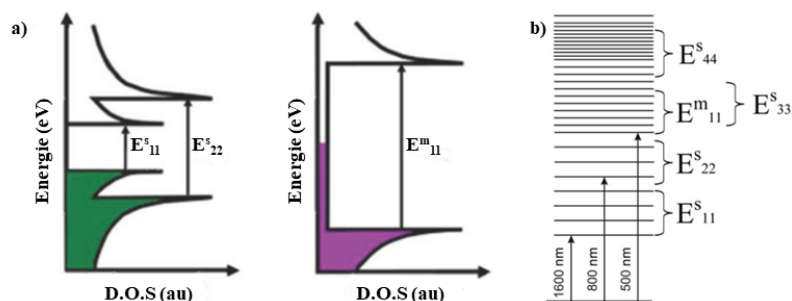


Figure 23 : a) Schémas de la densité d'états électroniques d'un nanotube semi-conducteur (vert) et métallique (violet)<sup>75</sup>, b) Schémas des niveaux d'énergie et des transitions électroniques des nanotubes de carbone monoparois<sup>76</sup>

Une autre approche est aussi employée pour « piéger » la lumière grâce aux nanotubes. La croissance verticale et alignée de nanotubes, sur un substrat, permet de mettre à profit le ratio élevé longueur/diamètre des nanotubes. On parle alors « d'une forêt de nanotubes » ou VANTA en anglais (Vertically Aligned NanoTube Array). Ainsi, une partie de la lumière visible qui pénètre dans cette

<sup>3</sup> Niveaux d'énergie électroniques, dans la bande de valence et de conduction, susceptibles d'être occupés par un ou plusieurs électrons

structure est absorbée par les nanotubes, tandis que l'autre partie est réfléchi à de multiples reprises par les parois des nanotubes. En 2019, Cui *et al.*<sup>77</sup> annoncent avoir produit un revêtement réfléchissant au maximum 0,005% de la lumière visible. Les recherches sur la fabrication de VANTA mettent généralement en avant son utilisation pour la conversion thermique de l'énergie solaire. Cependant, le désavantage majeur de ce revêtement est sa faible sélectivité spectrale (*i.e.*  $\alpha/\epsilon \approx 1$ ). Selvakumar *et al.*<sup>78</sup> ont estimé la hauteur à partir de laquelle une forêt de nanotube perd sa sélectivité optique et se comporte comme un corps noir quasi parfait. D'après les auteurs, la hauteur des nanotubes ne doit pas excéder 360 nm. Leur étude est détaillée dans le paragraphe 3.3.1.

### 2.3. La chimie des nanotubes de carbone

En raison de leur réseau étendu de systèmes conjugués, les nanotubes de carbones forment des agglomérats lorsqu'ils sont dispersés dans un solvant, à cause des interactions faibles de type Van der Waals. Or pour réaliser une suspension colloïdale stable, il est préférable de les isoler de manière individuelle. Un objectif du travail que l'on souhaite réaliser au LNER est de ne pas perturber leurs propriétés d'absorption et d'émissivité. Différentes méthodes de fonctionnalisations ont déjà été développées et sont reportées sous trois grandes catégories : la fonctionnalisation endohédrale (Figure 24-a), covalente (Figure 24-b) et non covalente (Figure 24-c).

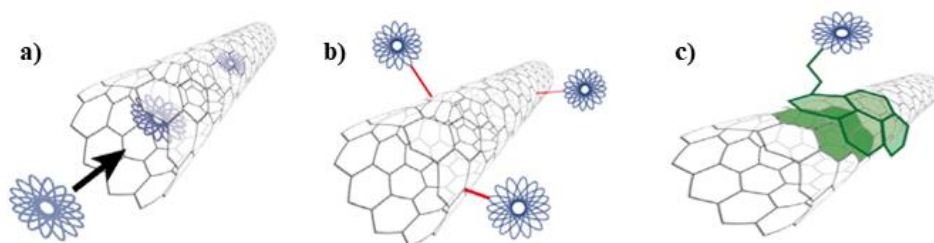


Figure 24 : Fonctionnalisation a) endohédrale, b) covalente, c) non covalente<sup>79</sup>

#### 2.3.1. Fonctionnalisation endohédrale

La fonctionnalisation endohédrale est décrite comme l'encapsulation d'une ou plusieurs molécules à l'intérieur des nanotubes. Le processus le plus communément rencontré est l'insertion de molécules d'eau à l'intérieur des tubes. Elle se produit lors de la dispersion des nanotubes par ultrason, assistée par un tensioactif, dans un solvant aqueux. La puissance des ultrasons casse les extrémités des nanotubes. En effet, la majorité des défauts structurels se concentre à ces endroits. Les jonctions entre les demi-fullerènes, qui font office de bouchon, et le nanotube sont souvent imparfaites. Ces défauts sont donc

des points de rupture préférentiels. Une fois les « bouchons » retirés, les molécules d'eau peuvent pénétrer à l'intérieur du nanotube <sup>79</sup>.

En raison de leur bonne stabilité thermique, l'environnement interne des nanotubes est utilisé de diverses manières. Il peut servir de gabarit pour le regroupement et l'organisation de molécules. Une autre méthode consiste à les utiliser comme nanoréacteurs pour la production de molécules simples ou plus complexes comme les nanorubans de graphène <sup>80</sup>.

### 2.3.2. Fonctionnalisation covalente

Une modification covalente est la liaison chimique entre des groupes fonctionnels et la surface des nanotubes de carbone. Ces groupements peuvent être greffés soit sur la paroi latérale, soit à l'extrémité du nanotube.

La fonctionnalisation par oxydation des nanotubes de carbone est la méthode la plus étudiée et utilisée dans les laboratoires de recherches et dans l'industrie, à l'heure actuelle. Les premières études sur l'oxydation des nanotubes de carbone impliquaient des réactions en phase gazeuse avec des vapeurs d'acide nitrique, pour attacher des groupes carboxyles, carbonyles ou hydroxyles aux nanotubes <sup>81</sup>. Dans les réactions en phase liquide, les nanotubes sont traités avec de l'acide nitrique pur, ou mélangés avec de l'acide sulfurique <sup>82</sup>. Ce type de fonctionnalisation accroît la dispersion en solution des nanotubes, par rapport au matériau initial. Cependant, une suroxydation peut survenir et couper le nanotube en plusieurs parties <sup>83</sup>.

D'autres méthodes de fonctionnalisation, issues de la synthèse organique (estérification, amidation, cycloaddition... ) parviennent à greffer différents types de molécules sur des nanotubes purs ou avec des groupements carboxyles <sup>84</sup>. La cycloaddition et l'addition radicalaire sont utilisées pour greffer des groupements sur les parois latérales des nanotubes. L'oxydation, l'estérification et l'amidation créent des liaisons covalentes aux extrémités des tubes. Le milieu de dispersion et la stabilité de la suspension colloïdale dépendent du groupement fonctionnel choisi. Le traitement plasma est aussi utilisé pour modifier les nanotubes multiparois. Différents gaz sont employés tels que : l'oxygène pour greffer des groupes hydroxyles, carbonyles, et carboxyles ; l'ammoniaque pour les groupements nitriles et amides ; le fréon pour les atomes de fluor <sup>85</sup>.

La contrepartie d'une fonctionnalisation covalente des nanotubes de carbone est l'ajout de défauts structuraux, qui dégradent leur système conjugué <sup>79</sup>. Cette modification du squelette des nanotubes impacte la distribution des charges à leur surface et la taille du rayon hydrodynamique <sup>86</sup>. Dans leurs études, Bekyrova *et al.*<sup>87</sup> et Gordeev *et al.*<sup>88</sup> ont étudié l'impact de la fonctionnalisation covalente sur la structure électronique des nanotubes. D'après leurs résultats, la formation de liaison covalente entraîne une réorganisation de la densité d'état électronique des nanotubes (Figure 23). Cela se traduit par une diminution de l'écart énergétique entre la bande de valence et de conduction. En d'autres termes, la

fonctionnalisation covalente fait chuter l'absorbance des nanotubes dans le domaine de l'UV-Vis-NIR et la fait augmenter dans le domaine de l'IR. C'est la raison pour laquelle la communauté des nanotubes suppose, de manière dogmatique, que la fonctionnalisation covalente modifie les propriétés optiques des nanotubes <sup>79</sup>.

### 2.3.3. La fonctionnalisation non covalente

Pour s'affranchir des modifications du squelette et des propriétés des nanotubes de carbone, différentes méthodes de fonctionnalisations non covalentes ont été étudiées. Cette approche est basée sur la physisorption de molécules à la surface des nanotubes *via* : pi-stacking <sup>89</sup>, enroulement de polymères <sup>90</sup> ou interaction hydrophobe <sup>91</sup>. La fonctionnalisation non covalente a l'avantage de préserver le réseau conjugué des nanotubes. Cependant, le mécanisme de physisorption est moins stable que celui de la chimisorption. Par conséquent, le changement des conditions environnementales peut facilement désorber les molécules à la surface des tubes et entraîner leur agglomération <sup>79</sup>.

La fonctionnalisation par un surfactant est couramment employée pour disperser les nanotubes de carbone dans un solvant. Les surfactants sont des molécules amphiphiles, qui possèdent une tête hydrophile et un corps hydrophobe. Le corps s'oriente vers la paroi du nanotube (hydrophobe) et ancre la molécule à la surface du tube, alors que la tête interagit avec le solvant aqueux. Le dodécylbenzènesulfonate de sodium (SDS) <sup>92</sup>, bromure de dodécyltriméthylammonium (DTAB) <sup>93</sup>, bromure de cétrimonium (CTAB) <sup>94</sup> et le Triton X-100 <sup>95</sup> sont les surfactants les plus utilisés en raison de leur disponibilité commerciale, faible coût et mise œuvre relativement simple <sup>96</sup>.

Une autre méthode de dispersion des nanotubes est développée depuis une dizaine d'années. Elle s'appuie sur l'affinité entre les nanotubes et les composés aromatiques. Dans la catégorie des colorants organiques, il existe diverses molécules aromatiques pouvant s'adsorber à la surface des nanotubes (rouge de pyrogallol, aluminon, jaune d'alizarine...). L'adsorption de ces composés est reportée comme étant une interaction, sans transfert de charge, entre les chromophores des nanotubes et les composés aromatiques. Ainsi, la molécule vient s'adsorber à la surface du nanotube en superposant ces liaisons  $\pi$  avec celles du nanotube. On parle alors d'empilement des liaisons  $\pi$ , ou  $\pi$ -stacking en anglais (Figure 24-c). La force d'interaction molécule-nanotube dépend de différents facteurs. Le nombre de cycles, la présence de groupes accepteurs ou donateurs d'électrons, tels que les groupements chlorures ou hydroxyles, améliorent la physisorption de la molécule. La substitution des électrons entre les groupements et les cycles aromatiques de la molécule renforce l'interaction  $\pi$ - $\pi$  <sup>97</sup>. Liu *et al.* <sup>98</sup> ont étudié cette sorption à la surface de nanotubes multiparois, pour différents composés aromatiques. Ils mettent en avant deux points. Premièrement, l'empilement des liaisons  $\pi$ - $\pi$  est le moteur principal de l'adsorption. Deuxièmement, la quantité de molécules adsorbées est liée à leur morphologie. En effet, il est plus facile pour une molécule plane de s'approcher de la surface des nanotubes, *via* une conformation

face à face. Dans le cas contraire, les molécules non-planaires sont gardées à part de la surface des nanotubes à cause de la restriction spatiale. Ainsi, la distance nanotube – molécules planaires est plus courte et une plus grande quantité est adsorbée.

Une molécule en particulier est prometteuse pour assurer la dispersion des nanotubes : le pyrocatechol violet (PV). La molécule est constituée de trois cycles aromatiques, trois groupements hydroxyles, un groupement oxo et un groupement anionique  $\text{SO}_3\text{H}$  (Figure 25-a). Sun *et al.*<sup>99</sup> se sont intéressés à cette molécule, afin de disperser et déposer des nanotubes de carbone multiparois, *via* l'électrodéposition en milieu éthanoïque. Leur investigation révèle que le PV agit comme dispersant électrostatique. La force de répulsion entre les nanotubes est fournie par le groupement  $\text{SO}_3^-$  et permet de maintenir la suspension colloïdale stable pendant plus d'un mois (Figure 25-b). Un autre avantage du PV est qu'il permet de donner une charge électrique nécessaire aux dépôts anodiques. Les résultats indiquent que la masse de nanotubes déposés augmente avec l'accroissement de la concentration en PV (Figure 25-c). Cependant, il existe une concentration limite. Au-delà de cette concentration, les molécules non adsorbées agissent dans la solution comme un électrolyte. Comme expliqué dans le paragraphe 1.1.5, les molécules compriment la double couche autour des nanotubes et diminuent la force de répulsion électrostatique. En fin de compte, le potentiel zêta des colloïdes diminue et par conséquent leur stabilité au cours du temps. Les molécules non adsorbées augmentent aussi la conductivité de la suspension et l'intensité du courant. L'augmentation de l'intensité entraîne un dégagement gazeux plus important aux électrodes, pendant le dépôt. Enfin, l'électromigration et l'accumulation des molécules de PV à la surface de l'anode diminuent la vitesse de dépôt des nanotubes. Cependant, ils constatent que le PV est bien plus efficace à faible concentration que d'autres surfactants, comme le SDS, pour conserver les nanotubes dispersés dans le temps.

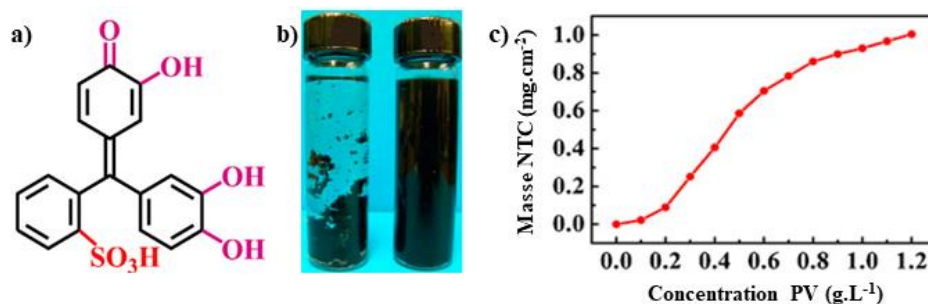


Figure 25 : a) Structure chimique du PV, b) suspension de nanotubes multiparois sans (à gauche) et avec (à droite) du PV, en milieu éthanoïque, c) masse de nanotubes multiparois déposés en fonction de la concentration en PV<sup>99</sup>

En parallèle, Li et Zhitomirsky<sup>100</sup> ont étudié le dépôt électrophorétique de nanotubes multiparois en milieu aqueux, grâce au PV. Ils sont parvenus à maintenir la suspension pendant plus de trois mois (Figure 26-a). Contrairement à Sun *et al.*, leur étude de la masse déposée en fonction de la concentration massique en PV amène à un résultat différent. Dans leur cas, ils trouvent une concentration massique en PV optimale de 0,4 g.L<sup>-1</sup>, pour une suspension concentrée à 1 g.L<sup>-1</sup> en nanotubes (Figure 26-b).

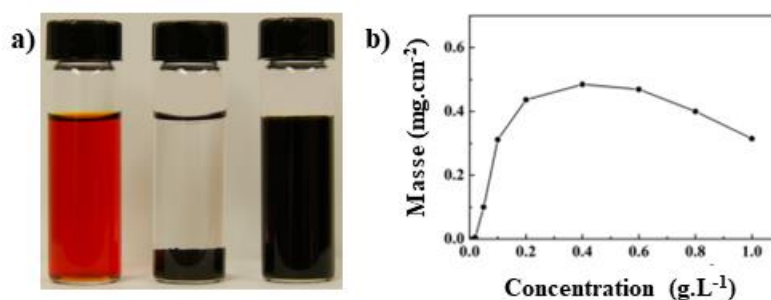
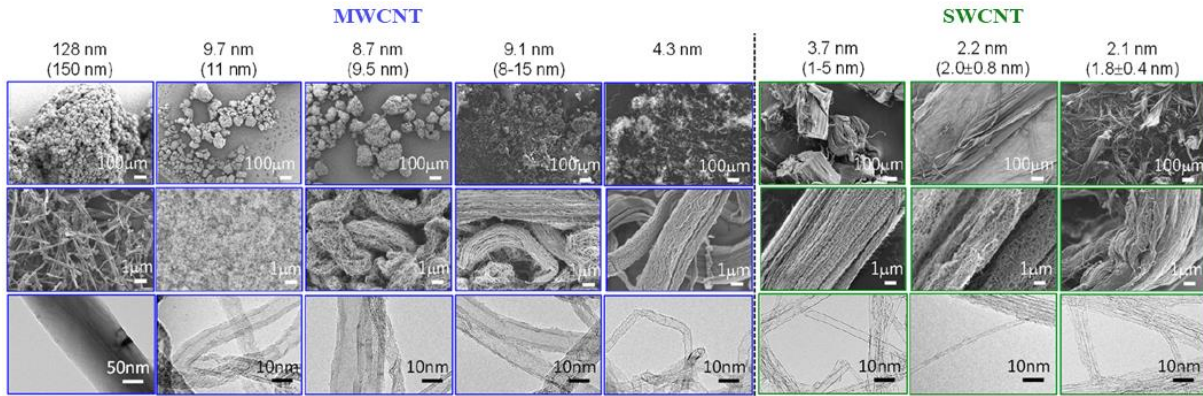


Figure 26 : a) de gauche à droite : solution aqueuse de PV, nanotubes multiparois en solution aqueuse, PV et nanotubes multiparois en solution aqueuse, b) masse déposée en fonction de la concentration en PV, à partir d'une suspension de nanotubes multiparois concentrée à 1 g.L<sup>-1</sup> 100

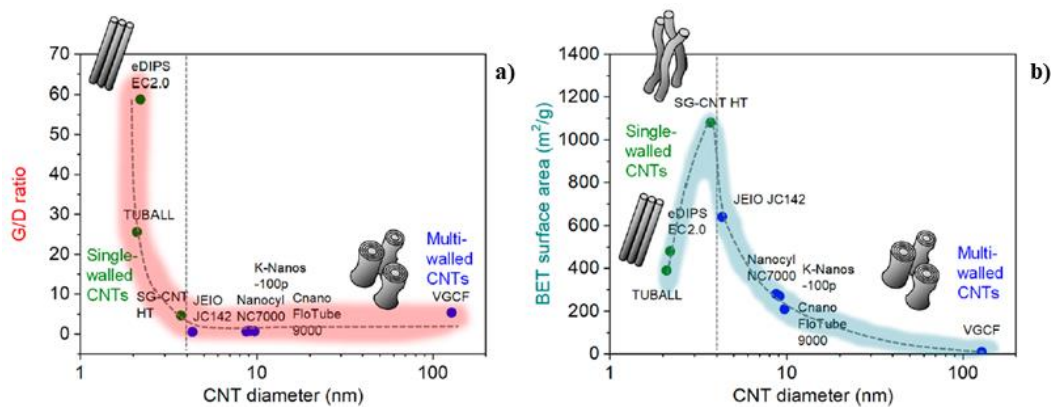
Cela indique qu'en fonction du solvant, l'adsorption et la répartition des molécules de PV autour des nanotubes sont modifiées. Il existe clairement une relation entre la concentration en PV et la masse de nanotubes de carbone déposée. Malheureusement, les auteurs ne communiquent aucune donnée sur les dimensions des nanotubes utilisés. Pour compléter leurs investigations, il est intéressant de déterminer quelle est la quantité optimale de molécules de PV qui entourent les nanotubes en fonction de la surface totale qu'ils développent. Ainsi, il serait possible de définir les conditions pour lesquelles le dispersant contribue uniquement au dépôt des nanotubes, sans jouer le rôle d'électrolyte.

## 2.4. Organisation structurelle des nanotubes

Dans une étude parue en 2019, Kobashi *et al.* 101 cherchent à classer des nanotubes mono et multiparois, produits industriellement, en fonction de leurs structures et leurs propriétés. Lors des observations des poudres par microscopie électronique (Figure 27), ils notent deux tendances. La première est que les poudres de nanotubes avec un grand diamètre ( $\varnothing \geq 9$  nm) exhibent une structure pulvérulente. Cette structure devient de plus en plus fibreuse avec la diminution du diamètre des nanotubes. La deuxième observation concerne la structure formée par le regroupement des nanotubes. Dans le cas des petits diamètres ( $\varnothing \leq 8$  nm), ces structures sont formées par des nanotubes alignés. Cet alignement devient de plus en plus aléatoire avec l'augmentation de leur diamètre. Ils en concluent que le diamètre est un paramètre structurel clé, qui régit d'autres propriétés structurelles et physiques des nanotubes.


 Figure 27 : Images MEB de différents nanotubes commerciaux <sup>101</sup>

Dans la suite de leur étude, la surface spécifique BET et l'arrangement structural des nanotubes ont été mesurés (Figure 27). Ils ont reporté leurs mesures en fonction du diamètre des nanotubes (Figure 28). La ligne pointillée représente la séparation entre les nanotubes mono et multiparois.


 Figure 28 : a) Ratio G/D et b) surface spécifique BET des nanotubes commerciaux <sup>101</sup>

En spectroscopie Raman, la bande G est un mode d'étirement dans le plan des liaisons C-C dans le réseau hexagonal qui a une signature Raman à  $1585 \text{ cm}^{-1}$ . Celle-ci permet d'obtenir une information sur l'alignement des nanotubes. La bande D située à  $1350 \text{ cm}^{-1}$  permet d'obtenir des informations sur la présence de défauts dans la structure des nanotubes (présence de carbone amorphe et absence de liaison C-C) <sup>102</sup>. Ces auteurs constatent une chute spectaculaire du rapport d'intensité des pics Raman (ratio G/D) en fonction de l'augmentation du diamètre (Figure 28-a). En s'appuyant sur des simulations Monte-Carlo <sup>103-105</sup>, ils expliquent que la liberté structurale lors de la formation d'une paroi graphitique, à l'échelle atomique, diminue avec le diamètre des nanotubes. C'est pourquoi les petits (*i.e.* diamètre) nanotubes sont alignés et compacts. *A contrario*, les nanotubes ayant un plus grand diamètre ont une plus grande liberté structurale, ce qui a pour conséquence une augmentation de la concentration des défauts lors de leur synthèse. De plus, des flocons de graphite et de carbone amorphe peuvent être à

l'origine de la formation des parois des nanotubes multiparois. Cela génère des défauts supplémentaires, ce qui fait apparaître des espaces « vides » entre eux <sup>101</sup>.

Les auteurs observent une augmentation rapide de la surface spécifique BET en fonction du diamètre des nanotubes jusqu'à 3 nm (Figure 28-b), puis une chute brutale de celle-ci au-delà. D'autres travaux indiquent que l'augmentation du nombre de couches dans un nanotube multiparois fait chuter leur surface spécifique <sup>106-108</sup>. Les auteurs relient ce comportement à la présence de défaut dans la structure des poudres de nanotubes. Les nanotubes avec un ratio G/D important (*i.e.* petit diamètre) arborent une structure parallèle, les uns par rapport aux autres. Des espaces interstitiels ayant une taille inférieure à 0,35 nm peuvent apparaître entre les nanotubes ; ceci est plus petit que le rayon de Van der Waals de la molécule de diazote. C'est pourquoi les molécules de N<sub>2</sub> ne peuvent accéder à l'ensemble de la surface des nanotubes, ce qui se traduit par une faible valeur de la surface spécifique BET (Figure 29-a). En revanche, lorsque le diamètre des nanotubes (monoparois) augmente, la densité de défaut dans la poudre est beaucoup plus importante. Dans ce cas, les nanotubes ne peuvent pas former des liasses étroitement liées. Le diazote peut pénétrer dans ces espaces intertubes, ce qui induit une augmentation de la surface (Figure 29-b). Pour les auteurs, ces observations confirment leur première conclusion, selon laquelle le diamètre est un paramètre structurel clé <sup>101</sup>. Selon Chen *et al.* <sup>109</sup> les défauts cités précédemment apparaissent pendant la phase de croissance (*i.e.* synthèse) des nanotubes.

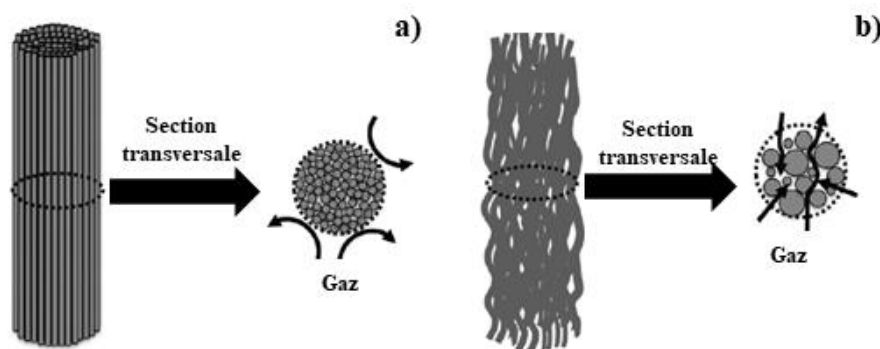


Figure 29 : Schémas d'une liasse de nanotubes a) sans défaut structurel, b) avec défauts structurels <sup>109</sup>

### 3. Le solaire photothermique

L'augmentation de la population mondiale entraîne un accroissement de la demande énergétique en électricité, en chauffage et dans le transport. En 2040, les besoins énergétiques auront augmenté d'un tiers par rapport à aujourd'hui <sup>110</sup>.



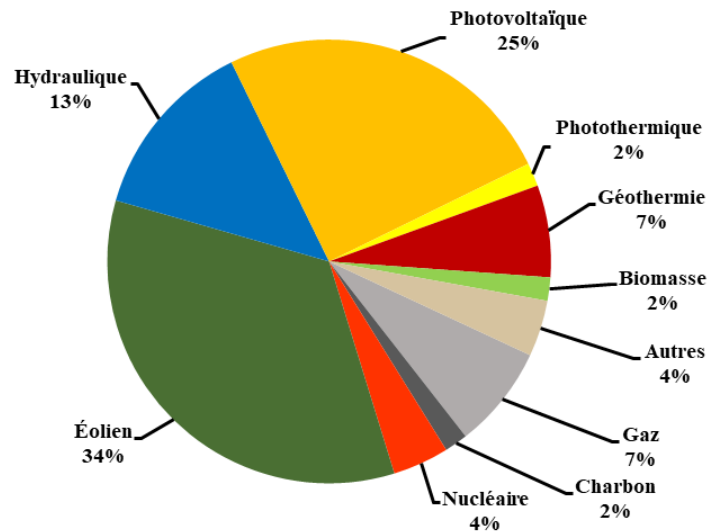


Figure 30 : Prévision de la répartition de la production d'énergie mondiale à l'horizon 2050 <sup>111</sup>

Actuellement, plus de 75% des besoins en énergie sont couverts par l'utilisation de combustibles fossiles, dont 39% à partir du charbon. Pour limiter l'épuisement et l'impact négatif (réchauffement climatique, pollution de l'air...) de ces combustibles sur l'écosystème, différents procédés d'exploitation des sources d'énergie renouvelable sont développés. En 2050, il est estimé que la majeure partie de la production mondiale d'énergie sera issue de ces sources, dont 2% à partir de la technologie photothermique (Figure 30) <sup>111</sup>.

Le développement de nouveaux absorbeurs solaires sélectifs, avec des revêtements nanostructurés, est une voie envisagée pour accroître la part du photothermique dans le mix énergétique des ressources renouvelables.

### 3.1. Les revêtements solaires sélectifs

Les systèmes photothermiques collectent le rayonnement solaire *via* une surface absorbante pour le convertir en chaleur, afin de la transférer à un fluide caloporteur (eau, éthylène glycol, air ...). Ces dispositifs sont classés en trois catégories, en fonction de la température du fluide caloporteur :

- Basse température ( $T_f < 100^\circ\text{C}$ ) : il est destiné à un usage domestique pour le chauffage des piscines ou les besoins en eau chaude d'une habitation.

- Moyenne température ( $100^\circ\text{C} \leq T_f \leq 300^\circ\text{C}$ ) : il est utilisé dans l'industrie pour fournir une part de l'énergie calorifique requise par des procédés industriels comme la désalinisation et la purification de l'eau <sup>112</sup>. Il est aussi employé dans le chauffage urbain et dans les systèmes de climatisations.

- Haute température ( $T_f > 300^\circ\text{C}$ ) : il est généralement employé dans les centrales solaires afin de produire de l'électricité.

### 3.1.1. Absorption solaire et émittance thermique

La technologie des revêtements solaires sélectifs convertit l'énergie solaire en chaleur, tout en minimisant les pertes thermiques par rayonnement du corps noir. Un revêtement idéal possède une absorption ( $\alpha$ ) élevée dans le domaine de l'UV-Vis-NIR (0,3  $\mu\text{m}$  – 2,5  $\mu\text{m}$ ), ainsi qu'une forte réflectance (*i.e.* faible émissivité  $\varepsilon$ ) dans le domaine de l'IR moyen et lointain (2,5  $\mu\text{m}$  – 20  $\mu\text{m}$ ). L'absorbeur idéal doit posséder le même spectre de réflexion que celui présenté dans la Figure 31. C'est-à-dire, une réflectance nulle dans le domaine de l'UV-Vis-NIR ( $\lambda < 2,5 \mu\text{m}$ ) et une réflectance maximale lorsqu'elle est mesurée pour les longueurs d'onde supérieures à 2,5  $\mu\text{m}$  ( $\lambda_c$ )<sup>113</sup>.

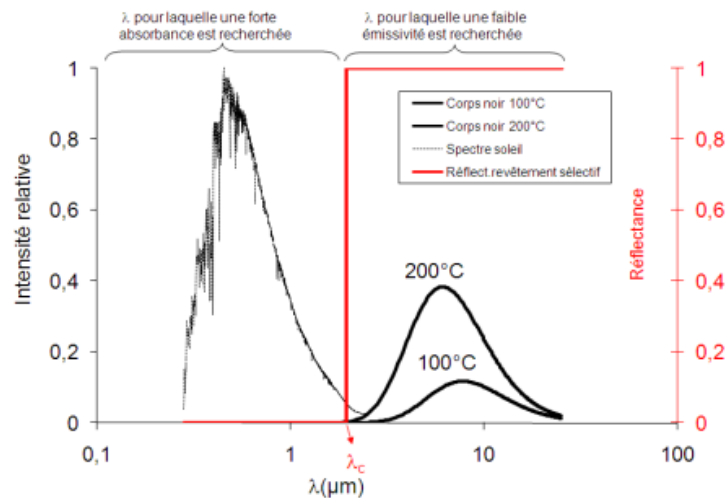


Figure 31 : Intensité relative du spectre solaire et du rayonnement d'un corps noir à 100 et 200°C ; En rouge, le spectre de réflectance d'un absorbeur solaire sélectif idéal.<sup>2</sup>

Les revêtements sélectifs sont considérés avec de bonnes performances optiques lorsqu'ils possèdent une absorbance supérieure à 90% et une émittance inférieure à 10%<sup>114</sup>. L'absorbance solaire  $\alpha$  d'un revêtement est définie comme la fraction du rayonnement incident absorbé à sa surface :

$$\alpha = \frac{\int_{0,28}^{2,5} I_{sol}(\lambda) \cdot [1 - R(\lambda)] d\lambda}{\int_{0,28}^{2,5} I_{sol}(\lambda) d\lambda} \quad (17)$$

avec  $I_{sol}(\lambda)$  l'intensité du rayonnement solaire, défini par la norme ISO 9845-1 (1992),  $R(\lambda)$  la réflectance spectrale du matériau. Le minimum et le maximum de l'intégration correspondent au spectre solaire qui est compris entre 0,28 et 2,5  $\mu\text{m}$ .

L'émittance thermique  $\varepsilon$  d'un revêtement est définie comme le ratio entre la radiation émise à une température donnée et la radiation émise par un corps noir parfait à la même température :

$$\varepsilon = \frac{\int_{2,5}^{15,5} I_{corps\ noir}(\lambda, T) \cdot [1 - R(\lambda)] d\lambda}{\int_{2,5}^{15,5} I_{corps\ noir}(\lambda, T) d\lambda} \quad (18)$$

Si les pertes optiques sont uniquement considérées, c'est-à-dire sans prendre en compte les pertes thermiques par conduction et convection, l'efficacité du revêtement est déterminée selon l'équation suivante :

$$\eta = \alpha - \frac{\varepsilon}{XE_s} \sigma (T_a^4 - T_0^4) \quad (19)$$

- $X$  un facteur de concentration, appliqué lors de l'utilisation de miroirs qui focalisent le rayonnement solaire sur l'absorbeur. Dans le cas d'un panneau photothermique, il est égal à 1.
- $E_s$  la puissance moyenne de la radiation solaire parvenant sur Terre ( $1360 \text{ W.m}^{-2}$ )<sup>115</sup>.
- $\sigma$  la constante de Stefan-Boltzman ( $5,670374419 \cdot 10^{-8} \text{ W.m}^{-2} \cdot \text{K}^{-4}$ )<sup>116</sup>.
- $T_a$  et  $T_0$  sont respectivement la température du fonctionnement du revêtement et la température ambiante (K).

Pour obtenir un revêtement avec une efficacité supérieure à 90%, ce dernier doit avoir une absorption proche de 1 et une émissivité proche de 0.

Le calcul de la sélectivité a pour but d'estimer les performances d'un revêtement. Ils existent différentes formules pour calculer la sélectivité<sup>47,117,118</sup>. La plus couramment utilisée est présentée dans l'équation 20.

$$\text{Sélectivité} = \frac{\alpha}{\varepsilon} \quad (20)$$

### 3.1.2. Classification des revêtements solaires sélectifs

Différents matériaux ou combinaisons de matériaux sont utilisés pour produire des revêtements solaires sélectifs. La figure 32 présente les différents revêtements qui seront détaillés par la suite.

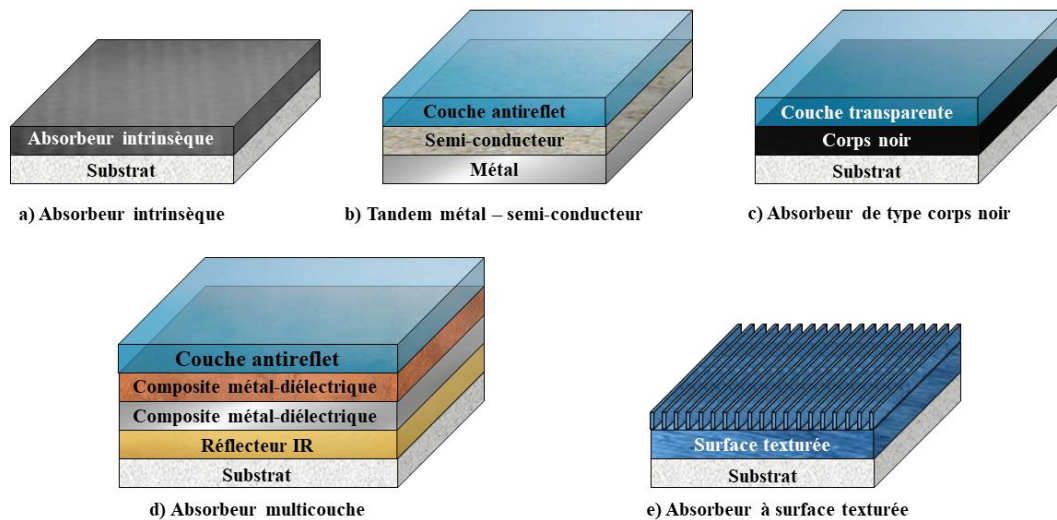


Figure 32 : Schémas des différentes classes de revêtements solaires sélectifs

### 3.1.2.1. Absorbeur intrinsèque

L'absorbeur intrinsèque est composé d'une unique couche, déposée sur un substrat (Figure 32-a). Il possède naturellement une sélectivité optique que l'on trouve parmi les métaux de transition, les semi-conducteurs dopés ou les lanthanides (W, LaB<sub>6</sub>, silicium dopé au bore...) <sup>1</sup>. Un des composés le plus utilisés est le carbure d'hafnium (HfC). Il possède une faible émissivité ( $\varepsilon < 0,1$ ), mais une absorbance moyenne ( $\alpha \approx 0,7$ ). Il est principalement utilisé comme revêtement pour les absorbeurs solaires à haute température, car il possède un point de fusion élevée (3900°C) <sup>119</sup>.

### 3.1.2.2. Absorbeur tandem métal – semi-conducteur

Dans ce type de revêtement (Figure 32-b), chaque couche joue un rôle spécifique. Le semi-conducteur, avec une bande d'énergie interdite proche de 0,5 eV (2,5  $\mu\text{m}$ ), absorbe le rayonnement solaire. La couche métallique est utilisée comme réflecteur infrarouge pour minimiser l'émissivité <sup>120</sup>. Généralement, ce type d'absorbeur est surmonté d'une couche antireflet. Elle minimise la perte d'intensité lumineuse liée à la réflexion des rayons solaires incidents. Il est possible d'oxyder la surface d'un métal pour former une couche d'oxyde semi-conductrice. Cependant, lorsque cette couche est exposée à l'air et à de hautes températures, elle continue de croître au cours du temps et finit par détériorer les propriétés optiques du revêtement. Afin de prévenir la diffusion des atomes entre les deux couches, une couche « barrière » d'oxyde de chrome (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) peut être ajoutée <sup>121</sup>.

### 3.1.2.3. Absorbeur de type corps noir

Le revêtement (Figure 32-c) est composé d'un matériau ayant les propriétés optiques et thermiques proches de celles d'un corps noir, recouvert par un matériau transparent qui est généralement un semi-conducteur dopé (SnO : F, SnO<sub>2</sub> : Sb, ZnO : Al) <sup>1</sup>. Ce type de revêtement présente une faible sélectivité optique à cause de son émissivité élevée dans l'infrarouge lointain. Néanmoins, son faible coût de production fait qu'il est largement utilisé dans le domaine des panneaux photothermiques basse température <sup>122</sup>.

#### **3.1.2.4. Absorbeur multicouche**

Les absorbeurs multicouches (Figure 32-d) sont constitués de couches de matériaux diélectriques et de métaux semi-transparents, empilées les unes sur les autres. Le matériau diélectrique absorbe la lumière visible et la couche métallique réfléchit le rayonnement infrarouge. La superposition de ces couches crée un phénomène d'interférences parmi les différentes ondes lumineuses qui traversent le revêtement. Les interférences destructives limitent la réflexion de la lumière et améliorent l'absorption du revêtement. Ce type d'absorbeur est généralement recouvert d'une couche antireflet, afin d'améliorer la transmission de la lumière à la couche absorbante <sup>123</sup>. Cependant, ils comportent deux problèmes majeurs : le premier est leur coût de fabrication élevé, le second est leur durabilité à haute température. Au cours du temps, la couche métallique s'oxyde, les atomes diffusent à travers les différentes couches et les contraintes thermomécaniques déforment l'interface entre les couches. Ses différents phénomènes ont pour effet de diminuer la sélectivité optique du revêtement.

#### **3.1.2.5. Absorbeur à surface texturée**

La texturation de la surface d'un absorbeur par des irrégularités (pores, dendrites, sillons) est un moyen d'augmenter l'absorbance, par réflexion multiple du rayonnement solaire, tout en conservant une faible émissivité (Figure 32-e). Cependant, cette sélectivité spectrale n'est possible que si ces irrégularités de surface ont une dimension compatible avec la longueur d'onde du rayonnement incident <sup>123</sup>. La texturation de surface est réalisée *via* dépôt CVD/PVD, gravure laser, nanoimpression ou encore photolithographie par rayon X. <sup>1</sup>. Cependant, ce type d'absorbeur est généralement couplé à un absorbeur multicouche et peu d'études sont centrées sur le développement d'un absorbeur unique à surface texturée. Sa conception s'arrête généralement au stade de la simulation <sup>124,125</sup>.

### **3.2. Les absorbeurs solaires dans la littérature**

Ces dernières années, plusieurs tendances se dégagent sur l'étude et le développement des absorbeurs solaires. La première est que la majeure partie des recherches sont basées sur les absorbeurs de type multicouches. La deuxième est qu'ils sont majoritairement dédiés au domaine des hautes températures ( $> 400^{\circ}\text{C}$ ). C'est pourquoi ils sont principalement composés de matériaux céramiques, qui assurent la durabilité de leur sélectivité optique. La troisième concerne la méthode de mise en forme. Le dépôt physique en phase vapeur (PVD), comme la pulvérisation radiofréquence ou à arc, est la méthode de dépôt principalement employée pour produire les couches minces. Enfin, les absorbeurs parviennent à atteindre facilement une absorbance supérieure à 90%. Cependant, leur émissivité est élevée ( $\varepsilon \geq 0,1$ ) et reste un point à améliorer.<sup>126-129</sup>

Dans le contexte actuel du développement d'énergie décarbonée, il est intéressant d'étendre le domaine d'étude du photothermique à la gamme des moyennes températures. La durabilité de leurs propriétés optiques est supérieure, vu que les revêtements sont exposés à des contraintes environnementales moins importantes. Cette diminution de la température de travail permet d'étendre la gamme de matériau utilisable, tel que les nanotubes de carbone. Le tout réalisé *via* les méthodes de dépôts adaptées à la manipulation d'objets nanométriques, comme l'EPD.

### 3.2.1. Les nanotubes de carbone comme revêtement solaire sélectif

Différents auteurs se sont intéressés au développement de revêtements solaires sélectifs à base de nanotubes de carbone. Chen et Boström<sup>10</sup> ont déposé trois types de nanotubes multiparois commerciaux, fonctionnalisés avec un surfactant cathodique (T,N et P-CNT). Ils les ont déposés sur de l'aluminium *via* EPD et ont ensuite réalisé un traitement thermique à  $500^{\circ}\text{C}$ , pendant cinq minutes. L'analyse morphologique des dépôts à base de T-CNT montre qu'ils sont moins denses et plus rugueux ( $0,2 \mu\text{m}$  contre  $0,03 \mu\text{m}$ ) que les dépôts réalisés à partir des N et P-CNT.

Les épaisseurs optimales pour les T, P et N-CNT sont  $1,70 \mu\text{m}$ ,  $0,48 \mu\text{m}$  et  $0,23 \mu\text{m}$  respectivement. Les auteurs expliquent que la faible densité et la rugosité des dépôts de T-CNT sont défavorables à la création de phénomènes d'interférence dans le matériau, ce qui accroît son émissivité. Ainsi, les dépôts de T-CNT ont une sélectivité optique maximale de 2,9 ( $\alpha = 0,87$  et  $\varepsilon = 0,30$ ) contre 6,4 ( $\alpha = 0,90$  et  $\varepsilon = 0,14$ ) pour les dépôts de N et P-CNT. Une faible densité implique aussi une épaisseur plus importante de nanotubes, cela diminue la réflectance de l'aluminium et contribue à l'augmentation de l'émissivité de l'absorbeur à base de T-CNT. Ils supposent que ce type de nanotube n'a pas été correctement purifié ou que la concentration en surfactant est trop importante pour permettre un dépôt dans les meilleures conditions.

Selvakumar *et al.*<sup>78</sup> ont réalisé, en trois étapes, des absorbeurs tandem à base de nanotubes de carbone multiparois. Pour cela, ils ont utilisé une base d'acier inoxydable 304 recouvert d'une fine couche de titane (primaire d'adhérence). La première étape consiste à recouvrir le substrat par de

l'alumine (50 nm) *via* un dépôt CVD. À la suite de cette étape, leurs analyses XPS montrent que les atomes de titane ont diffusé dans la couche d'alumine et ils obtiennent un revêtement mixte AlTiO. Ensuite, l'alumine est recouverte à son tour, par pulvérisation, d'une couche de cobalt (catalyseur) d'un nanomètre d'épaisseur. Une fois le substrat prêt à être recouvert par les nanotubes, il est placé dans un réacteur CVD à 800°C. Du benzène est injecté et est utilisé comme source de carbone pour la croissance des nanotubes (Figure 33).

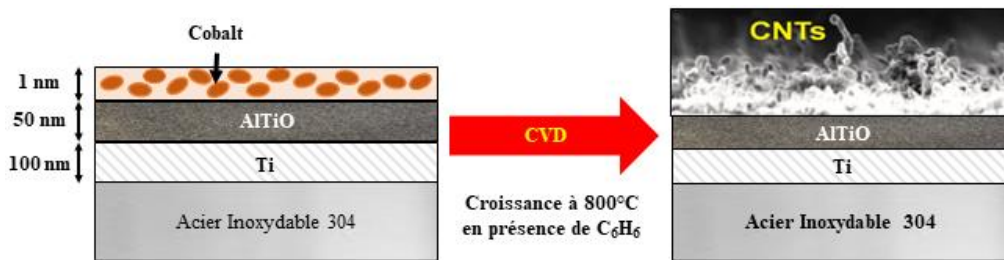


Figure 33 : Schéma de fabrication de l'absorbeur tandem <sup>78</sup>

Les revêtements obtenus sont décrits comme étant une forêt interconnectée, de nanotubes alignés aléatoirement. Les épaisseurs mesurées sont 0,36, 1,12 et 10  $\mu\text{m}$  pour un temps de dépôt de 3, 5 et 15 minutes respectivement. En réalisant une croissance verticale des nanotubes, les auteurs ont cherché à déterminer à partir de quelle épaisseur le revêtement perd sa sélectivité optique ( $\alpha \neq \varepsilon$ ) et devient un corps noir quasi parfait ( $\alpha \approx \varepsilon$ ). La Figure 34 expose la surface des revêtements et leur sélectivité optique, en fonction de leurs épaisseurs. Au-delà de 1,12  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, l'émissivité des dépôts devient équivalente à leur absorbance. Pour les auteurs, la sélectivité optique s'exprime tant que la longueur des nanotubes est inférieure ou égale à la profondeur de pénétration du rayonnement incident. À partir d'une épaisseur de 0,36  $\mu\text{m}$ , le revêtement commence à adopter le comportement d'un corps noir.

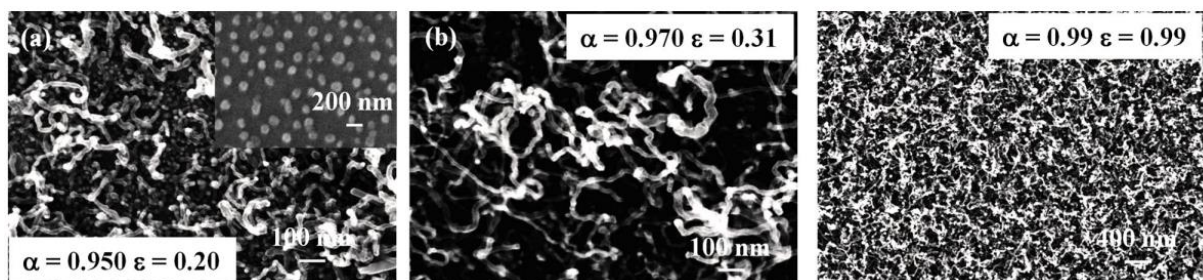


Figure 34 : Vue du dessus au M.E.B. des revêtements de nanotubes d'une épaisseur de a) 0,36  $\mu\text{m}$  b) 1,12  $\mu\text{m}$  et c) 10  $\mu\text{m}$  <sup>78</sup>

Selvakumar *et al.* proposent d'incorporer un ou plusieurs réflecteurs IR dans le substrat afin de diminuer l'émissivité du revêtement de 0,36  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. Cependant, cette étude n'apporte aucune donnée sur la masse volumique du dépôt et ne détermine pas avec précision l'épaisseur maximale à respecter pour conserver la sélectivité optique de l'absorbeur solaire. Il manque aussi des données sur

les propriétés optiques pour des épaisseurs inférieures à 0,36  $\mu\text{m}$ . La méthode de dépôt employée n'est peut-être pas adaptée pour contrôler efficacement la croissance des nanotubes.

Bera *et al.*<sup>130</sup> ont développé un revêtement sélectif à base de nanotube multiparois *via* un dépôt par pulvérisation. Pour cela, les nanotubes sont dispersés dans une solution organique (DMF) à laquelle est ajoutée une résine silicone. Ensuite, la solution est pulvérisée sur un substrat en inconel, suivie d'un traitement thermique à 350°C pendant 2h. Le silicone qui jouait le rôle de liant est converti en une matrice céramique, dans laquelle les nanotubes sont dispersés. Par la suite, est successivement déposée une couche d'ITO et de bohemite (AlOOH), *via* le même procédé employé pour les nanotubes (Figure 35). En fonction du volume de solution utilisée, les épaisseurs des dépôts de nanotubes sont de 3, 6, 9 et 12  $\mu\text{m}$ . L'absorption et l'émissivité de ces couches sont de 0,94 et 0,8 respectivement. Pour la suite de leur étude, les auteurs ont fait le choix de conserver une épaisseur de nanotubes équivalente à 6  $\mu\text{m}$ . Pour diminuer l'émissivité du revêtement, une couche de réflecteur IR (ITO), de 2  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, est déposée sur la couche de nanotube. L'émissivité du revêtement chute alors à 0,12, mais l'absorbance chute elle aussi à 0,72. Pour contrebalancer cette perte d'absorbance, une couche d'anti-réflecteur (AlOOH), d'une épaisseur de 600 nm, est ajoutée. Ainsi, l'épaisseur supplémentaire apporte un gain d'absorbance de 8% ( $\alpha = 0,80$ ) sans modifier son émissivité. Bera *et al.* ont mis en avant une méthode de fabrication complète d'un revêtement solaire sélectif à trois couches, pour le photothermique moyenne température. Cette méthode de production conserve une certaine simplicité, mais leurs résultats sont inférieurs à ceux obtenus par Chen et Boström<sup>10</sup>

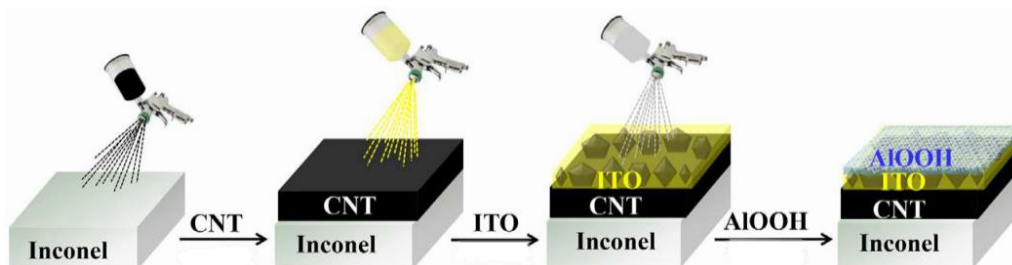


Figure 35 : Dépôt par pulvérisation des différentes couches du revêtement solaire sélectif<sup>130</sup>

Abendroth *et al.*<sup>113</sup> ont aussi étudié le dépôt de nanotubes mono et multiparois *via* pulvérisation, enrobé par une matrice de  $\text{SiO}_2$ . Les revêtements sont réalisés sur un substrat en cuivre. En amont, les nanotubes sont dispersés dans une solution aqueuse grâce à un tensioactif anionique (SDBS), avant d'être pulvérisés sur le substrat. Ensuite, la silice vient enrober le réseau de nanotubes, grâce à un procédé sol-gel, et forme le revêtement sélectif (Figure 36).



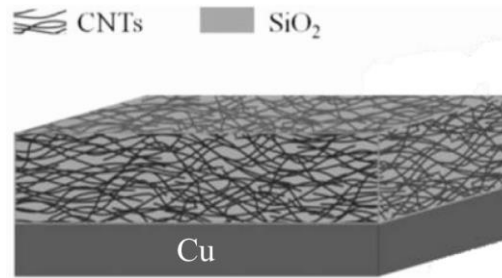


Figure 36 : Schéma de l'absorbeur sélectif silice/nanotubes <sup>113</sup>

Des dépôts avec différentes masses surfaciques en nanotubes ont été réalisés. Les mesures de la réflectance en fonction de la longueur d'onde (Figure 37) mettent en avant une influence de la charge en nanotubes déposée sur la longueur d'onde d'inversion. C'est-à-dire, plus la charge en nanotube est importante, plus la longueur d'onde à partir de laquelle la réflectance commence à croître pour atteindre une valeur supérieure à 90% est décalée vers le proche infrarouge. Cette inversion est d'autant plus « nette » pour les nanotubes monoparois. Par la suite, les auteurs ont déterminé la masse surfacique optimale pour les nanotubes mono et multiparois, soit 0,41 et 0,33 g/m<sup>2</sup> respectivement. Ils ont comparé leurs propriétés optiques avec celles de deux revêtements solaires sélectifs commerciaux : un à base de chrome noir ( $\alpha = 0,960$  et  $\varepsilon = 0,186$ ) et un cermet ( $\alpha = 0,960$  et  $\varepsilon = 0,186$ ). Les nanotubes multiparois ayant une réflectivité inférieure à celle des nanotubes monoparois, dans l'UV-vis, leur absorption est légèrement supérieure (0,921 contre 0,896). Cependant, le changement rapide de réflectance dans le proche infrarouge pour les nanotubes monoparois confère au revêtement une faible émission thermique. Ainsi, l'émissivité mesurée est quasi deux fois inférieure à celle mesurée avec les nanotubes multiparois (0,054 contre 0,092). Les auteurs concluent pour les nanotubes monoparois, qu'ils sont de bons candidats pour la conception de panneaux photothermiques moyenne température, grâce à leur sélectivité optique, leur stabilité thermique et le faible coût de production du revêtement. Par contre, l'étude n'apporte aucune donnée sur la densité ou l'épaisseur des revêtements.

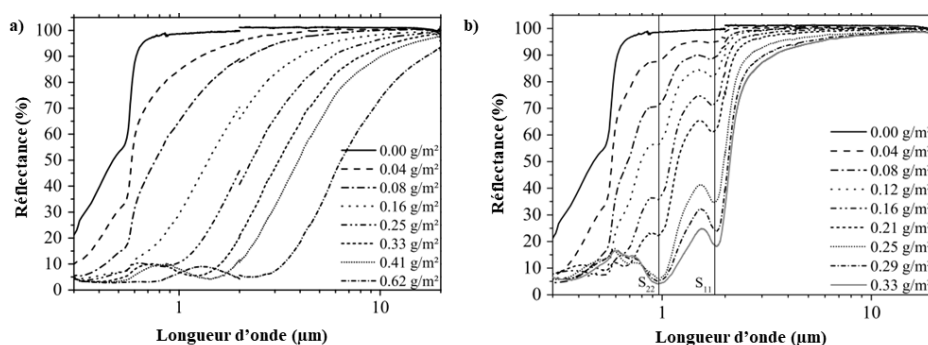


Figure 37: Réflectivité en fonction de la charge en nanotube a) multiparois b) monoparois <sup>113</sup>

Martinez *et al.*<sup>131</sup> proposent une approche originale et intéressante. Dans leurs études, ils utilisent des nanotubes multiparois VANTA qui ont croient sur un wafer de silicium oxydé, *via* CVD (Figure 38-a). En fonction des paramètres de synthèse, la longueur des nanotubes varie entre 100 et 550  $\mu\text{m}$ . Par

la suite, ils déposent les nanotubes par lamination, à la surface d'un collecteur solaire tubulaire (Figure 38-b).

