



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>



FACULTE DES SCIENCES ET TECHNIQUES

U.F.R Sciences et Techniques de la Matière et des Procédés
Ecole Doctorale EMMA
Formation Doctorale Physique et Chimie de la Matière et des Matériaux

Thèse

Présentée en vue de l'obtention du titre de
Docteur de l'Université Henri Poincaré, Nancy-I
en Physique et Chimie de la Matière et des Matériaux
Par **Moulay-Rachid BABAA**

**Contribution à l'étude de l'adsorption physique de gaz sur les nanotubes
de carbone mono- et multiparois**

Soutenue le 07 Décembre 2004 devant la commission d'examen :

Membres du jury :

Rapporteurs :	Mme Pascale Launois	Chargée de Recherche CNRS, Orsay
	M. Christophe Ramseyer	Professeur, Université de Franche Comté, Besançon
Examineurs :	M. Bernard Humbert	Professeur, U.H.P., Nancy I
	M. Philippe Lambin	Professeur, Université de Namur, Belgique
	M. François LeNormand	Directeur de Recherche CNRS, Strasbourg
	M. Edward McRae	Directeur de Recherche CNRS (Directeur de thèse), Nancy
Invitée :	Mme Clotilde Boulanger	Professeur, Université de Metz

Laboratoire de Chimie du Solide Minéral, UMR-CNRS 7555 Faculté des sciences et
Techniques- 54500 Vandoeuvre-lès-Nancy

SOMMAIRE	i
NOTATIONS ET CONSTANTES	vi
INTRODUCTION GENERALE	1

PARTIE I **ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

CHAPITRE I **GENERALITES SUR L'ADSORPTION PHYSIQUE**

I.1. Adsorption physique et chimique	4
I.2. Nature des forces de physisorption	5
I.3. Les isothermes d'adsorption	6
I.4. Interprétation théorique des isothermes : modèles de Langmuir et BET	9
I.4.1. La théorie de Langmuir	9
I.4.2. La théorie de Brunauer, Emmett et Teller (BET)	11
I.4.3. Evaluation de la surface spécifique	13
I.5. Adsorption sur les surfaces uniformes	14
I.5.1. Généralités	14
I.5.2. Effets des défauts de surface	19
I.5.2.1. Hétérogénéités cristallographiques	20
I.5.2.2. Hétérogénéités de contamination	20
I.5.2.3. Hétérogénéités liées à l'étendue des plages uniformes	20
I.5.3. Mouillage complet et incomplet d'une surface par un adsorbat	22
I.5.3.1. Définition	22
I.5.3.2. Température de transition de mouillage	22
I.5.3.3. Energies de condensation de couches moléculaires successives	24
I.6. Adsorption dans les matériaux poreux	27
I.7. Les principales techniques d'étude de l'adsorption	28
I.7.1. Les techniques volumétriques	28
I.7.2. La microcalorimétrie	29
I.7.3. L'ellipsométrie	29
I.7.4. Les techniques de diffraction	29
I.7.5. La désorption programmée en température (TPD)	30
I.7.6. La thermogravimétrie	30

I.7.7. La simulation numérique	31
I.7.8. Autres techniques d'étude de l'adsorption	31

CHAPITRE II

STRUCTURE ET SYNTHÈSE DES NANOTUBES DE CARBONE

II.1. Structure et organisation des nanotubes de carbone	32
II.2. Principales techniques de synthèse des nanotubes de carbone	35
II.2.1. Les techniques de synthèse à hautes températures	35
II.2.1.1. <i>L'arc électrique</i>	35
II.2.1.2. <i>L'ablation laser</i>	36
II.2.1.3. <i>La technique solaire</i>	37
II.2.2. Les techniques de synthèse à moyennes températures	38
II.2.2.1. <i>Synthèse de nanotubes non organisés</i>	39
II.2.2.2. <i>Synthèse de nanotubes alignés</i>	40
II.2.3. Synthèse de nanotubes hétéroatomiques	44
II.2.3.1. <i>Les nanotubes de nitrure de bore (BN)</i>	44
II.2.3.2. <i>Les nanotubes BN-C</i>	45
II.3. Purification des NTC	45
II.3.1. Elimination des particules carbonées	46
II.3.2. Elimination du support et des particules catalytiques	46
II.4. Techniques d'ouverture des nanotubes	47
II.4.1. Techniques chimiques	48
II.4.2. Techniques mécaniques	50
II.4.3. Conclusion	51
II.5. Propriétés et applications potentielles des NTC	52
II.5.1. Propriétés de conduction électrique	52
II.5.2. Propriétés mécaniques	53
II.5.3. Propriétés chimiques	53

CHAPITRE III

ADSORPTION DE GAZ SUR LES NANOTUBES DE CARBONE : TRAVAUX ANTERIEURS

III.1. Introduction	54
III.2. Adsorption sur les nanotubes de carbone multiparois	55
III.3. Adsorption sur les nanotubes de carbone monoparois	58

III.4. Applications envisagées de l'adsorption dans les nanotubes	61
III.4.1. Les NTC pour le stockage de l'hydrogène	61
III.4.2. Les NTC pour la séparation de gaz	64
III.4.3. Les NTC pour la détection de gaz	65

PARTIE II

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I. Volumétrie d'adsorption	66
I.1. Appareil d'adsorption	66
I.1.1. Système de pompage	66
I.1.2. Réserve de gaz	66
I.1.3. Jauges de pression	67
<i>I.1.3.1. Jauge de McLeod</i>	67
<i>I.1.3.2. Manomètre à membrane et manomètre de Bourdon</i>	67
I.1.4. Enceinte d'adsorption	68
I.1.5. Le cryostat	69
I.2. Déroulement des expériences	
I.2.1. Purification de l'adsorbat	70
I.2.2. Préparation de l'échantillon	70
I.2.3. Tracé de l'isotherme	70
I.2.4. Correction de l'effusion thermique	71
I.3. Caractéristiques des adsorbats	73
I.3.1. Propriétés tridimensionnelles des adsorbats	73
I.3.2. Propriétés d'adsorption sur le graphite	74
I.4. Détermination expérimentale de la chaleur isostérique d'adsorption	75
II. Microscopie électronique à transmission (MET) et analyse d'images	76
II.1. Introduction	76
II.2. Expérience	76
II.3. Analyse d'images	77

PARTIE III

RESULTATS ET DISCUSSIONS

CHAPITRE I

ETUDE DE L'ADSORPTION SUR DES NANOTUBES MONOPAROIS AVANT ET APRES OUVERTURE

I.1.	Adsorption de gaz sur des SWNTs bruts	79
I.1.1.	Description de l'échantillon	79
I.1.2.	Tracé des isothermes	79
I.1.3.	Chaleurs d'adsorption	81
I.1.4.	Discussion	84
I.2.	Adsorption de gaz sur des SWNTs ouverts par abrasion	89
I.2.1.	Description de la technique d'ouverture	89
I.2.2.	Tracé des isothermes	91
I.2.3.	Chaleurs d'adsorption	92
I.2.4.	Discussion	94
I.3.	Conclusion	100

CHAPITRE II

CARACTERISATION DES NANOTUBES DE CARBONE MULTIPAROIS PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A TRANSMISSION ET PAR ADSORPTION DE KRYPTON

II.1.	Introduction	102
II.2.	Caractérisation et étude des propriétés d'adsorption de krypton sur des MWNTs	103
II.2.1.	Description des différents types de MWNTs étudiés	103
II.2.1.1.	<i>Synthèse et notations des échantillons</i>	103
II.2.1.2.	<i>Observations en microscopie MET</i>	104
II.2.1.2.1.	<i>Echantillon MW-CoNaY</i>	104
II.2.1.2.2.	<i>Echantillon MW-CoMgO</i>	104
II.2.1.2.3.	<i>Echantillon MW-CoMo</i>	105
II.2.1.2.4.	<i>Echantillon MW-Pyro</i>	105
II.2.1.2.5.	<i>Echantillon MW-MAP</i>	105
II.2.2.	Tracé des isothermes	111
II.2.3.	Chaleurs d'adsorption	117
II.2.4.	Discussion	120

II.3. Caractérisation de MWNTs-CoMgO ouverts par traitement chimique	124
II.3.1. Procédé d'ouverture	124
II.3.2. Observations par microscopie MET	124
II.3.3. Analyse d'images : détermination de la distribution des diamètres internes et externes des MWNTs avant et après traitement	126
II.3.4. Tracé des isothermes d'adsorption de krypton	128
II.3.5. Influence de la température de dégazage	130
II.3.6. Discussion	132
 II.4. Conclusion	 136
 CONCLUSION GENERALE	 138
 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	 142
 ANNEXES	
 Annexe 1. Détails des calculs géométriques	 152
Annexe 2. Principe de la microscopie électronique à transmission	156
Annexe 3. Description des différentes étapes de l'analyse d'images	161
Annexe 4. Liste des publications	164

NOTATIONS ET CONSTANTES

Notations :

AFM* : Microscopie à force atomique (Atomic force microscopy)

CI : Canaux interstitiels

CCVD* : Décomposition catalytique en phase vapeur (Catalytic chemical vapour deposition)

CVD* : Décomposition en phase vapeur (Chemical vapour deposition)

DRX : Diffraction des rayons X

IUPAC*: International Union for Pure and Applied Chemistry

MAP : Membrane anodique poreuse

MEB : Microscopie électronique à balayage

MET : Microscopie électronique à transmission

METHR : Microscopie électronique à transmission haute résolution

MWNTs* : Nanotubes de carbone multiparois (Multi-walled carbon nanotubes)

NTC : Nanotubes de carbone

Q_{st} : Chaleur isostérique d'adsorption

σ : Section d'encombrement d'une molécule de gaz

SWNTs* : Nanotubes de carbone monoparois (Single-walled carbon nanotubes)

TPD* : Désorption programmée en température (Temperature programed desorption)

Constantes :

R : Constante des gaz parfaits, $R \approx 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

N : Constante d'Avogadro, $N \approx 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

* Nous avons adopté dans le cadre de cette thèse certaines abréviations de noms en anglais car elles sont plus répandues

Remerciements

Ce travail a été effectué au Laboratoire du Chimie du Solide Minéral de l'Université Nancy I. Je remercie Mr. Pierre Steinmetz, directeur du laboratoire, pour son accueil et l'intérêt qu'il a accordé à ce travail.

Cette thèse n'aurait pu être une réussite professionnelle mais aussi sur le plan personnel sans l'encadrement et le soutien permanent de mon directeur de thèse Mr. Edward McRae. Et c'est un sentiment de sincère amitié et de reconnaissance que j'éprouve à son égard. Ted a su me faire profiter de ses compétences, son expérience et ses conseils et m'a permis de faire une thèse riche de collaborations et d'échanges.

J'aimerais ensuite exprimer ma reconnaissance à feu Mme Nicole Dupont-Pavlovsky qui m'a formé à l'adsorption et qui m'a fait profiter de ses grandes compétences scientifiques. Ce manuscrit est dédié à sa mémoire.

Je remercie Pascale Launois et Christophe Ramseyer d'avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail ainsi que Clotilde Boulanger, François LeNormand et Bernard Humbert pour avoir accepté de participer à mon jury de thèse. J'aimerais également faire savoir le grand plaisir de voir mon jury de thèse présidé par Philippe Lambin pour qui j'ai une profonde estime.

Je dois beaucoup à Karine Masenelli-Varlot et Fabrice Valsaque avec lesquels j'ai eu le grand plaisir de travailler. Je les remercie pour leur aide précieuse et pour leur amitié.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Mr. Le professeur Xavier Duval qui m'a fait profiter de sa grande expérience et de ces précieux conseils.

Ce travail n'aurait pas été possible sans l'apport, à différents stades, de nombreux collaborations : Patrick Bernier (GDPC, Montpellier) François Beguin et Sandrine Delpeux (CRMD, Orléans) Silvia Blacher et Cédric Gommès (laboratoire de Génie Chimique, Liège) Martine Mayne-l'Hermite (CEA, Saclay).

Je remercie aussi tous les ingénieurs qui ont joué un rôle décisif dans le bon déroulement de cette thèse: l'appareil d'adsorption sur lequel tous les résultats ont été obtenus était toujours en bon état grâce aux doigts agiles et précis de Michel Merci. Michel a toujours été présent en cas de fuite ou de casse, je le remercie également pour ça gentillesse et son éternelle bonne humeur. Je suis reconnaissant à Medjahdi Ghouti pour l'informatique et la DRX, toujours présent quand il faut, Jaâfar Ghanbaja pour le MET, sans oublier Régis Soulés pour ces différentes interventions sur l'appareil d'adsorption.

Mille mercis à notre secrétaire Hélène Huon qui a toujours été disponible pour s'occuper de mon cas. Elle a beaucoup contribué au bien être que l'on ressent au labo.

Brigitte Vigolo a contribué à la réussite de ma soutenance, je l'en remercie. Je lui souhaite beaucoup de réussite dans son poste de chercheur qu'elle mérite pleinement.

Je dois beaucoup aux différents chercheurs du Labo avec lesquels j'ai pris beaucoup de plaisir à communiquer : Guy Furdin, René Vangelesti, Michel Vilasi, Anne Vernnière, Thomas Mazet et la liste est longue....

Enfin, ils ont contribué à cette thèse plus indirectement, mais leur présence fut essentielle: Ma famille, avant tout, mes parents pour leur soutien indéfectible, Moulay Assou Saidi et mes amis Khalid et Simona pour leur aide et leur soutien.

Un merci infini à celles et ceux que j'ai côtoyés avec grand plaisir pendant ces trois années:

Le Labo: Jie, Axel, Sébastien, Sylvie, Sophie, Frédéric, Lavinia, Sandra, Françoise, Fabienne,....

La bande du provençal: Anne-claire, Marie-hélène, Lorianne (lolo), Abdel, Hadj, Stéphane, Ludovic, Fabien, Audrey, Caro, Gaëlle, Fanny, Eloise, Marine, Séverine, la petite Céline.....

Je n'aurais jamais été un thésard comblé, un docteur heureux, sans la tendresse, l'amour et l'attention de Virginie qui m'a beaucoup soutenu pendant toute cette période. Merci pour ton écoute, pour avoir partagé mes soucis et pour tout l'amour que tu m'as donné et que tu me donnes.

INTRODUCTION GENERALE

Les nanotubes de carbone (CNT) furent identifiés pour la première fois en 1991 par Iijima (1991). La structure de ces nanomatériaux peut être décrite à partir de celle du graphite. En effet, le cristal de graphite est constitué de feuillets de graphène liés entre eux par des forces de van der Waals. Dans chacun de ces feuillets, les atomes de carbone sont liés chimiquement par des liaisons covalentes et ordonnées suivant un arrangement hexagonal. Ces mêmes feuillets constituent le squelette des nanotubes de carbone. Cependant, à la différence du graphite où les feuillets sont plans, ceux-ci sont enroulés sous forme de cylindres. Selon les conditions de synthèse, ils peuvent s'organiser suivant deux modes d'assemblage. Le premier correspond à l'emboîtement de cylindres concentriques qui donne lieu à des nanotubes multiparois (MWNTs). La distance qui sépare les tubes est d'environ 0.34 nm, proche de la distance interplanaire du graphite (0.335 nm). Le second mode d'assemblage correspond à un tube unique (nanotubes monoparois, SWNTs). Dans ce cas, ils sont souvent rassemblés de façon compacte en faisceau de quelques dizaines voire quelques centaines de tubes parallèles dont la section présente un arrangement périodique de symétrie triangulaire.

Ces tubes sont remarquables par leurs dimensions. Le diamètre des plus petits est de l'ordre du nanomètre et leur longueur de quelques microns, soit 1000 à 10000 fois plus importante. La filiation structurale avec le graphite associée aux effets de courbure des feuillets de graphène et à la forme tubulaire de dimension nanométrique, laisse prévoir des comportements mécaniques, électroniques et chimiques remarquables, pouvant donner lieu à de multiples applications technologiques. Il convient également de souligner que ces matériaux présentent un état de division de la matière permettant d'envisager des propriétés superficielles intéressantes. Par ailleurs, le facteur de forme des nanotubes mène à la réalisation physique de systèmes unidimensionnels, point de départ de nombreuses recherches fondamentales.

Malheureusement, la synthèse de ces matériaux présente de nombreuses difficultés. La morphologie des nanotubes et leur homogénéité structurale sont mal maîtrisées. Les produits obtenus coexistent généralement avec des impuretés difficiles à éliminer sans altérer les nanotubes eux-mêmes.

L'optimisation des conditions de synthèse et des traitements post-synthèse (purification, ouverture...) nécessite la caractérisation de ces tubes. Il s'agit de plus de relier les caractéristiques ainsi déterminées aux propriétés que l'on souhaite exploiter ou optimiser.

L'étude des propriétés d'adsorption sur les nanotubes de carbone présente plusieurs intérêts. D'un point de vue fondamental, leur structure tubulaire associée à leur basse dimensionnalité offre la possibilité d'étudier les effets du confinement et de la courbure sur les propriétés physiques. Quant aux applications liées au phénomène d'adsorption physique (physisorption), plusieurs travaux traitent de la possibilité d'utiliser ces matériaux dans des systèmes de stockage, de séparation ou de détection de gaz [McRae *et al.*, 2001]. D'autre part, la physisorption est particulièrement indiquée pour la caractérisation superficielle des nanotubes. Cette technique est souvent mise en œuvre pour l'étude des solides pulvérulents. La surface est généralement caractérisée en termes d'aire spécifique et de porosité. Lorsque la surface est uniforme, c'est-à-dire aussi proche que possible d'un plan cristallin sans défauts, l'adsorption s'effectue par condensation de couches monomoléculaires successives donnant lieu à une succession de marches sur l'isotherme d'adsorption. Ce type d'adsorption a été largement étudié sur le graphite qui constitue un substrat uniforme de référence [Thomy et Duval, 1969].

L'adsorption sur les nanotubes donne lieu également à des isothermes à marche [Muris *et al.*, 2000] [Masenelli-Varlot *et al.*, 2002], ce qui permet de mettre en évidence les fractions de surface uniformes et d'obtenir des informations sur la nature des sites d'adsorption et le mode de fixation des molécules sur ces derniers.

Ce travail a pour objectif d'étudier les relations entre la morphologie des nanotubes et leurs propriétés d'adsorption de gaz. Il s'agit en premier lieu, de déterminer les sites d'adsorption dans le cas des tubes mono- et multiparois. Nous cherchons à préciser l'influence de la courbure des plans de graphène sur les pressions et énergies de condensation de gaz sur leurs surfaces. Dans un second temps, nous allons nous intéresser à l'étude de l'influence sur leurs propriétés et capacités d'adsorption, de deux techniques d'ouverture, une

voie mécanique appliquée aux nanotubes monoparois et une deuxième, chimique, appliquée aux nanotubes multiparois. Nous évaluerons par la suite l'efficacité de ces deux techniques.

Ce manuscrit est divisé en trois parties. La partie I présente des généralités sur l'adsorption physique, en particulier sur les surfaces uniformes. Elle présente ensuite un rappel de la structure, des techniques de synthèse et des propriétés des nanotubes. Un bilan de l'état actuel de la recherche sur l'adsorption sur les NTC est également établi. Notons que le nombre de publications scientifiques consacrées aux nanotubes dépasse mille articles par an, le choix des références bibliographiques est donc fondé sur leur représentativité et/ou l'intérêt pour le présent travail. Nous aborderons dans la deuxième partie les techniques expérimentales ainsi que les propriétés thermodynamiques et structurales des trois adsorbats utilisés (Kr, Xe et CCl₄). La partie III est divisée en deux chapitres. Le premier chapitre est consacré à l'étude de l'adsorption de ces gaz sur des nanotubes monoparois bruts et ouverts par découpage mécanique. Le deuxième présente d'abord les résultats de l'adsorption du Kr sur différents types de nanotubes multiparois. Ensuite, il aborde la caractérisation des nanotubes multiparois brut et ouverts par oxydation à l'acide nitrique et au CO₂. L'ensemble de ces travaux a donné lieu à plusieurs publications dont les références sont rapportées dans l'annexe 4.

PARTIE I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I

Généralités sur l'adsorption Physique

I.1. Adsorption physique et chimique

Lorsqu'un gaz est mis en contact avec une surface solide, une partie des molécules se fixe sur la surface pour former une couche adsorbée. Le solide est généralement appelé substrat ou adsorbant. Les molécules adsorbées forment ce qu'on qualifie d'adsorbat. La nature des forces mises en jeu permet de distinguer deux types d'adsorption :

L'adsorption physique ou *physisorption* est due à des forces de van der Waals, responsables des attractions moléculaires dans tous les gaz et de leur condensation sous forme de liquide ou de cristaux moléculaires. La formation d'un film physisorbé peut être comparée au phénomène de condensation d'une vapeur en liquide.

L'adsorption chimique ou *chimisorption* entraîne un transfert d'électrons entre le solide et le gaz. C'est une véritable réaction chimique.

Plusieurs critères permettent de distinguer entre ces deux phénomènes, parmi lesquels on peut citer :

- La physisorption est un phénomène général qui se produit avec tout système gaz-solide ou gaz-liquide quand les conditions de température et de pression sont convenables (où l'effet de l'agitation thermique est atténué). Par contre, la chimisorption ne se produit que si les molécules de gaz et les atomes de surface peuvent former des liaisons fortes.
- La physisorption est un phénomène réversible, comme le phénomène de condensation. Les molécules adsorbées peuvent être enlevées de la surface ou

désorbées en abaissant la pression par un simple pompage. La vitesse de désorption quant à elle, dépend de la structure du solide et parfois des propriétés de condensation du gaz ; elle peut donc se révéler lente en raison du phénomène de diffusion. En revanche, le retrait d'une couche *chimisorbée* nécessite des conditions plus dures. Parfois, ce processus peut même être irréversible, comme c'est le cas par exemple du système oxygène–charbon de bois, dans lequel la désorption produit du CO et du CO₂ et non de l'oxygène.

- Généralement, l'adsorption d'un gaz est un phénomène exothermique, avec une chaleur de physisorption inférieure à 40 kJ.mol⁻¹, qui est du même ordre de grandeur que la chaleur de liquéfaction. En revanche, la chaleur de chimisorption est souvent supérieure à 100 kJ.mol⁻¹.

I.2. Nature des forces de physisorption

L'interaction entre une molécule adsorbée et la surface du solide est due d'une part à des forces de dispersion (forces dites de London) ce sont des forces attractives d'une portée relativement longue et d'autre part à des forces de répulsion qui deviennent prépondérantes à courte distance (quand les atomes sont tellement proches que leurs nuages électroniques s'interpénètrent).

L'énergie de dispersion entre deux molécules peut être exprimé par l'expression

$$E_d = -\frac{C}{r^6} \quad (1)$$

r : distance entre les centres des atomes

C : constante qui dépend de la polarisabilité dynamique des atomes.

Cette équation résulte des interactions dipôle-dipôle uniquement. Si les interactions dipôle-quadrupôle ou quadrupôle-quadrupôle sont prises en compte, on obtient :

$$E_d = -\frac{C}{r^6} - \frac{C'}{r^8} - \frac{C''}{r^{12}}$$

Les forces répulsives peuvent, en général, être exprimées sous la forme :

$$E_r = Br^{-m} \quad (2)$$

où B et m sont des constantes. Les valeurs empiriques de m sont comprises entre 9 et 14. Lennard-Jones a montré que lorsque les équations (1) et (2) sont additionnées, un bon accord avec les propriétés physiques des gaz et des cristaux pouvait être trouvé avec $m = 12$, donnant le potentiel (6-12) dit potentiel de Lennard-Jones :

$$E = -\frac{C}{r^6} + \frac{B}{r^{12}}$$

Cette équation est souvent exprimée en fonction de r_0 , distance de séparation à l'équilibre pour laquelle $\frac{dE}{dr} = 0$ et de ε , valeur de E quand cette distance est r_0 ; on obtient :

$$E = \varepsilon \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right]$$

I.3. Les isothermes d'adsorption

L'étude des interfaces gaz-solides a suscité, depuis plus d'un siècle, un intérêt particulier de la part de la communauté scientifique. Cet intérêt est motivé tant par l'importance des interfaces dans la compréhension des interactions moléculaires, que par la richesse et la diversité des applications technologique exploitant ces phénomènes (catalyse hétérogène, filtration et purification).

Les mesures expérimentales des quantités adsorbées V en fonction de la pression P à température constante T, peuvent être représentées sous la forme de courbes isothermes d'adsorption $V = f(P)_T$.

Pour un couple adsorbat-adsorbant donné, la quantité adsorbée dépend de la température et de la pression. La forme des isothermes dépend quant à elle de la surface du solide étudié et fournit des informations sur le processus d'adsorption ; l'analyse quantitative de l'isotherme permet la détermination de l'aire spécifique c'est à dire l'aire par unité de masse du solide

étudié. Pour ces raisons et parce qu'elles peuvent être mesurées directement, les isothermes d'adsorption constituent un des moyens les plus utilisés dans les études de caractérisation superficielle des solides.

Les solides et leurs surfaces peuvent se distinguer entre autre par leurs natures (métaux, argiles...), leurs étendues et leurs degrés d'homogénéité. Certains solides peuvent posséder en outre une structure poreuse, ce qui se traduit par des isothermes d'adsorption différentes. Les formes d'isothermes les plus couramment rencontrées sont regroupées selon la classification établie par Brunauer, Deming, Deming et Teller en cinq catégories ; une sixième catégorie concerne les isothermes à marches et sera abordée séparément. Les six catégories constituent la classification de l'*International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC), elles sont représentées sur la figure I.1.

L'isotherme de type I est caractérisée par une augmentation rapide de la quantité adsorbée dans le domaine des faibles pressions d'équilibre suivie par un palier approximativement horizontal jusqu'à la pression de vapeur saturante (pression des molécules de gaz en équilibre avec la phase liquide pour une température donnée). Cette isotherme est généralement attribuée à l'adsorption sur une surface comportant des micropores, c'est-à-dire des pores de diamètres inférieurs à 2 nm selon la classification IUPAC. Mais ces mêmes courbes peuvent traduire la formation d'une monocouche sur une surface non poreuse dans certains cas. La quantité adsorbée correspondant au palier est la quantité nécessaire pour former une couche monomoléculaire complète sur la surface du solide.

Les isothermes de type II sont de loin les plus couramment rencontrées ; elles traduisent l'adsorption sur des surfaces non poreuses. Leur étude pour de très nombreux couples adsorbat-adsorbant a conduit à conclure empiriquement que la quantité de gaz V_m adsorbée au point B (figure I.1), qui marque le coude sur l'isotherme, devrait correspondre approximativement à l'adsorption d'une monocouche. L'adsorption multicouche commence aux pressions plus élevées.

Les isothermes de type III sont assez rares. Elles montrent une faible adsorption aux basses pressions liées à un mauvais mouillage de l'adsorbant par l'adsorbat. L'adsorption devient d'autant plus facile que la quantité déjà adsorbée est importante. Cela s'explique à la fois par une faible attraction adsorbat-adsorbant et par de fortes attractions entre molécules adsorbées. Dans un tel cas, la condensation est atteinte pour sa pression saturante alors que l'adsorption sur la surface est encore limitée. C'est le cas par exemple de l'adsorption de l'eau sur le graphite.

Les isothermes de types IV et V ont la particularité de présenter des hystérèses qui se manifestent lorsque les pressions d'équilibre sont différentes lors de l'adsorption et la désorption. Ces courbes sont obtenues lorsque les adsorbants contiennent des pores de petits diamètres appelés mésopores (pour lesquels les diamètres sont compris approximativement entre 2 et 50 nm). Dans ce cas il peut se superposer à l'adsorption proprement dite une condensation capillaire de l'adsorbat. L'analyse de ce type d'isothermes permet d'obtenir plusieurs informations concernant la texture poreuse du substrat.

L'isotherme de type VI est caractéristique de l'adsorption sur une surface uniforme. L'adsorption s'effectue couche par couche ce qui se traduit sur la courbe par une succession de *marches sur le tracé de l'isotherme*. Nous parlerons plus en détail de ce type d'isothermes dans le sous-chapitre I.5.

Cette classification reste néanmoins très simplifiée puisque les isothermes mesurées expérimentalement sont souvent plus complexes et relèvent d'une combinaison de plusieurs des types I à VI.

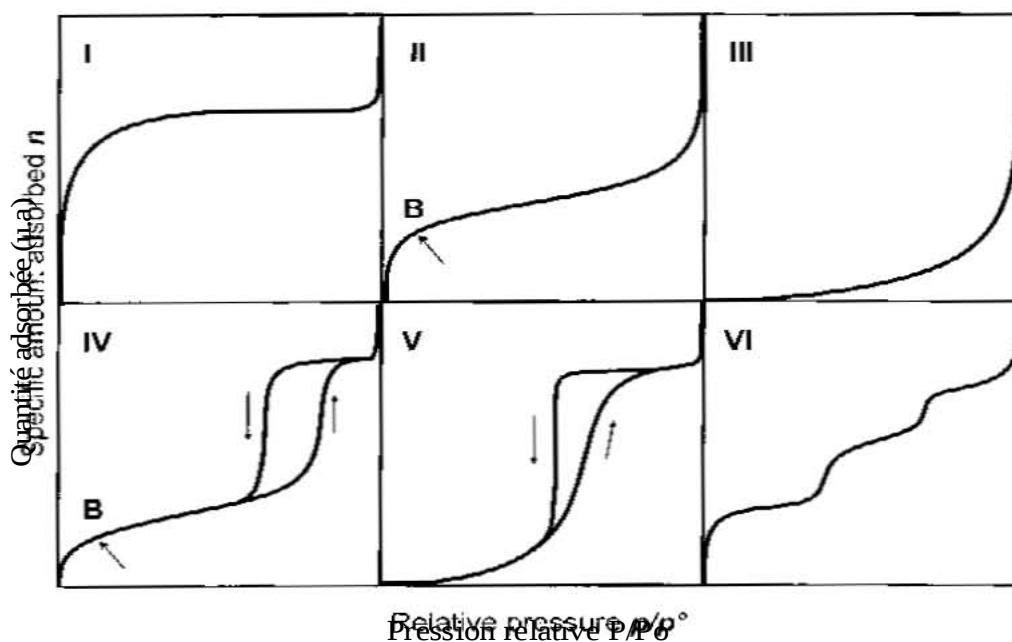


Figure I.1 : les six types d'isothermes selon la classification IUPAC.

I.4. Interprétation théorique des isothermes : modèles de Langmuir et BET

Des modèles capables de rendre compte de l'allure des isothermes expérimentales ont été élaborés dès le début du vingtième siècle. Nous citons dans ce sous-chapitre deux des principales théories ; celle de Langmuir et celle de Brunauer Emmett et Teller "BET". La théorie de Langmuir est d'une importance historique car elle fut le point de départ (1916) des autres théories. La théorie "BET" (1938) reste encore à nos jours celle qui est la plus employée pour l'analyse d'isothermes et le calcul des surfaces.

I.4.1. La théorie de Langmuir

Cette théorie décrit une adsorption monomoléculaire et repose sur plusieurs hypothèses :

- Les sites d'adsorption dont la répartition sur la surface est uniforme, sont tous identiques et capables de recevoir chacun une seule molécule adsorbée.
- Les interactions latérales sont négligées. Chaque site peut se vider et se remplir indépendamment du degré d'occupation des sites adjacents.
- Les molécules se fixent sur les sites d'adsorption, les molécules sont donc localisées et l'enthalpie d'adsorption demeure constante quelque soit le taux de recouvrement.

A partir de ces hypothèses, l'équation de Langmuir est établie en admettant qu'à l'équilibre d'adsorption, il y a autant de molécules qui s'adsorbent que de molécules qui se désorbent.

On considère que la surface est composée de S sites dont S_n sites déjà occupés et donc $S - S_n$ sites libres. Le nombre de molécules qui se désorbent est proportionnel au nombre de sites occupés soit $K_1 S_n$, tandis que le nombre de molécules qui se fixent est proportionnel à la fois au nombre de sites libres et à la pression d'équilibre du gaz au dessus de la couche adsorbée, soit $P K_2 (S - S_n)$. On a alors :

$$K_1 S_n = K_2 P (S - S_n)$$

où K_1 et K_2 sont des constantes.

Si on désigne par θ la fraction de surface occupée ($\theta = \frac{S_n}{S}$) et b le rapport $\frac{K_2}{K_1}$ l'équation de l'isotherme s'écrit :

$$\theta = \frac{bP}{1 + bP}$$

La constante K_1 peut être définie par l'inverse du temps de séjours de la molécule ou de l'atome adsorbé à la surface, soit

$$K_1 = \frac{1}{\tau_0} \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \quad \text{où}$$

τ_0 : temps d'oscillation des molécules adsorbées

Q : chaleur d'adsorption

R : constante des gaz

Par ailleurs, la théorie cinétique des gaz permet d'exprimer la constante K_2 selon la relation suivante :

$$K_2 = \frac{N\sigma_0}{(2\pi MRT)^{1/2}}$$

.

$$\text{d'où l'expression de } b = \frac{N\sigma_0\tau_0 \exp(-Q/RT)}{(2\pi MRT)^{1/2}} \quad \text{où}$$

σ_0 : aire attribuée à un site

N : nombre d'Avogadro

M : masse moléculaire de l'adsorbat

La courbe représentative est analogue à celle du type I de la figure I.1. L'équation de Langmuir a l'avantage d'être d'une grande simplicité. Elle est cependant souvent inadaptée pour trois raisons essentielles. D'abord, les surfaces réelles sont hétérogènes : les sites d'adsorptions ne sont donc pas énergétiquement identiques. Deuxièmement, cette théorie néglige les interactions entre molécules adsorbées alors que celles-ci sont du même ordre de grandeur que celles mises en jeu entre la molécule ou l'atome adsorbé et le substrat.

Finalement, cette théorie néglige l'attraction exercée par le substrat au-delà de la première couche. L'isotherme ne peut donc rendre compte de l'adsorption multicouche donnant lieu aux isothermes de type II ou VI qui sont les plus fréquemment rencontrées. La théorie BET qui n'est que l'extension de l'équation de Langmuir a ainsi été développée pour mieux rendre compte de l'adsorption multicouche et être adaptée à la description des isothermes de type II.

I.4.2. La théorie de Brunauer, Emmett et Teller :

Le modèle de Brunauer, Emmett et Teller est fondé sur les hypothèses suivantes :

- * Il s'agit d'une adsorption physique donc régie par les forces de van der Waals
- * Le nombre de couches adsorbées tend vers l'infini quand la pression d'équilibre tend vers la pression de vapeur saturante.
- * La première couche est adsorbée selon le modèle de Langmuir. Il s'agit donc de sites énergétiquement identiques et sans interactions latérales entre molécules adsorbées.
- * Les molécules adsorbées formant une couche donnée constituent des sites d'adsorption pour les molécules de la couche suivante.
- * L'énergie d'adsorption des couches au-delà de la première est supposée égale à l'énergie de liquéfaction du gaz.

A partir des relations exprimant les équilibres condensation-évaporation dans chacune des couches on obtient la relation BET :

$$\frac{P/P_o}{V(1 - P/P_o)} = \frac{C-1}{V_m C} \cdot \frac{P}{P_o} + \frac{1}{V_m C} = A \cdot \frac{P}{P_o} + B$$

V : Volume adsorbé à la pression d'équilibre P

V_m : Volume adsorbé au complètement de la monocouche

P_o : pression de vapeur saturante du gaz à la température de l'expérience

$C = \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right)$ où E_1 et E_L sont respectivement l'énergie d'adsorption de la première couche et l'énergie de condensation de l'adsorbat.

Le premier terme de l'équation est donc une fonction linéaire de P/P_0 . La détermination du volume adsorbé au complètement de la monocouche est déduite à partir de la droite correspondante appelée transformée BET. Cette courbe n'est dans la plupart des cas linéaire que dans un domaine de pressions relatives restreint ($0.05 \leq P/P_0 \leq 0.3$).

La critique de cette théorie porte essentiellement sur deux points : les hypothèses de départ et le domaine d'application. En ce qui concerne la première couche adsorbée, les critiques sont celles émises pour la théorie de Langmuir. De plus, en ce qui concerne les couches supérieures, si on néglige les interactions latérales, il est difficile d'admettre la condensation de l'adsorbat sous forme liquide, ce qui impliquerait obligatoirement des interactions latérales. D'autre part, si l'adsorption est confondue à la condensation, il n'y aurait pas de raison pour qu'elle se produise à $P < P_0$. Par ailleurs, la diminution de l'énergie d'adsorption avec la distance à la surface est négligée.

Le deuxième type de critique concerne le recours à cette théorie pour la caractérisation des solides poreux. En effet, cette théorie suppose que l'adsorption ait lieu sur une surface plane, et la porosité modifie considérablement les conditions de formation de la couche adsorbée, qu'il s'agisse d'une augmentation du potentiel d'adsorption dans les pores de faibles dimensions ou de la condensation capillaire dans les mésopores. La condensation capillaire n'influe pas considérablement sur la détermination de V_m , dans la mesure où elle se manifeste généralement à des pressions proches de P_0 ($P/P_0 \geq 0.4$) et donc en dehors du domaine de mesure de V_m . En revanche, le volume adsorbé au complètement de la monocouche peut être fortement surestimé à cause du remplissage des micropores qui se fait à très faible pression. Néanmoins, cette technique constitue une méthode universelle et incontournable pour la détermination des aires spécifiques.

Plusieurs modèles ont été élaborés afin de remédier aux faiblesses de cette théorie en tenant compte notamment des interactions latérales et de la diminution des énergies des couches successives en fonction de la distance à la surface [Young et Crowell, 1967].

I.4.3. Evaluation de la surface spécifique

L'estimation de la surface spécifique est d'une grande importance dans la caractérisation superficielle des solides. C'est l'une des caractéristiques que l'on peut déterminer à partir des isothermes d'adsorption. Dans ce cas, il est nécessaire de connaître : (1) le nombre de molécules nécessaires pour couvrir la surface, autrement dit le volume de la monocouche V_m . (2) L'aire occupée par une seule molécule σ en fonction de son arrangement 2D connu ou supposé.

Les premières estimations du volume V_m étaient effectuées en localisant sur l'isotherme type II, qui est la plus couramment rencontrée, le point B marquant le changement de la pente. La difficulté d'attribuer à ce point de l'isotherme, un volume bien défini fut surmontée grâce à l'équation BET qui permet la détermination mathématique de ce point. En effet, il est possible de calculer le terme $\frac{P/P_0}{V(P/P_0 - 1)}$ en fonction de la pression relative P/P_0 dans le domaine de pression $0.05 \leq P/P_0 \leq 0.3$, la droite obtenue présente une ordonnée à l'origine $\frac{1}{V_m C}$ et une

pente $\frac{C-1}{V_m C}$, ce qui permet de déduire V_m .

Les valeurs de la section d'encombrement σ sont généralement déduites des densités de l'adsorbat solide ou liquide à la température de l'isotherme. Ainsi en supposant que les molécules adsorbées ont le même empilement que les molécules de la phase condensée dans leur plan d'empilement compact, σ est donnée par :

$$\sigma = 3.464 \left(\frac{M}{4\sqrt{2}N\rho} \right)^{2/3} \text{ [Young et Crowell, 1967]}$$

où

M : la masse moléculaire

N : le nombre d'Avogadro

ρ : la densité de la phase condensée (liquide ou solide)

L'adsorbat le plus couramment utilisé pour la détermination des surfaces spécifiques est l'azote à 77 K. Ce choix peut être considéré comme une autre faiblesse de la théorie BET. En effet, des études d'adsorption d'azote sur des surfaces uniformes ont montrés qu'à cette

température (77 K) l'azote dans sa phase bidimensionnelle est surcritique. La formation d'un film adsorbé liquide est donc inconcevable à cette température. Pourtant, Brunauer Emmet et Teller calculent la section d'encombrement de l'azote ($\sigma = 0.162 \text{ nm}^2$) à partir de la densité du liquide. Cela risque d'induire une erreur sur la valeur de la section d'encombrement calculée. Notons aussi que les valeurs de σ de certains adsorbats sont ajustées de façon à obtenir une valeur de surface spécifique approximativement égale à celle obtenue avec l'azote.

I.5. Adsorption sur les surfaces uniformes

I.5.1. Généralités

Pendant longtemps, les adsorbants d'intérêt industriel tels que les charbons actifs, grâce à leur grande surface spécifique, ont contribué au développement des applications faisant appel au phénomène de l'adsorption. Ces adsorbants ont une texture mal définie et possèdent une surface très hétérogène ; ils sont par conséquent très peu adaptés à l'étude fondamentale de l'adsorption. L'étude de l'adsorption sur des surfaces *uniformes* a conduit quant à elle à la caractérisation thermodynamique et structurale de films en terme de phases bidimensionnelles (2D).

La définition d'une phase 2D repose sur des considérations géométriques. En effet, un film physisorbé est considéré comme bidimensionnel si son épaisseur est négligeable devant ses dimensions latérales. Mais s'il est concevable qu'il puisse y avoir des amas 3D sans support, il n'est pas possible d'imaginer des films 2D sans support au moins lorsque les interactions entre les molécules adsorbées sont faibles. Il va leur falloir donc un *réceptacle* dont les caractéristiques sont imposées par la définition même d'une phase 2D.

En effet, pour qu'il y ait formation de *phase* 2D au sens thermodynamique du terme, c'est-à-dire des phases quasi-infinies dont les propriétés ne dépendent pas de leurs dimensions, il faut que le film soit relativement étendu au moins de quelques dizaines à quelques centaines de nanomètres [Weber *et al.*, 1987]. D'autre part, ces phases sont définies comme des entités homogènes. Les interactions phase-support sont faibles mais dépendent beaucoup de la nature et de l'arrangement des atomes et des molécules constituant ce dernier. Pour que le film adsorbé soit effectivement homogène, le support idéal serait un plan sur lequel une molécule adsorbée subirait la même attraction auprès de chaque site d'adsorption. Le substrat doit donc

être régulier à l'échelle atomique. Il faut également que le support soit inerte chimiquement vis-à-vis de la matière que l'on veut organiser en 2D. Il faut enfin qu'il soit propre, la présence de toute impureté quelle que soit sa nature perturbe la formation du film. Mais dans la réalité, de tels supports ne sont pas faciles à obtenir. En effet, les solides amorphes présentent une surface irrégulière, la surface des solides cristallisés peut être constituée d'une multitude de plans différents et donc également hétérogènes. En revanche, le cas idéal peut être réalisé ou au moins approché avec un cristal anisotrope : l'anisotropie entraînant le développement préférentiel de l'une des faces cristallines. C'est le cas des solides lamellaires comme le graphite.

Le graphite est constitué d'un empilement de macromolécules carbonées appelées feuillets ou plans de graphène dans lesquels les atomes de carbone sont fortement liés entre eux et ordonnés selon un arrangement hexagonal (figure I.2). Les feuillets constituent donc l'essentiel de la surface et sont faiblement liés les uns aux autres ce qui permet de les séparer par le biais de l'intercalation d'espèces chimiques tels que le potassium, FeCl_3 ou SbCl_5 suivie de l'exfoliation par dissociation thermique [Chung, 1987]. On obtient par conséquent une surface plus importante.

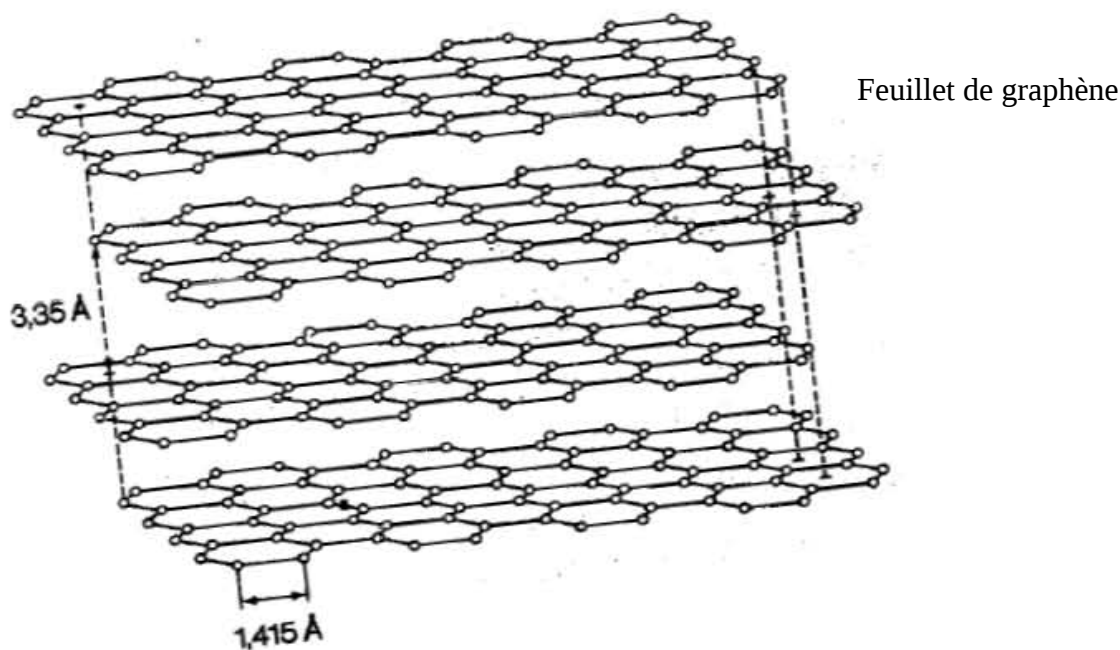


Figure I.2 : structure cristalline du graphite.

Les isothermes d'adsorption tracées sur de telles surfaces possèdent une forme particulière : la courbe se présente comme une succession de marches *verticales* de hauteur à peu près égales. Ces marches traduisent la condensation de couches monomoléculaires successives [Thomy *et al.*, 1981], c'est le cas par exemple du krypton sur graphite à 77 K (figure I.3). Cette forme d'isothermes ne se rattache à aucun des cinq types de la classification de Braunuer, Deming, Deming et Teller, c'est le type supplémentaire déjà cité qui porte le numéro VI.

L'adsorption commence à basses pressions par la formation d'une couche diluée des molécules de gaz. Cette couche peut être assimilée à un gaz bidimensionnel 2D dont les molécules sont libres de se mouvoir sur la surface de l'adsorbat. A partir d'une certaine concentration, les interactions intermoléculaires provoquent l'apparition d'une phase condensée 2D qui occupe progressivement la surface à *pression constante*, il s'agit d'une transition de phase du premier ordre. Le même phénomène se produit pour les couches supérieures.

Des transitions de phases 2D sont obtenues pratiquement avec plusieurs couples adsorbat-adsorbant. C'est le cas d'adsorbats sphériques comme les gaz rares sur des substrats homogènes, de structure lamellaire se caractérisant par la prédominance d'un type de face cristalline souvent exceptionnellement développée comme le graphite ou les halogénures lamellaires [Larher, 1971].

L'étude détaillée de la formation de la première couche en traçant des réseaux d'isothermes (des isothermes à différentes températures) a permis de déterminer de véritables diagrammes de phases 2D. La figure I.4 donne un tel diagramme pour le système krypton sur graphite exfolié [Thomy *et al.*, 1981]. Ce diagramme montre que la première marche peut se scinder en deux sous-marches verticales. La première sous-marche correspond à la condensation 2D c'est-à-dire au domaine de coexistence d'une phase gazeuse 2D et d'une phase liquide 2D. La deuxième sous-marche correspond quant à elle à une transition liquide 2D - solide 2D. Les phases solide 2D peuvent aussi présenter des transitions entre différentes structures, tel est le cas de la transition commensurable-incommensurable observé sur l'isotherme d'adsorption du krypton sur le graphite exfolié (figure I.3). En effet, les atomes de krypton dont les dimensions sont compatibles avec la distance entre les puits de potentiel du graphène sont adsorbés préférentiellement sur ces derniers. Lorsque la couche de krypton commensurable est complète, si on augmente légèrement la pression, il se produit une nouvelle transition cette fois entre deux solides : le solide commensurable et un solide incommensurable avec le substrat, c'est-à-dire pour lequel la position des molécules adsorbées

ne coïncide plus avec celle des puits de potentiels du graphène et dont la densité est plus élevée. En fait, la structure du film incommensurable est celle d'un plan dense du cristal 3D du krypton. Cette transition est marquée par un accident sur l'isotherme (figure I.3).

Dans certains cas, il peut y avoir formation d'une seule couche monomoléculaire adsorbée avant d'atteindre la pression de vapeur saturante et donc une seule marche sur l'isotherme d'adsorption. Cela se produit, par exemple, si la couche formée est un solide 2D dont la structure cristalline n'est celle d'aucun plan du cristal 3D de l'adsorbat. Par conséquent une croissance au dessus de cette couche est quasiment impossible. D'après Génot (1974), les marches observées sur l'isotherme au dessus de la première couche apparaissaient vraisemblablement lorsque les réseaux cristallins de l'adsorbat et du substrat sont géométriquement compatibles.

A partir des réseaux d'isothermes, il est possible en plus de l'étude des transitions de phases, de déterminer les caractéristiques thermodynamiques des films condensés telles que les températures des points triple et critique 2D, les enthalpies et entropies d'adsorption.

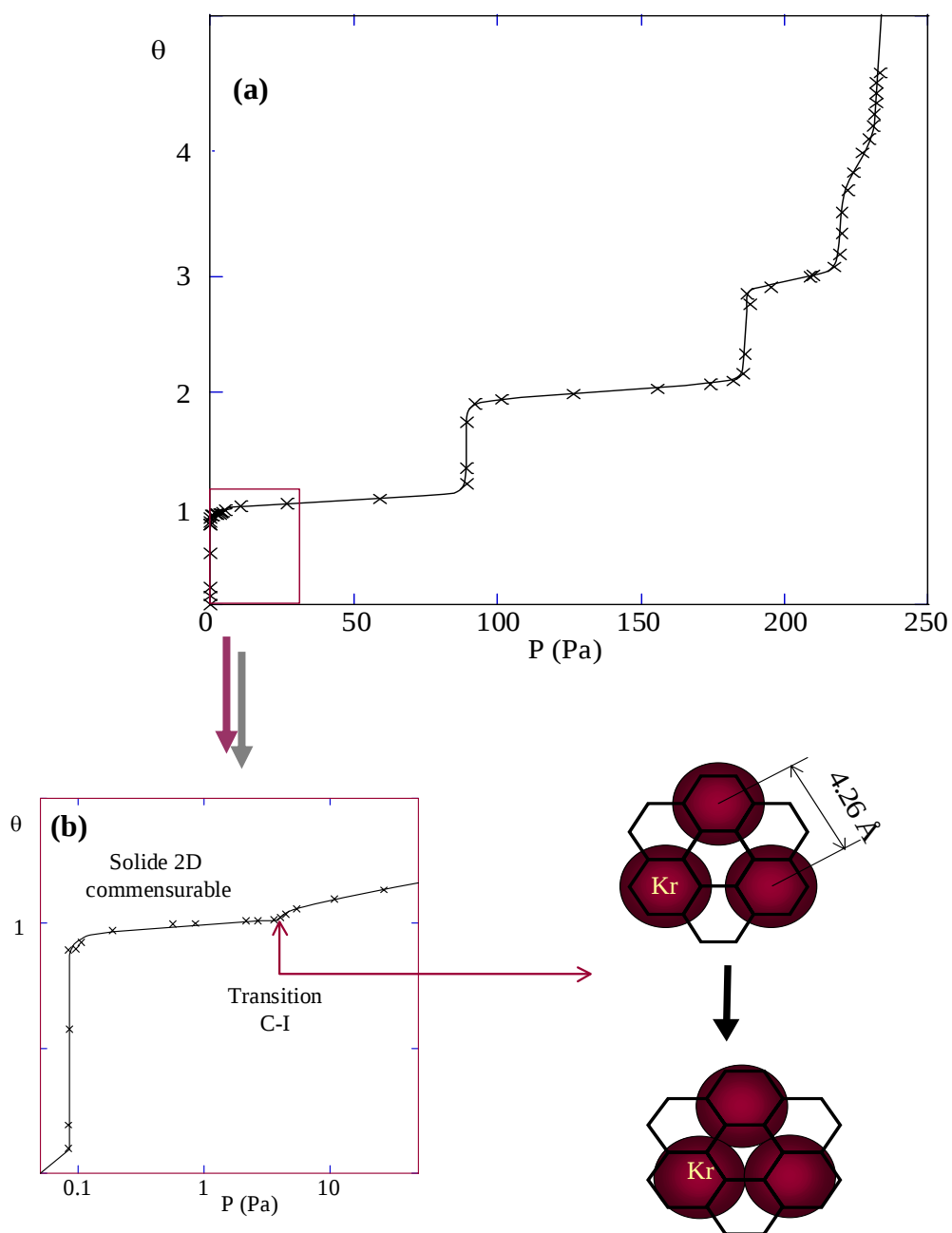


Figure I.3 : (a) isotherme d'adsorption de krypton à 77.3 K sur graphite exfolié
 (b) zoom sur la première marche. La discontinuité observée sur la courbe correspond à la transition commensurable-incommensurable (C-I),
 θ : taux de recouvrement.

