

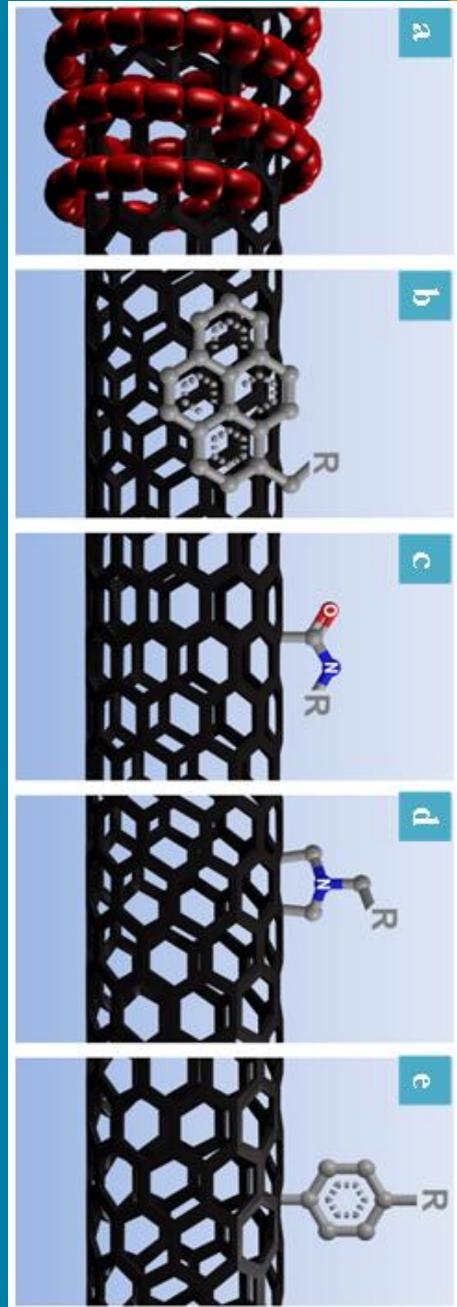
Département de Physique

Master International :

Physique Appliquée et Ingénierie Physique

# Fonctionnalisation des nanotubes de carbone

Abdelhai Rahmani



Année universitaire 2019-2020

## 1- Les différentes voies de fonctionnalisation des NTCs :

- Fonctionnalisations covalentes
- Fonctionnalisations non covalentes
- Fonctionnalisation endohédrale

## 2- Les peapods à base des C60 et C70 :

- Peapods de C60
  - ❖ Structure des peapods de C60 en phase monomère
  - ❖ Spectre Raman des peapods en phase monomère
  - ❖ Spectre Raman des peapods en phase dimère et polymère
- Peapods de C70
  - ❖ Structure des peapods de C70
  - ❖ Spectre Raman des peapods C70@SWCNT

La fonctionnalisation est l'objet d'intenses recherches. Les NTCs peuvent être fonctionnalisés pour plusieurs raisons, les deux principales étant de les **rendre solubles** et de **modifier leurs propriétés**.

