

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
26 février 2004 (26.02.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/016550 A2

(51) Classification internationale des brevets⁷ : C01B 31/02

(74) Mandataires : ARMENGAUD, Alain etc.; Cabinet ARMENGAUD AINE, 3, Avenue Bugeaud, F-75116 PARIS (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2003/002499

(81) États désignés (*national*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Date de dépôt international : 8 août 2003 (08.08.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :

02 10 115 8 août 2002 (08.08.2002) FR

(84) États désignés (*régional*) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) :
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (C.N.R.S.) [FR/FR]; 3, Rue Michel-Ange, F-75794 PARIS CEDEX 16 (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) : BEGUIN, François [FR/FR]; 6, Rue de la Bascule, F-45100 ORLEANS (FR). DELPEUX, Sandrine [FR/FR]; 17, Rue Paul Carpentier, F-45110 CHATEAUNEUF/LOIRE (FR). SZOSTAK, Katarzyna [PL/PL]; Sw Antoniego 21, 61359 POZNAN (PL).

Publiée :

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: METHOD FOR OPENING CARBON NANOTUBES AT THE ENDS THEREOF AND IMPLEMENTATION

(54) Titre : PROCEDE D'OUVERTURE DE NANOTUBES DE CARBONE A LEURS EXTREMITE ET APPLICATIONS

(57) Abstract: The invention relates to an efficient and non-damaging method for opening carbon nanotubes which consists in carrying out two oxidation stages. The first stage is carried out in a liquid phase in concentrated acid, the second stage being carried out in a gaseous phase.

(57) Abrégé : L'invention vise en procédé efficace et non endommageant d'ouverture de nanotubes de carbone multiparois obtenus par des procédés catalytiques, caractérisé en ce qu'il comprend deux étapes d'oxydation, la première en phase liquide, la seconde en phase gazeuse. Sans figure.



WO 2004/016550 A2

**« Procédé d'ouverture de nanotubes de carbone à
leurs extrémités et applications »**

La présente invention concerne d'une manière générale le post traitement des nanotubes de carbone et leurs applications. En particulier, la présente invention vise un procédé d'ouverture des nanotubes de carbone à leurs
5 extrémités et plus spécialement de nanotubes de carbone multiparois.

La plupart des méthodes de synthèse, produisent des nanotubes de carbone avec des extrémités fermées ce qui peut, par exemple, provoquer l'inclusion d'impuretés provenant du
10 milieu réactionnel dans le canal central du nanotube. Ceci se produit, notamment, lors des synthèses catalytiques des nanotubes de carbone. De plus, lorsque les nanotubes sont initialement ouverts, ils peuvent aussi se refermer lors de post-traitements à haute température.

15 L'intérêt d'avoir des nanotubes de carbone ouverts est d'abord la possibilité de remplir leur canal central par de nombreuses espèces notamment conductrices (métaux, polymères conducteurs,...) de manière à fabriquer des nanofils conducteurs pour des applications en nanoélectronique. Les nanotubes de
20 carbone remplis se révèlent aussi d'un intérêt grandissant dans les applications catalytiques, et pour le stockage d'énergie. Par ailleurs, les nanotubes de carbone creux peuvent s'avérer être d'excellents réservoirs de gaz, comme l'hydrogène, le gaz naturel...

25 Il est maintenant bien connu que la présence de défauts topologiques est nécessaire pour fermer les plans de graphène aux extrémités des nanotubes de carbone. Selon la loi d'Euler, six pentagones sont nécessaires pour assurer la fermeture des nanotubes de carbone à chaque extrémité. Ces régions de
30 tension sont bien entendu les sites les plus utiles pour les

réactions d'addition, en particulier sur les doubles liaisons reliant une paire de pentagones.

Parmi les méthodes proposées pour ouvrir les nanotubes, on citera l'oxydation chimique par les oxydants forts en phase
5 liquide (acide nitrique, acide sulfurique ou mélange de ces deux acides, permanganate de potassium...), les réactions en phase gazeuse sous courant d'air à des températures variant de 500°C à 700°C et depuis peu, le broyage par choc en particulier pour couper et raccourcir les nanotubes ou encore
10 la sonication.

L'oxydation sous air ou sous oxygène n'est pas assez sélective. Ces traitements conduisent à une perte importante de matière et les plans de graphène externes sont souvent sérieusement endommagés en raison du caractère incontrôlable
15 de la réaction.