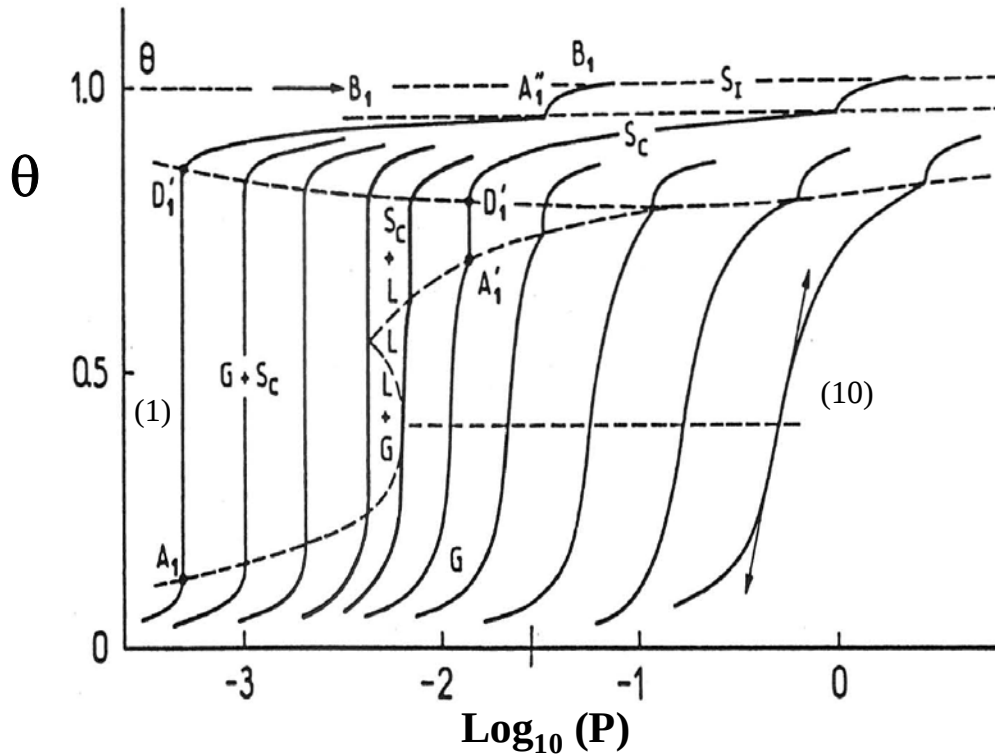


Figure I.4 : diagramme 2D montrant l'évolution des isothermes d'adsorption de krypton sur graphite exfolié entre 77.3 K (1) et 90.9 K (10) d'après Thomy et al. (1981).

G : gaz, L : liquide, S_c : solide commensurable, S_i : solide incommensurable
 θ : taux de recouvrement.

I.5.2. Effets des défauts de surface

On a vu précédemment que pour que se produise une transition 2D sur un solide, il est nécessaire que la surface soit constituée de plages uniformes de taille quasi-infinie sans défauts. La présence de défauts structuraux ou d'impuretés ou de plages uniformes de petites dimensions estompe les transitions de phases.

Le terme « défauts de surface » est un terme très vague, utilisé dans le cas de l'adsorption, pour désigner les hétérogénéités pouvant entraîner une distribution inhomogène des énergies des sites d'adsorption d'une surface donnée. Cela entraîne des modifications de toutes les propriétés d'adsorption décrites précédemment sur les surfaces uniformes, mais à des degrés variables suivant la propriété étudiée et surtout la nature de ces hétérogénéités. Expérimentalement, l'étude qualitative et dans certains cas quantitative de l'effet des imperfections est basée sur l'analyse de la première marche de l'isotherme celle-ci étant la plus sensible aux hétérogénéités dont l'effet s'estompe avec la distance à la surface. Tout

écart à la verticalité de la marche est une mesure de l'écart à l'uniformité de la surface. Cela se traduit sur les isothermes entre autres par une inclinaison des marches et la diminution de leurs hauteurs. Les plateaux séparant les marches dans ce cas peuvent également présenter à leur tour une inclinaison assez marquée.

Ces hétérogénéités peuvent prendre plusieurs formes ; on peut citer par exemple, les trois types suivants :

1.5.2.1. Hétérogénéités cristallographiques

Un solide peut comporter plusieurs types de faces cristallographiques différentes, ce qui entraîne des interactions, des reliefs et donc des phases adsorbées différentes. La différence constatée dans les propriétés d'adsorption en fonction de la face d'un cristal est connue sous le nom de *l'effet de face de cristal* [Young et Crowell, 1967]. Les résultats expérimentaux rapportés par ces auteurs et traitant de l'adsorption de l'éthane à 110 K sur plusieurs échantillons de chlorure de sodium montre qu'avec des cristaux cubiques pour lesquels seule la face (100) est exposée, une seule transition de phase est observée. En revanche, avec des cristaux octaédriques pour lesquels les faces (100) et (111) étaient exposées, deux transitions sont observées traduisant non pas deux changements de phases successifs au sein d'un même film adsorbé, mais plutôt deux condensations successives, une sur chacune des deux faces cristallines.

1.5.2.2. Hétérogénéités de contamination

Ce type de défaut est constitué par la présence d'impuretés physisorbées ou chimisorbées sur la surface. Un dégazage sous vide, à une température supérieure à un certain seuil qui dépend de la nature des espèces adsorbées, est alors nécessaire pour nettoyer la surface.

1.5.2.3. Hétérogénéités liées à l'étendue des plages uniformes

L'effet de l'étendue des plages uniformes a été mis en évidence notamment lors de l'étude du Papyex (graphite exfolié compressé). Cette compression produit des plis et des cassures des feuillets de graphène. La comparaison des isothermes d'adsorption du krypton

sur graphite exfolié et sur Papyex, montre pour ce dernier une légère inclinaison de la marche et une diminution de sa hauteur (figure I.5) [Bockel *et al.*, 1982].

Il convient de préciser que l'étude de l'influence des défauts quelle que soit leur nature ne peut être effectuée que par référence aux propriétés d'adsorption connues sur une surface uniforme de même nature. La caractérisation superficielle des matériaux carbonés plus ou moins graphitisés constitue un cas particulièrement favorable, puisque l'on dispose d'une surface de référence uniforme qui est le graphite exfolié. Dans certains cas, l'hétérogénéité peut être estimée à partir de l'inclinaison de la première marche d'une isotherme ; cependant pour ce faire, il faut s'assurer que la cause de l'inclinaison est bien seulement l'hétérogénéité du substrat. En effet, des isothermes mesurées sur une surface uniforme peuvent présenter des marches inclinées si le film adsorbé est surcritique. Il faut donc s'assurer que dans les conditions expérimentales de l'étude, la condensation du film adsorbée fait intervenir une transition de phase du premier ordre. D'autre part, les conditions opératoires doivent être bien contrôlées, il faut surtout éviter toute variation de température durant l'expérience.

Lorsque les surfaces sont très hétérogènes, comme cela est le cas pour de nombreux matériaux carbonés, le problème est complètement différent. Les isothermes sur de tels substrats ne présentent pas de marche, celles-ci sont caractérisées en terme de surface spécifique et de texture poreuse.

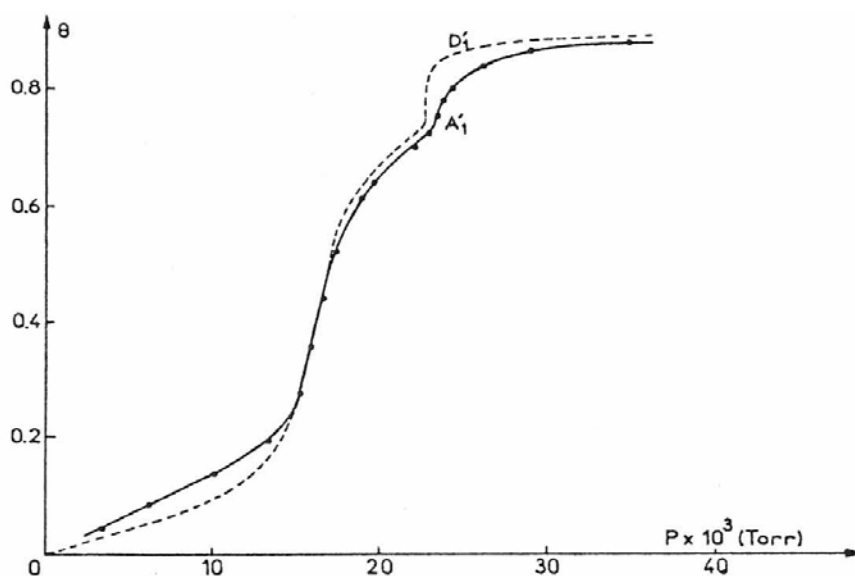


Figure I.5 : isothermes d'adsorption de krypton à 90 K sur graphite exfolié (trait en pointillés) et sur Papyex (trait continu)[Bockel *et al.*, 1982].

I.5.3. Mouillage complet et incomplet d'une surface par un adsorbat

I.5.3.1. Définition

En physisorption, le terme mouillage est utilisé pour désigner la façon avec laquelle l'adsorbat passe de l'état bidimensionnel à l'état tridimensionnel [Weber *et al.*, 1987]. Quand on augmente progressivement la pression P du gaz en équilibre avec le film, l'adsorbat finit par se condenser dans son état 3D sous la pression de vapeur saturante P_0 . Dans le cas de l'adsorption de molécules simples (gaz rares, méthane...) sur une surface uniforme, comme la face (001) du graphite, un grand nombre de couches monomoléculaires se forme à la suite de la première. On passe alors, d'une façon progressive, de l'état 2D à l'état 3D qui se forme sous la pression saturante P_0 ; le mouillage du substrat par l'adsorbat est alors dit complet. Mais, dans la plupart des cas, on a plutôt à faire à un mouillage incomplet, c'est-à-dire la formation d'un nombre limité de couches adsorbées ou des agrégats (cristallites ou gouttelettes suivant la température). Dans ce cas, la phase 3D ne se forme pas dans la continuité du film, mais elle croît vraisemblablement au voisinage des défauts de la surface. Cela peut s'expliquer par le fait que, pour certains adsorbats, la surface impose des structures 2D généralement différentes de celle d'un plan du cristal 3D, ce qui empêche celui-ci de se développer sur toute l'étendue du film.

I.5.3.2. Température de transition de mouillage

Les mesures réalisées pour différents couples adsorbat-substrat montrent qu'en physisorption le nombre maximal n de couches adsorbées à saturation, sous la pression de vapeur P_0 , peut varier avec la température. Un exemple typique est celui du couple éthylène-graphite [Menaucourt *et al.*, 1977] (figure I.6) qui présente la particularité suivante : n croît quand on élève la température, et ce de plus en plus rapidement pour devenir infini à 104 K (la courbe d'adsorption tend asymptotiquement vers la pression de vapeur saturante), où l'on passe d'un mouillage incomplet à un mouillage complet. Cette température est appelée température de transition de mouillage T_m . Dans l'exemple considéré, T_m est très proche de la température du point triple 3D:

$$T_m \approx T_t (3D)$$

D'autre part pour plusieurs couples adsorbat-adsorbant, il ne se forme aucune couche dense en-dessous d'une température donnée. C'est le cas du couple dioxyde de carbone-graphite pour lequel la première couche monomoléculaire ne se forme (dans un état dense) qu'au-dessus d'une centaine de kelvins [Terlain et Larher, 1983]. Ce seul exemple suffit à montrer que, lorsque l'on utilise la physisorption pour caractériser une surface solide, le film peut à priori recouvrir de façon très inégale les différents types de plages constituant la surface, certaines plages pouvant être recouvertes d'une monocouche compacte, alors que d'autres peuvent rester pratiquement nues.

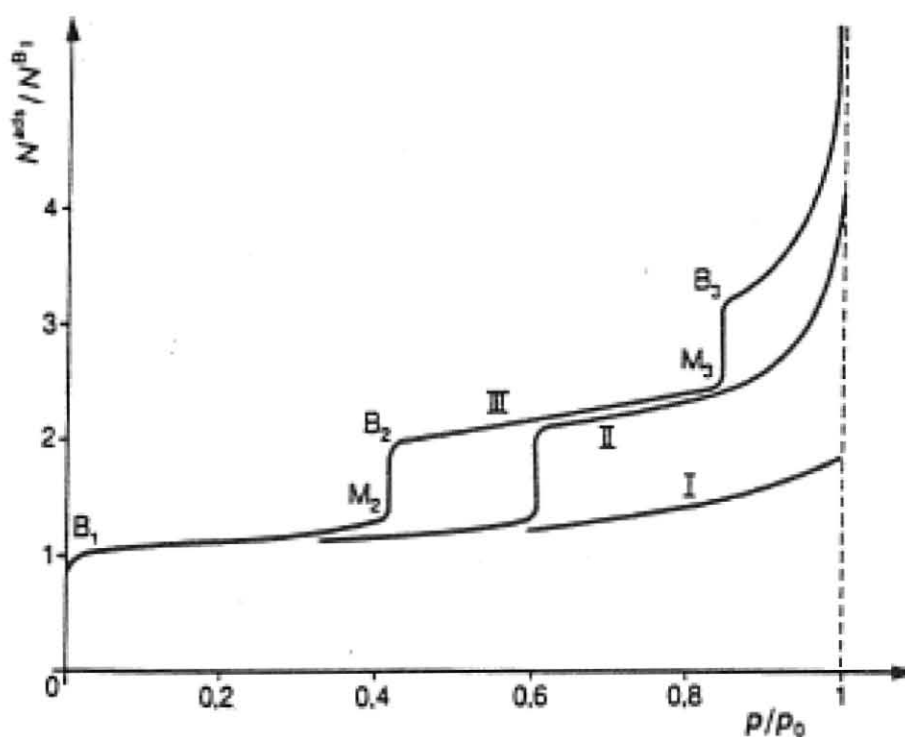


Figure I.6 : isothermes d'adsorption d'éthylène sur graphite à 77 K (I), 91 K (II) et 106 K (III). d'après Menaucourt et al., (1977).

I.5.3.3. Energies de condensation de couches monomoléculaires successives

Sur une surface homogène, la succession de couches distinctes démontre que l'énergie d'attraction du substrat agit bien au-delà de la première couche et décroît avec la distance à la surface. La position des marches est donc régie par l'énergie d'interaction gaz-solide en fonction de la distance à la surface ; elle diminue avec la formation des couches successives.

L'équation de Champion et Halsey (1953) est destinée à rendre compte de la forme des isothermes à marches. Chaque couche subit, dans certaines conditions de température, un changement de phase du premier ordre (partie « verticale » d'une marche). Cette équation traduit donc la croissance d'un cristal par couches successives à sous-saturation. Elle peut s'écrire sous la forme :

$$P/P_0 = [(\theta_n - \theta_{n+1}) / (\theta_{n-1} - \theta_n)] \exp[-E_n/RT + (w/RT)(2g_n\theta_n + 1)] \quad (*)$$

où :

P/P_0 : pression relative du gaz en équilibre avec la phase adsorbée

θ_n : taux de remplissage de la $n^{\text{ième}}$ couche

E_n : énergie potentielle d'une molécule dans la couche n

W : énergie d'interaction latérale de l'adsorbat rapportée à une mole

R : constante des gaz parfaits

g_n : paramètre introduit pour rendre compte d'un éventuel nombre limité de couches et pouvant varier de 0 à 1. Un nombre infini de marches correspondrait à une valeur de g_n égale à l'unité. Ce paramètre est constant pour un couple adsorbat-adsorbant donné.

Singleton et Halsey (1954) ont déduit de l'équation (*) une expression simple donnant la valeur de la pression relative P_n/P_0 de la partie verticale (ou du point d'inflexion) de la $n^{\text{ième}}$ marche, soit :

$$\ln P_n/P_0 = -E_n/RT + w(1-g_n)/RT \quad (**)$$

(on obtient cette relation en remplaçant dans l'équation (*) θ_n par 1/2, θ_{n-1} par 1 et θ_{n+1} par 0).

Si, comme le font les auteurs, on pose $E_n = E_1/n^3$ et on remplace g_n par une constante g , l'équation (**) s'écrit :

$$\ln P_n/P_0 = - E_1/n^3 RT + w(1-g)/RT$$

Notons que l'égalité $E_n = E_1/n^3$ repose sur deux hypothèses essentielles :

- 1- Les interactions adsorbat-adsorbat sont de type Lennard-Jones, dans ce cas et moyennant certaines approximations (solide d'épaisseur infinie considéré comme un milieu continu sans tenir compte de la nature discrète des atomes qui le composent), ces auteurs établissent que l'énergie potentielle d'une molécule située à une distance Z de la surface du solide varie comme $1/Z^3$ dans la mesure où Z est suffisamment grand pour que les forces répulsives soient négligeables devant les forces attractives.
- 2- Les distances séparant deux couches successives sont toutes égales à la distance entre la première couche à la surface de l'adsorbant.

Cette relation, bien que correspondant à une première approximation est bien vérifiée pour un grand nombre d'adsorbats sur le graphite [Thomy et Duval, 1970]. Ainsi sur la figure I.7, $\log_{10} P_n/P_0$ est représenté en fonction de $1/n^x$ pour le krypton et le xénon. Chaque courbe correspond à une valeur particulière de x . En accord avec l'équation précédente, la valeur de x pour lesquelles ces courbes apparaissent linéaires est 3 comme le montre la figure I.7.

Si l'adsorption donne lieu à des isothermes à marches, cette propriété permet, dans le cas où l'on ne connaît pas la nature des sites d'adsorption d'un substrat, de déterminer si les pressions de marche vérifient ou non cette loi en $1/n^3$. On peut alors en déduire si elles correspondent à des condensations successives sur un même type de site ou sur des sites de natures différentes.

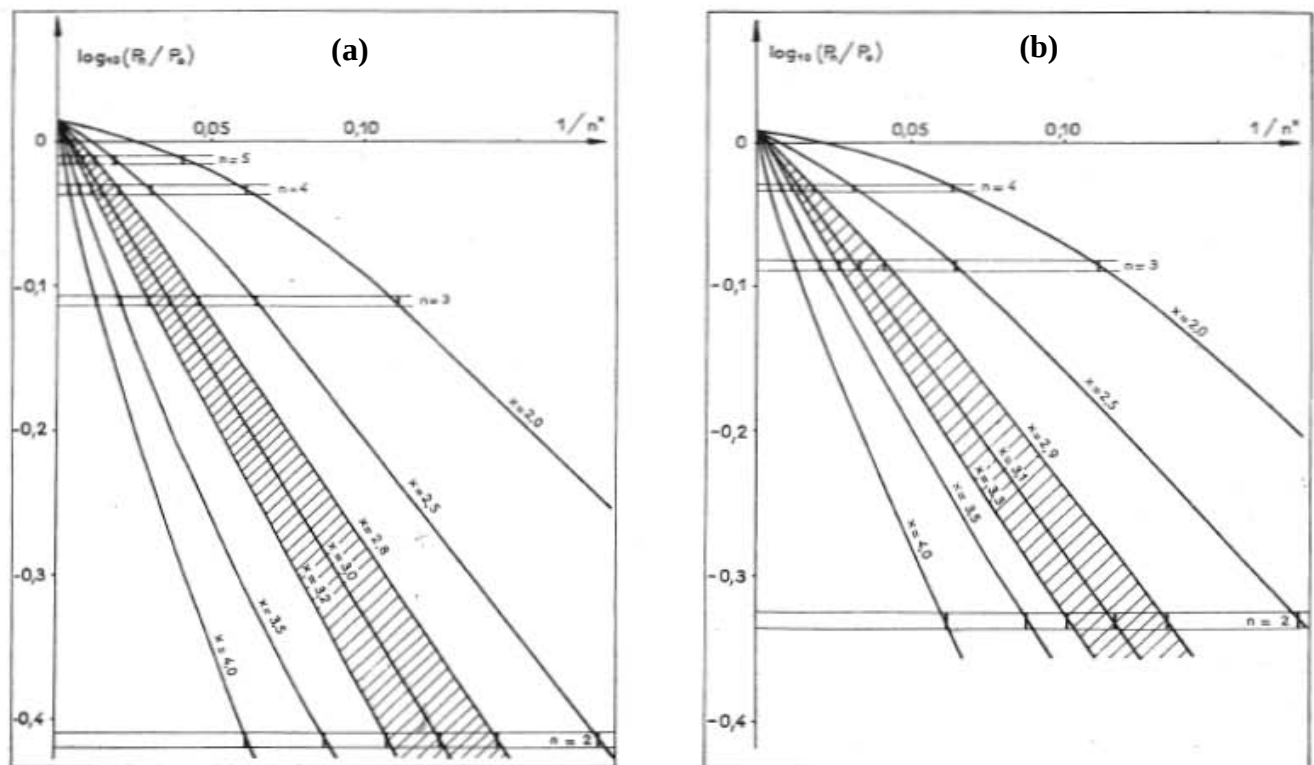


Figure I.7 : courbes $\log (P_n/P_0)= f(1/n^x)$ pour différents valeurs de x [Thomy et Duval,1970].
 (a) cas du krypton à 77.3 K
 (b) cas du xénon à 108.8 K.

I.6. Adsorption dans les matériaux poreux

D'une façon générale, un solide est considéré comme poreux si les irrégularités de sa surface sont plus profondes que larges. Nous rappelons que ces substrats sont classés suivants la taille des pores en trois catégories qui sont selon l'IUPAC :

les micropores : $\Phi < 2 \text{ nm}$

les mésopores : $2 \text{ nm} < \Phi < 50 \text{ nm}$

les macropores : $\Phi > 50 \text{ nm}$

où Φ est le diamètre moyen des pores.

La dimension des pores n'est pas le seul paramètre dont dépendent les propriétés d'adsorption dans les solides poreux. Leurs formes, et la façon dont ils sont imbriqués jouent également un rôle très important.

Le classement des pores en fonction de leurs dimensions est corrélé avec une distinction entre les deux principaux mécanismes de leur remplissage par adsorption. Le premier mécanisme est la condensation capillaire qui concerne les pores de plus grandes dimensions (mésopores et macropores) et qui se superpose à l'adsorption 2D. Il se traduit par l'observation, sur les isothermes d'adsorption-désorption, d'une boucle d'hystérèse (cf. figure I.1) située dans un domaine de pressions relatives importantes ($0,4 \leq P/P_0$). Celle-ci est observée principalement pour des solides mésoporeux. La boucle d'hystérèse est expliquée par un changement de forme du ménisque, interface liquide/gaz confiné, entre les phénomènes d'adsorption et de désorption. La condensation capillaire est la signature de l'existence d'une phase confinée liquide pour une température donnée à des pressions inférieures mais proches la pression de vapeur saturante de l'adsorbat. Les boucles d'hystérèses présentent des formes très variées qui dépendent de la texture poreuse du solide. L'analyse de la courbe de désorption, permet de déterminer la distribution des tailles des pores. Plusieurs méthodes sont disponibles, toutes fondées sur l'application de l'équation de Kelvin ($\ln(P/P_0) = V\gamma/rRT$ où : γ est la tension superficielle de l'adsorbat liquide, r est le rayon du pore supposé cylindrique). La plus utilisée est celle de Barret, Joyner et Halenda (BJH).

Dans le cas des micropores où les diamètres sont de l'ordre de quelques diamètres moléculaires de l'adsorbat, l'attraction des parois devient prépondérante vis-à-vis de l'énergie de cohésion du condensat qui ne peut plus se former. Les pores sont alors remplis suivant un mécanisme différent par un fluide dont la texture dépend des interactions avec les parois. Ce remplissage se produit aux faibles pressions relatives ($P/P_0 < 0.01$). On peut donc comprendre pourquoi la détermination de l'air spécifique par la méthode BET conduit à des valeurs anormalement élevées (de l'ordre de $3000 \text{ m}^2/\text{g}$) dans le cas des charbons actifs. Ces valeurs reflètent plutôt une capacité d'adsorption volumique qu'une aire effective.

I.7. Les principales techniques d'étude de l'adsorption

Nombreuses sont les techniques employées dans l'étude de la physisorption et particulièrement de la caractérisation thermodynamique et structurale des films adsorbés. Afin de ne pas nous écarter de notre sujet principal, nous ne donnons ici qu'une revue succincte des techniques les plus répandues.

I.7.1. Les techniques volumétriques

La plus classique des techniques d'étude de l'adsorption est la technique volumétrique. Elle consiste à mesurer, à température constante, la quantité adsorbée en fonction de la pression d'équilibre de la phase gazeuse. Comme déjà mentionné, la courbe obtenue est appelée isotherme d'adsorption. Quand le gaz est introduit par incréments successifs, la méthode est dite statique ; elle nécessite l'attente de l'équilibre entre deux mesures. Une autre méthode, dans laquelle le gaz est introduit d'une façon continue est dite dynamique ; le gaz balaye le substrat avec un débit constant et suffisamment faible pour permettre à l'équilibre de s'établir à chaque instant. On enregistre en fonction du temps la variation de la pression et de la courbe ainsi obtenue, on peut déduire l'isotherme proprement dite.

Ces techniques permettent la caractérisation des surfaces en termes d'aires spécifiques et de texture poreuse et également la mesure des grandeurs thermodynamiques relatives aux phases adsorbées.

I.7.2. La microcalorimétries d'adsorption

La technique calorimétrique est une technique de caractérisation globale. Elle permet un accès direct aux grandeurs thermodynamiques, en particulier les chaleurs d'adsorption et dans certains cas la nature et l'ordre des transitions de phases. Le gaz est mis en contact avec l'échantillon de façon continue et à débit très faible pour que l'équilibre entre la phase gazeuse et la phase adsorbée soit maintenu tout au long de l'expérience. On mesure alors la quantité de chaleur dégagée en fonction de la quantité adsorbée.

I.7.3. L'ellipsométrie

C'est une méthode optique basée sur le changement de l'état de polarisation de la lumière après réflexion sur une surface plane avant et après modification de cette dernière. Elle présente l'avantage de pouvoir être utilisée dans un large domaine de pression et permet la caractérisation thermodynamique des films adsorbés, même à faibles taux de recouvrement.

I.7.4. Les techniques de diffraction

Ces méthodes donnent un accès direct à la structure et à la nature des phases physisorbées. Leur principe est fondé sur la détermination des spectres de diffraction avant et après la mise en contact du substrat avec l'adsorbat. La différence entre les deux spectres est attribuée à la diffraction propre au film adsorbé, ce qui permet le suivi de l'évolution structurale de la phase adsorbée durant le processus d'adsorption.

La diffraction des rayons X et des neutrons permettent à partir de la position et la largeur des pics de diffraction de déterminer dans certains cas :

- les paramètres de la maille cristalline 2D,
- la configuration des molécules dans la maille,
- les dimensions du solide cristallin qui diffracte.

Les neutrons ne perturbent pas les films adsorbés en raison de leurs faibles interactions avec la matière et permettent de travailler dans des domaines de pressions très étendues car ils

sont moins sensibles à la pression qui environne l'échantillon. En plus de l'étude de la structure des films adsorbés, la diffraction des neutrons permet également la mesure de leurs propriétés dynamiques et ainsi l'étude de la mobilité des molécules de l'adsorbat. En revanche, elle présente quelques inconvénients. D'abord, le faible rapport entre le signal dû à la couche adsorbée et celui provenant du substrat et du bruit de fond, ce qui entraîne des temps de comptage pouvant durer plusieurs heures nécessitant ainsi le maintien des conditions opératoires pendant toute cette période.

La diffraction des électrons fournit des renseignements sur l'orientation relative du substrat et de l'adsorbat et permet aussi de déterminer son mode de croissance (film 2D ou cristallites 3D). Elle ne peut être utilisée que pour des pressions inférieures à 10^{-4} Torr.

La diffraction des atomes d'hélium, moins utilisée que les précédentes, donne des informations sur le champ d'énergie potentielle avec lequel l'atome diffusé interagit et permet d'étudier les transitions de phases 2D, les transitions ordre-désordre et donc la détermination des diagrammes de phases de l'adsorbat sur un monocristal.

I.7.5. La désorption à température programmée (TPD)

Le substrat est mis en contact avec un ou plusieurs gaz. La température de la cellule est augmentée progressivement et la quantité de gaz désorbé est mesurée en fonction de la température à l'aide d'un spectromètre de masse. Cette technique permet d'estimer les énergies d'adsorption et elle est fréquemment utilisée dans l'étude des espèces chimisorbées.

I.7.6. La thermogravimétrie

Cette technique est très répandue pour l'étude de l'adsorption de molécules organiques. Le tracé de l'isotherme consiste à mesurer la masse de gaz ou de vapeur fixée sur l'adsorbant à l'aide d'une thermobalance, pour différentes valeurs croissantes de pression jusqu'à la saturation.

I.7.7. Simulation numérique

Les techniques de simulation numérique utilisent une description simplifiée des interactions de l'adsorbat et de l'adsorbant couplée à une description géométrique de l'adsorbant. Les potentiels d'interaction décrivant l'interaction entre deux molécules d'adsorbat ou entre une molécule d'adsorbat et le substrat sont souvent calculés à partir du potentiel de Lennard-Jones. A ce potentiel, peuvent s'ajouter des termes rendant compte des propriétés spécifiques de l'adsorbat et du substrat. Les méthodes les plus utilisées sont la méthode Monte Carlo Grand Canonique (MCGC) et la dynamique moléculaire.

Les méthodes de modélisation numérique présentent un grand intérêt dans la mesure où elles permettent de confronter les résultats obtenus avec les résultats expérimentaux. On peut ainsi vérifier l'exactitude des modèles théoriques et les utiliser par la suite comme base de départ pour des calculs fondés sur des modèles de plus en plus réalistes.

I.7.8. Autres techniques d'étude de l'adsorption

L'adsorption est étudiée également par d'autres techniques comme, par exemple, la spectroscopie Infra-Rouge, la microscopie à force atomique (AFM) ou encore la résonance magnétique nucléaire (RMN). Elles sont utilisées pour des couples adsorbat-sustrats particuliers et souvent en compléments aux autres techniques.

CHAPITRE II

Structure et synthèse des nanotubes de carbone

II.1. Structure et organisation des nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone sont des macromolécules carbonées dont la forme se caractérise par une structure tubulaire de dimension nanométrique. Leur diamètre varie de 0.6 nm à environ 200 nm tandis que leurs longueurs peuvent atteindre plusieurs dizaines de microns (voire plus). Ils se caractérisent aussi par leur « cristallinité », leur structure étant intimement liée à celle du graphite. En effet, un nanotube est un enroulement d'un plan de graphène qui est lui-même constitué d'un réseau régulier d'hexagones. Les nanotubes de carbone sont généralement fermés à leurs extrémités.

L'enroulement du feuillet de graphène peut être représenté par un vecteur auquel correspondent deux indices entiers notés n et m (indices de Hamada) [Hamada *et al*, 1992]. Le réseau de graphène se définit à l'aide des deux vecteurs de base $\vec{a}_1$ et $\vec{a}_2$ formant entre eux un angle de 60° . L'ensemble des vecteurs de Bravais se construira donc à l'aide de l'ensemble des paires (n,m) comme $\vec{R} = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$. Le feuillet de graphène est transformé en nanotubes en l'enroulant de façon à ce que les points $(0,0)$ et (n,m) se superposent (figure I.8). On définit alors θ comme étant l'angle d'hélicité qui permet de classer toutes les configurations possibles en trois groupes :

Chaise « armchair » pour $\theta = 30^\circ$

Zigzag pour $\theta = 0^\circ$

Chiral pour $0 < \theta < 30^\circ$

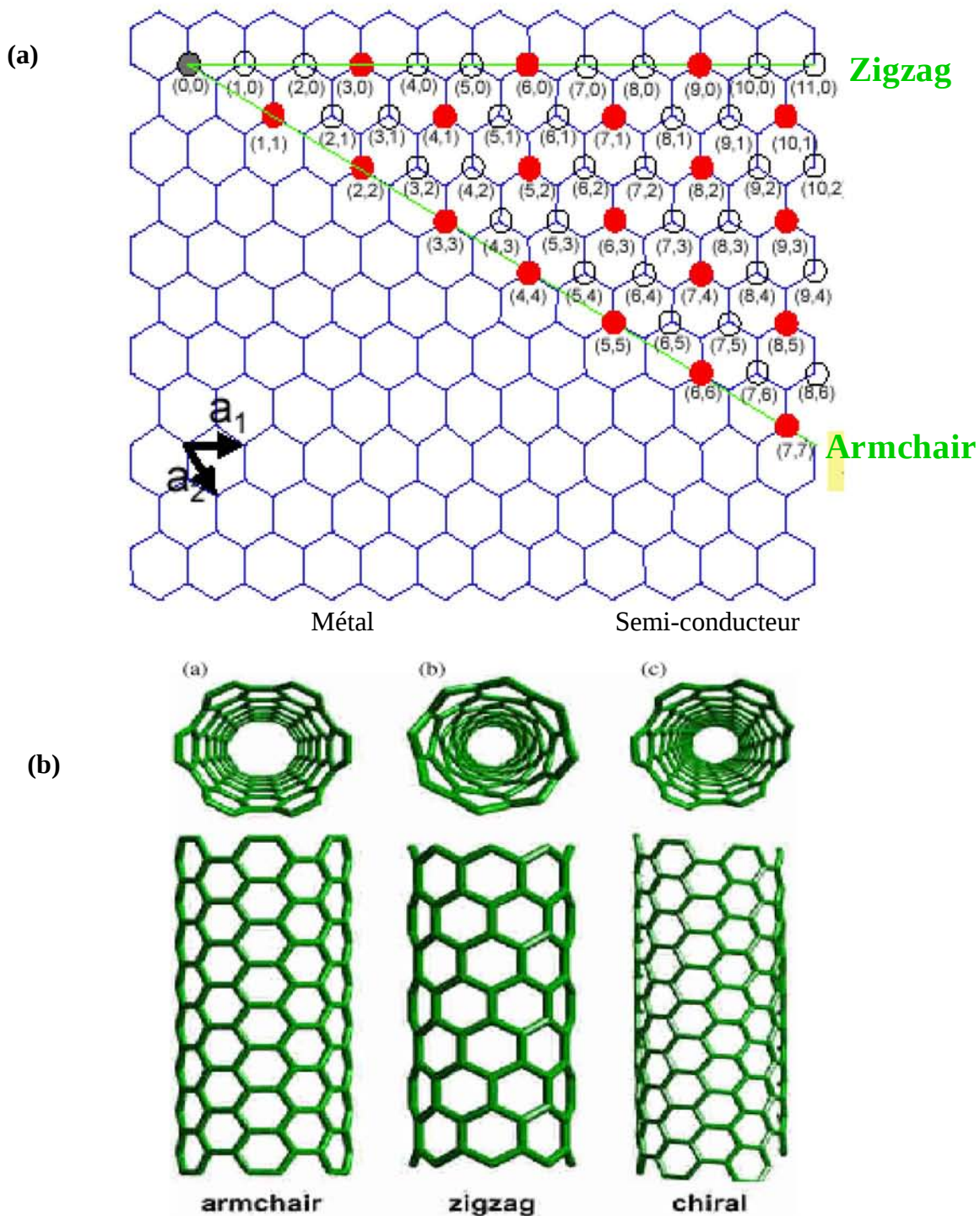


Figure I.8 : (a) représentation d'un feuillet de graphène. Les vecteurs a_1 et a_2 sont des vecteurs unitaires du réseau bidimensionnel. Les coordonnées des points du réseau permettent de distinguer les différentes configurations ainsi que les propriétés électriques des nanotubes.

(b) représentation schématique des trois configurations possibles des nanotubes.

Les nanotubes de carbone s'auto-organisent en deux configurations différentes selon les conditions de synthèse. La première structure schématisée sur la figure I.9 consiste en l'emboîtement de tubes les uns dans les autres. Il s'agit de nanotubes multi-parois ou *MWNTs* (Multi-walled carbon nanotubes) dont les caractéristiques tels que la répartition des diamètres, le nombre de parois ainsi que la longueur dépend des conditions de synthèse. Ces paramètres sont très hétérogènes au sein d'un même échantillon. En ce qui concerne les nanotubes monoparois ou *SWNTs* (Single-walled carbon nanotubes) constitués d'une seule paroi, les NTC s'assemblent en faisceaux de plusieurs dizaines de tubes, de façon compacte et forment un arrangement périodique de symétrie triangulaire. Contrairement aux *MWNTs*, la répartition des diamètres des tubes dans un faisceau de monoparois est relativement étroite. La distance séparant deux tubes adjacents dans un faisceau de *SWNTs* et celle séparant des parois d'un même tube multiparois sont voisines de la distance entre deux plans de graphène dans le graphite soit 0.34 nm. Cela signifie que malgré la structure tubulaire des NTC, la nature des interactions inter-planaires et intermoléculaire restent très voisines de celles dans le graphite. La fermeture des tubes est réalisée grâce à la présence de certains 'défauts' qui sont des pentagones permettant de transformer le plan en cône.

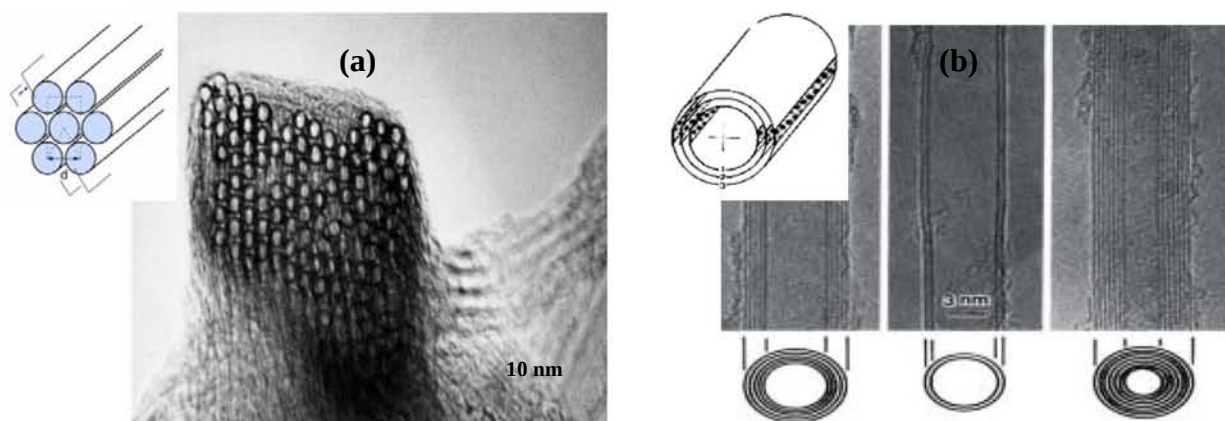


Figure I.9 : photo de microscopie MET de (a) faisceau de nanotubes monoparois et (b) nanotubes multiparois [Iijima, 1991].
Les encarts indiquent leurs représentations schématisées respectives.

II.2. Principales techniques de synthèse

Il existe diverses techniques de synthèse des nanotubes de carbone. Elles se sont développées et diversifiées ces dernières années, dans le but d'une production à plus grande échelle et afin d'obtenir des tubes de structure bien définie avec un taux d'impuretés le plus faible possible. Cependant, malgré les avancées réalisées dans ce domaine, une méthode optimale permettant d'obtenir des NTC propres avec les caractéristiques souhaitées est loin d'être acquise.

D'une façon générale, ces techniques peuvent être classées en deux catégories : (1) les techniques à hautes températures, produisant la sublimation du carbone sous une pression de gaz inerte et (2) les techniques à moyennes températures, qui sont basées sur la décomposition d'hydrocarbures dans un processus plus lent.

II.2.1. Les techniques de synthèse à hautes températures

II.2.1.1. L'arc électrique

Cette technique a été utilisée initialement pour synthétiser des fullerènes. Son principe est basé sur une décharge électrique générant un fort courant entre deux électrodes en graphite sous un gaz inerte (He ou Ar) (figure I.10). Des températures élevées sont générées permettant la sublimation du carbone et la création d'un plasma chaud. Une partie des atomes de carbone se condense et forme un dépôt contenant les nanotubes autour de la cathode. Les conditions de synthèse sont optimisées pour obtenir les meilleurs rendements en nanotubes. En dessous de 100 Torr, la formation des fullerènes est favorisée. Des MWNTs sont synthétisés en fixant la pression régnant dans le réacteur à 500 Torr. Quand les électrodes sont constituées de graphite pur, on obtient exclusivement des MWNTs. En revanche, si le cœur d'une des électrodes est rempli par des agrégats de catalyseurs tel que le fer ou le cobalt, des nanotubes monoparois sont alors synthétisés [Journet et Bernier, 1998]. D'autre part, la nature du gaz utilisé dans le réacteur influe à la fois sur le rendement et sur la structure des nanotubes synthétisés. En effet, l'utilisation de l'argon permet de synthétiser des nanotubes de diamètres inférieur à ceux synthétisés sous hélium [Journet, 1998]. La technique de l'arc électrique permet la synthèse de quantités relativement importantes de nanotubes ayant un

haut degré de cristallinité, mais son grand inconvénient est la présence d'une quantité importante d'impuretés constituées de particules carbonées et catalytiques. Par ailleurs, cette méthode est peu adaptée à une production en continu.

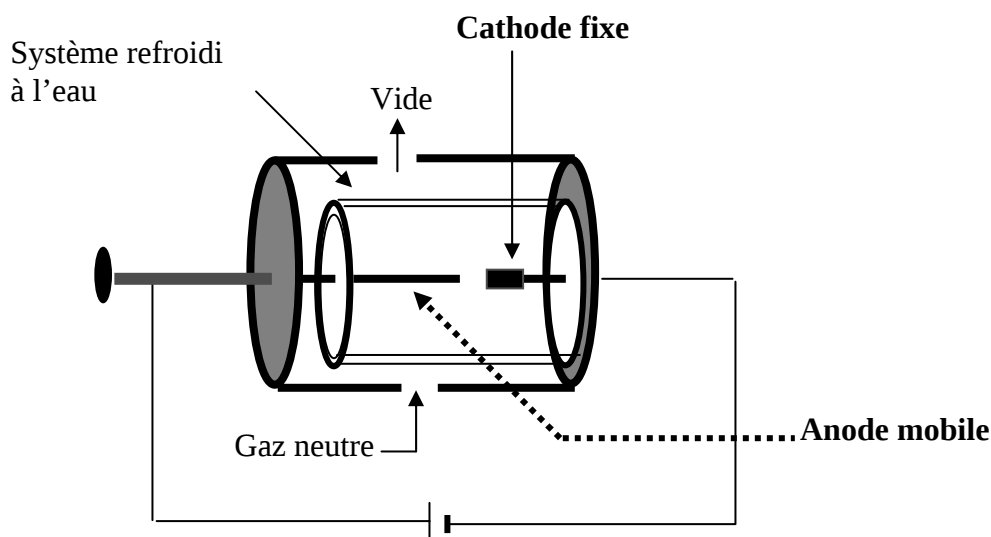


Figure I.10 : représentation schématique de la méthode de l'arc électrique.

II.2.1.2. L'ablation laser

L'ablation laser (Figure I.11) fut historiquement la première technique permettant la synthèse des fullerènes. Elle est basée sur l'évaporation d'une cible en graphite par un faisceau laser. La cible est placée dans un four dont la température est maintenue fixe durant l'expérience. Les produits sont entraînés par un flux de gaz neutres vers une zone refroidie où ils sont collectés. Les MWNTs obtenus sont relativement courts (300 nm de longueur) comparés à ceux obtenus par l'arc électrique. Cette technique est généralement utilisée pour la synthèse de nanotubes monoparois qui sont obtenus quand la cible est imprégnée d'une faible quantité de catalyseurs (métaux de transition). Les tubes obtenus forment des faisceaux de 5 à 20 nm de diamètre contenant entre 100 et 500 tubes. Cette technique a l'avantage de produire des quantités importantes de nanotubes de structure régulière et bien cristallisés, par contre elle est très coûteuse et les produits sont très impurs.

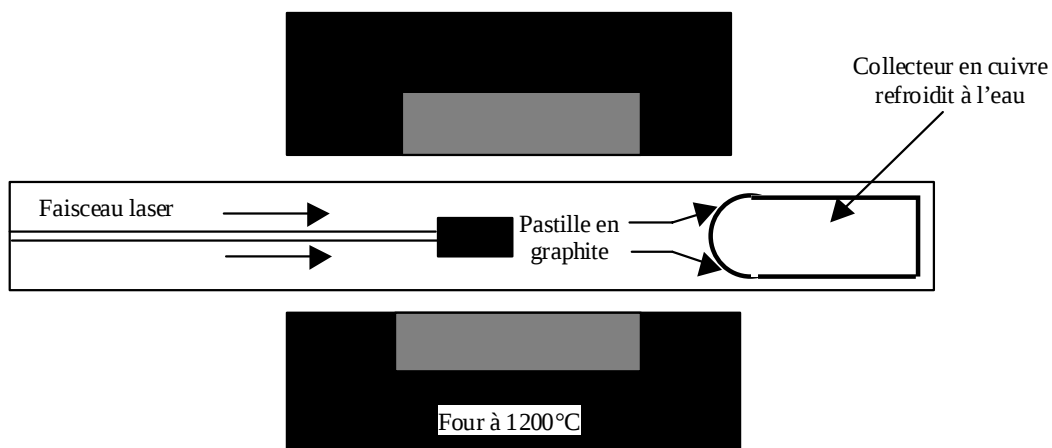


Figure I.11 : représentation schématique de la méthode de l'ablation laser.

II.2.1.3. La technique solaire (figure I.12)

Le rayonnement solaire est concentré à l'aide d'un miroir parabolique sur une cible en graphite placée dans un four sous atmosphère inerte. Les températures atteintes permettent la sublimation du graphite [Laplaze *et al*, 1998]. Le carbone évaporé se condense ensuite en donnant lieu à plusieurs structures carbonées en plus des nanotubes dont la proportion et la structure dépend fortement des conditions expérimentales telle que la pression de l'argon ou de l'hélium.

rayonnement solaire

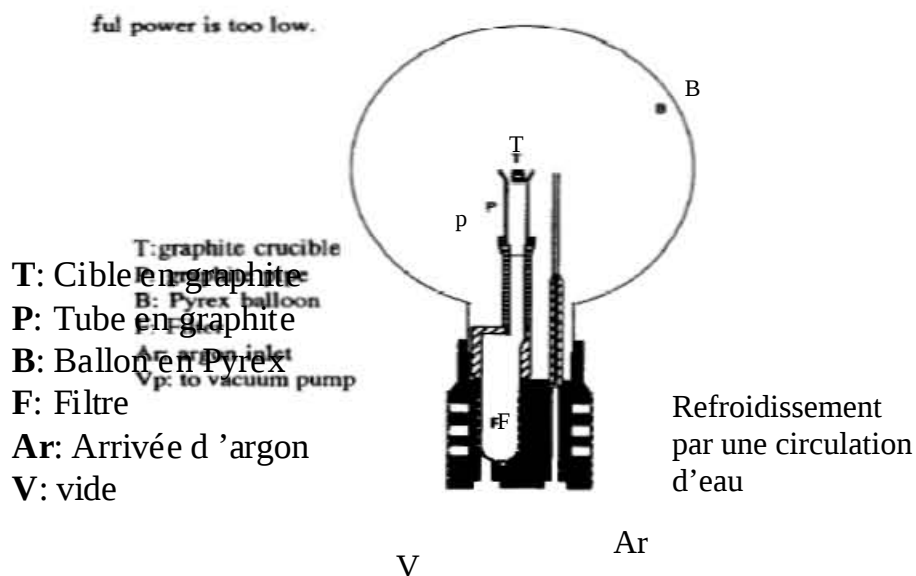


Figure I.12 : représentation schématique du montage de synthèse des nanotubes par la méthode solaire utilisée par l'IMP-CNRS Odeillo [Laplaze et al., 1998].

II.2.2. Les techniques de synthèse à moyennes températures

Le principe de ces techniques consiste à décomposer un hydrocarbure, qui constitue la source de carbone, à la surface de particules d'un catalyseur métallique dans un four porté à une température comprise entre 500 et 1100 °C selon la nature du gaz [Journet et Bernier, 1998].

Cette technique était utilisée depuis plusieurs années dans la synthèse des fibres de carbone. Elle a été adaptée à la synthèse des nanotubes de carbone multiparois par décomposition catalytique d'acétylène sur des particules de fer à 700°C [Yacamàn et al., 1993].

Cette technique présente l'avantage d'être moins coûteuse et plus facile à mettre en œuvre. Elle permet surtout la production de grandes quantités de nanotubes avec une gamme de diamètres assez large. Les quantités et les caractéristiques des nanotubes produits dépendent de plusieurs paramètres de la réaction : le catalyseur, le support, la température et la durée de la réaction. Les méthodes de synthèse fondées sur la décomposition d'hydrocarbures peuvent être classées en deux catégories : les méthodes produisant des NTC non organisées (enchevêtrées) et celles permettant la synthèse de tubes alignés.

II.2.2.1. Synthèse de nanotubes non organisés

Fondée sur la décomposition catalytique d'un gaz (hydrocarbures ou CO) sur un catalyseur supporté, cette technique comprend plusieurs étapes. D'abord, la préparation du précurseur qui se fait généralement par imprégnation en phase liquide du support par un sel métallique (acétate ou nitrate) ou par adsorption ionique à pH contrôlé [Fonseca *et al.*, 1996]. Il doit satisfaire à certaines exigences concernant notamment l'homogénéité et la taille des sites actifs [Gaucher, 1999]. Vient ensuite l'étape de l'activation du catalyseur qui se fait par réduction du précurseur catalytique et permet ainsi la génération de sites actifs. Le précurseur est ensuite exposé à un flux du gaz (constituant la source de carbone), à une température comprise entre 500 et 1100°C selon la nature du gaz [Journet et Bernier, 1998].

Les supports de catalyseur utilisés sont de nature très variés. Hernadi *et al.*, 1996 ont utilisé différentes zéolithes : NaY, HY, ZSM-5 imprégnés par de l'acétate de fer et de l'acétate de cobalt. La silice est également utilisée comme support sur lequel de l'acétate de cobalt est déposée par adsorption ionique à pH contrôlé [Fonseca *et al.*, 1996]. Le précurseur est ensuite calciné à 450°C pendant 4,5 h, la décomposition de l'acétylène est réalisée à 700°C. Cette méthode permet la synthèse de quantités relativement importantes de nanotubes. Selon Gaucher (1999) on obtient les meilleurs rendements (600 mg de produit pour 1 g de catalyseur utilisé) avec 10% de Co en masse avec une température de décomposition de 900°C pendant 30 minutes.

Des nanotubes multiparois de bonne qualité (proportion élevée de nanotubes et faible distribution des diamètres) ont été produits en utilisant comme précurseur, une solution solide Ni-MgO obtenue à partir d'un mélange de nitrate de nickel et de magnésium dans une solution acide. Le précurseur est obtenu après calcination sous air à 973 K pendant 5 h [Chen *et al.*, 1997]. Le même procédé permet de préparer une solution solide à base de cobalt (Co₃O₄-MgO) [Soneda *et al.*, 2002].

En utilisant la décomposition d'acétylène sur la solution solide Co_xMg_(1-x)O [Delpeux *et al.*, 2002] et contrairement aux autres procédés CCVD, il n'est pas nécessaire de pré-réduire le précurseur catalytique. En effet, l'hydrogène issu de l'acétylène sert à réduire et donc à produire des petites particules de cobalt supportées sur le mélange des oxydes au fur et à mesure de l'avancement de la réaction. La décomposition se fait à basses températures (entre 500 et 600 °C) ce qui permet d'éviter la coalescence des particules catalytiques. Un traitement à l'acide chlorhydrique à 80° C pendant 12 h permet de dissoudre le support. A partir d'un

gramme de précurseur catalytique, 4 g de MWNTs sont produits. Ces nanotubes possèdent une distribution de diamètres relativement étroite (entre 15 et 20 nm).

