

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

UNIVERSITE BADJI MOKHTAR  
BADJI MOKHTAR UNIVERSITY



جامعة باجي مختار عنابة  
Année 2013

Faculté des Sciences  
Département de Physique

**THESE**

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de

**DOCTORAT**

**Synthèse de Nanotubes de Carbone « NTCs » par CVD :  
Purification et caractérisation**

**Option : Science des Matériaux**

Par

**Ouanassa GUELLATI**

**Directeur de thèse :** Mohamed GUERIOUNE Pr. Univ. Badji Mokhtar – Annaba  
**Co-directeur de thèse :** Zineb MEKHALIF Pr. Univ. Namur – Belgique

**Devant le jury**

<b>Président:</b>	<b>Abdelaziz DOGHMANE</b>	<b>Pr. Univ. Badji Mokhtar – Annaba</b>
<b>Examineur :</b>	<b>Hafid AOURAG</b>	<b>Pr. Univ. Abou Bekr Belkaid – Tlemcen</b>
<b>Examineur:</b>	<b>Mohamed Fayçal MOSBAH</b>	<b>Pr. Univ. Mentouri – Constantine</b>
<b>Examineur:</b>	<b>Dominique BEGIN</b>	<b>C. Recherche Univ. Strasbourg - France</b>
<b>Membre invité:</b>	<b>Izabella JANOWSKA</b>	<b>C. Recherche Univ. Strasbourg - France</b>

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

UNIVERSITE BADJI MOKHTAR  
BADJI MOKHTAR UNIVERSITY



جامعة باجي مختار عنابة

Année 2013

**Faculté des Sciences**  
**Département de Physique**

**THESE**

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de

**DOCTORAT**

**Synthèse de Nanotubes de Carbone « NTCs » par CVD :  
Purification et caractérisation**

**Option : Science des Matériaux**

Par

**Ouanassa GUELLATI**

**Directeur de thèse :** Mohamed GUERIOUNE Pr. Univ. Badji Mokhtar – Annaba  
**Co-directeur de thèse :** Zineb MEKHALIF Pr. Univ. Namur – Belgique

**Devant le jury**

<b>Président:</b>	<b>Abdelaziz DOGHMANE</b>	<b>Pr. Univ. Badji Mokhtar – Annaba</b>
<b>Examineur :</b>	<b>Hafid AOURAG</b>	<b>Pr. Univ. Abou Bekr Belkaid – Tlemcen</b>
<b>Examineur:</b>	<b>Mohamed Fayçal MOSBAH</b>	<b>Pr. Univ. Mentouri – Constantine</b>
<b>Examineur:</b>	<b>Dominique BEGIN</b>	<b>C. Recherche Univ. Strasbourg - France</b>
<b>Membre invité:</b>	<b>Izabella JANOWSKA</b>	<b>C. Recherche Univ. Strasbourg - France</b>

*« La recherche procède par des moments distincts et durables, intuition, aveuglement, exaltation et fièvre. Elle aboutit un jour à cette joie, et connaît cette joie celui qui a vécu des moments singuliers. »*

*A la mémoire de ma chère grande mère  
A ma très chère maman Addra et mon très cher papa Badri  
A mon cher frère Zoheir et mes chères sœurs Mounira et Fatma Zohra  
A tout ceux que je chérie profondément*

# *Remerciements*

Le travail présenté dans cette thèse de DOCTORAT a été initié au laboratoire LEREC, Université Badji Mokhtar Annaba et réalisé dans le cadre d'une collaboration scientifique avec les deux laboratoires : LMSPC, qui est devenu actuellement ICPEES, à l'université de Strasbourg en France et CES au Fundp à Namur en Belgique.

Je tiens à remercier Mr le Professeur *Hafid AOURAG*, de l'Université de Tlemcen, de m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de thèse.

Un grand merci à Mr *Mohamed GUERIOUNE* pour avoir dirigé mon travail de thèse. Je le remercie pour ses grandes qualités scientifiques et humaines, ses compétences ainsi que son enthousiasme et sa bonne humeur. Je lui exprime mon plus vif respect pour m'avoir accordé sa confiance et donné une autonomie précieuse pour la réalisation de ce travail.

Je tiens tout d'abord à remercier Mme *Zineb MEKHALIF*, directrice du laboratoire CES, pour m'avoir accueilli et pour l'attention portée à mon travail. J'ai eu le plaisir d'être invitée la première fois par le fondateur de Nanocyl Monsieur *Janos B NAGY* malgré sa dernière année au Fundp. Par la suite, je me suis intégrée à l'équipe de Mme *Zineb MEKHALIF* et *Joseph DELHALES* que je remercie vivement pour leurs encouragements. Mes remerciements à Mr *Antonio FONSECA* (conseillé scientifique de Nanocyl) pour m'avoir transmis son savoir-faire en NTCs et en microscopie électronique à transmission; savoir-faire qui a été crucial pour le bon déroulement de ce travail de thèse.

Je tiens à remercier vivement Mr *Cuong Pham Huu*, directeur de l'institut ICPEES, pour m'avoir accueilli au sein de ses équipes et pour l'attention portée à mon travail. Mes remerciements également à Mme *Izabella JANOWSKA* qui a su m'épauler et me guider durant mes essais, interprétations et discussions de mes résultats qui m'ont enrichi scientifiquement. Ils m'ont permis de découvrir le monde de la recherche à travers de nombreuses expériences et avec leur aide précieuse, ils m'ont permis d'avancer largement dans mon travail de recherche par leurs conseils avisés et leurs disponibilités. J'ai eu le plaisir également d'être encadrée pendant mes stages à Strasbourg par Mr *Dominique BEGIN*, je tiens à le remercier particulièrement pour son soutien, son investissement et sa patience dont il a fait preuve à mon égard, et en particulier pendant la rédaction de ce manuscrit. Je les remercie pour avoir accepté d'être membres dans mon jury de thèse.

Je remercie Mr le Professeur *Abdelaziz DOGHMANE*, de l'Université Badji Mokhtar Annaba, et Mr le Professeur *Mohamed Fayçal MOSBAH*, de l'Université Mentouri Constantine, pour avoir accepté d'examiner ce manuscrit.

Une grande reconnaissance à tous ceux qui m'ont tant appris lors de mon étude doctorale et notamment sur cet art subtil qu'est la communication scientifique.

En outre, la caractérisation des produits obtenus s'est déroulée au centre interdépartemental de microscopie (Fundp), à l'institut IPCMS et INESS (Strasbourg). Alors, je tiens à remercier vivement Mr *Thierry ROMERO*, Mr *Dris IHIAWAKRIM* et Mme *Simona MOLDOVAN* pour leur gentillesse et leur efficacité ainsi que pour leur disponibilité dans les analyses microscopiques, respectivement, à balayage (effet de champ) et à transmission (faible et haute résolution). Un merci à Mr *Frédéric ANTONI* pour les analyses Raman soit sur l'ancien et la nouvelle manipe. Merci à Mr *Fabrice Vigneron* pour ses aides en analyses ATG et BET. Merci à Mr *Pierre Bernhardt* pour les analyses d'XPS.

J'exprime ma gratitude à tous les membres des laboratoires LMSPC et CES avec qui j'ai eu la joie de travailler ainsi qu'à ceux que j'ai eu l'occasion de rencontrer au cours de mes stages et qui ont su rendre mes séjours très riches personnellement et scientifiquement. Je les remercie pour leur sympathie, leur aide et leurs conseils prodigués au cours de ces années de formation aigue.

Merci et bon courage aux chercheurs de mon laboratoire LEREC qui ont repris le flambeau des nanotechnologies, à savoir Wafa, Skander, Fairouz, ...

Je dis merci à mes proches amis, Meriem, Hayet et Mohamed; je garderais un très bon souvenir des moments passés loin de la famille et bon courage pour votre avenir. Egalement, un grand remerciement à Choukri pour son aide et ses encouragements. Mes derniers remerciements vont pour tous mes amis de pré et de loin.

Et enfin je tiens particulièrement à exprimer ma profonde reconnaissance à mes parents surtout mon cher père, mon premier lecteur et correcteur, mon frère, mes deux sœurs, mon beau frère, ma famille et mes amis pour la confiance et les encouragements qu'ils m'ont témoigné et sans qui ce travail n'aurait pas pu se dérouler dans de bonnes conditions. Je les remercie aussi pour le soutien afin que j'arrive à ce que je suis devenue aujourd'hui et serais demain. Merci à ma famille qui m'a soutenu tout au long de mon parcours universitaire.

Ce travail est supporté par le programme Algérien PNE par l'octroi d'une bourse du ministère Algérien de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique que je remercie également.

**L**ensemble des notations, nomenclature et abréviations utilisées dans cette thèse sont les suivants :

*Abréviations :*

<b>AFM</b>	Atomic Force Microscopy
<b>ATG</b>	Analyse Thermo Gravimétrique
<b>BET</b>	Méthode de mesure de surface spécifique ( <i>Brunauer, Emmett et Teller</i> )
<b>DRX</b>	Diffraction des Rayons X
<b>CNTs</b>	Carbon Nano-Tubes
<b>C<sub>amorp</sub></b>	Carbone amorphe
<b>CVD</b>	Chemical Vapor Deposition
<b>CCVD</b>	Catalytic Chemical Vapour Deposition
<b>DWNTs</b>	Double Walled Nano-Tubes (biparois)
<b><i>e</i></b>	Epaisseur de couche
<b><i>EtOH</i></b>	Ethanol
<b>FWNTs</b>	Few Wall Nano-Tubes
<b>I<sub>D/G</sub></b>	Rapport de l'intensité de la bande D et de la bande G
<b>IR</b>	Infra-Rouge
<b>MEB</b>	Microscope Electronique à Balayage
<b>MEB-FEG</b>	MEB – Field Emission Gun
<b><i>MeOH</i></b>	Méthanol
<b>MET</b>	Microscope Electronique à Transmission
<b>MET-HR</b>	MET - Haute Résolution
<b><i>MM</i></b>	Masse moléculaire
<b>MWNTs</b>	Multi Wall Nano-Tubes
<b>MWNT-f</b>	MWNT fonctionnalisé(s)
<b>NFC</b>	Nano-Fibre de Carbone
<b>NP(s)</b>	Nanoparticule (s)
<b>N-MWNTs</b>	MWNTs dopés à l'azote
<b>NTC</b>	Nano-Tube de Carbone
<b>PECVD</b>	Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition
<b>PVD</b>	Physical Vapor Deposition

<b>RBM</b>	Radial Breathing Modes
<b>Rdt</b>	Rendement
<b><math>S_{BET}</math></b>	Surface spécifique de poudre de solide ( $m^2/g$ )
<b>SWNTs</b>	Single Wall Nano-Tubes
<b>TEM</b>	Transmission Electron Microscopy
<b><math>T_{oxy}</math></b>	Température maximale d'oxydation ( $^{\circ}C$ ) (Température de combustion)
<b>t</b>	Durée de synthèse (min)
<b>VA-CNTs</b>	Vertical aligned CNTs
<b>XPS</b>	X-ray Photoelectron Spectroscopy
<b><math>\lambda</math></b>	Longueur d'onde
<b>% m</b>	Pourcentage massique
<b>% mol</b>	Pourcentage molaire
<b>% at</b>	Pourcentage atomique

### *Définitions utilisées dans cette thèse*

**NTC (s)**: Nanotube(s) de carbone. Ils se composent d'un ou plusieurs feuillets cylindriques concentriques de graphène (respectivement mono- ou multi-feuillets).

**Fibres** : Formes creuses ou non de diamètre généralement 50 nm dont l'arrangement des plans graphène n'est pas cylindrique à longue distance.

**Filament** : Terme général désignant les formes carbonées unidimensionnelles.

**Carbone amorphe** : Terme désignant principalement une forme de carbone qui ne présente pas de structure cristalline à longue portée, à l'échelle atomique.

**L**es **nanomatériaux** ont été décrits comme "nouveaux matériaux" dont l'intervention dans leurs propriétés à cette échelle permet la création de dispositifs ayant des caractéristiques et des fonctionnalités améliorées ou totalement nouvelles.

Les NTCs grâce à leurs exceptionnelles et uniques propriétés sont largement étudiés en raison de leurs grandes applications potentielles. Les NTCs produits par la technique CVD ont cependant montré une forte expansion durant la dernière décennie par rapport aux autres techniques. Se basant sur la relation « structure-composition-propriétés » dont les applications dépendent de manière significative, notre motivation a été d'acquérir une compréhension détaillée sur la formation des NTCs sur un support pré-mélangé ou directement sur un substrat en utilisant la technique de dépôt chimique catalytique en phase vapeur (CCVD).

Notre étude consiste, en premier lieu, en la synthèse de différents types de NTCs (MWNTs, SWNTs et FWNTs) en faisant varier les précurseurs de catalyseurs, les supports de catalyseurs, les précurseurs de gaz, les températures, ... dont les effets sur les caractéristiques de croissance, le rendement de carbone, la structure et la qualité des NTCs sont également étudiés. En deuxième lieu, nous avons étudié le développement des SWNTs et MWNTs sous la forme de tapis ou sous la forme de poudre ayant une cristallinité, une sélectivité et une pureté élevées ainsi que leur fonctionnalisation avec des groupes fonctionnels d'azote et/ou d'oxygène qui seront utilisés ultérieurement comme sites actifs. Les produits bruts et purifiés ont subi une série de caractérisation par MET à faible et haute résolution, MEB à effet de champ, spectroscopie Raman, XPS, IR, BET et analyse ATG. Dans cette étude approfondie, nous insistons sur le facteur important qui influe sur l'orientation et l'agencement, sur le degré de graphitisation ainsi que sur la densité et la longueur des forêts de NTCs en fournissant la preuve de la forte corrélation existante entre la cristallinité du substrat et le mode de croissance.

**Mots clés:** nanotubes de carbone, SWNT, DWNTs, MWNT, NTC avec quelques parois, décomposition de l'EtOH, synthèse par ACCVD, croissance basée sur catalyseur flottant, procédé de pyrolyse, purification de NTC, croissance directionnelle, alignement horizontal et vertical, fonctionnalisation de NTC, catalyse, nanocomposite, nanohybride, ...

Nanomaterials have been described as “novel materials” whose the intervention in their properties at this nanoscale allows the creation of devices with enhanced or completely new characteristics and functionalities.

CNTs due to their unique and extraordinary properties have been widely studied in view of large potential applications. The CNTs grown by CVD technique have been however showing a large expansion during the past decade in comparison with the other techniques. Based on the important relation between “structure-composition-properties” whose the applications depend significantly, our motivation was to gain a detailed understanding and information about the CNTs formation in a pre-mixed support or directly onto the substrate using catalytic chemical vapour deposition technique (CCVD).

Our investigation consist of, first, in the synthesis of different kind of CNTs (MWNTs, SWNTs and FWNTs) by varying the catalyst precursors, the catalyst supports, the gas precursors, the temperatures, ... whose the effect on the growth characteristics, the carbon yield, the structure and the quality of CNTs are also studied. Second, we have studied the development of SWNTs and MWNTs in arrays or powder form with high cristallinity, selectivity and purity as well as their functionalization with nitrogen and/or oxygen functional groups which will be used subsequently as active sites. All the crude and purified products have underwent a series of characterization using low and high magnification electron microscopy TEM, FESEM, Raman spectroscopy, XPS, IR, BET and TGA analysis. In this detailed study, we emphasize an important factor that affect an orientation and arrangement, a graphitization degree and a density and length CNT arrays providing a strong correlation between the substrate cristallinity and the growth mode.

**Key words:** Carbon nanotube, SWNTs, DWNTs, MWNTs, Few-walled CNTs, EtOH decomposition, ACCVD synthesis, floated-catalyst, based growth, pyrolysis process, CNTs purification, directional growth, horizontal and vertical alignment, CNT functionalisation, catalysis, nanocomposite, nanohybride, ...

وصفت الفانومواد بكونها " مواد جديدة " أين التدخل في خصائصه ا في السلم النانومتري تسمح بخلق أجهزة ذات خصائص و وظائف محسنة أو كليا جديدة.

درست ا انانوأنايبب الكربونية ( NTCs ) على نطاق واسع نتيجة لتطبيقاتها المهمة المحتملة بفضل خصائصها الوحيدة و الفريدة من نوعها. لذلك شهدت ه ذه الأنايبب المنتجة بتقنية CVD تطورا واسعا خلال العقد الماضي بالمقارنة مع غيرها من التقنيات. دافع الدراسة الحالية هو الحصول على مفهوم مفصل حول كيفية تشكيل هذه الأنايبب الكربونية فوق ركيزة مجهزة من قبل أو مباشرة فوق صفيحة باستخدام تقنية الترسيب الكيميائي التحفيزي للبخر (CCVD) و ذلك إستنادا للعلاقة المهمة الموجودة بين " البنية- المكونات-الخصائص " و التي تعتمد عليها التطبيقات بشكل كبير.

تعتمد دراستنا الحالية، أولاً، على صنع أنواع مختلفة من أنابيب كربونية نانومترية ( NTCs ) MWNTs ، SWNTs و FWNTs ) من خلال تغيير المواد الأولية كمنبع و ركائز المحفزات، غازات التفاعل، درجات الحرارة، ... و التي تأثيراتها، عديدة، على خصائص النمو، على مدى قدرتها على إنتاجها له ذا النوع من الكربون، على بنية و نوعية ه ذه الأنايبب و التي تمت دراستها بإتقان أيضا. ثانيا، قمنا بلإنجاز أنابيب MWNTs و SWNTs تحت شكل صفائف مرسخة و على شكل مسحوق ذات بلورية، انتقائية و نقائية عالية إضافة إلى علاجهم الوظيفي عن طريق إضافة مجموعات وظيفية أو أكسجينية أو آزوتية (نيتروجينية) و التي يتم استخدامهم لاحقا كمواقع فعالة. في هذا السياق، خضع المنتج الخام و المنقى إلى سلسلة من التخصيص بواسطة إستعمال المجهر الالكتروني النافذ MET في نمط الدقة المنخفضة و العالية، كذلك المجهر الالكتروني الماسح MEB تحت تأثير حقل، مطيافية رامان، XPS، الأشعة تحت الحمراء، BET و التحليل الحراري ATG. إننا نؤكد على الوسيط الهام الذي يؤثر على التوجيه و التصميم، وكذلك على الدرجة القرافيتية إلى جانب كثافة و طول الأنايبب المكونة للصفائف ( arrays-tapis ) موفرين أدلة على الرابط الجيد المتواجد بين تبلور الصفيحة الركيزة و نمط النمو.

## Introduction générale (Buts et motivations)

### **PARTIE I: ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

#### **Chapitre I: Généralités sur les Nanotubes de carbone « NTCs »**

Introduction.....	5
I. Généralités.....	5
I-1. Définition : les différentes formes allotropiques stables du carbone .....	5
I-2. Géométrie du Nanotubes de carbone "NTCs" .....	8
I-3. Aperçu des différents types de Nanotubes de carbone.....	11
I-4. Nanotubes inorganiques.....	14
I-5. Défauts des Nanotubes de carbone.....	14
I.5.1. Défauts structuraux.....	15
I.5.2. Courbures des NTs et interaction des défauts.....	16
I.5.3. Hétéro-nanotubes.....	16
I.5.4. Jonction de NTCs.....	16
II. Synthèse des Nanotubes de Carbone.....	17
II-1. Descriptions des différents procédés de synthèse.....	17
II.1.1. Synthèse à haute température (HT).....	17
II.1.1.1. Arc-décharge.....	18
II.1.1.2. Ablation laser.....	19
II.1.1.3. Méthode du four solaire.....	20
II.1.1.4. Autres procédés.....	21
II.1.2. Synthèse à moyenne température (MT).....	21
II.1.2.1. Décomposition chimique catalytique en phase vapeur «CCVD : Catalytic CVD».....	23
II.1.2.2. Pyrolyse de composés organiques solides et liquides.....	26
II.1.2.3. Décomposition catalytique sous haute pression « HiP <sub>CO</sub> ».....	27
II.1.2.4. Autres procédés.....	27
II.1.3. Maîtrise et progrès de la production.....	27
II.1.3.1. Films de NTs orientés.....	28
II.1.3.2. Croissance localisée de NTs.....	28
II.1.3.3. Contrôle de l'hélicité et du diamètre ?.....	28
II-2. Description du catalyseur de la croissance des NTCs.....	28
II.2.1. Choix et préparation du catalyseur / support ou substrat.....	29
II.2.1.1. Choix du catalyseur/support.....	29
II.2.1.2. Méthodes de préparation des particules catalytiques.....	32
II.2.2. Paramètres déterminant les propriétés catalytiques.....	35
II.2.2.1. Nature du catalyseur.....	35
II.2.2.2. Structure électronique.....	36
II.2.2.3. Solubilité du carbone.....	36
II.2.2.4. Stabilisation d'un catalyseur.....	37
II.2.2.5. Morphologie.....	37
II.2.2.6. Prétraitement.....	39
II-3. Modifications chimiques des Nanotubes de Carbone.....	40
II.3.1. Purification.....	40
II.3.2. Fonctionnalisation.....	41
II.3.3. Ouverture / coupure des NTCs.....	43
II.3.4. Nanotubes dopés à l'azote « N-NTCs ».....	44
II-4. Mécanisme et mode de croissance.....	46
II-5. Mise en forme.....	48
III. Propriétés et applications potentielles des NTCs.....	49

<i>III-1. Propriétés des Nanotubes de Carbone</i> .....	49
III.1.1. Propriétés électroniques.....	50
III.1.2. Propriétés mécaniques.....	50
III.1.3. Propriétés chimiques - capillarité.....	51
III.1.4. Propriétés thermiques.....	52
III.1.5. Propriétés optiques .....	52
<i>III-2. Applications potentielles des Nanotubes de Carbone</i> .....	52
III.2.1. Applications électroniques.....	53
III.2.2. Stockage de l'énergie.....	55
III.2.3. Composite et renforcement des matrices.....	56
III.2.4. Biotechnologie et capteurs.....	56
III.2.5. Catalyse.....	57
IV. Toxicité .....	57
Conclusion du chapitre .....	58
<b>PARTIE II: ETUDE EXPERIMENTALE</b>	
<b>Chapitre II: Synthèse des NTCs par CCVD</b>	
Introduction.....	60
I. Synthèse et caractérisation des NTCs par CVD catalytique « CCVD ».....	60
<i>I-1. Dispositifs expérimentaux et procédure de synthèse des NTCs par CCVD</i> ....	60
I.1.1. Procédures expérimentales – Outils employés.....	60
I.1.2. Préparation des catalyseurs.....	60
I.1.3. Principe et procédure expérimentale.....	62
<i>I.1.3.1. Protocol de synthèse des NTCs par CCVD</i> .....	63
<i>I.1.3.2. Protocol de purification chimique des NTCs obtenus par CCVD</i> ....	63
<i>I-2. Appareillages utilisés pour le suivi et la caractérisation des NTCs synthétisés par CCVD</i> .....	64
II. Croissance des NTCs sur les supports à base de MgO / Fe-Co.....	65
<i>II-1. Utilisation de l'éthylène "C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>"</i> .....	68
II.1.1. Influence de la concentration de C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> .....	69
II.1.2. Influence de la température de synthèse.....	72
II.1.3. Influence de la durée de synthèse.....	73
II.1.4. Influence de la purification chimique.....	76
<i>II-2. Utilisation de l'acétylène "C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>"</i> .....	78
II.2.1. Influence de la concentration de C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> .....	80
II.2.2. Influence de la température de synthèse.....	80
II.2.3. Influence de la durée de synthèse.....	82
<i>II-3. Utilisation de l'éthanol (EtOH)</i> .....	83
III. Interprétation, comparaison et discussion.....	85
<i>III-1. Cas d'hydrocarbure gazeux (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> et C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)</i> .....	88
<i>III-2. Cas d'éthanol (EtOH)</i> .....	89
Conclusion du chapitre.....	91
<b>Chapitre III: Synthèse et macronisation des NTCs par FCCVD</b>	
La mise en œuvre des NTCs : un défi ! .....	94
I. Synthèse par CVD à catalyseur flottant .....	95
<i>I-1. Procédures expérimentales – Outils employés</i> .....	95
I.1.1. Réacteur CVD à catalyseur flottant (Floated-CCVD).....	96
I.1.2. Préparation du catalyseur .....	98
I.1.3. Synthèse .....	99
I.1.4. Purification chimique des tapis bruts .....	99
I.1.5. Mesure de conductivité électrique .....	100

# Table de matières

I-2. Conditions expérimentales de FCCVD suivies dans cette étude.....	101
II. Synthèse des VA-MWNTs par FCCVD: Système Ferrocène/Toluène (réaction standard) .	101
II-1. Influence de la cristallinité du substrat (Si/SiO <sub>2</sub> , quartz, saphir).....	101
II-2. Influence du rapport H <sub>2</sub> /Ar (taux H <sub>2</sub> ) .....	102
II-3. Influence de la durée de synthèse .....	105
II-4. Interprétation et discussions des résultats obtenus.....	110
II.4.1. Effet de la nature du substrat .....	112
II.4.2. Effet de la concentration d'hydrogène par rapport à l'Ar .....	112
II.4.3. Effet de la durée de synthèse .....	113
III. Synthèse des VA-MWNTs par EtOH-FCCVD: Système Ferrocène/Toluène/EtOH .....	114
III-1. Influence de l'addition de l'EtOH (source <sup>-</sup> OH).....	114
III-2. Influence du rapport H <sub>2</sub> /Ar sur la croissance en présence d'EtOH .....	115
III-3. Influence de la durée de croissance en présence d'EtOH .....	123
III-4. Influence de la température de croissance en présence d'EtOH .....	126
III-5. Interprétation et discussions des résultats obtenus.....	127
III.5.1. Effet de la concentration d'EtOH ajoutée .....	132
III.5.2. Effet du taux d'H <sub>2</sub> dans l'Ar .....	133
III.5.3. Effet de la durée de croissance .....	134
III.5.4. Effet de la température de croissance .....	135
III.5.5. Mécanisme de croissance et qualité des MWNTs constituant les tapis..	135
Conclusion du chapitre .....	136
<b>Chapitre IV: Fonctionnalisation des MWNTs. Création des groupes oxygénés et azotés.</b>	
Introduction.....	138
I. Fonctionnalisation des NTCs.....	138
II. Processus et conditions expérimentales employés pour l'obtention de MWNTs dopés et non dopés : catalyseur utilisé « Fe/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ».....	143
II-1. Procédure expérimentales – Outils employés.....	143
II.1.1. Préparation du catalyseur supporté « Fe/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ».....	143
II.1.2. CCVD en présence d'ammoniac et mode de fonctionnement.....	144
II.1.3. Purification chimique des produits bruts.....	145
II-2. Conditions expérimentales suivies dans le processus de dopage.....	146
III. Synthèse des MWNTs en présence de Fe/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	147
➤ Résultats expérimentaux et interprétation des résultats obtenus .....	148
IV. Synthèse des N-MWNTs en présence de Fe/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	151
IV-1. Résultats expérimentaux obtenus.....	151
IV.1.1. Dopage complet et mi-dopage - Série 1 .....	151
IV.1.2. Temps de dopage constant - Série 2 .....	159
IV.1.3. Dopage temps variable - Série 3 .....	163
IV.1.4. Fonctionnalisation des MWNTs dopés et non dopés.....	169
IV-2. Discussions et interprétation des résultats obtenus.....	173
IV.2.1. Influence des conditions expérimentales .....	175
IV.2.2. Structure et cristallinité .....	176
IV.2.3. Fonctionnalisation chimique .....	177
Conclusion du chapitre.....	178
<b>Conclusion générale</b>	179
<b>ANNEXES</b> .....	
<b>Annexe.1: Historique des Nanotubes de Carbone « NTCs »</b> .....	184
<b>Annexe.2: Techniques Expérimentales d'Elaboration</b> .....	186
I. Différents types de CCVD.....	186

II. Paramètres expérimentaux gouvernant la croissance par CVD.....	189
II-1. Paramètres chimiques .....	189
II.1.1. Source de gaz réactif (carboné et azoté) .....	189
II.1.2. Source de gaz inerte (vecteur ou porteur) .....	191
II.1.3. Source de gaz réducteur .....	192
II.1.4. Source de catalyseur .....	193
II-2. Paramètres physiques .....	199
II.2.1. Température de croissance .....	199
II.2.2. Rôle d'un prétraitement .....	199
III. Alignement des NTCs.....	201
III-1. Alignement horizontal .....	201
III-2. Alignement vertical .....	202
IV. Purification et fonctionnalisation .....	203
IV-1. Elimination des particules carbonées .....	205
IV-2. Elimination du support et des particules catalytiques .....	205
V. Dopage .....	207
Conclusion de l'annexe .....	209
<b>Annexe.3: Technique utilisées pour la caractérisation des NTCs</b> .....	<b>210</b>
I. Analyse structurale: Diffraction des Rayons-X (DRX) .....	211
I-1. Principe et appareillage employé.....	211
I-2. Préparation des échantillons.....	212
II. Analyse microscopique .....	213
II-1. Microscopie électronique à balayage (MEB) .....	213
II.1.1. Principe de fonctionnement .....	214
II.1.2. Préparation des échantillons .....	215
II-2. Microscopie électronique à transmission (MET) .....	215
II.1.1. Principe de fonctionnement .....	216
II.1.2. Préparation des échantillons .....	220
II-3. Spectroscopie de dispersion d'énergie X (EDX) .....	221
III. Analyse thermo-gravimétrique (ATG et ATD) .....	222
IV. Mesures des surfaces spécifiques (BET) .....	224
V. Analyses élémentaires CHN .....	226
VI. Analyse spectroscopique .....	227
VI-1. Spectroscopie Raman .....	227
VI.1.1. Principe de fonctionnement .....	228
VI.1.2. Description générale d'un spectre .....	230
VI-2. Spectroscopie de photoélectrons X (XPS) .....	232
V.2.1. Principe de fonctionnement .....	233
V.2.2. Préparation de l'échantillon .....	234
V.2.3. Traitement d'un spectre XPS : analyse chimique qualitative et quantitative .....	234
VI-3. Absorption visible / proche infrarouge : Spectrophotomètre (UV-Vis-IR) ...	235
Conclusion .....	237
<b>Références</b> .....	

## Figures

Pages

### Chapitre I. Généralités sur les Nanotubes de Carbone « NTCs »

<b>Figure. I.1:</b> Différentes formes allotropiques du carbone .....	6
<b>Figure. I.2:</b> Présentation schématique des liaisons hybrides $sp^3$ , $sp^2$ et $sp^1$ (Amado, 08) .....	7
<b>Figure. I.3:</b> Enroulement d'un feuillet de graphène conduisant à la formation d'un NTC .....	8
<b>Figure. I.4:</b> (a) Paramètres décrivant un SWNT. (b) Schémas des différentes hélicités d'un nanotube .....	9
<b>Figure. I.5:</b> Différents types de NTC .....	11
<b>Figure. I.6:</b> Images de MET à haute résolution : (a) Nanotube individuel, (b) MWNT, (c) et (d) organisation en fagot de SWNTs et DWNTs, respectivement en coupe transversale, (e) bundles de NTCs et (f) nano-peapods (Castignolles, 04) .....	13
<b>Figure. I.7:</b> Images de MET à haute résolution de MWNTs étudiés dans ce travail. (a) Nanotubes multi-feuillets sous forme bambou (i). (b) Nanotubes multi-feuillets coniques (ii, iii) .....	13
<b>Figure. I.8:</b> Exemples de défauts de structure dans les SWNTs ainsi leur utilisation dans les différentes jonctions de NTCs .....	15
<b>Figure. I.9:</b> Exemples de formes morphologiques de type X, Y et T .....	16
<b>Figure. I.10:</b> Procédé expérimental de l'arc-décharge et son schéma de principe .....	18
<b>Figure. I.11:</b> Montage d'un dispositif d'ablation laser continu .....	20
<b>Figure. I.12:</b> Schéma du principe du four solaire .....	20
<b>Figure. I.13:</b> Schéma de différents montages CVD pour la croissance des NTCs. (A) et (B) montage à un ou deux fours horizontaux, (C) lit fluidisé, (D) montage utilisant un spray dans un four vertical et (E) montage typique de PECVD .....	22
<b>Figure. I.14:</b> Image schématique de la croissance des NTCs dans la quelle les nanoparticules catalytiques (billes rouges) sont piégées dans les pores d'un support en zéolite (base marron) (Dupuis, 05) .....	39
<b>Figure. I.15:</b> Schéma des différentes façons d'incorporer une impureté : (a) intercalation, (b) fonctionnalisation et (c) substitution (Landois, 08) .....	42
<b>Figure. I.16:</b> Image de champ sombre des N-MWNTs. Groupe STEM à l'université Paris-Sud (Glerup, 07) .....	44
<b>Figure. I.17:</b> Schéma représentatif des deux principaux mécanismes de la croissance des NTCs (i) et NTCs sous forme bambous (ii) .....	46
<b>Figure. I.18:</b> Quelques applications des nanotubes de carbone .....	53

### Chapitre II. Synthèse des NTCs par CCVD

<b>Figure. II.1:</b> Illustration schématique du dispositif expérimental CVD catalytique : <sup>(1)</sup> CCVD et <sup>(2)</sup> ACCVD. ❖ Les photos optiques représentées ci-dessous montrent le support catalytique, avant (i) et après (ii) la synthèse CCVD ou ACCVD attestant du dépôt de nanotubes de carbone .....	61
<b>Figure. II.2:</b> Image MET du catalyseur Fe-Co/MgO et son cliché de DRX .....	69
<b>Figure. II.3:</b> Photos MET d'un produit standard de CCVD à différents grossissement : (a) avant, (b) après purification par HCl et (c) après oxydation chimique .....	70
<b>Figure. II.4:</b> Photos MEB des échantillons bruts à différents grossissements .....	71

## Liste des figures

<b>Figure. II.5:</b> Photos MEB des échantillons après lavages successifs à l'acide à différents grossissements.....	72
<b>Figure. II.6:</b> Images MET des échantillons obtenus après la décomposition de $C_2H_4$ (purifiés à droite et bruts à gauche) : (a) 30 mL/min et (b) 60 mL/min.....	73
<b>Figure. II.7:</b> Dépendance de température de synthèse sur le rendement de MWNTs avant et après le processus de purification.....	74
<b>Figure. II.8:</b> Images de MEB-FEG (haut) et de MET (bas) illustrant l'influence de la température de croissance sur les MWNTs purifiés.....	74
<b>Figure. II.9:</b> Photos MET de MWNTs obtenus à différentes températures avant (à gauche) et après (à droite) purification chimique ainsi que leurs histogrammes de répartition de leurs diamètres externes.....	75
<b>Figure. II.10:</b> Influence de la température de croissance sur la cristallinité (Raman).....	76
<b>Figure. II.11:</b> Influence de la durée de croissance sur la température d'oxydation des produits purifiés ainsi que leur réponse de spectroscopie Raman.....	76
<b>Figure. II.12:</b> Images MET illustrant l'influence du temps de synthèse : (gauche) avant et (droite) après purification chimique.....	77
<b>Figure. II.13:</b> Photos MEB-FEG des MWNTs purifiés à différents grossissements : 700°C/120 min.....	78
<b>Figure. II.14:</b> Effet de l'oxydation chimique sur les MWNTs illustré par des images MET-HR.....	78
<b>Figure. II.15:</b> Spectres de spectroscopie Raman (haut) et courbes de la dérivée de l'ATG illustrant la fonctionnalisation des NTCs après purification des MWNTs (bas) : (*) bruts et (*) purifiés.....	79
<b>Figure. II.16:</b> Spectre d'XPS ( $C_{1s}$ ) des NTCs après « oxydation 1 » illustrant la création des groupes oxygénés sur la surface de MWNTs.....	80
<b>Figure. II.17:</b> Photos MEB-FEG des MWNTs bruts obtenus avec $C_2H_2$ à 800°C. <ul style="list-style-type: none"><li>• 30 mL/min (a)</li><li>• 20 mL/min : (b) 1 g et (c) 0,5 g de catalyseur.....</li></ul>	81
<b>Figure. II.18:</b> Influence de la concentration de $C_2H_2$ sur la cristallinité des produits purifiés à partir de la spectroscopie Raman.....	81
<b>Figure. II.19:</b> Spectres Raman des NTCs obtenus à différentes températures sous un flux de 20 mL/min (Série B) et de 30 mL/min (série C) d'acétylène.....	83
<b>Figure. II.20:</b> Influence de la durée de croissance sur la température d'oxydation des produits purifiés (ATG) et les pics $I_g$ et $I_D$ (spectres Raman).....	84
<b>Figure. II.21:</b> Images MET des NTCs obtenus à 800°C (mode de chauffage 1) : (a) 205 mL/min, (b) 300 mL/min et (c) 405 mL/min (température de la solution d'éthanol : 16°C).....	86
<b>Figure. II.22:</b> Photos MET illustrant l'influence de la température de synthèse (mode 2) sous $EtOH/N_2$ : 16°C / 405 mL/min (a) 800°C, (b) 900°C et (c) 900°C avec purification chimique.....	86
<b>Figure. II.23:</b> Micrographes MET à haute résolution de bundles de SWNTCs et DWNTCs (synthèse sous $EtOH/N_2$ / 405 mL/min / 16°C (mode 1) : (a) et (b) 900°C.....	87
<b>Figure. II.24:</b> Spectres de la spectroscopie Raman pour des produits bruts et purifiés sous la condition optimale ( $EtOH/N_2$ : 16°C / 405 mL/min "en mode 1 et 2").....	87
<b>Figure. II.25:</b> Influence de la température (temps de synthèse : 60 min) et de la durée de synthèse (température de 700°C) sur le rendement des MWNTs (avant et après purification) avec comme précurseurs : $C_2H_4$ (1) et $C_2H_2$ (2). Rendement défini selon la note du pied de page 71.....	89

<b>Figure. II.26:</b> Influence de la température et de la durée de synthèse sur le taux de graphitisation des MWNTs synthétisés à partir de $C_2H_4$ (1) et de $C_2H_2$ (2) (avant et après purification).....	90
<b>Chapitre III. Synthèse et "macronisation" des NTCs par FCCVD</b>	
<b>Figure. III.1:</b> <sup>(a)</sup> Schéma du dispositif FCCVD assisté à l'EtOH. <sup>(b)</sup> Diagramme schématique de prétraitement et de croissance des VA-MWNTs dans un réacteur en quartz. <sup>(c)</sup> Photos du substrat en $SiO_2/Si$ après croissance d'un tapis de NTCs .....	97
<b>Figure. III.2:</b> Photos FE-MEB des tapis de NTCs <sup>(a)</sup> avant et <sup>(b)</sup> après lavage.....	100
<b>Figure. III.3:</b> Montage utilisé pour la mesure électrique de la conductivité électrique ....	
<b>Figure. III.4:</b> Micrographies MEB (substrat incliné) et MET des tapis de VA-MWNTs synthétisés en présence du mélange $FeCp_2$ -toluène et $H_2$ (7 vol.%) à 870°C pendant 1 h: (a, b, e) sur $Si/SiO_2$ et (c, d, f) sur saphir; les deux images encadrées (figure a et c) ont été obtenues par micrographie optique prise perpendiculairement au tapis.....	103
<b>Figure. III.5:</b> Influence de la concentration de $H_2$ sur l'épaisseur ainsi que sur la masse déposée par unité de surface.....	106
<b>Figure. III.6:</b> Micrographes MEB des FWNTs alignés en fonction du pourcentage de $H_2$ dans l'Ar pour les deux cas $Si/SiO_2$ (gauche) et saphir (droite) : 0 % (a, b) et 15 % (c, d)	107
<b>Figure. III.7:</b> Micrographe MET des MWNTs alignés bruts, en fonction du pourcentage d' $H_2$ dans l'Ar, déposés sur des substrats en $Si/SiO_2$ (haut) et en saphir (bas): (a, c) 0 % et (b, d) 15 %.....	108
<b>Figure. III.8:</b> Rôle de la présence de l'hydrogène au cours de la synthèse des tapis de MWNTs sur leur température de combustion (courbes dérivées des ATG effectuées en présence d'air). A gauche : support en $SiO_2/Si$ et à droite en saphir .....	109
<b>Figure. III.9:</b> Spectres Raman enregistrés avec l'évolution du rapport $H_2/Ar$ pour $Si/SiO_2$ (a) et saphir (b) ainsi que l'évolution du ratio d'intensité $I_D/I_G$ (c) en fonction du rapport $H_2/Ar$ .....	110
<b>Figure. III.10:</b> Micrographes MEB des MWNTs alignés synthétisés sur les deux supports (haut= $SiO_2/Si$ , bas= saphir) pendant différentes durées de croissance ( $H_2=7\%$ Ar à 870°C).....	111
<b>Figure. III.11:</b> Spectres Raman et ratios des pics $I_D/I_G$ obtenus à partir des tapis de MWNTs obtenus sur les supports $SiO_2/Si$ et saphir pendant des temps de synthèse croissant .....	111
<b>Figure. III.12:</b> Influence de la concentration d'EtOH sur l'épaisseur moyenne des tapis de VA-MWNTs ainsi que la vitesse de croissance (a) et sur la distribution du diamètre extérieur des nanotubes (b).....	116
<b>Figure. III.13:</b> Micrographies MEB des VA-MWNTs synthétisés en présence de diverses concentrations d'EtOH à 870°C pendant 1 h : (a, b) 5 vol.%, (c, d) 9 vol.%, (e, f) 17 vol.%, (g, h) 45 vol.% .....	117
<b>Figure. III.14:</b> Micrographies MET des tapis de VA-MWNTs en fonction de la concentration d'EtOH (vol.%) dans le précurseur réactif : (A, B) 0 %, (C, D) 5 %, (E, F) 17 % .....	118
<b>Figure. III.15:</b> Courbes d'ATG (dérivée) des VA-MWNTs en fonction de la concentration d'EtOH dans le mélange réactif.....	119
<b>Figure. III.16:</b> (a) Spectres Raman enregistrés sur les échantillons VA-FWNTs synthétisés avec différentes concentrations d'EtOH. (b) Evolution du rapport d'intensité des pics $I_D/I_G$ (ou $I_G/I_D$ ) en fonction des concentrations d'EtOH dans le mélange réactif. (c) Spectre de la région RBM. (d) Spectre général de VA-FWNTs obtenus avec 9 vol.% d'EtOH. ....	120
<b>Figure. III.17:</b> Effet de la purification chimique sur la qualité des tapis VA-FWNTs	

synthétisés à partir de : 9 vol.% (a) et 17 vol.% (b) d'EtOH dans le toluène.....	121
<b>Figure. III.18:</b> Spectres XPS des enveloppes $C_{1s}$ et $O_{1s}$ des VA-MWNTs synthétisés à différentes concentrations d'EtOH.....	122
<b>Figure. III.19:</b> Micrographies MEB et courbe de la dérivée de l'analyse ATG des nanotubes synthétisés avec 9 vol.% d'EtOH sans $H_2$ . .....	123
<b>Figure. III.20:</b> Micrographes MEB et MET-HR des VA-MWNTs bruts, en fonction du pourcentage d' $H_2$ dans l'Ar en présence de 9 vol.% d'EtOH : (a, b) 15 vol.% et (c, d) 30 vol.% .....	124
<b>Figure. III.21:</b> Influence du taux d' $H_2$ dans l'Ar sur la stabilisation thermique (ATG "a") ainsi que la cristallinité (Raman "b - c") des produits bruts VA-FWNTs obtenus avec 9 vol.% d'EtOH dans le toluène. ....	125
<b>Figure. III.22:</b> Effet de la durée de croissance sur l'épaisseur et la résistance à l'oxydation des VA-FWNTs ainsi que leur réponse électrique .....	127
<b>Figure. III.23:</b> Influence de la température de croissance sur la résistance à l'oxydation des VA-FWNTs obtenus avec 9 vol.% (a) et 17 vol.% (b) d'EtOH dans le toluène .....	128
<b>Figure. III.24:</b> Influence de la température de croissance sur les tapis des VA-MWNTs obtenus par EtOH-FCCVD :	
1. avec 9 vol.% : (a, b) 920°C et (c, d) 970°C.	
2. avec 17 vol.% : (e, f) 920°C.....	129
<b>Figure. III.25:</b> Influence de la température de croissance sur les caractéristiques structurales des VA-FWNTs obtenus par EtOH-FCCVD : avec 9 vol.% d'EtOH à 970°C (a et b) et 17 vol.% d'EtOH à 920°C (c et d) .....	130
<b>Figure. III.26:</b> (a) Spectres Raman enregistrés sur les échantillons VA-FWNTs synthétisés en présence de 9 % et 17 % d'EtOH. Evolution du rapport d'intensité des pics $I_D/I_G$ (ou $I_G/I_D$ ) (courbes en couleur) ainsi que les modes de vibration RBM (pour $T_{croissance} = 920^\circ C$ ) .....	130
<b>Figure. III.27:</b> Influence de la température de croissance sur les spectres d'XPS de l'enveloppe $C_{1s}$ des VA-MWNTs synthétisés en présence de 9 % et 17 % d'EtOH à 870°C, 920°C et 970°C .....	131

## Chapitre IV. Fonctionnalisation des MWNTs.

### Création des groupes oxygénés et azotés.

<b>Figure. IV.1:</b> <sup>(I)</sup> Différentes approches pour une modification chimique des NTCs : (A) SWNTs dopés par substitution du carbone, (B et C) bundles--NTCs intercalés avec des atomes ou des ions, (D et E) peapods : SWNTs chargés par des fullerènes, (F) tubes fluorés, (G et H) tubes fonctionnalisés de façon covalente par empilement- $\pi$ des fonctionnalités et des tubes. <sup>(II)</sup> Groupes de défauts possibles dans les SWNTs : (A) défauts pentagones et heptagones (ces groupes de défauts n'ont pas été encore chimiquement exploités mais peuvent conduire à une forte déformation des tubes), (B) défauts $sp^3$ qui sont formés pendant le processus de croissance et durant l'oxydation. Ils sont de moindre intérêt pour la fonctionnalisation mais ils sont suspectés de mener à une localisation partielle d'un système- $\pi$ conduisant à une accessibilité plus élevée pour des réactions additionnelles, (C) lacunes et leurs trous voisins bordés de groupes fonctionnels, (D) oxydes de carbone : les groupes acides carboxyliques étant important dans de nombreuses applications. <sup>(III)</sup> Différentes méthodes de fixation par liaison covalente de diverses fonctionnalités sur des SWNTs <sup>(Glerup, 07)</sup> .....	139
<b>Figure. IV.2:</b> Configurations de liaisons possibles pour N dans les réseaux graphitiques: (a) pyridinique " $N_P$ ", (b) pyrrolique " $N_{Pyr}$ ", (c) substitutionnel graphitique " $N_Q$ ", (d) Nitrile $-C\equiv N$ , (e) amine $-NH_2$ , (f) complexe lacune N pyridinique, (g) $N_3$ -lacune pyridinique, (h) N interstitiel. <sup>(Glerup, 07; Chris, 07)</sup> .....	142
<b>Figure. IV.3:</b> Etapes résumant la préparation du catalyseur.....	144

# Liste des figures

<b>Figure. IV.4:</b> Schéma représentant les différentes étapes amenant à la croissance des MWNTs .....	145
<b>Figure. IV.5:</b> Photos des NTCs bruts obtenus en présence de $\text{NH}_3$ à $700^\circ\text{C}$ . (a) : 30 minutes, (b) : 120 minutes. ....	145
<b>Figure. IV.6:</b> Schéma représentatif des séries d'expériences réalisées dans cette étude. ➤ <b>Série. 0 :</b> Croissance sans source d'azote (référence) ➤ <b>Série. 1 :</b> La croissance s'effectue en 120 ou 180 minutes en présence de $\text{NH}_3$ (rouge) ou alors la moitié de la synthèse est d'abord effectuée en absence de $\text{NH}_3$ . ➤ <b>Série. 2 :</b> Dopage temps constant : Le temps de croissance avec ou sans $\text{NH}_3$ varie mais la durée totale est fixe. ➤ <b>Série. 3 :</b> Dopage temps variable : la durée de la croissance sans $\text{NH}_3$ est fixe (90 minutes) et celui avec $\text{NH}_3$ varie de 30 à 90 minutes.....	147
<b>Figure. IV.7:</b> Images MET à haute résolution des MWNTs non-dopés et purifiés obtenus après la décomposition de $\text{C}_2\text{H}_6$ à $750^\circ\text{C}$ pendant : 150 min (a) et 180 min (b). ....	148
<b>Figure. IV.8:</b> Photos MEB des MWNTs purifiés non-dopés : 150 min (a) et 180 min (b). ....	149
<b>Figure. IV.9:</b> Dérivée de la courbe ATG et spectres Raman des MWNTs (temps de synthèse 150 et 180 minutes à $750^\circ\text{C}$ ) après purification. ....	150
<b>Figure. IV.10:</b> Superposition des spectres d'XPS de $\text{C}_{1s}$ (avant et après purification) des MWNTs .....	150
<b>Figure. IV.11:</b> Influence du mode de dopage (60/60 - mi-dopage) et (120 min : dopage complet) et de la présence ou non d'hydrogène à deux différentes températures de croissance sur la résistance à l'oxydation des produits purifiés (Série. 1).....	152
<b>Figure. IV.12:</b> Influence du mode de dopage (mi-dopage et dopage complet), de la température de synthèse et de la présence ou non d'hydrogène sur les pics Raman des produits purifiés. Evolution également du ratio $\text{I}_G/\text{I}_D$ . ....	153
<b>Figure. IV.13:</b> Photos MET à haute résolution (haut) et MEB (bas) des N-MWNTs (bambous) après croissance-dopage simultané. $750^\circ\text{C}$ (a), $850^\circ\text{C}$ (b) sans $\text{H}_2$ et $850^\circ\text{C}$ (c) avec $\text{H}_2$ .....	154
<b>Figure. IV.14:</b> Spectres XPS « $\text{C}_{1s}$ et $\text{N}_{1s}$ » accompagnés par leurs images correspondantes MET-HR des N-MWNTs synthétisés pendant 120 min (dopage complet). (a) Pourcentage des pics déconvolués des N-MWNTs synthétisés à $850^\circ\text{C}$ en absence d' $\text{H}_2$ .....	155
<b>Figure. IV.15:</b> Photos MET et MEB à haute résolution des N-MWNTs (mi-dopage). (Haut) 60/60 min et (Bas) 90/90 min : (a) $750^\circ\text{C}$ , (b, c) $850^\circ\text{C}$ et (c) avec $\text{H}_2$ .....	157
<b>Figure. IV.16:</b> Spectres d'XPS « $\text{C}_{1s}$ et $\text{N}_{1s}$ » et images correspondantes MET-HR des N-MWNTs synthétisés par le protocole "mi-dopage" - 60/60. (a) Pourcentage de différentes coordinations en fonction du taux de N incorporé.....	158
<b>Figure. IV.17:</b> Influence de la durée de dopage (avec et sans $\text{H}_2$ ) sur la température d'oxydation des N-MWNTs purifiés (Série. 2).....	160
<b>Figure. IV.18:</b> Photos MET et MEB à haute résolution des N-MWNTs de la croissance/dopage in-situ. (a) 30 min, (b) 60 min et (c) 90 min : (Haut) sans et (Bas) avec $\text{H}_2$ .....	161
<b>Figure. IV.19:</b> Influence de la durée de dopage (avec et sans présence d' $\text{H}_2$ ) sur les spectres Raman des N-MWNTs purifiés (série 2) .....	162
<b>Figure. IV.20:</b> Spectres d'XPS « $\text{N}_{1s}$ » des N-MWNTs synthétisés à différents temps de dopage in-situ : la durée totale de synthèse est de 2h à $850^\circ\text{C}$ (sans présence d' $\text{H}_2$ ). .....	162
<b>Figure. IV.21:</b> Spectres d'XPS « $\text{N}_{1s}$ » des N-MWNTs synthétisés à différents temps de dopage in-situ : la durée totale de synthèse est de 2h à $850^\circ\text{C}$ (en présence d' $\text{H}_2$ ). .....	163
<b>Figure. IV.22:</b> Influence de la durée de dopage ajoutée à une durée de croissance fixe	

# Liste des figures

<i>(90 min) sur la productivité des N-MWNTs et la concentration de N incorporé dans les feuillets de graphène (dopage ex-situ).....</i>	164
<b>Figure. IV.23:</b> Photos MET et MEB à haute résolution des N-MWNTs pour des synthèses effectuées à 750°C (Haut) et 850°C (Bas). (a) 30 min, (b) 60 min et (c) 90 min (Série. 3) .....	165
<b>Figure. IV.24:</b> Influence de la durée de dopage dans le cas des synthèses effectuées à 750°C et 850°C sur les pics du Raman des N-MWNTs purifiés (Série. 3) .....	166
<b>Figure. IV.25:</b> Influence de la durée de dopage ajoutée à celle de la croissance à 750°C et 850°C sur la résistance à l'oxydation des N-MWNTs purifiés (Série. 3).	166
<b>Figure. IV.26:</b> Spectres d'XPS « C <sub>1s</sub> et N <sub>1s</sub> » accompagnés par leurs images correspondantes MET-HR des N-MWNTs synthétisés à 850°C selon différentes durées de dopage ex-situ .....	167
<b>Figure. IV.27:</b> Spectres de FTIR de N-MWNTs et MWNTs selon différentes durée de dopage ex-situ : 750°C (*, *, *, *) et 850°C (*) (Série.3).....	168
<b>Figure. IV.28:</b> Configurations des liaisons possibles présentes dans les N-MWNTs mettant en jeu l'oxygène et/ou l'azote <sup>(Arrigo Messina, 09; Kundu, 09)</sup> .....	170
<b>Figure. IV.29:</b> Dérivée de la courbe d'ATG (a) et spectres Raman (b) des N-MWNTs fonctionnalisés avec 1,2 at.% N .....	171
<b>Figure. IV.30:</b> Spectres d'XPS « C <sub>1s</sub> , O <sub>1s</sub> et N <sub>1s</sub> » des N-MWNTs synthétisés à 850°C avec un taux en azote de 1,2 % .....	172
<b>Figure. IV.31:</b> Spectres de FTIR de O <sub>x</sub> -N-MWNTs en fonction de la teneur en N et O ....	173
<b>Annexe. III. Techniques utilisées pour la caractérisation des NTCs</b>	
<b>Figure. A3-1:</b> Description générale des techniques de caractérisation .....	210
<b>Figure. A3-2:</b> Schéma du principe de fonctionnement d'un diffractomètre en mode $\theta/2\theta$ .	212
<b>Figure. A3-3:</b> Schéma du principe de fonctionnement de trois différents microscopes ....	213
<b>Figure. A3-4:</b> Schéma de la poire représentant les différents processus élastique et inélastiques ayant lieu lors de l'interaction électrons/matière .....	214
<b>Figure. A3-5:</b> Schémas de principe du Microscope électronique à balayage <sup>(Doc Jeol)</sup> .....	215
<b>Figure. A3-6:</b> Photographie et schéma de la colonne d'un MET <sup>(Arenal de la concha, 05)</sup> .....	217
<b>Figure. A3-7:</b> Photos d'une grille en Cu, son support ainsi que son image sous MET ....	220
<b>Figure. A3-8:</b> Analyse EDX de FWNTs synthétisés sur un support Fe-Co/MgO en utilisant la technique ACCVD (EtOH/N <sub>2</sub> : 16°C / 405 ml/min) à 900°C : bruts (gauche) et purifiés (droite) .....	221
<b>Figure. A3-9:</b> Principe de mesure de la thermogravimétrie, l'appareillage utilisé .....	222
<b>Figure. A3-10:</b> Exemple d'une courbe d'ATG et sa dérivée .....	223
<b>Figure. A3-11:</b> Isothermes par adsorption d'azote <sup>(Lynch, 01)</sup> .....	224
<b>Figure. A3-12:</b> Appareil de mesure de surface spécifique utilisé et la cellule de mesure.	225
<b>Figure. A3-13:</b> Principe de fonctionnement d'un spectromètre .....	227
<b>Figure. A3-14:</b> Modes vibrationnels, Bases de la théorie Raman ainsi que l'appareillage utilisé .....	229
<b>Figure. A3-15:</b> Modes actifs en spectroscopie Raman .....	231
<b>Figure. A3-16:</b> Spectre Raman montrant les pics les plus caractéristiques de NTCs (à gauche) et précisément pour les SWNTs (à droite) .....	232
<b>Figure. A3-17:</b> Schéma de principe et photographie d'un spectromètre XPS utilisé .....	233
<b>Figure. A3-18:</b> Les caractéristiques d'un pic .....	235
<b>Figure. A3-19:</b> Les différentes étapes pour obtenir un spectre infrarouge ainsi que les différentes gammes de bande .....	236

<u>Tableaux</u>	<u>Pages</u>
<b><u>Chapitre I. Généralités sur les Nanotubes de Carbone « NTCs »</u></b>	
<b>Tableau. I.1:</b> Paramètres de la structure NTC <sup>(Emmenegge, 02)</sup> .....	10
<b>Tableau. I.2:</b> Quelques caractéristiques physiques des NTCs.....	49
<b><u>Chapitre II. Synthèse des NTCs par CCVD</u></b>	
<b>Tableau. II.1:</b> Regroupement des énergies de références de différentes liaisons pour les éléments C, O, N.....	67
<b>Tableau. II.2:</b> Résumé récapitulatif des expériences planifiées dans cette partie .....	68
<b>Tableau. II.3:</b> Influence de la température de synthèse sur la productivité et la pureté des MWNTs. (*) Après purification.....	74
<b>Tableau. II.4:</b> Influence de la durée de synthèse sur la productivité et la pureté des produits.....	77
<b>Tableau. II.5:</b> Influence du temps de synthèse sur les diamètres internes et externes de MWNTs ainsi que sur leur nombre de parois.....	77
<b>Tableau. II.6:</b> Influence de la concentration de C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> sur le rendement du carbone déposé, la pureté et la qualité des MWNTs obtenus à 800 °C. (*) Purifiés .....	81
<b>Tableau. II.7:</b> Rendement, température d'oxydation et rapport I <sub>G</sub> /I <sub>D</sub> des MWNTs et des FWNTs en fonction de la température de croissance. (*) Après purification chimique .....	82
<b>Tableau. II.8:</b> Rendement, température d'oxydation et rapport I <sub>G</sub> /I <sub>D</sub> des MWNTs en fonction du temps de réaction. (*) Purifié.....	84
<b>Tableau. II.9:</b> Dépôt de carbone (wt.%) à partir de la décomposition d'EtOH sur le support Fe-Co/MgO en fonction : * Du débit d'azote dans la solution d'éthanol à deux températures différentes (9-1) * De la température de réaction avec des concentrations variables d'éthanol (9-2) * Du pourcentage d'hydrogène dans le mélange gazeux (9-3) .....	85
<b>Tableau. II.10:</b> Dépendance de la température et du type de réactif sur la surface spécifique des MWNTs et leur diamètre moyen. (Entre parenthèse non purifié).....	91
<b><u>Chapitre III. Synthèse et "macronisation" des NTCs par FCCVD</u></b>	
<b>Tableau. III.1:</b> Dépendance du rapport H <sub>2</sub> /Ar et de la cristallinité du substrat sur les résultats significatifs obtenus à l'état brut par la synthèse FCCVD.....	106
<b>Tableau. III.2:</b> Influence de la concentration d'EtOH sur le rendement des MWNTs, la densité apparente ainsi que leur surface spécifique.....	115
<b>Tableau. III.3:</b> Influence de la purification chimique sur le taux du pic D et G ainsi que leur décalage de position pour deux concentrations d'EtOH.....	121
<b>Tableau. III.4:</b> Rapport de concentration (at. %) de carbone et d'oxygène dans les VA-FWNTs synthétisés avec différentes teneur en EtOH.....	122
<b>Tableau. III.5:</b> Effet du taux d'H <sub>2</sub> en présence d'EtOH sur la densité, le rendement ainsi que la surface spécifique des VA-FWNTs.....	123
<b>Tableau. III.6:</b> Influence de la concentration d'H <sub>2</sub> en présence ou non d'EtOH (9	

## Liste des tableaux

<i>vol.%) sur le déplacement des bandes D et G ainsi que sur la valeur du rapport ID/IG .....</i>	<b>126</b>
<b>Tableau. III.7:</b> <i>Effet de la température de croissance en présence d'EtOH sur la densité, le rendement ainsi que la surface spécifique des VA-FWNTs.....</i>	<b>128</b>
<b>Tableau. III.8:</b> <i>Rapport de concentration (at. %) du carbone et de l'oxygène dans les VA-FWNTs synthétisés en présence de 9 % et 17 % d'EtOH à 870°C, 920°C et 970°C .....</i>	<b>131</b>
<b>Chapitre IV. Fonctionnalisation des MWNTs. Création des groupes oxygénés et azotés.</b>	
<b>Tableau. IV.1:</b> <i>Propriétés physiques du carbone « C », de l'azote « N » et de l'oxygène « O » .....</i>	<b>141</b>
<b>Tableau. IV.2:</b> <i>Tableau récapitulatif des données obtenues en variant la durée de synthèse des MWNTs purs à 750°C (Série. 0).....</i>	<b>149</b>
<b>Tableau. IV.3:</b> <i>Tableau récapitulatif des résultats illustrant l'influence de la température de croissance et de la présence d'H<sub>2</sub> sur les caractéristiques physico-chimiques des NTCs obtenus (Série. 1- Fig. IV.6).....</i>	<b>152</b>
<b>Tableau. IV.4:</b> <i>Tableau récapitulatif des caractéristiques physico-chimiques des N-MWNTs (Série. 2 - temps constant) : température de synthèse 850°C en présence ou non d'hydrogène .....</i>	<b>160</b>
<b>Tableau. IV.5:</b> <i>Tableau récapitulatif des caractéristiques physico-chimiques des N-MWNTs (Série. 3 - temps variable) : températures de synthèse 750 et 850°C .....</i>	<b>164</b>
<b>Tableau. IV.6:</b> <i>Tableau résumant les différents traitements en milieu HNO<sub>3</sub> .....</i>	<b>170</b>
<b>Annexe. III. Techniques utilisées pour la caractérisation des NTCs</b>	
<b>Tableau. A3-1:</b> <i>Les applications et les limitations des techniques utilisées pour analyser la structure et la chimie de surface des NTCs .....</i>	<b>238</b>

# *Introduction générale*



**D**e nos jours, la *Nanotechnologie* fait que les techniques se perfectionnent et promettent de bouleverser notre quotidien avec le développement de nouveaux matériaux, de nouveaux procédés industriels, de nouvelles thérapies ... Un nouveau monde se dessine à l'échelle du milliardième de mètre entre progrès scientifiques et questions éthiques : le *Nanomonde*. De ce fait, beaucoup de chercheurs ont développé des méthodes de caractérisation structurale efficaces pour des structures nanométriques considérées comme des outils fondamentaux pour l'étude des interfaces et l'avancement dans ce champ d'investigation. Les nanotechnologies concernent en effet les moyens et les procédés mis en œuvre pour réaliser des produits, des composants, des structures ou des systèmes dont les dimensions sont d'ordre nanométriques.

C'est dans ce cadre que les *Nanotubes de carbone* «*NTCs*» ont suscité, depuis plus de deux décennies, un intérêt croissant de la communauté scientifique pour diverses disciplines. Les *NTCs*, nouvelle forme allotropique du carbone (après le diamant, le graphite et les fullerènes), sont des structures tubulaires ayant un diamètre typiquement compris entre quelques nanomètres et 100 nm et une longueur de 1 à quelques micromètres. Cette structure moléculaire des *NTCs* purs consiste en des feuillets de graphène enroulés sur eux-mêmes (carbone hybridé en  $sp^2$ ), inertes chimiquement, stables à haute température et très légers avec un rapport d'aspect élevé qui ont d'excellentes propriétés mécaniques (résistance mécanique supérieure aux meilleurs aciers module de Young  $> 200$  GPa) ainsi que des propriétés électroniques attractives différentes selon leur structure. En outre, l'angle sous lequel s'organise le réseau hexagonal à l'égard de l'axe principal fournit une nature métallique ou semi-conductrice pour les *NTCs*. En général, il y a deux types de nanotubes qui peuvent avoir une perfection structurale élevée : le nanotube de carbone mono-parois (SWNT : Single Wall Carbon Nanotube) et le nanotube de carbone multi-parois (MWNT : Multi Wall Carbon Nanotube). Les MWNTs peuvent être considérés comme un arrangement concentrique de SWNTs de différents diamètres suivant un axe bien défini. La longueur ainsi que le diamètre de ces dernières structures diffèrent énormément de ceux des SWNTs et, par conséquent, leurs propriétés sont également très différentes.

# Introduction générale

Suite aux découvertes successives faites par H. Kroto <sup>(Kroto, 85)</sup> et R. Smalley sur les fullerènes du type C<sub>60</sub> puis à celles de S. Iijima <sup>(Iijima, 91)</sup> sur les NTCs, les chercheurs ont investi beaucoup de moyens afin de reproduire de telles formes allotropiques du carbone. Les différents procédés de synthèse mis en place durant les années 1990 ont permis d'obtenir des NTCs avec des rendements et des propriétés physiques différentes : en effet, la production des nanotubes dépend essentiellement de la capacité à contrôler le procédé de synthèse, le faible coût, le processus de croissance et la maîtrise de leur manipulation pour des études scientifiques et techniques. Les différentes synthèses ont nettement évolué au cours de ces dernières années en passant de la méthode de l'arc électrique à l'ablation laser puis à la CCVD (Catalytic Chemical Vapor Deposition) à la fin des années 1990. Cette dernière synthèse ayant permis de passer à la production à l'échelle industrielle au début des années 2000. De nombreuses recherches ont notamment porté sur la CCVD au cours de cette dernière décennie et à l'heure actuelle, il est possible de maîtriser la synthèse de MWNTs, DWNTs, SWNTs, de les obtenir sous forme pulvérulente ou sous forme macroscopique, mais également sous forme de films (tapis de NTCs alignés verticalement) ... Enfin, un net engouement actuellement consiste à modifier leur propriétés électroniques par dopage avec certains hétéro-éléments tels que l'azote et le bore par exemple ou alors par fonctionnalisation de leur surface.

Cette thèse traite précisément de l'étude de la synthèse de différents types de NTs (SWNTs, MWNTs, FWNTs, NTs hélicoïdaux, bambous, bundles, alignés, dopés, ...) et présente quatre objectifs majeurs : <sup>(1)</sup> la *synthèse et la macronisation* de ces NTs - <sup>(2)</sup> l'influence de différents facteurs sur leurs *modes de croissance*, les *rendement*, leur structure et leur *qualité* - <sup>(3)</sup> l'étude de leurs *propriétés vibrationnelles et électroniques* – et enfin <sup>(4)</sup> leur *purification et fonctionnalisation* soit par des groupes oxygénés et/ou des groupes azotés. De ce fait, le sujet de ce travail sera consacré à des études sur la croissance de différents types de NTCs alignés (ou non) en utilisant différentes techniques de caractérisation. Le but de cette investigation décrite dans cette thèse est de sensibiliser l'influence de différents paramètres expérimentaux sur ce type de problématique à savoir : la synthèse, la fonctionnalisation et le dopage ainsi que la caractérisation de ce type de matériaux unidirectionnels.

Dans cette contribution sont étudiés plusieurs aspects de la croissance des NTCs et leur fonctionnalisation en utilisant la technique CCVD, à catalyseur supporté et à catalyseur flottant, assistée ou non par la présence de l'éthanol. Cette thèse est structurée comme suit :

➤ Dans le *premier chapitre*, nous faisons d'abord une brève description de cette nouvelle forme allotropique du carbone et plus précisément les NTCs et leurs différents types. Ensuite une étude plus détaillée sera faite sur leur fonctionnalisation et sur leur dopage par l'azote (N-NTCs). Les différentes techniques de synthèse seront ensuite décrites et enfin, nous dressons l'état de l'art des propriétés de ces NTCs et de leurs applications envisageables grâce à leurs propriétés très souvent exceptionnelles tout en identifiant les progrès récemment réalisés et leurs limites actuelles. Par conséquent, cette étude bibliographique va nous montrer à quel point leur avenir semble prometteur mais que la maîtrise de leur croissance est loin d'être encore optimisée.

➤ Dans le *deuxième chapitre*, nous abordons le premier objectif du travail de cette thèse qui consiste à mettre au point et développer un procédé de synthèse des NTCs (par CCVD et par ACCVD) permettant d'obtenir des MWNTs de haute qualité avec une sélectivité élevée, procédé basé sur la décomposition catalytique des hydrocarbures en phase vapeur. À partir de ce procédé de synthèse, nous avons étudié la croissance de différents types de NTCs en modifiant le type et le taux des hydrocarbures (sous forme gazeuse ou liquide), la température et la concentration de ces précurseurs réactifs ainsi que le temps utilisé au de la synthèse.

➤ Dans le *troisième chapitre*, notre objectif spécifique est d'arriver à synthétiser des tapis de MWNTs ayant quelques parois en jouant sur les conditions opératoires. Nous tentons notamment de synthétiser des FWNTs alignés présentant une bonne cristallinité et de diamètre relativement faible, et une distribution, de taille étroite qui sont des facteurs indispensables pour différentes applications. Pour ce faire, nous étudions l'influence de nombreux paramètres tels que le rôle joué par la présence d'hydrogène et/ou d'éthanol dans le milieu réactionnel, leur concentration, le rôle de la durée du temps de croissance, de la température à laquelle la synthèse est effectuée et enfin du rôle de la nature du support.

➤ Dans le *quatrième chapitre*, nous nous concentrons sur le dopage in-situ des MWNTs par l'azote domaine à l'heure actuelle en pleine effervescence au niveau mondial

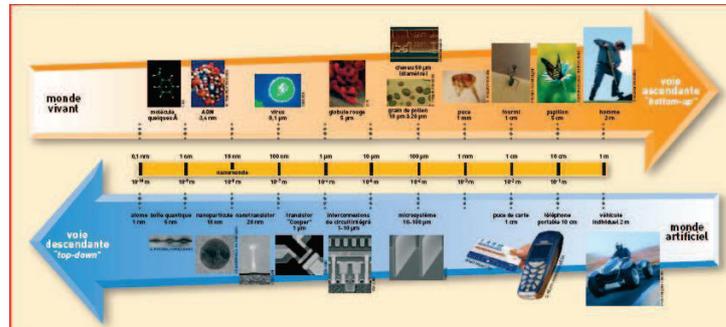
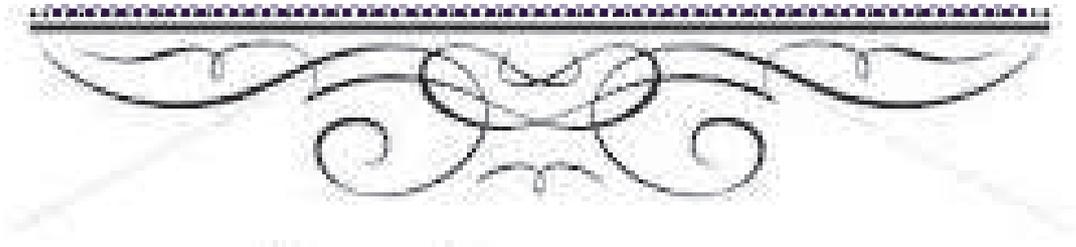
tant les perspectives de ce type de matériau sont prometteuses. Ainsi, nous examinerons les configurations atomiques possibles par l'azote dans le réseau carboné des NTCs à travers diverses analyses spectroscopiques (notamment la spectrométrie Raman et XPS) et nous discuterons ainsi de leurs propriétés électroniques. De plus, la corrélation entre la fonctionnalisation structurale et les caractéristiques électroniques et chimiques des N-MWNTs sera discutée.

Enfin, trois annexes sont jointes et sont consacrées à des études générales et plus détaillées sur l'historique et la « genèse » des NTCs, sur les principaux paramètres contrôlant leur synthèse afin d'envisager leur industrialisation ... Pour finir, nous indiquons et détaillons également tous les moyens de caractérisation qui ont été utilisés au cours de cette thèse tout en expliquant leurs principes fondamentaux.

Finalement, cette étude se terminera par une conclusion générale résumant les principaux résultats obtenus et présentant quelques perspectives envisageables dans l'avenir pour ce type de matériau.