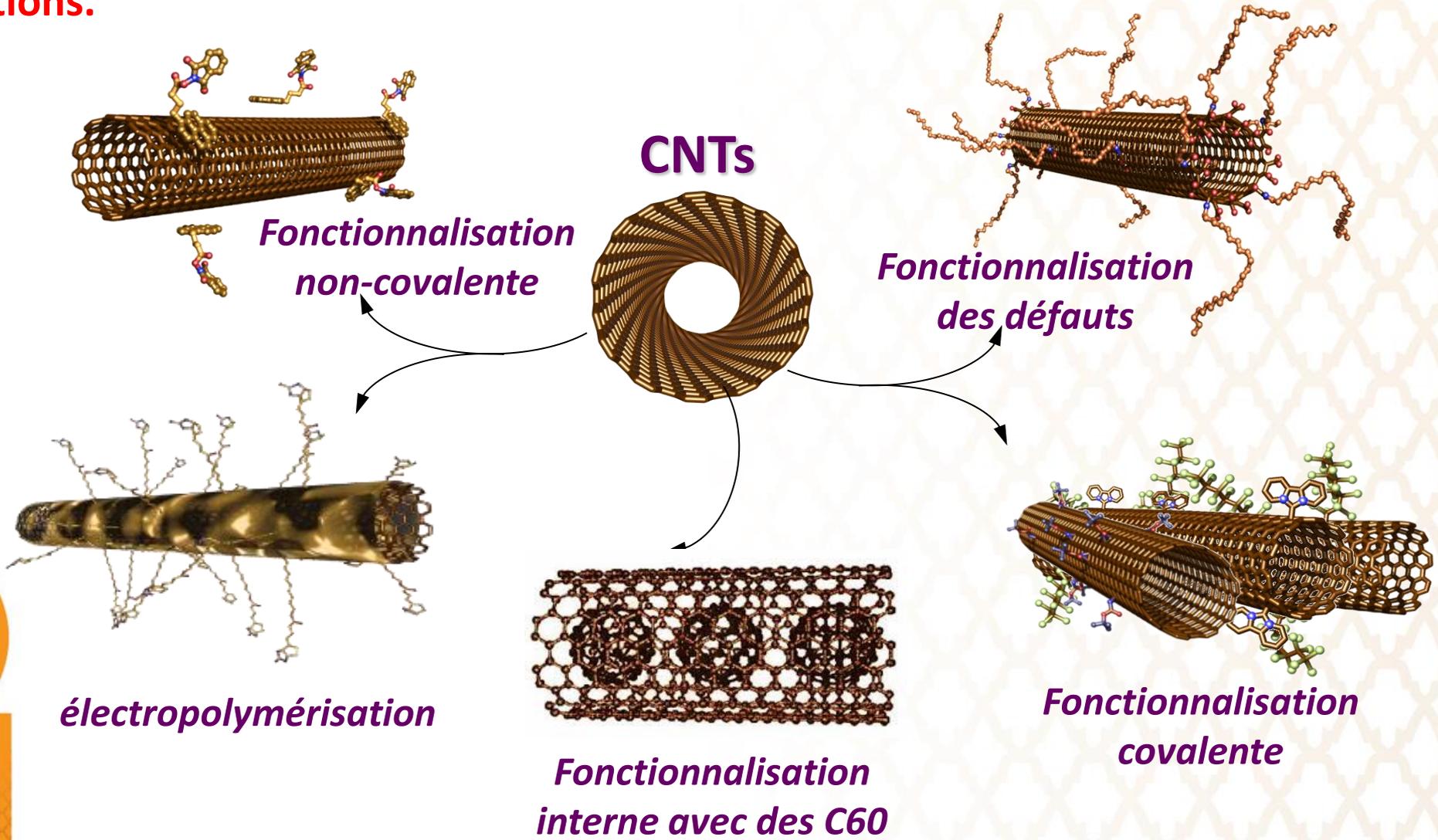
Les différentes stratégies de fonctionnalisation vont rendre les NTCs intéressants pour plusieurs applications dans une vaste gamme d'application, allant de l'électronique jusqu'à la médecine.

Il y a plusieurs stratégies pour la fonctionnalisation des NTCs. Voici les principales:

- **Oxydation partielle et ouverture du tube;**
- **Attachement de groupements fonctionnels dans les bouts de tubes ouverts;**
- **Attachement de groupements fonctionnels sur les parois des tubes;**
- **Réactions chimiques sur ces mêmes groupements;**
- **Remplissage de la cavité interne des nanotubes;**
- Remplacement d'atomes de carbone du tube par d'autres atomes;
- Intercalation de composés divers entre les tubes dans les paquets de NTCs;
- Adsorption de gaz.

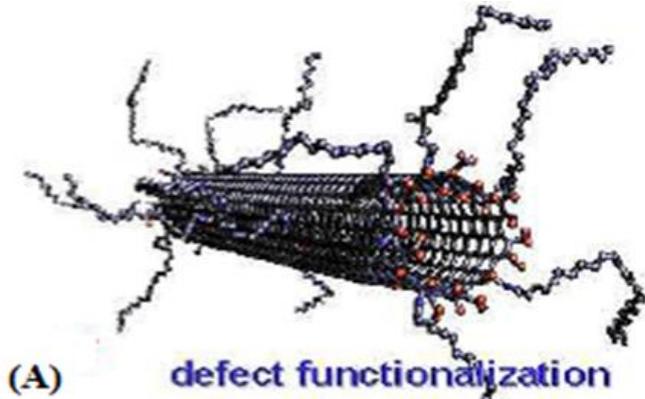
# MÉTHODES DE FONCTIONNALISATION DES CNTs

L'idée principale de cette technique est de fonctionnaliser les NTCs afin de les rendre plus solubles. Ils sont alors plus facile à séparer des impuretés insolubles par filtrations.

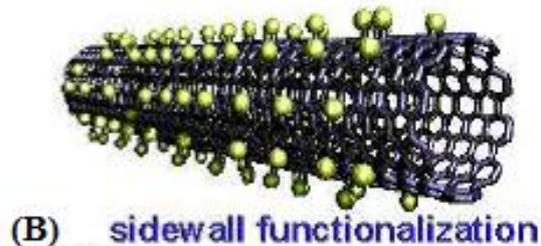


# FONCTIONNALISATION COVALENTE

- ❖ La fonctionnalisation covalente implique la création d'une liaison chimique entre les nanotubes de carbone et le groupement greffé.