Malgré les avantages de la facilité de mise en œuvre et des quantités produites, les techniques CCVD décrites précédemment présentent plusieurs inconvénients : enchevêtrement des tubes, dispersion des diamètres qui constituent un véritable obstacle aux éventuelles applications technologiques tels que les systèmes de filtration ou de capteur de gaz.

II.2.2.2. Synthèse de nanotubes alignés

Plusieurs techniques (CVD et CCVD) ont été développées dans le but d'obtenir des tubes alignés et idéalement de diamètres réguliers et contrôlés. Ces techniques utilisent généralement des matériaux poreux. Ainsi une méthode fondée sur la décomposition CVD sur une membrane Al_2O_3 préparée par anodisation d'une plaque d'aluminium a été développée [Kyotani *et al.*, 1996], elle est désignée la méthode de la membrane anodique poreuse (MAP).

La synthèse se fait en deux étapes (figure I.13) :

La préparation de la membrane poreuse se fait à partir d'une plaque d'aluminium commerciale (pureté 99.99%). La plaque est oxydée dans de l'acide sulfurique en appliquant une tension de 20 V pendant 2h. Les canaux ainsi créés possèdent un diamètre avoisinant les 30 nm [Kyotani *et al.*, 1996]. Ensuite, la membrane est placée dans un réacteur en quartz à 800°C sous atmosphère d'azote. Un flux de propylène (20.5% dans N_2) est conduit à travers le réacteur permettant la décomposition du carbone sur les parois internes des canaux de la membrane poreuse. Le support (alumine) est alors dissout par un simple traitement à l'acide fluorhydrique. La partie non soluble est constituée de nanotubes multiparois alignés, maintenus ensemble par une fine couche de carbone. Ces tubes sont ouverts à leurs extrémités et possèdent un assez grand diamètre interne comparés aux MWNTs obtenus par les techniques CCVD.

Cette méthode présente plusieurs avantages :

* Le diamètre et la longueur des canaux dépendent de la tension et du temps d'oxydation, offrant la possibilité de contrôler leurs dimensions.

* Le nombre de parois et donc le diamètre interne dépend du temps de la réaction de décomposition de l'hydrocarbure.

* Si la synthèse est réalisée sans catalyseur, l'alumine poreuse agit à la fois comme support et comme catalyseur et aucun traitement de purification n'est donc nécessaire.

* Les tubes synthétisés sont droits et alignés et peuvent être dispersés.

Les inconvénients de la technique concernent la qualité des nanotubes produits. D'une part, les nanotubes possèdent une structure en branches [Sui *et al.*, 2002] (figure I.14) qui est due à la structure de l'alumine poreuse. D'autre part, plus le diamètre des pores est petit, plus l'état de surface des nanotubes est mauvais, et jusqu'à présent la technique n'a pas permis de synthétiser des tubes de très faibles diamètres (inférieurs à 20 nm).

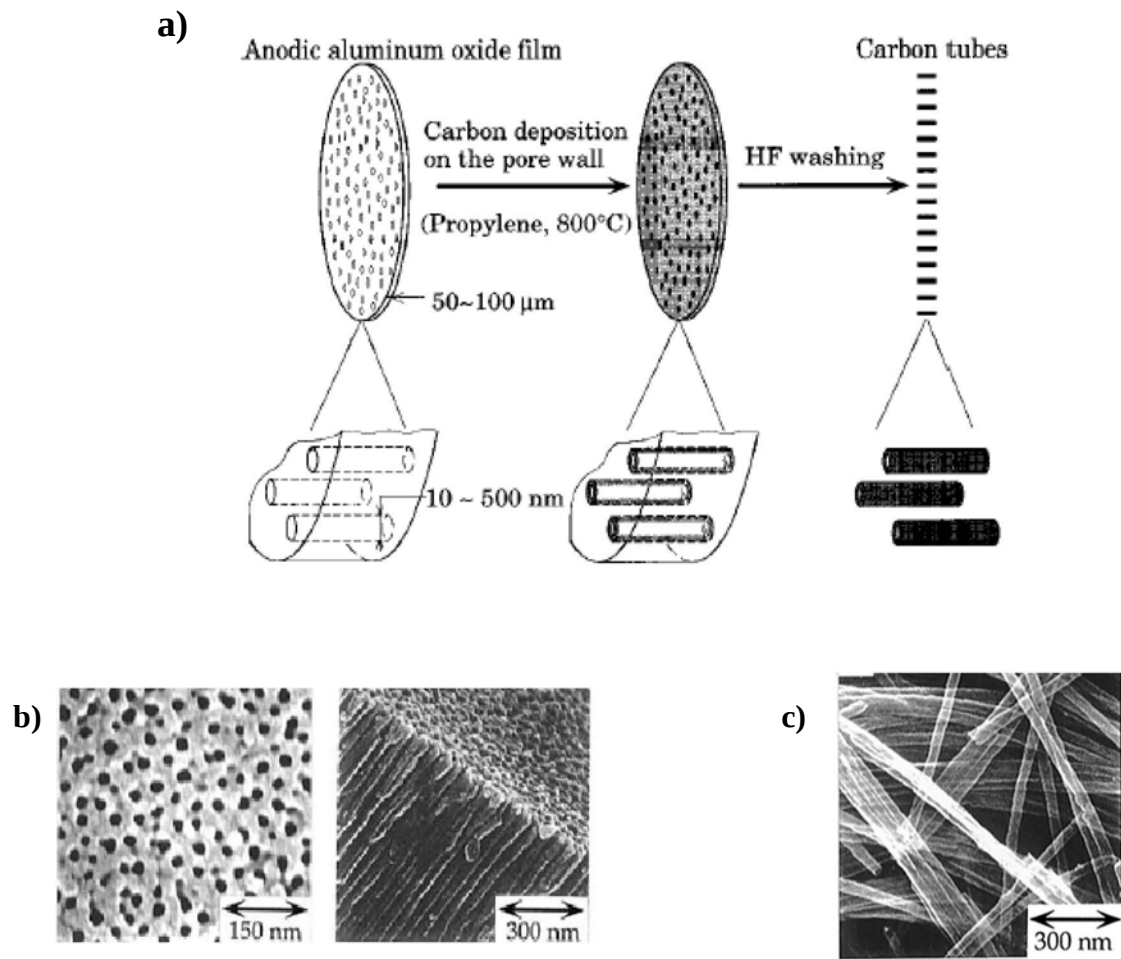


Figure I.13: a) représentation schématique de la méthode MAP

b) images MEB de la membrane d'alumine poreuse

(gauche : surface, droite : section), diamètres des canaux = 30 nm.

c) image MEB des nanotubes obtenus.

(D'après Kyotani et al., 1996)

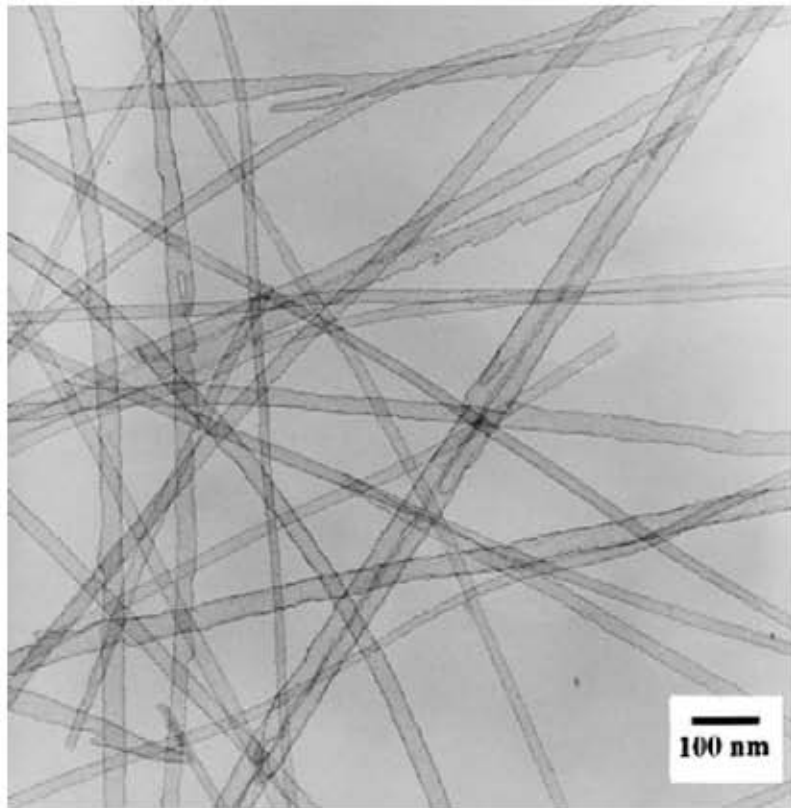


Figure I.14 : images MET montrant la structure en branches de nanotubes de carbones synthétisés par décomposition d'acétylène sur une membrane d'alumine poreuse. Image d'après [Sui et al., 2002].

Une autre méthode de production de tubes alignés par CVD a été rapportée par Mayne *et al.* (2001), qui est fondée sur la pyrolyse d'un aérosol issu d'un mélange toluène férrocène (figure I.15). La synthèse est effectuée à 800 °C ou à 950 °C, l'argon est utilisé comme gaz vecteur à flux élevé permettant la génération de l'aérosol. Le diamètre externe des MWNTs obtenus varie entre 10 et 200 nm tandis que la longueur varie entre 30 et 130 μm .

Singh *et al.*, (2002), ont démontré l'efficacité de cette technique pour le contrôle des diamètres, de la longueur et de l'alignement des nanotubes produits en variant les paramètres de réaction. Ainsi, à 590 °C, le diamètre moyen des nanotubes produits est de 16 nm alors qu'à 760°C, le diamètre moyen est de 45 nm. D'autre part, et d'après ces auteurs, la distribution des diamètres augmente avec la température et avec la concentration en férrocène. La longueur des tubes quant à elle dépend de la durée de réaction.

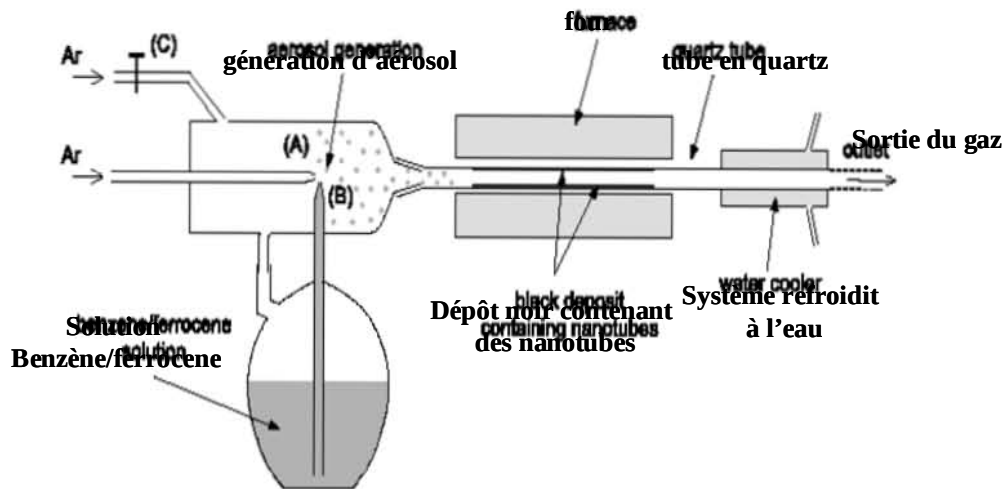


Figure I.15 : représentation schématique de la méthode de pyrolyse d'aérosol (d'après Mayne et al. (2001)).

Des nanotubes alignés ont été également synthétisés par décomposition d'un mélange ferrocène/xylène à 800 °C sur une couche mince ($e = 10\text{-}100\text{ nm}$) de nickel, lithographiée sur une plaque en silicium en présence de particules de fer [Wei et al., 2000]. Le film de Ni est soulevé par les tubes qui croissent perpendiculairement au substrat.

II.2.3. Synthèse de nanotubes hétéroatomiques

II.2.3.1. Les nanotubes de nitrure de bore

La parenté entre la structure du graphite et celle du nitrure de bore BN hexagonal a inspiré la synthèse de structures tubulaires à base d'atomes de bore et d'azote. Des calculs de structure électronique révélant la stabilité des nanotubes de nitrure de bore et des propriétés électroniques différentes de celles des nanotubes de carbone ont suscité un effort de recherche considérable dans le but d'aboutir à la synthèse de ces nanotubes. Les méthodes de synthèse s'inspirent de celles utilisées pour obtenir les nanotubes de carbone. Ainsi, la technique de l'arc électrique a été utilisée, elle s'est heurtée à quelques difficultés liées au fait que le BN pur est fortement isolant. Afin de palier à ce problème, des électrodes en borure d'hafnium (HfB_2) (matériau conducteur) ont été utilisées sous atmosphère d'azote [Loiseau et al., 1998].

Les nanotubes de BN synthétisés présentent un nombre restreint de feuillets entre 1 et 10 et beaucoup de ces nanotubes sont mono- et biparois. Les analyses par METHR montrent que les tubes sont bien cristallisés. Les nanotubes de BN obtenus présentent une homogénéité chimique quasi-parfaite (B : N = 1) selon les analyse EELS. Saito et Maida (1999) ont utilisé la même technique mais avec des électrodes en ZrB_2 sous atmosphère d'azote (99.99%), les tubes obtenus ont des diamètres qui varient entre 3 et 30 nm. Cumings et Zettl (2000) ont développé un procédé sélectif de production de nanotubes de BN biparois fondé sur l'utilisation de deux électrodes en Bore avec 1% de Co et de Ni. La décharge électrique se fait sous azote à 380 Torr. D'autres techniques ont permis la synthèse de nanotubes de BN dont le broyage d'une poudre de nitrure de bore suivi d'un chauffage à 1300 °C sous un flux d'azote [Chen^a *et al.*, 1999].

II.2.3.2. Les nanotubes BN-C

Des nanotubes composites comportant des parties BN et C ont été obtenus par la méthode de l'arc électrique en séparant la source de carbone et de BN [Suenaga *et al.*, 1999]. L'anode était en HfB_2 et la cathode en graphite. Parmi plusieurs nanostructures obtenues, des nanotubes multiparois ont été observés. Ils sont constitués de tubes de BN pur et de carbone pur emboîtés de façon alternée (structure en sandwich).

II.3. Purification des nanotubes de carbone

Les nanotubes produits par les différentes techniques ne sont pas purs, ils coexistent toujours avec des impuretés dont la nature et la proportion dépendent de la méthode de synthèse. Ces impuretés constituent un sérieux obstacle à la caractérisation des propriétés des nanotubes et à toutes éventuelles applications. De nombreux procédés de purification ont été développés afin d'éliminer :

- Les entités carbonées (carbone amorphe et particules graphitiques)
- Le support de catalyseur dans le cas des méthodes CCVD.
- Les particules catalytiques.

II.3.1. Elimination des particules carbonées

Ces impuretés sont constituées de carbone amorphe ou de particules graphitiques issus de la réaction de synthèse. Les particules de grandes tailles sont éliminées par les techniques classiques de séparation telles que la filtration ou la centrifugation. Les particules de tailles nanométriques sont en revanche difficiles à supprimer. Des techniques d'oxydation en phase gazeuse à haute température (air [Colomer *et al.*, 1999], CO₂ [Tsang *et al.*, 1993] ou en phase liquide (KMnO₄/H₂SO₄ [Colomer *et al.*, 1999]) ont été proposées. Les nanoparticules carbonées, en raison de leur petite taille comparable à celle des nanotubes, disparaissent d'abord au cours de la réaction d'oxydation. Les conditions de réaction, principalement la température et le temps de l'oxydation, ont été donc optimisées. Selon Colomer *et al.* (1999), des nanotubes *purs* sont obtenus après oxydation sous air à 500°C pendant 210 mn. L'analyse thermogravimétrique a été utilisée pour déterminer la température et le temps de réaction pour effectuer une oxydation sélective des particules carbonées [Chen *et al.*, 2002]. Les meilleurs rendements sont obtenus à 510°C pendant 60 mn d'après ces auteurs. On peut donc conclure que les conditions optimales dépendent fortement des nanotubes utilisés.

II.3.2. Elimination du support et des particules catalytiques

Les supports de catalyseurs et les particules catalytiques utilisées pour synthétiser les nanotubes de carbone, sont généralement éliminés à l'aide d'un acide fort. Les supports en zéolithe et ceux en silice sont dissout dans l'acide fluorhydrique (HF 40% en poids) [Colomer *et al.*, 1999]. Les support en MgO sont facilement dissout dans de l'acide chlorhydrique [Delpoux *et al.*, 2002]. Les particules catalytiques sont éliminées dans la plupart des cas par un traitement à reflux dans de l'acide nitrique concentré [Dujardin *et al.*, 2000]. Ces traitements sont suivis d'une filtration puis d'un lavage à l'eau distillée pour éliminer l'acide nitrique résiduel. Le recuit sous vide est également utilisé comme complément aux traitements précédents et permet la sublimation des particules métalliques restantes [Vaccarini *et al.*, 1999].

D'une manière générale les procédés de purification sont constitués d'une combinaison de deux ou plusieurs des traitements cités. Chen *et al.*, (2002) ont utilisé une méthode en trois étapes, d'abord, un traitement à HNO₃ (3 M) puis à HCl (5 M), ensuite l'échantillon est oxydé

sous air à 510°C pendant une heure. La pureté de l'échantillon finale est estimée à 96 %. Une autre méthode développée par Vivekchand *et al.*, (2004) comprend un traitement à HNO₃ à 60°C suivi d'un traitement à l'hydrogène à 1100°C.

Les nanotubes purifiés sont caractérisés par plusieurs techniques en particulier MET, DRX, et spectroscopie Raman, mais la pureté des échantillons est très difficile à estimer. En effet la présence d'impuretés carbonées rend toute analyse chimique visant à déterminer la fraction de nanotubes inefficace. L'estimation de la pureté des échantillons traités se fait généralement à partir des photos de microscopie MEB ou MET. Les estimations chiffrées avancées par plusieurs auteurs sont donc à considérer avec précaution.

En conclusion, ces techniques de purification permettent d'éliminer une grande partie d'impureté mais pas la totalité. Elles entraînent également des pertes de masse assez importantes en nanotubes et peuvent abîmer considérablement la surface et parfois la structure des nanotubes de départ, ce qui conduit à la dégradation de certaines propriétés, en particulier les propriétés de conduction électrique. Quelques effets comme la fonctionnalisation de la surface et l'ouverture des tubes peuvent, dans la mesure où ils sont bien contrôlés, présenter un intérêt pour des applications, notamment dans des composites ou pour le stockage de l'énergie.

II.4. Traitements d'ouverture des NTC

Les techniques d'ouverture des nanotubes de carbone sont destinées à rendre accessible leur canal central. En effet, les nanotubes obtenus par les techniques décrites précédemment, sont dans la plupart des cas fermés à leurs extrémités. L'intérêt d'avoir des nanotubes ouverts est d'une part, de pouvoir utiliser leur cavité centrale comme « nano-container » pouvant contenir différentes espèces chimiques (conductrices par exemple) pour la nanoélectronique. Les tubes ouverts présentent également un grand intérêt pour le stockage de gaz [Dillon *et al.*, 1997] et pour le stockage électrochimique de l'énergie [Frankowiak *et al.*, 2001]. Du point de vue fondamental, les nanotubes ouverts de structure bien définie, constitueraient un matériau modèle pour l'étude de l'adsorption dans les matériaux poreux en particulier concernant le phénomène de condensation capillaire, ce qui permettrait de vérifier différents modèles théoriques.

Comme nous l'avons déjà mentionné, la fermeture des nanotubes s'effectue par la présence de défauts topologiques constitués entre autres de pentagones. Cela entraîne une forte courbure qui rend les extrémités des tubes plus réactives chimiquement que la surface cylindrique [Ajayan *et al.*, 1993]. Cette propriété constitue la base des traitements chimiques visant à ouvrir les tubes. Plusieurs procédés ont été utilisés pour atteindre cet objectif et peuvent être classés en deux catégories : chimiques et mécaniques.

II.4.1. Techniques chimiques

Elles s'inspirent en grande partie des techniques de purification et comprennent des oxydations en phase liquide ou en phase gazeuse. Les premiers travaux ont été réalisés sur des tubes *multiparois* [Ajayan *et al.*, 1993]. Les auteurs ont soumis les MWNTs à une oxydation sous air à 700°C pendant de brèves périodes. Tsang *et al.*, (1993) ont testé une oxydation au CO₂ à 850°C pendant 5 h. Dans ces deux cas, la proportion des tubes ouverts est relativement faible, l'oxydation est inhomogène en raison des phénomènes de diffusion et l'ouverture s'accompagne d'un amincissement des tubes.

L'oxydation en phase liquide est de loin la plus utilisée en raison des rendements en tubes ouverts en plus de l'homogénéité de l'oxydation. Différents acides concentrés ont été testés sur des MWNTs, notamment HNO₃, H₂SO₄, KMNO₄ [Hiura *et al.*, 1995] [Satishkumar *et al.*, 1996]. Comme dans le cas de l'oxydation en phase gazeuse, on constate l'ouverture des tubes à leurs extrémités qui s'accompagne de l'amincissement des tubes. Une technique d'ouverture des MWNTs basée sur l'oxydation électrochimique à température ambiante, en utilisant comme électrolyte H₂SO₄ a été également utilisée [Skowroński *et al.*, 2003].

Des traitements similaires sont effectués pour ouvrir les nanotubes *monoparois*. L'étude de Liu *et al.*, (1998) consiste en une sonication des tubes dans un mélange HNO₃/H₂SO₄ suivie d'une sonication dans H₂O₂/H₂SO₄. Malgré le rendement important en tubes ouverts de cette technique, la structure des nanotubes est sérieusement endommagée. Kuznetsova *et al.*, (2000), ont mis en évidence la présence, après un tel traitement, de groupes fonctionnels, carbonyles en particulier, fixés sur les extrémités de tubes et sur les défauts. Il faut un traitement thermique à 600 K pour les supprimer (Figure I.16). D'autres études ont suggéré une éventuelle intercalation des molécules de HNO₃ dans les faisceaux conduisant à leur dilatation [Bower *et al.*, 1998] [Martinez *et al.*, 2003].

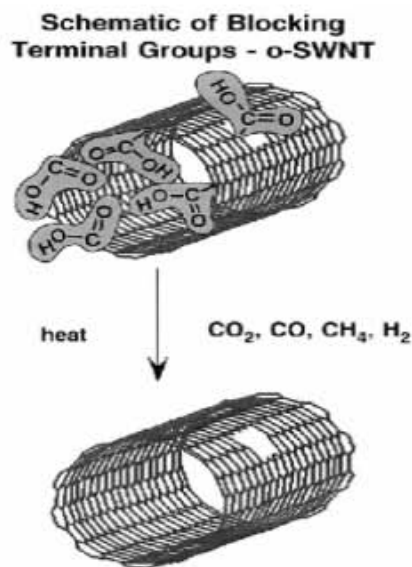


Figure I.16 : représentation schématique illustrant la fixation de groupes fonctionnels introduits après un traitement $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ [Kuznetsova et al., 2000].

Dans tous les cas, ces méthodes souffrent de plusieurs faiblesses notamment leur rendement en tubes ouverts, leur manque de sélectivité et les dommages et modifications qu'elles créent sur la structure des nanotubes.

Afin de surmonter ces difficultés, Beguin *et al.* (2002) ont développé un procédé d'ouverture de nanotubes en deux étapes d'oxydations (l'une en phase liquide et l'autre en phase gazeuse). Elle a été appliquée aux MWNTs synthétisés par décomposition d'acétylène sur une solution solide CoMgO [Delpeux *et al.*, 2002]. Au cours de la première étape, les MWNTs sont soumis à un traitement à reflux dans HNO_3 . Cette étape permet l'ouverture des tubes. Après un lavage à l'eau distillée suivie d'une filtration, l'échantillon est soumis à une oxydation douce au CO_2 à 525°C . Le but de cette deuxième étape est d'éliminer les nanostructures de carbone désordonnés issus de la première étape. L'observation par MET montre que ce procédé est efficace quant à l'ouverture des nanotubes aux extrémités. L'efficacité de ce procédé et son influence sur la surface et la structure des nanotubes feront l'objet d'une étude détaillée dans le paragraphe II.2 de la troisième partie.

Des calculs théoriques traitant du processus d'oxydation par O_2 des nanotubes ont été réalisés par Mazzoni *et al.* (1999). Les nanotubes étudiés sont des SWNTs (4,4), (6,6) et (10,10). Les résultats sont en bon accord avec les observations expérimentales, qui révèlent que les extrémités des nanotubes sont plus réactives à l'oxydation que les parois cylindriques. Cette réactivité serait inversement proportionnelle au diamètre.

II.4.2. Techniques mécaniques

La nécessité d'ouvrir les nanotubes sans pour autant les endommager ou les contaminer par d'autres espèces chimiques a motivé le développement de techniques dites mécaniques. Stepanek *et al.* (2000) et Stepanek (2001) ont utilisé un procédé basé sur l'abrasion des nanotubes monoparois entre deux disques contenant des particules de diamant ayant une granulométrie de $0,1\ \mu m$. Des SWMTs obtenus par la technique de l'arc électrique sont d'abord dispersés par ultrasons dans de l'éthanol. La suspension homogène obtenue est mise entre les deux disques puis frictionnée jusqu'à l'obtention d'une poudre très fine. La poudre est ensuite récupérée en ajoutant de l'éthanol qui est éliminé par la suite à l'aide d'un rotavapor. Les analyses par METHR montrent que plusieurs faisceaux ont été sectionnés tout en conservant leur organisation en faisceaux. L'évolution de la distribution des longueurs des faisceaux a été suivie par AFM. La longueur moyenne après ce traitement est cinq fois inférieure à la longueur moyenne des faisceaux bruts. Des résultats similaires ont été également obtenus pour des nanotubes multiparois (figure I.17) [Maurin *et al.*, 2001].

Stepanek a utilisé une deuxième technique [Stepanek, 2001] dont le principe est similaire à la première. Elle consiste en une sonication d'une suspension contenant des nanotubes monoparois et des grains de diamant (granulométrie = $0,2\ \mu m$) dans de l'eau distillée. Le dispositif émetteur d'ultrasons est équipé d'une sonde en titane. La puissance du sonicateur est de 500 W et la fréquence est fixée à 20 kHz. Après quelques séries de rinçage à l'eau distillée et de centrifugations, le matériau est séché à $100\ ^\circ C$. L'étude de l'évolution structurale des tubes par METHR en fonction du temps de sonication a permis de remarquer que la méthode est efficace pour des durées de traitement supérieures à 60 mn.

L'inconvénient majeur de ces techniques mécaniques, réside principalement dans l'introduction d'impuretés, en particulier des particules de diamant dont la quantité semble être plus importante dans le cas du coupage assisté par ultrasons.

Une technique de broyage (ball milling) a été également utilisée et a permis d'obtenir des tubes multiparois courts et ouverts [Pierard *et al.*, 2001].

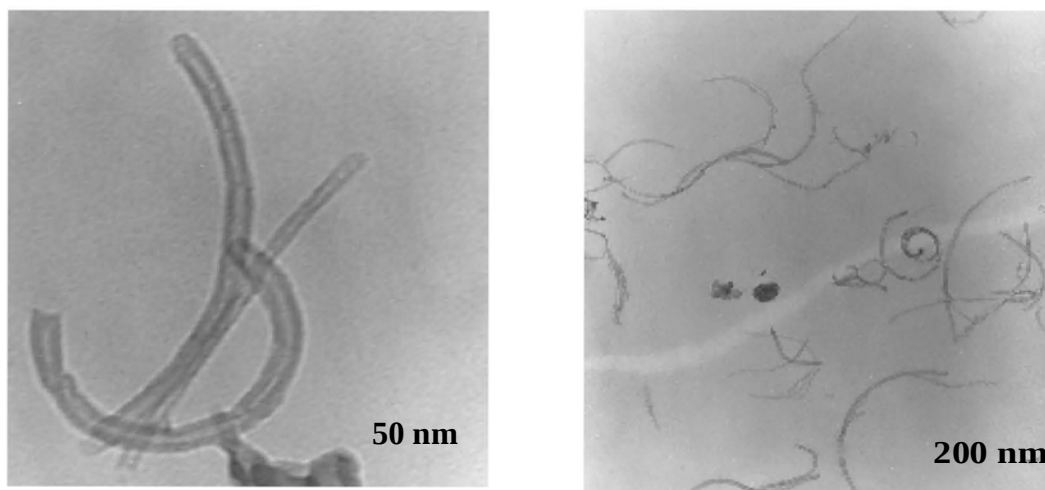


Figure I.17 : images MET de nanotubes de carbone multiparois sectionnés par abrasion. D'après Maurin *et al.* (2001).

II.4.3. Conclusion

Les méthodes chimiques que l'on vient de décrire, permettent l'ouverture des tubes à leurs extrémités. Le rendement et la sélectivité de chaque méthode dépendent des conditions de la réaction et aussi de la nature des échantillons. Il faut surtout remarquer que la présence d'impuretés métalliques dans les échantillons traités peut jouer un rôle de catalyseur de la réaction d'oxydation, ce que certains auteurs semblent ignorer dans l'analyse de leurs résultats. Ceci rend très difficile l'évaluation de l'efficacité et la reproductibilité de tel ou tel traitement chimique. Les résultats obtenus par l'utilisation de ces techniques seraient donc relatifs aux seuls échantillons sur lesquels la méthode a été appliquée.

Les techniques mécaniques sont efficaces quant à l'ouverture des tubes. Le rendement en tubes ouverts est important et leur structure en faisceaux dans le cas des SWNTs reste quasiment inchangée. Les limites de ces techniques résident, en particulier, dans l'introduction de particules de diamant difficilement séparables.

II.5. Propriétés et applications des nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone possèdent des propriétés intéressantes qui sont la conséquence de la conjugaison de celles du graphite et celles liées à la dimensionnalité réduite et à la courbure : seront présentées ici les propriétés de conduction électrique, propriétés mécaniques et propriétés chimiques.

II.5.1. Propriétés de conduction électrique

L'hélicité combinée au diamètre confère au nanotube un caractère électronique unique. Il est soit un bon soit un mauvais conducteur. Des études théoriques (Eletsii, 1997) montrent que tous les tubes armchair sont des conducteurs électroniques comme le sont les tubes zigzag pour lesquels l'indice n est un multiple de 3. D'une manière générale, seuls les tubes pour lesquels $\frac{m+2n}{3}$ est un nombre entier peuvent être conducteurs, sinon, les tubes doivent posséder des propriétés semi-conductrices. Pour les tubes semi-conducteurs, la bande interdite diminue avec le diamètre.

Des prédictions théoriques [Dekker, 1999] et des mesures expérimentales sur des tubes monoparois métalliques ont montré qu'ils peuvent avoir un comportement de fils quantiques dans lesquels la conduction se produit vraisemblablement par sauts d'énergie quantifiés. Ces caractéristiques ont suscité un grand intérêt pour la réalisation de composants électroniques moléculaires. Tans *et al.*, (1998) ont réalisé un transistor à effet de champ constitué d'un seul nanotube semi-conducteur monoparois. D'autre part, une jonction résultant de défauts topologiques, entre deux parties d'un même nanotube de caractéristiques différentes (métallique et semi-conducteur) permettrait de réaliser des diodes nanométriques [Choi *et al.*, 1999]. Une pointe pour microscope à champ proche a été réalisée en collant un CNT sur une pointe de microscope AFM [Dai, 2002].

II.5.2. Propriétés mécaniques

En ce qui concerne les propriétés mécaniques, le module d'élasticité (module d'Young) obtenu par des mesures théoriques et expérimentales [Kryshnan *et al.*, 1998] est supérieur à 1 TPa. Le renforcement de matériaux composites à base de matrices polymères en particulier, constitue un champ d'application des CNT. Certaines études récentes montrent que l'ajout de faibles quantités de nanotubes améliore considérablement les propriétés mécaniques du composite obtenu [Andrews et Weisenberger, 2004] [Ruan *et al.*, 2003]. Le problème majeur réside dans la difficulté de disperser les tubes dans la matrice et dans la nature de l'interface nanotubes/polymère qui ne sont pas encore maîtrisées.

II.6.3. Propriétés chimiques

Les nanotubes se caractérisent par leur grande stabilité chimique, mais grâce à la double liaison C-C, il est possible de modifier leurs propriétés de surface par fixation de groupes fonctionnels [Hiura *et al.*, 1995], cela permet d'utiliser les nanotubes comme support de synthèse et de faciliter leurs dispersion dans une matrice polymère. D'autre part, il est possible de remplir les nanotubes de façon à obtenir des nanofils encapsulés [Sloan *et al.*, 1997]. Ces composés peuvent être de nature diverse (métaux, sulfures, chlorures...). La cavité interne des NTC permet aussi de les utiliser comme de véritables réservoirs nanométriques pour le stockage de gaz [Dillon *et al.*, 1997] ou comme composé d'insertion pour le stockage électrochimique de l'énergie [Franckowiak *et al.*, 2001]. Plusieurs applications faisant appel à la spécificité de la surface des NTC sont développées dans McRae *et al.* (2001). Quelques unes des applications des nanotubes en liaison avec leurs propriétés d'adsorption seront abordés dans le chapitre III.

CHAPITRE III

ADSORPTION DE GAZ SUR LES NANOTUBES DE CARBONE : TRAVAUX ANTERIEURS

III.1. Introduction

Comme nous venons de le voir, les nanotubes de carbone possèdent des propriétés structurales uniques. Leurs structures tubulaires de dimensions nanométriques couplées à leurs surface quasi-régulière font d'eux des matériaux très attractifs pour les études d'adsorption physique tant sur le plan fondamental que celui des applications potentielles. En effet, du point de vue fondamental, les nanotubes offrent la possibilité d'étudier les effets du confinement et de dimensionnalité réduite ainsi que celui de la courbure des plans de graphène sur les propriétés physiques des phases adsorbées. Ils peuvent également constituer un adsorbant idéal permettant d'élaborer des modèles théoriques réalistes en confrontant les résultats expérimentaux aux résultats de modélisation numérique. Du point de vue des applications en relation avec les propriétés d'adsorption des nanotubes de carbone, ces derniers ont été pressentis pour intervenir dans des systèmes de stockage de gaz, en particulier l'hydrogène. Des nanotubes alignés avec des diamètres régulier seraient d'un grand intérêt pour le domaine de la séparation et la filtration des gaz.

Les études de physisorption sur les nanotubes de carbone ont connu un grand essor grâce au développement des techniques de synthèse permettant la production de quantités suffisantes. Les premiers travaux sur la capacité des nanotubes à stocker de grandes quantités d'hydrogène avaient fortement contribué au développement de ce domaine de recherche [Dillon *et al.*, 1997] [Chambers *et al.*, 1998] malgré les questions soulevées par ces travaux.

Dans ce chapitre nous ferons tout d'abord le point sur quelques travaux réalisés sur l'adsorption de gaz sur les nanotubes multi- et monoparois. Nous aborderons ensuite quelques résultats significatifs traitant du stockage de l'hydrogène dans les nanotubes en raison de la contribution de cet axe de recherche au développement des recherches sur les propriétés d'adsorption des nanotubes. Enfin, nous décrivons quelques-unes des applications envisagées en relation avec le phénomène d'adsorption dans les nanotubes.

III.2. Adsorption sur des nanotubes de carbone multiparois

Les premières études de physisorption sur les nanotubes ont été réalisées sur les MWNTs. Globalement, ces études avaient pour but, soit la détermination de l'aire spécifique en fonction de différents traitements (recuit à haute température, purification,...), soit la caractérisation plutôt fondamentale de l'adsorbat ou l'adsorbant (mouillage, effet de courbure...). Ainsi, Tsang *et al.* (1993) ont mesuré par des isothermes d'adsorption d'azote, l'évolution de la surface spécifique des MWNTs obtenus par arc électrique après une oxydation sous air à 850 K. L'aire spécifique passe de 21 à 37 m²/g. Cette évolution est attribuée à l'adsorption à l'intérieur des tubes confirmant ainsi l'ouverture des tubes, sous l'effet de l'oxydation, observée auparavant par MET.

De leur côté, Gaucher *et al.* (1998) ont étudié l'influence du recuit à 2800°C sur la surface et la microstructure des MWNTs obtenus par CCVD. Les MWNTs sont d'abord caractérisés par MET, ils ont des diamètres internes et externes compris respectivement entre 4 et 6 nm et entre 20 et 40 nm. Les tubes observés après purification présentent des extrémités ouvertes ; en revanche la majorité des tubes observés après un recuit à 2800°C sont fermés et la surface présente une grande cristallinité. L'analyse des isothermes d'azote et d'argon à 77 K confirme ces observations. En effet, la diminution du volume mésoporeux s'explique par la fermeture des tubes. La diminution du volume microporeux est due quant à elle à la disparition des défauts superficiels après recuit conduisant à une meilleure régularité structurale révélée également par MET. En revanche les isothermes d'adsorption sur les MWNTs présentent toujours une boucle d'hystérèse, les auteurs l'attribuent à la condensation capillaire dans l'espace formé par l'enchevêtrement des tubes.

L'efficacité d'une activation par KOH à 800°C sur des MWNTs synthétisés par CCVD a été caractérisée par adsorption d'azote et de CO₂ à 77 K [Raymundo-Piñero *et al.* 2002]. Les

résultats obtenus en terme de surface spécifique et de volume microporeux ont mis en évidence l'efficacité d'un tel traitement. La surface des MWNTs traités est de l'ordre de 1000 m²/g soit 2 à 4 fois la surface de l'échantillon brut. La création de défauts de surface observée par MET est à l'origine de cette augmentation. Les auteurs évoquent aussi une éventuelle intercalation de KOH entre les feuillets conduisant à l'exfoliation mais sans le confirmer par d'autres techniques.

Une des premières études ayant pour objectif non seulement la caractérisation des MWNTs par adsorption mais aussi l'étude des propriétés de mouillage du film adsorbé a été réalisée par Mackie *et al.* (1997). Des mesures d'adsorption de CH₄ ont été réalisées sur deux groupes de nanotubes multiparois synthétisés par la méthode catalytiques (cf. paragraphe II.2.2). Le diamètre interne du premier groupe de tubes varie entre 10 et 100 nm, tandis que dans le deuxième groupe le diamètre interne des tubes varie entre 1 et 2 µm (les auteurs n'ont pas précisé les diamètres externes). Les nanotubes de faibles diamètres ont été divisé en trois groupes dont deux ont subi deux traitements différents : un traitement à l'acide nitrique et un recuit sous vide à 2400 K. Les isothermes d'adsorption ont été mesurées à des températures au-dessus et en dessous du point triple (3D) du méthane (90.7 K). Les isothermes obtenues traduisent un mouillage incomplet de tous les MWNTs étudiés par le méthane solide alors que le méthane liquide présente un mouillage complet. Dans le cas du graphite, le méthane présente un mouillage complet dans les deux cas. L'isotherme mesurée à 75 K sur les tubes recuits présente des marches successives contrairement aux tubes non recuits. Cependant, le nombre de marches reste inférieur à celui habituellement rencontré pour le graphite, ce qui met en évidence l'influence de l'uniformité de la surface sur les propriétés de mouillage des nanotubes. Les différences de propriétés de mouillage par le méthane des nanotubes par rapport au graphite sont dues, selon les auteurs, à la courbure des tubes qui empêche le film adsorbé d'accroître couche par couche jusqu'à la pression saturante. On note aussi que les pressions relatives des marches observées sur l'isotherme d'adsorption du méthane sur ces nanotubes sont similaires à celles observées pour le graphite. Ce résultat n'est pas surprenant vu le large diamètre des tubes étudiés. D'autre parts, les isothermes d'adsorption des nanotubes traités à l'acide nitrique et de ceux recuits à 2400 °C présentent une boucle d'hystérèse contrairement à l'échantillon non traité. Ces traitements auraient donc permis l'ouverture des tubes comme le montre les analyses en MEB. L'ouverture des tubes recuits à 2400°C est due selon les auteurs, à l'expulsion des particules métalliques initialement présentes à l'intérieur ou aux extrémités des tubes

Masenelli-Varlot *et al.* (2002) ont étudié l'adsorption du krypton et de l'éthylène sur des MWNTs synthétisés par décomposition catalytique d'acétylène sur un précurseur catalytique composé de Co supporté sur zéolithe NaY puis recuits sous argon à 2400°C. Les isothermes d'adsorption de krypton mesurées à 77.5 et 81.4 K comportent chacune deux marches légèrement inclinés et de même hauteur. Le rapport des pressions relatives de ces marches à mi-hauteur vérifie la loi de Singleton et Halsey (1954), elles sont donc attribuées aux condensations successives de deux couches monomoléculaires sur les seuls sites possibles, à savoir la surface externe des nanotubes. D'autre part, les valeurs des pressions des marches observées sont toujours supérieures à celles des condensations des couches correspondantes sur le graphite, et la chaleur isostérique d'adsorption de la première couche du krypton sur les nanotubes est inférieure à celle mesurée sur le graphite. Ces différences ont été attribuées à l'effet de courbure des parois des nanotubes. L'inclinaison des marches est supposée être une des conséquences de la dispersion des diamètres externes des tubes (de 10 à 50 nm). Enfin, contrairement au graphite dont l'isotherme d'adsorption du krypton présente cinq marches, seules deux marches sont observées sur les nanotubes ce qui traduit clairement des propriétés de mouillage différentes. La mesure de la température de transition de mouillage T_w pour le système éthylène-nanotubes confirme ce résultat. En effet, la température d'apparition de la deuxième couche d'éthylène sur graphite est de 79.8 K alors qu'avec les nanotubes elle est de 82.1 K.

Très peu d'études théoriques portent sur les MWNTs. Maddox et Gubbins (1995) ont étudié par simulation MCGC l'adsorption d'azote à 77 K et d'argon à 77 K et à 55 K à l'intérieur de nanotubes semi-finis biparois et monoparois dont les diamètres respectifs sont 4.78 nm et 1.02 nm. L'isotherme d'adsorption des deux gaz dans les nanotubes monoparois est de type I de la classification IUPAC et la courbe de désorption ne présente pas de boucle d'hystérèse. En revanche, l'adsorption dans les nanotubes biparois se traduit par une succession de marches sur l'isotherme traduisant la formation de couches successives. A 77 K les marches observées sur les isothermes d'azote et d'argon sont inclinées. En revanche à 55 K l'isotherme d'argon présente des marches verticales. D'après ces auteurs, le caractère surcritique des deux gaz à 77 K serait à l'origine de l'inclinaison des marches. D'autre part, les courbes de désorption dans le cas des nanotubes biparois présentent une hystérèse due à la condensation capillaire à hautes pressions relatives. Ces résultats sont donc en bon accord avec les propriétés d'adsorption dans les solides poreux ainsi que ceux présentant une surface quasi-uniforme.

III.3. Adsorption sur des nanotubes de carbone monoparois

Nous avons vu dans le chapitre II que contrairement aux MWNTs, les SWNTs sont emboîtés de façon compacte en faisceaux de quelques dizaines voire quelques centaines de tubes parallèles dont la section présente un arrangement périodique de symétrie triangulaire (voir figure I.18). Les travaux expérimentaux et théoriques de l'adsorption sur les SWNTs traitent différents aspects liés à cette particularité structurale, à savoir, l'identification des sites d'adsorption possibles et le calcul des énergies d'adsorption correspondantes, l'étude de l'accessibilité de ces sites aux différentes molécules de gaz et dans certains cas l'étude des propriétés des phases adsorbées (dimensionnalité, propriétés physiques...).

Considérons un faisceau idéal de nanotubes monoparois. Les sites d'adsorption prédits théoriquement sont (figure I.18) :

- Les canaux interstitiels (CI) : l'espace entre tubes individuels à l'intérieur du faisceau.
- Les rainures : espace entre deux tubes périphériques adjacents.
- La surface externe convexe des tubes périphérique du faisceau.

A ces trois sites s'ajoute l'intérieur des tubes dans le cas où ces derniers seraient ouverts.

D'une manière générale, les SWNTs après synthèse sont fermés aux deux extrémités. Dans ce cas, seule la surface convexe ainsi que les rainures sont accessibles aux molécules de gaz ; concernant les canaux interstitiels, l'accessibilité reste controversée. En effet, l'étude théorique réalisée par Stan *et al.*, (2000) conclut que seules les molécules de petites tailles telles que Ne, H₂ et He peuvent pénétrer dans les canaux interstitiels. Les énergies d'adsorption dans les rainures et les CI sont plus élevées que celle correspondant à un plan de graphène. Teizer *et al.*, (1999) ont mesuré par TPD (cf. paragraphe I.7) l'énergie d'adsorption de He sur des nanotubes monoparois. La valeur mesurée est en bon accord avec celle calculée théoriquement pour les CI. Les auteurs concluent que He s'adsorbe dans les CI et forment une phase considérée comme 1D en raison de la taille et de géométrie de ces sites.

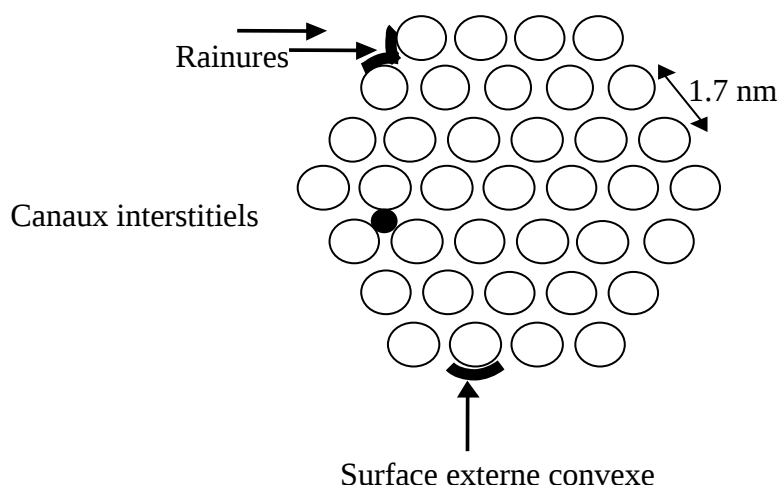


Figure I.18 : représentation schématique d'une section d'un faisceau idéal de nanotubes monoparois.

Talapatra *et al.*, (2000) étaient catégoriques : d'après eux, les canaux interstitiels sont inaccessibles même pour les molécules de petites tailles. Pour arriver à ces conclusions, ils ont déterminé les énergies d'adsorption à faibles taux de recouvrement pour CH_4 , Ne et Xe par volumétrie. L'échantillon de nanotubes étudié provient du Groupe de Dynamique des Phases Condensées de Montpellier (GDPC). Dans les trois cas, les énergies mesurées sont supérieures de 75 % à celles mesurées sur le graphite. Ils concluent d'abord que les trois molécules s'adsorbent sur le même site. D'autre part, ils calculent théoriquement la quantité adsorbée de Xe en considérant que les CI sont accessibles dans un cas et inaccessibles dans le deuxième. Un bon accord avec les valeurs expérimentales est obtenu dans le cas où les CI sont supposés inaccessibles. Le calcul de l'aire spécifique à partir des isothermes de Xe et de Ne donne des valeurs similaires. Les auteurs concluent donc que les CI sont inaccessibles pour ces trois gaz qui s'adsorbent sur les rainures à ce stade de l'adsorption (basses pressions).

Les mêmes conclusions ont été données par Zambano *et al.*, (2001). Les isothermes d'adsorption de Xe à 138 K et 150 K ont été mesurées sur un échantillon de SWNTs provenant du GDPC. Ils présentent deux marches successives dont les pressions relatives sont respectivement inférieure et supérieure à la première marche dans le cas du graphite. Afin de déterminer à quel site d'adsorption correspondent les deux marches, les auteurs ont procédé à un simple calcul géométrique permettant d'estimer le nombre d'atomes de Xe susceptibles de

se fixer sur chacun des sites disponibles dans le faisceau. La comparaison de ces valeurs avec celles mesurées expérimentalement permet d'affirmer que les canaux interstitiels sont inaccessibles et que seule l'adsorption dans les rainures explique la première marche observée sur l'isotherme. La deuxième marche est attribuée à l'adsorption sur la surface convexe des tubes périphériques. D'après les auteurs, l'adsorption dans les CI devrait se traduire par une troisième marche sur les isothermes.

Muris *et al.* (2001) ont mesuré l'adsorption de plusieurs gaz (CH_4 , Xe, CF_4 et SF_6) sur des SWNTs synthétisés au GDPC. Les isothermes d'adsorption de CH_4 (77 K) et de Xe (110 K) présentent deux marches. La pression relative de la première marche dans les deux cas est inférieure à la pression relative de la première marche sur le graphite, tandis que la pression de la deuxième lui est supérieure. Pour CF_4 et SF_6 une seule marche est observée sur les isothermes. Ces marches sont attribuées à l'adsorption sur des parties uniformes des faisceaux. Pour le CH_4 les deux marches sont de hauteurs égales, alors qu'avec le Xe la hauteur de la première est environ 1/3 de la deuxième. La première marche de l'isotherme de CH_4 traduirait l'adsorption à la fois dans les rainures et dans les CI, alors que la première marche de l'isotherme de Xe traduirait l'adsorption uniquement dans les rainures. La seconde marche traduit l'adsorption sur la surface externe convexe.

Pour vérifier ces hypothèses, les capacités d'adsorption des différents sites ont été calculées sur la base de considérations géométriques. Le rapport des quantités expérimentalement adsorbées de Xe sur les parois et dans les rainures est celui des capacités d'adsorption calculées sur ces deux types de sites. Le Xe ne peut donc pénétrer, contrairement au CH_4 , de taille plus petite, dans les CI.

La chaleur d'adsorption correspondant aux secondes marches des isothermes de CH_4 et Xe, et aux seules marches des isothermes de CF_4 et SF_6 sont toutes inférieures à la chaleur de condensation de la première couche monomoléculaire des mêmes gaz sur le graphite et le rapport entre la chaleur d'adsorption sur ces deux substrats est du même ordre de grandeur pour tous les adsorbats. De plus, la quantité adsorbée, traduite par la hauteur de ces marches, est inversement proportionnelle à la section d'encombrement de ces molécules. Cette marche est par conséquent la signature de l'adsorption de ces adsorbats sur la surface externe convexe des nanotubes périphériques. Des mesures de diffraction de neutrons sur les mêmes échantillons [Muris *et al.*, 2002] ont permis de confirmer le scénario d'adsorption qui préconise que les molécules de gaz se condensent d'abord et simultanément dans les rainures et dans les CI les plus larges (uniquement dans les rainures pour les molécules de grandes tailles). Ensuite, la surface externe est recouverte à son tour à des pressions supérieures.

Des études théoriques affirment que les sites CI seraient accessibles dans certains cas. En effet, la distribution des diamètres des nanotubes dans un faisceau donne lieu à des CI de tailles suffisamment larges pour permettre aux molécules de gaz d'y accéder. C'est ce que Shi et Johnson (2003) ont conclu par une étude de simulation en comparant l'adsorption de CH₄, Ar et Xe dans deux cas. Pour un faisceau idéal, les CI sont supposés inaccessibles ; par contre, dans le cas d'un faisceau dont les diamètres des tubes ne sont pas homogènes, les CI deviennent accessibles. Les chaleurs isostériques mesurées à faible taux de recouvrement (là où l'adsorption concerne les sites les plus énergétiques), dans le cas du faisceau non idéal, sont en très bon accord avec les valeurs expérimentales mesurées par différents auteurs. En conclusion, les CI seraient accessibles aux molécules de gaz en raison de la dispersion des diamètres des tubes qui donne lieu à des CI de taille assez large. Le même constat a été fait par Byl *et al.* (2003) par le biais des études de simulations de l'adsorption de Xe et CF₄ dans un faisceau idéal et non idéal.

III.4. Applications envisagées de l'adsorption dans les nanotubes

Nous venons de présenter quelques-unes des nombreuses études qui ont été consacrées à l'aspect fondamental de l'adsorption dans les nanotubes de carbone. Nous allons décrire dans ce qui suit quelques-uns des travaux portant sur la possibilité de l'exploitation technologique du phénomène de l'adsorption dans des nanotubes de carbone, en particulier pour le stockage de l'hydrogène et pour des dispositifs de séparation et de détection de gaz.