D'autres travaux ont préconisé d'utiliser du CO₂ à 850°C mais à de telles températures, qui sont proches des conditions généralement utilisées pour activer les matériaux carbonés, les rendements en nanotubes ouverts sont très faibles, la
20 perte de masse est très importante et les couches externes de graphène sont fortement endommagées.

L'oxydation est bien plus homogène lorsque les nanotubes de carbone sont dispersés dans une solution oxydante. Par exemple, les nanotubes de carbone obtenus par décomposition de l'acétylène à 600°C sur des particules de cobalt supportés par des zéolithes contiennent souvent des impuretés carbonées et ont des extrémités fermées. Il est alors possible de procéder
25 à une attaque par le permanganate de potassium à la fois pour éliminer partiellement ces impuretés par oxydation et pour ouvrir une partie des extrémités des nanotubes de carbone.
30

Cependant, là encore, les résultats en matière d'efficacité et de sélectivité s'avèrent nettement insuffisants.

Les inventeurs ont constaté que ces inconvénients pouvaient être surmontés en soumettant des nanotubes à deux étapes d'oxydation distinctes, réalisées dans des conditions déterminées.

5 L'invention a ainsi pour but de fournir un procédé permettant d'obtenir rapidement et avec efficacité l'ouverture de nanotubes de carbone, tout en préservant leur morphologie, leur qualité, et avec des pertes réduites.

10 Ainsi, le procédé d'ouverture de nanotubes de carbone selon l'invention, est caractérisé en ce qu'il comprend deux étapes d'oxydation, la première en phase liquide dans un acide concentré, la seconde en phase gazeuse.

15 L'étape d'oxydation en phase liquide permet alors d'obtenir directement des nanotubes ouverts. De plus, cela offre l'avantage de rendre accessible la majeure partie des impuretés métalliques résiduelles enfermées aux extrémités, par exemple à la suite des synthèses effectuées en présence de catalyseur.

20 Le carbone désordonné apparaissant lors de la réaction d'oxydation en phase liquide est éliminé au cours de la seconde étape en phase gazeuse.

Avantageusement, les nanotubes de carbone sont des nanotubes de carbone multiparois.

25 Plus particulièrement, l'acide concentré est l'acide nitrique.

Préférentiellement, l'acide nitrique concentré est utilisé en excès.

30 Des résultats satisfaisants sont ainsi obtenus avec 1 g de nanotubes de carbone dans 0,5 litre à 2 litres de HNO_3 concentré, notamment de HNO_3 à 60%-75% en poids, en particulier 1 litre d'acide nitrique à une concentration de l'ordre de 68-70% en poids.

Selon une mise en œuvre particulière de l'invention, cette étape d'oxydation est réalisée à reflux, sous agitation.

De manière avantageuse, le chauffage à reflux durera de 30 à 50 minutes, notamment environ 35 minutes.

5 Aux fins de purification, on procède à une étape complémentaire d'oxydation en phase gazeuse, à basse température.

C'est plus particulièrement cette étape qui permet d'éliminer par oxydation ménagée les structures carbonées désordonnées provenant de l'ouverture des extrémités des
10 nanotubes de carbone lors de l'étape d'ouverture par oxydation en phase liquide.

Avantageusement, une mise en œuvre particulière de cette étape consiste en un traitement d'environ 1 à 2 heures,
15 notamment sous CO₂ à 500 à 600°C, en particulier de 500 à 550°C et notamment de 525°C, de 1 à 1h40 min.

Plus particulièrement encore, le procédé selon l'invention sera mis en œuvre avec une vitesse linéaire dudit dioxyde de carbone de 40 à 100 cm/min, notamment de 50 à
20 70 cm/min, en particulier de l'ordre de 60 cm/min.

Avantageusement, le procédé selon l'invention comprend entre ladite première étape d'oxydation en phase liquide et ladite seconde étape d'oxydation en phase gazeuse, une étape intermédiaire de filtration et de lavage des nanotubes
25 ouverts, notamment par de l'eau distillée. Le procédé selon l'invention pourra comprendre une étape supplémentaire de traitement à l'acide chlorydrique afin d'éliminer les éventuelles particules métalliques, initialement piégées dans le canal central, et libérées lors de l'ouverture des
30 nanotubes.

