

(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
12 août 2010 (12.08.2010)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2010/089395 A2

- (51) Classification internationale des brevets :
C01B 31/02 (2006.01)
- (21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2010/051510
- (22) Date de dépôt international :
8 février 2010 (08.02.2010)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :
0950757 6 février 2009 (06.02.2009) FR
- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE ET
AUX ENERGIES ALTERNATIVES [FR/FR]; 25, rue
Leblanc, Bâtiment "Le Ponant D", F-75015 Paris (FR).
- (72) Inventeur; et
- (75) Inventeur/Déposant (pour US seulement) :
CHENEVIER, Pascale [FR/FR]; 14 allée Frédéric
Mistral, F-91140 Villebon Sur Yvette (FR).
- (74) Mandataires : AUGARDE, Eric et al.; BREVALEX, 56
boulevard de l'Embouchure, B.P. 27519, F-31075
Toulouse Cedex 2 (FR).
- (81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM,
AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ,
CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD,
SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasienn (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,
MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM,
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Publiée :
— sans rapport de recherche internationale, sera republiée
dès réception de ce rapport (règle 48.2.g))

(54) Title : METHOD AND KIT FOR SEPARATING METAL AND SEMICONDUCTOR CARBON NANOTUBES

(54) Titre : PROCÉDÉ ET KIT DE SÉPARATION DE NANOTUBES DE CARBONE MÉTALLIQUES ET SEMI-CONDUCTEURS

(57) Abstract : The present invention relates to a method for separating metal carbon nanotubes with a single layer of graphene (m-SWNT) and semiconductor nanotubes with a single layer of graphene (sc-SWNT) including a step of grafting, in particular by the radical chemical grafting of a diazonium salt by-product on a mixture of m-SWNTs and sc-SWNTs so as to obtain a mixture of grafted m-SWNTs and non-grafted sc-SWNTs, by means of which the grafted m-SWNTs and non-grafted sc-SWNTs are separated due to differential chemical and/or physical properties caused by said grafting. The present invention also relates to a kit for separating m-SWNTs and sc-SWNTs.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un procédé de séparation des nanotubes de carbone à une seule couche de graphène métalliques (m-SWNT) et des nanotubes à une seule couche de graphène semi-conducteurs (sc-SWNT) comprenant une étape de greffage, notamment par greffage chimique radicalaire, d'un dérivé de sel de diazonium sur un mélange de m-SWNT et de sc-SWNT de façon à obtenir un mélange de m-SWNT greffés et de sc-SWNT non-greffés, moyennant quoi les m-SWNT greffés et les sc-SWNT non-greffés se séparent du fait de propriétés chimiques et/ou physiques différentes causées par ledit greffage. La présente invention concerne également un kit pour la séparation des m-SWNT et des sc-SWNT.



WO 2010/089395 A2

**PROCÉDÉ ET KIT DE SÉPARATION DE NANOTUBES DE CARBONE
MÉTALLIQUES ET SEMI-CONDUCTEURS**

DESCRIPTION

5 DOMAINE TECHNIQUE

La présente invention appartient au domaine des nanotechnologies et, notamment, au domaine des nano-objets tels que des nanotubes de carbone et, en particulier, des nanotubes de carbone SWNT.

10 La présente invention vise à fournir un procédé permettant de séparer, de façon sélective et spécifique, les nanotubes de carbone SWNT métalliques et les nanotubes de carbone SWNT semi-conducteurs. Le procédé selon l'invention est basé sur la réaction des
15 nanotubes SWNT avec un dérivé de sel de diazonium.

La présente invention propose également un kit pour la mise en œuvre d'un tel procédé.

ÉTAT DE LA TECHNIQUE ANTÉRIEURE

20 Les nanomatériaux et notamment les nanotubes de carbone suscitent actuellement un engouement particulier du fait de leurs propriétés originales et exacerbées par rapport aux matériaux classiques. Les nanotubes de carbone constituent
25 notamment un nouveau matériau prometteur pour l'électronique organique.

Rappelons, tout d'abord, qu'un nanotube de carbone est défini comme un enroulement concentrique d'une ou de plusieurs couches de graphène (pavage
30 d'hexagones de carbone). On parle de SWNT (pour

« Single Wall NanoTube ») lorsqu'il s'agit d'une seule couche de graphène et de MWNT (pour « Multi Wall NanoTube ») dans le cas de plusieurs couches de graphène. De par leur structure unique et leurs dimensions caractérisées par un rapport longueur/diamètre élevé, les nanotubes présentent des propriétés mécaniques, électriques et thermiques exceptionnelles.

En particulier, en fonction de l'enroulement concentrique de la couche de graphène les constituant, les SWNT peuvent être soit métalliques, i.e. conducteurs avec une résistance électrique aussi basse que 1 à 2 k Ω pour un diamètre de 1 à 2 nm, soit semi-conducteurs, avec un gap croissant au fur et à mesure que le diamètre décroît (typiquement de 0,5 à 1,2 eV). Une importante littérature scientifique a démontré l'intérêt des SWNT, grâce à leur conductivité élevée et à leur caractère métallique ou semi-conducteur, dans des applications électroniques dans les transistors à effet de champ, dans les dispositifs à haute fréquence, dans les résistors variables, en tant que pixels, comme détecteur chimique en phase liquide ou gazeuse, etc.

Cependant, ces études soulignent les difficultés dues au fait que les SWNT métalliques (m-SWNT) et les SWNT semi-conducteurs (sc-SWNT) sont généralement synthétisés simultanément dans un rapport proche de 1:2 et ce quel que soit le procédé de synthèse des SWNT mis en œuvre. Même si on trouve quelques exemples montrant qu'il est possible de synthétiser des nanotubes spécifiques avec une bonne

sélectivité, les auteurs déplorent que la fenêtre de paramètres expérimentaux associés est très étroite (Marquardt et al. 2008 [1]). Ainsi, des applications utilisant principalement la conductance élevée des m-SWNT sont gênées par la conductance faible et instable des sc-SWNT présents dans le mélange. De même, des applications utilisant le gap semi-conducteur des sc-SWNT sont entravées par les court-circuits produits par les m-SWNT. Un certain nombre d'études se sont focalisées sur la séparation ou l'enrichissement des SWNT selon le diamètre ou la chiralité pour obtenir des échantillons enrichis en m-SWNT ou en sc-SWNT.

La première et la plus efficace jusqu'à présent de ces méthodes est une méthode de différenciation basée sur la densité. Dans cette technique, les SWNT sont dissous dans de l'eau en utilisant un ou plusieurs tensioactifs. Les tensioactifs enveloppent les SWNT, l'association tensioactif-SWNT étant sélective en fonction de leur type métallique ou semi-conducteur. Les complexes tensioactif-SWNT présentent des densités différentes et peuvent être séparés par ultracentrifugation sur un gradient de densité (Arnold et al., 2006 [2]). Comme les ultracentrifugations sont effectuées sur des volumes limités, les quantités purifiées sont obligatoirement limitées mais les échantillons peuvent être obtenus avec un bon degré de pureté.

De manière similaire, la différence dans l'association avec des tensioactifs peut être utilisée pour obtenir une différence dans la charge globale des

SWNT. La demande internationale WO 2003/084869 [3] décrit un procédé de séparation basé sur une protonation différente des SWNT entourés de tensioactifs, en solution, selon leur chiralité (n,m).

5 A un pH donné, une tension est appliquée pour attirer les nanotubes chargés vers l'électrode et une fraction est recueillie. Le procédé est répété à différents pH permettant la collecte de fractions enrichies à différentes chiralités (n,m).

10 De même, l'ADN peut être utilisé comme tensioactif polymérique pour la solubilisation de SWNT et des oligomères de séquence et de longueur différentes ont été utilisés pour séparer des SWNT. Les produits d'addition SWNT-ADN peuvent alors être séparés
15 par chromatographie d'échange d'ions, les premières fractions étant enrichies en SWNT métalliques, de petit diamètre et les dernières fractions en SWNT semi-conducteurs, de grand diamètre. La demande de brevet US 2006/0223068 [4] porte sur les hybrides SWNT-ADN et,
20 plus particulièrement, sur la solubilisation des SWNT par enveloppement par de l'ADN. L'ADN enveloppe les SWNT pour former un hybride soluble, plutôt instable. La demande internationale WO 2004/048256 [5] propose une méthode pour séparer les m-SWNT et les sc-SWNT
25 basée sur leur solubilisation en utilisant de courtes molécules d'ADN simple-brin. Une fois solubilisés selon cette méthode, les SWNT de petit diamètre peuvent être séparés en utilisant une chromatographie standard, une électrophorèse, une chromatographie par échange d'ions
30 ou des systèmes à deux phases.

La complexation peut être utilisée de façon plus simple et ce en solubilisant une partie des SWNT dans un mauvais solvant. En effet, les SWNT sont insolubles dans l'eau et la plupart des solvants organiques. Des ligands choisis pour leur sélectivité vis-à-vis de la chiralité ou du diamètre des SWNT tels que la porphyrine qui est un ligand spécifique des sc-SWNT peuvent être utilisés pour les envelopper et les solubiliser. La demande internationale WO 2006/013788 [6] décrit un procédé pour séparer les m- et sc-SWNT basé sur leur solubilité différente dans les amines.

Les m-SWNT et les sc-SWNT peuvent également être séparés selon leurs propriétés électromagnétiques. La différence dans le caractère polarisable des m-SWNT et des sc-SWNT a déjà été exploitée pour les séparer. En effet, la force attractive diélectrophorétique appliquée par un champ électrique AC à haute fréquence sur les m-SWNT est supérieure à celle des sc-SWNT. La demande internationale WO 2005/030640 [7] décrit une méthode de séparation basée sur la différence du caractère polarisable et reposant sur un piégeage optique pour la séparation. Les SWNT sont piégés par un faisceau laser focalisé et peuvent être déplacés dans un système microfluidique d'un canal à un autre en déplaçant le faisceau laser. Les SWNT de chiralité différente sont piégés à différentes longueurs d'onde du laser, permettant de déplacer les SWNT selon leur chiralité.

On peut citer encore des méthodes de séparation des m-SWNT et des sc-SWNT basées sur leur

capacité à donner des électrons, elle-même liée à leur conductivité ou sur leur différence dans un moment magnétique.

5 D'autres méthodes de séparation se fondent sur la réactivité chimique différente des SWNT métalliques vs semi-conducteurs ou des SWNT grands vs petits.

10 Une premier traitement sélectif et simple est l'oxydation des m-SWNT de petit diamètre dans des conditions agressives. La demande internationale WO 2005/041227 [8] propose un procédé basé sur l'application d'une tension sur des SWNT déposés sur un substrat pour protéger un type de SWNT, le type non-
15 protégé étant soit brûlé, soit chimiquement détruit, par exemple, par un traitement avec un acide fort. L'oxydation sélective des SWNT a également été décrite avec des composés électrophiles tels que des ions nitronium NO_2^+ dont l'attaque fonctionnalise les sc-SWNT
20 de large diamètre et détruit les m-SWNT de petit diamètre. La demande de brevet US 2005/0255031 [9] est basée sur une oxydation sélective avec des ions nitronium. Des conditions d'oxydation moins agressives entraînent une fonctionnalisation préférentielle des m-
25 SWNT.

D'autre part, de puissants réducteurs tels que des métaux alcalins affectent préférentiellement les m-SWNT de petit diamètre. La réduction des SWNT peut être suivie d'une alkylation en vue d'une
30 séparation.

De plus, la fonctionnalisation inorganique des SWNT impliquant généralement la réduction d'un sel à la surface des SWNT a également été utilisée pour séparer les SWNT. La demande de brevet US 2007/0258880
5 **[10]** décrit un procédé de séparation des m-SWNT et des sc-SWNT basé sur la réduction photochimique d'un sel métallique à la surface des SWNT en solution. La réaction photochimique est sélectivement induite sur un type de SWNT par irradiation de la solution à leur
10 longueur d'onde d'absorption. Les SWNT revêtus par le métal peuvent être séparés de la solution sous l'action d'un champ magnétique.

La formation de liaisons covalentes à la surface des SWNT présente habituellement une certaine
15 sélectivité m-SWNT vs sc-SWNT. L'addition 1,3-dipolaire sur les double-liaisons des SWNT a été récemment utilisée pour une fonctionnalisation sélective des sc-SWNT et leur solubilisation sélective (Article de Menard-Moyon et al., 2006 **[11]**). Au contraire,
20 l'addition de diazonium est sélective des m-SWNT. Ainsi, la demande de brevet JP 2007 031238 **[12]** décrit une méthode pour séparer les sc-SWNT des m-SWNT par dérivatisation en utilisant un sel de diazonium qui dérivatise, de façon préférée, les m-SWNT. Des
25 nanoparticules métalliques sont alors couplées à des entités aryle et les nanoparticules sont éliminées. La solution des SWNT non-couplés restante est enrichie en sc-SWNT et utilisée pour la fabrication de transistors à film mince.

30 De plus, la demande internationale WO 2004/043857 **[13]** propose une méthode pour séparer

les m-SWNT et les sc-SWNT utilisant une liaison terminale à un polymère. Le polymère favorise la solubilité en solution et la liaison entre les polymères et les SWNT peut être sélectivement rompue
5 par un traitement à la chaleur répété à des températures croissantes. Les SWNT sans polymère lié sont séparés par filtration.