III.4.1. Les NTC pour le stockage de l'hydrogène

La recherche d'une énergie propre (sans émission de gaz à effet de serre) et renouvelable a placé l'hydrogène comme candidat potentiel. La concrétisation de ce projet se heurte à de nombreuses difficultés liées au dispositif de stockage dont les exigences en terme de coût, de sécurité et de capacité sont cruciales. Les performances demandées au système de stockage de l'hydrogène pour son emploi dans les transports ont été fixées par 'the US Departement of Energy (D.O.E)' à 6.5 % massique soit 62 kg/m³ dans des conditions proches de l'ambiante.

L'hydrogène est un gaz de faible densité (0.08 kg/m^3) dont la température d'ébullition est de 21 K. A température ambiante la phase liquide n'existe donc pas et les techniques de stockage envisagées utilisent soit (i) la compression de l'hydrogène gazeux (ii) la condensation cryogénique à 21 K. (iii) les hydrures métalliques : pour extraire l'hydrogène, il faut chauffer jusqu'à des températures relativement élevées.

L'inconvénient commun à ces trois techniques reste le coût élevé et la complexité des installations.

Le stockage de l'hydrogène par adsorption physique présenterait une alternative permettant de surmonter ces obstacles. En effet, la présence de matériaux fortement adsorbants dans le réservoir permettrait d'abaisser la pression de stockage, la quantité stockée pourrait être accrue et l'hydrogène physisorbé pourrait être récupéré par une simple détente. La faisabilité de cette technique dépendra donc de l'adsorbant qui doit satisfaire aux exigences en terme de capacité d'adsorption à des températures proches de l'ambiante.

Parmi les matériaux carbonés, le charbon actif est connu pour ses propriétés d'adsorption intéressantes grâce à sa grande surface spécifique, pouvant atteindre selon certains auteurs $3000 \text{ m}^2/\text{g}$ en raison de sa structure poreuse. Le charbon actif a suscité un grand intérêt pour le stockage de l'hydrogène depuis les années 1980 [Carpetis et Peshka, 1980], [Noh *et al.*, 1987], [Amankwah *et al.*, 1989]. Les résultats obtenus n'étaient pas prometteurs : à température ambiante, les meilleurs charbons actifs affichent des capacités de stockage gravimétriques inférieures à 1%.

Le graphite et ses composés d'intercalation ont été également testés, mais le pourcentage massique d'hydrogène stocké s'est révélé bien loin de satisfaire les exigences de la D.O.E [Doll et Eklund, 1987].

C'est en 1998 qu'une étude réalisée sur le stockage de l'hydrogène dans des nanofibres de carbone faisant part de taux d'adsorption allant de 11 à 67 % massique [Chambers *et al.*, 1998]. Les mesures ont été effectuées sous 112 atm d' H_2 et à température ambiante. Malheureusement, des études ultérieures n'ont pas pu reproduire ou confirmer ces résultats [Fan *et al.*, 1999].

Les nanotubes de carbone ont également attiré l'attention de la communauté scientifique. La première étude expérimentale sur le stockage de l'hydrogène dans les nanotubes a été réalisée sur des nanotubes monoparois par Dillon *et al.* (1997). Les résultats obtenus par TPD situent la capacité de stockage entre 5 et 10 % massique au voisinage de 300 K pour des pressions inférieures à 0.04 MPa. Cependant, le contenu de leur échantillon en nanotubes était d'environ 0.1% massique !

Quelques études réalisées sur des SWNTs purifiées font prévoir que la capacité d'adsorption peut dépasser 8 % massique mais à 80 K et pour une pression de 12 MPa [Ye *et al.*, 1999]. Une autre étude a été rapportée par Liu *et al.* (1999) sur des SWNTs ayant un diamètre moyen de l'ordre de 1.85 nm. Ils ont mesuré une capacité gravimétrique d'adsorption de 4.2 % à température ambiante pour une pression de 10 MPa.

Les études de stockage de l'hydrogène réalisées sur les nanotubes multiparois sont peu nombreuses. On peut citer les travaux de Wu *et al.* (2000) où ils ont étudié par thermogravimétrie des MWNTs synthétisés par décomposition catalytique puis purifiés par traitement acide. Ils estiment la capacité de stockage à 0.25 % massique à température ambiante et pour 0.1 MPa.

Chen^b *et al.* (1999) ont obtenu, par thermogravimétrie, des capacités d'adsorption allant de 14.5 à 20 % massiques respectivement pour des MWNTs dopés au potassium et au lithium. Ces résultats sont obtenus à pression atmosphérique mais à des températures plus élevées (inférieure à 313 K dans le cas des MWNTs dopés au potassium et entre 473 et 673 K pour les multiparois dopés au lithium). Les auteurs expliquent ces résultats par une éventuelle adsorption dissociative de l'hydrogène sur les nanotubes dopés conduisant à une interaction de type hydrure métallique. Mais ces résultats sont mis en doute par Yang (2000) qui a démontré que ce taux de stockage élevé est une conséquence directe de l'adsorption de la vapeur d'eau.

Nous venons de présenter quelques-uns des travaux expérimentaux réalisés dans le but d'estimer le potentiel des nanotubes à répondre aux exigences du D.O.E. L'ensemble des résultats de la littérature se heurtent à des problèmes de reproductibilité et sont controversés. Il faut aussi noter que les différents échantillons de nanotubes testés présentent des taux d'impuretés non négligeables dont l'estimation est peu précise et l'éventuelle contribution de ces dernières est presque ignorée. Un exemple intéressant de l'importance des procédures utilisées a été donné par Hirscher *et al.* (2001). Cette étude a été effectuée sur des nanotubes monoparois ayant subi un traitement d'ouverture par sonication dont le dispositif utilise une sonde en alliage de titane. L'échantillon a été contaminé par des particules de titane et les mesures montrent que la quasi-totalité de l'hydrogène adsorbé est due à la fixation de l'hydrogène sur le titane.

Les travaux de simulation peuvent constituer un moyen très utile pour déterminer les capacités de stockage théoriques. Ces travaux ont concerné particulièrement les SWNTs et traitent les différents paramètres qui peuvent influencer cette capacité de stockage à savoir la

température et la pression. D'autres études se sont intéressées aux paramètres intrinsèques des SWNTs à savoir :

- le diamètre des tubes,
- l'espace intertubes,
- le nombre de tubes dans le faisceau,
- la géométrie du réseau.

Les résultats de ces différents travaux suggèrent que les objectifs de la D.O.E ne pourraient être atteints que pour des températures cryogéniques et avec une bonne maîtrise des paramètres intrinsèques des nanotubes. Ce dernier point est loin d'être acquis compte tenu du caractère non contrôlé des méthodes de synthèse développées à ce jour.

III.4.2. Les NTC pour la séparation de gaz

L'affinité que peuvent avoir les nanotubes vis-à-vis de différentes molécules de gaz a été largement étudiée. Long et Yang (2001) ont mesuré l'adsorption des trois gaz : NO, CO₂ et SO₂ par thermogravimétrie et par TPD, sur des MWNTs CCVD, purifiés à HF. Les résultats montrent une grande différence entre les quantités adsorbées des trois gaz, soit 76 mg/g pour NO, 29 mg/g pour SO₂ et seulement 2 mg/g pour CO₂.

Un éventuel effet de tamis moléculaire a été mis en évidence par Challa *et al.* (2001). Leur étude théorique sur l'adsorption de l'hydrogène et du tritium sur des nanotubes monoparois (10,10) montre que les canaux interstitiels peuvent jouer le rôle d'un filtre permettant de séparer les deux gaz.

Une étude très récente a mis en évidence cet effet [Hallock et Kahng, 2004]. L'adsorption d'un mélange d'hydrogène et d'hélium (50 %, 50 %) sur des SWNTs a été suivie par TPD. Trois spectres de thermodésorption ont été mesurés en exposant séparément l'échantillon à de l'hélium pur, à l'hydrogène et au mélange des deux gaz. Le spectre de désorption d'hydrogène est presque le même en présence et en absence d'hélium. La présence de l'hydrogène semble empêcher l'adsorption d'hélium, ce qui montre que l'hydrogène est adsorbé préférentiellement. Selon les auteurs, l'hydrogène pourrait établir des liaisons plus fortes comparées à l'hélium sans aucune certitude sur la nature du site d'adsorption mis en jeu. Des études théoriques sur l'adsorption de différents gaz (N₂, O₂, CO, CO₂, H₂O et HF) ont été rapporté par Arab *et al.* (2004). Les résultats obtenus révèlent, entre autres, que la

sélectivité des différents sites d'adsorption dépend fortement de la nature du gaz adsorbé et notamment de sa polarisabilité et de son caractère polaire ou apolaire.

III.4.3. Les NTC pour la détection de gaz

Les atouts majeurs qui font des nanotubes des matériaux modèles pour un éventuel emploi dans des systèmes de détection de gaz sont d'abord leur structure nanotubulaire quasi-unidimensionnelle ainsi que leurs propriétés électriques.

La possibilité d'utiliser des SWNTs semi-conducteurs comme capteurs de gaz a été étudié par Chang *et al.* (2001). Cette étude est basée sur le suivi de l'évolution de la résistivité électrique des SWNTs exposés à NO₂ et NH₃ en faibles concentrations. Les auteurs observent alors un changement de la conductance de trois ordres de grandeur pour NO₂ et de deux ordres de grandeur pour NH₃.

Des études théoriques ont permis également de mettre en évidence l'influence que peuvent avoir les molécules adsorbées sur les propriétés électroniques des nanotubes. Zhao *et al.* (2002) ont étudié l'adsorption de différents gaz (NO₂, O₂, NH₃, N₂, CO₂, CH₄, H₂O, H₂, Ar) sur des SWNTs et concluent que l'adsorption de NO₂ et O₂ en particulier, modifie significativement leurs propriétés de transport.

L'effet de l'adsorption sur le pouvoir thermoélectrique et la résistivité a été abordé par Sumanasekera *et al.* (2000) et met en évidence l'effet du transfert de charges des molécules d'oxygène sur ces propriétés.

PARTIE II

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I. Volumétrie d'adsorption

I.1. Appareil d'adsorption

Comme nous l'avons déjà mentionné précédemment, une isotherme d'adsorption est une courbe donnant, à température constante, la quantité adsorbée en fonction de la pression du gaz en équilibre avec la phase adsorbée. Pour cela, on mesure la pression d'équilibre du système après introductions successives du gaz dans un volume étalonné.

L'appareil utilisé pour la détermination des isothermes est de type volumétrique classique, son schéma de principe est représenté sur la figure II.1. A l'exception de la cellule d'adsorption qui est en quartz, l'appareil est entièrement en pyrex. Les canalisations sont réalisées en tubes de 6 mm de diamètre intérieur et toutes les parties sont séparées par des robinets à soufflet métalliques et des robinets graissés. Cet appareil peut être décomposé en trois parties.

I.1.1. Système de pompage

Il comporte une pompe primaire (pompe à palettes) permettant d'amorcer une pompe à diffusion de mercure ce qui permet l'obtention d'un vide inférieur à 10^{-6} Torr.

I.1.2. Réserves de Gaz

Les adsorbats gazeux sont contenus dans des ampoules en pyrex, tandis que les adsorbats liquide à température ambiante, sont contenus dans des cellules à robinet métallique avec joint en viton.

I.1.3. Les jauges de pression

I.1.3.1. Jauge de McLeod

Le principe de la mesure consiste à isoler par élévation de mercure un volume connu V de gaz initialement à la pression P . Ce volume est alors comprimé dans un tube de faible section. On détermine alors le volume v et la surpression de gaz emprisonné dans le tube ce qui permet de calculer la pression P moyennant la loi des gaz parfaits. Les jauges de McLeod mesurent des pressions comprises entre 10^{-6} et 0.5 Torr.

I.1.3.2. Manomètre à membrane et manomètre de Bourdon

Le manomètre à membrane permet une mesure différentielle de la pression grâce à une membrane séparant la partie de référence (vide) de la partie de mesures de pressions. Cette membrane constitue une des plaques d'un condensateur et la déformation mécanique de celle-ci induit une variation de capacité convertie en pression par le biais d'un appareil de type Datametrics. Ce manomètre couvre le domaine 10^{-3} à 10 Torr. Basé sur le même principe différentiel, le manomètre de Bourdon (Texas instruments) équipé d'un ressort en quartz avec un miroir fixé à son extrémité, est placé dans une enceinte. La différence entre la pression dans l'enceinte et la pression de référence (vide) provoque une torsion du ressort qu'on peut mesurer par la méthode de Poggendorf. Ce manomètre permet de mesurer des pressions entre 10^{-2} et 300 Torr.

L'étalonnage des manomètres est vérifié avant chaque expérience en réglant l'affichage de la pression nulle (vide). En cours d'expérience on vérifie le bon accord entre les valeurs mesurées respectivement avec les manomètres et avec la jauge de McLeod dans la plage de pressions qui leur est commune.

I.1.4. Enceinte d'adsorption

Elle compte deux parties :

- La partie d'introduction de gaz notée V_α , lié aux appareils de mesure de pression.
- La partie contenant la cellule d'adsorption ou V_β .

L'étalonnage des volumes V_α et V_β s'effectue par détente d'hélium connaissant le volume des jauges McLeod. Le volume V_β qui comporte une partie à température ambiante et une autre partie à la température de l'expérience, exige un étalonnage pour chaque température.

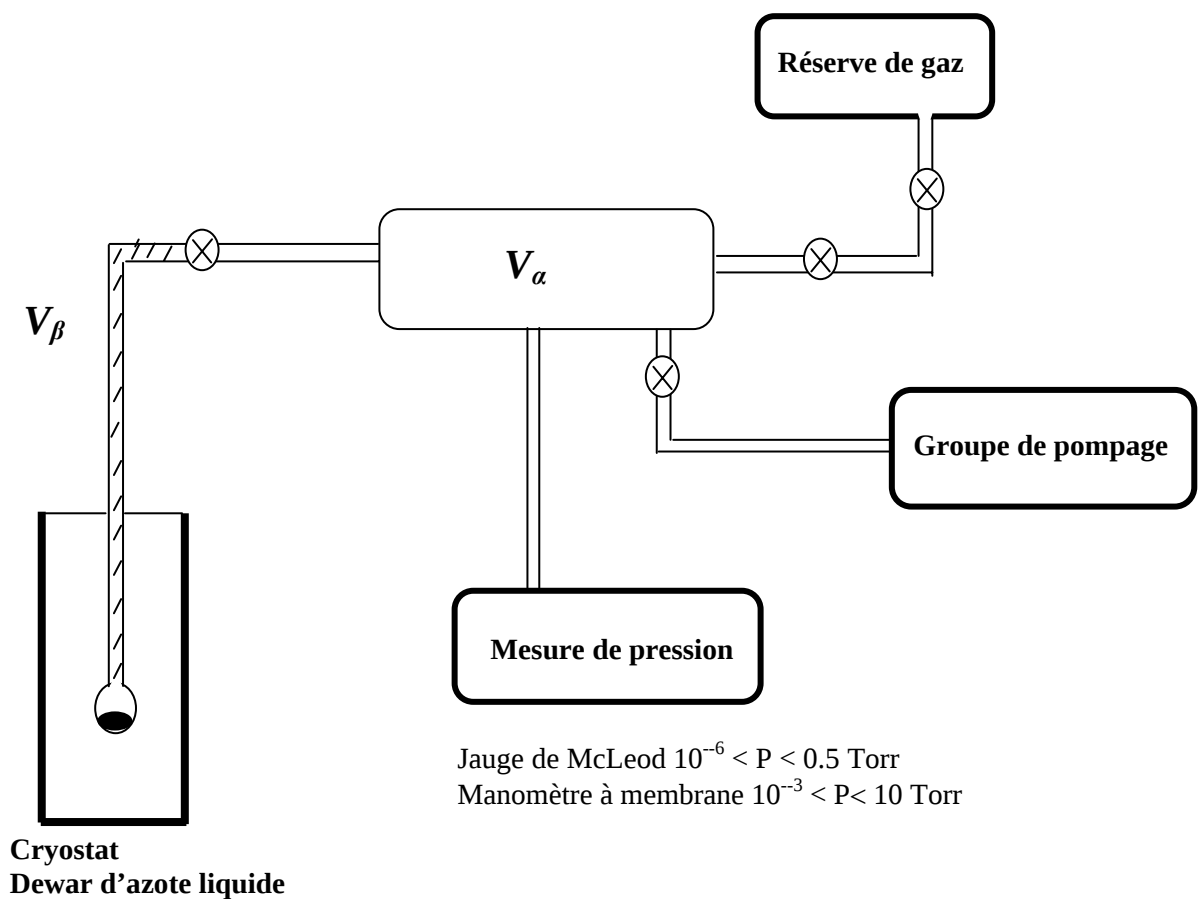


Figure II.1 : représentation schématique de l'appareil d'adsorption.

I.1.5. Le cryostat

Le cryostat est représenté schématiquement sur la figure II.2. La partie supérieure contient la cellule d'adsorption tandis que les échanges thermiques se font dans la partie inférieure afin d'éviter la formation de points froids le long de la cellule. L'apport de froid est produit par pompage à partir d'un réservoir d'azote liquide ; le débit reste constant au cours de l'expérience. L'apport de chaleur est assuré par une résistance chauffante bobinée autour du bloc échangeur et dont l'alimentation est régulée par un régulateur électronique. L'écart entre la température de consigne et la température réelle est mesuré à l'aide d'une sonde en platine ($100\ \Omega$ à 0°C). L'intensité qui traverse la résistance chauffante dépend de cet écart. Avant chaque expérience, de l'éther de pétrole est ajouté dans l'échangeur afin d'assurer un bon transfert thermique entre le bloc de cuivre et la cellule et d'homogénéiser la température autour de la cellule.

- 1 : Raccordement à l'appareil
- 2 : Vide
- 3 : Ecran réflecteur
- 4 : Emplacement de thermocouple de mesure
- 5 : Cellule d'adsorption
- 6 : Raccord régulateur (mesure)
- 7 : Résistance chauffante
- 8 : Circulation d'azote liquide
- 9 : Enceinte extérieure
- 10 : Emplacement thermocouple de régulation
- 11 : Raccord régulateur (consigne)

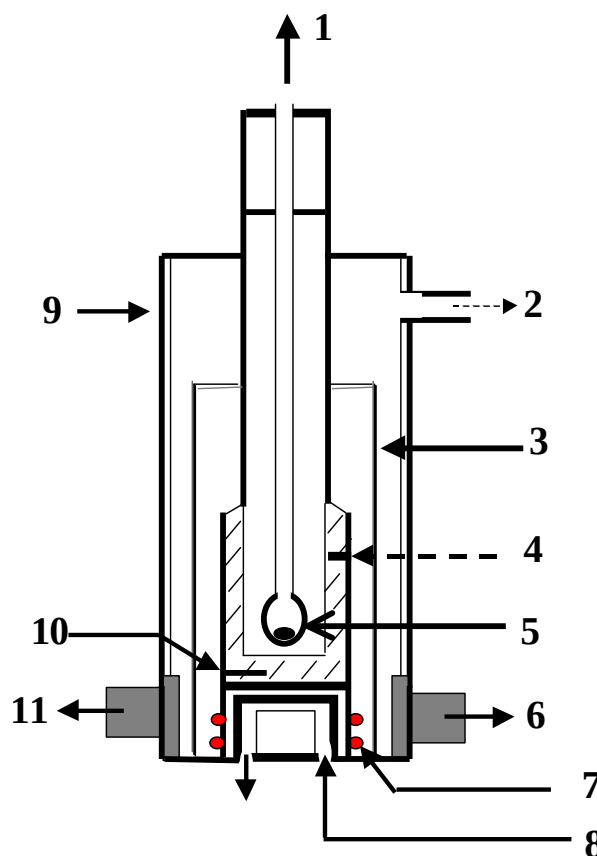


Figure II.2 : représentation schématique du cryostat.

I.2. Déroulement des expériences

I.2.1. Purification de l'adsorbat.

La purification est effectuée en pompant sur le gaz condensé (condensat) à la température de l'azote liquide pour le krypton et le xénon et dans de la carboglace (193 K) pour le CCl_4 . Cette opération est répétée plusieurs fois afin d'éliminer les gaz parasites éventuellement piégés dans le condensat. La mesure de la pression de vapeur du gaz à la température de l'azote liquide permet de vérifier sa pureté.

I.2.2. Préparation de l'échantillon

Avant chaque expérience, l'échantillon est dégazé sous vide à 873 K pendant 6 heures jusqu'à obtention d'une pression stationnaire inférieure à 10^{-6} Torr. Ce traitement a pour objectif de nettoyer la surface des échantillons en éliminant les impuretés préalablement adsorbées lors des traitements de purification post-synthèse.

I.2.3. Tracé de l'isotherme

D'une manière générale les domaines de températures et de pressions explorées lors d'une expérience d'adsorption dépendent du système étudié, tant en ce qui concerne l'adsorbat (propriétés de condensation) que le substrat (surface spécifique). Dans notre laboratoire, les mesures sont effectuées sur des échantillons dont l'aire est de l'ordre de 1 m^2 . Les échantillons de nanotubes que nous avons étudiés possèdent des surfaces spécifiques comprises entre 30 et $500 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, la masse de l'échantillon varie donc entre quelques milligrammes et une quinzaine de milligrammes. Les pressions d'équilibre mesurées lors du tracé de l'isotherme sont comprises entre 10^{-5} et 300 Torr. Les gaz peu condensables sont donc adsorbés typiquement entre 77 K et 120 K, c'est le cas par exemple du krypton ($P_0 \approx 1.70$ Torr). Par contre, l'étude de l'adsorption des gaz les plus condensables s'effectue à température plus élevée afin de mesurer les isothermes dans le même domaine de pression.

L'isotherme est mesurée point par point en envoyant le gaz en contact avec l'échantillon par incréments successifs et en mesurant la pression d'équilibre du gaz au-dessus de l'adsorbat après chaque envoi. La quantité adsorbée est donc mesurée par différence de pressions avant et après introduction du gaz en contact avec l'échantillon. Les seules mesures à effectuer sont donc des mesures de pressions et chaque couple pression d'équilibre/volume adsorbé se traduit par un point expérimental sur l'isotherme.

La quantité adsorbée totale est donc la somme des quantités adsorbées lors de chaque introduction. Elle est donnée pour la i ème opération par la formule :

$$V_{ads} = \alpha \sum_{i=1}^{i=n} [P_i(i) - P_f(i)] - \beta P_f(i)$$

V_{ads} : quantité adsorbée en volume TPN,

P_i, P_f : respectivement, pression d'introduction et pression d'équilibre,

α et β : coefficients volumétriques permettant de calculer à partir des pressions mesurées, les volumes adsorbés ramenés aux conditions normales de température et de pressions (TPN). Ils sont déterminés à partir de l'équation des gaz parfaits et des valeurs des volumes V_α et V_β :

$$\alpha = \frac{V_\alpha \cdot T^\circ}{P^\circ T_{amb}} \quad \beta = \frac{V_\beta \cdot T^\circ}{P^\circ T_{amb}}$$

$T^\circ = 273 \text{ K}$,

$P^\circ = 760 \text{ Torr}$,

T_{amb} : température ambiante.

I.2.4. Correction de l'effusion thermique

Durant les expériences, la cellule d'adsorption est refroidie à une température T , tandis que l'appareil de mesure est à la température ambiante. La pression mesurée est alors différente de la pression d'équilibre régnant au-dessus de l'adsorbat dans la cellule. Ceci est plus prononcé à basses pressions quand le libre parcours moyen des molécules est plus grand que le diamètre des canalisations. Les pressions sont donc corrigées systématiquement en utilisant l'équation semi-empirique de Takaishi et Sensui (1963). Cet effet est connu

également sous le nom de flux thermomoléculaire. Selon Young et Crowell (1967), les chaleurs d'adsorption calculées à partir des isothermes à basses pressions et basses températures qui n'ont pas subies de corrections de cet effet peuvent être considérablement plus faibles que les chaleurs réelles, d'où la nécessité d'en tenir compte. La pression P dans la cellule d'adsorption à la température de l'expérience T_e est calculée, à partir de la pression P' mesurée à la température ambiante T_{amb} à l'aide de l'équation de Takaishi et Sensui (1963) :

$$\frac{P}{P'} = 1 + \frac{\sqrt{\frac{T_e}{T_{amb}}} - 1}{(AX^2 + BX + C\sqrt{X} + 1)}$$

$$\text{avec } X = \frac{2dP'}{(T + T_{amb})}$$

où d est le diamètre des canalisations de l'appareil ($d = 6$ mm dans notre cas).

P est en Pascal et T en degré Kelvin.

A , B et C sont des constantes reliées aux diamètres moléculaires des gaz et sont indépendantes de la température. Le tableau II.1 résume les valeurs de ces constantes pour les trois gaz utilisés dans ce travail.

Tableau II.1 : valeurs des constantes A , B et C de la formule de Takaishi et Sensui des gaz étudiés.

Gaz	A ($K^2 \cdot \text{Torr}^{-2} \cdot \text{mm}^{-2}$)	B ($K \cdot \text{Torr}^{-1} \cdot \text{mm}^{-1}$)	C ($K^{1/2} \cdot \text{Torr}^{-1/2} \cdot \text{mm}^{-1/2}$)	Références
Kr	$1.45 \cdot 10^6$	$1.5 \cdot 10^3$	13.7	Abdelmoula (1991)
Xe	$3.5 \cdot 10^6$	$4.14 \cdot 10^3$	10	Muris (2001)
CCl_4	$13.36 \cdot 10^6$	$20.758 \cdot 10^3$	4.707	Abdelmoula (1991)

I.3. Caractéristiques des adsorbats

I.3.1. Propriétés tridimensionnelles des adsorbats

Les adsorbats utilisés dans cette étude sont le krypton (Kr) le xénon (Xe) et le tétrachlorure de carbone (CCl₄). Le krypton et le xénon sont fournis par 'l'Air liquide', leurs taux d'impureté sont inférieurs à 0.06 %. Le CCl₄ utilisé est un produit Prolabo de pureté 99.8 %. Le tableau II.2 résume quelques paramètres géométriques des adsorbats.

Tableau II.2 : paramètres géométriques des adsorbats.

Adsorbats	Système cristallin	d (nm)	σ (nm ²)	Références
Kr	CFC	0.406	0.147	Thomy <i>et al.</i> (1981)
Xe	CFC	0.448	0.170	Thomy <i>et al.</i> (1981)
CCl ₄	- Monoclinique (II) (T < 225 K) - CFC noté (Ia) (T > 225 K) - Rhomboédrique noté (Ib) (T > 225 K)	0.590	0.306	Abdelmoula (1991)

d : diamètre moléculaire,

σ : section d'encombrement.

La variation de la pression de vapeur saturante avec la température est donnée par l'équation $\log P_0 = -\frac{A_0}{T} + B_0$ vérifiée dans un domaine de températures de quelques dizaines de degrés. P_0 est exprimée en Torr et T en Kelvin. Le tableau II.3 regroupe les coefficients A_0 et B_0 des adsorbats utilisés.

Tableau II.3 : caractéristiques thermodynamiques tridimensionnelles des adsorbats.

Adsorbat	T_t (3D) K	T_c (3D) K	A_0	B_0	Domaine de température (K)	Références
Kr	115.8	209.4	588.75 575.26	7.85 7.70	72<T<91 83<T<115.8	<i>Larher, 1968</i> <i>Thomy et al., 1981</i>
Xe	161.4	289.8	799.10	7.74	110<T<161.4	<i>Thomy et al., 1981</i>
CCl ₄	245.5	556	2282 ± 20 1978 ± 20	10.2 ± 0.1 5.85 ± 0.10	185<T<225 225<T<249.9	<i>Abdelmoula, 1991</i>

T_t (3D) : température du point triple de la phase 3 D,

T_c (3D) : température du point critique de la phase 3 D.

I.3.2. Propriétés d'adsorption sur le graphite

Etant donné la parité structurale entre les nanotubes et le graphite, ce dernier est donc considéré comme une surface de référence dans l'étude de l'adsorption sur les nanotubes. Quelques propriétés d'adsorption des molécules simples sur le graphite ont été décrites dans le paragraphe I.5 de la partie I. Nous rappelons que l'adsorption du krypton, du xénon et du CCl₄ sur le graphite a fait l'objet de plusieurs études détaillées. L'adsorption se fait couche par couche jusqu'à la formation de la phase tridimensionnelle. Les isothermes présentent une succession de marches verticales. Dans les domaines de températures étudiés, au moins cinq marches sont visibles sur les isothermes de krypton et de xénon, tandis que CCl₄ forme seulement deux couches avant d'atteindre la pression de vapeur saturante. Dans le tableau II.4, nous indiquons quelques paramètres thermodynamiques bidimensionnels des trois gaz étudiés.

Tableau II.4 : paramètres thermodynamiques bidimensionnels des adsorbats sur graphite.

Adsorbat	T _t (2D) K	T _c (2D) K	Domaine de temp. (K)	Références
Kr	84.8	86.0	77.3 - 109.5	<i>Thomy et Duval, (1970)</i>
Xe	100.1	117.0	77 - 117	<i>Thomy et Duval, (1970)</i>
CCl ₄	195.0	233.0	215.5 - 260	<i>Abdelmoula, (1991)</i>

T_t (2D) : température du point triple de la phase 2D,

T_c (2D) : température du point critique de la phase 2 D.

I.4. Détermination expérimentale de la chaleur isostérique d'adsorption

La chaleur isostérique d'adsorption peut être calculée par la relation de Clapeyron :

$$Q_{st} = -R \frac{d(\log P)}{d(1/T)}$$

C'est une quantité différentielle qui varie avec le degré de recouvrement de la surface et permet d'estimer l'importance des interactions mises en jeu dans le processus d'adsorption.

La variation de la pression d'équilibre avec la température à taux de recouvrement constant au cours d'une transition de phase obéit à la loi suivante :

$$\ln P = -\frac{A}{T} + B \quad (*)$$

La chaleur isostérique d'adsorption est calculée à partir de la pente A de la droite d'équation (*) par $Q_{st} = RA$ où R est la constante des gaz.

De même que la variation de la pression de condensation tridimensionnelle du gaz avec la température obéit à la loi :

$$\ln P_0 = -\frac{A_o}{T} + B_o$$

II. Microscopie électronique à transmission (MET) et analyse d'images

II.1. Microscopie MET

II.1.1. Introduction

La microscopie électronique à transmission est basée sur l'analyse du faisceau d'électrons transmis par la zone analysée. Elle est bien adaptée à l'observation et l'étude morphologique et structurale des nanotubes de carbone. C'est une technique très locale qui permet d'obtenir différents types d'informations qualitatifs et quantitatifs à savoir :

- la morphologie et la microstructure des tubes,
- le degré de cristallinité des tubes et la présence de défauts ou d'impuretés,
- la mesure des diamètres et parfois les longueurs des tubes,
- la distribution spatiale des éléments chimique (cartographie et profil chimique).

Le principe de la technique est présenté en annexe 2.

II.1.2. Expérience

Les images de microscopie électronique à transmission ont été réalisées à l'aide d'un microscope CM 20 (Philips 200 kV) avec des agrandissements allant de 50000 à 350000. Une petite quantité d'échantillon (quelques milligrammes) est dispersée dans de l'éthanol à l'aide d'un bain à ultrasons pendant quelques minutes. Une goutte de la solution est déposée

sur une grille en cuivre recouverte d'un film uniforme de carbone amorphe, de quelques nanomètres d'épaisseur.

II.2. Analyse d'images

La technique d'analyse d'images que l'on a utilisé dans ce travail a été développée par Cedric Gommès du Laboratoire de Génie Chimique de l'Université de Liège [Gommès *et al.*, 2003]. Elle est fondée sur un traitement numérique des images MET suivi d'une analyse statistique dans le but de déterminer la distribution des diamètres internes et externes des nanotubes multiparois. L'intérêt d'une telle méthode est de pouvoir déterminer d'une part les diamètres de tubes avec une bonne précision, et d'autre part, d'appliquer la même procédure numérique dans la détermination des diamètres de différents échantillons donnant ainsi des valeurs plus fiables et statistiquement valables. Cette méthode comprend plusieurs étapes à savoir, le traitement de l'image, la segmentation de l'image et enfin la mesure des diamètres. Les détails de ces étapes sont présentés en annexe 3. Pour un échantillon donné, l'étude porte généralement sur dix microphotographies.

PARTIE III

RESULTATS ET DISCUSSIONS

CHAPITRE I :

Etude de l'adsorption sur des nanotubes monoparois avant et après ouverture

La première partie de ce chapitre traite de l'adsorption de molécules simples (Kr, Xe et CCl_4) sur des SWNTs bruts. Ce travail complète les études déjà entreprises par Muris (2001) dans son travail de thèse. La deuxième partie est consacrée à la caractérisation des mêmes échantillons ayant subi un traitement abrasif dans le but d'ouvrir les tubes. La comparaison de l'adsorption sur les SWNTs avant et après traitement permettra d'évaluer les effets et l'efficacité de celui-ci, en particulier, sur l'accessibilité du canal central des SWNTs aux molécules de gaz.

Le choix des adsorbats utilisés dans cette étude repose sur plusieurs critères. D'une part, leurs propriétés d'adsorption sur le graphite ont été largement étudiées par Thomy et Duval (1969) et par Abdelmoula (1991). D'autre part, leurs formes sphériques (Kr, Xe) ou globulaires (CCl_4) permettent d'éviter certains phénomènes liés à la forme de la molécule comme dans le cas, par exemple, du dioxyde de carbone ou de l'ammoniac. Pour ces dernières molécules, les propriétés d'adsorption dépendent des différentes orientations que peuvent avoir ces molécules sur la surface du solide étudié. En outre, les molécules des trois gaz choisis (Kr, Xe et CCl_4) possèdent des tailles différentes. Nous pouvons espérer que la comparaison des résultats ainsi obtenus mette en évidence un éventuel effet de tamis moléculaire lié à la structure des faisceaux de nanotubes monoparois.

I.1. Etude de l'adsorption sur des nanotubes monoparois bruts

I.1.1. Description des échantillons

Les nanotubes monoparois que nous avons étudiés dans ce travail proviennent du Groupe de Dynamique des Phases Condensées (GDPC) de l'Université Montpellier II. Ils ont été produits par la méthode de l'arc électrique en utilisant une cathode en graphite et une anode composée d'un mélange Ni/Y/C dans les proportions 4.2/1/94.8 en pourcentage de masse atomique. La décharge électrique est réalisée sous une pression d'hélium fixée à 660 mbar. Les nanotubes synthétisés sont rassemblés en faisceaux dont le diamètre varie de 10 à 20 nm tandis que leur longueur est de l'ordre de quelques microns. Le diamètre moyen des nanotubes est estimé à (1.3 ± 0.1) nm et la distance séparant les axes de deux tubes adjacents est de 1.7 nm (cf. figure I.18). Les tubes sont fermés à leurs extrémités et coexistent avec des nanoparticules carbonées et métalliques ; ces dernières sont enrobées de carbone amorphe. La pureté de l'échantillon est estimée à 60 % en NTC [Stepanek, 2001].

I.1.2. Tracé des isothermes

Les isothermes d'adsorption de Kr, Xe et CCl₄ sont mesurées respectivement à 77.3 K, 110 K et 224 K. A ces températures, le film adsorbé est en dessous du point critique 2D du gaz correspondant. Les courbes sont représentées en échelle semi-logarithmique sur la figure III.1 et sont normées par rapport à la masse de l'échantillon. Elles comportent deux marches inclinées séparées par un palier lui-même fortement incliné. Au fur et à mesure que la quantité adsorbée augmente, les courbes tendent asymptotiquement vers la pression de vapeur saturante de l'adsorbat.

Etant donnée que les isothermes d'adsorption de ces trois gaz sur le graphite dans les mêmes conditions de températures présentent des marches verticales ; les marches observées dans le cas des nanotubes peuvent traduire l'adsorption sur les parties uniformes ou quasi-uniformes de la surface des faisceaux de SWNTs. Les impuretés présentes, à savoir les particules de carbone désordonnées et des particules catalytiques, elles-mêmes couvertes de carbone amorphe, ne peuvent pas donner lieu à de telles marches sur l'isotherme.

Dans les trois cas, les pressions à mi-hauteur des deux marches encadrent la pression de la première marche sur le graphite. Les pressions relatives à mi-hauteurs des marches sont portées dans le tableau III.1.

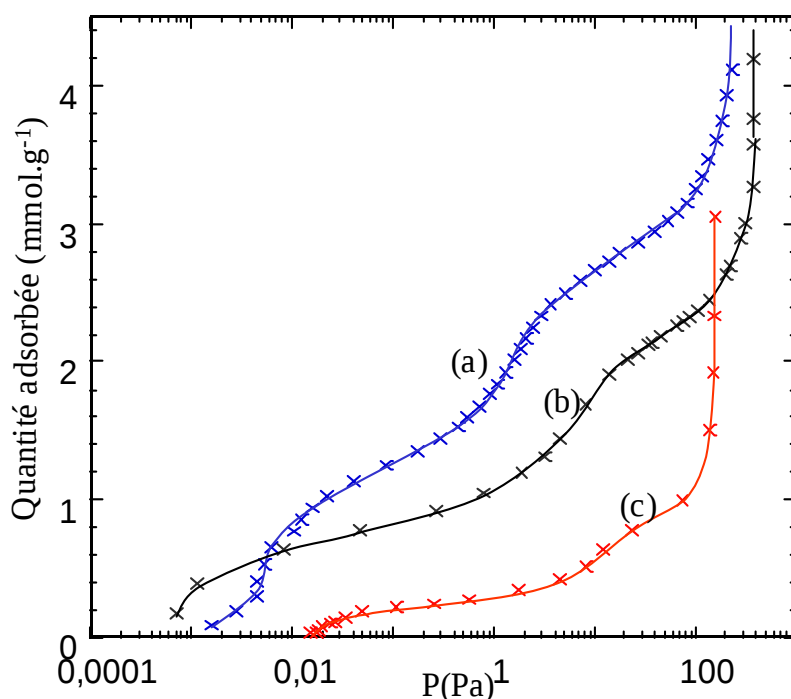


Figure III.1 : isothermes d'adsorption de (a) Kr à 77.3 K, (b) Xe à 110 K et (c) CCl₄ à 224 K.

Tableau III.1 : pressions relatives à mi-hauteur des deux marches des isothermes d'adsorption sur SWNTs et sur le graphite (G).

Adsorbat	P_1/P_0 (SWNTs)	P_2/P_0 (SWNTs)	P_1/P_0 (G)
Kr (77.3 K)	$2.7 \cdot 10^{-5}$	$4.5 \cdot 10^{-3}$	$2.3 \cdot 10^{-4}$
Xe (110 K)	$2 \cdot 10^{-6}$	$1.51 \cdot 10^{-2}$	$2.5 \cdot 10^{-4}$
CCl ₄ (224 K)	$1.6 \cdot 10^{-4}$	$1.31 \cdot 10^{-1}$	$3.1 \cdot 10^{-3}$ *

P_1 : pression à mi-hauteur de la première marche,

P_2 : pression à mi-hauteur de la deuxième marche,

P_0 : pression de vapeur saturante.

* Valeur de la pression relative de la première marche de CCl₄ sur le graphite à 223.8 K d'après Adbelmoula (1991).

I.1.3. Chaleurs d'adsorption

Nous avons mesuré l'évolution de la pression correspondant à la quantité adsorbée à mi-hauteur de la deuxième marche en fonction de la température pour le krypton et pour le CCl_4 respectivement entre 77.3 K et 86.2 K et entre 224 K et 232 K (figure III.2). Le xénon avait déjà fait l'objet de mesures similaires [Muris, 2001]. Nous n'avons pas effectué de mesures similaires pour la première marche à cause du manque de précision à très basses pressions.

Cette évolution se traduit par des droites d'équation $\ln P = -A/T + B$ (figure III.3). Les chaleurs d'adsorption sont calculées à partir des pentes à partir de la formule $Q_{\text{st}} = R.A$, où R est la constante des gaz parfaits. Les valeurs obtenues sont portées dans le tableau III.2.

Tableau III.2 : variation de la pression d'équilibre avec la température et chaleurs d'adsorption correspondantes à la deuxième marche.

Adsorbat	Domaine de temp. (K)	A	B	R	Q_{st} (KJ.mol ⁻¹)	Référence
Kr	77.3-86.2	1653 ± 250	21.5 ± 0.5	0.993	13.7 ± 1	Ce travail
Xe	110-120.3K	1894 ± 250	18.8 ± 0.5	0.999	15.7 ± 1	Muris (2001)
CCl_4	224-232	3996 ± 250	20.8 ± 0.5	0.976	33.2 ± 1	Ce travail

A et B : coefficients de l'équation $\ln P = -A/T + B$ (T en K et P en Pascal)

R : coefficient de corrélation.

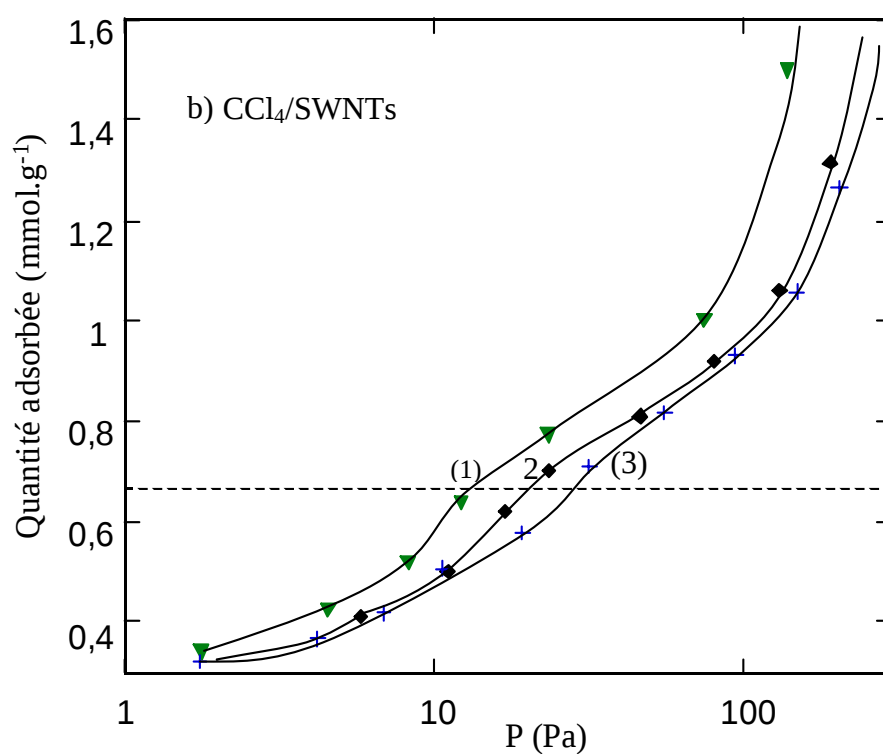
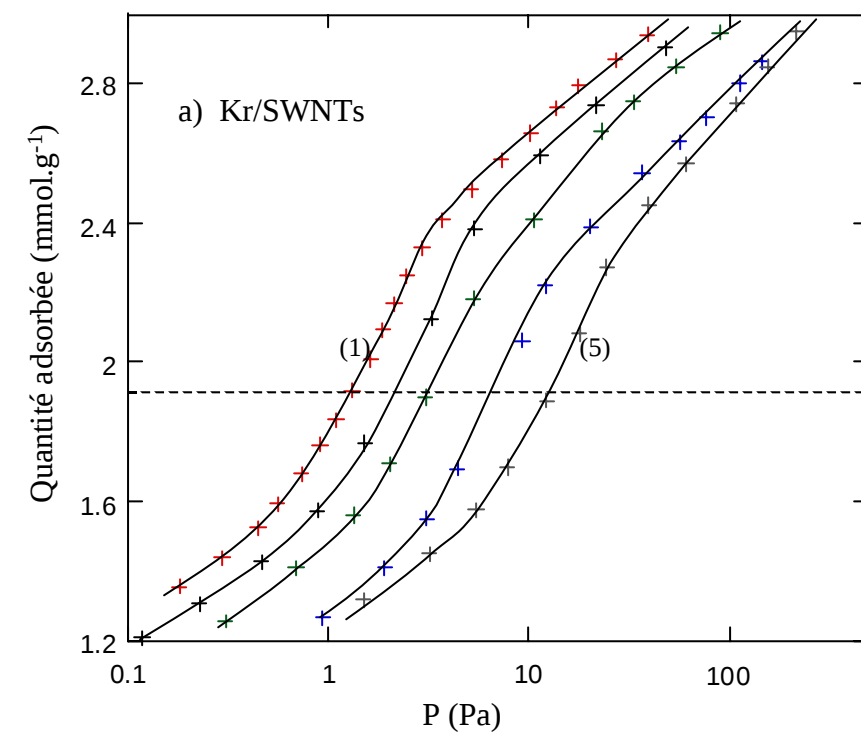


Figure III.2 : a) deuxièmes marches de l'isotherme d'adsorption de krypton sur SWNTs à (1) 77.3 K, 79 K, 80.3 K, 82.7 et (5) 86.2 K,
b) deuxièmes marches isothermes d'adsorption de CCl₄ sur SWNTs à (1) 224 K, (2) 229.7 K et (3) à 232 K.
Le trait en pointillés correspond au volume adsorbé à mi-hauteur de la marche.

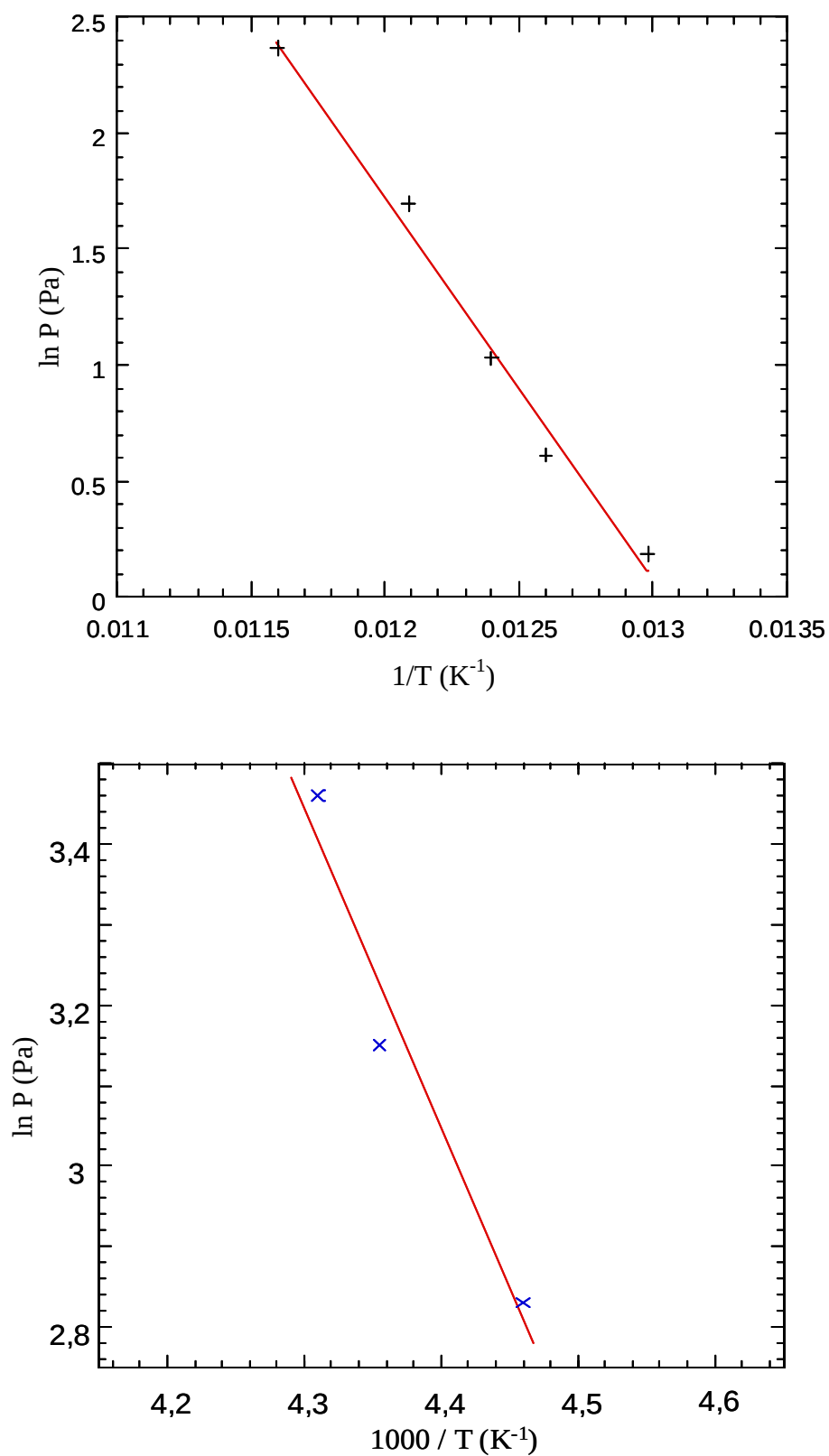


Figure III.3 : variation de la pression d'équilibre de Kr (a) et de CCl_4 (b) avec la température.

I.1.4. Discussion

Les isothermes d'adsorption de krypton, xénon et CCl_4 comportent chacune deux marches inclinées et beaucoup moins nettes que celles sur le graphite. Ces marches peuvent être attribuées, par analogie à l'adsorption sur le graphite, aux fractions de surfaces uniformes des faisceaux. Les impuretés ne présentant pas de surfaces uniformes, elles ne peuvent ainsi donner lieu à de telles marches sur l'isotherme. En revanche, l'adsorption sur ces impuretés pourrait être à l'origine de l'inclinaison des marches et de celle du palier qui les sépare. L'inclinaison des marches pourrait aussi être la conséquence d'une cristallinité imparfaite de la surface, de la présence de défauts structuraux, ou d'une inhomogénéité des diamètres des tubes.

Par ailleurs, la première marche est située à une pression inférieure à la pression de condensation de la première couche sur le graphite, et la seconde, à une pression supérieure et ce, pour les trois gaz. D'autre part, le rapport des pressions relatives de ces marches

$$\left(\ln\left(\frac{P_1}{P_0}\right)\right)/\ln\left(\frac{P_2}{P_0}\right) = 1.9 \text{ pour le krypton et } 3.1 \text{ pour le xénon}$$

est très différent de la valeur 8 attendue pour deux couches successives sur une même surface uniforme et obtenue en bonne approximation pour ces deux adsorbats sur le graphite (cf. paragraphe I.5.4 de la première partie). On peut donc penser que ces marches représentent l'adsorption de chacun des ces gaz sur deux types de sites différents (avec des énergies d'adsorption différentes) qu'il reste à identifier.

Nous remarquons tout d'abord, comme le montre le tableau III.3, que la quantité adsorbée traduite par la hauteur de la deuxième marche V_2 , est inversement proportionnelle à la section d'encombrement des molécules. En raison de la présence d'impuretés dans l'échantillon de nanotubes étudié (40 %), les valeurs des volumes adsorbés données dans le tableau III.3, sont corrigées par rapport à la masse de nanotubes contenue dans l'échantillon.

Tableau III.3 : rapport de la section d'encombrement de l'adsorbat ($\sigma(\text{adsorbat})$) et la quantité adsorbée de la deuxième marche par rapport au krypton.

Adsorbat	σ (nm ²)	V_{2c} (mmol.g ⁻¹)	$\sigma(\text{Kr})/\sigma(\text{adsorbat})$	$V_{2c}(\text{adsorbat})/V_{2c}(\text{Kr})$
Kr	0.147	1.5 ± 0.1	1	1
Xe	0.17	1.25 ± 0.1	0.86	0.83
CCl ₄	0.306	0.60 ± 0.1	0.48	0.40

V_{2c} : volumes adsorbés correspondant à la deuxième marche rapporté à la masse des nanotubes contenus dans l'échantillon.