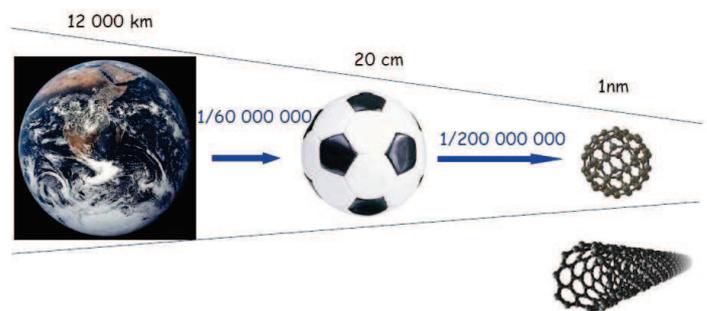


# Etude bibliographique





# *Chapitre I. Généralités sur les Nanotubes de Carbone « NTCs »*



## **I**ntroduction

Ce chapitre a pour but de faire un état de l'art sur les nanotubes de carbone qui font l'objet de cette thèse. La première partie est consacrée à présenter une généralité sur les NTCs. Nous y montrons les différentes formes allotropiques existantes du carbone ainsi que les différents types de NTC. La seconde partie du chapitre porte sur la présentation des différentes méthodes de synthèse et de purification employées en résumant les progrès réalisés au cours de ces dernières années, leurs fonctionnalisation et toxicité ainsi que sur les divers types de croissance. Enfin, dans la troisième partie, nous aborderons plus précisément leurs propriétés ainsi que certaines de leurs applications.

Les produits en carbone sous forme tubulaire nommés filaments de carbone, ont été, au départ, observés quand les microscopes électroniques ont connu une large utilisation aux alentours des années 1950 <sup>(Hamada, 92; Monthieux, 06)</sup>. Dans les années 90, de tels filaments ont été observés avec des diamètres de l'ordre du nanomètre <sup>(Iijima, 91)</sup> et ont été, par la suite nommés **nanotubes de carbone "NTCs"**. Ils forment l'une des quatre variétés connues du carbone, avec le graphite, le diamant et les fullerènes. Ils font partie des nanomatériaux les plus étudiés à l'heure actuelle. Ils ont en particulier reçu une attention significative en termes de mesure de propriétés fondamentales et d'applications potentielles <sup>(Baughman, 02)</sup> et sont produits en quantité de plus en plus importante.

## **I. Généralités**

### *I-1. Définition: les différentes formes allotropiques stables du carbone*

Le carbone "C" est un des éléments naturels qui se trouve à l'origine de toutes les formes de vie, aussi bien chez l'homme que chez les plantes. Son numéro atomique 6 et son poids atomique de 12 UMA caractérisent son isotope le plus commun. La structure électronique de l'atome libre de carbone est  $1s^2 2s^2 2p^2$ . De ce fait, il peut se présenter sous différentes formes allotropiques stables (**Fig. I.1**) telles que le graphite, le diamant, le fullerène  $C_{60}$  et enfin les NTCs <sup>(Inagaki, 02; Inagaki, 04)</sup> : ces différentes formes allotropiques présentent des propriétés physiques différentes selon leurs trois états possibles d'hybridation ( $sp^1$ ,  $sp^2$ ,  $sp^3$ ) (**Fig. I.2**).

# Chapitre I: Généralités sur les Nanotubes de Carbone « NTCs »

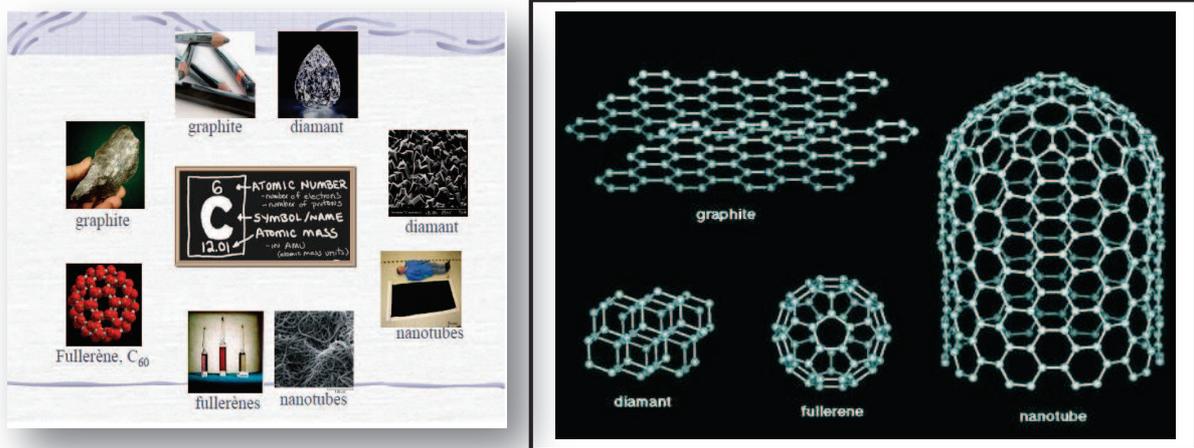
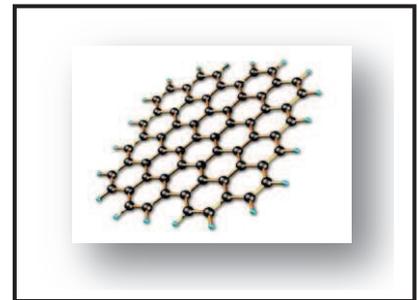
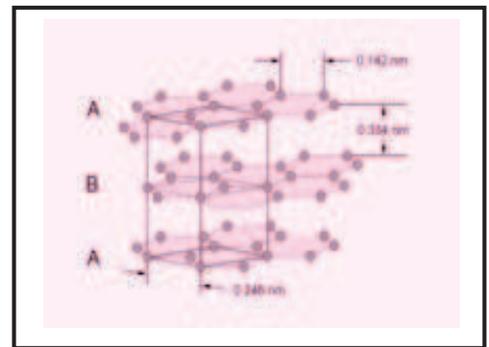


Figure. I.1: Différentes formes allotropiques du carbone.

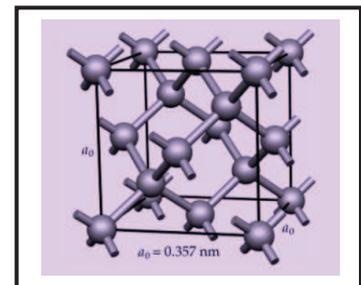
✚ Dans le cas le plus simple, une des trois orbitales 2p ( $p_x$ ,  $p_y$  et  $p_z$ ) se couple avec l'orbitale 2s afin de former une configuration  $sp^2$  avec deux orbitaux linéaires. Les atomes de C liés ensemble dans cette configuration sont appelés *graphène* (Yahya, 11).



✚ Pour la structure *graphitique*, les liaisons fortes ont lieu entre l'atome de C et ses trois plus proches voisins avec les orbitales atomiques 2s,  $2p_x$  et  $2p_y$ ; cet arrangement définit la configuration  $sp^2$ . L'électron restant avec l'orbitale  $p_z$  ne produit qu'une liaison inter-planaire faible mais il est responsable du caractère semi-métallique du graphite. Cette structure est constituée de couches



d'atomes de C arrangées en anneaux hexagonaux qui sont empilés successivement en plan ABAB (structure hexagonale la plus courante) ou en plan ABCABC (structure rhomboédrique). Dans la structure hexagonale compacte, le déplacement latéral entre le plan A et B est  $\overline{AB} = \frac{1}{3} \overline{a_1} + \frac{2}{3} \overline{a_2}$ ; avec  $|\overline{a_1}| = |\overline{a_2}| = a = 2,46 \text{ \AA}$ . Les liaisons C-C mesurent 1,42 Å, la distance inter-planaire 3,34 Å et la densité théorique du graphite est de 2,25 g/cm<sup>3</sup> (Gohier, 07).



# Chapitre I: Généralités sur les Nanotubes de Carbone « NTCs »

✚ Dans la structure du *diamant*, les atomes de C possèdent des liaisons tétraédriques rigides auprès de leurs quatre voisins utilisant de ce fait les orbitales  $2s$ ,  $2p_x$ ,  $2p_y$  et  $2p_z$  que l'on nomme la configuration  $sp^3$ ; ce qui confère au diamant une dureté inégalée. Sa densité est de  $3,52 \text{ g/cm}^3$ , la plus dense des matériaux carbonés, avec une constante de réseau de  $3,567 \text{ \AA}$ . C'est une forme métastable dans les conditions normales de température et de pression.

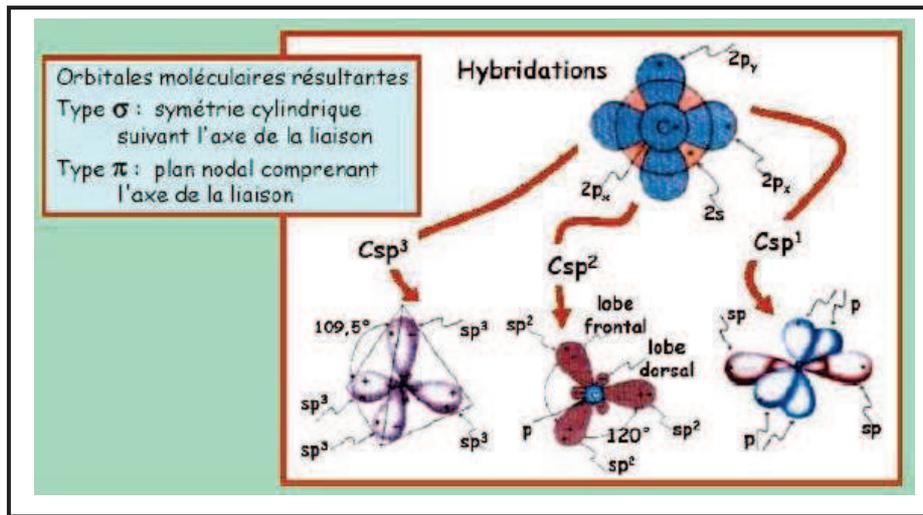
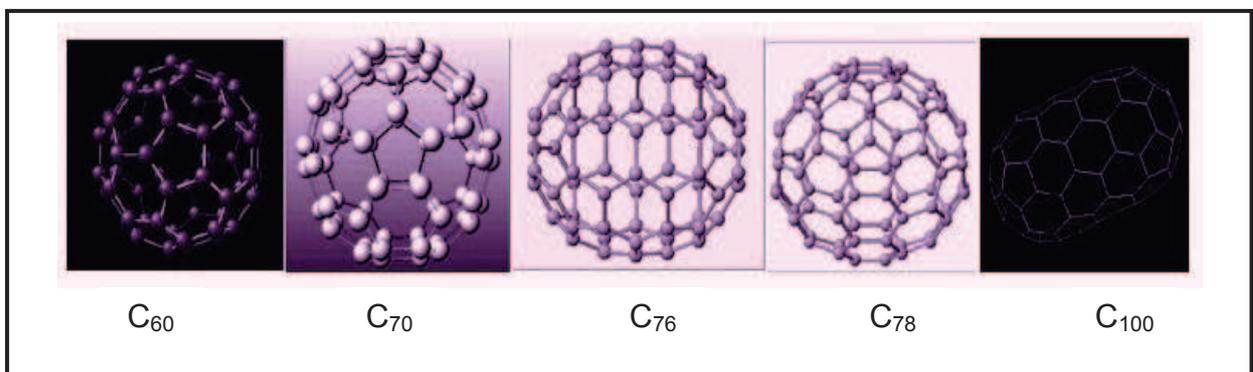


Figure. I.2: Présentation schématique des liaisons hybrides  $sp^3$ ,  $sp^2$  et  $sp^1$  (Amado, 08).

✚ La molécule  $C_{60}$ , découverte en 1985 par Kroto et al (Kroto, 85), est composée de 60 atomes de C formant 12 pentagones qui sont séparés l'un de l'autre par un hexagone (20 au total) formant ainsi une cage fermée analogue à un ballon de foot. Cette cage sphérique est la plus stable des fullerènes dont la famille s'est passablement agrandie avec par exemple le  $C_{70}$  (rugby ball), le  $C_{76}$ , le  $C_{78}$ , le  $C_{82}$  et le  $C_{84}$ , ... (Kratschmer, 90).



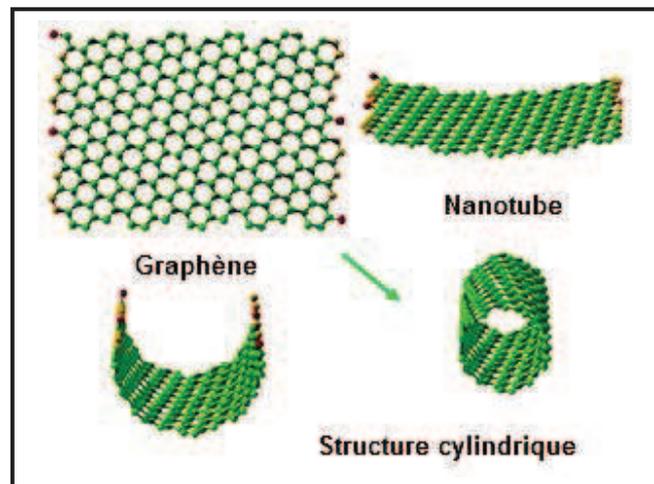
✚ Le *nanotube de carbone*, mono-paroi, correspond à une structure élémentaire du graphite (graphène) enroulée (Fig. I.3). Lorsque ses extrémités sont fermées, elles le sont par une demi-sphère correspondant au  $C_{60}$ . Ces nanotubes peuvent être constitués

# Chapitre I: Généralités sur les Nanotubes de Carbone « NTCs »

par un empilement de deux parois voire beaucoup plus; on parle alors de nanotubes de carbone multi-parois.

## I-2. Géométrie du Nanotubes de carbone "NTCs"

Le *Nanotube de Carbone "NTC"* constitue une molécule constituée exclusivement d'atomes C organisés en cycle hexagonal avec une alternance de liaison C-C simple et C=C double. La caractéristique majeure de cette structure est un motif hexagonal qui se répète périodiquement dans l'espace où chaque atome est lié à trois atomes voisins dû principalement au processus d'hybridation  $sp^2$  (Gohier, 07). Cette bande covalente est une bande chimique forte et joue un rôle important dans les propriétés mécaniques des NTCs. De plus, l'extérieur de la bande plane (la bande  $\pi$ ), qui est relativement faible, contribue à l'interaction entre les couches dans les MWNTs et entre les SWNTs dans les SWNTs-bundles (SWNTs arrangés en paquets ou faisceaux) (Terrones, 97; Bronikowski, 06; Einarsson, 07). Lorsqu'ils sont fermés, leur diamètre va dépendre de la taille des demi-fullerènes constituant leur extrémité.

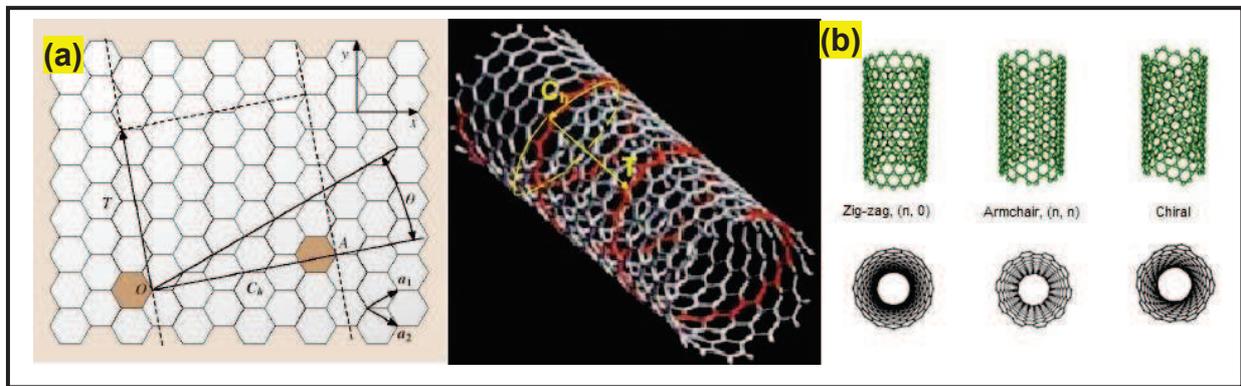


**Figure. I.3:** Enroulement d'un feuillet de graphène conduisant à la formation d'un NTC.

Comme il a été décrit ci-dessus, la liaison dans les NTCs est similaire mais pas identique à celle constituant un feuillet de graphène qui est un semi-conducteur de bande interdite nulle. L'enroulement d'un feuillet de graphène sur lui-même crée des conditions aux limites périodiques perpendiculairement à l'axe du NT. De ce fait, un nombre limité de vecteurs d'onde est autorisé dans cette direction. Il va dépendre du diamètre et de l'enroulement du feuillet de graphène sur lui-même. Le paramètre géométrique clé, associé à ce processus d'enroulement, est le **vecteur de chiralité** (ou d'enroulement)  $\vec{V}_C$  qui peut être exprimé comme une combinaison linéaire des vecteurs de la cellule unitaire du réseau  $\vec{a}_1$  et

# Chapitre I: Généralités sur les Nanotubes de Carbone « NTCs »

$\vec{a}_2$  dans le plan graphitique bidimensionnel reliant deux points cristallographiques équivalents tel que :  $\vec{AA'} = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$ . En dessinant le vecteur de chiralité appelé également d'*hélicité* sur le NT, ce dernier donnera une ligne imaginaire sur toute la circonférence pour arriver au point d'origine et définir de ce fait l'enroulement du SWNT. Le vecteur de translation  $\vec{T}$  quant à lui se trouve le long de l'axe du tube et est orthogonal à  $\vec{V}_C$ ; et sa magnitude représente la longueur de la cellule unitaire d'un tube (nm). En effet, il est possible de définir l'*angle chiral* ou l'*hélicité*  $\theta_C$  comme étant un angle entre le vecteur chiral et les vecteurs de la maille élémentaire. La valeur de cet angle permet de distinguer trois sortes de NT comme le montre la **figure I.4**. Ainsi la structure du SWNT dépend des multiples façons dont cet enroulement peut se réaliser : elle sera de type (i) "zig-zag" ( $\theta = 0^\circ$ ), (ii) "armchair" ( $\theta = 30^\circ$ ) et (iii) "chiral" ( $0 \leq \theta \leq \frac{\pi}{6}$ ); ce qui est dû à la symétrie géométrique d'un réseau hexagonal.



**Figure. I.4:** (a) Paramètres décrivant un SWNT. (b) Schémas des différentes hélicités d'un nanotube.

Les coefficients  $n$  et  $m$  sont connus sous le nom d'indices d'Hamada <sup>(Hamada, 92)</sup> et permettent de caractériser complètement un SWNT. A partir de cette expression, le rayon et l'angle chiral deviennent :

$$\begin{cases} R = \frac{\sqrt{3}}{2\pi} a_{c-c} \sqrt{n^2 + m^2 + nm} \\ \theta = \arctan\left(\frac{\sqrt{3}m}{2n+m}\right) \end{cases} \quad \text{Où } a_{c-c} = 1,42 \text{ \AA (dans le réseau graphitique)}$$

Ainsi, la notation  $(n, m)$  définit le diamètre et la chiralité du SWNT. Pour un cas particulier de NT « zigzag »,  $m = 0$  ou  $n = 0$ , alors que pour un « arm-chair »,  $m = n$ .

# Chapitre I: Généralités sur les Nanotubes de Carbone « NTCs »

Tableau. I.1: Paramètres de la structure NTC (Emmenegger, 02)

Symboles	Définition	Formules	Valeurs
$a_{C-C}$	Distance carbone-carbone		1,421 Å
$a$	Longueur vecteur unité	$\sqrt{3} a_{C-C}$	2,46 Å
$\vec{a}_1, \vec{a}_2$	Vecteurs unités	$\left[\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2}\right] a, \left[\frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2}\right] a$	(x, y) coordonnées
$\vec{b}_1, \vec{b}_2$	Vecteurs réseau réciproque	$\left[\frac{1}{\sqrt{3}}, 1\right] \frac{2\pi}{a}, \left[\frac{1}{\sqrt{3}}, -1\right] \frac{2\pi}{a}$	(x, y) coordonnées
$\vec{V}_C$	Vecteur d'hélicité	$\vec{V}_C = n \vec{a}_1 + m \vec{a}_2 \equiv (n, m)$	n, m: entiers
$L$	Circonférence du tube	$L =  \vec{V}_C  = a \sqrt{n^2 + m^2 + nm}$	$n= m  = 0$
$\Phi_t$	Diamètre du tube	$\Phi_t = \frac{L}{\pi} = \frac{\sqrt{n^2 + m^2 + nm}}{\pi} a$	
$\theta$	Angle de chiralité	$\sin \theta = \frac{2n + m}{2\sqrt{n^2 + m^2 + nm}}$ $\cos \theta = \frac{\sqrt{3}m}{2\sqrt{n^2 + m^2 + nm}}$ $\tan \theta = \frac{\sqrt{3}m}{2n + m}$	$30^\circ \geq  \theta  \geq 0$
$d$	Le plus grand diviseur commun de (n, m)		
$d_R$	Le plus grand diviseur commun de (2n+m, 2m+n)	$d_R = d \rightarrow \frac{3d}{(n-m)} \neq \text{entier}$ $d_R = 3d \rightarrow \frac{3d}{(n-m)} = \text{entier}$	
$\vec{T}$	Vecteur de translation	$\vec{T} = t_1 \vec{a}_1 + t_2 \vec{a}_2 \equiv (t_1, t_2)$ $t_1 = \frac{2m + n}{d_R}$ $t_2 = -\frac{2n + m}{d_R}$	$t_1, t_2$ : entiers
$T$	Longueur de T	$T = \frac{\sqrt{3} L}{d_R}$	
$\vec{R}$	Vecteur de symétrie	$\vec{R} = p \vec{a}_1 + q \vec{a}_2 \equiv (p, q)$	p, q: entiers

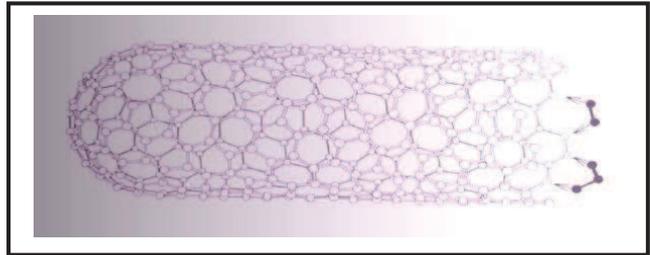
Les calculs de structure de bande électronique permettent de prédire que les indices (n, m) déterminent si le SWNT sera un métal "M" ou un semi-conducteur "SC"(gap inférieur à 1 eV) (Bacsa, 02; Kajiwara, 09). En outre, ils ont montré que les SWNTs armchair avec des indices (n, n) sont vraiment "M" avec des densités d'états limitées au niveau de Fermi alors que les SWNTs avec des indices (m, n) sont "SC" quand  $m - n \neq 3 \times K$  (K: nb entier) et ont principalement

# Chapitre I: Généralités sur les Nanotubes de Carbone « NTCs »

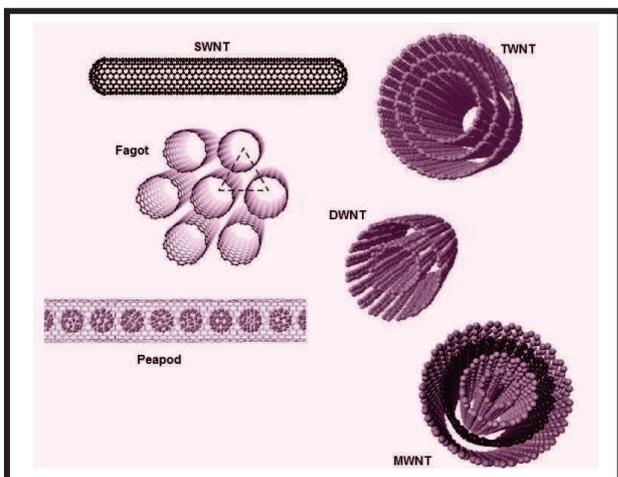
des énergies de gap dépendant de  $\Phi$  ( $E_g \propto \frac{1}{\Phi}$ ) où  $\Phi$  est le diamètre du NT. Les SWNTs avec des indices  $(m, n)$  où  $m - n = 3 \times K$  sont semi-métalliques "SM" avec une bande de gap zéro. Le tableau I.1 regroupe toutes les caractéristiques de formation de la structure du NTC.

## I-3. Aperçu des différents types de Nanotubes de Carbone

On distingue deux grandes catégories de NTC : les NTs mono-parois que l'on notera SWNTs, i.e. *Single-Walled Carbon Nanotubes* et les NTs multi-parois que l'on notera MWNTs, i.e. *Multi-Walled Carbon Nanotubes*. Notre étude sera centrée beaucoup plus sur les MWNTs. Les MWNTs ont été découverts un peu par hasard par Iijima en 1991 alors qu'il analysait le culot d'une électrode utilisée dans l'appareil à « arc-décharge » employé pour la production des fullerènes. Les SWNTs quant à eux ont été isolés pour la première fois en 1993 (Iijima, 93) et motivent toujours de nombreux domaines de recherche. Les propriétés physiques des SWNTs sont en effet plus simples à caractériser et à modéliser que celles des MWNTs dans lesquels plusieurs feuillets interagissent entre eux. Ils sont usuellement fermés à leurs extrémités par une insertion des défauts pentagonaux dans un réseau graphitique.



✚ Le **SWNT** (Obraztsova, 04; Williams, 99) est une structure tubulaire parfaitement rectiligne constituée d'un seul feuillet de graphène de diamètre nanométrique dans la gamme [0,4 - 5 nm] et de longueur microscopique (jusqu'à plusieurs microns). Elle peut être considérée comme le premier objet unidimensionnel d'une allotropie de C « 1-D » jamais observé avec un rapport  $\frac{\text{Longueur}}{\text{Diamètre}} > 1000$ . La structure typique du SWNT est illustrée dans la **figure I.5**. Selon leur diamètre et l'angle de chiralité, gouvernés par le



vecteur d'enroulement, le SWNT peut être soit un excellent conducteur d'électricité soit un semi-conducteur et peut être tordu ou plié sans rupture (Chaisitsak, 07).

**Figure. I.5:** Différents types de NTC.

## Chapitre I: Généralités sur les Nanotubes de Carbone « NTCs »

Par ailleurs, les SWNTs peuvent se présenter isolés, organisés en fagots (appelés également faisceaux qui forment un ensemble de NTCs de même diamètre qui s'organisent suivant un réseau triangulaire) ou bien usuellement sous forme de paquet (bundles, voir **Fig. I.6**). Dans chaque faisceau, les tubes montrent un empilement compact en formant un arrangement périodique triangulaire et les distances entre ces SWNTs dans un fagot <sup>(Gohier, 07)</sup> restent proches de la distance entre les plans dans le cas du graphite. Par contre, dans les paquets (bundles) <sup>(Einarsson, 07; Rols, 99)</sup>, ils sont arrangés hexagonalement et leur nombre total dans un tel bundle de 40 nm est estimé à 600 ou plus. Récemment, plusieurs méthodes permettant une synthèse de SWNTs à grande échelle ont suscité un nouvel engouement pour l'étude de leurs propriétés physiques et chimiques <sup>(Dresselhaus, 95)</sup>.

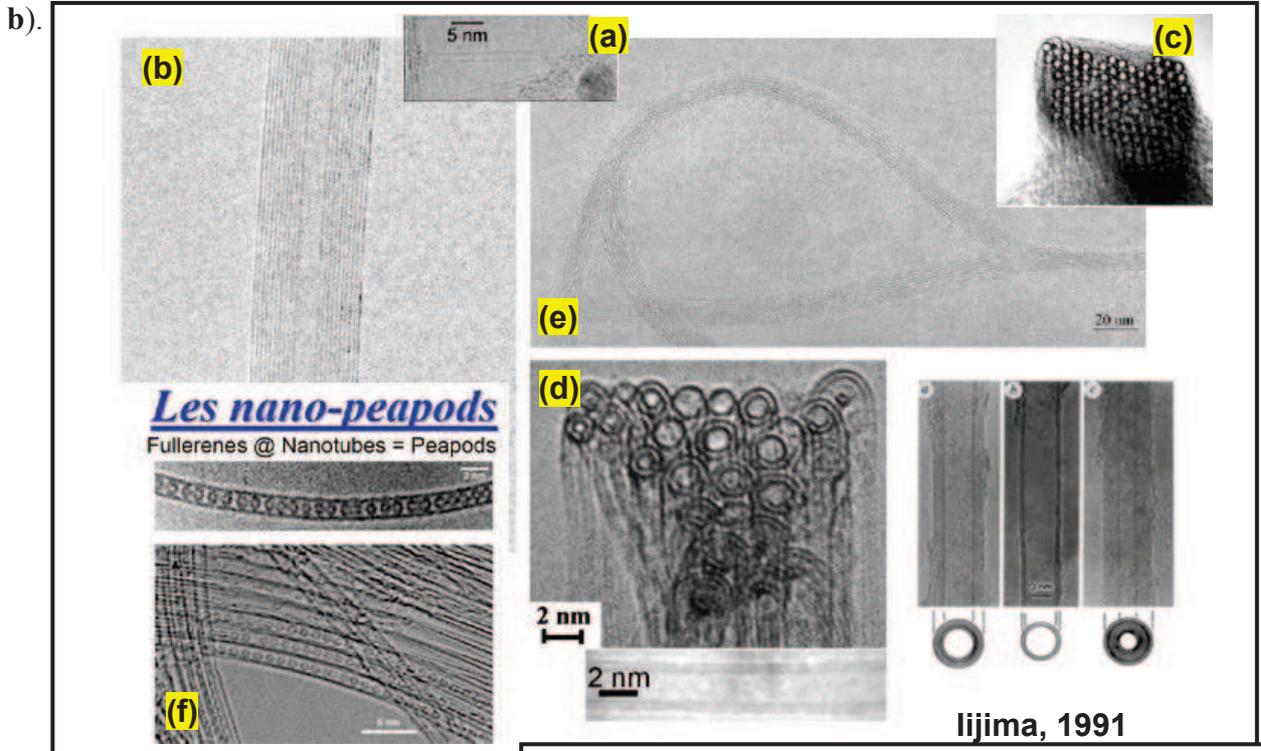
✚ Le **MWNT** est constitué d'un empilement concentrique de cylindres (généralement entre 7 et 50 ou plus avec un diamètre interne compris entre 1 et 50 nm ainsi qu'un diamètre externe compris entre 2 et 100 voire 200 nm) placés autour d'un canal central commun (**Fig. I.5**). La distance inter-parois est de 0,34 nm <sup>(Liu, 05)</sup> qui est proche de celle entre deux plans constituant le graphite (0,335 nm). L'effet des courbatures sur cette distance a été rapporté par Kiang et al <sup>(Amadou, 08)</sup> qui a observé, à partir d'une analyse d'espace réel des images enregistrées, que sa gamme varie de 0,342 à 0,375 nm et qu'elle est fonction de la courbure ainsi que du nombre de couches et l'existence de différentes forces de Van der Waals entre ces plans. De ce fait, cette légère différence entre les deux distances peut être attribuée aux contraintes produites par la courbure de ces feuillets enroulés sur eux-mêmes afin de former les tubes mais aussi à l'existence de différentes forces de Van der Waals entre ces plans

Les NTCs à double parois ou bi-parois (DWNTs, i.e. **Double-Walled Carbon Nanotubes**) <sup>(Flahaut, 05; Puech, 10)</sup> sont un cas particulier à la frontière entre les SWNTs et les MWNTs. Spécifiquement, ils ont une stabilité structurale élevée qui doit être appropriée pour beaucoup d'applications industrielles.

Mais, ces MWNTs possèdent une grande diversité de structures et ont une tendance à être moins rectiligne comme le représente la **figure I.7** dans des images en TEM à haute résolution; on peut citer :

# Chapitre I: Généralités sur les Nanotubes de Carbone « NTCs »

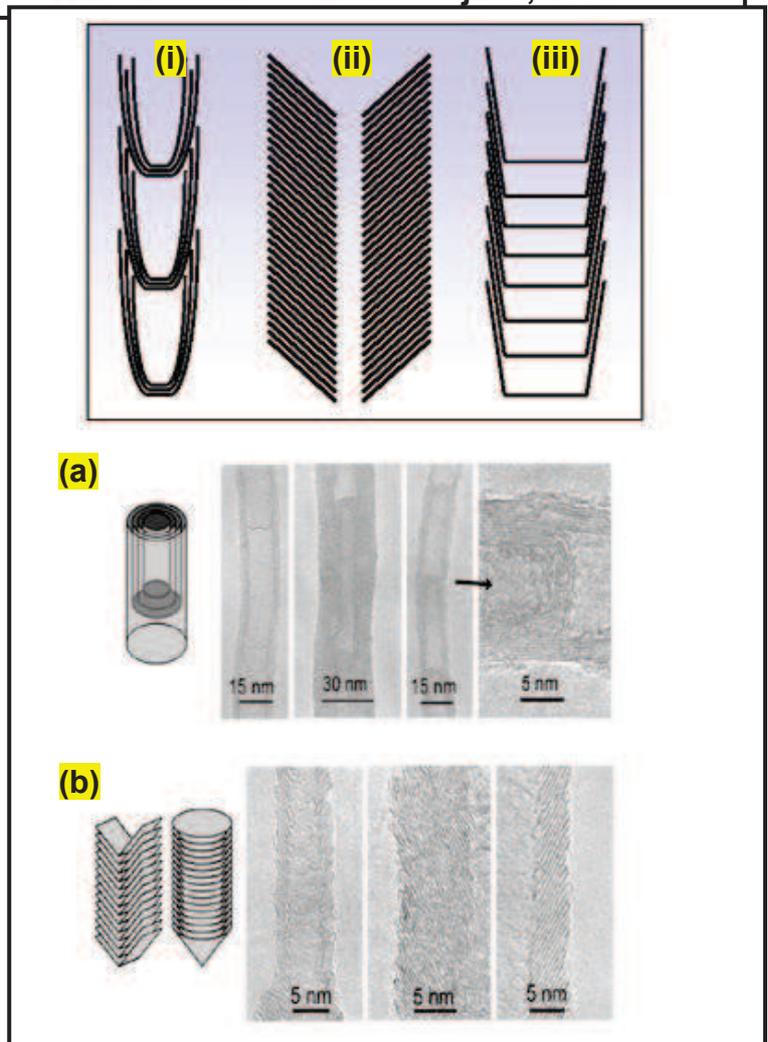
- ❖ Les MWNTs « bambous », dont la cavité centrale est traversée par des couches graphitiques (Fig. I.7 a).
- ❖ Les MWNTs en arêtes de poisson (ii) ou en empilement de tasses (iii), ont une forme de cône. Les feuillets graphitiques présentent une inclinaison par rapport à l'axe du tube (Fig. I.7



**Figure. I.6:** Images de MET à haute résolution: (a) Nanotube individuel, (b) MWNT, (c) et (d) organisation en fagot de SWNTs et DWNTs, respectivement en coupe transversale, (e) bundles de NTCs et (f) nano-peapods (Castignolles, 04).

**Figure. I.7:** Images de MET à haute résolution de MWNTs étudiés dans ce travail.

- (a) Nanotubes multi-feuillets sous forme bambou (i).
- (b) Nanotubes multi-feuillets coniques (ii, iii).



# Chapitre I: Généralités sur les Nanotubes de Carbone « NTCs »

En règle générale, les propriétés exceptionnelles des NTCs ont tendance à évoluer lorsque le nombre de parois augmente pour tendre progressivement vers celles du graphite.

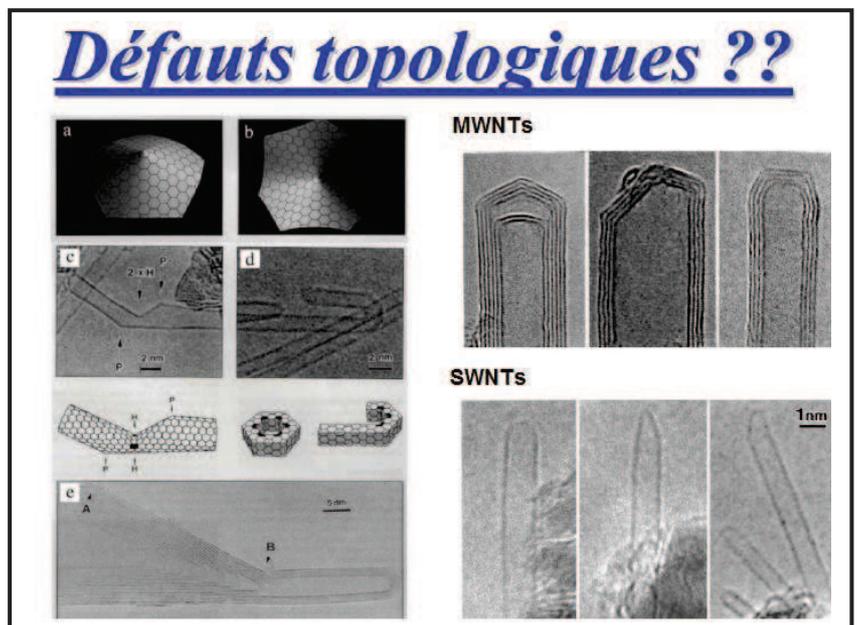
## I-4. Nanotubes inorganiques

Suite à la découverte des fullerènes et des NTCs, la question de la formation de ces structures à partir d'autres éléments s'est posée. La propension du graphite à former des nanoparticules creuses, à cause de l'énergie importante des liaisons pendantes, est une propriété commune à d'autres composés lamellaires comme  $\text{MoS}_2$  ou non lamellaires tels que  $\text{TiO}_2$ . Il existe aujourd'hui un intérêt considérable pour la préparation de structures tubulaires hétéroclites afin de pouvoir étudier leurs propriétés. Ainsi, les NTs d'oxydes métalliques sont principalement synthétisés par des techniques sol-gel, des méthodes hydrothermales ou par réactions dans des moules (membranes) (Castignolles, 04). De nombreux exemples de ces NTs à base d'oxyde sont ainsi énumérés ci-après :  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{RuO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{PbTiO}_3$ , ...

Contrairement aux NTCs qui dans leur ensemble ne possèdent pas de structure électronique uniforme, les NTs de BN sont isolants avec un gap supérieur à 4 eV (Chen, 99; Chen, 02; Arenal, 05; McGuire, 05; Enouz-Vedrenne, 07). Ces auteurs ont également trouvé que la valeur de la bande interdite est indépendante du diamètre, de l'hélicité (orientation des réseaux d'hexagones constitutifs du tube par rapport à son axe) et du nombre de feuillets de ces tubes. Ces derniers sont ainsi des objets très attrayants pour plusieurs applications envisageables dans les domaines de l'électronique et de l'optique notamment.

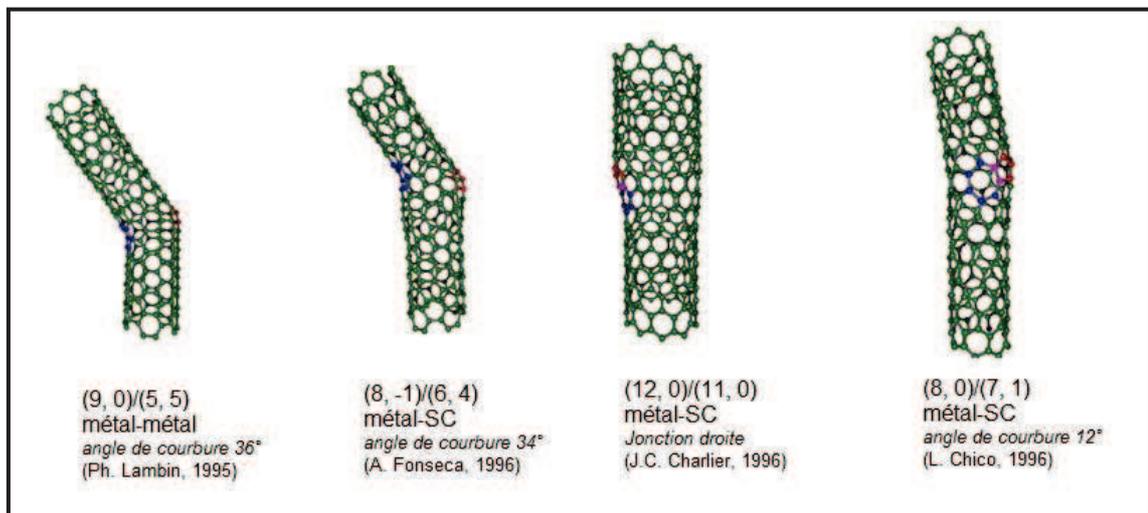
## I-5. Défauts des Nanotubes de Carbone

La nature des défauts est étroitement liée au processus de synthèse. Leur distribution ainsi que leurs types dans les NTCs vont jouer un rôle central dans leur résistance mécanique et peuvent également influencer leurs propriétés de transports électrique et thermique. Les défauts topologiques ou



structuraux responsables de la courbure par exemple voire de la mise en spirale des MWNTs proviennent du remplacement de l'hexagone par un pentagone donnant une courbure convexe et un heptagone donnant une courbure concave (Cheng, 06).

I.5.1. Défauts structuraux : Parmi les défauts présents dans les NTs pouvant avoir une influence notable sur les propriétés mécaniques, nous distinguons les dislocations, les agglomérats et les défauts topologiques. Les atomes de C peuvent former par exemple des pentagones ou des heptagones plutôt que des hexagones. Les dislocations entraînent une diminution de la résistance à la rupture, alors que les défauts topologiques, lorsqu'ils induisent une courbure locale de la couche de graphite, peuvent diminuer le module élastique effectif d'un NT. Les pentagones, supposés à l'origine des courbures observées par TEM, ont été détectés par microscopie à effet tunnel car ils induisent une modification de la densité électronique locale.



**Figure. I.8:** Exemples de défauts de structure dans les SWNTs ainsi leur utilisation dans les différentes jonctions de NTCs.

Le MWNT est formé de plusieurs couches concentriques et, comme dans le cas du graphite, chaque couche interagit avec ses voisines par l'action des forces de Van der Waals. Ces dernières étant faibles, on peut s'interroger sur la qualité du couplage mécanique entre les couches. La morphologie et la qualité structurale du MWNT vont dépendre étroitement de la méthode de synthèse utilisée; ceux produits par arc-électrique contiennent peu de défauts structuraux du fait de la température élevée lors du processus de synthèse et sont en majorité rectilignes. Notons que les courbures observées sur certains NTs peuvent être dues à des contraintes mécaniques plutôt qu'à des défauts de structure : comme représenté à titre d'exemples sur la **figure I.8**.

# Chapitre I: Généralités sur les Nanotubes de Carbone « NTCs »

I.5.2. Courbures des NTs et interaction des défauts : l'introduction de « dopants » dans la structure des NTCs va modifier les propriétés de ceux-ci mais le comportement des dopants eux-mêmes sera fortement influencé en retour par la structure électronique du réseau de C l'entourant. Cela peut se traduire par des modifications de la courbure, de l'hélicité, des interactions inter-tubes ou inter-parois et des interactions intra-tubes avec d'autres atomes dopants.

- ❖ *Courbure* : Dans de nombreux cas, des MWNTs dopés à l'azote présentent des parois de tubes avec des déformations et plissements significativement plus élevés. Contrairement au carbone, l'azote peut adopter des configurations de liaison pyramidale stables telles que dans la molécule  $\text{NH}_3$  où ses deux électrons de valence occupent une commune orbitale  $\text{sp}^3$ . On doit donc s'attendre à ce que l'azote soit plus stable que le carbone dans les régions de forte courbure comme les plis ou les replis.
- ❖ *Liaison tube intérieur ou inter-parois* : Si l'azote induit la liaison  $\text{sp}^3$ , cela implique soit une réticulation inter-tube ou inter-parois des liaisons covalentes. La réticulation est plus probable dans des tubes "SCs" où les états donneurs de l'azote substitutionnels sont localisés et donc chimiquement activés (Enouz-Vedrenne, 03).

I.5.3. Hétéro-nanotubes : Comme il a été décrit précédemment, des hétéroatomes N individuels peuvent remplacer les atomes C dans le réseau ou probablement créer des défauts dans les parois du tube. Cependant, les cas dans lesquels l'incorporation hétéro-atomique plus élevée est produite, doivent être également considérés et dans ce contexte l'idée d'un hétéro-NT ( $\text{C}_x\text{N}_y$ ) doit être prise en considération. Dans de telles structures, des nouvelles caractéristiques (donneuses et acceptuses d'électrons) sont observées dans la densité locale des états des bandes de valence et de conduction en comparaison avec le graphène.

I.5.4. Jonction de NTCs : Des structures coaxiales consistant en des jonctions  $\text{CN}_x$ -MWNTs avec des canaux entourés de feuillets concentriques internes de carbone pur ont été produites par CCVD. Ces nouvelles structures coaxiales (Terrones, 07) ont des formes morphologiques de type T, X ou Y dans un réseau 2D et 3D comme représenté ci-dessous (Fig. I.9).



**Figure. I.9:** Exemples de formes morphologiques de type X, Y et T.

## II. Synthèse des Nanotubes de Carbone

A ce jour, il existe de nombreux procédés de synthèse de NTCs présentant des avantages mais aussi des inconvénients <sup>(Shanov, 06; Szabo, 10)</sup>. Alors que la plupart des publications distingue les différentes méthodes de production en fonction du produit final obtenu, nous différencierons ces procédés en fonction des températures de mises en œuvre qui ont un impact important sur les caractéristiques des NTCs obtenus. En effet, plusieurs procédés opérant à haute ( $T > 3000^{\circ}\text{C}$ ) ou à moyenne température ( $T < 1000^{\circ}\text{C}$ ) ont été développés et optimisés en essayant d'optimiser un meilleur rendement. Par conséquent, une énumération et une description des procédés les plus utilisés (*arc-décharge, ablation laser*) permettra de décrire les méthodes pyrolytiques CVD et ses associés que l'on a réussi à installer au sein de notre laboratoire LEREC, Université Badji Mokhtar, Annaba en Algérie. La situation idéale serait de contrôler la structure des NTCs (diamètre, chiralité, défauts, longueur) directement pendant l'étape de synthèse; ce qui aujourd'hui n'est pas atteint tant les paramètres contrôlant la synthèse sont très difficiles à contrôler.

Dans un premier temps, nous décrirons les méthodes « haute température » (*arc-décharge, ablation laser, four solaire, ...*) puis les méthodes « moyenne température » (CVD et ses dérivées). Dans un deuxième temps, nous détaillerons les principaux traitements auxquels ont été soumis les NTCs afin de les purifier, fonctionnaliser, séparer, ...

### *II-1. Description des différents procédés de synthèse*

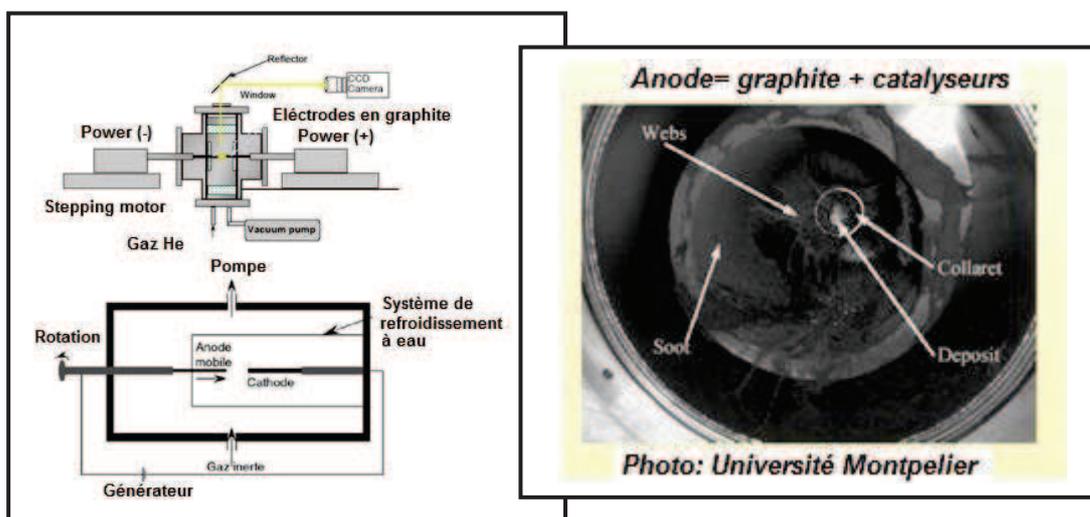
#### II.1.1. Synthèse à haute température (HT)

La famille des procédés à haute température comprend les techniques d'ablation par laser (pulsée et continue) et de décharge par arc-électrique. Signalons également la synthèse des NTCs à l'aide d'un four solaire. Pour chacune de ces techniques, la source énergétique sert à vaporiser un élément constitué de C, communément appelé la cible, et le condenser sous pression d'un gaz inerte en se basant sur un processus physique dans un réacteur où règne un fort gradient de température. Cette forte concentration d'énergie permet d'élever la température de façon locale, à proximité de la cible, au-delà de  $3000^{\circ}\text{C}$ . A partir du moment où la cible se vaporise, il se crée un plasma contenant des particules de C de dimensions atomiques. Ce type de synthèse permet l'obtention des NTCs (SWNTs et MWNTs) très bien structurés (très bon niveau de graphitisation et absence de défauts donc rectilignes) mais ne peut pas être réalisé en continu. Dans le cas de la synthèse de SWNTs, la cible est constituée

# Chapitre I: Généralités sur les Nanotubes de Carbone « NTCs »

de C mais aussi de métaux, qui, par réaction au sein du plasma avec les particules carbonées, permettent la synthèse de ces SWNTs spécifiquement.

**II.1.1.1. Arc-décharge :** La première technique utilisée, l'arc électrique (Farhat, 04), est apparue suite à la synthèse des fullerènes par cette même méthode. Celle-ci consiste à établir un arc électrique entre deux électrodes en graphite en y appliquant une différence de potentiel. Lorsqu'on approche ces électrodes suffisamment, un plasma (à une température comprise entre 2000°C et 6000°C) se forme (voir Fig. I.10). Les NTCs doivent croître sous plusieurs conditions (Kim, 00; Xu, 05; Zhu, 02) et cette croissance des MWNTs se fera en absence de catalyseurs alors que celle des SWNTs s'effectue seulement en leur présence. Au cours de l'évaporation des espèces de C à travers le plasma d'arc-décharge, les NTCs se déposent sur la cathode (sous forme de collerette) avec un taux de 1µm/min approximativement alors qu'une suie contenant les fullerènes se dépose sur les parois froides de l'enceinte (Hinkov, 05). Les conditions expérimentales optimales de la synthèse des NTCs sont approximativement les suivantes : une tension de 20 - 40 V entre les électrodes et une densité de courant de 100 à 150 A/cm<sup>2</sup> dans une atmosphère d'He, d'Ar ou d'un gaz rare sous une pression de l'ordre de 600 mbar. La distance entre les deux électrodes doit être constante (de l'ordre de 2 à 3 mm) (Farhat, 01). En général, le diamètre de l'anode est plus petit que celui de la cathode et les deux sont refroidies en permanence.



**Figure. I.10:** Procédé expérimental de l'arc-décharge et son schéma de principe.

Concernant la formation des SWNTs, un trou est effectué dans l'anode puis est rempli de poudre de catalyseur (de type Co ou Ni). Bien que cette méthode soit relativement simple, peu coûteuse et permette la synthèse de différents types de NTCs possédant peu de défauts, le principal inconvénient vient du rendement et de la sélectivité en NTCs qui sont très faibles. Ils

sont le plus souvent accompagnés d'une grande quantité d'amas de carbure de métal, de carbone amorphe, de fullerènes, ... formant un mélange complexe difficile à séparer.

Cependant, en 1997, Journet et ses collaborateurs ont mis au point un mélange avec 1 at.% d'Y et 4.2 at.% de Ni (catalyseurs) dans la poudre de graphite donnant un rendement élevé allant de 70 jusqu'à 90 % (Journet, 97).

Des études et des résultats numériques ont également été comparés avec les expériences dans le but de trouver une corrélation entre le taux de croissance des NTCs et la pression de gaz (Hinkov, 05) qui joue un rôle primordial d'un point de vue cinétique des gaz mais aussi dans les transports d'énergie et des espèces. Le groupe de Farhat et al (Hinkov, 01; Hinkov 04; Farhat, 04) a également rapporté récemment l'effet du type de gaz inerte sur le diamètre des NTCs et sur leur arrangement sous forme de bundles.

**II.1.1.2. Ablation laser :** Un deuxième procédé de vaporisation efficace pour la production des NTCs, mis au point par Kroto et al pour la synthèse de fullerènes (Arepalli, 99), consiste à focaliser un faisceau laser à haute puissance d'énergie sur une pastille de graphite (comme cible) placée dans une enceinte où circule un gaz inerte (voir Fig. I.11).

Deux sortes de lasers peuvent être utilisés : des lasers pulsés de type Nd:YAG ou des lasers continus (CO<sub>2</sub> de puissance 1 à 5 kW) (Yudasaka, 99; Szabo, 10). En effet, la cible et le mélange gazeux d'hydrocarbure sont chauffés simultanément par ce laser et réagissent pour se déposer sur le substrat. Comme pour les autres méthodes, la nature (mono ou multi-parois) des NTCs obtenus, leur quantité et leur qualité dépendent fortement des paramètres du processus (nature, pression et débit du gaz, température de vaporisation et taux de catalyseurs dans le cas des SWNTs). C'est une méthode qui est relativement plus chère que la précédente mais qui fournit des échantillons avec un rendement massique plus important.

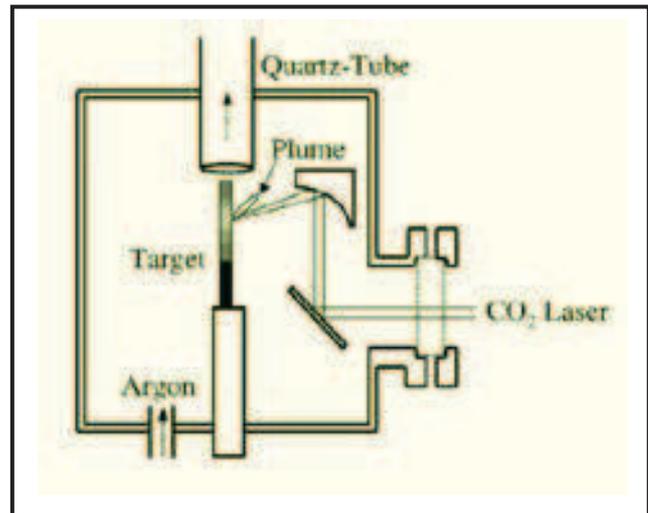
Ce nombre de paramètres (réduit par rapport à la technique de l'arc électrique) mis en jeu permet également de réaliser l'étude des conditions de synthèse in-situ et notamment leur modélisation (Scott, 01).

La quantité de C déposé sous forme de suie est consécutive à l'utilisation de deux pulsions successives de laser : la première permet d'ablater le mélange carbone-métal et la deuxième d'éclater les particules du mélange ablaté. Smalley et son groupe en 1996 (Thess, 96), à l'université Rice, ont développé cette technique et ont synthétisé des SWNTs avec un rendement relativement élevé (plus de 70 %); ce qui a ouvert la voie à de nombreuses investigations sur leurs propriétés physiques. Ils ont utilisé l'ablation laser sur des cannes en

# Chapitre I: Généralités sur les Nanotubes de Carbone « NTCs »

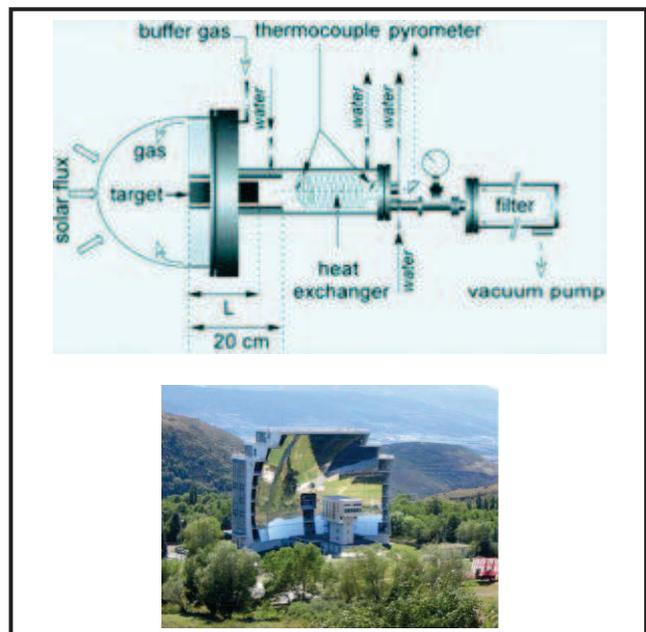
graphite dopé avec un mélange de poudre de Co et de Ni dans un environnement de gaz inerte suivi par un traitement thermique sous vide.

Cette méthode donne des rendements pouvant atteindre 80 à 90 % mais comme précédemment, elle est nettement plus coûteuse que la synthèse par arc électrique.



**Figure. I.11:** Montage d'un dispositif d'ablation laser continu.

**II.1.1.3. Méthode du four solaire :** Le dernier des procédés à haute température est l'utilisation d'un four solaire pour vaporiser le graphite. Cette méthode originale a été développée à Odeillo pour la synthèse des fullerènes dans un premier temps puis pour la production de NTCs <sup>(Castignolles, 04)</sup>. Le principe de cette technique est très proche de l'ablation laser en continu mais l'énergie des photons solaires remplace celle des photons lasers et elle est focalisée au moyen de miroirs paraboliques sur une cible (graphite enrichi en métal) située dans une chambre sphérique (en pyrex, **Fig. I.12**).



**Figure. I.12:** Schéma du principe du four solaire.

Cette cible est disposée au sommet d'un tube en graphite jouant le rôle d'écran thermique et permettant d'atteindre des températures de l'ordre de 3000°K. Elle permet la synthèse de NTCs aussi bien mono que multi-parois.

# Chapitre I: Généralités sur les Nanotubes de Carbone « NTCs »

**II.1.1.4. Autres procédés :** Quelques procédés plus (Williams, 00; Christensen, 03) « exotiques » peuvent également être cités comme par exemple l'utilisation de broyeurs planétaires à haute énergie "ball milling" (Chen , 99; Chen, 03; Chen, 04; Smeulders, 05) ou encore l'utilisation d'une flamme à température très élevée dans un environnement riche en carbone; dans ce cas la production de NTCs ne pourra se faire que par la présence de métaux introduits dans le système (Height, 04; Li, 11).

## II.1.2. Synthèse à « moyenne » température (MT)

Cette catégorie de procédé (nommé également synthèse par voie chimique) inclut la plupart des procédés basés sur la décomposition d'un précurseur carboné sur un catalyseur métallique à des températures en général comprises entre 500 et 1200°C. On peut citer parmi eux comme exemple: les procédés CVD conventionnels (Chemical Vapour Deposition), CVD assistés par plasma ou par filament chaud, ou de façon plus spécifique le procédé HiPCO (High-Pressure Carbon Monoxide), ... Cette méthode offre de plus l'avantage de pouvoir utiliser des sources de carbone sous forme gazeuse, liquide ou même solide (Venegoni, 02; Corrias, 03; Chiashi, 04; Zhao, 06; Hiraoka, 06; Philippe, 07; Philippe, 09; Maghsoodi, 10).

Parmi les paramètres expérimentaux contrôlant cette synthèse, les deux les plus importants ont fait l'objet d'un très grand nombre d'études : la source de carbone et le catalyseur de croissance.

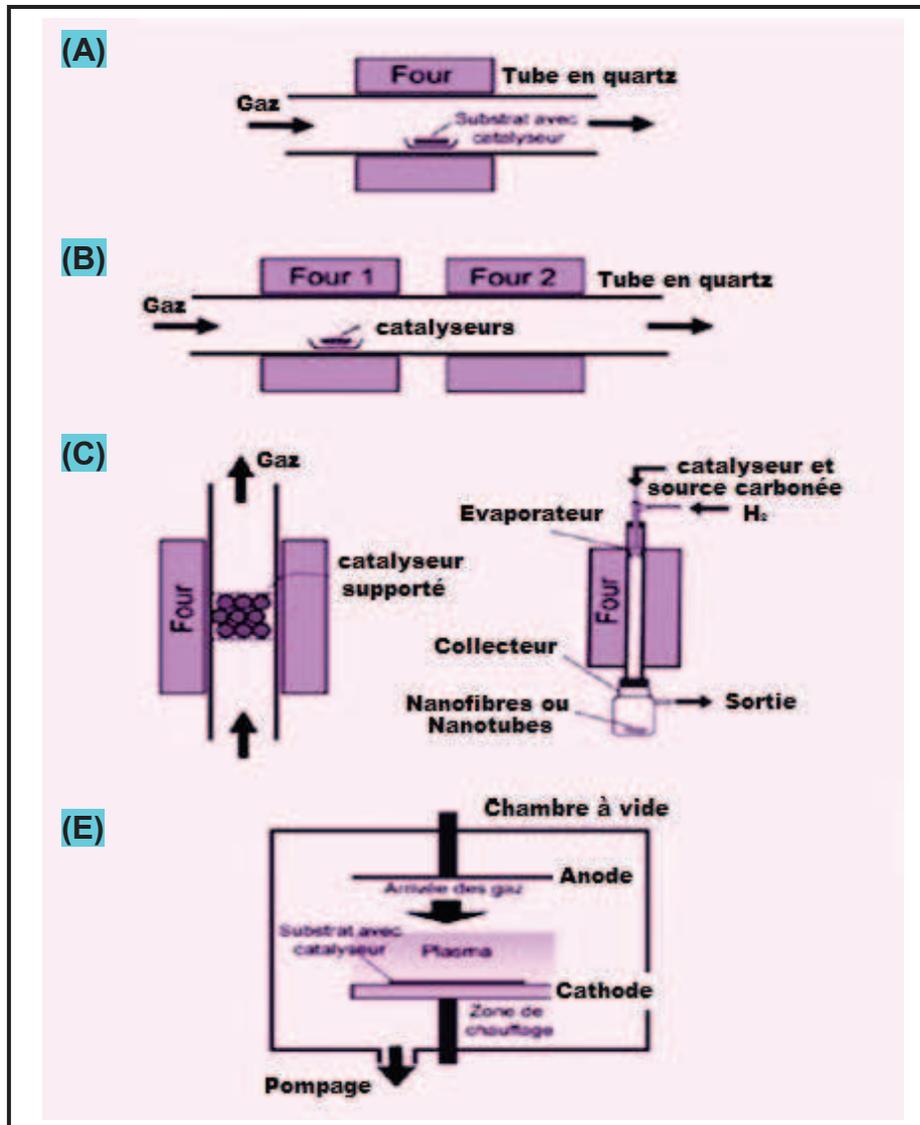
Un autre avantage de cette méthode outre la faible consommation d'énergie est la possibilité d'augmenter les quantités de production en augmentant la taille des réacteurs. De plus, dans la majorité des cas, la synthèse peut être réalisée en continu avec de très bons rendements et sélectivité. Parmi ces synthèses par voie chimique, la plus étudiée est la CVD thermique globalement représentée sur la **figure I.13**. Les deux types de CVD les plus utilisés sont la *CVD en lit fixe* et la *CVD en lit fluidisé*.

✚ **CVD en lit fixe :** Dans le cas des synthèses CVD en lit fixe, le catalyseur est immobile et elles peuvent avoir lieu dans un réacteur horizontal (**Fig. I.13 A-B**) ou vertical (**Fig. I.13 C-D**). Le principal avantage de cette méthode est la possibilité de réaliser des synthèses de NTCs sur des substrats bien définis et pouvant être intégrés directement dans des dispositifs comme par exemple en microélectronique (Zhao, 08).

Afin d'arriver à travailler en synthèse continue, Couteau et al (Couteau, 03) ont modifié le montage en faisant tourner le réacteur sur un axe incliné; ce lit rotatif permet un meilleur contact entre le précurseur et la phase active. La continuité de la synthèse peut ainsi être

## Chapitre I: Généralités sur les Nanotubes de Carbone « NTCs »

effectuée par approvisionnement en catalyseurs en amont et par la récupération des produits en aval. Mais les inconvénients de ce procédé sont d'une part la difficulté de contrôler le contact entre le catalyseur et la source de carbone et d'autre part la difficulté de travailler en continu.



**Figure. I.13:** Schéma de différents montages CVD pour la croissance des NTCs. (A) et (B) montage à un ou deux fours horizontaux, (C) lit fluidisé, (D) montage utilisant un spray dans un four vertical et (E) montage typique de PECVD.

Ainsi, des modifications ont été apportées au procédé en lit fixe en abandonnant les formes usuelles et en passant à d'autres techniques associées <sup>(Hafner, 96; Sivakumar, 10)</sup> telles que la HFCVD et la PECVD brièvement décrites ci-dessous :

◆ HFCVD (*Hot Filament CVD*) ou HWCVD (*Hot Wire CVD*) : La CVD à filament chaud consiste à placer un filament chaud (1500 - 2000°C) au dessus du substrat lui-même chauffé à

(500 - 650°C) à sa base. C'est une méthode adaptée pour une croissance à basse température où le filament chauffé permet une meilleure décomposition de la source de carbone à l'atmosphère réactionnelle en gardant la température basse du substrat (Chaisitsak, 04; Jayatissa, 09).

◆ PECVD (*Plasma Enhanced CVD*) : La CVD assistée par plasma consiste à créer un plasma, en utilisant l'énergie des électrons, afin de fragmenter les constituants gazeux, les ioniser et les dissocier. Les radicaux libres formés peuvent alors réagir avec le catalyseur pour former des NTCs (Fig. I.13 E) (Smiljanic, 02; Pacheco, 04). Il existe également différents moyens assistés à cette technique, tels que la PECVD assistée à un courant continu (DC-PECVD), à un filament chaud (HF-PECVD) (Wang, 01), à haute fréquence (RF-PECVD) (Qi, 09), aux micro-ondes (MW-PECVD) (Cui, 00), ... Comme nous le verrons ultérieurement, ces différentes techniques de CVD permettent également de synthétiser des NTCs alignés en adaptant un substrat approprié (Gohier, 07).

✚ CVD en lit fluidisé : La synthèse en lit fluidisé est définie par le fait que le catalyseur se trouve porté par l'atmosphère réactionnelle (Fig. I.13 C). Les avantages de ce procédé par rapport à celui en lit fixe sont une meilleure homogénéisation de la température, de l'atmosphère réactionnelle mais aussi du contact catalyseur-gaz réactif. Cette méthode permet également de travailler plus facilement en continu par récupération des produits portés par l'atmosphère et est déjà couramment utilisée pour la synthèse de produits en quantité industrielle (Philippe, 07; Philippe, 09; Maghsoodi, 10).

### II.1.2.1. Décomposition chimique catalytique en phase vapeur «CCVD : Catalytic CVD»:

Depuis les années 60, des filaments et des fibres de carbone sont synthétisés par la décomposition thermique ou chimique en phase gazeuse des hydrocarbures en présence d'un catalyseur (Laurent, 02; Gommès, 04; Inagaki, 04; Wang, 05). Ces matériaux ont alors été considérés dans le monde industriel comme désactivant de catalyseurs par encapsulation ou enrichissement en C. Le principe de ce type de procédé, généralement, est que la source de carbone soit un gaz tel que: Acétylène ( $C_2H_4$ ) (Perez-Cabero, 03; Liu, 04), Ethylène ( $C_2H_2$ ) (Tran, 07; Rizzo, 08), Méthane ( $CH_4$ ) (Kong, 98; Ermakova, 01; Tang, 01; Xiong, 05; Sivakumar 10), Monoxyde de carbone (CO) (Dai, 96; Chen, 97; Nikolaev, 99; Pinheiro, 03), Ethane ( $C_2H_6$ ) (Gulino, 05), Propylène ( $C_3H_6$ ), ... L'approvisionnement en C de la réaction est donc strictement contrôlé par le débit, le type ou la pression de ce gaz réactif ou d'autres paramètres. Lorsque le gaz est en contact avec des particules catalytiques à une température strictement contrôlée, on assiste à une décomposition du gaz et à une réaction

entre les atomes de C et le métal; ce qui amène à la synthèse des NTCs. Les différentes formes de C obtenues ainsi que les caractéristiques des NTCs produits (mono ou multi-parois, leur quantité et qualité) vont être intimement liées aux nombreux paramètres réactionnels tels que la température (entre  $750-1200^{\circ}\text{C}$  pour les SWNTs et  $500-900^{\circ}\text{C}$  pour les MWNTs), la nature et la teneur des catalyseurs, l'hydrocarbure employé, le temps de réaction, etc. C'est un procédé classique très prometteur et efficace car il fournit un fort rendement de NTCs à faible coût <sup>(Horvath, 06)</sup>. En outre, il permet d'obtenir des matériaux présentant des qualités structurales correctes, une bonne sélectivité ainsi qu'un strict contrôle du diamètre des NTCs. Ce contrôle au cours de la croissance CCVD des NTCs devrait permettre leur intégration dans le processus de fabrication des circuits et des systèmes intégrés en micro-électronique depuis que ce processus se fait à des températures plus basses que l'arc-décharge et l'ablation laser. A cet effet, plusieurs méthodes de production de NTCs ont été rapportées <sup>(Christensen, 03; Szabó, 10)</sup>. Parmi ces dernières, la CCVD (Catalytic CVD) peut être un moyen contrôlable, comme étant le meilleur processus, pour une production sélective de NTCs avec des propriétés définies. Plusieurs étapes sont nécessaires dans ce type de synthèse :

- (1) La première étape consiste à préparer des nanoparticules métalliques supportées par un substrat ou un support; cette étape se fait, généralement, via l'imprégnation du support par un sel métallique en phase liquide, suivie par un séchage et une calcination amenant à la formation de l'oxyde métallique. Cet oxyde est ensuite soumis à un traitement thermique sous  $\text{H}_2$  <sup>(Kim, 10)</sup> ou  $\text{NH}_3$  <sup>(Zhang, 08)</sup> afin de réduire la phase oxyde en phase métallique.
- (2) Dans la deuxième étape, l'hydrocarbure est introduit dans le four et la déposition du C se produit à travers la décomposition catalytique des molécules d'hydrocarbure sur ces nanoparticules métalliques catalytiques à des températures allant d'environ  $500$  à  $1200^{\circ}\text{C}$ .

Aux synthèses à base d'hydrocarbures gazeux, se sont ajoutées les synthèses CVD à précurseur carboné solide ou liquide. Ces dernières nécessitent la vaporisation du précurseur avant la synthèse en elle-même; ce qui est décrit dans les paragraphes suivants.