La mise en oeuvre des dispositions qui précèdent, combinant une réaction en phase liquide suivie d'une réaction en phase gazeuse, permet d'obtenir des rendements d'au moins

90% en nanotubes ouverts, sans détérioration de la surface des nanotubes et de la pureté qui reste à des taux supérieurs à 97%.

L'efficacité de l'invention sera mieux comprise à la lecture de l'exemple détaillé ci dessous en référence aux figures dans lesquelles :

- La Figure 1 représente une image obtenue par microscopie électronique à balayage (MEB) de nanotubes de carbone après un traitement $\text{HNO}_3 + \text{CO}_2$ selon l'invention,

- La Figure 2 représente un cliché obtenu par microscopie électronique à transmission (MET) de nanotubes de carbone après traitement $\text{HNO}_3 + \text{CO}_2$ selon l'invention,

- La Figure 3 représente un cliché MET (mode de franges de réseau CO_2) d'une extrémité ouverte d'un nanotube de carbone après un traitement selon le procédé de l'invention, et

- La Figure 4 représente des isothermes d'adsorption-désorption d'azote à 77K des nanotubes de carbone avant (courbe extrait plein) et après mise en œuvre du procédé selon l'invention (courbe en pointillés).

Le procédé de l'invention a été optimisé sur des nanotubes de carbone multiparois synthétisés par décomposition de l'acétylène à 600°C sur des solutions solides de $\text{Co}_x\text{Mg}_{(1-x)}\text{O}$.

Au cours d'une première étape, les nanotubes de carbone sont dispersés dans l'acide nitrique concentré et oxydés à reflux (130°C) pendant 35 minutes sous agitation continue (1 g de nanotubes dans 1 litre d'acide à 69% en poids). Ensuite, le mélange est filtré, puis le solide est lavé avec de l'eau distillée jusqu'à l'obtention d'un pH neutre de filtrat. Cette première étape d'oxydation permet l'ouverture des tubes.

On procède ensuite à une oxydation douce à l'aide d'un courant de CO_2 à faible température. Cette réaction est basée sur la réaction de Boudouard ($\text{C} + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO}$) ($\Delta H = +159 \text{ kJ/mole}$).

La poudre de nanotubes de carbone est placée dans un creuset en quartz équipé d'un disque en verre fritté poreux permettant d'introduire un flux ascendant de CO₂, à raison d'une vitesse linéaire de 60 cm/min, à 525°C.

5 La réaction est effectuée pendant environ 60 à 100 min. On obtient une oxydation sélective des nanostructures de carbone désordonnées qui sont produites durant la première réaction d'oxydation.

La perte de masse cumulée reste inférieure à 50%.

10 L'utilisation d'un microscope électronique à balayage (Hitachi S 4200) permet d'évaluer la qualité des échantillons de nanotubes (Figure 1).

L'observation par MET à 200 kV (Philips CM20) montre l'efficacité de ce procédé quant à l'ouverture des nanotubes
15 aux extrémités (Figures 2 et 3). Pour cette observation, les échantillons sont soumis à une sonication dans de l'éthanol anhydre et une gouttelette est déposée sur une grille en cuivre recouverte d'un film de carbone.

La texture poreuse des nanotubes de carbone est
20 caractérisée par l'adsorption d'azote à 77°K (Micrometrics, ASAP 2000). Avant les expériences d'adsorption, les échantillons sont dégazés à 350°C (10⁻⁶ mbar) durant 12 h.

Après l'ouverture, on peut procéder à un autre traitement thermique à haute température, à 1600 - 2800°C, pendant
25 plusieurs heures, sous azote, pour graphitiser les couches aromatiques des parois et permettre la sublimation du Co métallique.

Le diamètre des tubes diminue légèrement à la suite du traitement d'oxydation et le taux d'ouverture est supérieur à
30 90% (Figure 2 ; les flèches montrent des tubes ouverts). La qualité des échantillons n'est pas affectée par le traitement d'ouverture et les teneurs en nanotubes sont supérieures à 97%.

Les observations de TEM en mode de franges de réseau 002 montrent que les parois ne sont pas endommagées (Figure 3).