Par ailleurs, comme le montre le tableau III.4, les chaleurs d'adsorption correspondant aux secondes marches des isothermes mesurées pour les trois adsorbats, sont toutes inférieures à la chaleur de condensation de la première couche monomoléculaire des mêmes gaz sur le graphite. D'autre part, le rapport entre chaleurs d'adsorptions sur ces deux substrats est de même ordre de grandeur pour tous les adsorbats (Tableaux III.4). Les valeurs de ces rapports sont en très bon accord avec ceux mesuré par Muris *et al.* (2001) pour CH₄, CF₄ et SF₆. Ils sont en bon accord également avec les résultats théoriques de Stan *et al.* (2000) qui prédisent une valeur de l'énergie d'adsorption sur la surface externe des faisceaux de 20 % inférieure à celle calculée pour le graphite. Il est raisonnable donc de penser que cette seconde marche, traduit l'adsorption sur la même fraction de surface, la moins énergétique, à savoir la surface externe convexe des tubes périphériques des faisceaux.

Tableau III.4 : comparaison des chaleurs d'adsorption sur SWNTs (deuxième marche) et sur le graphite.

Adsorbat	Q_{st} (SWNTs) KJ.mol ⁻¹	Q_{st} (graphite) KJ.mol ⁻¹	$\frac{Q_{st}(\text{SWNTs})}{Q_{st}(\text{graphite})}$
Kr	13.7	16.5	0.83
Xe	15.7	21.5	0.73
CCl ₄	33.2	47.2	0.70

La deuxième marche de l'isotherme étant attribuée à la condensation sur la surface externe convexe des faisceaux, la première marche observée ne pourrait donc traduire que l'adsorption sur les sites plus énergétiques, à savoir, les rainures et/ou les canaux interstitiels (CI). En effet, les molécules de gaz confinées dans de tels sites sont soumises respectivement aux interactions avec deux et trois parois de nanotubes. Cependant, comme déjà signalé dans le paragraphe III.3 de la première partie, l'accessibilité des CI est controversée contrairement aux rainures qui seraient accessibles à tous les adsorbats [Talapatra *et al.*, 2000]. L'utilisation d'une molécule de grande taille comme le CCl_4 (0.59 nm) est d'une grande utilité dans l'étude de l'accessibilité des CI. En effet, le diamètre maximal d'un cercle inscrit dans un interstice entre trois nanotubes est estimé à 0.6 nm par un simple calcul géométrique (annexe 1) en attribuant au diamètre des nanotubes et à la distance entre les axes des deux tubes les valeurs moyennes estimées précédemment soit respectivement 1.36 et 1.7 nm [Muris *et al.*, 2001]. Par conséquent, les molécules pouvant pénétrer dans les CI, devraient avoir un diamètre nettement inférieur à 0.6 nm étant donné que cette valeur ne tient pas compte de la distance minimale entre les molécules adsorbées et les parois des tubes. Nous pouvons donc considérer que les molécules de CCl_4 ne s'adsorbent pas dans les CI. Ceci implique que la première marche de l'isotherme d'adsorption de CCl_4 est la signature de l'adsorption uniquement dans les rainures. Nous pouvons donc calculer la surface spécifique des rainures à partir de la quantité adsorbée au sommet de la première marche de l'isotherme d'adsorption de CCl_4 sur les nanotubes (figure III.4). Cette valeur est comparée à celles obtenues de la même façon pour le krypton et le xénon dans le tableau III.5. Les incertitudes sur les valeurs de surfaces spécifiques proviennent de la difficulté de mesurer avec exactitude la hauteur des marches.

Tableau III.5 : surface spécifique relative à la quantité adsorbée au complètement de la première couche de l'isotherme d'adsorption des trois adsorbats.

Adsorbat	σ (nm ²)	V_{1c} (mmol.g ⁻¹)	S (m ² .g ⁻¹)
Kr	0.147	1.50 ± 0.1	132 ± 10
Xe	0.170	0.95 ± 0.1	100 ± 10
CCl_4	0.306	0.33 ± 0.1	61 ± 10

V_{1c} : volume adsorbé au complètement de la première marche rapportée à la masse des nanotubes contenus dans l'échantillon.

Nous remarquons que les valeurs des surfaces spécifiques relatives à la première marche de l'isotherme d'adsorption du krypton et du xénon sont nettement supérieures à celles correspondant à la mesure avec le CCl_4 . Cela laisse penser que la première marche dans des isothermes du krypton et du xénon traduirait non seulement l'adsorption dans les rainures, mais aussi dans les CI.

D'autre part, la valeur de la surface mesurée pour le krypton est supérieure à celle mesurée pour le xénon, ceci peut s'expliquer d'une part, par la variation de la taille de l'espace offert par les CI due à l'inhomogénéité des diamètres des tubes au sein des faisceaux. Seules les plus larges de ces CI seraient accessibles aux molécules de xénon, tandis que certains CI plus petits pourraient accueillir des molécules de Kr. Cependant, l'adsorption dans les CI pourrait traduire une capacité volumique plutôt qu'une surface proprement dite ce qui contribuerait aussi à expliquer la différence entre les capacités d'adsorption de krypton et de xénon au complètement de la première marche.

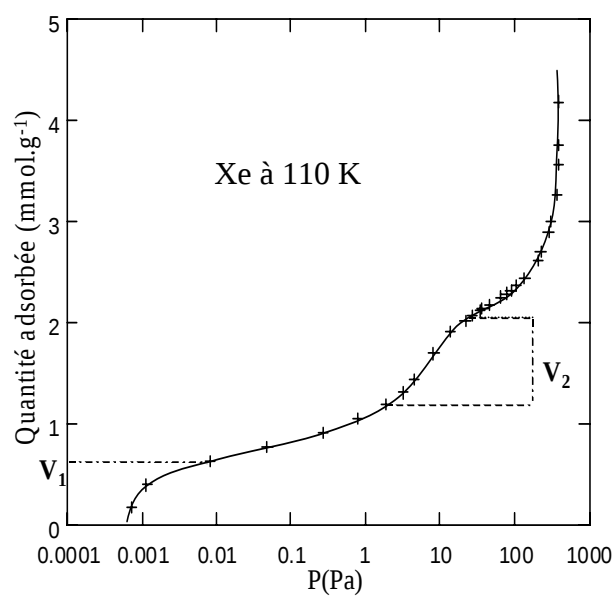
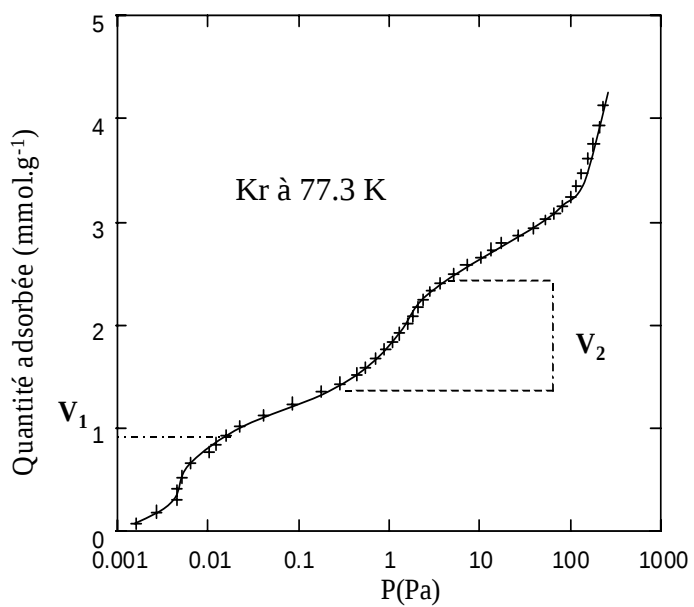
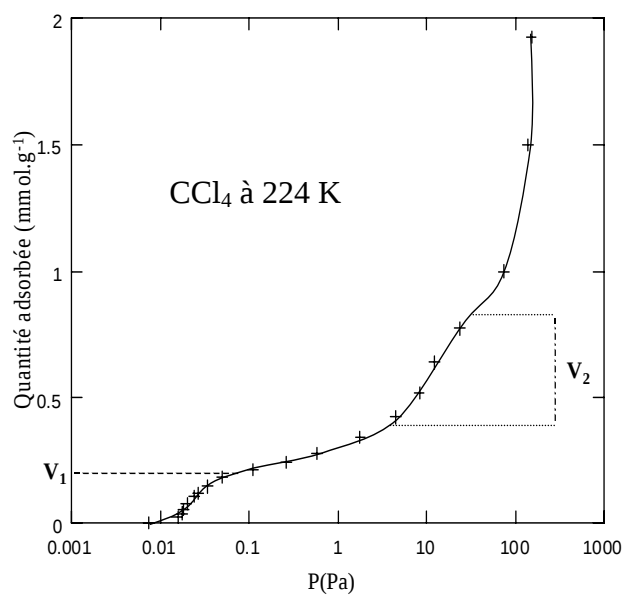


Figure III.4 : les volumes relatifs à l'adsorption en première (V_1) et deuxième (V_2) marches des isothermes



I.2. Adsorption sur des SWNTs ouverts par abrasion

I.2.1. Description de la technique d'ouverture

Les échantillons de SWNTs étudiés précédemment ont été soumis à un traitement d'ouverture fondé sur l'abrasion de l'échantillon entre deux disques de polissage, contenant des grains de diamant de taille microscopique. Ce traitement a été effectué suivant le procédé décrit dans le paragraphe II.5.2 de la première partie de ce manuscrit. Les nanotubes traités ont été caractérisés par plusieurs techniques. Les photos de microscopie METHR (figure III.5) montrent que certains faisceaux ont été sectionnés. L'évolution de la longueur des faisceaux a été suivie par AFM dont les analyses révèlent que la longueur moyenne diminue de quatre à cinq fois après ce traitement [Stepanek *et al.*, 2001]. En revanche, d'après les spectres de DRX, les nanotubes n'ont pas souffert du traitement du point de vue structural, l'organisation des tubes en faisceaux a été préservée [Stepanek, 2001]. Ce procédé entraîne cependant, l'introduction de nouvelles impuretés, en particulier, des particules de diamant dont la proportion n'a pas pu être estimée par cet auteur.

Dans ce paragraphe, nous comparons l'adsorption de Kr, Xe et CCl₄ sur ces SWNTs avant et après ce traitement dans le but de déterminer l'accessibilité du canal central des SWNTs aux molécules de gaz, la proportion des impuretés introduites et celle des tubes ouverts lors de ce traitement.

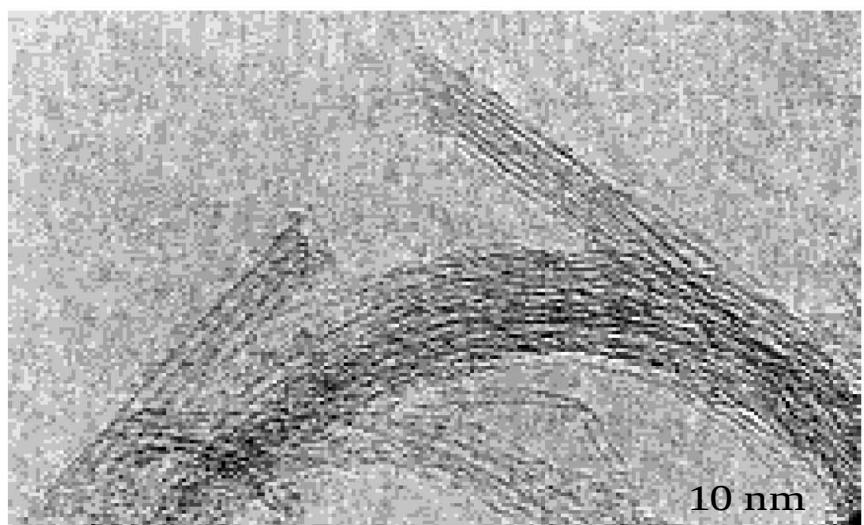
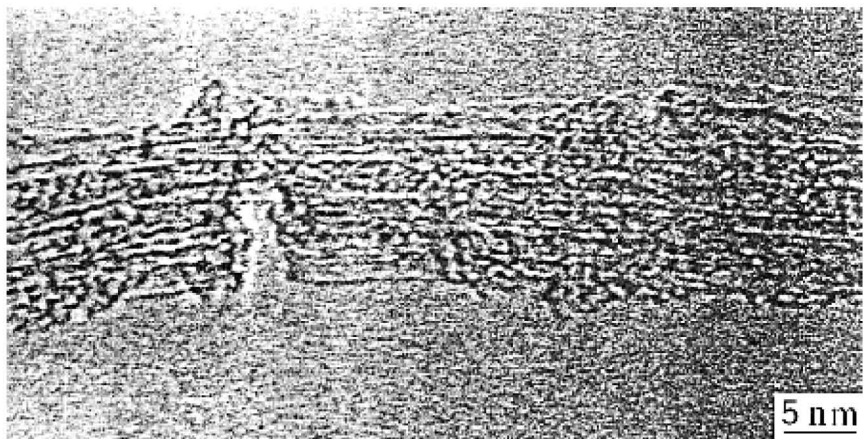
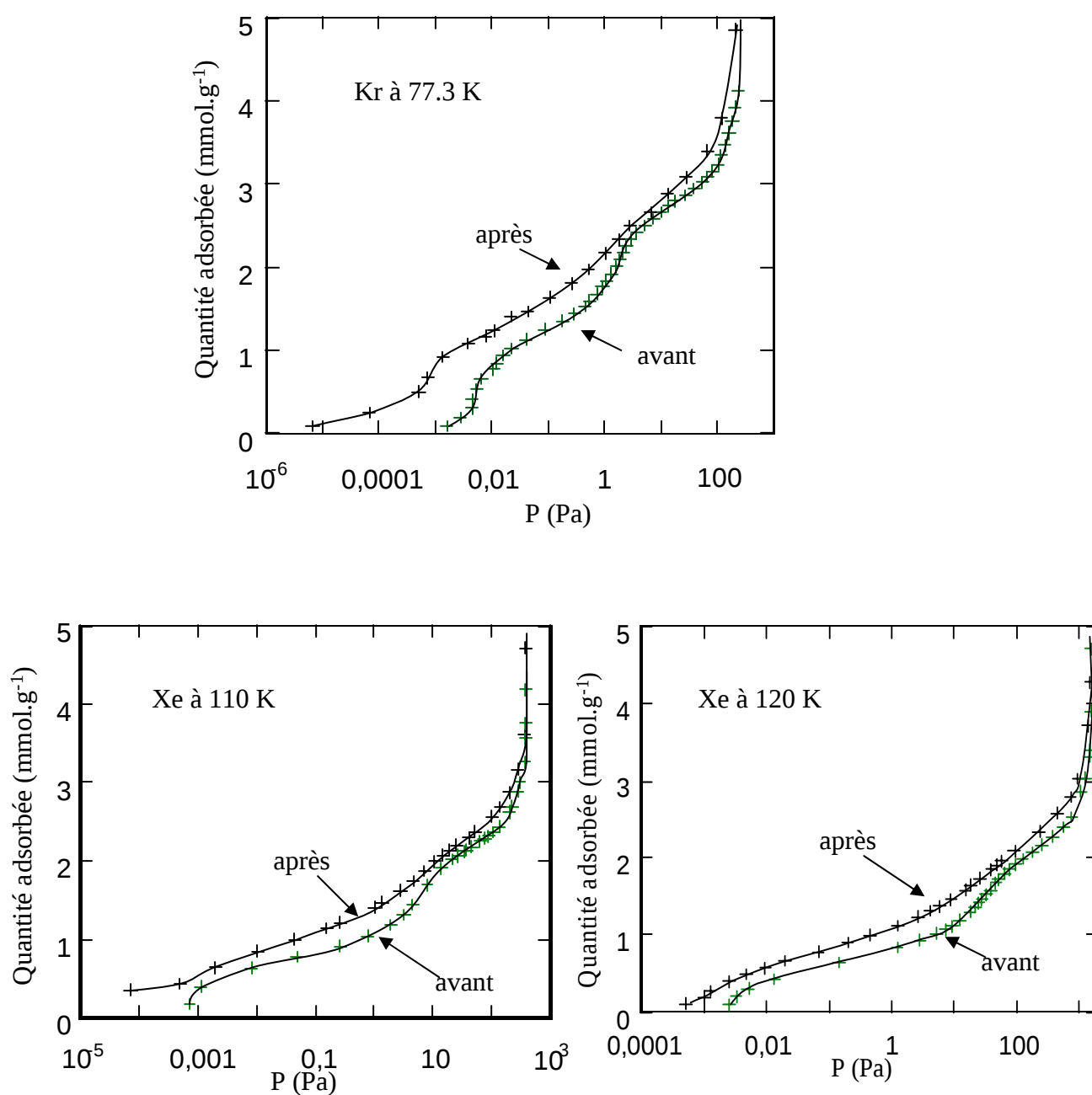


Figure III.5 : images MET des SWNTs après le traitement d'ouverture.
D'après Stepanek et al. (2000).

I.2.2. Tracé des isothermes

Nous avons mesuré les isothermes d'adsorption de Kr, Xe et CCl_4 respectivement à 77.3, 110 et 224 K sur des SWNTs traités. Elles sont comparées à celles mesurées sur des SWNTs bruts sur la figure III.6. Les courbes sont normées par rapport à la masse d'échantillon.



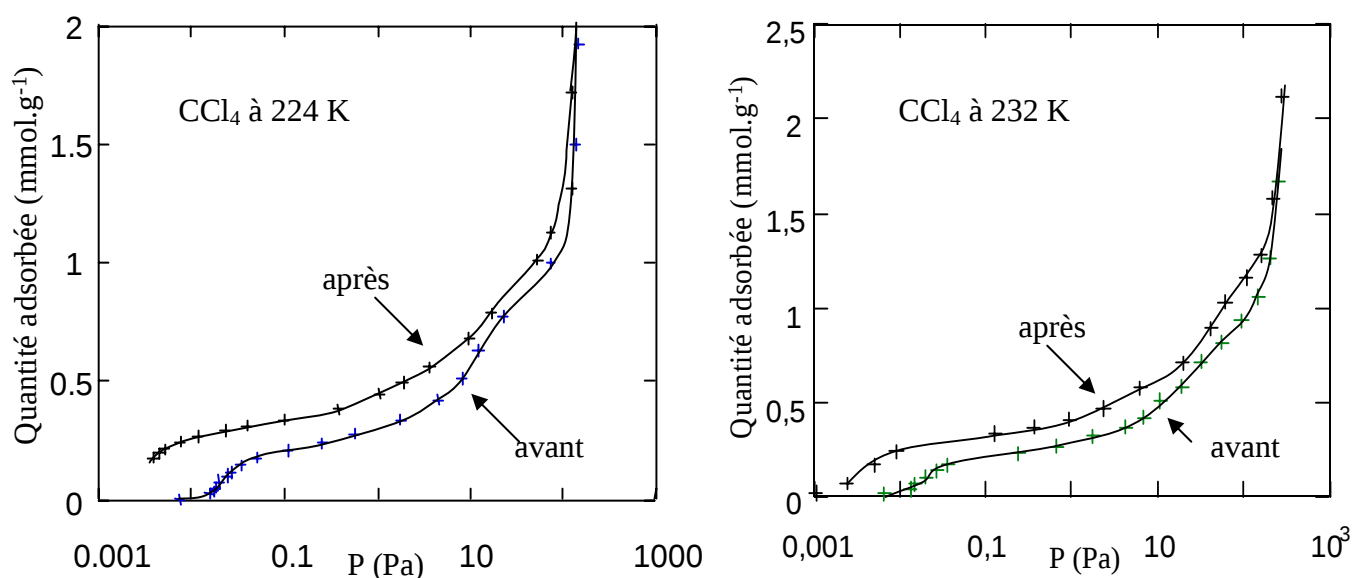


Figure III.6 : Isothermes d'adsorption de Kr (77.3 K), Xe (110 et 120 K) et CCl_4 (224 et 232 K) sur SWNTs avant et après traitement d'ouverture.

Dans les trois cas on observe :

- Une forte augmentation de la capacité d'adsorption à basse pression d'équilibre.
- La deuxième marche devient moins haute et moins marquée après le traitement d'ouverture bien qu'elle ait lieu à la même pression.

I.2.3. Chaleurs d'adsorption

Nous avons déterminé les chaleurs d'adsorption correspondant à la quantité adsorbée à mi-hauteur de la deuxième marche pour le krypton et le xénon en mesurant un réseau d'isothermes d'adsorption respectivement entre 77.3 et 93 K et entre 110 et 120 K (Figure III.7). La variation de la pression à mi-hauteur de la deuxième marche en fonction de la température est représentée sur la figure III.8. Les chaleurs d'adsorption déduites de l'équation $\ln P = -A/T + B$ ainsi que les coefficients A et B sont reportés dans le tableau III.6.

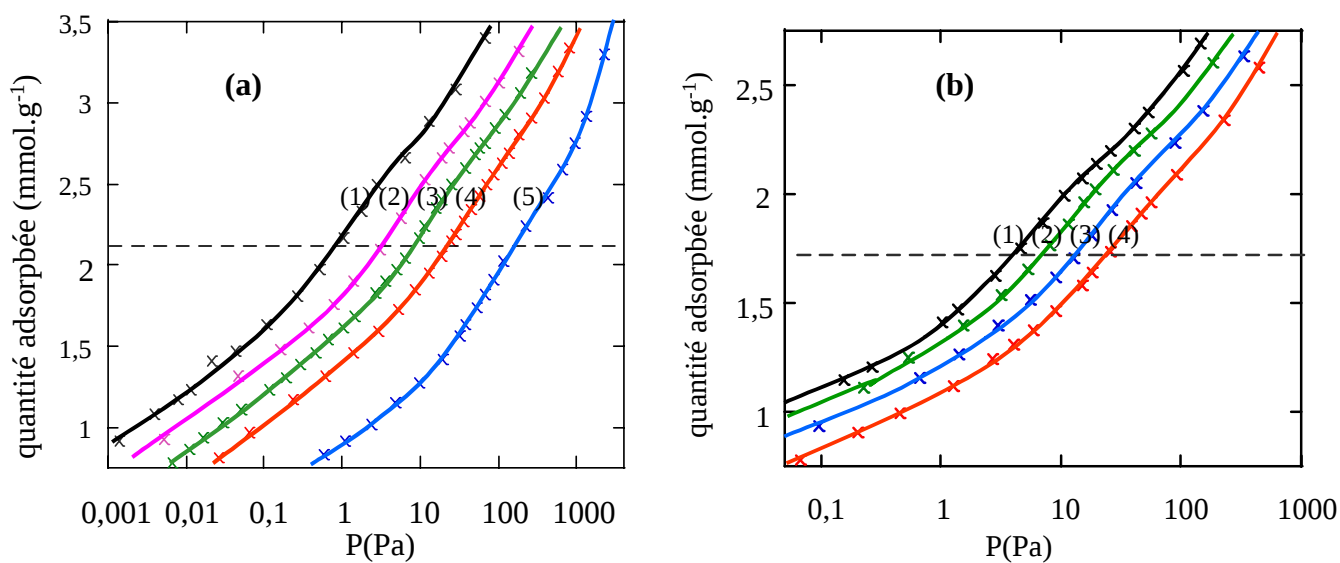


Figure III.7 : a) deuxièmes marches des isothermes d'adsorption de krypton sur SWNTs traités (1) 77.3 K, (2) 82.4 K, (3) 86.2 K, (4) 90 K et (5) 93 K, b) deuxièmes marches des isothermes d'adsorption de xénon sur traité (1) 110 K, (2) 114 K, (3) 117 K et (4) 120 K.

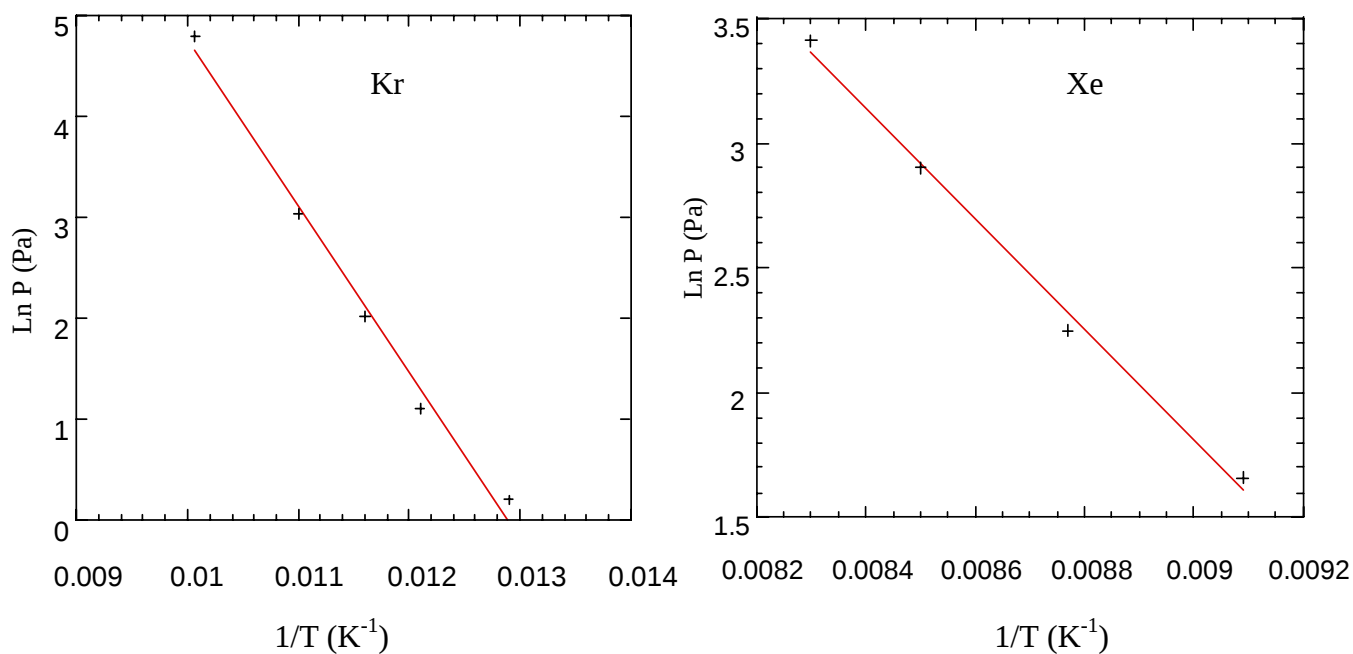


Figure III.8 : variation de la pression d'équilibre de Kr et de Xe avec la température.

Tableau III.6 : variation de la pression d'équilibre avec la température et chaleurs d'adsorption.

Adsorbat	Domaine de temp. (K)	A	B	R	Q_{st} (KJ.mol ⁻¹)
Kr	77.3-93	1647 ± 100	21.2 ± 0.5	0.995	13.6 ± 1.0
Xe	110-120	2200 ± 100	21.1 ± 0.5	0.997	18 ± 1

R : coefficient de corrélation.

I.2.4. Discussion

Les isothermes d'adsorption de Kr, Xe et CCl₄ sur les SWNTs traités comme sur les SWNTs bruts, présentent deux marches inclinées. La comparaison de ces courbes d'adsorption révèle certaines différences. Nous constatons que la pression à mi-hauteur de la première marche est plus basse et la quantité adsorbée est plus importante après traitement. Cela peut s'expliquer par l'introduction de sites très attractifs, à savoir le canal central des tubes. Les mêmes observations ont été faites par Yoo *et al.* (2003), en adsorbant de l'azote à 71 K sur des SWNTs avant et après ouverture par un traitement acide (H₂SO₄/HNO₃). Cependant, l'adsorption à l'intérieur des tubes ne se traduit pas par une *troisième* marche sur l'isotherme, peut être à cause du manque de précisions à très basses pressions, mais sa forte inclinaison permet de l'attribuer à l'adsorption à la fois à l'intérieur des tubes, dans les CI et sur les rainures.

La pression à mi-hauteur de la deuxième marche est quasiment la même avant et après ouverture des tubes. De plus, les chaleurs d'adsorption correspondantes sont du même ordre de grandeur. Cette deuxième marche traduirait donc, dans tous les cas, l'adsorption sur la surface externe convexe des faisceaux. En revanche, sa hauteur diminue après le traitement d'ouverture. Les isothermes étant normées par rapport à la masse de l'échantillon, la diminution de la hauteur de la deuxième marche est attribuée à la présence d'impuretés additionnelles résultant du traitement d'ouverture des tubes, en particulier des particules de diamant. Ces impuretés, seraient également à l'origine de l'altération de la forme de cette marche et de sa forte inclinaison. Ceci est d'autant plus plausible que ce traitement mécanique

n'affecte pas la surface des nanotubes. Le rapport des hauteurs de la deuxième marche avant et après traitement, est approximativement le même pour les trois gaz soit $h_1/h_2 \approx 70\%$ (figure III.9). Il laisse donc prévoir un taux de $(30 \pm 5)\%$ d'impuretés introduites lors du traitement d'ouverture des tubes. Sont considéré dans ces mesures, les isothermes d'adsorption à basses températures car les marches sont mieux définies qu'à des températures supérieures.

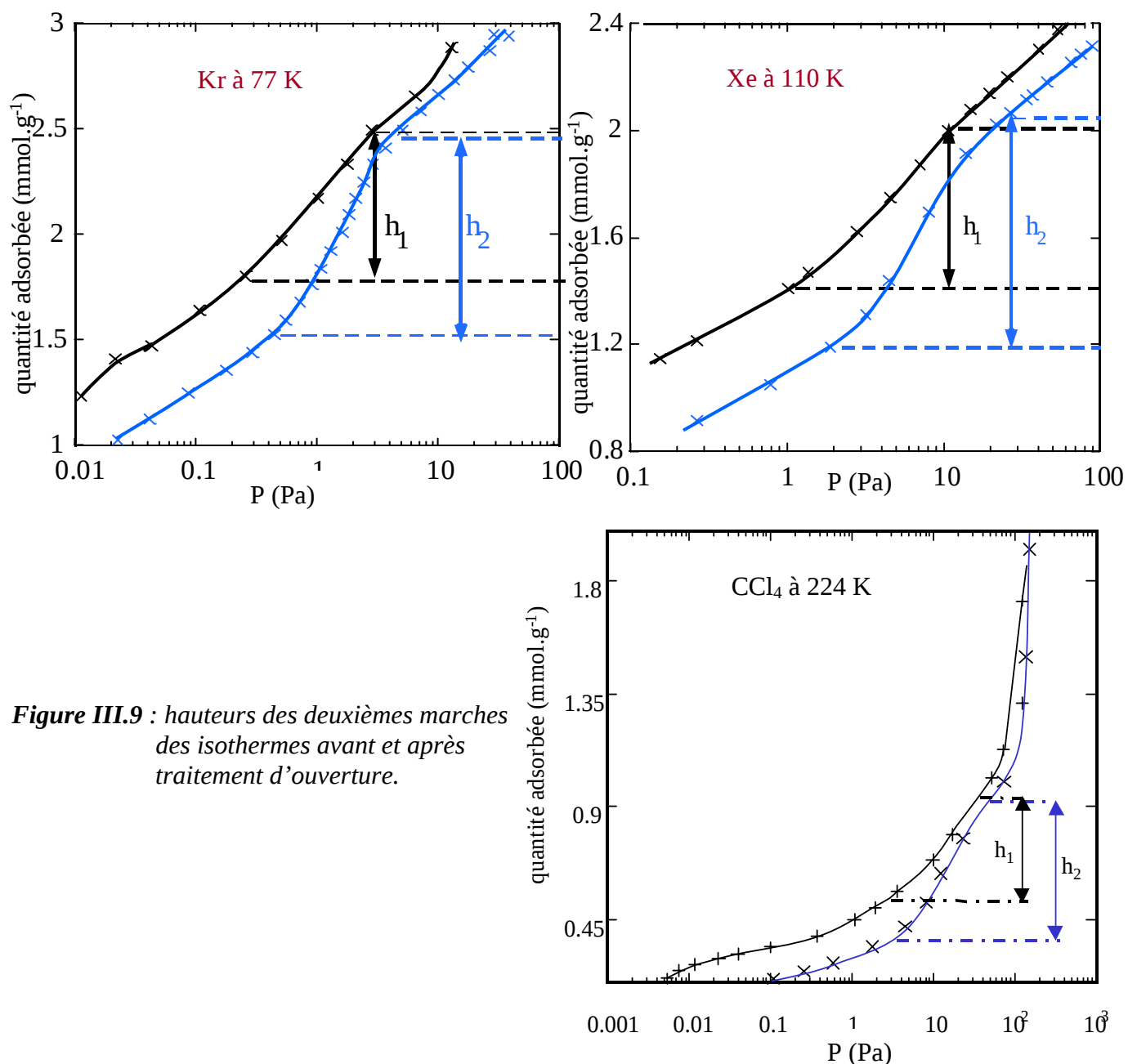
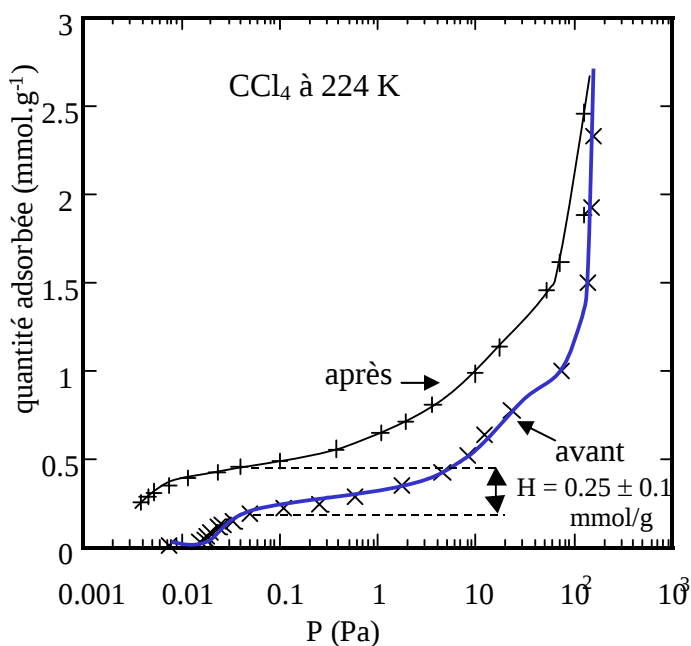
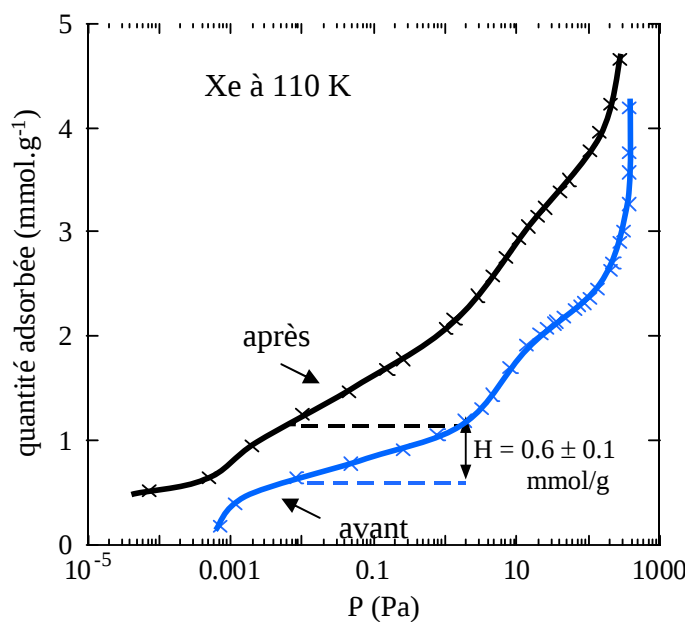
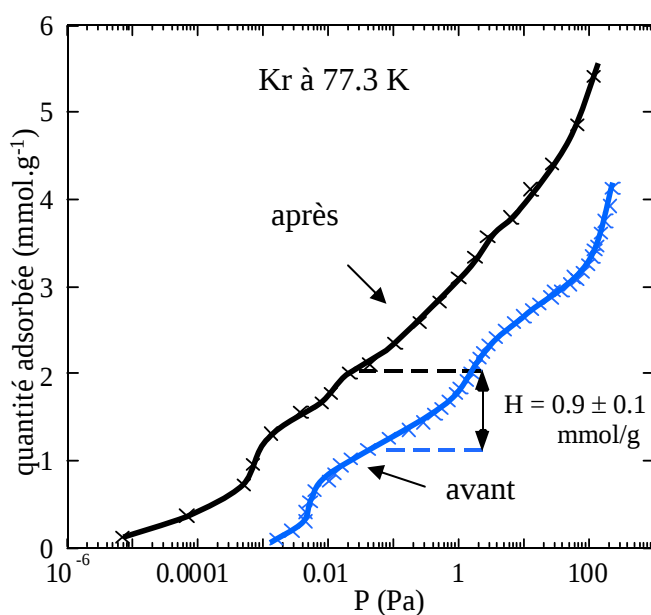


Figure III.9 : hauteurs des deuxième marches des isothermes avant et après traitement d'ouverture.

Afin de pouvoir comparer quantitativement les résultats obtenus, les isothermes sont tracées cette fois pour un même poids d'échantillon de départ, en tenant compte de la quantité d'impuretés introduites, ce qui revient à égaler les hauteurs de la deuxième marche avant et après ouverture (figure III.10). Après cette correction, la quantité adsorbée est bien sûr nettement plus importante.



Figures III.10 : isothermes d'adsorption normalisées par rapport à la masse des nanotubes contenus dans l'échantillon.

A partir des isothermes de la figure III.10, nous pouvons estimer les quantités de gaz adsorbées à l'intérieur des tubes ouverts. Etant donné que la quantité adsorbée au complètement de première marche sur l'isotherme, dans le cas des SWNTs bruts, correspond à la condensation dans les CI et les rainures, le volume supplémentaire adsorbé au complètement de la première marche après ouverture constituerait donc la quantité condensée à l'intérieur des tubes. On mesure respectivement pour le Kr, Xe et CCl₄ les volumes $V_{Kr} = (0.9 \pm 0.1) \text{ mmol.g}^{-1}$, $V_{Xe} = (0.6 \pm 0.1) \text{ mmol.g}^{-1}$ et $V_{CCl_4} = (0.25 \pm 0.10) \text{ mmol.g}^{-1}$. On remarque que les volumes mesurés varient avec l'inverse des dimensions atomiques ou moléculaires des gaz correspondants.

Il reste à déterminer le mode d'arrangement des molécules de ces différents gaz à l'intérieur des tubes. Si l'on suppose, en première approximation, que les molécules des différents gaz forment une chaîne unidimensionnelle (1D) à l'intérieur des tubes, le rapport des diamètres moléculaires (du krypton et du xénon par exemple), devrait être approximativement égal à l'inverse de celui des volumes adsorbés correspondants. Les résultats expérimentaux, mettent en évidence que cela n'est pas le cas et donc cette hypothèse ne peut pas être retenue.

($d_{Kr}/d_{Xe} = 0.406 \text{ nm}/0.448 \text{ nm} = 0.9$ alors que $V_{Xe}/V_{Kr} = 0.66$).

Nous avons donc essayé de proposer un modèle d'arrangement des molécules des différents adsorbats à l'intérieur des tubes sur la base de simples considérations géométriques. En effet, le diamètre moyen d'un SWNT est $1.7 - 0.34$ soit 1.36 nm . En considérant que la couche de carbone qui constitue le plan de graphène a pour épaisseur 0.34 nm soit la distance séparant deux plans de graphène dans le graphite, le diamètre interne des tubes serait donc $\theta_{int} = 1.02 \text{ nm}$.

D'autre part, si on considère le cercle circonscrit entourant respectivement trois et quatre molécules de krypton, on calcule $\theta_3(Kr) = 0.87 \text{ nm}$ et $\theta_4(Kr) = 0.98 \text{ nm}$. De même, $\theta_3(Xe) = 0.965 \text{ nm}$ et $\theta_4(Xe) = 1.108 \text{ nm}$ alors

$$\begin{aligned}\theta_4(Kr) &< \theta_{int} \\ \theta_3(Xe) &< \theta_{int} < \theta_4(Xe) \\ d(CCl_4) &< \theta_{int}\end{aligned}$$

Nous pouvons donc penser que les molécules de gaz se condensent en formant des chaînes de quatre molécules de krypton et de trois molécules de xénon. Dans ce cas

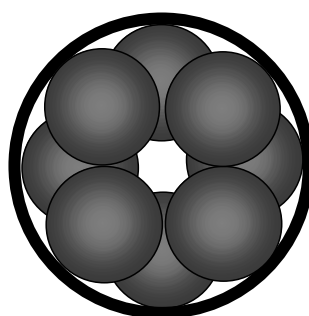
$(V_{Xe}/V_{Kr}) * 4/3 = 0.88$, cette valeur est en bon accord avec la valeur expérimentale du rapport $d_{Kr}/d_{Xe} = 0.9$. Les molécules de CCl_4 quant à elles, formeraient des chaînes zig-zag à l'intérieur des tubes. Les différentes configurations sont représentées schématiquement sur la figure III.11.

Coupe perpendiculaire

$$\theta_{int} = 1.02 \text{ nm}$$

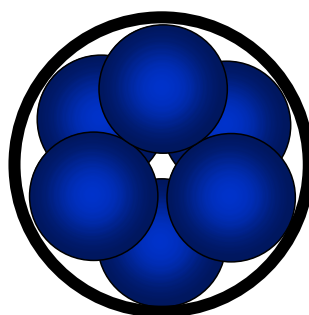
Kr

$$d_{Kr} = 0.406 \text{ nm}$$



Xe

$$d_{Xe} = 0.448 \text{ nm}$$



CCl_4

$$d_{Kr} = 0.59 \text{ nm}$$

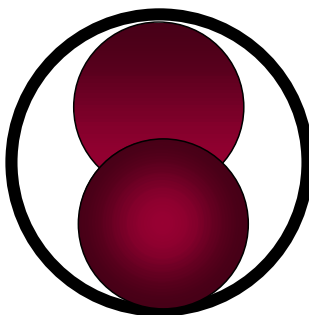


Figure III.11 : représentation schématique du mode de remplissage d'un nanotube monoparoi avec les trois molécules de gaz étudiées,
d : diamètre moléculaire.

Nous pouvons maintenant comparer les capacités d'adsorption mesurées aux capacités d'adsorption calculées théoriquement en supposant tous les tubes ouverts et accessibles. La capacité d'adsorption théorique a été calculée de la façon suivante : la longueur d'un gramme de SWNTs purs est estimée à $3.08.10^{11}$ m (détails du calcul en annexe 1). La pureté des SWNTs bruts avait été estimée à 60 %, la longueur spécifique des tubes dans l'échantillon est donc $3.08.10^{11} \times 0.6 = 1.85.10^{11}$ m.g⁻¹. Sur la base du mode d'arrangement proposé précédemment pour les trois gaz et en considérant leurs diamètres moléculaires respectifs, nous avons calculé la longueur partielle du tube correspondant au confinement de huit molécules de Kr, six molécules de Xe et de 3 molécules de CCl₄ (annexe 1) soit :

$$l_{Kr} = 0.757 \text{ nm}$$

$$l_{Xe} = 0.836 \text{ nm}$$

$$l_{CCl_4} = 1.4 \text{ nm}$$

les quantités adsorbées calculées sont :

$$V'(Kr) = \frac{1.85.10^{11} * 8}{7.57.10^{-10} * 6.022.10^{23}} \approx 3.2 \text{ mmol.g}^{-1}$$

$$V'(Xe) = \frac{1.85.10^{11} * 6}{8.36.10^{-10} * 6.022.10^{23}} \approx 2.2 \text{ mmol.g}^{-1}$$

$$V'(CCl_4) = \frac{1.85.10^{11} * 3}{14.10^{-10} * 6.022.10^{23}} \approx 0.66 \text{ mmol.g}^{-1}$$

Ces valeurs sont comparées aux valeurs déterminées expérimentalement, le rapport des quantités adsorbées déterminées théoriquement et expérimentalement est du même ordre de grandeur pour ces trois gaz, soit $0.9/3 = 0.27$ pour le Kr, $0.6/2 = 0.27$ pour le Xe et $0.25/0.66 = 0.38$ pour le CCl₄. On peut donc estimer la proportion des tubes accessibles aux molécules de gaz après ce traitement d'ouverture à $(30 \pm 5) \%$. Cette valeur reste très approximative en raison des hypothèses de départ ; cependant la similitude des valeurs

obtenues dans les trois cas nous permet de la considérer comme un appui quantitatif aux différents types d'arrangement que nous avons proposé.

Il n'est pas surprenant, compte tenu de la faible proportion de tubes ouverts dans l'échantillon, que la pression ainsi que la chaleur d'adsorption de la deuxième marche avant et après ouverture est quasiment la même. En effet, les molécules adsorbées sur la surface externe devraient subir une attraction de la part de celles condensées à l'intérieur des tubes, ce qui pourrait se traduire par une augmentation des chaleurs d'adsorption.

I.3. Conclusion

Nous avons étudié l'adsorption du krypton, du xénon et du tétrachlorure de carbone sur des SWNTs bruts et ouverts par un traitement mécanique. Les résultats obtenus ont été comparés aux propriétés d'adsorption de ces gaz sur le graphite.

Sur les nanotubes bruts, qui présentent des extrémités fermées et une structure en faisceaux, les isothermes présentent deux marches inclinées dont les pressions à mi-hauteur, encadrent la pression de la première marche sur le graphite. La chaleur isostérique d'adsorption correspondant à la deuxième marche sur les SWNTs est inférieure à la chaleur d'adsorption sur le graphite. La quantité adsorbée correspondant à la hauteur de la deuxième marche est bien corrélée avec la taille de la molécule de gaz. La deuxième marche est attribuée donc à l'adsorption sur la surface convexe des tubes périphériques des faisceaux. La première marche est attribuée alors aux sites les plus attractifs constitués par les rainures et les canaux interstitiels. La comparaison des capacités d'adsorption de ces trois gaz au complètement de la première marche avec quelques modèles géométriques nous a permis de penser que les canaux interstitiels seraient inaccessibles aux molécules de CCl_4 . Le krypton et le xénon accèdent aux CI mais avec des quantités adsorbées différentes. En effet, la distribution des tailles de ces sites est due à l'inhomogénéité des diamètres des tubes au sein d'un faisceau. Par conséquent, seuls les CI de grands diamètres sont accessibles aux molécules de Xe.

Les SWNTs ont été soumis à un traitement abrasif dans le but de les sectionner et rendre accessible l'espace interne aux molécules de gaz. Ce traitement présente l'avantage de ne pas abîmer la surface et la structure des SWNTs. La comparaison des isothermes d'adsorption sur des SWNTs avant et après traitement d'ouverture révèle des différences significatives. Dans les trois cas, la quantité adsorbée au complètement de la première marche est plus importante

après traitement tandis que la pression correspondante est plus faible. Cette évolution est attribuée à l'adsorption à l'intérieur des tubes. D'autre part, la deuxième marche est moins haute, mais la pression à mi-hauteur demeure inchangée. En outre, la chaleur d'adsorption correspondante est approximativement la même avant et après le traitement. Cette marche traduirait donc l'adsorption sur la surface externe dans tous les cas. La diminution de sa hauteur est due aux impuretés introduites lors du procédé d'ouverture. La mesure des volumes adsorbés par rapport à la masse des nanotubes contenus dans l'échantillon, a permis d'estimer la quantité de gaz adsorbée à l'intérieur des tubes et par la suite, les modes d'arrangements probables des trois gaz dans le canal central des tubes. La comparaison des valeurs expérimentales et théoriques des quantités adsorbées à l'intérieur des tubes a permis d'estimer, pour la première fois, la proportion des tubes ouverts par ce traitement, soit environ 30 %.

CHAPITRE II

Etude de nanotubes de carbone multiparois par microscopie électronique à transmission et par adsorption de krypton

II.1. Introduction

Comme nous l'avons signalé dans la première partie de cette thèse, les études d'adsorption consacrées aux MWNTs sont moins développées. Les quelques études traitant des propriétés d'adsorption sur des MWNTs ont été réalisées sur le système krypton et avec un seul type de MWNTs à savoir ceux produits par décomposition d'acétylène sur des particules de Co supportées sur zéolithe NaY [Masenelli-Varlot *et al.*, 2002], [Bougrine *et al.*, 2002].

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à plusieurs échantillons de MWNTs synthétisés par des techniques différentes et possédant, pour certains, des répartitions de diamètres différentes. Nous discutons dans la première partie de la relation entre la structure des MWNTs, déterminée par microscopie MET et les propriétés d'adsorption. Nous présenterons donc les premiers résultats expérimentaux traitant de l'influence du diamètre des tubes donc de la courbure des parois sur les pressions et énergies d'adsorption.

La deuxième partie est consacrée à la caractérisation de MWNTs ayant subi un traitement d'ouverture chimique. Le but de cette étude est de vérifier d'une part, l'efficacité d'un tel procédé quant à l'ouverture sélective des nanotubes et d'autre part, d'étudier par la suite, le mécanisme de la réaction d'oxydation des nanotubes.

II.2. Caractérisation et étude des propriétés d'adsorption de krypton sur des MWNTs

II.2.1. Description des différents types de MWNTs étudiés

II.2.1.1. Synthèse et notation des échantillons

Cette étude concerne cinq échantillons différents de MWNTs, issus de cinq méthodes de synthèse différentes.

Trois des cinq échantillons sont synthétisés par CCVD : (i) décomposition d'acétylène sur des précurseurs catalytique CoMgO , (ii) sur Co imprégné dans la zéolithe NaY et (iii) par décomposition d'un mélange de méthane et d'hydrogène sur CoMoMgO . Ces échantillons sont désignés respectivement par MW-CoMgO, MW-CoNaY et MW-CoMo. Le tableau III.7 présente quelques caractéristiques des réactions de synthèse de ces trois échantillons. Notons que le précurseur catalytique $(\text{CoMo})_x\text{Mg}_{(1-x)}\text{O}$ est utilisé pour synthétiser des nanotubes de très faibles diamètres [Flahaut *et al.*, 2000]. L'étude statistique réalisée au Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux (Toulouse) (CIRIMAT) indique que le diamètre externe des tubes varie de 1.15 à 4.1 nm. L'échantillon est constitué principalement de bi-tri et quadriparois et des monoparois individuels dont le diamètre est environ 1.7 nm ont été également observés.

Tableau III.7 : quelques paramètres des réactions de synthèse CCVD des MWNTs.

Echantillon	Précurseur catalytique	gaz	Temp. (°C)	Purification	Recuit	Provenance
MW-CoMgO	$\text{Co}_x\text{Mg}_{(1-x)}\text{O}$	C_2H_2	600	HCl	2400 °C sous argon	CRMD
MW-CoNaY	Co/NaY	C_2H_2	600	HF	2400 °C sous argon	CRMD
MW-CoMo	$(\text{CoMo})_x\text{Mg}_{(1-x)}\text{O}$	$\text{CH}_4\text{-H}_2$	1000	HCl	aucun	CIRIMAT

Le quatrième échantillon est produit au CRMD par la méthode CVD sur une membrane anodique poreuse (MAP) et il est désigné par MW-MAP. Le principe général de la méthode a été présenté dans le paragraphe II.2.2 de la première partie. La préparation de la membrane poreuse a été réalisée en appliquant une tension constante (15-25 V) dans H_2SO_4 pendant plusieurs heures (5 à 8 h). La décomposition du propène est effectuée à 800 °C et l'alumine est ensuite dissoute dans HF. L'échantillon est ensuite recuit sous argon à 2400 °C.

Enfin, le dernier échantillon, obtenu par pyrolyse d'aérosol et désigné par MW-pyro (paragraphe II.2.2, première partie) nous a été fourni par le laboratoire Francis Perrin (CEA, Saclay). La synthèse s'effectue à partir de solutions toluène/ferrocène (2.5 %). La température de synthèse est 850 °C et la durée est de 15 mn. L'échantillon est ensuite recuit à 2000 °C pendant 2 heures. Il se présente sous la forme de morceaux de « tapis » dans lesquels les nanotubes sont alignés [Mayne *et al.*, 2001].

II.2.1.2. Observations en MET

II.2.1.2.1. Echantillon MW-CoNaY

La figure III.12a présente des images MET de l'échantillon MW-CoNaY. Les nanotubes sont enchevêtrés et présentent des extrémités fermées. Les diamètres externes varient entre 8 et 40 nm tandis que la longueur est de plusieurs centaines de nm. D'autre part, on note l'absence de nanoparticules de cobalt et très peu de carbone désordonné. L'observation à grandissement supérieur (Figure III.12b) montre des franges de diffraction caractéristiques de feuillets de graphène assez bien ordonnés indiquant que les tubes sont bien cristallisés ; en revanche une fine couche de carbone amorphe est visible sur quelques endroits de la surface.