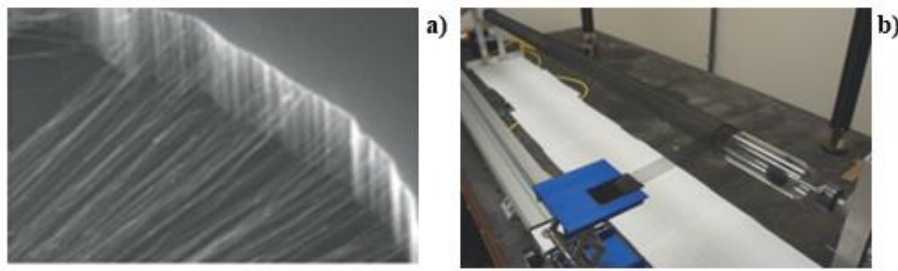


Figure 38 : a) nanotubes VANTA, b) système de dépôt des nanotubes par lamination <sup>131</sup>

Par la suite, ils ont déposé entre 3 et 10 couches de nanotubes à la surface du tube. Il remarque que 5 couches suffisent à limiter la réflectance à une valeur inférieure à 3%, dans le domaine de l'UV-Vis-NIR. Ainsi, leur absorbeur solaire a une absorbance d'environ 0,98, pour une émissivité d'environ 0,70. Lors des essais de vitesse de chauffage de l'eau, les meilleures performances sont obtenues pour les revêtements produits à partir de nanotubes d'une longueur de 380  $\mu\text{m}$ . Les auteurs supposent que ces résultats sont liés à la méthode de synthèse des nanotubes. À partir d'une certaine longueur, des défauts d'alignements entraînent leurs chevauchements lors de l'étape de lamination, ce qui réduit la conductivité thermique des revêtements. Les mesures d'efficacité des absorbeurs solaire montrent que leur émissivité élevée est un désavantage majeur. Avec l'augmentation de la température de l'eau dans l'absorbeur solaire, l'efficacité chute rapidement en dessous de 70%, pour une température maximale de 90°C. Évidemment, cette efficacité est en lien direct avec la puissance de chauffage (*i.e.* intensité du rayonnement solaire).

**Le dépôt électrophorétique est un procédé de mise en forme particulièrement efficace pour la manipulation de nanoparticules et le recouvrement uniforme de pièces ayant des formes complexes, le tout avec une certaine simplicité. Ainsi, il est possible de produire des couches minces d'une épaisseur allant de quelques nanomètres jusqu'à plusieurs micromètres. Pour parvenir à un contrôle optimal du dépôt, il est possible de modifier les caractéristiques de la suspension colloïdale ou bien des paramètres du procédé de dépôt électrophorétique. Le pH, la composition du solvant, la concentration en particules et en dispersant sont autant de caractéristiques qui permettent de maintenir la suspension stable au cours du temps. Par la suite, leurs ajustements (tout en conservant la stabilité de la suspension) modifient la vitesse de déplacement et de coagulation des colloïdes, lorsqu'ils seront soumis à un champ électrique. En fonction de ces choix, la couche mince obtenue aura des caractéristiques variables (épaisseur, densité, homogénéité...). D'autres paramètres en lien avec le procédé d'électrodéposition (durée de dépôt, différence de**

**potentiel appliqué, distance entre les électrodes, séchage) ont également une influence importante sur les caractéristiques du revêtement final.**

**La structure finale de l'absorbeur solaire lui confère sa sélectivité optique. Le contrôle des deux étapes précédentes est primordial afin de modifier son absorbance et son émissivité. Suite à l'optimisation des paramètres exposés dans ce chapitre, il est tout à fait envisageable de parvenir à un revêtement solaire sélectif de qualité commerciale. Toutefois, la nature du matériau qui compose l'absorbeur solaire est également déterminante. Les nanotubes de carbone paraissent être de bons candidats pour cette application. Ils possèdent de bonnes propriétés d'absorption des rayonnements dans le domaine de l'UV-Vis-NIR du fait de leur couleur et de leur taille qui permet d'ajuster la longueur d'onde de coupure. En outre, ils ont des propriétés mécaniques remarquables, néanmoins leur durabilité dans les conditions de fonctionnement d'un panneau photothermique demande à être précisée. Depuis 30 ans environ, leur intégration dans des dispositifs optiques, ou électroniques, est en constante augmentation. Ils jouissent aussi d'un engouement récent autour de leur forme VANTA, afin de créer un corps noir parfait.**

**Peu de travaux ont été réalisés sur le développement d'absorbeurs solaires sélectifs à base de nanotubes de carbone. Par ailleurs, la réalisation de films minces de nanotubes de carbone par électrodéposition est un champ d'investigation relativement vierge. Les travaux présentés dans cette thèse sont construits autour de ces deux axes de recherche.**



## **Chapitre II : Matériels et méthodes**

## Table des matières du chapitre II

<b>1. Techniques expérimentales de caractérisations .....</b>	<b>69</b>
1.1. Analyse thermogravimétrique (ATG) .....	69
1.2. Spectrométrie de fluorescence X (FX) <sup>132</sup> .....	69
1.3. Spectroscopie Raman <sup>102,134</sup> .....	70
1.4. Microscopie électronique <sup>135</sup> .....	71
1.4.1. Principe .....	71
1.4.2. Préparation des échantillons et appareillages .....	72
1.5. Adsorption-désorption de gaz <sup>137</sup> .....	73
1.5.1. Principe .....	73
1.5.2. Détermination de l'aire spécifique .....	75
1.6. Diffusion dynamique de la lumière <sup>138</sup> .....	76
1.7. Vélocimétrie à laser Doppler <sup>138</sup> .....	77
1.8. EDX-X-Film.....	79
1.9. Réflectivité des rayons X <sup>139</sup> .....	80
1.10. Microscopie à force atomique <sup>141,142</sup> .....	81
1.11. Mesure de la teneur en soufre <sup>144,145</sup> .....	82
1.12. Mesure des propriétés optiques des absorbeurs « tandems » .....	83
1.12.1. Spectrophotométrie UV-Vis-NIR .....	83
1.12.2. Spectrophotométrie IR .....	83
<b>2. Préparation des revêtements par EPD .....</b>	<b>84</b>
2.1. Les électrodes .....	84
2.2. Dispositif EPD.....	85
2.3. Démarche expérimentale.....	85

## 1. Techniques expérimentales de caractérisations

### 1.1. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique d'analyse qui permet de mesurer la variation de la masse d'un échantillon en fonction de la température ou du temps dans une atmosphère contrôlée. Il est possible de coupler cette technique avec d'autres méthodes d'analyses telles que la calorimétrie ou la spectrométrie de masse. Cette technique d'analyse permet de détecter, via une microbalance, les différentes transformations (évaporation, sublimation, oxydation...), subit par un échantillon soumis à un régime de température.

Les mesures ATG ont été réalisées avec un appareil Mettler Toledo TG et avec le logiciel STARe Software V 13.00. Les mesures ont été effectuées avec un creuset en alumine de 150  $\mu\text{L}$ . Les pertes de masses ont été mesurées pour une température comprise entre 25°C et 1 000°C, avec une rampe de montée en température de 5°C par minute. Ensuite, le creuset est refroidi à une vitesse de 30°C par minute, sous un flux d'air.

### 1.2. Spectrométrie de fluorescence X (FX) <sup>132</sup>

Cette méthode d'analyse permet d'obtenir la composition chimique élémentaire qualitative ou quantitative d'un échantillon. Pour cela, l'échantillon est bombardé par des photons émis d'un tube à rayon X. Sous ce flux de photon, les électrons appartenant aux couches internes des nuages électroniques des atomes, qui constituent l'échantillon, sont éjectés. Il s'agit de la phase d'absorption du rayonnement primaire. Les atomes sont ionisés et se retrouvent dans un état instable. Par la suite, il se produit une réorganisation des couches internes du nuage par transition électronique, c'est-à-dire, que les électrons des couches supérieures vont combler les lacunes produites par les photons X. Alors, il se produit la phase d'émission qui donne lieu à deux phénomènes. Dans le premier cas, la relaxation électronique peut libérer une énergie sous la forme d'un rayonnement X. Dans le second cas, cette énergie est transférée à un autre électron qui sera éjecté du nuage électronique de l'atome, ce sont les électrons Auger (Meitner). L'énergie qui lie les électrons à un atome est propre à chaque élément chimique. C'est pourquoi les rayons X émis sont caractéristiques de chaque élément. Afin d'identifier clairement les transitions énergétiques entre les différents niveaux électroniques, on utilise la notation de Siegbahn. Chaque transition est notée  $E_x$ , où E correspond au niveau de la couche électronique qui a perdu un électron (K, L, M...) et x la position de la couche électronique qui fournit l'électron. Si cette dernière est adjacente à la couche où se situe la lacune, on utilise la lettre  $\alpha$ , sinon on utilise la lettre  $\beta$ . Par exemple, si un électron est arraché de la couche K et que la lacune est comblée par un électron de la

couche L, cette transition est notée  $K_{\alpha}$ . Si l'électron provient de la couche M, elle est notée  $K_{\beta}$  (Figure 39).

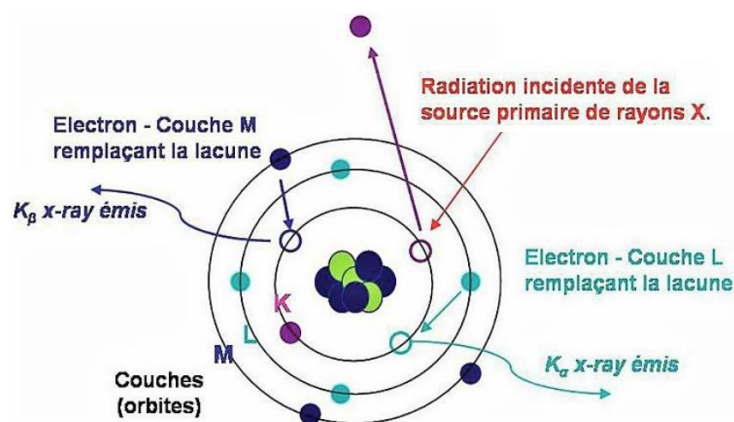


Figure 39 : Schémas du principe de la fluorescence X <sup>133</sup>

À partir de l'équation 21, il est possible de relier la longueur d'onde du photon émis à la transition énergétique qui lui est propre.

$$\lambda = \frac{h \cdot c}{E} \quad (21)$$

avec  $\lambda$  la longueur d'onde du photon émis (m),  $h$  la constante de Planck ( $6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}^{-1}$ ),  $c$  la célérité de la lumière dans le vide ( $3 \cdot 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ), et  $E$  l'énergie du photon (eV).

### 1.3. Spectroscopie Raman <sup>102,134</sup>

Lorsqu'un matériau est perturbé par un rayonnement monochromatique incident, comme celui d'un laser, il réémet de la lumière à la même énergie (diffusion élastique) et à des énergies décalées (diffusion inélastique). La spectroscopie Raman est une mesure de la lumière diffusée inélastique par le matériau. Les spectres Raman regroupent l'intensité de cette lumière en fonction du décalage Raman, donné par la formule suivante :

$$\Delta(1/\lambda_{i,s}) = \frac{10^7}{\lambda_s} - \frac{10^7}{\lambda_i} \quad (22)$$

avec  $\Delta\lambda_{i,s}$  le décalage de longueur d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ ),  $\lambda_s$  la longueur d'onde du faisceau diffusée (nm) et  $\lambda_i$  la longueur d'onde du faisceau incident (nm).



Le spectromètre Raman est composé d'un laser rouge ( $\lambda_R = 633$  nm), d'un laser vert ( $\lambda_V = 532$  nm), d'une caméra CCD, d'un filtre coupe-bande et d'un microscope confocal. Les spectres Raman des nanotubes ont été acquis pendant une durée de 15 s, avec le laser vert et un grossissement de x10.

## 1.4. Microscopie électronique <sup>135</sup>

### 1.4.1. Principe

Un des problèmes majeurs de la microscopie optique est son pouvoir de résolution, qui est au maximum de l'ordre de grandeur des longueurs d'onde du domaine visible. Un moyen de s'affranchir de cette limitation est l'utilisation de la microscopie électronique. Son principe repose sur l'interaction électron-matière. Pour cela, l'échantillon est placé sous un faisceau d'électrons avec une faible longueur d'onde, traité par un ensemble de lentilles électroniques, afin d'obtenir un pouvoir de résolution pouvant aller jusqu'à quelques angströms. Il existe divers types de microscopes, selon que l'objet est massif et observé en surface (microscope à réflexion), ou mince et observé en épaisseur (microscope en transmission). Tous ces types de microscopes disposent d'un système d'éclairage similaire, afin de projeter les électrons vers l'échantillon, mais ils diffèrent au niveau du système et de la zone de collection du signal.

Dans le cas de la microscopie électronique à balayage (MEB), les électrons secondaires proviennent de l'extrême surface de l'échantillon, ils sont arrachés par choc inélastique et permettent d'observer sa topographie. Les électrons rétrodiffusés sont issus du faisceau primaire. Par interaction élastique ou quasi élastique, il permet d'observer un contraste élémentaire dans le matériau. Enfin, des rayons X sont émis par l'échantillon (Figure 40-a). Grâce à un spectromètre de rayons X à dispersion d'énergie, il est possible d'identifier et de quantifier les différents éléments qui composent un matériau.

Dans le cas de la microscopie électronique en transmission (MET), ce sont les électrons qui ont réussi à traverser l'échantillon qui permettent de l'imager. C'est pourquoi l'échantillon doit être suffisamment fin ( $< 100$  nm). Une partie des électrons du faisceau incident seront diffusés par l'échantillon. L'utilisation d'un diaphragme, entre l'échantillon et le détecteur, à différentes positions permet de filtrer le type d'électrons (transmis ou diffus) collecté par le détecteur. Sur la Figure 40-b, le détecteur en position 1 collecte les électrons transmis (champ clair). En position 2, il collecte les électrons diffusés par l'échantillon (champ sombre).

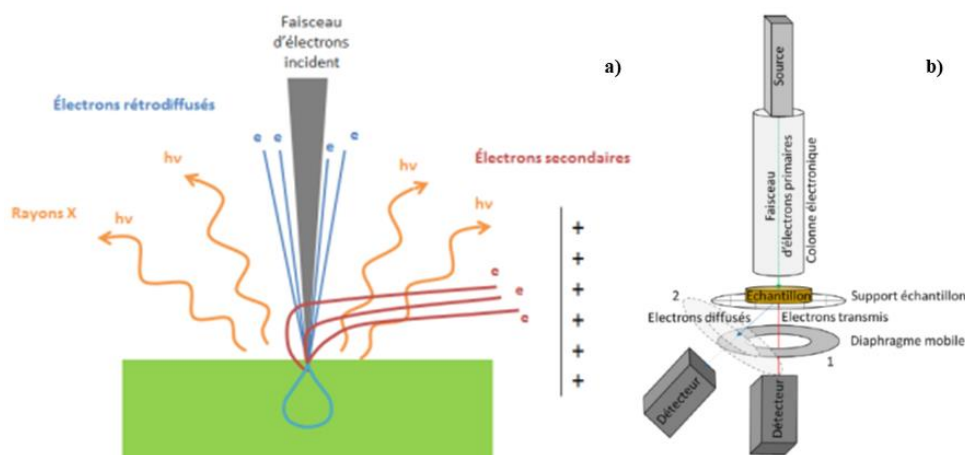


Figure 40 : a) Schémas des différentes émissions électroniques et électromagnétiques, suite à l'interaction électrons-matière, b) schémas d'un MET<sup>2,136</sup>

### 1.4.2. Préparation des échantillons et appareillages

Les images ont été acquises sur deux microscopes électroniques. Le premier est un MEB Quanta 200 FEG<sup>®</sup> et le second un Tescan Vega 3<sup>®</sup>. Le MEB Quanta à l'avantage de possède une meilleure résolution et un zoom plus important. Il a principalement été utilisé pour réaliser les premières investigations sur les dépôts (morphologie et épaisseur). Cependant, du fait de sa disponibilité réduite et de sa chambre d'analyse importante, il permet d'analyser une faible quantité d'échantillons par heure. Le MEB Tescan possède une résolution et un zoom moins important. Néanmoins, ces deux dernières caractéristiques sont suffisantes pour réaliser les mesures d'épaisseur sur les revêtements. De plus, sa disponibilité et sa plus petite chambre d'analyse permettent d'analyser en plus grand nombre d'échantillons, en comparaison avec le MEB Quanta. Le MET Jeol 2200 FS est présent sur la plateforme d'analyse et de caractérisation Balard à Montpellier. Il est équipé d'un canon à émission de champs de 200 kV, d'un détecteur à champs clairs et champ sombre, ainsi qu'un EDX et d'une caméra CCD.

Les poudres ont été dispersées par ultrasons pendant 15 minutes, dans une solution d'éthanol absolu. Ensuite, ils ont été déposés sur une grille d'observation en cuivre à 400 mailles surmonté d'un film de carbone.

Dans la suite de ce manuscrit, le terme « clivé » est employé pour définir une coupe longitudinale des échantillons. Ainsi, ils sont positionnés horizontalement sur un porte-échantillon et les revêtements sont observés par MEB. Les mesures d'épaisseurs sont réalisées sur 5 zones, puis les images sont traitées par le logiciel ImageJ<sup>®</sup> afin d'en déterminer la valeur moyenne.

## 1.5. Adsorption-désorption de gaz <sup>137</sup>

### 1.5.1. Principe

L'adsorption de gaz, généralement réalisée avec de l'azote à une température de 77K, constitue une technique de choix pour la détermination la surface spécifique d'un matériau, ainsi que le volume et la distribution en taille des pores qui le compose. Cette technique non destructive est basée sur la physisorption réversible de molécules à la surface d'un substrat. Pour cela, un échantillon est placé dans une cellule d'analyse et est préalablement tiré sous vide. Ensuite, le gaz est introduit par palier, sous pression atmosphérique et à température constante, dans la cellule d'analyse. Entre chaque injection, un délai est appliqué pour que la pression dans la cellule s'équilibre, afin de permettre au gaz de s'absorber à la surface du matériau. L'adsorption s'effectue à des pressions relatives d'équilibre d'autant plus faibles que l'attraction entre le gaz et le matériau est forte. L'opération se répète jusqu'à atteindre la pression de vapeur saturante du gaz. La mesure de la quantité de gaz introduits en fonction de la pression relative dans la cellule représente l'isotherme d'adsorption. Ensuite, les mesures sont répétées dans le sens inverse. C'est-à-dire qu'une quantité de gaz est retirée entre chaque palier. À la fin de cette opération, la quantité de gaz restante en fonction de la pression relative représente l'isotherme de désorption. La combinaison des deux mesures permet d'obtenir une isotherme d'adsorption-désorption.

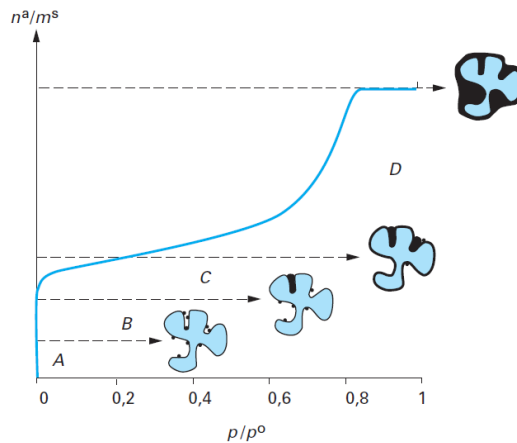


Figure 41 : Schémas d'une isotherme d'adsorption d'un matériau poreux <sup>137</sup>

L'analyse de la forme des isothermes permet d'obtenir des renseignements sur le type de porosité qui compose le matériau analysé. La Figure 41 schématise les différents domaines qui peuvent être retrouvés dans une isotherme d'adsorption :

**Domaine A** : L'adsorption se produit en premier lieu sur les « centres les plus actifs » de la surface constituée par des défauts cristallins, des impuretés, etc. On dit alors que les interactions mises en jeu sont « spécifiques »

**Domaine B :** Lors des premières injections de gaz dans la cellule, ce sont les micropores les plus étroits qui se remplissent.

**Domaine C :** Lorsque l'adsorption de gaz augmente linéairement en fonction de la pression relative, il se produit une adsorption monomoléculaire. À la fin de ce domaine, on considère que la surface du matériau est recouverte par une unique couche de molécules adsorbées.

**Domaine D :** Dans ce domaine, la couche de molécules adsorbées s'épaissit progressivement, l'adsorption est multimoléculaire. À partir d'une certaine pression, on peut observer une augmentation plus rapide de l'adsorption, due au phénomène de condensation capillaire dans les mésopores. Une fois la pression de vapeur saturante atteinte ( $P/P_0 = 1$ ), le gaz se liquéfie. Par conséquent, la quantité de gaz adsorbés tend vers l'infini.

L'allure de l'isotherme d'adsorption et de la boucle d'hystérésis obtenue à la désorption, sont des bons révélateurs des caractéristiques texturales du matériau étudié. Elles sont classées en différentes catégories et présentées dans la Figure 42.

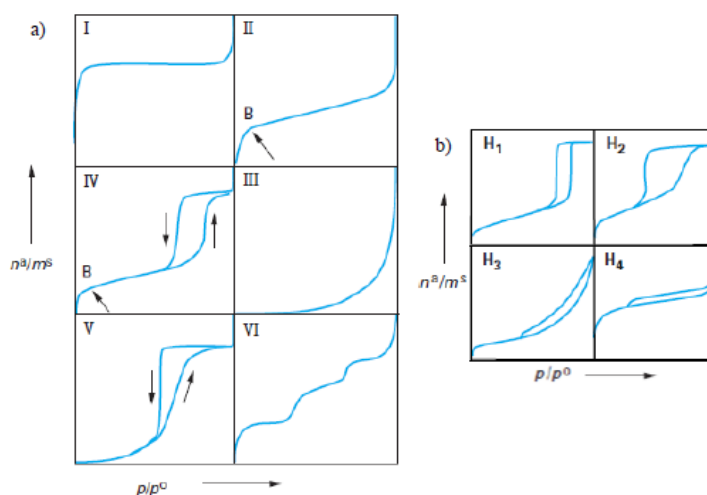


Figure 42 : Classification IUPAC a) des isothermes, b) des boucles d'hystérésis obtenues par adsorption-désorption d'azote à 77K <sup>137</sup>

Cette classification vise à rattacher chaque isotherme à un type standard de matériaux. L'isotherme de type I est obtenue pour des absorbants ayant uniquement des micropores (diamètre inférieur à 2 nm). L'isotherme de type II est caractéristique des matériaux non poreux ou macroporeux, où se produit une adsorption multimoléculaire à leur surface. L'isotherme de type IV a une allure similaire à celle de type II pour les faibles pressions relatives ( $P/P_0 < 0,42$ ). Elle est attribuée aux matériaux possédant des mésopores, dans lesquelles se produit une condensation capillaire. Les isothermes de type III et V sont beaucoup plus rares. Elles témoignent d'une faible interaction entre l'adsorbant et l'adsorbat et sont observées dans le cas de l'adsorption de vapeur d'eau par une surface hydrophobe. Enfin, l'isotherme de type VI est observée dans le cas des surfaces énergétiquement homogènes, sur lesquelles les couches

adsorbées se forment les unes après les autres. En réalité, les isothermes d'adsorption sont généralement des isothermes composites, révélant la complexité des adsorbants étudiés. Il en va de même pour les boucles d'hystérésis. Cette classification est un guide général afin d'orienter au mieux l'analyse mathématique des isothermes d'adsorption-désorption. Ainsi, les boucles H<sub>1</sub> et H<sub>2</sub> sont liées à l'isotherme de type IV. Elles sont observées dans le cas d'une distribution très étroite de mésopores (H<sub>1</sub>), pouvant être en intercommunication (H<sub>2</sub>). Les boucles d'hystérésis H<sub>3</sub> et H<sub>4</sub> sont associées aux isothermes de type II, sans pallier de saturation, et ne sont pas toujours reproductibles. Elles sont observées pour les adsorbants ayant une structure non rigide comme l'argile (H<sub>3</sub>), ou composés de feuillets entre lesquels peut se produire une condensation capillaire (H<sub>4</sub>).

### 1.5.2. Détermination de l'aire spécifique

À partir des isothermes d'adsorption-désorption d'azote à 77K, il est possible d'estimer la surface d'un matériau recouvert par une monocouche d'adsorbant. Le modèle le plus couramment utilisé pour extraire cette valeur est celui établi par Brunauer, Emmett et Teller. Il se traduit par l'équation 23, applicable pour les pressions relatives  $P/P_0 < 0,35$ , appelée équation transformée BET.

$$\frac{1}{n_{ads} \cdot \left(1 - \frac{P}{P_0}\right)} = \frac{1}{n_m \cdot C} + \left(\frac{C-1}{n_m \cdot C}\right) \cdot \left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (23)$$

avec  $n_{ads}$  la quantité de gaz adsorbés (mol.g<sup>-1</sup>),  $\frac{P}{P_0}$  la pression relative,  $n_m$  la quantité de gaz nécessaire à la formation d'une couche monomoléculaire de gaz adsorbé (mol.g<sup>-1</sup>) et  $C$  la constante liée à l'énergie molaire d'adsorption.

$C$  et  $n_m$  sont définis par l'équation 24 :

$$C = \frac{a}{b} + 1 \text{ et } n_m = \frac{1}{b \cdot C} \quad (24)$$

avec  $a$  le coefficient directeur et  $b$  l'ordonnée à l'origine de la droite obtenue à partir de l'équation transformée BET

Après avoir déterminé la quantité de gaz nécessaires pour former une couche monomoléculaire et en connaissant la surface occupée par une molécule de gaz adsorbé, il est possible de déterminer l'aire spécifique BET du matériau avec l'équation 25 :

$$A_{BET} = n_m \cdot \sigma_m \cdot N_A \quad (25)$$

avec  $n_m$  la quantité de gaz nécessaire pour former une couche monomoléculaire de gaz adsorbé ( $\text{mol.g}^{-1}$ ),  $\sigma_m$  la surface occupée par une molécule de gaz adsorbée ( $0,162 \text{ nm}^2$  pour le  $\text{N}_2$  à  $77 \text{ K}$ ) et  $N_A$  le nombre d'Avogadro.

Il faut noter que cette théorie est applicable chaque fois qu'un adsorbant permet d'obtenir une isotherme d'adsorption de type II ou IV, pour lesquelles la condensation capillaire n'est observée qu'à des pressions  $P/P_0$  supérieur à  $0,35$ . Pour les isothermes composites (type I + II, type I + IV...), l'équation transformée BET s'applique à un domaine plus restreint. Par conséquent, on parle « d'aire spécifique BET équivalent », afin de signifier que cette valeur a été calculée en faisant l'hypothèse que dans les micropores, la couche monomoléculaire se forme de la même façon que sur une surface plane.

### 1.6. Diffusion dynamique de la lumière <sup>138</sup>

La diffusion dynamique de la lumière est une technique non destructive qui permet de mesurer la taille des particules en suspension. Elle est basée sur la mesure de l'intensité de la lumière diffusée par des colloïdes, soumis au mouvement brownien. Pour cela, un laser d'une longueur d'onde comprise entre  $400$  et  $700 \text{ nm}$  vient illuminer la suspension. En fonction de la taille des particules, la viscosité et la température de la solution, l'intensité de la lumière diffusée fluctue au cours du temps (Figure 43).

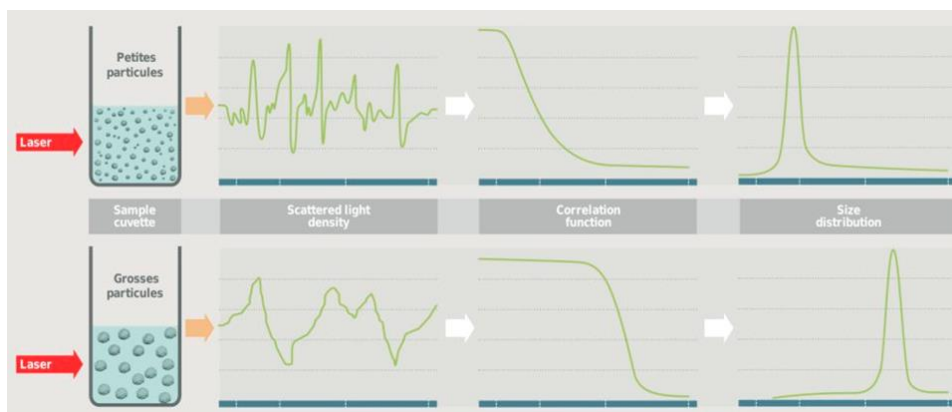


Figure 43 : Schémas de la mesure de la distribution de taille de particules, à partir la fonction de corrélation <sup>138</sup>

L'intensité totale du signal mesurée est comparée dans le temps, via une fonction d'autocorrélation :

$$g^2(\delta t) = (I(t).I(t + \delta t)) \quad (26)$$

Dans les premiers temps ( $\mu\text{s}$ ) de la mesure, l'intensité du signal varie peu. La corrélation du signal est proche de 1. Par la suite, l'intensité du signal varie et la corrélation du signal tend vers 0, pour  $t = \infty$ . La courbe de corrélation est modélisée via une exponentielle décroissante, et permet de déterminer un temps caractéristique de décroissances appelé temps de relaxation ( $\tau$ ). Il est directement relié au coefficient de diffusion selon les deux équations suivantes :

$$\frac{1}{\tau} = D_T \cdot q^2 \text{ et } q = \frac{4 \cdot \pi \cdot n}{\lambda_0} \cdot \sin \frac{\theta}{2} \quad (27)$$

avec  $D_T$  le coefficient de diffusion,  $q$  le vecteur d'onde,  $n$  l'indice de réfraction du milieu,  $\lambda_0$  la longueur d'onde du laser et  $\theta$  l'angle de diffusion.

Une fois le coefficient de diffusion obtenu, le diamètre hydrodynamique ( $D_h$ ) est calculé à partir de la relation de Stokes-Einstein (équation 28), qui suppose que les particules sont des sphères parfaites. Le logiciel fournit directement la distribution de taille des particules.

$$D_h = \frac{K_b \cdot T}{3 \cdot \pi \cdot \eta \cdot D_T} \quad (28)$$

avec  $K_b$  la constante de Boltzmann,  $T$  la température de la suspension et  $\eta$  la viscosité dynamique de la suspension.

Les mesures sont effectuées avec un Zêta Sizer NanoZS<sup>®</sup> de la marque Malvern<sup>®</sup>. Environ un millilitre de la suspension est introduit dans une cuvette en polystyrène. Ensuite, la cuvette est positionnée dans l'appareil et maintenue à une température constante *via* un dispositif Peltier. Le laser utilisé pour les mesures a une longueur d'onde de 632 nm. La détection de l'intensité lumineuse diffusée se fait à un angle de 173°. À cet angle, le laser ne traverse pas la totalité de l'échantillon, ce qui permet d'effectuer des mesures dans des suspensions avec une concentration légèrement plus importante. Il permet aussi de limiter les effets de diffusion multiple, induits par la présence d'impureté dans la suspension. Les variations d'intensité sont mesurées par un détecteur photodiode à avalanche. Par la suite, le logiciel extrait le diamètre des particules à partir du temps de relaxation.

## 1.7. Vélocimétrie à laser Doppler <sup>138</sup>

La vélocimétrie à laser Doppler est une technique qui consiste à mesurer la vitesse de déplacement de colloïdes, soumis à un champ électrique. Le déplacement des particules résulte de la présence de charge électrique à leurs surfaces.

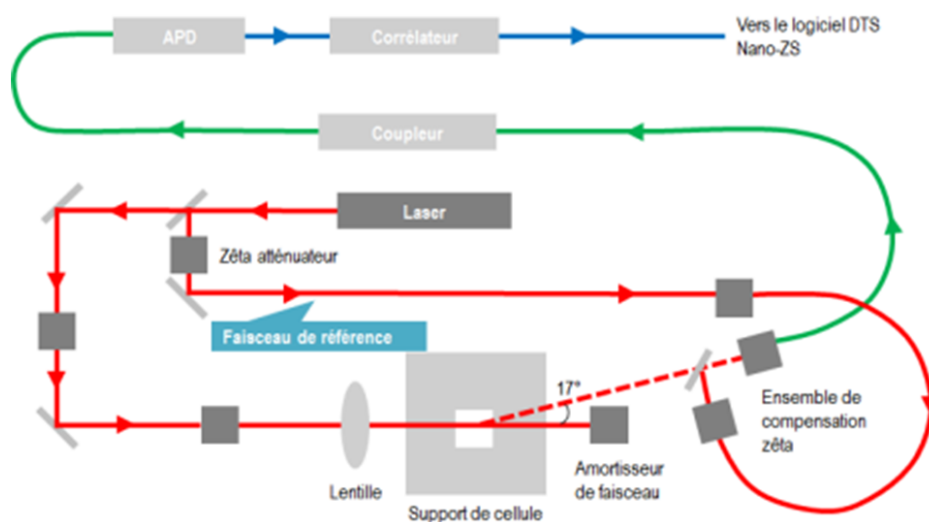


Figure 44 : Schémas d'un dispositif d'électrophorèse à laser Doppler <sup>138</sup>

La mesure est effectuée avec un laser d'une longueur d'onde de 635 nm. Le signal laser est scindé en deux, afin de produire un faisceau incident et de référence. Le faisceau incident traverse la suspension et la lumière diffusée est collectée à un angle de 17°. Un atténuateur est utilisé pour réguler l'intensité du signal qui traverse l'échantillon, afin d'améliorer la diffusion de la lumière. Lorsqu'un champ électrique est appliqué dans la cellule de mesure, toutes les particules en mouvement dans la zone d'analyse entraînent une fluctuation de l'intensité lumineuse. Cette fluctuation génère un décalage de fréquence entre le faisceau incident et le faisceau de référence. Il est proportionnel à la vitesse de déplacement des colloïdes. Ensuite, ces signaux sont couplés et corrélés, afin que le logiciel Zetasizer<sup>®</sup> puisse extraire la mobilité électrophorétique des colloïdes (Figure 44). À partir de l'équation de Henry (cf. chapitre I), il est possible de déterminer leur potentiel zéta.

Les mesures sont effectuées avec le même appareil que celui utilisé pour la mesure du diamètre des particules. La mesure s'effectue généralement dans une cellule zéta à capillaire replié (Figure 45). Il existe d'autres types de cellules qui ne sont pas détaillées ici. Des électrodes présentes à chaque extrémité de la cellule assurent le passage du champ électrique dans la suspension. Environ 1 mL de la suspension est nécessaire pour réaliser la mesure.



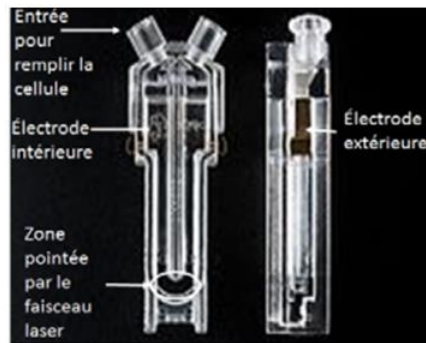


Figure 45 : Cellule zêta à capillaire replié <sup>138</sup>

## 1.8. EDX-X-Film

L'EDX, pour Énergie de Dispersion de rayons X, est une technique qui permet d'effectuer une analyse élémentaire globale ou localisée dans un échantillon. Dans le cas du couplage avec X-Film, l'échantillon est sondé à partir de différentes tensions d'accélération des électrons, provenant du faisceau primaire. Ainsi, la profondeur et le volume sondé varient. Par conséquent, la quantité de photons X émis par chaque élément, qui compose le matériau, s'en trouve modifiée (Figure 46). À partir de ces variations, il est possible d'estimer l'épaisseur ou la masse volumique du matériau sondé.

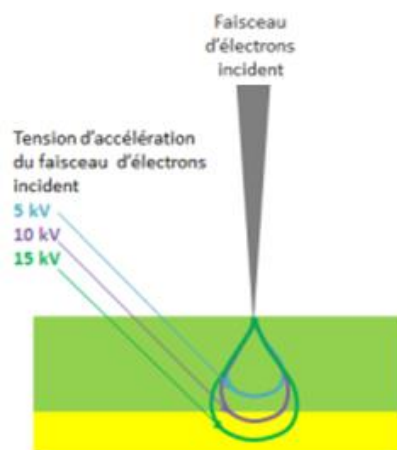


Figure 46 : Schémas de la variation de la taille de la poire d'interaction en fonction de la tension d'accélération du faisceau d'électrons <sup>2</sup>

Pour chaque échantillon, les mesures sont réalisées sur trois zones différentes, pour une tension d'accélération comprise entre 4 et 10 KeV. Ce qui représente douze analyses par échantillons. La variation des raies des éléments carbone, platine, titane et silicium est reportée dans le logiciel X-Film<sup>®</sup>. Le logiciel modélise le comportement d'un matériau modèle, soumis aux mêmes faisceaux d'électrons. Ensuite, le modèle est ajusté pour correspondre au mieux aux valeurs expérimentales. Enfin, l'expression obtenue par le logiciel est le produit de la masse volumique et de l'épaisseur, exprimé sous

la forme de «  $\rho \cdot z$  ( $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) ». À partir des mesures d'épaisseur, il est possible de remonter à la masse volumique de l'échantillon.

### 1.9. Réflectivité des rayons X <sup>139</sup>

La technique de réflexion des rayons X est un outil non destructif, qui permet d'accéder à différentes propriétés de matériaux en couches minces. Notamment l'épaisseur et la masse volumique des différentes couches. Dans le cas de matériaux moins denses que le substrat, les courbes de réflexion X présentent deux chutes de l'intensité réfléchie, caractéristique du revêtement ( $\theta_c$ ) et du substrat ( $\theta_s$ ). L'amplitude de la première descente est d'autant plus importante que la couche mince est épaisse ou que le matériau est absorbant (Figure 47).

Lors d'une mesure de réflectivité des rayons X, un faisceau incident de rayons X est dirigé vers la surface de l'échantillon à un angle  $\theta$ . L'intensité réfléchie spéculaire est recueillie en fonction de la variation de l'angle  $\theta$ . L'intensité diffusée est mesurée dans la direction  $qz$  à un angle réfléchi, égal à celui du faisceau incident (Figure 48).

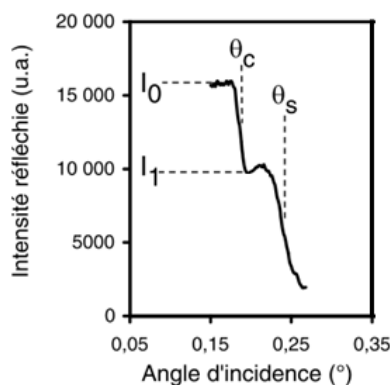


Figure 47 : Courbe de réflexion X d'une couche de carbone de 255 nm déposée sur un substrat de verre <sup>139</sup>

La réflectivité correspond au rapport entre l'intensité réfléchie et celle du faisceau incident <sup>2</sup>. À partir de l'angle critique ( $\theta_c$ ), il est possible de remonter à la masse volumique dans la couche mince avec l'équation 29 :

$$\rho_m = \frac{\pi \cdot \theta_c^2}{\lambda^2 \cdot r_0 \cdot N_A} \quad (29)$$

avec  $\theta_c$  l'angle critique (rad),  $\lambda$  la longueur d'onde du faisceau de rayons X (Å),  $r_0$  le facteur de Thomson (Å) et  $N_A$  le nombre d'Avogadro ( $6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ).

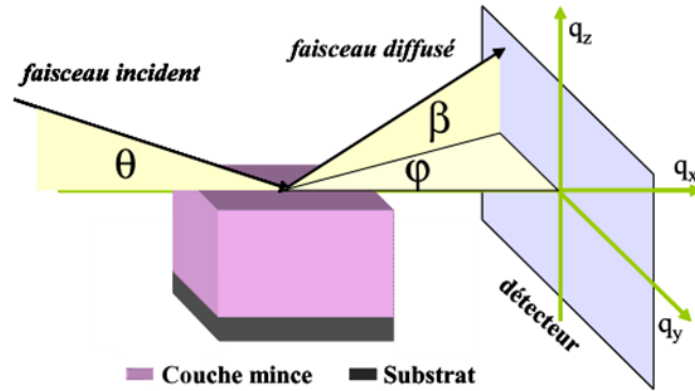


Figure 48 : Schémas du principe de la diffusion des rayons X aux petits angles en incidence rasante <sup>140</sup>

### 1.10. Microscopie à force atomique <sup>141,142</sup>

L' A.F.M. est basée sur la mesure des forces entre une pointe effilée et une surface, afin d'en obtenir une image en trois dimensions. Le capteur de force est un ressort-lame (microlevier), où la pointe est encastrée à une extrémité. Il est aussi appelé « cantilever ». Les forces d'interaction entre la surface et la pointe modifient la déflexion ou la torsion du microlevier. Ces déformations sont mesurées grâce à la déviation d'un faisceau laser lumineux, réfléchi par l'extrémité du stylet (Figure 49). Il existe deux modes opératoires : le mode contact et tapping. Dans le premier mode, la pointe est toujours en contact avec l'échantillon. Ce mode permet de réaliser des analyses topographiques, de force d'adhésion, de nano-indentation. Dans le second mode, la pointe oscille à une certaine fréquence. Elle entre en contact avec l'échantillon pendant une fraction de seconde, à intervalle régulier. Ce mode permet de réaliser des analyses topographiques et de composition chimique locale.

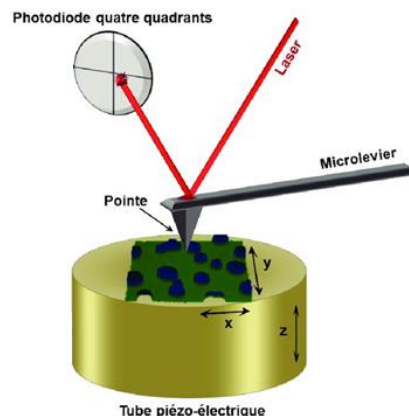


Figure 49 : Schéma de principe de la microscopie à force atomique <sup>143</sup>

L'AFM a été principalement utilisé pour effectuer de la nano-indentation sur les revêtements. Cette technique permet de mesurer les propriétés mécaniques des couches minces. Dans le cas des dépôts de nanotubes, les essais ont été réalisés avec trois pointes, dont les constantes de raideur sont respectivement de 0,35, 0,9 et 6 n.m<sup>-1</sup>. Pour réaliser les essais, une première image de la surface, à grand champ, est acquise. Par la suite, la pointe balaye la zone centrale de la première image acquise, avec une force élevée qui dépend de sa constante de raideur. Ensuite, une nouvelle image à grand champ est acquise, afin de constater l'apparition de dégâts. À partir de cette méthode itérative, il est possible d'estimer la force de cohésion des nanotubes dans les dépôts.

### 1.11. Mesure de la teneur en soufre <sup>144,145</sup>

La mesure de la teneur en soufre d'un matériau est basée sur l'analyse par absorption infrarouge des gaz produits par la combustion rapide de ce dernier. Pour cela, l'échantillon est pesé, puis placé dans un creuset en alumine, avec un accélérateur (fer). Ensuite, l'échantillon est introduit dans un four à induction et est porté à une température de plus de 2000°C en quelques secondes. L'échantillon est fondu dans une atmosphère d'oxygène pur. Le soufre et le carbone sont oxydés et se transforment en dioxyde de soufre (SO<sub>2</sub>), monoxyde de carbone (CO) et dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>). Les gaz de combustion passent à travers un filtre à poussière et un absorbeur d'humidité pour être purifiés. Ensuite, une cellule infrarouge permet de doser le pourcentage massique de soufre dans l'échantillon.

À partir des mesures de la concentration massique en soufre et en carbone dans l'échantillon, il est possible de déterminer la masse de PV dans le dépôt selon les équations suivantes :

$$m_{PV} = \frac{m_d \cdot \%_S \cdot M_{PV}}{M_S} \quad (30)$$

avec  $m_d$  la masse du dépôt (g),  $\%_S$  la teneur massique en soufre dans le dépôt,  $M_{PV}$  la masse molaire du PV (386,38 g.mol<sup>-1</sup>),  $M_S$  la masse molaire du soufre (32,07 g.mol<sup>-1</sup>).

En supposant que le dépôt est uniquement constitué de nanotubes de carbone et de PV, la teneur massique en PV dans le dépôt est obtenue selon l'équation suivante :

$$Teneur\ en\ PV = \frac{m_{PV}}{m_{dépôt}} \quad (31)$$

## 1.12. Mesure des propriétés optiques des absorbeurs « tandems »

### 1.12.1. Spectrophotométrie UV-Vis-NIR

L'absorbance dans le domaine de l'UV-VIS-NIR a été déterminée à l'aide d'un spectrophotomètre ShimadzuUV 3600, équipé d'une sphère d'intégration de 50 mm de diamètre. Les mesures ont été réalisées dans la gamme de longueurs d'onde allant de 0,28 à 2,5  $\mu\text{m}$ .

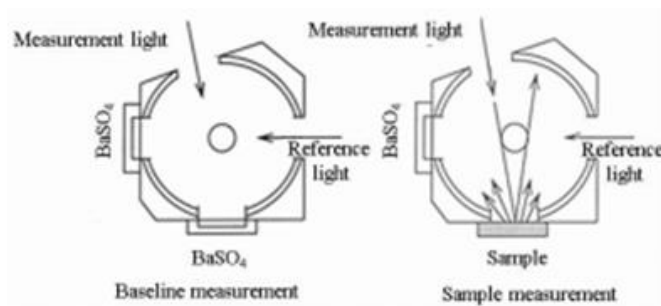


Figure 50 : Schéma d'une sphère d'intégration dans le domaine de l'UV-Vis-NIR <sup>146</sup>

Le spectrophotomètre possède deux sources lumineuses. Une lampe halogène pour le domaine du visible et une lampe au deutérium pour le domaine de l'UV. La sphère d'intégration est recouverte de sulfate de baryum ( $\text{BaSO}_4$ ) et est intégrée au système optique de l'appareil. Un blanc est réalisé avant chaque série d'analyse. Ensuite, l'échantillon est positionné comme présenté sur la Figure 50. Son absorbance ( $\alpha$ ) est calculée à partir de la courbe de réflectance obtenue dans cette gamme de longueurs d'onde.

### 1.12.2. Spectrophotométrie IR

Les spectres de réflexion IR sont obtenus à partir d'une sphère d'intégration recouverte d'or. Cette sphère est connectée au système optique d'un Spectrum-100 FT-IR de la marque Perkin Elmer. Les mesures de réflectance sont effectuées dans une gamme de longueurs d'onde allant de 2,5 à 15,4  $\mu\text{m}$ . Un blanc est réalisé avant chaque analyse. Ensuite, l'échantillon est positionné comme présenté sur la Figure 51. L'émissance ( $\epsilon$ ) des absorbeurs est calculée à partir de la courbe de réflectance obtenue dans cette gamme de longueurs d'onde.

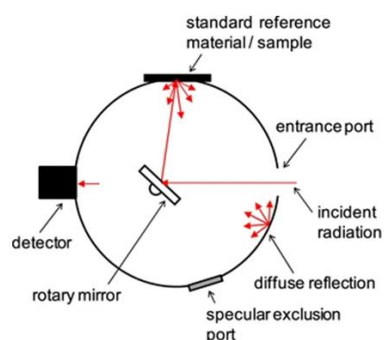


Figure 51 : Schéma d'une sphère d'intégration dans le domaine de l'IR <sup>147</sup>

## 2. Préparation des revêtements par EPD

### 2.1. Les électrodes

Deux types d'électrodes sont utilisés. La première est un wafer de silicium, métallisé avec du platine. Ils proviennent de la société Sil'tronix<sup>®</sup> et sont composés d'une couche de silicium (525  $\mu\text{m}$ ), recouverte par 100 nm de platine (Figure 52). Les disques sont découpés en rectangle de 25 mm x 10 mm <sup>2,117,148</sup>, puis les électrodes sont dégraissées dans un bain à ultrasons avec une solution d'acétone (5 min), d'éthanol (5 min), puis d'eau déionisée (10 min) <sup>51,149</sup>. Enfin, les électrodes sont séchées sous flux d'air.

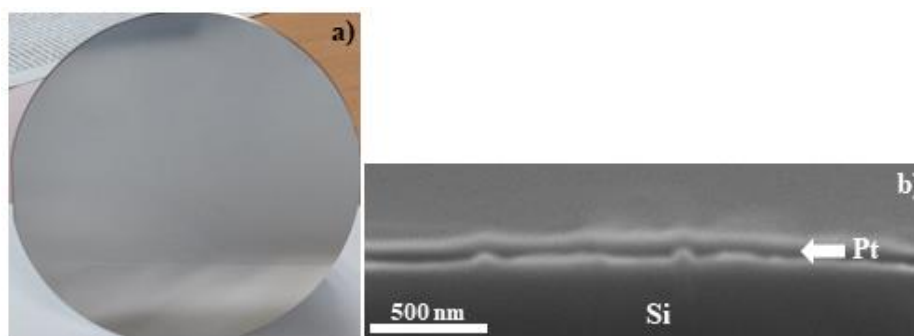


Figure 52 : a) Wafer de silicium métallisé avec du platine b) Image MEB en cross-section d'un wafer métallisé

La seconde est une électrode en cuivre, d'une épaisseur de 0,5 mm et découpée aux mêmes dimensions que celle en Pt/Siw. Dans ce cas également, les électrodes subissent un nettoyage anodique avant dépôt. Pour cela, elles sont immergées dans une solution de soude ( $C = 0,1\text{g.L}^{-1}$ ), en face d'une contre-électrode en platine. Un courant de  $5\text{ A.dm}^{-2}$  est maintenu pendant une minute entre les électrodes. Ensuite, l'électrode est abondamment rincée à l'eau avant de répéter cette étape, avec une solution d'acide sulfurique à 10%. Enfin, l'électrode est rincée à l'eau et séchée sous un flux d'air.

En comparaison avec le substrat Pt/Si, deux points sont à noter. Le premier est que le cuivre n'est pas un métal noble, contrairement au platine. Cela indique que le cuivre va s'oxyder durant le processus de dépôt électrophorétique, ce qui limitera son utilisation dans le temps. Le deuxième point est que le cuivre est un matériau ductile. Il est donc nécessaire de le manier avec précaution, afin de limiter les déformations plastiques du matériau, qui pourrait endommager les dépôts.

## 2.2. Dispositif EPD

La formation des revêtements par EPD est assurée par un potentiomètre ModulLab XM MTS®. Il permet de générer une tension allant jusqu'à 100 V. La cellule de dépôt est basée sur deux électrodes : l'électrode de travail (WE) et la contre électrode (CE). L'électrode de travail est reliée à la borne positive et la contre-électrode à la borne négative. Un espaceur permet de maintenir un écart de 1 cm entre les deux électrodes (Figure 53).

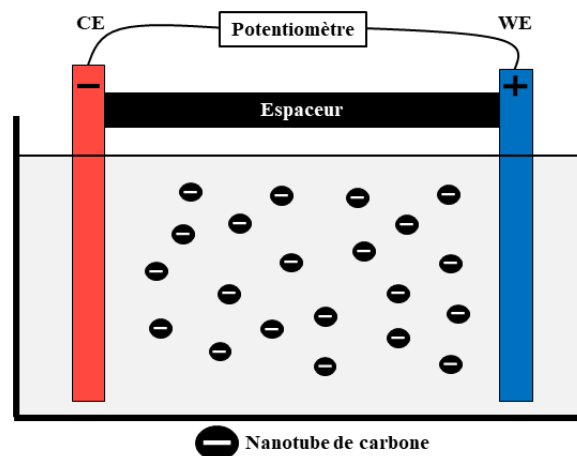


Figure 53 : Schémas d'un montage EPD

## 2.3. Démarche expérimentale

Pour réaliser les dépôts, le protocole suivant a été mis en place :

- Préparation de la suspension.
- Introduction d'une masse définie de dispersant dans un bécher de 50 mL, en fonction de la concentration en nanotubes et du ratio massique nanotubes/PV choisi.
- Introduction de 40 mL d'eau déionisée dans le bécher sous agitation.
- Introduction de la masse définie de nanotubes dans le bécher, sous agitation.
- Dispersion des colloïdes *via* ultrasons (*cf.* Chapitre III, partie 1.4.2)

- Stockage des suspensions colloïdales sous faible agitation, avant leur utilisation
- Préparation des électrodes : découpe et nettoyage (*cf.* partie 2.1)
- Positionnement des électrodes dans le dispositif d'EPD (*cf.* partie 2.2)
- Ajustement du parallélisme entre les électrodes
- Immersion des électrodes dans un volume de 20 mL de suspension colloïdale
- Lancement du programme de dépôt électrophorétique
- Retrait des électrodes à la fin du programme, toujours sous champ électrique
- Positionnement de l'électrode de travail à l'horizontale, à l'abri de tout flux d'air, pour son séchage

En fonction de la concentration en PV, la force ionique dans les solutions est comprise entre  $5,2 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$  et  $1,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ . Les conditions de dispersion telles que le dispositif à ultrasons et le temps de dispersion, ainsi que les conditions de dépôt (concentration en nanotubes et dispersant, nature des électrodes, champ électrique, temps de dépôt ...) seront détaillées dans les chapitres suivants.





**Chapitre III : Caractérisation**  
**physico-chimique des matériaux**

## Table des matières du chapitre III

<b>1. Préparation des suspensions colloïdales.....</b>	<b>90</b>
1.1. Caractéristiques des poudres de nanotubes .....	90
1.1.1. Analyse thermogravimétrique des poudres.....	90
1.1.2. Composition élémentaire des poudres .....	92
1.2. Morphologie des poudres de nanotubes .....	92
1.2.1. La poudre SW-99.....	93
1.2.2. La poudre SW-98.....	94
1.2.3. La poudre MW .....	96
1.2.1. Spectroscopie Raman des poudres de nanotubes.....	97
1.2.2. La surface spécifique des poudres .....	98
1.2.2.1. La poudre SW-99 .....	100
1.2.2.2. La poudre SW-98 .....	102
1.2.2.3. La poudre MW .....	103
1.3. Le pyrocatechol violet.....	103
1.4. Méthode de dispersion des nanotubes.....	104
1.4.1. Puissance des dispositifs de dispersion.....	104
1.4.2. Durée de dispersion des nanotubes.....	106
1.5. Isotherme d'adsorption du PV par les nanotubes.....	108
<b>2. Les propriétés optiques.....</b>	<b>111</b>
2.1. Réflectance des poudres de nanotubes .....	111
2.2. Réflectance de la poudre de pyrocatechol violet.....	112
2.3. Réflectance des substrats.....	112

Ce chapitre aborde la caractérisation des différents matériaux utilisés dans ce travail, ainsi que la préparation des suspensions colloïdales. Dans la première partie de ce chapitre, les caractéristiques des trois poudres de nanotubes et du dispersant sont présentées. Par la suite, le choix de la méthode de dispersion et la détermination de la concentration en dispersant la plus adéquate sont exposés. La deuxième partie concerne les mesures de réflectance, dans le domaine de l'UV-Vis-NIR et IR, pour les poudres de nanotubes, le dispersant et le substrat.