- ❖ des réactions utilisant les défauts structuraux des nanotubes : trous, groupements chimiques déjà présents

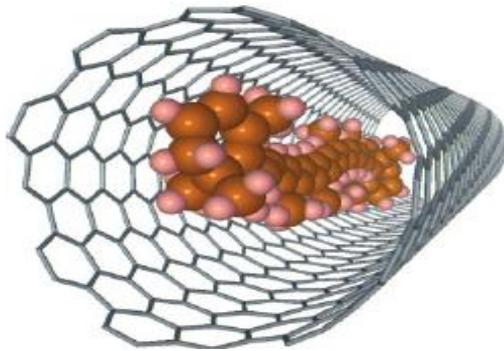


- ❖ des réactions de chimie organique classique

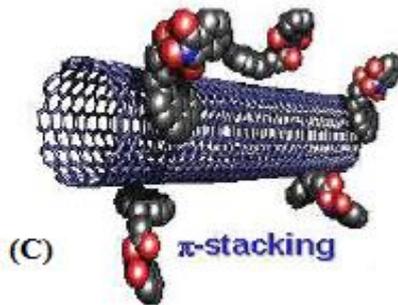
- ❖ L'avantage de cette méthode est de former des liaisons très fortes entre les molécules et les nanotubes de carbone. Cependant, un inconvénient majeur vient de la création de défauts structuraux à la surface des tubes afin de permettre la formation des liaisons covalentes..

# FONCTIONNALISATION NON-COVALENTE

- ❖ La fonctionnalisation non-covalente implique uniquement une liaison physique entre les nanotubes et le groupement fonctionnel. Il existe deux types d'approche: la fonctionnalisation interne et la fonctionnalisation externe..



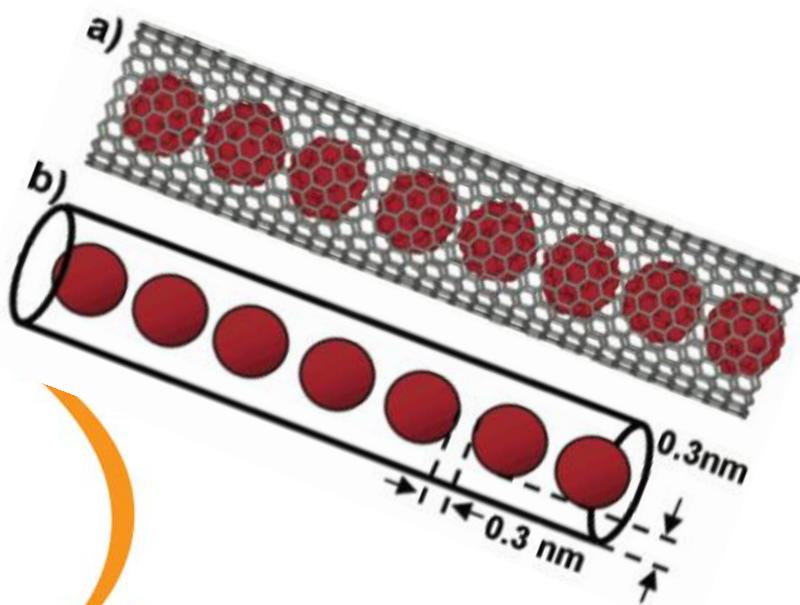
- ❖ La fonctionnalisation interne consiste à introduire des molécules, des particules métalliques ou des fullerènes à l'intérieur des nanotubes de carbones. Cette fonctionnalisation ne modifie pas l'état de la surface des nanotubes et la solubilité n'est pas améliorée.



- ❖ La fonctionnalisation externe non covalente repose sur les forces de Van der Waals entre les nanotubes et les molécules. Il est donc nécessaire de choisir des molécules dont les électrons/orbitales puissent interagir avec ceux/celles des nanotubes.

- ❖ L'avantage de la fonctionnalisation non covalente est de rendre les nanotubes dispersables dans un solvant aqueux ou organique sans modifier leur structure. L'absence de modification chimique préserve la structure électronique des nanotubes.