II.2.1.2.2. Echantillon MW-CoMgO

L'observation de l'échantillon MW-CoMgO (figure III.13) met en évidence l'hétérogénéité de l'échantillon. Il est constitué en plus de MWNTs, d'une quantité non négligeable de particules carbonées et de quelques nanotubes non graphitisés. D'autre part les MWNTs présentent des extrémités fermées. Les diamètres externes des nanotubes sont situés entre 6 et 20 nm.

II.2.1.2.3. Echantillon MW-CoMo

Les images de la figure III.14 montrent une vue d'ensemble de l'échantillon MW-CoMo, les tubes sont très longs et sont enchevêtrés. Il est impossible de savoir s'ils présentent des extrémités ouvertes ou fermés. Les tubes sont regroupés en faisceaux de quelques dizaines de nanomètres.

II.2.1.2.4. Echantillon MW-Pyro

Les nanotubes observés (figure III.15.a) sont droits en majorité et présentent une large distribution de diamètres qui varient entre de 10 à 80 nm, mais un grand nombre de tubes ont un diamètre situé entre 30 et 60 nm. On remarque aussi que l'échantillon est hétérogène du point de vue de la cristallinité (figure III.15.b) la majorité de tubes sont bien cristallisés (franges de diffraction) tandis que d'autres le sont moins. La température et la durée du recuit (2000 °C pendant 2 h), inférieures à celles adoptées pour les échantillons précédents pourrait expliquer cette l'hétérogénéité que l'on observe parfois (figure III.15.b, à droite).

II.2.1.2.5. Echantillon MW-MAP

Les figures III.16 a et b, correspondent respectivement aux nanotubes avant et après recuit. Au premier abord, nous remarquons une caractéristique morphologique originale : ils présentent plusieurs défauts structuraux en forme de reliefs et de « branches ». Cette structure est due à la forme interne des pores de la membrane dans lesquels croissent les tubes. D'autre part, les tubes sont droits et certains sont rassemblés les uns contre les autres (figure III.16b). Les diamètres externes des tubes se situent entre 10 et 30 nm. D'autre part, comme on peut le voir sur l'image III.16b3, pour un tube donné, le diamètre varie progressivement suivant son axe. Par ailleurs, nous remarquons que le rapport du diamètre interne sur diamètre externe des tubes MW-MAP est plus important comparés aux échantillons précédents. En effet, la croissance des MW-MAP se fait à partir des parois des pores cylindriques de la membrane ; le diamètre interne dépend donc du temps de réaction de décomposition. Les tubes de l'échantillon non recuits présentent des extrémités ouvertes. Après recuits, la majorité des tubes sont fermés : nous pensons qu'au cours du recuit, les tubes se referment. Ce phénomène a été rapporté par Gaucher (1999) pour des nanotubes multiparois.

(a)



(b)

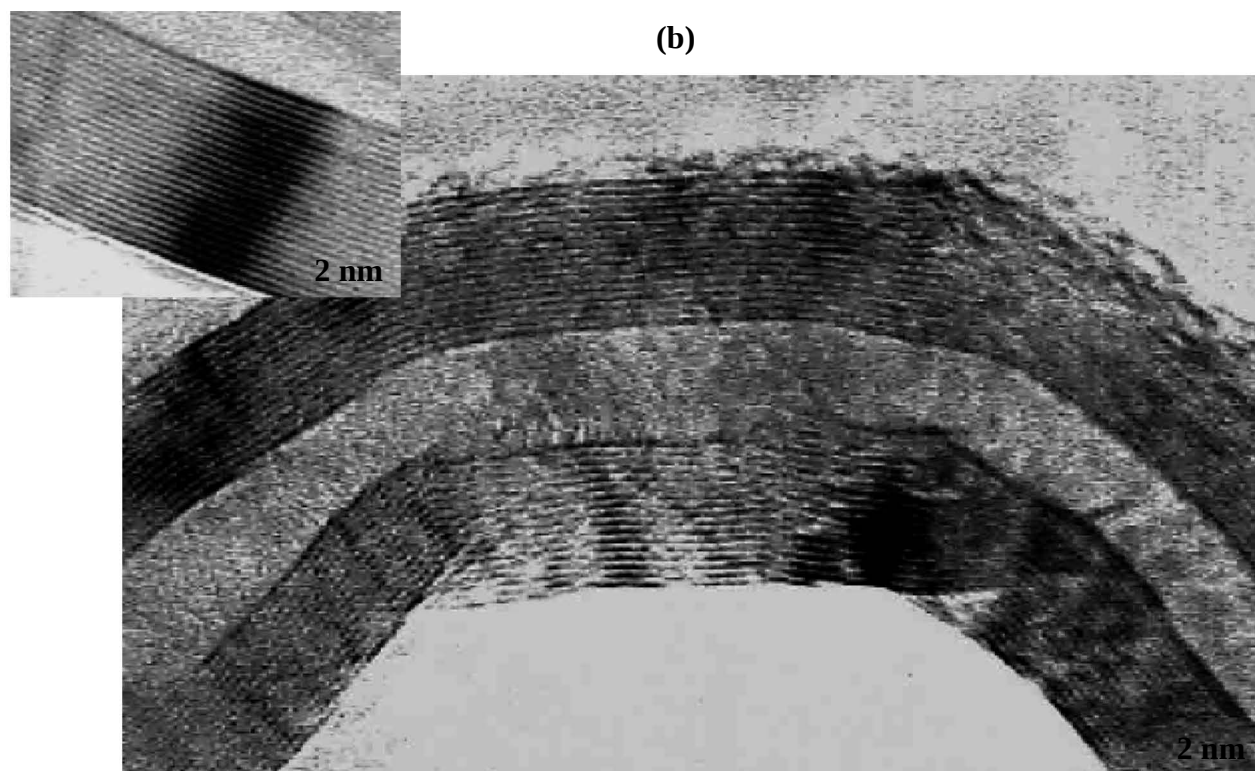


Figure III.12 : images MET des nanotubes MW-CoNaY.

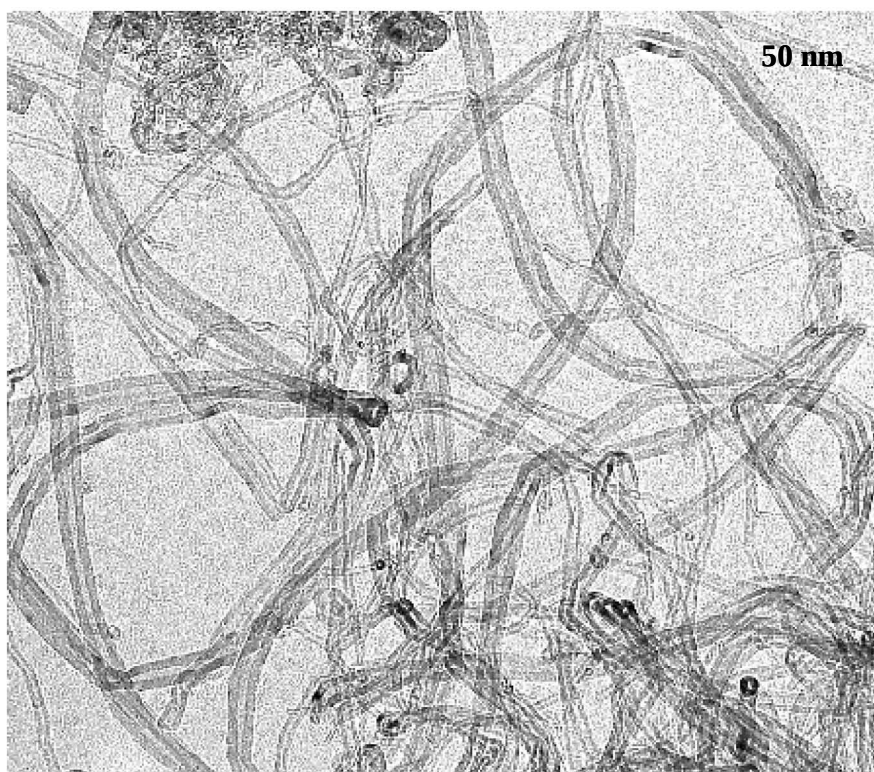
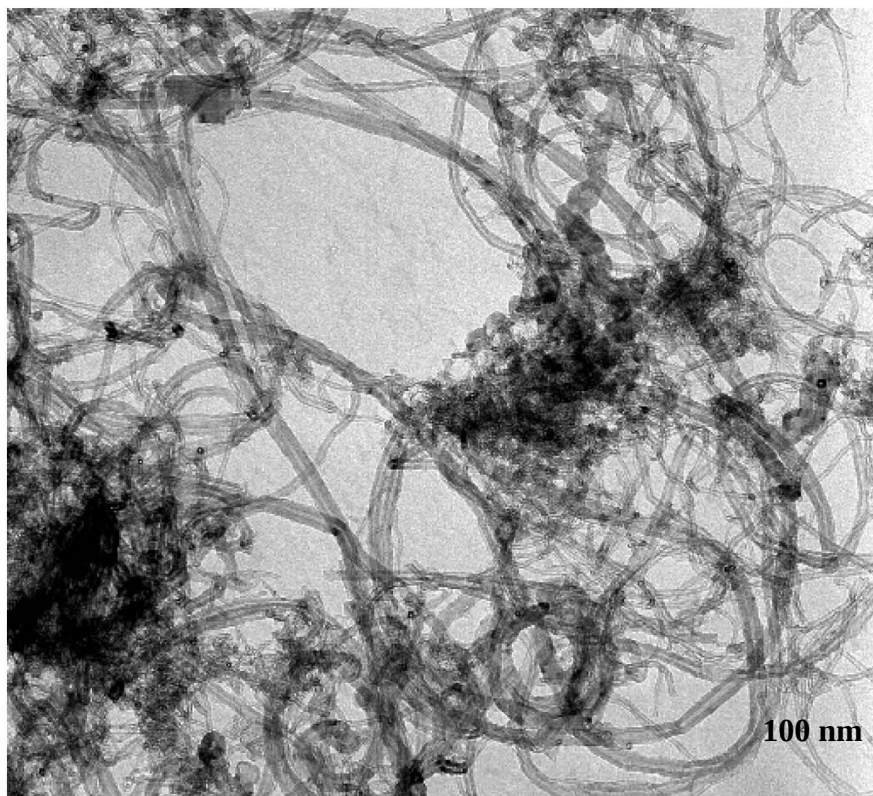


Figure III.13 : images MET de l'échantillon MW-CoMgO.

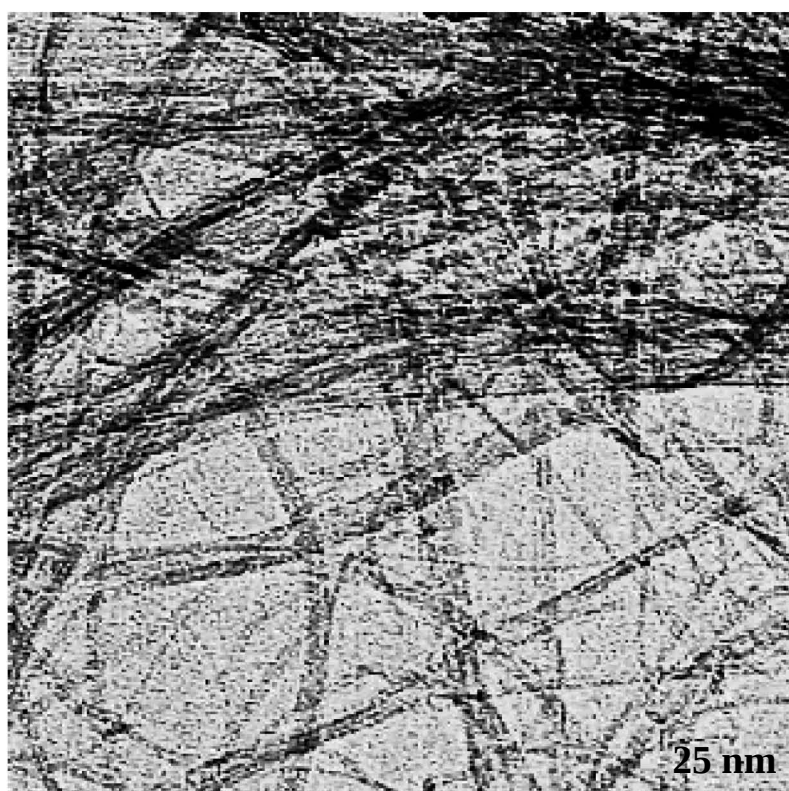
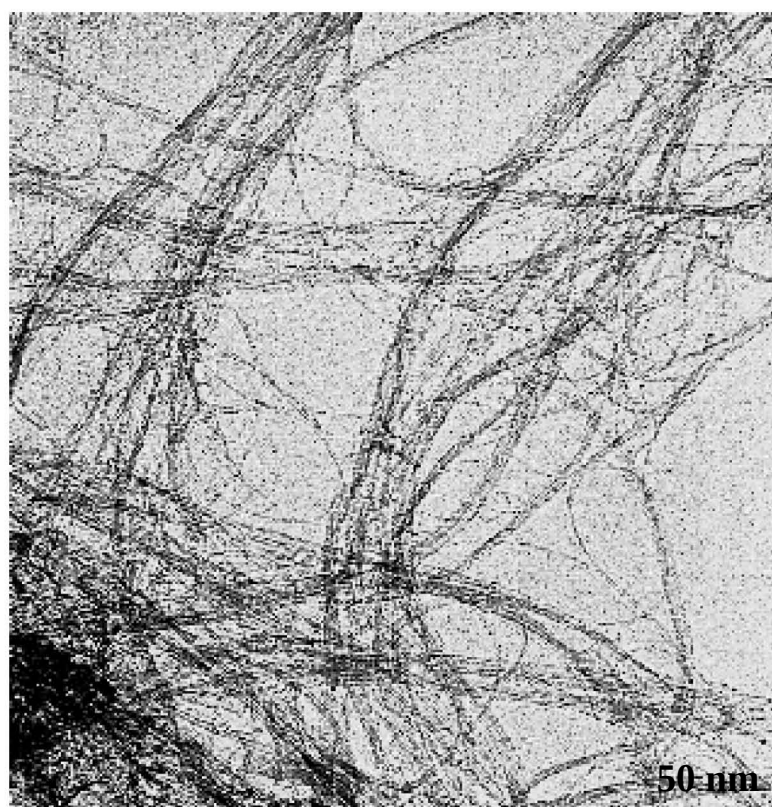


Figure III.14 : images MET des tubes MW-CoMo.

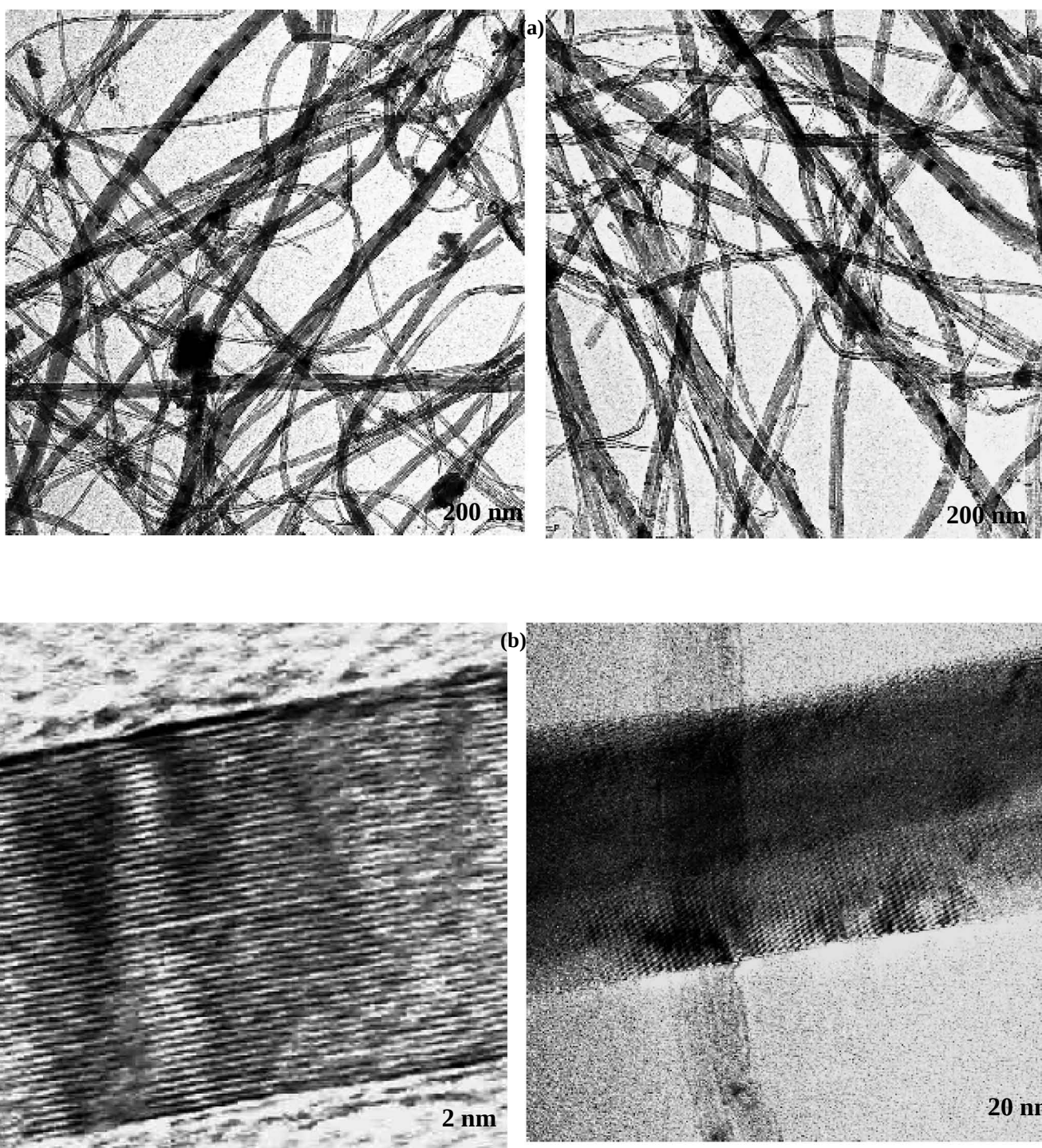


Figure III.15: images MET des nanotubes MW-Pyro.

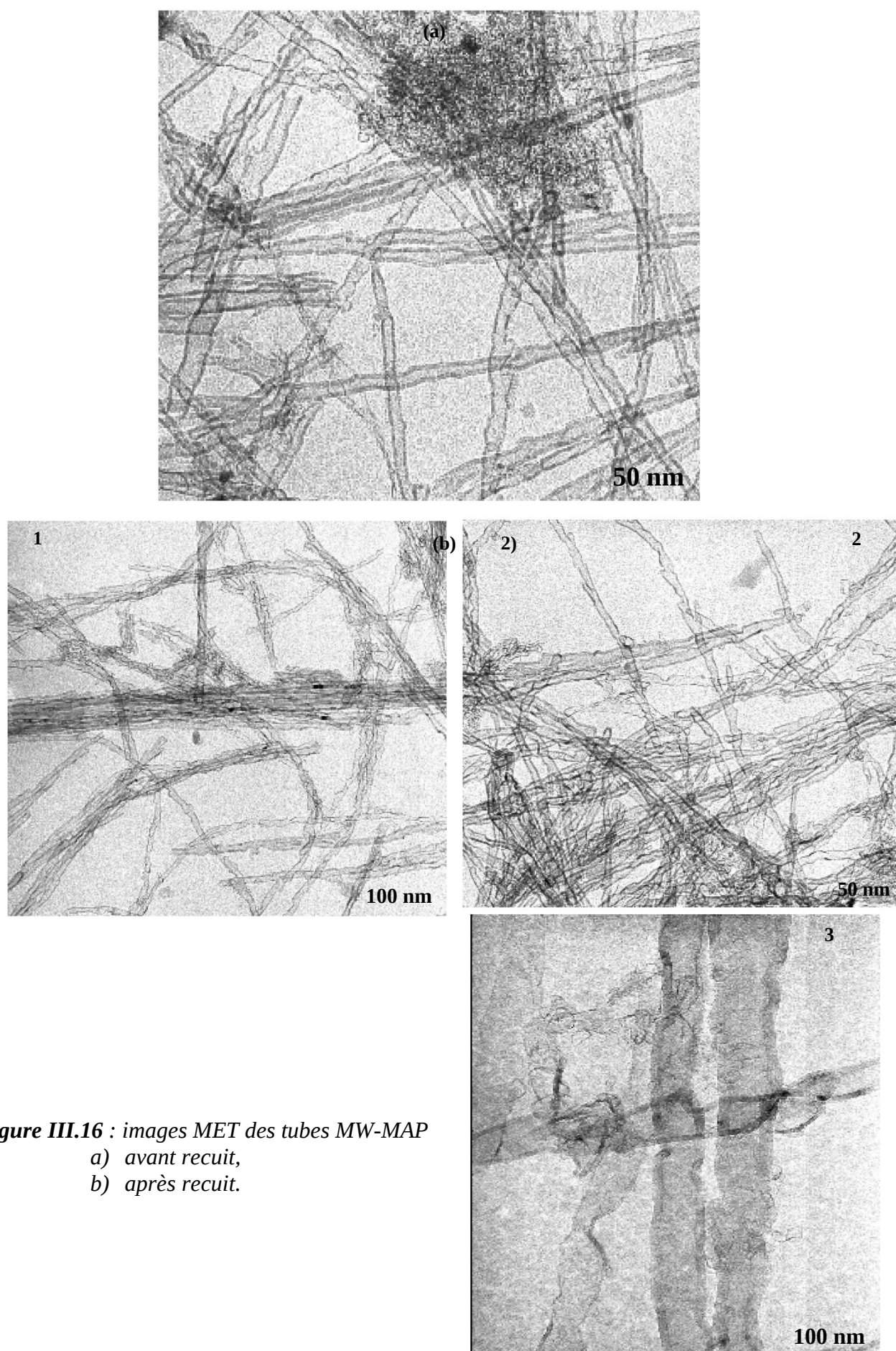


Figure III.16 : images MET des tubes MW-MAP
a) avant recuit,
b) après recuit.

II.2.2. Tracé des isothermes

Nous avons mesuré des isothermes d'adsorption de krypton à 77.3 K sur les cinq échantillons et dans les mêmes conditions (dégazage sous vide à 600 °C pendant 6 heures). Dans tous les cas, les courbes sont tracées en échelle semi-logarithmique, (figures III.17-21). Du point de vue qualitatif, l'observation des isothermes nous permet de les classer en deux catégories : la première correspond aux isothermes comportant deux marches dont les pressions sont supérieures à la pression de la première marche sur le graphite, il s'agit des échantillons recuits MW-CoNaY, MW-CoMgO et MW-Pyro. La deuxième catégorie correspond aux isothermes qui présentent une seule marche (échantillons MW-CoMo et MW-MAP non recuit). La pression de l'unique marche sur les courbes de ces deux échantillons est également supérieure à celle de la première marche sur le graphite. Les deux marches observées sur les courbes d'adsorption traduisent sans doute l'adsorption de couches monoculaires successives sur la surface externe des nanotubes. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons calculé les rapports des logarithmes des pressions relatives à mi-hauteur des deux marches, les valeurs obtenues sont présentées dans le tableau III.7.

Tableau III.7: valeurs des pressions relatives des deux marches des isothermes.

Echantillons	P_1/P_0	P_2/P_0	$\ln (P_1/P_0)/\ln (P_2/P_0)$
MW-CoNaY	$6.54 \cdot 10^{-4}$	0.48	9.9
MW-CoMgO	$9.60 \cdot 10^{-4}$	0.52	10.6
MW-Pyro	$4.36 \cdot 10^{-4}$	0.43	9.1
MW-MAP recuit	$6.54 \cdot 10^{-4}$	0.44	8.9

P_1 : pression à mi-hauteur de la première marche,
 P_2 : pression à mi-hauteur de la deuxième marche,
 P_0 : pression de vapeur saturante du Kr à 77.3 K (229.2 Pa).

Le rapport des pressions relatives de ces marches n'est pas très différent de la valeur 8 attendue pour deux couches successives sur une même surface uniforme (cf. paragraphe I.5.4 de la première partie).

D'autre part, excepté l'échantillon MW-MAP non recuit (figure III.21a), les courbes de désorption ne présentent pas de boucles d'hystérèse. L'absence de l'hystérèse n'implique pas forcément l'absence du phénomène de condensation capillaire, mais confirme néanmoins, les observations en MET, selon lesquelles les tubes contenus dans ces échantillons présentent des extrémités fermées. Cependant, l'hystérèse observée sur l'isotherme de Kr sur MW-MAP non recuit traduirait la condensation capillaire à l'intérieur des tubes qui présentent, comme l'indiquent les photos MET, des extrémités ouvertes. Cependant la pression à mi-hauteur de la première marche est quasiment la même avant et après recuit, à part le fait qu'elle est plus inclinée et moins bien définie avant recuit.

La hauteur de la première marche (en mmol/g) diffère d'un échantillon à l'autre. Le tableau III.8 présente les valeurs des surfaces spécifiques calculées à partir du volume adsorbé au complètement de la première marche et par la méthode BET.

Nous remarquons tout d'abord que les surfaces spécifiques calculées par la méthode BET et celles calculées à partir du volume correspondant au complètement de la première couche (sommet de la première marche) sont en très bon accord. D'autre part, la surface spécifique des différents échantillons peut être reliée aux diamètres des tubes. Cependant, la présence d'impuretés métalliques ou carbonées, peut modifier radicalement la valeur de la surface spécifique, ce qui peut expliquer la faible valeur de surface spécifique de l'échantillon MW-MAP recuit par rapport à MW-CoNaY. En effet, les distributions des diamètres des nanotubes contenus dans ces deux échantillons sont très proches.

Par ailleurs, la surface spécifique de l'échantillon MW-MAP diminue après recuits. De plus, l'hystérèse n'est plus observable. Ceci confirme les observation en MET qui montrent que la majorité des tubes se referment après ce traitement thermique.

Tableau III.8: valeurs des surfaces spécifiques.

Echantillons	Diamètres (nm)	S_c (m ² .g ⁻¹)	S_{BET} (m ² .g ⁻¹)
MW-CoNaY	8 - 50	103	100
MW-CoMgO	6 - 20	172	161
MW-CoMo	1.15 - 4.1	450	500
MW-Pyro	10 - 80	35	38
MW-MAP recuit	10 - 30	60	61
MW-MAP non recuit	10 - 30	79	88

S_c : Surface spécifique calculée à partir du volume correspondant au complètement de la première couche monomoléculaire de Kr.

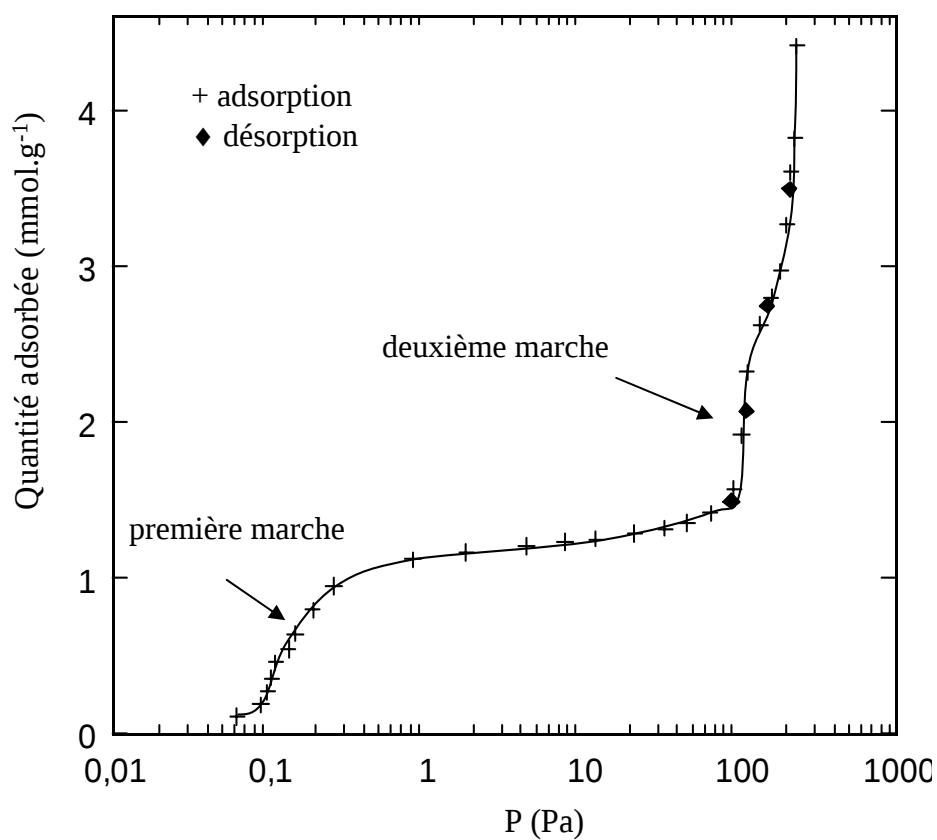


Figure III.17 : isotherme d'adsorption de Kr à 77.3 K sur MW-CoNaY.

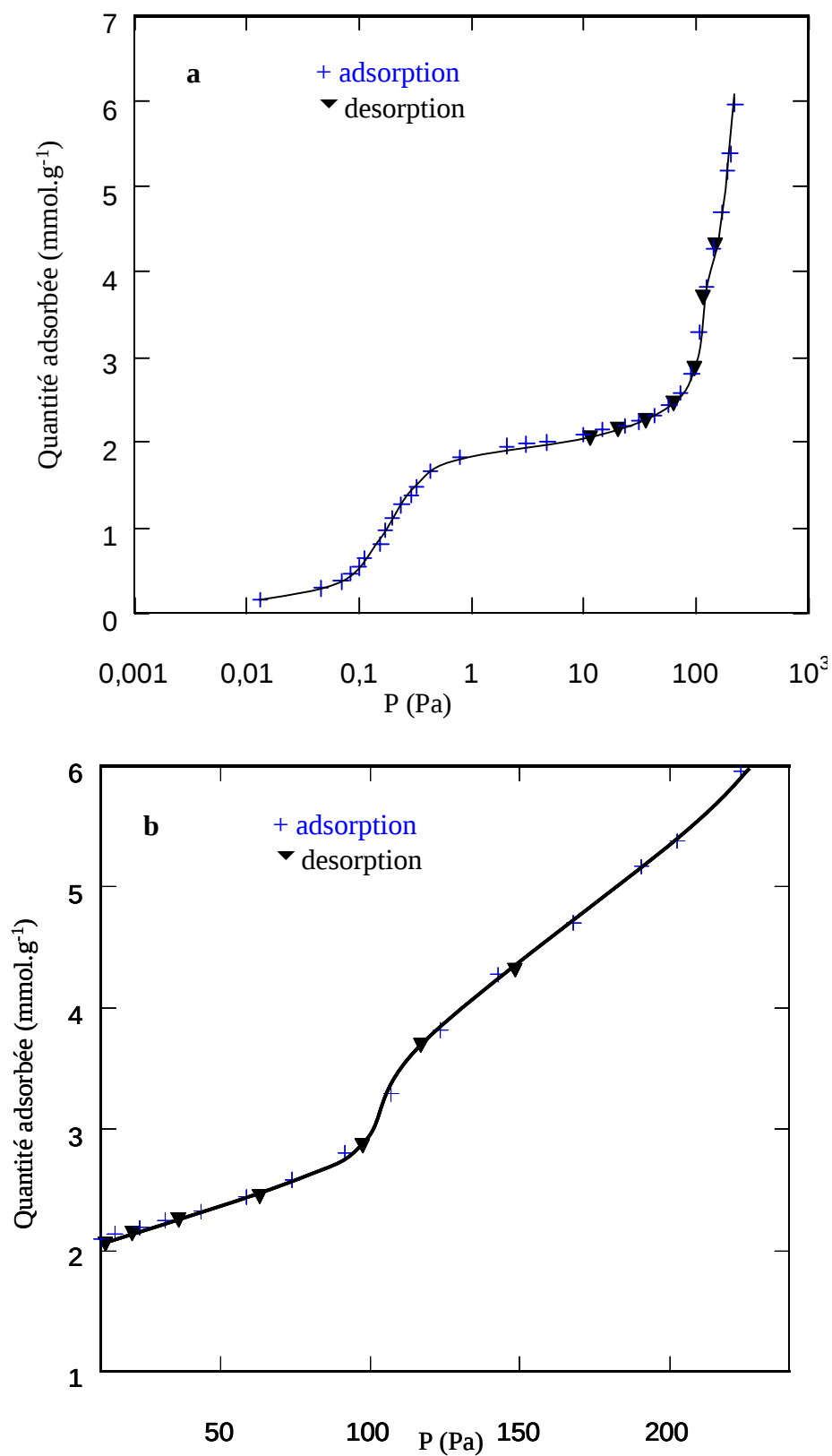


Figure III.18 : a) isothermes d'adsorption-desorption de Kr à 77.3 K sur MW-CoMgO,
b) détails de la deuxième marche en échelle linéaire.

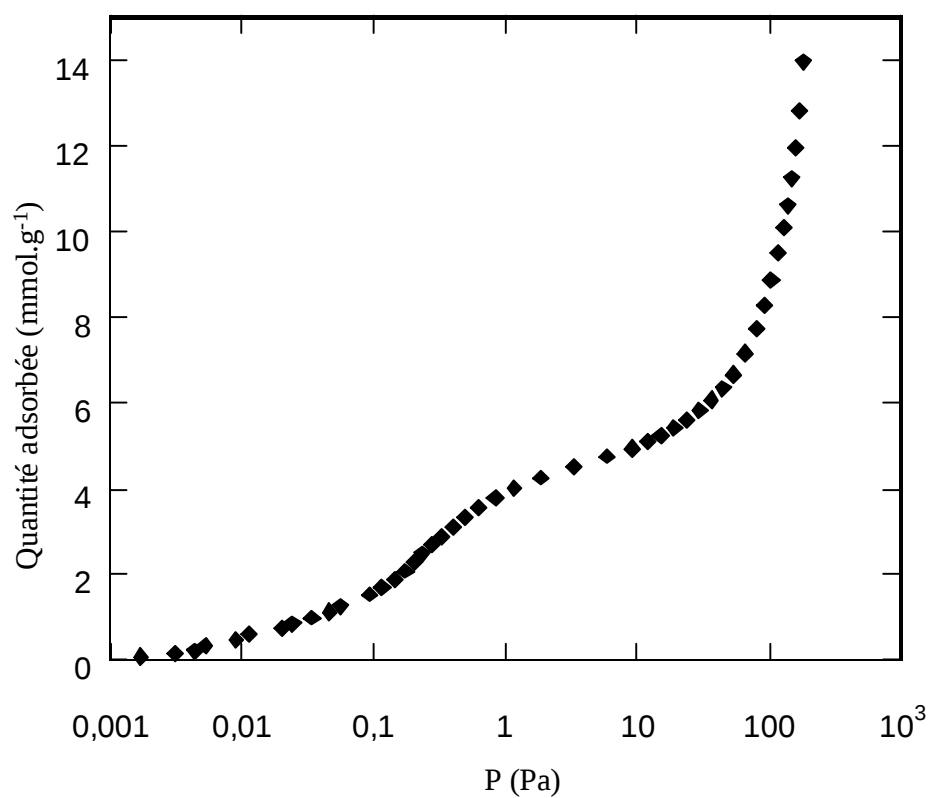


Figure III.19 : isotherme d'adsorption de Kr à 77.3 K sur **MW-CoMo**.

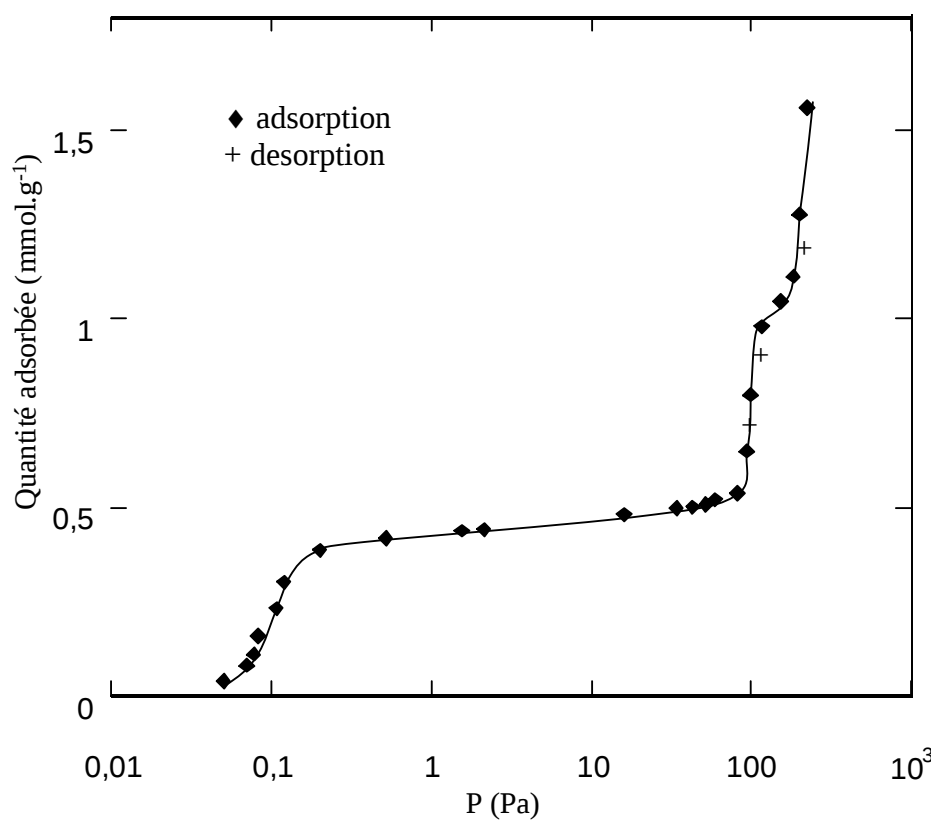


Figure III.20 : isotherme d'adsorption de Kr à 77.3 K sur **MW-Pyro**.

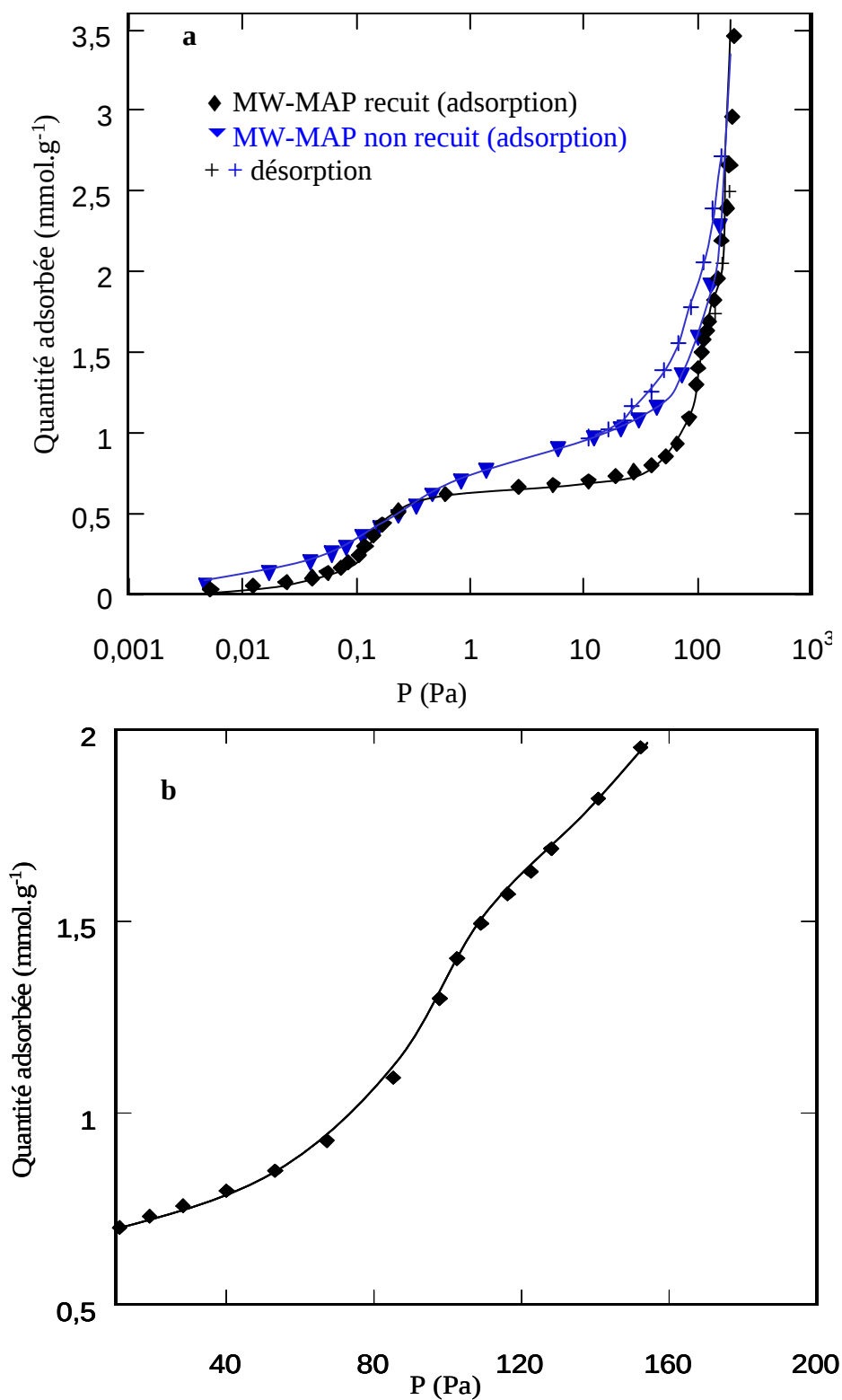


Figure III.21: a) isothermes d'adsorption-desorption de Kr à 77.3 K sur MW-MAP avant et après recuit,
b) détails de la deuxième marche en échelle linéaire de l'isotherme sur MW-MAP recuits.

II.2.3. Chaleurs d'adsorption

Afin de déterminer l'influence du diamètre et donc de la courbure des plans de graphène sur les énergies d'adsorption de la première couche monomoléculaire de krypton, nous avons mesuré les chaleurs d'adsorption pour les échantillons présentant des distributions de diamètres nettement différentes. Il s'agit des échantillons MW-CoMo et MW-Pyro. Cette démarche a été dictée par l'impossibilité d'obtenir des échantillons dont les nanotubes sont homogènes en diamètres.

Nous avons donc mesuré l'évolution de la pression correspondant à la quantité adsorbée à mi-hauteur de la première marche en fonction de la température pour les deux échantillons (figure III.22 et figure III.23). Cette évolution se traduit par des droites d'équation $\ln P = -A/T + B$. Les chaleurs d'adsorption sont calculées à partir des pentes A par la formule $Q_{st} = R.A$, où R est la constante des gaz parfaits. Les valeurs obtenues sont portées dans le tableau III.9.

Tableau III.9: Valeurs des chaleurs isostériques d'adsorption et des coefficients A et B de l'équation $\ln P (Pa) = -A/T + B$.

Echantillon	Domaine de températures (K)	A	B	R	Q_{st}
MW-CoMo	77.3-86.5	1535	19.0	0.993	12.7 ± 1.0
MW-Pyro	77.3-86.5	1851	21.5	0.999	15.4 ± 1.0

R : coefficient de régression linéaire.

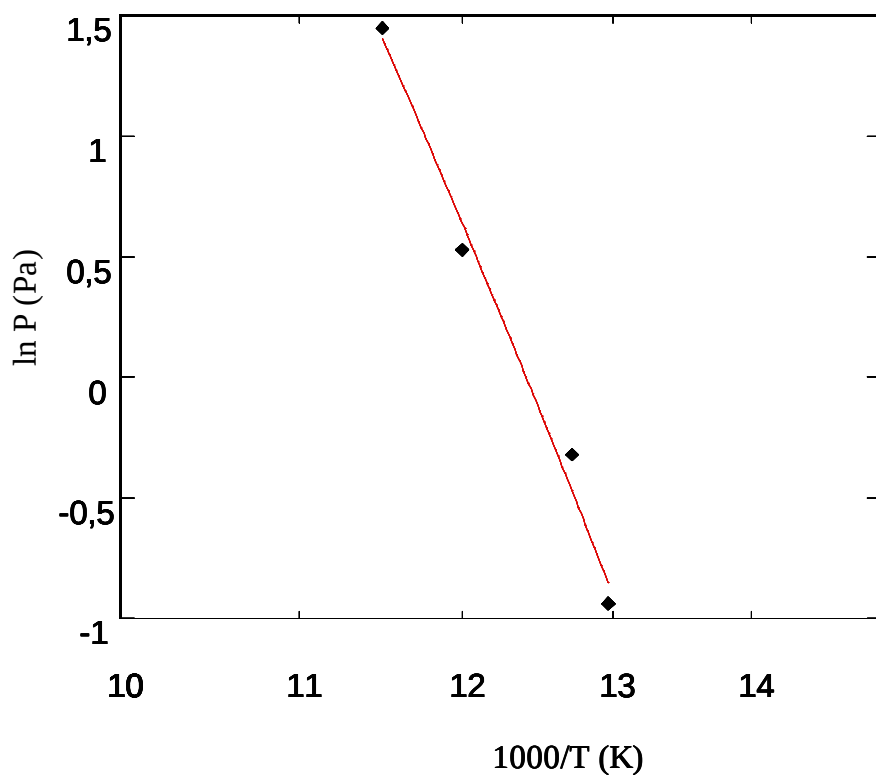
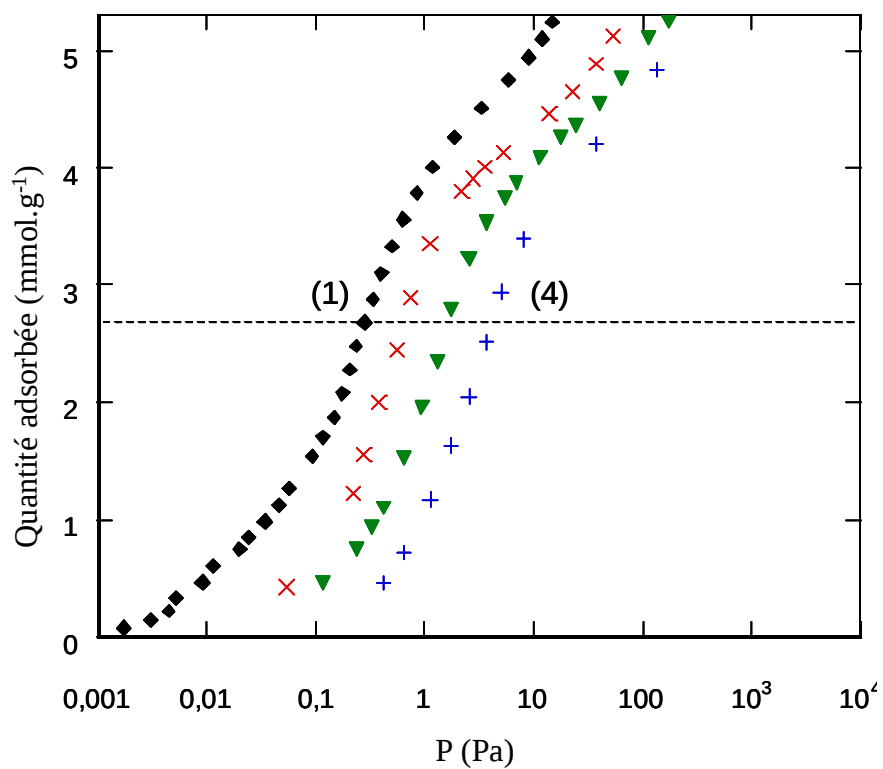


Figure III.22 : a) isothermes d'adsorption de Kr à (1) 77.3 K, 78.6 K, 82.8 et (4) 86.5 K sur MW-CoMo,
b) variation de la pression à mi-hauteur de la première marche en fonction de la température.

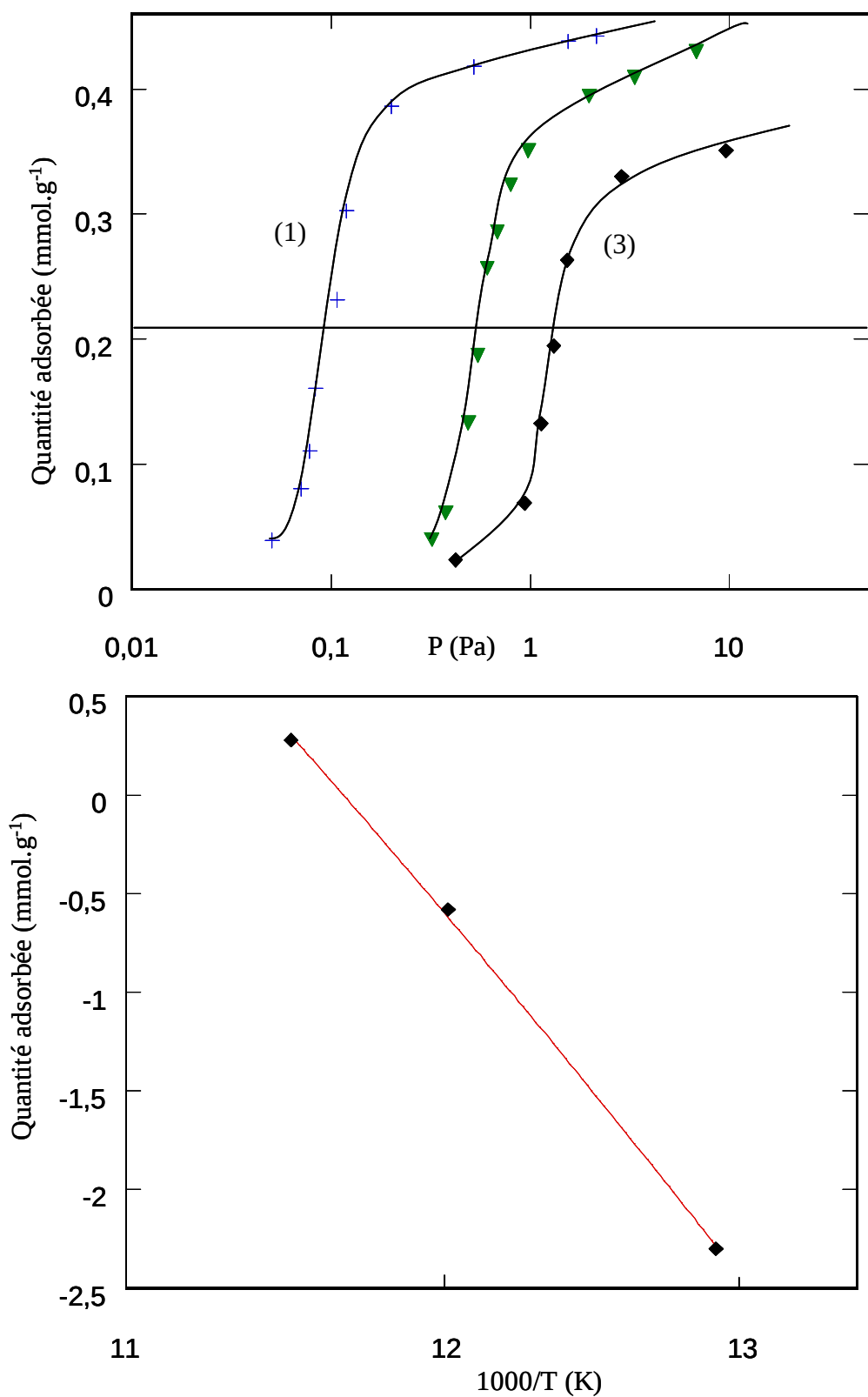


Figure III.23 : (a) isothermes d'adsorption de Kr à (1) 77.3 K, 82.8 K et (3) 86.5 K sur MW-Pyro, (b) variation de la pression à mi-hauteur de la première marche en fonction de la température.