## 1. Préparation des suspensions colloïdales

### 1.1. Caractéristiques des poudres de nanotubes

Trois types de poudre de nanotubes ont été acquis auprès de Sigma-Aldrich®. Deux d'entre elles sont constituées de nanotubes monoparois (SW) et la dernière de nanotubes multiparois (MW). Elles possèdent une bonne pureté et ont chacune leurs particularités. La poudre SW-99 a le plus petit diamètre (< 1 nm) et peut contenir des traces d'humidité (< 5%<sub>m</sub>). La poudre SW-98 a l'espace interne disponible et la longueur la plus importante. Le fabricant indique qu'elle contient des traces d'oxyde de fer (< 0,05%<sub>m</sub>). La dernière poudre est composée de nanotubes présentant plusieurs parois et peut contenir des oxydes métalliques (< 5%<sub>m</sub>). Les données fournies par le fabricant sont regroupées dans le Tableau 1. Les masses volumiques indiquées par le fabricant, issue de la littérature, sont inférieures à celle du graphène ( $\rho \approx 2,3 \text{ g.cm}^{-3}$ ). Ces valeurs suggèrent que les nanotubes ne sont pas dans un état individuel, mais regroupé sous la forme de liasses. C'est pourquoi des mesures de la masse volumique des poudres sont nécessaires, afin d'obtenir des informations supplémentaires sur leur structure, notamment sur le nombre de nanotubes qui compose ces liasses.

Tableau 1 : Propriétés physiques des différentes poudres de nanotubes <sup>150-152</sup>

Nom	Type	Diamètre (nm)	Longueur (µm)	$\rho_{\text{fabricant}} (\text{g.cm}^{-3})$	$S_{\text{spécifique}} (\text{m}^2.\text{g}^{-1})$
<b>SW-99</b>	Monoparoi	0,84	1	1,7 -1,9	> 800
<b>SW-98</b>	Monoparoi	3 - 5	300 - 500	1,7 -1,9	800 - 1000
<b>MW</b>	Multiparois	9,5	1,5	2,1	/

#### 1.1.1. Analyse thermogravimétrique des poudres

L'objectif de cette étude est de réussir à intégrer les nanotubes dans un dispositif photothermique. Par conséquent, les nanotubes seront soumis à des températures de travail supérieures à l'ambiante. Afin de connaître leur comportement en fonction de la température, des analyses thermogravimétriques sous air ont été réalisées. Les thermogrammes sont présentés dans la Figure 54.

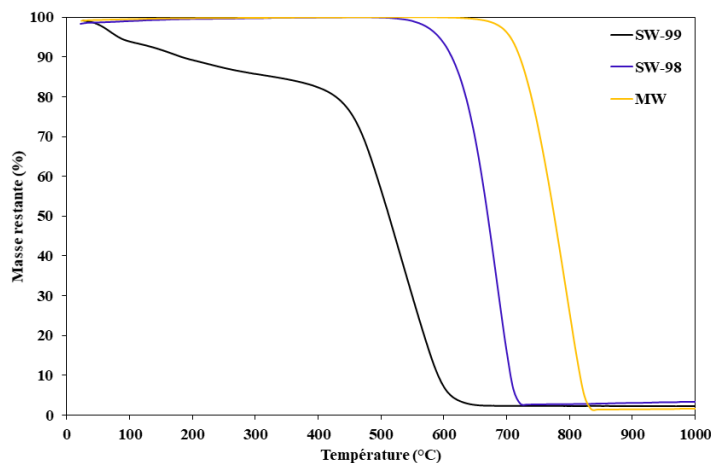


Figure 54 : Perte de masse obtenue par ATG sous air à  $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  des trois poudres de nanotubes

Pour la poudre SW-99, le thermogramme met en avant trois pertes de masse. La première s'effectue entre 25 et  $100^{\circ}\text{C}$ . Elle est attribuée à la présence d'eau dans l'échantillon et représente 5% de la masse totale de la poudre de nanotubes. Cette donnée est en accord avec celle fournie par le fabricant, qui annonce une teneur maximale en humidité de  $5\%_m$ . La seconde perte de masse se produit pour une température comprise entre  $100^{\circ}\text{C}$  et  $400^{\circ}\text{C}$ . Cette perte représente environ 12% de la masse totale de la poudre. Dans la littérature, différents auteurs reportent une perte de masse lente et continue dans cette gamme de température. Ils l'attribuent à la dégradation du carbone amorphe et d'autres nanoparticules de carbone qui composent leurs échantillons<sup>153-157</sup>. Au-delà de  $400^{\circ}\text{C}$ , ce sont les nanotubes de carbone qui se décomposent. La masse résiduelle de l'échantillon est inférieure à  $3\%_m$  et est attribuée à des résidus d'oxydes métalliques, utilisés lors de la synthèse des nanotubes.

Pour la poudre SW-98, le thermogramme indique une unique perte de masse à partir de  $550^{\circ}\text{C}$ , qui correspond à la dégradation des nanotubes. La masse résiduelle est inférieure à  $3\%_m$ . Elle est attribuée à des résidus d'oxydes métalliques.

Pour la poudre MW, la variation de la masse de l'échantillon au cours de la montée en température indique une unique perte de masse à partir de  $650^{\circ}\text{C}$ , qui correspond à la dégradation des nanotubes. La masse résiduelle est inférieure à  $2\%_m$ . Elle est attribuée à des résidus d'oxydes métalliques.

Ces thermogrammes mettent en évidence que le nanotube multiparois est le plus adapté pour travailler à haute température. Les différents tubes qui composent sa structure agissent comme un bouclier. Il est remarqué que plus le diamètre d'un nanotube diminue, plus il se dégrade facilement sous l'effet de la température.

### 1.1.2. Composition élémentaire des poudres

Les analyses thermogravimétriques ont montré qu'ils subsistent des résidus de synthèse dans les poudres de nanotubes. Afin de les identifier, des analyses par fluorescence X ont été réalisées sur les poudres. Elles sont présentées dans la Figure 55. Un changement de cible a été nécessaire pour la poudre SW-99, afin de détecter tous les éléments qui la constituent (Figure 55-b).

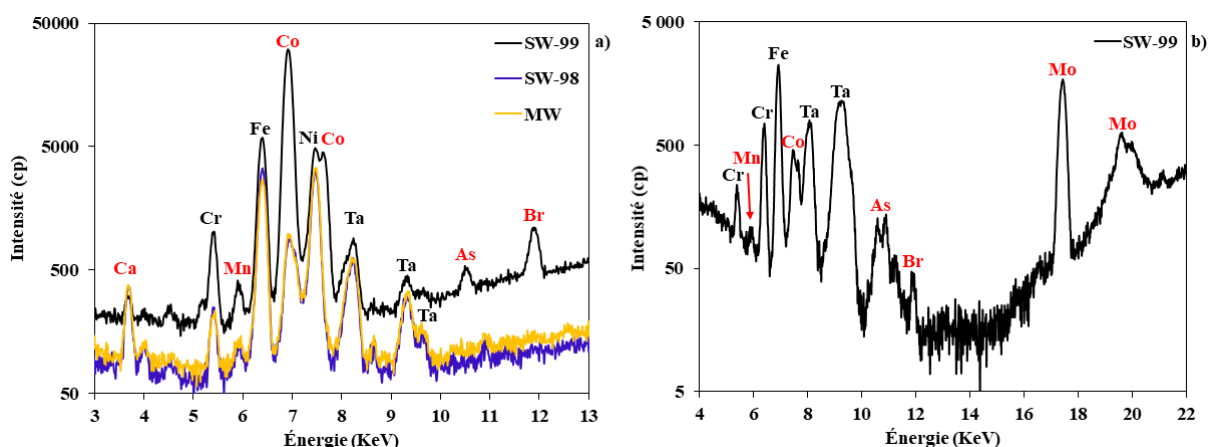


Figure 55 : Spectres FX des trois poudres de nanotubes a) sur la cible au molybdène, b) sur la cible en alumine ( en rouge les éléments constitutifs de la poudre, en noir les éléments inhérents à l'appareil)

Les nanotubes de la poudre SW-99 ont été synthétisés *via* le procédé CoMoCAT®. Dans ce procédé, le cobalt et le molybdène sont utilisés comme catalyseur pendant la synthèse de la poudre<sup>158</sup>. Le manganèse est lui aussi reporté dans la littérature comme étant un catalyseur utilisé pour la synthèse de nanotubes ayant un diamètre inférieur à 3 nm<sup>159</sup>. En conséquence, on retrouve leur présence dans le produit final. On trouve également des traces de calcium, brome et arsenic.

Les nanotubes de la poudre SW-98 ont été synthétisés *via* le procédé « Super Growth Method ». Cette méthode de production utilise les mêmes catalyseurs que le procédé CoMoCAT, pour la synthèse des nanotubes<sup>160</sup>. C'est pourquoi on retrouve les mêmes impuretés que celles présentes dans la poudre SW-99, à l'exception du molybdène.

Les nanotubes multiparois ont été synthétisés par une méthode de dépôt chimique en phase vapeur. La présence de cobalt dans la poudre finale indique que ce dernier a été employé comme catalyseur lors de leur synthèse.

## 1.2. Morphologie des poudres de nanotubes

Afin de continuer la caractérisation des nanotubes, les poudres ont été observées *via* deux méthodes de microscopie électronique. Pour les observations par microscopie électronique à balayage, les poudres ont été délicatement déposées sur une pastille de scotch carboné. Plusieurs séries d'images ont été acquises. Pour les observations en microscopie électronique en transmission, la poudre de nanotube a été dispersée par ultrasons, dans une solution d'éthanol absolue, puis déposée sur une grille métallique en cuivre. Les clichés ont été acquis en champ clair et à différents grossissements.

### 1.2.1. La poudre SW-99

Une série de clichés de la poudre SW-99 à différents grossissements, obtenue par microscopie électronique à balayage, est présentée dans la Figure 56.

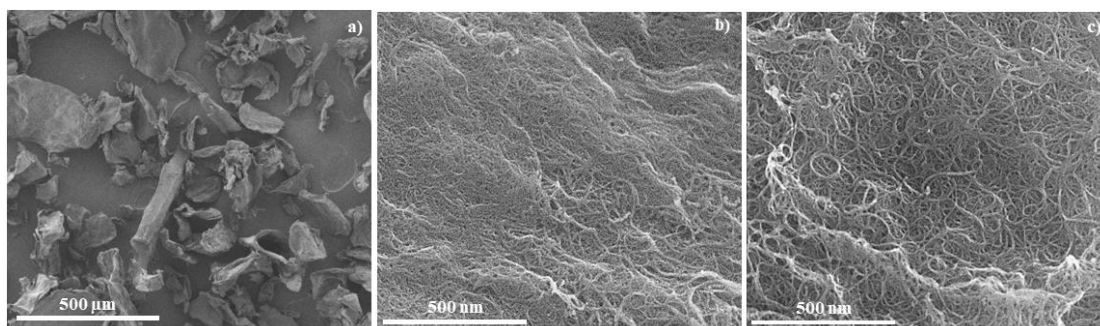


Figure 56 : Image MEB de la poudre de nanotube SW-99

La poudre de nanotubes est composée de particules de taille et de forme très diverse (Figure 56-a). Cependant, elles exhibent une structure fibreuse et compacte. L'observation de la morphologie de ces particules met en avant qu'elles sont composées de liasses de nanotubes hautement compactes, orientées de manière aléatoire et enchevêtrée. Néanmoins, la structure de ces liasses semble provenir du regroupement de plusieurs nanotubes, alignés les uns par rapport aux autres (Figure 56-b et c). L'analyse de la largeur de 300 liasses a permis de déterminer qu'elles ont un diamètre moyen de  $11,2 \pm 2,7$  nm. Kobashi *et al.*<sup>101</sup> ont observé des morphologies similaires pour des nanotubes monoparois, avec un diamètre supérieur à ceux présentés dans la Figure 56 ( $2,1 \text{ nm} \leq \text{Ø} \leq 3,7 \text{ nm}$ )

Afin d'observer plus en détail l'arrangement des nanotubes au sein de la poudre, une série de clichés obtenue par microscopie électronique en transmission est présentée dans la Figure 57.

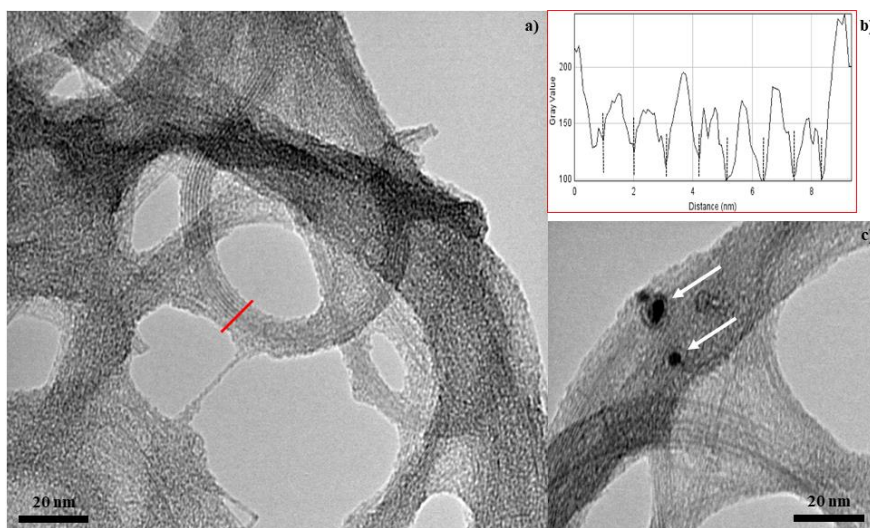


Figure 57 : a) et c) Image MET de la poudre de nanotubes SW-99, b) profil d'intensité de gris d'une liasse de nanotubes

Les clichés MET présentent la structure des liasses de nanotubes observée précédemment. Ces liasses sont composées d'un nombre variable de nanotubes alignés et présentent des irrégularités le long de leurs parois (Figure 57-a). D'après Ren *et al.*<sup>161</sup>, ainsi que Fang *et al.*<sup>162</sup>, ces irrégularités sont dues à la présence de carbone amorphe, de graphite nanocristallin et de fullerènes. Ils résultent de la décomposition incomplète du précurseur carboné, utilisé pour la synthèse des nanotubes. Dans les cas où les nanotubes ne sont pas empilés, il est possible de distinguer leurs parois. Afin de déterminer leur diamètre, plusieurs profils d'intensité de gris ont été réalisés sur la largeur des liasses, *via* le logiciel ImageJ® (Figure 57-b). Les parois des nanotubes étant plus sombres que l'arrière-plan, on voit apparaître ponctuellement des minima sur les profils d'intensité. L'écart entre deux minimum d'intensité est caractéristique du diamètre d'un nanotube. Ainsi, il a été possible de déterminer un diamètre moyen de  $0,86 \pm 0,18$  nm. Ce résultat est en bon accord avec la donnée du fabricant ( $\varnothing = 0,84$  nm). Ces clichés ont aussi permis de confirmer la présence de restes de catalyseurs. Dans le procédé CoMoCat, les particules utilisées (Co, Mo, Mn) font quelques nanomètres de diamètre<sup>109,158</sup>. Elles apparaissent sous la forme de taches noires, de forme circulaire, encapsulées dans les liasses de nanotubes (Figure 57-c)

### 1.2.2. La poudre SW-98

Une série de clichés de la poudre SW-98 à différents grossissements, obtenue par microscopie électronique à balayage, est présentée dans la Figure 58.



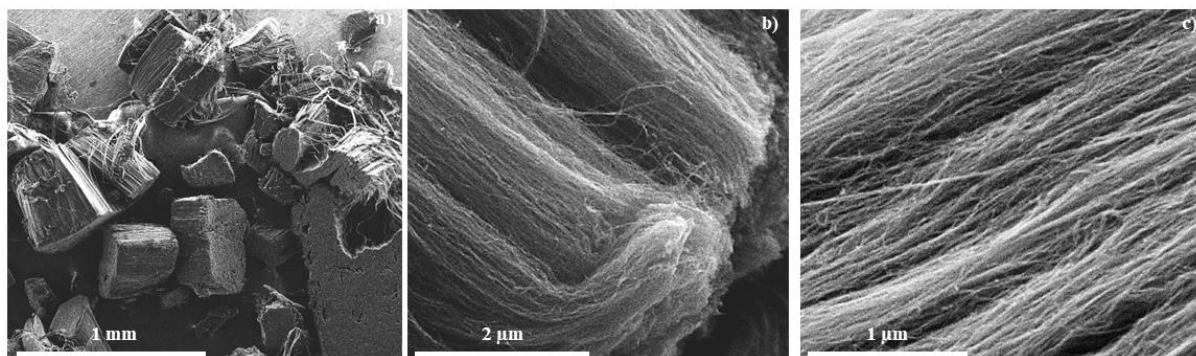


Figure 58 : Image MEB de la poudre SW-98

La poudre SW-98 est composée de particules de tailles diverses (Figure 58-a). Néanmoins, leur structure interne est homogène. En effet, les liasses de nanotubes y sont présentes sous forme de fibres ondulées et alignées (Figure 58-b et c), à la manière d'un brin qui constitue une corde. Tout comme pour les nanotubes SW-99, la structure résulte du regroupement et de l'alignement de plusieurs nanotubes. Cette structure est liée à leur méthode de synthèse. Elle permet une croissance rapide et verticale d'une forêt de nanotubes, à la surface d'un substrat plan. Ensuite, les nanotubes sont détachés du substrat à l'aide d'une lame. Ainsi, l'épaisseur des particules est équivalente à la longueur des nanotubes. Contrairement à la poudre SW-99, l'épaisseur des particules de la poudre SW-98 présente une grande disparité, puisqu'elle est comprise entre 60 et 500  $\mu\text{m}$ . Toutefois, les diamètres moyens des liasses de nanotubes sont similaires ( $12,0 \pm 2,8$  nm pour SW-98 et  $11,2 \pm 2,7$  nm pour SW-99).

Afin d'observer plus en détail l'arrangement des nanotubes, au sein de la poudre, une série de clichés obtenue par microscopie électronique en transmission est présentée dans la Figure 59.

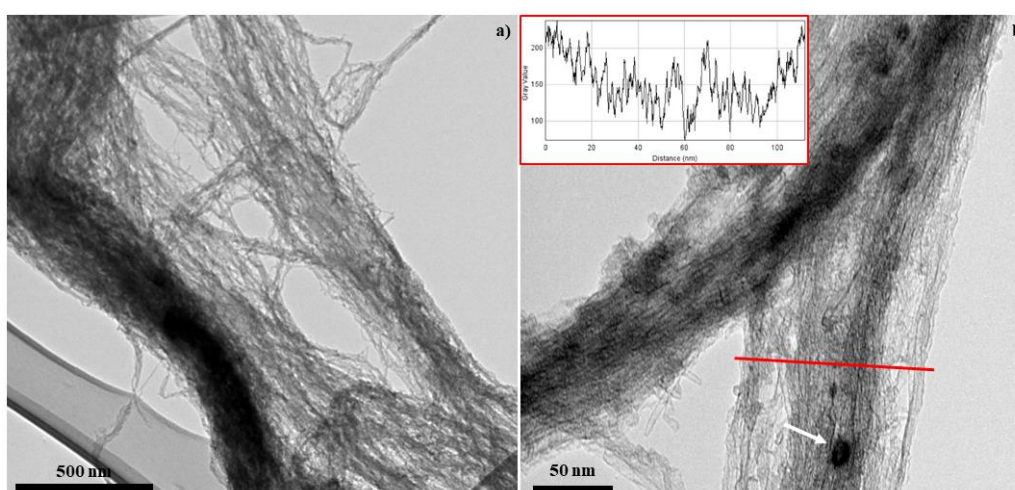


Figure 59 : a) et b) Image MET de la poudre de nanotubes SW-98 et profil d'intensité de gris d'une liasse de nanotubes

Les clichés MET sont similaires à ceux présentés dans la Figure 58, les liasses entremêlées sont composées de plusieurs centaines de nanotubes (Figure 59-a). L'étape de dispersion a permis de séparer, en partie, les liasses de nanotubes. Une petite fraction des liasses de nanotubes est observable, mais il est tout de même possible d'utiliser le logiciel ImageJ® pour de réaliser des profils de gris sur ces derniers (Figure 59-b). Ainsi, on mesure un diamètre moyen de  $3,0 \pm 1,0$  nm. Ce résultat est légèrement inférieur à celui communiqué par Sigma-Aldrich®<sup>151</sup>. À noter également quelques traces de catalyseurs, qui se matérialisent par des taches noires circulaires, piégées dans les liasses de nanotubes (flèche blanche sur la Figure 59-a). Par contre, les clichés MET non pas permis de mettre en avant la présence d'irrégularité à la surface des parois des nanotubes (*i.e* carbone amorphe, fullerène...).

### 1.2.3. La poudre MW

Une série de clichés de la poudre MW à différents grossissements, obtenue par microscopie électronique à balayage, est présentée dans la Figure 60.

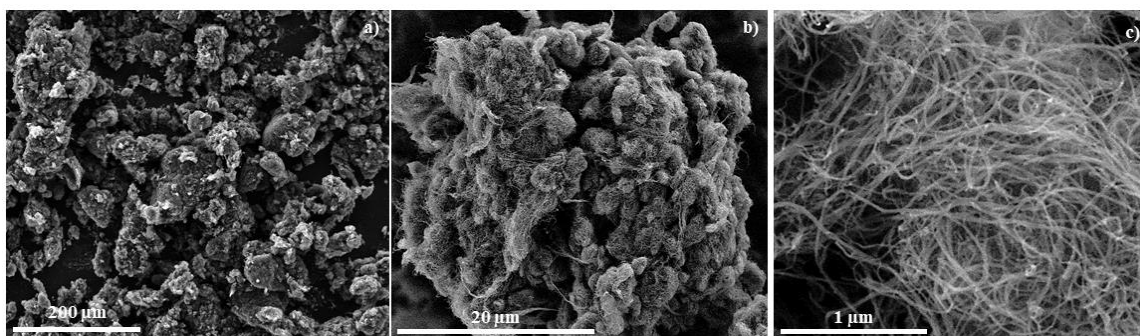


Figure 60 : Image MEB de la poudre MW

La poudre de nanotube multiparois est composée de particules de taille micrométrique (Figure 60-a et b). Ils semblent issus du regroupement et de l'entrelacement aléatoire de liasses de nanotubes Figure 60-c). De plus, ils présentent une compacité nettement inférieure à celles des deux poudres observées précédemment. Les mesures du diamètre moyen des liasses ( $17,7 \pm 3,1$  nm) suggèrent que les liasses sont composées de 2 à 3 nanotubes.

Afin d'observer plus en détail l'arrangement des nanotubes, au sein de la poudre, une série de clichés obtenue par microscopie électronique en transmission est présentée dans la Figure 61.

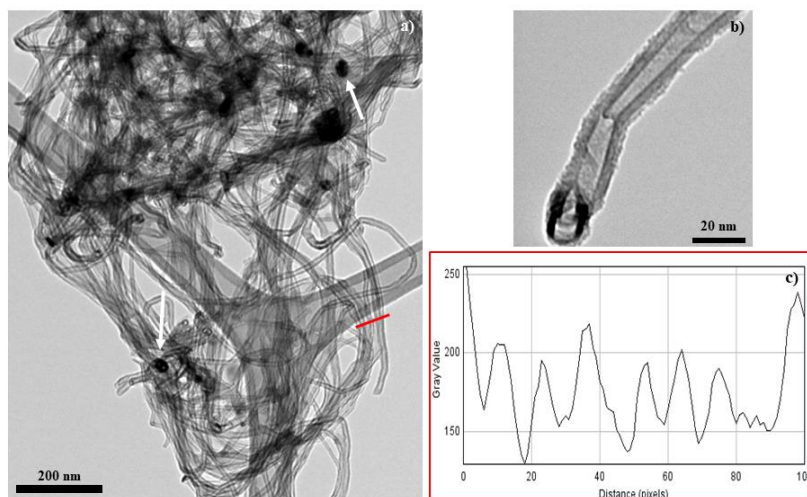


Figure 61 : a) et b) Image MET de la poudre de nanotubes MW, c) profile d'intensité de gris sur plusieurs nanotubes

Les clichés MET sont comparables à celui présenté dans la Figure 60-c. Les nanotubes sont entremêlés, à la manière d'un fil d'une pelote de laine (Figure 61-a). Contrairement à ce qui a été mis en avant précédemment, les nanotubes ne sont pas regroupés sous forme de liasses. Ils sont uniquement en contact sur plusieurs fractions de leur longueur. Là aussi, le logiciel ImageJ® a permis de réaliser des profils de gris sur les nanotubes (Figure 61-c). La mesure du diamètre moyen des nanotubes est de  $8,7 \pm 1,7$  nm. Ce résultat est en bon accord avec la donnée du fabricant ( $\varnothing = 9,5$  nm)<sup>152</sup>. Dans certains cas, il a été possible d'observer l'extrémité des nanotubes. La présence importante de carbone à cet endroit, qui se traduit par une tache noire en demi-arc de cercle, indique qu'une partie des nanotubes sont fermés à leurs extrémités (Figure 61-b). À noter également quelques traces de catalyseurs, matérialisées par des taches noires circulaires (flèche blanche sur la Figure 61-a), et de résidu carboné le long des parois des nanotubes (Figure 61-b).

### 1.2.1. Spectroscopie Raman des poudres de nanotubes

Les spectres Raman ont été acquis sur les trois poudres, à partir d'une longueur d'onde d'excitation de 532 nm, afin d'obtenir des informations supplémentaires sur la structure des nanotubes. Ils ont été normalisés et sont présentés dans la Figure 62. L'estimation du rapport des surfaces des bandes G et D (ratio G/D), pour chacune des poudres étudiées, est présentée dans le Tableau 2.

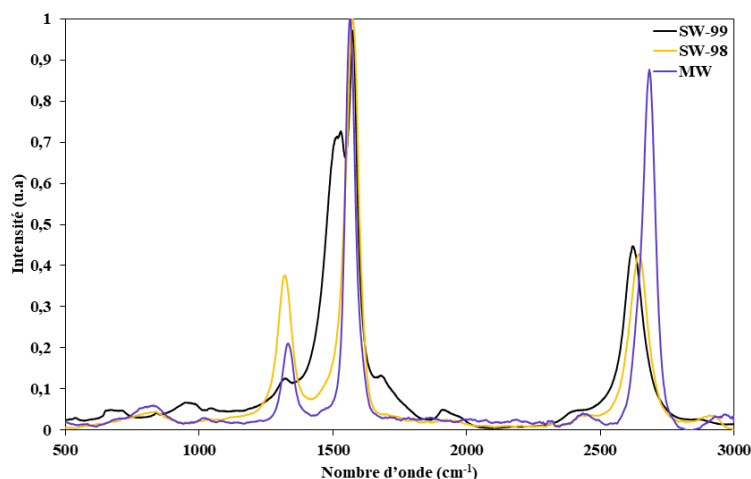


Figure 62 : Spectre Raman des trois poudres de nanotubes

Tableau 2 : Ratio G/D des trois types de nanotubes

	SW-99	SW-98	MW
Ratio G/D	15,3	3,7	5,0

Les mesures suivent la tendance décrite par les auteurs. Les nanotubes avec un diamètre supérieur ou égal à 3 nm ont un faible ratio G/D ( $\leq 5$ ). Par conséquent, les poudres SW-98 et MW possèdent une importante liberté structurale et des défauts (absence de liaisons C-C et présence de carbone amorphe). Ces mesures sont confirmées par les observations faites par microscopie électronique sur lesquelles on observe les nanotubes regroupés sous forme de liasses, avec une faible densité apparente.

### 1.2.2. La surface spécifique des poudres

À partir des mesures du ratio G/D (Tableau 2) et des observations faites par Kobashi *et al.*<sup>101</sup> (Figure 28), il est possible d'estimer une surface spécifique pour chaque poudre de nanotubes. La poudre MW a des caractéristiques proches de la poudre « Cnano Fluo Tube 9000 » (Figure 28). Par conséquent, on s'attend à mesurer une surface spécifique d'environ 200 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. Pour la poudre SW-98, les observations sont très similaires à celle du « SG-CNT HT » (Figure 28). La surface spécifique attendue est d'environ 1200 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. Enfin, en se basant sur le ratio G/D de la poudre SW-99, sa surface spécifique devrait être comprise entre 400 et 1000 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> ( $\emptyset_{\text{tuball}} < \emptyset_{\text{SW-99}} < \emptyset_{\text{SG-CNT HT}}$ ).

Les mesures de surface spécifique ont été réalisées par adsorption-désorption d'azote à 77K. Dans le cas de la poudre SW-99, le thermogramme ayant montré un début de perte de masse pour une température dépassant 100°C (Figure 54). Elle a été dégazée à 60°C pendant 48 heures. Pour les deux

autres poudres, elles ont été dégazées à 350°C pendant quatre heures. Leurs isothermes sont présentées dans la Figure 63.

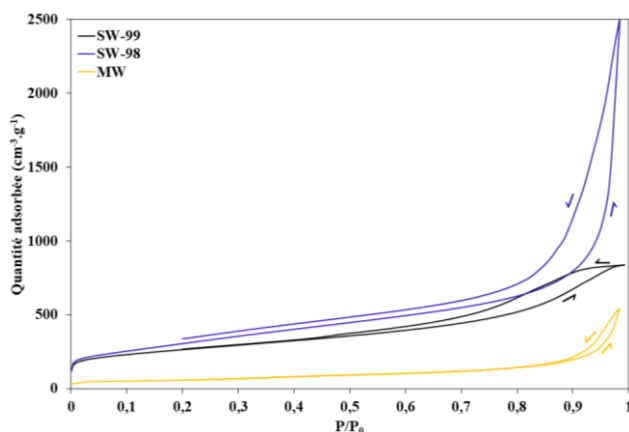


Figure 63 : Isothermes d'adsorption-désorption d'azote obtenu sur les poudres de nanotubes

Il est difficile d'identifier clairement les isothermes d'adsorption, vu la similarité entre le type II et le type IV, proposé par la classification IUPAC <sup>137</sup>. Néanmoins, elles s'accordent toutes sur un point. La présence de l'hystérésis et une adsorption qui devient plus importante à des pressions relatives moyennes ( $P/P_0 > 0,7$ ) indique la présence de méso et macropores entre les liasses de nanotubes <sup>164-168</sup>. On peut aussi noter une très faible adsorption pour les pressions relative proche de zéro, ce qui indique qu'il n'y a quasiment pas de micropores dans les poudres de nanotubes. À propos de la poudre SW-98, le décalage entre la courbe d'adsorption et désorption indique qu'une partie du gaz adsorbé est resté piégé dans la poudre de nanotube. Une hypothèse envisagée est que les molécules de diazote ont pénétré dans la partie interne des nanotubes, avant de se condenser par capillarité.

Les mesures des surfaces spécifiques ont été obtenues à partir de la méthode BET. Les résultats sont reportés dans le Tableau 3.

Tableau 3 : Surfaces spécifiques BET des poudres de nanotubes

	SW-99	SW-98	MW
Surface spécifique BET ( $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ )	924	1100 - 1200	186

Les résultats obtenus sont en accord avec ceux prédits à partir de l'étude de Kobashi *et al.* <sup>101</sup>. À partir de la mesure d'aire spécifique BET, il est possible de remonter à différentes informations, notamment le rayon des particules qui composent le matériau et le nombre de nanotubes dans une liasse. En considérant que la liasse de nanotubes est cylindrique, et que l'azote s'adsorbe uniquement à la surface des liasses de nanotubes, c'est-à-dire que la surface interne des nanotubes et intra-liasses ne sont

pas prises en compte (obstruction de l'extrémité des nanotubes et des liasses), on peut écrire que l'aire spécifique BET comme suit :

$$A_{BET} = \frac{S_{liasse}}{\rho_{cylindre} \cdot V_{liasse}} = \frac{2 \cdot \pi \cdot R_{liasse} \cdot L}{\rho \cdot \pi \cdot R_{liasse}^2 \cdot L} \quad (32)$$

avec  $R$  le rayon d'une liasse (m),  $L$  la longueur d'un nanotube (m) et  $\rho$  la masse volumique des nanotubes ( $\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ ).

Les masses volumiques des poudres ont été mesurées par pycnométrie à hélium, par conséquent le résultat obtenu se rapproche de la masse théorique du graphite (Tableau 4). Bien évidemment, l'équation 32 est une approximation. La masse volumique mesurée n'est pas celle d'un nanotube unique, mais de liasses. De plus, les molécules de diazote et d'hélium n'ont pas le même diamètre, par conséquent la surface sondée diffère.

Tableau 4 : Masse volumique des poudres de nanotubes

	SW-99	SW-98	MW
Masse volumique ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )	$2,08 \pm 0,03$	$2,09 \pm 0,03$	$2,41 \pm 0,03$

À partir de la formule 1, on peut estimer le rayon d'une liasse de nanotubes :

$$R_{liasse} = \frac{2}{\rho \cdot A_{BET}} \quad (33)$$

En connaissant le rayon d'une liasse, il est possible d'obtenir le rapport entre la surface de ce dernier et celle d'un nanotube. Ainsi, on obtient une estimation du nombre de nanotubes qui composent une liasse :

$$\text{Nombre de nanotubes} = \frac{R_{liasse}^2}{R_{Nanotube}^2} \quad (34)$$

### 1.2.2.1. La poudre SW-99

À partir de l'équation 33, le rayon d'une liasse de nanotubes est estimé à 1,04 nm. Or, cette valeur est inférieure à celui des liasses, mesurées lors des observations par microscopie électronique à balayage

( $R = 5,8$  nm). Ce résultat suppose que les liasses sont composées de nanotubes alignés et compacts, regroupés sous la forme de faisceau. L'espace intra-faisceau est inaccessible aux molécules de diazote. Cependant, les faisceaux d'une même liasse ne sont pas en contact sur la totalité de leur longueur. Par conséquent, il existe des espaces inter-faisceaux, accessibles aux molécules de diazote, permettant de venir sonder la surface interne des liasses. À partir de l'équation 34, il est estimé que ces faisceaux sont constitués d'environ 6 nanotubes. L'hypothèse de l'existence de ces faisceaux est renforcée par les données mises en avant par Peigney *et al.*<sup>106</sup>. Dans leur étude, ils cherchent à calculer la surface spécifique théorique de faisceaux, avec un nombre variable de nanotubes monoparois (2 à 217). Pour un faisceau composé de 6 nanotubes, la surface spécifique théorique calculée est de  $845 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ . Par conséquent, cela implique que les liasses ne sont pas totalement compactes et qu'il subsiste des espaces permettant de sonder la surface intra-liasse. De plus, la Figure 29-a n'est pas le schéma d'une liasse, mais d'un faisceau de nanotubes qui compose une liasse. Cependant, ces faisceaux devraient être observés en MET. Or, la superposition des liasses complique l'identification des faisceaux et des nanotubes. La zone analysée dans la Figure 57-a est probablement issue d'une partie d'un faisceau, séparé de sa liasse.

À partir des données obtenues sur la morphologie de la poudre SW-99, il est possible de dresser un schéma des diverses structures qui la compose (Figure 64).

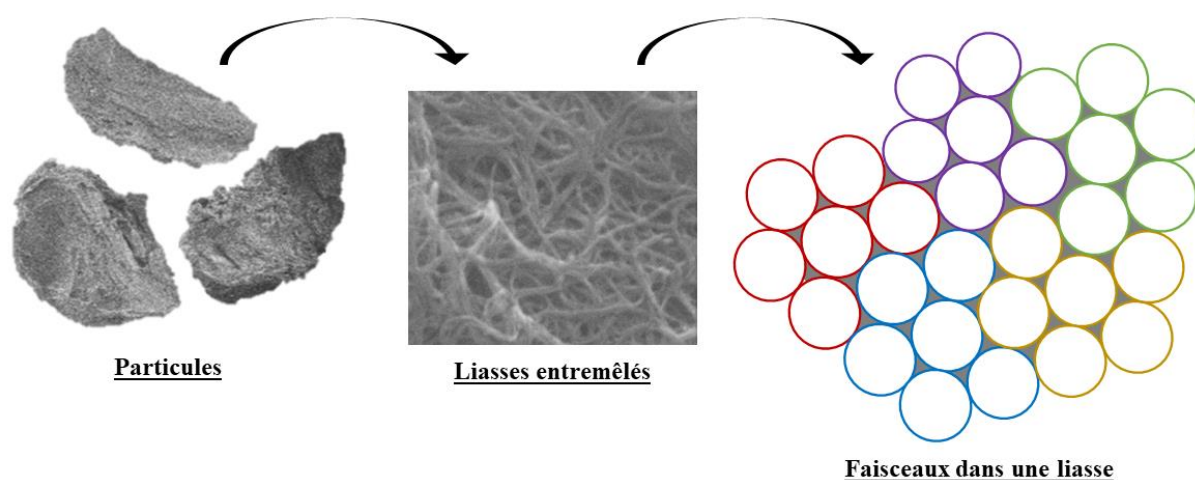


Figure 64 : Schémas des différentes structures présents dans la poudre SW-99

La poudre est composée de trois structures distinctes, présentes à différentes échelles. Une première, formée par de particules de tailles et de formes très hétérogènes. À l'intérieur de ces particules, on trouve des liasses de nanotubes, d'un diamètre moyen de  $11,2 \pm 2,7$  nm, qui forment une structure désordonnée avec une compacité moyenne. Ces liasses sont elles-mêmes composées de faisceaux très compacts, d'un diamètre moyen de 2,1 nm. Enfin, les faisceaux sont composés d'environ 6 nanotubes fermés à leur extrémité, d'un diamètre moyen de  $0,86 \pm 0,18$  nm. Dans la Figure 64, les couleurs permettent d'identifier les nanotubes qui appartiennent à un même faisceau. Les différents canaux

interstitiels sont présentés en gris. On peut attribuer la microporosité, visible sur la Figure 63, à certains de ces canaux qui sont accessibles pour l'adsorption-désorption d'azote. L'utilisation du modèle BJH (présenté en annexe B) met en évidence une large distribution de pores comprise entre 2 et 30 nm. Selon Kobashi *et al.*<sup>167</sup>, cette distribution est associée à la diversité des espaces intra-liasses et intra-faisceaux présents dans la poudre de nanotubes.

Par la suite, l'étape de dispersion des nanotubes a pour but d'atteindre l'état le plus individualisé possible pour les nanotubes. Avec une technique de dispersion mécanique (*i.e.* ultrasons), il est tout à fait envisageable de réussir à séparer les faisceaux de nanotubes. Néanmoins, la séparation des nanotubes, au sein d'un même faisceau, semble être un jalon difficile à atteindre.

### 1.2.2.2. La poudre SW-98

À partir de l'équation 32 et des hypothèses exposées dans la partie 1.2.2, l'aire spécifique théorique de la poudre SW-98 a été calculée. Elle est de 638 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. Ce résultat n'étant pas en accord avec les mesures expérimentales, il renforce l'hypothèse selon laquelle les nanotubes sont ouverts à leur extrémité. L'équation 32 a été modifiée, afin d'intégrer la surface interne des nanotubes dans le calcul. La masse volumique sélectionnée est celle du graphite, puisque c'est la surface d'un nanotube qui est pris en compte dans l'équation 35.

$$A_{max} = \frac{2}{\rho_{graphite} \cdot R_{ext}} + \frac{2}{\rho_{graphite} \cdot (R_{ext} - \phi_c)} \quad (35)$$

avec  $R_{ext}$  le rayon externe d'un nanotube et  $\phi_c$  le diamètre d'un atome de carbone ( $0,24 \cdot 10^{-9}$  m)<sup>169</sup>,  $\rho$  la masse volumique du graphite ( $2,30$  g.cm<sup>-3</sup>)<sup>170</sup>.

À partir de la formule 4, la surface spécifique maximale de la poudre SW-98 est de 1269 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, ce qui est légèrement supérieur aux mesures. De plus, la capacité d'adsorption de ce nanotube est environ deux fois plus élevée que celle du nanotube SW-99 (*cf.* chapitre II), pour une masse volumique similaire (Tableau 4). Le modèle BJH (présenté en annexe C) met en évidence une population, mal défini, de taille de pores comprise entre 2 et 4 nm, ce qui correspond au diamètre des nanotubes. La combinaison de ces résultats renforce l'hypothèse selon laquelle la majeure partie des nanotubes sont ouverts à leur extrémité et que le PV peut s'adsorber sur la surface interne et externe du nanotube.

Les différentes caractérisations structurales de la poudre SW-98 mettent en évidence une poudre de nanotubes fortement agrégée. Il semble possible de séparer localement les nanotubes d'une liasse, mais il sera difficile de garantir cette séparation sur des distances importantes (60 à 500 μm). Par



conséquent, la méthode de dispersion choisie aura un impact sur la capacité à séparer efficacement les nanotubes.

### 1.2.2.3. La poudre MW

À partir de l'équation 34, il est estimé qu'une liasse est composée en moyenne de 2 nanotubes. Ce résultat confirme les observations en microscopie électronique. Les nanotubes sont organisés de manière aléatoire et sont en contact avec d'autres nanotubes uniquement sur une partie de leur longueur. De manière plus générale, ils sont agrégés et entremêlés de façon désordonnée, avec une importante liberté structurale. La mésoporosité peut être attribuée à des espaces présents entre des nanotubes qui se touchent.

## 1.3. Le pyrocatechol violet

La poudre de pyrocatechol violet a été obtenue auprès de Sigma-Aldrich®. Cette molécule est décrite comme étant un agent chélatant des ions métalliques. Elle est constituée de trois cycles aromatiques, trois groupements hydroxyles, un groupement oxo et un groupement anionique  $\text{SO}_3\text{H}$ . L'avantage de cette molécule est qu'elle s'adsorbe à la surface des nanotubes, par «  $\pi$ -stacking » modifiant ainsi l'état de charge de celle-ci. C'est pourquoi elle est utilisée pour disperser les nanotubes de carbone<sup>20,100,171-173</sup>.

Afin de déterminer la composition de la poudre, une analyse thermogravimétrique sous air a été réalisée. Le thermogramme est reporté dans la Figure 65.

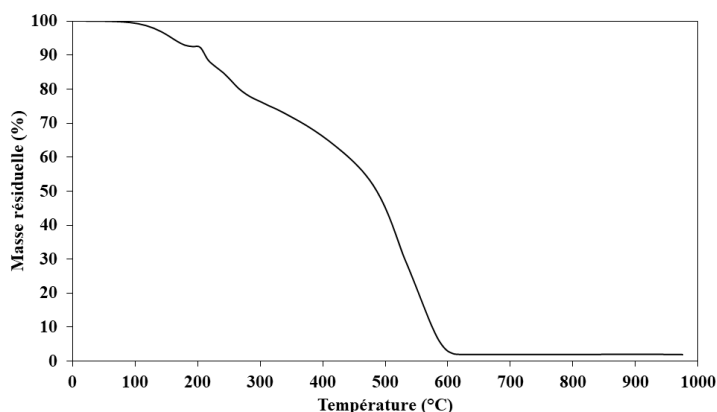


Figure 65 : Perte de masse obtenue par ATG sous air à  $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  de la poudre de PV

Le thermogramme met en avant deux pertes de masse et un plateau. La première apparaît entre  $100^\circ\text{C}$  et  $185^\circ\text{C}$ . La seconde se produit entre  $210$  et  $600^\circ\text{C}$ . Ces pertes de masses sont attribuées à la

décomposition graduelle du PV. Le plateau (185°C – 210°C) correspond à la fusion du PV <sup>174</sup>. La masse résiduelle est inférieure à 2%. À partir de ces données, il est estimé que le PV n'est pas stable au-delà de 100°C. À la suite d'un traitement thermique ou d'une exposition au rayonnement solaire, sa décomposition pourrait avoir un impact sur les propriétés optiques des dépôts.

## 1.4. Méthode de dispersion des nanotubes

Avant d'effectuer un dépôt électrophorétique, il est nécessaire de préparer en amont des suspensions colloïdales. Dans le chapitre I, il a été montré que la méthode généraliste pour séparer les nanotubes consiste à les fonctionnaliser, avant de les disperser par une action mécanique : les ultrasons <sup>175-177</sup>. L'avantage des ultrasons est qu'ils créent des bulles de cavitations au sein des suspensions. L'implosion de ces bulles génère des changements de températures locaux, cela provoque des différences de pression importante qui appliquent des forces de cisaillement sur les nanotubes <sup>178</sup>.

Dans cette étude, trois dispositifs différents pour réaliser la dispersion des trois types de nanotubes. Il s'agit d'un bain à ultrason d'une fréquence de 40 kHz et de deux réacteurs équipés soit d'un montage « cup-horn », soit d'une sonotrode standard, d'une fréquence de 20 kHz (Figure 66). Il faut noter que dans le cas du bain à ultrasons et celui du « cup-horn »<sup>4</sup>, la solution n'est pas directement en contact avec le transducteur. Le transfert de puissance s'effectue *via* de l'eau qui enveloppe le récipient, dans lequel se trouve la suspension colloïdale.

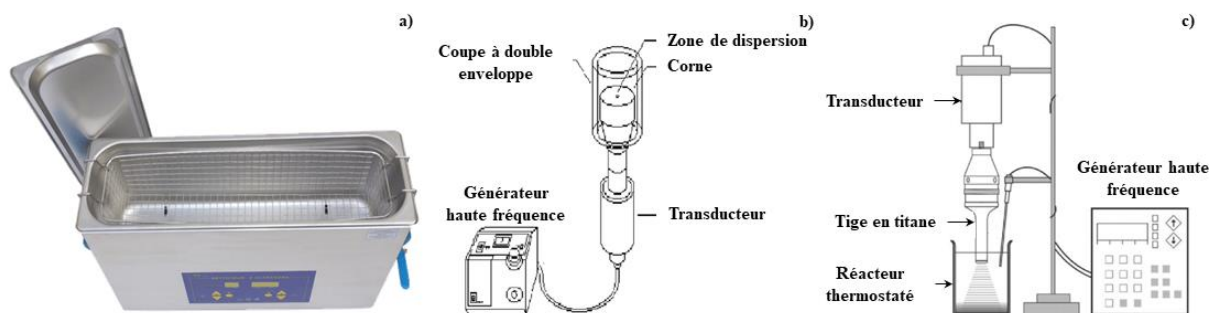


Figure 66 : a) bain à ultrasons, b) schémas d'un « cup-horn », c) schémas d'une sonotrode standard <sup>179</sup>

### 1.4.1. Puissance des dispositifs de dispersion

La première étape a été de déterminer la puissance délivrée dans la suspension par chaque dispositif. Pour cela, une masse connue d'eau déionisée ( $V = 40$  mL) a été placée dans chaque montage.

<sup>4</sup> Système d'ultrason à double enveloppe.

Ensuite, la température de la solution dispersée est mesurée, en fonction du temps de fonctionnement de l'appareillage. Dans le cas du bain à ultrasons, il n'est pas possible de modifier sa puissance de fonctionnement. Pour le « cup-horn » et la sonotrode, leur puissance d'utilisation a été limitée à 80% et 30% respectivement, afin d'éviter une dégradation prématurée des appareillages.

En faisant l'hypothèse que les mesures sont réalisées dans un milieu adiabatique. À partir des pentes des droites de la température de l'eau déionisée en fonction du temps de fonctionnement, il est possible de déterminer la puissance acoustique de chaque appareil. C'est-à-dire, la puissance reçue par les solutions en fonction des paramètres d'utilisations, présenter dans le paragraphe précédent. Cette puissance est calculée à partir de l'équation 36.

$$P = m \cdot Cp \cdot \frac{dT}{dt} \quad (36)$$

avec  $P$  la puissance acoustique (W),  $m$  la masse d'eau (g),  $Cp$  la capacité calorifique de l'eau (4,18 J.g<sup>-1</sup>),  $T$  la température de l'eau (°C) et  $t$  le temps (s).

L'ultrasonication des nanotubes de carbone est une technique courante pour les disperser, que ce soit dans des solvants organiques (éthanol, acétone...) ou aqueux. C'est aussi une façon de diminuer leur longueur, afin d'éviter qu'ils s'emmêlent et s'agglomèrent. Cependant, le fait de briser les nanotubes en petits morceaux endommage leur structure<sup>180-182</sup>. Dans le chapitre I, il a été expliqué que l'ajout de défauts dégrade le système  $\pi$ -conjugué des nanotubes, ce qui peut entraîner une baisse de la capacité d'adsorption des composés organiques et de l'absorbance du rayonnement UV-Vis<sup>79,86</sup>. C'est pourquoi il est préférable de choisir la méthode de dispersion la plus « douce » possible.

Tableau 5 : Puissance des trois dispositifs à ultrasons

	Bain à ultrasons	Cup-horn	Sonotrode
Pente (°C.s <sup>-1</sup> )	0,006	0,0390	0,0751
Puissance (W)	1,0	6,5	12,4

L'estimation de la puissance de chaque appareil est reportée dans Tableau 5. Parmi les trois dispositifs, le bain à ultrason est le moins puissant. Par conséquent, il semble être l'appareil le plus approprié pour disperser les nanotubes, tout en limitant l'apparition de défaut dans leur structure. Cependant, il est nécessaire de vérifier l'efficacité de la méthode de dispersion.

### 1.4.2. Durée de dispersion des nanotubes

Après avoir évalué les trois appareillages pour la dispersion des nanotubes. Il est nécessaire de déterminer le temps pendant lequel ils seront soumis aux ultrasons. Une technique employée est le suivi de la taille des colloïdes par diffusion dynamique de la lumière (DLS), en fonction de la durée de dispersion <sup>183</sup>.

Avec cette méthode d'analyse, le diamètre hydrodynamique moyen des particules est obtenu à partir de l'analyse cumulative de la fonction d'autocorrélation du champ électrique normalisé. Il est calculé par l'équation de Stokes-Einstein, avec le coefficient de diffusion déterminé à partir du temps de décroissance de la fonction d'autocorrélation. En outre, il existe une certaine probabilité que la lumière diffusée par les particules les plus grandes submerge la lumière diffusée par les particules les plus petites, puisque l'intensité lumineuse d'une particule diffusée est proportionnelle à son diamètre à la puissance six. Cela signifie que le diamètre hydrodynamique des grosses particules est surestimé dans les dispersions. Pour cette raison, le changement du diamètre hydrodynamique en fonction de la durée de dispersion ultrasonique montre uniquement une tendance dans la modification de la taille des particules <sup>184</sup>.

Pour réaliser les mesures, des suspensions ont été préparées avec les trois types de nanotubes. En se basant sur des résultats antérieurs <sup>148</sup>, la concentration en nanotubes a été fixée à 0,1 g.L<sup>-1</sup> et la concentration en PV à 0,5 g.L<sup>-1</sup>. À intervalle de temps régulier, une fraction de la suspension est prélevée puis analysée. Les résultats des mesures du diamètre hydrodynamique pour les trois dispositifs de dispersion sont reportés dans la Figure 67.

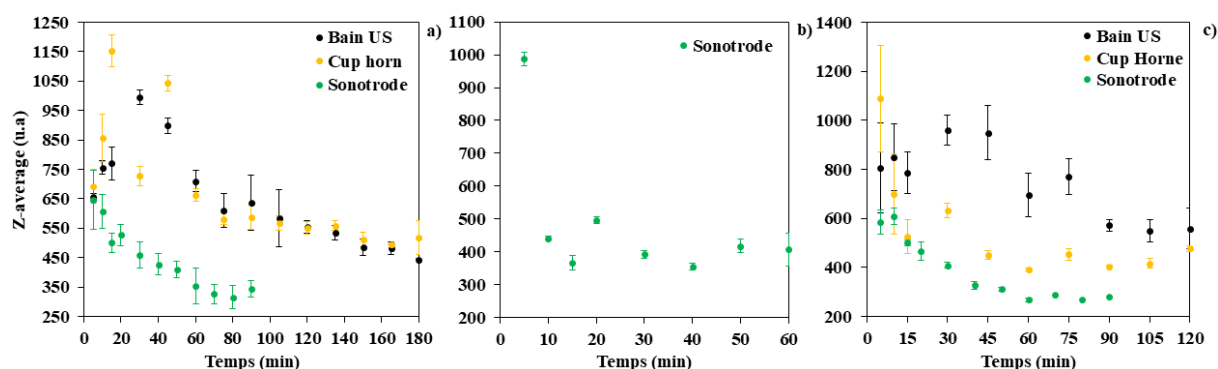


Figure 67 : Diamètre hydrodynamique moyen des nanotubes a) SW-99, b) SW-98, c) MW

La mesure du diamètre moyen hydrodynamique des particules met en avant deux tendances. La première est que l'on observe deux phases dans l'évolution de la taille des particules, en fonction de la durée de dispersion. Dans un premier temps, les mesures DLS sont très aléatoires, avec une incertitude importante. Ce temps est compris entre 10 et 40 minutes en fonction du type de nanotube et de l'appareillage utilisé. Cette hétérogénéité peut s'expliquer par une séparation progressive des liasses de

nanotubes, présentes initialement dans les particules. Dans un second temps, les liasses deviennent majoritaires. Alors les mesures de la taille des particules diminuent, puis se stabilisent autour d'une valeur. À partir de ce moment, il est estimé que l'état de dispersion maximal des nanotubes est atteint.

La seconde tendance que l'on remarque est que plus la puissance appliquée pour disperser les nanotubes est importante, plus le diamètre des particules diminue et se stabilise rapidement. Bien évidemment, c'est un résultat attendu. Néanmoins, ces résultats divergent en fonction du type de nanotube dispersé. Cela suggère que la structure initiale des poudres joue un rôle dans la vitesse de désagglomération des nanotubes.

Dans le cas des nanotubes SW-98, le bain à ultrasons et le « cup-horn » sont des techniques inefficaces pour les disperser. Au bout de deux heures de dispersion, on retrouve une suspension avec deux phases. D'un côté la solution colorée par le PV, de l'autre les nanotubes agglomérés en une boule de plusieurs millimètres de diamètre flottant à la surface du liquide. L'utilisation de la sonotrode est la seule méthode efficace pour les désagglomérer. Ce résultat est certainement lié à leur structure initiale sous forme de longue fibre, qui a été décrite dans le chapitre III. La diminution rapide du diamètre hydrodynamique mesuré par DLS suppose que leur désagglomération se fait principalement par la réduction de leur longueur<sup>185-187</sup>. Cependant, il est supposé que cette réduction va entraîner une chute de leur capacité à absorber le rayonnement solaire<sup>79,86</sup>.

Il est considéré que la désagglomération est achevée lorsque les mesures DLS ont une variation inférieure à 10%. Le but étant de limiter au maximum la probabilité d'apparition de défauts dans la structure des nanotubes. Le Tableau 6 résume les durées de dispersion optimale pour chaque nanotube, en fonction de l'appareillage utilisé.

Tableau 6 : durée de dispersion optimale pour chaque nanotube, en fonction de l'appareillage

Nanotube	Bain à ultrasons	Cup-horn	Sonotrode
<b>SW-99</b>	120 min	80 min	60 min
<b>SW-98</b>	/	/	30 min
<b>MW</b>	90 min	60 min	40 min

Avant de conclure cette partie, il est nécessaire de préciser deux autres points sur le choix de la méthode de dispersion. Le premier est que l'utilisation de la sonotrode entraîne une pollution des suspensions colloïdales. Puisqu'elles sont directement en contact avec l'embout du transducteur, la cavitation des bulles arrache des microparticules de titane qui le compose. Ainsi, après l'étape de dépôt électrophorétique, on retrouve ces microparticules dans les revêtements (Figure 68). Leur présence impacte directement la rugosité des dépôts et rend très difficile l'estimation de leur épaisseur.