✚ **CCVD assistée par l'éthanol « ACCVD, Alcohol CCVD »** : Récemment, certains alcools ont été utilisés comme source de carbone, particulièrement l'éthanol et le méthanol, <sup>(Ortega-Cervantez, 05; Qi, 06; Su, 06; Wienecke, 06; Liu, 08)</sup> et proposés comme une nouvelle approche spécialement dans la synthèse des SWNTs mais aussi des films de SWNTs de pureté élevées à

des températures relativement faibles. De plus, l'utilisation de tels précurseurs se révèle être beaucoup moins dangereuse par rapport à un hydrocarbure plus « classique » en termes d'explosivité par exemple. Ainsi, des SWNTs et des DWNTs alignés verticalement ont été synthétisés sur un substrat à 590°C en utilisant le processus CVD assisté à l'EtOH (Murakami, 04; Einarsson, 06). Il s'ensuivit alors de nombreuses investigations de croissances de différents types de NTCs alignés verticalement par cette approche (Kondo, 08). Murakami et al (Murakami, 03) est le premier à avoir rapporté la croissance de SWNTs alignés verticalement sur un substrat à une température de synthèse de 800°C en utilisant l'éthanol comme source de carbone (Murakami, 04). Depuis, de nombreuses études ont été effectuées afin d'améliorer ces « tapis » de NTCs et de les obtenir dans des conditions optimales. Grâce à l'optimisation du processus de dépôt de la particule catalytique sur le substrat, de nombreux progrès ont été obtenus pour la réalisation de NTCs alignés. Cependant, il reste encore difficile de transposer la micromorphologie du substrat vers la production à grande échelle (Bartsch, 02). Maruyama et al ont été des précurseurs dans la synthèse de SWNTs de haute pureté à partir d'alcools liquides (méthyl, éthyl, ...) en utilisant la technique CVD sur des catalyseurs Fe-Co supportés sur Zéolite. Par la suite, le groupe de Shinohara a également effectué la synthèse de SWNTs de haute pureté sous pression atmosphérique avec des poudres catalytiques en utilisant l'ACCVD (Kishi, 09). C'est une des techniques adaptée pour une croissance à basse température où la source de carbone est décomposée en présence de radicaux  $\cdot\text{OH}$ , formés à partir de la vapeur organique oxygénée. Le catalyseur quant à lui peut être apporté simultanément avec le précurseur (ferrocène par exemple) (Singh, 02; Singh, 03; Chen-Xiao, 07; Chaisitsak, 07; Kondo, 08) soit pré-déposé sur le substrat (Wei, 01; Li, 01; Klinke, 01; Zheng, 02; Yao, 04; Christen, 04; Wang, 06; Ding, 06; Wanliang, 07). Si l'ACCVD semble être une méthode de synthèse très prometteuse, une croissance de SWNTs limitée (Oshima, 08) est causée par l'empoisonnement du catalyseur. Ainsi, dans certains cas, l'utilisation de catalyseurs appropriés a permis d'éviter ces dépôts néfastes (VanderWal, 99; Maruyama, 02) nécessitant des étapes de purification ultérieures. Plus récemment, des études ont également montré le rôle de la nature du substrat. On peut par exemple citer des expériences réalisées sur un substrat revêtu par une silice mésoporeuse (Engel-Herbert, 07) ou directement sur un substrat solide tel que le silicium, le quartz, ... (Murakami, 03; Chiashi, 04; Cao, 06; Wang, 03; John-Hart, 06). En outre, récemment, Hata et al (Hata, 04; Don, 06; Amama, 09) ont ajouté une petite quantité d'eau durant la croissance et ont observé que l'eau permet d'éliminer in-situ le carbone amorphe déposé sur les catalyseurs et donc les empoisonnant.

Le facteur limitatif de l'ACCVD provient du fait que le substrat doit supporter les températures de synthèse allant de 700 à 900°C, excluant par exemple le verre ou les

plastiques utilisés dans les circuits intégrés. Une alternative consiste à détacher ces films du substrat puis de les redéposer ensuite sur le substrat désiré tout en préservant la morphologie du film. Le groupe de Murakami <sup>(Murakami, 06)</sup> a ainsi mis au point une méthode relativement simple et efficace pour détacher ces films en présence d'eau chaude.

**II.1.2.2. Pyrolyse de composés organiques solides et liquides :** C'est un processus qui est réalisé en deux étapes: la première consiste à chauffer le précurseur afin de le vaporiser, la deuxième étant la synthèse CVD en elle-même. Ce processus permet l'utilisation de produits plus facilement manipulables que les gaz et aussi présents à l'état naturel. De plus, l'utilisation de certains produits composés d'autres éléments que le C (N, B, ...) permet le dopage in-situ des NTCs. Le catalyseur peut également soit être pré-déposé sur le substrat soit être dissous dans le liquide voire encore être décomposé dans un premier four <sup>(Cheng, 98; Castagnolles, 04; Enouz-vedrenne, 07)</sup>.

- **CVD à précurseur solide :** pour ce système nécessitant un préchauffage d'un précurseur solide, le dispositif expérimental en général est constitué de deux zones de chauffe: la première dans laquelle est déposé le précurseur qui va se vaporiser et la deuxième est le siège de la synthèse des NTCs (comme illustré sur la **Fig. I.13 B**).
- **CVD à précurseur liquide :** c'est une synthèse obtenue par la pyrolyse d'un précurseur liquide. Cette voie est de plus en plus étudiée car elle est la plus adaptée à la synthèse des NTCs alignés. Le liquide peut soit être le précurseur carboné lui-même soit servir à solubiliser celui-ci. Il peut être transporté très simplement, comme par exemple avec un bulleur, par l'utilisation d'une seringue voire l'utilisation d'un atomiseur <sup>(Kamalakaran, 00; Huang, 03; Singh, 03; Tapasztó, 05; Chen-Xiao, 07; Khatri, 09; Khatri, 10)</sup>. Les premiers liquides utilisés ont été des solvants tels que : l'éthanol <sup>(Chaisitsak, 07; Xiang, 09)</sup>, l'hexane, le n-hexane, le benzène <sup>(Yang, 03)</sup>, le toluène <sup>(Inoue, 06; Okada, 07)</sup> ou le xylène <sup>(Andrews, 99; Kichambare, 02)</sup>. La combinaison du ferrocène avec un des trois derniers composés a ainsi permis d'obtenir des tapis de NTs alignés. Il existe aussi d'autres méthodes comme la décomposition thermique de complexes carbonyl en présence d'un organométallique toujours par CVD <sup>(Sen, 97)</sup>. On peut également citer la technique MOCVD (Métal-organique CVD) basée sur la vaporisation d'un précurseur organométallique (tel que le pentacarbonyle de Fe) et son déplacement vers le réacteur à l'aide d'un gaz porteur inerte <sup>(Sen, 97; Bahr, 01; Venegoni, 02)</sup>.

Ces processus de déposition sont notamment développés et optimisés pour des applications bien précises comme l'émission de champ ou alors pour des investigations plus spécifiques permettant d'approfondir et d'étudier leurs propriétés physiques <sup>(Wirth, 08)</sup>. La synthèse de tels tapis de SWNTs nécessite un catalyseur actif présentant une taille déterminée (quelques nm). Cependant, il devient critique de graver des petites quantités de métaux catalytiques sur la surface du substrat et d'empêcher leur frittage au cours de la réaction <sup>(Murakami, 03)</sup>; ainsi l'abaissement de la température de CVD est un facteur essentiel à optimiser.

**II.1.2.3. Décomposition catalytique sous haute pression «HiP<sub>CO</sub>» :** Plusieurs techniques employant l'approche CVD telle que HiPco ont été proposées et permettent d'obtenir des SWNTs avec une productivité nettement améliorée. Le procédé HiP<sub>CO</sub> (*High Pressure CO decomposition* - décomposition de CO sous haute pression) a été développé par le groupe de R. Smalley <sup>(Chiang, 01; Bronikowski, 01)</sup>. Un flux continu de pentacarbonyle de Fe (Fe(CO)<sub>5</sub>) et de monoxyde de carbone (CO) est introduit sous une pression de 10 atm dans une enceinte chauffée à 1200°C. L'originalité du procédé tient au fait que le catalyseur, nécessaire à la croissance des SWNTs, est formé in-situ par la décomposition du gaz précurseur et les SWNTs formés sont assez originaux : ils présentent notamment une large distribution de longueurs (dont des NTCs très petits) mais contiennent malheureusement une quantité importante de catalyseur résiduel. Cette technique permet cependant la production à grande échelle de SWNTs.

**II.1.2.4. Autres procédés :** d'autres procédés plus exotiques peuvent également être cités <sup>(Height, 04)</sup> : la synthèse par flamme qui est une méthode à flux continu et qui permet d'obtenir des rendements importants, l'utilisation d'autoclaves avec des pressions allant jusqu'à 100 MPa dans des gammes de température allant de 200°C à 800°C et enfin la synthèse par explosion qui permet d'atteindre des températures et des pressions très élevées <sup>(Amadou, 08)</sup>.

## II.1.3. Maitrise et progrès de la production

Comme nous venons le voir, de nombreuses méthodes permettent de synthétiser les NTCs et les deux principaux paramètres permettant d'obtenir des SWNTs ou des MWNTs sont principalement la température de la réaction et la nature et la morphologie des catalyseurs (taille des particules) <sup>(Xiong, 05; Sharma, 07)</sup>. Ainsi, la maîtrise des procédés de production a permis de synthétiser des films orientés et localisés de NTCs (SWNTs et MWNTs) pour des intégrations dans certains dispositifs. Des avancées dans le contrôle de

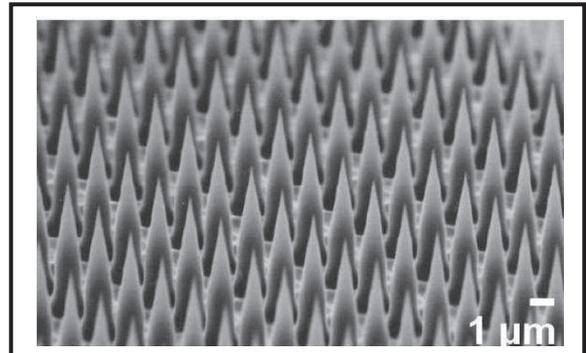
# Chapitre I: Généralités sur les Nanotubes de Carbone « NTCs »

l'hélicité et du diamètre des tubes ont également été réalisées, même si tout est loin d'être complètement maîtrisé. Des traitements secondaires essayant de trier les NTCs selon leur chiralité sont actuellement développés et sont en passe d'aboutir.

**II.1.3.1. Films de NTs orientés :** Sélectionner l'orientation et/ou la localisation des NTCs au cours de leur croissance est nécessaire pour de futures intégrations en microélectronique mais aussi pour le développement de dispositifs (détecteurs, émission de champ, ...) (Mauron, 02; Chen, 05; Mominuzzaman, 08).

**II.1.3.2. Croissance localisée de NTs :** Le positionnement sélectif des NTCs est très important pour les développements futurs dans des dispositifs de cathodes froides pour l'émission de champ, de source pour la micro-électronique (lithographie électronique parallèle), des pointes pour microscope AFM, ... La croissance orientée des MWNTs peut se faire selon un motif défini en distribuant de façon prédéterminée des plots de catalyseur sur le substrat (Ismach, 04) par différentes techniques issues de la microélectronique.

**II.1.3.3. Contrôle de l'hélicité et du diamètre ? :** Certains travaux sont réalisés dans le but de chercher à contrôler l'hélicité et le diamètre des NTs afin de les synthétiser avec des indices  $(n, m)$  définis. Les SWNTs métalliques (M) sont utilisés pour des connections alors que ceux semi-conducteurs (SCs) sont intégrés dans des dispositifs comme les transistors. La sélectivité des NTs selon leur diamètre et leur hélicité est donc un point primordial pour les applications en électronique.



## II-2. Description du catalyseur de la croissance des NTCs

L'objectif de cette partie est d'étudier les processus physiques qui contrôlent la croissance des NTCs par CVD assistée par catalyse (CCVD) en termes de dimension, de type (MWNTs ou SWNTs, métalliques ou SCs), d'orientation sur différents substrats (Si, poly-Si, SiO<sub>2</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, TiN, MgO et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> poreux) et de morphologies (uniformes, à motifs, micro-usinés voire formant des moules nano-poreux hautement ordonnés). De nombreux procédés et de nouvelles technologies se sont développés pour contrôler la croissance des NTCs afin que celle-ci soit compatible avec la technologie standard à base de silicium avec pour objectifs

l'utilisation des hybrides carbone/silicium pour la fabrication de nano-dispositifs électroniques.

## II.2.1. Choix et préparation du catalyseur / support ou substrat

Le point commun entre les différentes méthodes de synthèse est la nécessité de la présence d'un catalyseur métallique (métal de transition ou terre rare) sans lequel, généralement, les NTCs ne peuvent être produits; ainsi, le catalyseur joue un rôle prépondérant sur la décomposition des molécules d'hydrocarbure <sup>(Hafner, 98; Luo, 10)</sup>. Par conséquent, pour une croissance directe des SWNTs ou des MWNTs sur des substrats ou supports en utilisant les méthodes CVD, la préparation des particules catalytiques constitue une étape cruciale. Plusieurs types de métaux tels que Fe, Co, Ni, Mo (ou un mélange de ces éléments) ont été notamment utilisés en tant que catalyseurs : alors que des oxydes tels que SiO<sub>2</sub>, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, zéolite et autres ont été utilisés comme supports <sup>(Wang, 07)</sup>.

Dans cette partie, nous récapitulerons plusieurs paramètres caractéristiques du catalyseur et de son support à savoir : leur composition, leur morphologie, la nature du support/substrat ainsi que les méthodes de leur préparation et des traitements de réduction. Il s'agit également de tenir compte de propriétés importantes responsables de leur activité catalytique à savoir : leur structure électronique mais aussi de tenir compte de la solubilité du C et de la stabilisation du catalyseur. Comme souvent décrit dans la littérature, on doit facilement admettre que le rôle d'un catalyseur ne consiste pas uniquement en la décomposition d'hydrocarbure; on peut ainsi se demander ce que devient le catalyseur au cours de la croissance des NTCs, pourquoi les métaux de transition sont plus appropriés, pourquoi l'utilisation d'un métal seul ou couplé à un autre métal conduit à des résultats complètement différents. Ainsi, dans la suite de ce chapitre nous allons essayer de répondre au maximum de ces questions et aussi essayer de synthétiser au mieux le rôle du catalyseur dans la croissance des NTCs.

**II.2.1.1. Choix du catalyseur/support :** La littérature relative au choix du catalyseur et du support est tellement vaste que nous n'avons pu dresser qu'une liste non exhaustive relative à la croissance des SWNTs et des MWNTs <sup>(Lambert, 95; Laurent, 02)</sup>.

✚ Choix du catalyseur: Les catalyseurs sont toujours à base de métaux de transition (seuls ou alliés) et plus précisément à base de fer (Fe), de nickel (Ni) et de cobalt (Co) <sup>(Flahaut, 99; Huang, 02; Liao, 03; Moissala, 03)</sup>. Cependant, le Fe à l'état massique, par exemple, n'est pas apte à catalyser la décomposition d'hydrocarbure afin de former des NTCs : il doit être d'abord

dispersé. Ensuite, une fois le catalyseur dispersé, la synthèse de SWNTs ou de DWNTs, à titre d'exemple, nécessite souvent la combinaison de catalyseurs usuels avec d'autres métaux tels que le molybdène (Mo) <sup>(Huang, 02; Kohno, 04; Ding, 04; Noda, 06; Heresanu, 08; Sugime, 09; Zhou, 09; Kajiwara, 10)</sup>, le ruthénium (Ru) <sup>(Dupuis, 05)</sup>. Ainsi, des SWNTs ont été fabriqués par la décomposition d'un hydrocarbure (CH<sub>4</sub> ou CO) sur un catalyseur bimétallique (Fe, Co, Ni) <sup>(Kukovecz, 00; Kathyayini, 04)</sup> et des alliages tels que Fe-Mo <sup>(Li, 01)</sup> et Co-Mo <sup>(Herrera, 04)</sup>. Kiang et al ont de plus (à partir de la littérature) montré par exemple que la taille idéale des métaux de transition (Fe, Co) pour la croissance des NTCs était de l'ordre de 1 à 2 nm. A ce jour, plusieurs types de combinaisons bimétalliques (Fe/Co, Mo/Co, Mo/Fe, ...), sont utilisées sur des supports en poudre (silica, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, zéolite, ...) dans le but de produire en masse des NTCs. Dans quelques unes de ces études, l'effet des bi-métaux sur l'amélioration dans la production des SWNTs a été discuté. Beaucoup de résultats ont montré que le couple Co/Mo présente une performance très intéressante. En étudiant l'influence du précurseur « sel » (acétates et nitrates par exemple), des études ont montré la forte interaction existante entre l'acétate de métal et le support SiO<sub>2</sub> <sup>(Murakami, 03)</sup>. Sun et al <sup>(Sun, 00)</sup> ont ainsi démontré que l'interaction de l'acétate de Co avec le support SiO<sub>2</sub> est attendue pour être plus forte par rapport à celle obtenue avec le nitrate : il en résulte dans une dispersion plus fine des particules de Co. De plus, plus cette interaction sera forte et moins le frittage survenant lors des divers traitements thermiques sera important. A titre d'exemple, l'utilisation d'un mélange nitrate de Co - acétate de Mo conduira à une production cinq fois moindre en SWNTs par rapport à l'utilisation d'un acétate de Co et de Mo (à concentration métallique constante).

✚ Choix du support/substrat : Dans le cas des catalyseurs supportés, les interactions entre le support et le catalyseur peuvent jouer un rôle primordial sur la qualité du produit. Ainsi, Li et al <sup>(Li, 02)</sup> ont constaté que le choix du MgO avec le méthane comme précurseur conduit à des rendements nettement supérieurs à ceux obtenus avec d'autres supports tels que: SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> et CaO. Le rôle joué par le support a également été largement étudié par le groupe B. Nagy <sup>(Szabo, 10)</sup>. Hernadi <sup>(Hernadi, 02)</sup> a quant à lui révélé que les supports catalytiques peuvent avoir plus d'influence sur la sélectivité en NTCs que la particule métallique elle-même. D'autres <sup>(Ago, 04)</sup> ont utilisé le support MgO et constaté que le Co est le catalyseur le plus efficace pour la synthèse des MWNTs, en témoigne un taux de production significativement élevé et des tubes de haute qualité avec une distribution étroite de diamètre. L'effet de la morphologie du substrat (silice lisse, céramique poly-cristalline rugueuse, ...) sur la formation des NTCs à grande échelle a également été abordé a de nombreuses reprises.

## Chapitre I: Généralités sur les Nanotubes de Carbone « NTCs »

- **Comparaison expérimentale des différents supports** : Le groupe de Hernadi a étudié différents types de catalyseurs à base de Fe préparés par imprégnation sur différents types de support. Ainsi, il en ressort que le fer déposé sur le graphite montre une faible activité alors qu'avec la silice de bien meilleurs résultats sont obtenus. Su et al ont observé de meilleurs résultats avec  $\text{Al}_2\text{O}_3$  par rapport à  $\text{SiO}_2$  (Su, 00) (rendement en SWNTs plus important) à partir de l'alliage bimétallique Fe-Mo tout comme Colomer et al (Colomer, 99; Colomer, 00). Willems et al, quant à eux, ont observé que le couple Co-Mo donne de meilleurs résultats sur l'alumine que sur la zéolite (Willems, 00). Tous ces résultats (infimes par rapport à la littérature) montre le rôle crucial du couplage catalyseur/support qui doit tenir compte également dans certains cas de la formation des composés intermédiaires indésirables mais surtout, il ne faut pas que cette interaction aille au détriment des propriétés catalytiques du catalyseur (Ago, 04).
- **Formation de composés intermédiaires** : Certains supports peuvent conduire à la formation de composés intermédiaires indésirés. Ainsi, le couple Ni/Si voit le nickel diffuser dans le Si dès  $300^\circ\text{C}$  (Teo, 02) alors que le fer forme un carbure de Silicium dès  $850^\circ\text{C}$  (Wenchong, 01; Arcos, 02). Une alternative consiste à utiliser une barrière de diffusion comme par exemple  $\text{SiO}_2$  ou TiN (Teo, 02). Dans une autre gamme, l'utilisation de substrats en Si peut par ailleurs conduire à la formation de SiC (Vajtai, 02).
- **Interactions support/catalyseur** : Les interactions entre le catalyseur métallique et son support peuvent être de natures physiques et chimiques (Dupuis, 05). L'interaction physique est, par exemple, la détermination de la taille d'une particule métallique induite par la nature du support (Vanderwal, 01). Par contre, les interactions chimiques impliquent le transfert de charge entre le support et le catalyseur. Ce transfert de charge peut avoir lieu par différentes voies comme par exemple des réactions d'oxydation/réduction ou acide/base (donneurs/accepteurs). Ces interactions support/catalyseur peuvent affecter la structure électronique d'un catalyseur et ont un effet sur la dispersion d'un métal sur le support. Vander Wall et al ont montré l'importance des interactions électroniques entre la nanoparticule de métal et le support sur l'aptitude d'un métal à décomposer le composé adsorbé (hydrocarbure dans le cas des NTCs) (Vander wal, 01). D'un point de vue réactionnel, la particule de catalyseur va permettre de transporter la charge négative vers l'adsorbant. En plus, comme décrit dans la référence (Dupuis, 05), les interactions entre la surface du support et la particule de métal, exprimées en termes d'énergies d'interface, vont déterminer la forme de la particule.

Généralement, on peut assumer que les fortes interactions support/métal conduisent à une bonne dispersion du métal sur la surface du support. Seidel et al ont souligné que le taux de diffusion en surface d'un atome spécifique sur un substrat dépend non seulement de la nature du substrat mais aussi de sa rugosité (Seidel, 04). Delzeit et al ont également étudié le rôle d'une sous couche dans la croissance des NTCs (Delzeit, 01). En outre, les interactions entre les particules métalliques et la surface dépendent non seulement de la nature du support mais aussi de son orientation superficielle. On peut imaginer que le support aura, également, un impact sur la structure cristallographique des nanoparticules, en particulier sur son orientation et par conséquent, aura une influence sur la morphologie des NTCs obtenus comme nous allons le voir dans la section suivante.

**II.2.1.2. Méthodes de préparation des particules catalytiques :** Il est essentiel, dans le but d'obtenir des NTCs de diamètres donnés, d'être plutôt apte à produire des nanoparticules avec des dimensions contrôlées. Par conséquent, les méthodes de préparation des catalyseurs deviennent une issue critique du point de vue conditions opératoires : ainsi, plusieurs études ont utilisé des approches combinatoires impliquant des processus humides ou secs (Wang, 03; Dupuis, 05; Noda, 06).

✚ Les processus humides (approches à base de liquide) tels que l'évaporation des gouttelettes sont avantageux dans la préparation et la projection d'un grand nombre de "taches" de catalyseurs; cependant, ces spots se forment à partir d'une distribution spatiale non uniforme.

✚ Les processus secs (approches à base solide), tels que la déposition par sputtering, à l'inverse, sont avantageux dans le contrôle et la distribution spatiale du dépôt. Récemment, une méthode simple combinatoire (déposition combinatoire en utilisant un masque) a été utilisée pour projeter une épaisseur nominale de dépôt (Chiu, 06).

La concentration atomique superficielle des métaux catalytiques est très importante : il est ainsi difficile de déterminer précisément cette concentration quand les processus humides (tels que les méthodes d'imprégnation ou « dip-coatings ») sont utilisés (Sugime, 09). Dans la suite de ce chapitre, nous présentons les différentes méthodes physiques et chimiques de préparation des nanoparticules catalytiques existantes jusqu'à maintenant. Plusieurs auteurs ont observé différents résultats de croissance de NTCs avec les mêmes paramètres de croissance et le même catalyseur mais préparés de façons différentes.

## ❖ Méthodes chimiques :

**(1) Méthode Sol-Gel :** dans cette méthode hétérogène, le précurseur poreux du composant actif est imprégné dans le précurseur de texture promotrice (tel que la silice et l'alumine qui sont des oxydes difficile à réduire). Ce dernier est ajouté en quantité stœchiométrique afin d'avoir un rapport massique entre le composant actif et le promoteur textural prédéterminé. Le rôle de ce dernier est de stabiliser la structure du composant actif et de prévenir son frittage au cours d'un post-traitement <sup>(Ermakova, 01)</sup>. C'est une méthode qui est basée sur la préparation de particules nano-composites en mélangeant, par exemple, le tétraéthoxysilane (comme précurseur d'une texture promotrice de silice) avec une solution aqueuse d'un composant actif (nitrate de fer dans l'éthanol par exemple). Le mélange est ensuite gélifié, séché pour éliminer l'excès d'eau et de solvant et finalement calciné <sup>(Pan, 99)</sup>.

**(2) Co-réduction des précurseurs :** Des nitrates d'un métal de transition et d'un oxyde de métal qui jouera le rôle de support (ex : Co ou Ni  $(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) sont mélangés avec des composants organiques comme par exemple l'urée ou l'acide citrique et l'eau <sup>(Chen, 97; Bacsá, 00; Pinheiro, 03)</sup>. Le chauffage du mélange conduit à une réduction des précurseurs pour former des particules d'oxyde intimement mélangées.

**(3) Imprégnation, incubation :** C'est la technique la plus couramment utilisée qui consiste à dissoudre le sel métallique dans un solvant approprié (eau, éthanol, ...) et à plonger le support dans cette solution. La méthode « *Incepient Wetness Impregnation* » (imprégnation du volume poreux) est la plus utilisée et consiste à utiliser la quantité de solvant nécessaire à remplir le volume poreux du substrat. Le solvant est, ensuite, évaporé et le catalyseur est séché, calciné puis réduit <sup>(Venegoni, 02)</sup>. Dans le cas des supports et de molécules organiques, on parle d'une incubation <sup>(Li, 01)</sup> mais la méthode reste similaire.

**(4) Précipitation-échange d'ions :** Dans cette méthode de préparation, une solution de précurseur catalytique (ex : acétate <sup>(Hernadi, 96)</sup> ou nitrate de Co <sup>(Ivanov, 94)</sup>) est également utilisée et introduite en contact avec un support tel qu'une zéolite par exemple. Mais dans ce cas, l'anion du précurseur est échangé avec l'anion de la zéolite. Comme précédemment, s'ensuit un séchage et une calcination du sel métallique avant la réduction.

**(5) Précipitation-adsorption d'ion :** Dans ce processus, le support est placé dans une solution du précurseur catalytique (acétate de Co par exemple) <sup>(Fonseca, 96)</sup> et une réaction acide-base a lieu à la surface du support. Cela conduit à une précipitation du précurseur catalytique;

cette réaction peut être contrôlée grâce au pH de la solution catalytique initiale et l'échantillon est ensuite calciné. Fonseca et al ont étudié l'effet du pH d'une solution de précurseur de catalyseur sur les propriétés catalytiques des nanoparticules obtenues par ce processus. Les auteurs ont observé la production des quantités assez différentes des NTCs en fonction de pH suggérant qu'il a une influence importante sur les nanoparticules obtenues par cette méthode.

**(6) Méthode de micelle inversée :** Cette méthode consiste à utiliser un surfactant dans une solution dans laquelle un sel métallique est ensuite introduit. Un agent réducteur vient compléter l'ensemble afin de réduire le sel métallique à l'état de métal. Cette dispersion colloïdale <sup>(Ago, 00)</sup> de nanoparticules métalliques est ensuite déposée sur le substrat et le tout, par la suite, est séché à température ambiante.

**(7) Dip-coating (revêtement par immersion) :** C'est une technique en phase liquide qui permet de déposer une très petite quantité de métal sur la surface du substrat en utilisant une solution d'un sel métallique (ou bimétallique). Les avantages de cette technique apparaissent dans sa facilité de mise en œuvre, son faible coût et une nature de géométrie flexible.

D'un point de vue morphologique, la méthode de préparation des nanoparticules doit jouer un rôle important sur leurs propriétés catalytiques comme l'a montré Hernadi et ses collaborateurs. Ainsi, des auteurs ont montré que le Co supporté sur Y préparé par échange d'ions est inactif pour la formation des NTCs alors qu'il montre une grande activité dans les mêmes conditions de croissance quand il est préparé par imprégnation <sup>(Hernadi, 96)</sup>. Inversement, le couple Fe/SiO<sub>2</sub> permet d'obtenir un meilleur rendement en C et une distribution en diamètre plus homogène avec moins de carbone amorphe dans le cas d'une préparation par précipitation-adsorption-ion en comparaison avec l'imprégnation <sup>(Hernadi, 96)</sup>.

❖ **Méthode physique :** Le métal peut être évaporé ou pulvérisé pour être déposé sur un substrat. Si le métal est déposé à température ambiante, il sera généralement amorphe et formera un film plus ou moins lisse sur la surface du substrat <sup>(Wang, 03; Perez-Mendoza, 05; Kemmochi, 05; Wang, 06; Ding, 06; Chiu, 06)</sup>. La formation d'îlot est nécessaire pour obtenir des nanoparticules sur un substrat et nécessite un recuit qui permet aux atomes de se déplacer et d'atteindre une configuration énergétique plus favorable <sup>(Venables, 97)</sup>. Cette méthode a été par exemple utilisée pour obtenir des nanoparticules de Ni, Co, Fe ou de leurs alliages afin de faire croître des NTCs. Il a été montré que la taille des particules (typiquement de 10 à 100 nm) dépend directement de l'épaisseur du matériau déposé <sup>(Yudasaka, 95; Ren, 98; Teo, 01; Yoon, 02)</sup>. Des auteurs ont

également montré que pour « briser » le film mince obtenu après la déposition, la présence de  $\text{NH}_3$  ou de  $\text{H}_2$  (caractère réducteur) était un facteur très favorable (Zhang, 05; Wei, 06).

## II.2.2. Paramètres déterminant les propriétés catalytiques

L'aptitude des métaux de transition à catalyser la croissance des NTCs va être intimement liée à leur activité à décomposer les précurseurs, à favoriser la formation de carbures et à celle du carbone à diffuser au sein de ces nanoparticules (Sinnott, 99).

**II.2.2.1. Nature du catalyseur :** Dans la littérature, la plupart des articles traitant de la croissance des NTCs sur des catalyseurs à base de fer rapportent la formation de MWNTs (Klinke, 01; Perez-Cabero, 03). Cependant, des SWNTs peuvent dans certaines conditions être obtenus avec ce type de catalyseur. La majorité des résultats obtenus à partir du cobalt vont également vers la formation de MWNTs (Terrones, 97; Terrones, 98; Ago, 03) mais parfois de SWNTs (Colomer, 99; Colomer, 00). Les catalyseurs à base de Ni conduisent également généralement à des MWNTs (Choi, 00; Jiao, 00; Kukovitsky, 02; Zhang, 02) et rarement aux SWNTs. Les mélanges des métaux de transition conduisent quant à eux à des rendements supérieurs en NTCs. Ainsi, l'alliage Fe-Ni conduit à la formation de MWNTs (Yang, 03) alors que l'alliage Fe-Co a celle de SWNTs (Dupuis, 05). Dai et al ont obtenu des SWNTs avec l'alliage Ni-Co (Yudasaka, 99). D'autres métaux ont été utilisés comme co-catalyseurs. Seuls, ils sont généralement inactifs vis-à-vis de cette réaction mais ajoutés à un catalyseur « classique », ils peuvent augmenter le rendement de manière significative. Le molybdène est le plus utilisé et est souvent associé au Fe (Su, 00; Delzeit, 01; Cui, 03) ou au Co (Herrera, 01; Herrera, 04).

Les oxydes Mg-Ni ont été utilisés quant à eux pour la croissance de MWNTs alors que les oxydes Mg-Co l'ont été pour la croissance de SWNTs (Flahaut, 00; Tang, 01). Des auteurs ont quant à eux ajouté de faibles quantités de Pt, Pd et de Cr (par exemple avec le bimétallique Co-Ni) afin de diminuer la température de croissance des NTCs (typiquement de 700 - 1000°C à 500 - 550°C) avec cependant des résultats pas toujours positifs (Lee, 00).

Hernadi et al ont testé des catalyseurs à base de Fe et de Co avec différents hydrocarbures comme précurseurs sur différents supports et ont observé que le couple Fe/silice présente l'activité la plus élevée dans la décomposition de nombreux composés insaturés. Cependant, une amélioration de la qualité des NTCs a été obtenue à partir du couple Co/SiO<sub>2</sub>. Les observations de Fonseca et al (Fonseca, 96) résument les résultats susmentionnées : le Fe est plus actif que le Co mais la qualité des NTCs résultants, en terme de graphitisation et structure, est meilleure avec le Co. Ivanov et al ont également observé un meilleur taux de graphitisation

avec le Co par rapport au Fe alors qu'avec le Ni on obtient majoritairement des filaments amorphes <sup>(Ivanov, 94)</sup>. De plus, avec le Ni, il est reconnu que l'on obtient majoritairement de MWNTs présentant une structure bambou ou des nanofibres. Pérez-Cabero et al <sup>(Perez-Cabero, 03)</sup> ont de leur côté montré que le taux de fer avait peu d'influence dans la croissance de MWNTs en présence d'acétylène alors qu'avec d'autres hydrocarbures cela pouvait se révéler un critère déterminant.

**II.2.2.2. Structure électronique :** La première étape de la synthèse des NTCs est l'interaction de l'hydrocarbure avec la surface du catalyseur. L'hydrocarbure, après adsorption, interagit avec le catalyseur en lui transmettant une quantité de sa densité d'électrons. Ainsi, les métaux de transition ont des couches « d » non-remplies et sont, pour cette raison, aptes à une interaction avec les hydrocarbures. Seront notamment concernés : <sup>(1)</sup> le centre des bandes « d », <sup>(2)</sup> le degré de chargement des bandes « d » et <sup>(3)</sup> l'élément de matrice de couplage entre les états d'adsorbat et les états « d » du métal <sup>(Ruban, 97)</sup>. Par conséquent, la capacité d'un métal à dissocier une molécule d'hydrocarbure est intimement liée à sa structure électronique; ce qui explique par exemple pourquoi le fer se trouve être plus efficace que d'autres métaux dans la décomposition des hydrocarbures <sup>(Fonseca, 96; Kong, 98; Hernadi, 00; Klinker, 01)</sup>. Quelques articles expliquent également que l'ajout d'un autre élément peut baisser l'énergie d'activation pour la dissociation et par conséquent la température de croissance des NTCs par le simple fait du changement de la structure électronique du catalyseur <sup>(Lee, 00; Harutyunyan, 02)</sup>. Cependant, l'influence de la structure électronique sur le taux de graphitisation des MWNTs n'a pas encore été à ce jour déterminée.

**II.2.2.3. Solubilité du carbone :** La solubilité du carbone dans les métaux de transition dans certaines gammes de températures <sup>(Dai, 02)</sup> doit jouer un rôle important dans le processus de croissance des NTCs. En effet, une fois les molécules d'hydrocarbure « cassées », les atomes de C sont amenés à se diffuser dans la particule catalytique conduisant à une super-saturation du C dans le métal comme expliqué dans la référence <sup>(Dupuis, 05)</sup>. Ce processus peut éventuellement donner la formation des carbures. La littérature fait état de beaucoup de travaux sur la solubilité du C dans les métaux de transition en relation avec les diagrammes de phase de  $Fe_3C$ ,  $Co_2C$  et  $Ni_3C$  ... <sup>(Kock, 85)</sup>. Donc, le rôle de la solubilité du C dans le catalyseur métallique est à ce jour encore un sujet à controverses dans la littérature. Dans le modèle de croissance VLS, l'hydrocarbure se dissocie pour conduire à la formation d'un carbure métallique. L'étape suivante du processus de croissance est la diffusion du carbone dans la nanoparticule; elle est suivie par une précipitation et la croissance des NTCs.

Si la force motrice pour la diffusion du carbone est le gradient de concentration dans la nanoparticule, la composition de la nanoparticule ne pourra pas être homogène et par ailleurs le catalyseur ne pourra plus être actif comme le démontrent les observations du catalyseur « empoisonné ».

**II.2.2.4. Stabilisation d'un catalyseur :** Le Mo utilisé seul est complètement inactif pour la croissance de NTCs et le Co (toujours utilisé seul) et est non-sélectif (il conduit à la formation de SWNTs, de MWNTs et éventuellement de dépôt d'autres produits carbonés). Cependant, les alliages Mo-Co se trouvent être les catalyseurs les plus sélectifs pour la formation des SWNTs <sup>(Alvarez, 01)</sup>. Liao et al <sup>(Liao, 03)</sup> ont également étudié la composition des nanoparticules Mo-Co et son influence sur la morphologie du C. Ils ont trouvé que les particules contenant 5 à 15 at.% Co permettent relativement de produire des NTCs, celles avec 40 à 45 at.% permettent d'obtenir des NTCs nettement plus courts alors que celles ayant 85 à 98 at.% Co conduisent à la formation de composés carbonés présentant une toute autre structure. Parmi les auteurs qui ont étudié les catalyseurs à base de Ni ou Co et Mg, certains ont rapporté la formation d'une solution solide de type Ni (ou Co)<sub>x</sub>Mg<sub>1-x</sub>O. Flahaut et al <sup>(Flahaut, 99)</sup> a quant à lui utilisé le composé Co<sub>x</sub>Mg<sub>1-x</sub>O avec x très faible permettant la synthèse de SWNTs. L'addition d'autres composants aux métaux de transition donne, généralement, de meilleurs résultats en termes d'activité catalytique et en termes de qualité des NTCs. Ceci peut être expliqué en premier lieu par les changements dans la structure électronique qui peut donner une plus faible énergie d'activation et par conséquent une température de croissance plus faible. Cependant, la stabilisation d'un catalyseur, dans des particules à petite échelle, reste cruciale afin d'éviter tout phénomène d'empoisonnement. Parmi les autres éléments utilisés en tant qu'additifs, on peut également citer le magnésium, le soufre, ... <sup>(Dupuis, 05)</sup>.

**II.2.2.5. Morphologie :** Comme mentionné dans l'introduction de cette section, le catalyseur n'est efficace que s'il est sous forme de (nano) particules. Ainsi la morphologie des particules va dépendre des conditions opératoires utilisées et jouer sur l'activité du catalyseur; elle va également jouer un grand rôle dans l'effet de la taille et de l'orientation cristallographique de ces nanoparticules sur le processus de croissance.

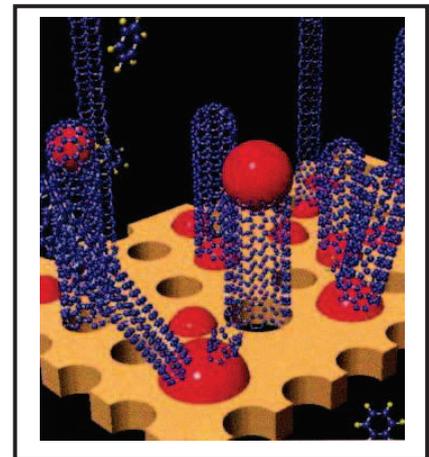
**✚ Effet de la taille :** Il existe un consensus dans la littérature concernant la corrélation entre la taille des nanoparticules catalytiques et le diamètre des NTCs. En effet, plusieurs groupes ont considéré principalement deux paramètres <sup>(Ivanov, 94; Venables, 97; Willems, 00; Colomer, 00; Li, 01; Cheung, 02; Yoon, 02; Zhang, 02)</sup>. Ainsi, quand les nanoparticules sont préparées dans des

trous ou des pores, le diamètre du catalyseur est soumis à la taille de ces derniers et par conséquent les NTCs résultants ont un diamètre approximativement égal au diamètre du trou ou du pore <sup>(Jeong, 01)</sup>. Nikolaev et al ont montré que la taille de la particule, après la croissance, est plus grande que le diamètre du NTC; ils proposent donc que ces particules continuent à croître même après la nucléation du tube <sup>(Nikolaev, 99)</sup>. En conséquence, la taille relevant des nanoparticules à prendre en considération pour le diamètre résultant des NTs est alors leur taille au moment de la nucléation. Li et al ont étudié la dépendance de la taille des particules de la concentration du réactif (précurseur), du temps de réaction, du rapport molaire du carbonyle métallique et des agents protecteurs. Gardant à l'esprit que la taille des NTCs est directement dépendante de la taille de la particule catalytique, les auteurs ont expliqué leur résultat en considérant que la morphologie de la particule catalytique réalisée ne doit pas dépendre du support. Ainsi, la distribution des tailles des particules va donc à peu près rester constante que ce soit sur le support tout comme dans la solution. Au contraire, la taille des particules préparées in-situ par la décomposition d'un précurseur sur un support est déterminée par la structure physique du support et en particulier par son volume. Par conséquent, avec des particules catalytiques préparées in-situ, la difficulté reste encore plus grande puisque le processus de croissance implique des températures élevées (500 - 1200°C) qui peuvent amener à un frittage des nanoparticules.

 **Effet de l'orientation cristallographique :** Au-delà la taille des nanoparticules catalytiques, un autre paramètre morphologique joue un rôle non négligeable dans le processus de la croissance des NTCs; c'est leur orientation cristallographique. Audier et al ont étudié les caractéristiques cristallographiques des particules catalytiques à l'extrémité des filaments de carbone dans le cas d'une croissance par le haut (top-growth) <sup>(Dupuis, 05)</sup>. Leur étude démontre une forte corrélation entre l'orientation cristallographique de la particule et l'axe du tube. Très récemment, Ermakova et al ont revendiqué que la décomposition d'hydrocarbures sur le nickel se produit sur des faces préférentielles de la nanoparticule : l'axe du filament de carbone se trouve dans ce cas être parallèle aux plans (111) du Ni <sup>(Ermakova, 01)</sup>. Un travail théorique de Shibuta et al indique une forte interaction entre le réseau hexagonal du carbone formé dans la première étape du processus de croissance et la structure des atomes métalliques catalytiques <sup>(Dupuis, 05)</sup>. L'orientation du cristal doit alors jouer un rôle critique dans la détermination de la chiralité. Il convient de souligner que ces considérations sur l'effet de l'orientation cristallographique des nanoparticules sur la croissance des NTCs ont un sens seulement si elles restent à l'état solide pendant ce processus de croissance.

✚ **Effet de la dispersion** : Ivanov et al ont noté que le taux de dispersion d'un métal déposé sur  $\text{SiO}_2$  est meilleur dans le cas d'un échange - ion - précipitation que dans le cas d'une imprégnation plus classique (Ivanov, 94). Cassel et al (Cassel, 99) ont préparé des nanoparticules de fer par imprégnation à partir des différents sels. Ils ont comparé l'utilisation de  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  et  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  avec comme support  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et on constaté que le sulfate conduit à une croissance favorisée des SWNTs. Ils ont expliqué ce résultat tout d'abord par les fortes interactions existantes dans la solution aqueuse entre les ions sulfates et les sites superficiels de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  qui permettent aux espèces métalliques d'être dispersés uniformément et ancrées sur la surface de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Ensuite, la génération du  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  à partir des ces sels de sulfates hautement dispersés conduit à la génération de pores texturaux au cours de la calcination.

✚ **Piégeage avec des supports poreux** : Une voie largement utilisée est de recourir aux supports poreux dont la porosité est bien contrôlée (Hu, 01; Ismach, 04). Fan et al ont observé la formation de nanoparticules d'oxyde de Fe avec une distribution étroite de tailles sur un support à base de silicium poreux grâce à la forte interaction du catalyseur avec le support (Fan, 00). L'idée est de piéger les particules dans les pores du support (comme la zéolite qui est un matériau très poreux) et par conséquent de les empêcher à s'agglomérer. Ce piégeage par le support en zéolite, pour les deux modes de croissance, est illustré sur la **figure I.14**.



**Figure. I.14:** Image schématique de la croissance des NTCs dans la quelle les nanoparticules catalytiques (billes rouges) sont piégées dans les pores d'un support en zéolite (base marron). (Dupuis, 05)

**II.2.2.6. Prétraitement** : L'influence d'un prétraitement des particules catalytiques sur le processus de croissance de NTC n'a pas été, jusqu'à présent, complètement étudiée. Quelques données expérimentales peuvent, toutefois, être trouvées dans la littérature. La diffusion superficielle et l'agréation des métaux, durant un prétraitement sous  $\text{H}_2$  à une condition atmosphérique, conduisent à une formation de nanoparticules métalliques qui influent sur le diamètre souhaité des NTCs synthétisés (Wang, 01). Harutyunyan et al ont testé des nanoparticules de Fe et de Fe-Mo avant et après pré-réduction (Harutyunyan, 02) et ont montré

que les deux catalyseurs sont à l'état réduit dès 680°C. Par contre, le Fe non réduit est trouvé inactif à cette température (il devient actif seulement à 900°C) alors que « l'alliage » Fe-Mo non réduit est actif dès 680°C. Dans ce cas, le prétraitement des nanoparticules catalytiques a un rôle de réduction pour la plupart des catalyseurs métalliques oxydés. Pour les catalyseurs préparés par PVD, ce prétraitement assure la formation des nanoparticules et les paramètres tels que la nature du gaz vecteur, le temps et la température du traitement thermique qui vont être déterminants sur la morphologie des nanoparticules.

## II-3. Modifications chimiques des Nanotubes de Carbone

Dans le cadre de nombreuses applications potentielles, de nombreuses modifications doivent être envisagées pour utiliser les NTCs (purification, modification de leurs fonctions de surface, ouverture de leur extrémité, macronisation, ...). De nombreux travaux ont notamment été consacrés à une modification chimique de leur surface en introduisant par exemple de nouveaux groupes fonctionnels tels que des groupements azotés pour améliorer leur réactivité électrochimique. Nous allons aborder dans la suite de ce chapitre divers traitements effectués dans le cadre de cette thèse à savoir leur purification, leur fonctionnalisation et leur ouverture.

### II.3.1. Purification

Après synthèse par CCVD et malgré des sélectivités de plus en plus élevées, les NTCs synthétisés contiennent usuellement des impuretés telles que les particules catalytiques, le support et du carbone amorphe en quantité plus ou moins selon les conditions de synthèse. La purification des NTCs est un problème délicat mais incontournable pour beaucoup d'applications (Colomer, 98; Colomer, 99; Shi, 99; Pengxiang, 01; Moon, 01; Gregan, 04). Il s'agit de s'affranchir de ces impuretés sans pour autant détruire ou endommager les NTCs. Deux types de traitements sont en général considérés : le traitement par voie *sèche* et par voie *humide*. Leur efficacité varie beaucoup en fonction des échantillons traités et de nombreux auteurs combinent aussi ces deux voies de purification.

- ❖ Par voie sèche, la purification des NTCs s'effectue par chauffage sous atmosphère contrôlée (la plupart du temps l'air, l'oxygène ou la vapeur d'eau). Elle est souvent suivie d'un lavage acide.

# Chapitre I: Généralités sur les Nanotubes de Carbone « NTCs »

- ❖ Dans le cas de la voie humide, les NTCs sont traités par une solution acide et/ou oxydante à l'exemple,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  ou  $\text{H}_2\text{O}_2$  ou encore d'un mélange de ces différentes solutions.

Les rendements obtenus après utilisation de ces différentes techniques sont rarement indiqués; il en est de même pour l'effet du traitement sur la structure des NTCs (fonctionnalisation, défauts, ...). En outre, toutes ces techniques de purification illustrent bien le fait que selon le mode de synthèse des NTCs et la nature du catalyseur utilisé, les impuretés vont être différentes et plus ou moins faciles à éliminer. Par contre, toutes les méthodes développées ne vont pas être applicables à tous les échantillons de NTCs. Il n'y a donc pas de technique universelle; elles dépendent fortement de chaque échantillon et de sa méthode d'élaboration. Il est à noter que les températures de combustion des différentes espèces carbonées peuvent être relativement proches avec une cinétique variable; ce qui explique la faible sélectivité et les fortes pertes de masse lors des étapes de purification.

Parmi ces différentes techniques de purification mises en œuvre <sup>(Daenen, 03)</sup>, les méthodes usuelles incluent des procédés de filtration ou de centrifugation (élimination mécanique), les traitements chimiques par attaque acide en phase liquide (élimination du métal) et l'oxydation en phase gazeuse (élimination du carbone amorphe). Ces procédés sont assez efficaces pour éliminer les impuretés mais la perte en NTCs peut parfois être importante. En outre, la structure des NTCs peut être altérée par certains traitements; ce qui nécessite alors le recours à un recuit entre  $1000^\circ\text{C}$  et  $1500^\circ\text{C}$  pour « reconstruire » la surface. De nouveaux procédés ont été testés récemment tels que la chromatographie et les procédés à base de polymères pour séparer les différentes structures <sup>(landois-perine, 08)</sup>. Citons également un des traitements le plus « universel » qui consiste à purifier les NTCs en les plongeant dans de l'acide nitrique sous reflux pour une période de temps étendue; ce procédé est développé par Smalley et ses collaborateurs <sup>(Chiang, 01)</sup>. C'est une méthode qui a été largement appliquée pour éliminer le carbone amorphe et les particules catalytiques résiduelles.

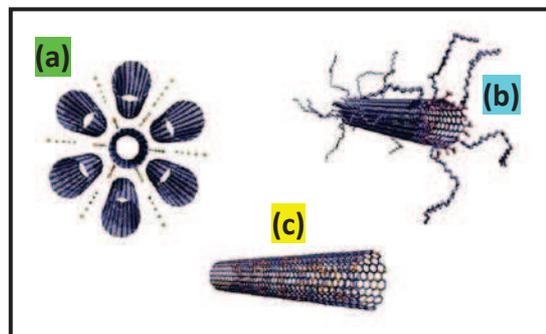
## II.3.2. Fonctionnalisation

La fonctionnalisation des NTCs modifie leurs parois externes qui à leur tour vont donc modifier l'interface avec leur environnement (**Fig. I.15**). Il est ainsi possible d'accroître l'affinité pour un milieu donné et donc, par exemple, de faciliter la dispersion des NTCs dans un milieu donné <sup>(Kim, 04; Landi, 05; Kundu, 09)</sup>. Bien que leur réactivité soit proche de celle du carbone en général et du graphène en particulier, des différences vont cependant pouvoir

apparaître; elles sont liées à la courbure ainsi qu'aux extrémités quand les NTCs sont fermés. Un cas particulier concerne la fonctionnalisation des DWNTs; il permet de modifier uniquement les propriétés de la paroi externe et donc de conserver intacte la paroi interne. On distingue globalement deux types de fonctionnalisation :

❖ *Fonctionnalisation covalente*: Divers traitements oxydants ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , solution piranha ( $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ ), eau régale, etc) peuvent permettre d'attaquer les extrémités ainsi que les défauts de structure à la surface des NTCs. Ils endommagent donc les NTCs tout en greffant des groupements chimiques oxygénés ( $-\text{OH}$ ,  $-\text{COOH}$ , etc) qui pourront servir de point d'ancrage pour une fonctionnalisation covalente ultérieure. Cet endommagement peut être plus ou moins accentué en fonction du pouvoir oxydant et des conditions du traitement (durée, température). De nombreux autres types de réaction peuvent permettre une fonctionnalisation covalente des NTCs (Shi, 99; Hou, 01; Zhao, 01; Moon, 01; Chiang, 01; Avetik, 02). Une fois les NTCs fonctionnalisés, il est alors envisageable de greffer sur ces fonctions des molécules pour des applications ciblées telles que la vectorisation de médicaments mais aussi le greffage de molécules fluorescentes permettant un suivi des NTCs dans le vivant. En conséquence, cette fonctionnalisation modifie leurs propriétés électroniques, leurs comportements vis-à-vis des solvants ainsi que leurs propriétés mécaniques (fragilisation).

❖ *Fonctionnalisation non-covalente*: cette approche est utilisée essentiellement pour la séparation des faisceaux de NTCs et la préparation de leurs suspensions, ainsi que pour la réalisation de matériaux composites. La liaison non-covalente à la surface du NTC peut se faire par l'ajout de différentes espèces telles que des polymères, des composés aromatiques, des tensioactifs ou des biomolécules (Tasis, 06).



**Figure. I.15:** Schéma des différentes façons d'incorporer une impureté : (a) intercalation, (b) fonctionnalisation et (c) substitution (Landois, 08).

Enfin, il faut également ne pas oublier les traitements thermiques qui dans le cas d'une atmosphère oxydante ( $O_2$ ,  $H_2O$ ,  $CO_2$ , ...) vont oxyder partiellement la surface des NTCs (création de fonctions de surface oxygénées) et à l'inverse un traitement sous atmosphère inerte (voire réductrice) va faire disparaître toutes (ou la plupart) ces fonctions oxygénées.

Comme nous l'avons précédemment cité, la fonctionnalisation de surface des NTCs peut augmenter la dispersibilité des NTCs en solution selon les solvants considérés (solvants organiques et polymères) mais peut, également, être responsable de l'augmentation de la résistance de l'interface entre les NTCs et une matrice en polymère par exemple. Un durcissement significatif des matrices en polymères à travers l'incorporation de NTCs a d'ailleurs été fréquemment rapporté. De part leur ratio longueur/diamètre très élevé, il s'avère que les nanotubes de carbone sont de très bons candidats en tant que charge pour l'élaboration de composites à base de polymères. Ainsi, des travaux ont montré des résultats très intéressants dans le cas de MWNTs fonctionnalisés avec des groupements amines, méthode proposée pour le développement des composites résine/NTCs <sup>(Nitodas, 10)</sup>. Le dépôt de nanoparticules métalliques sur les NTCs est également largement favorisé lorsque leur surface sont fonctionnalisées (meilleure adhérence et dispersion); ce qui est un atout conséquent pour leur utilisation en catalyse par exemple <sup>(Serp, 03; Coma, 05; Liang, 05; Cuong, 06; Vu, 06; Nguyen, 06; Kishimoto, 08; Nguyen, 09; Teddy, 09; Oubenali, 11)</sup>.

### II.3.3. Ouverture / coupure des NTCs

Les NTCs sont généralement longs de plusieurs micromètres et sont fermés pour la plupart à leurs extrémités. Aussi, en vue de les utiliser dans certains domaines particuliers (doublement de leur surface spécifique, effet de capillarité voire de confinement <sup>(Amadou, 08)</sup>, ...) il est nécessaire de les ouvrir. L'ouverture des NTCs consiste à attaquer préférentiellement les demi-sphères (type fullerène) situées aux extrémités des tubes; qui sont constituées entre autre de pentagones beaucoup moins stables que les hexagones formant la structure des NTs et sont donc plus réactives sans tenir compte de leur rayon de courbure qui est plus important. Cette ouverture peut se faire par voies chimiques (un ou une succession de traitements acides ou basiques assistés ou non) ou physiques (oxydations par traitement thermique bien contrôlé) ou par traitement mécanique (broyage, abrasion) <sup>(Chen, 99; Pierard, 04; Chen, 04)</sup>.

D'après la littérature, il semble que le broyage à bille soit la méthode la mieux adaptée tant au niveau de la quantité à traiter qu'au niveau de l'efficacité d'ouverture et peut simultanément couper et ouvrir les NTCs. Cette technique présente l'avantage d'être

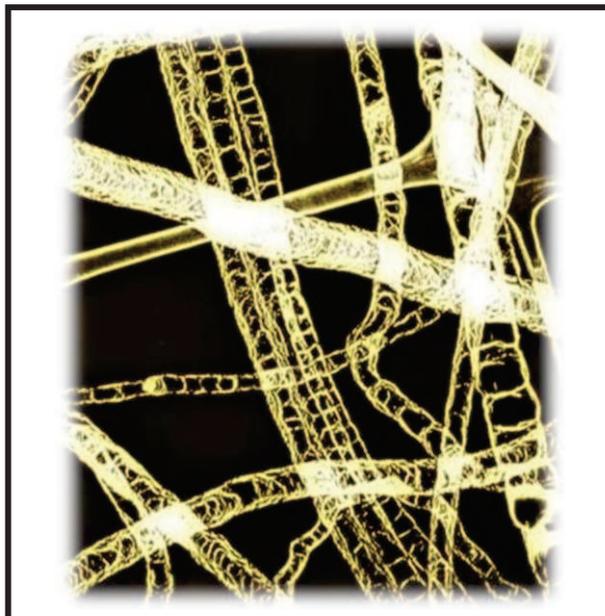
applicable sur des échantillons de l'ordre de gramme sans risque de contamination du produit, d'être bon marché et transposable à l'échelle industrielle mais elle reste, cependant, difficilement contrôlable et risque de générer souvent la présence d'une quantité de carbone amorphe importante.

### II.3.4. Nanotubes dopés à l'azote « N-NTCs »

Le dopage extrinsèque des surfaces des NTCs peut conduire à des états électroniques localisés rendant les tubes chimiquement actifs <sup>(Kim, 03; Glerup, 07)</sup>. Pour cette raison, les tubes extrinsèquement dopés devraient faire un excellent candidat de départ pour une nouvelle génération de NTCs contrôlés chimiquement et fonctionnalisés. Le dopage de tubes à l'azote a reçu une attention considérable au cours des dernières années surtout dans les domaines de l'électrochimie, de la nanoélectronique, voire la biocompatibilité. Il y a un grand engouement actuellement pour ces N-NTCs qui sont de prometteurs candidats en tant que catalyseurs sans métaux.

À ce jour, les concentrations d'azote dans les SWNTs sont généralement limitées à environ 1 % alors que dans le cas des MWNTs, les concentrations peuvent atteindre des valeurs allant de 15 à 20 at.% <sup>(Glerup, 03)</sup> voire 30 at.% <sup>(Castignolles, 04)</sup>. Une image en champ sombre des N-NTCs dopés à l'azote est représentée sur la **figure I. 16**.

L'incorporation d'azote peut se faire in-situ au cours de la croissance des NTCs en introduisant des composés azotés avec les précurseurs; ce qui fera l'objet d'une partie de notre étude originale en détail. Il est également possible de doper les NTCs par l'azote à l'aide de post-traitements. Les premières études analysant les effets du « dopage » des NTCs avec de l'azote sont apparues en 1993 et plus tard Iijima publiait pour la première fois ses observations de MET.



**Figure. I.16:** Image de champ sombre des N-MWNTs. Groupe STEM à l'université Paris-Sud <sup>(Glerup, 07)</sup>.

Depuis, de nombreuses études démontrent que l'azote se retrouve souvent dans des concentrations plus élevées dans les murs intérieurs des MWNTs. Ainsi, le groupe de Park a montré par la spectroscopie XPS ce phénomène pour les tubes double parois <sup>(Castignolles, 04; Choi, 04)</sup> et multi-parois <sup>(Choi, 05)</sup>; des expériences confirmées par des calculs numériques montrent une stabilité accrue de ces composés. Ils estiment que la concentration la plus élevée d'azote dans les murs intérieurs est la conséquence de différentes interactions entre l'espèce N et l'espèce C dans le catalyseur. D'autre part, à partir des intensités des pics de EDX (TEM), Sen et al <sup>(Sen, 98)</sup> ont trouvé des concentrations d'azote de rapport C/N de 3 % et 9 % dans deux tubes différents du même échantillon. Un tel écart dans le même échantillon doit résulter de conditions de synthèse inhomogène comme les impuretés dans le catalyseur, la taille du catalyseur, un débit de gaz inégal ou même des gradients de température différents dans la zone de réaction.

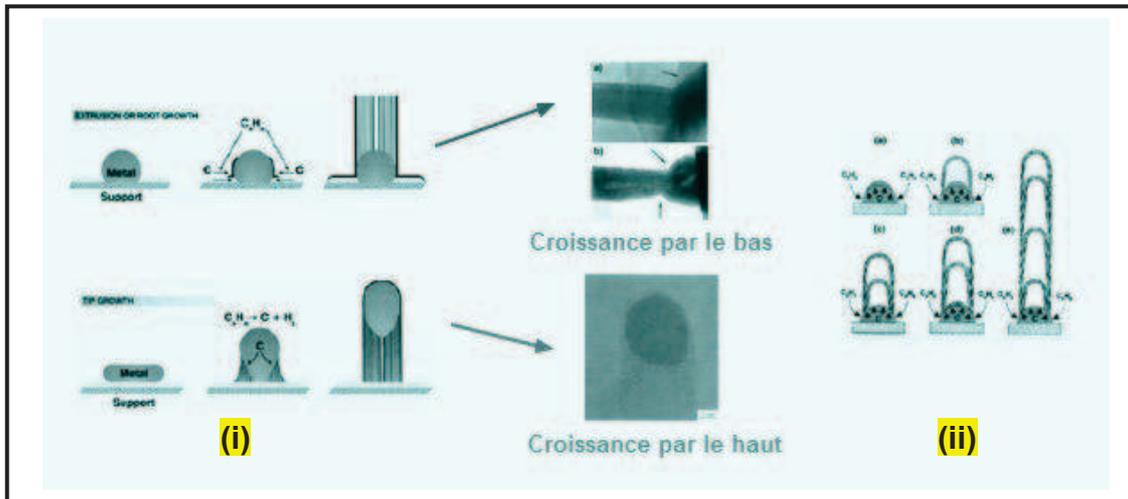
❖ D'un point de vue conceptuel, la nanostructure tubulaire du nanotube qui contient des atomes d'azote ne peut pas toujours nommer un NTC dopé à l'azote. On peut cependant considérer que le dopage substitutionnel est principalement relié à une suppression d'atomes de carbone de la structure cristalline originale des NTCs. Ceci implique soit une substitution directe d'un atome de carbone par un atome d'azote soit une élimination multiple d'atomes de carbone en incorporant des atomes d'azote à leur place. Cette deuxième possibilité implique la création de nombreux défauts structuraux affectant les propriétés des NTCs de manières plus ou moins marquées.

❖ D'un point de vue morphologique, les SWNTs dopés présentent des morphologies semblables à leurs homologues non-dopés; ce qui n'est pas surprenant dans le sens où le taux d'azote ne dépasse pas généralement 1 % <sup>(Droppa, 02; Glerup, 04)</sup>. Contrairement aux SWNTs, les MWNTs dopés à l'azote présentent des morphologies très distinctes et significativement très différentes de leurs homologues non-dopés. Dans presque tous les cas, ces tubes possèdent une structure " *bambou* " dans laquelle le canal central du nanotube est occupé régulièrement par la présence de murs perpendiculaires à l'axe du mur. On parle également parfois de structures " *nano-cloches* " <sup>(Ma, 99)</sup> où le tube semble être un empilement de cavités en forme de goutte reliées. L'alignement et le nombre de murs dans le canal des NTs vont dépendre de la concentration du dopant ainsi que de la nature du catalyseur utilisé. De plus, les parois des N-NTCs sont souvent plus bouclées et irrégulières que celles des MWNTs non-dopés.

## II-4. Mécanisme et mode de croissance

De nombreuses études théoriques et expérimentales ont été réalisées pour comprendre et interpréter le mécanisme de croissance des NTCs (Jung, 03; Chen, 04; Einarsson, 04; Kai, 05; Inoue, 06; Zhao, 06; Bajwa, 08). En règle générale, deux mécanismes de croissance étaient régulièrement proposés (de « bas en haut » ou de « haut en bas ») et plus particulièrement pour la croissance des MWNTs et SWNTs (Sinnott, 99; Koch, 03; Li, 05; Harris, 07). Cependant, le mécanisme de croissance des NTCs est encore sujet à beaucoup d'interprétations et actuellement trois types de croissance sont privilégiés, mécanisme qui va être en fonction de l'affinité du support et de la particule métallique de la phase active. Les schémas représentant les différents modes de croissance sont regroupés dans la **figure I.17**.

- Si la particule possède une forte interaction ou ancrage avec le support, le NT va croître à partir d'elle dans un mécanisme de croissance de la racine par le bas « **down-root growth** ».
- Si la particule possède une faible interaction avec le support, le NT va pousser sous la particule et la soulever; c'est une croissance par l'extrémité (le haut) « **top-growth** ».



**Figure. I.17:** Schéma représentatif des deux principaux mécanismes de la croissance des NTCs (i) et NTCs sous forme bambous (ii).

Pour ces deux mécanismes, de nombreuses recherches s'accordent à dire que le diamètre des NTCs est directement lié à la taille de la particule catalytique. Le troisième mode de croissance tend à prouver le contraire : en effet, pour des particules de tailles importantes (> 100 nm), il a été constaté une croissance de plusieurs NTCs (Amadou, 08) de diamètre inférieur à

la centaine de nanomètres sur une même particule; ce mécanisme est appelé croissance en forme de poulpe « *octopus-growth* » (Cuong, 06; Louis, 07).

D'autres auteurs ont également étudié la croissance des NTCs et proposé un modèle en s'appuyant sur la cinétique de la croissance en faisant varier notamment de nombreux paramètres (température de réaction, concentration du catalyseur, rapport  $C_2H_2/H_2$ , ...) (Juang, 04; Gohier, 07). Enfin, signalons également, de nombreux autres modèles proposés dans la littérature afin d'expliquer le mécanisme de nucléation et de croissance des NTCs obtenus par procédés pyrolytiques, par arc électrique, par ablation laser et CCVD (Bajwa, 08).

❖ **Modèles de la croissance catalytique** : Dans ce paragraphe, nous nous concentrerons uniquement sur la croissance catalytique des NTCs obtenus par CCVD dont le processus de croissance est entièrement différent de ceux observés avec les méthodes telles que l'arc-électrique ou l'ablation laser. Il repose sur les concepts de la théorie VLS (Vapeur-Liquide-Solide) développée par Wagner et Ellis (Wagner, 65). Dans ce modèle, la décomposition moléculaire du précurseur et la dissolution du carbone sont supposées se produire à proximité d'une particule catalytique qui ensuite deviendra super-saturée. Le carbone va ensuite se diffuser à partir du bord où il a été décomposé vers l'autre bord où il va se précipiter (Baker, 89; Lewis, 1999; Gavillet, 01). Ce point du modèle, qui prend en compte la force motrice de la diffusion du carbone dans une particule catalytique, n'est cependant pas clair. En effet, pour plusieurs auteurs, cette force est créée à partir d'un gradient de température créé dans la particule suite à la décomposition exothermique de l'hydrocarbure aux faces avant de la particule de catalyseur et à un dépôt endothermique du carbone aux faces arrière de la particule (Kanzow, 99). D'autres auteurs ont quant à eux attribué la force motrice à un gradient de concentration (Rostrup-Nielsen, 77; Tibbetts, 89).

Ce modèle de croissance a été largement étudié dans le cas de la croissance de filaments de carbone obtenus par CVD puis extrapolé aux NTCs. Cependant, la spécificité de la croissance de ces derniers par rapport aux filaments provient de leurs dimensions nanométriques. Dans ce modèle, il faut également tenir compte des interactions chimiques entre les électrons du métal de transition et les électrons du  $C \pi$ , (Charlier, 01). Les nanoparticules montrent une énergie surfacique par atome très élevée.

La capacité d'un catalyseur métallique à dissocier les molécules d'hydrocarbure est liée à sa structure électronique. « L'embrochement » des orbitales « 3d » non chargées avec les orbitales du carbone peut favoriser le processus de dissociation. La solubilité du carbone dans le catalyseur est un facteur important sachant que le carbone va devoir se diffuser au sein du catalyseur pendant le processus de croissance. D'autres facteurs importants vont également

influencer les aspects cinétiques et thermodynamiques du processus de croissance comme par exemple la température, la pression, le flux du gaz, ...

### II-5. Mise en forme

Après synthèse, les NTCs se présentent sous forme de produit peu dense (typiquement quelques grammes par litre) et leur ratio longueur/diamètre n'est pas sans rappeler les dangers de l'amiante. C'est la raison pour laquelle, en fonction des applications envisagées, il est absolument nécessaire de pouvoir les assembler dans une forme macroscopique. Parmi ces mises en forme, on peut citer l'élaboration de fils de NTCs obtenus à partir d'une suspension de NTCs dans une matrice polymérique (Thostenson, 01; Pierard, 02; Singh, 03; Landi, 05, Bauhofer, 09; Lee, 10). D'autres auteurs ont également réussi à faire des fils de NTCs à partir de tapis de nanotubes de carbone; fils qu'ils ont ensuite tissés (Vigolo, 02; Chen, 10). Une technique souvent utilisée consiste à disperser les nanotubes de carbone dans une solution puis à filtrer la suspension sur une membrane : on obtient ainsi une feuille de NTCs (qui sont enchevêtrés) appelée souvent « papier buvard ». Cette technique est très utilisée pour les utilisations notamment dans le domaine des électrodes.

D'autres procédés impliquent souvent des traitements à haute température notamment quand il s'agit d'utiliser un liant nécessitant ensuite des étapes de pyrolyse voire de graphitisation. A l'heure actuelle, de nombreux laboratoires fournissent de gros efforts pour optimiser et trouver de nouveaux procédés de mises en forme de ces NTCs afin qu'ils soient économiquement moins coûteux et l'élaboration des tapis de NTCs alignés est souvent une alternative très étudiées. On peut notamment citer la synthèse de larges tapis de MWNTs alignés synthétisés à partir des nanoparticules de Co, Fe, Mo supportées sur SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (Ren, 98; Shimoda, 02; Bartsch, 04; Mahanandia, 08) ou à partir de nanoparticules de Ni ou de Fe supportée sur du verre soit par CVD thermique (Einarsson, 08) ou par PECVD (Komarov, 04; Ren, 07); en règle générale, dans ces exemples, le diamètre et la longueur de ces NTCs sont relativement bien contrôlés.

D'autres applications comme la nanoélectronique va nécessiter une approche nanolithographique voire d'autres méthodes nécessitant l'utilisation de plasmas par exemple. On peut également citer la conception de dispositifs électroniques à émission de champ avec des microcathodes froides basées sur des tapis de NTCs déposés verticalement émettant de grandes densités de courant d'électrons à faible champ électrique. En outre, une croissance à température relativement basse est souvent nécessaire pour éviter l'endommagement des matériaux utilisés dans les dispositifs électroniques (Kondo, 08).

## III. Propriétés et applications potentielles des NTCs

### III-1. Propriétés des Nanotubes de Carbone

Parmi leurs propriétés exceptionnelles, les deux les plus souvent citées sont leurs propriétés électroniques et mécaniques (du fait de la grande force de la liaison C-C et de leur caractère unidimensionnel). Nous avons brièvement listé quelques unes de leurs caractéristiques dans le **tableau I.2** (Komarov, 04).

**Tableau. I.2:** Quelques caractéristiques physiques des NTCs.

Caractéristiques	Valeurs	Comparaison
<b>Géométrie moléculaire</b>	$\Phi_{\text{moy}} \approx 1.33 \text{ nm}$ (SWNT), $\approx 10$ à $100 \text{ nm}$ (MWNT) et $L_{\text{moy}}$ quelques $\mu\text{m}$ . Surface spécifique: $100 - 1250 \text{ m}^2/\text{g}$	Charbon actif $100$ à $2500 \text{ m}^2/\text{g}$
<b>Electronique</b>	Gap fondamental SMI : $0 \text{ eV}$ , SC: $0.5 \text{ eV}$	
<b>Mécanique</b>	Résistance à la traction: $150 \text{ GPa}$ Module d'Young (élasticité) $\sim 1 \text{ TPa}$ Module de traction ( $20 - 35 \text{ GPa}$ ) Résistance à la compression ( $30 - 120 \text{ MPa}$ )	$100$ fois plus résistants et $6$ fois plus légers que l'acier
<b>Electrique</b>	Conductivité électrique: $10^4$ à $10^7 \text{ S.cm}^{-1}$ Densité de courant max: $10 \text{ e A.m}^{-2}$ (Conducteur ou SC) Indice de réfraction $1,65$ ( $\perp$ ) – $2,13$ ( $//$ )	Identique au Cu, supérieure à celle des conducteurs classiques
<b>Thermique</b>	Chaleur spécifique à $25^\circ\text{C}$ ( $800 - 2000 \text{ JK}^{-1}\text{kg}^{-1}$ ) Conductivité thermique $1 - 2000 \text{ W/m}^\circ\text{K}$ Point de sublimation ( $2600 - 2800^\circ\text{C}$ ) Température max d'utilisation continue ( $950 - 2500^\circ\text{C}$ )	Diamant $\sim 2000 \text{ W/m.K}$
<b>Résistance chimique</b>	Acides concentrés, dilués, alcalins, halogènes, métaux.	

Comme l'indique ce tableau, les propriétés des NTCs sont très prometteuses dans de nombreuses branches; propriétés que nous allons brièvement lister dans la suite de ce chapitre. Il convient cependant de bien distinguer dans certains cas les SWNTs pour lesquels la chiralité (Bacsa, 02; Bhattacharyya, 09; Krzysztof, 10) peut être un facteur déterminant et les MWNTs pour lesquels la pureté, le diamètre et de nombreux autres facteurs sont très importants.