II.2.4. Discussion

L'analyse des isothermes d'adsorption de krypton à 77.3 K sur les différents échantillons de MWNTs montre que les courbes présentent globalement la même allure. Les isothermes d'adsorption sur les quatre échantillons MW-CoNaY, MW-CoMgO, MW-Pyro et MW-MAP recuit présentent deux marches dont la pression est supérieure à la pression de la première marche sur le graphite (0.06 Pa) [Masenelli-Varlot *et al.*, 2002]. Ceci indique que la surface adsorbante est moins attractive que le graphite plan. Les MWNTs, bien qu'ils soient enchevêtrés, sont isolés et ne se regroupent pas en faisceaux contrairement aux SWNTs. Ils présentent, selon les images MET, des extrémités fermées. D'autre part, les valeurs du rapport des logarithmes des pressions des deux marches ($\ln(P_1/P_0)/\ln(P_2/P_0)$) sont légèrement différentes de 8 (tableau III.7), la valeur prédite pour la condensation de couches successives sur la même fraction de surface uniforme. Ces résultats nous permettent donc d'attribuer ces deux marches à la condensation de deux couches successives sur la même fraction de surface uniforme, qui dans ce cas ne peut être que la surface externe des nanotubes.

Par ailleurs, l'isotherme d'adsorption du Kr sur le graphite à 77.3 K présente cinq marches verticales, alors qu'on n'observe que deux pour les différents MWNTs étudiés. Nous pouvons en déduire que cette différence est une des conséquences de la courbure des plans de graphène sur les propriétés d'adsorption du Kr. En effet, la courbure entraînerait un déplacement des pressions de condensation vers les pressions supérieures. Il ne se forme par conséquent que deux couches monomoléculaires avant l'atteinte de la pression saturante. La condensation des couches supérieures ne peut plus avoir lieu avant cette pression. Le nombre limité de marches traduirait dans ce cas des propriétés de mouillage différentes de celles du graphite. Il est tout de même possible que l'adsorbat forme plus de deux couches monomoléculaires avant la condensation 3 D, mais à des pressions légèrement inférieures à la pression saturante, ce qui les rend par conséquent invisibles sur l'isotherme. Enfin, on peut aussi se demander si le nombre limité de marches visibles ne serait pas lié au fait que la surface des nanotubes est moins uniforme que celle du graphite malgré le recuit.

Nous avons pensé intéressant de comparer les pressions des premières marches sur les différents MWNTs et sur le graphite avec la deuxième marche sur les SWNTs car cette dernière a été attribuée à l'adsorption sur la surface externe convexe des nanotubes. Les valeurs sont portées sur le tableau III. 10.

Tableau III. 10 : pressions de premières marches pour les MWNTs et le graphite et de la deuxième marche pour SWNTs et distribution des diamètres des tubes.

Echantillon	Répartition des diamètres (nm)	P_1/P_0 (MWNTs et Graphite) P_2/P_0 (SWNTs)	$\frac{P_1/P_0(NTC)}{P_1/P_0(Graphite)}$
SWNTs	1.3 ± 0.1	$4.5 \cdot 10^{-3}$	15.7
MW-CoMo	1.15 - 4.1	$1.48 \cdot 10^{-3}$	5.15
MW-CoMgO	6 - 20	$9.60 \cdot 10^{-4}$	3.34
MW-MAP	10 - 30	$6.54 \cdot 10^{-4}$	2.3
MW-CoNaY	8 - 50	$6.54 \cdot 10^{-4}$	2.3
MW-Pyro	10 - 80	$4.36 \cdot 10^{-4}$	1.52
Graphite	-----	$2.87 \cdot 10^{-4*}$	-----

* Valeur d'après Thomy et Duval (1981).

Nous constatons tout d'abord que la pression de la première marche augmente quand le diamètre des tubes diminue. Cette évolution met en évidence l'influence de la courbure sur la pression de condensation. Par ailleurs, dans le cas des SWNTs, la pression relative de condensation de Kr sur la surface externe est quinze fois celle du graphite et trois fois celle des MW-CoMo qui sont constitués de tubes de faibles diamètres. La légère différence des diamètres entre les SWNTs et MW-CoMo ne peut pas expliquer à elle seule cette différence importante de pressions de condensation. Nous pensons que les parois internes exercent également une attraction sur les molécules formant la première couche adsorbée. Les SWNTs étant constitués d'un seul feuillet de graphène, la condensation se fait donc à pressions supérieures. Cependant, la différence entre la pression de marche de MW-CoMo (majoritairement bi- et tri-parois) et les autres MWNTs n'est pas proportionnelle à la différence du nombre de parois. Ceci nous permet de penser que l'influence des parois internes, se limite à un nombre très limité de parois, probablement deux ou trois.

Nous avons également comparé les chaleurs isostériques d'adsorption sur les MWNTs dont les diamètres des tubes constituent les deux extrêmes parmi nos échantillons, soit MW-CoMo et MW-Pyro. Ces valeurs sont comparées à celles du graphite et des SWNTs dans le tableau III.11.

Tableau III.11 : chaleurs isostériques d'adsorption de MWNTs, SWNTs et du graphite.

Echantillons	Répartition des diamètres (nm)	Q_{st} (KJ.mol ⁻¹)
SWNTs	1.3 ± 1	13.7
MW-CoMo	1.15 - 4.1	12.7
MW-Pyro	10-80	15.4
Graphite	-----	16.5*

*Valeur d'après Masenelli-varlot *et al.*, (2002).

Pour les nanotubes de grands diamètres (MW-Pyro), la chaleur d'adsorption n'est pas très différente de celle obtenue pour le graphite, alors qu'elle est nettement plus faible dans le cas des tubes de plus faibles diamètres. Par ailleurs, cette tendance n'est pas respectée pour les SWNTs dont la chaleur est supérieure à celle obtenue pour MW-CoMo. Rappelons que dans le cas des SWNTs, l'adsorbat se condense tout d'abord dans les canaux interstitiels et dans les rainures avant de couvrir la surface convexe. Evidemment, les molécules adsorbées sur la surface externe, interagissent avec les molécules déjà adsorbées dans les rainures, ce qui pourrait expliquer la valeur importante de cette énergie d'adsorption par rapport à celle obtenue pour les MW-CoMo.

D'autre part, la première marche sur les isothermes de tous les MWNTs étudiés est inclinée alors qu'elle est verticale dans le cas du graphite. Cette inclinaison serait due à la dispersion des diamètres des tubes, qui entraîne une dispersion des potentiels d'adsorption et donc des pressions de condensation. En revanche, la deuxième marche, quand elle est bien visible, en particulier pour les tubes de grands diamètres (MW-Pyro et MW-CoNaY) est verticale. Ceci est peut-être lié à la diminution de la force qu'exerce le substrat sur les molécules de cette couche adsorbée, ce qui les rend moins sensibles à la courbure de la surface, précisément dans cette gamme de diamètres. La deuxième marche devient moins bien visible pour des tubes de diamètres externes inférieurs (MW-CoMgO, MW-MAP recuits) et n'est plus visible pour MWNTs de faibles diamètres. Dans le cas des tubes MW-MAP non recuit, l'absence de la deuxième marche peut être due d'une part, à la faible cristallinité de la surface des tubes et d'autre part, à la condensation capillaire à l'intérieur des tubes qui se produit dans le même domaine de pression, ce qui pourrait estomper la forme de cette marche. Enfin, il est surprenant que les nanotubes MW-MAP, malgré leur morphologie originale, caractérisée par des irrégularités de surface et une structure en branches (figure III.16), présentent une isotherme dont l'allure est semblable à celles obtenues pour des MWNTs bien définis.

Nous pouvons penser que la courbure des plans de graphène gêne la formation d'un grand nombre de couches monomoléculaires comme dans le cas du graphite. Ce nombre se limite au mieux à deux couches seulement dans le cas des MWNTs.

II.3. Caractérisation de MWNTs-CoMgO ouverts par traitement chimique

II.3.1. procédé d'ouverture

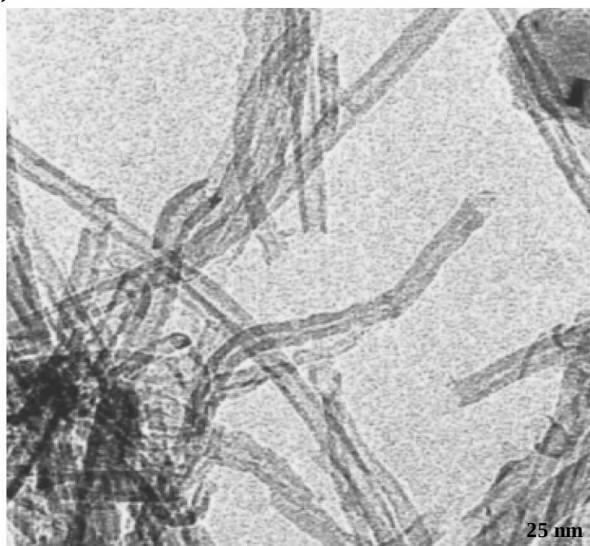
La méthode appliquée a été développée au CRMD (Orléans) dans le but d'ouvrir les MWNTs à leurs extrémités sans modifier leur morphologie [Beguin *et al.*, 2002]. Nous rappelons que ce procédé s'effectue en deux étapes. Au cours de la première, les MWNTs sont soumis à un traitement à reflux dans HNO_3 (69% en masse). Après un lavage à l'eau distillée suivi d'une filtration, l'échantillon est soumis à une oxydation douce au CO_2 à 525 °C. Le but de cette deuxième étape est d'éliminer les nanostructures de carbone désordonné issues de la première étape. Nous disposons pour cette étude de trois échantillons : l'échantillon MWNT-CoMgO recuit à 2400 °C (qui constitue l'échantillon de départ noté CNT-HTT), l'échantillon traité après 40 % de perte de masse (noté Ox-40%) et l'échantillon traité après 60 % de perte de masse (noté Ox-60%). La perte de masse est proportionnelle au temps de réaction (généralement de une à deux heures).

II.3.2. Observations par microscopie MET

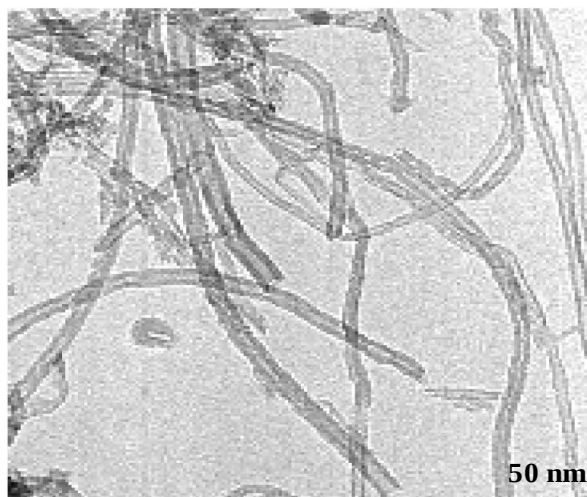
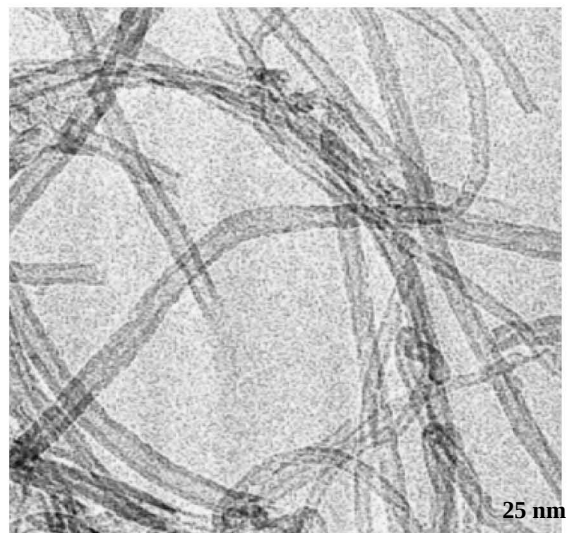
Des observation par MET ont été réalisées sur les trois échantillons. L'échantillon CNT-HTT a déjà été étudié dans le chapitre précédent. Nous rappelons que cet échantillon présente des tubes enchevêtrés dont les diamètres sont compris approximativement entre 6 et 20 nm. Quelques particules de carbone désordonné sont également présentes. Les tubes sont très longs et les extrémités que nous avons pu observer sont fermées. Par ailleurs, nous constatons que les MWNTs oxydés (Ox-40% et Ox-60%) (figure III.24), présentent toujours une structure tubulaire, mais les tubes sont courts et toutes les extrémités observées sont ouvertes. Les images révèlent aussi que la surface des tubes est endommagée. En outre, des nanoparticules de carbone désorganisées et quelques rares particules catalytiques sont toujours observables après oxydation (Figure III.24b).

Nous avons effectué une analyse de diffraction électronique sur les échantillons CNT-HTT et Ox-60%, les images de diffraction obtenues (figure III.25) ne montrent aucune différence significative. Cela est en bon accord avec les observations en MET qui révèlent que la structure tubulaire des tubes n'a été que peu modifiée par ce traitement.

(a)



a



b

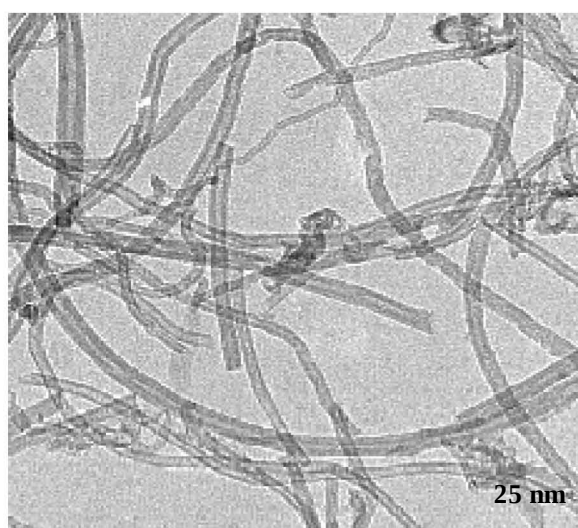
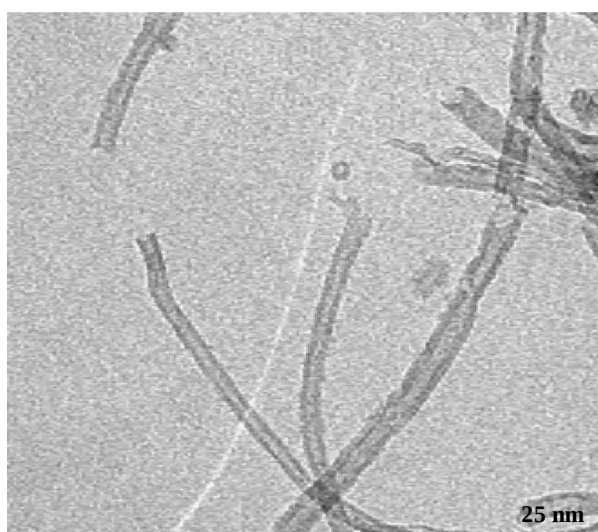
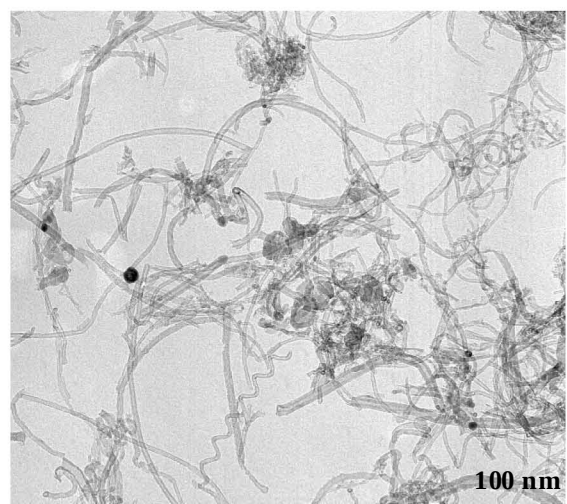


Figure III.24 : images MET des échantillons (a) Ox-40% et (b) Ox-60%. Les flèches indiquent quelques extrémités ouvertes.

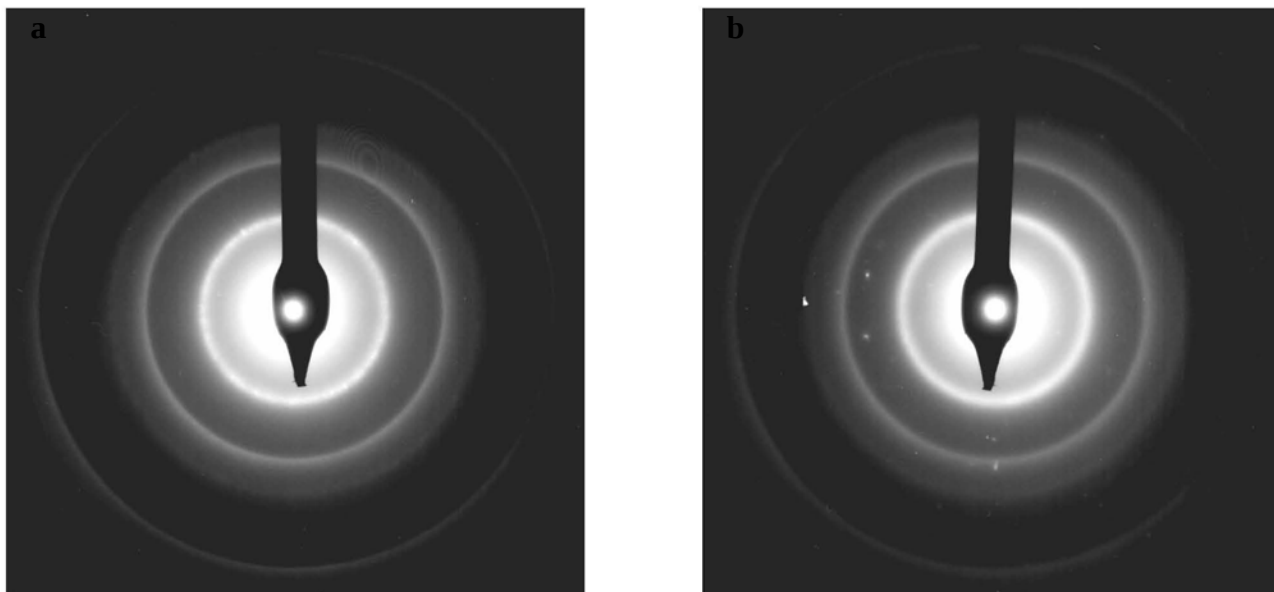


Figure III.25 : diagrammes de diffraction électronique des échantillons (a) NTC-HTT et (b) Ox-60%.

II.3.3. Analyse d'images : détermination de la distribution des diamètres internes et externes des MWNTs avant et après traitement

Afin d'avoir une idée plus précise de l'évolution structurale des MWNTs en fonction de l'oxydation et donc du mécanisme de cette réaction, nous avons mesuré la distribution des diamètres internes et externes des échantillon CNT-HTT et Ox-60%. Les mesures ont été effectuées par une technique d'analyse d'images dont la description est présentée en annexe 3. Dix images MET de chaque échantillon ont été analysées, et la distribution des diamètres internes et externes a été mesurée. Les histogrammes de distribution des diamètres internes et externes ainsi que celui de l'épaisseur des parois sont présentés sur la figure III.26.

Ces diagrammes indiquent une légère diminution du diamètre externe et une légère augmentation du diamètre interne. Après traitement, l'épaisseur des parois a donc **diminué**. Ce résultat montre qu'en dépit des pertes de masse importantes enregistrées lors des réactions d'oxydation, la structure tubulaire des nanotubes semble ne pas avoir été sérieusement endommagée.

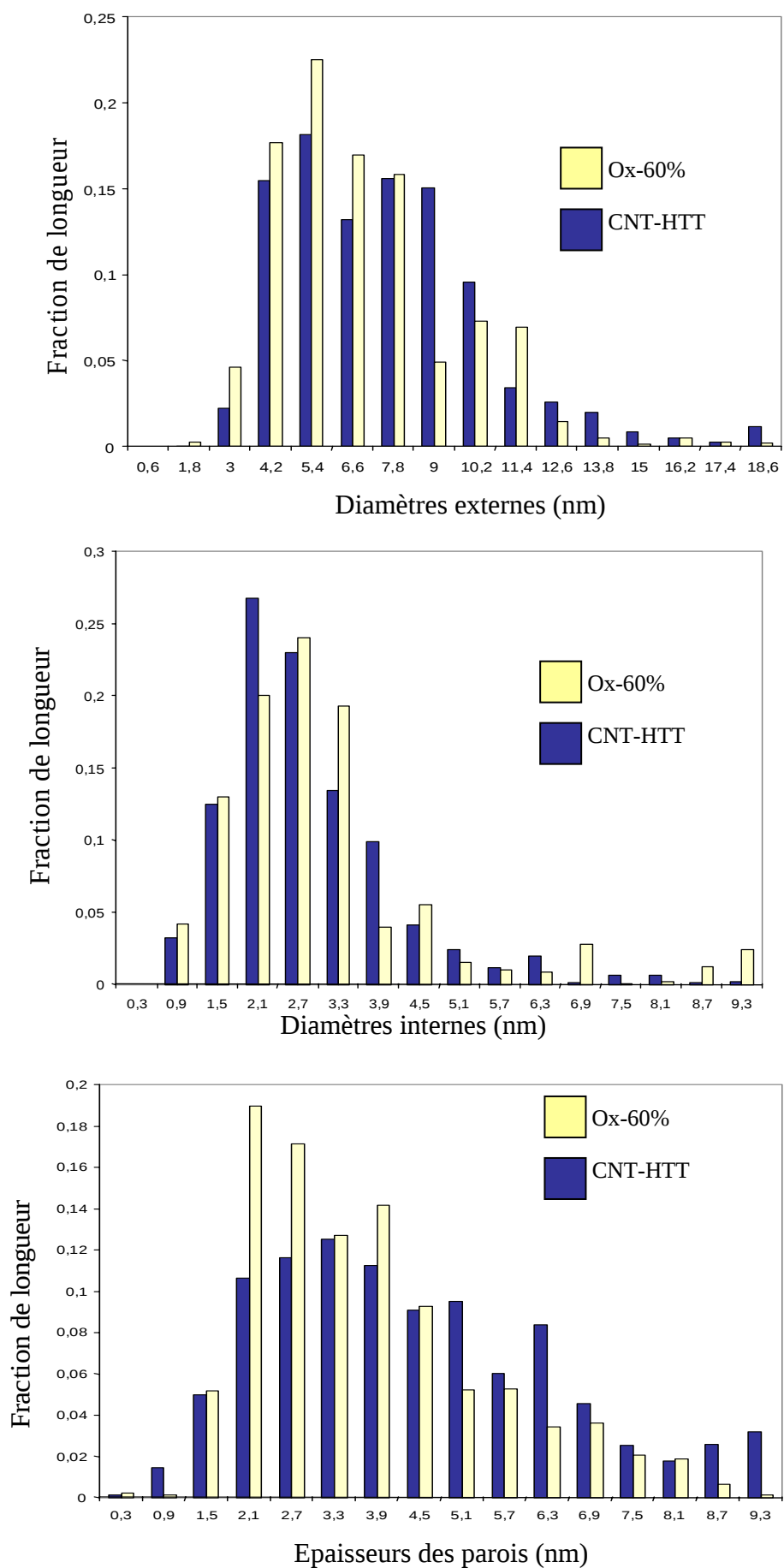


Figure III.26 : histogrammes de distribution des (a) diamètres externes, (b) internes et (c) de l'épaisseurs des parois des nanotubes.

II.3.4. Tracé des isothermes d'adsorption de Kr

Nous avons mesuré des isothermes d'adsorption de krypton à 77.3 K sur les deux échantillons traités après un dégazage à 600 °C. La figure III.27 présente les courbes d'adsorption tracées en échelle semi-logarithmique. Ces courbes se caractérisent par une seule marche fortement inclinée, qui se situe dans un domaine de pressions entre 0.1 et 0.6 Pa. La pression à mi-hauteur de cette marche, qui est difficile à déterminer avec précision dans ces conditions, est approximativement égale à celle de la première marche dans le cas de l'échantillon CNT-HTT (cf. figure III.18). D'autre part, une petite hystérèse est observée pour les deux échantillons traités, ce qui pourrait être une signature de la condensation capillaire à l'intérieur des tubes.

Par ailleurs, en retraçant les deux courbes sur le même graphique (figure III.28), nous remarquons qu'elles sont superposables. Cela laisse penser que la surface des MWNTs n'a pas été sérieusement modifiée entre les deux stades du traitement malgré la perte de masse supplémentaire de 20 % pour l'échantillon Ox-60%. Ce résultat est en bon accord avec les observations MET qui montrent que la morphologie des tubes n'a globalement pas changé entre les deux stades de la réaction.

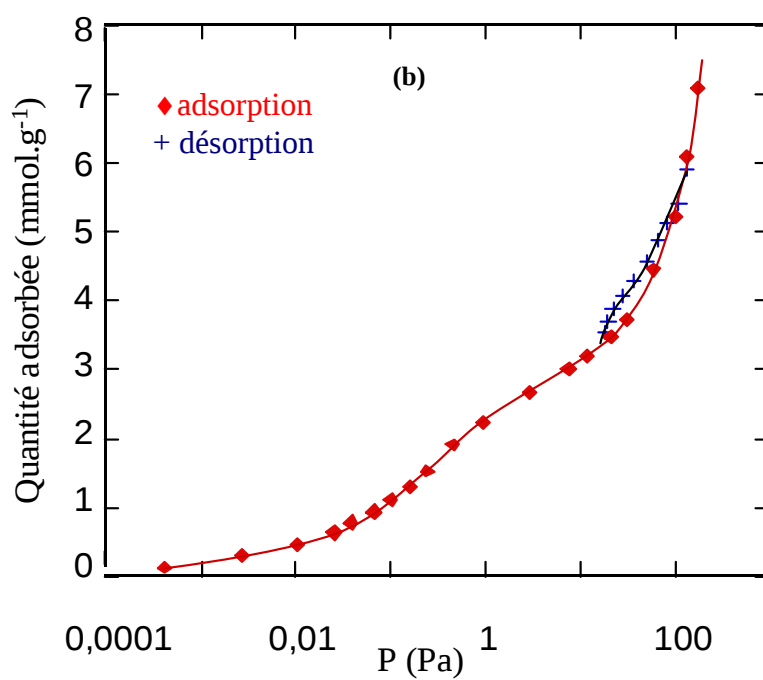
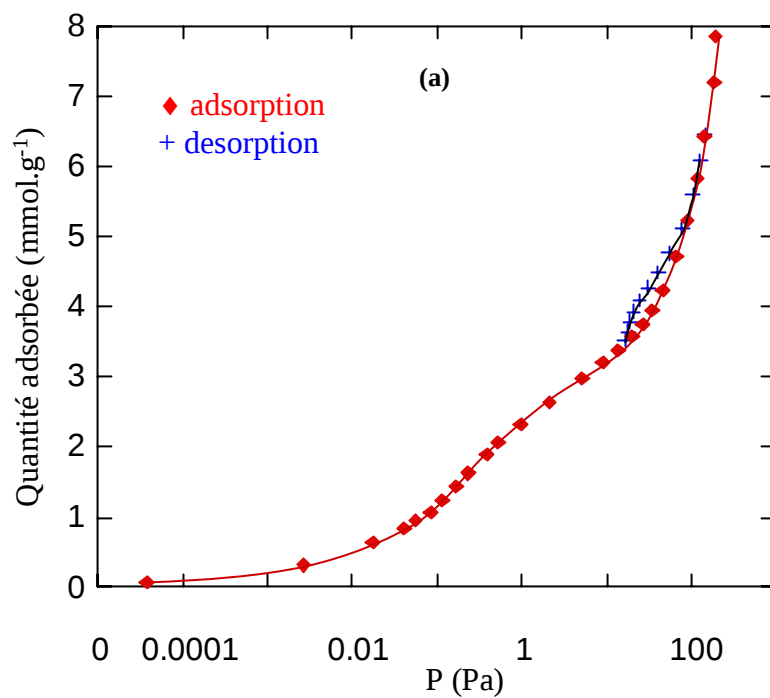


Figure III.27 : isothermes d'adsorption-désorption de Kr à 77.3 K sur (a) Ox-40% et (b) Ox-60%.

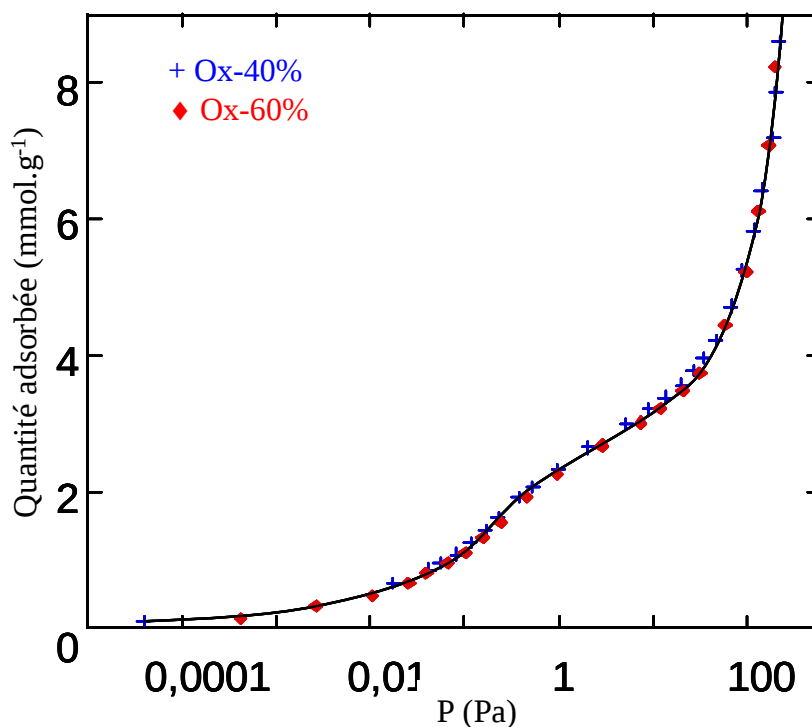


Figure III.28 : isothermes d'adsorption de Kr à 77.3 K sur les échantillons Ox-40% et Ox-60%.

II.3.5. Influence de la température de dégazage

D'après Toebes *et al.* (2004), l'oxydation des MWNTs par des acides tels que HNO_3 et H_2SO_4 ou par des gaz tels que CO_2 et O_2 conduit au greffage de groupes fonctionnels, particulièrement des fonctions acides sur la surface des nanotubes, en particulier, à leurs extrémités et sur les défauts. Afin de vérifier l'influence de ces groupes fonctionnels sur la capacité d'adsorption de nos échantillons, nous avons comparé les isothermes d'adsorption du Kr à 77.3 K sur les deux échantillons traités Ox-40% et Ox-60% après un dégazage modéré à 150 °C (figure III.29).

Nous remarquons dans les deux cas que la quantité adsorbée après un dégazage à 600 °C est légèrement supérieure à celle mesurée après un dégazage à 150 °C. Les surfaces spécifiques correspondant aux différents échantillons ont été calculées. Elles sont représentées dans le tableau III.12, et mettent en évidence une augmentation d'environ 10 % en passant de 150 °C à 600 °C.

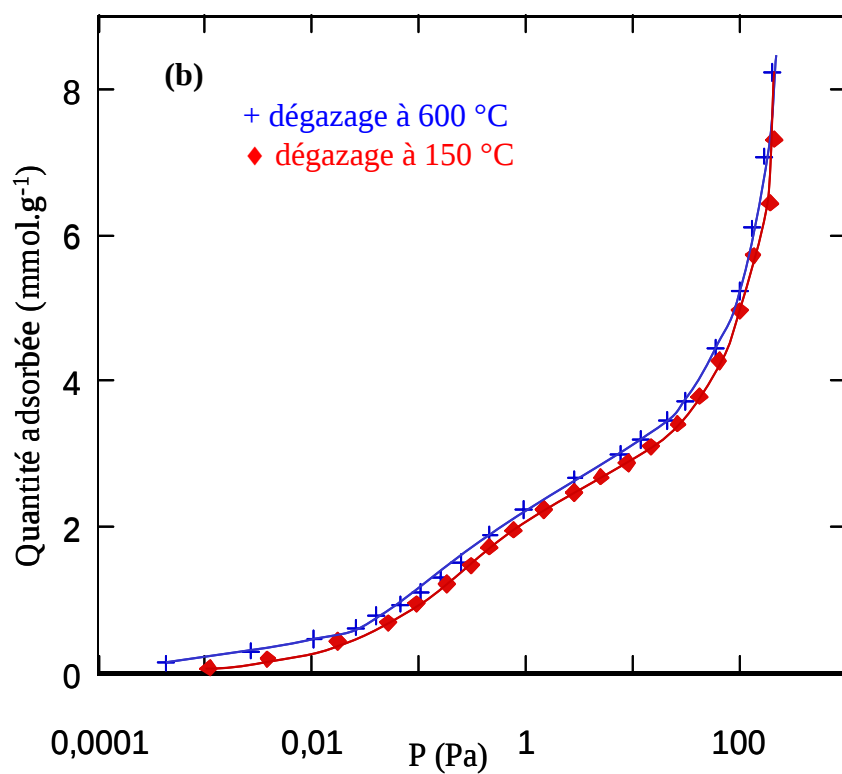
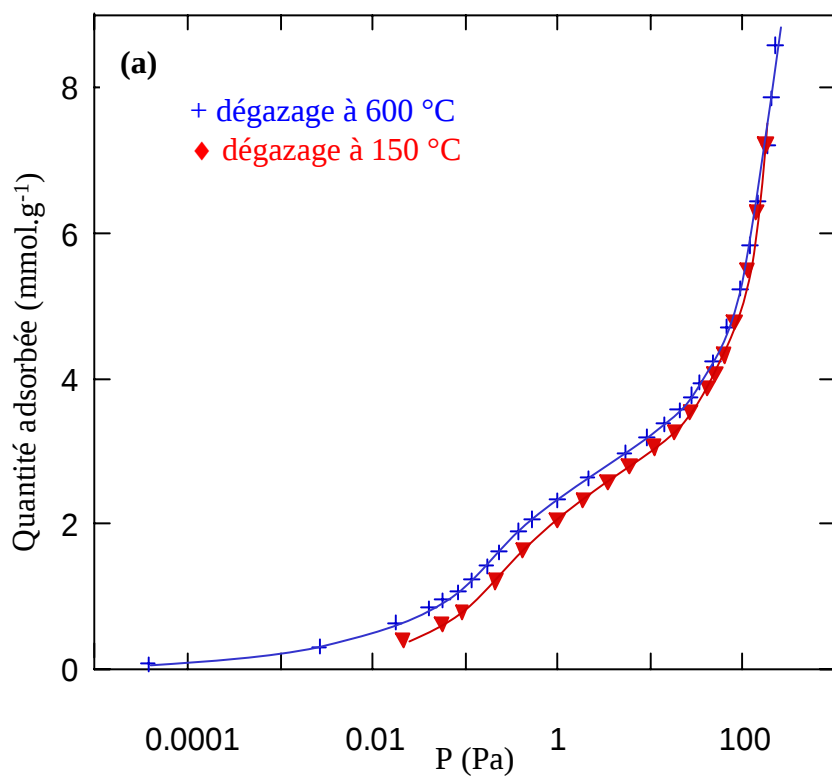


Figure III.29 : isothermes d'adsorption de Kr à 77.3 K sur (a) Ox-40% et (b) Ox-60% après un dégazage à 150 °C et 600 °C.

Tableau III.12 : valeurs des surfaces spécifiques des différents échantillons.

Echantillon	Temp. de dégazage (K)	S _{BET} (m ² .g ⁻¹)
CNT-HTT	600	161
Ox-40%	150	274
	600	296
Ox-60%	150	271
	600	296

II.3.6. Discussion

Les isothermes d'adsorption de krypton à 77.3 K sur les deux échantillons oxydés (Ox-40% et Ox-60%) présentent la même allure et sont quasiment superposables. Ces courbes sont caractérisées par une seule marche fortement inclinée et un palier tendant asymptotiquement vers la pression de vapeur saturante. La comparaison des isothermes avant et après traitement d'ouverture permet de mettre en évidence l'effet d'un tel procédé sur les propriétés superficielles des MWNTs traités (figure III.30). En effet, on observe une forte augmentation de la quantité adsorbée aux plus basses pressions, ce qui peut s'expliquer par la création de sites très attractifs. L'augmentation de la quantité adsorbée à plus hautes pressions peut s'expliquer en grande partie par la condensation à l'intérieur des tubes d'autant plus que la courbe de désorption présente une petite hystérèse contrairement à l'échantillon non traité. La seule marche observée dans le cas des échantillons traités est moins haute que la première marche de l'isotherme avant traitement, cela démontre que la cristallinité de la surface des tubes a été affectée. L'augmentation de la surface spécifique met en évidence l'accessibilité de la surface interne aux molécules de gaz.

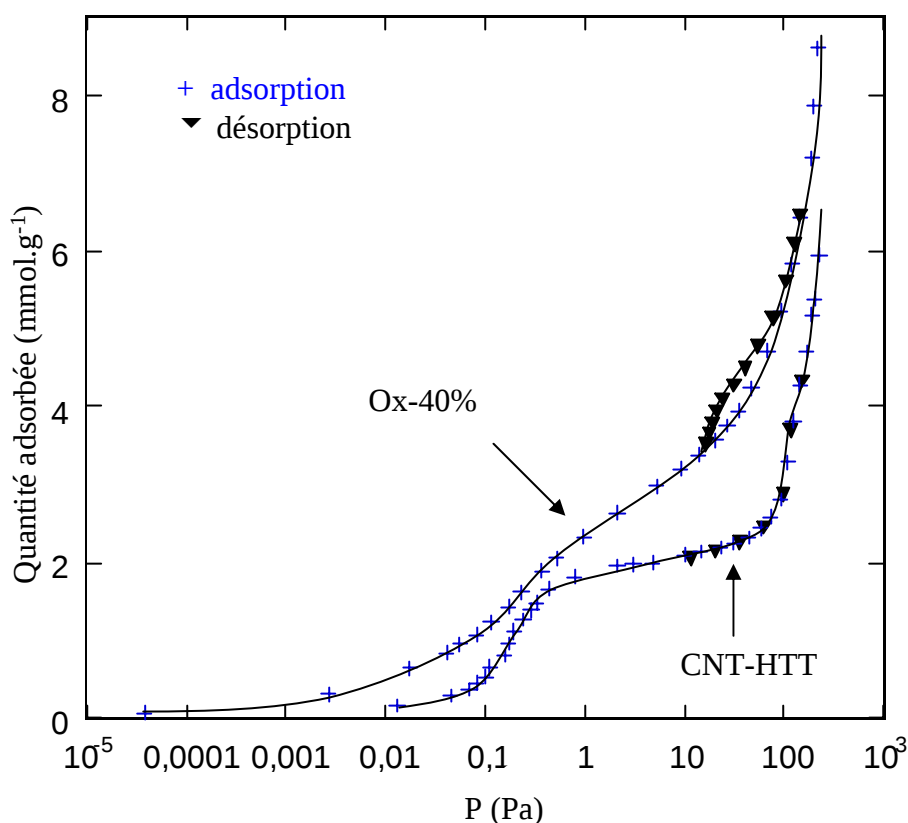


Figure III.30 : isothermes d'adsorption de krypton à 77.3 K avant (CNT-HTT) et après (Ox-40%) traitement d'ouverture.

Par ailleurs, nous avons remarqué que la quantité adsorbée augmente après un dégazage sous vide à 600°C par rapport à un dégazage modéré à 150 °C. Les mesures de surface spécifique permettent de quantifier cette augmentation : elle passe respectivement de 274 et 271 m²/g pour Ox-40% et Ox-60% à 296 m²/g pour les deux échantillons soit une augmentation d'environ 10 %. Cela est probablement dû à l'élimination des groupes fonctionnels créés lors de l'oxydation des MWNTs, qui peuvent bloquer l'accessibilité des sites d'adsorption, en particulier, ceux qui sont associés aux défauts [Kuznetsova *et al.*, 2000]. Les groupes fonctionnels situés aux extrémités des tubes ne peuvent cependant pas gêner la diffusion des molécules de gaz à l'intérieur des tubes en raison des diamètres importants de ceux-ci. Dans le cas des SWNTs, le rôle des groupes fonctionnels est plus prononcé [Kuznetsova *et al.*, 2000]. D'autre part, les courbes d'adsorption sur les deux échantillons

oxydés sont quasiment identiques ; nous pouvons en déduire donc que la surface externe des nanotubes n'a pas beaucoup évolué entre ces deux stades d'oxydation. Cela nous amène à penser, en première hypothèse, que les extrémités des tubes sont plus réactives que la surface et par conséquent, l'oxydation se fait vraisemblablement à partir des deux extrémités suivant leurs axes. Cela expliquerait la présence de tubes très courts dans les échantillons oxydés observés par MET. Par ailleurs, la mesure de la distribution des diamètres internes et externes des tubes contenus dans l'échantillon avant et après oxydation avec 60 % de perte de masse, montre une légère diminution des diamètres externes et une légère augmentation des diamètres internes (figure III.26). L'oxydation des tubes se traduit donc, en plus de la réduction de la longueur, par un léger amincissement des parois. Cet amincissement reste tout de même très faible à l'égard de la grande perte de masse enregistrée au cours de l'oxydation. La longueur des tubes est donc très fortement réduite.

Les surfaces spécifiques correspondant aux surfaces externe et interne des tubes peuvent être exprimées par les relations suivantes :

$$S_e = \frac{2r_e}{\delta(r_e^2 - r_i^2)} \text{ et } S_i = \frac{2r_i}{\delta(r_e^2 - r_i^2)} \text{ où}$$

S_e : surface spécifique externe

S_i : surface spécifique interne

r_e : rayon externe

r_i : rayon interne

δ : masse volumique des MWNTs.

(Les valeurs des diamètres interne et externe (r_e et r_i) correspondent aux moyennes déduites des distributions présentées dans les histogrammes de la figure III.26.)

De même, en supposant une répartition continue des parois entre les diamètres interne et externe, la masse d'un tube par unité de longueur peut être exprimée par la relation suivante :

$$\mu_T = \pi \delta (r_e^2 - r_i^2).$$

Dans ces calculs, nous considérons que la masse volumique des MWNTs est légèrement en dessous de celle du graphite soit $\delta = 2000 \text{ kg/m}^3$. Les valeurs de surfaces calculées sont reportées dans le tableau 2. Ces valeurs sont proches de celles mesurées expérimentalement (tableau III.13). En effet, la surface spécifique externe des CNT-HTT et la surface spécifique totale de l'échantillon Ox-60% calculées sont du même ordre de grandeur que les surfaces BET déterminées par adsorption (cf. tableau III.12). Cela confirme les observations MET selon lesquelles les tubes sont fermés (figure III.13) avant le traitement et ouverts après.

D'autre part, la masse des nanotubes par unité de longueur ne diminue que d'environ 20 % après le traitement, alors qu'expérimentalement la perte de masse est estimée à 60%. La différence entre les valeurs expérimentale et théorique soutient nos remarques précédentes selon lesquelles les tubes sont oxydés préférentiellement suivant leur axe et sont donc plus courts après ce traitement. L'oxydation raccourcit les tubes beaucoup plus vite qu'elle ne diminue l'épaisseur des parois.

Tableau III.13 : valeurs des surfaces spécifiques calculées théoriquement.

Echantillon	r_i (nm)	r_e (nm)	μ_T (g/m)	S_i (m ² /g)	S_e (m ² /g)	S_{tot} (m ² /g)
CNT-HTT	2.85	7.56	308.10^{-12}	58	154	212
Ox-60%	3.07	6.86	236.10^{-12}	82	183	265
Variation	+ 7.7 %	- 9.3 %	- 23%	+ 30 %	+ 19 %	+ 25 %

S_{tot} : surface totale.

Les valeurs de r_i et r_e ont été déterminées à partir des données des histogrammes (figure III.26).

Nous pouvons donc penser que l'oxydation des MWNTs commence par ouvrir les tubes en raison de la forte courbure due à la présence de pentagones ou d'heptagones dans les extrémités et qui sont plus réactifs que la surface longitudinale des tubes. Simultanément, les agents oxydants réagissent avec les défauts structuraux de la surface externe et la destruction des tubes se propage parallèlement à leurs axes. Il est fort probable qu'une fois que les tubes sont ouverts, la surface interne réagisse avec les agents oxydants. Cela expliquerait l'augmentation du diamètre interne après traitement. Des conclusions similaires ont été faites par Dupont-Pavlovsky *et al.*, (1985) lors de l'étude de l'oxydation du graphite par de l'oxygène. Ces auteurs ont remarqué que malgré une perte de masse de 80%, la surface du graphite n'est que peu modifiée et concluent que l'oxydation se fait à partir des bords des feuillets de graphène.

II.4. Conclusion

Nous avons caractérisé différents types de MWNTs par MET et par adsorption du krypton. Ces MWNTs présentent des différences structurales et couvrent une large gamme de diamètres. Les propriétés d'adsorption sur ces MWNTs ont été comparées à celles du graphite. Les isothermes sur les différents MWNTs présentent globalement la même allure caractérisée par deux marches traduisant la condensation de deux couches successives sur les surfaces externes des tubes. Pour les tubes de faibles diamètres, une seule marche est observée. La pression de condensation de la première couche varie inversement avec le diamètre. La chaleur d'adsorption quant à elle augmente avec le diamètre. Pour les tubes de grands diamètres (MW-Pyro), la chaleur d'adsorption n'est pas très différente de celle mesurée pour le graphite (15.4 et 16.5 KJ.mol⁻¹ pour les MWNTs et le graphite respectivement).

D'autre part, nous avons caractérisé des MWNTs ayant subis un traitement d'ouverture en deux étapes d'oxydation : un traitement à l'acide nitrique puis au CO₂. Le but de ce traitement est d'attaquer préférentiellement les extrémités des tubes sans abîmer leur structure. Les résultats obtenus ont été comparés à ceux obtenus pour l'échantillon non traité. D'après les observations en MET, la morphologie des tubes est conservée malgré des pertes de masse de 40 % et 60 % et les tubes sont ouverts aux extrémités. Des tubes très courts ont été également observés.

La comparaison des isothermes d'adsorption du krypton obtenues pour les échantillons avant et après traitement a permis de mettre en évidence l'accessibilité du canal interne des tubes aux molécules de gaz. Cependant, la surface devient moins homogène et plusieurs défauts structuraux ont été créés. D'autre part, les échantillons oxydés étudiés et malgré la différence de pertes de masse (40 % et 60 %) ne présentent aucune différence significative quant à leurs propriétés d'adsorption, la surface des nanotubes n'a donc pas beaucoup évolué entre ces deux stades d'oxydation. L'étude statistique de la répartition des diamètres internes et externes montre que les parois des tubes ont été légèrement amincies. Les valeurs des surfaces spécifiques calculées théoriquement sont en bon accord avec les résultats expérimentaux.

Ces résultats nous ont permis de proposer un scénario qui gouverne le processus d'oxydation des tubes : les extrémités des tubes, en raison de la forte courbure sont attaquées préférentiellement et la disparition des tubes se fait parallèlement à leurs axes. La présence de défauts sur la surface externe constitue également des sites très réactifs qui conduisent à l'amincissement des tubes.

Enfin, il faut souligner que le temps de réaction doit être optimisé de façon à ouvrir les tubes tout en minimisant les pertes de masse inutiles comme le montrent les résultats d'adsorption obtenue pour les deux échantillons oxydés avec respectivement 40 % et 60 % de perte de masse. La surface spécifique calculée est pratiquement la même pour les deux échantillons. Cela laisse penser qu'une perte de masse nettement en dessous de 40 % serait aussi efficace.

CONCLUSION GENERALE

Les nanotubes de carbone présentent une morphologie originale caractérisée par une structure tubulaire de dimension nanométrique. Cette structure leur confère des propriétés physiques intéressantes. Ils n'ont cessé de susciter un grand intérêt, motivé tant par leur intérêt pour la recherche fondamentale que par la richesse et la diversité de leurs applications potentielles. Du point de vue de la physisorption, les nanotubes constituent un matériau modèle pour l'étude des phases unidimensionnelles ainsi que celle de l'influence du confinement et de la courbure des plans de graphène sur les propriétés d'adsorption. D'autre part, les nanotubes sont pressentis comme des objets intéressants pour le stockage, la détection ou la séparation de gaz.

Ce travail constitue une contribution à l'étude expérimentale de l'adsorption physique de molécules simples de gaz sur des nanotubes mono- et multiparois. Il s'agissait d'étudier l'influence de la structure des NTC sur les propriétés d'adsorption des molécules des adsorbats. Nous nous sommes dans ce but intéressés aux deux familles de nanotubes : les mono- et les multiparois. Les SWNTs se caractérisent par leurs faibles diamètres et leur structure en faisceaux de plusieurs dizaines de tubes. Cela donne lieu à plusieurs sites d'adsorption potentiels. Ces derniers ont été caractérisés par adsorption de molécules de tailles différentes (Kr, Xe et CCl₄). Les MWNTs sont constitués de plusieurs tubes concentriques, les tubes sont individuels enchevêtrés couvrent une large gamme de diamètres supérieurs aux SWNTs. Seule la surface externe est accessible aux molécules de gaz étant donné qu'après la synthèse les tubes sont fermés aux extrémités. Nous avons donc étudié, par adsorption de Kr, plusieurs MWNTs possédant des distributions de diamètres différentes. La comparaison avec des caractéristiques des isothermes sur le graphite, nous a permis d'étudier l'effet de courbure sur les pressions de marches et sur la chaleur isostérique d'adsorption.

Il s'agissait aussi de déterminer l'influence des méthodes d'ouverture des tubes sur leurs propriétés et capacités d'adsorption. La technique dite mécanique, appliquée aux SWNTs, consiste en l'abrasion des tubes à l'aide de deux disques diamanté. Cette technique a l'avantage de sectionner localement les tubes sans les endommager. En revanche, une quantité non négligeable d'impuretés est introduite lors du traitement. La deuxième technique est une oxydation en deux étapes : d'abord à l'acide nitrique et ensuite au CO₂ à 560 °C. Elle est fondée sur la réactivité supérieure des extrémités des tubes, en raison de la forte courbure par

rapport à la surface cylindrique des nanotubes. Cette technique a été appliquée aux MWNTs. Nous avons donc, étudié les effets et l'efficacité de chaque techniques quant à l'ouverture des nanotubes.

Résumons les résultats que nous avons obtenus concernant les idées soulevées ci-dessus :

- Adsorption de Kr, Xe et CCl₄ sur SWNTs bruts

Ces SWNTs présentent des extrémités fermées, les isothermes présentent deux marches inclinées dont les pressions à mi-hauteur, encadrent la pression de la première marche sur le graphite. La chaleur isostérique d'adsorption correspondant à la deuxième marche sur les SWNTs, est inférieure à la chaleur d'adsorption sur le graphite. La quantité adsorbée correspondant à la hauteur de la deuxième marche est bien corrélée avec la taille de la molécule de gaz. La deuxième marche est attribuée à l'adsorption sur la surface convexe des tubes périphériques des faisceaux. La première marche est attribuée aux sites les plus attractifs constitués par les rainures et les canaux interstitiels. La comparaison des capacités d'adsorption de ces trois gaz au complètement de la première marche avec quelques modèles géométriques nous a permis de penser que les canaux interstitiels seraient inaccessibles aux molécules de CCl₄. Le krypton et le xénon accèdent aux CI mais avec des quantités adsorbées différentes. En effet, la distribution des tailles de ces sites est due à l'inhomogénéité des diamètres des tubes au sein du faisceau. Par conséquent, seules les CI de grands diamètres sont accessibles aux molécules de Xe.

- Adsorption de Kr, Xe et CCl₄ sur ouverts mécaniquement

La comparaison des isothermes d'adsorption sur des SWNTs avant et après traitement d'ouverture révèle des différences significatives. Dans les trois cas, la quantité adsorbée au complètement de la première marche est plus importante après traitement tandis que la pression correspondante est plus faible. Cette évolution est attribuée à l'adsorption à l'intérieur des tubes. D'autre part, la deuxième marche est moins haute, mais la pression à mi-hauteur demeure inchangée. La chaleur d'adsorption correspondante est approximativement la même avant et après le traitement. Cette marche traduirait donc l'adsorption sur la surface externe dans tous les cas. La diminution de sa hauteur est due aux impuretés introduites lors du procédé d'ouverture. La mesure des volumes adsorbés par rapport à la masse des nanotubes contenus dans l'échantillon, a permis d'estimer la quantité de gaz adsorbée à l'intérieur des tubes et par la suite, les modes d'arrangements probables des trois gaz dans le

canal central des tubes. La comparaison de la quantité adsorbée à l'intérieur des tubes mesurée expérimentalement et calculée théoriquement a permis d'estimer à 30 %, la proportion des tubes ouverts par ce traitement.