Il convient de souligner que la séparation
10 des SWNT selon leur type métallique ou semi-conducteur semble être plus facile à maîtriser pour des SWNT de petit diamètre, c'est-à-dire pour les diamètres inférieurs à 1 nm (SWNT CoMoCat ou HiPco). En effet, les SWNT de petit diamètre montrent une plus grande
15 réactivité chimique en général, en raison de la plus forte courbure de la feuille de graphène enroulée qui induit une tension sur les liaisons C-C. Ces échantillons contiennent également un nombre plus restreint de chiralités différentes, permettant de
20 purifier une seule chiralité. Malheureusement, les dispositifs électroniques sont difficiles à obtenir à partir de SWNT de petit diamètre. En outre, les dispositifs à base de sc-SWNT ne peuvent être fabriqués à grande échelle que si les fractions à base de sc-SWNT
25 sont de pureté suffisamment haute pour éviter les courts-circuits des m-SWNT.

Dans le cas des méthodes actuelles avec une séparation partielle, l'étape de séparation doit être répétée plusieurs fois pour atteindre un niveau élevé
30 de pureté, ce qui augmente considérablement le coût de purification. Par conséquent, de nouvelles méthodes de

séparation améliorées et rentables sont encore nécessaires.

EXPOSÉ DE L'INVENTION

5 L'objet de la présente invention est de proposer un procédé fonctionnel qui réponde, entre autres, aux besoins indiqués ci-dessus et qui résolve les problèmes techniques des procédés de l'art antérieur. L'objet de la présente invention concerne
10 donc un procédé permettant de séparer, de façon sélective et spécifique, les SWNT semi-conducteurs et les SWNT métalliques et ce quelle que soit leur taille.

En effet, les travaux de la Demanderesse
15 ont permis d'identifier un procédé permettant une séparation sélective et spécifique des SWNT semi-conducteurs et métalliques.

La réaction d'aryle diazonium ($N_2^+-C_6H_4-R$) sur les SWNT déjà décrite dans la demande de brevet
20 JP 2007 031238 [12] permet de fonctionnaliser sélectivement les SWNT métalliques.

Toutefois, la réaction des aryle diazonium avec les SWNT est sélective envers les m-SWNT mais n'est pas spécifique. Par exemple, la figure 1 présente
25 l'évolution des spectres d'absorption de SWNT de diamètres de 1,2 à 1,4 nm réagissant avec le tétrafluoroborate de bromobenzènediazonium (BrBDT) de formule $N_2^+-C_6H_4-Br$, BF_4^- . Les pics d'absorption métallique et semi-conducteur peuvent être visualisés
30 respectivement à 600-700 nm et à 900-1000 nm, les spectres successifs se recouvrent. On peut noter que le

pic des m-SWNT décroît plus rapidement que le pic des sc-SWNT, mais la fonctionnalisation uniquement des m-SWNT n'est pas possible. La sélectivité m-SWNT vs sc-SWNT, ici définie comme le rapport de la vitesse de réaction des m-SWNT vs celle des sc-SWNT, s'étend de 2 à 4 en fonction du substituant de l'aryle diazonium (la sélectivité est de 3 sur la figure 1) mais ne dépend ni de la concentration en diazonium, ni de la concentration des SWNT.

10 Par ses travaux, la Demanderesse a montré que l'utilisation non pas d'un sel de diazonium mais d'un dérivé d'un sel de diazonium permet de faire passer la sélectivité d'un facteur compris entre 2 et 4 à un facteur compris entre 6,4 et 15 (données du
15 Tableau 1 ci-après). Le fait que l'amélioration de la sélectivité et donc de la spécificité est principalement due à l'utilisation d'un dérivé de sel de diazonium a été confirmé expérimentalement.

20 La présente invention concerne donc un procédé de séparation des nanotubes de carbone à une seule couche de graphène métalliques (m-SWNT) et des nanotubes à une seule couche de graphène semi-conducteurs (sc-SWNT) comprenant une étape consistant à
25 faire réagir un dérivé de sel de diazonium sur un mélange de m-SWNT et de sc-SWNT. Avantageusement, ladite étape consiste à faire réagir, par greffage chimique radicalaire, un dérivé de sel de diazonium sur un mélange de m-SWNT et de sc-SWNT.

30 La présente invention concerne un procédé de séparation des nanotubes de carbone à une seule

couche de graphène métalliques (m-SWNT) et des nanotubes à une seule couche de graphène semi-conducteurs (sc-SWNT) comprenant une étape de greffage d'un dérivé de sel de diazonium sur un mélange de m-SWNT et de sc-SWNT de façon à obtenir un mélange de m-SWNT greffés et de sc-SWNT non-greffés, moyennant quoi les m-SWNT greffés et les sc-SWNT non-greffés se séparent du fait de propriétés chimiques et/ou physiques différentielles causées par ledit greffage.

5
10
Avantageusement, le greffage mis en œuvre est un greffage chimique radicalaire.

Par « procédé de séparation », on entend, dans le cadre de la présente invention, aussi bien un procédé de séparation physique qu'un procédé permettant la distinction des m-SWNT par rapport aux sc-SWNT dans un même mélange. Cette séparation est basée sur les propriétés chimiques et/ou physiques différentielles entre les m-SWNT greffés sélectivement et spécifiquement et les sc-SWNT non-greffés. Des exemples de telles propriétés seront donnés ci-après.

15
20

La présente invention s'applique aux nanotubes à une seule couche de graphène (SWNT). L'homme du métier connaît différentes techniques permettant de préparer de tels nanotubes de carbone. A titre d'exemples, on peut citer les procédés physiques basés sur la sublimation du carbone tels que des méthodes d'arc électrique, d'ablation laser ou utilisant un four solaire. Ces procédés sont décrits et

25
30

expliqués de la ligne 4, page 2 à la ligne 25, page 3 de la demande internationale WO 03/084869 [3].

Avantageusement, les nanotubes mis en œuvre dans le cadre de la présente invention sont des
5 nanotubes de carbone à une seule couche de graphène présentant une longueur comprise entre 10 nm et 400 μm , notamment entre 20 nm et 200 μm , en particulier entre 50 nm et 100 μm et, tout particulièrement, entre 100 nm et 80 μm et un diamètre compris entre 0,2 et 6 nm,
10 notamment entre 0,6 et 4 nm et, en particulier, entre 1 et 2 nm.

Par « dérivé de sel de diazonium », on entend, dans le cadre de la présente invention, un
15 produit obtenu par réaction d'un sel de diazonium avec un composé C choisi dans le groupe constitué par un acide organique, un sulfoxyde, un alcool et un de leurs sels. En effet, l'acide organique, le sulfoxyde ou l'alcool peuvent se présenter sous forme de sels.

20 Avantageusement, ledit acide organique est choisi dans le groupe constitué par un acide carboxylique, un acide phosphonique, un acide sulfonique.

Par « acide carboxylique », on entend, dans
25 le cadre de la présente invention, un composé de formule $R_1\text{-COOH}$ dans laquelle R_1 représente un groupe hydrocarboné de 1 à 20 atomes de carbone tel qu'un groupe alkyle, un groupe alcényle, un groupe alcoxy, un groupe aryle, un groupe aryloxy ou un groupe
30 carboxylique.

Par « acide phosphonique », on entend, dans le cadre de la présente invention, un composé de formule $R_2\text{-PO}(-\text{OH})_2$ dans laquelle R_2 représente un groupe hydrocarboné de 1 à 20 atomes de carbone tel qu'un groupe alkyle, un groupe alcényle, un groupe alcoxy, un groupe aryle ou un groupe aryloxy.

Par « acide sulfonique », on entend, dans le cadre de la présente invention, un composé de formule $R_3\text{-S}(=\text{O})_2\text{OH}$ dans laquelle R_3 représente un groupe hydrocarboné de 1 à 20 atomes de carbone tel qu'un groupe alkyle, un groupe alcényle, un groupe alcoxy, un groupe aryle ou un groupe aryloxy.

Par « sulfoxyde », on entend, dans le cadre de la présente invention, un composé de formule $R_4(R_5)\text{S}=\text{O}$ dans laquelle R_4 et R_5 représentent, indépendamment l'un de l'autre, un groupe hydrocarboné de 1 à 20 atomes de carbone tel qu'un groupe alkyle, un groupe alcényle, un groupe alcoxy, un groupe aryle ou un groupe aryloxy.

Par « alcool », on entend dans le cadre de la présente invention, un composé de formule $(R_7R_8R_9)\text{C-OH}$ dans laquelle R_7 , R_8 et R_9 représentent indépendamment un groupe alkyle ou un hydrogène.

Par « groupe alkyle », on entend, dans le cadre de la présente invention, un groupe alkyle linéaire, ramifié ou cyclique, éventuellement substitué, de 1 à 20 atomes de carbone, notamment de 1 à 15 atomes de carbone et, en particulier, de 1 à 10 atomes de carbone.

Par « groupe alcényle », on entend, dans le cadre de la présente invention, un groupe alcényle

linéaire, ramifié ou cyclique, éventuellement substitué, de 2 à 20 atomes de carbone, notamment de 2 à 15 atomes de carbone et, en particulier, de 2 à 10 atomes de carbone.

5 Par « groupe alcoxy », on entend, dans le cadre de la présente invention, un atome d'oxygène substitué par un alkyle tel que précédemment défini.

Par « groupe aryle », on entend, dans le cadre de la présente invention, un groupe aromatique ou
10 hétéroaromatique, mono- ou polycyclique, éventuellement substitué, ayant de 6 à 20 atomes de carbone, notamment de 6 à 14 atomes de carbone, en particulier, de 6 à 8 atomes de carbone. Le (ou les) hétéroatome(s) susceptible(s) d'être présent(s) dans le groupe aryle
15 est(sont) avantageusement choisi(s) dans le groupe constitué par N, O, P ou S. Dans le cas d'un groupe aromatique ou hétéroaromatique polycyclique, chaque cycle peut comprendre de 3 à 8 atomes de carbone.

Par « groupe aryloxy », on entend, dans le
20 cadre de la présente invention, un atome d'oxygène substitué par un aryle tel que précédemment défini.

Par « groupe carboxylique », on entend, dans le cadre de la présente invention, un groupe de formule -COOH.

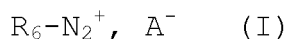
25 Par « éventuellement substitué », on entend, dans le cadre de la présente invention, un radical substitué par un ou plusieurs groupes choisis parmi un groupe contenant un ou plusieurs hétéroatomes, tels que N, O, F, Cl, P, Si, Br ou S ; un groupe
30 alkyle ; un groupe alcoxy ; un halogène ; un hydroxy ;

un cyano ; un trifluorométhyle ; un groupe carboxylique ou un nitro.

Par « halogène », on entend, dans la cadre de la présente invention, un fluor, un chlore, un brome
5 ou un iode.

Tout sel de diazonium connu de l'homme du métier est utilisable pour préparer le dérivé de sel de diazonium mis en œuvre dans le procédé selon la
10 présente invention.

Avantageusement, le sel de diazonium est un sel d'aryle diazonium et notamment un sel d'aryle diazonium de formule (I) :



15 dans laquelle :

- A représente un anion monovalent et
- R_6 représente un groupe aryle tel que précédemment défini.

Au sein des sels d'aryle diazonium et
20 notamment des composés de formule (I) ci-dessus, R_6 est de préférence choisi parmi les groupes aryles substitués par des groupements attracteurs d'électrons tels que NO_2 , COH , les cétones, CN , CO_2H , NH_2 (sous forme de NH_3^+), les esters et les halogènes. Les groupes
25 R_6 de type aryle particulièrement préférés sont le nitrophényle, l'acide benzoïque, le benzoate de méthyle et bromophényle.

Au sein des composés de formule (I) ci-dessus, A peut notamment être choisi parmi les anions
30 inorganiques tels que les halogénures comme I^- , Br^- et Cl^- , les halogénoborates tels que le tétrafluoroborate,

les perchlorates et les sulfonates et les anions organiques tels que les alcoolates, les carboxylates.

A titre de composés de formule (I), il est particulièrement avantageux d'utiliser un composé
5 choisi dans le groupe constitué par le tétrafluoroborate de méthoxybenzènediazonium, le tétrafluoroborate de phényldiazonium, le tétrafluoroborate de 4-nitrophényldiazonium, le tétrafluoroborate de 4-bromophényldiazonium, le
10 chlorure de 4-aminophényldiazonium, le chlorure de 2-méthyl-4-chlorophényldiazonium, le tétrafluoroborate de 4-benzoylbenzènediazonium, le tétrafluoroborate de 4-cyanophényldiazonium, le tétrafluoroborate du 4-carboxyphényldiazonium, le tétrafluoroborate de
15 4-acétamidophényldiazonium, le tétrafluoroborate de l'acide 4-phénylacétique diazonium, le sulfate de 2-méthyl-4-[(2-méthylphényl)diazényl]benzènediazonium, le chlorure de 9,10-dioxo-9,10-dihydro-1-anthracènediazonium, le tétrafluoroborate de
20 4-nitronaphtalènediazonium et le tétrafluoroborate de naphtalènediazonium.

La préparation du dérivé de sel de diazonium utilisé dans le cadre de la présente
25 invention se fait avantageusement avant la mise en œuvre du procédé selon l'invention.