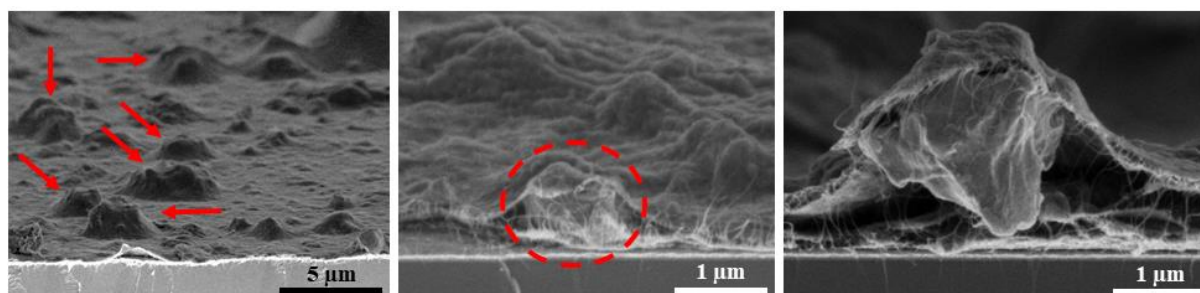


Figure 68 : Exemple de dépôt pollué par des microparticules de titane

Un moyen pour éliminer cette pollution est d'ajouter une étape de centrifugation, après avoir dispersé les nanotubes. Ainsi, la majeure partie des microparticules de titane et les nanotubes encore agrégés sédimentent, ce qui rend cette pollution négligeable pour l'étude des dépôts. Pour cela, les suspensions sont centrifugées pendant 10 minutes à 3980 g. Uniquement le surnageant est récupéré par la suite.

Le second point concerne la facilité d'utilisation des dispositifs de dispersion. Contrairement au « cup-horn » et à la sonotrode, le bain à ultrasons à des dimensions lui permettant d'accueillir plusieurs suspensions à la fois. Malgré une durée de dispersion plus importante avec ce dispositif, le fait de pouvoir préparer jusqu'à trois suspensions en une étape est un avantage non négligeable. Par comparaison, la durée de dispersion nécessaire pour préparer trois suspensions colloïdales avec une sonotrode est équivalente à celui du bain à ultrasons. De plus, il s'agit de la méthode de dispersion la plus « douce ». C'est pourquoi ce dispositif a été choisi pour les suspensions de nanotubes SW-99 et MW.

### 1.5. Isotherme d'adsorption du PV par les nanotubes

La concentration optimale en PV dans la suspension colloïdale est un paramètre important à maîtriser. Dans le cas où elle est trop faible, seule une partie des nanotubes seront correctement désagglomérés, dispersés et chargés électriquement. Dans le cas où elle est trop importante, le PV en excès (*i.e* non adsorbé) agit comme un électrolyte. Ainsi, il génère un écrantage des charges de surface. Il en résulte une diminution du potentiel zêta des colloïdes, ce qui facilite leur agglomération. De plus, il augmente la conductivité de la suspension et par conséquent la tension entre les électrodes. Ce qui a pour conséquence d'accroître le dégagement gazeux aux électrodes et conduit à des dépôts poreux, avec une faible adhérence. La migration du PV libre et son accumulation à la surface de l'électrode peuvent aussi affecter la vitesse de dépôt des particules <sup>99</sup>.

Afin de déterminer la concentration optimale en PV, des suspensions avec une concentration en nanotube de 0,1 g.L<sup>-1</sup> et différentes concentrations en PV ont été préparées. Dans le cas des nanotubes SW-99 et MW, elles ont été dispersées pendant 120 et 90 minutes, respectivement, avec le bain à

ultrasons. Dans le cas des nanotubes SW-98, elles ont été dispersées pendant 30 minutes avec la sonotrode. À la fin de l'étape de dispersion, des échantillons des suspensions sont prélevés et centrifugés pendant une heure à 13860 g. L'opération est répétée trois fois, afin de faire sédimenter la totalité des nanotubes. À chaque répétition, uniquement la partie supérieure de la solution est prélevée. Une fois les solutions débarrassées des nanotubes, la concentration en PV libre (*i.e* non adsorbé par les nanotubes) est dosée par spectrométrie UV-Visible. À la suite de leurs dispersions, les capacités d'adsorption des nanotubes sont reportées dans la Figure 69.

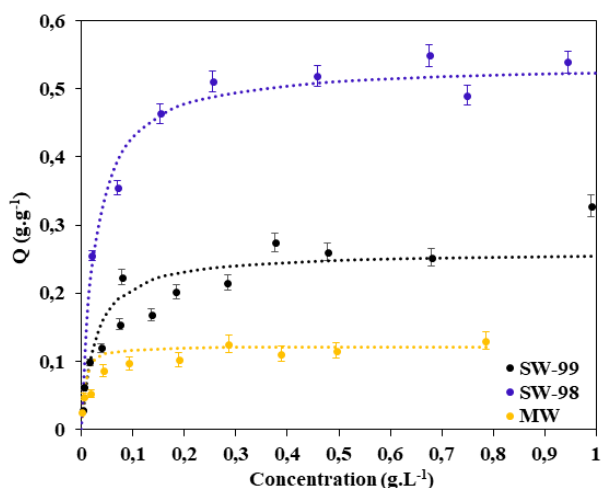


Figure 69 : Capacité d'adsorption du PV par les nanotubes de carbones

Par la suite, ces données ont été comparées avec les résultats prédits par différents modèles, notamment celui de Langmuir. Il regroupe plusieurs hypothèses réactionnelles à propos des sites d'adsorption. Ces derniers sont supposés être tous identiques et indépendants les uns des autres, et chaque site ne retient qu'une unité de composé sortable. De plus, ce modèle considère que le solide dispose d'une limite d'adsorption en monocouche et engendre donc une isotherme avec un plateau (isotherme de type L ou H) <sup>136,188,189</sup>.

*Site libre + dispersant → complexe de surface*

L'équation de Langmuir s'écrit selon l'équation suivante <sup>136,188,189</sup> :

$$Q = Q_{max} \cdot \frac{L \cdot C}{1 + L \cdot C} \quad (37)$$

avec  $Q_{max}$  la quantité maximale de composés adsorbés sur le solide en monocouche ( $\text{g.g}^{-1}$ ),  $L$  la constante de Langmuir qui représente l'énergie d'adsorption du composé sur le solide (en  $\text{L.g}^{-1}$ ) et  $C$  la concentration d'équilibre en composé ( $\text{g.L}^{-1}$ ).

L'équation précédente se linéarise ainsi :

$$\frac{Q}{C} = Q_{max} \cdot L - L \cdot Q \quad (38)$$

Ainsi, en traçant  $\frac{Q}{C} = f(Q)$ , il est possible d'obtenir les valeurs de  $-L$  et de  $Q_{max}L$  à partir, respectivement, de la pente et de l'ordonnée à l'origine <sup>136</sup>.

Les résultats des simulations des isothermes d'adsorption du PV par les nanotubes sont représentés par les lignes pointillées dans la Figure 69. À partir du modèle de Langmuir, la capacité d'adsorption des nanotubes a été calculée. L'utilisation de ce modèle a été validée à l'aide du coefficient de régressions ( $R^2$ ). Les différents résultats sont exposés dans Tableau 7.

Tableau 7 : Paramètres du modèle de Langmuir utilisés pour représenter les isothermes d'adsorption du PV

	SW-99		SW-98		MW	
	$Q_{max} (\text{g.g}^{-1})$	$L (\text{L.g}^{-1})$	$Q_{max} (\text{g.g}^{-1})$	$L (\text{L.g}^{-1})$	$Q_{max} (\text{g.g}^{-1})$	$L (\text{L.g}^{-1})$
PV	0,261	38,93	0,538	39,43	0,122	304,1
$R^2$	0,852		0,905		0,967	
Potentiel zêta	- 38 mV		- 45 mV		- 25 mV	
Ratio massique	1 - 5		1 - 3		1 - 2	

Les résultats présentés dans le Tableau 7 mettent en avant plusieurs points. Les valeurs du coefficient de régression valident l'utilisation du modèle de Langmuir, pour expliquer l'adsorption du PV par les nanotubes. Cela suggère qu'une monocouche de PV se forme à la surface de ces derniers. C'est pourquoi il apparaît un plateau de saturation sur la Figure 69, pour les trois nanotubes. Ces résultats peuvent s'expliquer par le fait que le PV est une molécule qui comporte une charge électrique (cf. chapitre I). D'un côté, le PV s'adsorbe à la surface des nanotubes par « pi-stacking ». De l'autre, la charge électrique négative portée par la molécule de PV ( $\text{SO}_3^-$ ) à une énergie suffisante pour repousser, par répulsion électrostatique, les molécules de PV environnantes. Cela empêche la superposition des molécules de PV à la surface des nanotubes.

Un autre point est la capacité maximale d'adsorption du PV du nanotube SW-98. Elle est la plus importante, alors qu'il possède un diamètre intermédiaire par rapport aux deux autres nanotubes. Ce



résultat suggère qu'ils possèdent une surface spécifique accessible au PV plus importante. Cela peut être lié soit à son arrangement dans la suspension, lors de sa dispersion, soit au fait que sa surface interne est accessible. Ce résultat sera corrélé à celui des mesures de surface spécifique, présenter dans le chapitre suivant, afin de caractériser plus précisément l'arrangement du PV à sa surface.

## 2. Les propriétés optiques

La réflectance des poudres de nanotubes, du PV et des différents substrats utilisées dans cette étude a été mesurée dans le domaine de l'UV-Vis-NIR et celui de l'IR. Les spectres sont présentés dans la partie suivante.

### 2.1. Réflectance des poudres de nanotubes

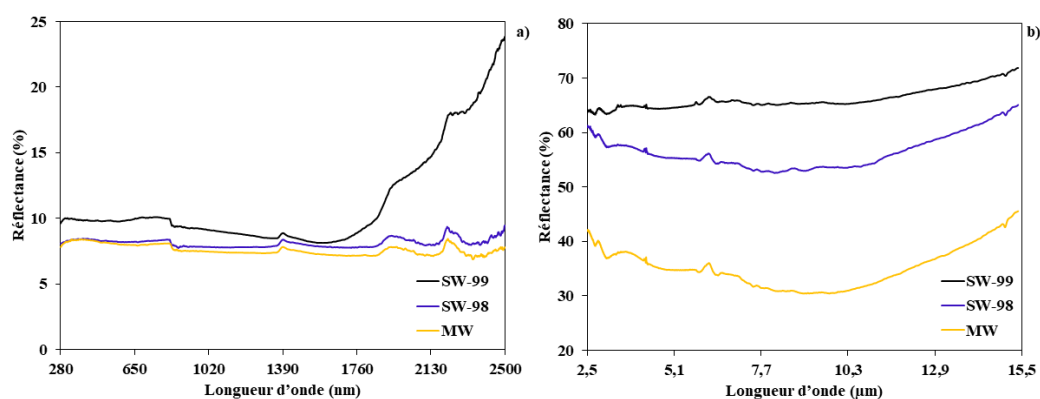


Figure 70 : Spectre de réflectance des poudres dans le domaine a) de l'UV-Vis-NIR, b) de l'IR

Tableau 8 : Propriétés optiques des poudres de nanotubes

Nom	Absorbance ( $\alpha$ )	Émissivité ( $\epsilon$ )	Sélectivité
SW-99	0,904	0,339	2,3
SW-98	0,919	0,445	2,1
MW	0,921	0,660	1,4

Dans le domaine de l'UV-Vis-NIR, les trois poudres de nanotubes présentent de très bonnes propriétés optiques (Figure 70-a). Leur faible réflectance dans le domaine du spectre solaire permet d'atteindre des valeurs d'absorbance supérieure à 0,9. Cependant, leur réflectance moyenne dans le domaine de l'IR (Figure 70-b) fait que leur émissivité est aux alentours de 0,5. On note un début

d'inversion de la réflectance autour de 1800 nm, pour la poudre SW-99. Cette inversion a lieu pour une longueur d'onde de 2500 nm pour les deux autres poudres de nanotubes. Les mesures des propriétés optiques sont reportées dans le Tableau 8.

Toutes les poudres possèdent une sélectivité intrinsèque ( $S \geq 1$ ). Il faut noter que la poudre SW-99 à la meilleure sélectivité du fait de sa faible émissivité, par rapport aux deux autres poudres. Afin d'obtenir une sélectivité quatre fois plus élevée ( $S \geq 9$ ), les poudres de nanotubes de carbone seront combinées avec un matériau possédant une forte réflectance dans le domaine de l'IR, pour former un absorbeur de type tandem.

## 2.2. Réflectance de la poudre de pyrocatechol violet

La réflectance de la poudre de PV a été mesurée dans le domaine de l'UV-Vis-NIR et celui de l'IR. Les spectres sont présentés dans la Figure 71.

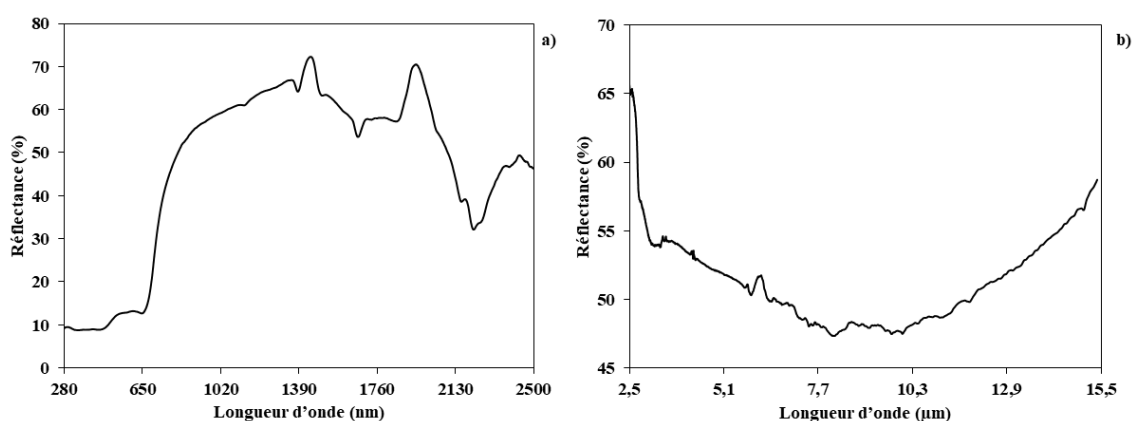


Figure 71 : Spectre de réflectance de la poudre de PV dans le domaine a) de l'UV-Vis-NIR et b) l'IR

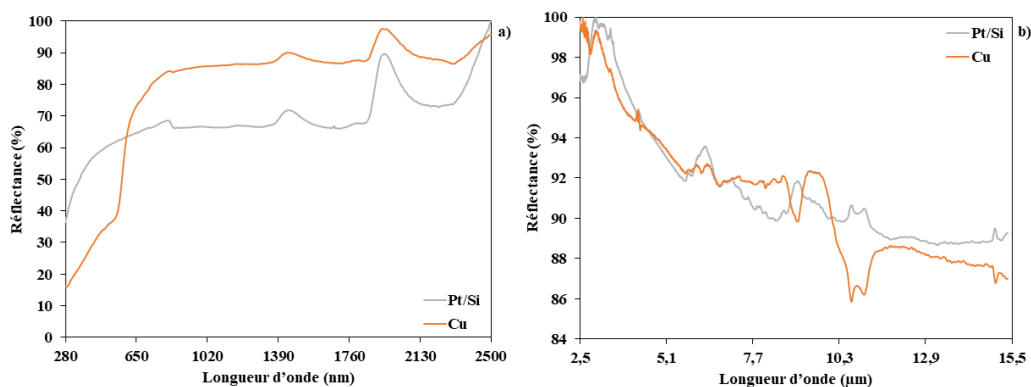
Le PV a des propriétés optiques modestes, comparables à celle de la poudre MW ( $\alpha = 0,672$  et  $\varepsilon = 0,498$ ). Néanmoins, il sera intéressant d'effectuer des recuits sur les dépôts, ce qui pourra avoir un impact sur leurs propriétés optiques.

## 2.3. Réflectance des substrats

Dans cette étude, deux substrats ont été utilisés. Le premier est un wafer de silicium, recouvert d'une couche de platine. Il est utilisé comme un matériau modèle, afin de privilégier l'étude sur la formation d'un dépôt par les nanotubes. Le second est une plaque de cuivre. Ce matériau est

généralement employé dans les dispositifs photothermiques. Ainsi, ce substrat servira de base pour une première transposition industrielle.

Après l'étape de nettoyage, la réflectance des électrodes de Pt/Siw et de cuivre a été mesurée dans le domaine de l'UV-Vis-NIR et celui de l'IR. Les spectres sont présentés dans la Figure 72.



Les deux substrats possèdent une faible absorbance ( $\alpha_{\text{Pt/Si}} = 0,361$  et  $\alpha_{\text{Cu}} = 0,336$ ). L'inversion de leur réflectance s'effectue très tôt dans le domaine de l'UV-Vis-NIR, à environ 525 nm. Néanmoins, ils possèdent une forte réflectance dans l'IR ( $\varepsilon_{\text{Pt/Siw}} = 0,092$  et  $\varepsilon_{\text{Cu}} = 0,095$ ). Cependant, ces valeurs sont surestimées. Afin de calculer leurs émissivités, les spectres de réflectance ont été normalisés. Leurs émissivités réelles sont estimées inférieures à 0,01, comme d'autres substrats utilisés dans le domaine du photothermique tel que l'or, l'aluminium 1050 ou l'acier inoxydable 316L<sup>117</sup>.

**Dans ce chapitre, trois types de nanotubes ont été étudiés afin d'intégrer la partie absorbante de la surface solaire sélective. Ces caractérisations ont permis de déterminer la composition, la température de dégradation et les propriétés optiques des poudres de nanotubes de carbone. Elles ont notamment mis en avant trois types de structure. L'une dans laquelle les nanotubes sont regroupés au sein de liasse, en faisceaux avec une structure alignée et compacte (SW-99). Une seconde où les nanotubes sont aussi regroupés en faisceaux alignés, mais sans compacité entre eux (SW-98). La mesure de la surface spécifique de la poudre a mis en évidence qu'ils étaient ouverts à leurs extrémités. Par conséquent, leurs surfaces internes sont accessibles. En dernier, une structure totalement désordonnée (MW), avec un alignement partiel et une faible cohésion entre les nanotubes (Figure 73). Pour les deux nanotubes monoparois, leurs morphologies offrent une surface spécifique BET élevé. Cette surface accessible sera utile pour l'adsorption du PV et *in fine* rendre les nanotubes sensibles à un champ électrique.**

Trois dispositifs de dispersion par ultrasons ayant une puissance comprise entre 1 et 12,4 W, ont été étudiés. Le bain à ultrasons est le plus efficace pour disperser les nanotubes SW-99 et MW. Sa capacité de production et sa faible puissance permettent d'obtenir jusqu'à trois suspensions,

en deux heures de dispersion. Par contre, la structure très singulière du nanotube SW-98, oblige à utiliser le dispositif le plus puissant (sonotrode). Il est possible de minimiser la pollution au titane apportée par cette technique en ajoutant une étape de centrifugation.

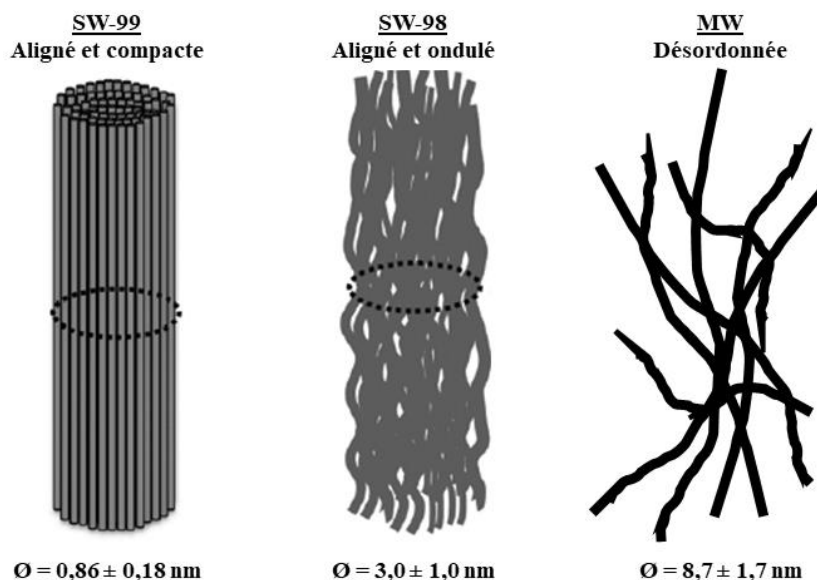


Figure 73 : Schémas des différentes structures des poudres de nanotubes <sup>109</sup>

La capacité d'adsorption du PV par les nanotubes est cohérente avec leur surface spécifique. De plus, ces résultats confortent l'hypothèse selon laquelle le nanotube SW-98 est ouvert à ses extrémités. Le modèle le plus cohérent pour l'adsorption est celui de Langmuir. Cela suggère qu'une monocouche de dispersant se forme à la surface des nanotubes, lors de l'étape de dispersion. En fonction du type de nanotubes employé, la concentration massique en PV doit être 2 à 5 fois plus importante que celle en nanotubes.

La sélectivité optique étant un point important pour la conception d'un absorbeur solaire, il a été décidé d'utiliser en priorité la poudre SW-99. Les dépôts sont réalisés en premier lieu sur le platine. Le but étant d'utiliser ce substrat comme matériau modèle, afin de mieux comprendre les mécanismes de dépôt. Par la suite, les dépôts seront réalisés sur le cuivre. Ce matériau est largement employé dans la conception des absorbeurs solaires sélectifs. Par conséquent, il sera utilisé plus tard dans cette étude, afin de s'approcher des conditions de fonctionnement réelles.

Ces deux substrats ont une émissivité similaire et peuvent intégrer la partie réflecteur IR de l'absorbeur tandem. Néanmoins, le platine est un métal noble qui ne sera pas affecté par l'oxydation durant l'étape de dépôt électrophorétique anodique. Dans le but de mieux comprendre les paramètres influents qui interviennent pendant le dépôt, il est préférable de limiter les réactions parasites. De plus, les wafers sont des matériaux facilement manipulables. Ils peuvent être découpés précisément (afin de déterminer l'épaisseur des dépôts), contrairement au cuivre qui est ductile.



**Chapitre IV : Le dépôt électrophorétique**  
**des nanotubes de carbone en milieu aqueux**

## Table des matières du chapitre IV

<b>1. L'EPD des nanotubes de carbones SW-99.....</b>	<b>118</b>
1.1. La suspension colloïdale de nanotubes SW-99 avant l'EPD .....	118
1.2. Influence du champ électrique sur les dépôts .....	119
1.2.1. Analyses visuelles des dépôts .....	119
1.2.2. Début de la formation du dépôt .....	122
1.2.3. Utilité du procédé EPD .....	123
1.2.4. Mesure de la masse volumique des dépôts .....	124
1.2.5. Concentration massique en PV dans les dépôts.....	126
1.2.6. Mesure de l'épaisseur des dépôts .....	127
1.3. Influence du ratio nanotube/PV .....	132
1.3.1. Analyses visuelles des dépôts .....	132
1.3.2. Mesure de la masse volumique des dépôts .....	134
1.3.3. Concentration massique en PV dans les dépôts.....	135
1.3.4. Mesure de l'épaisseur des dépôts .....	135
1.4. Propriétés optiques des dépôts .....	137
<b>2. L'EPD des nanotubes SW-98 .....</b>	<b>140</b>
2.1. La suspension colloïdale de nanotubes SW-98 avant l'EPD .....	141
2.2. Dépôt des nanotubes SW-98 .....	141
2.2.1. Analyse visuelle des dépôts .....	142
2.2.2. Mesure de l'épaisseur des dépôts .....	143
2.2.3. Propriétés optiques des dépôts .....	145
<b>3. L'EPD des nanotubes MW .....</b>	<b>146</b>
3.1. La suspension colloïdale de nanotubes MW avant l'EPD .....	146
3.2. Dépôt des nanotubes MW .....	147
3.2.1. Analyse visuelle des dépôts .....	147
3.2.2. Analyse visuelle des cross-sections .....	148
3.3. Propriétés optiques des dépôts .....	149

Ce chapitre aborde le dépôt électrophorétique des nanotubes de carbone. Dans la première partie de ce chapitre, plusieurs caractérisations telles que la masse volumique ou la teneur en PV dans les dépôts de nanotubes SW-99 sont présentées. Par la suite, les effets du champ électrique et du ratio massique nanotubes/PV sur les cinétiques de dépôt sont abordés. Le but étant de comprendre les paramètres qui pilote le dépôt des nanotubes. Par la suite, l'absorbance, l'émittance et la sélectivité des matériaux sont étudiées.

La deuxième et la troisième partie de ce chapitre abordent le dépôt des nanotubes SW-98 et MW. De la même manière que pour les nanotubes SW-99, les paramètres qui régissent la cinétique des dépôts sont présentés, ainsi que les propriétés optiques des matériaux tandems.

## **1. L'EPD des nanotubes de carbones SW-99**

La majeure partie de cette étude se concentre sur le dépôt de la poudre de nanotubes SW-99. Pour rappel, ce type de nanotube possède la meilleure sélectivité naturelle parmi les trois étudiés. Les suspensions ont été préparées et dispersées selon le protocole décrit dans le chapitre II. Les dépôts ont été réalisés juste après l'étape de dispersion.

### **1.1. La suspension colloïdale de nanotubes SW-99 avant l'EPD**

Avant de réaliser les premiers dépôts, des observations MET ont été faites sur une suspension afin d'observer un éventuel changement dans la structure des nanotubes, après leur dispersion dans une suspension aqueuse de PV. La concentration initiale en nanotubes dans une suspension standard ( $C = 0,1 \text{ g.L}^{-1}$ ) étant trop importante pour l'observation en MET, elle a été abaissée à  $1.10^{-3} \text{ g.L}^{-1}$ . Le ratio massique entre les nanotubes/PV reste inchangé (1 - 5). Cette suspension a été dispersée selon le protocole décrit dans le chapitre II. Par la suite, les colloïdes ont été déposés sur une grille métallique en cuivre. Un exemple de ces clichés MET est présenté dans la Figure 74.

Les images MET de la poudre après l'étape de dispersion mettent en avant une structure désordonnée des nanotubes, similaire à celle observée dans le chapitre III. Le fait de trouver des nanotubes agrégés n'est pas attribué à une dispersion inefficace. Elle est liée à l'évaporation du solvant qui a entraîné leur agglomération. Cependant, deux populations de liasses de nanotubes sont observées. La première a un diamètre moyen de  $13,4 \pm 1,5 \text{ nm}$  et correspond aux liasses de nanotubes observés par MEB ( $\varnothing = 11,2 \pm 2,7 \text{ nm}$ ), dans le chapitre III. La seconde a un diamètre moyen de  $6,1 \pm 1,1 \text{ nm}$ . Ces nouvelles liasses sont issues de la séparation de celles qui composent initialement la poudre. Cela indique que la méthode de dispersion sous ultrasons permet de disperser les liasses de nanotubes, de



réduire leur diamètre d'un facteur deux et par conséquent de se rapprocher de l'état individuel des nanotubes. Toutefois, aucun nanotube individuel n'a pu être observé. On trouve également des clusters de PV. Ils sont indiqués par une flèche noire sur la Figure 74.

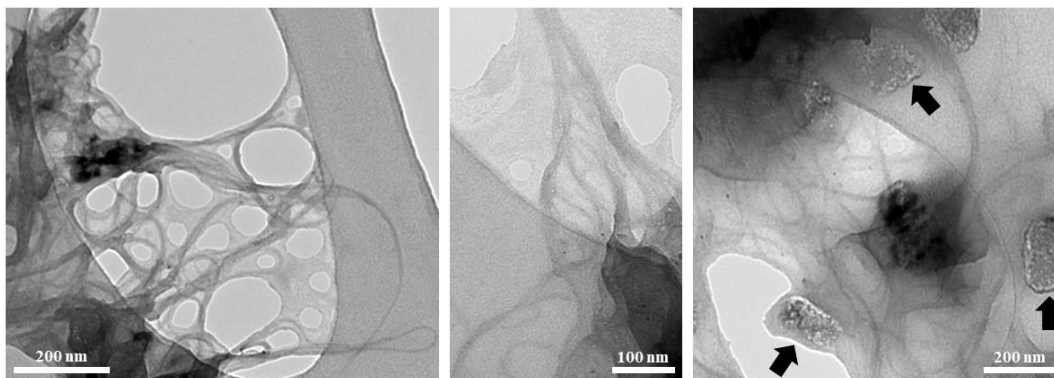


Figure 74 : Images MET de la poudre de nanotube SW-99 après l'étape de dispersion dans une solution aqueuse de PV

## 1.2. Influence du champ électrique sur les dépôts










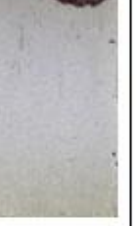

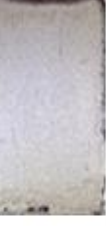




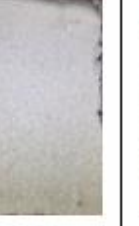




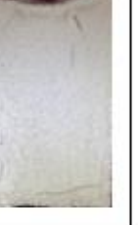



Dans cette partie, toutes les suspensions utilisées ont un ratio massique nanotubes/PV de 1 - 5, afin d'étudier le comportement de dépôt des nanotubes lorsque leur surface est saturée en dispersant. Les dépôts ont été réalisés à des champs électriques compris entre 8 et 30  $V.cm^{-1}$ , pour des temps de dépôts allant de 5 à 120 minutes.

### 1.2.1. Analyses visuelles des dépôts

Après l'EPD des nanotubes et l'étape de séchage, les revêtements ont été observés avec un microscope optique Leica®, surmonté d'une caméra, afin d'avoir une première estimation de la qualité des revêtements. Les images ont été acquises *via* le logiciel LAS V3.8. Les photographies des différents dépôts, en fonction du champ électrique et du temps, sont regroupées dans le Tableau 9.

Pour les dépôts réalisés à 8  $V.cm^{-1}$ , l'analyse visuelle montre une inhomogénéité des revêtements. Elle se caractérise par des changements de couleur du dépôt. On note aussi que ces inhomogénéités ont une orientation verticale et sont majoritairement présentes dans la partie supérieure des dépôts. Il est supposé que cette orientation soit liée au retrait de l'électrode de la suspension colloïdale. En effet, c'est la partie supérieure du dépôt qui traverse en premier l'interface liquide/air. Ce changement de milieu pour le dépôt crée une contrainte au niveau de cette interface. Cette contrainte peut être assez importante pour agir comme une lame qui vient racler, en partie ou totalement, le revêtement fraîchement formé.

Tableau 9 : Photographies des revêtements en fonction du temps de dépôt, à différents champs électriques

Champ électrique ( $V \cdot cm^{-1}$ )	8						
	10						
	15						
	20					/	/
	30				/	/	/
		15	30	45	60	90	120
Temps (min)							

Thomas *et al.*<sup>37,190</sup> expliquent qu'en dessous d'un certain champ électrique, la vitesse de déplacement des nanotubes vers l'électrode de travail est très faible. Par conséquent, il est difficile de créer des contacts intimes entre les tubes et d'obtenir un revêtement solidaire avec le substrat. Dans ces conditions, ils reportent que la majeure partie des revêtements sont partiellement ou totalement emportés lors du retrait de l'électrode de travail.

Le même phénomène est constaté lorsque le champ électrique est inférieur à  $8 \text{ V.cm}^{-1}$ , et ce même après des temps de dépôt de 180 minutes (Figure 75) afin de maximiser les contacts entre les nanotubes et avec le substrat. Il faut noter que même à  $8 \text{ V.cm}^{-1}$ , il est nécessaire d'attendre au moins 30 minutes pour permettre à un nombre suffisant de nanotubes de créer ces contacts, pour d'obtenir un revêtement adhérent avec une homogénéité toute relative.

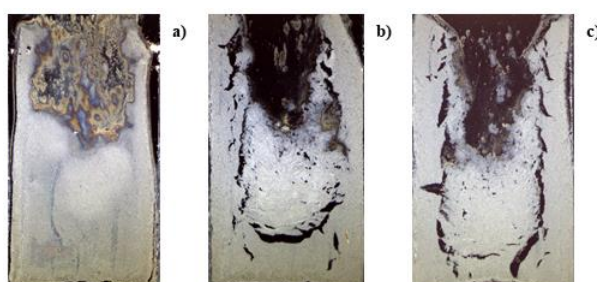


Figure 75 : Photographies des dépôts réalisées à  $6 \text{ V.cm}^{-1}$  pendant a) 60 min, b) 120 min et c) 180min

L'analyse visuelle des dépôts révèle la présence de taches circulaires de couleur gris clair ou noir, qui correspondent à des zones non recouvertes du substrat. Ces trous sont dus à l'électrolyse de l'eau, qui entraîne la formation de bulles à la surface de l'électrode de travail et arrache une partie du revêtement. Tous les dépôts semblent affectés par ce phénomène, ce peu importe le temps de dépôt et le champ électrique appliqué entre les électrodes. Leurs localisations dans les revêtements semblent aléatoires. Cette observation est en accord avec l'hypothèse formulée par Besra *et al.*<sup>44,45</sup>. Le phénomène d'électrolyse est un processus dynamique. C'est-à-dire que les sites de production des bulles de gaz changent constamment de position.

Des fissures apparaissent dans les revêtements à partir de 30 - 45 minutes de dépôt, quand le champ électrique est supérieur à  $10 \text{ V.cm}^{-1}$ . Elles se matérialisent par des traits, gris foncés, de plusieurs millimètres de long et quelques centaines de micromètres de large. Elles sont principalement localisées sur les bords de l'échantillon. Ces fissures apparaissent notamment lorsque les dépôts atteignent une épaisseur micrométrique. Ceci indique qu'ils subissent une relaxation plus importante que les dépôts d'épaisseur nanométrique, lors de la phase de séchage. Ces observations sont en accord avec celles faites par Abdoli *et al.*<sup>54</sup> et Lan *et al.*<sup>55</sup>, présentées dans le chapitre I. Néanmoins, leur formation ne permet pas d'apercevoir directement le substrat situé en dessous. Cela indique que les nanotubes ont formé un

réseau interconnecté qui limite l'élargissement et par extension la profondeur de ces fissures <sup>31</sup>. À la vue de l'épaisseur de ces dépôts, ces fissures font au maximum quelques centaines de nanomètres de profondeur.

En conclusion, l'observation visuelle des dépôts montre qu'il est nécessaire d'appliquer un champ électrique minimal de  $8 \text{ V.cm}^{-1}$ , afin de déplacer et de faire adhérer les nanotubes à la surface de l'électrode de travail. Avec une mobilité électrophorétique de  $2,7.10^{-4} \text{ cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$ , la vitesse minimale de déplacement des nanotubes (*cf.* équation 3 du chapitre I), doit être de  $2,2 \text{ }\mu\text{m}.\text{s}^{-1}$ . L'observation ne permet pas de faire un choix entre un champ électrique faible ( $10 \text{ V.cm}^{-1}$ ) et fort ( $30 \text{ V.cm}^{-1}$ ), puisque tous les dépôts sont affectés par l'électrolyse de l'eau. Cependant, l'utilisation d'un faible champ électrique a l'avantage de produire une large gamme de revêtement d'épaisseur nanométrique, en fonction du temps de dépôt, et par conséquent d'éviter la formation de fissures.

### 1.2.2. Début de la formation du dépôt

Afin de mieux comprendre les premières étapes du mécanisme de dépôt des nanotubes, des visualisations 3D des surfaces, par AFM, ont été réalisées (Figure 76). Les mesures ont été faites sur des revêtements obtenus à  $10 \text{ V.cm}^{-1}$ , pour un temps de dépôt compris entre 2 et 10 minutes.

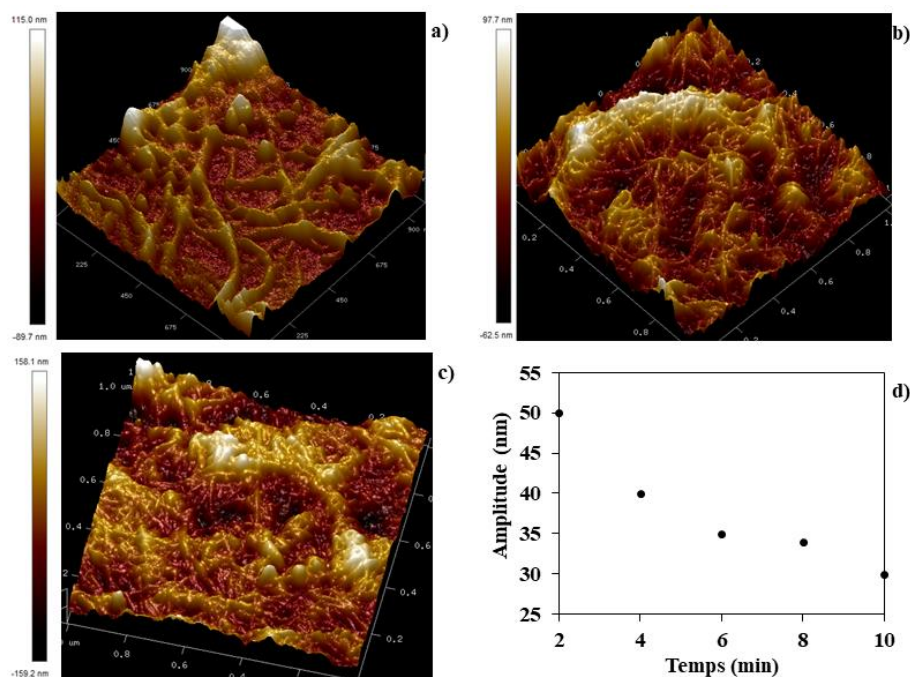


Figure 76 : Visualisation 3D des revêtements, à un champ de  $5\mu\text{m}$ , pour un temps de dépôt de a) 2 min, b) 6 min et c) 10 min, d) amplitude maximale mesurée en fonction du temps de dépôt

Dans les premières minutes du dépôt, ce sont des liasses de nanotubes qui forment le revêtement (Figure 76-a). Elles se déposent à la surface de la couche précédemment formée et créent une structure maillée, avec des espaces « vides » entre elles. Par la suite, l'arrivée de nouveaux nanotubes permet de combler ces espaces et de réduire la rugosité de l'extrême surface (Figure 76-b et c). Il semblerait que du PV soit aussi piégé entre les nanotubes et forme une matrice avec eux. Par conséquent, la différence entre la hauteur maximale et minimale mesurée, dans la zone d'analyse, diminue avec l'augmentation du temps de dépôt. Ainsi, le PV aide à « lisser » les différences d'amplitudes dans la couche en formation (Figure 76-d).

### 1.2.3. Utilité du procédé EPD

Il existe diverses techniques pour former un revêtement à partir de colloïdes. Parmi elles, on trouve le dépôt par trempage, goutte ou EPD <sup>191</sup>. Des essais d'indentation sur des revêtements, produits à partir de ces trois techniques, ont été réalisés. Le but étant de vérifier que l'EPD est la méthode de dépôt qui permet d'obtenir la meilleure adhérence entre le revêtement et le substrat. Les suspensions colloïdales utilisées ont une concentration de  $0,1 \text{ g.L}^{-1}$  et un ratio massique nanotubes/PV de 1 - 5.

Pour produire un dépôt par trempage, le substrat a été placé à la verticale dans une suspension colloïdale, pendant 60 minutes. L'imagerie AFM de la surface du dépôt est présentée dans Figure 77.

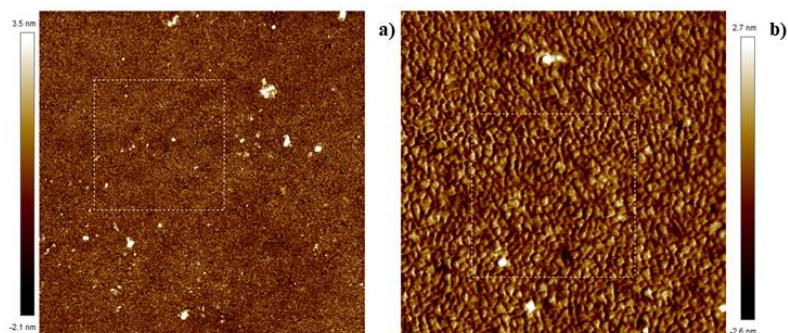


Figure 77 : Image AFM à a)  $5 \mu\text{m}$  de champs et b)  $1 \mu\text{m}$  de champs d'un dépôt par trempage

L'imagerie AFM confirme l'analyse visuelle après le trempage, aucun dépôt n'est constaté. Ce résultat prouve qu'il est nécessaire d'appliquer un champ électrique dans la suspension colloïdale, pour mettre en mouvement les nanotubes et former un revêtement.

Pour produire un revêtement par dépôt de gouttes, la suspension colloïdale est déposée sur le substrat. Après évaporation, une nouvelle goutte est déposée. Cette étape a été répétée 5 fois ( $V_{\text{tot}} \approx 5 \text{ mL}$ ). Dans le cas de l'EPD, le dépôt a été réalisé à  $10 \text{ V.cm}^{-1}$  pendant 50 minutes. L'épaisseur

finale des dépôts est d'environ 1  $\mu\text{m}$ . Les imageries AFM des surfaces des dépôts sont présentées dans Figure 78.

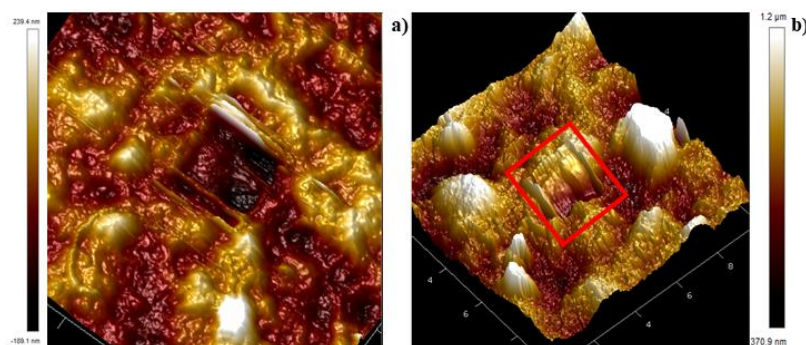


Figure 78 : Image AFM en 3D, à 10  $\mu\text{m}$  de champs, de l'indentation d'un dépôt a) par gouttes, b) par EPD

L'analyse AFM a permis de réaliser une nanoindentation de 100 nm, soit 10% de l'épaisseur des revêtements. La force d'appui mesurée est de 15,4 nN pour le dépôt par gouttes et 31 nN pour le dépôt par EPD. Ces forces sont caractéristiques de propriétés mécaniques assez élevées des revêtements. L'estimation de la contrainte d'indentation est de 160 et 320 MPa, respectivement. Ces valeurs sont cohérentes avec des résultats déjà rapportés<sup>192</sup>. Cet ordre de grandeur est inférieur au module axial intrinsèque du nanotube monoparoi (1 TPa)<sup>192</sup>, en raison de la présence de PV et de l'orientation planaire aléatoire des nanotubes dans le film. Le fait que la force d'appui soit moins importante pour le dépôt par gouttes est attribué à la présence importante de PV dans le revêtement (PV adsorbé et non adsorbé). Il réduit l'interaction entre les nanotubes et par conséquent la résistance mécanique du film. Par conséquent, l'EPD favorise l'adhérence du revêtement au substrat et renforce ces propriétés mécaniques, en limitant la présence de PV entre les nanotubes. En d'autres termes, il y a plus de contact entre les nanotubes, donc moins de liaisons faibles et une meilleure tenue mécanique.

#### 1.2.4. Mesure de la masse volumique des dépôts

Dans la littérature, il existe peu de données concernant la masse volumique de revêtements à base de nanotubes de carbone, produit par EPD. En général, les études se focalisent sur les propriétés mécaniques, électriques ou optiques de ces films. Malgré cela, la méthode la plus couramment employée pour estimer la masse volumique d'un dépôt est de calculer le rapport entre sa masse et son volume. Cependant, cette méthode de mesure est uniquement adaptée aux films épais (épaisseur supérieure à quelques micromètres)<sup>37,190</sup>. Cette méthode de caractérisation n'a pas été applicable (*cf.* Annexe A) compte tenu de l'épaisseur des films. D'autres méthodes ont été utilisées. Lim *et al.* ont reporté une méthode de caractérisation originale<sup>192</sup>. Dans leur étude, ils ont mesuré par spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford la masse volumique de films de nanotubes de carbone ( $20 \text{ nm} < e < 140 \text{ nm}$ ).

Ils reportent une évolution de  $0,12 \text{ g.cm}^{-3}$  jusqu'à  $0,6 \text{ g.cm}^{-3}$ , avec l'augmentation de l'épaisseur. Malheureusement, ce type de mesure nécessite un accès à un implantateur ionique.

Deux techniques de mesure ont été testées afin d'obtenir la masse volumique des différents dépôts. La première est l'analyse des mesures EDX, performé sur les dépôts, avec le logiciel X-film® (cf. chapitre II). Cette méthode de mesure a déjà été employée pour caractériser des dépôts par EPD de silice et d'oxyde de cuivre <sup>47,193,194</sup>. Les analyses EDX ont été performées dans la partie centrale des échantillons, à trois endroits différents.

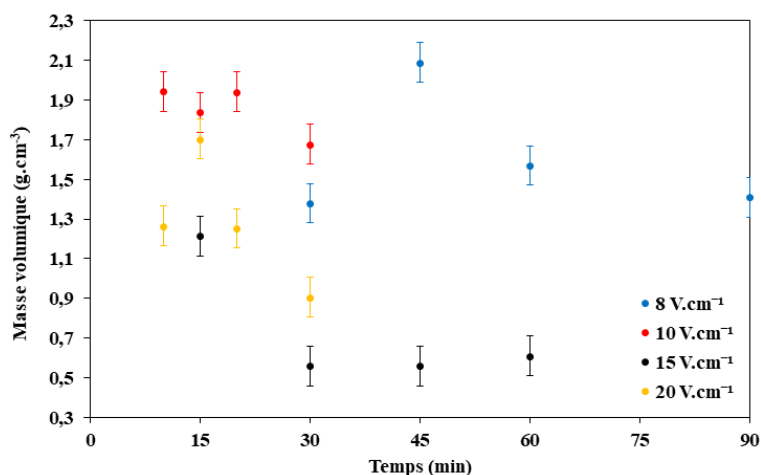


Figure 79 : Masse volumique des dépôts obtenus avec le logiciel X-Film® en faisant la moyenne des mesures

La masse volumique des dépôts, calculée à partir du logiciel X-Film® est reportée sur la Figure 79. Ces résultats présentent une grande variabilité et aucune tendance générale, que ce soit en fonction du temps de dépôt ou du champ électrique. Après une analyse approfondie des résultats EDX et des discussions avec Daniel Galy (Safran Tech®), il s'est avéré que les dépôts possèdent des défauts non pris en compte par cette méthode de mesure. En effet, le logiciel se base sur un modèle de matériau parfaitement défini, sans rugosité et avec de très petites épaisseurs (quelques centaines de nanomètres au maximum). Avec cette technique de dépôt des nanotubes, les revêtements possèdent une rugosité importante (pour le logiciel) et une épaisseur qui dépasse rapidement les 400 nm. De plus, il est difficile d'estimer correctement la proportion de carbone avec un spectromètre EDX, du fait de son abondance dans l'environnement. Au final, le modèle utilisé par le logiciel n'est pas adapté pour les revêtements produits par EPD. C'est pourquoi il a été décidé de ne pas poursuivre l'estimation de la masse volumique avec cette technique.

La seconde méthode utilisée pour estimer la masse volumique des dépôts est la réflectance des rayons X en incidence rasante (cf. chapitre II). C'est un outil qui permet d'accéder à différentes propriétés de matériaux composés d'une ou plusieurs couches minces. Dans le cas des matériaux moins denses que le substrat, les courbes de réflexion X présentent deux chutes de l'intensité réfléchie,

caractéristique de la couche mince et du substrat <sup>139</sup>. Les résultats obtenus à partir de cette technique, pour des dépôts de 30 minutes, sont présentés dans la Figure 80 et dans le Tableau 10.

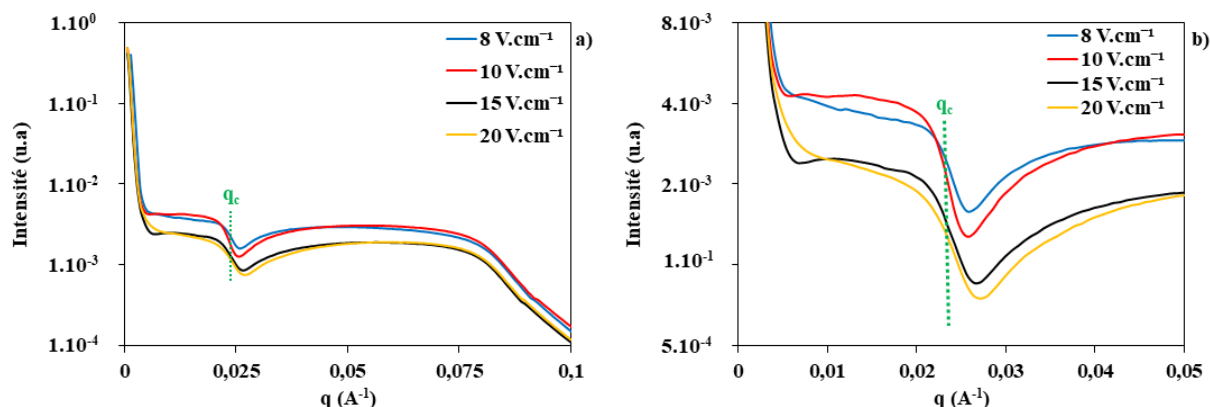


Figure 80 : a) spectre de réflectance des rayons X pour des dépôts de nanotubes SW-99 à différents champs électriques, b) zoom sur les angles critiques

Les résultats de réflectivité des rayons X montrent que la masse volumique des dépôts est en moyenne de  $1,34 \text{ g.cm}^{-3}$  et s'avère être indépendante du champ électrique appliqué pendant le dépôt. Ces résultats confirment les observations faites par Lim *et al.* <sup>192</sup>, même si la masse volumique de leurs dépôts sature à  $0,6 \text{ g.cm}^{-3}$ . Cependant, ces résultats sont extraits de dépôt ayant une épaisseur comprise entre 400 et 1300 nm. Ce qui indique que la masse volumique des dépôts ne dépend pas non plus de leurs épaisseurs.

Tableau 10 : Masse volumique des dépôts obtenus à partir des spectres de réflectance des rayons X

Champ électrique ( $\text{V.cm}^{-1}$ )	Angle critique ( $\text{A}^{-1}$ )	Masse volumique ( $\text{g.cm}^{-3}$ )
8	0,0234	$1,30 \pm 0,08$
10	0,0234	$1,30 \pm 0,08$
15	0,0242	$1,38 \pm 0,08$
20	0,0242	$1,38 \pm 0,08$

### 1.2.5. Concentration massique en PV dans les dépôts

Des analyses de soufre ont été réalisées sur plusieurs dépôts afin de déterminer la teneur en PV dans les revêtements (voir Figure 81).



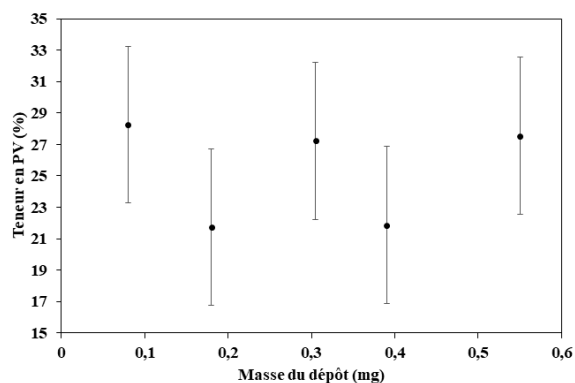


Figure 81 : Teneur en PV dans les dépôts réalisés avec un champ de  $10 \text{ V.cm}^{-1}$  pendant une durée comprise entre 15 et 90 minutes, présentant un ratio massique de 1 - 5

À partir du pourcentage massique dans les dépôts (cf. chapitre II), la teneur moyenne en PV dans les dépôts est estimée à  $25,3 \pm 3,3\%$ . Cette valeur est très proche de la capacité maximale d'adsorption du PV par les nanotubes ( $Q = 0,28 \text{ g.g}^{-1}$ ). Ce qui veut dire que seul le PV adsorbé par les nanotubes contribue à la formation des dépôts. Il est envisagé que c'est la formation de cette matrice nanotubes/PV qui permet l'adhérence du revêtement sur le substrat, et qui limite l'apparition de fissure lors de l'étape de séchage (cf. partie 1.2.1).

### 1.2.6. Mesure de l'épaisseur des dépôts

Afin de déterminer les cinétiques de dépôts, les échantillons ont été « clivés », puis leurs épaisseurs ont été mesurées (annexe D). Les résultats sont reportés dans la Figure 82.

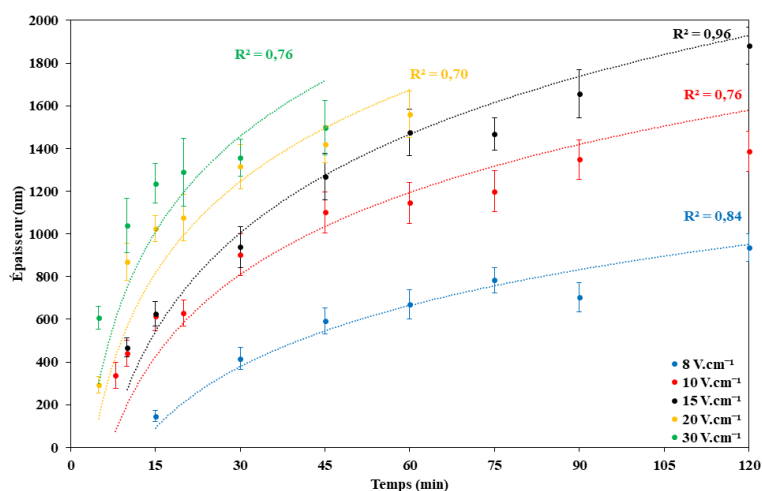


Figure 82 : Épaisseurs des revêtements en fonction du temps de dépôt, à différents champs électriques

L'épaisseur des revêtements évolue selon un régime logarithmique, en fonction du temps de dépôt. Pour chaque champ électrique, les cinétiques de croissance des films atteignent un pseudo palier de saturation. La vitesse de croissance du film augmente avec l'application d'un champ électrique plus important. Ces mesures mettent en évidence qu'il est possible de piloter l'épaisseur des revêtements, en contrôlant simplement le champ électrique et le temps de dépôt.