Les nanotubes de carbone utilisés présentent un fort enchevêtrement. L'isotherme d'adsorption d'azote à 77K est de type IV, caractéristique d'un solide mésoporeux gonflant (Figure 4). Leur surface BET est de 220 m²/g et le volume mésoporeux est très important (environ 1 cm³/g), avec un diamètre BJH de l'ordre de 15 nm qui correspond aux ménisques définis par l'enchevêtrement des nanotubes. Après ouverture des extrémités selon l'invention, le volume mésoporeux augmente jusqu'à environ 1,6 cm³/g. La surface BET est alors de l'ordre de 300 m²/g, ce qui démontre l'intérêt de ces nanotubes pour le stockage de l'énergie ou de gaz.

Le procédé ci-dessus est appliqué à des nanotubes présentant des diamètres extérieurs de 7 à 25 nm environ, mais peut être appliqué à des nanotubes de plus gros diamètres en ajustant le temps de traitement à l'acide nitrique et au CO₂.

Ce procédé est bien entendu utilisable avec des nanotubes de carbone autres que ceux obtenus par des procédés catalytiques.

L'ouverture de nanotubes de carbone avec une très forte cristallinité, notamment ceux qui sont synthétisés par vaporisation du graphite, nécessitera des temps de réaction plus longs.

Le procédé selon l'invention sera alors efficace dans le cadre de l'ouverture de nanotubes de carbone. Plus particulièrement, on appliquera le procédé selon l'invention à l'ouverture de nanotubes de carbone multiparois.

Plus particulièrement, on appliquera le procédé selon l'invention à des nanotubes de carbone multiparois ayant un diamètre extérieur compris entre 7 et 25 nm.

Plus particulièrement encore, les nanotubes de carbone multiparois sur lesquels on appliquera le procédé selon

l'invention seront obtenus par décomposition de l'acétylène à 600°C sur une solution solide $\text{Co}_x\text{Mg}_{(1-x)}\text{O}$.

5 Tous les nanotubes de carbone ainsi traités et ouverts se révéleront d'un intérêt économique et industriel fort en particulier dans leur utilisation pour la fabrication de nanofils conducteurs, pour le stockage de l'énergie, pour le stockage ou la filtration des gaz et/ou pour la réalisation de support de catalyseur.

R E V E N D I C A T I O N S

1. Procédé d'ouverture de nanotubes de carbone, caractérisé en ce qu'il comprend deux étapes d'oxydation, la première en phase liquide dans un acide concentré, la seconde en phase gazeuse.

5 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les nanotubes de carbone sont des nanotubes de carbone multiparois.

3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que l'acide concentré est de l'acide nitrique, de préférence
10 utilisé en excès.

4. Procédé selon l'une des revendications 2 ou 3, caractérisé en ce qu'on utilise 1 g de nanotubes de carbone dans 0,5 litres à 2 litres d'acide nitrique concentré à 60-75% en poids, en particulier, 1 litre d'acide nitrique à une
15 concentration de l'ordre de 68-70% en poids.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 4, caractérisé par un chauffage à reflux, sous agitation.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que ladite seconde étape d'oxydation en
20 phase gazeuse est une oxydation desdits nanotubes par du dioxyde de carbone à basse température.

7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé par le traitement des nanotubes de carbone avec ledit dioxyde de carbone de 500 à 600°C, pendant 1 à 2h, en particulier de 500
25 à 550°C, pendant 1h à 1h40 min.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'il comprend, entre ladite première étape d'oxydation en phase liquide et ladite seconde étape d'oxydation en phase gazeuse, une étape intermédiaire de
30 filtration et de lavage desdits nanotubes ouverts, notamment par de l'eau distillée.

9. Utilisation des nanotubes obtenus par la mise en œuvre
du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8,
pour le stockage de l'énergie, pour le stockage ou la
filtration des gaz et/ou pour la réalisation de support de
5 catalyseur.