A titre d'exemple d'une telle technique, on peut citer le procédé comprenant les étapes suivantes consistant à :

30 i) dissoudre le sel de diazonium tel que précédemment défini pour former une solution S_0 ;

ii) mettre la solution S_0 au contact d'un composé C tel que précédemment défini ;

iii) mettre le mélange obtenu à l'étape (ii) dans des conditions permettant la formation d'un dérivé de sel de diazonium et obtenir ainsi une solution S_1 .

Avantageusement, la solution S_0 comprend, comme solvant, un solvant polaire, de préférence celui-ci sera protique.

10 Par « solvant polaire », on entend, dans le cadre de la présente invention, un solvant qui présente une constante diélectrique importante, généralement celle-ci est supérieure à 7 et de préférence à 15.

15 Par « solvant protique », on entend, dans le cadre de la présente invention, un solvant qui comporte au moins un atome d'hydrogène susceptible d'être libéré sous forme de proton.

Le solvant protique est avantageusement choisi dans le groupe constitué par l'eau, l'eau désionisée, l'eau distillée, acidifiées ou basiques, l'acide acétique, les solvants hydroxylés comme le méthanol et l'éthanol, les glycols liquides de faible poids moléculaire tels que l'éthylèneglycol, et leurs mélanges. Dans une première variante, le solvant protique utilisé dans le cadre de la présente invention n'est constitué que par un solvant protique ou par un mélange de différents solvants protiques. Dans une autre variante, le solvant protique ou le mélange de solvants protiques peut être utilisé en mélange avec au moins un solvant aprotique, étant entendu que le mélange résultant présente les caractéristiques d'un

20
25
30

solvant protique. L'eau, de préférence distillée et/ou desionisée, est le solvant protique préféré.

Par « solvant aprotique », on entend, dans le cadre de la présente invention, un solvant qui n'est pas considéré comme protique. De tels solvants ne sont pas susceptibles de libérer un proton ou d'en accepter un dans des conditions non extrêmes.

Le solvant aprotique est avantageusement choisi parmi la diméthylformamide (DMF), l'acétone, l'acétonitrile et le diméthyl sulfoxyde (DMSO). Selon un mode de réalisation particulier le solvant peut correspondre à un acide organique, un sulfoxyde ou un alcool tels qu'ils ont été définis précédemment.

Une variante de l'étape (i) consiste à préparer le sel de diazonium *in situ*. En effet, un sel de diazonium peut être préparé à partir d'un précurseur dudit sel de diazonium. Par « précurseur du sel de diazonium », il faut comprendre une molécule séparée du sel de diazonium par une étape opératoire unique et aisée à mettre en œuvre. Ainsi, à titre de précurseur, on peut utiliser une aryle amine, pouvant comporter plusieurs substituants amine qui donne un sel d'aryle diazonium par réaction avec NaNO_2 en milieu acide. Pour un exposé détaillé des modes expérimentaux utilisables pour une telle préparation *in situ*, l'homme du métier pourra se reporter à la littérature ouverte (Lyskawa et Belanger, 2006 [14]).

Lors de l'étape (ii), le composé C est typiquement ajouté en excès par rapport au sel de diazonium. Par « excès », on entend, dans le cadre de la présente invention, une concentration de composé C

50 fois, notamment 20 fois, en particulier, 10 fois et, plus particulièrement, 5 fois supérieure à la concentration du sel de diazonium dans la solution S_0 .

Les conditions permettant la formation d'un dérivé de sel de diazonium à partir d'un sel de diazonium et d'un composé C, correspondent généralement à la simple mise en présence des partenaires réactionnels dans le milieu réactionnel. Il est préférable d'employer un excès de composé C.

Lorsqu'un sel de diazonium $R-C_6H_4-N_2^+$ est ajouté à un acide organique ou à son sel, comme l'acide acétique CH_3-COOH , il semble que le sel de diazonium réagit avec l'acide pour former un composé de type ester tel que $R-C_6H_4-N_2-O-CO-CH_3$ dans le cas de l'acide acétique. De tels esters ont été mis en évidence et étudiés depuis 40 ans en tant qu'intermédiaires dans la décomposition des nitrosoacétanilides (Gomberg et Bachmann, 1924 [15]). La formation de l'ester de diazonium est mise en évidence via la stabilisation du réactif diazonium. En effet, les sels de diazonium se décomposent rapidement dans des solutions aqueuses, formant un précipité orange. Au contraire, les solutions de sels de diazonium en présence d'un excès de composés acides tels que l'acide acétique sont incolores ou jaunes et restent clairs et stables pendant plusieurs jours.

Des mécanismes proches peuvent être envisagés pour les alcools et les sulfoxydes pour conduire à des éthers. Cependant, à ce jour, il existe encore des incertitudes sur la structure exacte des

dérivés de sels de diazonium qui se forment à partir de sels de diazonium et de sulfoxydes ou d'alcools.

Les sulfoxydes préférés sont ceux pour lesquels R_4 et R_5 sont des groupes alkyles, identiques ou différents.

Dans le cas des alcools, il est préférable d'employer des alcools primaires. Avantageusement, il s'agira d'alcools présentant une chaîne alkyle non ramifiée, de préférence non substituée.

La température de réaction est généralement inférieure à 50°C , en particulier inférieure à 40°C et, plus particulièrement, inférieure à 30°C . Avantageusement, la température lors de l'étape (iii) est la température ambiante. Par « température ambiante », on entend une température de $20^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$.

L'étape (iii), selon les conditions appliquées, et notamment proportionnellement à la température, dure de 1 min à 1 h, notamment de 4 min à 30 min et, en particulier, de 6 min à 15 min.

Avantageusement, la préparation du dérivé de sel de diazonium est effectuée dans un milieu acide.

Par « dans un milieu acide », on entend, dans le cadre de la présente invention, en présence d'un acide inorganique, notamment choisi dans le groupe constitué par l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique, l'acide nitrique et l'acide fluorhydrique, en une quantité comprise entre 10^{-4} et 1 M, avantageusement entre 10^{-3} et 0,6 M et, en particulier, entre 10^{-2} et 0,4 M.

30

La réaction du dérivé de sel de diazonium sur les nanotubes de carbone (m-SWNT et sc-SWNT) selon la présente invention met en œuvre un greffage chimique radicalaire. Plus particulièrement, cette étape
5 consiste à soumettre, en présence des nanotubes de carbone (m-SWNT et sc-SWNT), le dérivé de sel de diazonium à des conditions non électrochimiques permettant la formation d'au moins une entité radicalaire à partir dudit dérivé. La formation de
10 cette entité radicalaire se fait en l'absence de l'application d'une quelconque tension électrique au niveau des nanotubes ou dans le mélange réactionnel.

Le terme « greffage chimique radicalaire » se réfère notamment à l'utilisation d'entités
15 moléculaires issues du dérivé de sel de diazonium possédant un électron non apparié, ou susceptibles d'en produire, afin de former des liaisons de type liaison covalente avec la surface de nanotubes.

L'étape de greffage met en œuvre une
20 solution S_2 qui comprend les nanotubes de carbone et le dérivé de sel de diazonium (également appelé dans la présente « mélange réactionnel »). Cette solution S_2 comprend, en tant que solvant, un solvant polaire, de préférence protique tel que précédemment défini.

25 Les conditions non électrochimiques permettant la formation d'au moins une entité radicalaire à partir du dérivé de sel de diazonium dans l'étape de greffage du procédé de la présente invention sont des conditions qui permettent la formation
30 d'entités radicalaires à partir du dérivé de sel de diazonium.

Ces conditions impliquent des paramètres tels que, par exemple, la température, la nature du solvant, la présence d'un additif particulier, l'agitation, la pression alors que le courant électrique n'intervient pas lors de la formation des entités radicalaires. Les conditions permettant la formation d'entités radicalaires sont nombreuses et ce type de réaction est connu et étudié en détail dans l'art antérieur.

Il est ainsi par exemple possible d'agir sur l'environnement thermique, cinétique, chimique, photochimique ou radiochimique du dérivé de sel de diazonium afin de le déstabiliser pour qu'il forme une entité radicalaire. Il est bien entendu possible d'agir simultanément sur plusieurs de ces paramètres.

Dans le cadre de la présente invention, les conditions non électrochimiques permettant la formation d'entités radicalaires lors de l'étape de greffage selon l'invention sont typiquement choisies dans le groupe constitué par les conditions thermiques, cinétiques, chimiques, photochimiques, radiochimiques et leurs combinaisons. Avantageusement, les conditions mises en œuvre dans le cadre de l'étape de greffage du procédé selon la présente invention sont les conditions cinétiques.

L'environnement thermique est fonction de la température. Son contrôle est aisé avec les moyens de chauffage habituellement employés par l'homme du métier. L'utilisation d'un environnement thermostaté présente un intérêt particulier puisqu'il permet un contrôle précis des conditions de réaction.

L'environnement cinétique correspond essentiellement à l'agitation du système et aux forces de frottement. Il ne s'agit pas ici de l'agitation des molécules en elle-même (élongation de liaisons etc.),
5 mais du mouvement global des molécules. L'application d'une pression ou l'agitation du mélange réactionnel permet notamment d'apporter de l'énergie au système pour que le dérivé de sel de diazonium soit déstabilisé et puisse former des espèces réactives radicalaires.

10 Ainsi, lors de ladite étape de greffage, la solution S₂ est soumise à une agitation mécanique et/ou à un traitement aux ultra-sons. Dans une première variante, on soumet la suspension mise en œuvre lors de l'étape de greffage à une forte vitesse de rotation par
15 le biais d'un agitateur magnétique et/ou d'un barreau aimanté et ce, pendant une durée comprise entre 5 min et 10 h d'agitation, notamment comprise entre 10 min et 5 h et, en particulier, entre 15 min et 4 h. Dans une seconde variante, on soumet la suspension mise en œuvre
20 lors de l'étape de greffage à un traitement aux ultra-sons notamment en utilisant un bac à ultra-sons, typiquement d'une puissance d'absorption de 500 W et à une fréquence 25 ou 45 kHz et ce, pendant une durée comprise entre 5 min et 10 h d'agitation, notamment
25 comprise entre 15 min et 8 h et, en particulier, entre 30 min et 5 h.

Enfin, l'action de rayonnements divers tels que rayonnements électromagnétiques, rayonnements γ , rayons UV, faisceaux d'électrons ou d'ions peut
30 également déstabiliser suffisamment le dérivé de sel de diazonium pour qu'il forme des radicaux. Le choix d'une

longueur d'onde adaptée en fonction du dérivé de sel de diazonium utilisé est dans les compétences de l'homme du métier.

Dans le cadre des conditions chimiques, on
5 emploie dans le milieu réactionnel un (ou plusieurs)
amorceur(s) chimique(s). La présence d'amorceurs
chimiques est souvent couplée à des conditions
environnementales non chimiques, telles qu'exposées ci-
dessus. Typiquement, un amorceur chimique dont la
10 stabilité est moins grande que celle du dérivé de sel
de diazonium dans les conditions environnementales
choisies va évoluer sous une forme instable qui agira
sur le dérivé de sel de diazonium et engendrera la
formation d'entités radicalaires à partir de ce
15 dernier. Il est également possible d'employer des
amorceurs chimiques dont l'action n'est pas liée
essentiellement aux conditions environnementales et qui
peuvent agir sur de vastes plages de conditions
thermiques ou encore cinétiques. L'amorceur sera de
20 préférence adapté à l'environnement de la réaction, par
exemple au solvant employé.

Il existe de nombreux amorceurs chimiques.
On en distingue généralement trois types en fonction
des conditions environnementales employées :

25 - les amorceurs thermiques dont les plus
courants sont les peroxydes ou les composés azoïques.
Sous l'action de la chaleur, ces composés se dissocient
en radicaux libres. Dans ce cas, la réaction est
effectuée à une température minimum correspondant à
30 celle nécessaire à la formation de radicaux à partir de
l'amorceur. Ce type d'amorceurs chimiques est en

général utilisé spécifiquement dans un certain intervalle de température, en fonction de leur cinétique de décomposition ;

- les amorceurs photochimiques ou radiochimiques qui sont excités par le rayonnement déclenché par irradiation (le plus souvent par UV, mais aussi par radiations γ ou par faisceaux d'électrons) permettent la production de radicaux par des mécanismes plus ou moins complexes. Le Bu_3SnH et l' I_2 appartiennent aux amorceurs photochimiques ou radiochimiques ;

- les amorceurs essentiellement chimiques, ce type d'amorceurs agissant rapidement et dans des conditions normales de température et de pression sur le dérivé de sel de diazonium pour lui permettre de former des radicaux. De tels amorceurs ont généralement un potentiel d'oxydoréduction qui est inférieur au potentiel de réduction du dérivé de sel de diazonium utilisé dans les conditions de réaction. Selon la nature du dérivé de sel de diazonium, il peut ainsi s'agir par exemple d'un métal réducteur, tel que du fer, zinc, nickel ; d'un métallocène ; d'un réducteur organique comme l'acide hypophosphoreux (H_3PO_2) ou l'acide ascorbique ; d'une base organique ou inorganique dans des proportions suffisantes pour permettre une déstabilisation du dérivé de sel de diazonium. Avantagusement, le métal réducteur utilisé en tant qu'amorceur chimique se présente sous forme finement divisée, comme de la laine (également appelée plus communément « paille ») métallique ou de la limaille métallique. Généralement, lorsqu'une base organique ou inorganique est utilisée comme amorceur

chimique, un pH supérieur ou égal à 4 est généralement suffisant. Des structures de type réservoir de radicaux, comme des matrices polymériques préalablement irradiées par un faisceau d'électrons ou par un faisceau d'ions lourds et/ou par l'ensemble des moyens d'irradiations cités précédemment, peuvent également être employées en tant qu'amorceurs chimiques pour déstabiliser le dérivé de sel de diazonium et conduire à la formation d'entités radicalaires à partir de ce dernier.