- ❖ Il s'agit de l'encapsulation de molécules ou de cristaux à l'intérieur des nanotubes de carbone. la cavité interne des nanotubes de carbone offre un espace hôte pour la déposition de systèmes cibles.
- ❖ L'introduction de molécules à l'intérieur des NTCs est une façon très efficace de changer leurs propriétés électroniques (conductivité, largeur de bande interdite) sans détruire leur structure  $\pi$ -conjuguée. De plus, ce type de fonctionnalisation mène à des structures plus stables que celles obtenues par liaisons supramoléculaires à l'extérieur des NTCs,



- ❖ Une des premières molécules à avoir été introduite à l'intérieur d'un NTC est le C60. La force de liaison entre les deux structures est l'une des plus fortes jamais répertoriées pour deux molécules liées de façon non-covalente.
- ❖ L'énergie mesurée entre un fullerène et un NTC est de 3 eV, soit 50% de plus que pour des C60 à l'état solide dans un réseau cristallin. Ceci implique que l'insertion du fullerène à l'intérieur d'un NTC est instantanée et irréversible.
- ❖ Aussi, il a été mesuré qu'à l'intérieur d'un NTC, la distance inter-fullerènes est plus faible de 3% par rapport à celle mesurée dans un cristal de fullerène, ce qui vient confirmer les grandes forces de Van der Waals mis en cause.

## Peapods à base de C<sub>60</sub>

### Propriétés structurales

- Calculs de minimisation d'énergie C<sub>60</sub>-C<sub>60</sub> et C<sub>60</sub>-tube
- Existence de 4 phases pour des tubes de diamètre compris entre 12.5-22.8 Å

Diamètre (Å)	Phase
12.5-14.5	Linéaire
14.5-21.6	zigzag (a)
21.6-22.3	double hélice (b)
22.3-22.8	Couche de 2 molécules (c)

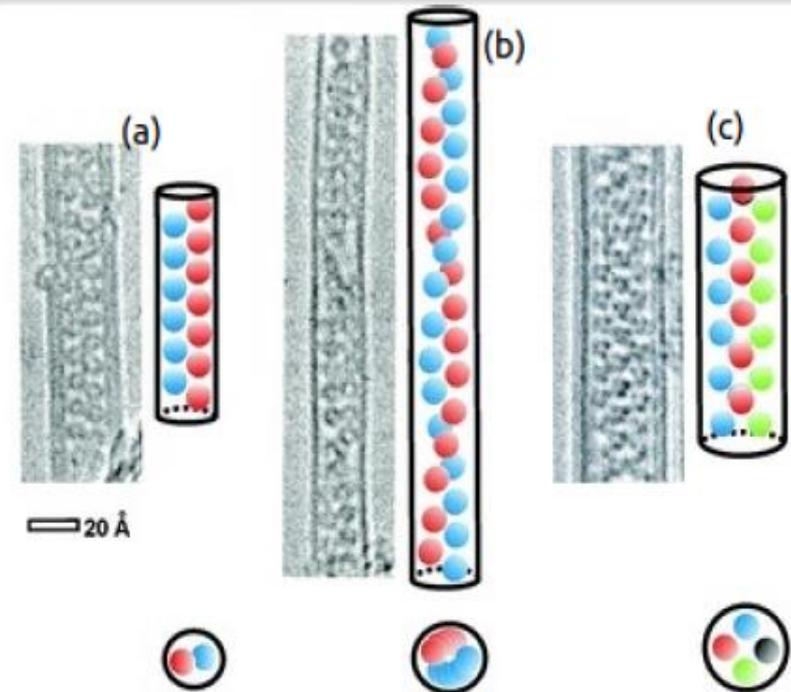
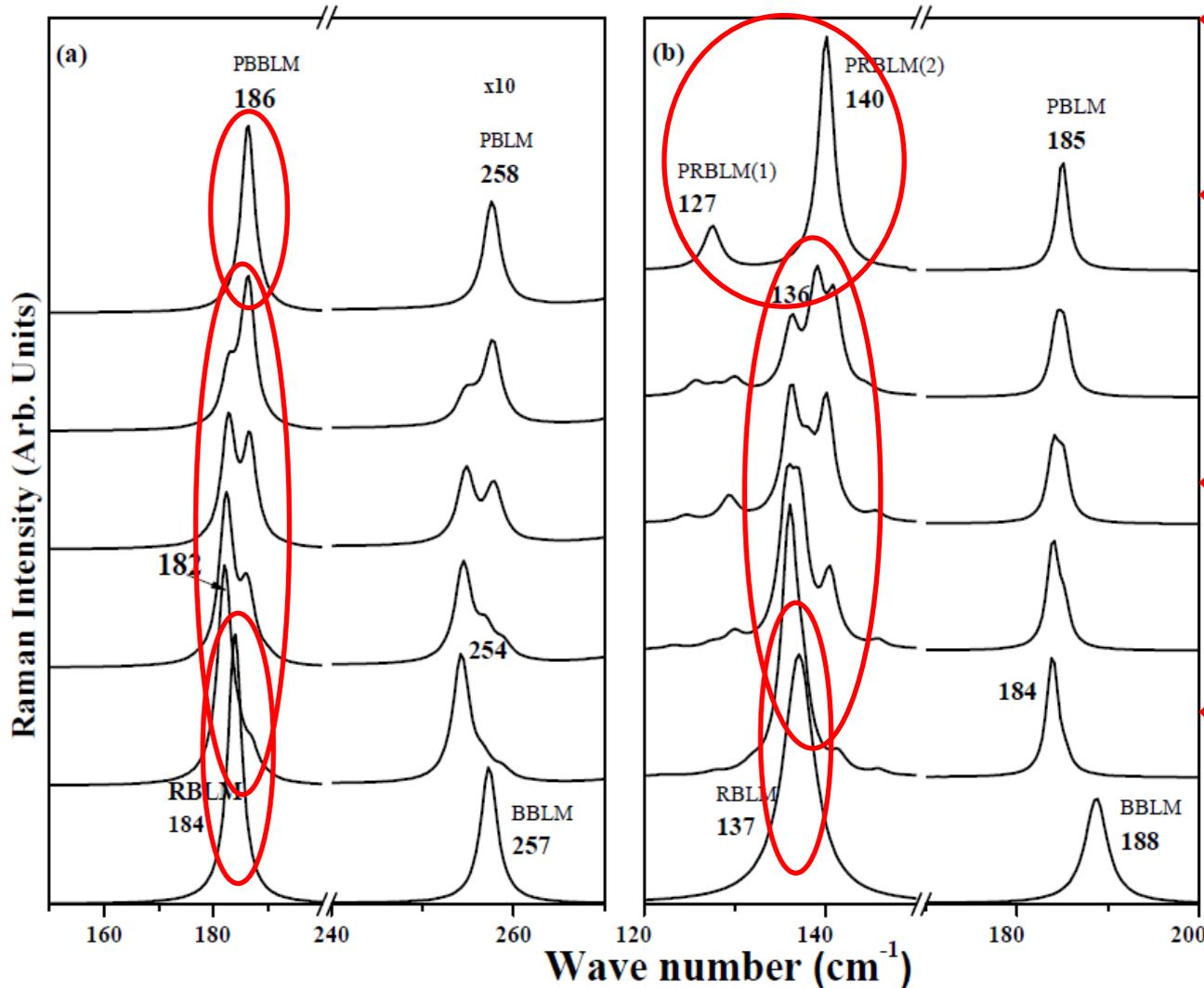