## III.1.1. Propriétés électroniques :

Ces propriétés de conduction sont héritées de la structure de bande particulière du graphite. Nous avons déjà vu que les NTCs pouvaient avoir une conduction métallique, semi-métallique ou de type semi-conducteur dépendant de leur diamètre et de leur chiralité dans le cas des SWNTs. Les calculs de structure de bande ont prédit que les SWNTs armchair avec les indices  $(n, n)$  sont vraiment métalliques avec des états de densité limités au niveau de Fermi alors que les SWNTs avec des indices  $(m, n)$  sont des semi-conducteurs quand  $m-n \neq 3 \times n_b$  entier, et ont fondamentalement des énergies de gaps  $E_g \propto \frac{1}{\Phi}$  où  $\Phi$  est le diamètre de NT. Ils peuvent également supporter des densités de courant très importantes, plusieurs ordres de grandeurs supérieures à celles admissibles pour le cuivre. En outre, leur conductivité électrique va dépendre de façon très sensible de l'environnement chimique et de la présence des espèces adsorbées. Les recherches sur le transport électronique à travers les SWNTs ont fait l'objet de nombreux travaux. Ils sont considérés comme étant un système « idéal ». Les propriétés d'émission de champ des NTCs ont été mises en évidence en 1995 (Jeong, 01; Wang, 05; Tamura, 06; Okamoto, 11) et ont fait, depuis, l'objet d'une recherche intensive. Plusieurs applications de ces propriétés sont à l'étude; certaines d'entre elles sont déjà en voie de commercialisation. D'autre part, les films de NTCs sont capables d'émettre des densités de courant élevées, jusqu'à quelques  $\text{A}/\text{cm}^2$ , alors que les émetteurs conventionnels tels que le diamant nanométrique ne dépassent pas  $30 \text{ mA}/\text{cm}^2$ . La stabilité de l'émission de films de MWNTs a été évaluée à 20 h pour un courant d'émission de  $\sim 1 \text{ mA}/\text{cm}^2$  et à 8000 h pour un courant de  $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$  (en augmentant toutefois de 11 % le champ électrique appliqué afin de maintenir le courant d'émission constant). Comme avec de nombreux semi-conducteurs conventionnels, le dopage des NTCs avec d'autres espèces atomiques comme l'azote et le bore fournit un moyen de modifier leurs propriétés électroniques et de transport.

## III.1.2. Propriétés mécaniques :

La dureté des matériaux est un des axes techniques mis en avant par les industriels pour répondre à leurs besoins d'amélioration de la qualité des produits finis. Cette problématique technique est déclinée différemment selon les secteurs d'activité et elle repose principalement sur la limitation des rayures, sur la résistance à l'usure et à la fracture. D'un point de vue mécanique, les NTCs figurent parmi les objets les plus résistants connus sur terre. En effet, les NTCs, sous des contraintes mécaniques telles que la flexion, la torsion et la compression axiale, changent de forme sans toutefois se rompre. La valeur du module d'Young a été à la

fois calculée théoriquement (NTCs parfaitement rectiligne et sans défaut), mesurée par diverses techniques et elle varie selon le type de structure (SWNT isolé ou en fagot, MWNTs) (Breton, 02; Ruoff, 03; Amadou, 08). D'après des expériences sur la rigidité des NTCs, ces derniers ont des modules d'Young exceptionnellement élevés pouvant aller jusqu'à 4.1012 Pa et leur résistance à la rupture est de l'ordre de 50 GPa. A titre de comparaison, la résistance de matériaux comme le Kevlar, l'acier ou les fibres de carbone est inférieure à 5 GPa. Par conséquent, en raison de leurs liaisons covalentes C=C hybridées  $sp^2$  qui sont classées parmi les liaisons chimiques les plus fortes, les nanostructures de C possèdent de très bonnes propriétés mécaniques. En plus de leur rigidité et de leur flexibilité, les NTCs sont aussi de par leur nature très légère; ce qui leur prévaut de nombreuses applications dans le renforcement de matériaux.

### III.1.3. Propriétés chimiques – capillarité :

Comme pour le graphite, la principale propriété chimique des NTCs est leur inertie chimique (bonne résistance aux milieux corrosifs si on excepte les traitements thermiques en milieu oxydant). Ils présentent également un rapport surface/volume important et possèdent une surface spécifique comprise entre 50 et 1500  $m^2/g$  (provenant à la fois des surfaces internes et externes des tubes) (Amadou, 08); ce qui peut les rendre utile pour les domaines relatifs à l'adsorption (l'hydrogène ou d'autres gaz) ou même être utilisés comme des tamis moléculaires. De plus, la présence d'un canal interne peut par effet de confinement être le siège de réactions chimiques (Lee, 10). Certains travaux relatent même leur utilisation en tant que moule par le biais de leur canal interne pour réaliser des nano-fils dans des conditions de synthèse douces, ex. nano-fils de ferrite de Co (Cuong, 02) ou de zéolites ou d'autres (Hsin, 01; Chancelon, 02; Muhl, 03; Leonhardt, 03; Muller, 06; Du, 09). De plus, la paroi des tubes peut alors jouer le rôle de protecteur des composés ainsi formés (vis-à-vis de l'oxydation) (Amadou, 08). Notons également leur grande inertie chimique au contact de nombreux électrolytes organiques ou aqueux qui rendent leur utilisation possible.

Un résultat très original de ces dernières années est la production de « peapods », NTCs mono-feuillets remplis de fullerènes  $C_{60}$  (Fröhlich, 04; Ohno, 05). Il a été montré que le fullerène en présence d'alcalins était supraconducteur à des températures de l'ordre de 40°K et on pense qu'un nano-fil de fullerènes ainsi constitué dans le canal du NTC pourrait devenir supraconducteur à une température encore supérieure (Amadou, 08).

## III.1.4. Propriétés thermiques :

De même que pour les propriétés électroniques, l'unidimensionnalité des NTs laisse espérer des propriétés thermiques originales. Le plan de graphène possède une conductivité comparable à celle du diamant mais le graphite présente des propriétés moindres dues à l'effet d'anisotropie et aux fautes d'empilement. A l'image du graphène la conductivité thermique théorique le long de l'axe est donc très importante typiquement autour de 1000 W/°K.m. Cette valeur est bien sûr théorique car la mesure sur un tel nano-objet comme les NTCs est délicate. Cependant, quelques études expérimentales ont permis de mesurer la conductivité thermique de MWNTs affichant des valeurs allant de 6 à quelques centaines de W/°K.m. L'étude de ces propriétés est cependant un domaine assez peu exploré, en partie à cause des difficultés expérimentales.

## III.1.5. Propriétés optiques :

Le matériau le plus noir jamais conçu par l'Homme est un tapis de NTCs disposés verticalement réalisé par des chercheurs l'Université Rice avec un indice de réflexion de 0,045 %; ce qui lui permet d'absorber 99,955 % de la lumière qu'il reçoit. C'est 3 fois mieux que ce que permettait l'alliage Ni-P qui était le matériau réputé le plus sombre. Ces inventions pourraient intéresser les secteurs militaires, les communications, l'énergie (solaire notamment), etc.

## *III-2. Applications potentielles des Nanotubes de Carbone*

La découverte et la synthèse des NTCs ont stimulé des études intensives pour leur application potentielle à cause d'une combinaison intrinsèquement supérieure des propriétés physiques et chimiques de cette classe de matériaux avancés <sup>(Baughman, 02; Komarov, 04; Wang, 08)</sup>. De nouvelles idées d'utilisation de ces nanostructures émergent régulièrement même si peu d'entre elles ont trouvé de réelles applications industrielles aujourd'hui. La possibilité de voir ces idées se concrétiser dépend essentiellement de la capacité à contrôler la structure des NTCs, à pouvoir maîtriser leur manipulation (à l'échelle macroscopique) et à assurer leur production en volume à faible coût. A l'heure actuelle, plusieurs groupes industriels ont porté leur capacités de production à plusieurs centaines de tonnes par an mais leur pureté est loin des matériaux modèles décrits ci-dessus : ils sont donc essentiellement utilisés comme charge dans des composites pour des renforcements mécaniques ou pour leur propriétés électriques.

# Chapitre I: Généralités sur les Nanotubes de Carbone « NTCs »

## III.2.1. Applications électroniques :

L'électronique moléculaire est un autre domaine prioritaire dans lequel l'expérimentateur cherche à utiliser les caractéristiques électroniques de molécules et d'agrégats de molécules afin de réaliser des composants électroniques actifs à l'échelle nanométrique (Fig. I.18). Pour que ce matériau soit utilisable commercialement, il faudrait qu'il soit au moins aussi performant et durable que la puce au Silicium. Les coûts de cette dernière sont très élevés actuellement et la puce est fabriquée par un processus nécessitant plusieurs étapes alors que les composants moléculaires ne nécessitent que trois ou quatre étapes de fabrication; ce qui par conséquent donne une nette baisse de leur coût de production.

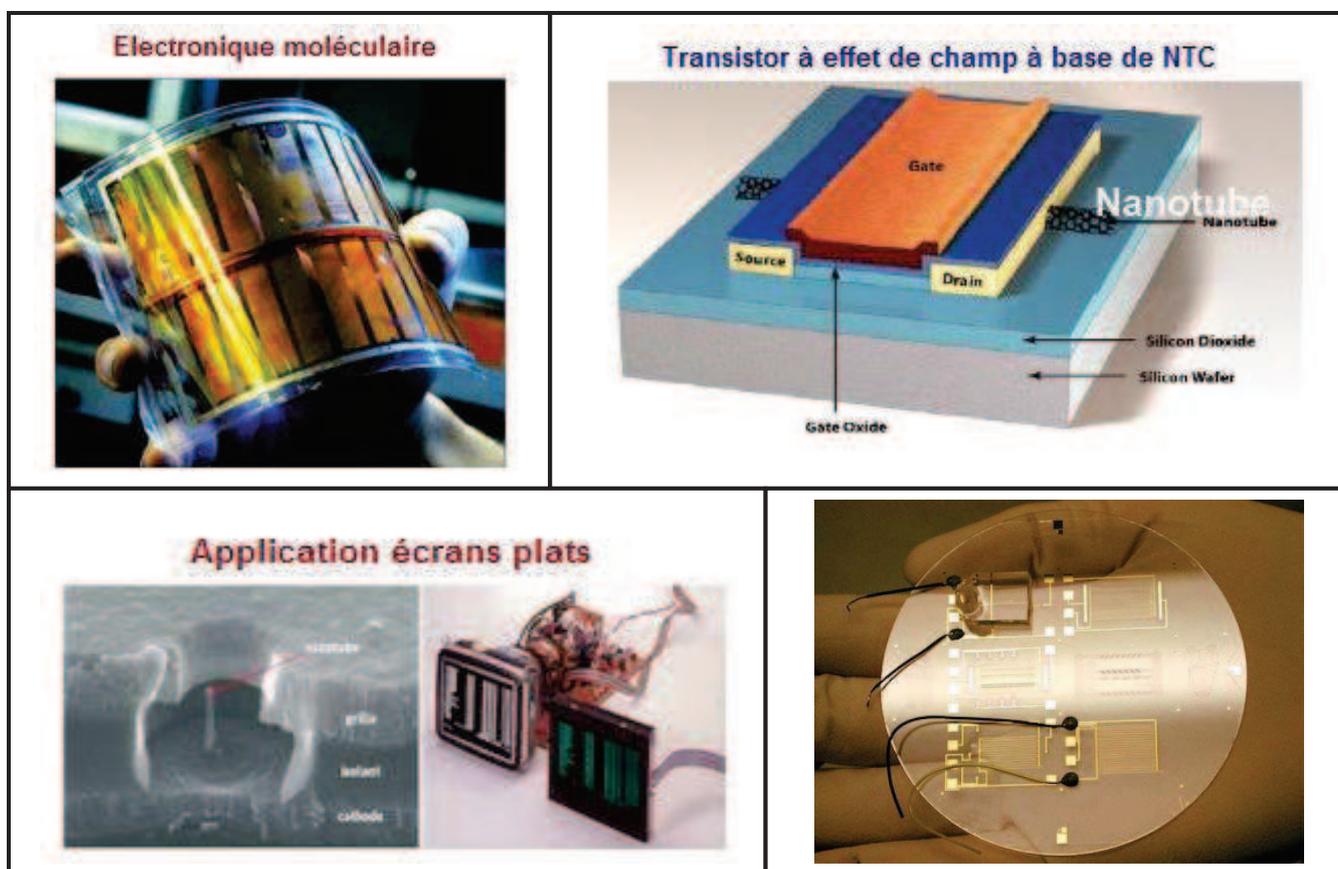


Figure. I.18: Quelques applications des nanotubes de carbone.

Plusieurs chercheurs se sont aperçus évidemment que ces molécules de NTCs avaient toutes les propriétés requises pour remplacer dans certains cas le Silicium. Par ailleurs, leurs études ont démontré qu'une série de dispositifs ou systèmes intégrés peuvent être reproduits à l'échelle moléculaire comme les diodes, les interrupteurs, les jonctions p-n, etc. Les applications en électronique de cette technologie sont évidentes comme, par exemple, le

transistor composé d'un NTC qui permet d'économiser beaucoup d'espace et d'énergie alors que l'information circule beaucoup plus rapidement étant donné sa petite taille. Une société de Boston Nantero a même développé une puce (NRAM) de 1.2 Go construite avec des milliards de NTCs.

Du fait de leur bonne conductivité électrique, ils sont actuellement employés dans les instruments STM et AFM ainsi que d'autres instruments à sonde locale tels que le microscope à force électrostatique, etc <sup>(Kleckley, 03)</sup>. L'avantage de ce type de pointe est sa finesse et la possibilité d'imager les caractéristiques qui sont quasi impossibles à examiner en employant une pointe classique en silicium ou autres pointes métalliques.

Dans l'industrie de la microélectronique, avec la constante volonté de miniaturiser les composants afin de diminuer les pertes et augmenter leurs capacités, les NTCs sont prévus pour être utilisés à l'avenir comme des fils conducteurs voire même comme des éléments électroniques actifs dans les ordinateurs notamment en tant que connecteurs ou entre les différents composants des pièces.

➤ Une des premières applications des NTs, comme éléments actifs en micro ou nanoélectronique est leur utilisation dans les jonctions p-n. La liaison de deux NTs de chiralité différente (un M et autre SC) constitue une diode. Elle peut être obtenue par l'introduction de défauts dans la structure du NTC en modifiant son diamètre et sa chiralité soit par pliage en produisant un coude dans la structure du NTC ou enfin en croisant tout simplement deux NTs de nature différente. De telles propriétés ont été confirmées expérimentalement pour ces différentes configurations.

➤ *Transistors à effet de champ*: depuis qu'il a été montré expérimentalement que les NTCs-SC peuvent se comporter comme des transistors à effet de champ (FET), des progrès significatifs ont été réalisés dans ce domaine. Le premier transistor à base de NTC a été construit en 1999. Très récemment des prototypes de dispositifs de mémoire basés sur des FETs/SWNTs ont été également rapportés <sup>(Komarov, 04)</sup>. La capacité de produire des transistors de type "n ou p", peut s'effectuer soit en dopant la surface du tube en utilisant les métaux alcalins ou par un simple recuit de ce dispositif sous vide ou dans un gaz inerte. En plus, plusieurs équipes ont montré qu'un NTC déposé sur un substrat isolant ( $\text{SiO}_2$ ), relié à deux contacts, se comportait comme un (FET) dans lequel le courant entre les deux contacts est modulé par une tension de grille extérieure.

➤ *Emission de champ*: de même, le rapport élevé entre la longueur et le diamètre d'un NTC leur confère de possibles applications en émission de champs <sup>(Komarov, 04)</sup>. Des études ont montré que les rendements d'émission fournis par ce genre de nanostructure sont

nettement supérieurs à ceux actuellement connus et sont déjà en étude voire même en voie de commercialisation dans le cas des écrans plats (Samsung) <sup>(Amabou, 08)</sup>. Depuis bientôt 30 ans, les chercheurs sont en train de développer des sources d'électrons froides comme alternative aux sources thermo-émissives fonctionnant à haute température <sup>(Navitski, 12)</sup>. Elles peuvent être miniaturisées jusqu'au micromètre en se reposant sur le principe de l'émission de champ ou l'émission froide d'électrons : cela consiste en une extraction d'électrons d'une pointe métallique par effet tunnel, par l'application d'un champ électrique sous vide. Le courant émis dépend du champ électrique local (autour de la source) et du travail de sortie des électrons (propriété intrinsèque du matériau). Le champ appliqué est localement accru d'un facteur dépendant de la géométrie de la pointe et de ses défauts topologiques et chimiques. De nombreux indices montrent que les NTCs pourraient permettre aux sources froides d'électrons d'opérer leur percée industrielle car ils présentent des caractéristiques d'émission très stables et peuvent être déposés de manière contrôlée et à bas prix. En particulier, un bon succès est attendu à partir des NTCs comme appareil d'émission d'électrons négatifs grâce à leurs propriétés structurales et électroniques sous l'effet d'un champ appliqué : ils pourraient dans un futur proche être des candidats potentiels au développement des nouveaux écrans plats de haute qualité, de sources de rayons X, de nouvelles générations d'amplificateurs à micro-ondes et à haute fréquence ou même de super-puces mémoires d'une capacité de l'ordre du téraoctet.

### III.2.2. Stockage de l'énergie :

Suite aux normes environnementales de plus en plus strictes et à la diminution des ressources pétrolières, l'hydrogène est annoncé comme une des alternatives en tant que carburant. Néanmoins, une difficulté majeure réside dans la conception du réservoir de stockage assez sécurisé (l'hydrogène est hautement inflammable et possède une température de liquéfaction très basse). C'est une source d'énergie propre, efficace et renouvelable. En outre, l'hydrogène offre des avantages non négligeables du fait de son faible poids et sa grande abondance sur terre. Cependant, son stockage et transport restent un problème préoccupant. Cette application trouve son utilité dans la production future de voitures fonctionnant avec des piles à combustible. Le département américain de l'énergie a établi une norme selon laquelle seul un matériau capable de stocker au moins 6,5 % de son poids en hydrogène sera envisageable pour une application dans l'industrie automobile. Les résultats sont encore nettement insuffisants à l'heure actuelle mais de nombreux travaux sont effectués actuellement dans ce domaine.

# Chapitre I: Généralités sur les Nanotubes de Carbone « NTCs »

Comme pour tous les matériaux carbonés, ils semblent également très attractifs pour le stockage d'énergie <sup>(Wei, 07)</sup> que ce soit dans les batteries Li-ion ou également dans les condensateurs électrochimiques à doubles couches (ECDL) <sup>(Emmenegger, 02)</sup>, ...

## III.2.3. Composite et renforcement des matrices :

Un progrès continu énorme a été fait en explorant surtout les propriétés mécaniques et les applications potentielles des deux types de NTCs (les MWNTs et les SWNTs). En effet, leurs propriétés mécaniques exceptionnelles vont trouver des applications dans l'élaboration des matériaux légers de haute résistance et de performance élevée comme dans certaines parties d'engins spatiaux et d'avion, dans les pneumatiques, les raquettes de tennis, ... Des matériaux composites renforcés par les SWNTs ou les MWNTs ont été fabriqués et une amélioration significative dans leurs propriétés mécaniques a été récemment rapportée <sup>(Ruoff, 03)</sup>. Certains avantages ont été réalisés en utilisant les NTCs pour le renforcement des matrices en polymères structuraux (ex: époxy) : ce renforcement augmente la dureté des composites et également cause une nette augmentation de la conductivité thermique de la matrice <sup>(Landi, 05; Bauhofer, 09)</sup>. Ce qui est très important si l'on considère les composites à matrice céramique.

De plus, plusieurs types de fonctionnalisation des MWNTs sont proposés dans le but d'un développement effectif de différents composites. Cette fonctionnalisation de la surface de NTCs a un double but : d'une part une meilleure dispersibilité dans les solutions à base de solvants organiques et de polymères et d'autre part, cela conduit à une amélioration de l'interface entre le NTC et la matrice du polymère <sup>(Bozlar, 09)</sup>.

Les NTCs pourraient donc servir à la réalisation de câbles et de tissus résistants. Leur conductivité thermique, de l'ordre de celle du diamant, pourrait être mise à profit dans des composites destinés à évacuer la chaleur. Enfin, la capacité qu'ont les NTCs à se déformer par injection de charge permet de rêver à la réalisation d'actionneurs électromécaniques et des muscles artificiels de demain.

## III.2.4. Biotechnologie et capteurs :

Des recherches récentes ont montré que la particularité des NTCs couplée à leur grande surface spécifique a permis d'envisager la réalisation de nouveaux capteurs chimiques et biologiques avancés en se basant sur cette forme de carbone <sup>(Kauffman, 10)</sup>. Ainsi, des capteurs de flux massique à base de NTCs mesurant des flux de gaz ultra faibles sont à l'étude et leur élaboration représente un véritable défi <sup>(Dragoman, 07; Wu, 08; Bernardo, 09; Penza, 10)</sup>. La fonctionnalisation des nanomatériaux (et donc des NTCs) a également attiré une grande

attention lors de ces dernières années en raison de leur application dans l'imagerie, la signalisation des systèmes de détection et comme plateforme pour le développement des bio-compteurs et de livreurs de médicaments.

Les MWNTs peuvent par exemple être fonctionnalisés et bien dispersés dans un milieu aqueux avec divers nanoparticules (tels que Ag, Pd, Pt, ...) et être utilisés comme des agents de capture et de transport. Toutefois, en raison de leur potentielle toxicité, de nombreuses recherches doivent être effectuées afin de pouvoir augmenter leur biocompatibilité. De ce fait, plusieurs études ont été consacrées à l'investigation de la biocompatibilité des nanoparticules d'argent fixées sur différents types de MWNTs (Castle, 11).

Enfin, d'autres applications sont sujettes à des études quant à une utilisation possible dans le domaine de la médecine en tant qu'agent de contraste dans le cas d'espèces magnétiques ou en tant que vecteurs médicamenteux.

### III.2.5. Catalyse :

Les applications dans le domaine de la catalyse pourraient également être très nombreuses (Serp, 03; Ledoux, 05; Vu, 06; Liu, 10; Liu, 12). Cette potentielle utilisation est à relier avec leur surface spécifique relativement élevée, leur inertie chimique et leur tenue thermique à l'oxydation assez correcte; ce qui en fait de bons candidats en tant que des supports de catalyseurs dans différentes réactions (Nguyen, 09).

Une fois de plus, la fonctionnalisation de la surface des NTCs est souvent nécessaire afin de pouvoir générer des points d'ancrage lors des phases d'imprégnation des sels précurseurs des catalyseurs; une meilleure dispersion est alors assurée permettant d'envisager l'utilisation d'une quantité moindre des dits catalyseurs. Leur « macronisation » dans ce type d'application est également nécessaire pour deux raisons : d'une part pouvoir récupérer plus facilement les composés support/catalyseur mais aussi pouvoir éviter les problèmes causés par des pertes de charges dans certains dispositifs.

## IV. Toxicité

La production mondiale de NTCs atteint aujourd'hui plusieurs centaines de tonnes par an. Ils commencent à être présents dans les écrans plats, les pneumatiques, l'industrie automobile (Renault et Peugeot expérimentent des NTCs en tant que renfort des pièces de carrosserie), les articles de sport (le premier cadre de vélo comportant des NTCs concourrait au dernier tour de France), ... Cependant, l'étude des effets sur la santé humaine fait l'objet de

nombreux travaux mais les retours ne sont encore qu'à l'état embryonnaire. Ces investigations comportent essentiellement trois volets :

✚ *L'impact environnemental* : ce volet est le plus innovant car la question n'a encore jamais été étudiée. Les chercheurs ont mis par exemple des amphibiens en contact avec des suspensions de NTCs, afin d'étudier leur toxicité aiguë (mortalité, modifications comportementales) et leur génotoxicité (altération du patrimoine génétique). Des études ont montré la nécessité de faire la part entre la toxicité intrinsèque des NTCs en fonction de leurs caractéristiques (dimensions, nombre de parois) et celle des traces de catalyseur métallique qui peuvent rester dans les échantillons.

✚ *La santé humaine* : les chercheurs examinent *in vitro* l'interaction des NTCs avec les macrophages humains mais aussi *in vivo* au niveau pulmonaire chez la souris pour savoir si l'inhalation de NTCs provoque des réactions inflammatoires. En mélangeant des NTCs à du plasma et du sérum humain, E. Flahaut et ses collaborateurs ont déjà mis en évidence l'adsorption de certaines protéines sur des NTCs : ces derniers pourraient alors être reconnus comme des éléments étrangers et donc provoquer une réaction d'inflammation mais ce marquage pourrait aussi ouvrir la porte à des applications médicales comme par exemple l'amélioration de l'efficacité des vaccins. En plus, des programmes de recherche sont actuellement en cours afin de déterminer la toxicité au niveau de différents organes vitaux; le problème étant la difficulté à trouver des tests appropriés pour caractériser leur dangerosité.

✚ *La synthèse des NTCs* : La CCVD n'ayant pas un rendement de 100 %, de nombreux « imbrulés » et des volatiles sont produits au cours de la synthèse et aussi des optimisations ne cessent pas être effectuées afin de palier au maximum à ces rejets.

### C onclusion du chapitre

Dans cette partie bibliographique, il apparaît que ces nouveaux matériaux que sont les NTCs couvrent des champs très interdisciplinaires et il est difficile de pouvoir lister toutes leurs caractéristiques et applications de manière non exhaustive tant le nombre de publications et de brevets les concernant depuis maintenant une vingtaine d'années sont nombreux. Ils restent néanmoins un très bel exemple d'un des rares produits aujourd'hui en phase de production à l'échelle industrielle issus des nanotechnologies. Nous avons vu dans

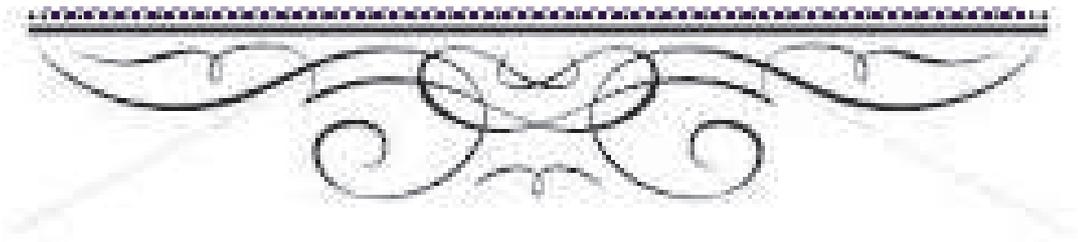
## Chapitre I: Généralités sur les Nanotubes de Carbone « NTCs »

ce chapitre leurs premières utilisations mais en améliorant leur synthèse de nouveaux champs d'application encore ignorés pourront ainsi s'ouvrir.

Nous avons également vu que leur synthèse pouvait être très variable selon les matériaux désirés in fine et dans notre étude, nous allons nous concentrer sur le processus de dépôt par vapeur chimique (*CVD: Chemical Vapor Deposition*) qui est la méthode de choix pour une production à grande échelle de différent type de NTCs. Nous nous focaliserons plus particulièrement sur la croissance des NTCs mono-parois et multi-parois sur un support ou un substrat donné et essaierons de bien appréhender le rôle de sa nature notamment dans le cas de la synthèse de tapis. Une autre partie sera également consacrée au dopage à l'azote de ces NTCs, dopage qui à heure actuelle génère de plus en plus de travaux dans le monde entier (nombreuses applications potentielles envisagées). Bien sur, toutes ces synthèses comme nous allons le voir se doivent d'être accompagnées par de très nombreuses caractérisations nécessaires pour bien identifier ces nanomatériaux.



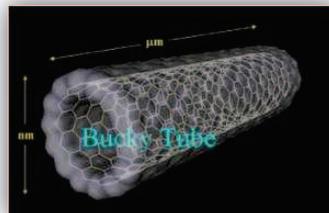
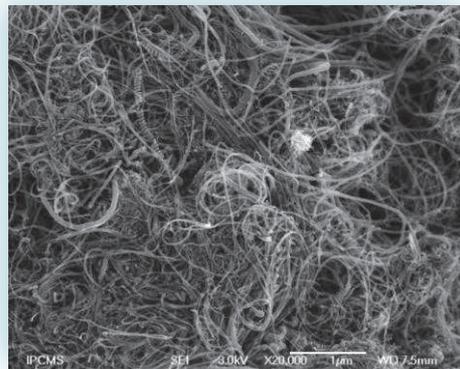
## *Etude expérimentale*



*L'observateur écoute la nature .  
L'expérimentateur, l'interroge et la force à se dévoiler.*

**GEORGES CUVIER (1769-1832).**

## *Chapitre II. Synthèse des NTCs par CCVD*



# I

## ntroduction

Nous avons détaillé dans le premier chapitre un certain nombre de synthèses de nanotubes de carbone (arc électrique, plasma, four solaire, ...) et il est clairement apparu que la CCVD est la technique la plus apte pour pouvoir atteindre des capacités de production à l'échelle industrielle (Ivanov, 94; Cassel, 99; Horvath, 06; Shanov, 06; Iyuke, 09; Nitodas, 10). Mais comme nous l'avons indiqué, les NTCs ainsi élaborés sont loin d'être « parfaits » en témoigne le nombre de défauts, les restes de catalyseurs, ... Et c'est une des raisons pour laquelle nous avons dans ce travail essayé de synthétiser plusieurs types de NTCs dans un réacteur CVD à lit fixe, à l'échelle laboratoire, en jouant essentiellement sur deux paramètres à savoir la température de réaction et les précurseurs utilisés. Aussi, à chaque étape, nous nous sommes beaucoup focalisés sur la caractérisation structurale et chimique des produits obtenus et plus particulièrement par microscopie électronique à transmission et à balayage d'un point de vue morphologique ainsi que par l'étude de leurs propriétés vibrationnelles (Raman) d'un point de vue plus structural.

## I. Synthèse et caractérisation des NTCs par CVD catalytique (CCVD)

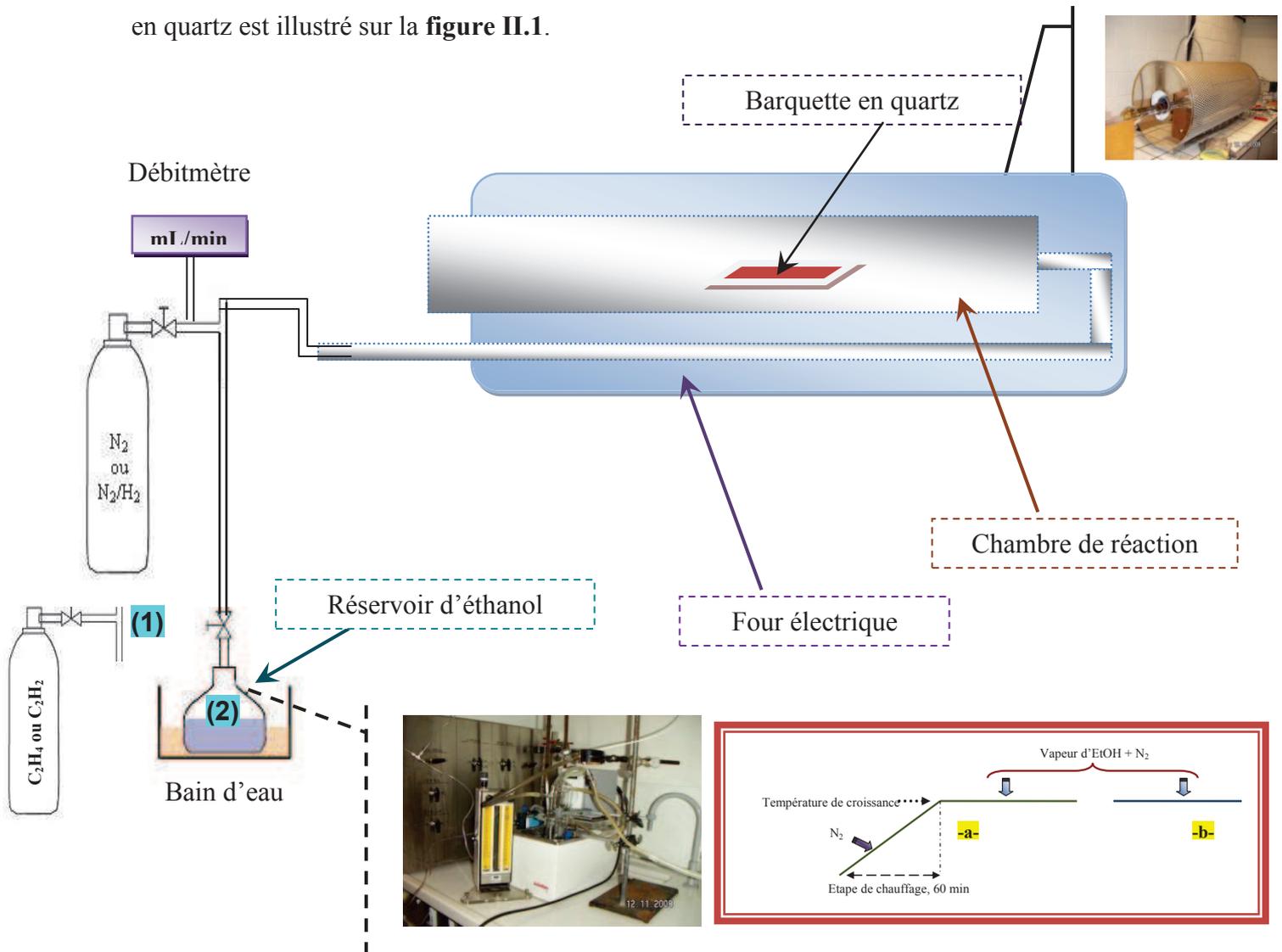
### I-1. Dispositifs expérimentaux et procédure de synthèse des NTCs par CCVD

#### I.1.1. Procédures expérimentales - Outils employés

✚ **Réacteur CCVD et ACCVD** : Il y a trois composants clés requis pour la synthèse des NTs: <sup>(1)</sup> la source de carbone, <sup>(2)</sup> la source de chaleur et <sup>(3)</sup> les particules catalytiques. La source de carbone (Hydrocarbure, voire éthanol ...) est donc le précurseur qui va se décomposer pour fournir le carbone, la source de chaleur qui va apporter l'énergie suffisante à dissocier le précurseur et enfin le catalyseur qui va donc être responsable de la croissance des NTCs. Au sein de notre laboratoire LEREC ainsi que lors des différents séjours effectués au CES et LMSPC, diverses approches ont été abordées pour synthétiser des NTCs allant des mono-parois aux multi-parois en passant par les « quelques parois », ... Nous verrons également dans le chapitre trois que la croissance peut être réalisée de sorte à ce que tous les NTCs croissent perpendiculairement à la surface du substrat ou alors d'une manière totalement désordonnée.

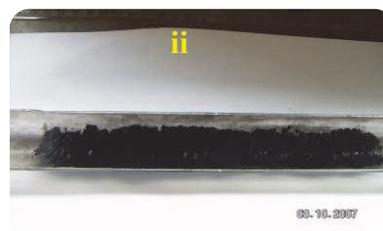
## Chapitre II: Synthèse des NTCs par CCVD

En général, cette synthèse a été réalisée dans un réacteur à écoulement en lit fixe (tube en quartz de 100 cm de long avec un diamètre compris entre 40 et 70 mm) placé dans un four tubulaire horizontal programmable de 86 cm de long (Carbolite,  $T_{\max} = 1200^{\circ}\text{C}$ ). Le réacteur en quartz est illustré sur la **figure II.1**.



**Figure. II.1:** Illustration schématique du dispositif expérimental CVD catalytique: <sup>(1)</sup> CCVD et <sup>(2)</sup> ACCVD.

❖ Les photos optiques représentées ci-dessous montrent le support catalytique, avant (i) et après (ii) la synthèse CCVD ou ACCVD attestant du dépôt de nanotubes de carbone.



Elle représente le schéma du dispositif du système CCVD typique qui entraîne l'écoulement d'un gaz d'hydrocarbure (sous forme gazeuse '1' ou liquide '2') à travers un four tubulaire maintenu à la température de synthèse avec la présence de substrats décorés par des catalyseurs (le substrat est une plaque en quartz ou en silicium sur la figure mais cela peut être également des supports poreux (type alumine ou oxyde de magnésium) introduits dans un creuset par exemple).

Dans le cas d'un hydrocarbure sous forme liquide « ex. EtOH », c.à.d. la méthode ACCVD, le flux du gaz précurseur a été obtenu par le bullage d'azote à travers un réservoir d'EtOH thermostaté afin de pouvoir ajuster la concentration en éthanol dans l'azote. Le flux du mélange est typiquement compris entre 200 et 400 mL/min. Dans ce cas, soit le réacteur est placé à l'intérieur du four et va ensuite subir une étape de chauffage pendant une heure sous azote avant d'atteindre la température de synthèse, température à laquelle est introduit l'éthanol (**Fig. II.1a**: mode 1), soit le réacteur est introduit directement dans le four préchauffé à la température de la réaction (**Fig. II.1b**: mode 2).

 **Système d'alimentation:** La synthèse des NTCs est effectuée dans un réacteur sous flux de mélange de gaz. L'atmosphère réactionnelle, constituée d'un mélange gazeux d'une source de carbone (précurseurs : acétylène " $C_2H_2$ ", éthylène " $C_2H_4$ ", éthane " $C_2H_6$ ", éthanol-EtOH " $C_2H_5OH$ "), d'un gaz porteur inerte (argon "Ar" ou nitrogène " $N_2$ "), d'un précurseur de dopage (ammoniacque " $NH_3$ ") et d'un gaz réducteur (hydrogène " $H_2$ "), est contrôlée à l'aide des régulateurs de débit massique. Les lignes de gaz, les connections et les vannes utilisées sont en acier inoxydable et le dispositif expérimental a été complété par des contrôleurs de flux de gaz (débitmètres).

Les hydrocarbures sont donc les précurseurs réactifs (source de carbone), alors que le gaz inerte permet d'une part de réguler leur concentration et d'autre part de purger le réacteur avant et après chaque dépôt. Dans notre cas, le pourcentage en éthylène ( $C_2H_4$ ) dans l'azote a varié de 10 à 50 % et seulement de 3 à 10 % dans le cas de l'acétylène ( $C_2H_2$ ). Le flux global quant à lui a été maintenu à 300 mL/min de  $N_2$ .

### I.1.2. Préparation des catalyseurs

La littérature fait état de nombreuses différentes techniques de préparation de catalyseurs que ce soit par imprégnation, voies humides, voire voies sèches et cette étape peut être cruciale vis-à-vis de certaines propriétés des NTCs en résultant (Kemmochi, 05; Dupuis, 05; Liu, 09). Dans l'annexe 2, nous rapportons les principales méthodes actuellement utilisées et dans notre

étude, nous nous sommes plus focalisés sur le dépôt de catalyseurs sur support par imprégnation et sur substrat par dip-coating.

Dans le cas d'utilisation de support ( $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ...), nous avons utilisé la technique de « Incipient Wetness Impregnation » - imprégnation du volume poreux qui présente l'avantage de pouvoir déposer de manière homogène de très petites quantités de catalyseurs (mono ou bimétalliques) sur la surface d'un support poreux. Les supports poreux sont souvent utilisés pour obtenir des petites nanoparticules avec une distribution étroite de taille mais surtout afin d'optimiser les surfaces de contact entre le réactif et le catalyseur.

Dans le cas du support à base de  $\text{MgO}$  (oxyde de magnésium extra-pur commercial – VWR International – surface spécifique :  $28.5 \text{ m}^2/\text{g}$ ), une solution aqueuse d'acétate de Fer (II) " $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ " (95 %, Acros Organics) et d'acétate de Cobalt tétrahydraté (II) " $\text{Co}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ " (98 %, Sigma-Aldrich) est utilisée et la concentration en sel est telle qu'à l'arrivée le pourcentage massique de chaque métal soit de 2.5 % (cas Fe-Co/ $\text{MgO}$ ).

Dans le cas du support en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Aeroxide AluC - surface spécifique :  $100 \text{ m}^2/\text{g}$ ), une solution aqueuse à base de nitrate de Fe " $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ " (Acros cheimcal, 98+%) a été utilisée avec une concentration telle que le composé final contienne 20 % en masse de fer (cas Fe/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

### I.1.3. Principe et procédure expérimentale

#### I.1.3.1. Protocole de synthèse des NTCs par CCVD

La synthèse typique par CCVD se déroule en plusieurs étapes décrites ci-dessous :

1) 1 gramme de catalyseur est introduit dans une nacelle en quartz, réparti sur une  $20^{\text{aine}}$  de centimètres le plus au centre possible du four afin d'être dans les meilleures conditions possibles (zone la plus isotherme); de même, dans le cas de l'utilisation d'un substrat, celui-ci est placé le plus au centre possible.

2) Le réacteur est purgé avec un gaz porteur inerte  $\text{N}_2$  sous un flux constant de 300 mL/min pendant 30 min afin d'évacuer toute trace d'oxygène.

3) Le four est ensuite programmé pour atteindre la température de réaction (typiquement comprise entre  $550^\circ\text{C}$  et  $1100^\circ\text{C}$ ) avec un rampe de montée en température de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  et le réacteur est ensuite introduit dans le four.

4) Après stabilisation du système, l'alimentation en d'hydrocarbure (éthylène ou acétylène ou vapeur d'EtOH) est effectuée durant un temps bien déterminé.

5) La source de carbone est ensuite coupée et remplacée par un flux d'azote (300 mL/min) et le réacteur retiré du four jusqu'à ce que le tout soit refroidi à température ambiante.

6) La masse du dépôt de carbone produit est ensuite calculée par pesée en tenant compte des éventuelles pertes de masse du support (systématiquement, des mesures « à blanc » ont été effectuées avec le support sans précurseur dans les mêmes conditions).

### 1.1.3.2. Protocole de purification chimique des NTCs obtenus par CCVD

Deux techniques de purifications <sup>(Gorelik, 01; Hou, 01)</sup> comme nous le verrons dans l'annexe 2 sont généralement utilisées : la purification par voie physique (traitement thermique sous atmosphère oxydante ou neutre, voire réductrice) et la purification par traitement chimique (attaques acides ou/et basiques et dissolution du catalyseur, du support et des carbones mal organisés).

Comme nous le verrons dans ce chapitre, le MgO peut être simplement éliminé avec de l'acide chlorhydrique alors que l'alumine nécessite un lavage à la soude concentrée (voir Chap. IV). Nous allons ci-dessous rapidement décrire les conditions de lavage des NTCs obtenus à partir du support MgO/Fe-Co. Deux étapes ont été suivies dans le but d'éliminer d'une part le support catalytique – traitement à l'HCl <sup>(1)</sup> et d'autre part le carbone amorphe et le catalyseur par un traitement en milieu acide oxydant <sup>(2)</sup>.

<sup>(1)</sup> Pour la première étape, 1g de NTCs est introduit dans 40 mL d'un mélange de HCl concentré et d'eau distillée (50/50) sous agitation magnétique pendant 1 heure. Le résidu de carbone obtenu est filtré sous vide (en utilisant un papier filtre de texture serrée pour une filtration lente), lavé, rincé avec de l'eau distillée jusqu'à obtention d'un pH neutre et enfin séché à 120°C dans un four pendant 12 heures.

<sup>(2)</sup> La deuxième étape consiste en un traitement en milieu acide très oxydant dont deux milieux on été utilisés :

❖ *Utilisation de deux acides (HNO<sub>3</sub> / H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)* : le mélange est constitué dans ce cas de 10 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, de 10 mL de HNO<sub>3</sub> et de 20 mL d'eau distillée. Une fois les NTCs ajoutés, le tout est agité pendant 20 heures.

❖ *Utilisation d'un acide H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> avec un oxydant fort KMnO<sub>4</sub>* : des fractions de 10 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dans lesquelles des petites portions de KMnO<sub>4</sub> sont progressivement ajoutées (afin d'obtenir une concentration de ~ 0,4 g/mL) pour finalement être diluées dans 100 mL d'eau distillée; le tout est ensuite agité dans un bain de glace pendant 12 heures. Le rinçage et la filtration utilisent le même protocole que précédemment.

### I-2. Appareillages utilisés pour le suivi et la caractérisation des NTCs synthétisés par CCVD

Le principe de chaque méthode de caractérisation utilisée dans cette investigation est détaillé dans l'annexe 3. Dans cette partie, nous représentons juste les caractéristiques techniques générales et les spécificités des appareillages utilisés au cours de cette étude (Gommes, 04; Arepalli, 04)

#### <sup>(1)</sup> Microscope électronique à balayage " MEB "

La morphologie des NTCs a été observée par un MEB classique (Philips XL 20) et un MEB à effet de champ (FESEM) sur un microscope JEOL F-6700 FEG fonctionnant à 10 – 15 keV équipé d'un détecteur EDX pour les microanalyses élémentaires. Le produit a été fixé sur un porte-échantillon grâce une pâte de graphite ou alors une goutte de NTC en suspension dans l'EtOH est déposée puis séchée sur une pastille en Al. L'échantillon a été la plupart du temps couvert par une couche mince d'or afin d'éviter les problèmes d'effet de charge.

#### <sup>(2)</sup> Microscope électronique à transmission " TEM "

La microscopie électronique à transmission à basse et haute résolution (HR-MET) a été réalisée sur un JEOL 2100F travaillant sous une tension de 200 kV avec une résolution de point à point de 0,23 nm. On a également utilisé dans quelques cas un microscope TEM classique (Philips Tecnai et TOPCON 022-B UHR). L'échantillon a été broyé sous forme de poudre et dispersé par des ultrasons dans un milieu d'EtOH pendant quelques minutes; ensuite, une goutte de cette suspension a été déposée sur une grille de TEM en Cu ou en Cu/Rh recouverte par un film mince en carbone à trous ou par un polymère «formvar». Des analyses statistiques pour déterminer le diamètre moyen par exemple des NTCs sur un grand nombre d'échantillons (plusieurs dizaines voire parfois centaines) ont été réalisées afin de pouvoir tracer des histogrammes.

#### <sup>(3)</sup> Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman a été employée pour la détermination si les NTCs sont mono ou multi-parois et surtout estimer la pureté des NTCs. La spectroscopie Raman a été réalisée sur un Micro-Raman RENISHAW spectrometer (RAMASCOPE 2000 avec une taille de spot de 1  $\mu\text{m}^2$  et une résolution de 1  $\text{cm}^{-1}$ ) travaillant, sous condition ambiante, avec un faisceau laser He-Ne d'une longueur d'onde de 632,8 nm. Les spectres Raman des NTCs s'appuient essentiellement sur trois pics majeurs qui sont la bande G ( $\sim 1589 \text{ cm}^{-1}$ ), la bande D ( $\sim 1350$

$\text{cm}^{-1}$ ) et le mode RBM (100 - 300  $\text{cm}^{-1}$ ). L'amélioration de la forte résonance d'un signal Raman en dernier mode de respiration radiale « RBM » nous permet d'estimer, très précisément, l'écart du diamètre et par conséquent la présence des SWNTs. Les diamètres correspondant aux SWNTs ont été couramment calculés en utilisant la relation empirique  $\nu_{\text{RBM}} = \frac{248}{\Phi_{\text{NT}}}$  où  $\Phi_{\text{NT}}$  et  $\nu_{\text{RBM}}$  sont, respectivement, le diamètre du tube (nm) et le déplacement (fréquence) Raman ( $\text{cm}^{-1}$ ) (Rao, 97; Kataura, 00).

Le rapport d'intensité des pics D/G quant à lui a permis de déterminer le rapport du carbone désorganisé sur le carbone graphitique. En plus, un pic intense à 180  $\text{cm}^{-1}$  et des pics beaucoup plus faibles (164 et 203  $\text{cm}^{-1}$ ) permettent d'obtenir des informations sur le taux d'alignement des NTCs dans ce cas particulier (Murakami, 05; Einarsson, 06); ce qui a été confirmé par nos observations MEB et TEM comme nous le verrons dans le chapitre. III.

Systématiquement, chaque échantillon a été analysé dans trois différentes régions au minimum avec un même taux d'acquisition et une même source de laser afin de balayer toute la zone (80  $\text{cm}^{-1}$  → 3000  $\text{cm}^{-1}$ ) et valider les résultats obtenus.

#### <sup>(4)</sup> Spectrométrie photo-électronique X " XPS "

L'XPS a été utilisé pour déterminer la configuration chimique et électronique des liaisons existantes sur la surface externe des NTCs sur une profondeur en règle générale voisine de 10 nm. C'est une méthode sensible et très intéressante surtout pour l'étude de la fonctionnalisation des NTCs (identifications et quantification des groupes oxygénés et/ou azotés).

Les analyses XPS ont été réalisées avec un spectromètre MULTILAB 2000 (THERMO) équipé d'une anode  $\text{Al}_{K\alpha}$  ( $h\nu = 1486,6$  eV). Le temps d'acquisition est d'environ 10 minutes afin d'obtenir un bon rapport signal sur bruit. Les déconvolutions des pics obtenus ont été faites par le programme "Avantage" de la compagnie Thermo-Electron. L'énergie de liaison du photoélectron  $\text{C}_{1s}$  a été fixée à  $284,6 \pm 0,2$  eV et utilisée comme référence pour la calibration des autres positions des pics.

En premier lieu, avant les scans individuels, un scan général est effectué pour tous les échantillons afin de détecter tous les éléments présents. Subséquemment, la quantité des éléments constituant les NTCs dans le spectre général (en l'occurrence le carbone, l'oxygène, le fer et l'azote incorporé) a été calculée à partir des surfaces des pics de ces derniers. Ces surfaces des pics ont été déterminées après une soustraction du fond en utilisant la méthode Shirley et un ajustement (Fitting) du spectre avec des courbes Gaussienne-

## Chapitre II: Synthèse des NTCs par CCVD

Lorentzienne (30%). En second lieu, chaque pic pour un atome donné est déconvolué en se basant sur les contributions de différents groupes affectés à différentes liaisons et qui sont rassemblées dans le **tableau II.1**.

**Tableau. II.1:** Regroupement des énergies de références de différentes liaisons pour les éléments C, O, N.

Pics	Groupes	Energies (eV)
<b>C<sub>1s</sub></b>	C=C (sp <sup>2</sup> )	284,38 - 284,6
	C-C (sp <sup>3</sup> )	285,11 - 285,5
	C-OH (R) Hydroxyl (alcool)	285,6 - 286,3
	C=O Carbonyl	286,8 - 287,7
	COOH (R) Carboxyl	288,2 - 289,5
	$\pi \rightarrow \pi^*$	290 - 291,5
	Carbonate	< 290
<b>O<sub>1s</sub></b>	O=C ou O-C=O	531,6 - 532
	O-C (C-OH, C-O-C, C-O-OH)	532,6 - 533,8
	Eau	~ 534
<b>N<sub>1s</sub></b>	pyridinique	398,3 - 399,8
	pyrrolique	400,1 - 400,5
	pyridonique	400,5 ± 0,2
	quaternaire	401,0 - 401,4
	espèces N-O	402 - 405,6
<b>Fe<sub>2p</sub></b>	Fe	706,7 - 707,2
	Fe <sub>2p1/2</sub>	720
	Fe <sub>2p3/2</sub>	707
	FeO	529,8
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ou Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	529,5 - 530,3

### <sup>(5)</sup> Diffraction des rayons-X " DRX "

Les clichés de diffraction « diffractogrammes » de tous les échantillons ont été réalisés en utilisant un XRD D8 ADVANCE-BRUKER AXS avec une radiation Cu<sub>K $\alpha$</sub>  ( $\lambda=1,54060$  Å). Le courant et le voltage de fonctionnement sont respectivement de 40 mA et de 40 kV.

### <sup>(6)</sup> Analyse thermogravimétrique et différentielle " ATG-ATD "

Quand réalisée en présence d'air, l'ATG nous apporte deux informations importantes sur les NTCs obtenues : le taux de carbone amorphe peut être estimé (il brûle à des températures généralement plus basse que celles des NTCs purs) et une fois la combustion complètement terminée, la quantité de catalyseur restant peut être pesée. De plus, en théorie, les SWNTs sont les premières espèces à s'oxyder, ensuite les DWNTs puis les triples NTs et finalement les MWNTs <sup>(Behler, 06)</sup>.

## Chapitre II: Synthèse des NTCs par CCVD

Les analyses ont été réalisées dans un appareil Q5000 (TA instrument) sous flux d'air (20 mL/min). Typiquement, la température finale est de 1000°C avec une vitesse de 10°C/min.

### <sup>(7)</sup> Mesure de surface spécifique par " BET "

Des mesures de surface spécifique ont été effectuées avec un sorptomètre automatique (un Tristar de chez Micromeritics) en présence d'azote par la méthode BET en utilisant des isothermes d'adsorption-désorption à la température d'azote liquide. Avant chaque mesure, l'échantillon a toujours été dégazé à 250°C pendant au moins 3 h afin de désorber les impuretés et l'humidité fixées sur la surface ou dans les pores des NTCs. Ce type d'appareil travaille dans des gammes de pressions relatives comprises entre 0.05 et 1 et ne permet pas d'accéder en détail à la microporosité.

## II. Croissance des NTCs sur les supports à base de MgO/Fe-Co

Nous avons programmé et réalisé divers plans d'expérience (**Tableau II.2**) en faisant varier de nombreux paramètres à savoir la nature du précurseur, le flux utilisé, la température de réaction et enfin la quantité de catalyseur. L'utilisation de l'EtOH se justifie dans le sens où ce précurseur est connu pour amener à la formation de SWNTs et DWNTs (Maruyama, 02; Murakami, 04; Miyauchi, 04; Unalan, 05; Ižák, 08).

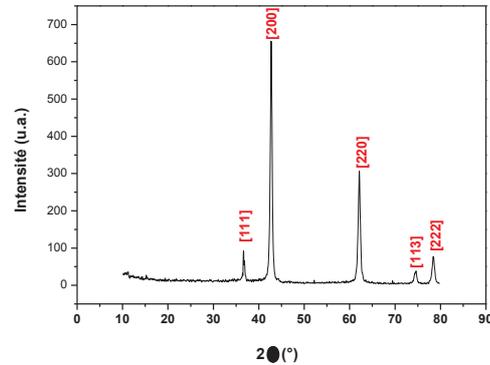
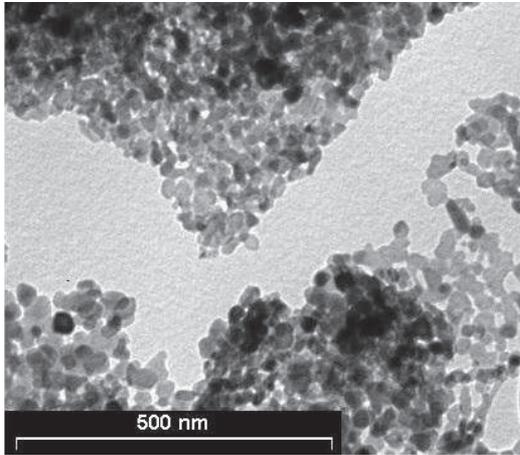
**Tableau. II.2:** Résumé récapitulatif des expériences planifiées dans cette partie.

Précurseurs (type)	Flux (mL/min)	Température (°C)	Durée (min)	Quantité-catalyseur (g)
Ethylène	0, 30 et 60	550 - 800	5 - 120	1 et 4
Acétylène	0, 10, 20 et 30	550 - 1000	5 - 120	0,5 et 1
EtOH	à 0, 16 et 25°C	800 - 1000	30	0,5

Le catalyseur obtenu par le procédé d'imprégnation (§ 1.1.2) est une poudre fine comme on peut le voir sur la **figure II.2**. D'après la littérature (Liu, 04; Liu, 05; Kang, 08), il a été montré que le MgO est un des supports les plus adaptés pour la synthèse de NTCs avec comme précurseur le méthane par rapport à d'autres supports tels que ZrO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et CaO. Cette efficacité a été attribuée à une forte interaction catalyseur – support (Wang, 07).

En premier lieu, une synthèse CCVD à blanc (sans hydrocarbure) a été réalisée sous flux de N<sub>2</sub> pur (300 mL/min) comme gaz porteur afin de déterminer la perte de poids

intrinsèque du catalyseur en pourcentage. Cette expérience a révélé que le catalyseur perd environ 11 % ( $\text{Rdt}_{\text{Réac-blanc}}^1 \approx 89\%$ ) de son poids initial sous le flux de  $\text{N}_2$  à  $700^\circ\text{C}$  qui est la température de synthèse choisie.



**Figure. II.2:** Image MET du catalyseur Fe-Co/MgO et son cliché de DRX.

On va décrire, dans cette partie, séparément et en détail l'influence de la source de carbone, de la température ainsi que de la durée de synthèse en se focalisant sur le rendement, la morphologie et la composition du produit.

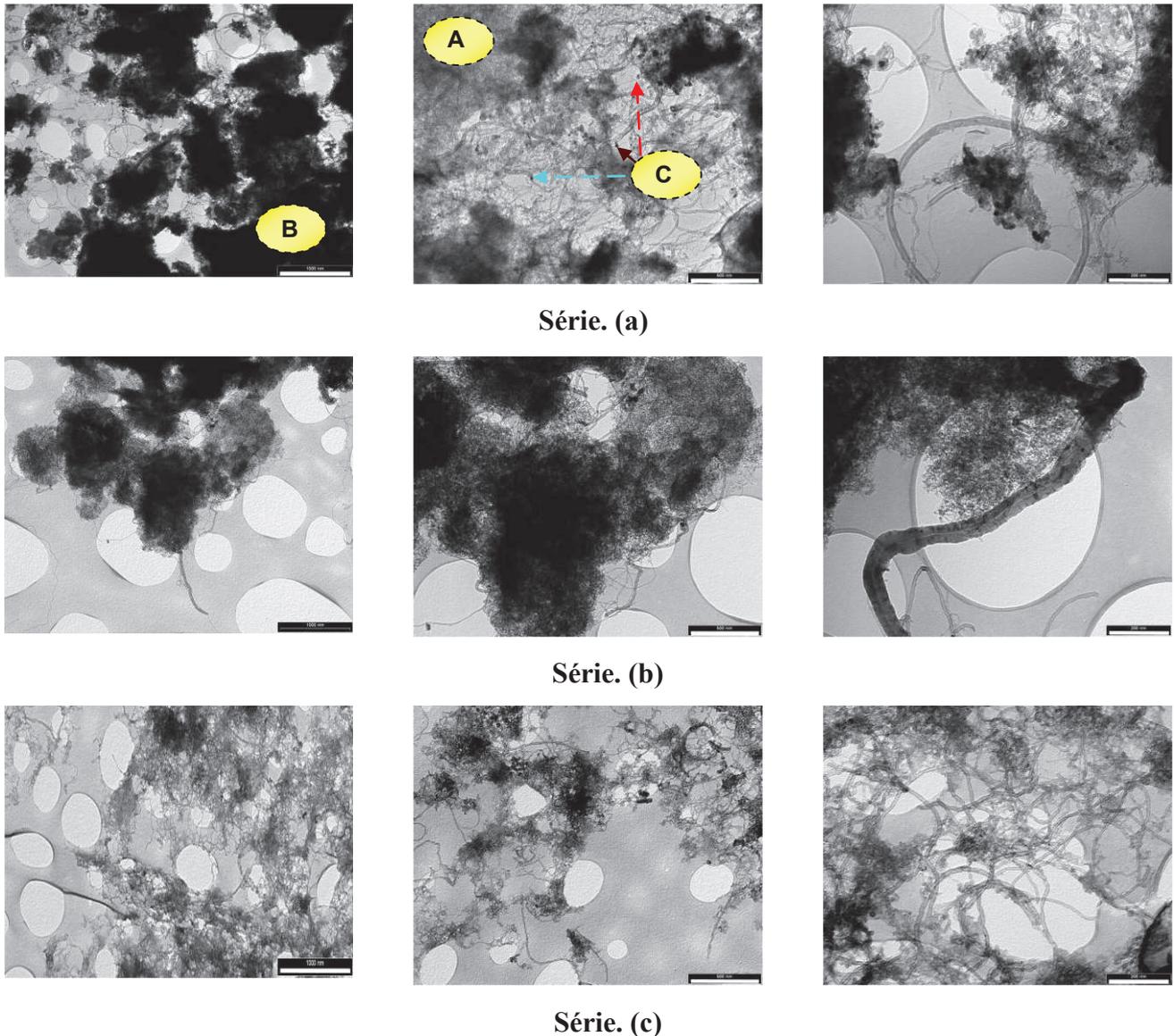
### II-1. Utilisation de l'éthylène " $\text{C}_2\text{H}_4$ "

L'éthylène ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ) et l'azote (300 mL/min) sont employés, respectivement, comme hydrocarbure et gaz porteur. Trois séries d'expériences ont été réalisées, l'une en faisant varier la concentration de  $\text{C}_2\text{H}_4$  (0, 30 et 60 mL/min), l'autre le temps de synthèse (de 5 à 120 min) et la dernière les températures de croissance (de  $550^\circ\text{C}$  à  $800^\circ\text{C}$  avec un pas de  $50^\circ\text{C}$ ) tout en fixant bien-sûr les autres paramètres opératoires. Dans les deux premières séries, typiquement, la température de synthèse est maintenue à  $700^\circ\text{C}$  (température quasi optimale après de nombreux tests réalisés; la dernière est réalisée avec 30 mL/min d'hydrocarbure dans le flux d'azote pendant 1 h. La **figure II.3** représente les résultats obtenus après un test réalisé avec comme conditions : 30 mL/min de  $\text{C}_2\text{H}_4$  à  $700^\circ\text{C}$  pendant 60 min suivis des deux étapes de purification chimique. Après la synthèse par CCVD, on peut remarquer la formation de tubes graphitiques concentriques "MWNTs" avec une large distribution de la taille de leurs diamètres extérieurs dont la majorité se situe autour de 5 à 15 nm, une présence de support MgO (A), de traces de carbone amorphe (B) ainsi que celle du catalyseur (C) (**Fig. II.3 série a** et **Fig. II.4**). La **figure II.3** (série b) présente les effets de la 1<sup>ère</sup> étape de purification qui permet une élimination complète du support MgO; néanmoins, on observe toujours la

<sup>1)</sup> Rendement calculé d'une réaction à blanc:  $\text{Rdt}_{\text{Réac-blanc}} (\%) = \frac{m_{\text{ap}}}{m_{\text{av}}} \times 100$

## Chapitre II: Synthèse des NTCs par CCVD

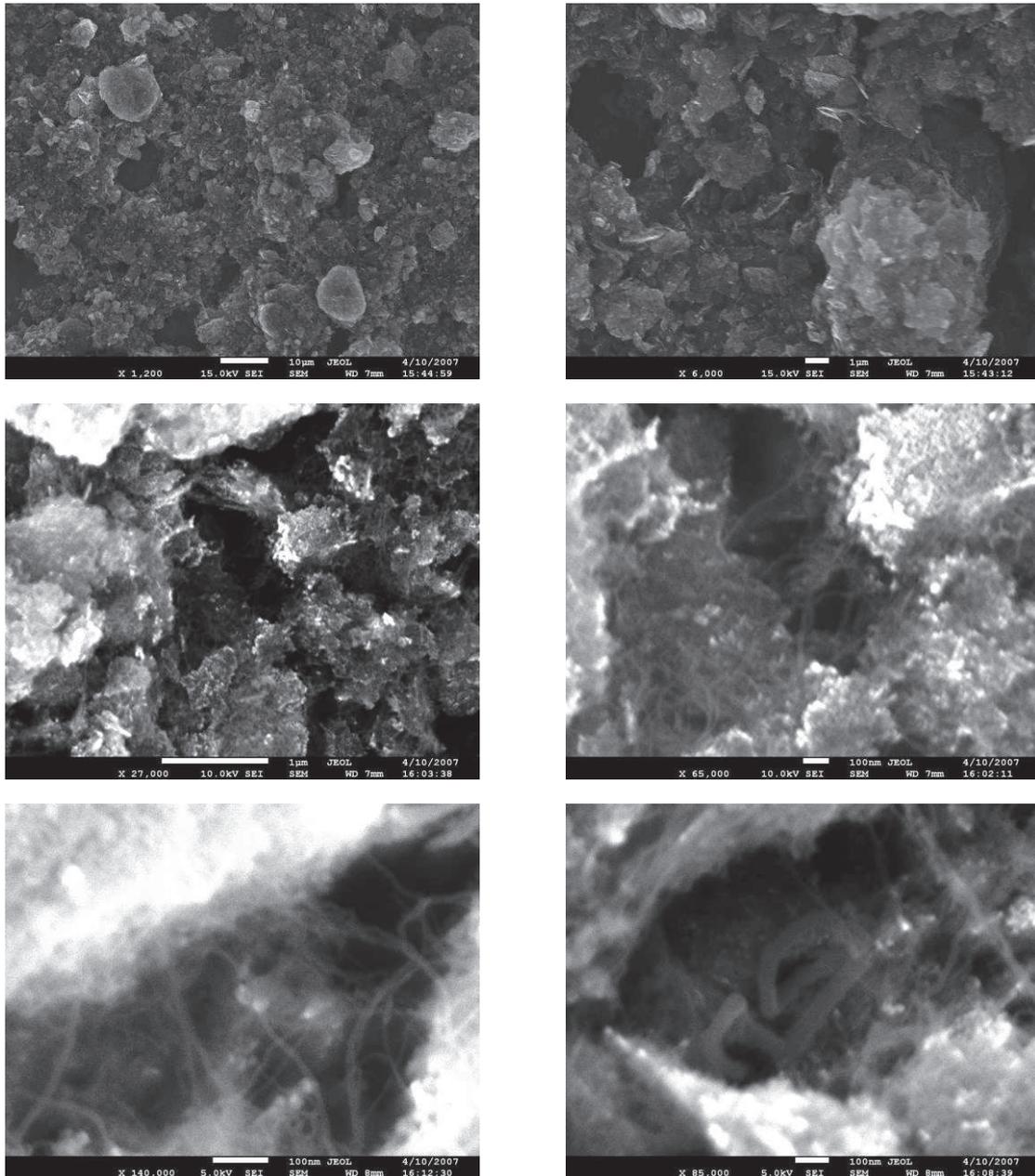
présence de carbone amorphe accompagné de certaines particules de catalyseurs résiduels encapsulées dans les tubes ou sur leurs extrémités (voir **Fig. II.8**, partie encadrée en jaune).



**Figure. II.3:** Photos MET d'un produit standard de CCVD à différents grossissement : (a) avant, (b) après purification par HCl et (c) après oxydation chimique.

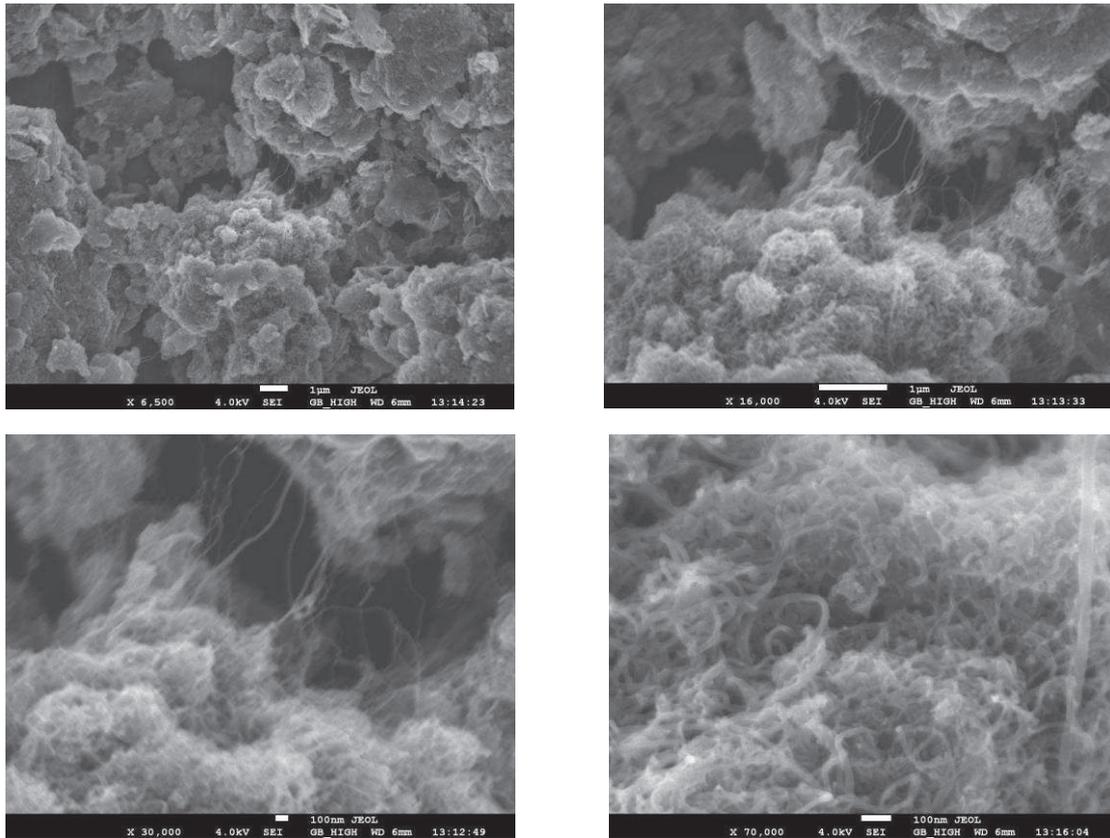
Par contre, après traitement par un mélange de  $\text{KMnO}_4$  et de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , le carbone amorphe a entièrement disparu comme l'attestent les analyses TEM et FESEM respectivement (**Fig. II.3 série c** et **Fig. II.5**). Ces observations attestent donc bien de l'efficacité de ces deux lavages acides successifs.

Généralement, les observations faites par MET montrent que les diamètres externes et internes des MWNTs se trouvent, respectivement, dans les intervalles [5-57 nm] et [8-25 nm] pour une température de synthèse de  $800^\circ\text{C}$  (voir les histogrammes représentés dans la section comparaison).



**Figure. II.4:** Photos MEB des échantillons bruts à différents grossissements.

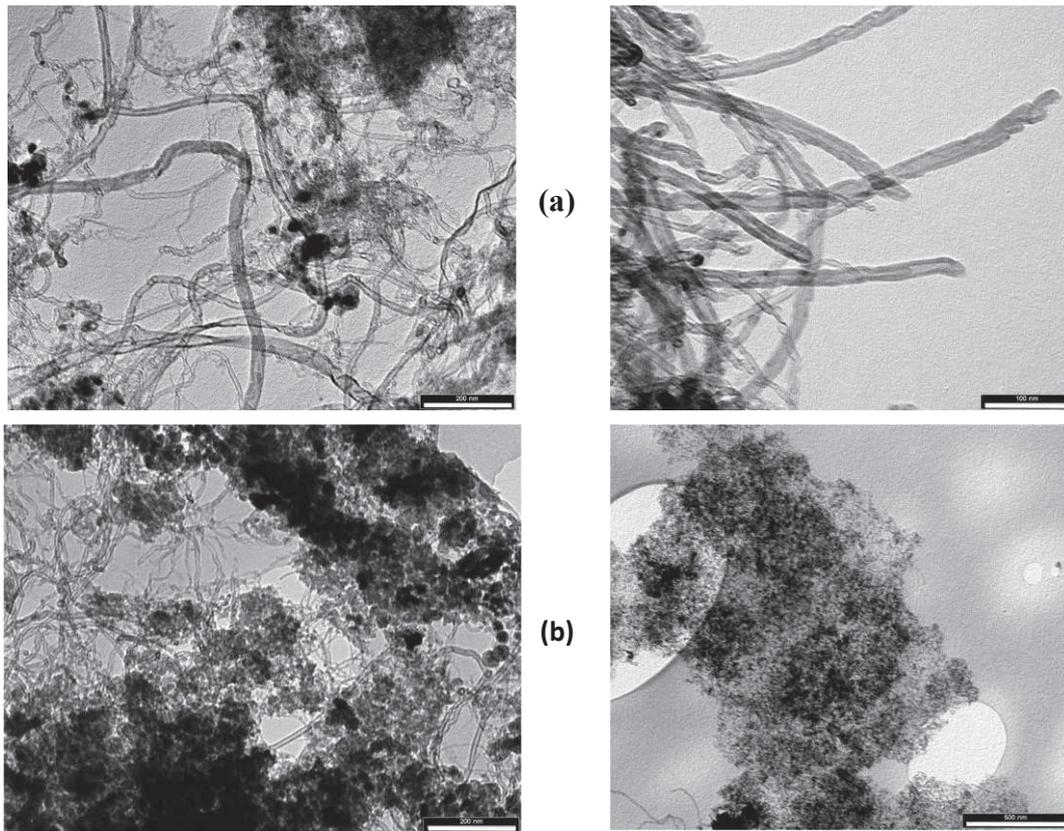
Concernant le nombre de parois, il peut atteindre jusqu'à 250. D'après, l'analyse effectuée par MEB-FEG, le diamètre d'un MWNT peut atteindre 60 nm.