L'étape de greffage du procédé selon la présente invention est notamment mise en œuvre à une température inférieure à 50°C, en particulier inférieure à 40°C et, plus particulièrement, inférieure à 30°C. Avantageusement, la température lors de l'étape de greffage est la température ambiante.

Lors de l'étape de greffage du procédé selon la présente invention, les nanotubes de carbone sont présents, dans la solution S₂, en une quantité comprise entre 1.10⁻⁵ et 1 g/L, notamment entre 1.10⁻⁴ et 1.10⁻¹ g/L et, en particulier, entre 1.10⁻³ et 5.10⁻² g/L de solution S₂.

Lors de l'étape de greffage du procédé selon la présente invention, la solution S₂ peut comprendre un seul dérivé de sel de diazonium ou un mélange d'au moins deux, notamment d'au moins trois et voire d'au moins quatre dérivés de sel de diazonium différents. La quantité de dérivé(s) de sel de diazonium dans la solution S₂ est comprise entre 1.10⁻⁷ et 1.10⁻¹ M, notamment entre 1.10⁻⁶ et 1.10⁻² M et, en particulier, entre 1.10⁻⁵ et 1.10⁻³ M.

L'étape de greffage selon le procédé de la présente invention peut être stoppée avant que toutes les entités radicalaires issues des dérivés de sel de diazonium ne soient fixées préférentiellement sur les m-SWNT. L'homme du métier connaît différentes techniques permettant d'arrêter l'étape de greffage et saura déterminer la technique la mieux adaptée en fonction du dérivé de sel de diazonium mis en œuvre à l'étape de greffage. A titre d'exemples de telles techniques, on peut citer un changement de pH de la solution S₂ notamment en y ajoutant une solution acide (par exemple, de l'eau acide à un pH inférieur à 3) ou une élimination des dérivés de sel de diazonium présents dans la solution S₂ (par exemple, par précipitation ou par complexation).

Dans ce but, on peut utiliser une variante de la réaction de couplage diazoïque utilisée depuis plus de 100 ans pour la fabrication des colorants. Dans cette technique, du naphthol éventuellement substitué est ajouté à la solution S₂ et il semble que ce dernier se lie à l'azote terminal du dérivé de sel de diazonium et du diazonium éventuellement présent via un carbone du cycle naphthalène proche de l'hydroxyle pour donner un composé coloré. Le naphthol éventuellement substitué est utilisé dans la solution S₂ à une concentration comprise entre 0,1 et 100 mM et notamment entre 1 et 10 mM.

Plus particulièrement, le procédé de la présente invention comprend les étapes successives consistant à :

5 a) mettre une solution S_3 comprenant un mélange de m-SWNT et de sc-SWNT au contact d'au moins un dérivé de sel de diazonium ;

b) faire réagir, par greffage chimique radicalaire, ledit dérivé de sel de diazonium sur ledit mélange de m-SWNT et de sc-SWNT selon l'étape de greffage telle que précédemment définie ;

10 c) éventuellement, purifier les m-SWNT greffés et/ou les sc-SWNT.

En d'autres termes, le procédé de la présente invention comprend les étapes successives consistant à :

a) mettre une solution S_3 comprenant un mélange de m-SWNT et de sc-SWNT au contact d'au moins un dérivé de sel de diazonium ;

20 b) greffer, par greffage chimique radicalaire, ledit dérivé de sel de diazonium sur ledit mélange de m-SWNT et de sc-SWNT selon l'étape de greffage telle que précédemment définie de façon à obtenir un mélange de m-SWNT greffés et de sc-SWNT non-greffés ;

25 c) éventuellement, purifier les m-SWNT greffés et/ou les sc-SWNT non-greffés sur la base des propriétés chimiques et/ou physiques différentielles causées par ledit greffage.

30 Comme précédemment expliqué, le procédé de séparation selon la présente invention inclut un

procédé permettant la distinction des m-SWNT par rapport aux sc-SWNT dans un même mélange. Pour cette raison, dans le procédé selon l'invention, l'étape de purification (c) est optionnelle.

5

Le rapport m-SWNT/sc-SWNT dans le mélange de nanotubes de carbone mis en œuvre lors de l'étape (a) du procédé selon l'invention est variable et peut notamment dépendre des conditions utilisées lors de la
10 préparation de ces nanotubes.

Lors de l'étape (a) du procédé selon l'invention, typiquement les nanotubes SWNT sont présents, dans la solution S_3 , en une quantité comprise entre 1.10^{-5} et 1 g/l, notamment entre 1.10^{-4} et
15 1.10^{-1} g/l et, en particulier, entre 1.10^{-3} et 5.10^{-2} g/l de solution S_3 .

Avantageusement, la solution S_3 contient, en tant que solvant, un solvant polaire, de préférence protique tel que précédemment défini.

20

De plus, la solution S_3 peut comprendre en outre un agent de dispersion. Un tel agent permet de solubiliser le mélange de nanotubes de carbone mis en œuvre dans le cadre de la présente invention et de le maintenir, sous forme d'une suspension stable. Par
25 « suspension stable », on entend dans le cadre de la présente invention une suspension dans laquelle les nanotubes ne sédimentent pas ou peu à l'œil et restent en suspension pendant quelques minutes, pendant quelques heures, pendant plusieurs jours voire pendant
30 plusieurs semaines.

Tout agent de dispersion connu de l'homme du métier est utilisable dans le cadre de la solution S₃ et notamment tout agent connu pour disperser des lipides ou des protéines dans des solutions aqueuses.

5 La demande internationale WO 03/006725 [16] décrit des agents de dispersion utilisés pour préparer des solutions stables de nanotubes. Avantageusement, l'agent de dispersion mis en œuvre dans le cadre de la présente invention est choisi dans le groupe constitué

10 par les détergents et les tensioactifs naturels ou synthétiques. Plus particulièrement, l'agent de dispersion mis en œuvre dans le cadre de la présente invention est choisi dans le groupe constitué par les poloxamers tels que le poloxamer F127 et les

15 polyoxyéthylène esters de sorbitol tels que ceux commercialisés sous la marque TWEEN® ou EMASOL™.

L'agent de dispersion est présent dans la solution S₃ en une quantité comprise entre 0,1 et 10%, notamment entre 0,5 et 7% et, en particulier, entre 1

20 et 4% en masse par rapport à la masse de solution S₃.

Il est clair pour l'homme du métier que la solution S₂ dans laquelle l'étape de greffage est mise en œuvre peut correspondre à la solution résultant du mélange de la solution S₃, qui contient le mélange de

25 nanotubes sc-SWNT et m-SWNT, et de la solution S₁, dans laquelle le dérivé de sel de diazonium a été préparé. Avantageusement, ces trois solutions contiennent un même solvant, notamment un même solvant polaire, de préférence protique et, en particulier, de l'eau

30 distillée.

Lors de l'étape (a) du procédé selon l'invention, les quantités de solution S_3 contenant les nanotubes et de solution S_1 contenant du dérivé de sel de diazonium utilisées sont variables. L'homme du métier saura déterminer, sans effort inventif, les quantités à mettre en œuvre de chacune de ces solutions en fonction, notamment, de la quantité de nanotubes dans la solution S_3 et de la concentration en dérivé de sel de diazonium dans la solution S_1 . Avantageusement, le rapport solution S_3 /solution S_1 est compris entre 99/1 et 1/99, notamment entre 95/5 et 5/95 et, en particulier, entre 90/10 et 10/90.

L'étape (a) du procédé selon la présente invention est notamment mise en œuvre à une température inférieure à 50°C, en particulier inférieure à 40°C et, plus particulièrement, inférieure à 30°C. Avantageusement, l'étape (a) du procédé selon la présente invention est réalisée à température ambiante.

Il est possible d'utiliser le mélange obtenu après l'étape de greffage i.e. après l'étape (b) du procédé selon l'invention tel quel.

En effet, suite à l'étape de greffage du procédé selon l'invention, les propriétés chimiques et/ou physiques des m-SWNT peuvent être modifiées par la réaction avec les dérivés de sel de diazonium, alors que les sc-SWNT sont préservés grâce au caractère sélectif et spécifique dudit greffage. Aussi, le mélange de m-SWNT greffés et de sc-SWNT peut être considéré comme une source de sc-SWNT « purs ». Un tel mélange peut, de ce fait, être utilisé dans les

dispositifs électroniques et notamment dans la fabrication des transistors.

L'étape (c) du procédé selon la présente invention vise à utiliser le caractère sélectif et spécifique du greffage du dérivé de sel de diazonium sur les m-SWNT et les propriétés chimiques et/ou physiques différentielles causées par ledit greffage. L'étape (c) du procédé selon la présente invention peut
5
10 mettre en œuvre au moins une technique choisie parmi les techniques de séparation basées sur une affinité chimique, sur une filtration, sur une centrifugation, sur une électrophorèse et/ou sur une chromatographie.

Des procédés de séparation connus dans l'état de la technique et notamment le procédé décrit dans la demande de brevet JP 2007 031238 [12] utilisant le couplage de nanoparticules métalliques avec les entités aryle du dérivé de sel d'aryle diazonium greffé sur les nanotubes peuvent être également utilisés lors
15
20 de l'étape (c) du procédé de l'invention.

De même, on peut envisager, par un choix judicieux de la structure du sel de diazonium et incidemment de celle du dérivé de sel de diazonium mis en œuvre dans l'invention, d'avoir une structure qui
25 porte directement une charge utilisable en vue d'une séparation par chromatographie échangeuse d'ions ou qui porte un groupement G_1 capable de se complexer avec ou présentant une affinité pour un autre groupement G_2 , ledit groupement G_2 pouvant être greffé sur une
30 colonne.

Il est également possible, lors de l'étape de greffage, d'ajouter à la solution S₂ des espèces organiques monomériques, polymérisables par voie radicalaire et susceptibles de former un polymère en conditions radicalaires à partir des dérivés greffés sur les m-SWNT. Typiquement, il s'agit de molécules comportant au moins une liaison de type éthylénique. Suite à cette polymérisation, les nanotubes sans polymère i.e. les sc-SWNT peuvent être précipités.

Enfin, la partie expérimentale propose un procédé de séparation des m-SWNT greffés et des sc-SWNT. Ce procédé est basé sur une réduction par du dichlorure d'étain des NO₂ greffés sur les m-SWNT.

Préalablement à l'étape (a) du procédé selon l'invention et suite à leur préparation, les nanotubes de carbone peuvent subir un traitement notamment pour retirer les particules métalliques de catalyseur et le carbone utilisés lors de cette préparation. Ainsi, toute technique connue de l'homme du métier permettant une telle purification est utilisable dans le cadre de la présente invention.

A titre d'exemples de procédés de purification utilisables, le procédé ci-après permet d'obtenir des suspensions de nanotubes de carbone avec une bonne qualité voire supérieure aux suspensions préparées par les techniques de l'état de la technique. Ce procédé comprend un traitement du mélange de sc-SWNT et de m-SWNT à l'acide nitrique et une chromatographie d'exclusion de taille du mélange de sc-SWNT et de m-SWNT suite au traitement à l'acide nitrique. Il est

également possible d'appliquer un traitement ultrasonore avant, pendant et/ou après l'exposition à l'acide nitrique.

Plus particulièrement, le procédé de traitement des SWNT préalablement au procédé de séparation selon l'invention comprend les étapes successives consistant à :

i') mettre en contact une suspension d'un mélange de m-SWNT et de sc-SWNT avec une solution contenant de l'acide nitrique ;

ii') chauffer la solution obtenue à l'étape (i') puis la refroidir ;

iii') filtrer la solution obtenue à l'étape (ii') et mettre en suspension le filtrat dans une solution à pH basique ;

iv') filtrer la suspension obtenue à l'étape (iii') et mettre en suspension le filtrat dans une solution contenant un agent de dispersion tel que précédemment défini ;

v') soumettre la solution obtenue à l'étape (iv') à une chromatographie d'exclusion de taille.

La préparation des différentes suspensions mises en œuvre dans ce procédé et l'étape (ii') sont soumises à une agitation. Toute technique mécanique permettant la dispersion et la mise en suspension des nanotubes de carbone peut être utilisée à cet effet. A titre d'exemples de telles techniques, on peut citer une agitation manuelle, un traitement aux ultra-sons, une agitation mécanique ou une combinaison de telles techniques. Ces techniques peuvent nécessiter l'utilisation d'un agitateur magnétique et d'un barreau

aimanté, d'un bain à ultra-sons ou d'un agitateur mécanique à tiges, pales, hélices, etc. Ces techniques d'agitation mécanique en vue d'une dispersion peuvent durer de 1 à 30 min, notamment de 2 à 15 min. Il est également possible de chauffer, typiquement aux alentours de 80°C, le milieu. L'application de cycles de traitement ultrasonore et de chauffage, par exemple 5 à 20 cycles, de préférence 10, sur une période de 12 à 36 h, de préférence 24 h, permet d'obtenir des dispersions très satisfaisantes.