TABLE 3 : Phases des molécules C<sub>60</sub> dans les peapods en fonction du diamètre

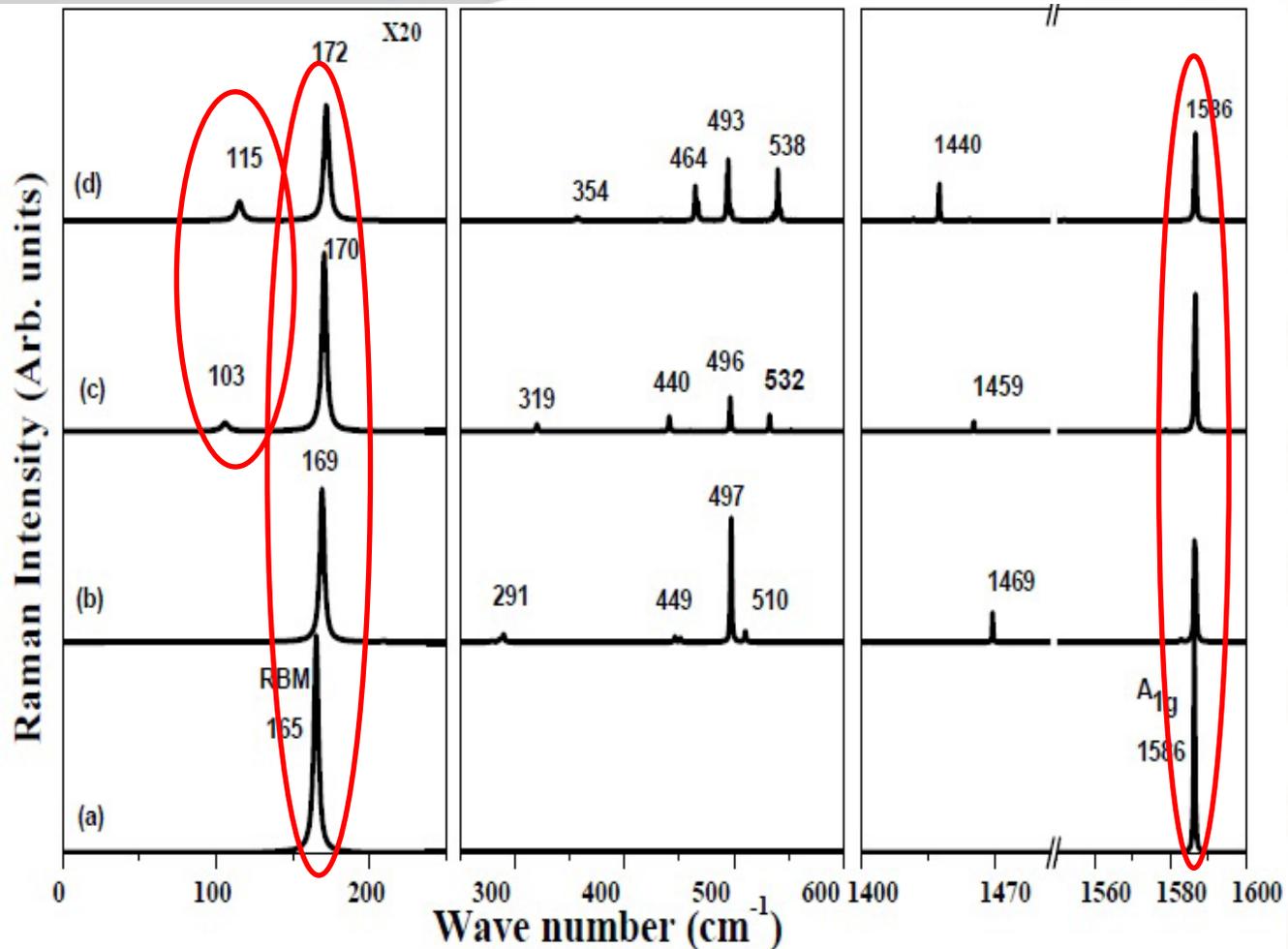
# SPECTRE RAMAN DES PEAPODS EN PHASE MONOMÈRE



- ❖ un seul pic PRBLM est calculé pour les tubes vides ( $F=0\%$ ) et totalement remplis ( $F=100\%$ ).
- ❖ Une structure à double pic apparaît dans le cas des nanotubes remplis partiellement par des chaînes linéaires de  $C_{60}$  avec un taux supérieur à  $20\%$ .
- ❖ Pour les peapods zigzag, un seul pic RBLM est calculé pour les tubes vides ( $F=0\%$ ) et double pic pour les tubes totalement remplis ( $F=100\%$ ).
- ❖ L'augmentation de  $F$  de  $0\%$  à  $100\%$  mène à l'apparition de plusieurs modes situés au voisinage de PRBLM(1) et PRBLM(2).

Spectres Raman polarisé suivant ZZ affichés dans la région RBLM des cristaux de peapods  $C_{60}@ (10,10)$  (courbe a) et  $C_{60}@ (13,13)$  (courbe b) en fonction du facteur de remplissage. Le taux de remplissage varie de  $20\%$ ,  $40\%$ ,  $60\%$ ,  $80\%$  et  $100\%$  du bas vers le haut.

# SPECTRE RAMAN DES PEAPODS EN PHASE DIMÈRE ET POLYMÈRE



- ❖ la dimérisation ou la polymérisation des C60 dans les peapods n'a pas d'effet significatif direct sur les modes actifs en Raman dans la région dite TLM.
- ❖ présence du mode de type "haltères d'Einstein" actif en Raman située à  $103\text{cm}^{-1}$  ( $115\text{cm}^{-1}$ ) dans le cas des peapods à base de C60 dimère (polymère). Ce mode nous a permis de différencier la phase dimère de la phase polymère des C60 dans les peapods.
- ❖ mode radial de respiration (RBM) du nanotube montre un déplacement vers le haut pour tous les peapods considérés  $(\text{C}_{60})_n@(\text{10},\text{10})$ .

Spectres Raman polarisé suivant ZZ des peapods:  $(\text{C}_{60})_1@(\text{10},\text{10})$  (courbe b),  $(\text{C}_{60})_2@(\text{10},\text{10})$  (courbe c) et  $(\text{C}_{60})_\infty@(\text{10},\text{10})$  (courbe d). Le spectre de nanotube  $(\text{10},\text{10})$  vide également montré (courbe a).