**Figure. II.5:** Photos MEB des échantillons après lavages successifs à l'acide à différents grossissements.

### II.1.1. Influence de la concentration de $C_2H_4$

Nous avons ensuite voulu estimer le rôle de la concentration en  $C_2H_4$  sur la croissance des NTCs à une température de  $700^\circ C$  avec un temps de croissance d'une heure. Le flux de  $C_2H_4$  a été de 30 et 60 mL/min et dans les deux cas, un rendement proche de 40 % a été obtenu ainsi qu'un degré de pureté après purification complète de l'ordre de 96 % attestant la validité de cette dernière. L'analyse TEM des produits obtenus est représentée sur la **figure II.6** et l'on peut observer qu'à plus grande concentration en précurseur (60 mL/min), le diamètre des NTCs est nettement plus petit (entre 9 et 12 nm) : le fait que la quantité de précurseur est deux fois plus importante génère une croissance sur un nombre de sites nettement plus important en même temps. Il en résulte donc un diamètre plus faible mais avec une quantité de NTCs équivalente. Des expériences complémentaires doivent être effectuées pour valider cette information.



**Figure. II.6:** Images MET des échantillons obtenus après la décomposition de  $C_2H_4$  (purifiés à droite et bruts à gauche) : (a) 30 mL/min et (b) 60 mL/min.

### II.1.2. Influence de la température de synthèse

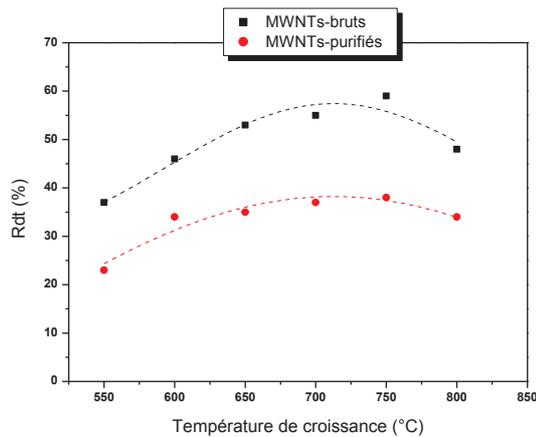
Comme nous l'avons mentionné précédemment, le rôle de la température de synthèse doit nettement influencer les quantités et la structure des NTCs. Nous avons fait varier cette température de 550°C à 800°C avec un flux en  $C_2H_4$  de 30 mL/min pendant 1 h. Nous avons rassemblé dans le **tableau II.3** les principales caractéristiques des NTCs ainsi obtenus en y reportant les rendements avant et après purification, les températures d'oxydation (ATG) et la cristallinité calculée à partir du Raman. Il apparaît qu'après purification le rendement augmente sensiblement avec la température jusqu'à 750°C (**Fig. II.7**) avant de décroître à 800°C; ce qui est à attribuer à la formation croissante de carbone à cette température.

La **figure II.8** représente les images obtenues par MEB-FEG et MET des NTCs obtenus aux différentes températures de synthèses ainsi que les histogrammes de répartition de leur diamètre (**Fig. II.9**) : on peut constater que ce dernier augmente sensiblement avec la température de synthèse mais surtout qu'il est beaucoup plus hétérogène aux hautes températures (centré autour de 5 nm à 550°C et entre 5 et 30 nm à 800°C).

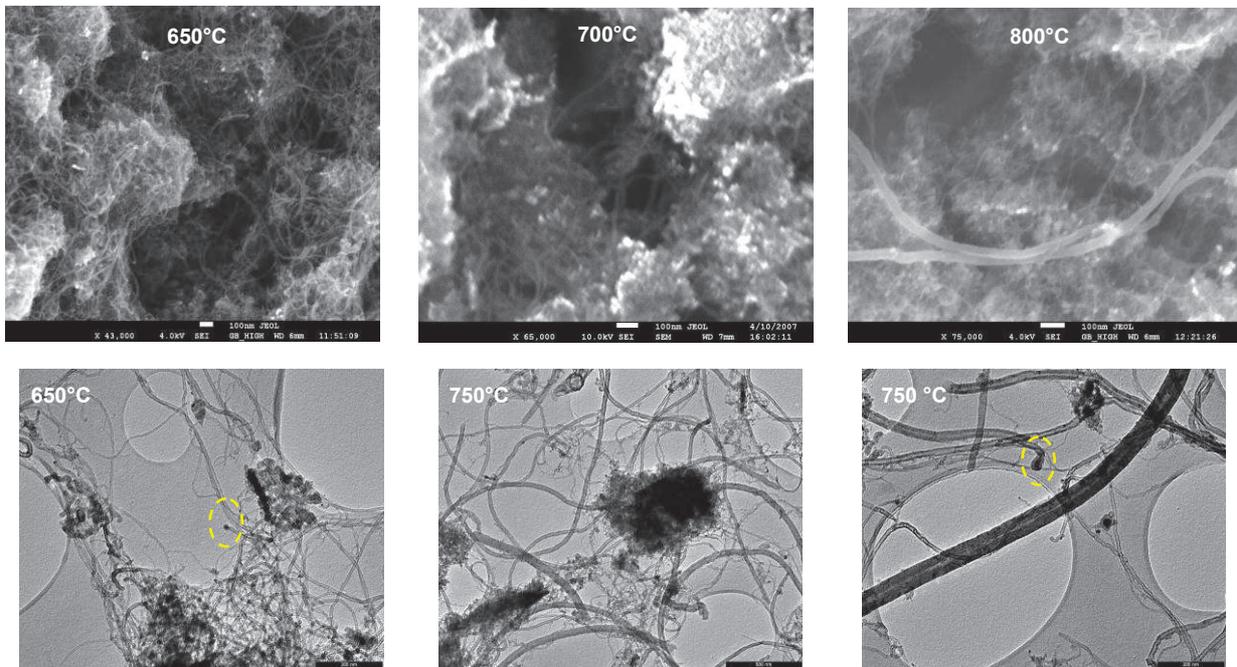
## Chapitre II: Synthèse des NTCs par CCVD

**Tableau. II.3:** Influence de la température de synthèse sur la productivité et la pureté des MWNTs. (\*) Après purification.

Température (°C)	Rdt <sub>cal</sub> (%)		Pureté <sub>ATG</sub> <sup>(*)</sup> (%)	T <sub>oxydation</sub> (°C)	I <sub>G</sub> /I <sub>D</sub>
	Avant	Après			
550	31,35	23,36	98,87	597	0,96
600	40,69	34,19	98,29	599	0,86
650	47,79	35,37	97,79	583	0,91
700	37,74	37,11	(36,25)	(556)	0,91
750	53,64	38,45	96,45	562	0,95
800	42,72	34,20	96,50	600	1,92

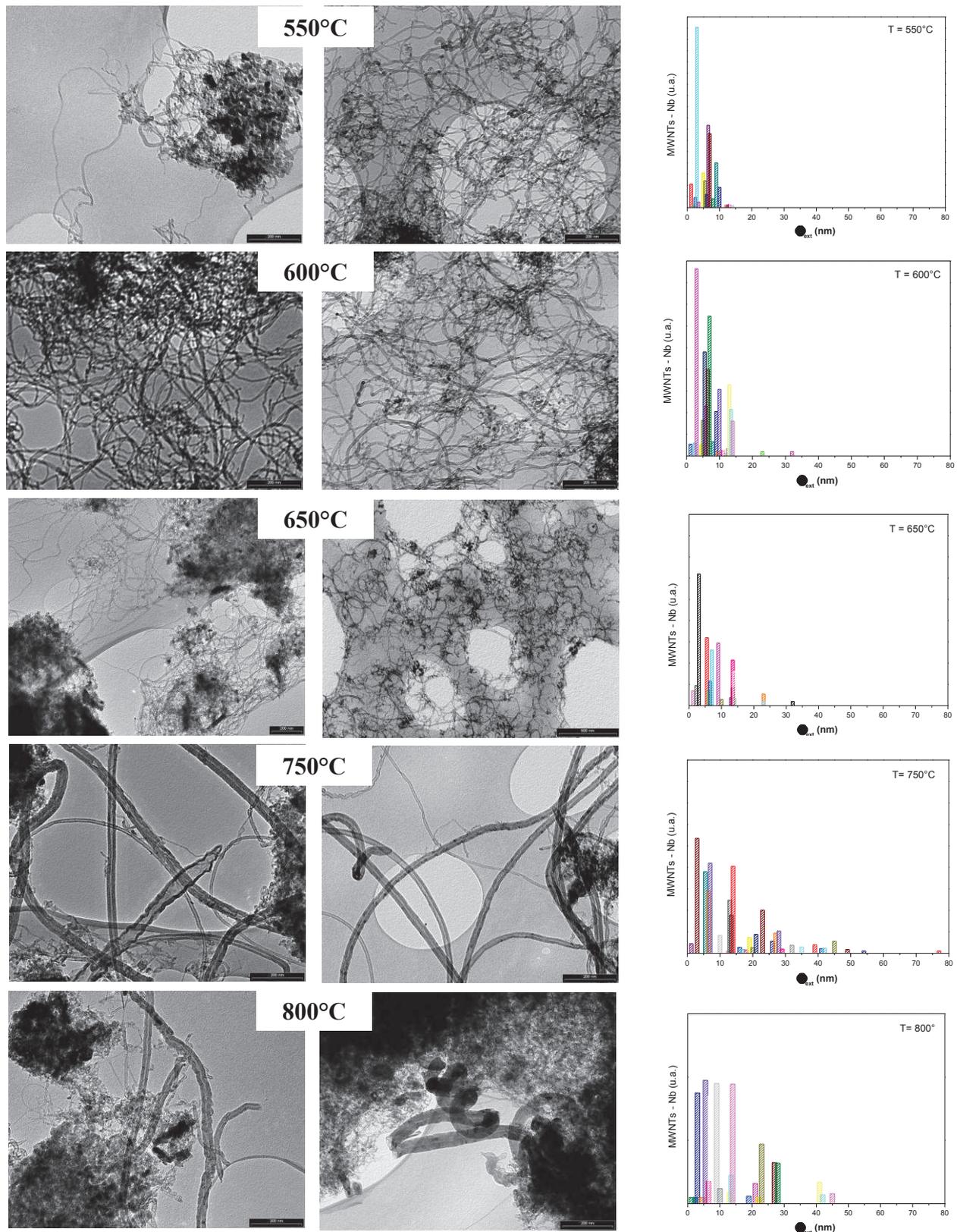


**Figure. II.7:** Dépendance de température de synthèse sur le rendement de MWNTs avant et après le processus de purification.



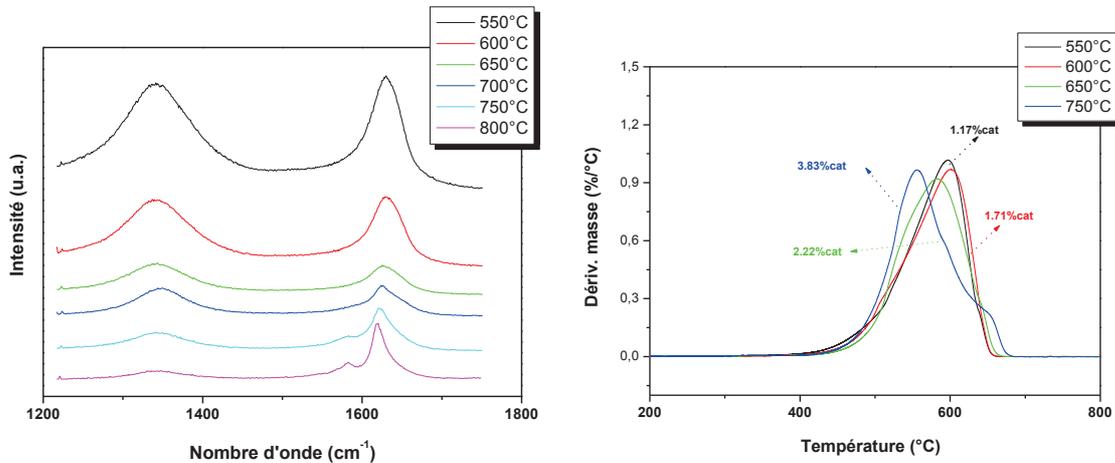
**Figure. II.8:** Images de MEB-FEG (haut) et de MET (bas) illustrant l'influence de la température de croissance sur les MWNTs purifiés.

## Chapitre II: Synthèse des NTCs par CCVD



**Figure. II.9:** Photos MET de MWNTs obtenus à différentes températures avant (à gauche) et après (à droite) purification chimique ainsi que leurs histogrammes de répartition de leurs diamètres externes.

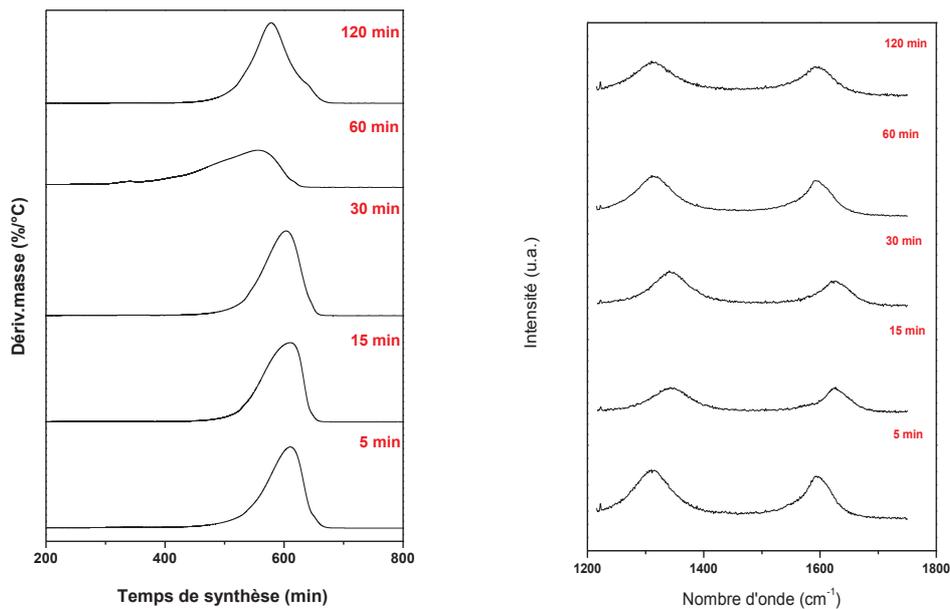
Enfin la **figure II.10** nous montre par spectroscopie Raman qu'à partir de 750°C et surtout à 800°C que la cristallinité des NTCs augmente nettement, en atteste le ratio  $I_G/I_D$  (**tableau II.3**).



**Figure. II.10:** Influence de la température de croissance sur la cristallinité (Raman) et la stabilité thermique.

### II.1.3. Influence de la durée de synthèse

La durée du temps de la synthèse a également été étudié et celui-ci s'est déroulé dans des intervalles allant de 5 à 120 minutes : les résultats sont rassemblés sur la **figure II.11** et dans le **tableau II.4**. Comme on peut s'y attendre, le rendement est proportionnel à la durée de synthèse et la pureté tout comme la cristallinité sont proches quel que soit le temps de réaction.



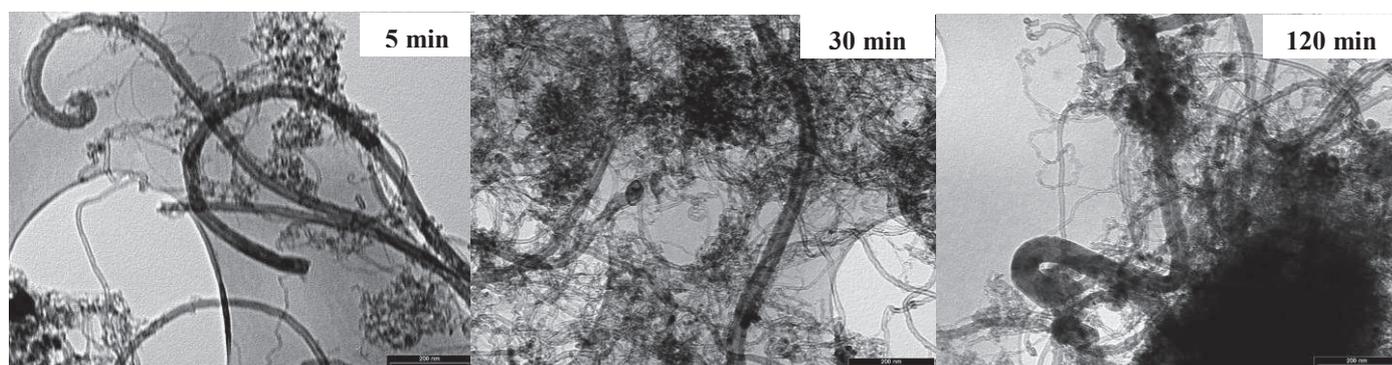
**Figure. II.11:** Influence de la durée de croissance sur la température d'oxydation des produits purifiés ainsi que leur réponse de spectroscopie Raman.

## Chapitre II: Synthèse des NTCs par CCVD

**Tableau. II.4:** Influence de la durée de synthèse sur la productivité et la pureté des produits.

Temps (min)	Rdt <sub>cal</sub> (%)		Pureté <sub>ATG</sub> <sup>(*)</sup> (%)	T <sub>oxydation</sub> (°C)	I <sub>G</sub> /I <sub>D</sub> (non purifié)
	Avant	Après			
<b>5</b>	10,02	8,85	97,43	610	0,92(1,10)
<b>15</b>	25,54	20,49	97,94	611	1,00(1,10)
<b>30</b>	39,87	28,78	98,45	603	0,85(1,02)
<b>120</b>	63,70	42,04	97,67	578	0,92(1,02)

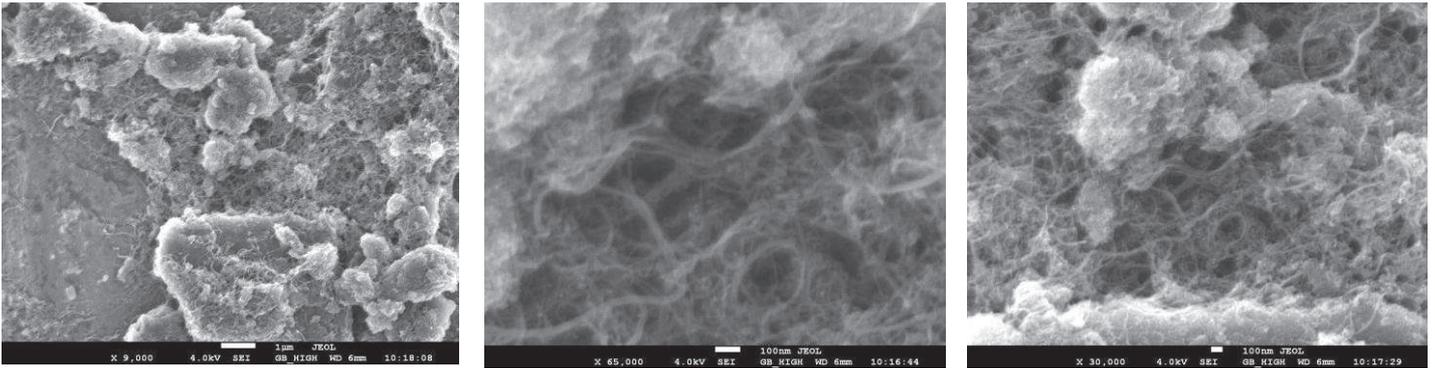
A partir des images MET (**Fig. II.12**), on s'aperçoit que les diamètres des NTCs sont très variables allant de 5 à 70 nm alors que leur longueur est directement proportionnelle au temps de synthèse. Ces images montrent également de nombreuses particules encapsulées allongées à l'intérieur des cavités du tube. Il est cependant assez surprenant de constater que le diamètre externe moyen des nanotubes est d'autant plus grand que le temps de synthèse est long (**tableau II.5**) (voir **Fig. II.13**).



**Figure. II.12:** Images MET illustrant l'influence du temps de synthèse : (gauche) avant et (droite) après purification chimique.

**Tableau. II.5:** Influence du temps de synthèse sur les diamètres internes et externes de MWNTs ainsi que sur leur nombre de parois.

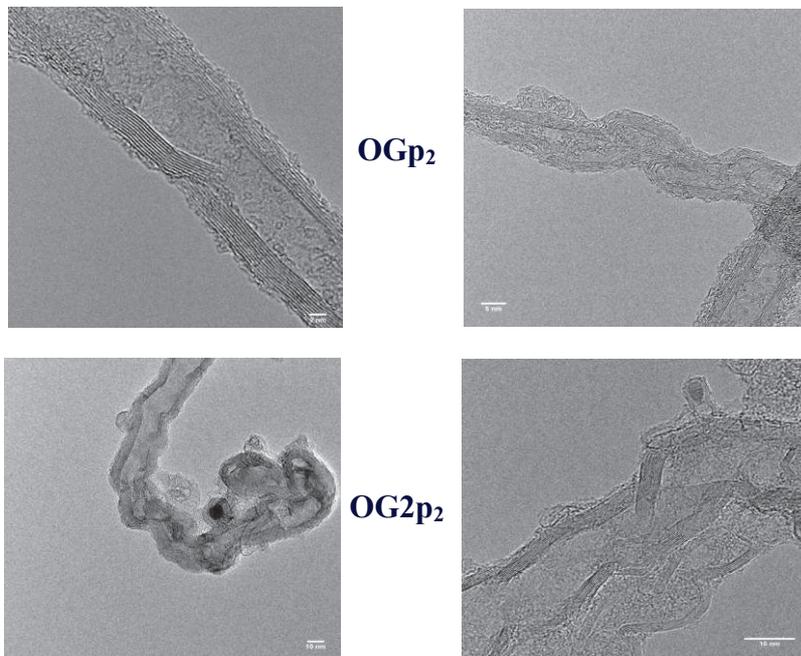
Temps de synthèse (min)	Diamètre moyen (nm)		Nombre de parois
	$\Phi_{ext}$	$\Phi_{int}$	
<b>05</b>	2 – 12		~ 47
<b>15</b>	25	5	~ 74
<b>30</b>	26	9	~ 77
<b>60</b>	57	8	~ 141
<b>120</b>	68	5	~ 175



**Figure. II.13:** Photos MEB-FEG des MWNTs purifiés à différents grossissements : 700°C/120 min.

### II.1.4. Influence de la purification chimique

Comme précédemment décrit, deux purifications ultimes ont été réalisées afin d'éliminer la majeure partie du Catalyseur. Les MWNTs ont été synthétisés par CCVD, à 700°C pendant 1h avec un flux de 30 mL/min de  $C_2H_4$ . Le même échantillon a été traité en milieu ( $HNO_3+H_2SO_4$ ) « OGp<sub>2</sub> » et dans l'autre cas en milieu ( $KMnO_4+H_2SO_4$ ) « OG2p<sub>2</sub> » (oxydation 1 et oxydation 2) afin de diminuer la teneur en Fe, respectivement, à des taux proches de 1 à 3 %. Cependant ces deux traitements sont très agressifs et conduisent à un endommagement de certains tubes voire à les couper comme le montre la **figure II.14**.

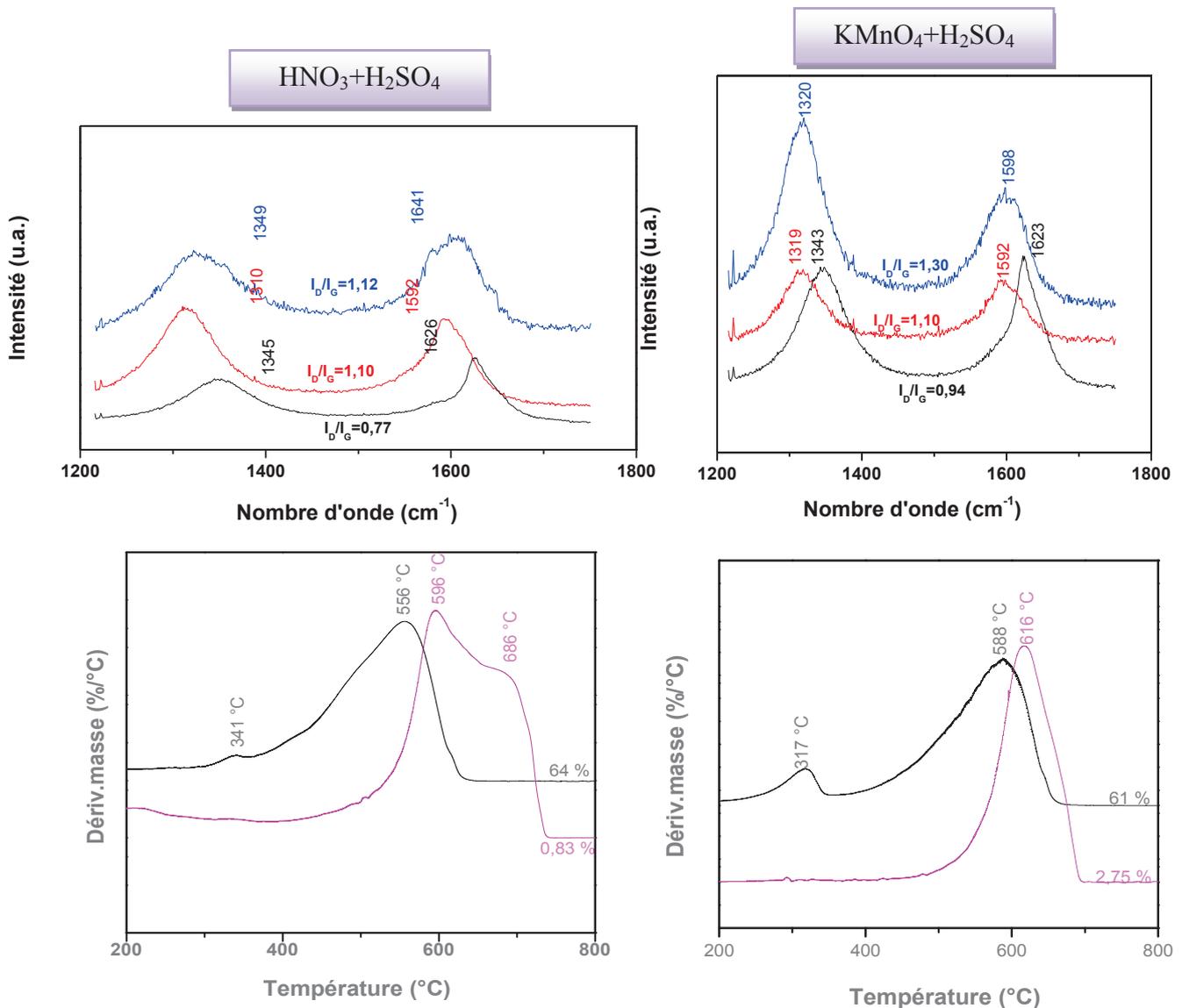


**Figure. II.14:** Effet de l'oxydation chimique sur les MWNTs illustré par des images MET-HR.

## Chapitre II: Synthèse des NTCs par CCVD

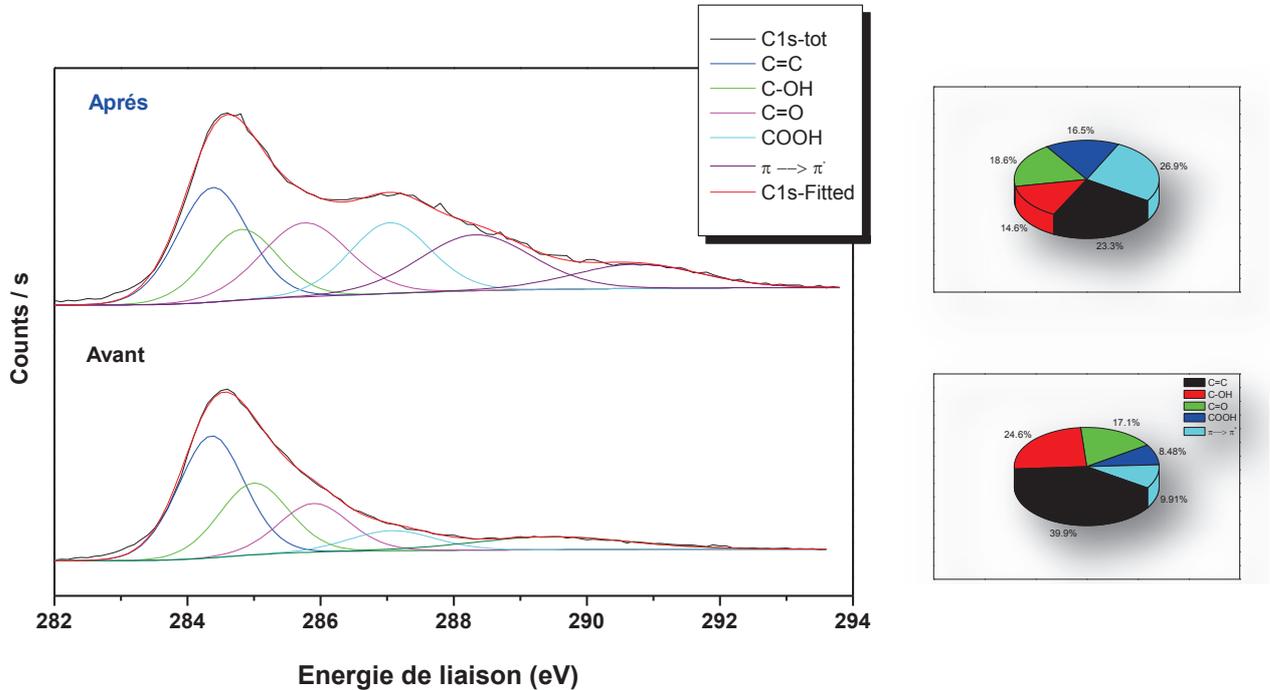
De plus, ces traitements ont montré clairement, d'après les analyses d'ATG (Fig. II. 15) l'élimination du carbone amorphe (vers les 320 à 340°C) ainsi que le décalage du pic des MWNTs vers les hautes températures montrant la pureté et la cristallinité de ces produits après ces traitements. Une autre conséquence de ces traitements consiste à une nette augmentation de la surface spécifique : ainsi on passe de 241,5 m<sup>2</sup>/g pour le matériau brut à plus de 500 m<sup>2</sup>/g : (509 m<sup>2</sup>/g pour l'échantillon OGP<sub>2</sub> et 709 m<sup>2</sup>/g pour l'échantillon OG2p<sub>2</sub>).

L'analyse par spectroscopie Raman révèle que le rapport I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> augmente ainsi de 0,77 à une valeur proche de 1,3, dans le cas d'oxydation 2 ce qui confirme l'endommagement des NTCs observé par MET-HR. Le traitement réalisé en utilisant l'oxydation 1 a quant à lui donné des produits avec un taux de défaut 0,93, ce qui est illustré sur la figure II.15.



**Figure. II.15:** Spectres de spectroscopie Raman (haut) et courbes de la dérivée de l'ATG illustrant la fonctionnalisation des NTCs après purification des MWNTs (bas) : (\*) bruts et (\*) purifiés.

La déconvolution des pics d'XPS " $C_{1s}$ " de ces deux produits ayant subi ces traitements chimiques montre la création d'un nombre relativement élevé de pics de groupes oxygénés sur la surface des MWNTs (**Fig. II.16**) dont les pourcentages sont rassemblés dans les « camemberts ».



**Figure. II.16:** Spectre d'XPS ( $C_{1s}$ ) des NTCs après « oxydation 1 » illustrant la création des groupes oxygénés sur la surface de MWNTs.

### II-2. Utilisation de l'acétylène " $C_2H_2$ "

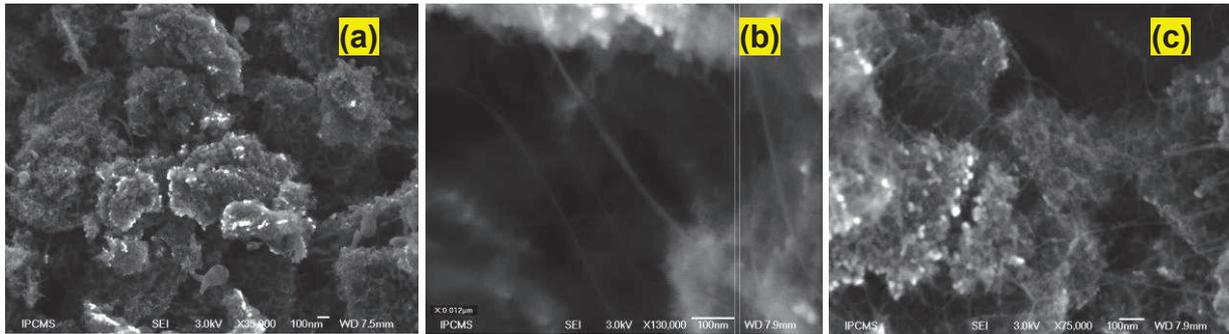
Le même protocole que dans le cas de l'éthylène utilisé en tant que précurseur a été étudié avec cette fois de l'acétylène. Des conditions de synthèse semblables et des post traitements chimiques quasiment identiques ont ainsi été utilisées.

#### II.2.1. Influence de la concentration de $C_2H_2$

Après plusieurs tests avec des concentrations en acétylène de 1 à 10 mL/min, les rendements étant trop faibles, nous avons pris des valeurs de flux comprises entre 10 et 30 mL/min. On peut constater que les meilleurs rendements sont obtenus pour des flux d'acétylène de 20 et 30 mL/min et que le plus fort taux de cristallinité obtenu par spectroscopie Raman correspond à un flux de 20 mL/min (**tableau. II.6**).

**Tableau. II.6:** Influence de la concentration de  $C_2H_2$  sur le rendement du carbone déposé, la pureté et la qualité des MWNTs obtenus à 800 °C. (\*) Purifiés.

Flux de $C_2H_2$ (mL/min)	Rdt <sub>cal</sub> (%)	Rdt <sub>ATG</sub> (%)	T <sub>oxydation</sub>	I <sub>G</sub> /I <sub>D</sub>	
0,5 g catalyseur	10	62,57	48	608	1,05
	20	66,21	95(*)	594(*)	1,28
1 g catalyseur	20	47,39	91,5(*)	559(*)	1,76
	30	53,68	97(*)	582(*)	1,25

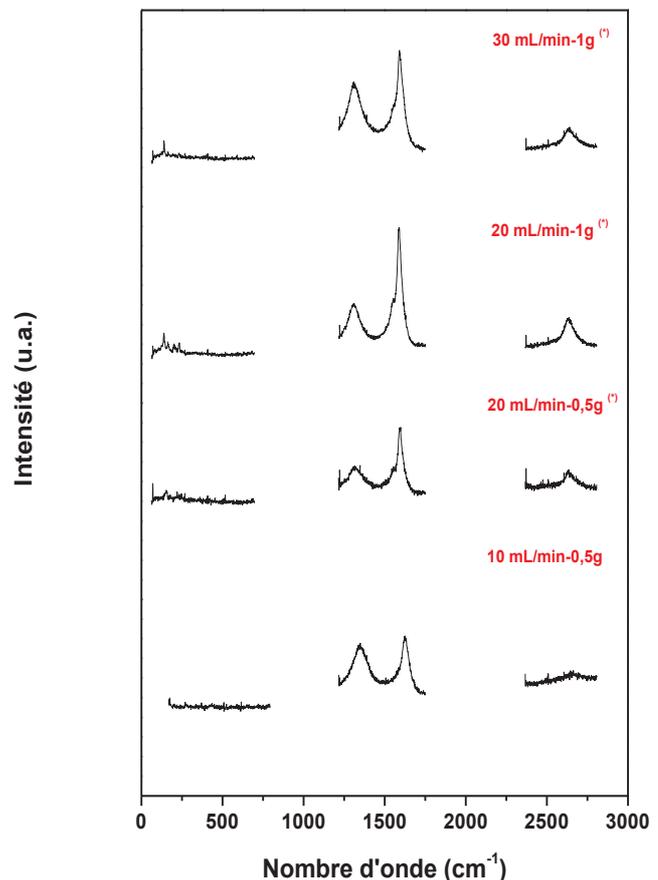


**Figure. II.17:** Photos MEB-FEG des MWNTs bruts obtenus avec  $C_2H_2$  à 800°C.

- 30 mL/min (a)
- 20 mL/min: (b) 1 g et (c) 0,5 g de catalyseur.

La **figure II.17** (MEB-FEG) montre la formation d'agrégats de MWNTs, avec une distribution étroite de diamètres (autour de 12 nm). Dans ces images, il est clairement observé qu'un rendement élevé des MWNTs a été obtenu (agrégats très denses) en comparaison avec les résultats précédents. La spectroscopie Raman montre aussi une augmentation du rapport I<sub>G</sub>/I<sub>D</sub> qui est probablement due à la formation des MWNTs mieux graphitisés (**Fig. II.18**).

**Figure. II.18:** Influence de la concentration de  $C_2H_2$  sur la cristallinité des produits purifiés à partir de la spectroscopie Raman.



## Chapitre II: Synthèse des NTCs par CCVD

De plus, le MET a mis évidence la formation de MWNTs à quelques parois (FWNTs) qui ne dépassent pas une dizaine avec moins de carbone amorphe par comparaison à l'utilisation de l'éthylène.

### II.2.2. Influence de la température de synthèse

Comme dans le cas de l'éthylène, nous avons ensuite étudié le rôle de la température de croissance avec des flux de  $C_2H_2$  variables (10, 20 et 30 mL/min – série A, B, C respectivement) : l'ensemble des caractéristiques est réuni dans le **tableau II.7**. Comme précédemment observé, les rendements obtenus avec un flux de 10 mL/min sont relativement faibles et optimaux pour une température de l'ordre de 800°C. Au-delà (900°C et surtout 1000°C), ce rendement s'effondre comme souvent observé dans la littérature : d'une part le diamètre des nanotubes diminue aux hautes températures et d'autre part le craquage de l'hydrocarbure est très rapide avec formation de coke pyrolytique, l'hydrocarbure n'ayant pas eu le temps de réagir avec le catalyseur. A 900°C, le rapport  $I_G/I_D$  est encore très élevé (1,91 à 1,97) et s'effondre à 1000°C, le taux de craquage devenant encore plus important. Cependant plus la température de synthèse est élevée (au delà de 800°C) et plus la température d'oxydation observée par ATG augmente; ce qui n'est pas en désaccord avec les ratios  $I_G/I_D$ .

**Tableau. II.7:** Rendement, température d'oxydation et rapport  $I_G/I_D$  des MWNTs et des FWNTs en fonction de la température de croissance. (\*) Après purification chimique.

#### Série A: 30 mL

Température (°C)	Rdt <sub>cal</sub> (%)	Rdt <sub>ATG</sub> (%)	pureté	T <sub>oxydation</sub> (ATG)	$I_G/I_D$
550	35,99	37		568	1,03
600	40,46	42		582	0,92
700	83,74	97,2 <sup>(*)</sup>		589 <sup>(*)</sup>	0,98 <sup>(*)</sup>
750	63,66	95 <sup>(*)</sup>		574 <sup>(*)</sup>	1,09 <sup>(*)</sup>
800	53,68	97 <sup>(*)</sup>		582 <sup>(*)</sup>	1,25 <sup>(*)</sup>

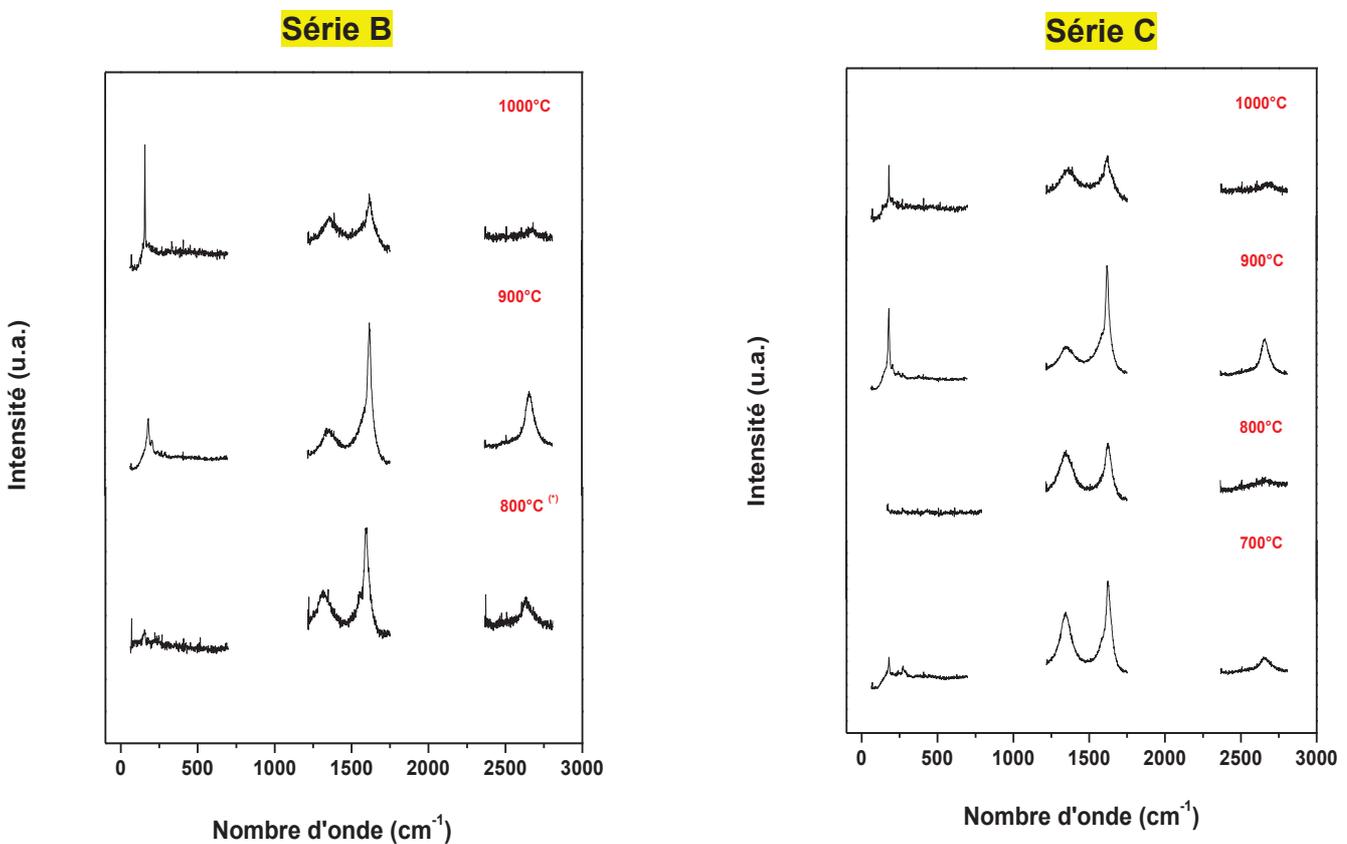
#### Série B: 20 mL

Température (°C)	Rdt <sub>cal</sub> (%)	Rdt <sub>ATG</sub> (%)	T <sub>oxydation</sub>	$I_G/I_D$
800	66,21	95,05 <sup>(*)</sup>	590 <sup>(*)</sup>	1,28
900	47,33	46	621	1,91
1000	26,30	33,8	645	1,14

#### Série C: 10 mL

Température (°C)	Rdt <sub>cal</sub> (%)	Rdt <sub>ATG</sub> (%)	T <sub>oxydation</sub>	$I_G/I_D$
700	63,92	51	589	1,26
800	62,57	48	608	1,05
900	36,33	40,5	630	1,97
1000	22,24	33	636	1,08

Cette étude de l'influence de la température à trois différentes concentrations de  $C_2H_2$ , par spectrométrie Raman, est représentée sur la **figure II.18** et **II.19**. La réponse RBM aux faibles longueurs d'onde met en évidence la présence de SWNTs et/ou DWNTs combinés avec un important rapport d'intensité  $I_G/I_D$  observé dans les spectres au-delà  $800^\circ C$ , notamment à  $900^\circ C$ , confirmant ainsi le haut degré de pureté des FWNTs formés par ce précurseur. Le rapport  $I_G/I_D$  quant à lui diminue fortement à  $1000^\circ C$  consécutivement à la formation de carbone amorphe. Le pic dominant à  $180\text{ cm}^{-1}$  à partir de  $900^\circ C$  est en accord avec la présence de bundles observés par HR-TEM dans lesquels le diamètre moyen des NTCs est compris entre 1 et 4 nm (SWNTs et/DWNTs voire FWNTs). La structure bien organisée de ces FWNTs est d'ailleurs confirmée par un ratio  $I_G/I_D$  proche de 2.



**Figure. II.19:** Spectres Raman des NTCs obtenus à différentes températures sous un flux de 20 mL/min (Série B) et de 30 mL/min (série C) d'acétylène.

### II.2.3. Influence de la durée de synthèse

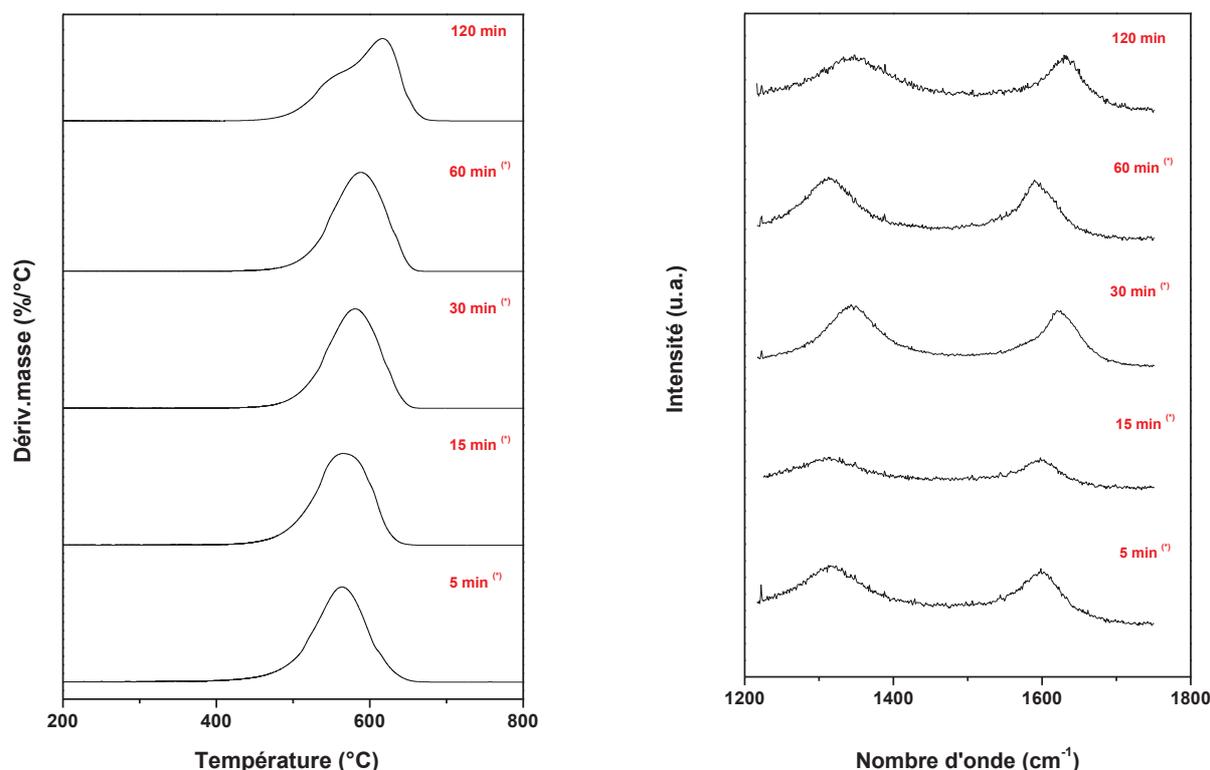
Comme nous l'avons vu précédemment, le temps de réaction peut également influencer considérablement la densité des NTCs. La croissance des NTCs débute à partir de 05 min de

réaction et nous avons pris des intervalles compris entre 5 minutes et 120 minutes. La température choisie est de 700°C et le flux d'acétylène de 30 mL/min.

Le **tableau II.8** nous montre que le rendement optimal est obtenu après 60 minutes. Au-delà, une couche de carbone amorphe se dépose à l'extrémité des NTCs formant une couche rugueuse les recouvrant. La microscopie à haute résolution a permis de déterminer des diamètres moyens compris entre 9 et 13 nm. La spectrométrie Raman et les courbes ATG (**Fig. II.20**) par contre nous montrent de leur côté que de très faibles variations attestent d'un taux de cristallinité proche, en accord avec une température de synthèse inchangée.

**Tableau. II.8:** Rendement, température d'oxydation et rapport  $I_G/I_D$  des MWNTs en fonction du temps de réaction. (\*) Purifié

Temps (min)	Rdt <sub>cal</sub> (%)	Rdt <sub>ATG</sub> (%)	T <sub>oxydation</sub>	I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub>
5	9,98	97 <sup>(*)</sup>	563	1,02
15	31,34	97 <sup>(*)</sup>	565	1,01
30	70,87	97 <sup>(*)</sup>	581	1,06
60	83,74	42	589	1,02
120	47,23	51	616	1,00



**Figure. II.20:** Influence de la durée de croissance sur la température d'oxydation des produits purifiés (ATG) et les pics  $I_G$  et  $I_D$  (spectres Raman).

## Chapitre II: Synthèse des NTCs par CCVD

### II-3. Utilisation de l'éthanol (EtOH)

Dans cette dernière partie, nous nous intéressons à un dernier précurseur qui n'est plus un hydrocarbure mais un alcool, en l'occurrence l'éthanol qui dans certains cas permet générer des SWNTs de haute qualité (Murakami, 03). En accord avec la littérature, nous avons également utilisé le catalyseur binaire Fe-Co et systématiquement étudié la relation entre le catalyseur et les conditions expérimentales sur la croissance des NTCs par ACCVD avec le dispositif décrit dans le paragraphe I. 1-1.

Le temps de réaction a été systématiquement fixé à 30 minutes et nous avons fait varier comme paramètres soit la température de réaction soit le flux d'éthanol en jouant sur la température du bain d'éthanol soit le flux d'azote traversant le bain d'éthanol : comme résumé dans les **tableaux II.9-1, 9-2 et 9-3**, la croissance des MWNTs et SWNTs accompagnés d'une présence de carbone amorphe et de particules catalytiques a été bien observée avec une différence entre les rendements en carbone et l'uniformité de ces nanostructures carbonées dépendants des conditions de synthèses.

**Tableau. II.9:** Dépôt de carbone (wt.%) à partir de la décomposition d'EtOH sur le support Fe-Co/MgO en fonction :

- \* Du débit d'azote dans la solution d'éthanol à deux températures différentes (9-1)
- \* De la température de réaction avec des concentrations variables d'éthanol (9-2)
- \* Du pourcentage d'hydrogène dans le mélange gazeux (9-3).

<b>9-1</b> T <sub>syn</sub> (800°C)		<b>EtOH-T<sub>vap</sub> °C (torr)</b>		<b>9-2</b> N <sub>2</sub> (405 mL/min)		<b>EtOH (°C)</b>	
N <sub>2</sub> (mL/min)	0 °C (12)	16 °C (34)	T <sub>syn</sub> (°C)	16	25		
205	- (0,05)	0,7 (3,11)	800	13,98 (26,80)	12,16		
300	1,67 (3,59)	12,97 (13,01)	900	6,63 (6,88)	3,49		
405	3,06 (6,94)	13,98 (26,80)	1000	-	1,79		

<b>9-3</b> T <sub>syn</sub> (800°C)		<b>H<sub>2</sub> (vol.%) / 16°C EtOH</b>	
N <sub>2</sub> (mL/min)	0	7	
300	12,97 (13,01)	1,04 (10,49)	
405	13,98 (26,80)	4,93 (15,72)	

<sup>(a)</sup> Les chiffres entre parenthèse correspondent au mode 2 alors que les autres au mode 1.

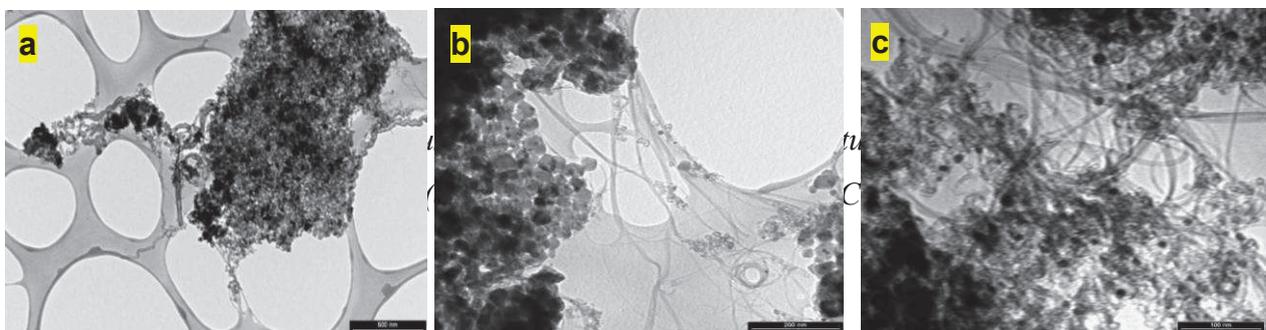
Il s'avère que lorsque le taux d'éthanol augmente –**tableau II.9-1**- (que ce soit en augmentant le flux d'azote à température constante ou en augmentant la température du bain thermostaté à flux d'azote constant) la quantité de carbone déposé augmente fortement (ce qui comme dans

le cas de l'éthylène et l'acétylène n'est pas surprenant) : signalons que les quantités de carbone obtenues sont nettement plus faibles avec l'éthanol par rapport aux deux précédents précurseurs, mais avec ce type de montage (bullage de l'azote dans l'éthanol) la concentration en éthanol dépasse difficilement 1 mL/min). Au-delà de 800°C, on assiste par contre à une drastique diminution de la quantité de carbone déposé (quasiment nulle à 1000°C) et que la présence d'hydrogène est également responsable d'une forte diminution du rendement en carbone : l'hydrogène se comporte comme une source réductrice réactivant la particule catalytique durant la synthèse et élimine donc la formation instantanée du carbone amorphe ce qui a été démontré par analyse MET.

Nous avons vu que les plus hauts rendements sont obtenus à la température de 800°C mais il faut considérer qu'une quantité non négligeable de carbone amorphe est produite à cette température et qu'il y a une présence parfois de fibres de plus de 50 nm de diamètre ainsi que parfois des nanotubes en structure bambou (Fig. II.21). Par contre, en augmentant la température de synthèse (Fig. II.22), des paquets de FWNTs peuvent être observés.



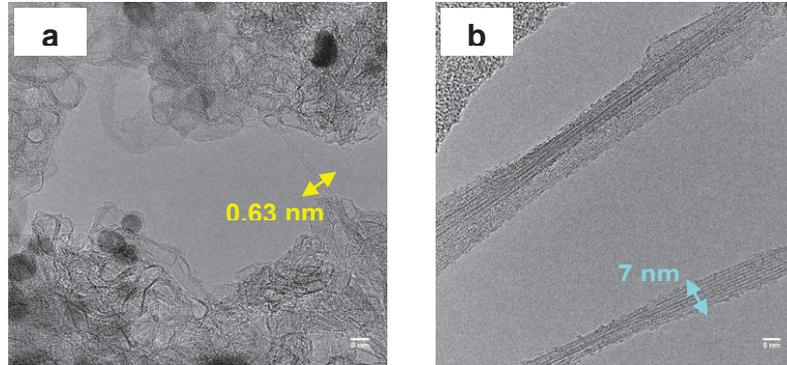
**Figure. II.21:** Images MET des NTCs obtenus à 800°C (mode de chauffage 1) : (a) 205 mL/min, (b) 300 mL/min et (c) 405 mL/min (température de la solution d'éthanol : 16°C).



**Figure. II.22:** Photos MET illustrant l'influence de la température de synthèse (mode 2) sous EtOH/N<sub>2</sub> : 16°C / 405 mL/min (a) 800°C, (b) 900°C et (c) 900°C avec purification chimique.

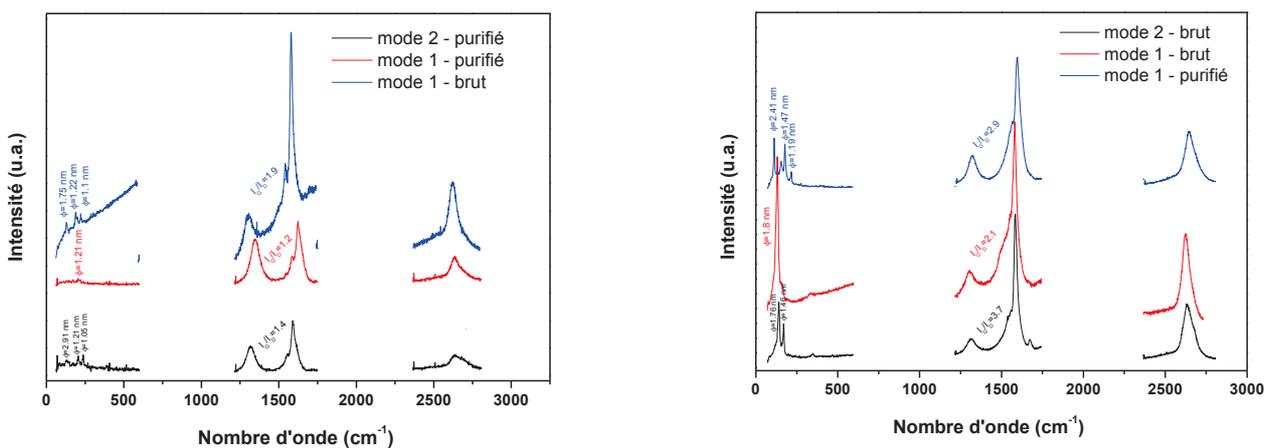
## Chapitre II: Synthèse des NTCs par CCVD

La **figure II.23** nous montre des micrographes à haute résolution représentant la plupart des NTCs sous forme de faisceaux de SWNTs alignés (largeur de 7 nm et par conséquent un paquet de 9 SWNTs de diamètre de 0,78 nm) mais également la présence de SWNTs isolés de 0,63 nm et parfois de DWNTs de 3 nm.



**Figure. II.23:** Micrographes MET à haute résolution de bundles de SWNTs et DWNTs (synthèse sous EtOH/N<sub>2</sub>/ 405 mL/min/16°C (mode 1) : (a) et (b) 900°C.

Les pics RBM observés par spectrométrie Raman (**figure II.24**) comme nous l'avons observé déjà précédemment (Einarsson, 06) correspondent à des SWNTs groupés sous forme bundles et/ou à des DWNTs. Ces spectres Raman attestent aussi de la qualité et de la sélectivité élevées des produits du processus ACCVD, et surtout avec le mode 2, aussi bien à 900°C qu'à 800°C; ce qui est caractérisé par une forte intensité du pic de la bande G (~ 1580 cm<sup>-1</sup>) et une autre très faible du pic de la bande D (~ 1300 cm<sup>-1</sup>) avec un rapport I<sub>G</sub>/I<sub>D</sub> de l'ordre de 2 à 4; ce qui est en bon accord avec les observations HR-MET (**Fig. II.23**).



**Figure. II.24:** Spectres de la spectroscopie Raman pour des produits bruts et purifiés sous la condition optimale (EtOH/N<sub>2</sub> : 16°C / 405 mL/min "en mode 1 et 2").

Ce rapport élevé de ces pics ainsi que leurs formes observés ici, très différents de ceux obtenus dans tous les cas précédents, confirment les observations MET de l'absence de MWNTs et de carbone amorphe dans cet échantillon.

Il faut également signaler que les expériences réalisées avec le mode 2 (**Tableau. II.9**) présentent systématiquement des rendements supérieurs au mode 1 au cours duquel le catalyseur subit une montée en température sous azote avant d'atteindre la température de la réaction : des analyses complémentaires devront être effectuées (DRX in-situ notamment) pour voir si le catalyseur subit des modifications au cours de cette étape (frittage notamment).

### III. Interprétation, comparaison et discussion

Nous avons dans ce chapitre testé diverses sources de carbone allant de la phase liquide (éthanol) à la phase gazeuse pour élaborer des nanotubes de carbone à partir d'un catalyseur Fe/Co déposé sur le MgO comme support. Les diverses techniques de caractérisation (MEB à effet de champ, MET-HR, spectrométrie Raman, ...) ont montré que, selon les critères employés, nous pouvons obtenir des NTCs présentant des caractéristiques très différentes (diamètres, longueurs, nombre de parois, ...), avec des rendements très variables mais aussi une proportion de carbone amorphe plus ou moins importante.

Il est également clair que la structure des NTCs (nombre de parois, degré de graphitisation, ...) va aussi fortement dépendre de l'interaction entre la particule métallique (catalyseur) et le précurseur réactif ainsi que l'état environnemental. La composition de la particule va donc être étroitement liée à la formation des NTCs : par exemple, il est en règle général reconnu que la taille des nanoparticules catalytiques est un paramètre déterminant sur le diamètre final des NTCs, encore que la croissance « octopossus like » vue dans le premier chapitre tende à faire exception à la règle. Ces nanoparticules très petites peuvent ainsi présenter des propriétés électroniques particulières et donc des propriétés catalytiques générant ces nanostructures carbonées (Chap. I). De plus, d'autre part, plus leur taille sera petite et meilleures seront les surfaces de contact entre le catalyseur et la source de carbone.

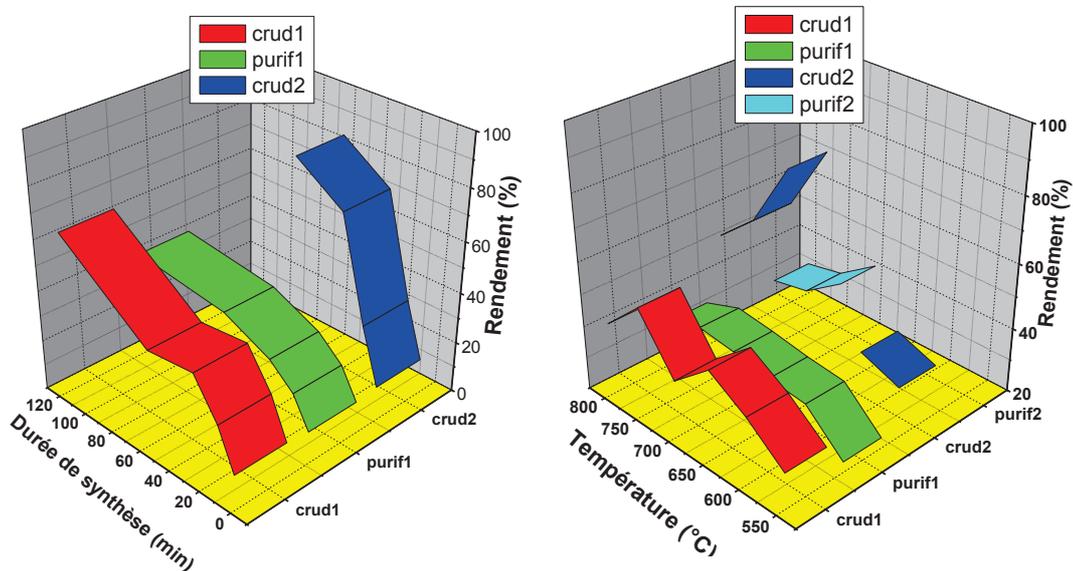
Dans tous les cas que nous avons étudié, et quel que soit le précurseur utilisé, la température de réaction est un des paramètres essentiels contrôlant la synthèse des NTCs que ce soit en terme de rendement qu'en terme de pureté. Ces NTCs ainsi synthétisés sont malheureusement accompagnés de plus ou moins d'impuretés (carbone amorphe, reste de catalyseur, support -MgO-) qu'il a fallu éliminer par différentes méthodes de purification (Hernadi, 96). La plus simple à mettre en œuvre a été celle utilisant plusieurs traitements chimiques : un premier avec de l'acide chlorhydrique qui a facilement éliminé le MgO (alors

que d'autres supports tels que l'alumine, les zéolites sont nettement plus difficiles à extraire) et un second traitement avec un acide plus oxydant pour évacuer une grande partie du catalyseur et le carbone amorphe. Après ce type de traitement nous avons dans la plupart des cas obtenus des NTCs de pureté supérieure à 95 %.

Les mesures ATG nous ont permis de recueillir de nombreuses informations sur la pureté des NTCs et également sur la sélectivité de la réaction, sans oublier d'appréhender la quantité de catalyseur restant éventuellement après les étapes de purifications alors que la microscopie électronique à transmission à haute résolution et la spectroscopie Raman nous auront permis de voir les bundles de FWNTs et de quantifier le nombre de parois plus particulièrement avec les NTCs synthétisés en présence d'éthanol. Dans la suite de ce chapitre, nous allons décrire et interpréter les résultats obtenus avec les deux types de précurseurs : ceux gazeux et celui liquide.

### III-1. Cas d'hydrocarbure gazeux ( $C_2H_4$ et $C_2H_2$ )

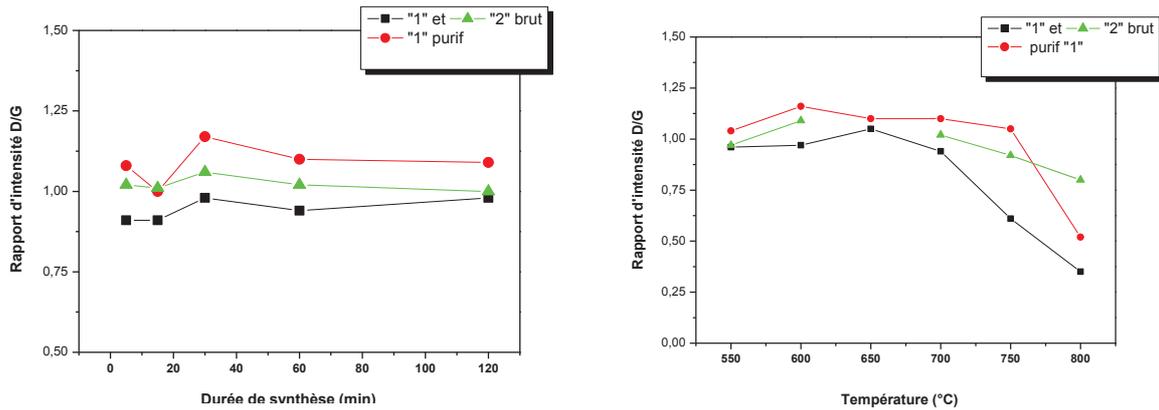
Nous avons rassemblé dans ce paragraphe les principales observations faites avec l'éthylène et l'acétylène comme précurseur et les **figures II.25** et **II.26** synthétisent les résultats obtenus en faisant varier la durée de réaction, la température ainsi que les rapports IG/ID obtenus par Raman.



**Figure. II. 25:** Influence de la température (temps de synthèse : 60 min) et de la durée de synthèse (température de  $700^{\circ}C$ ) sur le rendement des MWNTs (avant et après purification) avec comme précurseurs :  $C_2H_4$  (1) et  $C_2H_2$  (2). Rendement défini selon la note du pied de page 71.

## Chapitre II: Synthèse des NTCs par CCVD

Dans le cas de  $C_2H_4$ , les diamètres extérieurs des MWNTs se situent dans la gamme 5-20 nm à  $T < 700^\circ C$ , la majeure partie étant centrée entre 6 et 8 nm, soit un nombre de parois proche de 20. Leur longueur quant à elle dépasse plusieurs microns. Dans le cas de l'éthylène, les meilleures conditions de synthèse sont une température de  $700^\circ C$  pendant 60 minutes avec un débit de 30 mL/min. Les mêmes conditions utilisées dans le cas de l'acétylène conduisent à la formation de MWNTs de plus petit diamètre avec un plus faible rendement, ce qui est certainement à mettre en relation avec une plus haute température de craquage de l'acétylène.



**Figure. II.26:** Influence de la température et de la durée de synthèse sur le taux de graphitisation des MWNTs synthétisés à partir de  $C_2H_4$  (1) et de  $C_2H_2$  (2) (avant et après purification).

Avec les deux précurseurs, le rendement augmente systématiquement de  $550^\circ C$  jusqu'à  $700^\circ C$  puis diminue d'une manière significative pour des températures supérieures. Inversement avec le degré de cristallinité, il s'améliore au-delà de  $800^\circ C$  avant de chuter de nouveau à environ  $1000^\circ C$  : cette réduction est à mettre en relation avec la formation de carbone pyrolytique (tout le carbone n'a pas le temps de réagir avec le catalyseur) mais surtout au fait que dans cette gamme de température les particules de catalyseur ont tendance à fritter. Ces observations sont en accord avec les travaux de Kukovecz et al <sup>(Kukovecz, 05)</sup> qui ont synthétisé des MWNTs à partir d'acétylène. Signalons également que plus la température de synthèse est élevée et moins le nombre de parois est important avec la présence plus marquée de SWNTs et de DWNTs. Cette observation est en accord avec la nette augmentation de la surface spécifique (Tableau. II.10) qui dans le cas de l'acétylène passe de 343 à  $634 \text{ m}^2/\text{g}$  lorsque la température de synthèse passe de  $700^\circ C$  à  $800^\circ C$ . Le même phénomène n'est pas observé dans le cas de l'éthylène (surface spécifique proche dans les deux cas) et des mesures plus systématiques doivent être réalisées pour approfondir ces observations.

**Tableau. II.10:** Dépendance de la température et du type de réactif sur la surface spécifique des MWNTs et leur diamètre moyen. (Entre parenthèse non purifié)

Précurseurs de carbone		S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (éthylène)	700	606
	800	513
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (acétylène)	700	634 (278)
	800	343 (114)

Pour finir, rappelons que le MgO semble être un bon support de catalyseur dans le sens où un simple lavage sur Buchner avec de l'acide chlorhydrique est très efficace pour l'éliminer entièrement.

### III-2. Cas d'éthanol (EtOH)

La combustion d'alcools, à partir d'une flamme, est connue pour fournir beaucoup moins de suie par rapport à une flamme d'hydrocarbure <sup>(Wamatz, 01)</sup>. D'autre part, la décomposition de l'EtOH <sup>(Maruyama, 02; Li, 04; Sugime, 09; Hou, 11; Li, 11)</sup> en atmosphère inerte va générer diverses molécules dont certaines, à des températures adaptées, vont se révéler être des précurseurs attractifs pour la formation des NTCs (CH<sub>4</sub>, CO, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) alors que d'autres (H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O) vont renforcer la sélectivité en NTCs. Deux des réactifs ainsi générés ont été étudiés séparément précédemment à l'état gazeux et c'est la raison pour laquelle nous avons utilisé cet alcool qui de plus génère de l'eau et de l'hydrogène au cours de sa décomposition. Herzler et al <sup>(Herzler, 97; Li, 04)</sup> ont étudié la décomposition thermique de l'EtOH dans des températures typiques de CVD. Leurs résultats ont montré qu'environ 70 % de l'EtOH est décomposé au cours des 3 premières minutes en hydrocarbures secondaires. De plus, leurs résultats indiquent que cette décomposition thermique génère de nouvelles molécules oxydantes telles que l'eau. Ils rapportent que l'état de nucléation est généré par la vapeur d'EtOH et que les hydrocarbures contribuent à la croissance du carbone, étape ultérieure à la nucléation.