Lors de l'étape (i'), la solution contenant de l'acide nitrique comprend typiquement, comme solvant, un solvant protique tel que précédemment défini. L'acide nitrique est généralement présent dans cette solution en une quantité comprise entre 20 et 70%, notamment entre 30 et 60%, en particulier, entre 40 et 50% et, plus particulièrement, de l'ordre de 45% (i.e. $45\% \pm 3\%$). La suspension de nanotubes est avantageusement préparée dans une solution comprenant, comme solvant, un solvant protique tel que précédemment défini. De plus, la quantité de nanotubes dans cette solution est comprise entre 0,5 et 100 g/L, notamment entre 0,5 et 50 g/L et, en particulier, de l'ordre de 1 g/L de suspension (i.e. $1 \text{ g/L} \pm 0,5 \text{ g/L}$). Le rapport volumique (solution contenant de l'acide nitrique)/(suspension de nanotubes) est typiquement compris entre 10/0,1 et 10/10, notamment entre 10/0,5 et 10/5 et, en particulier, d'environ 10/1.

L'étape (ii') généralement consiste, tout d'abord, à porter au reflux le mélange de nanotubes et d'acide nitrique. Cette sous-étape dure typiquement 1 h

à 12 h, notamment de 2 h à 6 h et, en particulier, de l'ordre de 4 h (i.e. $4 \text{ h} \pm 30 \text{ min}$). Toute technique connue de l'homme du métier permettant de refroidir un liquide est utilisable pour refroidir le mélange après
5 cette sous-étape de chauffage. A titre d'exemples, on peut utiliser un bain de glace et/ou l'ajout d'une solution d'eau glacée.

Le mélange refroidi obtenu après l'étape (ii') est filtré par toute technique de filtration
10 connue de l'homme du métier et, notamment, en utilisant une membrane de filtration telle qu'une membrane de filtration en polypropylène hydrophile avantageusement de porosité de $0,45 \mu\text{m}$. La solution d'hydroxyde de sodium mise en œuvre à l'étape (iii') comprend, comme
15 solvant, un solvant protique tel que précédemment défini. La solution est de préférence tamponnée à un pH basique généralement supérieur à 8 et avantageusement à 10. Le tampon peut être réalisé avec différents sels tels que les hydroxydes et carbonates de sodium et de
20 potassium. Par exemple l'hydroxyde de sodium est présent dans cette solution en une quantité comprise entre $1 \cdot 10^{-2}$ et 10 g/L , notamment entre $1 \cdot 10^{-1}$ et 1 g/L et, en particulier, de l'ordre de $0,5 \text{ g/L}$ de solution (i.e. $0,5 \text{ g/L} \pm 0,1 \text{ g/L}$). L'étape (iii') peut être
25 répétée plusieurs fois et ce tant que le filtrat est gris.

L'étape (iv') consiste à mettre le dernier filtrat dans une solution contenant un agent de dispersion tel que précédemment défini. Cette solution
30 comprend en général, comme solvant, un solvant protique tel que précédemment défini. L'agent de dispersion est

présent dans cette solution en une quantité comprise entre 0,1 et 10%, notamment entre 0,5 et 7% et, en particulier, entre 1 et 4% en masse par rapport à la masse de cette solution. Préalablement, à la mise en œuvre de l'étape (v'), il est préférable que la solution contenant les nanotubes et l'agent de dispersion soit chauffée à une température supérieure à 40°C, notamment supérieure à 50°C et, en particulier, de l'ordre de 70°C (i.e. 70°C ± 10°C) et ce au moins deux fois, avantageusement trois fois.

Toute technique de chromatographie d'exclusion de taille connue de l'homme du métier et tout matériel adapté pour cette technique sont utilisables lors de l'étape (v') du procédé.

La présente invention concerne aussi un mélange de m-SWNT greffés et de sc-SWNT susceptible d'être obtenu suite à l'étape (b) d'un procédé tel que précédemment défini.

La présente invention concerne également un kit de séparation des m-SWNT et des sc-SWNT contenus dans un mélange.

Dans une première variante, un tel kit comprend notamment :

α) dans un premier compartiment, une solution contenant au moins un dérivé de sel de diazonium tel que précédemment défini,

β) dans un deuxième compartiment, une solution contenant au moins un agent susceptible d'arrêter la réaction, par greffage chimique

radicalaire, du dérivé de sel de diazonium sur les m-SWNT et les sc-SWNT.

Dans une seconde variante du kit selon l'invention, ce dernier comprend notamment :

5 α') dans un premier compartiment, un sel de diazonium tel que précédemment défini ou un de ses précurseurs tel que précédemment défini ;

β') dans un deuxième compartiment, un composé C choisi dans le groupe constitué par un acide
10 organique, un sulfoxyde, un alcool et un de leurs sels, tels que précédemment définis ;

γ') dans un troisième compartiment, une solution contenant au moins un agent susceptible
d'arrêter la réaction, par greffage chimique
15 radicalaire, du dérivé de sel de diazonium sur les m-SWNT et les sc-SWNT.

L'agent susceptible d'arrêter la réaction, par greffage chimique radicalaire, du dérivé de sel de diazonium est avantageusement choisi parmi les
20 modificateurs de pH et les agents complexant ou réagissant avec le dérivé de sel de diazonium tels que le naphthol éventuellement substitué.

Les deux variantes de kit selon l'invention
25 peuvent comprendre au moins un autre compartiment dans lequel se trouvera au moins un élément choisi dans le groupe constitué par un mélange de m-SWNT et de sc-SWNT, un agent de dispersion, une solution utilisable pour purifier le mélange de m-SWNT et de sc-SWNT
30 préalablement au procédé selon l'invention, une solution permettant de transformer le précurseur de sel

de diazonium en sel de diazonium et une solution utilisable lors d'au moins une étape du procédé selon l'invention.

5 D'autres caractéristiques et avantages de la présente invention apparaîtront encore à l'homme du métier à la lecture des exemples ci-dessous donnés à titre illustratif et non limitatif, en référence aux figures annexées.

10

BRÈVE DESCRIPTION DES DESSINS

La figure 1 présente l'évolution de la réaction des SWNT (Nanoledge, 18 mg/L) avec du BrBDT dans une solution aqueuse à 2% de F127 à 27°C. Lignes
15 fines : Spectres enregistrés à 15 sec, 7 min, 14 min, 21 min et 28 min après le mélange. Ligne épaisse : ligne de base de la réaction complète.

La figure 2 présente la détermination des hauteurs des pics pour m- and sc-SWNT à 688 et 940 nm
20 respectivement (marqués par des flèches) à partir des spectres corrigés par la ligne de base de la réaction complète, dans la réaction des SWNT (Nanoledge, 22 mg/L) avec le dérivé de sel de diazonium (100 µM) obtenu à partir de sel de nitrobenzènediazonium et de
25 diméthylsulfoxyde dans une solution aqueuse à 2% de F127 à 27°C.

La figure 3 présente la détermination de la sélectivité M vs SC dans la réaction du BrBDT (5 mM) avec les SWNT (57 mg/L) dans une solution aqueuse à 2%
30 de F127. La hauteur relative du pic à 940 nm (sc-SWNT) est représentée en fonction de la hauteur relative du

pic à 688 nm (m-SWNT). La sélectivité est définie comme l'inverse de la pente (2,8 dans le cas présent).

La figure 4 présente l'arrêt de la réaction et la récupération des SWNT fonctionnalisés. La hauteur relative du pic de m-SWNT (*) et de sc-SWNT (o) est représentée en fonction du temps, durant la réaction de SWNTs (18 mg/L) avec le BrBDT (1 mM) dans une solution aqueuse à 2% de F127 (800 µL). Après 45 min (ligne pointillée), 80 µL d'une solution à 50 mM de 2-naphtol est ajoutée, puis 2,4 ml d'éthanol. La solution est filtrée et le résidu mis en suspension dans 800 µL d'une solution aqueuse à 2% de F127 (hauteurs relatives des pics marquées par un carré).

La figure 5 présente une comparaison de la sélectivité M vs Sc dans la réaction de SWNT avec un sel de diazonium ou un dérivé de sel de diazonium. La hauteur relative du pic à 940 nm est représentée en fonction de la hauteur relative du pic à 688 nm. A la Figure 5A, les SWNTs (21 mg/L) sont incubés soit avec 100 µM de NO₂BDT (□), soit avec 100 µM de NO₂BDT pré-incubé avec 50mM d'acide trifluoroacétique pendant 1, 10 ou 30 min (*, ●, o respectivement). A la Figure 5B, les SWNTs (12 mg/L) sont incubés soit avec 5 mM de BrBDT (◇), soit avec 5 mM de BrBDT en présence de 500 mM d'acétate d'ammonium (*).

La figure 6 présente une représentation sous forme d'histogrammes de la sélectivité M vs Sc dans la réaction de SWNT avec soit des sels de diazonium (rectangles gris), soit des dérivés de sel de diazonium (rectangles noirs). Les SWNT ont réagi dans une solution aqueuse à 2% de F127, soit avec un sel de

diazonium seul, soit avec un sel de diazonium et un composé acide, avec ou sans incubation, comme décrit dans les colonnes 1 à 5 du Tableau 1. La sélectivité est calculée comme décrit à la Figure 3, avec les paramètres d'ajustement à la ligne tels que donnés dans les colonnes 7 et 8 du Tableau 1 ci-après.

La figure 7 présente la séparation des m-SWNT et des sc-SWNT. Les Figures 7A et 7B sont les spectres d'absorption (absorption en fonction de la longueur d'ondes en nm) des fractions de SWNT après l'enrichissement en sc-SWNT : surnageant (Figure 7A) et culot (Figure 7B). Les lignes de base pour les pics de m-SWNT (600-700 nm) et de sc-SWNT (750-1200 nm) sont représentées en lignes discontinues. La Figure 7C présente les pics d'absorption des SWNT en fonction de l'énergie de la lumière incidente (eV) pour les fractions surnageant (ligne discontinue) et le culot (ligne pleine). Obtenue à partir des spectres des Figures 7A et 7B, la ligne de base est soustraite du spectre des pics et la courbe obtenue est représentée en fonction de l'énergie de la lumière incidente. L'aire sous la courbe est calculée pour chaque pic et les courbes sont renormalisées par l'aire du pic de m-SWNT (1,7-2,05 eV). Les rapports des pics sc-SWNT/m-SWNT sont de 40 et 64 pour le surnageant et le culot respectivement.

EXPOSÉ DÉTAILLÉ DE MODES DE RÉALISATION PARTICULIERS

1. Préparation des solutions de SWNT.

Les nanotubes de carbone monoparoi (SWNT) sont purifiés par traitement à l'acide nitrique pour

retirer les particules métalliques de catalyseur et le carbone amorphe, puis par chromatographie d'exclusion de taille pour retirer les particules de carbone amorphe restantes. Cent mg de SWNT bruts (achetés à
5 Nanoledge, France) sont suspendus dans 10 mL d'eau pure par traitement au bain à ultrasons (80 W, 45 kHz, puissance maximale) pendant 30 min. La suspension est diluée dans un mélange de 70 mL d'acide nitrique concentré à 65% et de 30 mL d'eau pure. L'ensemble est
10 porté au reflux pendant 4 h sous agitation magnétique. La suspension a alors été refroidie dans un bain de glace, diluée par l'addition de 110 mL d'eau pure glacée puis filtrée sous vide sur une membrane de filtration en polypropylène hydrophile de porosité
15 0,45 µm (membranes PALL, USA). Le résidu de filtration est remis en suspension dans une solution d'hydroxyde de sodium (100 mg de NaOH dans 200 mL d'eau pure) par un traitement de 2 min au bain à ultrasons (mêmes conditions que ci-dessus), puis filtré à nouveau (mêmes
20 conditions que ci-dessus). Le résidu est rincé avec la solution d'hydroxyde de sodium tant que le filtrat est gris. Puis il est rincé avec un peu d'eau pure et stocké humide dans un récipient fermé.

Un quart du résidu noir est mis en
25 suspension dans 20 mL de solution de poloxamer F127 (2% en masse dans l'eau pure), et traité par 3 cycles de chauffage à 70°C suivis de 10 min au bain à ultrasons. La solution est alors purifiée par chromatographie d'exclusion de taille sur une colonne Sephacryl S400
30 (GE Healthcare, France) de 4 cm de diamètre et 2,5 cm de hauteur. Les SWNT sont élués avec une solution de

F127 à 2% dans l'eau pure chauffée à 50°C. Les fractions du premier pic sombre sont rassemblées et utilisées comme solution stock de SWNT.

La concentration et la pureté des solutions de SWNT sont testées par spectroscopie d'absorption. La concentration est déterminée par le coefficient d'absorption massique ϵ (940 nm) = 19,1 L.g⁻¹.cm⁻¹. La pureté est estimée d'après le rapport de la hauteur du pic à 940 nm (déterminée selon le protocole décrit dans le paragraphe suivant) et l'absorbance à 940 nm. Ce rapport est supérieur ou égal à 0,4 pour une bonne pureté.