Le modèle établi par Sarkar et Nicholson (*cf.* chapitre I) a été modifié pour interpoler les données expérimentales et déterminer deux facteurs ( $f$  et  $x$ ) :

$$m(t) = m_0(1 - e^{-kt}) \quad (39)$$

$$m = \rho \cdot S \cdot z \quad (40)$$

avec  $m$  la masse du dépôt final (g),  $m_0$  la masse initiale de nanotubes dans la suspension colloïdale (g),  $t$  la durée du dépôt (s),  $\rho$  la densité du dépôt ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ),  $S$  la surface recouverte par le dépôt ( $\text{cm}^2$ ),  $z$  l'épaisseur du dépôt (cm) et  $k$  qui est paramètre cinétique :

$$k = \frac{f \cdot \mu e \cdot S \cdot E}{V} \quad (41)$$

avec  $f$  le paramètre de collage qui est compris entre 0 et 1,  $\mu e$  la mobilité électrophorétique des nanotubes ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$ ),  $E$  le champ électrique ( $\text{V}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) et  $V$  le volume de la suspension lors du dépôt ( $\text{cm}^3$ ). Ainsi la formule modifiée de Sarkar et Nicholson s'écrit sous la forme :

$$z(t) = \frac{x m_0}{\rho S} \cdot (1 - e^{-kt}) \quad (42)$$

avec  $x$  la fraction massique de nanotubes en suspension, utilisée pour former le dépôt.

La masse volumique utilisée est la moyenne des mesures obtenues par réflectivité des rayons X ( $1,34 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ). La mobilité électrophorétique des colloïdes est de  $2,7 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  (*cf.* chapitre III). Les résultats obtenus à partir de l'équation 42 sont représentés sur Figure 82 par les lignes pointillées, avec leur coefficient de régression ( $0,70 \leq R^2 \leq 0,96$ ). Pour faire correspondre au mieux le modèle modifié de Sarkar et Nicholson avec les données expérimentales, la valeur du facteur  $x$  a été fixée entre 0,22 et 0,24, et celle du facteur  $f$  entre 0,90 et 1, exceptée pour le dépôt réalisé à  $8 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$  pour lequel  $f$  est égal à 0,54.

Environ 20% de la masse des nanotubes présents initialement dans la suspension sont impliqués dans la formation des dépôts. Il faut aussi noter que des observations *in situ* mettent en avant un changement de couleur des suspensions, pendant les dépôts (voir Tableau 11). À partir de ces images, on remarque que ce changement de couleur apparaît au bout de 15 à 30 minutes, en fonction du champ électrique. On note aussi que la suspension témoin ne change pas de couleur pendant toute la durée de l'expérience.

Afin de corrélérer ces observations visuelles, différents prélèvements dans les suspensions ont été réalisés. Le premier prélèvement a été effectué après l'étape de dispersion (suspension initiale). Les deux suivants ont été faits après l'étape de dépôt. L'un dans la partie supérieure de la suspension (zone claire) et l'autre dans la partie inférieure du dépôt (zone sombre). Les mesures de la conductivité des suspensions et de la taille des particules, pour chaque prélèvement, sont présentées Figure 83.

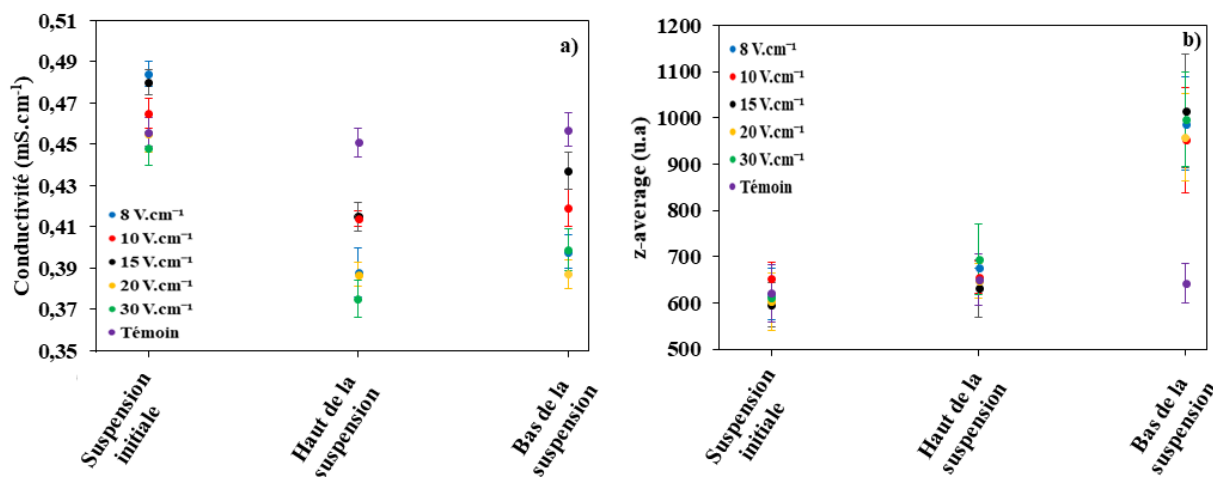











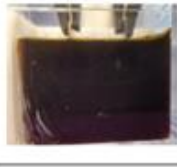










Figure 83 : a) conductivité locale des suspensions colloïdales, b) diamètre moyen local des colloïdes

La conductivité des suspensions a diminué après l'étape de dépôt (Figure 83-a). Cette diminution peut être attribuée à la fraction de dispersant incorporée dans le revêtement. Une augmentation du diamètre moyen des particules dans la partie inférieure des suspensions est aussi observée (Figure 83-b). Par contre, il reste similaire à celui mesuré initialement, dans la partie supérieure des suspensions. Cela semble indiquer une tendance à la sédimentation des colloïdes au cours du dépôt.

Ce changement de diamètre confirme l'effet déstabilisateur du champ électrique sur les suspensions colloïdales. Il est supposé qu'après l'étape de dispersion, les suspensions sont composées de colloïdes stables et métastables. Une fois soumis à un champ électrique, ces derniers vont flocculer et/ou sédimenter (*i.e.* augmentation du diamètre mesuré). A contrario, seuls les nanotubes stables persistent dans la partie supérieure de la suspension et se déplacent vers la surface du dépôt.

Dans leur étude, Bahru et Mohammed <sup>195</sup> font le même constat pour le dépôt de nanotubes de carbone multiparois, dispersés dans une solution de DMF. Après l'application d'un champ électrique pendant une dizaine de minutes, la partie supérieure de la suspension commence à se décolorer.

Tableau 11 : Photographie des suspensions colloïdales à différents temps, en fonction du champ électrique

Champ électrique (V.cm <sup>-1</sup> )	8					Témoin	
							
							
		0	30	45	120		
Temps (min)							
Champ électrique (V.cm <sup>-1</sup> )	20					Témoin	
					/		
		0	15	45	60		
Temps (min)							

Il ne conclut pas que la sédimentation est due à l'agglomération des nanotubes, mais une fois que ce phénomène apparaît, seule une petite fraction des colloïdes persiste dans un état dispersé. Ils continuent à migrer et à se déposer à la surface de l'électrode de travail.

Dans la littérature, peu d'études s'intéressent au facteur d'accroche ( $f$ ). Farrokhi-Rad et Shahrabi<sup>30</sup> ont cherché à comprendre son influence sur la cinétique des dépôts. Pour cela, ils ont étudié le dépôt de nanoparticules de titane dispersées dans une solution d'isopropanol, avec du triéthanolamine. Ils ont cherché à mesurer *in situ* le facteur  $f$  en fonction de la concentration en dispersant. Par la suite, ils ont comparé leurs mesures avec celles prédites par l'équation générale de Sarkar et Nicholson. Leurs mesures étant en bonne adéquation, ils estiment que ce facteur d'accroche dépend principalement de la différence de potentiel entre la suspension et le dépôt. À partir de la Figure 84, ils expliquent que les particules qui atteignent le dépôt ne perdent pas leurs charges de surface. Par conséquent, leur accumulation dans le dépôt induit une différence de potentiel à l'interface revêtement/solution. Cette différence crée un champ électrique qui exerce une force de répulsion sur les particules en approchant du dépôt. Ils notent que cette différence de potentiel relative est d'autant plus importante lorsque la suspension est faiblement concentrée en dispersant (Figure 84-a). Ils précisent aussi qu'une partie des colloïdes repoussée génère des instabilités dans le flux de particules.

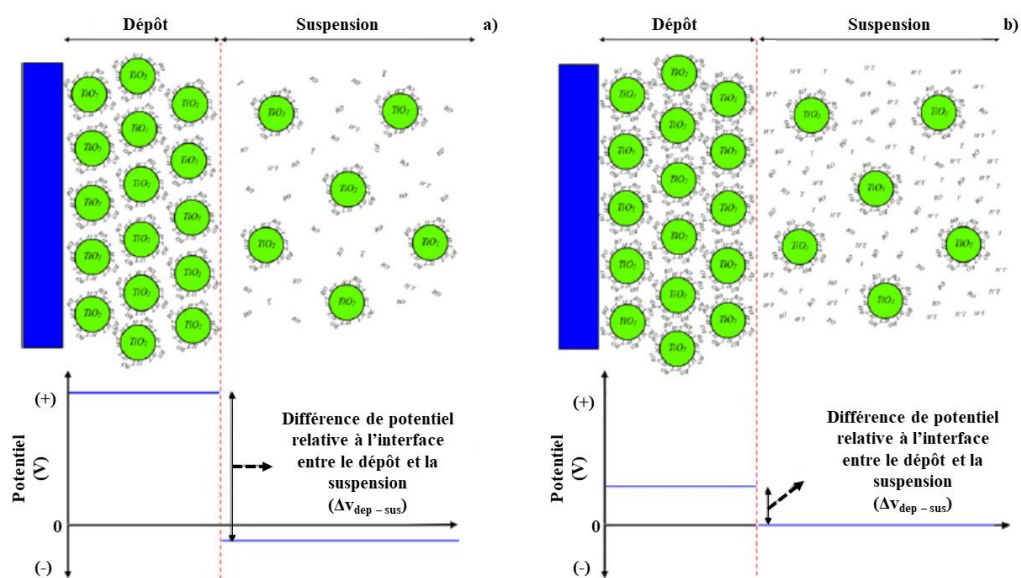


Figure 84 : Schémas d'un dépôt a) avec une faible concentration en dispersant, b) avec une forte concentration en dispersant et de la différence de potentiel à l'interface entre le dépôt et la suspension<sup>30</sup>

Les différents essais de dépôts ont montré qu'un champ électrique de  $8 \text{ V.cm}^{-1}$  est la condition limite pour former un dépôt adhérent au substrat, puisqu'une particule sur deux ne parvient pas à se fixer au revêtement ( $f = 0,54$ ). Dans ce cas, la vitesse de déplacement des colloïdes est trop faible pour compenser la répulsion induite par les charges électriques dans le dépôt. Il est préférable d'appliquer un

champ électrique minimum de  $10 \text{ V.cm}^{-1}$  et conserver un facteur d'accroche supérieur à 0,9. Il est important de prendre en compte ce paramètre, afin d'assurer une adhérence minimale des colloïdes. Cependant, ce paramètre est obtenu uniquement à partir de données expérimentales. C'est pourquoi les dépôts réalisés dans de nouvelles conditions doivent être accompagnés d'une méthode essai-erreur.

### 1.3. Influence du ratio nanotube/PV

Dans cette partie, des suspensions colloïdales avec différents ratios massiques nanotubes/PV ont été préparées. Les ratios massiques varient de 1 - 1 à 1 - 15. Les dépôts ont été réalisés à un champ électrique de  $10 \text{ V.cm}^{-1}$ , avec un temps de dépôt compris entre 15 et 120 minutes. Le but premier est de mieux comprendre les cinétiques de dépôts lorsque les nanotubes sont sous ou sursaturés en dispersant. Le second est de déterminer la plage optimale du ratio massique nanotubes/PV, pour obtenir des dépôts homogènes et adhérents.


















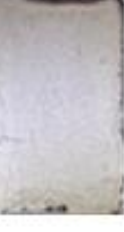


















#### 1.3.1. Analyses visuelles des dépôts

Après l'EPD des nanotubes et l'étape de séchage, les revêtements ont été observés au microscope optique (voir Tableau 12).

Les dépôts réalisés avec un ratio massique supérieur au ratio optimal (1 - 5), sont inhomogènes dans la majeure partie des cas. Les défauts observés sont liés à la présence de PV non adsorbé qui agit comme un électrolyte. C'est-à-dire qu'il favorise l'électrolyse de l'eau<sup>99</sup>. Cela se traduit par la formation massive de bulles de gaz à la surface de l'électrode de travail. Les films ont une faible adhérence et se détachent lors de la phase de retrait. Le temps d'exposition à ce phénomène impacte aussi l'adhérence des revêtements. Pour un temps de dépôt de 15 minutes, les revêtements semblent avoir subi peu de dégâts. *A contrario*, plus le temps de dépôt augmente, plus la surface recouverte par les nanotubes diminue. La seule exception est pour les dépôts réalisés avec un ratio massique de 1 - 10 qui présente néanmoins une rugosité apparente importante. Cette rugosité est liée à l'apparition des bulles au sein du revêtement<sup>44,45</sup>.

Le bilan global de cette analyse visuelle met en évidence qu'il est préférable de travailler avec un ratio massique compris entre 1 - 3 et 1 - 6, afin de conserver une homogénéité de recouvrement du substrat par le dépôt.

Tableau 12 : Photographies des revêtements en fonction du temps de dépôt, à différents ratios massiques nanotubes/PV

Ratio NTC/PV	1-1						
	1-3						
	1-5						
	1-7						
	1-10						
	1-15						
		15	30	45	60	90	120
Temps (min)							

### 1.3.2. Mesure de la masse volumique des dépôts

Les photographies présentées dans le Tableau 12 montrent que la modification du ratio massique nanotubes/PV impacte la qualité visuelle des dépôts. Par conséquent, cela devrait aussi modifier leur masse volumique (voir Figure 85 et le Tableau 13).

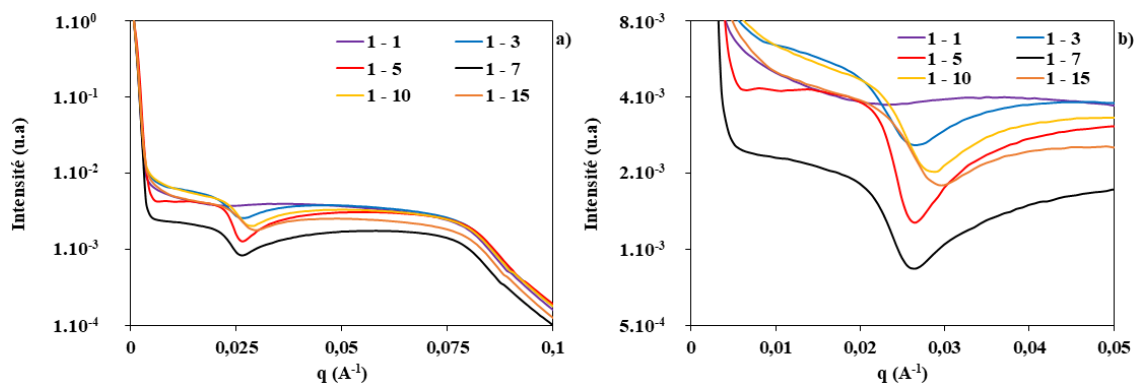


Figure 85 : a) Mesure par réflectivité des rayons X pour des dépôts de nanotubes SW-99 à différents ratios massiques (10 V.cm<sup>-1</sup>, 30 minutes), b) zoom sur les angles critiques

Tableau 13 : Données utilisées pour estimer la masse volumique des dépôts

Ratio massique	Angle critique (Å <sup>-1</sup> )	Masse volumique (g.cm <sup>-3</sup> )
1 - 1	0,0192	0,87 ± 0,08
1 - 3	0,0227	1,22 ± 0,08
1 - 5	0,0234	1,30 ± 0,08
1 - 7	0,0234	1,30 ± 0,08
1 - 10	0,0242	1,38 ± 0,08
1 - 15	0,0256	1,54 ± 0,08

À l'exception du ratio massique 1 - 1, les résultats obtenus montrent que la masse volumique des dépôts est en moyenne de 1,35 g.cm<sup>-3</sup>, ce qui est similaire aux résultats précédents ( $\rho_{\text{moyen}} = 1,34 \text{ g.cm}^{-3}$ ). Cette caractéristique est indépendante du ratio massique nanotubes/PV. Dans le cas du ratio massique 1 - 1, les essais n'ont pas permis d'arriver à un recouvrement uniforme, c'est pourquoi la masse volumique est inférieure à celle mesurée sur les autres dépôts. Ce résultat est attribué à un problème expérimental non identifié. Le fait que la masse volumique soit indépendante du ratio massique renforce l'hypothèse selon laquelle, seuls les nanotubes saturés en PV ( $Q = 0,28 \text{ g.g}^{-1}$ ) participent à la formation



du dépôt. Par extension, cela suggère que seul le PV adsorbé est incorporé dans le revêtement. Pour le confirmer, il est nécessaire de mesurer de la concentration massique du PV dans le dépôt.

### 1.3.3. Concentration massique en PV dans les dépôts

La teneur en PV dans les dépôts, réalisés dans les mêmes conditions que ceux de la partie précédente, a été déterminée *via* l'analyseur soufre. Les résultats pour les ratios massiques compris entre 1 - 1 et 1 - 10 sont présentés Figure 86.

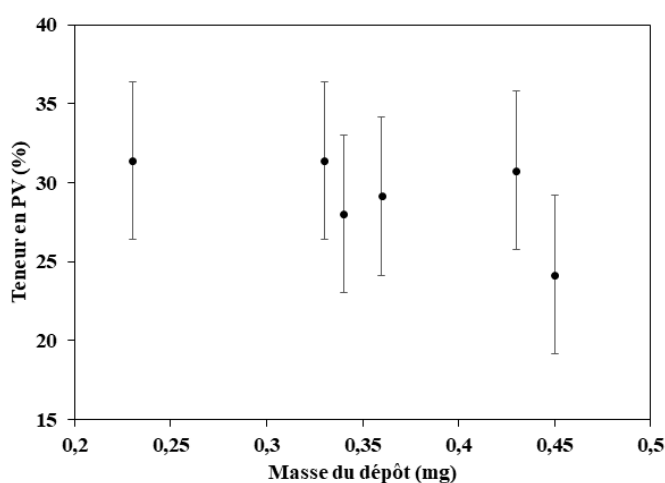


Figure 86 : Teneur en PV dans les dépôts

Les résultats montrent que la teneur en PV dans les dépôts est en moyenne de  $29,2 \pm 5,0$  %, ce qui est très proche de la valeur obtenue sur les dépôts réalisés avec un champ électrique de  $10 \text{ V.cm}^{-1}$  (paragraphe 1.2.5) et de la capacité maximale d'adsorption du PV par les nanotubes ( $Q = 0,28 \text{ g.g}^{-1}$ ). Quel que soit le ratio massique nanotubes/PV initial, la teneur en PV dans le dépôt final ne change pas. Ce résultat confirme l'hypothèse selon laquelle seuls les nanotubes saturés en PV parviennent à résister à la déstabilisation (*i.e.* sédimentation) induite par l'application d'un champ électrique et sont impliqués dans la formation des dépôts.

### 1.3.4. Mesure de l'épaisseur des dépôts

La modification du ratio massique nanotubes/PV doit impacter la quantité totale de nanotubes dans les revêtements et par conséquent l'évolution de leurs épaisseurs en fonction du temps de dépôts. Elles sont présentées dans la Figure 87 et en annexe E, ainsi que les résultats obtenus à partir de l'équation 42, par les lignes pointillées avec leur coefficient de régression linéaire ( $0,36 \leq R^2 \leq 0,78$ ). Pour rappel, seules

les zones avec un dépôt ont été analysées, dans le cas de recouvrement incomplet du substrat. Par conséquent, les épaisseurs sont représentatives de dépôts qui n'auraient pas subi de dégradations, suite à l'électrolyse de l'eau.

Les meilleurs ajustements des données expérimentales par le modèle modifié de Sarkar et Nicholson conduisent à des valeurs comprises entre 0,19-0,24 pour  $x$  et 0,90-1 pour  $f$ . La masse volumique choisie est la moyenne des mesures obtenues par réflectivité des rayons X ( $1,34 \text{ g.cm}^{-3}$ ). Le potentiel zêta des colloïdes pour les suspensions avec un ratio 1 - 1 et 1 - 3 est respectivement de  $-30,7 \pm 1,4$  et  $-33,5 \pm 1,1$  mV, soit une mobilité électrophorétique de  $2,2 \cdot 10^{-4}$  et  $2,4 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . Pour les suspensions avec un ratio massique 1 - 7 et 1 - 9, la mobilité électrophorétique des colloïdes est identique à celle de la suspension ayant un ratio 1 - 5 ( $2,7 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ). Pour les dépôts ayant un ratio massique 1 - 10 et 1 - 15, aucun ajustement avec le modèle de Sarkar et Nicholson n'a été possible.

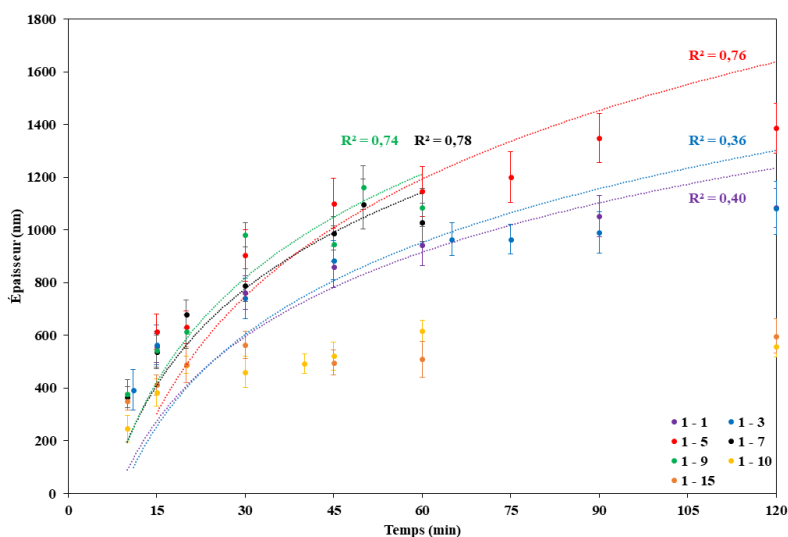


Figure 87 : Évolution de l'épaisseur des revêtements en fonction du temps de dépôt, pour différents ratios massiques nanotubes/PV et ajustement des mesures expérimentales par le modèle de Sarkar et Nicholson.

Pendant les 30 premières minutes des dépôts, l'épaisseur des revêtements évolue de manière similaire, quel que soit le ratio nanotubes/PV utilisé. Au-delà, la vitesse de croissance des films est modifiée en fonction de ce paramètre. Dans le cas des ratios 1 - 1 et 1 - 3, les revêtements atteignent une épaisseur maximale d'environ 1100 nm. La diminution de la concentration en PV limite la quantité de nanotubes stables dans la suspension. Par conséquent, le réservoir de nanotubes dispersés est épuisé au bout de 60 minutes. Il n'y a plus de particules disponibles pour contribuer à la croissance des dépôts. Selon l'hypothèse de Farrokhi-Rad et Shahrabi, la modification de la concentration en PV devrait faire chuter le facteur d'accroche. Cependant, un champ électrique de  $10 \text{ V.cm}^{-1}$  permet de compenser cet effet ( $f \geq 0,9$ ).

Dans le cas des ratios 1 - 7 et 1 - 9, aucune différence d'évolution n'est constatée par rapport au ratio 1 - 5. Cependant, l'analyse visuelle des revêtements (Tableau 12) met en avant des zones du

substrat non recouvertes. Le PV en excès favorise l'électrolyse de l'eau et détériore l'adhérence des revêtements au substrat.

Dans le cas des ratios 1 - 10 et 1 - 15, l'épaisseur des dépôts sature à environ 520 nm. Dans ces conditions, l'électrolyse de l'eau bloque la croissance des revêtements en perturbant le flux de particules en déplacement vers l'électrode de travail. Il est supposé que seuls les nanotubes très proches du substrat, lors de l'application du champ électrique, participent à la formation du dépôt.

De manière générale, le modèle modifié de Sarkar et Nicholson est applicable aux suspensions colloïdales suffisamment concentrées en PV (ratio 1 - 5 à 1 - 9). En dehors de cette gamme, le modèle néglige l'impact de l'électrolyse de l'eau et sous-estime la diminution de la concentration en colloïdes à des temps longs ( $t > 60$  min). Il en résulte une faible adéquation avec les résultats expérimentaux.

#### **1.4. Propriétés optiques des dépôts**

Les propriétés optiques des dépôts sont un point important, puisqu'elles vont déterminer leur capacité à convertir le rayonnement solaire en chaleur. C'est pourquoi la réflectance des dépôts dans le domaine de l'UV-Visible et de l'IR, à différents champs électriques et différents ratios massiques nanotubes/PV, a été mesurée. Les spectres de réflectance sont présentés dans la Figure 88 et la Figure 89. Pour rappel, le spectre de réflectance du wafer Pt-Si, dans le domaine de l'IR, a été normalisé (*cf.* chapitre III). Dans le cas des ratios massiques nanotubes/PV importants, la réflectance des absorbeurs est modifiée par la surface de substrat non recouverte. Il est donc impossible de mesurer l'absorbance et l'émittance réelle des dépôts.

Dans le domaine de l'UV-Visible, la réflectance des dépôts diminue jusqu'à se stabiliser autour de 10%, avec l'augmentation du temps de dépôt (*i.e.* augmentation de l'épaisseur). Ces spectres prouvent que la matrice nanotubes/PV joue le rôle d'absorbeur dans le matériau tandem. Pour les temps courts ( $t \leq 15$  min), un pic de réflectance apparaît à une longueur d'onde d'environ 1,45  $\mu\text{m}$ . Il est attribué au substrat. Le dépôt n'est pas assez épais pour le rendre « invisible » aux rayonnements du proche IR (1,4  $\mu\text{m}$  – 2,5  $\mu\text{m}$ ). La longueur d'onde d'inversion de la réflectance se situe aux alentours de 2,2  $\mu\text{m}$ . Cette valeur est légèrement supérieure à celle mesurée avec la poudre de nanotubes seule (environ 1,8  $\mu\text{m}$ ). Dans la littérature, il existe une grande disparité de la longueur d'onde d'inversion puisqu'elle dépend principalement du type de nanotubes utilisé (diamètre, mono ou multiparois), des éléments qui composent la couche absorbante et de son épaisseur<sup>78,113,130</sup>. Néanmoins, toutes les études cherchent à obtenir une valeur aux alentours de 2 - 2,5  $\mu\text{m}$ , afin de s'approcher d'un absorbeur solaire idéal. Les mesures de masse volumique et de teneur en PV ont montré que la composition et la structure des revêtements ne varient pas en fonction du champ électrique et du ratio massique nanotubes/PV. Par conséquent, le décalage de la longueur d'onde d'inversion est lié à la matrice formée par les nanotubes et le PV. Le seul moyen de faire varier la réflectance des absorbeurs est de modifier leur épaisseur.

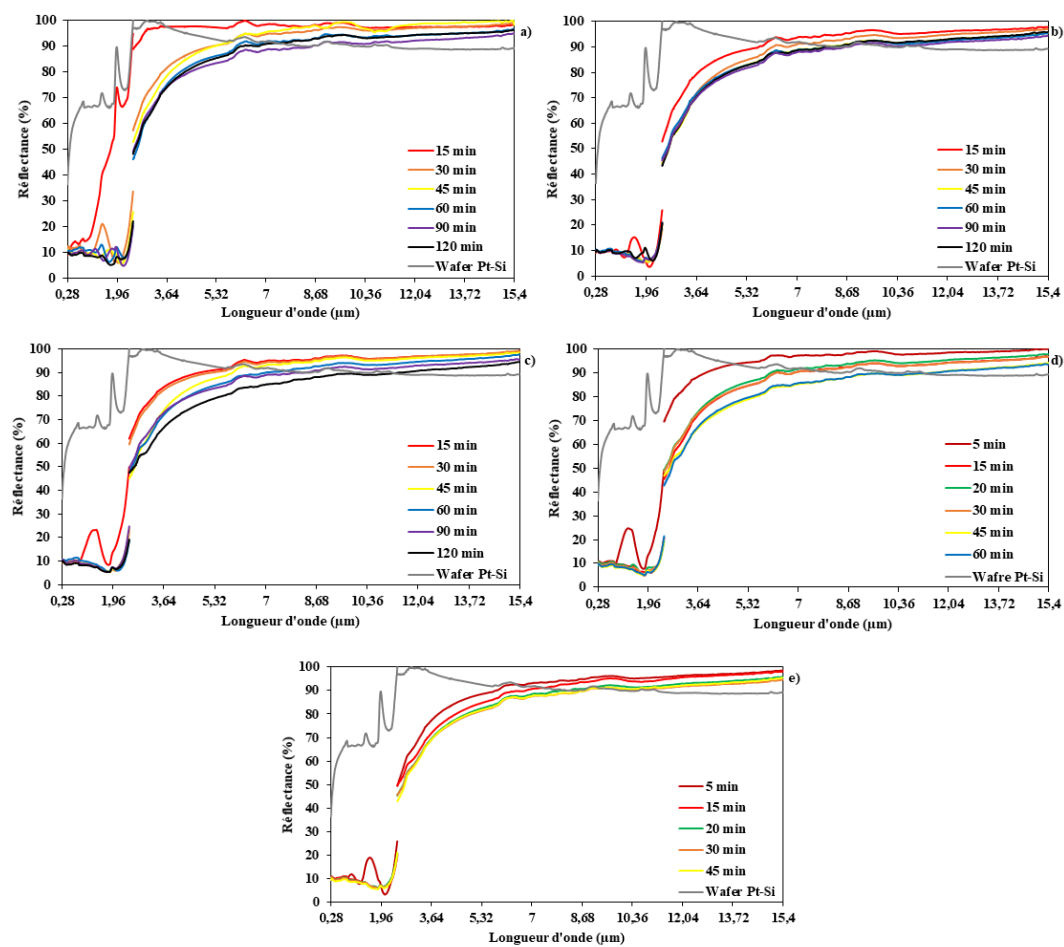


Figure 88 : Réflectance des dépôts obtenus à a)  $8 \text{ V.cm}^{-1}$ , b)  $10 \text{ V.cm}^{-1}$ , c)  $15 \text{ V.cm}^{-1}$ , d)  $20 \text{ V.cm}^{-1}$  e)  $30 \text{ V.cm}^{-1}$

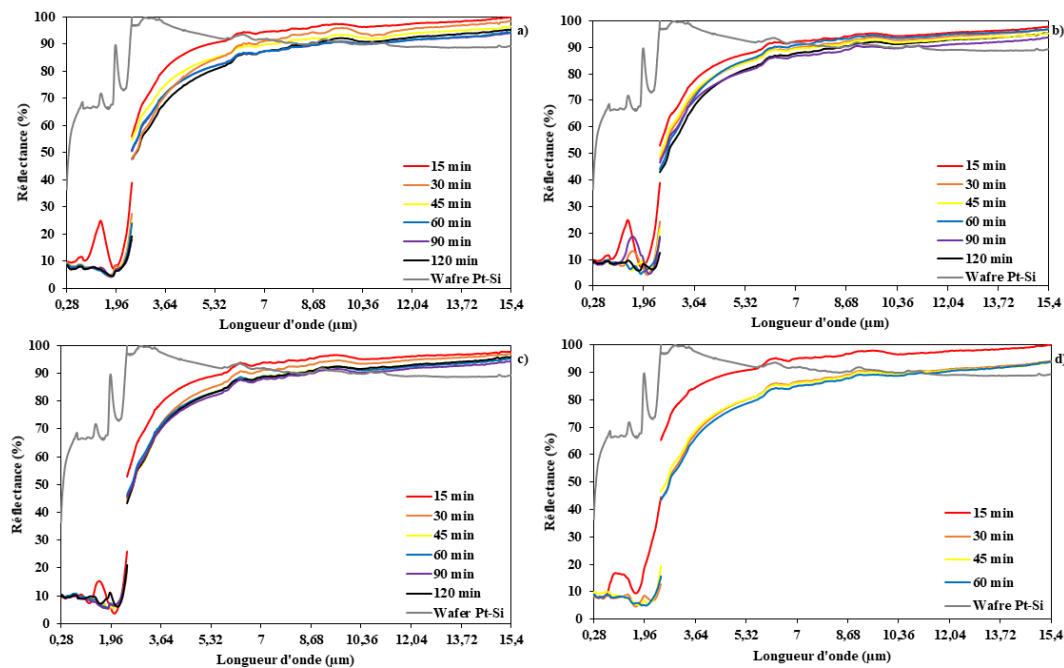


Figure 89 : Réflectance des dépôts obtenus à un ratio massique a) 1 - 1, b) 1 - 3, c) 1 - 5, d) 1 - 7

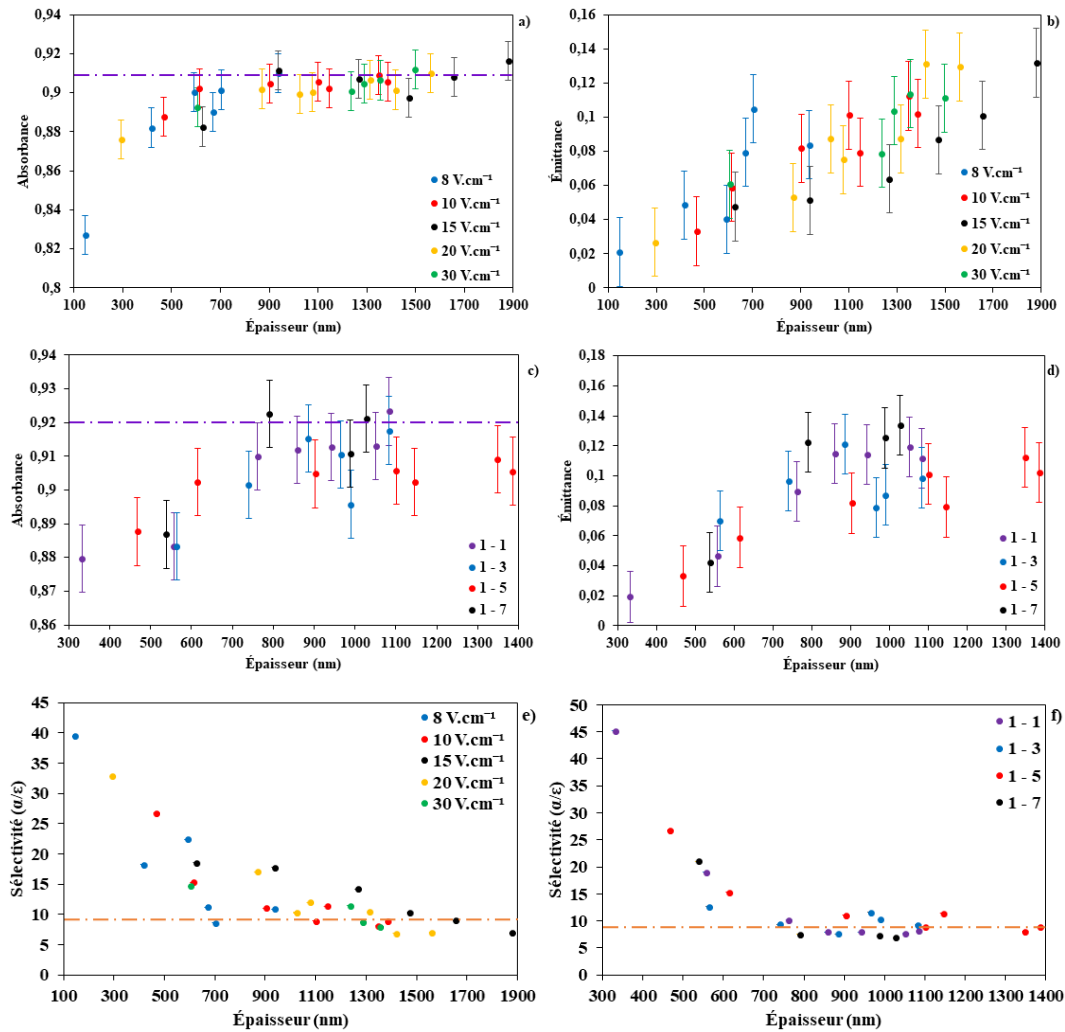


Figure 90 : a) absorbance (α) et b) émittance des dépôts à différents champs électriques, c) absorbance et d) émittance des dépôts à différents ratios massiques, sélectivité optique des matériaux tandems à différents e) champ électrique et f) ratio massique nanotubes/PV

Par la suite, les valeurs d'absorbance ( $\alpha$ ) et d'émissivité ( $\epsilon$ ) ont été extraites des spectres de réflectance présentés précédemment (Figure 90-a à d). Que ce soit en fonction du champ électrique ou du ratio massique nanotubes/PV, les dépôts atteignent une limite d'absorbance de 0,91 - 0,92 (ligne violette sur les Figure 90-a et c), lorsque leur épaisseur atteint 800 nm. Ce résultat était attendu, puisque c'est l'épaisseur du dépôt qui régit la réflectance des absorbeurs. Ces résultats prouvent qu'il est possible d'atteindre une absorbance de 0,9 avec ce type de dépôt. Il en est de même pour les mesures d'émittance. Elles augmentent linéairement en fonction de l'épaisseur des revêtements (Figure 90-b et d). Par conséquent, plus l'épaisseur des revêtements est importante, moins le substrat peut jouer le rôle de réflecteur à IR. C'est pourquoi il faut trouver un compromis afin que l'épaisseur du revêtement permette une transmission suffisante et que le substrat en platine joue le rôle de réflecteur IR, tout en maintenant une absorption élevée.

Les mesures d'absorbance ( $\alpha$ ) et d'émittance ( $\varepsilon$ ) sur les matériaux tandems ont permis de calculer les sélectivités qui sont présentées dans la Figure 90-e et Figure 90-f. Les résultats montrent qu'ils sont tous sélectifs ( $S \geq 1$ ). L'objectif initial est d'obtenir un matériau tandem avec une sélectivité minimale de 9 ( $\alpha \geq 0,9$  et  $\varepsilon \leq 0,1$ ). Elle est représentée par la ligne orange hachurée. Les dépôts dans la gamme submicronique remplissent cette condition et en font de bons candidats pour être des absorbeurs photothermiques sélectifs. Les mesures de sélectivité suggèrent que les dépôts fins ont la meilleure sélectivité. C'est-à-dire qu'il est préférable d'avoir des dépôts avec une absorbance légèrement inférieure à 0,9 ( $0,87 \leq \alpha < 0,9$ ), afin de conserver une émittance inférieure à 0,06.

Par la suite, l'efficacité (*cf.* chapitre I) des matériaux tandem a été calculée, pour une température de fonctionnement de 300°C (Figure 91-e et f), qui est la température limite avant la dégradation des nanotubes. La température ambiante a été fixée à 20°C. La ligne hachurée orange représente l'efficacité minimale recherchée pour un dépôt ( $\eta = 0,5$  avec  $\alpha = 0,9$  et  $\varepsilon = 0,1$ ).

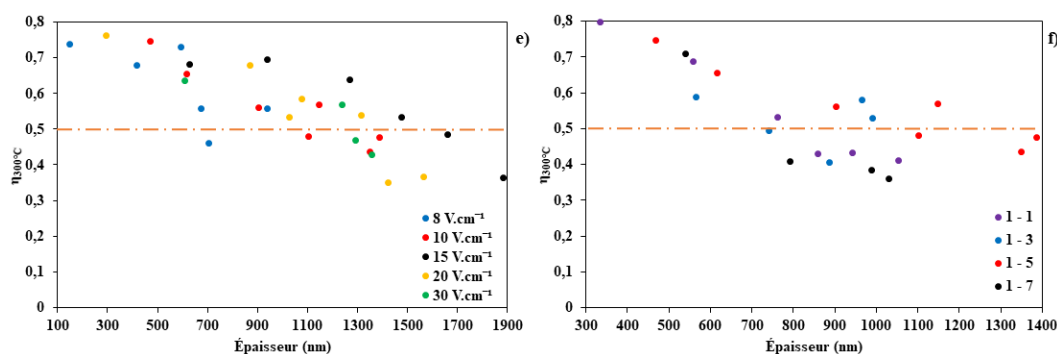


Figure 91 : efficacités photothermique à 300°C des dépôts à différents e) champs électriques et f) ratio massique nanotubes/PV

Ce calcul théorique permet d'estimer l'efficacité maximale des matériaux tandems, une fois intégré dans un dispositif photothermique. Les résultats sont similaires à ceux présentés pour la sélectivité des matériaux. L'efficacité dépend uniquement de l'épaisseur des revêtements. Le calcul met en évidence que les absorbeurs sont théoriquement capables de convertir entre 70% et 80% du rayonnement solaire en chaleur. Néanmoins, ce calcul estime que les revêtements fins amélioreraient l'efficacité d'un dispositif photothermique. Cependant, il est nécessaire de vérifier *in situ* ces résultats, afin d'évaluer leurs performances réelles. Le vieillissement des matériaux en condition de fonctionnement est un autre paramètre à prendre en considération pour optimiser les revêtements. Ce paramètre n'a pas été investigué dans ce travail.

## 2. L'EPD des nanotubes SW-98

Dans cette partie, le dépôt des nanotubes SW-98 est étudié. À partir des informations obtenues lors de la caractérisation de la poudre de nanotubes et du dépôt des nanotubes SW-99, plusieurs essais ont été réalisés et présentés. Par la suite, les caractérisations des propriétés optiques des dépôts sont présentées.

## 2.1. La suspension colloïdale de nanotubes SW-98 avant l'EPD

Avant de réaliser les premiers dépôts, des observations MET ont été faites sur une suspension afin d'observer un éventuel changement dans la structure des nanotubes, après leur dispersion dans une suspension aqueuse de PV. La concentration en nanotubes est de  $1.10^{-3}$  g.L<sup>-1</sup> et le ratio massique nanotubes/PV est de 1 - 3. Cette suspension a été dispersée selon le protocole décrit dans le chapitre III. Un exemple de ces clichés MET est présenté dans la Figure 92.

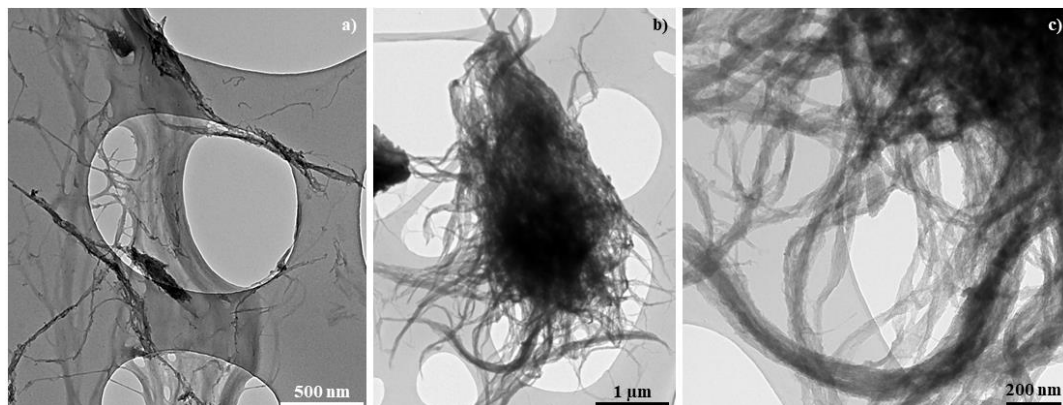


Figure 92 : Images MET de la poudre de nanotube SW-98 après l'étape de dispersion dans une solution aqueuse de PV

Les images MET de la poudre après l'étape de dispersion mettent en évidence une structure désordonnée des nanotubes, très différente de celle observée sur la poudre initiale (*cf.* chapitre III). Deux types de structure émergent, après l'étape de dispersion. La première est constituée de liasses de nanotubes d'une longueur n'excédant pas quelques micromètres (Figure 92-a). La seconde est constituée d'un enchevêtrement complexe et désordonné de nanotubes (Figure 92-b et c). Il est supposé que les liasses observées soient issues de ces amas de nanotubes. La puissance des ultrasons, produits par une sonotrode, est capable de réduire la longueur des nanotubes en les sectionnant<sup>185-187</sup>. Les sections « libres » des liasses, qui entourent le cœur des amas, peuvent être sectionnées pour former des liasses indépendantes. Ce sont elles qui constitueront la suspension colloïdale finale.







## 2.2. Dépôt des nanotubes SW-98

Dans cette partie, toutes les suspensions utilisées ont un ratio massique nanotubes/PV de 1 - 3, afin d'étudier le comportement de dépôt des nanotubes lorsque leur surface est saturée en dispersant. Les dépôts ont été réalisés à des champs électriques  $10 \text{ V.cm}^{-1}$ , pour des temps de dépôt allant de 4 à 15 minutes.

### 2.2.1. Analyse visuelle des dépôts

Après l'EPD des nanotubes et l'étape de séchage, les revêtements ont été photographiés (Tableau 14).

Tableau 14 : Photographie des revêtements à différents temps de dépôts

Temps (min)					
4	6	8	10	12	15
					

L'analyse visuelle des dépôts met en avant une morphologie hétérogène. Ces hétérogénéités sont principalement présentes sur les bords des substrats. Leur présence est certainement liée au phénomène de dépôt préférentiel observé et décrit en annexe A. Il est supposé que les amas de nanotubes observés précédemment (Figure 92-b) participent à la formation des revêtements irréguliers<sup>14</sup>. Il faut aussi noter le nombre important d'essais pour parvenir à cette série de dépôt. En effet, la majeure partie des dépôts réalisés ressemble à ceux présentés dans la Figure 93.

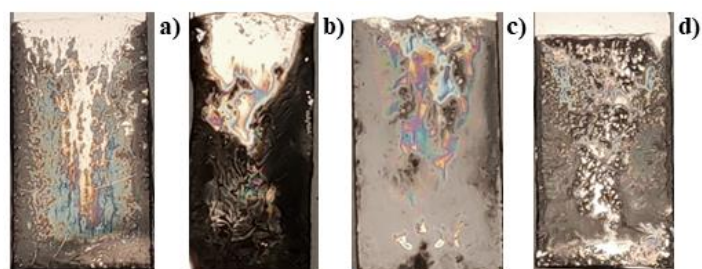


Figure 93 : Dépôts de nanotubes SW-98 obtenus au bout de 10 minutes à a)  $10 \text{ V.cm}^{-1}$  b)  $15 \text{ V.cm}^{-1}$ , c)  $20 \text{ V.cm}^{-1}$ , d)  $30 \text{ V.cm}^{-1}$



Il est communément admis que la qualité d'un dépôt est liée à la qualité de dispersion des colloïdes <sup>14</sup>. La taille moyenne des colloïdes sur l'ensemble des suspensions est de  $472 \pm 87$  nm. Ce résultat est comparable à ceux présentés dans le chapitre III, afin de déterminer le temps optimal de dispersion des nanotubes. Le potentiel zêta moyen des particules est de  $-42,3 \pm 3,8$  mV. Là aussi, ce résultat indique que les nanotubes possèdent une charge électrique et peuvent être mis en mouvement par un champ électrique. De plus, les suspensions sont considérées comme stables, puisque le potentiel zêta des colloïdes est supérieur à  $|30|$  mV <sup>22</sup>. Par conséquent, ces deux types de mesures ne permettent pas d'écarter les suspensions colloïdales avec une mauvaise qualité de dispersion.

Afin d'expliquer le caractère « aléatoire » des dépôts, l'hypothèse suivante s'appuie sur les images présentées dans la Figure 92. Après l'étape de dispersion, la suspension colloïdale est composée de nanotubes stables (Figure 92-a) et d'amas de nanotubes (Figure 92-b et c). Sachant que les suspensions subissent une étape de centrifugation, il est fort probable que les amas soient éliminés. Par la suite, ce sont uniquement les nanotubes stables qui sont observés lors des mesures de taille et de potentiel zêta des colloïdes. Néanmoins, les dépôts présentés Figure 93 recouvrent de façon hétérogène le substrat. Une partie des revêtements se sont décrochés, pendant le dépôt ou lors du retrait des électrodes de travail. Les nanotubes n'ont pas pu créer. Par conséquent, la centrifugation n'a pas permis d'éliminer la totalité des amas de nanotubes. Ils sont suffisamment stables pour participer à la formation des dépôts, mais ils ne créent pas suffisamment de points de contact avec le substrat pour y adhérer <sup>37,190</sup>.

En résumé, la différence entre les dépôts présentés dans le Tableau 14 et ceux présentés dans la Figure 93, est la quantité de nanotubes stables (*i.e.* dispersés) présents dans la suspension. Plus elle en contient, plus le revêtement final a de probabilité d'adhérer au substrat. Cependant, la désagglomération de la poudre est fortement liée à sa structure initiale. Les caractérisations présentées dans le chapitre III montrent que les nanotubes SW-98 possèdent une importante liberté structurelle. Lors de l'étape de dispersion, les amas subissent des déformations, suite à l'implosion des bulles de cavitation formées par les ultrasons. Il est supposé que ces déformations soient principalement élastiques. La liberté structurelle des nanotubes leur permet de se déformer et d'absorber l'énergie fournie par les ultrasons, avant de revenir à leur position initiale. Seules les sections « libres » des nanotubes qui composent les amas peuvent être coupées par les ultrasons, pour former des colloïdes stables.

### 2.2.2. Mesure de l'épaisseur des dépôts

Les dépôts obtenus avec la poudre de nanotubes SW-98 ont été « clivés » afin de mesurer leur épaisseur à partir des sections transverses réalisées au MEB en cross-section (Annexe F). Ces images sont présentées dans la Figure 94.

Bien que la morphologie des dépôts soit hétérogène (*cf.* Tableau 14), le centre des dépôts présente une épaisseur homogène. Le modèle de Hamaker et Verwey et celui de Sarkar et Nicholson ont été

utilisés pour faire un ajustement des résultats expérimentaux obtenus (droite en pointillés rouges et noirs (Figure 94)). La masse volumique des dépôts n'a pu être mesurée *in situ*, il est supposé qu'elle est équivalente à celle des revêtements obtenus à partir des nanotubes SW-99 ( $\rho = 1,34 \text{ g.cm}^{-3}$ ). La mobilité électrophorétique est de  $3,2.10^{-4} \text{ cm}^2.V^{-1}s^{-1}$ .

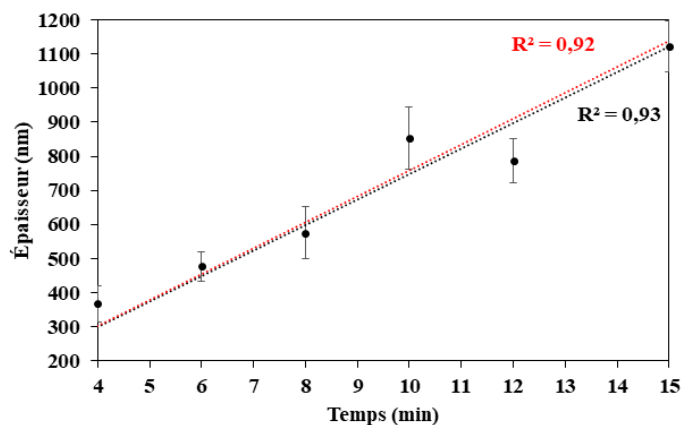


Figure 94 : Épaisseur des revêtements obtenue à partir de la poudre de nanotubes SW-98 en fonction du temps de dépôt pour un champ électrique appliqué de  $10 \text{ V.cm}^{-1}$ . Ajustement des points expérimentaux par le modèle de Hamaker et Verwey (pointillés rouges) et celui de Sarkar et Nicholson (pointillés noirs).

Les deux modèles correspondent aux valeurs expérimentales, cependant ils ne fournissent pas les mêmes informations. Dans le modèle de Hamaker et Verwey, le facteur d'accroche est de 0,53. Cette valeur ne correspond pas aux observations précédentes. Ces nanotubes possèdent une mobilité électrophorétique supérieure à celle des nanotubes SW-99 ( $3,2.10^{-4} \text{ cm}^2.V^{-1}s^{-1}$  VS  $2,7.10^{-4} \text{ cm}^2.V^{-1}s^{-1}$ ). Par conséquent, ils se déplacent suffisamment vite pour ne pas être affectés par la force de répulsion, induite par la formation du dépôt. L'augmentation du champ électrique ne permet pas de maximiser le facteur d'accroche (Figure 93). De plus, l'estimation de la masse volumique des revêtements à partir de l'équation de Hamaker indique qu'elle serait de  $0,02 \text{ g.cm}^{-3}$ . Cette valeur est très faible, ce qui semble peu probable du fait de la masse volumique de la poudre, de l'homogénéité des recouvrements et de la présence très probable de PV dans la partie interne des nanotubes. C'est pourquoi le modèle de Sarkar et Nicholson semble mieux adapté.

Dans le modèle de Sarkar et Nicholson, la valeur du facteur  $f$  est fixée à 1. Celle du facteur  $x$  est de 0,57. Contrairement à ce qui est avancé par le modèle de Hamaker et Verwey, c'est la fraction massique de nanotube qui est modifiée. Cette valeur suggère que 57% de la masse des nanotubes dans la suspension colloïdale doit être stabilisée pour parvenir à un revêtement adhérent. Or, cette « conversion » dépend de l'étape de dispersion. Malgré la puissance de la sonotrode, elle ne semble pas suffisante pour disperser efficacement les nanotubes et éviter la présence d'amas qui limite l'adhérence des dépôts.

En comparaison avec le nanotube SW-99, le nanotube SW-98 permet de produire des revêtements de dimension micrométrique en peu de temps. Dans des conditions similaires, l'épaisseur de 1  $\mu\text{m}$  est atteinte en moins de 15 minutes, contre 45 minutes avec le nanotube SW-99. La vitesse de croissance des films,  $72 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$  est liée à la vitesse de déplacement ( $3,2 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ) et au diamètre des nanotubes, qui sont supérieurs à ceux des nanotubes SW-99.

### 2.2.3. Propriétés optiques des dépôts

Les propriétés optiques de cette série de dépôts ont été mesurées dans le domaine de l'UV-Visible et de l'IR. Les mesures d'absorbance, d'émittance, de sélectivité, d'efficacité et les spectres de réflectance sont présentés Figure 95. Pour rappel, le spectre de réflectance du wafer Pt-Si, dans le domaine de l'IR, a été normalisé (cf. chapitre III).

À propos des spectres de réflectance (Figure 95-a), le même constat que celui pour les nanotubes SW-99 s'applique, plus l'épaisseur des dépôts augmente, plus la réflectance des absorbeurs diminue.