Notre dispositif expérimental ne nous a permis de travailler que dans des conditions avec une concentration relativement faible d'éthanol (au mieux quelques mL/min); ce qui est relativement faible par rapport à l'étude précédente avec les deux hydrocarbures; d'où des rendements généralement nettement inférieurs. Aussi, il n'est pas étonnant d'avoir obtenu les meilleurs rendements en utilisant la solution d'éthanol thermostatée à la plus haute température (générant donc plus de vapeur -34 torrs-) et avec le flux maximal d'azote en tant que gaz porteur (405 mL/min). Cependant, des produits de haute pureté ont été obtenus en

règle générale; ce qui doit être attribué aux radicaux OH libérés par l'alcool et qui empêchent de manière efficace la formation du carbone amorphe lors de la croissance. Également, notre résultat expérimental indique qu'une homogénéité du catalyseur-support avec des particules fines est efficace pour une croissance uniforme de NTCs fins et que les grosses particules ne sont pas favorables à la croissance des NTCs mais le sont à la formation de fibres de carbone de taille nettement supérieure. C'est la raison pour laquelle la répartition en taille est très hétérogène (typiquement de 1 nm pour les SWNTs à 80 nm pour les fibres). En outre, nous avons réussi à synthétiser, à une température de synthèse plus élevée (au-delà 900°C) et en présence d'hydrogène, des faisceaux (bundles) de SWNTs ou de DWNTs mais aussi des SWNTs et des DWNTs individuels ainsi que des NTCs à quelques parois (FWNTs). Par conséquent, le processus EtOH-CCVD à pression atmosphérique avec une température > 900°C, une température du réservoir d'EtOH à 16°C sous un flux de 405 mL/min de N<sub>2</sub> en présence de 7% d'H<sub>2</sub> est le protocole optimal pour la synthèse des SWNTs de haute qualité; ce qui est en accord avec d'autres références décrites dans la littérature utilisant comme source des hydrocarbures mais sous des conditions précises. D'autres travaux ont également permis l'obtention de NTCs de haute pureté (et à faible coût) à partir d'éthanol et de méthanol, comme source de carbone, en utilisant cette fois des substrats en Si <sup>(Zhang, 10)</sup>. Les résultats obtenus attestent d'un rapport I<sub>G</sub>/I<sub>D</sub> nettement plus élevé justifiant la haute cristallinité par rapport aux matériaux issus des hydrocarbures en phase gazeuse en raison de l'effet de la décomposition des radicaux générés par l'alcool durant la réaction.

Nos résultats ont confirmé la possibilité de produire des NTCs de qualité et de pureté élevées avec cette technique ACCVD permettant une production facile à mettre en œuvre, à faible coût et avec une sécurité nettement accrue (les hydrocarbures en bouteille pouvant être très dangereux sous certaines conditions).

### **C**onclusion du chapitre

Cette étude confirme que la technique CCVD produit généralement des nanotubes multi-parois « MWNTs » de bonne qualité avec des tailles à l'échelle nanométrique et une distribution de taille diamètre étroite selon les conditions opératoires choisies, le catalyseur choisi étant bi-métallique (Fe-Co) et incorporé dans l'oxyde de magnésium (support).

Les conditions de synthèse affectent essentiellement la qualité et la quantité du carbone déposé. Par conséquent, les produits formés sont composés de NTCs qui peuvent se présenter

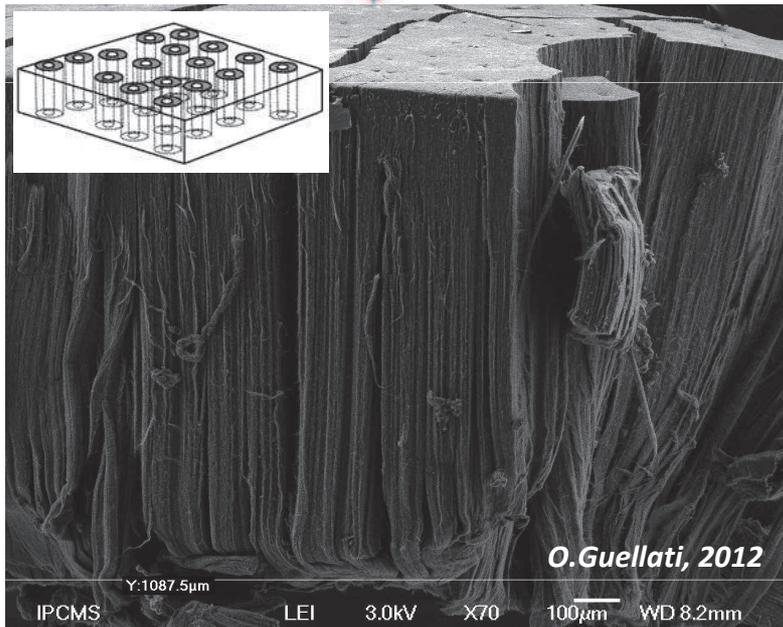
sous forme de MWNTs, de faisceaux de SWNTs (bundles) ou parfois de MWNTs en forme de bambou; les deux paramètres les plus importants sont la nature du précurseur et surtout la température de synthèse.

Ainsi, avec les hydrocarbures, les meilleurs rendements ont été obtenus à 700°C avec l'éthylène et 750°C avec l'acétylène; cet écart de température est à mettre en relation directement avec leur stabilité thermique. La concentration en catalyseur et la durée de synthèse ne vont généralement pas affecter la qualité des NTCs ainsi produits mais plutôt jouer sur leur quantité en tenant compte que plus la durée de synthèse sera longue et plus le catalyseur aura tendance à se passiver.

L'utilisation d'alcool (ACCVD) s'avère être une alternative très appropriée pour la synthèse de nanotubes possédant un faible nombre de parois, voire des SWNTs et des DWNTs. Nous savons également que cette méthode est relativement facile à mettre en œuvre. Dans ce cas la température de réaction doit être de l'ordre de 900°C pour obtenir une bonne sélectivité. Avec ce type de précurseur nous avons également vu le rôle très important de la fonction OH qui limite la quantité de carbone amorphe et donc augmente la sélectivité.

Après avoir donc optimisé les conditions de synthèse, nous allons dans les deux chapitres suivants nous consacrer tout d'abord à la croissance des NTCs (alignés ou non) sur différents supports et enfin aborder le « dopage » à l'azote au cours de la synthèse.

# *Chapitre III. Synthèse et macronisation des NTCs par FCCVD.*



### **L**a mise en œuvre des NTCs: un défi !

Comme nous l'avons vu dans le premier chapitre, la synthèse des NTCs par CCVD est la technique qui a rencontré le plus d'engouements au cours de ces 15 dernières années grâce à sa mise en place relativement simple et surtout pour les grands rendements obtenus. Cependant, il existe encore aujourd'hui un des défis de taille, à savoir synthétiser des NTCs directement sur un substrat à une position désirée mais aussi réaliser dans une grande échelle des auto-assemblages de NTCs permettant de générer des structures régulières, mais surtout une utilisation beaucoup plus facile. C'est ainsi que de larges "tapis" de NTCs alignés ont été réalisés pour la première fois en 1998 en utilisant la PECVD qui depuis a connu beaucoup d'ajustements dans les conditions opératoires utilisées tels que la pression du milieu réactionnel, l'environnement gazeux ainsi que le mode catalytique, ...

Les *NTCs alignés verticalement* (vertical aligned CNTs : VA-CNTs) ont attiré beaucoup d'attention du fait de leur structure auto-organisée dense présentant une orientation uniforme, à savoir perpendiculaire à l'axe du support <sup>(Dai, 02; Maruyama, 05; Einarsson, 08; Murakami, 04; Einarsson, 06; Singh, 03; Kondo, 08)</sup>. Cette synthèse sous forme de tapis peut tout à fait être très prometteuse dans les techniques de dispositifs électroniques, dans leur utilisation dans les dispositifs d'émissions de champ pour les écrans plats <sup>(Manohara, 05)</sup> jusqu'aux lasers à l'état solide, dans divers types de capteurs <sup>(Dragoman, 07)</sup> ainsi que pour leur utilisation en tant que matériaux d'interface thermique <sup>(Ren, 01; Chen, 10)</sup> ... De plus, la combinaison de leur forme macroscopique et de leur surface spécifique relativement élevée permet d'ouvrir de nouveaux champs d'applications comme par exemple leur utilisation dans des réacteurs nanostructurés qui connaissent à l'heure actuelle un grand développement dans la catalyse hétérogène <sup>(Ledoux, 05; Janowska, 06; Janowska, 07; Janowska, 09)</sup>.

Dans notre étude, nous nous sommes focalisés sur deux méthodes de mise en forme macroscopique : la synthèse en bloc des NTCs ayant des dimensions définies (par un procédé de croissance en milieu confiné, technique non présentée dans cette étude) et celle de tapis de NTCs alignés (par pulvérisation d'un mélange réactif sur un type de support sélectionné). De nombreux exemples d'avantages liés à cette macronisation ont déjà fait l'objet de nombreux travaux dans la littérature <sup>(Pan, 99; Amadou, 06; Cuong, 06; Meshot, 08)</sup> et on peut notamment citer leur degré d'orientation, la facilité de manipulation et de transport, l'absence de pulvérulence, la facilité de stockage (réduction du volume occupé) et enfin l'utilisation directe en tant que support catalytique par exemple. Parmi les applications catalytiques potentielles, de

nombreuses ont déjà été décrites dans la littérature, comme leur utilisation en tant que support de pile à combustible à membrane ordonnée, catalyseur pour des réactions chimiques fines, filtre sélectif pour la séparation des hydrocarbures lourds ou l'élimination de virus à partir de l'eau (Srivastava, 04; Mérel, 10), etc. Citons les travaux de Hata et al qui ont mis au point une méthode relativement simple avec de très bons rendements et de grandes vitesses de croissance pour des coûts de production relativement faibles (Hata, 04; Nitodas, 10).

Suite aux résultats relativement encourageants précédemment décrits avec l'utilisation de l'éthanol comme précurseur, nous avons décidé d'associer la technique CVD à catalyseur flottant déjà employée en présence d'une faible concentration d'EtOH. Par conséquent, une nouvelle approche de synthèse CVD à catalyseur flottant assisté à l'EtOH (*catalyseur in-situ*) « EtOH-FCCVD : Ethanol-Floated Catalytic CVD » sera développée en détail pour la première fois dans cette étude; ce qui a fait l'objet d'un premier article (Guellati, 12) dans lequel nous avons décrit la croissance de tapis de FWNTs directement sur des substrats en SiO<sub>2</sub>/Si, de pureté élevée et ayant une épaisseur de plus de 1 mm. Cette technique permet d'obtenir des tapis avec un aspect Surface/Volume très important. Cette technique nécessite un catalyseur actif ayant une taille de quelques nanomètres comparable à celle de NT et surtout doit éviter toute agglomération potentielle du catalyseur dans les gammes de températures utilisées avec ce type de CVD.

Finalement, contrairement à certains processus discontinus qui sont typiquement limités à une production relativement à petite échelle, les méthodes en phase gazeuse sont susceptibles d'être des processus continus, la source de carbone étant continuellement fournie à travers l'écoulement de gaz (Wang, 05; Chen, 07; Yasuda, 09). Ainsi, dans cette partie, nous allons plus particulièrement étudier le rôle joué par de nombreux paramètres au cours de la CCVD et essayer de trouver une solution permettant d'éviter l'empoisonnement du catalyseur qui est un problème majeur dans le cas des processus en continu.

### I. Synthèse par CVD à catalyseur flottant

Un des avantages de la technique CVD est de permettre la *mise en forme macroscopique in-situ* des NTCs (Andrews, 99; Amadou, 06; Lamura, 07; De Volder, 10; Nguyen, 11). La technique CVD à catalyseur flottant (FCCVD) comme nous l'avons vu dans le premier chapitre est une des méthodes assez couramment utilisée pour synthétiser les NTCs pour son rendement élevé (Cheol, 99; Rohmund, 00; Colomer, 00; Ago, 01; Zeng, 02; Pinault, 04; Lupo, 05; Wang, 05; Shanov, 06; Liu, 08; Schnitzler, 08; Li, 11). C'est une approche utilisant un apport continu du catalyseur et donc favorable

à la croissance de tapis de NTs alignés (verticalement et horizontalement) (Cheng, 98; Musso, 05; Mahanandia, 08), appropriée si l'on veut élaborer des matériaux volumineux et surtout plus facile à mettre en œuvre par rapport aux techniques utilisant un catalyseur « pré-déposé » (Wei, 01; Yao, 04; Christen, 04; Mi, 07; Pisana, 07; Pakdee, 07); ce qui exige des procédures de « pré-synthèse » (Cui, 03; Maiyalagan, 05).

Des investigations supplémentaires sont cependant nécessaires pour l'amélioration du taux de croissance des NTCs (amélioration du rendement) et aussi pour réduire autant que possible la quantité de carbone amorphe (augmentation du taux de pureté). D'après plusieurs études, décrites dans la littérature, une des solutions consiste à utiliser un oxydant, tel que  $H_2O$  (Hata, 04; Futaba, 06; Pint, 08; Amama, 08; Hasegawa, 11),  $O_2$  (Cao, 01; Zhang, 05),  $CO_2$ ,  $CH_3CH_2OH$  (Lyu, 03; Ortega-Cervantez, 05; Yu, 06; Qi, 06; Li, 07; Botello-Méndez, 08; Zhang, 10), qui est ajouté au milieu réactionnel. L'influence de l'alcool, sur l'ensemble du processus de croissance des NTCs, a jusqu'alors été très peu étudiée.

Parmi les paramètres expérimentaux les plus influents sur la croissance des tapis de MWNTs que nous avons étudiés au cours de cette étude, on peut notamment citer :

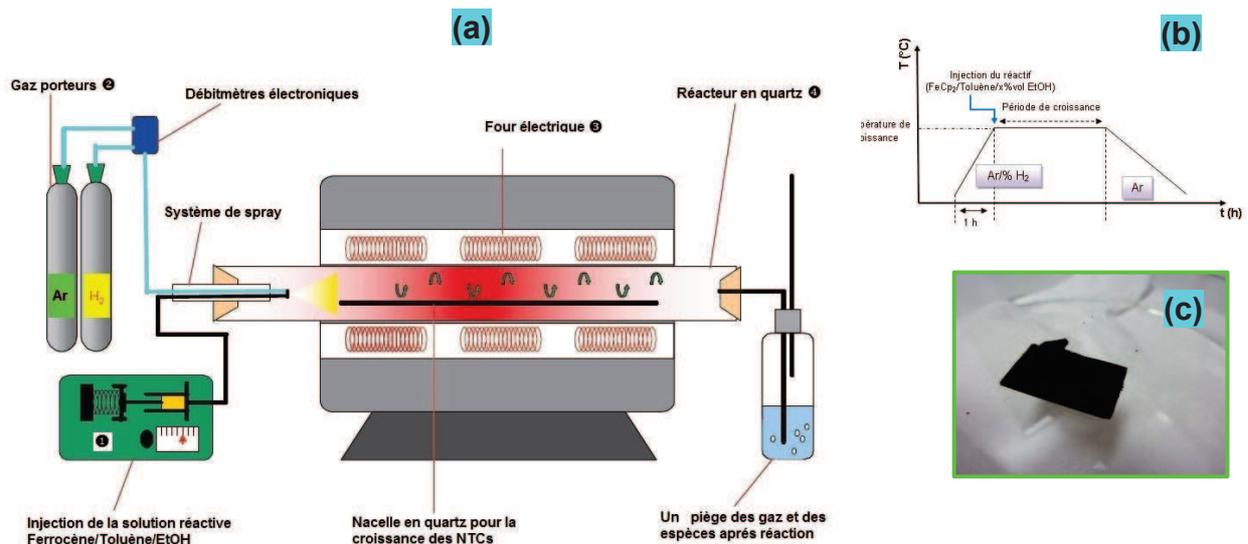
1. Quel est l'effet de la cristallinité du substrat sur la densité de la nucléation et en fonction de l'environnement gazeux ?
2. Quel est l'espèce active qui provoque la nucléation mais aussi qui empêche l'empoisonnement du catalyseur ?
3. Quelle est l'influence de la température de réaction sur les propriétés des VA-MWNTs ?

### *I-1. Procédure expérimentale – Outils employés*

#### *I.1.1. Réacteur CVD à catalyseur flottant (Floated-CCVD)*

Le dispositif expérimental est constitué d'un tube en quartz en position horizontale avec une entrée spécifique pour l'injection du réactif constituant les précurseurs et d'un four électrique à trois zones de températures, auxquels s'ajoutent des débitmètres employés comme contrôleurs de débit de gaz ( $H_2$ , Ar) et des thermocouples « K » régulant la température des diverses zones des fours. La **figure III.1** représente le schéma du système expérimental typique utilisé pour cette étude accompagné par un diagramme schématique du cycle de croissance de films de MWNTs (**Fig. III.1 b**) suivi dans cette étude sous pression atmosphérique.

## Chapitre III: Synthèse et "macronisation" des NTCs par FCCVD



**Figure. III.1:** <sup>(a)</sup> Schéma du dispositif FCCVD assisté à l'EtOH. <sup>(b)</sup> Diagramme schématique de prétraitement et de croissance des VA-MWNTs dans un réacteur en quartz. <sup>(c)</sup> Photos du substrat en SiO<sub>2</sub>/Si après croissance d'un tapis de NTCs.

Le montage de ce système est relativement proche de celui utilisé classiquement en CVD ; il ne nécessite en plus que l'utilisation d'un moyen de pulvérisation du mélange réactif par un gaz inerte vecteur tel qu'une buse d'injection par aspiration, un bain à ultrason, une pompe HPLC liquide avec une zone de vaporisation, ... (Singh, 03; Khatri, 09; Khatri, 10). Des études ont ainsi indiqué que la méthode d'introduction du catalyseur peut avoir un effet sur la nature des produits carbonés après synthèse. Notre système à catalyseur consiste en une unité d'injection (seringue et pousse seringue ①), une unité de gaz porteur (Ar ② avec vitesse élevée), une unité de chauffage (four à trois zones ③ de 20 cm environ chacune) et une unité de réaction (réacteur en quartz ④). Afin d'éviter la condensation de la vapeur, avant le processus de la pyrolyse, la distance maintenue pour toutes les expériences entre l'injecteur et le réacteur (c.à.d. zone de préchauffage supérieur à 400°C permettant la vaporisation de la solution injectée) est minimisée.

De plus, des études expérimentales dans la littérature ont montré que, encore sous les mêmes conditions de croissance, les NTCs obtenus montrent usuellement des alignements différents dépendant du processus historique du réacteur utilisé. Un réacteur très propre, qui est un tube en quartz, produit souvent des tapis de NTCs médiocrement alignés ou souvent des tapis sans alignement (Liu, 07). Après plusieurs cycles de croissance, le tube en quartz devient opaque; ceci est dû aux quelques matériaux noirs déposés sur les parois intérieures du réacteur. Par conséquent, on a pu confirmer à travers une série importante d'expériences que

## Chapitre III: Synthèse et "macronisation" des NTCs par FCCVD

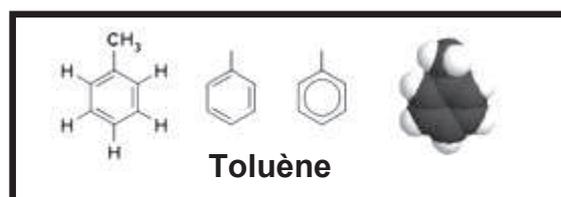
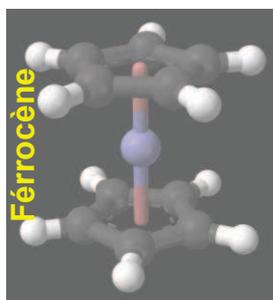
le dépôt du carbone sur les parois du réacteur a une influence sur la qualité d'alignement des tapis obtenus. De ce fait, après chaque expérience, notre réacteur est nettoyé et de plus après quelques synthèses successives il est chauffé sous air à une température d'environ 800°C pendant 2 heures afin de brûler tout carbone résiduel.

### I.1.2. Préparation du catalyseur

Parmi les supports, les plus souvent utilisés sont des plaques en Silicium (monocristal, Siltronix, Si<sub>100</sub>, 525 µm) recouvertes d'une couche mince naturelle d'oxyde de silicium de 50 nm d'épaisseur et des plaques en Saphir (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - type R - Crystal, polies d'un côté, [1-102]) et ayant une surface de l'ordre de 200 - 300 mm<sup>2</sup>. Les supports ont été nettoyés par ultrasons dans des bains d'acétone puis d'éthanol successivement pendant 15 min avant chaque synthèse. Dans le cas des substrats en Si, ces derniers sont portés systématiquement à 800°C sous air pendant deux heures afin de générer sur leur surface une couche de SiO<sub>2</sub> homogène de 100 nm d'épaisseur afin d'éviter toute réaction entre le silicium et les métaux utilisés en tant que catalyseurs (Zhang, 00; Simmons, 06; Son, 08).

D'après la littérature, le premier problème à résoudre a été la vaporisation du ferrocène. Ce dernier a été choisi grâce à quelques avantages pour la synthèse des NTCs à savoir la volatilisation, la dissolution facile dans le toluène, la stabilisation thermique élevée, l'accessibilité facile, la

moindre toxicité et le faible coût. En effet, le ferrocène à température ambiante est de couleur orange sous forme



solide et est soluble dans plusieurs solvants dont le toluène (comme solvant peu polaire); une vue éclatée du ferrocène et du toluène est représentée sur l'image ci-contre.

Les synthèses des VA-NTCs ont été principalement réalisées par pyrolyse d'une solution de ferrocène dans du toluène; le ferrocène étant la source de catalyseur à base de Fe et le toluène la source de carbone. Le ferrocène ((Fe(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, - FeCp<sub>2</sub>) est souvent utilisé dans ce type de synthèse car il est très soluble dans le toluène (C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>); il présente une stabilité thermique relativement élevée (400°C) et de plus il est relativement facilement accessible et d'un coût très modéré. De plus, ce catalyseur contient un précurseur organique qui agit également comme source de carbone additionnelle; en effet il se décompose en Fe métallique, en hydrogène et en hydrocarbures selon la réaction : Fe(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> → Fe + H<sub>2</sub> + CH<sub>4</sub> + C<sub>5</sub>H<sub>6</sub> + ...

## Chapitre III: Synthèse et "macronisation" des NTCs par FCCVD

(Andrews, 99; Chaisitsak, 07; Liu, 08). Le choix de toluène quant à lui résulte de nombreuses études antérieures qui ont montré qu'il conduit à l'obtention de NTCs avec des rendements élevés par rapport à d'autres hydrocarbures aromatiques tels que le benzène et le xylène (Kichambare, 02; Yang, 03). Les quantités typiquement utilisées dans notre étude sont les suivantes : ~ 0,6 g de ferrocène (pour avoir ~ 2,5 wt.% de Fe) dissoute dans le toluène (~ 30 mL) pour une densité de 20 g/L, solution ensuite introduite dans le dispositif permettant l'injection.

Lors de la synthèse, selon le flux de gaz porteur, le catalyseur a tendance à se vaporiser pour se condenser à nouveau à l'entrée (passage lent des réactifs) ou à la sortie (passage trop rapide des réactifs) du réacteur dans les zones froides; cela a pour conséquence de diminuer l'efficacité de la synthèse suite à l'appauvrissement du mélange réactionnel en catalyseur. C'est la raison pour laquelle de nombreuses études ont été faites pour trouver le bon rapport ferrocène/toluène ainsi que le bon débit du mélange afin que le catalyseur soit principalement décomposé dans la zone réactionnelle qui est la zone la plus chaude du réacteur.

### I.1.3. Synthèse

Le substrat est déposé sur une barquette en quartz adaptée placée dans la zone isotherme chauffée du four (milieu du four à trois zones). Le réacteur est tout d'abord purgé en présence d'un gaz inerte "Ar" pendant 30 min afin d'assurer la pureté du gaz atmosphérique dans la chambre. Ensuite, la température est augmentée progressivement selon une rampe bien déterminée toujours sous flux d'Ar (avec ou sans % H<sub>2</sub>). Puis, dès la température finale atteinte le mélange réactif (avec ou sans EtOH) est introduit simultanément à l'aide d'une seringue (par un pousse seringue opérant à une vitesse d'injection de 20 mL/h soit 0,33 mL/min (Chaisitsak, 07; Andrews, 99)). Les gouttelettes sont ainsi vaporisées dans la zone de préchauffage puis le mélange est transporté par le gaz vecteur jusqu'au substrat sous un flux relativement important (typiquement 1,5 L/min). Après consommation complète des 20 mL de cette solution, c.à.d. la durée fixée de la synthèse (généralement 1h), la chambre réactionnelle est refroidie à la température ambiante toujours en présence du gaz vecteur inerte.

Liu et al (Liu, 02) ont étudié l'influence de la vitesse d'injection de la solution (0,1 - 2,7 mL/min) avec un flux de gaz vecteur de 150 mL/min à 900°C; ils ont rapporté qu'une vitesse d'injection plus élevée conduisait à des rendements plus faibles. Nous avons donc vu que le flux du gaz porteur, la vitesse d'injection et que la concentration en ferrocène pouvaient nettement influencer sur les résultats et c'est la raison pour laquelle nous avons fait en sorte que la quantité de fer déposée au cours de nos expériences soit la plus constante possible. D'autre

part, des études antérieures <sup>(Reza, 10)</sup> ont montré que selon la quantité de toluène dans la phase gazeuse la concentration en carbone sera différente; ce qui bien sûr va influencer le rendement en NTCs. Mais aussi une désactivation du catalyseur, due à l'encapsulation des particules, peut apparaître. Aussi, nous nous sommes appuyés sur une équation mentionnée dans la référence <sup>(Reza, 10)</sup> afin que la concentration de carbone dans la phase gazeuse, dans toutes nos conditions expérimentales standard, soit de plus de 14 mL/m<sup>3</sup> (STP).

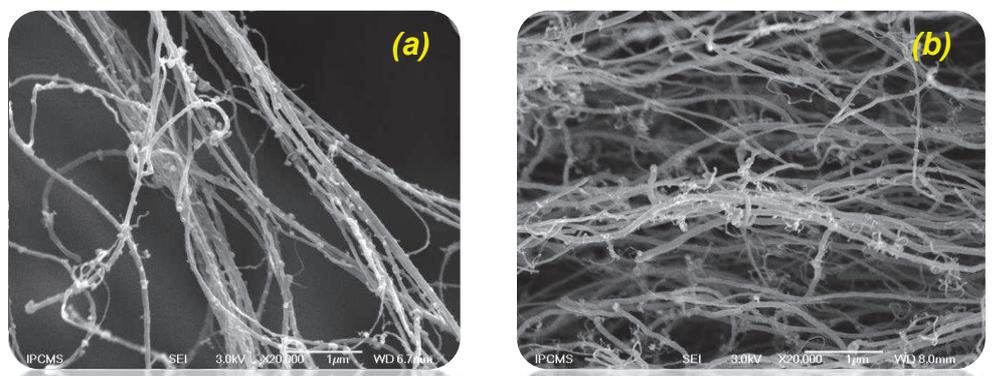
En fin, comme on peut le constater sur la **figure III.1 c**, on obtient des tapis de nanotubes de carbone faciles à séparer du substrat. Signalons également qu'un dépôt de carbone s'effectue quasiment systématiquement sur les parois du réacteur (à 30 cm de l'extrémité coté injection) : rappelons que ce dernier est également en quartz, support idéal à ce type de synthèse.

Finalement, le volume de chaque tapis réalisé a été obtenu en multipliant la hauteur des tapis par la surface du substrat. Aussi, par la suite, la densité volumique ou massique a été calculée en divisant la masse de carbone déposée ( $m_{ap} - m_{av}$ )<sup>1</sup> sur, respectivement, le volume calculé ou la surface correspondante.

### I.1.4. Purification chimique des tapis bruts

Après synthèse, les tapis de NTCs ont été trempés dans 20 mL d'eau régale (HCl: HNO<sub>3</sub> = 1:3) à 50°C et 100°C sous agitation pendant 1 h et 3h, respectivement. La couleur de la solution d'acide change avec la durée du processus de purification du jaune à l'orange suite à la dissolution des particules catalytiques d'oxyde de Fe produites pendant la synthèse.

Ensuite, l'échantillon est lavé avec de l'eau distillée plusieurs fois jusqu'à l'obtention d'un pH neutre et séché à la température ambiante pendant 24 h puis à 100°C pendant 2 h. La **figure III.2** montre clairement les nanoparticules de catalyseur présentes juste après la synthèse des nanotubes (état brut - a) et leur élimination après un traitement chimique (état purifié - b).



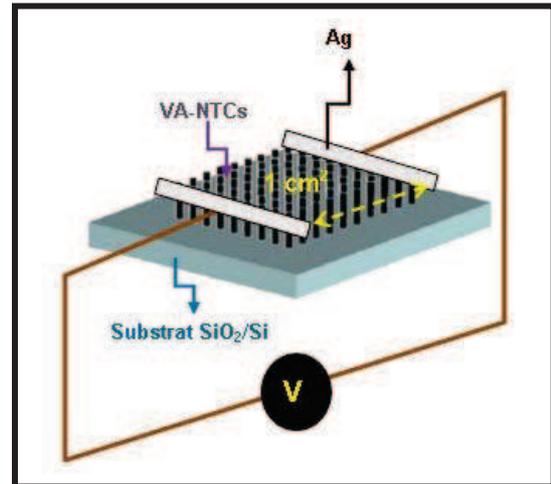
**Figure. III.2:** Photos FE-MEB des tapis de NTCs <sup>(a)</sup> avant et <sup>(b)</sup> après lavage.

<sup>1</sup>  $m_{ap}$  et  $m_{av}$ : respectivement, masse du substrat après et avant la croissance des films de NTCs.

### I.1.5. Mesure de conductivité électrique

Les mesures de conductivités électriques ont été déterminées par une mesure de deux contacts, contacts assurés par de la laque d'argent. Le montage réalisé est illustré dans la **figure III.3** et la taille de l'échantillon est typiquement de  $1 \text{ cm}^2$ .

**Figure. III.3:** Montage utilisé pour la mesure de la conductivité électrique.



### I-2. Conditions expérimentales de FCCVD suivies dans cette étude

Comme nous l'avons vu dans la première partie de ce chapitre, la qualité et la quantité des tapis de NTCs vont dépendre de nombreux facteurs expérimentaux et à ce titre, nous avons réalisé 5 séries d'expériences au cours desquelles nous avons étudié :

- (1) Effet de la nature du substrat et sa cristallinité : quartz ( $\text{Si}/\text{SiO}_2$ ), saphir et alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).
- (2) Effet de la durée de synthèse : de 5 à 120 min, à  $870^\circ\text{C}$ .
- (3) Effet de l'addition d'EtOH dans le toluène : de 0 à 45 vol.%.
- (4) Effet de la présence d'un gaz réducteur ( $\text{H}_2$ ) dans l'environnement réactionnel : 0 et 45 vol.% avec et sans EtOH à  $870^\circ\text{C}$  pendant 60 min.
- (5) Effet de la température de croissance de AFCCVD :  $870^\circ\text{C}$ ,  $920^\circ\text{C}$  et  $970^\circ\text{C}$  pendant 60 min avec différentes quantités d'EtOH.

## II. Synthèse des VA-MWNTs par FCCVD: Système Ferrocène/Toluène (réaction standard)

L'alignement de NTCs de haute densité, selon une direction requise, est sous investigation pour une large gamme d'applications en nanotechnologie telles que les nano-dispositifs de haute performance, les dispositifs de stockage d'énergie, ... (Mamalis, 04; Paradise, 07; Chen, 10). Néanmoins, un effort de recherche est nécessaire pour contrôler leur position et leur direction sur des surfaces spécifiques ainsi que leurs combinaisons avec différents substrats pour des applications particulières. Deux catégories de techniques d'alignement peuvent être

distinguées à partir de la croissance des tubes le long d'une direction donnée : soit horizontale ou selon la cristallinité du substrat ou alors sur sa normale (Tu, 02; Mauron, 02; Huang, 04; Chen, 05; Mominuzzaman, 08; Lakoubovskii, 09). Toutefois, il est important de comprendre leur germination et leur processus de croissance et, dans certaines applications, de trouver les moyens de contrôler directement leur synthèse dans des configurations désirées. Les interactions "NTC-NTC" ou "NTC-substrat", en plus de l'arrangement et de l'activité des sites catalytiques, déterminent si les NTCs se développent, dans une configuration isolée, emmêlée ou alignée. En outre, il a été proposé que l'angle chiral des NTCs alignés dépende des plans cristallins du saphir; ce qui suggère la forte influence des arrangements atomiques de la surface du saphir non seulement sur la direction de la croissance mais aussi sur leur chiralité (Zhang, 00; Hongo, 02; Han, 05; Ago, 06; Imamoto, 07; Ago, 07; Ishigami, 08; Ohno, 08; Ago, 08; Ago, 09; Ago, 10; Ago, 11).

Avec une densité de catalyseur et un taux de croissance de NTC plus élevés, un mode de croissance "VA" (alignement vertical) est typiquement favorable. Il permet aux NTCs de s'auto-orienter perpendiculairement à la surface du substrat en raison de l'encombrement initial et continue pour croître vers le haut dans cette direction (Yamada, 06; Zhang, 06; Signore, 08). De plus, contrairement aux différentes méthodes de synthèse antérieures, la FCCVD est prometteuse pour la nucléation in-situ et les étapes de croissance en une seule étape mais aussi très polyvalente pour une production à grande échelle des NTCs sélectifs (Kamalakaran, 00; Huang, 03; Kumar, 10).

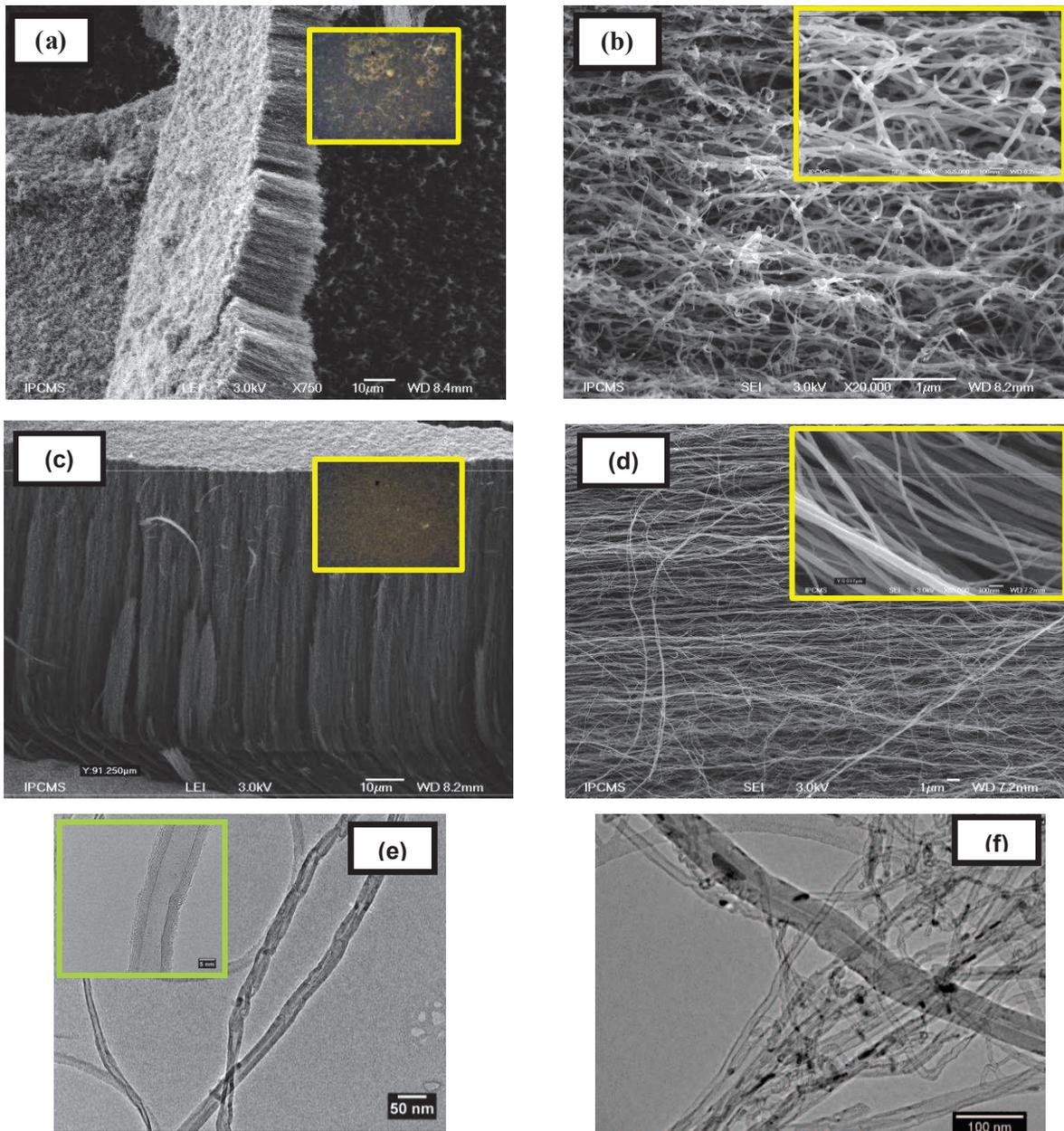
Dans cette partie, nous montrons une étude comparative sur la croissance et la morphologie des MWNTs macroscopiques obtenus par FCCVD. Nous nous intéresserons dans un premier temps à étudier le rôle de la cristallinité du substrat (plaques en saphir et en silicium), de la durée de croissance sur l'alignement des MWNTs et la sélectivité cristalline. De plus, nous présenterons également l'effet de la présence d'H<sub>2</sub> dans le flux d'Ar à diverses concentrations (0 à 45 vol%) sur la microstructure ainsi que la densité des tapis.

### *II-1. Influence de la cristallinité du substrat (Si/SiO<sub>2</sub>, quartz, saphir)*

L'organisation des NTCs dans des arrangements alignés horizontalement et verticalement sur des surfaces, qui continue d'être un défi majeur dans la production contrôlée de NTCs macroscopiquement, s'est beaucoup développée par le développement des flux directionnels ou champ de substrat (Mi, 05; Maret, 07; Maret, 08; Lakoubovskii, 09). En effet, la forme et la direction de croissance des films de NTCs sont fortement dépendants de la morphologie de la surface du substrat. De plus, l'orientation cristallographique d'une nanoparticule catalytique peut être cruciale pour la croissance des NTCs; en conséquence, les interactions entre le

## Chapitre III: Synthèse et "macronisation" des NTCs par FCCVD

catalyseur et le support sont essentielles depuis qu'elles peuvent affecter la structure électronique des nanoparticules et leur morphologie ainsi qu'à leur tour leurs propriétés catalytiques. Ces interactions "catalyseur-support" doivent également être fortes pour assurer une bonne dispersion d'un catalyseur (Ago, 04).



**Figure. III.4:** Micrographies MEB (substrat incliné) et MET des tapis de VA-MWNTs synthétisés en présence du mélange  $FeCp_2$ -toluène et  $H_2$  (7 vol.%) à  $870^\circ C$  pendant 1 h: (a, b, e) sur Si/SiO<sub>2</sub> et (c, d, f) sur saphir; les deux images encadrées (figure a et c) ont été obtenues par micrographie optique prise perpendiculairement au tapis.

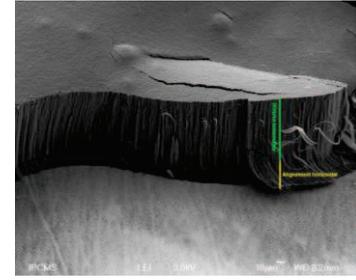
La **figure III.4** illustre par MEB et par MET des tapis de MWNTs synthétisés sur deux différents substrats, tapis dont les alignements diffèrent quelque peu. Ces figures ont été prises à un angle incliné et l'encadré représente une vue perpendiculaire au substrat. Une combinaison d'alignement horizontal et vertical sur des plaques monocristallines de saphir de type R a été synthétisée à 870°C par la technique FCCVD (**c, d**). D'autre part, en utilisant des substrats en silice amorphe (de même pour les parois du réacteur en quartz), les MWNTs sont principalement orientés perpendiculairement au substrat (**a, b**). De plus, un alignement moins dense avec des branchements aléatoires secondaires sur la surface des tubes peut être clairement observé contrairement à celui obtenu sur des substrats cristallins sur lesquels la densité des MWNTs est nettement plus élevée. Les rendements bruts (avant purification à l'acide) sont relativement proches, à savoir entre 85 et 90 % (voir le **tableau III.1**).

L'observation MEB à un grossissement faible indique que les tapis des NTs obtenus sur Si/SiO<sub>2</sub> sont relativement minces avec une épaisseur moyenne d'environ 20 µm (**Fig. III.4 a**). A plus fort grossissement, on relève une certaine anisotropie dans l'alignement des MWNTs qui ont un diamètre extérieur moyen centré au autour de 40 nm (**Fig. III.4 b-e**). Pour les NTs obtenus sur saphir, la micrographie MEB (**Fig. III.4 c**) montre une épaisseur moyenne de l'ordre de 90 µm et un diamètre moyen de 20 nm d'une majorité de nanotubes (~ 90 %) avec la présence de quelques nanotubes de plus de 50 nm (**Fig. III.4 d-f**). Les valeurs sont rassemblées dans le **tableau III.1** et à priori le rôle du support et de sa cristallinité ont une grande importance sur la vitesse de croissance de ces tapis de nanotubes. Nous étudierons dans le paragraphe suivant le rôle de la présence de l'hydrogène dans le milieu réactionnel. La **figure III.4** indique également l'absence de nanoparticules de carbone dans l'échantillon; ce qui confirme la sélectivité élevée de la méthode de synthèse

Cette micrographie ci contre indique également la présence d'une croissance latérale assez ponctuelle de NTCs qui pourrait provenir du dépôt de quelques particules de catalyseurs sur les parois de certains nanotubes, ce qui n'est pas surprenant compte tenu du fait de l'injection continue du ferrocène pendant toute la réaction. Ces particules agissent comme des sites de nucléation supplémentaires pour la croissance d'autres NTCs.

Dans la littérature, beaucoup d'études montrent que les NTCs sont toujours orientés selon certains axes cristallographiques du saphir et par conséquent leur direction de croissance est programmée par la structure de sa surface appelée "croissance programmée par arrangement atomique" (Han, 05). Par conséquent, l'alignement horizontal au cours de la première phase de la croissance sur ce type de substrat a été expliqué par l'interaction entre les FWNTs (par le biais de forces de Van der Waals) et la surface cristalline du saphir (par

l'intermédiaire de ses plans monocristallins (Ago, 10; Jeong, 11). Par ailleurs, des calculs ont également démontré que ce type de substrat ordonné possédait une énergie de surface très élevée de  $2,14 \text{ J/m}^2$  (Ishigami, 08). Nos résultats sont tout à fait en accord avec ces observations dans le cas du saphir où une croissance verticale succède à une croissance horizontale alors que dans le cas du support amorphe, seule une croissance verticale est observée (avec cependant un alignement plus aléatoire).



### II-2. Influence du rapport $H_2/Ar$ (taux $H_2$ )

Le rôle de la présence d'hydrogène au cours de la synthèse de NTCs par CCVD a été étudié à maintes reprises dans le cas d'un catalyseur "pré-déposé" et il est admis que son effet est double : d'une part, il peut jouer un rôle primordial dans le contrôle du diamètre des NTCs via la taille des particules nanométriques du catalyseur (Zhang, 05; Wasel, 07; Kim, 10; Maret, 10; Wang, 11; Raney, 11) et d'autre part, il contribue à éviter la formation du carbone amorphe (Maret, 07; Ago, 08). Dans le cas du catalyseur flottant, il y a eu de nombreuses études pour comprendre le rôle de la composition du gaz réactif sur la qualité de la synthèse (Ferrari, 00; Li, 01; Ago, 07; Pisana, 07; Yoshihara, 09) alors qu'aucune analyse systématique de l'effet de  $H_2$  dans le gaz réactif n'a été à ce jour effectuée.

Les synthèses ont été réalisées, sous flux d'Ar maintenu toujours à 1,5 L/min, avec différentes quantités d' $H_2$  variant de 0 à 450 mL/min par incrément de 50 mL/min (correspondant à des concentrations de 0 à 45 vol.% du flux total dans certains cas) : les résultats et les caractéristiques des tapis de NTCs sont rassemblés dans le **tableau III.1**.

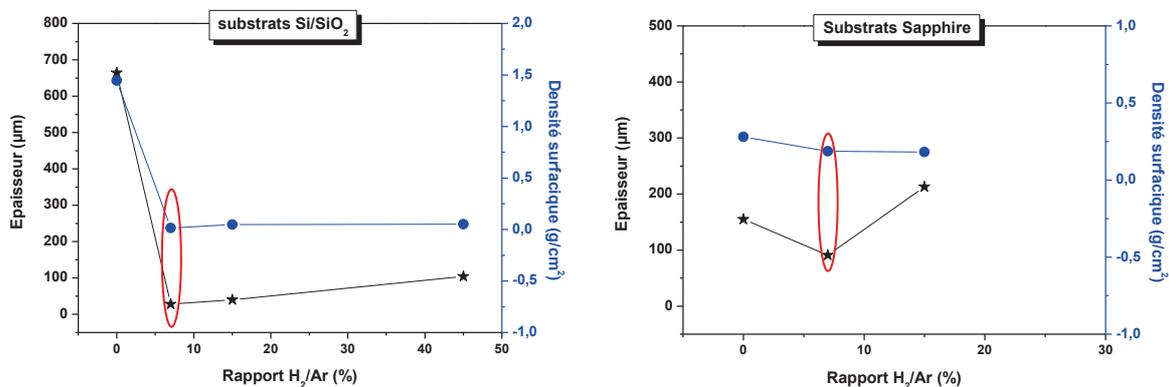
Le fait le plus marquant concerne la synthèse de MWNTs en absence d'hydrogène sur le support à base de silice au cours de laquelle un film de plus de 0.5 mm est obtenu soit une densité très importante. La densité volumique moyenne des échantillons obtenus dans de telles conditions est de  $0,267 \text{ g/cm}^3$ ; ce qui est très proche des résultats obtenus dans la référence (Botello-Méndez, 08) où cette densité est de  $0,229 \text{ g/cm}^3$ . L'introduction d'hydrogène (même en faible quantité) réduit de manière drastique une telle production éliminant très certainement une grande partie du carbone "désorganisé" mais aussi comme et nous l'avons déjà vu provoque une diminution de la taille des NTCs (qui passent en majorité de 40 à 20 nm) consécutivement à la diminution de la taille du catalyseur.

## Chapitre III: Synthèse et "macronisation" des NTCs par FCCVD

**Tableau. III.1:** Dépendance du rapport  $H_2/Ar$  et de la cristallinité du substrat sur les résultats significatifs obtenus à l'état brut par la synthèse FCCVD.

Substrat	$H_2/Ar$ (%)	Rdt-brut ATG (%)	$\rho_s^{(a)} 10^{-2}$ ( $g/cm^2$ )	$\rho_v^{(b)}$ ( $g/m^3$ )	$\Phi$ (nm)	Épaisseur ( $\mu m$ )
Si/SiO <sub>2</sub>	0	97	1.446	0.27	40-60	542
	7	89	0.014	0.07	20-40	22
	15	83	0.048	0.27	23-65	18
R-Saphir	0	78	0.280	0.18	17-30	155
	7	79	0.187	0.04	17-70	91
	15	76	0.182	0.09	13-55	213

(a) et (b) : Densité surfacique (volumique) des NTCs déposés à partir de la masse déposée par la surface (le volume) du substrat.

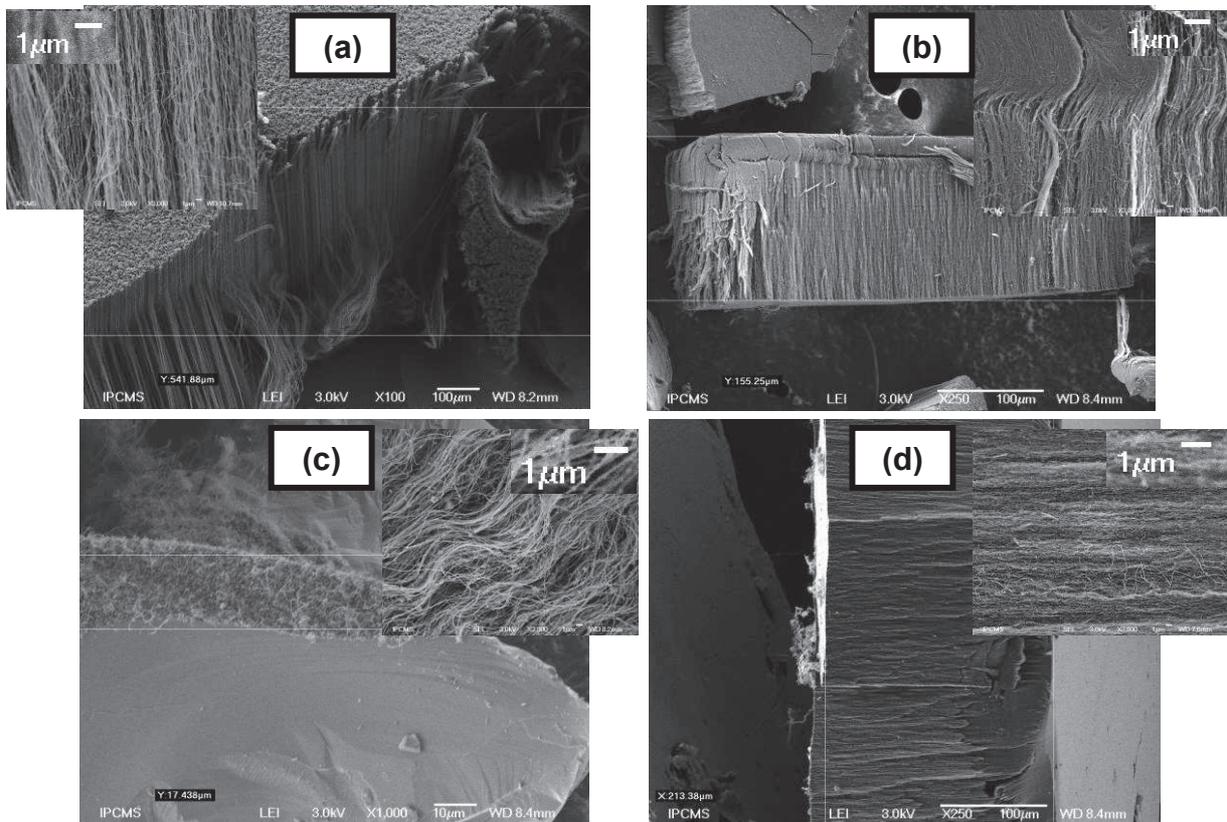


**Figure. III.5:** Influence de la concentration de  $H_2$  sur l'épaisseur ainsi que sur la masse déposée par unité de surface.

L'effet est beaucoup moins marqué dans le cas du saphir, les résultats devant cependant être confirmés. En tous les cas, la présence d'hydrogène dans ce cas n'a que très peu d'influence sur le diamètre des tubes qui reste centré autour de 15 nm et qui sont donc relativement fins : la présence d'hydrogène n'a que peu d'influence sur la taille du catalyseur qui est déjà fortement ancré sur les plans monocristallins du saphir comme précédemment décrit.

La **figure III.5** représente bien les brusques variations de l'épaisseur et par conséquent de la densité surfacique des films obtenus avec ou sans la présence d'hydrogène dans le réactif. Il faut également noter que la densité apparente des MWNTs obtenus, quel que soit le mélange réactionnel, est toujours plus importante dans le cas des nanotubes obtenus sur SiO<sub>2</sub>/Si : cette observation est en accord avec les diamètres moyens de ces MWNTs qui sont plus importants qu'avec les supports en saphir et il devrait ainsi en résulter une plus grande surface spécifique comme nous le verrons plus tard. Les photos représentées dans la **figure III.6** illustrent ainsi les tapis de MWNTs obtenus sur le support SiO<sub>2</sub>/Si (a et c : sans et avec

H<sub>2</sub> respectivement) et sur le support saphir (b et d) : on peut ainsi apprécier la verticalité des films obtenus avec le saphir et l'alignement presque parfait des tubes.

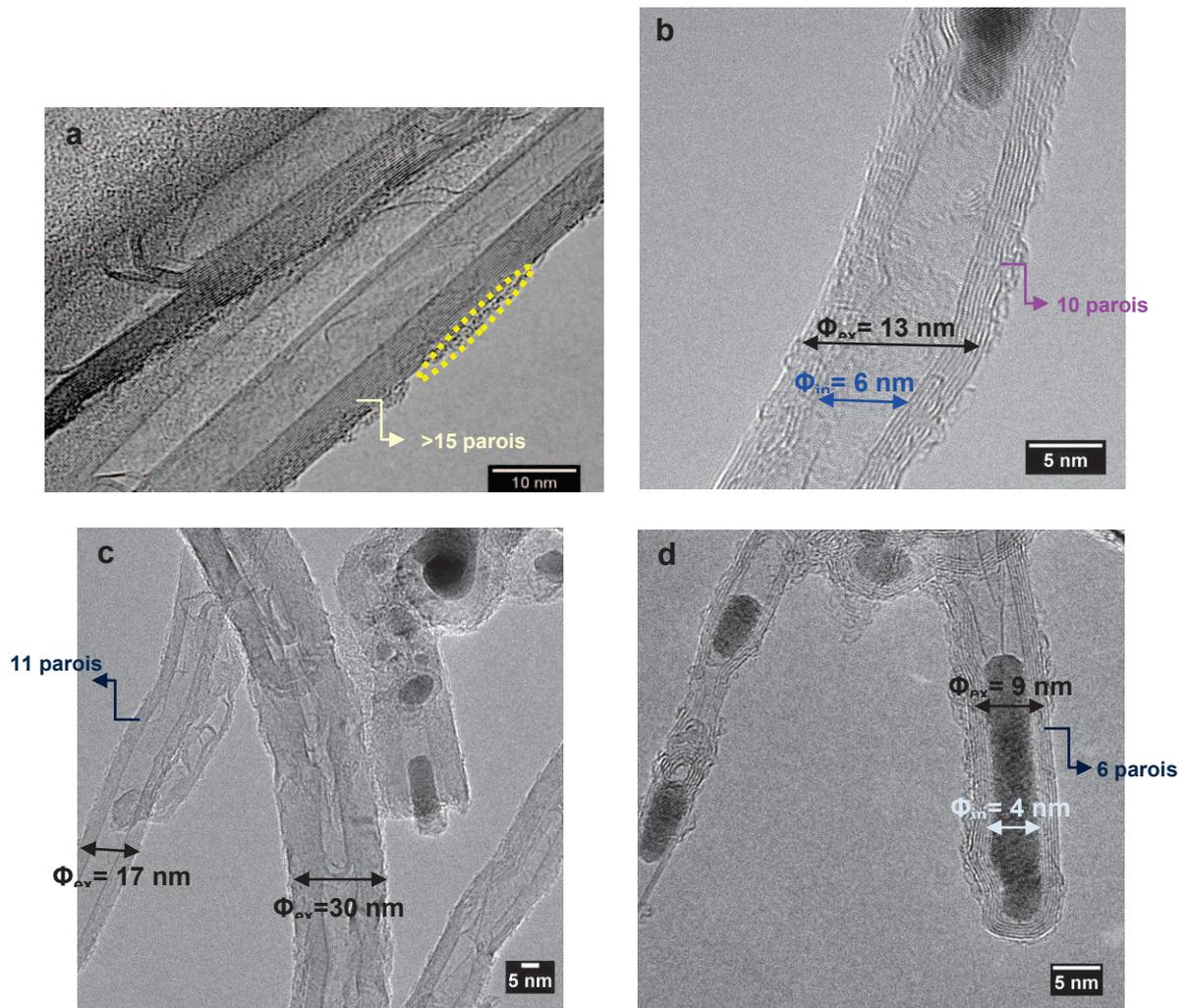


**Figure. III. 6:** Micrographes MEB des FWNTs alignés en fonction du pourcentage de H<sub>2</sub> dans l'Ar pour les deux cas Si/SiO<sub>2</sub> (gauche) et saphir (droite): 0 % (a, b) et 15 % (c, d).

Les images obtenues par MET (**Fig. III.7**) ont été mises à titre indicatif car elles ne peuvent pas être représentatives mais les diamètres moyens ont été obtenus à partir de mesure statistiques à partir de cette technique. Les photos montrent néanmoins la diminution du diamètre moyen des MWNTs sans et en présence d'hydrogène pour le SiO<sub>2</sub>/Si (a et b) et le saphir (c et d). Nous verrons ultérieurement que la présence d'hydrogène a pour tendance de nettement augmenter la quantité de fer que l'on distingue bien encapsulé sur ces photos.

Egalement, l'espacement inter-plan des NTs est déterminé pour être d'environ 0,31 nm et 0,35 nm, respectivement, dans SiO<sub>2</sub> et saphir.

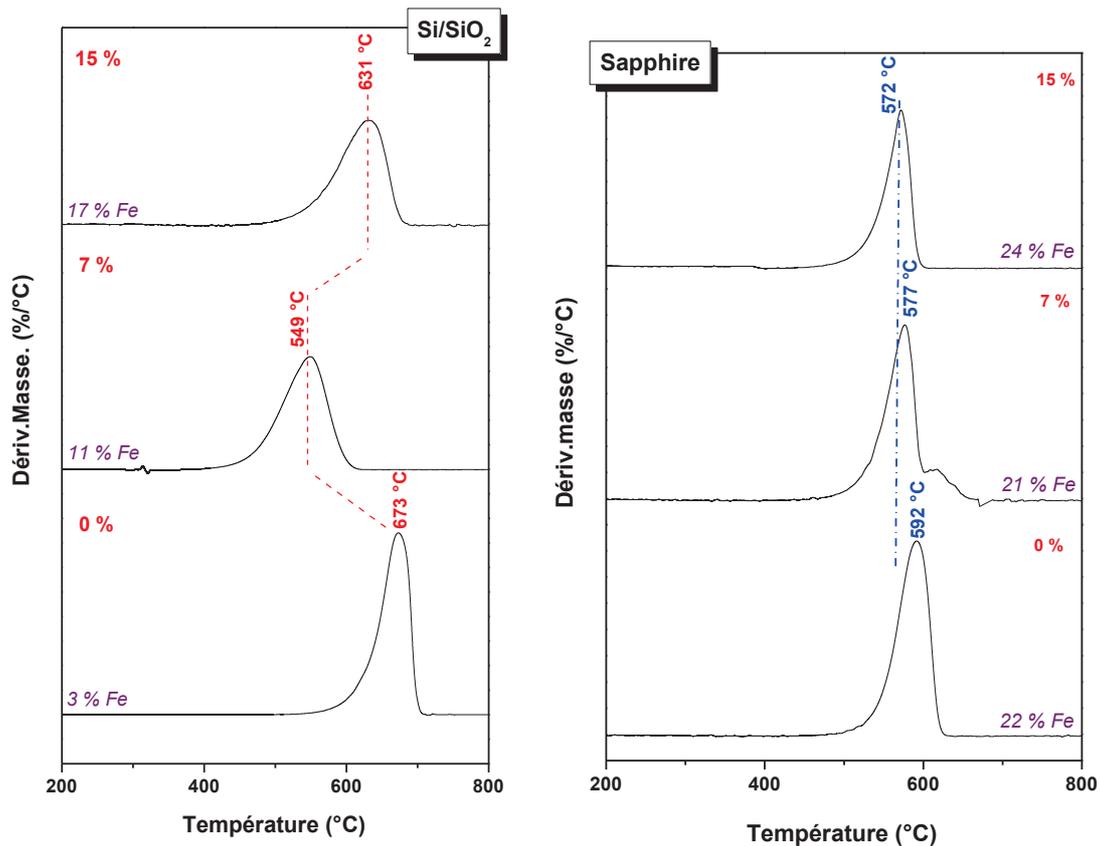
De plus, comme déjà observé dans des études précédentes sur des systèmes à base de catalyseurs flottants et utilisant d'autres additifs qu'H<sub>2</sub> (Li, 04; Lupo, 05) aussi bien que dans des systèmes PECVD, il apparaît que, quel que soit la concentration d'hydrogène et le support utilisé, le diamètre des MWNTs interne ne varie que très peu.



**Figure. III.7:** Micrographe MET des MWNTs alignés bruts, en fonction du pourcentage d' $H_2$  dans l' $Ar$ , déposés sur des substrats en  $Si/SiO_2$  (haut) et en saphir (bas): (a, c) 0 % et (b, d) 15 %.

D'un point de vue surface spécifique, elle va d'une part dépendre du diamètre externe des MWNTs mais aussi beaucoup du canal interne si ce dernier est ouvert; ce qui est souvent difficile à estimer statistiquement surtout qu'il est souvent bouché par les particules de fer. Les valeurs nous donnent des valeurs proches de  $55 m^2/g$  et  $65 m^2/g$ , respectivement pour le cas de  $SiO_2/Si$  et celui du saphir en accord avec les prévisions citées auparavant.

La **figure III.8** représente la dérivée de l'ATG, réalisée en présence d'air, des échantillons non lavés à l'acide. Dans le cas du saphir (droite), la température de combustion ne varie que très peu et tend à diminuer avec la concentration en hydrogène dans le réactif : ceci est en accord avec le taux de fer qui est très important mais quasiment stable alors que le diamètre des tubes tend à diminuer avec les quantités d'hydrogène utilisées.

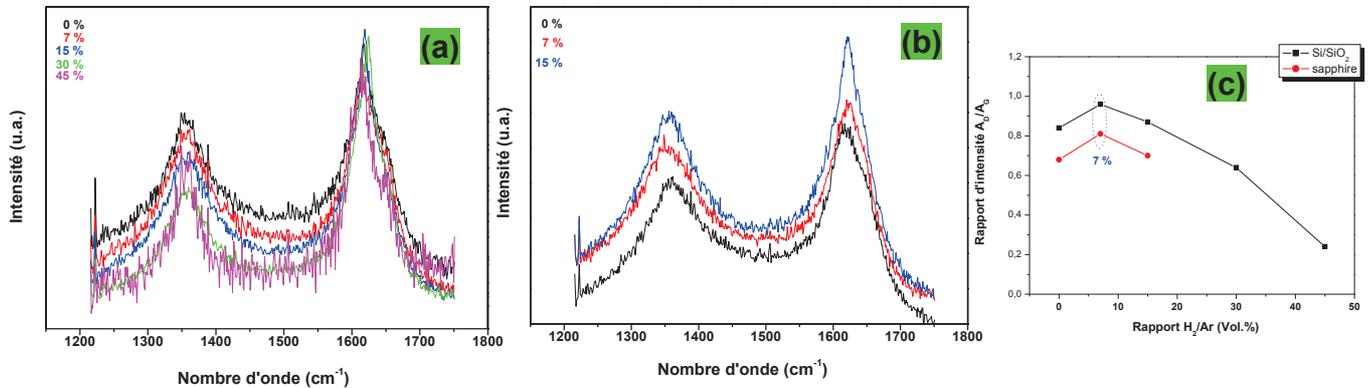


**Figure. III.8:** Rôle de la présence de l'hydrogène au cours de la synthèse des tapis de MWNTs sur leur température de combustion (courbes dérivées des ATG effectuées en présence d'air). À gauche : support en SiO<sub>2</sub>/Si et à droite en saphir.

La température de combustion dans le cas du support SiO<sub>2</sub>/Si en absence d'hydrogène est quant à elle nettement supérieure : cela s'explique d'une part par la dimension des MWNTs qui est plus grande mais surtout par le très faible taux de fer que nous avons déjà décrit; c'est un très bon catalyseur d'oxydation. Avec 7 % d'H<sub>2</sub>, on voit que le taux de fer augmente nettement (de 3 à 11 %) provoquant une nette diminution de la température de combustion. La courbe obtenue en présence de 15 % d'hydrogène indique une ré-augmentation de la température de combustion alors que le taux de fer passe de 11 à 17% : ce résultat semble plutôt incohérent et devra être validé, mais il faut également tenir compte du fait que plus le taux d'hydrogène est important et plus le taux de graphitisation des MWNTs est élevé comme nous allons le voir par spectroscopie Raman dans le paragraphe suivant. Enfin, on peut remarquer que la courbe représentant la dérivée de l'ATG est nettement plus large dans le cas du support SiO<sub>2</sub>/Si attestant d'une inhomogénéité beaucoup plus marquée dans ce cas ; ce qui est le contraire avec les supports en saphir.

La **figure III.9** représente en effet les spectres Raman des tapis de MWNTs sur SiO<sub>2</sub>/Si (a) et sur saphir (b) avec un taux croissant d'hydrogène au cours de la synthèse et la **figure**

III.9 c montre l'évolution du ratio  $I_D/I_G$  toujours en fonction du taux d'hydrogène au cours de la synthèse (les bandes G autour de  $1617\text{ cm}^{-1}$  et  $1620\text{ cm}^{-1}$  étant associées avec le déplacement inter-plan du carbone graphitique et les bandes D autour de  $1361\text{ cm}^{-1}$  et  $1348\text{ cm}^{-1}$  étant associées avec les défauts du réseau (Heise, 11)).



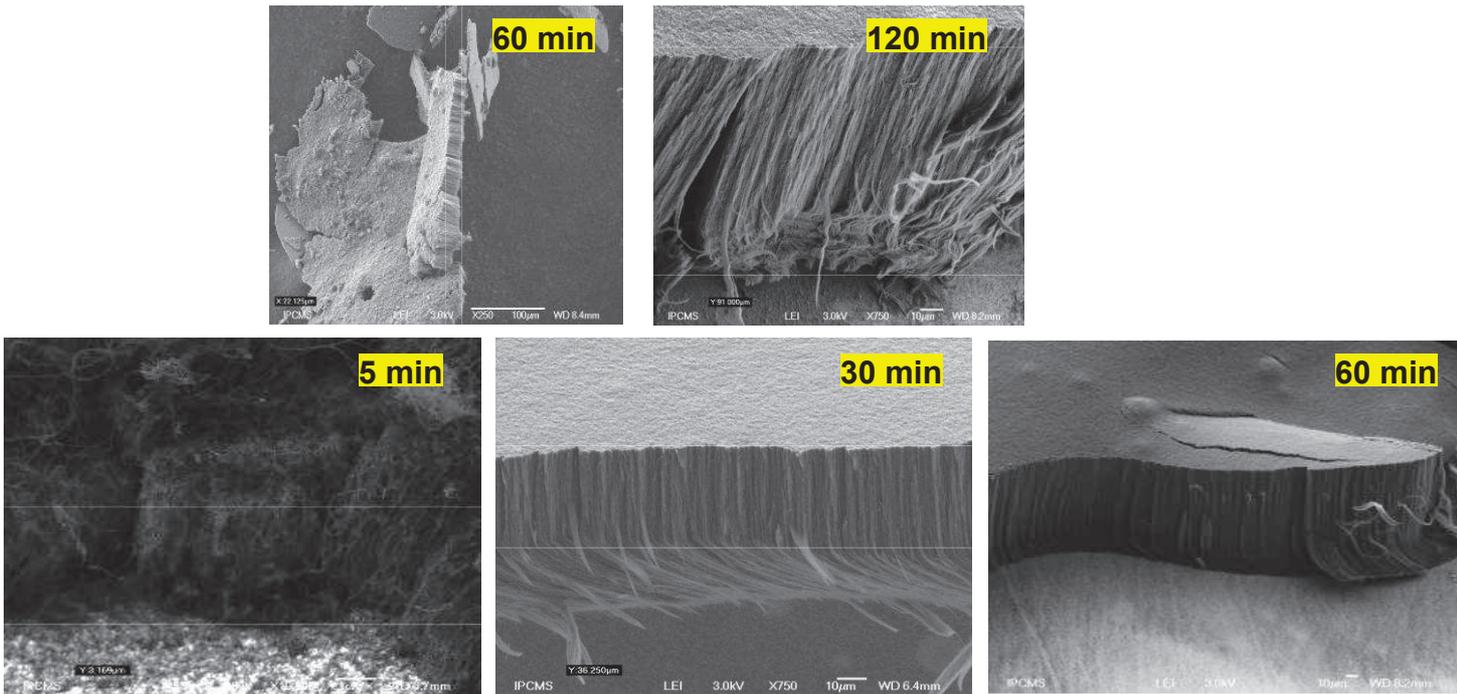
**Figure. III.9:** Spectres Raman enregistrés avec l'évolution du rapport  $H_2/Ar$  pour  $Si/SiO_2$  (a) et saphir (b) ainsi que l'évolution du ratio d'intensité  $I_D/I_G$  (c) en fonction du rapport  $H_2/Ar$ .

On remarque que le ratio n'évolue que très peu dans le cas du saphir, l'organisation des NTCs étant déjà quasiment parfaite du fait de la cristallinité du support alors que l'on peut apercevoir une chute drastique de ce rapport dans le cas du support en  $SiO_2/Si$  en fonction de la quantité d'hydrogène introduite dans le mélange réactionnel au cours de la synthèse attestant de l'augmentation du degré de graphitation des NTCs. Enfin, signalons un léger décalage des pics G mais surtout D vers des nombres d'onde très légèrement plus élevés, comportement typique d'un degré de graphitation supérieur.

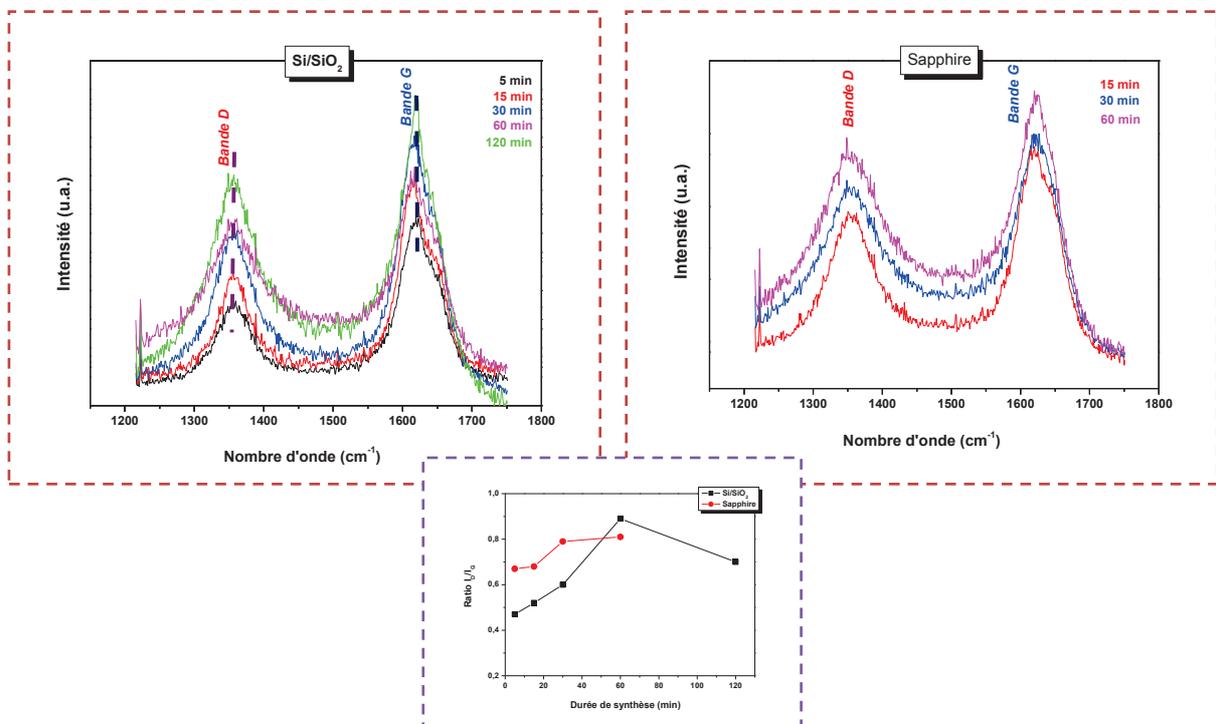
### II-3. Influence de la durée de synthèse

La **figure III.10** représente quelques exemples de tapis de MWNTs obtenus sur les supports en  $SiO_2/Si$  et en saphir avec des temps de croissance allant de 5 à 120 minutes à  $870^\circ\text{C}$  et avec un taux d' $H_2$  de 7 %. Dans le cas du saphir (photos du bas), on peut bien distinguer les trois étapes successives : tout d'abord après 5 minutes la formation des sites de nucléation où l'on peut voir les nanotubes croître de manière assez désordonnée, puis prendre une direction proche de l'horizontale (30 minutes) sur quelques nanomètres suivant la direction de l'arrangement atomique du substrat avant de prendre une direction verticale.

## Chapitre III: Synthèse et "macronisation" des NTCs par FCCVD



**Figure. III.10:** Micrographes MEB des MWNTs alignés synthétisés sur les deux supports (haut= SiO<sub>2</sub>/Si, bas= saphir) pendant différentes durées de croissance (H<sub>2</sub>= 7 % Ar à 870°C).