Certains nanotubes ont subi un prétraitement. Celui-ci consiste à soumettre les nanotubes de carbone aux ultrasons en solution dans l'acide nitrique concentré. Il a pu être effectué sur les SWNT avant et après la purification. La concentration de l'acide nitrique a varié de 30% à 65% dans l'eau. La durée optimale de l'exposition aux ultrasons dépend de la puissance du bain à ultrasons utilisée et de la concentration de l'acide nitrique. L'exemple suivant donne des conditions typiques :

Des SWNT bruts (9,4 mg, source Nanoledge, diamètres 1.2-1.4nm) ont été dissous dans 10 mL d'acide nitrique concentré (65% dans l'eau) puis placés dans un bain à ultrasons (80W, 45kHz, puissance maximale) durant 20 minutes. Le traitement peut être activé par l'ajout de paille de fer (20mg), la paille de fer est alors retirée après l'exposition aux ultrasons à l'aide d'un barreau magnétique. De l'eau distillée (15 mL) a alors été ajoutée et la suspension filtrée sous vide

sur un filtre de PTFE (polytétrafluoréthylène) de porosité 0,2 µm préalablement mouillé à l'éthanol. Le résidu a été rincé trois fois avec 20 mL d'eau distillée et le filtre noir conservé humide. Les
5 nanotubes ont ensuite été traités au reflux dans l'acide nitrique et une chromatographie d'exclusion a été réalisée.

2. Suivi par spectroscopie d'absorption de 10 la réaction des SWNT avec le dérivé de sel de diazonium

Les sels de diazonium utilisés sont le tétrafluoroborate de nitrobenzènediazonium (NO₂BDT), le tétrafluoroborate de bromobenzènediazonium (BrBDT) et le tétrafluoroborate de méthoxybenzènediazonium
15 (MeOBDT). Les acides utilisés pour former un dérivé de sel de diazonium sont l'acide acétique, l'acétate d'ammonium, l'acide trifluoroacétique, l'acide paratoluènesulfonique, l'acide lactique, l'acide propylphosphonique, l'acide oxalique. Le
20 diméthylsulfoxyde (DMSO) a été employé à titre de sulfoxyde et le méthanol et l'éthanol à titre d'alcool. Les composés témoins sont l'acide chlorhydrique et l'hydrogénocarbonate de sodium.

La réaction des SWNT avec le diazonium est
25 suivie dans une cuve en quartz par spectroscopie d'absorption, pour des longueurs d'onde entre 320 et 1250 nm.

Le sel de diazonium est dissous dans de l'eau pure à une concentration 10 fois supérieure à la
30 concentration souhaitée. L'acide, le sulfoxyde ou l'alcool sont ajoutés en excès d'au moins 50 et la

solution est laissée pour une préincubation de 10 min à température ambiante pour permettre la formation complète du dérivé de sel de diazonium. Enfin, 80 μ L de cette solution sont ajoutés dans la cuve en quartz à 5 720 μ L de solution de SWNT dans F127 2% dans l'eau pure (habituellement 24 mg/L de SWNT, soit 2 mM d'atomes de carbone de SWNT). Les spectres d'absorption de la solution sont enregistrés pendant 2 h.

Dans une expérience de contrôle, un 10 échantillon de solution de SWNT est mis en contact avec une grande quantité de tétrafluoroborate de nitrobenzènediazonium jusqu'à ce que les pics caractéristiques des SWNT disparaissent du spectre d'absorption. La réaction est stoppée par ajout de 15 naphthol (80 μ L d'une solution de naphthol à 50 mM dans une solution aqueuse de F127 à 2%) et incubée 10 min. La solution est ensuite versée dans 10 mL d'éthanol pour précipiter les SWNT, filtrée sous vide sur membrane de polytétrafluoroéthylène de porosité 0,2 μ m 20 et rincée à l'éthanol et à l'eau pure. Le résidu est repris dans 800 μ L de solution aqueuse de F127 à 2% et traité au bain à ultrasons (80 W, 10 min). Le spectre d'absorption de ces SWNT après réaction complète est ensuite utilisé comme « spectre de fond » des SWNT et 25 déduit des spectres pour la mesure de la hauteur des pics.

La hauteur des pics est déterminée à partir des spectres dont le spectre de fond des SWNT était déduit. Une ligne de base tangente à cette courbe aux 30 points bas adjacents au pic à mesurer est tracée, comme montré à la figure 2 pour tenir compte de la dérive du

fond au cours de la réaction. La hauteur du pic est mesurée comme la différence entre la courbe et la ligne tangente à la longueur d'onde d'absorption maximale (940 nm pour les semi-conducteurs, 688 nm pour les
5 métalliques), la hauteur du pic relative à un temps t étant la hauteur du pic à t divisée par la hauteur du pic initiale.

La sélectivité de la réaction est définie sur le graphe de la hauteur relative du pic des semi-
10 conducteurs (à 940 nm) tracée en fonction de la hauteur relative du pic des métalliques (à 688 nm), comme montré à la figure 3. Ce graphe donne une droite indépendante de la concentration en SWNT et en diazonium et dont l'inverse de la pente est la
15 sélectivité. Elle va de 2 à 4 dans le cas de la réaction de tétrafluoroborate d'aryl diazonium avec les SWNT (MeOBDT, BRBDT, NO₂BDT).

La réaction peut être arrêtée par l'addition d'un excès de naphtol (typiquement 100 μ l
20 d'une solution de naphtol à 50 mM avec 2% de F127 dans de l'eau) et le sel de diazonium et le dérivé de sel de diazonium sont éliminés par précipitation des SWNT par ajout de 2 volumes d'éthanol et filtration sous vide. La hauteur relative des pics est conservée après la
25 réaction d'arrêt et la filtration (figure 4, données encadrées par des carrés).

3. Sélectivité de la réaction des SWNT avec les dérivés de sels de diazonium.

30 Comparant la réaction du sel de diazonium à celle des dérivés de sel de diazonium correspondant

avec les SWNT, la sélectivité M vs SC change radicalement, comme montré à la figure 5. Les tracés de la figure 5 montrent une diminution dans le pic sc-SWNT comme fonction de la diminution dans le pic m-SWNT. Sur le graphe A, la réaction de NO₂BDT (□) est comparée avec la réaction du dérivé de sel de diazonium obtenu à partir d'acide trifluoroacétique et de nitrobenzènediazonium (*, ● et ○), la sélectivité étant améliorée d'un facteur 3 dans le cas du dérivé de sel de diazonium. Sur le graphe B, la réaction de BrBDT (◇) est comparée à la réaction du dérivé de sel de diazonium obtenu à partir d'acide acétique et de bromobenzènediazonium (*) avec la même amélioration de la sélectivité.

Une série de composés acides a été testée et les sélectivités mesurées sont reportées dans le Tableau 1 ci-après et à la figure 6. Comparée à la réactivité des sels de diazonium, la sélectivité des dérivés de sels de diazonium envers les m-SWNT est augmentée d'un facteur 2 à 4, ce qui permet une séparation sélective.

Les SWNT ayant subi un prétraitement présentent une sélectivité de 6,6 et 8,4 (sans ou avec activation par la paille de fer respectivement) après réaction avec Br-BDT 2 mM + acétate d'ammonium 500 mM.

Tableau 1

1	2	3	4	5	6	7	8	
Composé utilisé pour la préparation du dérivé	Composé Diazonium	Incuba-tion (min)	Concentra-tion Diazonium (mM)	Concentra-tion NT (mg/l)	Sélectivité	Paramètres d'ajustement de la courbe		
						Nombre de points ajustés	Coefficient de corrélation R	
-	BrBDT		1	21	2,86	11	0,997	
			2	21	2,96	6	0,996	
			5	5	3,48	6	0,994	
			5	10	3,43	6	0,994	
			5	15	3,25	7	0,997	
			5	21	3,18	7	0,997	
			10	21	3,16	7	0,993	
			10	21	3,06	6	0,997	
			Moyenne :					
					3,2 ± 0,2			
Acétate d'ammonium 0,5M	BrBDT	-	1	21	7,49	29	0,979	
			2	21	8,31	16	0,991	
			5	5	8,11	8	0,93	
			5	10	9,64	9	0,98	
			5	21	7,63	26	0,97	
			10	21	8,51	10	0,996	
			Moyenne :					
					8,3 ± 0,8			
Ethanol 1%	BrBDT	3'	2	14	6.3	43	0,990	
-	NO ₂ BDT	-	0,1	21	3,83	14	0,994	
			0,5	21	3,62	5	0,994	
			Moyenne :					
					3,7 ± 0,2			
HCl 50mM	NO ₂ BDT	30'	0,1	13	3,8	29	0,96	
NaHCO ₃ 50mM	NO ₂ BDT	10'	0,1	13	3,9	12		
MeOH 10%	NO ₂ BDT	-	0,1	18	11,7	25		

Acétate d'ammonium 0,5M	NO ₂ BDT	-	0,1	21	7,1	8	0,95
			0,2	21	15,6	8	0,97
			0,2	10	11,6	8	0,93
			1	10	12,7	3	0,81
			Moyenne:		12 ± 3		
Acide acétique 0,43M	NO ₂ BDT	-	0,1	21	9,5	29	0,97
Acide oxalique 50mM	NO ₂ BDT	10'	0,1	13	6,4	60	0,96
Acide lactique 0,37M	NO ₂ BDT	-	0,1	21	12,2	30	0,97
			0,1	21	11,8	30	0,98
			0,1	13	7,16	50	0,88
			Moyenne:		10 ± 3		
CF ₃ COOH 50mM	NO ₂ BDT	10'	0,1	13	10,8	19	0,92
		20'	0,1	13	7,0	10	0,88
		1'	0,1	21	10,4	20	0,95
		10'	0,1	21	11,0	30	0,92
		30'	0,1	21	8,8	20	0,97
		10'	0,1	52	6,7	7	0,990
Moyenne:		8,9 ± 1,8					
Paratoluène 0,1M	NO ₂ BDT	-	0,05	21	6,6	30	0,87
Acide sulfonique 0,2M	NO ₂ BDT	10'	0,1	21	7	25	0,8
Acide méthoxyacétique 0,5M	NO ₂ BDT	10'	0,1	21	7,9	30	0,97
Diméthylsulfoxyde 0,35M + HCl 0,12M	NO ₂ BDT	30'	0,1	21	12,8	60	0,96
Acide Propylphosphonique 40mM	NO ₂ BDT	15'	0,1	24	7,4	30	0,98

4. Préparation et séparation des SWNT métalliques et semi-conducteurs

Une solution de tétrafluoroborate de nitrobenzènediazonium à 1 mM et d'acide trifluoroacétique à 0,5 M et de F127 2% dans l'eau pure est préparée et incubée à température ambiante pendant 10 min. 1,9 mL de ce mélange est ajouté à 17 mL de solution aqueuse de SWNT à 24 mg/L et F127 2% et l'ensemble est maintenu sous agitation magnétique pendant une heure à l'ambiante. Deux mL de solution aqueuse de naphthol à 50 mM et de F127 2% sont ajoutés et, après 10 min d'incubation, le mélange est précipité par ajout de 40 mL d'éthanol, filtré sous vide (filtre de tétrafluoroéthylène de porosité 0,45 μm). Le résidu est rincé à l'éthanol et à l'eau pure.

La moitié du résidu est dissoute dans 10 mL de solution d'acide chlorhydrique concentré (35%) par traitement au bain à ultrasons pendant 10 min (80 W, 45 kHz). Le mélange est porté à ébullition, 20 mg de dichlorure d'étain (II) sont ajoutés et le reflux maintenu pendant 2 h. Le mélange est refroidi sur bain de glace et hydrolysé par ajout d'une solution de 4 g d'hydroxyde de sodium dans 10 mL d'eau. Vingt mL d'éthanol sont ajoutés pour précipiter les SWNT et l'ensemble filtré sous vide sur filtre de polytétrafluoroéthylène de porosité 0,2 μm puis rincé à l'éthanol et à l'eau.

Le résidu est dissous dans 10 mL de solution aqueuse de F127 à 2% au bain à ultrasons. La suspension est alors centrifugée pendant 20 min à 1000 g. Le surnageant est séparé et le culot rincé deux

fois avec une solution aqueuse de F127 à 2%. Le culot rincé est dissous dans 10 mL de cette solution et les spectres d'absorption du surnageant et du culot sont mesurés et comparés (figure 7).

5 Comme montré à partir des pics et suite à la soustraction du spectre de fond, le surnageant s'est enrichi en m-SWNT et le culot en sc-SWNT. En effet, le rapport pic sc-SWNT/ pic m-SWNT est de 40 dans le surnageant et de 64 dans le culot.

10 Grâce à la réactivité sélective des dérivés de sels de diazonium avec les m-SWNT plutôt qu'avec les sc-SWNT, une fraction enrichie en sc-SWNT peut être isolée.