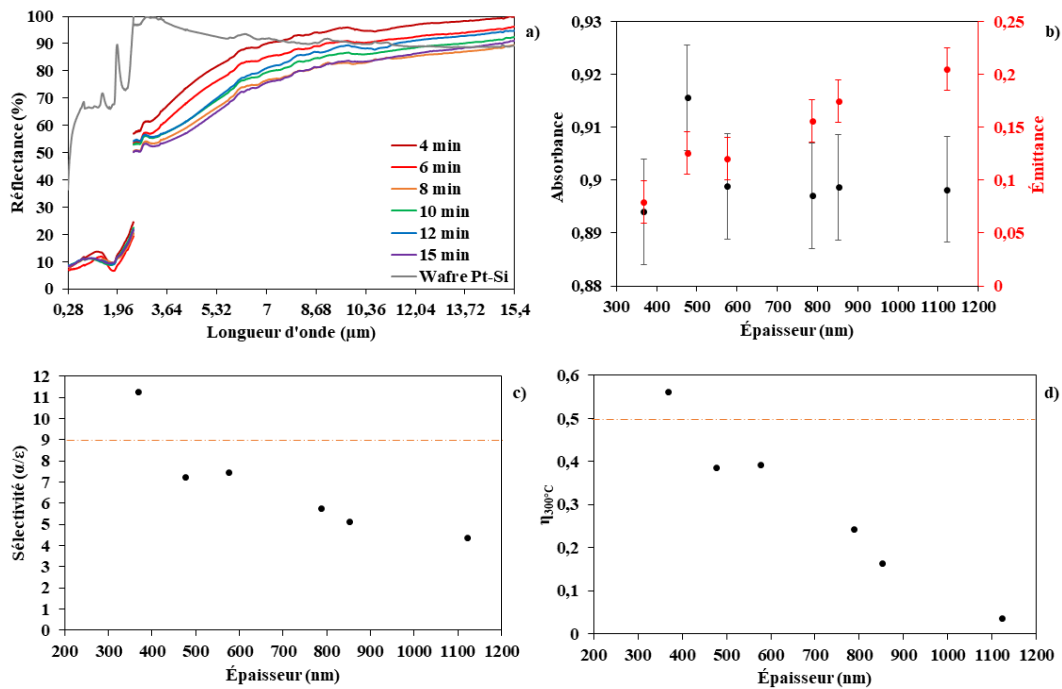


Figure 95 : a) Spectre de réflectance, b) réflectance et émittance, c) sélectivité optique, d) efficacité photothermique à  $300^\circ\text{C}$  des matériaux tandem

Les mesures d'absorbance (Figure 95-b) montrent que les dépôts atteignent rapidement une valeur de 0,90. Cette limite est atteinte pour une épaisseur de 400 nm, contre 600 nm pour les dépôts à partir des nanotubes SW-99. L'émittance des absorbeurs augmente toujours en fonction de l'épaisseur des revêtements. Cependant, cette augmentation est beaucoup plus importante avec ce type de nanotubes,

puisque une valeur de 0,1 est atteinte pour une épaisseur de revêtement d'environ 500 nm (Figure 95-b). En comparaison avec les nanotubes SW-99, cette valeur est atteinte pour une épaisseur de revêtement de 1000 nm (Figure 90-b et d). Il est supposé que cette différence est liée à l'émissivité intrinsèque des nanotubes SW-98<sup>196</sup> (cf. chapitre III). De plus, ce type de nanotubes absorbe deux fois plus de PV que les nanotubes SW-99 lors de la phase de dispersion. La faible réflectance du dispersant dans le domaine de l'IR et sa concentration importante dans le dépôt limite la réflectance des absorbeurs dans ce même domaine. Par conséquent, ces deux facteurs font augmenter fortement l'émittance des absorbeurs lorsque l'épaisseur des revêtements augmente. Cependant, il est nécessaire de maîtriser l'EPD de ce type de nanotubes, afin de caractériser la masse volumique des dépôts et de déterminer précisément leur teneur en PV.

L'augmentation importante de l'émittance reportée précédemment fait rapidement chuter la sélectivité des absorbeurs tandems en dessous de 9 (ligne orange de la Figure 95-c). En comparaison avec les résultats présentés dans la partie 1.4, leur sélectivité est divisée par trois, pour une épaisseur de revêtement équivalente. Malgré ces résultats, ce type de nanotubes reste un candidat intéressant pour les absorbeurs photothermiques.

L'efficacité photothermique des absorbeurs a été calculée pour une température de 300°C (Figure 95-d). Au-delà, les valeurs sont proches de zéro, malgré une température de dégradation thermique des nanotubes de 550 °C (cf. chapitre III). Seuls les absorbeurs ayant une épaisseur de revêtement inférieure à 400 - 500 nm dépassent l'objectif initial (ligne orange de la Figure 95-d). Il est tout de même estimé qu'ils peuvent convertir jusqu'à 60% du rayonnement solaire en chaleur.

### **3. L'EPD des nanotubes MW**

Dans cette partie, le dépôt des nanotubes MW est étudié. Les informations obtenues lors de la caractérisation de la poudre de nanotubes et du dépôt des nanotubes SW-99 et SW-98 ont été utilisées pour orienter la réalisation des essais faits avec les nanotubes MW. Par la suite, les caractérisations des propriétés optiques des dépôts sont présentées.

#### **3.1. La suspension colloïdale de nanotubes MW avant l'EPD**

Avant de réaliser les premiers dépôts, des analyses MET ont été faites sur une suspension afin d'observer un éventuel changement dans la structure des nanotubes, après leur dispersion dans une suspension aqueuse de PV. La concentration en nanotubes est de  $1.10^{-3}$  g.L<sup>-1</sup> et le ratio massique nanotubes/PV est de 1 - 2. Cette suspension a été dispersée selon le protocole décrit dans le chapitre III. Un exemple des clichés MET obtenus est présenté dans la Figure 96.

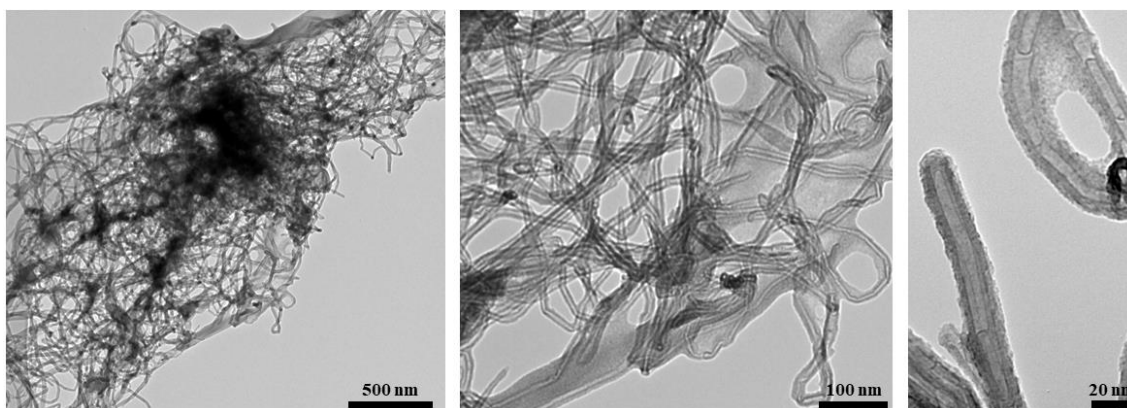


Figure 96 : Images MET de la poudre de nanotube MW après l'étape de dispersion dans une solution aqueuse de PV

Les images MET mettent en avant une structure de la poudre similaire à celle observée dans le chapitre III. Après l'étape de dispersion, les nanotubes restent entremêlés et sont uniquement en contact à plusieurs points, sur toutes leurs longueurs. Il faut ajouter à cela la longueur importante des nanotubes, qui accroît leur entrelacement. Tout comme les nanotubes SW-98, il est supposé que la liberté structurale des nanotubes MW permet à ces amas d'absorber une partie de l'énergie des ultrasons, ce qui limite fortement leur désagglomération.

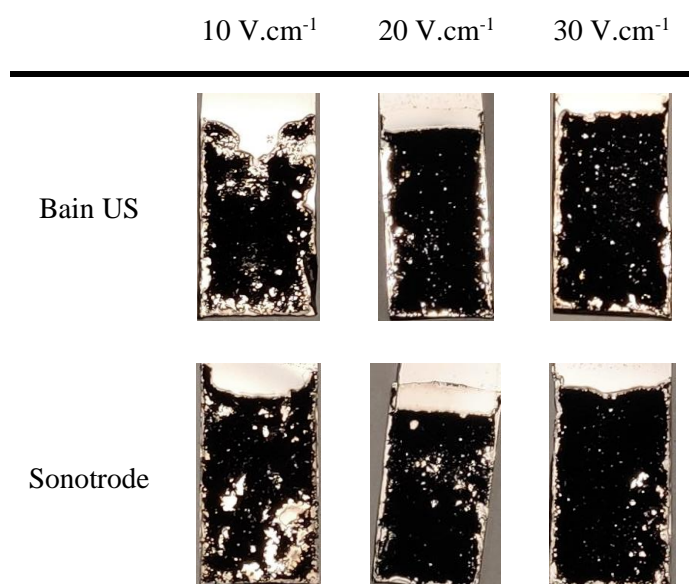
## 3.2. Dépôt des nanotubes MW

### 3.2.1. Analyse visuelle des dépôts

Les observations MET étant similaires avec celles de la poudre de nanotubes SW-98, il est attendu que les dépôts soient peu adhérents au substrat et ne le recouvrent pas entièrement. Afin de maximiser les chances d'obtenir une série analysable, plusieurs essais ont été réalisés. Le Tableau 15 présente un exemple des dépôts obtenus après 15 minutes, en fonction de la technique de dispersion employée et du champ électrique appliqué.

L'analyse visuelle montre que l'adhérence et le recouvrement des dépôts sont inhomogènes, que ce soit en fonction du champ électrique ou de la méthode de dispersion. Malgré le fait que les mesures de potentiel zêta ( $-27,1 \pm 1,6$  mV) montrent que les colloïdes sont suffisamment chargés pour être considérés comme stables et sensibles à un champ électrique, aucun dépôt adhérent n'a été obtenu pour un temps de dépôt inférieur à 10 minutes. Par conséquent, ils ne possèdent pas une qualité suffisante pour être étudiés en tant qu'absorbeurs solaires sélectifs.

Tableau 15 : Photographies des dépôts obtenues au bout de 15 minutes



Il semblerait que la qualité des dépôts dépende du nombre de points de contact, créé entre les colloïdes et le substrat <sup>190</sup>. Les dépôts réalisés avec un champ électrique supérieur à 10 V.cm<sup>-1</sup> présentent un meilleur recouvrement du substrat. Cela suggère qu'augmenter la vitesse de déplacement des nanotubes permet de favoriser la création de ces points de contact. Néanmoins, la méthode de dispersion et la fonctionnalisation non covalente des nanotubes, par le PV, ne permettent pas d'atteindre un état de dispersion satisfaisant pour produire des absorbeurs tandem de bonne qualité.

### 3.2.2. Analyse visuelle des cross-sections

Afin de recueillir des informations sur leur structure, les dépôts ont été « clivés » et observés par MEB (voir figure 97).

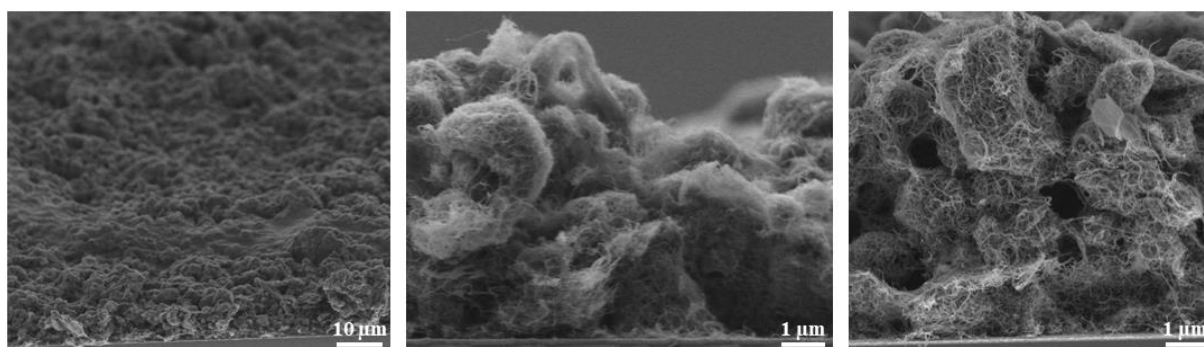


Figure 97 : Exemple d'images MEB, en cross-section, de dépôts de nanotubes MW

Les revêtements présentent une rugosité apparente très importante. Elle est liée à la structure interne des dépôts qui est composée d'une couche inhomogène de nanotubes non alignés. Les nanotubes apparaissent comme un maillage tridimensionnel, avec des espaces ouverts entre eux et des contacts ponctuels avec le substrat. C'est-à-dire que les nanotubes ne créent pas un lien avec le substrat sur toute leur longueur, ce qui limite l'adhérence des revêtements. Un autre point est l'épaisseur importante des dépôts qui atteint plusieurs micromètres. Il est difficile d'obtenir précisément leur épaisseur du fait de leur rugosité importante. Ces résultats sont liés à la taille initiale des colloïdes. Une fois les premiers colloïdes déposés, leur structure maillée agit comme du Velcro® et permet aux suivants de s'arrimer à eux.

Les dépôts de nanotubes multiparois réalisés par Chicatun *et al.* <sup>197</sup>, ainsi que Schneider *et al.* <sup>198</sup>, présentent des structures similaires à celles observées Figure 97. Ils possèdent une structure fibreuse. Les nanotubes sont agrégés et ne présentent pas d'orientation particulière. L'épaisseur des dépôts réalisée à partir de ces nanotubes est de l'ordre de plusieurs micromètres. La compilation de ces résultats suggère qu'il est nécessaire de continuer à améliorer la dispersion de ce type de nanotubes, afin de produire des revêtements de dimension nanométrique.

### 3.3. Propriétés optiques des dépôts

Les spectres de réflectance des dépôts à  $20 \text{ V.cm}^{-1}$  ont été acquis (voir Figure 98). Ces spectres présentent une forte similarité avec ceux obtenus sur la poudre de nanotubes. L'épaisseur importante des dépôts permet d'absorber environ 97,6% du rayonnement incident dans le domaine de l'UV-Visible. Cependant, cette épaisseur rend le platine totalement invisible au rayonnement IR. C'est pourquoi les dépôts ont une émittance équivalente à celle de la poudre initiale ( $\epsilon \approx 0,66$ ).

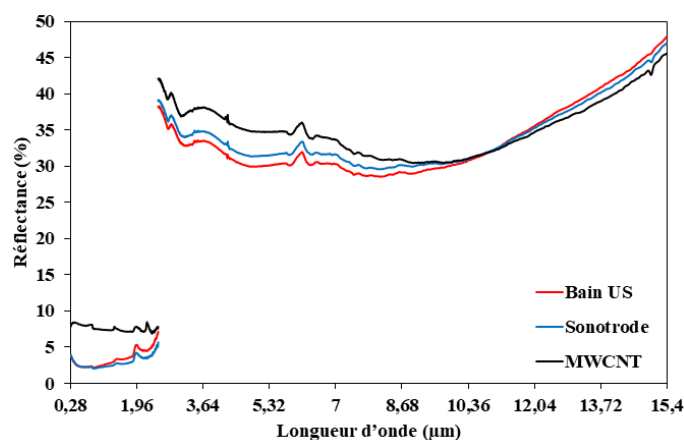


Figure 98 : Spectre de réflectance des dépôts réalisés ( $20 \text{ V.cm}^{-1}$ , 15 min)

Malgré les très bonnes propriétés d'absorbance des dépôts, il est nécessaire de diminuer l'épaisseur des revêtements ( $e < 1 \mu\text{m}$ ), afin de permettre au substrat de jouer son rôle de réflecteur à IR. Pour cela, il est nécessaire d'améliorer la désagglomération des nanotubes multiparois. Or, la fonctionnalisation (covalente et non-covalente) de ce type de nanotubes, couplés aux ultrasons, ne semble pas être adaptée. Il est aussi possible de se tourner vers d'autres techniques de dépôt (CVD, spin-coating, pulvérisation <sup>113</sup>...) afin d'avoir un meilleur contrôle de l'épaisseur des revêtements.

**En conclusion de ce chapitre, des revêtements ont été produits par dépôt électrophorétique, à partir de trois types de nanotubes. Ces résultats prouvent que le PV est un agent dispersant efficace, qui fournit une charge électrique au nanotube et assure leur déplacement lorsqu'ils sont soumis à un champ électrique.**

Les nanotubes SW-99 forment des colloïdes sous forme de fagot, avec une structure rigide. Le dépôt électrophorétique permet de produire des revêtements homogènes, avec un recouvrement total du substrat. L'AFM a permis de mettre en avant l'utilité de cette technique par rapport au dépôt par trempage et par gouttes, puisque les revêtements présentent une meilleure tenue mécanique, avec une résistance à l'indentation de 320 MPa. L'effet du champ électrique sur le dépôt des nanotubes a été étudié. Les résultats montrent que l'épaisseur des revêtements évolue de façon logarithmique, jusqu'à un pseudo palier de saturation. Ce palier et la vitesse de croissance des films dépendent du champ électrique. L'évolution des épaisseurs des revêtements correspond à celles prédites par le modèle modifié de Sarkar et Nicholson. À partir de ce modèle, il a été démontré qu'il est nécessaire d'appliquer un champ électrique de  $10 \text{ V.cm}^{-1}$ , afin de maximiser le facteur d'accroche ( $f \geq 0,9$ ). C'est-à-dire que la vitesse minimale de déplacement des nanotubes doit être de  $2,7 \mu\text{m.s}^{-1}$ . En résumé, le champ électrique est la force motrice qui met en mouvement les nanotubes et leur permet de créer un nombre de contacts suffisants avec le substrat, pour former un revêtement homogène adhérent. Néanmoins, le champ électrique n'a pas d'effet sur la densification des dépôts ( $\rho_{\text{moyen}} \approx 1,34 \text{ g.cm}^{-3}$ ). La masse volumique est uniquement liée à la teneur en PV dans le revêtement. Elle est en moyenne de 25,3%, soit la capacité d'absorption massique du dispersant par les nanotubes SW-99. Ce qui indique que le PV adsorbé reste piégé dans le dépôt, pour former une matrice nanotubes/PV. Enfin, les revêtements présentent une bonne résistance au phénomène d'électrolyse de l'eau, puisqu'ils semblent peu (pas) affectés par ce phénomène dans la plage  $8 - 30 \text{ V.cm}^{-1}$ .

L'effet du ratio massique nanotubes/PV sur les dépôts a aussi été étudié. De la même manière que pour l'étude du champ électrique, la masse volumique ( $\rho_{\text{moyen}} \approx 1,35 \text{ g.cm}^{-3}$ ) et la teneur en PV ( $\approx 29,2\%$ ) dans les revêtements reste inchangées. Par conséquent, les nanotubes impliqués dans la formation des dépôts sont ceux qui ont atteint la capacité maximale d'adsorption du PV ( $0,28 \text{ g.g}^{-1}$ ). Là aussi, les cinétiques de dépôt suivent une évolution logarithmique, pour atteindre un pseudo palier de saturation. Cependant, il est moins élevé lorsque le ratio massique



nanotubes/PV est inférieur à 1 - 5 (1100 nm VS 1500 nm). Cet effet est attribué à un réservoir en colloïdes stables moins important. À l'inverse, lorsque le ratio massique atteint 1 - 10, l'électrolyse de l'eau est favorisée par la présence de PV en large excès. La formation de bulle à la surface de l'électrode crée des perturbations importantes, ce qui limite l'épaisseur maximale ( $\approx 600$  nm) et l'adhérence des revêtements. C'est pourquoi il est nécessaire d'avoir un ratio compris entre 1 - 3 et 1 - 7, afin de moduler l'épaisseur et la cinétique de croissance des revêtements à partir du champ électrique appliqué.

Les mesures des propriétés optiques des matériaux tandem montrent qu'il est possible de produire des revêtements avec une absorbance supérieure à 0,9, tout en conservant une émittance du matériau inférieure à 0,1. La combinaison des nanotubes avec le platine permet de produire des matériaux avec une sélectivité optique supérieure à 40. Soit plus de 4 fois l'objectif initial ( $S \geq 9$ ). L'étude des propriétés optiques a aussi montré que l'absorbance et l'émittance des matériaux sont uniquement liées à l'épaisseur des revêtements. Par conséquent, les nanotubes SW-99 sont des candidats intéressants pour être intégrés dans les absorbeurs solaires sélectifs. Dans cette configuration, ils peuvent convertir entre 70% et 80% du rayonnement solaire en chaleur (300°C). Néanmoins, il est nécessaire de confirmer ces résultats avec des essais *in situ*.

En comparaison avec les nanotubes SW-99, les nanotubes SW-98 possèdent initialement une liberté structurale importante. Lors de l'étape de dispersion, une partie des nanotubes est fragmentée (*i.e.* réduction de leur longueur). L'autre partie se retrouve entremêlée dans des amas de taille micrométrique. À partir des suspensions colloïdales, il est possible d'obtenir des revêtements homogènes, mais au prix de nombreuses tentatives, puisque les amas limitent leur adhérence à l'électrode de travail. Néanmoins, la croissance rapide des dépôts est compatible avec le modèle modifié de Sarkar et Nicholson. La présence importante de PV dans les revêtements limite la réflectance des absorbeurs dans le domaine de l'IR. Par conséquent, la sélectivité des matériaux chute rapidement en dessous de 9, lorsque le revêtement atteint une épaisseur de 400 nm. Néanmoins, ils peuvent convertir plus de 50% du rayonnement solaire en chaleur. Par conséquent, les nanotubes SW-98 restent un matériau intéressant pour être intégrés dans les absorbeurs solaires sélectifs.

Les différents essais menés sur les nanotubes MW ont mis en avant la formation de colloïdes de taille importante, quel que soit le moyen de dispersion utilisé. Cette faible qualité de la dispersion se traduit par le dépôt d'amas de dimension micrométrique, ayant une faible adhérence avec le substrat. Les dépôts produits font plusieurs micromètres d'épaisseur, avec une forte rugosité apparente. Ces épaisseurs annihilent le rôle réflecteur du substrat en platine et ne permettent pas de produire des matériaux tandems avec des propriétés optiques intéressantes.



# **Chapitre V : Application et optimisation des** **absorbeurs solaires**

## Table des matières du chapitre V

<b>1. Traitement thermique des dépôts .....</b>	<b>155</b>
1.1. Épaisseur et masse volumique.....	155
1.2. Propriétés optiques des dépôts .....	156
<b>2. Tenue mécanique des dépôts .....</b>	<b>158</b>
<b>3. Utilisation de champ électrique pulsé.....</b>	<b>160</b>
3.1. Analyse visuelle des dépôts.....	161
3.2. Mesure de l'épaisseur des dépôts .....	161
<b>4. Modification de la concentration en nanotube .....</b>	<b>162</b>
4.1. Analyse visuelle des dépôts.....	162
4.2. Mesure de l'épaisseur des dépôts .....	164
4.3. Propriétés optiques des dépôts .....	164
<b>5. Utilisation du cuivre comme substrat.....</b>	<b>165</b>
5.1. Électrode de cuivre à l'anode .....	166
5.2. EPD des nanotubes sur un substrat de cuivre.....	167
5.2.1. Analyse visuelle des dépôts .....	167
5.2.2. Mesure de l'épaisseur des dépôts.....	168
5.2.3. Propriétés optiques des dépôts .....	169

Ce chapitre aborde différents points d'optimisations dans la production des absorbeurs tandems et de leurs propriétés optiques.

La première partie s'intéresse à l'évolution des propriétés optiques des revêtements suite à l'application d'un traitement thermique. La tenue mécanique des dépôts a également été étudiée, afin d'envisager le codéposition d'une couche antireflet.

La seconde partie de ce chapitre aborde l'utilisation de champs pulsés, afin de minimiser l'impact de l'électrolyse de l'eau sur la morphologie des revêtements. Un autre point étudié est la concentration massique minimale en nanotube, nécessaire pour former un revêtement uniforme et adhérent.

La dernière partie de ce chapitre présente les résultats obtenus avec l'utilisation d'un substrat de cuivre. Le substrat principalement utilisé dans ce travail est un wafer de silicium, métallisé par du platine. Ce substrat modèle est relativement cher, mais facilite la caractérisation des revêtements, aussi la transposition à un substrat de cuivre est beaucoup plus réaliste d'un point de vue industriel.

## **1. Traitement thermique des dépôts**

Le comportement des dépôts après un traitement thermique a été investigué. Le but étant de vérifier jusqu'à quelle température leur adhérence, morphologie et épaisseur sont conservés, ainsi que l'impact de la calcination du PV sur une éventuelle modification des propriétés optiques des absorbeurs. Pour cela, trois dépôts ont été réalisés en appliquant un champ électrique de  $10 \text{ V.cm}^{-1}$ , pendant 15 à 45 min, à partir de suspensions colloïdales de nanotubes SW-99 avec un ratio massique nanotubes/PV de 1 - 5. Après l'étape de séchage, les dépôts ont subi successivement un traitement thermique d'une heure sous air, à une température comprise entre 150 et 450°C, avec une rampe de  $10^\circ\text{C.min}^{-1}$ . La descente en température s'est faite à l'air ambiant.

### **1.1. Épaisseur et masse volumique**

Les épaisseurs des dépôts (annexe G) ont été mesurées, ainsi que la masse volumique du dépôt de 30 minutes (Figure 99 et Tableau 16).

De la température ambiante jusqu'à une température de recuit de 250°C, les épaisseurs des dépôts diminuent légèrement (Figure 99-a). Cette diminution est de l'ordre de 15 à 20%. Elle est attribuée à la dégradation du PV présent dans les dépôts, puisqu'il se décompose thermiquement entre 100 et 400°C (cf. chapitre III). Au-delà de 250°C, la diminution de l'épaisseur des revêtements est plus marquée. À partir de 400°C, l'épaisseur des dépôts est trop faible pour être estimée. Au-dessus de 450°C, il ne reste plus aucune trace des revêtements.

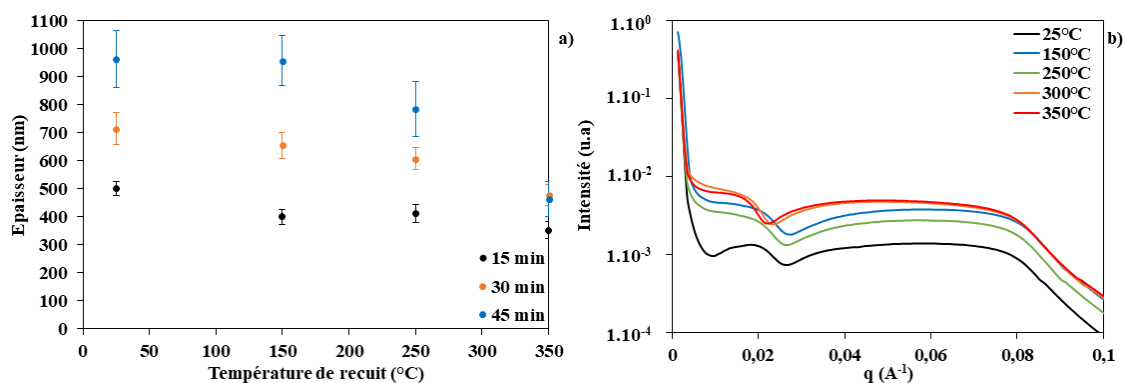


Figure 99 : a) épaisseurs des dépôts en fonction de la température de recuit, b) Diagramme de réflectivité des rayons X de dépôts réalisés avec un champ électrique de  $10 \text{ V.cm}^{-1}$  appliqué pendant une durée de 30 min

Les mesures de masse volumique, effectuées sur le dépôt de 30 minutes (Figure 99-b et Tableau 16), ne montrent pas de changement entre 25 et 250°C. Cela suggère que la calcination du PV, en carbone amorphe<sup>114</sup>, est compensée par la compaction des nanotubes sans affecter la masse volumique des revêtements. Au-dessus de 300°C, cette dernière chute jusqu'à une valeur de  $0,87 \text{ g.cm}^{-3}$ . Il est probable que pour ces températures, le carbone résiduel provenant de la calcination du PV se dégage sous forme de dioxyde de carbone, entraînant l'apparition de porosité dans les revêtements. Cependant, elles n'ont pas été clairement observées sur les images MEB.

Tableau 16 : Masse volumique d'un dépôt de 30 min, à  $10 \text{ V.cm}^{-1}$ , obtenus à partir des spectres de réflectance des rayons X

Température de recuit (°C)	Angle critique (Å <sup>-1</sup> )	Masse volumique (g.cm <sup>-3</sup> )
25	0,022786936	$1,22 \pm 0,08$
150	0,022786936	$1,22 \pm 0,08$
250	0,022786936	$1,22 \pm 0,08$
300	0,020650665	$1,00 \pm 0,08$
350	0,019226484	$0,87 \pm 0,08$

## 1.2. Propriétés optiques des dépôts

L'absorbance, l'émittance et la sélectivité des trois revêtements, en fonction de la température de recuit, sont présentées dans la Figure 100.

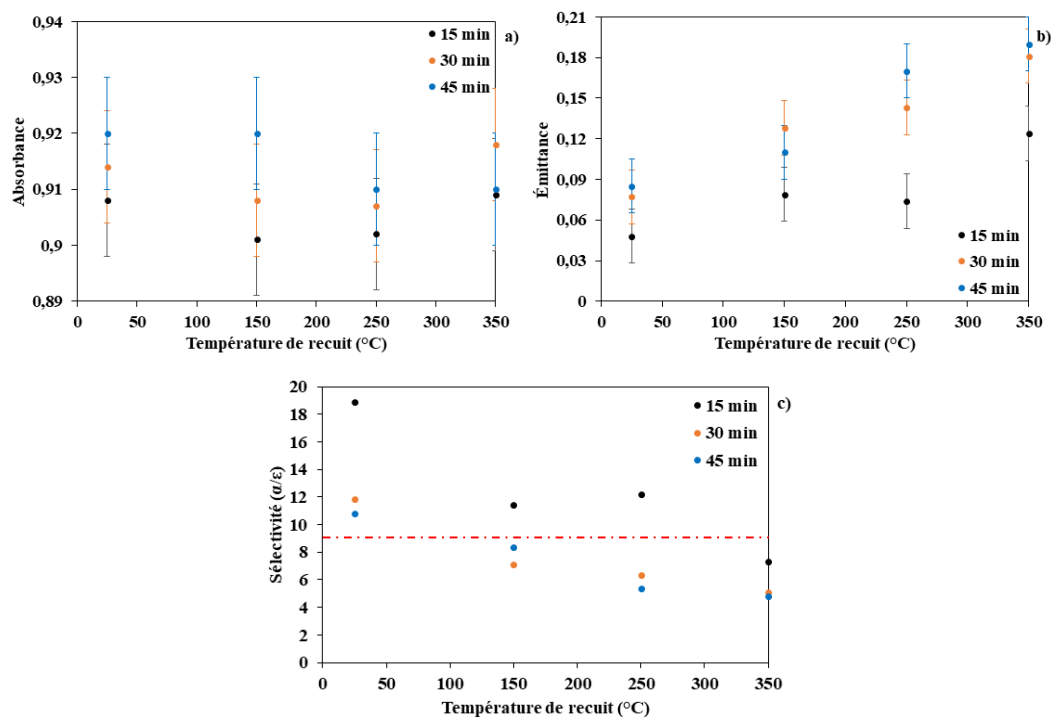


Figure 100 : a) absorbance, b) émissivité et c) sélectivité des dépôts après un traitement thermique

Le traitement thermique ne semble pas affecter l'absorbance des dépôts (Figure 100-a), qui reste constante ( $\alpha \approx 0,91$ ). Il semble donc que la transformation de PV en carbone amorphe ait peu d'influence sur cette propriété, alors qu'il est connu pour augmenter l'absorbance dans le domaine de l'UV-Vis<sup>199-201</sup>.

Par contre, les valeurs d'émittance augmentent après chaque traitement thermique (Figure 100-b). Les résidus carbonés contribuent à l'augmentation de l'émittance des absorbeurs solaires<sup>200,202,203</sup>. Par conséquent, les sous-produits issus de la calcination du PV ont un impact négatif sur la sélectivité des absorbeurs (Figure 100-c). La rugosité des revêtements et du substrat sont aussi des paramètres qui peuvent modifier l'émittance d'un dépôt<sup>114,204,205</sup>. De manière générale, plus la rugosité est importante, plus l'émittance d'un absorbeur augmente.

Après un premier recuit (150°C) la sélectivité des absorbeurs diminue et chute en dessous de 9 (ligne rouge sur la Figure 100-c), ce qui est inférieur à l'objectif initial. Cependant, la sélectivité du revêtement obtenu après 15 minutes de dépôt semble moins affectée par la dégradation du PV. Ce résultat peut être attribué à deux facteurs. Le premier est que la masse totale de PV dans le dépôt est inférieure à celle obtenue sur des dépôts élaborés avec des durées plus longues (30 et 45 min). La présence de résidus carbonés après un traitement thermique est donc moins importante. Le second est la diminution moins importante de l'épaisseur du revêtement, par rapport aux deux autres dépôts, ce qui peut induire un faible changement de rugosité et limiter l'augmentation de l'émissivité.

Des investigations sur l'évolution de l'émissivité du substrat et de la poudre de PV, en fonction de la température de recuit, ont été menées (voir Figure 101).

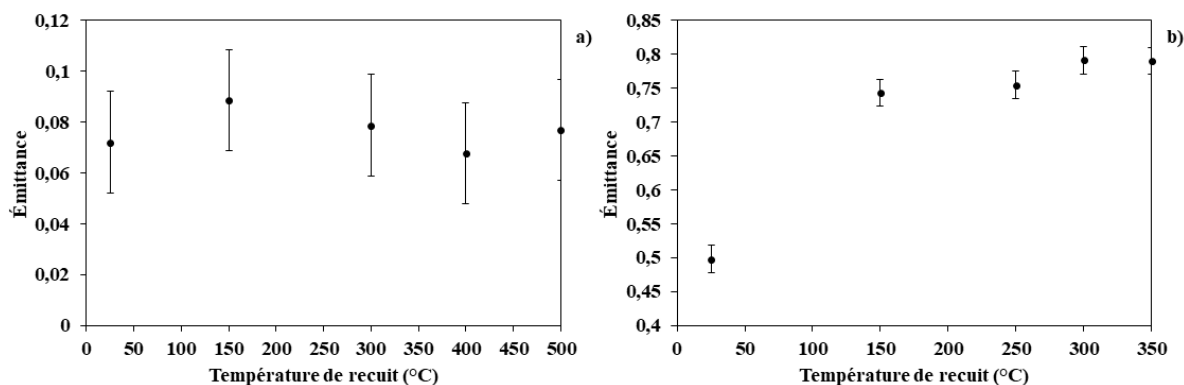


Figure 101 : Émittance après différents traitements thermiques a) du substrat et b) du PV

L'émittance du substrat ne varie pas à la suite des traitements thermiques (Figure 101-a). Par contre, la calcination de la poudre de PV entraîne une augmentation de l'émittance mesurée (+ 50%), jusqu'à atteindre une valeur proche de 0,8 (Figure 101-b). Cette augmentation indique que ce sont les sous-produits issus de la calcination du PV, qui sont à l'origine de l'augmentation de l'émissivité des absorbeurs.

À la vue de ces résultats, il semble préférable de produire des films avec une épaisseur inférieure à 500 nm, afin de minimiser la quantité totale de PV présent dans le dépôt. Néanmoins, le traitement thermique n'est pas une solution adéquate pour éliminer le PV des revêtements. De plus, ces résultats suggèrent qu'un absorbeur solaire sélectif de ce type souffrirait rapidement d'une baisse de son rendement, sans élimination préalable du PV.

## 2. Tenue mécanique des dépôts










Il est possible d'améliorer les propriétés optiques et la durabilité des absorbeurs en les recouvrant d'un matériau hautement réfléchissant dans l'IR, mais transparent dans le spectre solaire. Ce matériau, appelé couche antireflet, est généralement composé de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SnO}_2$ , et  $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>117</sup>.

L'EPD est un procédé qui rend possible la production de ce type de revêtement. Cependant, cela implique que le dépôt initialement formé soit une seconde fois immergé dans une suspension colloïdale. Le risque est que le revêtement se détache du substrat après son immersion, et ce notamment à cause de la quantité de PV qui le compose ( $\approx 29\%_m$ ). Il pourrait se solubiliser dans la suspension et affecter la tenue mécanique du dépôt initial. Le traitement thermique est une voie envisagée pour améliorer l'adhésion et la tenue mécanique de la couche absorbante. Pour cela, trois dépôts ont été réalisés avec un champ électrique de  $10 \text{ V.cm}^{-1}$ , à partir de suspension de nanotube SW-99, concentrée à  $0,1 \text{ g.L}^{-1}$  et avec un ratio massique nanotubes/PV de 1 – 5. Deux d'entre eux ont subi un traitement thermique dans



les mêmes conditions que celles décrites dans la partie précédente. Par la suite, ils ont été immergés dans une solution d'eau déionisée ( $V = 20$  mL), pour une durée totale de deux heures. Les photographies des dépôts avant/après immersion sont présentées dans le Tableau 17.

Tableau 17 : Photographie des dépôts après avoir été immergés dans une solution d'eau déionisée

	Sans TT	150°C	300°C
0h			
1h			
2h			

Après immersion, la morphologie des dépôts présente peu de changement. Dans le cas du dépôt sans traitement thermique, les zones du substrat non recouvert (bords du dépôt) ont légèrement augmenté. Il en est de même après deux heures d'immersion. Néanmoins, les dépôts restent adhérents au substrat et présentent la même intégrité.

Après la première heure, la solution s'est parée d'une légère teinte orangée. Cette couleur est très similaire à celle du PV dissous. C'est pourquoi un dosage du PV par absorbance a été effectué. Pour le dépôt sans traitement thermique,  $0,4 \mu\text{g}$  de PV a été relâché dans la solution. Avec un traitement thermique à 150 et 300 °C, c'est respectivement  $0,05$  et  $0,02 \mu\text{g}$  de PV qui ont été relâchés. Au bout de deux heures, les mesures d'absorbance ne détectent aucun signal. Vu la très faible quantité dosée, il est supposé que ce PV provienne de l'extrême surface des dépôts.

Tableau 18 : Absorbance et émissivité des absorbeurs solaires, après le traitement thermique et l'immersion dans une solution d'eau déionisée

Temps (h)	Traitement thermique					
	25°C		150°C		250°C	
	$\alpha$	$\epsilon$	$\alpha$	$\epsilon$	$\alpha$	$\epsilon$
0	0,903 ± 0,01	0,107 ± 0,02	0,905 ± 0,01	0,123 ± 0,02	0,904 ± 0,01	0,153 ± 0,02
1	0,903 ± 0,01	0,103 ± 0,02	0,903 ± 0,01	0,126 ± 0,02	0,904 ± 0,01	0,151 ± 0,02
2	0,904 ± 0,01	0,105 ± 0,02	0,902 ± 0,01	0,126 ± 0,02	0,903 ± 0,01	0,151 ± 0,02

Le Tableau 18 présente les mesures d'absorbance et d'émissivité des dépôts. Aucun changement significatif n'a été observé en fonction de la durée d'immersion. Ces résultats confirment les observations visuelles précédentes. Néanmoins, l'émittance des dépôts augmente toujours après un traitement thermique. Vu que l'adhésion des dépôts au substrat reste inchangée, il est envisageable de déposer une couche antireflet, par EPD, sans risque de décrochage des revêtements.

### 3. Utilisation de champ électrique pulsé

Dans le chapitre I, il a été mis en avant que l'utilisation d'un champ électrique pulsé permet de limiter l'impact de l'électrolyse de l'eau sur les revêtements. La contrepartie est qu'ils sont moins épais, à durée de dépôt équivalente<sup>29,44</sup>.

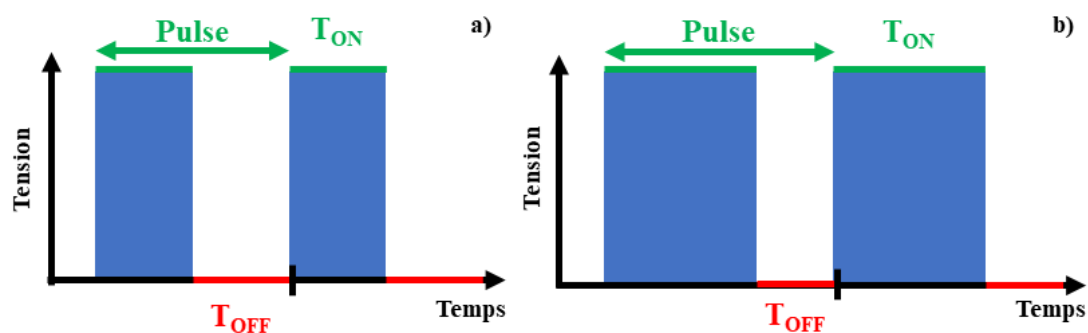









Figure 102 : Schémas d'un pulse de courant à a) 50% et b) 75%

Afin d'estimer l'intérêt de cette méthode, plusieurs dépôts ont été réalisés avec un champ électrique de 10 V.cm<sup>-1</sup>, à partir de suspension de nanotube SW-99, concentrée à 0,1 g.L<sup>-1</sup> et avec un ratio massique nanotube/PV de 1 - 5. Le temps des pulses est compris entre 0,01 et 1 seconde, avec une durée d'application de 50%, 75% (Figure 102) et 100% (C.E.C.). Le temps effectif des dépôts ( $\Sigma T_{ON}$ ) est de 20 minutes. Pour une durée d'application inférieure à 50%, aucun dépôt adhérent n'a été obtenu.

### 3.1. Analyse visuelle des dépôts

Les dépôts sont présentés dans le Tableau 19. Les observations visuelles montrent que même avec l'application de pulses, les dépôts présentent des zones circulaires où les revêtements ont été affectés par l'électrolyse de l'eau. En comparaison avec une durée d'application de 100% (C.E.C.), les dépôts obtenus à 75% présentent une homogénéité similaire. *A contrario*, un changement de couleur dans la zone centrale des dépôts effectués à 50%, indique que leurs épaisseurs ne sont pas constantes. Pour confirmer ces résultats, des mesures d'épaisseur sont présentées dans la partie 3.2.

Tableau 19 : Photographie des dépôts obtenus en fonction de la durée des pulses

	0,01 s	0,1 s	1 s	C.C
50%				
75%				

### 3.2. Mesure de l'épaisseur des dépôts

Les épaisseurs des dépôts (Figure 103 et en annexe H) sont comparées avec celle attendue pour un dépôt obtenu à champ électrique constant (zone grise avec l'incertitude incluse). Hormis pour un dépôt avec une durée d'utilisation de 75% (pulse de 0,1 s), les épaisseurs des dépôts sont inférieures à la valeur attendue. Ce résultat est en accord avec ceux de Besra *et al.*<sup>44</sup>. Le fait qu'il soit nécessaire d'appliquer les pulses avec un temps d'utilisation minimum de 50% est lié au déplacement des colloïdes pendant la coupure du champ électrique ( $T_{OFF}$ ). En dessous de 50%, l'inertie emmagasinée par les nanotubes, après la coupure du courant, est trop faible pour qu'ils continuent à se déplacer vers l'électrode de travail. Cela suggère que même pendant l'application du courant ( $T_{ON}$ ), les nanotubes ne sont quasiment pas en mouvement.

D'autre part, les dépôts sont toujours impactés par l'apparition l'électrolyse de l'eau (Tableau 19) et les épaisseurs obtenues sont inférieures à celles souhaitées. Sur la base de ces résultats, les champs pulsés ne présentent aucun intérêt pour la fabrication d'absorbeur tandem.

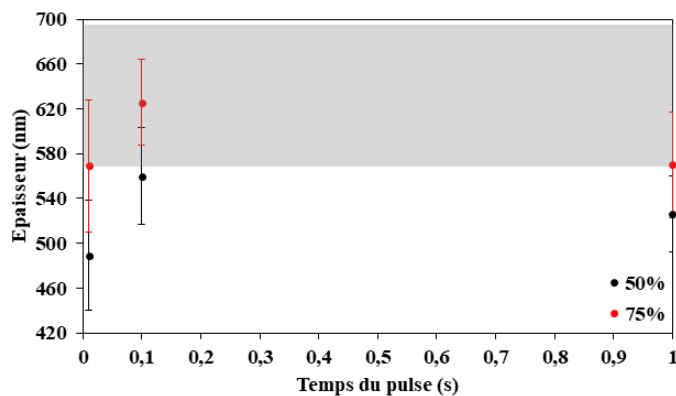


Figure 103 : Épaisseur des dépôts en fonction du temps de pulse













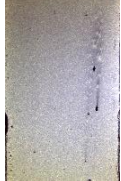

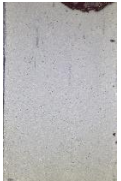


## 4. Modification de la concentration en nanotube

Un autre point d'optimisation envisageable concerne l'effet de la concentration massique en nanotubes dans la suspension. Dans le chapitre I, il a été exposé qu'une concentration trop importante est défavorable au dépôt de colloïdes dispersés. À l'inverse, une concentration trop faible mène à un recouvrement aléatoire et incomplet du substrat <sup>49</sup>.

### 4.1. Analyse visuelle des dépôts

Dans cette partie, les dépôts ont été réalisés avec des suspensions colloïdales de nanotubes SW-99, avec une concentration comprise entre 0,02 g.L<sup>-1</sup> et 0,1 g.L<sup>-1</sup> et un ratio massique nanotubes/PV de 1 – 5. Le champ électrique imposé est de 10 V.cm<sup>-1</sup>. Les photographies des dépôts sont présentées dans le Tableau 20.

Tableau 20 : Photographies des revêtements obtenus avec différentes concentrations, à  $10 \text{ V.cm}^{-1}$ 

0,02 g.L <sup>-1</sup>			/			
0,05 g.L <sup>-1</sup>						
0,1 g.L <sup>-1</sup>						
	15	30	45	60	90	120
	Temps (min)					

Les dépôts réalisés avec une concentration en nanotubes comprise entre 0,1 et 0,05 g.L<sup>-1</sup> sont homogènes et recouvrent la totalité du substrat. Lorsque la concentration est abaissée à 0,02 g.L<sup>-1</sup>, les dépôts deviennent hétérogènes et le substrat est partiellement recouvert. Ce résultat est en accord avec les observations faites par Bahru *et al.*<sup>46</sup>, ainsi que Radice *et al.*<sup>49</sup>. Selon eux, l'hétérogénéité des dépôts est associée à deux facteurs. Le premier est qu'une faible concentration réduit la possibilité d'accumulations des colloïdes à la surface du substrat, ce qui limite le rapprochement et la floculation des colloïdes (*cf.* chapitre I). C'est pourquoi les dépôts sont sous forme d'îlots, au lieu de recouvrir complètement le substrat. Le second est la difficulté des nanotubes à rejoindre la surface du substrat, à cause de l'épaisseur de la couche de diffusion. Selon Radice *et al.*, les ions OH<sup>-</sup> et H<sup>+</sup> produit lors de l'électrolyse de l'eau, s'accumulent à la surface des électrodes. Dans le cas de faibles concentrations, le déplacement de ces ions par convection est beaucoup moins important, ce qui accroît l'épaisseur de la couche de diffusion. Par conséquent, l'épaisseur de la couche où se produit le changement de pH est beaucoup plus importante. Ainsi, les colloïdes deviennent électriquement neutres (*i.e.* point isoélectrique), alors qu'ils n'ont pas encore atteint la surface de l'électrode de travail. Ils ne peuvent plus se déplacer sous l'effet d'un champ électrique et aucun dépôt ne peut se former<sup>49</sup>.

## 4.2. Mesure de l'épaisseur des dépôts

Afin de déterminer les cinétiques de dépôt, l'épaisseur des revêtements a été mesurée à partir des cross-sections (annexe I) et sont présentées dans la Figure 104. Pour chaque concentration massique, les cinétiques de croissance des films atteignent un palier de saturation, qui dépend de la concentration massique initiale en nanotubes. À partir de ces données et des observations visuelles (Tableau 20), on peut conclure qu'il est possible d'abaisser la concentration massique à  $0,05 \text{ g.L}^{-1}$ , pour obtenir des dépôts d'épaisseurs nanométriques.

Les mesures expérimentales ont été comparées avec le modèle modifié de Sarkar et Nicholson (lignes pointillées). Les valeurs de  $x$ ,  $f$  et de la masse volumique sont similaires à celles présentées dans le chapitre IV ( $x = 0,23$ ,  $f = 1$  et  $\rho_{\text{dépôt}} = 1,34 \text{ g.cm}^{-3}$ ). L'abaissement de la concentration en nanotubes dans les suspensions représente une économie substantielle, tant sur l'utilisation de cette ressource, que sur le prix de production de l'absorbeur solaire.

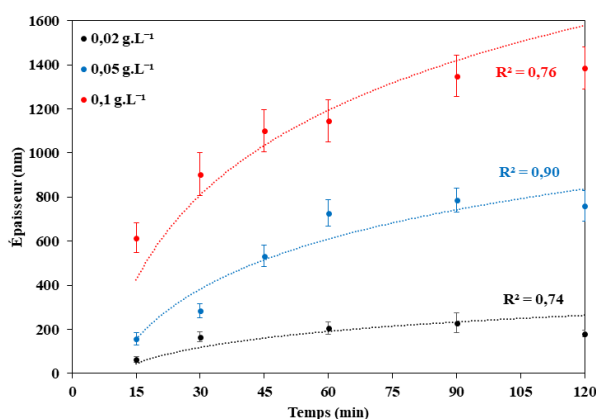


Figure 104 : Évolution de l'épaisseur des revêtements, à partir de différentes concentrations massiques en nanotubes

Bien que les conditions de dépôt soient assez différentes, les concentrations étudiées sont inférieures à celle mise en avant par Bahru et al.<sup>46</sup>. Dans leurs travaux, ils estiment que la concentration massique optimale en nanotubes est de  $0,4 - 0,6 \text{ g.L}^{-1}$ , afin d'obtenir des revêtements uniformes et adhérents au substrat. Cette différence de résultat peut s'expliquer à partir des paramètres fixés pour l'EPD et la préparation des suspensions colloïdales (type de nanotubes, solvant, dispersant, le champ électrique...) C'est pourquoi il est nécessaire pour l'EPD d'étudier chaque système individuellement, afin de trouver les conditions optimales qui amènent à l'obtention d'un revêtement uniforme et adhérent au substrat<sup>117</sup>.

## 4.3. Propriétés optiques des dépôts

Les spectres de réflectance des dépôts ont été acquis. L'inhomogénéité des dépôts obtenus à partir d'une concentration de  $0,02 \text{ g.L}^{-1}$ , ne permet de mesurer leurs propriétés optiques. Seules celles des absorbeurs solaires obtenus à partir des deux autres concentrations sont présentées dans la Figure 105. Pour rappel, le spectre de réflectance du wafer Pt-Si, dans le domaine de l'IR, a été normalisé.

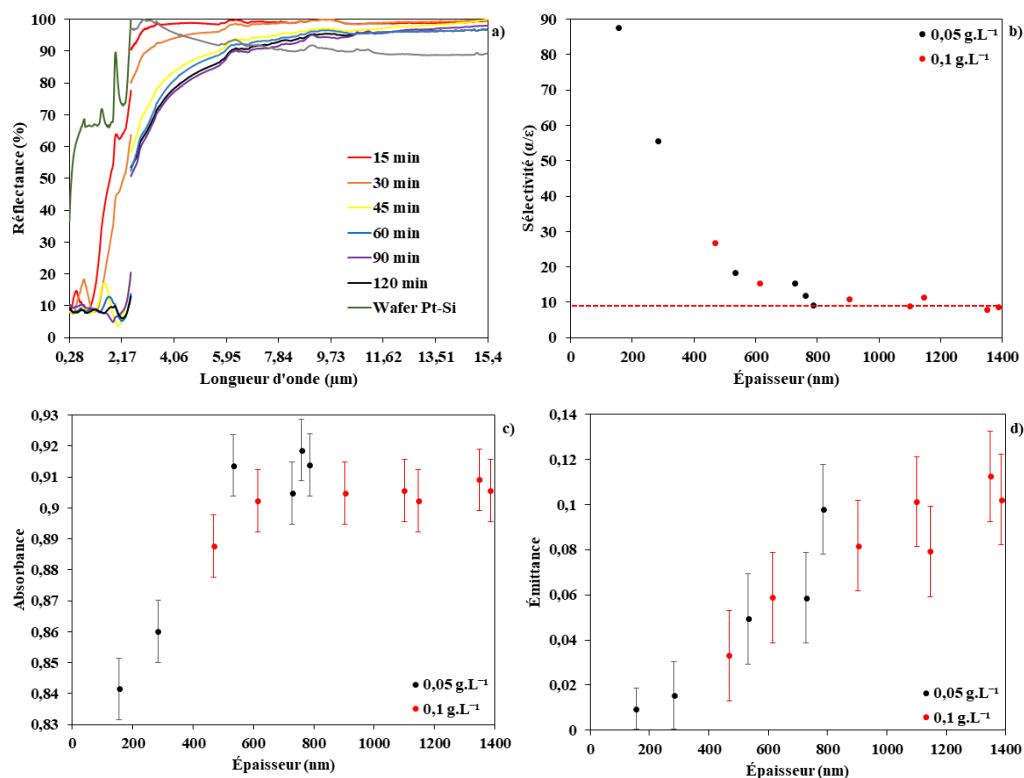


Figure 105 : a) spectre de réflectance des absorbeurs tandem, pour une concentration initiale en nanotube de  $0,05 \text{ g.L}^{-1}$ , b) sélectivité optique des matériaux tandem, c) absorbance et d) émittance des dépôts

Tout comme les résultats présentés dans le chapitre IV, la réflectance des absorbeurs tandem diminue dans le domaine de l'UV-Vis-NIR et de l'IR, avec l'augmentation de l'épaisseur des revêtements (Figure 105-a). À épaisseur équivalente, l'absorbance et l'émittance (Figure 105-c et d) des absorbeurs sont similaires à celles obtenues sur des revêtements produits avec une concentration de  $0,1 \text{ g.L}^{-1}$ . Il est donc intéressant d'abaisser la concentration massique des nanotubes dans les suspensions, afin d'utiliser ce matériau de façon efficace.

## 5. Utilisation du cuivre comme substrat

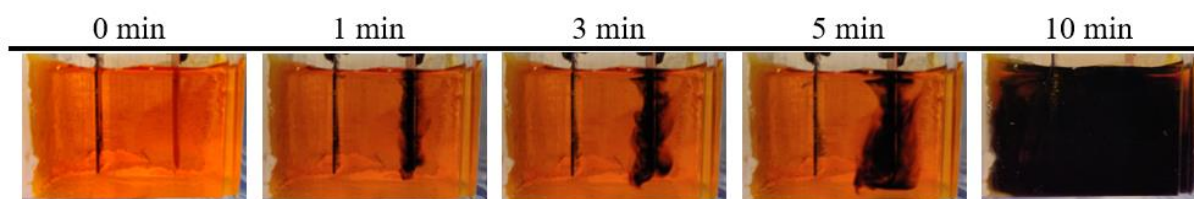
Dans le chapitre III, les propriétés optiques du cuivre ont été présentées. Elles sont similaires à celle du wafer de silicium métallisé avec du platine. De plus, le cuivre est un métal largement employé, avec l'aluminium et l'acier, dans la conception des panneaux photothermiques<sup>206,207</sup>. Son coût d'achat

est nettement inférieur à celui d'un wafer de silicium métallisé par du platine (environ 155 €/m<sup>2</sup> contre 30k €/m<sup>2</sup> actuellement <sup>208,209</sup>). Afin de transposer les nanotubes sur un matériau utilisé couramment dans l'industrie, une série de dépôt a été réalisée sur un substrat de cuivre.