1/4

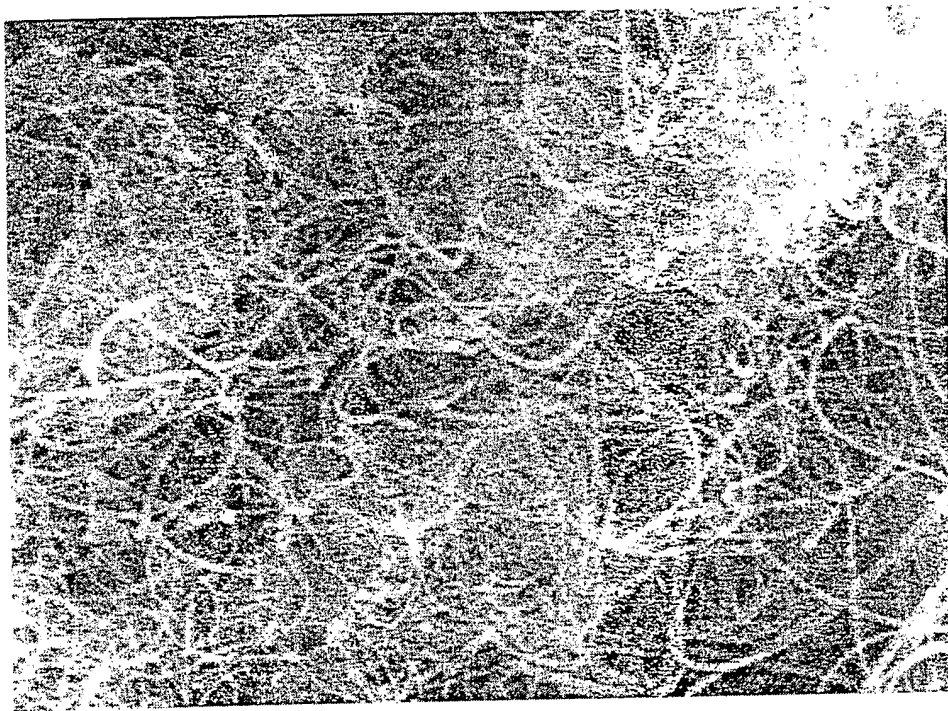


Figure 1

2/4

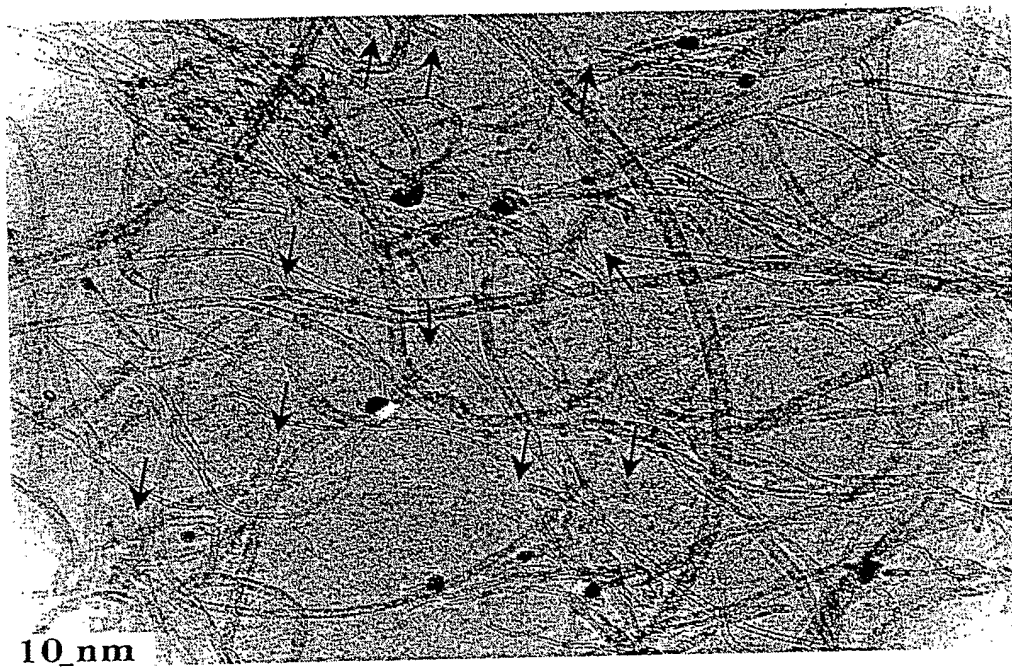


Figure 2