RÉFÉRENCES

- [1] Marquardt CW, Dehm S, Vijayaraghavan A, Blatt S, Hennrich F, Krupke R: « Reversible metal-insulator transitions in metallic single-walled carbon nanotubes » *Nano Lett.* 2008, **8**:2767-2772.
- [2] Arnold MS, Green AA, Hulvat JF, Stupp SI, Hersam MC: « Sorting carbon nanotubes by electronic structure using density differentiation » *Nature Nanotechnology* 2006, **1**:60-65.
- [3] Demande internationale WO 2003/084869 (W.M. Rice University) « Method for separating single-wall carbon nanotubes and compositions thereof » publiée le 16 octobre 2003.
- [4] Demande de brevet US 2006/0223068 « Sorting of carbon nanotubes through selective DNA delamination of DNA/carbon nanotube hybrid structures » publiée le 5 octobre 2006.
- [5] Demande internationale WO 2004/048256 (Du Pont de Nemours Co) « Separation of carbon nanotubes dispersed by nucleic acids » publiée le 10 juin 2004.
- [6] Demande internationale WO 2006/013788 (University of Tsukuba) « Method of carbon nanotube separation, dispersion liquid and carbon nanotube

obtained by the separation method » publiée le
9 février 2006.

[7] Demande internationale WO 2005/030640
5 (Intel Corporation) « Carbon nanotube structure-
selective separation and surface fixation » publiée le
7 avril 2005.

[8] Demande internationale WO 2005/041227
10 (Intel Corporation) « Method of sorting carbon
nanotubes » publiée le 6 mai 2005.

[9] Demande de brevet US 2005/0255031
« Method for selectively separating semiconductive
15 carbon nanotubes » publiée le 17 novembre 2005.

[10] Demande internationale US 2007/0258880
(Japan Science and Technology Agency) « Carbon nanotube
structure-selective separation and surface fixation »
20 publiée le 8 novembre 2007.

[11] Menard-Moyon C, Izard N, Doris E,
Mioskowski C, « Separation of semiconducting from
metallic carbon nanotubes by selective
25 functionalization with azomethine ylides », *Journal of
the American Chemical Society* 2006, **128**:6552-6553.

[12] Demande de brevet JP 2007 031238 (Sony
Corporation) « Method for separation of metallic carbon
30 nanotubes, method for producing thin film of
semiconducting carbon nanotube, thin-film transistor

and its production method, electronic element, and method of producing the element » publiée le 8 février 2007.

5 [13] Demande internationale WO 2004/043857 « Manipulation of derivatized carbon nanotubes » publiée le 27 mai 2004.

[14] Lyskawa J, Belanger D: « Direct
10 modification of a gold electrode with aminophenyl groups by electrochemical reduction of in situ generated aminophenyl monodiazonium cations » *Chem. Mater.* 2006, **18**: 4755-4763.

15 [15] Gomberg WE, Bachmann J: « The synthesis of biaryl compounds by means of the diazo reaction » *Am. Chem. Soc.* 1924, 46: 2339-2343.

[16] Demande internationale WO 03/006725
20 (Universities Space Research Associat.) « Manipulation of derivatized carbon nanotubes » publiée le 23 janvier 2003.

REVENDICATIONS

1) Procédé de séparation des nanotubes de carbone à une seule couche de graphène métalliques (m-SWNT) et des nanotubes à une seule couche de graphène semi-conducteurs (sc-SWNT) comprenant une étape de greffage d'un dérivé de sel de diazonium sur un mélange de m-SWNT et de sc-SWNT de façon à obtenir un mélange de m-SWNT greffés et de sc-SWNT non-greffés, moyennant quoi les m-SWNT greffés et les sc-SWNT non-greffés se séparent du fait de propriétés chimiques et/ou physiques différentielles causées par ledit greffage.

2) Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit greffage est un greffage chimique radicalaire.

3) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que lesdits nanotubes présentent une longueur comprise entre 10 nm et 400 μm et un diamètre compris entre 0,2 et 6 nm.

4) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que ledit dérivé de sel de diazonium est obtenu par réaction d'un sel de diazonium avec un composé C choisi dans le groupe constitué par un acide organique, un sulfoxyde, un alcool et un de leurs sels.

5) Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que ledit acide organique est choisi

dans le groupe constitué par un acide carboxylique, un acide phosphonique et un acide sulfonique.

6) Procédé selon l'une quelconque des revendications 4 ou 5, caractérisé en ce que ledit sel de diazonium est un sel d'aryle diazonium.

7) Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que ledit sel d'aryle diazonium est de formule (I) :



dans laquelle :

- A représente un anion monovalent et
- R₆ représente un groupe aryle.

8) Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que ledit groupe aryle est un groupe aromatique ou hétéroaromatique, mono- ou polycyclique, éventuellement substitué, ayant de 6 à 20 atomes de carbone, notamment de 6 à 14 atomes de carbone, en particulier, de 6 à 8 atomes de carbone.

9) Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 ou 8, caractérisé en ce que A est choisi parmi les halogénures, les halogénoborates, les perchlorates, les sulfonates, les alcoolates et les carboxylates.

10) Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 9, caractérisé en ce que ladite réaction par greffage chimique radicalaire consiste à

soumettre, en présence desdits nanotubes de carbone, le dérivé de sel de diazonium à des conditions non électrochimiques permettant la formation d'au moins une entité radicalaire à partir dudit dérivé.

5

11) Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que lesdites conditions non électrochimiques sont choisies dans le groupe constitué par les conditions thermiques, cinétiques, 10 chimiques, photochimiques, radiochimiques et leurs combinaisons.

12) Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il 15 comprend les étapes successives consistant à :

a) mettre une solution S_3 comprenant un mélange de m-SWNT et de sc-SWNT au contact d'au moins un ester de diazonium ;

b) greffer, par greffage chimique 20 radicalaire, ledit dérivé de sel de diazonium sur ledit mélange de m-SWNT et de sc-SWNT selon l'étape de greffage telle que définie à l'une quelconque des revendications 10 ou 11, de façon à obtenir un mélange de m-SWNT greffés et de sc-SWNT non-greffés ;

25 c) éventuellement, purifier les m-SWNT greffés et/ou les sc-SWNT non-greffés sur la base des propriétés chimiques et/ou physiques différentielles causées par ledit greffage.

30 13) Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que, préalablement à ladite étape

(a), les SWNT subissent un traitement comprenant les étapes successives consistant à :

5 i') mettre en contact une suspension d'un mélange de m-SWNT et de sc-SWNT avec une solution contenant de l'acide nitrique ;

ii') chauffer la solution obtenue à l'étape (i') puis la refroidir ;

10 iii') filtrer la solution obtenue à l'étape (ii') et mettre en suspension le filtrat dans une solution à pH basique ;

iv') filtrer la suspension obtenue à l'étape (iii') et mettre en suspension le filtrat dans une solution contenant un agent de dispersion tel que précédemment défini ;

15 v') soumettre la solution obtenue à l'étape (iv') à une chromatographie d'exclusion de taille.

14) Procédé selon l'une quelconque des revendications 12 ou 13, caractérisé en ce que ladite solution S_3 contient, en tant que solvant, un solvant protique.

15) Procédé selon l'une quelconque des revendications 12 à 14, caractérisé en ce que ladite solution S_3 comprend en outre un agent de dispersion.

16) Procédé selon l'une quelconque des revendications 12 à 15, caractérisé en ce que ladite étape (c) met en œuvre au moins une technique choisie parmi les techniques de séparation basées sur une affinité chimique, sur une filtration, sur une

centrifugation, sur une électrophorèse et/ou sur une chromatographie.

17) Mélange de m-SWNT greffés et de sc-SWNT susceptible d'être obtenu suite à l'étape (b) telle que définie à la revendication 12.

18) Kit de séparation des m-SWNT et des sc-SWNT contenus dans un mélange comprenant :

10 α) dans un premier compartiment, une solution contenant au moins un dérivé de sel de diazonium tel que défini à la revendication 4,

β) dans un deuxième compartiment, une solution contenant au moins un agent susceptible d'arrêter la réaction, par greffage chimique radicalaire, du dérivé de sel de diazonium sur les m-SWNT et les sc-SWNT.

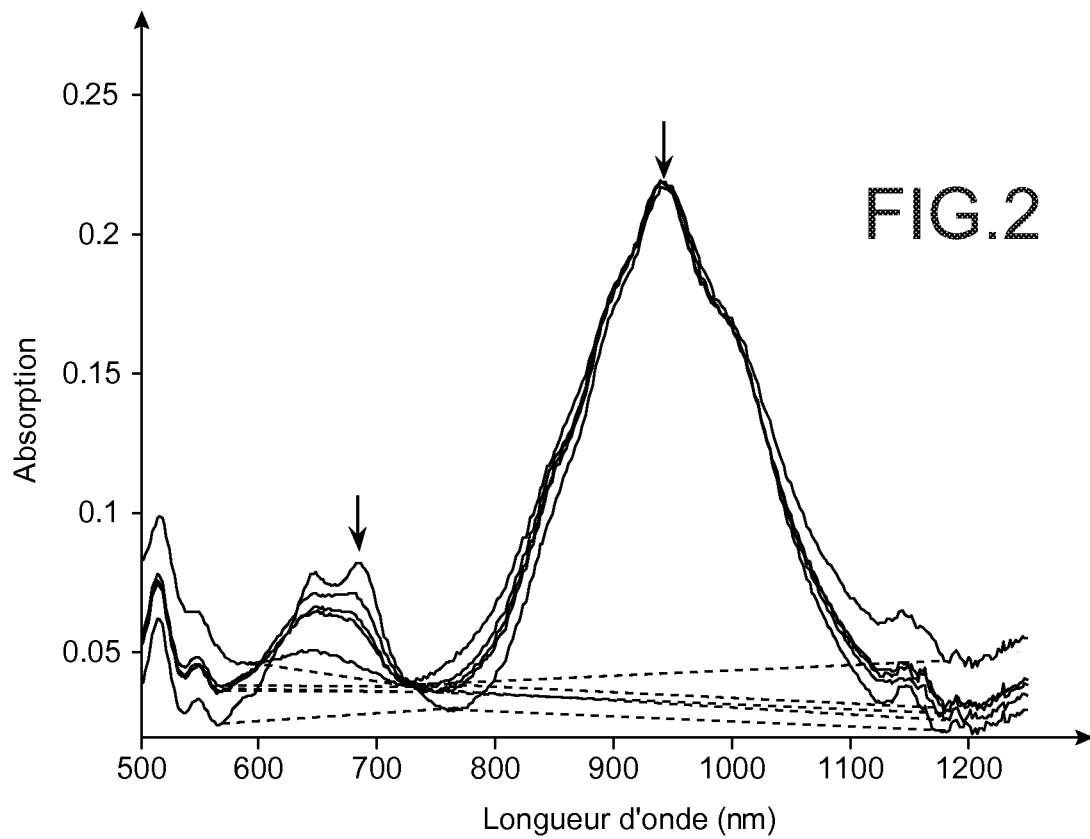
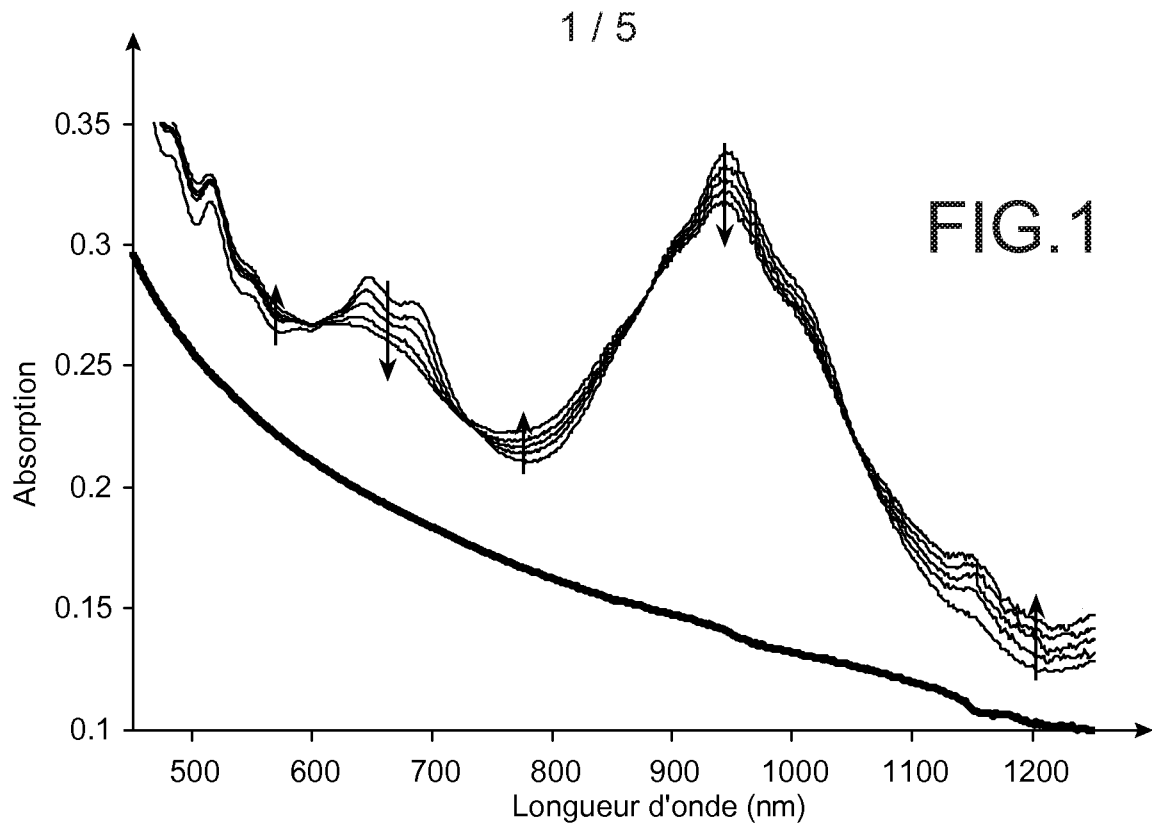
19) Kit de séparation des m-SWNT et des sc-SWNT contenus dans un mélange comprenant :

α') dans un premier compartiment, un sel de diazonium tel que défini à l'une quelconque des revendications 6 à 9, ou un de ses précurseurs ;

25 β') dans un deuxième compartiment, un composé C choisi dans le groupe constitué par un acide organique, un sulfoxyde, un alcool et un de leurs sels ;

γ') dans un troisième compartiment, une solution contenant au moins un agent susceptible d'arrêter la réaction, par greffage chimique

radicalaire, du dérivé de sel de diazonium sur les m-SWNT et les sc-SWNT.