**Figure. III.11:** Spectres Raman et ratios des pics I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> obtenus à partir des tapis de MWNTs obtenus sur les supports SiO<sub>2</sub>/Si et saphir pendant des temps de synthèse croissant.

La **figure III.11** montre le spectre Raman des films de MWNTs correspondant. Il est assez surprenant de constater qu'après 15 - 30 minutes de croissance le ratio  $I_D/I_G$  a une nette tendance à augmenter (voire doubler) attestant un degré de graphitisation nettement moindre. Des études complémentaires doivent être effectuées, mais il est clair que le mode de croissance doit être approfondi. On peut envisager qu'au départ tout le fer provenant du ferrocène est utilisé dans le cadre de la croissance verticale (et aussi horizontale dans le cas du saphir) des MWNTs et qu'au delà de 30 minutes il y ait un excès de fer générant la croissance d'autres MWNTs n'ayant pas d'interactions avec le support.

### II-4. Interprétation et discussions des résultats obtenus

Au cours de ces dernières années, la synthèse des "VA-NTCs" a connu un engouement croissant tant au niveau fondamental (étude des phénomènes de croissance, interaction des NTCs avec le substrat) qu'au niveau des applications <sup>(Singh, 03; Rogers, 05; Manohara, 05)</sup> (les nanotubes sont "macronisés" et présentent des densités importantes par rapport à leurs homologues pulvérulents); on peut ainsi citer de nombreux travaux tant expérimentaux <sup>(Gohier, 08)</sup> que théoriques <sup>(Jeong, 11)</sup>. Nous avons vu que la méthode FCCVD <sup>(Biró, 03; Su, 06)</sup> (voir annexe II) est une méthode très efficace pour ce type de croissance et nous sommes plus particulièrement intéressés au rôle joué par la nature du substrat et sur l'introduction d'hydrogène dans le gaz réactionnel.

#### II.4.1. Effet de la nature du substrat

Récemment <sup>(Liu, 08; Zhang, 00; Casimirus, 06; Wang, 03; Hart, 06; Mi, 07; Cao, 06)</sup>, la croissance alignée de MWNTs par orientation épitaxiale sur des surfaces cristallines bien définies, orientée à l'échelle atomique, ou par des nanofaces voire des rangés atomiques ou alors par application d'un champ électrique, a ouvert de nouvelles voies d'organisation de MWNTs sur divers types de surfaces dans des arrangements parfaitement alignés. Ainsi, le groupe de H. Ago a proposé une nouvelle méthode basée sur l'arrangement atomique comme guide et donnant une direction de croissance cristallographique spécifique <sup>(Ago, 07)</sup>. Ils ont essayé de comprendre les interactions catalyseur - surface du substrat en utilisant différents substrats et en se basant notamment sur leur énergie de surface influençant la taille, la densité et la cristallinité des nanoparticules. Typiquement, la croissance apparaît sous les conditions suivantes : les atomes et les molécules affectent le substrat de par leur énergie thermique, mais ils ne doivent pas se lier immédiatement avec le substrat mais doivent diffuser sur la surface du substrat jusqu'à trouver un site favorable pour une éventuelle liaison chimique. Différentes études ont montré

parfois des interactions chimiques indésirables entre le catalyseur et le substrat à haute température ayant pour cause la chute de l'activité catalytique par la formation d'une phase intermédiaire telle que siliciure par exemple. L'étape suivante est la croissance des nanotubes, et comme nous l'avons vu dans le premier chapitre, la différence entre le mécanisme de croissance par la base ou par le sommet est souvent expliquée en termes de force d'adhésion (adhésion faible ou forte, respectivement) entre la particule du catalyseur et le substrat.

Des études ont également montré que la croissance et le rendement en MWNTs sur des substrats cristallins peuvent être très différents par rapport à ceux observés avec des substrats amorphes <sup>(Ohno, 08)</sup> et de même la nature du substrat peut jouer un rôle considérable <sup>(Liu, 08)</sup>.

C'est sur la base de ces nombreux travaux que nous avons porté nos investigations sur deux supports : le SiO<sub>2</sub> (substrat amorphe) et le saphir (substrat cristallin). Les techniques de caractérisation (MEB, MET voire Raman dans certains cas) nous ont montré que la densité de nucléation des NTCs dépend fortement de l'état de cristallinité du substrat. Les produits obtenus sont bien entendu des MWNTs de diamètre plus ou moins variable (typiquement entre 15 et 40 nm), présentant une vitesse de croissance de 0,4 µm/min et 8 µm/min environ respectivement pour le SiO<sub>2</sub> et le saphir (synthèse effectuée en présence de 7 % d'hydrogène dans l'argon). Il en résulte, et en accord avec la littérature, des densités surfaciques nettement plus élevées avec le saphir (0,187 g/cm<sup>2</sup>) par rapport à celles obtenues avec SiO<sub>2</sub> (0,014 g/cm<sup>2</sup>). Cela confirme que les particules catalytiques ont de meilleures interactions avec ce saphir de type R (substrat structuré) ayant des énergies de surface élevées par rapport au silicium <sup>(Ohno, 08)</sup>. Les mesures Raman et d'ATG ont de plus mis en évidence un relativement haut degré de cristallinité et/ou une très faible teneur en carbone amorphe pour les deux types de substrat.

Des études similaires avec des substrats à base de silicium ont déjà été entreprises par Janowska et al <sup>(Janowska, 09)</sup> de même que Terrones et al <sup>(Botello-Méndez, 08)</sup>. Les conditions expérimentales étaient légèrement différentes (température de synthèse, flux et concentration du réactif, ...) et ils ont obtenus des vitesses de croissance nettement plus élevées, mais leur synthèse étaient effectuées en l'absence d'hydrogène qui comme nous l'avons vu joue un rôle très important avec ce type de support.

### II.4.2. Effet de la concentration d'hydrogène par rapport à l'Ar

La spectrométrie Raman nous a permis de constater que la présence d'hydrogène dans le milieu réactionnel a pour conséquence d'augmenter la cristallinité des nanotubes de carbone et la microscopie électronique alors que le nombre des parois diminuait. D'un point de vue plus

général, au cours des synthèses CCVD classiques, il est connu que la concentration en  $H_2$  doit être suffisamment faible pour éviter l'élimination du carbone de surface par la formation de  $CH_4$  et que cette présence d'hydrogène peut dans certains cas être responsable de la présence de défauts dans les parois des NTCs (Zhang, 05). Des auteurs ont montré que selon le taux d'hydrogène utilisé (avec cette fois l'xylène comme source de carbone), on pouvait obtenir soit des suies, soit des nanofibres, soit des NTCs voire aucun matériau (Wasel, 07). Rappelons également que le rôle de l'hydrogène est également de limiter ou d'atténuer l'empoisonnement des catalyseurs métalliques par le dépôt de carbone pyrolytique (Kuwana, 05; Wang, 11). Plus récemment (Wasel, 07), des auteurs ont proposé que l'hydrogène était impliqué dans la formation de radicaux libres initiant la formation des MWNTs. Par ailleurs, d'autres auteurs à partir d'un réactif à base de toluène ont constaté que des VA-MWNTs d'une qualité uniforme ont été obtenus indépendamment de la concentration de l' $H_2$  employée (0 à 50 % du gaz global).

D'un point de vue microstructure, nous avons vu que la présence d'hydrogène influe sur le diamètre des NTCs; ce qui, en accord avec la littérature, va fortement influencer leur propriétés mécaniques (Raney, 11).

### II.4.3. Effet de la durée de synthèse

Comme attendu, l'épaisseur du tapis de MWNTs va croître en fonction de la durée de la synthèse (nous n'avons cependant pas poussé les expériences pour des temps de synthèse dépassant les deux heures), mais il est apparu qu'au-delà de 30 minutes le taux de cristallinité chutait assez brusquement. Des études plus approfondies doivent être effectuées pour expliquer ce phénomène qui doit être attribué à deux types de croissance concomitants rendus possible du fait de l'excès de catalyseur dans le mélange réactionnel.

## III. Synthèse des VA-MWNTs par EtOH-FCCVD: Système Ferrocène/Toluène/EtOH

Dans cette étude, nous allons nous focaliser sur le rôle que peut jouer l'introduction d'éthanol dans le milieu réactionnel sur la densité des MWNTs alignés, leur vitesse de croissance et leur degré de graphitisation. Bien que les conditions générales de cette synthèse CVD sont assez semblables à celles rapportées par Terronès et ses collaborateurs (Botello-Méndez, 08), à savoir l'utilisation du mélange ferrocène/toluène/EtOH, nous verrons que des différences assez importantes apparaissent pour des taux en EtOH élevés (jusqu'à 45 vol.% dans notre cas), également avec la présence d' $H_2$  mais aussi avec la variation de la température de la réaction.

## Chapitre III: Synthèse et "macronisation" des NTCs par FCCVD

Nous avons vu dans le chapitre précédent que la décomposition thermique de l'EtOH, conduit généralement à la formation de l'eau qui joue le rôle d'un « agent de gravure » de même que des espèces oxygénées. Toutefois, le dispositif utilisé dans notre système expérimental ne nous a pas permis de contrôler quantitativement l'eau formé au cours de la réaction. Nous allons voir que l'inclusion de l'EtOH dans le mélange réactif va nettement modifier le rendement des VA-MWNTs, leur taux de croissance ainsi que leur taux de graphitisation par rapport à l'utilisation du toluène seul (système standard). A ce jour, très peu d'études relatives à l'ajout in-situ de l'EtOH comme source du radical  $\cdot\text{OH}$  au cours de la croissance des NTCs ont été signalées mise à part celles de Terronès et mentionnée ci-dessus mais qui jusqu'aujourd'hui ont été peu approfondies. Les résultats rapportés dans cette étude rapportent que la présence de l'éthanol est très bénéfique sur la réaction du fait de la présence des groupes oxygénés  $\cdot\text{OH}$  comme mentionné à de nombreuses reprises dans la littérature (Lyu, 03; Yu, 06; Hart, 06; Xiang, 09; Zhang, 10; Sugime, 10). Dans cette partie qui est la plus importante dans ce chapitre, nous étudierons plus particulièrement la croissance des VA-MWNTs en fonction de la concentration.

### III-1. Influence de l'addition de l'EtOH (source $\cdot\text{OH}$ )

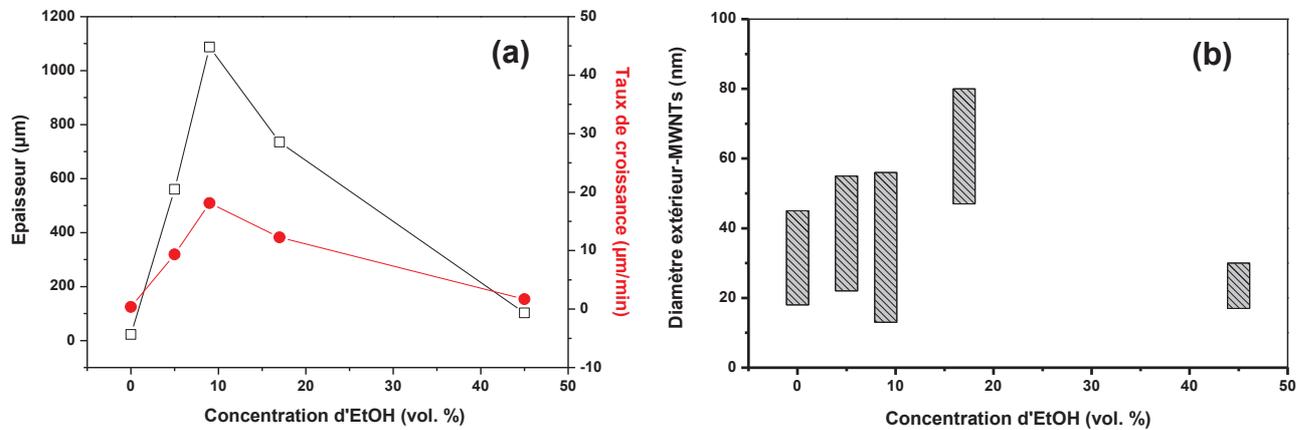
Dans un premier temps les expériences ont été effectuées avec un même protocole déjà décrit : 0,6 g de ferrocène dissout dans 30 mL de toluène, un mélange d'Ar et de 7 % d' $\text{H}_2$  et la réaction étant effectuée à 870°C. A ce mélange réactionnel est ensuite introduit de l'éthanol avec des volumes allant de 0 à 45 vol.% au maximum. Nous avons rassemblé dans le **tableau III.2** les principales caractéristiques des films obtenus et sur la **figure III.12** l'influence de la concentration en EtOH sur l'épaisseur moyenne des tapis de VA-MWNTs ainsi que la vitesse de croissance (a) et sur la distribution du diamètre extérieur des nanotubes (b).

**Tableau. III. 2:** Influence de la concentration d'EtOH sur le rendement des MWNTs, la densité apparente ainsi que leur surface spécifique.

EtOH (vol. %)	Rdt (%)	$\rho_v$ (g/cm <sup>3</sup> )	$S_{\text{BET}}$ (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	$C_{\text{dép}}$ (%)	Rdt <sub>ATG</sub> (%)
0	0.002	0.0649	53	100	89
5	1.218	1.2498	83	153	92
9	0.174	0.0821	55	108	93
17	0.152	0.0940	54	105	95

## Chapitre III: Synthèse et "macronisation" des NTCs par FCCVD

Ces résultats nous montrent que la densité apparente des films augmente de manière croissante avec le taux d'éthanol jusqu'à 17% : la surface spécifique étant relativement stable, on peut imaginer que les nanotubes s'alignent beaucoup mieux et donc occupent plus les espaces vides.



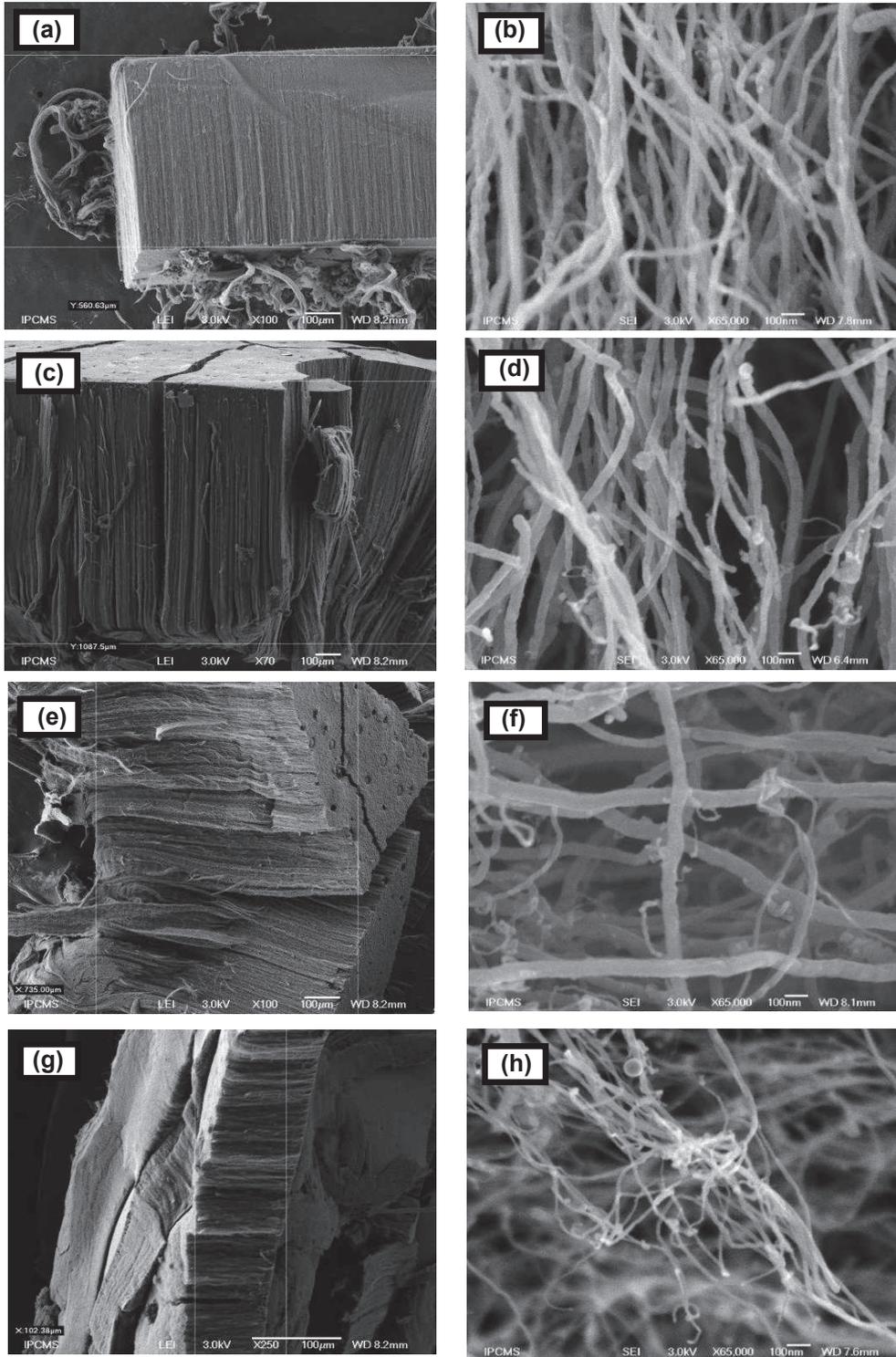
**Figure. III.12:** Influence de la concentration d'EtOH sur l'épaisseur moyenne des tapis de VA-MWNTs ainsi que la vitesse de croissance (a) et sur la distribution du diamètre extérieur des nanotubes (b).

Nos hypothèses sont corroborées par la **figure III.13** dans laquelle sont rassemblées les micrographies MEB des tapis obtenus avec les 4 concentrations différentes en alcool : on peut observer l'augmentation croissante de l'épaisseur du film jusqu'à un taux de 9 % d'EtOH, avant de voir cette épaisseur ensuite diminuer, mais aussi une orientation quasiment parfaite des MWNTs pour des taux de 5 et 9 % expliquant l'augmentation de la densité apparente. Les plus forts grossissements nous permettent quant à eux de mieux appréhender le diamètre des MWNTs nettement plus élevé pour un taux de 17 % avant de s'effondrer pour un taux de 45 %; dans ce cas le taux d'oxygène comme nous l'avons déjà dit est certainement trop important et il est bien connu que dans ce domaine de température (870°C) le carbone est sensible à l'oxydation. A noter également la très bonne sélectivité de la synthèse notamment dans le cas des taux de 5 à 9 % pour lesquels on peut observer l'absence de nanoparticules de carbone.

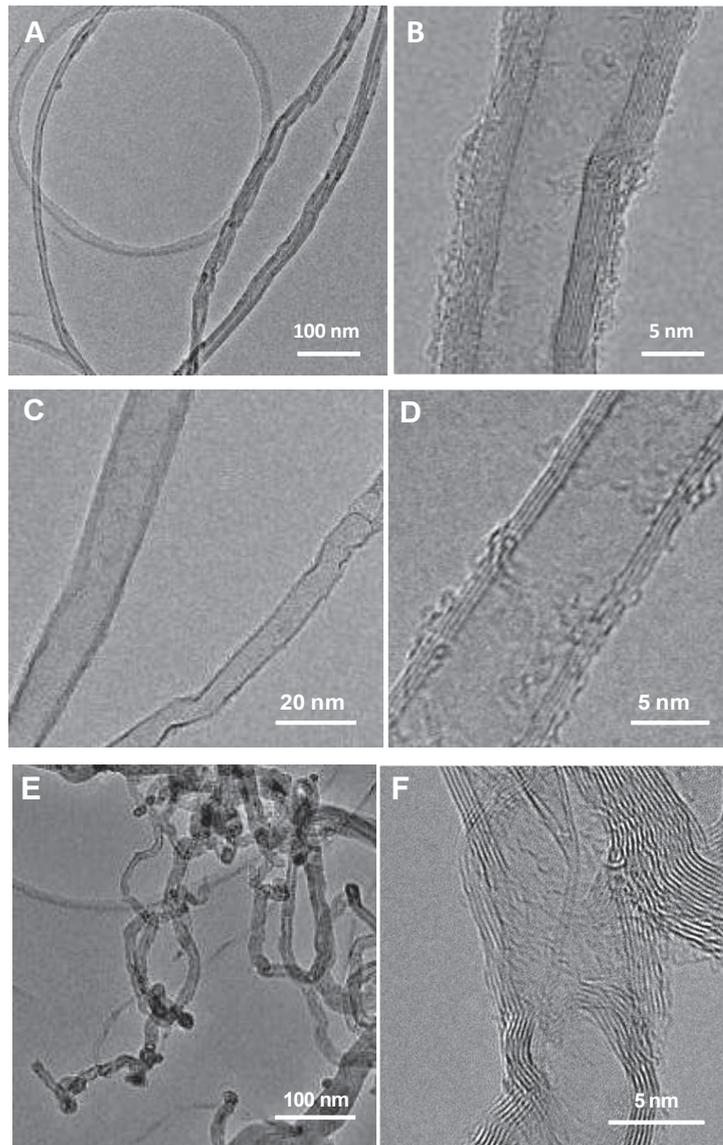
Les micrographies effectuées par MET nous permettent d'apprécier l'aspect plus textural des MWNTs : comme déjà observé en absence d'EtOH (A et B), on peut constater la présence de carbone amorphe sur la surface des NTCs et parfois de particules catalytiques encapsulées. En présence de faible quantité d'EtOH, on peut constater que la surface des NTCs est nettement plus lisse (**Fig. III.14 C et D**) alors que leur morphologie est nettement plus

## Chapitre III: Synthèse et "macronisation" des NTCs par FCCVD

désordonnée pour des taux d'EtOH supérieurs (Fig. III.14 E et F) du fait de la présence d'oxygène comme nous le verrons par la suite par des mesures XPS.

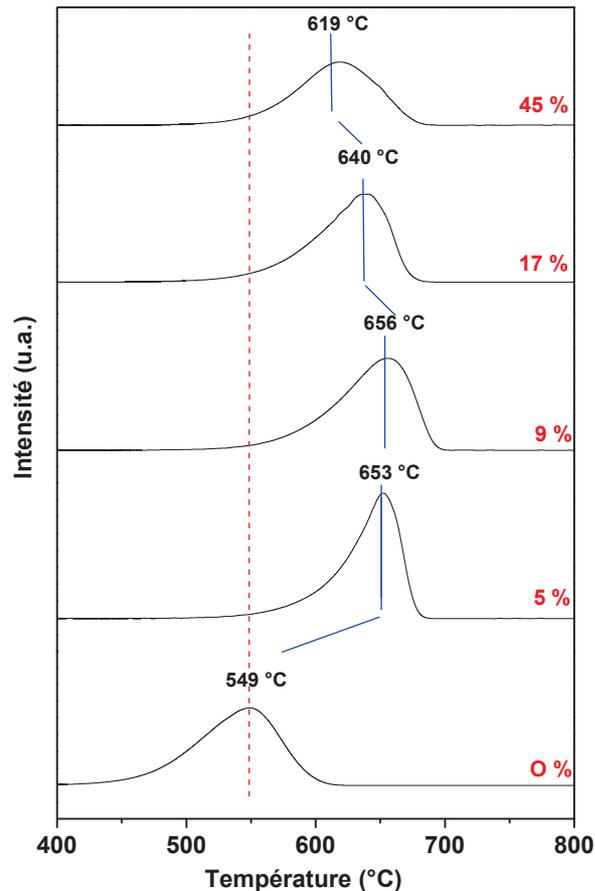


**Figure. III.13:** Micrographies MEB des VA-MWNTs synthétisés en présence de diverses concentrations d'EtOH à 870°C pendant 1 h : (a, b) 5 vol.%, (c, d) 9 vol.%, (e, f) 17 vol.%, (g, h) 45 vol.%.



**Figure. III.14:** Micrographies MET des tapis de VA-MWNTs en fonction de la concentration d'EtOH (vol.%) dans le précurseur réactif : (A, B) 0 %, (C, D) 5 %, (E, F) 17 %.

Les observations faites par microscopie sont tout à fait confirmées par ATG comme l'indique la **figure III.15** sur laquelle sont représentées les dérivées des courbes d'ATG effectuées en présence d'air avec les tapis de MWNTs obtenus avec différentes concentrations d'EtOH. La résistance à l'oxydation des MWNTs synthétisés en présence de 5 et 9 % d'EtOH présentent une résistance à la combustion augmentée de plus de 100°C attestant de leur degré de graphitisation supérieur. Au delà des 9 %, cette résistance commence à diminuer, ce qui n'est pas surprenant compte tenu que le taux d'oxygène doit certainement augmenter comme nous allons le voir ultérieurement.



**Figure. III.15:** Courbes d'ATG (dérivée) des VA-MWNTs en fonction de la concentration d'EtOH dans le mélange réactif.

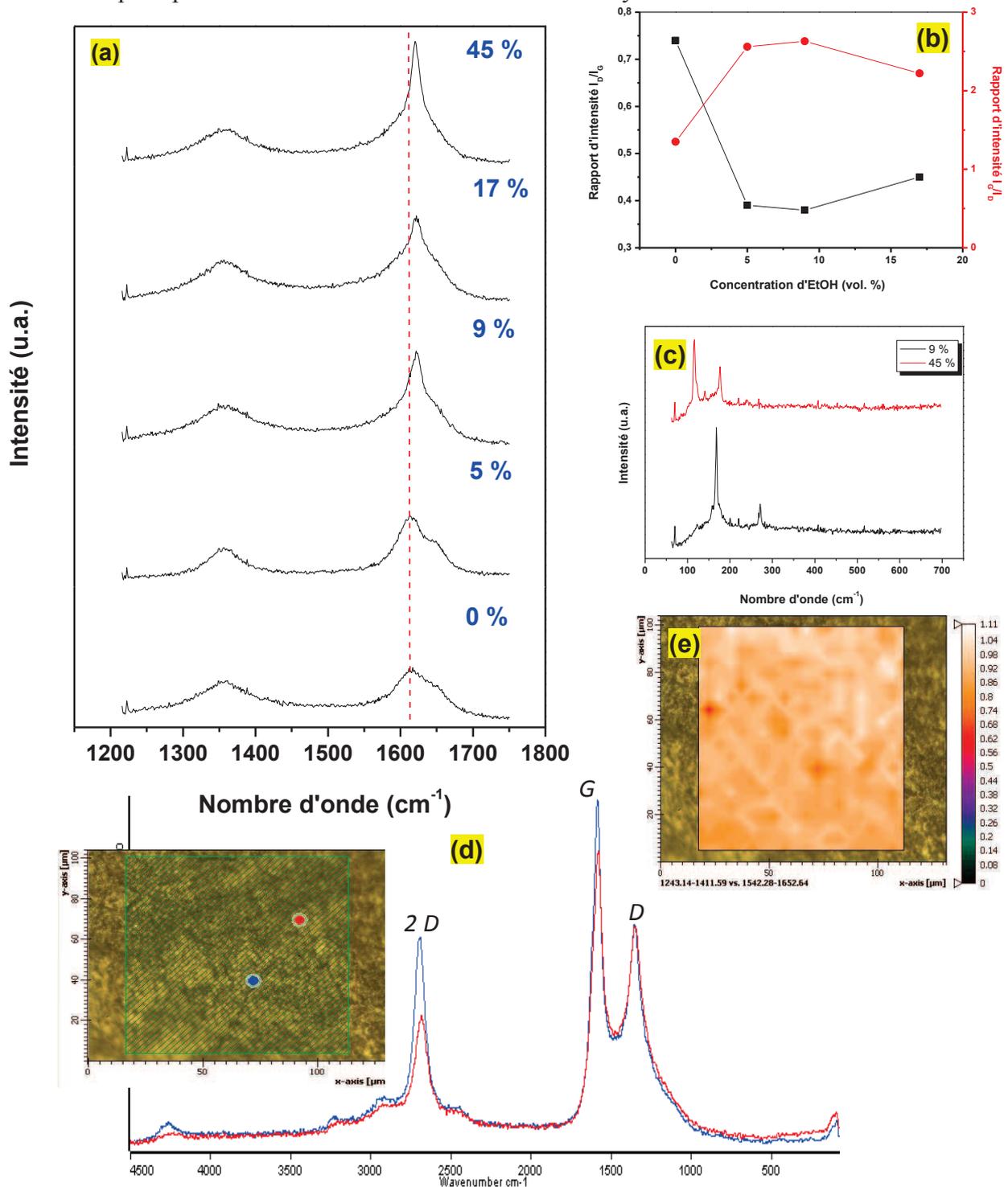
Ainsi, les spectres Raman correspondant sont présentés dans la **figure III.16 (a)** et l'on peut apprécier la très nette augmentation de l'amplitude du pic G caractéristique de l'état de graphitisation des MWNTs en fonction de la quantité d'EtOH utilisée <sup>(Dresselhaus, 05; Kim, 05)</sup> ainsi que de son déplacement vers les fréquences élevées avec l'augmentation de la concentration d'EtOH.

Parallèlement, la **figure III.16 (b)** représente l'évolution du rapport d'intensité des pics  $I_D/I_G$  (et aussi  $I_G/I_D$ ) en fonction de la concentration d'EtOH : c'est encore dans le domaine de 5 à 9 % en EtOH que ce ratio est minimum (jusqu'à 0.38) avant d'augmenter ensuite doucement, confirmant la morphologie optimale dans ces conditions opératoires.

Nous avons également reporté sur la **figure III.16 c et d** les spectres Raman sur des nombres d'onde beaucoup plus étalés avec un laser de 2.5 mW de puissance de 532 nm de longueur d'onde avec une précision de  $3 \text{ cm}^{-1}$ . Les raies aux faibles nombres d'ondes sont en général attribuées aux modes de vibration RBM (radial breathing mode) caractéristiques des nanotubes de carbone mono ou biparois voire ayant très peu de parois : nous ne pouvons approfondir ces données mais il apparaît qu'en présence d'EtOH des NTCs possédant un nombre infime de parois sont synthétisés (FWNTs). La bande G' (ou 2D) à  $2700 \text{ cm}^{-1}$  est

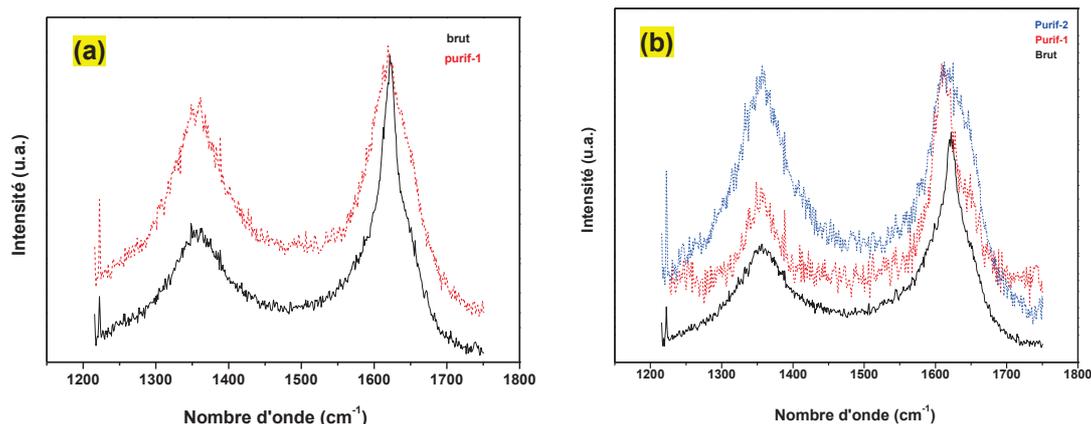
## Chapitre III: Synthèse et "macronisation" des NTCs par FCCVD

quant à elle le plus souvent associée à du HOPG (Highly Oriented Pyrolytic Carbon); ce qui démontre qu'en présence d'EtOH la cristallinité des NTCs synthétisés est très élevée.



**Figure. III.16:** (a) Spectres Raman enregistrés sur les échantillons VA-FWNTs synthétisés avec différentes concentrations d'EtOH. (b) Evolution du rapport d'intensité des pics  $I_D/I_G$  (ou  $I_G/I_D$ ) en fonction des concentrations d'EtOH dans le mélange réactif. (c) Spectre de la région RBM. (d) Spectre général de VA-FWNTs obtenus avec 9 vol.% d'EtOH.

## Chapitre III: Synthèse et "macronisation" des NTCs par FCCVD



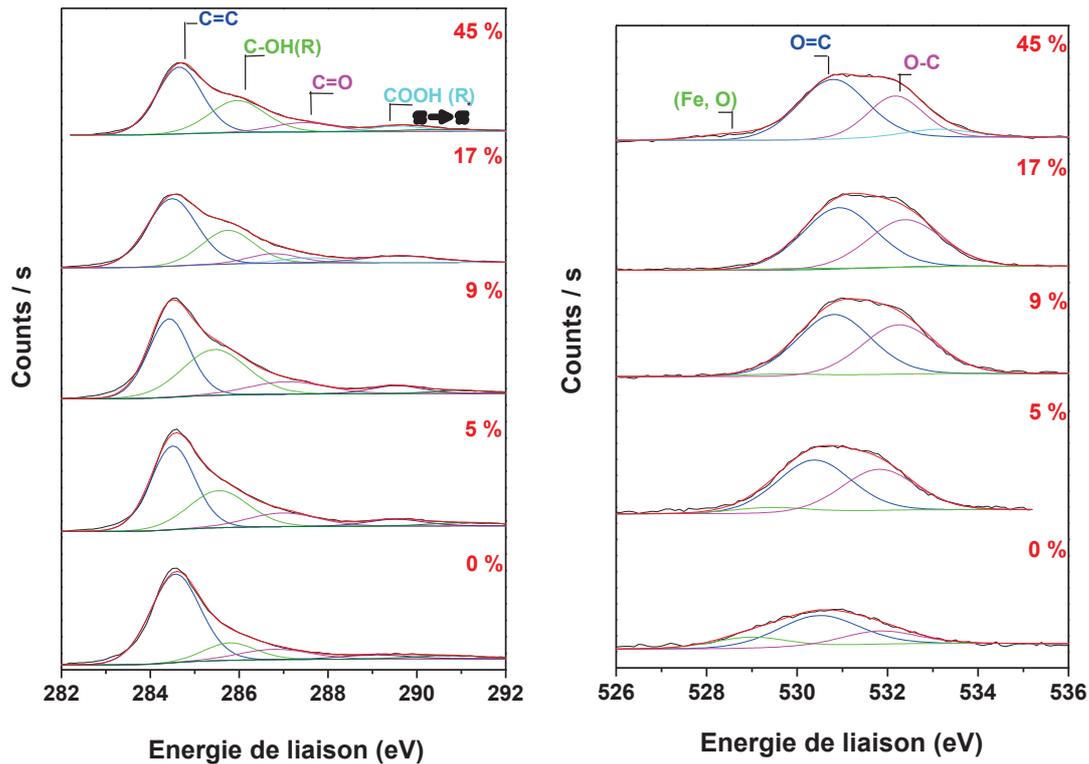
**Figure. III.17:** Effet de la purification chimique sur la qualité des tapis VA-FWNTs synthétisés à partir de : 9 vol.% (a) et 17 vol.% (b) d'EtOH dans le toluène.

**Tableau. III.3:** Influence de la purification chimique sur le taux du pic D et G ainsi que leur décalage de position pour deux concentrations d'EtOH.

EtOH (vol.%)		D (cm <sup>-1</sup> )	G (cm <sup>-1</sup> )	I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub>
9 %	Brut	1348	1622	0,38
	Purifié (1h)	1361	1619	0,81
17 %	Brut	1357	1622	0,45
	Purifié (3h)	1357	1613	0,99

Les tapis de MWNTs ont ensuite subi un lavage à l'eau régale soit pendant une heure, soit pendant trois heures à 100°C : nous avons rassemblé dans la **figure III.17** les spectres Raman des échantillons synthétisés en présence de 9 et 17 % d'EtOH puis ayant subi les divers traitements chimiques et dans le **tableau III.3** les principales caractéristiques de ces spectres. Il s'avère qu'un tel traitement est responsable d'une très nette dégradation de la cristallinité des MWNTs, le ratio I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> allant du simple jusqu'à plus du double. A noter que pour l'échantillon synthétisé en présence de 17 % d'EtOH, il faut un lavage beaucoup plus long pour atteindre un ratio I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> identique : cette observation est en accord avec les observations faite par microscopie électronique montrant que dans ce cas le diamètre des MWNTs est plus important.

Sur la **figure III.18**, nous avons rassemblé les spectres XPS des enveloppes C<sub>1s</sub> et O<sub>1s</sub> enregistrés pour les VA-MWNTs synthétisés à des concentrations d'EtOH différentes et dans le **tableau III.4** compilés les pourcentages atomiques de carbone et d'oxygène.



**Figure. III.18:** Spectres XPS des enveloppes  $C_{1s}$  et  $O_{1s}$  des VA-MWNTs synthétisés à différentes concentrations d'EtOH.

**Tableau. III.4:** Rapport de concentration (at. %) de carbone et d'oxygène dans les VA-MWNTs synthétisés avec différentes teneur en EtOH.

Ethanol (vol. %)	$C_{1s}$ (at. %)	$O_{1s}$ (at. %)
0	94	6
5	93	7
9	92	8
17	90	10
45	89	11

Il apparaît que plus le taux d'EtOH au cours de la synthèse est élevé et plus le spectre de l'enveloppe  $C_{1s}$  devient asymétrique : en effet, après déconvolution, on voit que la contribution du pic propre au graphite (284.6 eV) devient plus faible en faveur de celles propres aux liaisons carbone - oxygène. Pour ce qui est de l'enveloppe  $O_{1s}$ , nous n'avons pas cherché à détailler toutes les liaisons possibles au cours de la déconvolution et nous nous sommes contentés des contributions générales de la simple et de la double liaison C-O. A noter également la faible contribution de la liaison Fe-O résultant de la présence de résidus de catalyseur.

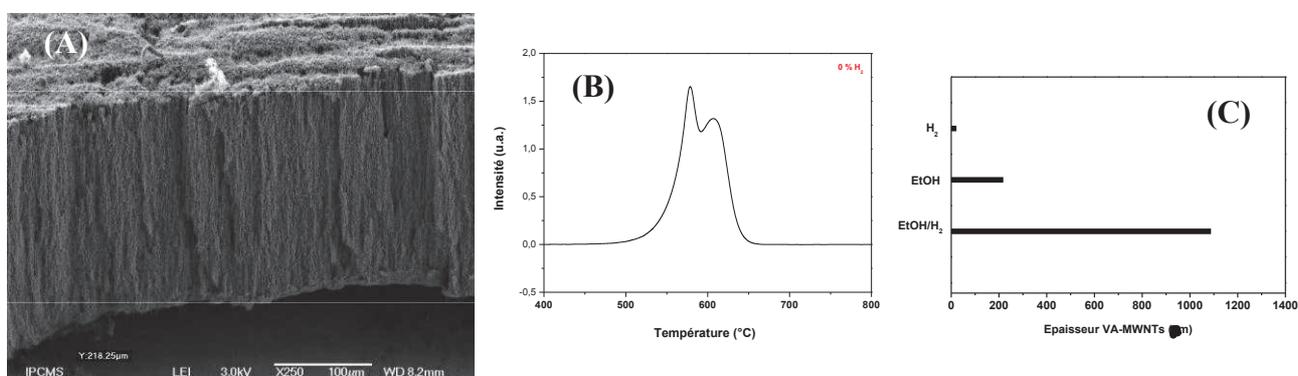
## II-2. Influence du rapport $H_2/Ar$ sur la croissance en présence d'EtOH

Dans la partie précédente, nous nous sommes concentrés sur le rôle de la concentration de l'éthanol dans le milieu réactionnel en présence de 7 % d'hydrogène. Cette fois, nous allons nous intéresser plus particulièrement à la concentration en hydrogène (en présence ou non d'éthanol) et nous avons rassemblé dans le **tableau III.5** les principales caractéristiques des films de FWNTs obtenus.

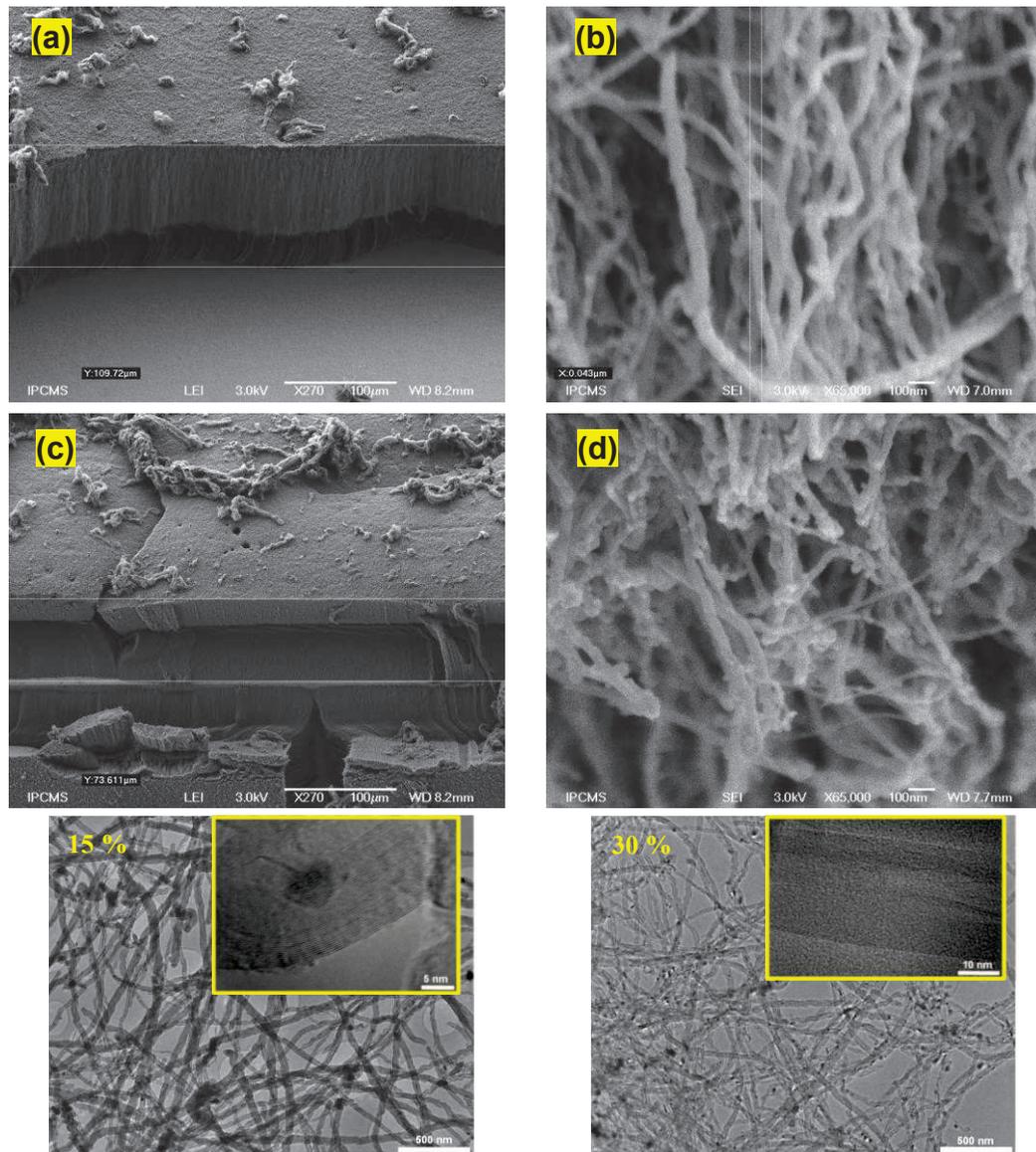
**Tableau. III. 5:** Effet du taux d' $H_2$  en présence d'EtOH sur la densité, le rendement ainsi que sur la surface spécifique des VA-FWNTs.

EtOH/ $H_2$ (vol.%)	Rdt <sub>ATG</sub> (%)	Epaisseur ( $\mu\text{m}$ )	$\rho_V$ (g/L)	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ )
0/0	97	542	267	55
0/7	89	22	65	54
9/0	99	218	261	-
9/7	88	1088	82	55
9/15	94	155	335	-
9/30	91	104	268	140

En absence d'éthanol, nous avons vu précédemment une très nette diminution de l'épaisseur du film lorsque de l'hydrogène était introduit dans le milieu réactionnel. La figure **III.19** montre un tapis (assez classique) de NTCs obtenus avec 9 % d'éthanol et en absence d'hydrogène et si l'on regarde la courbe de l'ATG correspondante effectuée sous air, deux pics apparaissent, le premier correspondant au carbone "amorphe" et le second aux nanotubes de carbone. La combinaison hydrogène (7 %) - éthanol (9 %) semble être un compromis idéal en terme de rendement (l'épaisseur du film atteint le mm) alors que si l'on augmente la quantité d'hydrogène (15 et 30 %), le rendement va de nouveau chuter (**tableau III.5**).



**Figure. III.19:** Micrographies MEB et courbe de la dérivée de l'analyse ATG des nanotubes synthétisés avec 9 vol.% d'EtOH sans  $H_2$ .

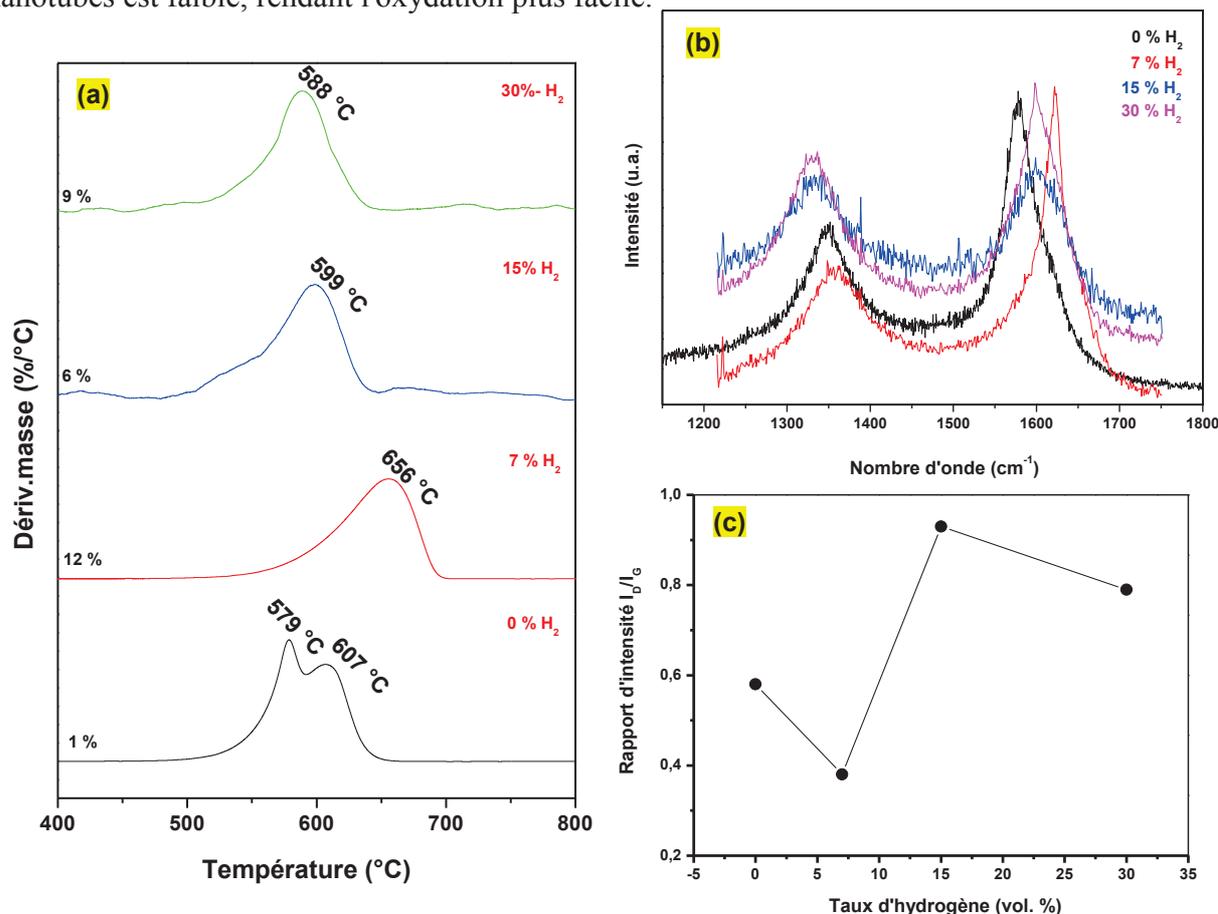


**Figure. III.20:** Micrographes MEB et HRTEM des VA-MWNTs bruts, en fonction du pourcentage d' $H_2$  dans l'Ar en présence de 9 vol.% d'EtOH: (a, b) 15 vol.% et (c, d) 30 vol.%.

Comme nous l'avons déjà vu en l'absence d'éthanol, pour des concentrations supérieures à 15 % d'hydrogène, il en résulte une diminution du rendement (et donc de l'épaisseur du tapis), une diminution du taux de carbone amorphe et aussi du diamètre des nanotubes; ce qui est très bien illustré sur la **figure III.20** sur laquelle sont représentées des photos MEB et MET de nanotubes synthétisés en présence de 9 % d'éthanol et de 15 et 30 % d'hydrogène. Ces résultats suggèrent que l'accompagnement d'un élément réducteur  $H_2$  au radical  $\cdot OH$  présent dans l'EtOH-FCCVD lors de la croissance est responsable de la diminution du rendement du produit et de l'épaisseur des tapis comme cela a déjà été rapporté dans la littérature mais sans présence d'EtOH (Zhang, 05). La **figure III.20** montre que les diamètres sont

nettement plus petits avec 30 % d'hydrogène, ce qui peut expliquer en partie la surface spécifique nettement plus élevée.

Toutes ces observations sont en parfait accord avec les mesures faites par ATG (sous air) et par spectrométrie Raman : en présence de 7 % d'hydrogène, la combustion se produit à des températures nettement plus élevées (656°C contre 600°C sans H<sub>2</sub>) et pour des concentrations supérieures, cette température diminue d'autant plus que la concentration en hydrogène augmente. La spectrométrie Raman est également en accord avec un tel comportement : avec 7 % d'hydrogène, le ratio I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> est le plus faible (**Fig. III.21 c**) traduisant une cristallinité optimale et une diminution de la contribution en carbone amorphe. Pour des taux allant de 15 à 30 %, il a déjà été montré dans la littérature que l'augmentation de la concentration de l'hydrogène était responsable de la création de défauts dans les parois des NTCs (Zhang, 05); ce qui est observable sur les photos prises par MET-HR (encarts) de la **figure III.20**. De plus, il ne faut pas non plus oublier que plus le taux d'hydrogène est élevé et plus le diamètre des nanotubes est faible, rendant l'oxydation plus facile.



**Figure. III.21:** Influence du taux d'H<sub>2</sub> dans l'Ar sur la stabilisation thermique (ATG "a") ainsi que la cristallinité (Raman "b - c") des produits bruts VA-FWNTs obtenus avec 9 vol.% d'EtOH dans le toluène.

La **figure III.21 b** et le **tableau III.6** nous montrent que pour les faibles concentrations en hydrogène le pic D se déplace légèrement vers les plus hautes fréquences avant de se rédéplacer vers de plus basses fréquences pour des concentrations nettement plus élevées. Il en est de même avec la bande G montrant une meilleure graphitisation des tubes pour un taux de 7 %, la bande G se déplaçant vers de plus basses fréquences pour des taux supérieures attestant de la présence de plus de défauts.

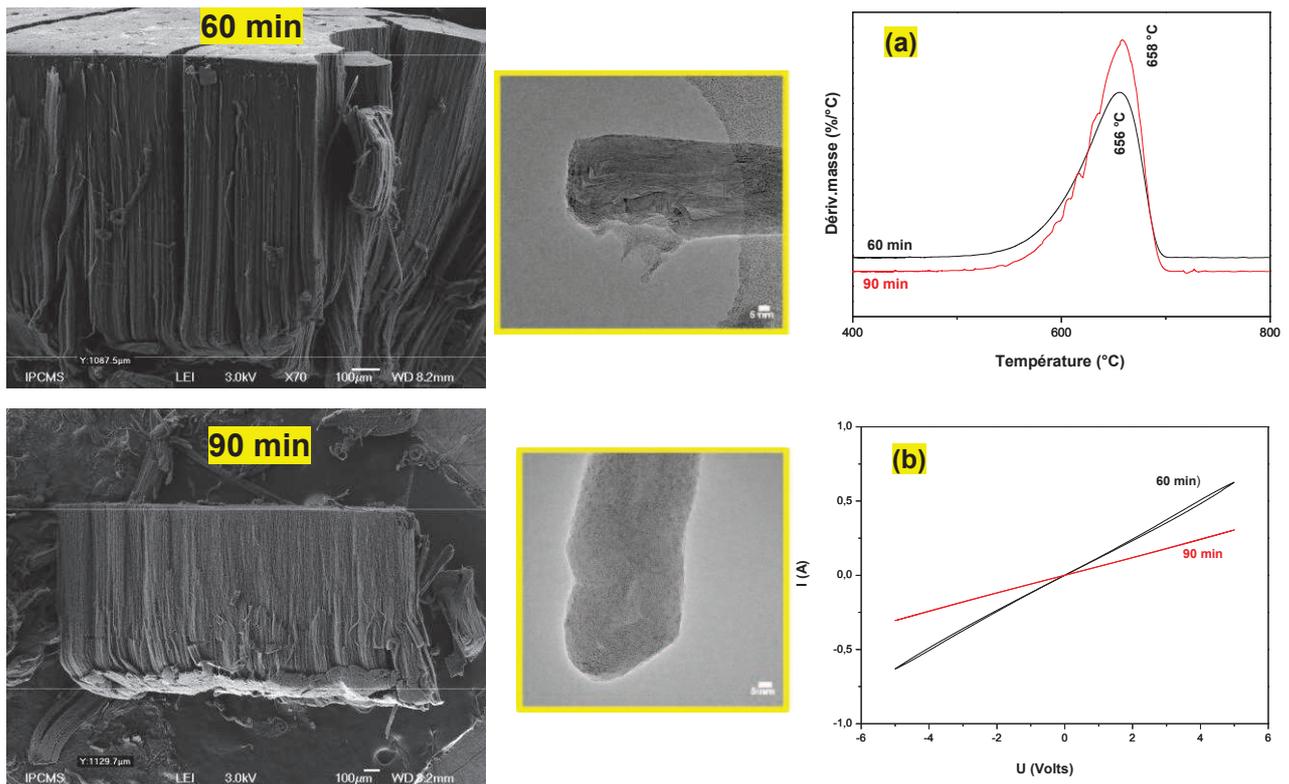
**Tableau. III.6:** Influence de la concentration d'H<sub>2</sub> en présence ou non d'EtOH (9 vol.%) sur le déplacement des bandes D et G ainsi que sur la valeur du rapport I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub>.

EtOH/H <sub>2</sub> (vol.%)	D (cm <sup>-1</sup> )	G (cm <sup>-1</sup> )	I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub>
0/0	1348	1617	0,80
0/7	1361	1617	0,74
9/0	1352	1578	0,58
9/7	1348	1622	0,38
9/15	1333	1599	0,93
9/30	1337	1598	0,79

### III-3. Influence de la durée de croissance en présence d'EtOH

Nous décrivons brièvement dans ce paragraphe l'influence de la durée de la synthèse sur la morphologie des VA-MWNTs déposés. Nous n'avons malheureusement pas eu assez de temps pour approfondir ce facteur temps et n'avons réalisé que deux tests (60 et 90 minutes) et il est bien clair qu'une étude cinétique serait très intéressante, notamment jusqu'à quel moment par exemple la vitesse de croissance est linéaire.

La **figure III.22** montre les tapis en présence de 7 % d'H<sub>2</sub> et 9 % d'EtOH produits après 60 et 90 minutes de synthèse qui en dehors de leur épaisseur (attention aux échelles différentes) sont tout à fait semblables, en atteste également leur température de combustion très proche également. Et juste pour avoir une idée, leur résistance à travers des courbes de I (V) (Fig. III.22 b) à température ambiante est d'environ 8 Ω (60 min) et 17 Ω (90 min).



**Figure. III.22:** Effet de la durée de croissance sur l'épaisseur et la résistance à l'oxydation des VA-FWNTs ainsi que leur réponse électrique.

### III-4. Influence de la température de croissance en présence d'EtOH

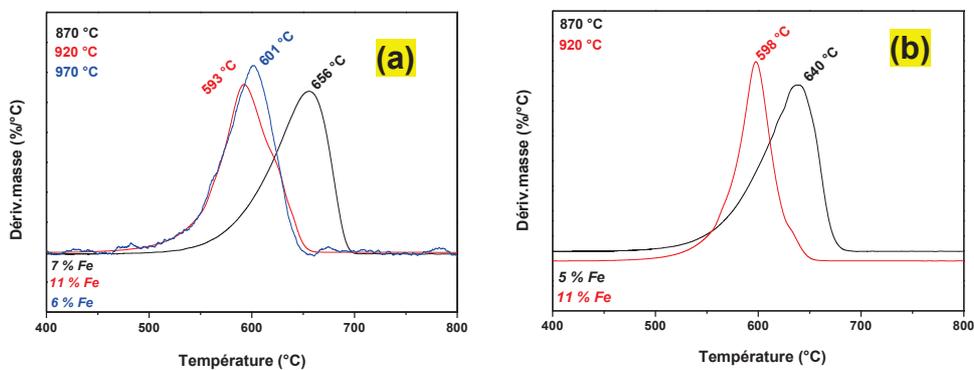
Pour cette étude sur l'influence de la température de synthèse, nous avons sélectionné trois températures différentes : 870°C, 920°C et 970°C avec 7 % d'H<sub>2</sub> et 9 ou 17 % d'éthanol, conditions qui comme nous l'avons vu précédemment sont celles permettant d'obtenir de bon rendements de FWNTs en règle générale. Comme l'atteste le **tableau III.7**, quel que soit le milieu réactionnel, l'augmentation de la température est très défavorable à la croissance des tapis de NTCs (chute drastique de l'épaisseur des tapis) alors que les densités de ces films est d'autant plus importantes que cette température augmente. D'une manière surprenante, aux températures supérieures à 870°C, les tapis de NTCs présentent une température de combustion plus faible (**Fig. III.23**).

La forte augmentation de la densité peut en partie être expliquée par une nette augmentation du diamètre des NTCs qui est d'autant plus importante que la température est élevée comme le montrent les clichés MEB sur la **figure III.24**.

## Chapitre III: Synthèse et "macronisation" des NTCs par FCCVD

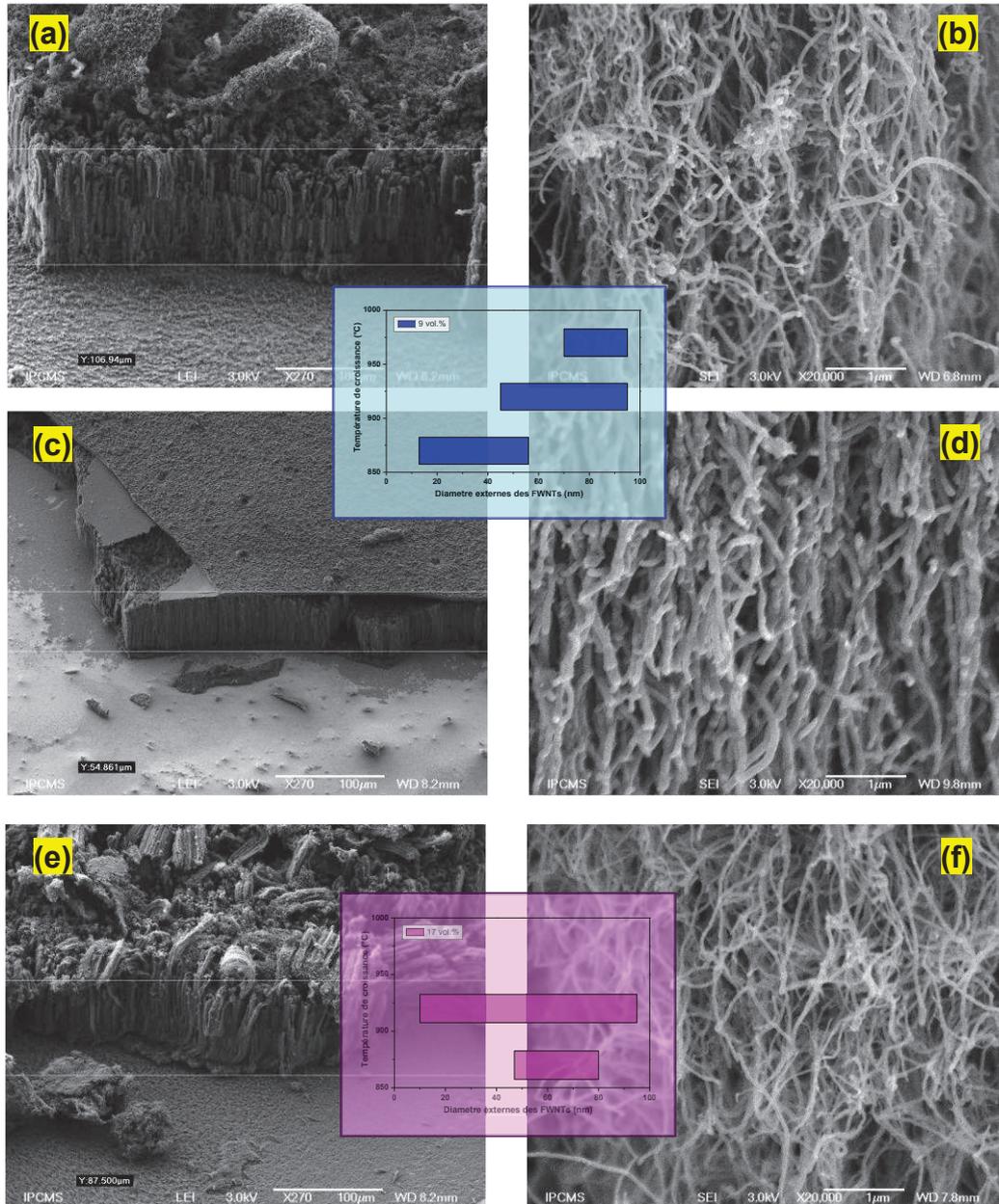
**Tableau. III.7:** Effet de la température de croissance en présence d'EtOH sur la densité, le rendement ainsi que la surface spécifique des VA-FWNTs.

EtOH/T (vol.%/°C)	Rdt <sub>ATG</sub> (%)	Epaisseur ( $\mu\text{m}$ )	$\rho_V$ (g/L)	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ )
9/870	89	1088	82	55
9/920	89	151	176	62
9/970	94	78	817	-
17/870	95	735	94	53
17/920	89	124	180	181



**Figure. III.23:** Influence de la température de croissance sur la résistance à l'oxydation des VA-FWNTs obtenus avec 9 vol.% (a) et 17 vol.% (b) d'EtOH dans le toluène.

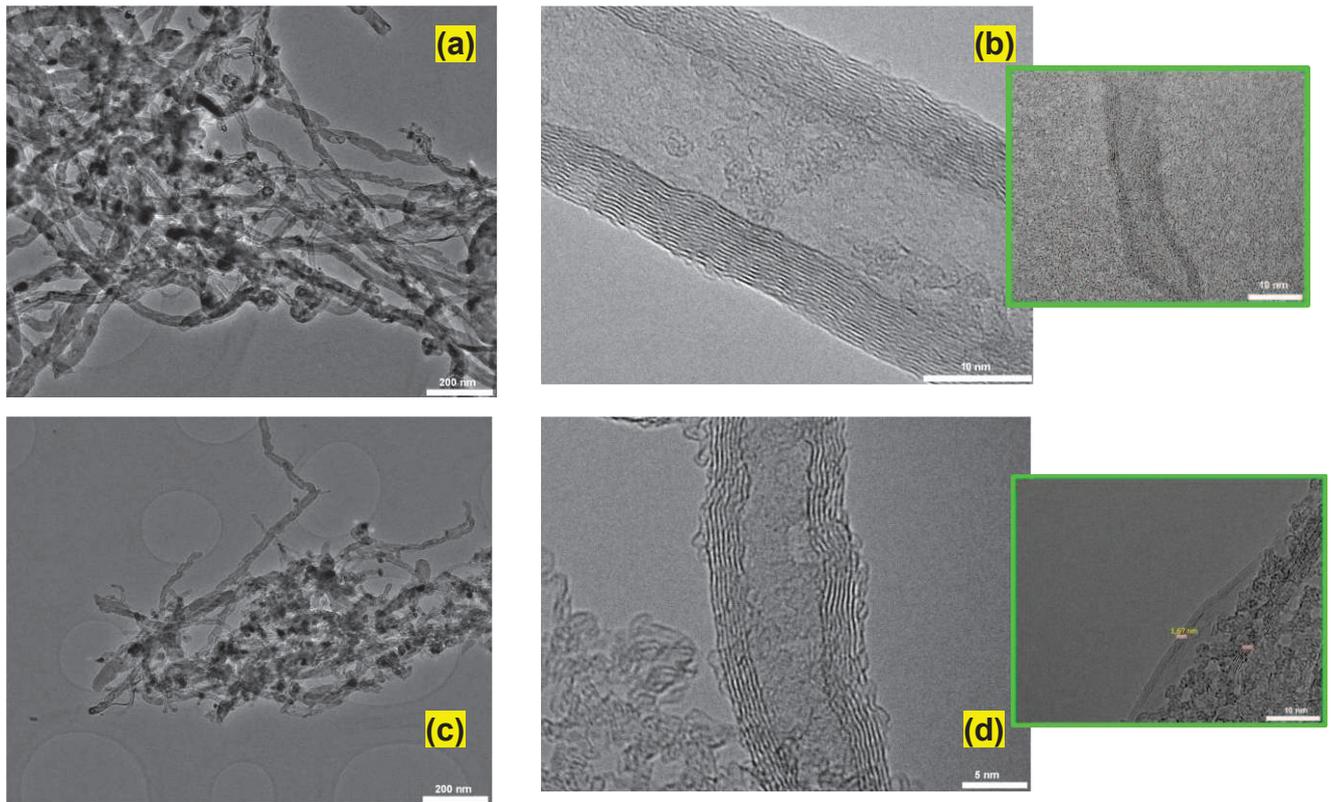
La **figure III.25** quant à elle (MET-HR) montre quant à elle la présence simultanée de MWNTs de faible diamètre (en plus faible quantité) qui comme nous pouvons le voir sur la **figure III.26** sont responsables de la présence des modes de vibration RBM observés par spectrométrie Raman. Les spectres Raman et le rapport  $I_D/I_G$  montrent en accord avec les courbes ATG que lorsque la température de synthèse augmente le taux de cristallinité baisse fortement : aux températures élevées il se passe, en même temps que la formation des nanotubes de carbone, la formation de coke pyrolytique.



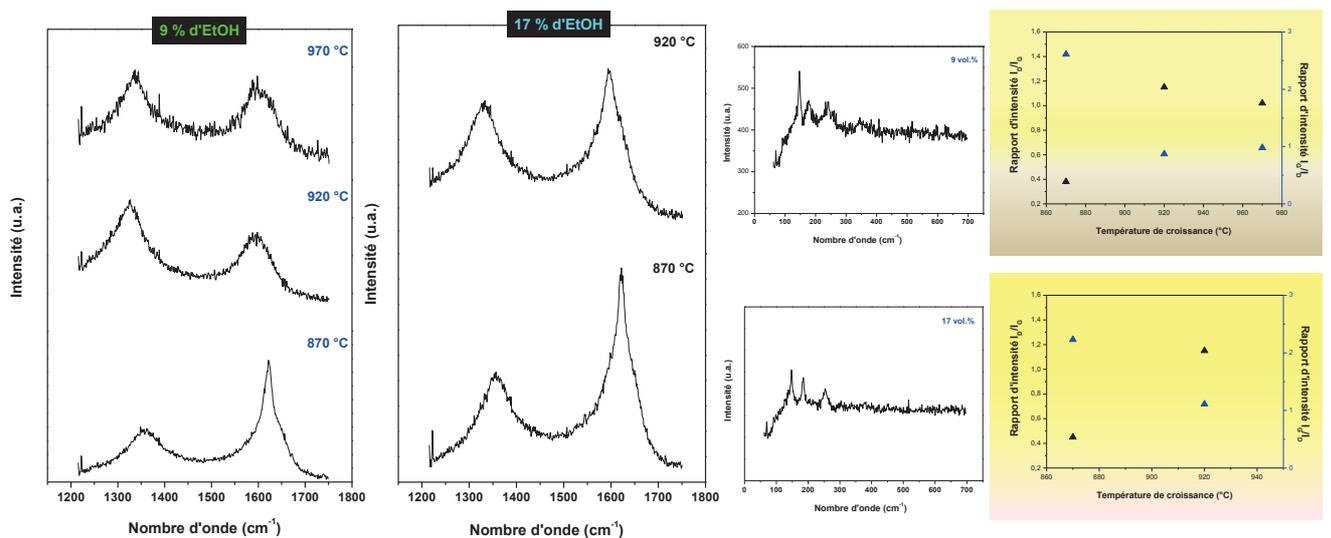
**Figure. III.24:** Influence de la température de croissance sur les tapis des VA-MWNTs obtenus par EtOH-FCCVD :

1. avec 9 vol.% d'EtOH : (a, b) 920°C et (c, d) 970°C.
2. avec 17 vol.% d'EtOH : (e, f) 920°C.

## Chapitre III: Synthèse et "macronisation" des NTCs par FCCVD



**Figure. III.25:** Influence de la température de croissance sur les caractéristiques structurales des VA-FWNTs obtenus par EtOH-FCCVD: avec 9 vol.% d'EtOH à 970°C (a et b) et 17 vol.% d'EtOH à 920°C (c et d).



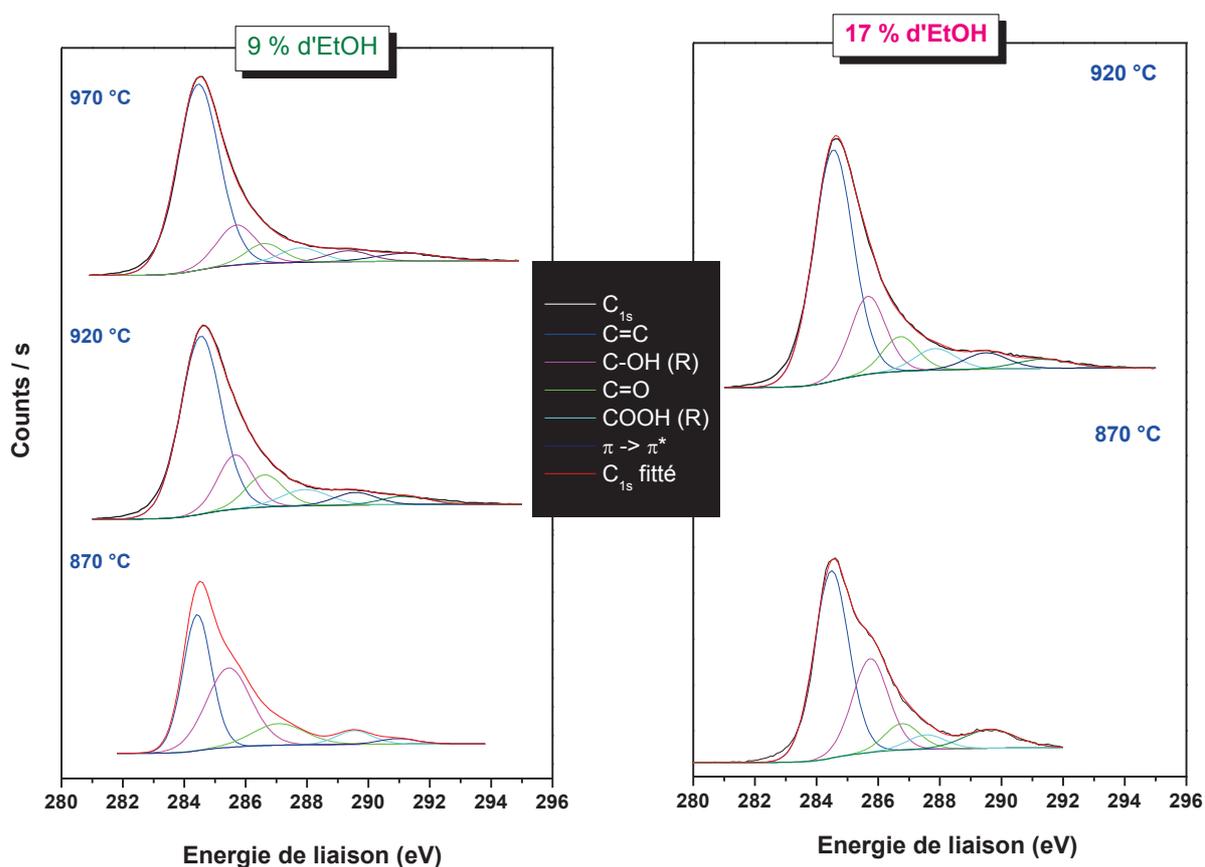
**Figure. III.26:** (a) Spectres Raman enregistrés sur les échantillons VA-FWNTs synthétisés en présence de 9 % et 17 % d'EtOH. Evolution du rapport d'intensité des pics  $I_D/I_G$  (ou  $I_G/I_D$ ) (courbes en couleur) ainsi que les modes de vibration RBM (pour  $T_{\text{croissance}} = 920^\circ\text{C}$ ).