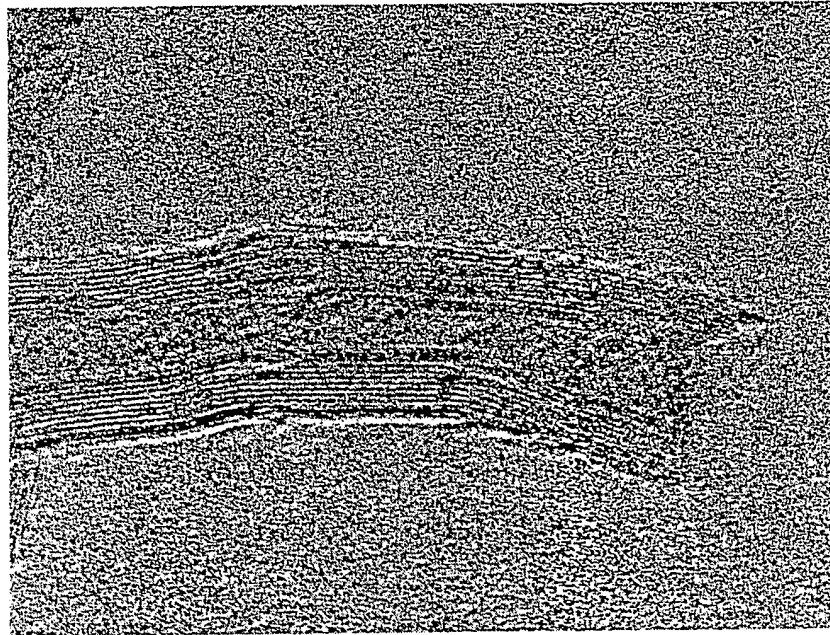


Figure 3

4/4

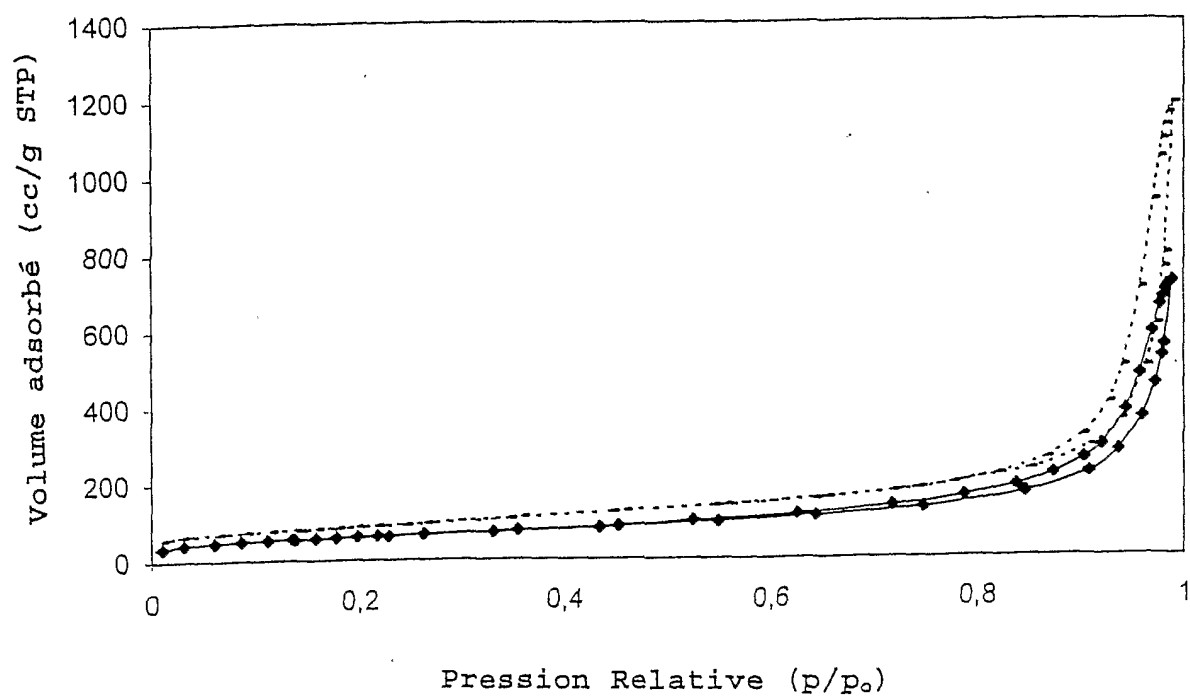


Figure 4