### 5.1. Électrode de cuivre à l'anode

Malgré son prix avantageux, le cuivre est un métal ductile qui rend sa manipulation moins aisée. Son utilisation à l'anode entraîne la formation d'oxyde de cuivre <sup>210,211</sup>, de couleur noire, qui est aussi employé comme couche absorbante dans les absorbeurs solaires sélectifs <sup>117,193,212</sup>. La première étape consiste à s'assurer que ce sont les nanotubes qui forment un dépôt, et non l'oxyde de cuivre. Pour cela, une anode de cuivre et une contre-électrode en platine ont été placées dans une solution de pyrocatechol violet (C = 0,5 g.L<sup>-1</sup>). Par la suite, un champ électrique de 10 V.cm<sup>-1</sup> a été appliqué pendant 10 minutes. Des photographies de la solution à différents moments sont présentées dans le Tableau 21.

Tableau 21 : Photographie d'une solution de PV, à différents temps après l'application d'un champ électrique



Après une minute d'application du champ électrique, un précipité noir « s'échappe » de l'anode. La quantité de ce précipité dans la solution augmente au cours du temps. Au bout de 10 minutes, ce précipité a coloré la totalité de la solution. Il est associé à la formation de CuO.

Avant et après l'expérience, l'anode a été photographiée et son spectre de réflectance a été mesuré (Figure 106).

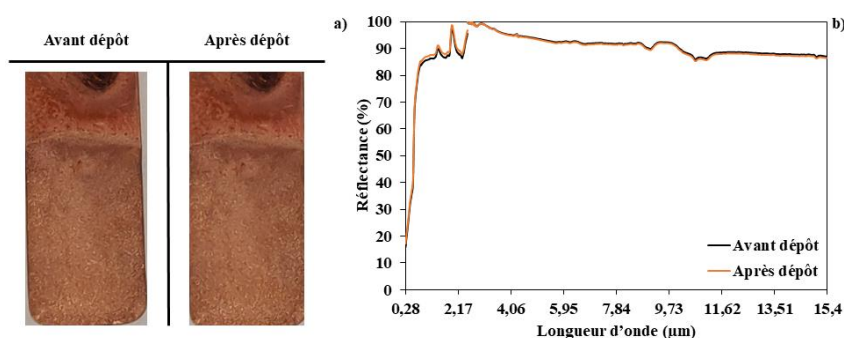


Figure 106 : a) photographie et b) spectre de réflectance de l'anode, avant et après l'application du champ électrique



Les photographies ne montrent aucun changement de couleur de l'anode (Figure 106-a). Il en est de même pour son spectre de réflectance (Figure 106-b). Son absorbance et son émittance restent inchangées ( $\alpha = 0,34 \pm 0,01$  et  $\varepsilon = 0,09 \pm 0,02$ ). Par conséquent, le CuO ne se dépose pas à l'anode et n'intervient pas dans la formation d'un revêtement absorbant. Néanmoins, il est possible que sa formation perturbe le dépôt des nanotubes et/ou forme un codépôt.

## **5.2. EPD des nanotubes sur un substrat de cuivre**
















Les dépôts ont été réalisés sur le substrat de cuivre, avec les trois types de nanotubes. Le but étant d'étudier l'impact du changement de substrat sur la formation des dépôts, ainsi que des absorbeurs avec des propriétés optiques similaires à ceux présentés dans le chapitre IV. Les suspensions colloïdales utilisées ont une concentration de  $0,1 \text{ g.L}^{-1}$ , avec respectivement un ratio massique nanotubes/PV de 1 - 5, 1 - 3 et 1 - 2. Un champ électrique de  $10 \text{ V.cm}^{-1}$  a été appliqué, pendant une durée comprise entre 1 et 5 minutes.

### **5.2.1. Analyse visuelle des dépôts**

Après l'étape de dépôt des nanotubes, les revêtements ont été photographiés (voir Tableau 22). Dans le cas des nanotubes SW-99, les revêtements montrent dans l'ensemble une bonne homogénéité et adhérence au substrat. Cependant, il reste visible à certains endroits.

Pour les deux autres nanotubes, les dépôts sont visuellement très inhomogènes. Jusqu'à 4 minutes de dépôt, le substrat est toujours visible, au-delà il s'assombrit, ce qui suppose que des nanotubes sont présents à la surface du substrat. C'est uniquement au bout de 5 minutes de dépôt qu'apparaît un revêtement ayant une certaine homogénéité. Ces résultats proviennent certainement d'une mauvaise adhésion des nanotubes sur le substrat, elle-même liée à l'état de dispersion des colloïdes, présenté dans le chapitre IV.

Tableau 22 : Photographie des dépôts obtenus avec les trois types de nanotubes, à différents temps de dépôt

	1 min	2 min	3 min	4 min	5 min
SW-99					
SW-98					
MW					

### 5.2.2. Mesure de l'épaisseur des dépôts

Après l'analyse visuelle des revêtements, les échantillons ont été « clivés » et observés par MEB. À partir des images en cross-section, l'épaisseur des dépôts a été estimée (Figure 107 et annexe J). Les facteurs  $f$  et  $x$  ont été fixés à 1 pour faire correspondre le modèle modifié de Sarkar et Nicholson (lignes pointillées) avec les mesures. Dans le cas des nanotubes SW-99 et SW-98, la masse volumique des dépôts a été fixée à  $1,34 \text{ g.cm}^{-3}$ . Pour les nanotubes MW, le modèle correspond le mieux aux valeurs expérimentales, avec une masse volumique de  $0,46 \text{ g.cm}^{-3}$ .

Les épaisseurs des revêtements évoluent de façon linéaire, en fonction du temps de dépôt. Pour les nanotubes SW-99 et SW-98, il apparaît que la vitesse de croissance des revêtements sur le substrat de cuivre est deux à trois fois plus importantes que sur le substrat en Pt/Si<sub>w</sub>. Ces résultats amènent à penser que les nanotubes et l'oxyde de cuivre forment un codépôt et qu'il est difficile de les différencier.

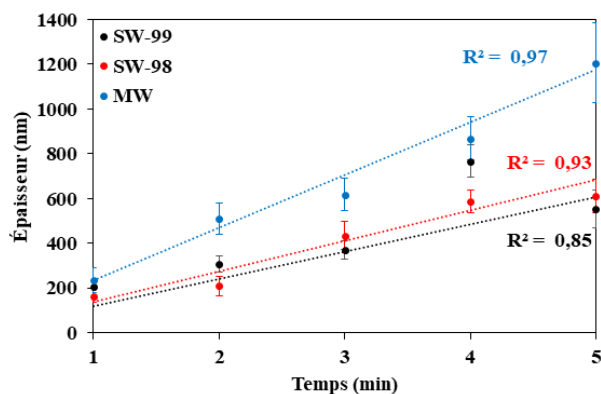


Figure 107 : Évolution de l'épaisseur des revêtements, pour les trois types de nanotubes déposés sur un substrat de cuivre

Il est aussi nécessaire de vérifier la masse volumique des dépôts, afin de s'assurer de la validité du modèle employé. La valeur estimée de  $0,46 \text{ g.cm}^{-3}$ , pour les nanotubes MW, est plausible. Ils absorbent une faible quantité de PV ( $0,12 \text{ g.g}^{-1}$ ), ce sont des objets volumineux et les observations M.E.B. mettent en avant des revêtements formés d'amas « poreux ». De plus, cette valeur est dans la fourchette de mesure reportée par Lim *et al.*<sup>192</sup>.

### 5.2.3. Propriétés optiques des dépôts

Par la suite, les spectres de réflectance des dépôts, dans le domaine de l'UV-Vis-NIR et de l'IR, ont été acquis (voir Figure 108). Pour rappel, le spectre de réflectance du cuivre a été normalisé.

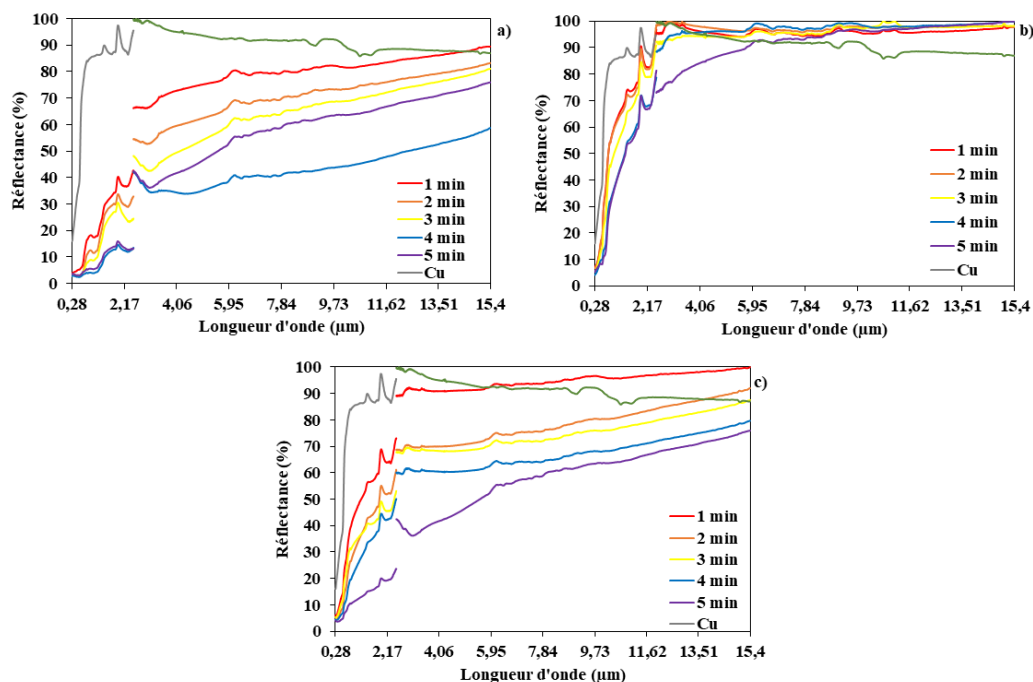


Figure 108 : Spectre de réflectance des absorbeurs à base de nanotubes a) SW-99, b) SW-98, c) MW

Tout comme avec le wafer de silicium métallisé, les spectres de réflectance des absorbeurs diminuent, avec l'augmentation de l'épaisseur des dépôts. Cependant, l'inversion de la réflectance intervient bien plus tôt ( $0,6 \mu\text{m} \leq \lambda_c \leq 1 \mu\text{m}$ ). À partir de ces spectres, les valeurs d'absorbance, d'émissivité, de sélectivité et d'efficacité ont été calculées. Elles sont reportées dans la Figure 109.

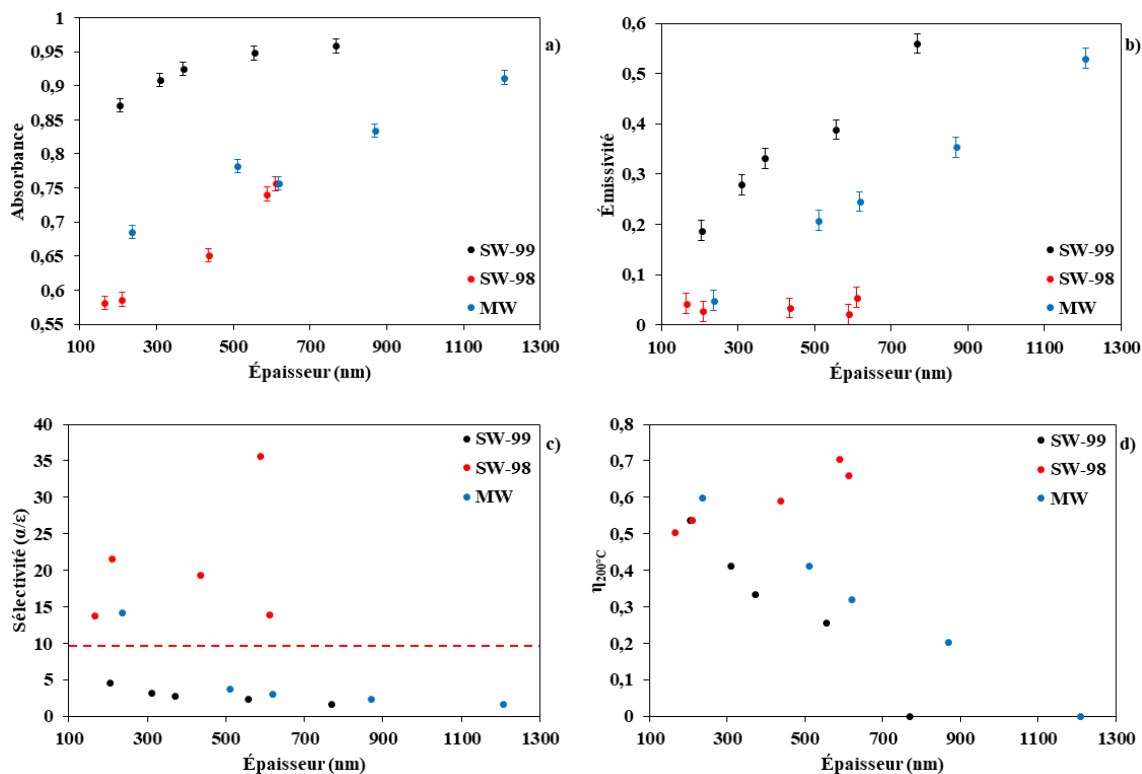


Figure 109 : a) absorbance, b) émissivité, c) sélectivité, d) efficacité photothermale à  $200^\circ\text{C}$  des absorbeurs réalisés à partir des trois types de nanotubes

Dans l'ensemble, les valeurs d'absorbance (Figure 109-a) et d'émissivité (Figure 109-b) des absorbeurs augmentent avec l'accroissement de l'épaisseur des dépôts, excepté pour l'émissivité des absorbeurs réalisés avec les nanotubes SW-98 ( $\epsilon \approx 0,02 - 0,05$ ). Ce résultat est lié au recouvrement inhomogène du substrat par les nanotubes.

Pour les deux autres types de nanotubes (SW-99 et MW), il est possible d'obtenir des absorbeurs avec des valeurs d'absorbance similaires, voire supérieures à ceux réalisés sur un wafer de silicium métallisé (Figure 109-a). Cependant, les valeurs d'émissivité sont globalement supérieures à celle mesurée dans le chapitre IV, à épaisseur équivalente. Il est supposé que cette augmentation de l'absorbance et de l'émissivité soit liée aux particules de CuO, piégées dans les dépôts, qui forment une couche absorbante supplémentaire (codépôt) à la surface des substrats (Figure 110).

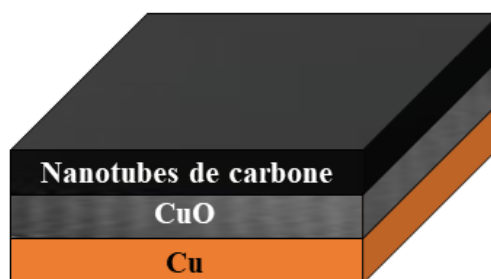


Figure 110 : Schémas d'un dépôt de nanotubes de carbone à la surface d'une électrode de cuivre

Dans la littérature, plusieurs études reportent une augmentation de l'absorbance et de l'émissivité, suite à l'augmentation de la rugosité du substrat et/ou du revêtement<sup>205,213-215</sup>. Les particules de CuO peuvent affecter la rugosité des revêtements et contribuer à l'augmentation de l'émissivité des absorbeurs. Néanmoins, il est nécessaire de poursuivre ces investigations pour confirmer ces deux hypothèses.

Les valeurs élevées d'émissivité des absorbeurs font chuter de manière drastique leur sélectivité (Figure 109-c). Ainsi, les absorbeurs à base de nanotubes SW-99 ont une sélectivité inférieure à 5, malgré des épaisseurs de dépôts de quelques centaines de nanomètres. Il en est de même pour les absorbeurs à base de nanotubes MW. Seul le dépôt de 200 nm possède une sélectivité proche de 15.

Par conséquent, la température de fonctionnement maximal de ce type d'absorbeur a été fixée à 200°C. Au-delà, leur émissivité fait chuter le rendement à une valeur proche de zéro. Dans ces conditions, le rendement théorique maximal pour les absorbeurs à base de nanotube SW-99 et MW serait de 50 – 60%, pour une épaisseur de revêtement inférieure à 300 nm (Figure 109-d).

**En conclusion de ce chapitre, plusieurs paramètres intervenant pendant et après le dépôt ont été modifiés, afin d'optimiser le temps de fabrication et les propriétés optiques des absorbeurs.**

**L'application de traitement thermique a mis en avant une modification de l'épaisseur et une augmentation de l'émissivité des absorbeurs, sans modification de leur absorbance. Cette augmentation est attribuée à la transformation du PV en résidu carboné. Par conséquent, le traitement thermique n'est pas une solution efficace pour éliminer ce dernier. Néanmoins, la compaction des nanotubes permet de conserver la masse volumique initiale des revêtements ( $\rho = 1,22 \text{ g.cm}^{-3}$ ) jusqu'à une température de recuit de 250°C. Au-delà, cette compaction ne permet plus de compenser la calcination du PV. Par ailleurs, les revêtements résistent jusqu'à une température de 350°C.**

**Les essais d'immersion ont mis en évidence une bonne intégrité mécanique initiale des revêtements, puisque sans traitement thermique, les dépôts immergés dans l'eau restent adhérents au substrat. Ainsi, il est tout à fait envisageable par la suite de déposer une couche de matériau anti-rélecteur IR. Ce dépôt pourrait être réalisé par EPD.**

Les essais de dépôts avec un champ électrique pulsé n'ont pas été concluants. Malgré une modification du temps des pulses et de la durée d'utilisation, l'électrolyse de l'eau affecte toujours les revêtements. *In fine*, les pulses permettent d'obtenir des dépôts moins épais, le tout en un temps plus long.

Il est possible d'abaisser la concentration massique en nanotube dans la suspension colloïdale jusqu'à  $0,05 \text{ g.L}^{-1}$ . Cette diminution limite la vitesse de croissances des films. Cependant, les dépôts conservent leurs propriétés optiques, à épaisseur équivalente. En dessous de cette concentration, le recouvrement du substrat est incomplet, par manque de matière déposée.

Il est possible de réaliser le dépôt des nanotubes SW-99, SW-98 et MW sur un substrat en cuivre, avec une homogénéité de recouvrement variable. Le changement de substrat apporte plusieurs modifications. La première concerne la vitesse de croissance des revêtements qui est bien plus importante avec ce substrat. La seconde concerne les propriétés optiques des absorbeurs. Leurs émissivités dépassent aisément 0,10 pour une épaisseur de quelques centaines de nanomètres, ce qui impacte négativement leur sélectivité et par extension leur efficacité. La formation d'un codépôt nanotubes/CuO peut en être à l'origine, mais des investigations supplémentaires sont nécessaires pour le confirmer.



## **Conclusion générale et perspectives**



Ces travaux de recherches ont été entrepris dans le but de concevoir un absorbeur de type « tandem », capable d'absorber plus de 90% du rayonnement solaire, tout en limitant les pertes optiques à 10%. Avec une valeur d'absorbance ( $\alpha$ ) supérieure à 0,9, les nanotubes de carbone sont de bons candidats pour être utilisés comme revêtement absorbant, dans ce type de dispositif. Pour les assembler avec un métal hautement réfléchissant aux rayonnements IR (Pt ou Cu), la technique de dépôt électrophorétique a été employée dans le but de produire des revêtements submicroniques.

Parmi les nanotubes, il existe une diversité de structure, longueur et diamètre. Ces paramètres déterminent leur surface spécifique, leur capacité d'adsorption et notamment leurs arrangements structuraux. Dans le cas de la poudre de nanotubes monoparois ayant un diamètre inférieur à 2 nm, ils s'assemblent en fagot de manière compacte et alignée, afin de former des liasses séparées par des espaces intertubes. Au fur et à mesure que le diamètre des nanotubes augmente, cette compacité diminue et donne lieu à un alignement ondulé des nanotubes. Pour les nanotubes avec un diamètre important (*i.e.* nanotubes multiparois), cette structure disparaît. Par conséquent, le diamètre des nanotubes influence leur organisation dans la poudre, et par extension leur dispersibilité lorsqu'ils sont soumis à des ultrasons.

Pendant ces travaux de recherche, il s'est avéré que les nanotubes avec une structure compacte et rigide (*i.e.* nanotubes SW-99) sont les nano-objets les plus simples à disperser et à stabiliser ( $\zeta \approx -35$  mV), dans un solvant aqueux. Ainsi, il n'est pas nécessaire d'employer des ultrasons puissants, qui peuvent endommager la structure des nanotubes et affecter leurs propriétés optiques. À l'inverse, les nanotubes avec un arrangement moins compact ont une moins bonne dispersibilité. Leur regroupement sous forme d'amas de nanotubes entremêlés lors de la phase de dispersion, limite par la suite leur adhérence au substrat. C'est pourquoi les revêtements homogènes ont été obtenus à partir des nanotubes SW-99.

Ce type de nanotubes a la capacité d'adsorber 0,28 g.g<sup>-1</sup> de dispersant (PV). Lors des dépôts, il est intégré dans les revêtements avec les nanotubes, pour former une matrice d'une masse volumique d'environ 1,34 g.cm<sup>-3</sup>. Les essais ont montré qu'elle est indépendante du ratio massique nanotubes/PV. Par conséquent, seuls les nanotubes ayant adsorbé une quantité suffisante de PV sont impliqués dans la formation d'un revêtement. Dans le cas contraire, les nanotubes sont dans un état métastable et sédimentent rapidement lors de l'application d'un champ électrique. Ce dernier paramètre ne modifie pas la masse volumique des dépôts. Il est uniquement le moteur du déplacement des nanotubes, vers l'électrode de travail.

L'évolution de l'épaisseur des revêtements est en adéquation avec le modèle de Sarkar et Nicholson. En jouant sur la tension du champ électrique, il est possible de modifier l'adhérence et les

cinétiques de croissance des revêtements. Ainsi, à faible champ électrique ( $8 \text{ V.cm}^{-1}$ ) les dépôts sont moins épais et moins adhérents au substrat. À des champs électriques élevés ( $30 \text{ V.cm}^{-1}$ ), les dépôts sont plus adhérents et atteignent rapidement une épaisseur micrométrique. Néanmoins, l'électrolyse de l'eau a un impact négatif sur les films. Cependant, c'est le ratio massique nanotubes/PV qui est prépondérant dans la qualité de recouvrement et d'adhérence des revêtements. Dans le cas des ratios massiques importants ( $> 1 - 7$ ), les molécules de PV non adsorbées par les nanotubes agissent comme un électrolyte. Elles favorisent le passage du courant entre les électrodes. Par conséquent, la morphologie des dépôts est hétérogène et ne recouvre pas la totalité du substrat. Ils sont donc inutilisables comme absorbeur « tandem ». Cette étude a permis d'estimer une gamme optimale de ratios massiques, comprise entre 1 -3 et 1 - 6.

À partir de ces conditions, il est possible de produire des revêtements nanométriques, tout en atteignant les objectifs initiaux pour les absorbeurs « tandem » ( $\alpha \geq 0,9$  et  $\varepsilon \leq 0,1$ ). La compilation des mesures suggère qu'un revêtement d'une épaisseur de 600 - 700 nm est capable d'avoir une sélectivité comprise entre 20 et 25, soit environ 2,5 fois plus que l'objectif prévu initialement. Théoriquement, ce type d'absorbeur « tandem » peut atteindre un rendement de conversion de 70%, pour une température de fonctionnement de  $300^\circ\text{C}$ . Par contre, ces résultats ne sont pas obtenus avec les nanotubes SW-98 et MW, du fait de la difficulté à produire les revêtements. Ces difficultés sont évidemment en lien avec leurs structures initiales et par conséquent leur dispersibilité.

Les traitements thermiques ont mis en avant une dégradation du PV sous forme de résidus carbonés, ce qui augmente l'émissivité des absorbeurs et fait chuter leur sélectivité en dessous de 9. Par conséquent, la durabilité des propriétés optiques des absorbeurs ne serait pas suffisante, en condition réelle d'utilisation. Afin de les conserver dans le temps, il est nécessaire d'éliminer le PV présent dans les dépôts. Plusieurs pistes pourraient être envisagées, telles qu'un prétraitement thermique de plusieurs heures ou la dissolution du PV. Cependant, son élimination complète pourrait avoir un impact sur la tenue mécanique du film et donc sa durabilité.

À partir des conditions de dépôts définis préalablement, l'EPD des nanotubes a été transposé à un substrat de cuivre, qui est un matériau employé dans l'industrie photothermique. Malgré ces propriétés optiques similaires à celle du platine, les absorbeurs possèdent une émissivité importante ( $> 0,1$ ). Il est supposé que la formation de  $\text{CuO}$  à la surface de l'électrode de travail, pendant le dépôt, est à l'origine de ces résultats. Néanmoins, des investigations supplémentaires sont nécessaires pour confirmer cette hypothèse. Au final, leur efficacité théorique maximale serait d'environ 50% - 60%, pour une température de fonctionnement de  $200^\circ\text{C}$ .

Les expériences réalisées durant ces travaux de thèse ont mis en évidence plusieurs points. Le premier est que les nanotubes avec une structure rigide et compacte sont adaptés à la production de suspensions colloïdales stables et de revêtements submicroniques. Le second est que le PV est un agent dispersant efficace, qui confère aux nanotubes une charge électrique et permet leur déplacement sous l'influence d'un champ électrique. Cependant, sa présence dans les revêtements affecte les propriétés optiques des absorbeurs lorsqu'ils sont soumis à de hautes températures. Par la suite, il serait intéressant de recouvrir des surfaces plus importantes, afin d'intégrer les absorbeurs « tandem » dans un dispositif pilote. Ainsi, l'efficacité photothermique réelle et la durabilité des absorbeurs pourraient être évaluées. Le but final étant de se rapprocher des coûts de production d'un panneau photothermique actuel, soit environ 1€/m<sup>2</sup>.



# **Annexes**

## **Table des matières des annexes**

<b>Annexe A : Investigation sur l'homogénéité de l'épaisseur des revêtements, à base de nanotubes SW-99 .....</b>	<b>181</b>
<b>Annexe B : Distribution de la taille de pores dans la poudre de nanotubes SW-99, à partir du modèle BJH.....</b>	<b>186</b>
<b>Annexe C : Distribution de taille de pores dans la poudre de nanotubes SW-98, à partir du modèle BJH .....</b>	<b>186</b>
<b>Annexe D : Image MEB des cross-sections des dépôts de SW-99, en fonction du champ électrique et du temps de dépôt.....</b>	<b>187</b>
<b>Annexe E : Image MEB des cross-sections des dépôts de SW-99 en fonction du ratio massique et du temps de dépôt .....</b>	<b>188</b>
<b>Annexe F : Image MEB des cross-sections des dépôts de SW-98 en fonction de la température de recuit et du temps de dépôt (10 V.cm<sup>-1</sup>).....</b>	<b>189</b>
<b>Annexe G : Image MEB des cross-sections des dépôts de SW-99 en fonction de la température de recuit et du temps de dépôt (10 V.cm<sup>-1</sup>).....</b>	<b>189</b>
<b>Annexe H : Image MEB des cross-sections en fonction du temps de pulse et de la durée d'application (10 V.cm<sup>-1</sup>, 20 min).....</b>	<b>190</b>
<b>Annexe I : Image MEB des cross-sections en fonction de la concentration en nanotubes SW-99 et du temps de dépôt .....</b>	<b>190</b>
<b>Annexe J : Image MEB des cross-section des revêtements de nanotubes sur une électrode de cuivre, en fonction du temps de dépôt (10 V.cm<sup>-1</sup>) .....</b>	<b>191</b>

## Annexe A : Investigation sur l'homogénéité de l'épaisseur des revêtements, à base de nanotubes SW-99

Dans la littérature, les deux techniques les plus couramment utilisées pour caractériser des dépôts électrophorétiques sont le suivi de la masse et de l'épaisseur, en fonction du temps de dépôt <sup>190,216</sup>. Pour valider l'utilisation de la première méthode, plusieurs dépôts ont été réalisés à différents temps ( $5 \text{ min} \leq t \leq 90 \text{ min}$ ) et champ électrique ( $8 \text{ V.cm}^{-1} \leq U \leq 20 \text{ V.cm}^{-1}$ ), à partir de suspensions colloïdales de nanotubes SW-99 concentré à  $0,1 \text{ g.L}^{-1}$ , avec un ratio massique en dispersant de 1 – 5. La différence de masse de l'électrode de travail, entre le début et la fin de l'EPD, permet d'estimer la masse des dépôts. En parallèle, leur masse théorique a été calculée à partir de l'équation 6, présentée dans le chapitre I. Ces deux masses sont présentées dans la Figure A1.

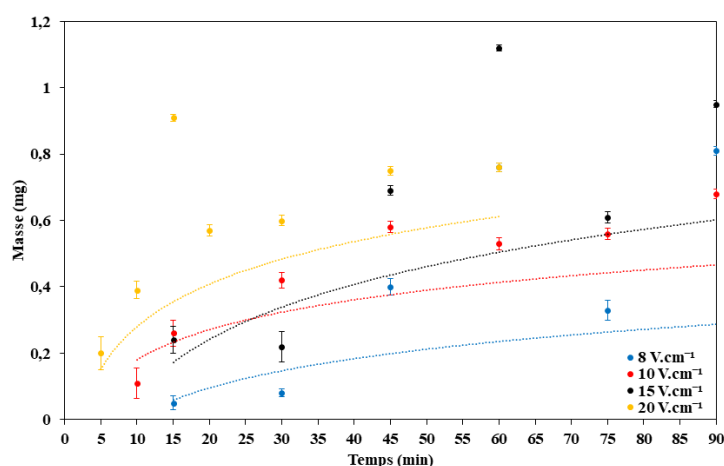


Figure A1 : Masse des dépôts de nanotubes SW-99 à différents champs électriques

Les résultats mettent en avant un décalage important entre la masse prédite et mesurée. En moyenne, la masse mesurée est 46% plus importante que celle prédite. Pour identifier l'origine de ce décalage, des analyses plus poussées sur l'homogénéité de l'épaisseur ont été réalisées. Le Tableau A1 et la Figure A2 présentés l'épaisseur d'un dépôt de 15 minutes, à  $10 \text{ V.cm}^{-1}$ , sur toute sa longueur.

Tableau A1 : tableau des épaisseurs d'un dépôt de nanotubes SW-99 (15 minutes,  $10 \text{ V.cm}^{-1}$ )

	Zone 1	Zone 2	Zone 3	Zone 4	Zone 5	Zone 6	Zone 7
Épaisseur (nm)	$543 \pm 37$	$562 \pm 55$	$540 \pm 41$	$543 \pm 52$	$585 \pm 58$	$550 \pm 69$	$524 \pm 24$

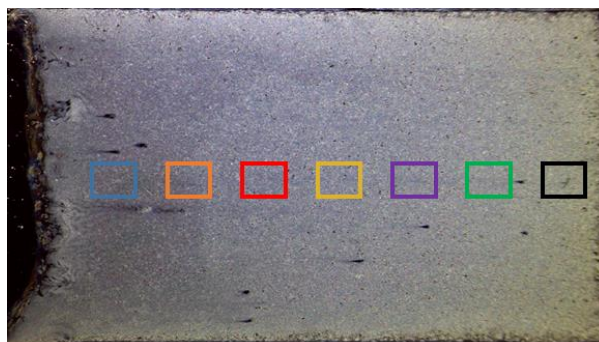


Figure A2 : Photographie au microscope des différentes zones de mesure de l'épaisseur d'un dépôt de nanotubes SW-99 (15 minutes,  $10V.cm^{-1}$ )

Les mesures n'ont montré aucune variation de l'épaisseur du dépôt, sur toute sa longueur. Par la suite, de nouvelles mesures ont été réalisées sur la largeur du dépôt. Les résultats, présentés dans la Figure A4, mettent en évidence une largeur minimale de 9 mm sur laquelle l'épaisseur du dépôt reste homogène ( $566 \pm 37$  nm). En revanche, lorsque l'on s'approche des bords du dépôt, l'épaisseur augmente fortement et atteint une valeur moyenne de  $1,42 \mu m$ . Cette modification est présente sur tout le bord de l'échantillon et sa largeur oscille entre 239 et  $461 \mu m$  de large. En résumé, les dépôts sont constitués d'une zone centrale homogène, entourée d'une bordure épaisse qui est à l'origine de la masse importante mesurée. Des investigations supplémentaires sur les bords des électrodes ont été menées, afin de découvrir si les nanotubes se déposent ailleurs que sur le platine. Deux exemples de photographies en microscopie électronique des bords de l'électrode sont présentés dans la Figure A3.

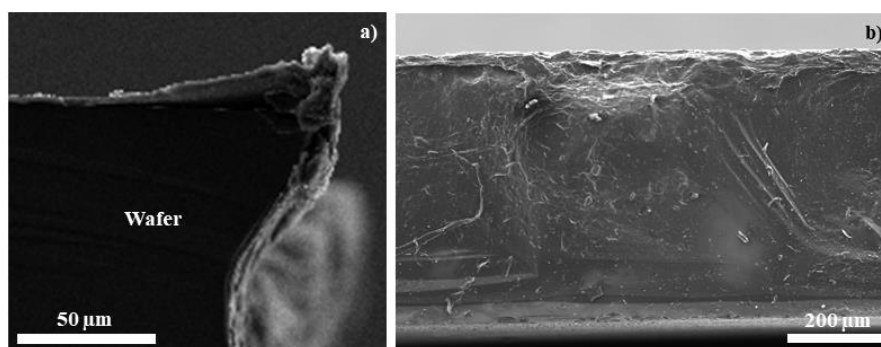


Figure A3 : Image MEB de l'électrode de travail d'un dépôt de SW-99 pendant 15 min, à  $10V.cm^{-1}$  : a) bord latéral, c) bord inférieur

Ces photographies mettent en évidence la présence du dépôt, directement à la surface du wafer, se retrouvent aussi sur le bord inférieur de l'électrode. Son épaisseur est de l'ordre de quelques micromètres et n'est pas uniformément répartie par le platine. Ces observations suggèrent que l'ensemble de l'électrode est recouvert par les nanotubes, lors de l'EPD, et pas uniquement la surface recouverte de platine. Ces variations d'épaisseur font que le calcul de la masse prédite du dépôt est largement sous-estimé.



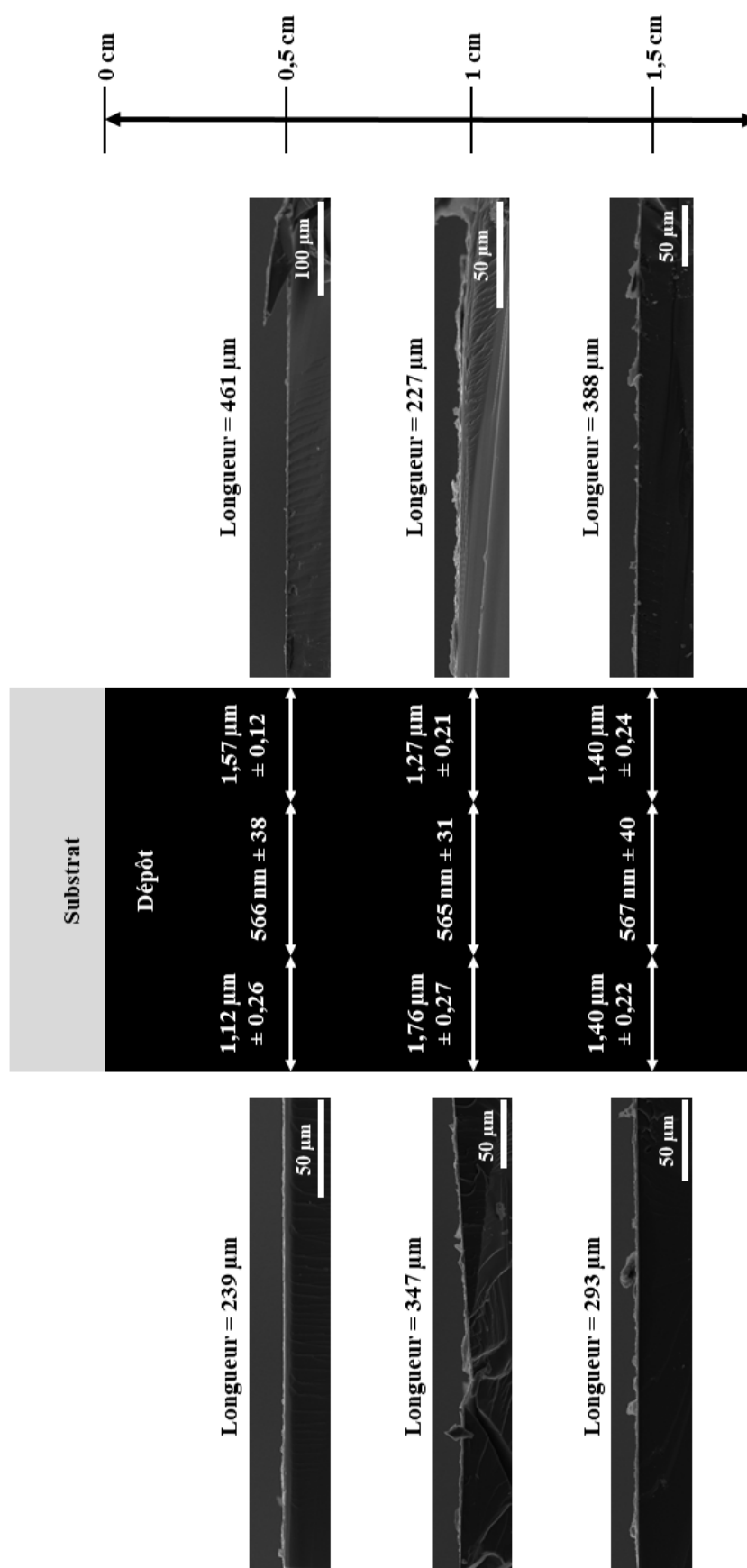


Figure A4 : Schémas des mesures de l'épaisseur d'un dépôt de SW-99 pendant 15 minutes, à  $10\text{V}\cdot\text{cm}^{-1}$

Une raison qui pourrait expliquer l'apparition de cette zone de dépôt préférentielle est le changement local de la répartition du champ électrique à la surface de l'électrode de travail. Zhao *et al.*<sup>217</sup> ont essayé de modéliser la répartition de ces lignes de champs électriques entre deux électrodes planes. Leur simulation met en évidence une modification de sa répartition au niveau des extrémités des électrodes (Figure A5). Malheureusement, ils donnent peu d'information sur cette modification. D'autres études ont aussi mis en avant une modification de la répartition du champ électrique, lorsque la forme des électrodes change<sup>217-219</sup>.

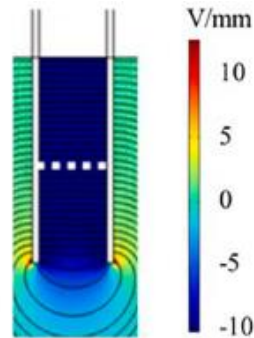


Figure A5 : Simulation de la répartition des lignes de champs électriques entre deux électrodes planes<sup>217</sup>

Néanmoins, il est possible de s'appuyer sur ces résultats pour expliquer ces différences d'épaisseurs dans le dépôt. Dans le cas de figure où il s'effectue au centre de l'électrode, la surface de platine exposée est la même. Les lignes de champs électriques sont réparties uniformément sur une surface à une dimension. Ainsi, la répartition des nanotubes en approche de la surface de l'électrode est similaire en tout point et la croissance du film est uniforme. *A contrario*, les bords de l'électrode exposent une surface de platine à deux dimensions, suite à sa découpe (Figure A6), ce qui modifie localement la répartition du champ électrique. Il est supposé que la tension du champ électrique est plus élevée à cet endroit, que celle au centre. Par conséquent, une quantité plus importante de nanotubes est amenée dans cette zone, ce qui entraîne la formation d'un dépôt localement plus épais.

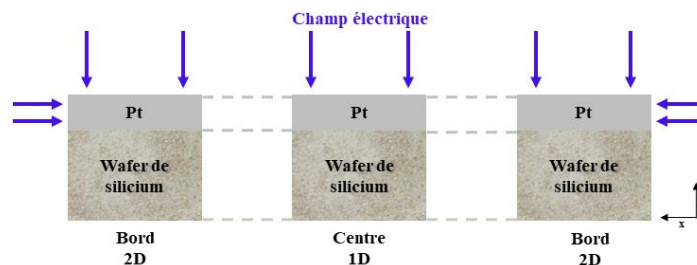


Figure A6 : Schémas de la répartition du champ électrique en fonction de la surface de platine exposée

Pour expliquer le dépôt des nanotubes sur le wafer de silicium, la combinaison de deux effets est envisagée. Le premier est que par leur longueur importante (1  $\mu\text{m}$ ), les nanotubes qui se déposent sur

les bords vont commencer à former un revêtement sur le wafer de silicium. La faible résistivité du dépôt ( $\approx 4 \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ ) s'oppose peu à la tension appliquée entre les électrodes. Ainsi, de nouveaux nanotubes vont se déposer et augmenter la surface du wafer recouverte, puis attirer de nouveaux nanotubes, *etc.* Le second est que le silicium est dopé avec du bore, il a donc une résistance électrique inférieure à celle du silicium pur. Sa résistance électrique est d'environ  $450 \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ . Cette mesure amène à penser qu'une partie du champ passe par le wafer de silicium. Par conséquent, des nanotubes vont aussi être guidés vers le wafer et former un revêtement hétérogène.

Dans le but de vérifier si le changement de dimension de la surface de platine affecte la répartition des lignes de champs électriques, un dépôt a été réalisé (15 min,  $10 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) avec l'application d'un vernis commercial sur les bords des électrodes de travail. Le vernis est utilisé comme matériau isolant afin d'inhiber les effets de bords. Les résultats des mesures de l'épaisseur à différents endroits de l'électrode sont présentés dans la Figure A7.

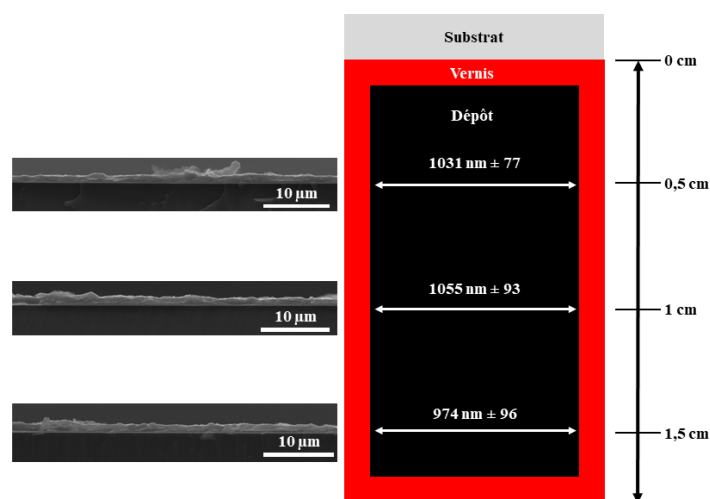


Figure A7 : Schémas des mesures de l'épaisseur d'un dépôt de SW-99 pendant 15 minutes, à  $10 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$ , avec application d'un vernis

L'épaisseur du revêtement est homogène sur l'ensemble de l'électrode. Ce qui confirme la modification locale des lignes de champs électriques sur les bords du platine. Par contre, il est intéressant de noter que dans ce cas, l'épaisseur du dépôt est deux fois plus importante que celui sans vernis. Cela suggère que la modification de la surface conductrice affecte la tension entre les électrodes, et par conséquent la vitesse de croissance du revêtement.

## Annexe B : Distribution de la taille de pores dans la poudre de nanotubes SW-99, à partir du modèle BJH

La nature mésoporeuse de la poudre de nanotubes rend possible l'application du modèle BJH, afin de caractériser la taille des pores entre les liasses et les faisceaux (Figure B1), en considérant qu'ils sont de forme cylindrique.

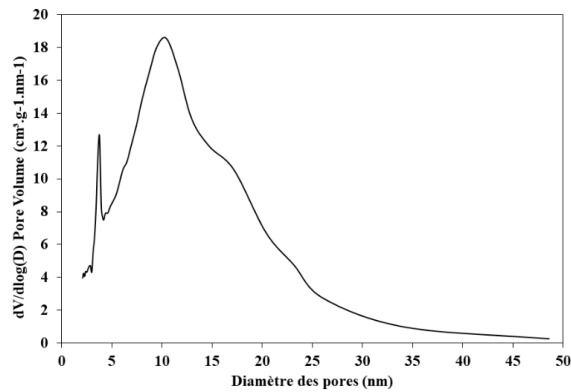
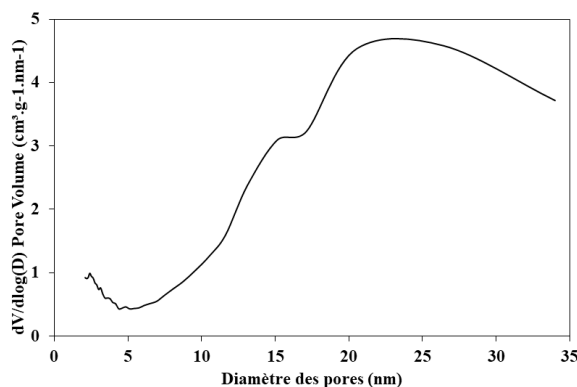



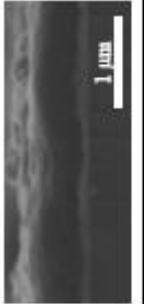



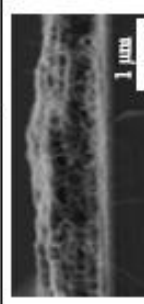

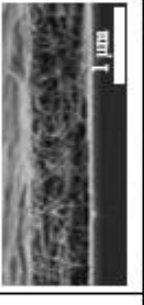
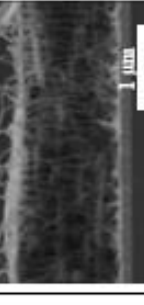

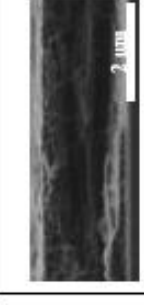


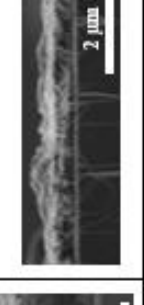



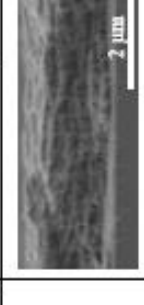

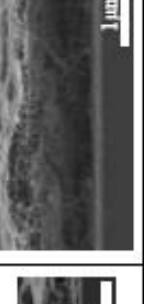





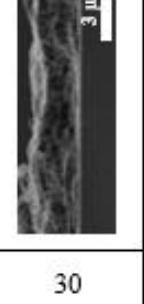




Figure B1 : Distribution de taille de pores de la poudre SW-99

Le diamètre des pores est compris entre 2 et 30 nanomètres, avec une population importante centrée autour de 10 nm. Kobashi *et al.*<sup>167</sup> suggèrent que cette distribution représente les espaces entre les liasses et les faisceaux de nanotubes. Une dernière caractéristique à noter est l'apparition d'un pic fin à 4 nm, dans la distribution de la taille des pores. Ce phénomène a déjà été observé dans diverses études lorsque le diazote est utilisé comme gaz sorbant<sup>220-222</sup>. Ce pic est à relier au point d'inflexion ( $P/P_0 = 0,45-0,5$ ) présent sur la branche de désorption, de l'isotherme d'adsorption-désorption. Il est dû à la complexité de la condensation capillaire dans le réseau de pores et est par conséquent considéré comme un artefact de mesure.