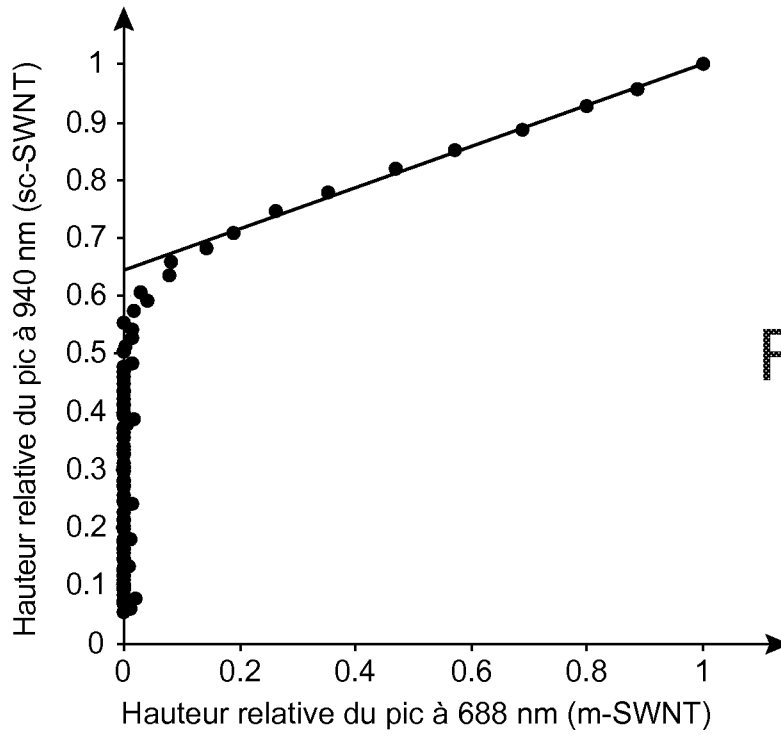


FIG.3

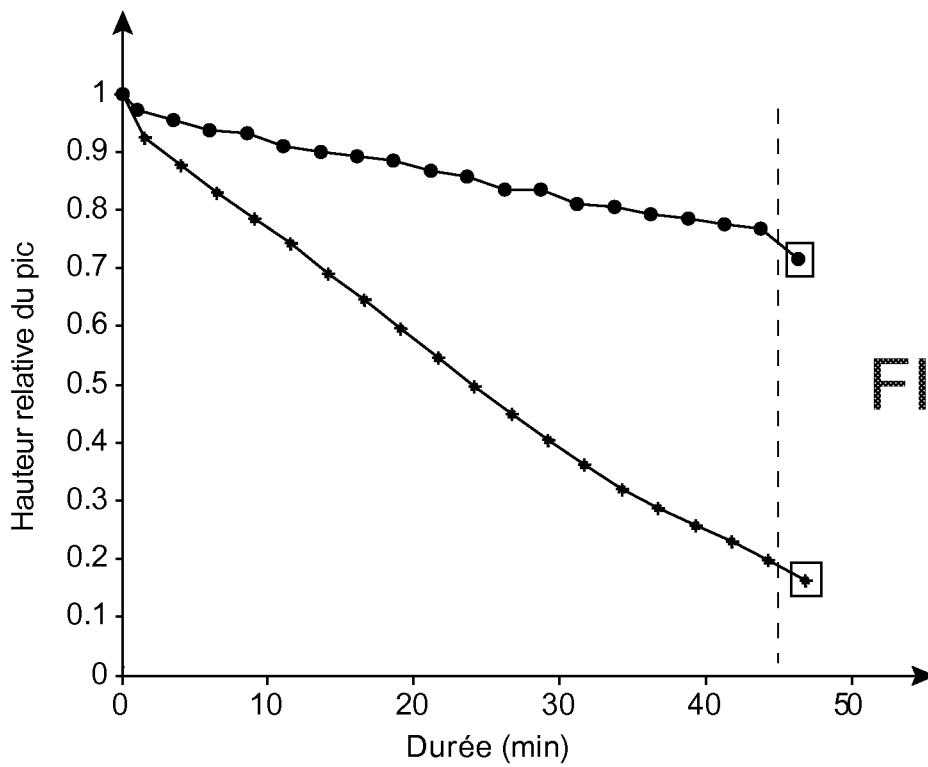
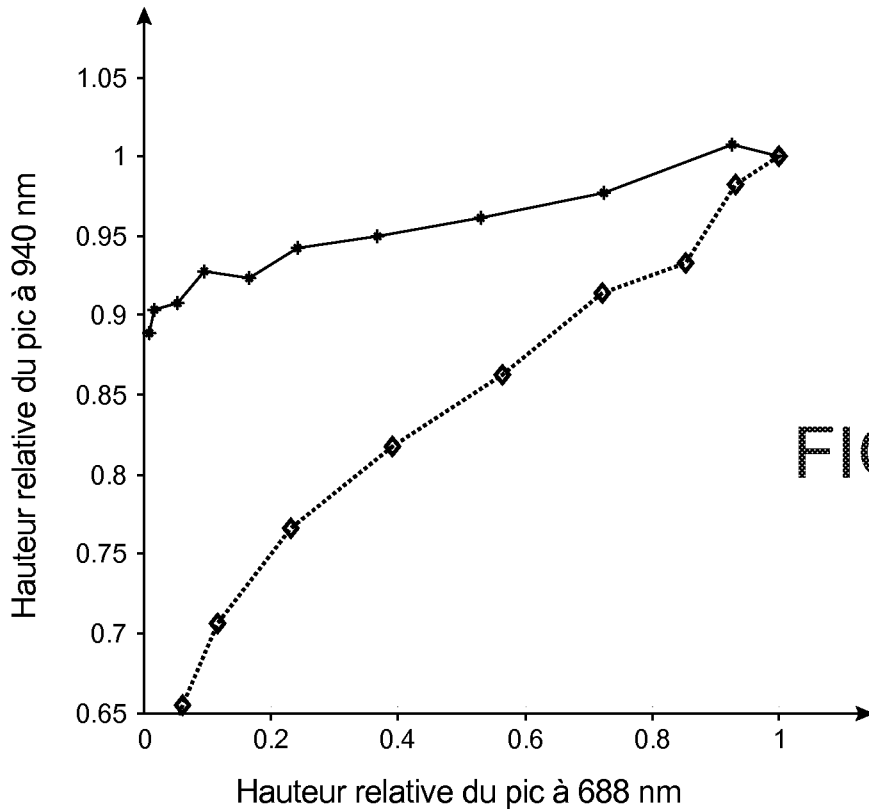
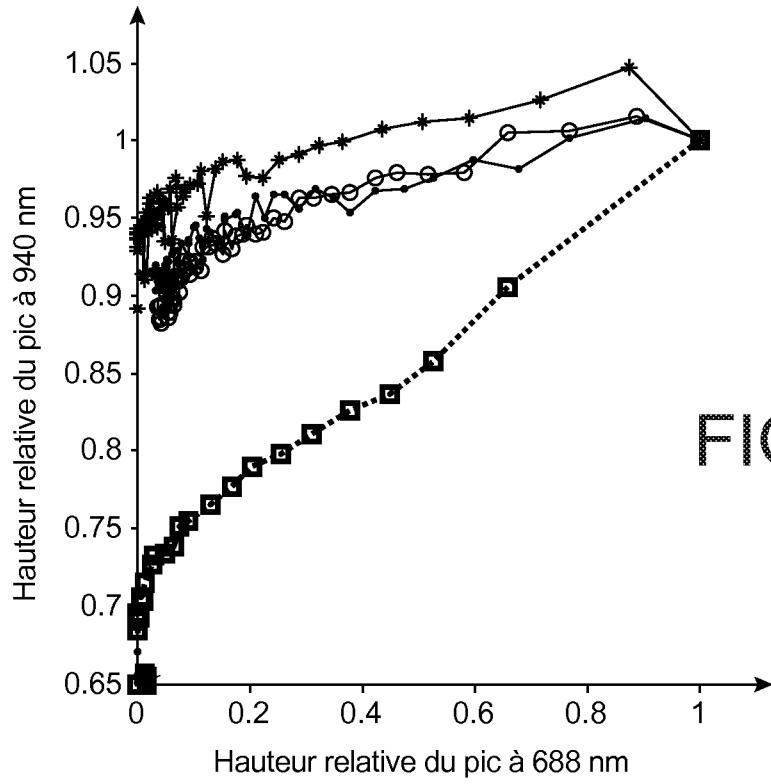


FIG.4

3 / 5



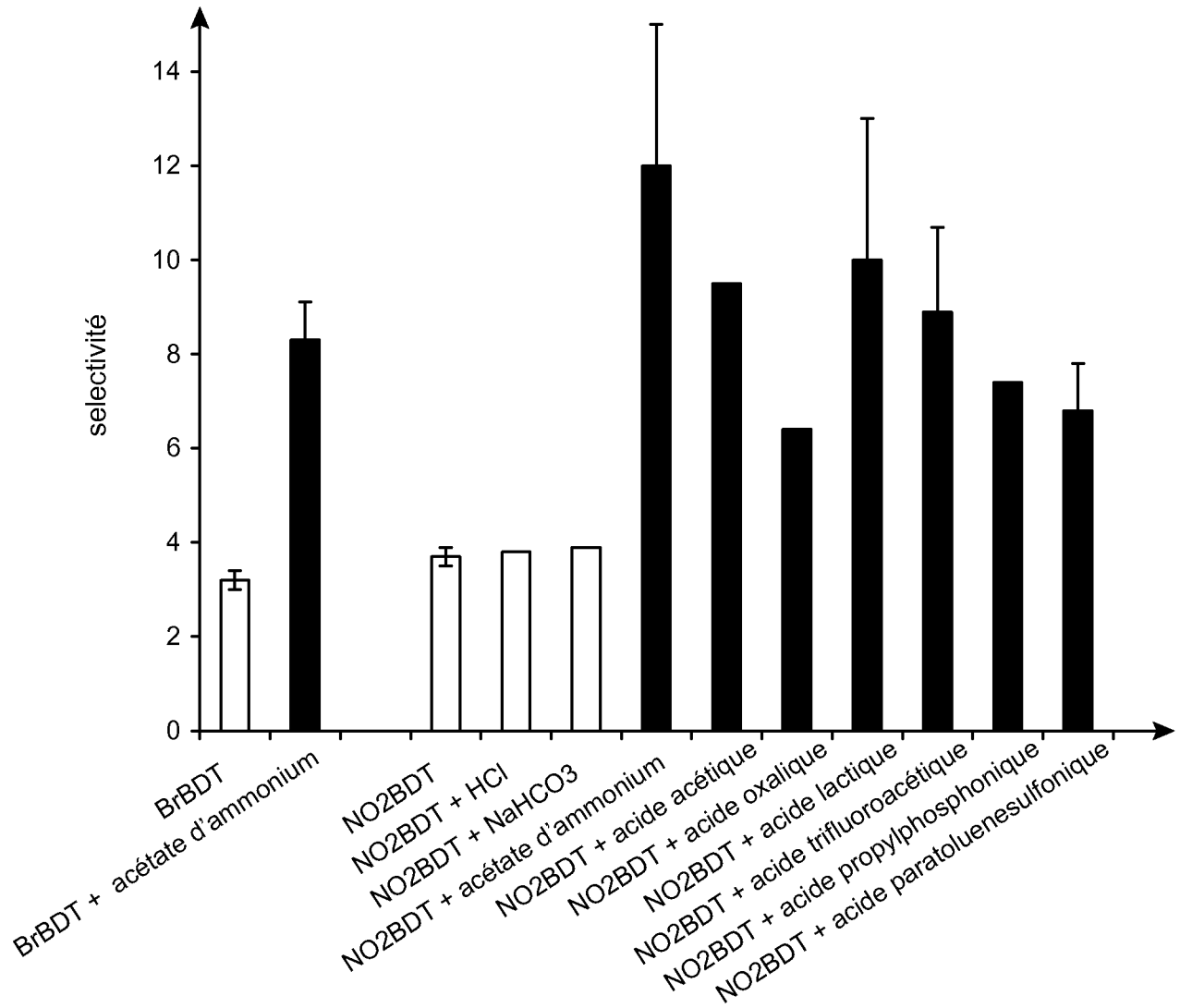


FIG.6

5 / 5