- Adsorption de Kr sur différents types de MWNTs bruts (non ouverts)

Les propriétés d'adsorption sur les MWNTs de diamètres différents ont été comparées à celles du graphite. Les isothermes sur les différents MWNTs présentent globalement la même allure caractérisée par deux marches traduisant la condensation de deux couches successives sur la surface externes des tubes. Pour les tubes de faibles diamètres, une seule marche est observée. La pression de condensation de la première couche varie inversement avec le diamètre. La chaleur d'adsorption quant à elle augmente avec le diamètre. Pour les tubes de grands diamètres, la chaleur d'adsorption n'est pas très différente de celle mesurée pour le graphite.

- Adsorption de Kr sur des MWNTs ouverts

La comparaison des isothermes d'adsorption du krypton obtenues pour les échantillons avant et après traitement a permis de mettre en évidence l'accessibilité du canal interne des tubes aux molécules de gaz. Cependant, la surface devient moins homogène et plusieurs défauts structuraux ont été créés. D'autre part, les échantillons oxydés étudiés et malgré la différence de pertes de masse (40 % et 60 %) ne présente aucune différence significative quant à leurs propriétés d'adsorption, la surface des nanotubes n'a donc pas beaucoup évoluée entre ces deux stades d'oxydation. L'étude statistique de la répartition des diamètres internes et externes montrent que les parois des tubes ont été légèrement amincies. Les valeurs des surfaces spécifiques calculées théoriquement sont en bon accord avec les résultats expérimentaux.

Sur la base de ces résultats, nous avons proposer un scénario qui décrit le processus d'oxydation des tubes : Les extrémités des tubes, en raison de la forte courbure sont attaquées préférentiellement. Et la disparition des tubes se fait parallèlement à leurs axes. La présence de défauts sur la surface externe constitue également des sites très réactifs et conduisent à l'amincissement des tubes.

Comme perspectives liées à ce travail, il serait intéressant d'étudier la structure des phases adsorbées à l'intérieur des SWNTs à l'aide des techniques de diffraction. Cela permettra de donner des informations supplémentaires sur les modes d'arrangement des différentes molécules d'adsorbats, sur la structure cristallographique des phases confinées et de mettre en

évidence des éventuelles transitions de phase quasi-unidimensionnelles. Ces études nécessitent cependant des échantillons purs dont les propriétés structurales sont bien définies. Des progrès significatifs dans la synthèse des nanotubes sont donc primordiaux.

REFERENCES

Abdelmoula M.

“Etude thermodynamique et structurale du film de tétrachlorure de carbone et des films mixtes (krypton-tétrachlorure de carbone) et (méthane-tétrachlorure de carbone) physisorbés sur graphite”

Thèse, Université Nancy I (1991).

Ajayan P. M., Ebbesen T. W., Ichihashi T., Iijima S., Tanigaki K., Hiura H.

“Opening carbon nanotubes with oxygen and implications for filling”

Nature 362 (1993), 522-525.

Amankwah K. A.G., Noh J.S., Schwarz J.A.

“Hydrogen storage on superactivated carbon at refrigeration temperatures”

International journal of hydrogen energy 14(7) (1989), 437-447.

Andrews R., Weisenberger M.C.

“Carbon nanotube polymer composites”

Current Opinion in Solid State and Materials Science 8 (2004), 31-37.

Arab M., Picaud F., Devel M., Ramseyer C., Girardet C.

“Molecular selectivity due to adsorption properties in nanotubes”

Phys. Rev. B 69 (2004), 165401-(1-11)

Beguin F., Delpeux S., Szostak K.

Brevet d'invention F-02 10115, (2002).

Bockel C., Coulomb J.-P., Dupont-Pavlovsky N.

“Comparison of the adsorptive properties of Papyex and uncompressed exfoliated graphite”

Surf. Sci. 116 (1982), 369-379.

Bougrine H., Dupont Pavlovsky N., Ghanbaja J., Billaud D., Beguin F.

“Adsorption studies of a krypton film adsorbed on catalically synthesized multiwalled carbon nanotubes. Dependence on the nanotube morphology”

Surf. Sci. 506 (2002), 137-147.

Bower C., Kleinhammes A., Wu Y., Zhou O.

“Intercalation and partial exfoliation of single-walled carbon nanotubes by nitric acid”

Chem. Phys. Lett. 288 (1998), 481-486.

Byl O., Kondratyuk P., Forth S. T., Fitzgerald S. A., Chen L., Karl Johnson J., Yates J. T.

“Adsorption of CF₄ on the internal and external surfaces of opened single-walled carbon nanotubes: a vibrational spectroscopy study”

J. Am. Chem. Soc. 125 (2003), 5889-5896.

Carpetis C., Peschka W.

“A study of hydrogen storage by use of cryoadsorbents”

International Journal of Hydrogen Energy 5(5) (1980), 539-54.

Challa S. R., Sholl D. S., Johnson J.K.

“Light isotope separation in carbon nanotubes through quantum molecular sieving”

Phys. Rev. B. 63 (2001), 245419-(1-9).

Chambers A., Park C., Baker R. T. K., Rodriguez N. M.

“Hydrogen storage in graphite nanofibers”

J. Phys. Chem. B 102(22) (1998), 4253-4256.

Champion W. M. et Halsey G. D.

“Physical adsorption on uniform surfaces”

J. Phys. Chem. 57 (1953), 646-648.

Chang H., Lee J. D., Lee S. M., Lee Y. H..

“Adsorption of NH₃ and NO₂ molecules on carbon Nanotubes”

Appl. Phys. Lett. 79(23) (2001), 3863-3865.

Chen P., Zhang H. B, Lin G. D., Hong Q., Tsai K.R.

“Growth of carbon nanotubes by catalytic decomposition of CH₄ or CO on a Ni-MgO catalyst”

Carbon 35 (10-11) (1997), 1495-1501.

Chen^a Y., Chadderton L. T., Gerald J. F., Williams J. S.

“A solid-state process for formation of boron nitride nanotubes”

App. Phys. Lett. 74(20) (1999), 2960-2962.

Chen^b P., Wu X., Lin J., Tan K. L.

“High H₂ uptake by alkali-doped carbon nanotubes under ambient pressure and moderate temperatures”

Science 285 (1999), 91-93.

Chen X. H., Chen C. S., Chen Q., Cheng F. Q., Zhang G., Chen Z. Z.

“Non-destructive purification of multi-walled carbon nanotubes produced by catalysed CVD”

Mat. Lett. 57 (2002), 734-738.

Choi W. B., Chung D. S., Kang J. H., Kim H. Y., Jin Y. W., Han I. T., Lee Y. H., Jung J. E., Lee N. S., Park G. S., Kim J. M.

“Fully sealed, high-brightness carbon-nanotube field-emission display”

Appl. Phys. Lett. 75(20) (1999), 3129-3131.

Chung D. D. L.

“Exfoliation of graphite”

J. Mat. Sci. 22(12) (1987), 4190-4198.

Colomer J. F., Piedigrosso P., Fonseca A., Nagy J. B.

“Different purification methods of carbon nanotubes produced by catalytic synthesis”

Synth. Metals 103 (1999), 2482-2483.

Cumings J., Zettl A.

“Mass-production of boron nitride double-wall nanotubes and nanococoons”
Chem. Phys. Lett. 316 (2000), 211-216.

Dai H.

“Carbon nanotubes: opportunities and challenges”
Surf. Sci. 500 (2002), 218-241.

Dekker C.

“Carbon nanotubes as molecular quantum wires”
Physics Today (1999), 22-28.

Delpeux S., Szostak K., Frackowiak E., Bonnamy S., Béguin F.

“High yield of pure multiwalled carbon nanotubes from the catalytic decomposition of acetylene on in situ formed cobalt nanoparticles”
J. Nanosci. Nanotech. 2(5) (2002), 1-4.

Dillon A. C., Jones K. M., Bekkedahl T. A., Kiang C. H., Bethune D. S., Heben M. J.

“Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes”
Nature 386(27) (1997), 377-379.

Doll G. L., Eklund P.C.

“In situ optical-reflectance study of hydrogen physisorption in potassium-graphite (C₂₄K)”
Phys. Rev. B 36(17) (1987), 9191-9195.

Dujardin E., Meny C., Panissod P., Kintzinger J. -P., Yao N., Ebbesen T. W.

“Interstitial metallic residues in purified single shell carbon nanotubes”
Sol. State Comm. 114 (2000), 543-546.

Dupont-Pavlovsky N., et Magne P.

“Krypton adsorption as a probe for surface characterization of exfoliated graphite progressively oxidized”
Carbon 23(2) (1985), 203-209.

Eletskii A. V.

“Carbon nanotubes”
Physics-Uspekhi 40 (9) (1997), 899-924.

Fan Y.-Y., Liao B., Liu M., Wei Y.-L., Lu M.-Q., Cheng H.-M.

“Hydrogen uptake in vapor-grown carbon nanofibers”
Carbon 37 (1999), 1649-1652.

Flahaut E., Peigney A., Laurent Ch., Rousset A.

“Synthesis of single-walled carbon nanotube-Co-MgO composite powders and extraction of the nanotubes”
J. Mater. Chem. 10 (2000), 249-252.

Fonseca A., Hernadi K., Nagy J. B., Bernaerts D., Lucas A. A.

“Optimization of catalytic production and purification of buckytubes”
Journal of molecular catalysis A: Chemical 107 (1996), 159-168.

Frackowiak E., Béguin F.

“Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors”
Carbon 39 (2001), 937-950.

Gaucher H., Grillet Y., Béguin F., Bonnamy S., Pellenq R.-J. M.

“Low temperature physical adsorption in well-defined multiwall carbon nanotubes”
Fundamentals of adsorption (1998), 243-248.

Gaucher H.

“Les Nanotubes de carbone catalytiques : Production, caractérisation, modification thermique et chimique”

Thèse de l’université d’Orléans (1999).

Génot B.

“Isothermes à marches en physisorption et application à l’étude des interfaces adsorbat-metal”

Thèse de l’université de Nancy I (1974).

Gommes C., Blacher S., Masenelli-Varlot K., Bossuot C., McRae E., Fonseca A., Nagy J.B., Pirard J.-P.

“Image analysis characterization of multi-walled carbon nanotubes”
Carbon 41 (2003), 2561-2572.

Hallock R. B., Kahng Y. H.

“Adsorption of helium and other gases on carbon nanotubes and nanotube bundles”
J. Low Temp. Phys. 134 (1/2) (2004), 21-29.

Hamada. N, Sawada. S, Oshiyama . A

“New one-dimensional conductors: graphitic microtubules”
Phys. Rev. Lett. 68(10) (1992), 1579-1581.

Hernadi K, Fonseca .A, Nagy. J.B, Bernaerts. D, Fudala. A, Lucas. A.A

“Catalytic synthesis of carbon nanotubes using zeolite support”
Zeolithe 17 (1996), 416-423.

Hirscher M., Becher M., Haluska M., Dettlaff-Weglikovska U., Quintel A., Duesberg G.S., Choi Y.-M., Downes P., Hulman M., Roth S., Srepanek I., Bernier P.

“Hydrogen storage in sonicated carbon materials”
Appl. Phys. A 72 (2001), 129-132.

Hiura H., Ebbesen T. W., Tanigaki K.

“Opening and purification of carbon nanotubes in high yields”
Adv. Mat. 7(3) (1995), 275-276.

Iijima S.

“Helical microtubules of graphitic carbon”
Nature 354 (6348) (1991), 56-58.

Journet C.

“La production de nanotubes de carbone”

Thèse de l’université de Montpellier II (1998)

Journet C., Bernier P.

“Production of carbon nanotubes”

App. Phys. A. 67 (1998), 1-9.

Kryshnan A., Dujardin E., Ebbesen T. W., Yianilos P. N., Treacy M. M. J.

“Young’s modulus of single- walled nanotubes”

Phys. Rev. B 58 (20) (1998), 14013-14019.

Kuznetsova A., Mawhinney D.B., Naumenko V., Yates Jr. J.T., Liu J., Smalley R.E.

“Enhancement of adsorption inside of single-walled nanotubes: opening the entry ports”

Chem. Phys. Lett. 321 (2000), 292-296.

Kyotani T., Tsai L.-F., Tomita A.

“Preparation of ultrafine carbon tubes in nanochannels of an anodic aluminum oxide film”

Chem. Mater. 8 (1996), 2109-2113.

Laplaze D., Bernier P., Mazer W. K., Flament G., Guillard T., Loiseau A.

“Carbon nanotubes: the solar approach”

Carbon 36(5-6) (1998), 685-688.

Larher Y.

“Tension de vapeur du krypton entre 72 et 91 K”

J. Ch. Phys.65 (1968), 1683-1685.

Larher Y.

“Formation of the first layer of argon, krypton and xenon on a number of layer-like halides by two-dimensional condensation”

J. Coll. Interf. Sci. 37 (4) (1971), 836-848.

Liu J., Rinzler A. G., Dai H., Hafner J. H., Bradley R. K., Boul P. J., Lu A., Iverson T., Shelimov K., Huffman C. B., Rodriguez-Macias F., Shon Y-S., Lee T. R., Colbert D. T., Smalley R. E.

“Fullerene pipes”

Science 280(5367) (1998), 1253-1256.

Liu C., Fan Y. Y., Liu M., Cong H. T., Cheng H. M., Dresselhaus M. S.

“Hydrogen storage in single-walled carbon nanotubes at room temperature”

Science 286(5442) (1999), 1127-1129.

Loiseau A., Willaime F., Demoncy N., Schramchenko N., Hug G.

“Boron nitride nanotubes”

Carbon 36(5-6) (1998), 743-752.

Long R. Q., Yang R.T.

“Carbon nanotubes as a superior sorbent for nitrogen oxides”

Ind. Eng. Chem. Res. 40 (2001), 4288-4291.

Mackie E. B., Wolfson R. A., Arnold L. M., Lafdi K., Migone A. D.
“Adsorption studies of methane films on catalytic carbon nanotubes and on carbon filaments”
Langmuir 13 (1997), 7197-7201.

Maddox M. W., Gubbins K. E.
“Molecular simulation of fluid adsorption in buckytubes”
Langmuir 11 (1995), 3988-3996.

Martínez M. T., Callejas M. A., Benito A. M., Cochet M., Seeger. T, Ansón A., Schreiber J., Gordon C., Marhic C., Chauvet O., Fierro J. L. G., Maser W. K.
“Sensitivity of single wall carbon nanotubes to oxidative processing: structural modification, intercalation and functionalisation”
Carbon 41 (2003), 2247-2256.

Masenelli-Varlot K., Dupont-Pavlovsky N., McRae E.
“Comparative adsorption of simple molecules on carbon nanotubes. Dependence of the adsorption properties on the nanotube morphology”
Surf. Sci. 196 (2002), 209-215.

Maurin G., Stepanek I., Bernier P., Colomer J.-F., Nagy J.B., Henn F.
“Segmented and opened multi-walled carbon nanotubes”
Carbon 39 (2001), 1273-1278.

Mayne M., Grobert N., Terrones M., Kamalakaran R., Rühle M., Kroto H. W., Walton D. R. M.
“Pyrolytic production of aligned carbon nanotubes from homogeneously dispersed benzene-based aerosols”
Chem. Phys. Lett. 338 (2001), 101-107.

Mazzoni M. S. C., Chacham H., Ordejón P., Sánchez-Portal D., Soler J. M., Artacho E.
“Energetics of the oxidation and opening of a carbon nanotube”
Phys. Rev. B. 60(4) (1999), R2208-R2211.

McRae E., Varlot K., Dupont-Pavlovsky N., Duval X.
“Carbon nanotubes : some potential applications related to adsorption on, confinement within and functionalisation of the graphene surface”
Le vide 300(2/4) (2001), 235-250.

Menaucourt J., Thomy A., Duval X.
“Variation en fonction de la température du nombre de couches d'éthylène sur la face de clivage du graphite”
J. Physique (F) 38(10) (1977), 195-200.

Muris M., Dufau N., Bienfait M., Dupont-Pavlovsky N., Grillet Y., Palmari J. P.
“Methane and krypton adsorption on single-walled carbon nanotubes”
Langmuir 16 (2000), 7019-7022.

Muris M., Dupont-Pavlovsky N., Bienfait M., Zeppenfeld P.
“Where are the molecules adsorbed on single-walled nanotubes?”
Surf. Sci. 492 (2001), 67-74.

Muris

“Etude thermodynamique et structurale de l’adsorption de gaz sur les nanotubes de carbone monoparois”

Thèse, Université de la Méditerranée, Aix-Marseille III (2001).

Muris M., Bienfait M., Zeppenfeld P., Dupont-Pavlovsky N., Johnson M., Vilches O. E., Wilson T.

“Diffraction study of CD₄ and D₂ adsorbed on carbon Nanotubes”

Appl. Phys. A 74 (2002), S1293-S1295.

Noh J. S., Agarwal R. K., Schwarz J. A.

“Hydrogen storage systems using activated carbon”

International journal of hydrogen energy 12(10) (1987), 693-700.

Pierard N., Fonseca A., Konya Z., Willems I., Van Tendeloo G., Nagy J. B.

“Production of short carbon nanotubes with open tips by ball milling”

Chem. Phys. Lett. 335 (2001), 1-8.

Raymundo-Piñero E., Cazorla-Amorós D., Linares-Solano A., Delpeux S., Frackowiak E., Szostak K., Béguin F.

“High surface area carbon nanotubes prepared by chemical activation”

Carbon 40 (2002), 1597-1617.

Ruan S. L., Gao P., Yang X. G., Yu T. X.

“Toughening high performance ultrahigh molecular weight polyethylene using multiwalled carbon nanotubes”

Polymer 44 (2003), 5643-5654.

Saito Y. et Maida M.

“Square, pentagon and heptagon rings at BN nanotube tips”

Phys. Chem. 103(10) (1999), 1291-1293.

Satishkumar B. C., Govindaraj A., Mofokeng J., Subbanna G. N., Rao C. N. R.

“Novel experiments with carbon nanotubes: opening, filling, closing and functionalizing nanotubes”

J. Phys. B 29 (1996) 4925-4934.

Shi W. et Johnson J. K.

“Gas adsorption on heterogeneous single-walled carbon nanotube bundles”

Phys. Rev. Lett. 91(1) (2003), 015504(1-4).

Singh C., Shaffer M., Kinloch I., Windle A.

“Production of aligned carbon nanotubes by the CVD injection method”

Physica B 323 (2002), 339-340.

Singleton J. H. et Halsey G. D.

“The solution of argon in layers of krypton”

J. Phys. Chem. 58 (1954), 1011-1017.

- Skowroński J. M.**, Scharff P., Pfänder N., Cui S.
 “Room temperature electrochemical opening of carbon nanotubes followed by hydrogen storage”
 Adv. Mat.15(1) (**2003**), 55-57.
- Sloan J.**, Cook J., Heesom J. R., Green M. L. H., Hutchison J. L.
 “The encapsulation and in situ rearrangement of polycrystalline SnO inside carbon nanotubes”
 J. Cryst. Growth 173 (**1997**), 81-87.
- Soneda Y.**, Duclaux L., Béguin F.
 “Synthesis of high quality multi-walled carbon nanotubes from the decomposition of acetylene on iron-group metal catalysts supported on MgO”
 Carbon 40 (**2002**), 965-969.
- Stan G.**, Bojan M. J., Curtarolo S., Gatica S. M., Cole M. W.
 “Uptake of gases in bundles of carbon nanotubes”
 Phys. Rev. B 62(3) (**2000**), 2173-2180.
- Stepanek I.**, Maurin G., Bernier P., Gavillet P., Loiseau A., Edwards R., Jaschinski O.
 “Nano-mechanical cutting and opening of single wall carbon nanotubes”
 Chem. Phys. Lett. 331 (**2000**), 125-131.
- Stepanek I.**
 “Contribution à l’étude du stockage de l’hydrogène dans les nanotubes de carbone”
 Thèse, Université Montpellier II (**2001**).
- Suenaga K.**, Willaime F., Loiseau A., Colliex C.
 “Organization of carbon and boron nitride layers in mixed nanoparticles and nanotubes synthesised by arc discharge”
 Appl. Phys. A 68 (**1999**), 301-309.
- Sui Y.C.**, Cui B. Z., Guardián R., Acosta D. R. Martínez L. Perez R.
 “Growth of carbon nanotubes and nanofibres in porous anodic alumina film”
 Carbon 40 (**2002**), 1011-1016.
- Sumanasekera G. U.**, Adu. C. K. W, Fang S., Eklund P. C.
 “Effects of gas adsorption and collision on electrical transport in single-walled carbon nanotubes”
 Phys. Rev. Lett. 85(5) (**2000**), 1096-1099.
- Takaishi T.**, Sensui Y.
 “Thermal transpiration effect of hydrogen, rare gases and methane”
 Trans. Faraday. Soc 59 (**1963**), 2503-2514.
- Talapatra S.**, Zambano A. Z., Weber S. E., Migone A. D.,
 “Gases do not adsorb on the interstitial channels of closed-ended single-walled carbon nanotube bundles”
 Phys. Rev. Lett. 85(1) (**2000**), 138-141.

- Tans S. J.**, Verschueren A. R. M., Alwin R. M., Dekker C.
 “Room-temperature transistor based on a single carbon nanotube”
 Nature 393(6680) (1998), 49-52.
- Teizer W.**, Hallock R. B., Dujardin E., Ebbesen T.W.
 “He desorption from single wall carbon nanotube bundles: A one-dimensional adsorbate”
 Phys. Rev. Lett. 82(26) (1999), 5305-5308.
- Terlain A.**, Larher Y.
 “Phase diagrams of films of linear molecules with large quadrupole moments (CO₂, N₂O, C₂N₂) adsorbed on graphite”
 Surf. Sci. 125 (1983), 304-311.
- Thomy A.**, Duval X.
 “Adsorption de molécules simples sur graphite”
 J. Chim. Phys. 66(11-12) (1969), 1966-1973.
- Thomy A.**, Duval X.
 “Variation du potentiel d’adsorption en fonction du nombre de couches adsorbées”
 J. Chim. Phys. 67(2) (1970), 286-290.
- Thomy A.**, Duval X., Regnier J.
 “Two dimensional phase transitions as displayed by adsorption isotherms on graphite and other lamellar solids”
 Surf. Sci. Rep.1 (1981), 1-38.
- Thomy A.**, Duval X.
 “Stepwise isotherms and phase transitions in physisorbed films”
 Surf. Sci 299/300 (1994), 415-425.
- Toebe M. L.**, Van Heeswijk M. P., Bitter J. H., Jos van Dillen A., De Jong K. P.
 “The influence of oxidation on the texture and the number of oxygen-containing surface groups of carbon nanofibers”
 Carbon 42 (2004) 307-315.
- Tsang S. C.**, Harris P. J. .F, Green M. L. H.
 “Thinning and opening of carbon nanotubes by oxidation using carbon dioxide”
 Nature 362 (1993), 520-522.
- Vaccarini L.**, Goze C., Aznar R., Micholet V., Journet C., Bernier P.
 “Purification procedure of carbon nanotubes”
 Synth. Metals 103 (1999), 2492-2493.
- Vivekchand S. R. C.**, Govindaraj A., Motin SeikhM., Rao C. N. R.
 “New method of purification of carbon nanotubes based on hydrogen treatment”
 J. Phys. Chem. B 108 (2004), 6935-6937.
- Weber B.**, Ehrhardt J. J., Thomy A.
 “Surface des solides: Physisorption. Chimisorption. Ségrégation”
 Techniques de l’ingénieur (1987).

- Wei B.**, Zhang Z. J., Ramanath G., Ajayan P. M.
 “Lift-up growth of aligned carbon nanotube patterns”
 Appl. Phys. Lett. 77(19) (2000), 2985-2987.
- Wei B. Y.**, Lin H. M., Lai H. J., Yang Y. S., Chien S. H.
 “Desorption behaviour of gaseous molecules on single-walled carbon nanotube bundles”
 Rev. Adv. Mater. Sci. 5 (2003) 306-310.
- Wu X. B.**, Chen P., Lin J., Tan K. L.
 “Hydrogen uptake by carbon nanotubes”
 International journal of hydrogen energy 25 (2000), 261-265.
- Yacamán M. J.**, Miki-Yoshida M., Rendón L.
 “Catalytic growth of carbon microtubules with fullerene structure”
 App. Phys. Lett. 62(2) (1993), 202-204.
- Yang R. T.**
 “Hydrogen storage by alkali-doped carbon nanotubes-revisited”
 Carbon 38 (2000), 623-641.
- Yang Q.-H.**, Hou P.-X., Bai S., Wang M.-Z., Cheng H.-M.
 “Adsorption and capillarity of nitrogen in aggregated multi-walled carbon nanotubes”
 Chem. Phys. Lett. 345 (2001), 18-24.
- Ye Y.**, Ahn C. C., Witham C, Fultz B., Liu J., Rinzler A. G., Colbert D., Smith K. A., Smalley R. E.
 “Hydrogen adsorption and cohesive energy of single-walled carbon Nanotubes”
 App. Phy Lett, 74(16) (1999), 2307-2309.
- Yoo D. H.**, Rue G .H., Moses H. W., Hwang Y. H., Chan M. H. W., Kim H. K.
 “Study of nitrogen adsorbed on opened-ended carbon nanotubes bundles”
 J. Phys. Chem. B 107 (2003), 1540-1542.
- Young D. M.** et Crowell A. D.
 “Adsorption physique des gaz”
 Ed. Presses Universitaires de France (1967).
- Zambano A. J.**, Talapatra S., Migone A.D.
 “Binding energy and monolayer capacity of Xe on single-wall carbon nanotube bundles”
 Phys. Rev. B 64, (2001), 075415-(1-6).
- Zhao J.**, Buldum A., Han J., Lu J. P.
 “Gas molecule adsorption in carbon nanotubes and nanotube bundles”
 Institute of physics publishing, Nanotechnology 13 (2002), 195-200.
- Zhu H.**, Cao A., Li X., Xu C., Mao Z., Ruan D., Liang J., Wu D.
 “Hydrogen adsorption in bundles of well-aligned carbon nanotubes at room temperature”
 Appl. Surf. Sci. 178 (2001), 50-55.

ANNEXES

I.2. Calcul de la longueur d'un gramme de SWNTs

Soit un tube monoparoi de 1.36 nm de diamètre et d'un mètre de longueur ; l'aire externe d'un tel tube est $a = 42,7.10^{-10} \text{ m}^2$. Si on suppose que l'arrangement des atomes de carbone est celui d'un plan de graphène, l'aire associée à un atome de carbone est de $2,6.10^{-20} \text{ m}^2$ [Muris, 2000].

Le nombre de molécules dans un tube est :

$$n = \frac{42,7.10^{-10}}{2,62.10^{-20}} = 16,3.10^{10}$$

La masse d'un tube d'un mètre de longueur serait donc :

$$m = \frac{12 \times 16,3.10^{10}}{6,022.10^{23}} = 32,5.10^{-13} \text{ g}$$

La longueur d'un gramme de nanotubes isolés est donc :

$$\frac{1}{3,25.10^{-12}} = 3,08.10^{11} \text{ m}$$

I.3. Calcul de la longueur d'un tube relative au confinement de huit molécules de Kr, six molécules de Xe et trois molécules de CCl_4

La figure 2 présente une section de tube dans laquelle huit molécules de Kr, six molécules de Xe et trois molécules de CCl_4 sont arrangées suivant le modèle proposé dans le paragraphe I.2.4 de la troisième partie. Nous calculons la longueur de cette section de la façon suivante :

Pour le krypton :

$$\begin{aligned}l_{\text{kr}} &= d_{\text{Kr}} + \delta \\ &= d_{\text{Kr}}(1 + \sqrt{3}/2) = 0.757 \text{ nm}\end{aligned}$$

de même pour le xénon

$$l_{\text{Xe}} = d_{\text{Xe}}(1 + \sqrt{3}/2) = 0.836 \text{ nm}$$

dans le cas du CCl_4 , trois molécules forment une chaîne zig-zag

$$\begin{aligned}l_{\text{CCl}_4} &= \delta + d_{\text{CCl}_4} \\ \delta &= 2 \cdot \sqrt{(d_{\text{CCl}_4}^2 - a^2)}, \text{ avec } a = \theta - d_{\text{CCl}_4} \\ \text{donc : } l &= 2 \cdot \sqrt{(d_{\text{CCl}_4}^2 - a^2)} + d_{\text{CCl}_4} = 1.4 \text{ nm}\end{aligned}$$

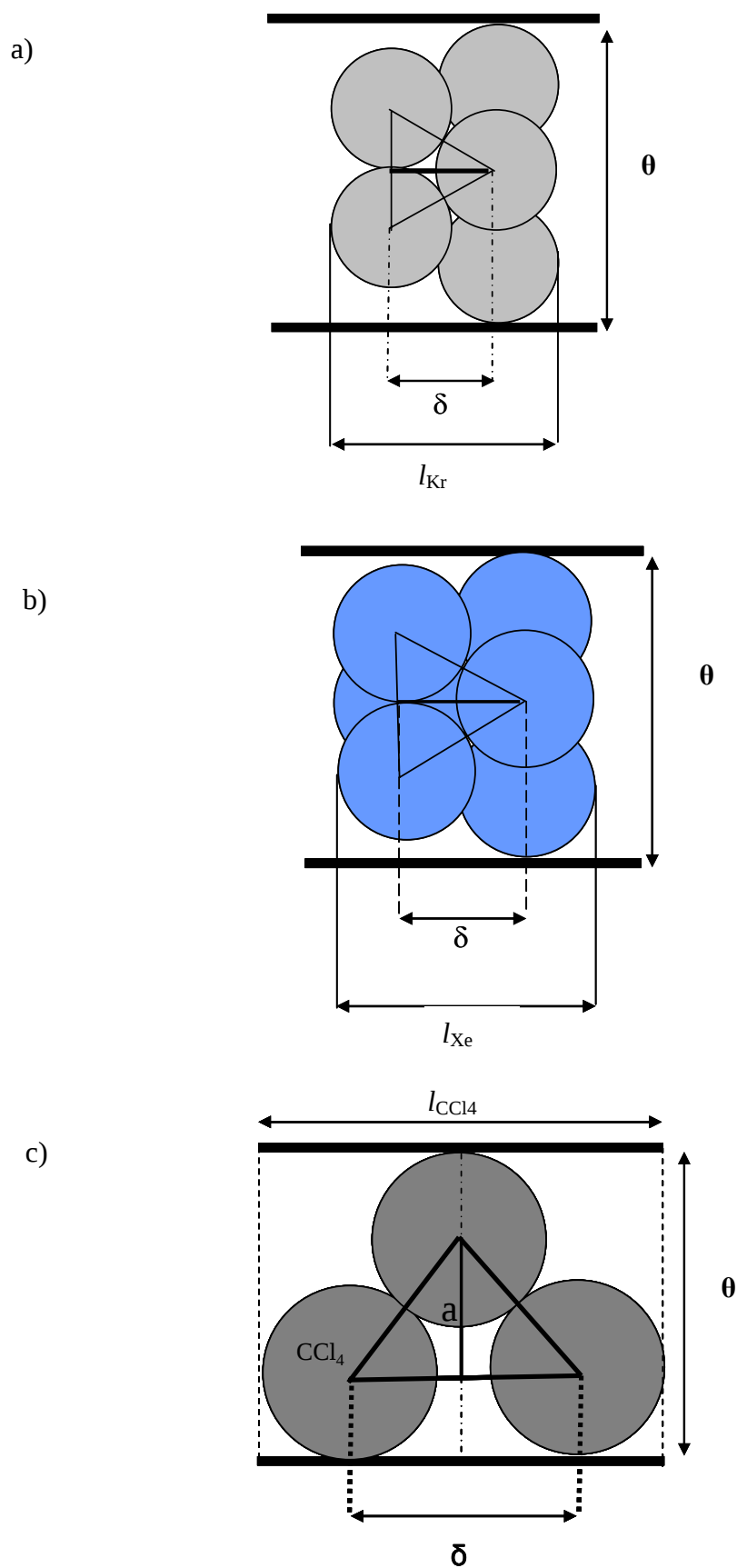


Figure 2 : longueur partielle d'une section de tube correspondant au confinement de :
 (a) huit molécules de Kr,
 (b) six molécules de Xe,
 (c) trois molécules de CCl_4 .

ANNEXE 2 : principe et description du microscope électronique à transmission MET

Le microscope électronique à transmission MET permet d'obtenir des informations sur la structure à l'échelle atomique du matériau ainsi que sur les défauts cristallins (dislocations etc.). L'analyse chimique à l'échelle de quelques nanomètres peut être effectuée à l'aide de la spectroscopie par pertes d'énergie des électrons transmis (EELS).

II.1. Principe

Lorsqu'un faisceau électronique éclaire un échantillon de faible épaisseur (inférieur à 0.1-0.2 μm), différentes interactions ont lieu entre les électrons et les atomes du matériau (figure 3) :

- diffusion inélastique (interaction avec le nuage électronique) : Un électron incident peut céder une partie de son énergie à un électron de l'atome. Sa trajectoire est légèrement déviée mais surtout il perd de sa vitesse. Sa perte d'énergie est utilisée en spectroscopie EELS pour caractériser la nature de l'atome rencontré. L'électron percuté peut être éjecté et l'atome est ionisé. La désexcitation s'effectue par réorganisation entre couches électroniques, avec soit émission d'un photon X, soit émission d'un électron Auger, d'énergie caractéristique de l'élément. L'énergie des photons X est utilisée pour caractériser la nature des atomes émetteurs par EDXS.
- diffusion élastique ou quasi-élastique (interaction avec le noyau atomique) : l'électron incident est dévié par le noyau atomique. Aux petits angles de diffusion, la perte d'énergie par choc est négligeable. La cohérence de l'onde diffusée est donc conservée. Dans le cas de l'interaction avec les plans d'un cristal, la diffusion dans certaines directions peut donner lieu à la formation d'une onde constructive et donc à l'observation d'un phénomène de diffraction.

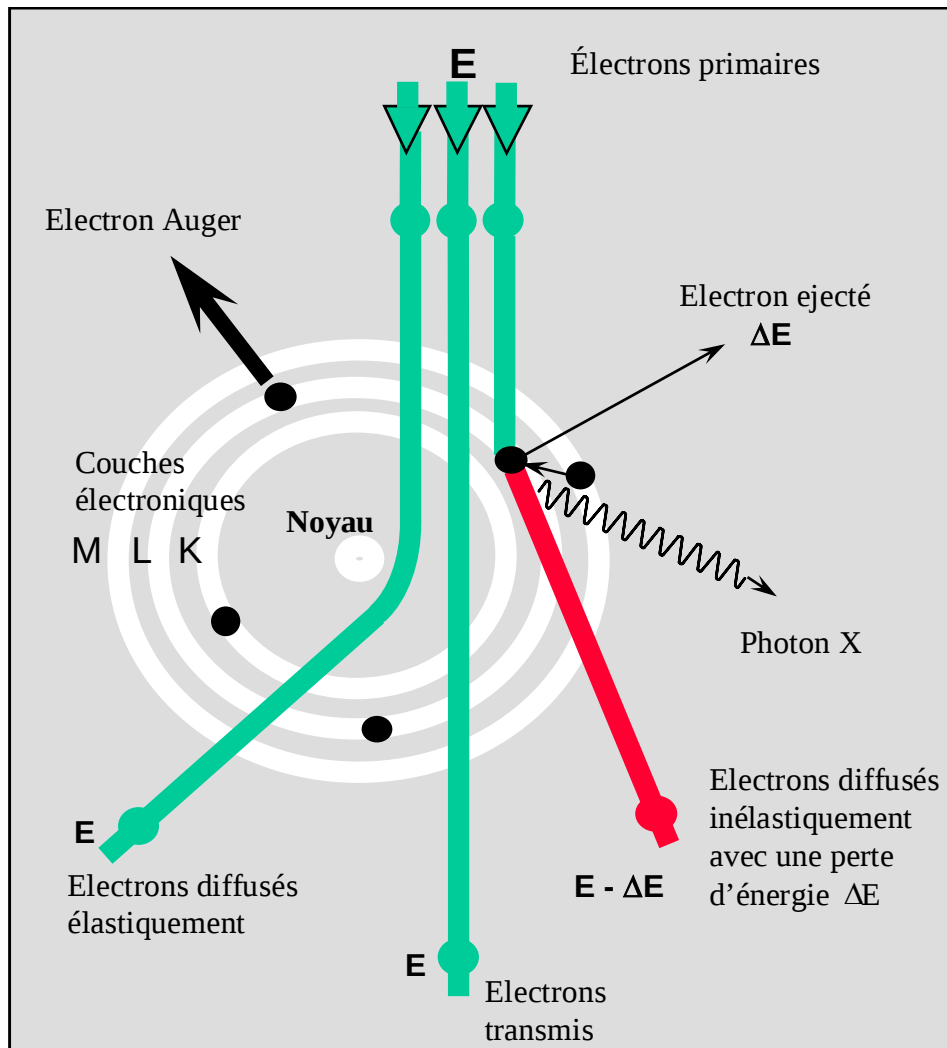


Figure 3: interactions électrons-matière.

II.2. Instrumentation

Dans le sens de parcours des électrons, un microscope électronique comporte les éléments principaux suivants (figure II.2):

Un canon à électrons, constitué le plus souvent d'un filament en hexaborure de lanthane LaB_6 . Ce filament constitue la cathode et il est relié au pôle négatif d'un générateur de haute tension. Chauffé par le courant électrique, le monocristal émet des électrons (effet thermo-ionique) dans toutes les directions. Il comporte aussi un système optique électronique, qui sert à focaliser les électrons et une anode portée à un potentiel positif par rapport à la cathode, qui sert à accélérer les électrons. Généralement la différence de potentiel entre la cathode et l'anode est de 20 à 200 kV. L'autre composante du canon à électrons est le Wehnelt. Ce dernier sert à repousser les électrons émis hors de l'axe optique et à les concentrer en un faisceau de petite section. Le point de focalisation maximale appelé « cross-over » constitue la véritable source d'électrons pour l'optique électronique.

A la suite du canon, on trouve deux condenseurs, constitués généralement de deux à quatre lentilles. Les lentilles électromagnétiques sont des solénoïdes constitués de noyaux de fer évidés au centre et entourés d'un bobinage créant un champ électromagnétique réglable. La variation du courant dans le bobinage fait varier la convergence de la lentille. Le premier condenseur est une lentille de courte focale, qui permet de réduire le diamètre du faisceau d'électrons et donc de choisir la résolution. Plus le faisceau est fin, plus la résolution est importante mais plus la lumière est faible. Le deuxième condenseur possède une focale plus longue et donne aux électrons des trajectoires parallèles et permet de varier la densité du faisceau, donc de régler la quantité de lumière sur l'écran d'observation.

L'objectif est la pièce « optique » principale du microscope, celle dont va dépendre la qualité de l'image. Elle permet de focaliser le faisceau sur l'objet grâce à une focale très courte et forme une première image agrandie de l'objet appelée image intermédiaire.

Le système de projection comporte 2 à 4 lentilles (de diffraction, intermédiaire et de projection finale). Ces lentilles reprennent plusieurs fois l'image (ou le diagramme de diffraction) délivrée par l'objectif en l'agrandissant en plusieurs étapes afin de la visualiser sur l'écran d'observation. En nombre variable selon le modèle de microscope, on les appelle aussi lentilles d'agrandissement.

L'écran fluorescent est le dernier élément de la colonne, se trouvant dans la chambre de projection et il permet l'observation de l'image finale. Il est constitué d'une poudre

phosphorescente qui émet de la lumière dans la gamme jaune-vert sous l'impact des électrons. Afin de garder une trace de l'image obtenue, on utilise depuis longtemps un support photographique. Ce film photographique est sensible à l'intensité du rayonnement auquel il a été exposé, c'est-à-dire, au flux d'électrons.

L'utilisation de différents diaphragmes permet de limiter le faisceau d'électrons et de faire varier le mode d'observation. Le diaphragme condenseur est placé dans le système d'illumination, le diaphragme de contraste (d'ouverture) est situé dans le plan focal de l'objectif tandis que le diaphragme de sélection (de champ) est situé au niveau de l'image intermédiaire.

Les progrès en informatique, ont en outre permis de développer des interfaces microscope-ordinateur permettant de stocker et de traiter numériquement les données.

Les applications "conventionnelles" de la MET sont les suivantes :

- imagerie (en champ clair et en champ sombre) : étude de la morphologie et la taille des particules,
- diffraction électronique : étude cristallographique.

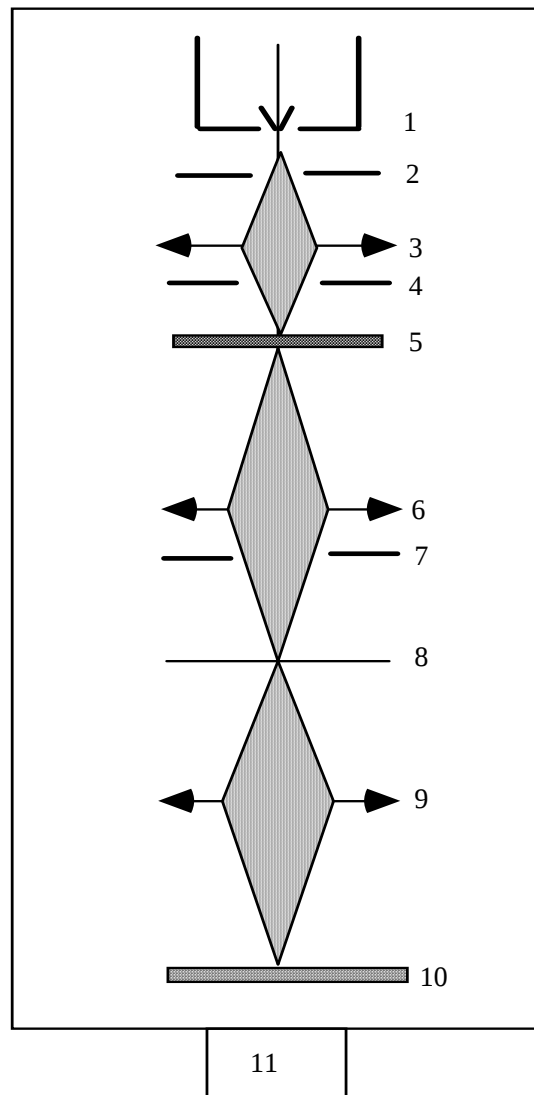


Figure 4 : représentation schématique du microscope électronique MET,
1 : canon à électron. **2 :** anode. **3 :** système de condenseurs. **4 :** diaphragme condenseur. **5 :** objet mince. **6 :** objectif. **7 :** diaphragme objectif. **8 :** plan image de l'objectif. **9 :** lentilles de projection. **10 :** écran fluorescent d'observation. **11 :** pompe à vide.

Annexe 3 : description de la technique d'analyse d'images utilisée

L'analyse d'images permet d'effectuer une étude statistique de la distribution des diamètres internes et externes ainsi que celle de l'épaisseur des parois des MWNTs. La méthode utilisée a été développée par Cédric Gommès (Laboratoire de Génie Chimique de l'Université de Liège) et comprend trois étapes principales [Gommès *et al.*, 2002] :

III.1. Traitement de l'image

Le but de cette étape est d'isoler les nanotubes du fond de l'image, c'est à dire de déterminer pour chaque pixel s'il appartient ou non à un nanotube. Il faut donc supprimer préalablement l'effet de l'inhomogénéité de la luminosité. L'image obtenue après correction (image b) est semblable à l'image initiale (image a) mais ne présente plus de gradient de luminosité. Un seuillage peut donc lui être appliquée en attribuant la valeur 1 à tous les pixels dont la luminosité est inférieure à ce seuil, et 0 aux autres pixels. La valeur du seuil est calculée par la méthode de Otsu* (1979) L'image en noir et blanc ainsi obtenue (image c) est une représentation fidèle des nanotubes contenus dans l'image originale.

III.2. Segmentation de l'image

Le but de cette étape est d'extraire les parties des tubes sur lesquelles les mesures de diamètres seront effectuées. En pratique, cette étape est effectuée en supprimant les parties de l'image qui constituent les croisements entre tubes (image d). Chacun des objets blancs de l'image d correspond à une partie mesurable de nanotube.

* Otsu N. "A Threshold selection method from gray-level histograms.
IEEE Trans. Sys. Man. Cybernet 9(1) (1979), 62-66.

III.3. Mesure des diamètres

En se servant successivement de chaque morceau de l'image d comme d'un masque on peut localiser précisément les parties de l'image b correspondant à une section continue de nanotubes (image e). Ces parties ont une distribution caractéristique des niveaux de gris (images f, g et h) présentant un maximum local d'intensité sur l'axe du tube et un minimum au milieu de la paroi. Le profil d'intensité, caractéristique de chaque tube est déterminé en moyennant l'intensité de tous les pixels à une distance donnée du tube (image i). Ce profil est modélisé en supposant que les nanotubes sont des cylindres creux dont la paroi absorbe les électrons conformément à la loi de Beer-Lambert. Un ajustement paramétrique fournit alors la valeur des diamètres externe et interne de chaque tube. Les résultats obtenus sont présentés sous forme d'histogramme présentant la fraction de la longueur en fonction des diamètres. La fraction de longueur correspond au rapport de la longueur d'une section de tube de tube de diamètre donné et la longueur totale.

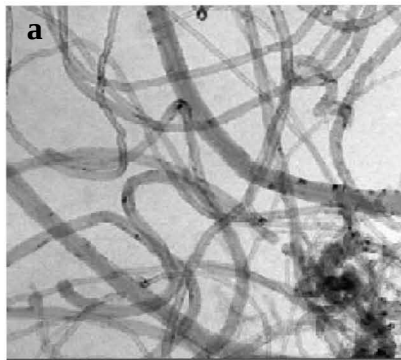
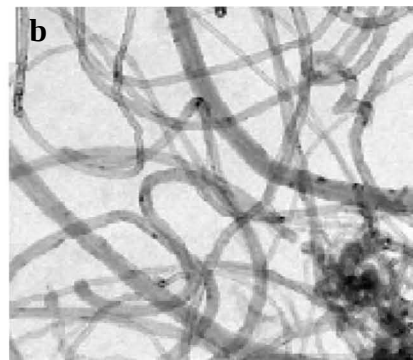


Image initiale



Correction de la luminosité



Image binarisée



Image segmentée

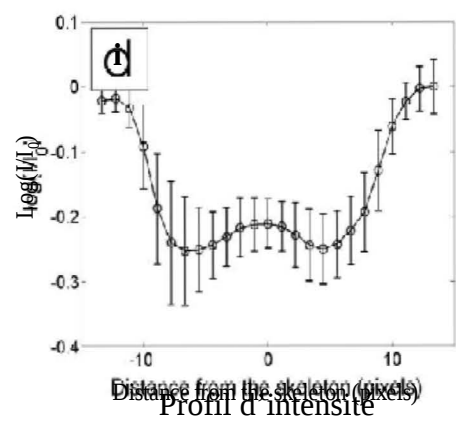
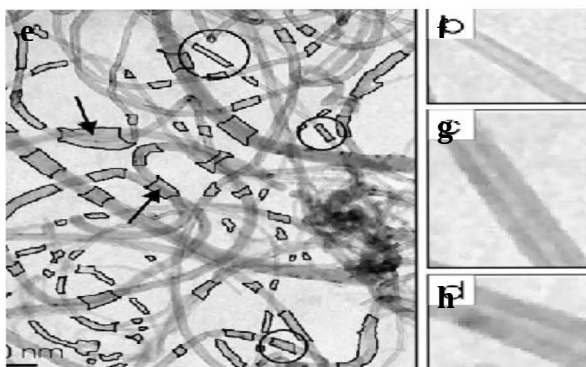


Figure 5 : images illustrant les différentes étapes de la technique d'analyse d'images.
D'après Gommès et al., (2003).

ANNEXE 4 : *liste des publications*

M.-R. **Babaa**, E. McRae, S. Delpeux, J. Ghanbaja, F. Valsaque, F. Beguin
“Surface characterisation of template-synthesised multi-walled carbon nanotubes”
Chem. Phys. Lett 396 (2004), 49-53.

M.-R. **Babaa**, N. Dupont-Pavlovsky, E McRae, K, Masenelli-Varlot
“Physical adsorption of carbon tetrachloride on as- produced and on mechanically opened
single-walled carbon nanotubes”
Carbon 42 (2004), 1549-1554.

M.-R. **Babaa**, E. McRae, C. Gommès, S. Delpeux, G. Medjahdi, S. Blacher, F. Beguin
“Characterization and gas adsorption on multiwalled-carbon nanotubes before and after
controlled chemical opening”
Electronic Properties of Synthetic Nanostructures, AIP. Conf. Proc. 273 (2004), 133-137.

M.-R. **Babaa**, E. Mcrae, N. Dupont-Pavlovsky, S. Delpeux, F. Beguin, F. Valsaque,
J. Ghanbaja
“Gas adsorption evidence of single-wall and multi-wall carbon nanotube opening”
Micro-and Nanosystems. Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 782 (2004), 421-426.

E. McRae, M.-R. **Babaa**, F. Valsaque
“Gas adsorption on carbon nanotubes ”
Recent Res. Devel. Surface Sci, 1 (2004), 51-74.

M.-R. **Babaa**, I. Stepanek. K. Masenelli-Varlot, N. Dupont-Pavlovsky, E. McRae, P. Bernier
“Opening of single-walled carbon nanotubes: evidence given by krypton and xenon
adsorption”
Surf. Sci. 531 (2003), 86-92.

Contribution à l'étude de l'adsorption physique de gaz sur les nanotubes de carbone mono- et multiparois

Résumé : Ce travail porte sur l'étude de l'adsorption de Kr, Xe et CCl_4 sur des nanotubes de carbone mono- et multiparois. La comparaison des isothermes et des énergies d'adsorption de molécules simples avec celles obtenues sur le graphite nous a permis de préciser les différents sites d'adsorption et l'influence de la courbure des plans de graphène. Nous avons caractérisé l'effet de deux techniques d'ouverture des nanotubes sur leurs propriétés et leurs capacités d'adsorption. L'efficacité de la technique mécanique a été étudiée. Nous avons estimé la fraction de la surface interne accessible et la proportion des impuretés introduites par ce procédé. Différents modes d'arrangement des molécules des trois gaz à l'intérieur des tubes monoparois en fonction de leurs diamètres moléculaires ont été mis en évidence. Les nanotubes multiparois ouverts aux extrémités par une oxydation *sélective*, ont été également caractérisés. La comparaison des isothermes d'adsorption avant et après traitement et l'analyse par MET nous ont permis de déterminer le mécanisme de l'oxydation, son efficacité ainsi que l'influence de ce traitement sur la surface et la structure des nanotubes.

Mots clés : Adsorption, Physisorption, Nanotubes, Carbone, Gaz, Chaleur d'adsorption.

Contribution to the study of physical adsorption of gases on single-wall and on multi-wall carbon Nanotubes

Abstract: This work is devoted to study of the adsorption of simple gases (Kr, Xe and CCl_4) on single-wall and on multi-wall carbon nanotubes. Based on comparison of isotherms and heats of adsorption on nanotubes with those on planar graphite, we first determined the adsorptive sites and the influence of the nanotube curvature. We studied the effect of two nanotube opening techniques on their adsorptive properties and capacities. Comparison of the isotherms before and after mechanical opening of single-wall nanotubes allowed us to estimate the fraction of internal accessible surface and to evaluate the fraction of impurities introduced upon opening. We showed that the three gases should have different arrangements inside the tubes according to their diameter. Study of Kr adsorption on multi-wall nanotubes before and after opening using oxidation allowed determining the efficiency and influence of such treatment on the surface properties of the nanotubes as well as the oxidation mechanism.

Keywords: Physical adsorption, Nanotubes, Carbon, Gas, Heat of adsorption.