## Annexe C : Distribution de taille de pores dans la poudre de nanotubes SW-98, à partir du modèle BJH



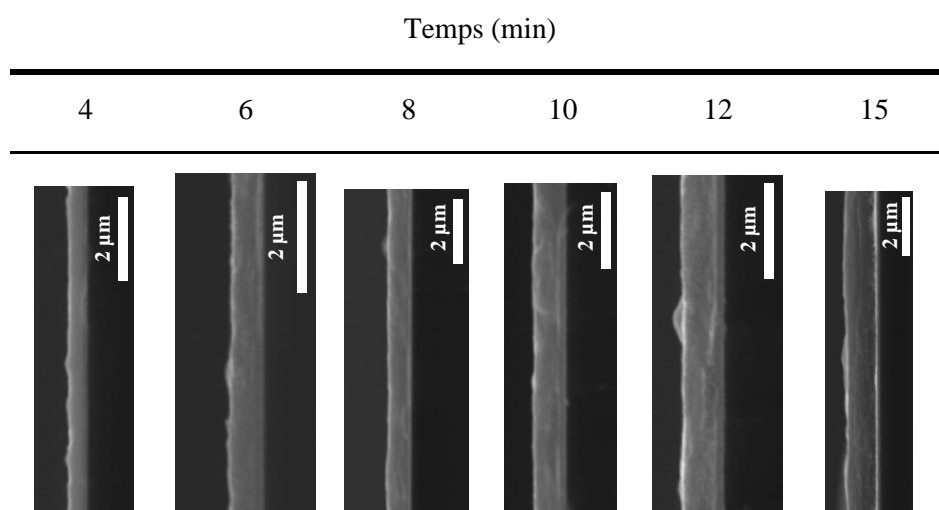
**Annexe D : Image MEB des cross-sections des dépôts de SW-99, en fonction du champ électrique et du temps de dépôt**

Champ électrique ( $V \cdot cm^{-1}$ )	8						
	10						
	15						
	20						
	30						
		15	30	45	60	90	120
		Temps (min)					

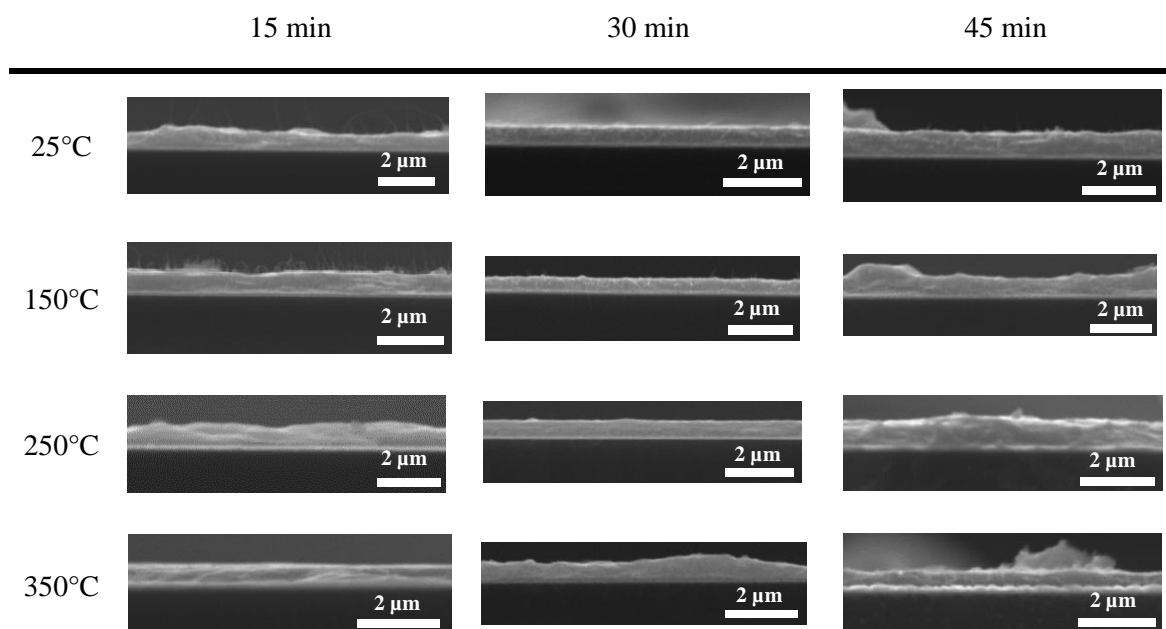
**Annexe E : Image MEB des cross-sections des dépôts de SW-99 en fonction du ratio massique et du temps de dépôt**

		Ratio massique NTC/PV					
		1-1	1-3	1-5	1-7	1-10	1-15
	15						
	30						
	45						
	60						
	90						
	120						
		Temps (min)					

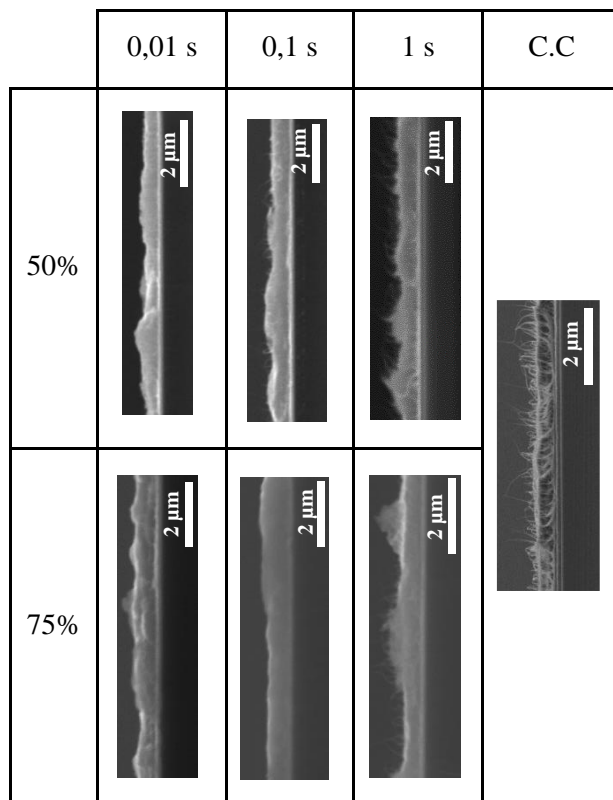
**Annexe F : Image MEB des cross-sections des dépôts de SW-98 en fonction de la température de recuit et du temps de dépôt ( $10 \text{ V.cm}^{-1}$ )**



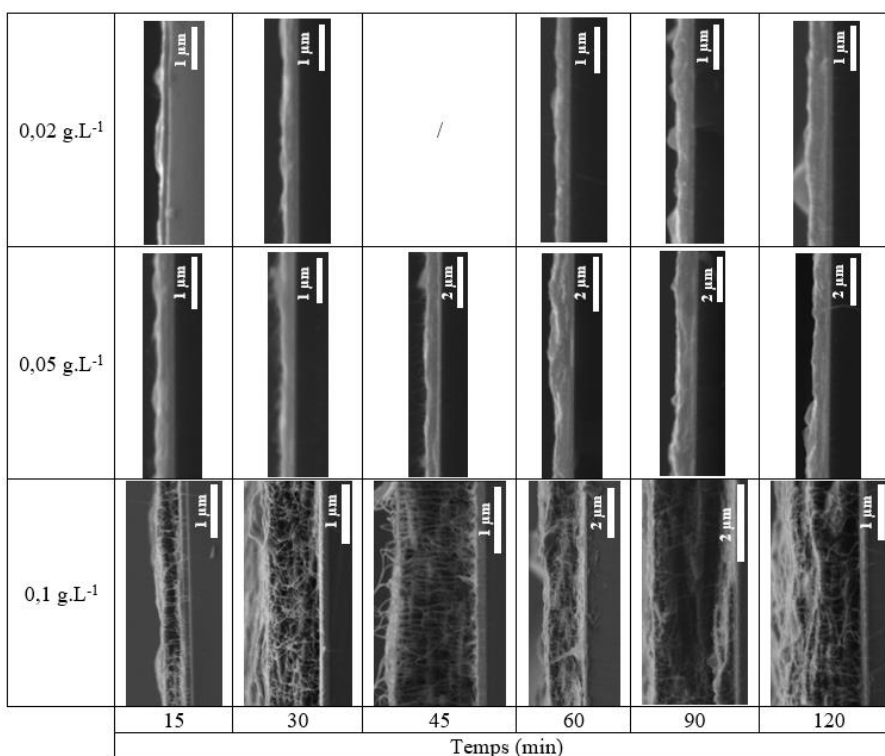
**Annexe G : Image MEB des cross-sections des dépôts de SW-99 en fonction de la température de recuit et du temps de dépôt ( $10 \text{ V.cm}^{-1}$ )**



**Annexe H : Image MEB des cross-sections en fonction du temps de pulse et de la durée d'application ( $10 \text{ V.cm}^{-1}$ , 20 min)**

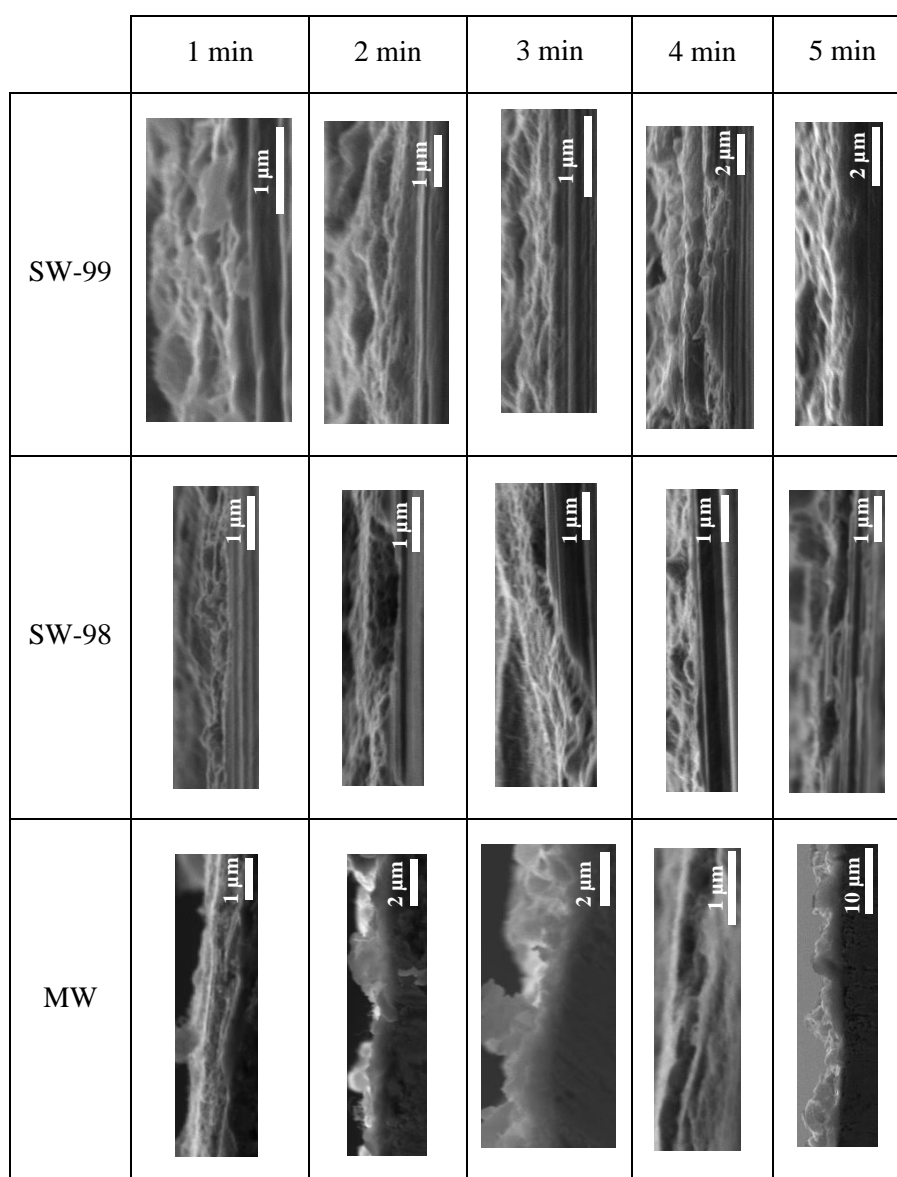


**Annexe I : Image MEB des cross-sections en fonction de la concentration en nanotubes SW-99 et du temps de dépôt**





**Annexe J : Image MEB des cross-section des revêtements de nanotubes sur une électrode de cuivre, en fonction du temps de dépôt ( $10 \text{ V.cm}^{-1}$ )**



## Références bibliographiques

1. Kennedy, C. E. *Review of Mid- to High-Temperature Solar Selective Absorber Materials*. NREL Technical Report (2002) doi:10.2172/15000706.
2. Charlot, A. *Élaboration Et Caractérisation De Revêtements Submicroniques Obtenus Par Électrodéposition De Nanoparticules De Silice*. (Université de Montpellier, 2014).
3. Besra, L. & Liu, M. A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD). *Prog. Mater. Sci.* **52**, 1–61 (2007).
4. Tabellion, J. & Clasen, R. Electrophoretic deposition from aqueous suspensions for near-shape manufacturing of advanced ceramics and glasses - Applications. *J. Mater. Sci.* **39**, 803–811 (2004).
5. Harsanyi, E. U.S. Patent N° 1897 902. (1933).
6. Hamaker, H. C. & Verwey, E. J. W. Part II.—(C) Colloid stability. The role of the forces between the particles in electrodeposition and other phenomena. *Trans. Faraday Soc.* **35**, 180–185 (1940).
7. Dusoulier, L. *Elaboration de dépôts d'YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> par électrophorèse et projection plasma*. (Université de Liège, 2007).
8. Sarkar, P. & Nicholson, P. S. Electrophoretic Deposition (EPD): Mechanisms, Kinetics, and Application to Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* **79**, 1987–2002 (1996).
9. Boccaccini, A. R. *et al.* The Electrophoretic Deposition of Inorganic Nanoscaled Materials —A Review—. *J. Ceram. Soc. Japan* **114**, 1–14 (2006).
10. Chen, Z. & Boström, T. Electrophoretically Deposited Carbon Nanotube Spectrally Selective Solar Absorbers. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **144**, 678–683 (2016).
11. Powers, R. W. The Electrophoretic Forming of Beta-Alumina Ceramic. *J. Electrochem. Soc.* **122**, 490 (1975).
12. Derjaguin, B. V., Churaev, N. V. & Muller, V. M. The Derjaguin—Landau—Verwey—Overbeek (DLVO) Theory of Stability of Lyophobic Colloids. in *Surface Forces* 293–310 (Springer US, 1987). doi:10.1007/978-1-4757-6639-4\_8.
13. Islam, A. M., Chowdhry, B. Z. & Snowden, M. J. Heteroaggregation in colloidal dispersions. *Adv. Colloid Interface Sci.* **62**, 109–136 (1995).
14. Joung, Y. S. & Buie, C. R. Electrophoretic deposition of unstable colloidal suspensions for superhydrophobic surfaces. *Langmuir* **27**, 4156–4163 (2011).
15. Çınar, S. & Akinc, M. Electrostatic Stabilization of Alumina Nanopowder Suspensions. *Sci. Adv. Mater.* **6**, 520–529 (2014).
16. Boccaccini, A. R. *et al.* Carbon nanotube coatings on bioglass-based tissue engineering scaffolds. *Adv. Funct. Mater.* **17**, 2815–2822 (2007).
17. Warring, S. L., Krasowska, M., Beattie, D. A. & McQuillan, A. J. Adsorption of a Polyethoxylated Surfactant from Aqueous Solution to Silica Nanoparticle Films Studied with In Situ Attenuated

- Total Reflection Infrared Spectroscopy and Colloid Probe Atomic Force Microscopy. *Langmuir* **34**, 13481–13490 (2018).
18. Kirby, S. M., Anna, S. L. & Walker, L. M. Effect of surfactant tail length and ionic strength on the interfacial properties of nanoparticle–surfactant complexes. *Soft Matter* **14**, 112–123 (2018).
  19. Riley, J. K., An, J. & Tilton, R. D. Ionic Surfactant Binding to pH-Responsive Polyelectrolyte Brush-Grafted Nanoparticles in Suspension and on Charged Surfaces. *Langmuir* **31**, 13680–13689 (2015).
  20. Ata, M. S., Poon, R., Syed, A. M., Milne, J. & Zhitomirsky, I. New developments in non-covalent surface modification, dispersion and electrophoretic deposition of carbon nanotubes. *Carbon N. Y.* **130**, 584–598 (2018).
  21. Stern, O. The theory of the electrolytic double-layer. *Zeitschrift für Elektrochemie* **30**, 795–804 (1924).
  22. Aznam, I., Mah, J. C. W., Muchtar, A., Somalu, M. R. & Ghazali, M. J. A review of key parameters for effective electrophoretic deposition in the fabrication of solid oxide fuel cells. *J. Zhejiang Univ. A* **19**, 811–823 (2018).
  23. Henry, D. C. The cataphoresis of suspended particles. Part I.—The equation of cataphoresis. *Proc. R. Soc. London. Ser. A, Contain. Pap. a Math. Phys. Character* **133**, 106–129 (1931).
  24. Dickerson, J. H. & Boccaccini, A. R. *Electrophoretic Deposition of Nanomaterials*. (Springer New York, 2012). doi:10.1007/978-1-4419-9730-2.
  25. Koelmans, H. & Overbeek, J. T. Stability and Electrophoretic deposition of Ssuspension in Non-Aqueous Media. *R. Soc. Chem.* **18**, 52–63 (1954).
  26. Grillon, F., Fayeulle, D. & Jeandin, M. Quantitative image analysis of electrophoretic coatings. *J. Mater. Sci. Lett.* **11**, 272–275 (1992).
  27. De, D. & Nicholson, P. S. Role of Ionic Depletion in Deposition during Electrophoretic Deposition. *J. Am. Ceram. Soc.* **82**, 3031–3036 (1999).
  28. Besra, L., Uchikoshi, T., Suzuki, T. S. & Sakka, Y. Experimental verification of pH localization mechanism of particle consolidation at the electrode/solution interface and its application to pulsed DC electrophoretic deposition (EPD). *J. Eur. Ceram. Soc.* **30**, 1187–1193 (2010).
  29. Ammam, M. Electrophoretic deposition under modulated electric fields: a review. *RSC Adv.* **2**, 7633 (2012).
  30. Farrokhi-Rad, M. & Shahrabi, T. Electrophoretic Deposition of Titania Nanoparticles: Sticking Parameter Determination by an In situ Study of the EPD Kinetics. *J. Am. Ceram. Soc.* **95**, 3434–3440 (2012).
  31. Farrokhi-Rad, M. Effect of morphology on the electrophoretic deposition of hydroxyapatite nanoparticles. *J. Alloys Compd.* **741**, 211–222 (2018).
  32. Obregón, S., Amor, G. & Vázquez, A. Electrophoretic deposition of photocatalytic materials. *Adv. Colloid Interface Sci.* **269**, 236–255 (2019).

33. Guo, X. *et al.* Cathodic electrophoretic deposition of bismuth oxide (Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) coatings and their photocatalytic activities. *Appl. Surf. Sci.* **331**, 455–462 (2015).
34. Ciou, S. J., Fung, K. Z. & Chiang, K. W. The mathematical expression for kinetics of electrophoretic deposition and the effects of applied voltage. *J. Power Sources* **172**, 358–362 (2007).
35. Van Tassel, J. J. & Randall, C. A. Role of ion depletion in the electrophoretic deposition of alumina powder from ethanol with increasing quantities of HCl. *J. Mater. Sci.* **41**, 8031–8046 (2006).
36. Basu, R. N., Randall, C. A. & Mayo, M. J. Fabrication of Dense Zirconia Electrolyte Films for Tubular Solid Oxide Fuel Cells by Electrophoretic Deposition. *J. Am. Ceram. Soc.* **84**, 33–40 (2001).
37. Thomas, B. J. C., Boccaccini, A. R. & Shaffer, M. S. P. Multi-walled carbon nanotube coatings using Electrophoretic Deposition (EPD). *J. Am. Ceram. Soc.* **88**, 980–982 (2005).
38. Kusdianto, K., Naim, M. N., Sasaki, K. & Lenggoro, I. W. Immobilization of colloidal particles into sub-100nm porous structures by electrophoretic methods in aqueous media. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **459**, 142–150 (2014).
39. Lebrette, S., Pagnoux, C. & Abélard, P. Stability of aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions: Influence of ethanol. *J. Colloid Interface Sci.* **280**, 400–408 (2004).
40. Santillán, M. J., Quaranta, N. E. & Boccaccini, A. R. Titania and titania-silver nanocomposite coatings grown by electrophoretic deposition from aqueous suspensions. *Surf. Coatings Technol.* **205**, 2562–2571 (2010).
41. Kanamura, K. & Hamagami, J. I. Innovation of novel functional material processing technique by using electrophoretic deposition process. *Solid State Ionics* **172**, 303–308 (2004).
42. Tang, F., Sakka, Y. & Uchikoshi, T. Electrophoretic deposition of aqueous nano-sized zinc oxide suspensions on a zinc electrode. *Mater. Res. Bull.* **38**, 207–212 (2003).
43. Winkle, M. R. Elimination of film defects due to hydrogen evolution during cathodic electroposition. (1991).
44. Besra, L., Uchikoshi, T., Suzuki, T. S. & Sakka, Y. Bubble-free aqueous electrophoretic deposition (EPD) by pulse-potential application. *J. Am. Ceram. Soc.* **91**, 3154–3159 (2008).
45. Besra, L., Uchikoshi, T., Suzuki, T. S. & Sakka, Y. Application of constant current pulse to suppress bubble incorporation and control deposit morphology during aqueous electrophoretic deposition (EPD). *J. Eur. Ceram. Soc.* **29**, 1837–1845 (2009).
46. Bahru, R., Mohamed, A. R. & Mohd Faiz Muaz, A. Z. Effect of different suspension concentrations of carbon nanotubes in dimethylformamide for electrophoretic deposition. *Mater. Res. Express* **5**, 086407 (2018).
47. Charlot, A., Deschanel, X. & Toquer, G. Submicron coating of SiO<sub>2</sub> nanoparticles from electrophoretic deposition. *Thin Solid Films* **553**, 148–152 (2014).
48. Amiri, H., Mohammadi, I. & Afshar, A. Electrophoretic deposition of nano-zirconia coating on

- AZ91D magnesium alloy for bio-corrosion control purposes. *Surf. Coatings Technol.* **311**, 182–190 (2017).
49. Radice, S., Bradbury, C. R., Michler, J. & Mischler, S. Critical particle concentration in electrophoretic deposition. *J. Eur. Ceram. Soc.* **30**, 1079–1088 (2010).
  50. Kalinina, E. G. & Pikalova, Y. New trends in the development of electrophoretic deposition method in the solid oxide fuel cell technology : theoretical approaches , experimental solutions and development prospects New trends in the development of electrophoretic deposition method in th. *Russ. Chem. Rev.* **88**, 1179–1219 (2019).
  51. Chen, F. & Liu, M. Preparation of yttria-stabilized zirconia (YSZ) films on La<sub>0.85</sub>Sr<sub>0.15</sub>MnO<sub>3</sub> (LSM) and LSM-YSZ substrates using an electrophoretic deposition (EPD) process. *J. Eur. Ceram. Soc.* **21**, 127–134 (2001).
  52. Talebi, T., Raissi, B., Haji, M. & Maghsoudipour, A. The role of electrical conductivity of substrate on the YSZ film formed by EPD for solid oxide fuel cell applications. *Int. J. Hydrogen Energy* **35**, 9405–9410 (2010).
  53. Ovtar, S., Lisjak, D. & Drogenik, M. Barium hexaferrite suspensions for electrophoretic deposition. *J. Colloid Interface Sci.* **337**, 456–463 (2009).
  54. Abdoli, H., Zarabian, M., Alizadeh, P. & Sadrnezhad, S. K. Fabrication of aluminum nitride coatings by electrophoretic deposition: Effect of particle size on deposition and drying behavior. *Ceram. Int.* **37**, 313–319 (2011).
  55. Lan, W., Wang, X. & Xiao, P. Agglomeration on drying of yttria-stabilised-zirconia slurry on a metal substrate. *J. Eur. Ceram. Soc.* **26**, 3599–3606 (2006).
  56. Kroto, H. W., Heath, J. R., O'Brien, S. C., Curl, R. F. & Smalley, R. E. C<sub>60</sub>: Buckminsterfullerene. *Nature* **318**, 162–163 (1985).
  57. Iijima, S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature* **354**, 56–58 (1991).
  58. Bethune, D. S. *et al.* Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls. *Nature* **363**, 605–607 (1993).
  59. Iijima, S. & Ichihashi, T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature* **363**, 603–605 (1993).
  60. Aqel, A., El-Nour, K. M. M. A., Ammar, R. A. A. & Al-Warthan, A. Carbon nanotubes, science and technology part (I) structure, synthesis and characterisation. *Arab. J. Chem.* **5**, 1–23 (2012).
  61. Bernard, C. Propriétés mécaniques des nanotubes de carbone en tant que nanosondes et leur fonctionnalisation par bio-nanoparticules. *Recherche* (Université de Bordeaux 1, 2007).
  62. Gandil, M. Propriétés magnéto-optiques de nanotubes de carbone individuels suspendus. (Université de Bordeaux, 2017).
  63. Coleman, J. N., Khan, U., Blau, W. J. & Gun'ko, Y. K. Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotube–polymer composites. *Carbon N. Y.* **44**, 1624–1652 (2006).

64. LSU College of Engineering. Nanotubes and carbon fibers. *The World of Nanoscience* <https://worldofnanoscience.weebly.com/nanotube--carbon-fiber-overview.html> (2016).
65. Amelinckx, S., Bernaerts, D., Zhang, X. B., Van Tendeloo, G. & Van Landuyt, J. A Structure Model and Growth Mechanism for Multishell Carbon Nanotubes. *Science (80-. )*. **267**, 1334–1338 (1995).
66. Kim, P., Shi, L., Majumdar, A. & McEuen, P. L. Thermal Transport Measurements of Individual Multiwalled Nanotubes. *Phys. Rev. Lett.* **87**, 215502 (2001).
67. Yu, C., Shi, L., Yao, Z., Li, D. & Majumdar, A. Thermal Conductance and Thermopower of an Individual Single-Wall Carbon Nanotube. *Nano Lett.* **5**, 1842–1846 (2005).
68. Hone, J. *et al.* Electrical and thermal transport properties of magnetically aligned single wall carbon nanotube films. *Appl. Phys. Lett.* **77**, 666–668 (2000).
69. Zhang, H. L., Li, J. F., Yao, K. F. & Chen, L. D. Spark plasma sintering and thermal conductivity of carbon nanotube bulk materials. *J. Appl. Phys.* **97**, 11–16 (2005).
70. Iijima, S., Brabec, C., Maiti, A. & Bernholc, J. Structural flexibility of carbon nanotubes. *J. Chem. Phys.* **104**, 2089–2092 (1996).
71. Treacy, M. M. J., Ebbesen, T. W. & Gibson, J. M. Exceptionally high Young’s modulus observed for individual carbon nanotubes. *Nature* **381**, 678–680 (1996).
72. Krishnan, A., Dujardin, E., Ebbesen, T. W., Yianilos, P. N. & Treacy, M. M. J. Young’s modulus of single-walled nanotubes. *Phys. Rev. B* **58**, 14013–14019 (1998).
73. Li, H., Liu, J. & Papadakis, R. Direct measurement of the surface energy of single-walled carbon nanotubes through atomic force microscopy. *J. Appl. Phys.* **126**, 065105 (2019).
74. UVED. Identification des Matériaux. [http://stockage.univ-valenciennes.fr/EcoPEM/BoiteA/co/Boite\\_A.html](http://stockage.univ-valenciennes.fr/EcoPEM/BoiteA/co/Boite_A.html) (2013).
75. Bati, A. S. R., Yu, L., Batmunkh, M. & Shapter, J. G. Recent Advances in Applications of Sorted Single-Walled Carbon Nanotubes. *Adv. Funct. Mater.* **29**, 1902273 (2019).
76. Karachevtsev, V. A., Plokhotnichenko, A. M., Karachevtsev, M. V. & Leontiev, V. S. Decrease of carbon nanotube UV light absorption induced by  $\pi$ - $\pi$ -stacking interaction with nucleotide bases. *Carbon N. Y.* **48**, 3682–3691 (2010).
77. Cui, K. & Wardle, B. L. Breakdown of Native Oxide Enables Multifunctional, Free-Form Carbon Nanotube-Metal Hierarchical Architectures. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11**, 35212–35220 (2019).
78. Selvakumar, N., Krupanidhi, S. B. & Barshilia, H. C. Carbon Nanotube-Based Tandem Absorber with Tunable Spectral Selectivity: Transition from Near-Perfect Blackbody Absorber to Solar Selective Absorber. *Adv. Mater.* **26**, 2552–2557 (2014).
79. Setaro, A. Advanced carbon nanotubes functionalization. *J. Phys. Condens. Matter* **29**, 423003 (2017).
80. Chamberlain, T. W. *et al.* Size, Structure, and Helical Twist of Graphene Nanoribbons Controlled

- by Confinement in Carbon Nanotubes. *ACS Nano* **6**, 3943–3953 (2012).
81. Xia, W., Jin, C., Kundu, S. & Muhler, M. A highly efficient gas-phase route for the oxygen functionalization of carbon nanotubes based on nitric acid vapor. *Carbon N. Y.* **47**, 919–922 (2009).
  82. Datsyuk, V. *et al.* Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes. *Carbon N. Y.* **46**, 833–840 (2008).
  83. Hirsch, A. Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes. *Angew. Chemie Int. Ed.* **41**, 1853 (2002).
  84. Karousis, N., Tagmatarchis, N. & Tasis, D. Current Progress on the Chemical Modification of Carbon Nanotubes. *Chem. Rev.* **110**, 5366–5397 (2010).
  85. Felten, A., Bittencourt, C., Pireaux, J. J., Van Lier, G. & Charlier, J. C. Radio-frequency plasma functionalization of carbon nanotubes surface O<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, and CF<sub>4</sub> treatments. *J. Appl. Phys.* **98**, 074308 (2005).
  86. Zhang, L., Wang, M., Fang, J., Yang, K. & Lin, D. The effect of oxidation on physicochemical properties and aqueous stabilization of multiwalled carbon nanotubes: comparison of multiple analysis methods. *Sci. China Chem.* **59**, 1498–1507 (2016).
  87. Bekyarova, E. *et al.* Effect of Covalent Chemistry on the Electronic Structure and Properties of Carbon Nanotubes and Graphene. *Acc. Chem. Res.* **46**, 65–76 (2013).
  88. Gordeev, G., Setaro, A., Glaeske, M., Jürgensen, S. & Reich, S. Doping in covalently functionalized carbon nanotubes: A Raman scattering study. *Phys. status solidi* **253**, 2461–2467 (2016).
  89. Zhu, Y., Shi, K. & Zhitomirsky, I. Anionic dopant–dispersants for synthesis of polypyrrole coated carbon nanotubes and fabrication of supercapacitor electrodes with high active mass loading. *J. Mater. Chem. A* **2**, 14666 (2014).
  90. Fujigaya, T. & Nakashima, N. Non-covalent polymer wrapping of carbon nanotubes and the role of wrapped polymers as functional dispersants. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **16**, 024802 (2015).
  91. Jintoku, H., Matsuzawa, Y. & Yoshida, M. Dual use of anionic azobenzene derivative as dispersant and dopant for carbon nanotubes for enhanced thermal stability of transparent conductive films. *Carbon N. Y.* **152**, 247–254 (2019).
  92. Das, S. K., Sengupta, S. & Velarde, L. Interfacial Surfactant Ordering in Thin Films of SDS-Encapsulated Single-Walled Carbon Nanotubes. *J. Phys. Chem. Lett.* **7**, 320–326 (2016).
  93. Adresi, M., Hassani, A., Javadian, S. & Tulliani, J.-M. Determining the Surfactant Consistent with Concrete in order to Achieve the Maximum Possible Dispersion of Multiwalled Carbon Nanotubes in Keeping the Plain Concrete Properties. *J. Nanotechnol.* **2016**, 1–9 (2016).
  94. Keinänen, P. *et al.* Optimized dispersion quality of aqueous carbon nanotube colloids as a function of sonochemical yield and surfactant/CNT ratio. *Heliyon* **4**, e00787 (2018).
  95. Li, H. & Qiu, Y. Dispersion, sedimentation and aggregation of multi-walled carbon nanotubes as

- affected by single and binary mixed surfactants. *R. Soc. Open Sci.* **6**, 190241 (2019).
96. Bai, Y. *et al.* Aqueous dispersion of surfactant-modified multiwalled carbon nanotubes and their application as an antibacterial agent. *Carbon N. Y.* **49**, 3663–3671 (2011).
97. Lin, D. & Xing, B. Adsorption of phenolic compounds by carbon nanotubes: Role of aromaticity and substitution of hydroxyl groups. *Environ. Sci. Technol.* **42**, 7254–7259 (2008).
98. Liu, C. H., Li, J. J., Zhang, H. L., Li, B. R. & Guo, Y. Structure dependent interaction between organic dyes and carbon nanotubes. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **313–314**, 9–12 (2008).
99. Sun, Y., Wang, Y. & Zhitomirsky, I. Dispersing agents for electrophoretic deposition of TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>-carbon nanotube composites. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **418**, 131–138 (2013).
100. Li, X. & Zhitomirsky, I. Electrodeposition of polypyrrole–carbon nanotube composites for electrochemical supercapacitors. *J. Power Sources* **221**, 49–56 (2013).
101. Kobashi, K. *et al.* Classification of Commercialized Carbon Nanotubes into Three General Categories as a Guide for Applications. *ACS Appl. Nano Mater.* **2**, 4043–4047 (2019).
102. Jorio, A. & Saito, R. Raman spectroscopy for carbon nanotube applications. *J. Appl. Phys.* **129**, 021102 (2021).
103. Maiti, A., Brabec, C. J., Roland, C. M. & Bernholc, J. Growth Energetics of Carbon Nanotubes. *Phys. Rev. Lett.* **73**, 2468–2471 (1994).
104. Maiti, A., Brabec, C. J. & Bernholc, J. Kinetics of metal-catalyzed growth of single-walled carbon nanotubes. *Phys. Rev. B* **55**, R6097–R6100 (1997).
105. Buongiorno Nardelli, M., Brabec, C., Maiti, A., Roland, C. & Bernholc, J. Lip-Lip Interactions and the Growth of Multiwalled Carbon Nanotubes. *Phys. Rev. Lett.* **80**, 313–316 (1998).
106. Peigney, A., Laurent, C., Flahaut, E., Bacsá, R. R. R. & Rousset, A. Specific surface area of carbon nanotubes and bundles of carbon nanotubes. *Carbon N. Y.* **39**, 507–514 (2001).
107. Zhong, G. *et al.* Growth of Ultrahigh Density Single-Walled Carbon Nanotube Forests by Improved Catalyst Design. *ACS Nano* **6**, 2893–2903 (2012).
108. Yamada, T. *et al.* Size-selective growth of double-walled carbon nanotube forests from engineered iron catalysts. *Nat. Nanotechnol.* **1**, 131–136 (2006).
109. Chen, G. *et al.* A sweet spot for highly efficient growth of vertically aligned single-walled carbon nanotube forests enabling their unique structures and properties. *Nanoscale* **8**, 162–171 (2016).
110. BP. *BP Energy Outlook*. <https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/energy-outlook/bp-energy-outlook-2018.pdf> (2018).
111. IRENA. *Global Renewables Outlook: Energy transformation 2050*. Abu Dhabi: International Renewable Energy Agency (2020).
112. Zhao, F., Guo, Y., Zhou, X., Shi, W. & Yu, G. Materials for solar-powered water evaporation. *Nat.*



- Rev. Mater.* **5**, 388–401 (2020).
113. Abendroth, T. *et al.* Selective absorption of Carbon Nanotube thin films for solar energy applications. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **143**, 553–556 (2015).
114. Katumba, G. *et al.* Optical, thermal and structural characteristics of carbon nanoparticles embedded in ZnO and NiO as selective solar absorbers. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **92**, 1285–1292 (2008).
115. Rebecca, L. Climate and Earth's Energy Budget. *Nasa Earth Observatory* <https://archive.wikiwix.com/cache/index2.php?url=http%3A%2F%2Fearthobservatory.nasa.gov%2Ffeatures%2Fenergybalance%2F#federation=archive.wikiwix.com&tab=url> (2009).
116. NIST. Fundamental Physical Constants. *The Nist Reference on Constants, Units, and Uncertainty* <https://physics.nist.gov/cgi-bin/cuu/Value?sigma> (2014).
117. Shehayeb, S. Photothermal Solar Receptors Obtained from the Electrophoretic Deposition of Spectrally Selective Nanoparticles. (Université de Montpellier / Université Libanaise, 2017).
118. Chen, Z., Boström, T. & Nguyen, Q. Carbon Nanotube Spectrally Selective Solar Absorbers. in *Proceedings of the EuroSun 2014 Conference* 1–7 (International Solar Energy Society, 2015). doi:10.18086/eurosun.2014.03.05.
119. Yianoulis, P., Giannouli, M. & Kalogirou, S. A. *Solar selective coatings. Comprehensive Renewable Energy* vol. 3 (Elsevier Ltd., 2012).
120. Atkinson, C., Sansom, C. L., Almond, H. J. & Shaw, C. P. Coatings for concentrating solar systems - A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **45**, 113–122 (2015).
121. Seraphin, B. O. Chemical vapor deposition of thin semiconductor films for solar energy conversion. *Thin Solid Films* **39**, 87–94 (1976).
122. Abbas, A. Solchrome solar selective coatings - an effective way for solar water heaters globally. *Renew. energy* **19**, 145–154 (2000).
123. Dan, A., Barshilia, H. C., Chattopadhyay, K. & Basu, B. Solar energy absorption mediated by surface plasma polaritons in spectrally selective dielectric-metal-dielectric coatings: A critical review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **79**, 1050–1077 (2017).
124. Sergeant, N. P., Agrawal, M. & Peumans, P. High performance solar-selective absorbers using coated sub-wavelength gratings. *Opt. Express* **18**, 5525 (2010).
125. Nguyen-Huu, N., Pištora, J. & Cada, M. Wavelength-selective emitters with pyramid nanogratings enhanced by multiple resonance modes. *Nanotechnology* **27**, 155402 (2016).
126. Sandeep, A., Archana, K., Ellappan, S. & Mallesham, D. Advancement of Solar Selective DLC Coating Using CAPVD for Solar Thermal Applications. *J. Therm. Eng.* 422–437 (2020) doi:10.18186/thermal.734719.
127. Niranjana, K., Kondaiah, P., Srinivas, G. & Barshilia, H. C. Optimization of W/WAISiN/SiON/SiO<sub>2</sub> tandem absorber consisting of double layer anti-reflection coating with broadband absorption in the solar spectrum region. *Appl. Surf. Sci.* **496**, 143651 (2019).
128. Khelifa, A. B. *et al.* Optical simulation, characterization and thermal stability of

- Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> multilayer solar selective absorber coatings. *J. Alloys Compd.* **783**, 533–544 (2019).
129. Wang, X., Luo, T., Li, Q., Cheng, X. & Li, K. High performance aperiodic metal-dielectric multilayer stacks for solar energy thermal conversion. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **191**, 372–380 (2019).
130. Bera, R. K., Binyamin, Y., Mhaisalkar, S. G., Magdassi, S. & Mandler, D. Highly Selective Solar Thermal Sprayable Coating Based on Carbon Nanotubes. *Sol. RRL* **1700080**, 1–7 (2017).
131. Martinez, P. M. *et al.* Carbon Nanotube Dry Spinnable Sheets for Solar Selective Coatings by Lamination. *Eurasian Chem. J.* **18**, 241 (2016).
132. DESPUJOLS, J. Spectrométrie d'émission des rayons X. Fluorescence X. *Spectrométries* **33**, 1–18 (2015).
133. Péquignot, A. Évaluation de la toxicité des spécimens naturalisés. *La Lett. l'OCIM* 4–9 (2008) doi:10.4000/ocim.367.
134. BARBILLAT, J. *et al.* Spectrométrie Raman. *Contrôle non Destr.* (1999) doi:10.51257/a-v2-p2865.
135. Thibault-desseaux, J. Microscopie électronique en transmission conventionnelle et balayage en transmission. *Tech. l'Ingénieur* **33**, (1988).
136. Russo, B. Matériaux nanocomposites poreux élaborés à partir de balle de riz de Camargue utilisés comme sorbants. (ENSCM, 2020).
137. Rouquerol, F. & Luciani, L. Texture des matériaux pulvérulents ou poreux. *Tech. l'Ingénieur* **P1050**, 1–24 (2003).
138. Malvern. *Série Zetasizer Nano*. <https://www.malvernpanalytical.com/en/support/product-support/zetasizer-range/zetasizer-nano-range/zetasizer-nano-z>.
139. Ech-Chamikh, E., Aboudihab, I., Azizan, M., Essafti, A. & Ijdiyaou, Y. Determination of the coefficient of absorption of X-rays from reflectivity measurements. *Can. J. Phys.* **82**, 75–79 (2004).
140. Dourdain, S. Caractérisation structurale, poreuse et mécanique de films minces de silice mésoporeuse. Influence de la fonctionnalisation. (Académie de Nantes).
141. RIVOAL, J.-C. & FRÉTIGNY, C. Microscopie à force atomique (AFM). *Frott. usure Lubrif.* (2005) doi:10.51257/a-v1-r1394.
142. MACIEJAK, O. & AUBERT, P. Mesure de dureté par nano-indentation. *Frott. usure Lubrif.* (2007) doi:10.51257/a-v1-nm7200.
143. Terlier, T. Analyse par ToF-SIMS de matériaux organiques pour les applications en électronique organique. (Université de Lyon, 2015).
144. Andrade, S., Ulbrich, H. H., Janasi, V. A. & Navarro, M. S. The Determination of Total Hydrogen, Carbon, Nitrogen and Sulfur in Silicates, Silicate Rocks, Soils and Sediments. *Geostand. Geoanalytical Res.* **33**, 337–345 (2009).

145. Eltra. Elementrac. <https://www.eltra.fr/fr/produits/analyseurs-chs/cs-i/fonction-caracteristiques/> (2021).
146. Shimadzu. Mesure de Réflexion Diffuse. <https://www.shimadzu.fr/mesure-de-reflexion-diffuse>.
147. Honnerová, P., Martan, J., Veselý, Z. & Honner, M. Method for emissivity measurement of semitransparent coatings at ambient temperature. *Sci. Rep.* **7**, 1386 (2017).
148. GORRA, M. Dépôt électrophorétique de nanotubes de carbone pour de nouveaux absorbeurs sélectifs. (Université de Montpellier, 2018).
149. Cho, J. *et al.* Characterisation of carbon nanotube films deposited by electrophoretic deposition. *Carbon N. Y.* **47**, 58–67 (2009).
150. Sigma-Aldrich. Carbon nanotube, single-walled 95% carbon as SWCNT. *Product Specification* <https://www.sigmaaldrich.com/FR/fr/product/aldrich/775533>.
151. Sigma-Aldrich. Carbon nanotube, single-walled 98% carbon basis. *Product Information* <https://www.sigmaaldrich.com/FR/fr/product/aldrich/900711>.
152. Sigma-Aldrich. Carbon nanotube, multi-walled thin 5% Metal Oxide. *Product Information* <https://www.sigmaaldrich.com/FR/fr/product/aldrich/755133>.
153. Li, H. *et al.* Thermogravimetric analysis and TEM characterization of the oxidation and defect sites of carbon nanotubes synthesized by CVD of methane. *Mater. Sci. Eng. A* **473**, 355–359 (2008).
154. Li, J. & Zhang, Y. A simple purification for single-walled carbon nanotubes. *Phys. E Low-dimensional Syst. Nanostructures* **28**, 309–312 (2005).
155. Chen, C. M. *et al.* Purification of multi-walled carbon nanotubes by microwave digestion method. *Diam. Relat. Mater.* **13**, 1182–1186 (2004).
156. Hou, W. C., He, C. J., Wang, Y. S., Wang, D. K. & Zepp, R. G. Phototransformation-Induced Aggregation of Functionalized Single-Walled Carbon Nanotubes: The Importance of Amorphous Carbon. *Environ. Sci. Technol.* **50**, 3494–3502 (2016).
157. Xu, X., Huang, S., Hu, Y., Lu, J. & Yang, Z. Continuous synthesis of carbon nanotubes using a metal-free catalyst by CVD. *Mater. Chem. Phys.* **133**, 95–102 (2012).
158. AZoNano. CoMoCAT® Single-Walled Carbon Nanotubes. *AZoNetwork* <https://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=2917> (2018).
159. Wang, X.-D., Vinodgopal, K. & Dai, G.-P. Synthesis of Carbon Nanotubes by Catalytic Chemical Vapor Deposition. in *Perspective of Carbon Nanotubes* (IntechOpen, 2019). doi:10.5772/intechopen.86995.
160. HATA, K. A super-growth method for single-walled carbon nanotube synthesis. *Synthesiology* **9**, 165–177 (2016).
161. Ren, W., Li, F., Chen, J., Bai, S. & Cheng, H. M. Morphology, diameter distribution and Raman scattering measurements of double-walled carbon nanotubes synthesized by catalytic decomposition of methane. *Chem. Phys. Lett.* **359**, 196–202 (2002).
162. Fang, H. T. *et al.* Purification of single-wall carbon nanotubes by electrochemical oxidation. *Chem.*

- Mater.* **16**, 5744–5750 (2004).
163. Das, R. *Nanohybrid Catalyst based on Carbon Nanotube. Carbon Nanostructures* (Springer International Publishing, 2017). doi:10.1007/978-3-319-58151-4.
164. Eswaramoorthy, M., Sen, R. & Rao, C. N. R. A study of micropores in single-walled carbon nanotubes by the adsorption of gases and vapors. *Chem. Phys. Lett.* **304**, 207–210 (1999).
165. Yu, J., Ma, T. & Liu, S. Enhanced photocatalytic activity of mesoporous TiO<sub>2</sub> aggregates by embedding carbon nanotubes as electron-transfer channel. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 3491–3501 (2011).
166. Adusei, P. K. *et al.* Fabrication and study of supercapacitor electrodes based on oxygen plasma functionalized carbon nanotube fibers. *J. Energy Chem.* **40**, 120–131 (2020).
167. Kobashi, K., Iizumi, Y., Muroga, S., Morimoto, T. & Okazaki, T. N<sub>2</sub> Gas Adsorption Sites of Single-Walled Carbon Nanotube Bundles: Identifying Interstitial Channels at Very Low Relative Pressure. *Langmuir* **37**, 9144–9150 (2021).
168. Kim, D. Y. *et al.* Controllable pore structures of pure and sub-millimeter-long carbon nanotubes. *Appl. Surf. Sci.* **566**, 150751 (2021).
169. Bondi, A. van der Waals Volumes and Radii. *J. Phys. Chem.* **68**, 441–451 (1964).
170. Becq-Giraudon, J.-F. *Mémento roches et minéraux industriels : Le Graphite.* (Bureau de Recherches Géologique et Minières, 1989).
171. Sun, Y., Ata, M. S. & Zhitomirsky, I. Electrophoretic deposition of TiO<sub>2</sub> nanoparticles using organic dyes. *J. Colloid Interface Sci.* **369**, 395–401 (2012).
172. Deng, S. Y. *et al.* Pyrocatechol violet-assisted in situ growth of copper nanoparticles on carbon nanotubes: The synergic effect for electrochemical sensing of hydrogen peroxide. *Electrochim. Acta* **155**, 78–84 (2015).
173. Ata, M. S., Liu, Y. & Zhitomirsky, I. A review of new methods of surface chemical modification, dispersion and electrophoretic deposition of metal oxide particles. *RSC Adv.* **4**, 22716 (2014).
174. ChemicalBook. Pyrocatechol Violet. CAS DataBase List [https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty\\_EN\\_CB5423604.htm](https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB5423604.htm) (2017).
175. Furumi, S., Uchikoshi, T., Shirahata, N., Suzuki, T. S. & Sakka, Y. Aqueous Dispersions of Carbon Nanotubes Stabilized by Zirconium Acetate. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **9**, 662–665 (2009).
176. He, Z. H., Gao, G. B. & Zhang, Y. M. Modification and dispersion of multi-walled carbon nanotubes in water. *Russ. J. Phys. Chem. A* **88**, 1191–1195 (2014).
177. Park, H. J. *et al.* Dispersion of Single-Walled Carbon Nanotubes in Water with Polyphosphazene Polyelectrolyte. *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **16**, 359–364 (2007).
178. Benedict, B., Pehrsson, P. E. & Zhao, W. Optically Sensing Additional Sonication Effects on Dispersed HiPco Nanotubes in Aerated Water. *J. Phys. Chem. B* **109**, 7778–7780 (2005).
179. Hussein, E. M. & Khairou, K. S. Sonochemistry: Synthesis of Bioactive Heterocycles. *Synth. Commun.* **44**, 2155–2191 (2014).

180. Hilding, J., Grulke, E. A., George Zhang, Z. & Lockwood, F. Dispersion of Carbon Nanotubes in Liquids. *J. Dispers. Sci. Technol.* **24**, 1–41 (2003).
181. Koshio, A., Yudasaka, M., Zhang, M. & Iijima, S. A Simple Way to Chemically React Single-Wall Carbon Nanotubes with Organic Materials Using Ultrasonication. *Nano Lett.* **1**, 361–363 (2001).
182. Zhang, M. *et al.* Structure of single-wall carbon nanotubes purified and cut using polymer. *Appl. Phys. A* **74**, 7–10 (2002).
183. Huang, X. *et al.* A multifunctional carbon nanotube reinforced nanocomposite modified via soy protein isolate: A study on dispersion, electrical and mechanical properties. *Carbon N. Y.* **161**, 350–358 (2020).
184. Krause, B., Mende, M., Pötschke, P. & Petzold, G. Dispersability and particle size distribution of CNTs in an aqueous surfactant dispersion as a function of ultrasonic treatment time. *Carbon N. Y.* **48**, 2746–2754 (2010).
185. Al-Hamadani, Y. A. J. *et al.* Stabilization and dispersion of carbon nanomaterials in aqueous solutions: A review. *Sep. Purif. Technol.* **156**, 861–874 (2015).
186. Zaib, Q. *et al.* Ultrasonication Study for Suspending Single-Walled Carbon Nanotubes in Water. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **12**, 3909–3917 (2012).
187. Jaisi, D. P., Saleh, N. B., Blake, R. E. & Elimelech, M. Transport of Single-Walled Carbon Nanotubes in Porous Media: Filtration Mechanisms and Reversibility. *Environ. Sci. Technol.* **42**, 8317–8323 (2008).
188. Limousin, G. *et al.* Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. *Appl. Geochemistry* **22**, 249–275 (2007).
189. Girish, C. R. Various isotherm models for multicomponent adsorption: A review. *Int. J. Civ. Eng. Technol.* **8**, 80–86 (2017).
190. Thomas, B. J. C. *et al.* Electrophoretic Deposition of Carbon Nanotubes on Metallic Surfaces. *Key Eng. Mater.* **314**, 141–146 (2006).
191. Agostini, P. Dépôt contrôlé de nanoparticules magnétiques par électrospray et nanodispensing. (Université de Toulouse, 2014).
192. Lim, J., Jalali, M. & Campbell, S. A. Properties of electrophoretically deposited single wall carbon nanotube films. *Thin Solid Films* **589**, 278–285 (2015).
193. Shehayeb, S. *et al.* Thin polymeric CuO film from EPD designed for low temperature photothermal absorbers. *Electrochim. Acta* **305**, 295–303 (2019).
194. Charlot, A., Bruguier, O., Toquer, G., Grandjean, A. & Deschanel, X. Nanocomposites derived from silica and carbon for low temperature photothermal conversion. *Thin Solid Films* **553**, 157–160 (2014).
195. Bahru, R. & Mohamed, M. A. Enhancement of thermal interface material properties using carbon nanotubes through simple electrophoretic deposition method. *Int. J. Energy Res.* **44**, 4944–4960 (2020).

196. Gao, X. H. *et al.* Enhanced thermal stability and spectral selectivity of SS/TiC-Y/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> spectrally selective solar absorber by thermal annealing. *Sol. Energy* **140**, 199–205 (2016).
197. Chicatún, F. *et al.* Carbon nanotube deposits and CNT/SiO<sub>2</sub> composite coatings by electrophoretic deposition. *Adv. Appl. Ceram.* **106**, 186–195 (2007).
198. Schneider, M. *et al.* Facile deposition of multiwalled carbon nanotubes via electrophoretic deposition in an environmentally friendly suspension. *Surf. Coatings Technol.* **406**, 126741 (2021).
199. Haro, M., Velasco, L. F. & Ania, C. O. Carbon-mediated photoinduced reactions as a key factor in the photocatalytic performance of C/TiO<sub>2</sub>. *Catal. Sci. Technol.* **2**, 2264 (2012).
200. Cheng, B. *et al.* Preparation and characterization of porous carbon-titania nanocomposite films as solar selective absorbers. *J. Alloys Compd.* **635**, 129–135 (2015).
201. Schüler, A. *et al.* Application of titanium containing amorphous hydrogenated carbon films (a-C:H/Ti) as optical selective solar absorber coatings. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **60**, 295–307 (2000).
202. Katumba, G., Lu, J., Olumekor, L., Westin, G. & Wäckelgård, E. Low cost selective solar absorber coatings: Characteristics of carbon-in-silica synthesized with sol-gel technique. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **36**, 33–43 (2005).
203. Wan, C. *et al.* A selective metasurface absorber with an amorphous carbon interlayer for solar thermal applications. *Nano Energy* **26**, 392–397 (2016).
204. Nejati, M. R. & Clasen, R. Effect of surface roughening on increasing the spectral selectivity of cermet solar selective absorbers. *Int. J. Mater. Res.* **97**, 1716–1722 (2006).
205. Nishimura, M. & Ishiguro, T. Solar Selective Absorber Coating Composed of Aluminum and Nitrogen with High Performance Induced by Surface Roughness. *Jpn. J. Appl. Phys.* **43**, 757–761 (2004).
206. Dilip Raja, N. *et al.* Study on emissivity and absorptivity effect of black nickel coated copper used in solar receiver tube material. *Int. J. Ambient Energy* **41**, 1570–1576 (2020).
207. Harding, G. L., Zhiqiang, Y., Craig, S. & Chow, S. P. Sputtered solar selective absorbing surfaces based on aluminum and stainless steel composites. *Sol. Energy Mater.* **10**, 187–207 (1984).
208. Inc, S. Daily metal Prices. <https://www.dailymetalprice.com/> (2022).
209. Technologies, S. S. Sil'tronix Silicon Technologies. 2022 [https://www.sil-tronix-st.com/fr/stock-wafer-silicium#form\\_produits\\_1](https://www.sil-tronix-st.com/fr/stock-wafer-silicium#form_produits_1).
210. Poinot, D. Etude de couches minces de CuO pour électrode positive à forte capacité surfacique. Application aux microbatteries au lithium. (Université de Bordeaux, 2011).
211. González, S., Pérez, M., Barrera, M., González Elipe, A. R. & Souto, R. M. Mechanism of copper passivation in aqueous sodium carbonate-bicarbonate solution derived from combined X-ray photoelectron spectroscopic and electrochemical data. *J. Phys. Chem. B* **102**, 5483–5489 (1998).
212. Shehayeb, S., Deschanel, X., Karamé, I., Ghannam, L. & Toquer, G. Spectrally selective coatings

- obtained from electrophoretic deposition of CuO nanoparticles. *Surf. Coatings Technol.* **322**, 38–45 (2017).
213. Ritchie, I. T. & Window, B. Applications of thin graded-index films to solar absorbers. *Appl. Opt.* **16**, 1438 (1977).
214. Ishiguro, T., Nishimura, M. & Yamazaki, T. Solar light absorption property of sputtered Al-N films with enhanced surface roughness during film growth. *Japanese J. Appl. Physics, Part 1 Regul. Pap. Short Notes Rev. Pap.* **41**, 292–300 (2002).
215. James, A., Pradeep, P., Barshilia, H. & Kamble, V. B. Effect of surface roughness on the solar photothermal conversion efficiency of spray-coated CuCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> films. *J. Appl. Phys.* **127**, 145303 (2020).
216. Sarkar, A. & Daniels-Race, T. Electrophoretic Deposition of Carbon Nanotubes on 3-Amino-Propyl-Triethoxysilane (APTES) Surface Functionalized Silicon Substrates. *Nanomaterials* **3**, 272–288 (2013).
217. Zhao, P., LeSergent, L. J., Farnese, J., Wen, J. Z. & Ren, C. L. Electrophoretic deposition of carbon nanotubes on semi-conducting and non-conducting substrates. *Electrochem. commun.* **108**, 106558 (2019).
218. van der Biest, O., Put, S., Anné, G. & Vleugels, J. Electrophoretic deposition for coatings and free standing objects. *J. Mater. Sci.* **39**, 779–785 (2004).
219. Nold, A., Assion, T., Zeiner, J. & Clasen, R. Local electrophoretic deposition with coaxial electrodes. *Key Eng. Mater.* **412**, 307–312 (2009).
220. Carrado, K. A. *et al.* Crystallization and textural porosity of synthetic clay minerals. *J. Mater. Chem.* **12**, 3228–3237 (2002).
221. Simon, F., Boubekur, K. & Gabriel, J.-C. P. [NBun<sub>4</sub>]<sub>4</sub>[(Re<sub>6</sub>S<sub>5</sub>OCl<sub>7</sub>)<sub>2</sub>O], an oxo-bridged siamese twin cluster of two hexanuclear oxochalcohalide rhenium clusters. *Chem. Commun.* 845–846 (1998) doi:10.1039/a801260a.
222. Hashagen, M. Investigation of the surface area of catalysts via a commercial Autosorb machine. *Departement of Inorganic Chemistry* 23 [http://www.fhi-berlin.mpg.de/acnew/groups/catalysisonmetals/pages/services/pages/metal\\_group\\_\\_methods\\_\\_investigation\\_of\\_the\\_surface\\_area.pdf](http://www.fhi-berlin.mpg.de/acnew/groups/catalysisonmetals/pages/services/pages/metal_group__methods__investigation_of_the_surface_area.pdf) (2015).

## **Résumé**

Afin de promouvoir la transition énergétique, différentes technologies d'exploitation des énergies renouvelables sont étudiées, dont les panneaux photothermiques. Il en existe différents types, notamment les absorbeurs solaires de type tandem. Ils sont composés d'un métal, hautement réfléchissant au rayonnement IR, recouvert par un matériau avec une faible réflectance dans le domaine de l'UV-Vis-NIR.

Dans ces travaux de thèse, le procédé de dépôt électrophorétique est employé, afin de produire des surfaces solaires sélectives. Pour concevoir ces surfaces, deux nanotubes monoparois et un multiparois sont étudiés. Les caractérisations des poudres, par microscopie électronique et BET, ont montré qu'elles possèdent des structures singulières, rigides ou ondulées. Elles impactent leurs surfaces spécifiques, résistances thermiques et propriétés d'absorptions du rayonnement solaire. Néanmoins, les nanotubes sont capables d'absorber plus de 90% du rayonnement UV-Vis-NIR.

Par la suite, les nanotubes ont été dispersés par ultrasons et stabilisés grâce à un composé organique : le pyrocatechol violet. Cette molécule s'adsorbe à la surface des nanotubes par empilement des liaisons  $\pi - \pi$  et leur confère une charge électrique, tout en assurant une répulsion électrostatique. La stabilité et le potentiel zêta, de -35 mV, des colloïdes a été mesurées par diffusion dynamique de la lumière et vélocimétrie à laser Doppler. Une étude paramétrique a permis de déterminer la capacité maximale d'adsorption de cette molécule par les nanotubes, ainsi que le temps optimal de dispersion des nanotubes.

Les nanotubes ont été déposés sur un wafer de silicium métallisé et du cuivre. En modifiant le champ électrique ( $8 - 30 \text{ V.cm}^{-1}$ ) et le ratio massique nanotubes/PV, il est possible de produire rapidement des revêtements submicronique, adhérent et homogène. La cinétique de croissance des revêtements est en accord avec le modèle de Sarkar et Nicholson ( $0,70 \leq R^2 \leq 0,96$ ). La réflectance des rayons X a permis de déterminer qu'ils ont une masse volumique moyenne de  $1,34 \text{ g.cm}^{-3}$ . Les propriétés optiques des absorbeurs solaires tandem ont montré, qu'en fonction de l'épaisseur des revêtements, qu'il est possible d'absorber plus de 90% de la lumière UV-Visible-NIR, tout en limitant les pertes à 10% dans l'IR. Par la suite, les essais ont montré que les revêtements conservent une tenue mécanique jusqu'à  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  et peuvent atteindre un rendement théorique de 40%.

**Mots-clés** : nanotubes de carbone, pyrocatechol violet, dépôt électrophorétique, surfaces solaires sélectives

## **Abstract**

In order to promote the energy transition, different technologies for the exploitation of renewable energies are being studied, including photothermal panels. There are different types, including tandem solar absorbers. They are composed of a metal, highly reflective to IR radiation, covered by a material with a low reflectance in the UV-Vis-NIR range.

In this thesis, the electrophoretic deposition process is used to produce selective solar surfaces. To design these surfaces, two single-walled and one multi-walled nanotubes are studied. The characterizations of the powders, by electronic microscopy and BET, showed that they have singular structures, rigid or wavy. These impact their specific surface, thermal resistance and solar radiation absorption properties. Nevertheless, nanotubes are able to absorb more than 90% of UV-Vis-NIR radiation.

Subsequently, the nanotubes were dispersed by ultrasound and stabilized with an organic compound: purple pyrocatechol. This molecule adsorbs on the surface of the nanotubes by stacking  $\pi - \pi$  bonds and confers an electric charge to them, while ensuring an electrostatic repulsion. The stability and the zeta potential, of -35 mV, of the colloids were measured by dynamic light scattering and laser Doppler velocimetry. A parametric study allowed to determine the maximum adsorption capacity of this molecule by the nanotubes, as well as the optimal dispersion time of the nanotubes.

The nanotubes were deposited on a metallized silicon wafer and copper. By modifying the electric field ( $8 - 30 \text{ V.cm}^{-1}$ ) and the nanotubes/PV mass ratio, it is possible to rapidly produce submicron, adherent and homogeneous coatings. The growth kinetics of the coatings are in agreement with the model of Sarkar and Nicholson ( $0.70 \leq R^2 \leq 0.96$ ). X-ray reflectance determined that they have an average density of  $1.34 \text{ g.cm}^{-3}$ . The optical properties of the tandem solar absorbers showed that depending on the thickness of the coatings, that it is possible to absorb more than 90% of the UV-Visible-NIR light, while limiting the losses to 10% in the IR. Subsequently, tests have shown that the coatings maintain a mechanical resistance up to  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  and can reach a theoretical efficiency of 40%.

**Key words** : carbon nanotubes, pyrocatechol violet, electrophoretic deposition, selective solar surfaces