## Peapods à base de C<sub>70</sub>

Forme ovale des C<sub>70</sub> entraîne différentes orientations au sein des nanotubes

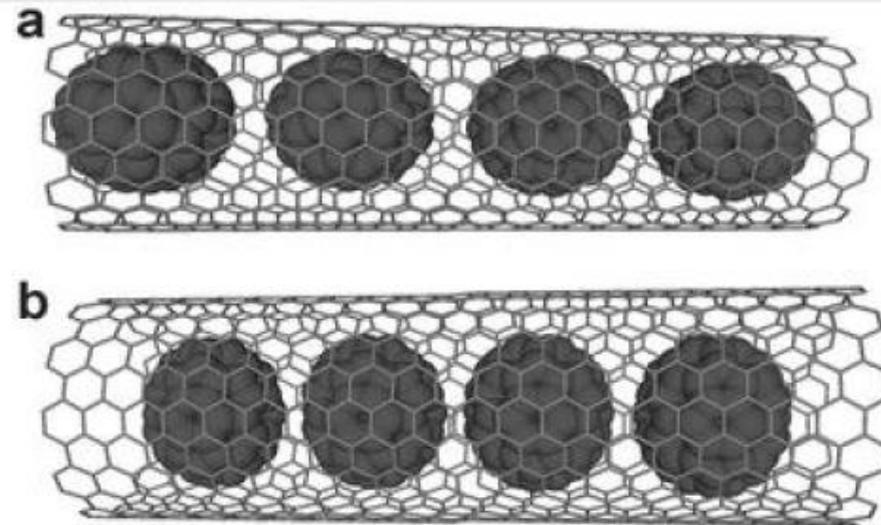
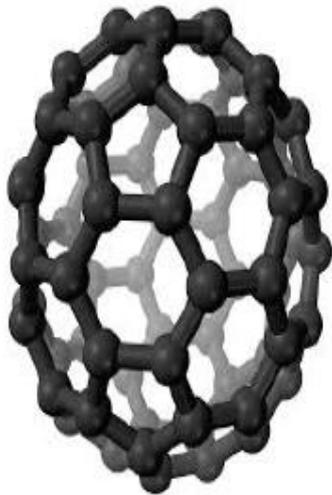


FIGURE 7 : Molécule C<sub>70</sub>

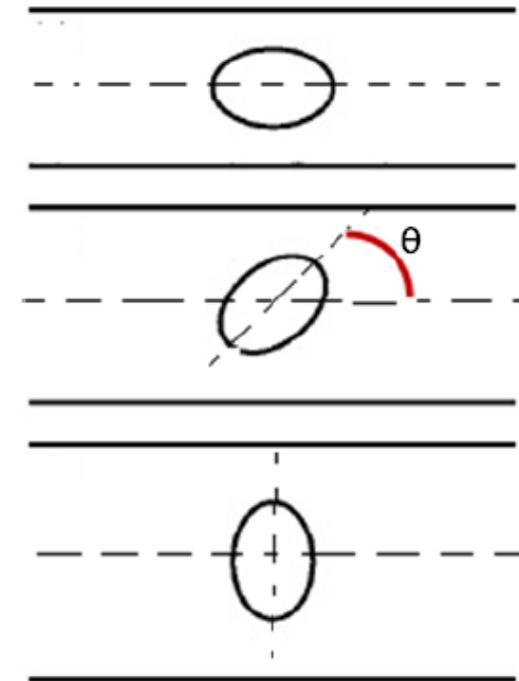
FIGURE 8 : Configuration (a) **allongée** et (b) **debout** des C<sub>70</sub> dans les peapods identifiées expérimentalement

Richesse structurales ; États électroniques des peapods dépendent de l'orientation des C<sub>70</sub>

## Peapods de C<sub>70</sub>

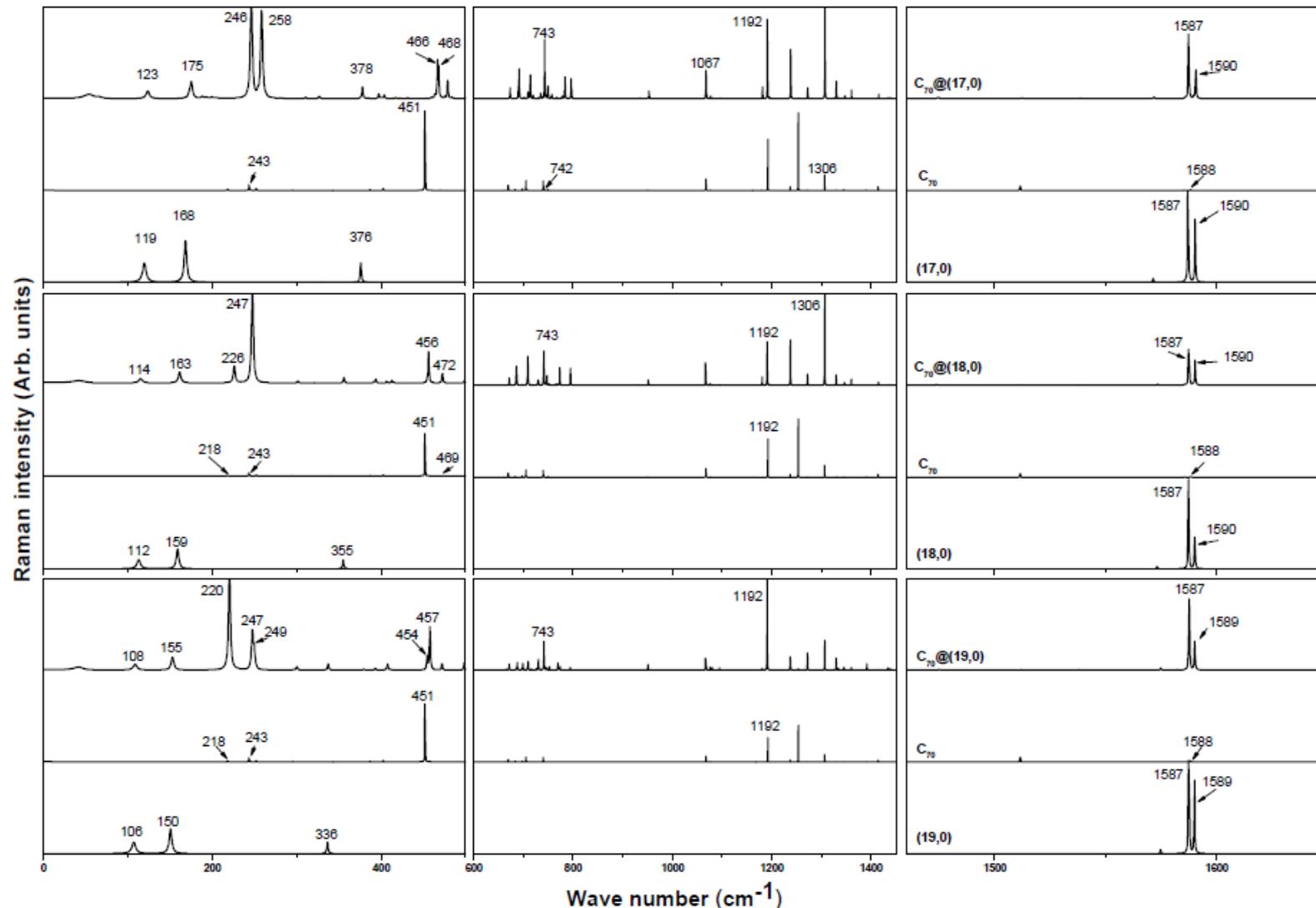
Etude de la structure des peapods

SWNT index (n,m)	SWNT diameter (Å)	Angle $\theta$ (°)	Configuration
(17,0)	13.30	0	<b>Allongée</b>
(14,5)	13.35	0	
(10,10)	13.56	0	
(18,0)	14.09	5	<b>Inclinée</b>
(17,2)	14.15	9	
(12,9)	14.28	41	
(13,8)	14.37	47	
(17,3)	14.63	60	
(19,0)	14.87	90	<b>Debout</b>
(16,5)	14.87	90	
(11,11)	14.91	90	



Signatures en spectroscopie Raman permettant de différencier les orientations des C<sub>70</sub>

# SPECTRE RAMAN DES PEAPODS C70@SWCNT



Spectres Raman moyen calculés pour les peapods C70@(17, 0), C70@(18, 0), C70@(19, 0) dans la configuration VV. Les spectres des peapods sont comparés à ceux des nanotubes vides et des fullerènes.

- ❖ les modes actifs en Raman de la molécule C70 montrent un petit déplacement vers le haut (1-2  $\text{cm}^{-1}$ ) dans les peapods indépendamment de l'orientation des molécules C70 à l'intérieur du tube.
- ❖ les modes de la bande tangentiels (TM) ne sont pas affectés par l'insertion des molécules C70 à l'intérieur du nanotube.
- ❖ le mode radial de respiration RBM montre un simple déplacement vers le haut dans le cas des peapods considérés. Ce déplacement dépend de la configuration des molécules C70 à l'intérieur du nanotube.