## Chapitre III: Synthèse et "macronisation" des NTCs par FCCVD

Conformément à la littérature, le taux d'oxygène dans les MWNTs obtenus à plus haute température est nettement plus faible (**tableau III.8**) et **figure III.27** (chute de plus de 50 % quand on passe de 870°C à 970°C).

**Tableau. III.8:** Rapport de concentration (at. %) du carbone et de l'oxygène dans les VA-FWNTs synthétisés en présence de 9 % et 17 % d'EtOH à 870°C, 920°C et 970°C.

Ethanol (vol. %)/T (°C)	C <sub>1s</sub> (at. %)	O <sub>1s</sub> (at. %)
9 / 870	92	8
9 / 920	94,6	5,4
9 / 970	95,8	4,2
17 / 870	90	10
17 / 920	94,8	5,2



**Figure. III.27:** Influence de la température de croissance sur les spectres d'XPS de l'enveloppe C<sub>1s</sub> des VA-MWNTs synthétisés en présence de 9 % et 17 % d'EtOH à 870°C, 920°C et 970°C.

### III-5. Interprétation et discussions des résultats obtenus

L'empoisonnement des catalyseurs dans les réactions de CCVD est un obstacle certain pour la synthèse des nanotubes de carbone; ce qui a engendré de nombreuses recherches dans le monde entier. Ainsi, le groupe Hata et al <sup>(Hata, 04; Futaba, 06)</sup> ont rapporté que le carbone amorphe, formé soit sur le catalyseur ou sur les parois de NTCs, peut être efficacement éliminé par l'addition d'une petite quantité (typiquement <1000 ppm) de vapeur d'eau au précurseur carboné. Dans une telle synthèse, l'oxydant joue le rôle d'un agent de gravure qui permet d'éliminer les espèces carbonées qui ne sont pas consommées par la formation de NTCs et donc, de prévenir la désactivation du catalyseur de croissance par l'encapsulation du carbone amorphe. L'oxygène <sup>(Ortega-Cervantez, 05)</sup> et l'air <sup>(Zhang, 05)</sup> ont également été utilisés pour les mêmes fins, mais étant des oxydants nettement plus forts, les proportions sont plus délicates à doser. De ce fait, la molécule d'EtOH se révèle être une molécule de choix car apportant d'une part de l'oxygène et d'autre part elle a déjà souvent été employée directement comme source de carbone pour la croissance des VA-NTCs en remplacement des hydrocarbures, mais sous des conditions spécifiques <sup>(Maruyama, 02; Ortega-Cervantez, 05; Nasibulin, 06; Sugime, 09)</sup>. Tel que mentionné récemment <sup>(Li, 07; Qi, 06)</sup> et en comparaison avec la synthèse de NTCs à partir des hydrocarbures liquides, les alcools se révèlent être des précurseurs de choix dans ce type de synthèse dans le sens où ils apportent simultanément l'oxygène permettant d'éliminer le carbone amorphe et le carbone pour la synthèse des nanotubes d'une pureté en conséquence assez élevée.

Par conséquence, la forme macroscopique (mise en forme) des MWNTs a été également réalisée dans cette investigation par une simple synthèse simultanée (in-situ) dans un réacteur à lit fixe et permet une manipulation plus facile, une diminution de la toxicité (un piège diminue le risque d'une formation aérosol), une mise au point directe d'une forme macroscopique utile et la croissance d'une densité apparente à partir de quelques dizaines de gramme par L à plus de 300 g/L. Comme le montre les observations citées ci-dessus, une mono-dispersion dense des particules catalytiques supportées en utilisant le présent processus et une activation améliorée de ces catalyseurs nous ont conduits à l'obtention d'un bon alignement de tapis.

Dans notre étude, nous nous sommes donc consacré à la "FCCVD" - synthèse à catalyseur flottant- à base de liquides (Ferrocène dissout dans le toluène) le plus souvent en présence d'hydrogène pour assurer une réduction totale du catalyseur et enfin en présence d'une source d'oxygène (molécule d'EtOH). Selon les conditions expérimentales, nous avons

ainsi pu obtenir des VA-MWNTs de très bonne qualité et présentant des densités apparentes allant de quelques grammes à 300g/L.

Zhang et al <sup>(Zhang, 10)</sup> ont montré que l'EtOH se dissocie complètement sur la surface du catalyseur; par conséquent, les espèces oxygénées générées participent rapidement au "nettoyage" du catalyseur du carbone amorphe en empêchant leur encapsulation et ainsi offrant des sites de croissance de disponibilité plus élevée pour la croissance des NTCs. Cependant, la concentration de ces espèces contenant de l'oxygène doit être contrôlée de manière à empêcher la combustion indésirable des NTCs formés <sup>(Cele, 09; Khavarian, 09; Banhart, 11)</sup>. En outre, l'oxydation à haute température peut d'ailleurs conduire à la formation de défauts sur la paroi latérale des NTCs; ce qui aurait entre autres conséquences de diminuer sensiblement la résistance du matériau à l'oxydation.

Enfin, le gros avantage de la synthèse de VA-NTCs est le fait que les matériaux sont obtenus sous forme macroscopique, rendant leur utilisation beaucoup plus facile. Leur densité est nettement plus élevée par rapport à la CCVD classique et le point clé pour augmenter cette densité est de réussir à obtenir un alignement maximal nécessitant une densité de nucléation plus élevée avec une taille uniforme <sup>(Signore, 08)</sup>. Ce qui est favorisé par l'apport en permanence de catalyseur via le ferrocène en solution dans le toluène. Nous allons dans la fin de ce chapitre revenir aussi sur les conditions de synthèse que nous avons utilisées au cours de nos travaux et les conséquences sur les matériaux obtenus en tentant d'interpréter les résultats obtenus.

### III.5.1. Effet de la concentration d'EtOH ajoutée

Nous avons vu que la présence d'éthanol était largement favorable à la croissance des tapis de NTCs pour des taux allant de 5 à 9 % (dont l'épaisseur passe de 20  $\mu\text{m}$  à 1100  $\mu\text{m}$  en une heure!) alors que leur diamètre ne varie pas, en accord avec certains travaux décrits dans la littérature <sup>(Xiong, 06; Li, 06; Hart, 06; Qi, 06; Li, 07; Oshima, 08; Sugime, 10; Xiang, 10)</sup>. Il est admis que dans ces domaines de concentration les espèces oxygénées générées à partir de la décomposition d'EtOH oxydent le carbone amorphe résiduel sur la surface du catalyseur de croissance et génèrent un nombre de sites actifs plus important et surtout évitent l'encapsulation de ces nanoparticules.

L'augmentation des concentrations en EtOH (> 9 vol.%) conduit à une diminution progressive de la hauteur des tapis de VA-MWNTs. Des résultats similaires ont été rapportés par Zhang et al <sup>(Zhang, 10)</sup> et par Pint et al <sup>(Pint, 09)</sup>, à partir d'un catalyseur à base de Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Nous avons de plus constaté que pour des concentrations élevées en éthanol le diamètre des

nanotubes diminue d'une part mais l'alignement devient aussi moins bon (ce qui se caractérise par une plus faible densité du film) : dans ces domaines de concentrations, il faut prendre en compte l'excès d'oxygène qui à cette température attaque le carbone mais aussi provoque la diminution de l'approvisionnement en précurseur (toluène). Nos résultats diffèrent de ceux du groupe de Terrones et ses collaborateurs <sup>(Botello-Méndez, 08)</sup>, qui avaient observé des rendements optimaux en présence de 0,5 % d'EtOH alors que le processus de croissance devenait presque nul pour une concentration en EtOH comprise entre 2,5 et 8,5 vol.% : il faut cependant tenir compte des nombreux paramètres comme la composition du mélange réactionnel, les flux de gaz utilisés, la nature du substrat qui peuvent profondément modifier la croissance de ces tapis de NTCs.

Les ATGs de même que la spectrométrie nous ont montré que non seulement le plus haut rendement est obtenu pour des concentrations de l'ordre de 5 à 9 % en EtOH, mais aussi que dans ces conditions le matériau possède le meilleur taux de graphitisation : un rapport  $I_D/I_G$  de 0,38 a été obtenu dans le meilleur des cas, valeur tout à fait en accord avec les résultats de Pingheng et al <sup>(Tan, 97)</sup> qui ont rapporté des valeurs de  $I_D/I_G$  de 0,051 pour le graphite pyrolytique hautement orienté (HOPG), 0,43 pour les NTCs synthétisés par arc-décharge à D.C et 0,36 pour les NTCs synthétisés par le procédé CVD. En comparant les résultats obtenus dans cette étude avec ceux de Pingheng et al, on peut affirmer que ces VA-NTCs synthétisés en présence de 9 vol.% d'EtOH présentent un degré relativement élevé de graphitisation. Ce rapport augmente légèrement de 0,38 à 0,42 à une concentration plus élevée en EtOH (17 vol.%) indiquant une augmentation des imperfections réticulaires dans le réseau  $sp^2$  <sup>(Ferari, 00; Saito, 03)</sup>. La formation des défauts de bord, les lacunes et les carbones oxydés  $sp^3$  contribuent à ce phénomène. Enfin, le déplacement de la bande G vers les plus faibles longueurs d'onde lorsque la concentration en EtOH augmente caractérise l'augmentation du degré de désordre.

D'un point de vue morphologique, nous avons également vu qu'au delà de 17 % en éthanol nous avons à faire d'une part à une croissance verticale en forme de tapis, mais d'autre part une partie des NTCs croissaient également de manière aléatoire.

### III.5.2. Effet du taux d' $H_2$ dans l'Ar

Il est aujourd'hui accepté pour ce type de processus CCVD que l'hydrogène peut jouer un rôle important dans le contrôle du diamètre des NTCs (éclatement du catalyseur déposé en petites particules <sup>(Wasel, 07; Ago, 08; Kim, 10)</sup>) et qu'il peut aussi aider à prévenir la formation des impuretés comme le carbone amorphe <sup>(Wasel, 07; Raney, 11)</sup>. Dans le cas du catalyseur flottant, la

composition du gaz de synthèse a fait l'objet de nombreuses études <sup>(Ago, 01; Ago, 06)</sup> et notamment l'effet de l'H<sub>2</sub> qui est connu pour avoir la faculté d'accélérer ou de supprimer la formation de carbone <sup>(13,42 192)</sup>.

En présence de 9 vol.% d'EtOH et de 7 % d'H<sub>2</sub>, nous avons pu calculer une vitesse de croissance de 18 µm/min alors qu'en absence d'H<sub>2</sub> celle ci est ramenée à 3,8 µm/min. Pour des proportions supérieures, la vitesse de croissance diminue nettement tout comme le degré de graphitisation des tapis de NTCs; ce qui a été confirmé par ATG et spectrométrie Raman. Il faut noter tout comme dans le cas de l'éthanol que cette augmentation de la quantité d'H<sub>2</sub> dans le mélange réactionnel se fait au détriment de la source de carbone et il n'est donc pas surprenant de voir le rendement diminuer.

Il apparait clairement qu'il y a une très bonne synergie entre l'éthanol et l'hydrogène pour ce type de réaction et qu'il faut se trouver dans des domaines de concentrations bien déterminés pour ces deux molécules afin d'obtenir les conditions optimales lors de la croissance des tapis de NTCs.

### III.5.3. Effet de la durée de croissance

Ce paramètre a été abordé de façon superficielle et il est clair que des études complémentaires sont indispensables, notamment d'un point de vue cinétique pour relier la durée de la croissance à la vitesse de croissance notamment. Comme attendu, dans les gammes de temps que nous avons sélectionnées, il n'est apparu aucun changement tant dans le diamètre des MWNTs que dans leur taux de graphitisation.

### III.5.4. Effet de la température de croissance

Le rôle de la température de synthèse s'est révélé être un facteur très influent sur les rendements mais aussi sur la morphologie et la microstructure des tapis de NTCs <sup>(Lyu, 03; Zhang, 10)</sup>. Chen et al <sup>(Chen, 07)</sup> ont proposé que la température la plus élevée conduit à la formation de NTCs mieux graphitisés (ce qui dans des conditions standards est tout à fait logique), mais il ne faut pas oublier que nos essais ont été fait en présence de 9 % d'éthanol, soit une source en oxygène qui à 920°C et d'autant plus à 970°C devient trop réactif vis à vis du carbone. Il en résulte une nette diminution du rendement, du degré de graphitisation (on assiste à une certaine forme "d'activation" dans ces gammes de températures) et également une nette diminution de diamètre des MWNTs (comme déjà observé à maintes reprises dans la littérature par Singh et al <sup>(Singh, 03)</sup> et par Zhang et al <sup>(Zhang, 08)</sup> dans le cas d'une CCVD à base de ferrocène/toluène et ferrocène/xylène, respectivement). Cette nette diminution du diamètre des nanotubes se

traduit par une surface spécifique augmentée mais aussi par la présence des modes de vibrations RBM nettement plus marqués.

### III.5.5. Mécanisme de croissance et qualité des MWNTs constituant les tapis

Il est connu que la croissance des NTCs dépend considérablement de la composition chimique, de la taille du catalyseur ainsi que de son activité ou de sa durée de vie. Les trois mécanismes possibles limitant la croissance (VA-MWNTs) sont la *diffusion*, l'*empoisonnement du catalyseur* (soit par ré-oxydation du catalyseur par l'oxygène lorsque l'on est en présence d'éthanol par exemple, soit par encapsulation par dépôt de carbone amorphe) ainsi que la *combustion des MWNTs fins* (comme nous l'avons vu précédemment en présence d'éthanol à très haute température). Le mécanisme pour la croissance des NTCs sur un catalyseur "mono" métallique a été étudié expérimentalement et numériquement; il est généralement accepté que la croissance des NTs implique quatre étapes consécutives :

- (1) Formation du carbone de surface adsorbé.
- (2) Dissolution/ségrégation du carbone.
- (3) Diffusion de carbone à travers les particules métalliques et oxydation du carbone amorphe indésirable au fur à mesure (en cas de présence d'EtOH).
- (4) Précipitation du carbone sous forme de NTCs.

Il a été montré que la diffusion à travers des particules de métal est l'étape limitant la vitesse de croissance des NTCs [\(Chadderton, 99\)](#). Kuwana et Saito quant à eux [\(Reza, 10; Kuwana, 05\)](#) ont rapporté un modèle qui peut prévoir le processus de formation des nanoparticules de Fe à partir de la décomposition du ferrocène le long du réacteur CVD. Enfin, comme nous avons pu le voir dans ce chapitre, la vitesse de croissance des NTCs, en utilisant cette méthode FCCVD (à catalyseur flottant), peut être limitée par de nombreux facteurs comme la nature du substrat, l'énergie de contact substrat-catalyseur, les précurseurs catalytiques, le mélange réactionnel et enfin les paramètres réactionnels [\(Sinnott, 99; Gavillet, 01; Brukh, 06; Casimirius, 06; Gohier, 07; Gohier, 08; Kumar, 10\)](#).

## C onclusion du chapitre

Parmi les nombreuses variétés de techniques CVD, la CVD à catalyseur flottant (FCCVD) peut être considérée comme étant une *approche commerciale très prometteuse* dans certains types d'application. Nous avons par exemple pu synthétiser des tapis très denses de 1

mm d'épaisseur en moins d'une heure, ce qui est tout à fait remarquable. Ce type de synthèse peut facilement être transposable à l'échelle de pilote, voire plus d'autant que la production en continu peut facilement être envisagée. Dans nos conditions de synthèse, nous avons obtenu des tapis de MWNTs issus de réactions à grande sélectivité présentant une grande qualité et une faible teneur en impureté; ce qui dans certains cas permet de voir à la baisse le nombre de post traitements (purification après synthèse par exemple).

L'idée d'avoir ajouté l'EtOH comme source d'oxygène s'est révélée être un choix très judicieux, tant la cristallinité et la vitesse de croissance ont été améliorées dans certaines conditions. L'"Alcool-FCCVD" est une technique attractive et très reproductible pour une synthèse sélective de FWNTs alignés verticalement sous forme de tapis très denses en tenant compte néanmoins d'une quantité d'EtOH appropriée; elle est très facile à exécuter et permet d'envisager son développement pour une production à grande échelle sur différents types de substrats.

Nous avons décrit, dans la première partie de ce chapitre, l'influence de la cristallinité du substrat ( $\text{SiO}_2$  amorphe et saphir monocristallin) et de la concentration d' $\text{H}_2$  sur l'alignement des FWNTs synthétisés en utilisant la méthode FCCVD. Nous avons montré que non seulement l'orientation, mais aussi la densité et l'alignement des MWNTs dépendent de l'arrangement atomique cristallin du substrat en saphir. D'autre part, la présence d' $\text{H}_2$  au cours de la FCCVD des tapis de VA-MWNTs entraîne des effets structurels importants.

Dans la deuxième partie, nous avons montré que le rendement, la longueur, le diamètre et la pureté des MWNTs produits par cette méthode dépendent fortement de la température de réaction et de la concentration d'oxygène et d'hydrogène dans le mélange réactionnel. En résumé, l'EtOH en présence d'une source réductrice d'hydrogène peut être employé efficacement à faible concentration pour éviter l'encapsulation de la phase active par le carbone amorphe et par conséquent améliorer significativement le taux de croissance du tapis de NTCs alignés verticalement par un facteur 50, sans oublier son rôle bénéfique sur le taux de graphitisation des NTCs ainsi obtenus qui présentent une meilleure résistance thermique à l'oxydation (près de  $100^\circ\text{C}$ ).

# *Chapitre IV. Fonctionnalisation des MWNTs. Création des groupes oxygénés et azotés.*

---

---

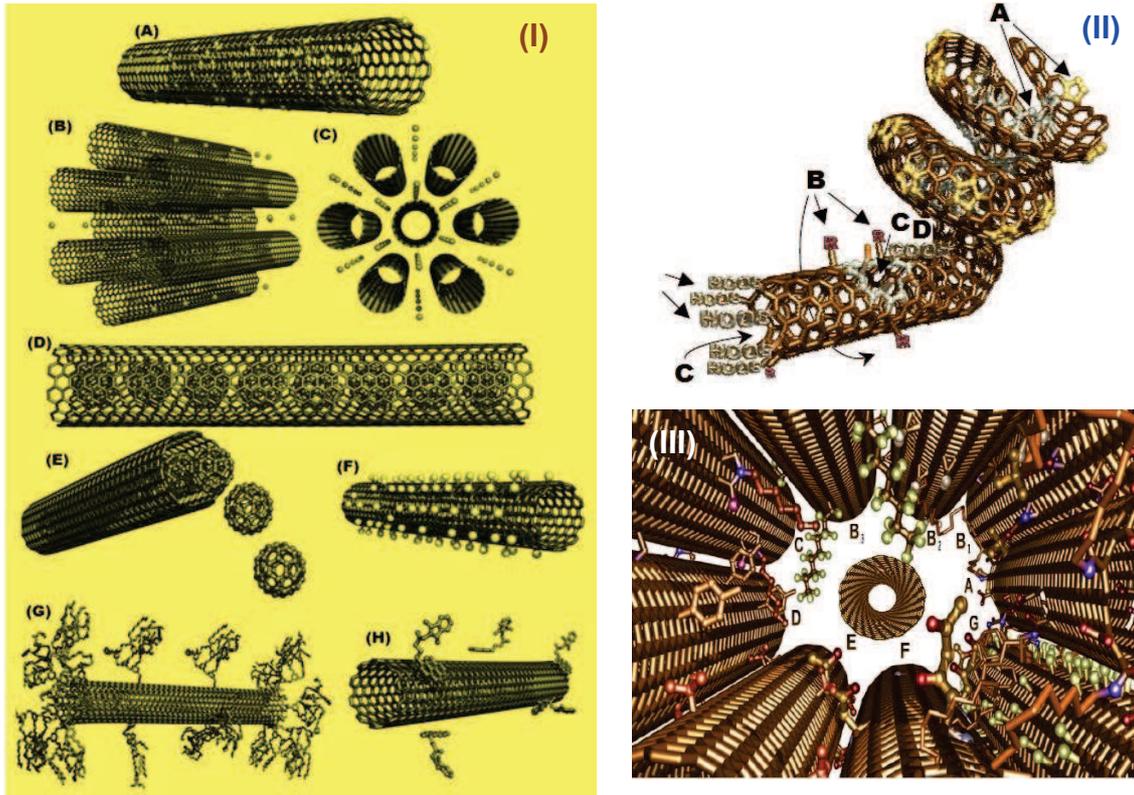


### **I**ntroduction

Les propriétés remarquables et attractives des MWNTs largement rapportées dans la littérature (Andrews, 02) ont conduit la communauté scientifique à effectuer des efforts significatifs afin d'améliorer leur pureté via les conditions de synthèse mais aussi pour les fonctionnaliser. Parmi les nombreuses applications potentielles, on peut citer leur utilisation dans des renforts de composite (Flahaut, 99; Moreau, 08), des supports catalytiques pour les cellules de combustion (Gangeri, 09), des filtres (Srivastava, 04), des circuits nanoélectroniques (Chun, 09), ... (Ayala, 10; Nguyen, 11). Afin de les rendre de plus en plus performants, une nouvelle approche consiste également à modifier leurs propriétés par dopage en substituant des atomes de carbone par d'autres éléments tels que l'azote, le bore, ... Ce qui va notamment changer leur densité électronique. Ce type de dopage à l'azote par exemple (on parlera ainsi de N-NTCs) peut être effectué directement au cours de la croissance en ajoutant au précurseur une molécule azotée (ammoniac, amines, ...) soit par des post traitements (chauffage sous pression dans une atmosphère azotée) ou alors par greffage chimique. Dans ce chapitre, nous aborderons dans un premier temps la fonctionnalisation des NTCs en règle générale et par l'azote en particulier à partir des nombreuses données bibliographiques. Nous décrirons, ensuite, la technique de synthèse employée dans cette étude et présenterons les résultats obtenus en examinant, systématiquement, les morphologies résultantes et les configurations atomiques possibles obtenues pour l'azote dans le réseau de NTCs. Nous verrons que de nombreux essais ont du être effectués afin d'incorporer des quantités non négligeables d'azote (plusieurs pourcents) et il faudra également ne pas perdre de vue l'utilisation finale des N-NTCs attendue qui nécessitera dans certains cas un environnement tel qu'ils soient solubles dans certains solvants, qu'ils possèdent par exemple une majorité d'azote pyrolinique et que leur densité électronique soit augmentée pour se rapprocher du niveau de Fermi.

### **I. Fonctionnalisation des NTCs**

Les NTCs purs sont chimiquement inertes et leur fonctionnalisation ou leur modification superficielle est essentielle pour les rendre chimiquement actifs. Certains auteurs ont réussi à « souder » de façon covalente les NTCs purs à travers l'introduction contrôlée de défauts (lacunes, atomes interstitiels, arêtes, etc) en utilisant différents processus (Zhang, 08; Kundu,09; Castle, 11).



**Figure. IV.1:** (I) Différentes approches pour une modification chimique des NTCs : (A) SWNTs dopés par substitution du carbone, (B et C) bundles--NTCs intercalés avec des atomes ou des ions, (D et E) peapods : SWNTs chargés par des fullerènes, (F) tubes fluorés, (G et H) tubes fonctionnalisés de façon covalente par empilement- $\pi$  des fonctionnalités et des tubes. (II) Groupes de défauts possibles dans les SWNTs : (A) défauts pentagones et heptagones (ces groupes de défauts n'ont pas été encore chimiquement exploités mais peuvent conduire à une forte déformation des tubes), (B) défauts  $sp^3$  qui sont formés pendant le processus de croissance et durant l'oxydation. Ils sont de moindre intérêt pour la fonctionnalisation mais ils sont suspectés de mener à une localisation partielle d'un système- $\pi$  conduisant à une accessibilité plus élevée pour des réactions additionnelles, (C) lacunes et leurs trous voisins bordés de groupes fonctionnels, (D) oxydes de carbone : les groupes acides carboxyliques étant important dans de nombreuses applications. (III) Différentes méthodes de fixation par liaison covalente de diverses fonctionnalités sur des SWNTs (Glerup, 07).

D'un point de vue chimique, l'impureté, l'atome ou l'espèce moléculaire peut être incorporée dans la structure cristalline (Fig. IV.1) par diverses approches (Ayala, 10; Glerup, 07) :

- (1) Substitution dans le réseau cristallin d'un atome de C par un hétéroatome (atome étranger): c'est le type de dopage qui sera étudié dans ce travail (**Fig. IV.1 A**).
- (2) Intercalation entre les couches de C: les plans du graphite étant distants les uns des autres de 3,35 Å, le graphite peut servir de composé d'intercalation pour des espèces donneuses (réducteurs: ex. P) ou acceptrices (oxydants) (**Fig. IV.1 B et C**).
- (3) Insertion d'hétéro-éléments dans les canaux des NTCs (**Fig. IV.1 D et E**).
- (4) Greffage chimique (ou fonctionnalisation) (**Fig. IV.1 f**).
- (5) Physisorption (adsorption de molécules) (**Fig. IV.1 G et H**).

Dans certains cas, à cause de leur surface inerte, le dépôt de nanoparticules inorganiques se fait le plus souvent après un traitement des NTCs appelé « *fonctionnalisation organique* ». Cette dernière a pour objectif de modifier la solubilité des NTCs et ainsi avoir une dispersion uniforme dans un grand nombre de solvants afin d'entraîner une dés-agglomération significative mais aussi d'améliorer la réactivité de surface des NTCs. De même, la présence d'une liaison chimique entre les NTCs et une matrice choisie peut donc être un moyen de renforcer l'interface.

### ❖ *Définition du dopage*

Les propriétés des objets nanoscopiques dépendent, fondamentalement, de la position de chaque atome <sup>(Ayala, 10)</sup>. Le dopage avec des atomes étrangers (hétéroatomes) résulte dans la formation des sites actifs sur les surfaces (voire parfois à l'intérieur) des NTCs sans nécessiter de traitements d'oxydation sévères responsables parfois de la création de défauts et diminuant l'inertie chimique des NTCs pur. Il permet également de modifier et de contrôler les propriétés électroniques des NTCs, en remplaçant des atomes de C par des atomes accepteurs ou donneurs d'électrons, avec une technique utilisée dans l'industrie des Semi-conducteurs. Il est bien connu que le dopage des NTCs avec divers atomes tels que l'azote "N", le potassium "K", le bore "B", le soufre "S", ... est une méthode importante et efficace pour adapter leurs propriétés chimiques et électroniques <sup>(Chen, 02; Enouz-vedrenne, 03; Arenal de la concha, 05; Enouz-vedrenne, 07; Panchakarla, 10)</sup> aux applications attendues. On peut ainsi citer la modification de certaines propriétés telles que : électriques (densité de courant et caractère SC), mécaniques (amélioration du module d'Young) et chimiques (changement de réactivité, création des sites actifs catalytiquement) <sup>(Yahya, 11)</sup>. Actuellement, les atomes de B et de N sont les atomes les plus communément utilisés comme dopants des NTCs puisqu'ils ont des tailles atomiques

## Chapitre IV: *Fonctionnalisation des MWNTs. Création des groupes oxygénés et azotés*

proches de celle du C, et ce n'est pas un hasard si ce sont les deux atomes les plus proches dans le tableau périodique des éléments. Ainsi, l'azote, comme le carbone, forme principalement des liaisons covalentes avec d'autres atomes et, en plus, les électrons de valence de l'azote forment des liaisons hybridées similaires à celle du carbone. Il possède un électron de valence de plus que le carbone, inversement au bore qui a un  $e^-$  de moins, d'où une structure électronique légèrement différente. Les propriétés des NTCs dopés à l'azote et/ou au bore sont à la fois proches des propriétés des NTCs et des NTs de nitrure de bore <sup>(Enouz-vedrenne, 07)</sup>. En outre, même si les mécanismes régissant les changements structuraux induits par le dopage au bore sont actuellement assez bien compris, les effets sur les structures correspondantes au dopage à l'azote sont, eux, beaucoup moins identifiés. Nous avons cités plusieurs exemples représentatifs de la morphologie des NTCs dopés à l'azote dans le premier chapitre (§. I-3). Signalons enfin les travaux de Castignolles <sup>(Castignolles, 04)</sup> qui cependant pose de nombreuses interrogations quant à l'intérêt réel de cette substitution du carbone.

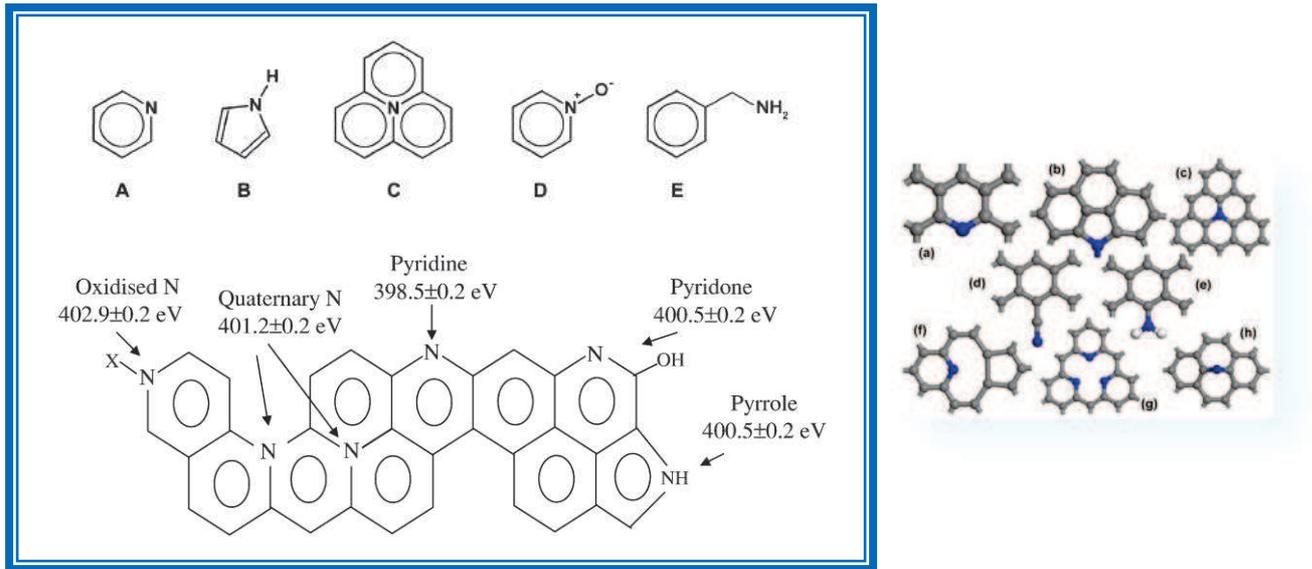
En gardant bien à l'esprit que N contient un électron supplémentaire par rapport au carbone, des propriétés électroniques nouvelles peuvent être attendues si les atomes de N se substituent directement aux atomes de C dans le réseau graphitique et on pourrait s'attendre à un matériau de type "n" <sup>(Chun, 09)</sup>. De plus, à cause de sa taille, N peut également créer des défauts dans la structure du tube en nécessitant ainsi un réarrangement des atomes voisins de C (Tableau IV.1).

**Tableau. IV.1:** *Propriétés physiques du carbone « C », de l'azote « N » et de l'oxygène « O ».*

Elément	Rayon atomique (Å)	Electronégativité	Longueur de la liaison-C
C	0,70	2,55	1,38
N	0,65	3,04	1,34
O	0,60	3,44	1,36

De ce fait, le comportement électronique des NTCs va dépendre de la nouvelle géométrie générée qui implique une structure différente de la paroi; on a parlé jusqu'ici de dopage de type n, mais on peut tout à fait envisager également des dopages de type p.

En général, plusieurs types d'azote sont trouvés dans les N-NTCs synthétisés par CCVD: les principaux sont l'azote pyridinique, l'azote pyrrolique et l'azote quaternaire (voir Fig. IV.2) <sup>(Chan, 04; Choi, 05; Morant, 06)</sup>.



**Figure. IV.2:** Configurations de liaisons possibles pour N dans les réseaux graphitiques: (a) pyridinique “ $N_P$ ”, (b) pyrrolique “ $N_{Pyr}$ ”, (c) substitutionnel graphitique “ $N_Q$ ”, (d) Nitrile -  $C\equiv N$ , (e) amine -  $NH_2$ , (f) Complexe lacune N pyridinique, (g)  $N_3$ -lacune pyridinique, (h) N interstitiel. (Glerup, 07; Chris, 07)

✚ L’azote **pyridinique** (noté  $N_P$ ) est un atome d’azote hybridé  $sp^2$  localisé sur les bords ou sur les défauts de feuillets de graphène et il est assigné à une phase d’azote trigone (**Fig. IV.2 a**). Ces atomes pyridiniques ont une paire d’e<sup>-</sup> libres qui est active et se comportent en tant qu’une base dans certaines réactions catalysées (Glerup, 07). Pour cette raison, l’optimisation de la quantité de l’azote pyridinique peut devenir très importante pour les réactions de catalyse assistées par une base.

✚ L’azote **pyrrolique** (noté  $N_{Pyr}$ ) est hybridé  $sp^3$  et fait partie d’une structure en anneau chaîne de type cinq (**Fig. IV.2 b**).

✚ L’azote **quaternaire** (noté  $N_Q$ ) est un carbone substitué par un atome d’azote localisé dans un réseau graphénique (**Fig. IV.2 c**). La substitution est affectée à une phase d’azote tétraédrique où N est lié à trois atomes de C hybridés  $sp^2$ .

Comme déjà décrit dans le premier chapitre, deux techniques sont utilisées pour intégrer l’azote dans le réseau carboné : soit en utilisant la CCVD avec un précurseur contenant de l’azote (ou en ajoutant un composé azoté au précurseur type  $NH_3$ ) avec comme catalyseurs le plus souvent utilisés le Fe, le Co ou le Ni (Kim, 03; Lee, 03; Liang, 04; Liu, 05; Maldonado, 06; Zhang, 2008; Van Dommele, 08; Lee, 09; Liu, 10). Soit en utilisant des méthodes post-traitements consistants comme par exemple la pulvérisation magnétron, l’ablation laser, le bombardement avec des ions de N de

faible énergie, la pyrolyse de NTCs en présence de composés azotés <sup>(Ayala, 10)</sup>. Si l'on veut envisager une production à relativement grande échelle, il est évident qu'une voie de synthèse facile et à faible coût pour créer des N-NTCs (2D et 3D) est inévitablement nécessaire comme l'ont souligné plusieurs auteurs <sup>(Florea, 12)</sup>. De ce fait, notre étude se concentre sur les méthodes CVD et plus précisément la CVD catalytique qui a toujours montré son efficacité pour obtenir des produits de haute qualité avec un rendement important.

### II. Processus et conditions expérimentales employés pour l'obtention de MWNTs dopés et non dopés : catalyseur utilisé « Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> »

Il apparaît que le choix de la source C/N est un des éléments clés pour la croissance des N-NTCs sachant de plus qu'une substitution contrôlée de type sp<sup>2</sup> est souhaitée lors de la synthèse des N-NTCs. Cette étude de la croissance des NTCs en présence d'une source d'azote a fait l'objet de nombreux tests expérimentaux suscitant d'intenses débats sur le rôle de l'azote influant sur diverses caractéristiques structurales telles que les courtes longueurs des tubes, les diamètres réduits et la formation de MWNTs type « bambous » <sup>(Lee, 01; Jang, 04; Sumpter, 07)</sup>.

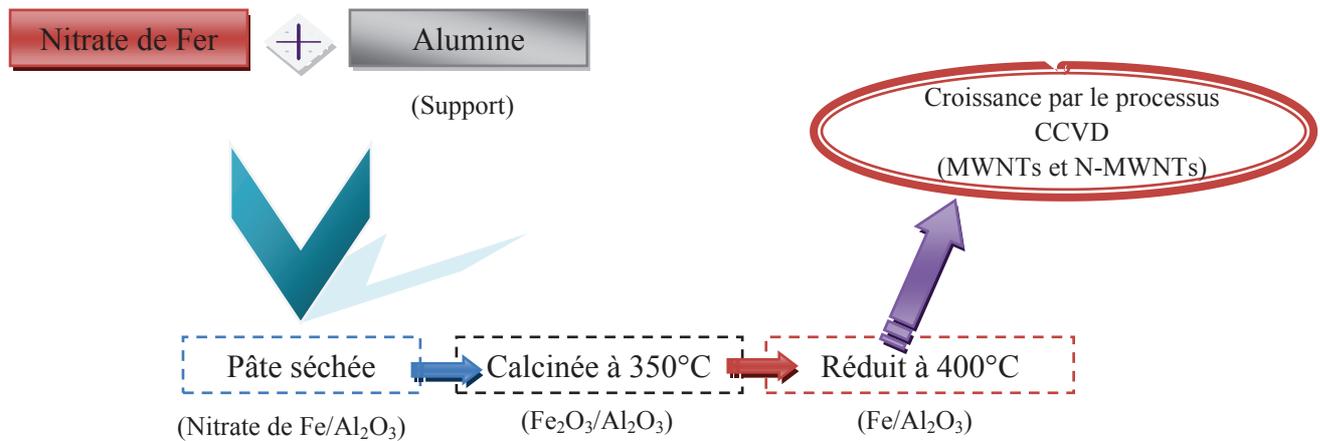
Dans ce travail, nous avons utilisé une technique relativement facile à mettre en œuvre, qui est la CCVD, en utilisant deux précurseurs gazeux, l'éthane comme source de C et l'ammoniac comme source de N évitant notamment l'utilisation de précurseurs en phase solide ou liquide également largement employés <sup>(Gulino, 05; Louis, 05; Ayala, 07)</sup>.

#### II-1. Procédure expérimentales – Outils employés

##### II.1.1. Préparation du catalyseur supporté « Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> »

Le support utilisé est donc une alumine ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Aeroxide Alu C) essentiellement mésoporeuse et de surface spécifique de 220 m<sup>2</sup>/g. Un sel de nitrate de fer (Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O) est ensuite dissout dans un mélange eau/EtOH (80/20) et va servir pour imprégner le support par « inceptient wetness impregnation » (méthode d'imprégnation du volume poreux <sup>(Chizari, 11)</sup>) de sorte à ce que le pourcentage massique en fer représente à la fin de tous le processus 20 %. Le support ainsi imprégné est ensuite séché dans un premier temps dans une étuve pendant deux heures (110°C) puis calciné à 350°C pendant quatre heures. L'oxyde de fer ainsi obtenu (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) <sup>(Amadou, 08)</sup> est ensuite réduit à l'état métallique sous flux d'hydrogène (100 mL/min) à 400°C pendant 2h : des nanoparticules de fer de quelques nanomètres de diamètres sont ainsi obtenues (non représentées ici) et la surface spécifique du support en présence de fer n'est

plus que de  $160 \text{ m}^2/\text{g}$  (bouchage d'une fraction des pores après l'étape d'imprégnation). Toutes ces étapes sont schématisées dans la **figure IV.3**.



**Figure. IV.3:** Etapes résumant la préparation du catalyseur.

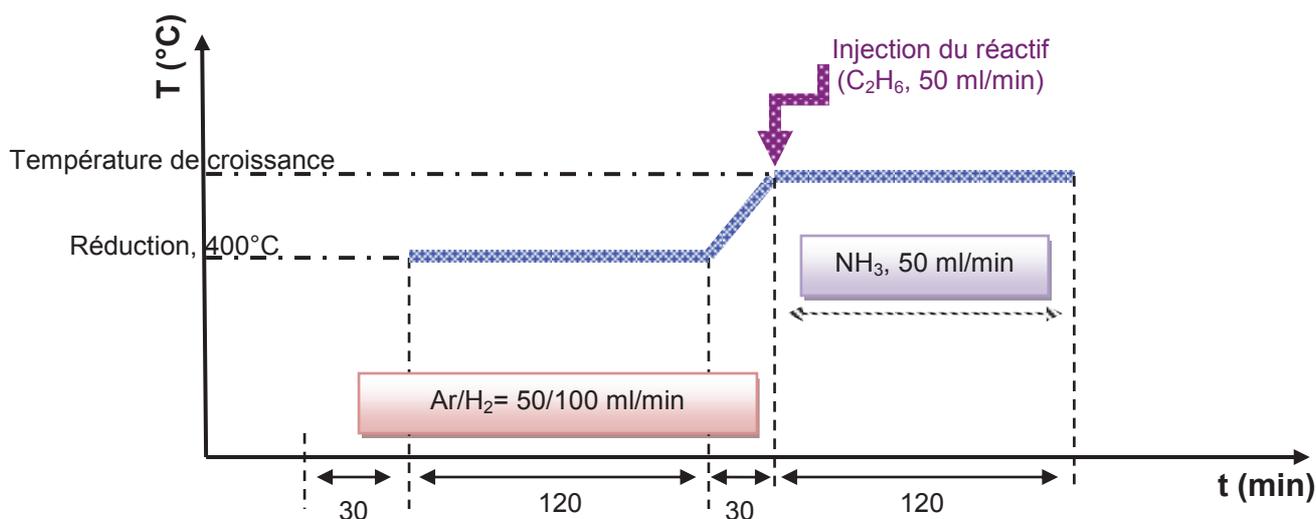
## II.1.2. CCVD en présence d'ammoniac et mode de fonctionnement

Les MWNTs dopés à l'azote ont été synthétisés au moyen de la technique CCVD à pression atmosphérique en utilisant un environnement gazeux d'*Ammoniac* ( $\text{NH}_3$ ) (Air Liquide, N36) et d'*Ethane* ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ) (Linde, 3.5) comme source, respectivement, d'azote et de carbone accompagnée par de l'*Argon* ( $\text{Ar}$ ) (Air Liquide-Arcall) comme gaz inerte ainsi que par la présence ou non d'*Hydrogène* ( $\text{H}_2$ ) comme gaz réducteur. Le montage utilisé dans cette partie est quasiment identique à ceux décrits dans les deux précédents chapitres.

Comme il est souvent montré aussi dans notre étude, l'hydrogène est généralement utilisé comme gaz additionnel dans la synthèse de MWNTs car il permet la réduction et donc l'activation du catalyseur qui se trouve dans la phase active juste avant la réalisation de la synthèse. Il permet, également, d'éviter l'encapsulation de ces particules de la phase active par le dépôt de carbone amorphe au cours de la synthèse, augmentant ainsi la sélectivité en NTCs.

### ➤ Descriptif expérimental :

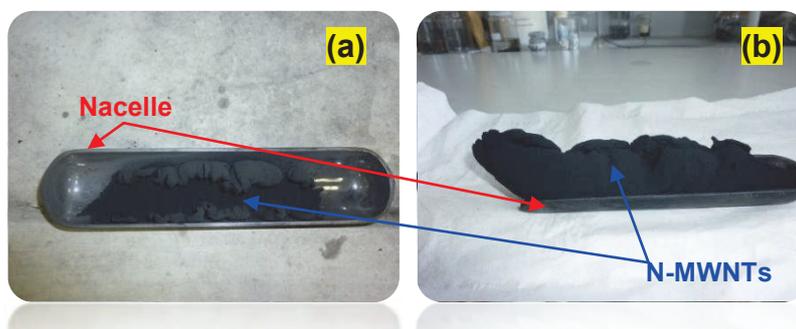
Le réacteur est dans un premier temps purgé sous argon pendant 30 minutes (débit de 50 sccm). L'hydrogène est ensuite introduit (100 sccm) et la température est amenée à une valeur de  $400^\circ\text{C}$  à un palier maintenu à 2 heures (réduction du catalyseur). La température est ensuite portée à la température de réaction et le(s) réactif(s) est (sont) alors introduit(s) (50 sccm). Ce descriptif est schématisé dans la **figure IV.4**.



**Figure. IV.4:** Schéma représentant les différentes étapes amenant à la croissance des MWNTs.

La durée de la synthèse est en général comprise entre 30 et 180 minutes. La composition de l'atmosphère réactionnelle (Ayala, 07) a déjà été optimisée via des études antérieures au LMSPC (Amadou, 08); ainsi, pour la synthèse des N-MWNTs la composition du mélange est la suivante :  $\text{Ar}:\text{H}_2 / \text{C}_2\text{H}_6:\text{NH}_3 = 50:100 / 50:50$  sccm. Pour les MWNTs non dopés, la composition reste la même sans  $\text{NH}_3$ .

Nous avons représenté dans la **figure IV.5** une photo assez typique de MWNTs bruts après synthèse montrant les quantités assez conséquentes de N-MWNTs obtenues après deux heures de réaction.



**Figure. IV.5:** Photos des NTCs bruts obtenus en présence de  $\text{NH}_3$  à 700°C. (a) : 30 minutes, (b) : 120 minutes.

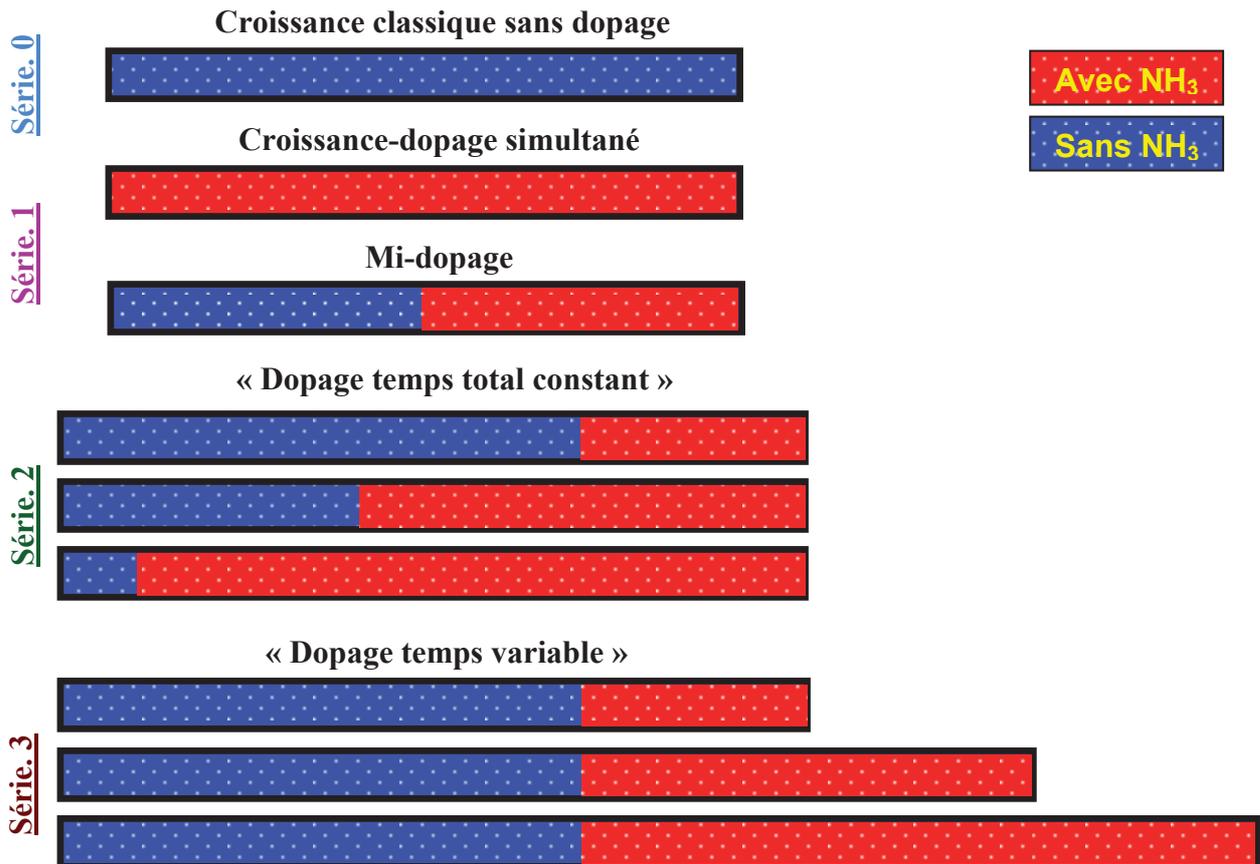
### II.1.3. Purification chimique des produits bruts

Les produits bruts ont été purifiés en deux étapes : un *traitement basique* avec  $NaOH$  et un autre *acitique* avec un mélange  $HCl/HNO_3$  afin d'éliminer, respectivement, le support  $Al_2O_3$  puis le catalyseur résiduel. Une fraction d'environ 1 g de produit est introduite dans un bêcher en lui ajoutant du  $NaOH$ /eau distillée (concentration de 20 g/L). La suspension est soumise à une agitation mécano-thermique (110°C et une vitesse d'agitation de 250 tours/min) pendant 24 heures sous un reflux. Le produit est ensuite lavé à l'eau distillée puis filtré et plongé dans une solution d'acide (eau-régale) sous reflux pendant 17 heures dans les mêmes conditions d'agitation. Les MWNTs sont de nouveau rincés à l'eau distillée plusieurs fois jusqu'à l'obtention d'un pH neutre, filtrés puis séchés pendant toute une nuit à 120°C dans une étuve. Cette procédure nous permet de récupérer entre 70 et 90 % de produits purifiés (suite aux pertes issues au cours des différentes étapes de filtration notamment). Nous verrons ultérieurement que ces lavages en présence d'acides forts (et oxydants pour  $HNO_3$ ) sont responsables de l'introduction de fonctions de type  $^-OH$ ,  $COHCOOH$ , ... voire de la création de défauts sur la surface des nanotubes.

### II-2. *Conditions expérimentales suivies dans le processus de dopage*

Il a déjà été cité à de nombreuses reprises le rôle du précurseur, du ratio source carbone/source azote, de la température de synthèse sur la pureté et les rendements des N-MWNTs obtenus. Dans ce contexte, nous décrivons un résumé des conditions de synthèse des N-MWNTs préparés à deux températures différentes (750 et 850°C) par la technique CCVD en variant la durée de dopage en présence ou non d'ammoniac. Nous avons décrit et rassemblés dans la **figure IV.6** tous les cas de figures que nous avons utilisés dans ces travaux.

Ainsi dans la série deux (temps de croissance total fixe de 120 minutes), nous avons fait varier les temps de croissance en présence de  $NH_3$  de 30 à 90 minutes (celui en absence de  $NH_3$  passant de 90 à 30 minutes) et dans la série trois, le temps de croissance en absence de  $NH_3$  est fixé à 90 minutes, celui en présence de  $NH_3$  variant de 30 à 90 minutes.



**Figure. IV.6:** Schéma représentatif des séries d'expériences réalisées dans cette étude.

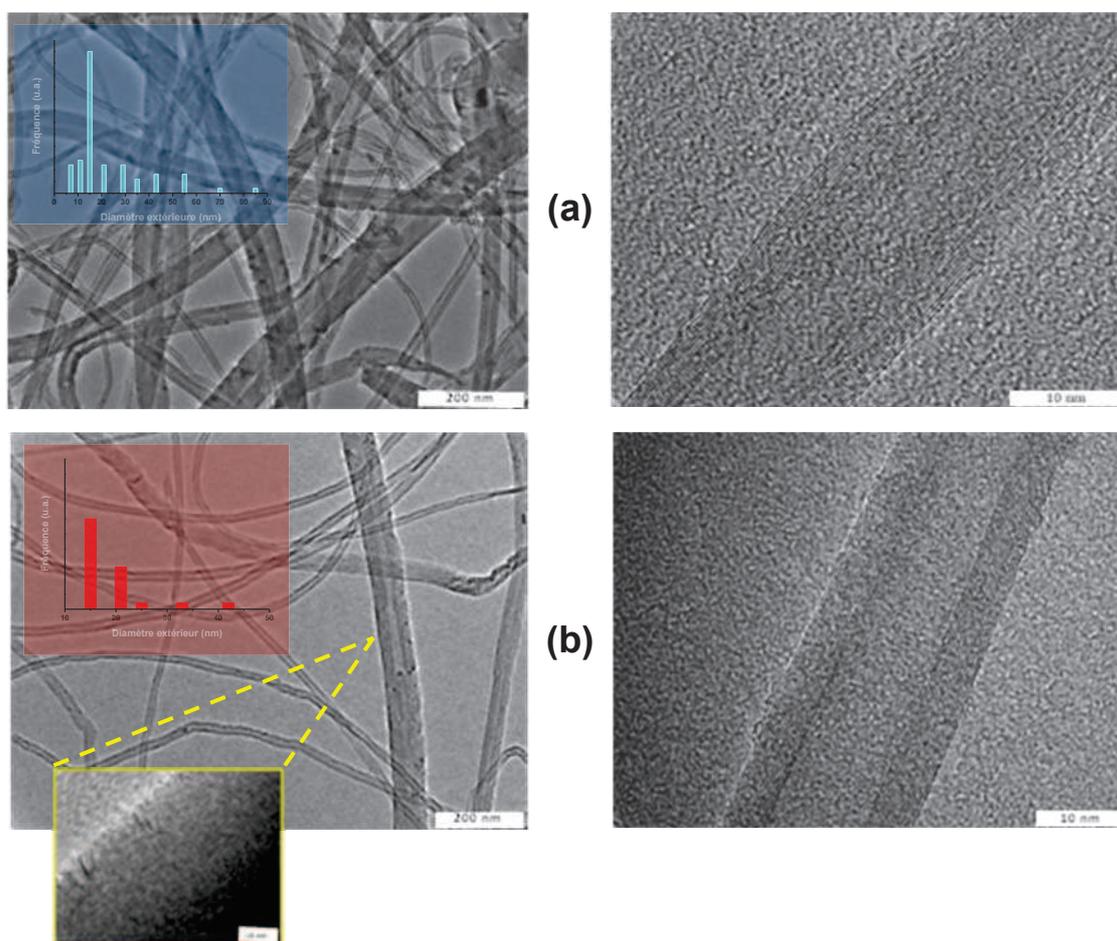
- **Série. 0 :** Croissance sans source d'azote (référence)
- **Série. 1 :** La croissance s'effectue en 120 ou 180 minutes en présence de NH<sub>3</sub> (rouge) ou alors la moitié de la synthèse est d'abord effectuée en absence de NH<sub>3</sub>.
- **Série. 2 :** Dopage temps constant : Le temps de croissance avec ou sans NH<sub>3</sub> varie mais la durée totale est fixe.
- **Série. 3 :** Dopage temps variable : la durée de la croissance sans NH<sub>3</sub> est fixe (90 minutes) et celui avec NH<sub>3</sub> varie de 30 à 90 minutes.

### III. Synthèse des MWNTs en présence de Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Cette partie, qui sera utilisée par la suite comme « référence » est basée sur l'étude de la durée de synthèse des MWNTs purs à 750°C en utilisant juste l'éthane (dilué dans l'Ar). L'éthane a déjà été utilisé avec succès comme source de carbone active et efficace pour une synthèse de MWNTs de qualité et de productivité élevées par CCVD avec le Fer supporté par Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comme catalyseur. C'est une méthode qui a été réalisée à une pression atmosphérique et à des températures modérées; elle donne une sélectivité très élevée de MWNTs.

### ➤ *Résultats expérimentaux et interprétation des résultats obtenus*

La **figure IV. 7** montre les images MET typiques (à faible et haute résolution) des MWNTs : leur diamètre est assez hétérogène (allant de 7 à 90 nm) mais est essentiellement centré autour de 15 nm (voir les histogrammes en insert dans la **figure IV.7**). Ils ne présentent que peu de défauts et sont relativement rectilignes et l'on peut noter l'absence de trace de catalyseur. Leur surface spécifique est de 130 – 140 m<sup>2</sup>/g; ce qui est tout à fait standard avec ce type de matériau. Les principales caractéristiques sont rassemblées dans le **tableau IV.2** et l'on peut constater que d'une synthèse à l'autre les caractéristiques des deux échantillons (seul le paramètre temps de synthèse a changé : 150 et 180 minutes) sont très proches.



**Figure. IV.7:** *Images MET à haute résolution des MWNTs non-dopés et purifiés obtenus après la décomposition de C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> à 750°C pendant : 150 min (a) et 180 min (b).*

Par conséquent, une sélectivité de la synthèse versus MWNTs proche de 95 % a été obtenue: quelques traces d'espèces carbonées telles que le carbone amorphe et la présence de particules catalytiques ont cependant été mises en évidence par MET et ATG. Cette très bonne

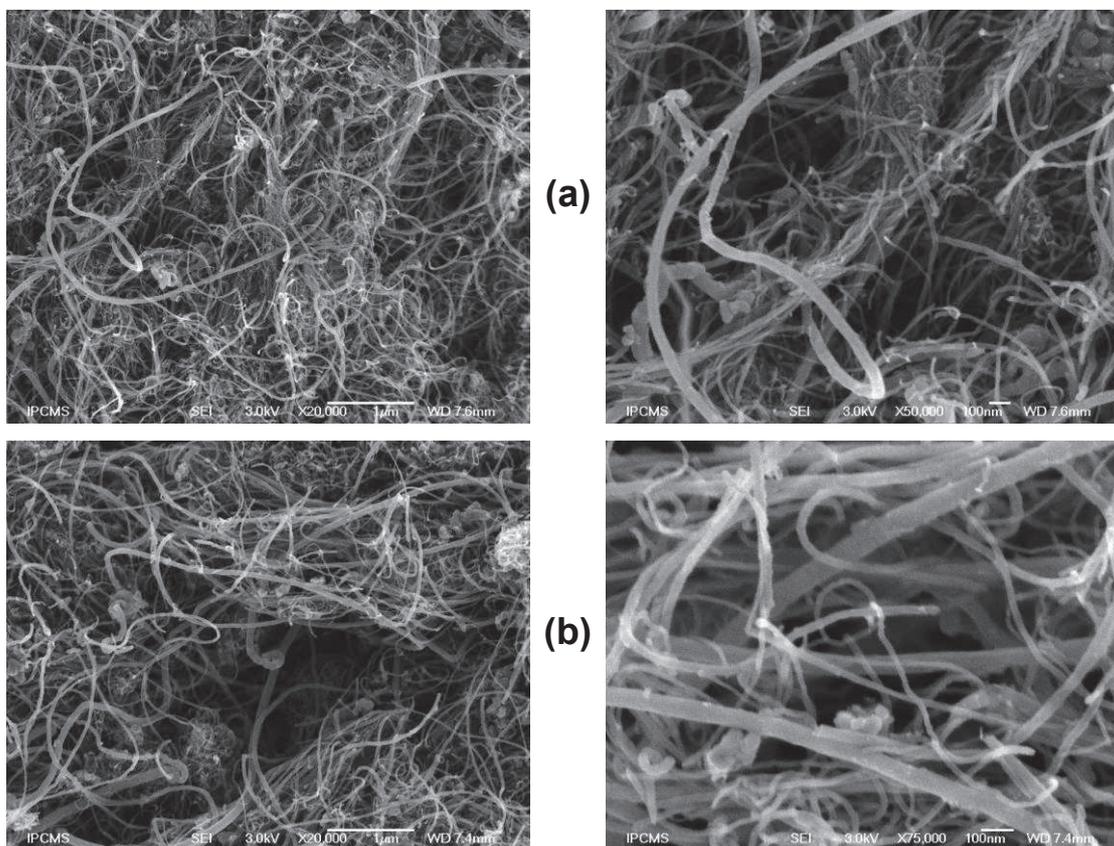
## Chapitre IV: Fonctionnalisation des MWNTs. Création des groupes oxygénés et azotés

sélectivité est confirmée par les observations faites par MEB comme le montrent les images représentées sur la **figure IV. 8**.

**Tableau. IV.2:** Tableau récapitulatif des données obtenues en variant la durée de synthèse des MWNTs purs à 750°C (Série. 0).

$t_{syn}$ (min)	$m_{dép}^{(*)}$ (g <sub>NTC</sub> /g <sub>cat</sub> )	Rdt <sub>purif</sub> (%)	ATG <sub>purif</sub>		$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	$I_G/I_D$	Productivité (g <sub>NTC</sub> /g <sub>cat</sub> ·h)
			Pureté (%)	$T_{oxy}$ (°C)			
150	4,4	91	97	618	130	0,95	1.76
180	5,7	88	93	615	140	0,96	1.9

(\*) Le rendement du produit de cette partie sera exprimé en gramme de NTC par gramme de catalyseur supporté (g<sub>NTC</sub>/g<sub>cat</sub>)<sup>1</sup>.

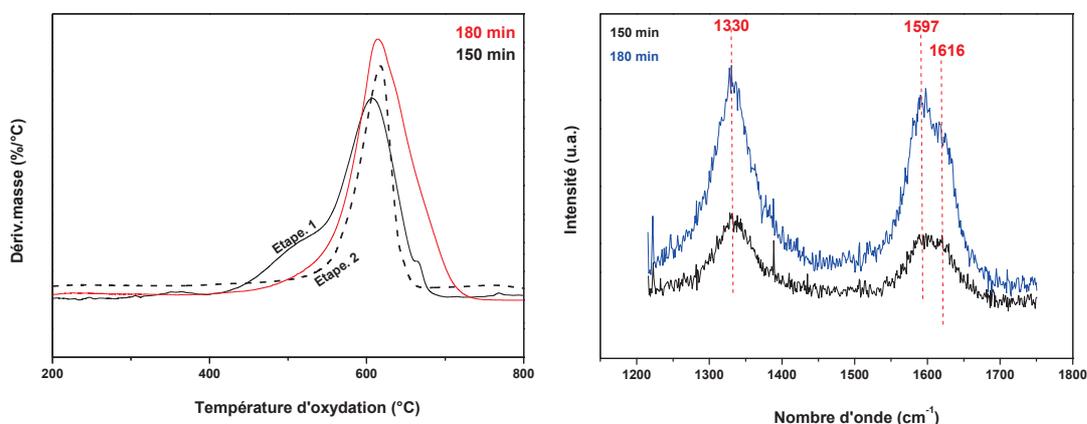


**Figure. IV.8:** Photos MEB des MWNTs purifiés non-dopés : 150 min (a) et 180 min (b).

La **figure IV.9** montre la dérivée de la courbe ATG illustrant une température d'oxydation très proche pour les deux échantillons attestant une cristallinité très proche (alors

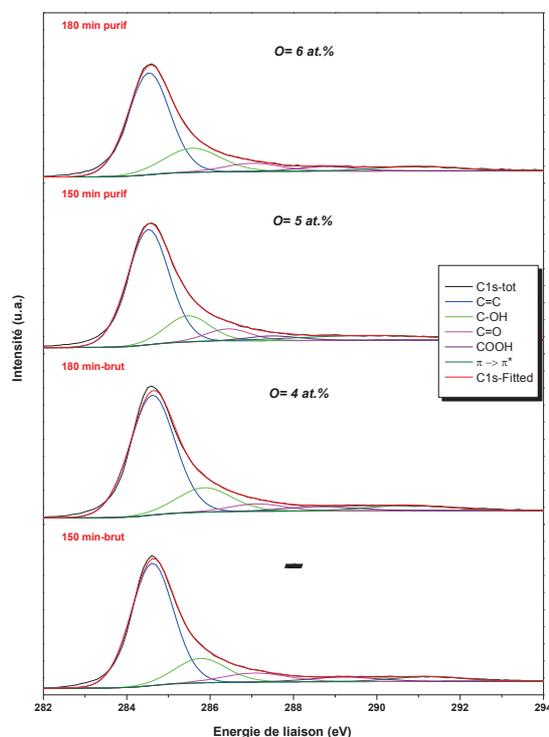
<sup>1</sup> Rendement:  $m_{dép} = (masse\ après-masse\ avant)/masse\ avant\ (g_{NTC}/g_{cat})\ (Etat\ brut)$

que le taux de catalyseur n'est que de 3%); ce qui est confirmé par les spectres Raman montrant également un ratio  $I_G/I_D$  quasiment identique (même si les intensités sont différentes).



**Figure. IV.9:** Dérivée de la courbe ATG et spectres Raman des MWNTs (temps de synthèse 150 et 180 minutes à 750°C) après purification.

La **figure IV.10** représente les spectres XPS des MWNTs avant et après purification : l'allure générale est très similaire (majorité de Carbone  $sp^2$  attestant de la pureté des échantillons en question) et l'effet traitement à l'acide résulte comme on peut le voir en une augmentation du taux d'oxygène (de 1 à 2 %).



**Figure. IV.10:** Superposition des spectres d'XPS de  $C_{1s}$  (avant et après purification) des MWNTs

### IV. Synthèse des N-MWNTs en présence de Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Comme nous l'avons décrit précédemment, parmi les différentes méthodes d'intégrer de l'azote dans les NTCs, nous avons choisi celle utilisant un précurseur azoté au cours de la CVD. Les *Nanotubes de Carbone dopés à l'azote (N-NTCs)*, synthétisés par ce processus ont montré que l'incorporation d'azote durant la réaction de CVD nécessite un contrôle sensible des paramètres thermodynamiques impliqués. En effet, les propriétés physico-chimiques des N-NTCs obtenus et principalement le rapport N/C ainsi que leur type de coordination ont été reliés aux paramètres de synthèse. A titre d'exemple, l'introduction d'hétéro-éléments dans le canal des NTCs ou bien juste en surface pourrait conduire à une modification significative des propriétés intrinsèques de ces nanomatériaux (Liu, 10; Gulino, 05; Planeix, 94; Toebes, 04; Arrigo Messina, 09).

De ce fait, une optimisation des principaux paramètres distinctifs de cette croissance, qui sont la température, la durée et le temps de dopage ainsi que la présence d'hydrogène dans l'environnement réactionnel, a été réalisée systématiquement en contrôlant le rendement du carbone produit ainsi que la façon dont N est incorporé et son influence sur la surface catalytique en utilisant un plan d'expériences.

#### *IV-1. Résultats expérimentaux obtenus*

Les résultats illustrés ci-dessous représentent comme nous l'avons vu des NTCs synthétisés en présence C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> et NH<sub>3</sub> : un rendement nettement supérieur est obtenu par rapport à la synthèse en absence de NH<sub>3</sub> mais aussi si l'on compare les synthèses avec comme précurseurs l'acétylène et l'éthylène (voir Chap. II). Ainsi des chiffres allant de 120 à 600 % ont été obtenus. Notre objectif dans cette partie est de contrôler le pourcentage et la position de N (*superficielle sur les parois ou en volume*) dans les feuillettes de graphène en jouant essentiellement sur le moment d'introduction de NH<sub>3</sub> lors de la croissance des MWNTs et de sa durée (voir **Fig. IV.6**). Ces observations seront notamment faites par "XPS" (pour les groupements azotés de surface) et par analyse "CHN" pour quantifier globalement la quantité d'azote.

##### *IV.1.1. Dopage complet et mi-dopage - Série 1*

Dans ces deux cas de dopage, le **tableau IV.3** illustre les propriétés physico-chimiques obtenues en jouant sur la température de croissance et la présence de 7% d'H<sub>2</sub>. Il apparait en premier lieu, l'influence de cette température sur la surface spécifique ainsi que sur la concentration de N dans les MWNTs : en effet, cette surface spécifique est de trois à huit fois

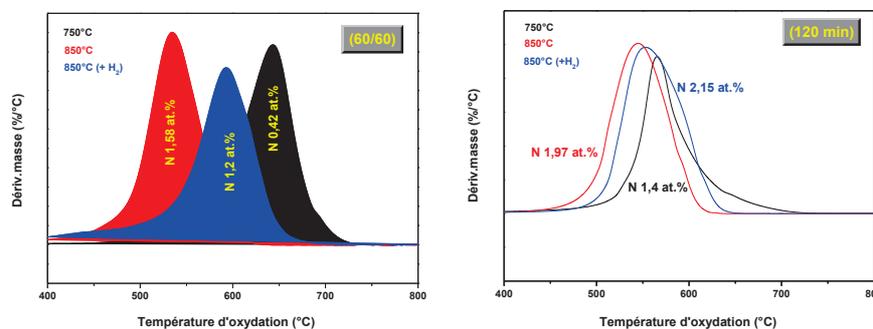
# Chapitre IV: Fonctionnalisation des MWNTs. Création des groupes oxygénés et azotés

plus élevée pour les matériaux synthétisés à 750°C par rapport à ceux obtenus à 850°C, ce qui est en accord avec les observations faites au cours des deux chapitres précédents. De même, dans tous les cas, le taux d'azote dans le matériau final est nettement plus important à plus haute température. D'une manière assez surprenante, d'après les résultats de l'analyse thermique illustrés dans la **figure IV.11**, la température d'oxydation de ces nanotubes diminue à température croissante alors qu'inversement et comme attendu, la présence d'hydrogène augmente la pureté des NTCs et donc leur température d'oxydation comme cela est résumé sur le tableau que cela soit dans le cas du mi-dopage ou dans le cas de dopage complet (avec cependant une amplitude nettement moins marquée dans ce dernier cas).

**Tableau. IV.3:** Tableau récapitulatif des résultats illustrant l'influence de la température de croissance et de la présence d'H<sub>2</sub> sur les caractéristiques physico-chimiques des NTCs obtenus (Série. 1- Fig. IV.6).

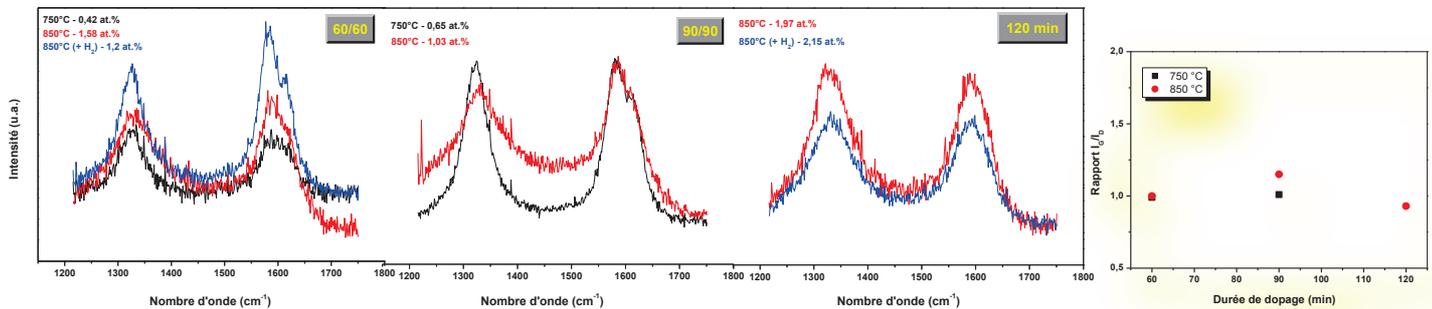
NH <sub>3</sub> (min)	T (°C)	m <sub>dép</sub> (g <sub>NTC</sub> /g <sub>cat</sub> )	Rdt <sub>purif</sub> <sup>(**)</sup> (%)	ATG		S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	e <sub>dop</sub> <sup>(*)</sup> (nm)	N/C (at.%)	I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub>
				Pureté (%)	T <sub>oxv</sub> (°C)				
mi-dopage	60	750	3,6	81	85	643	198	4	1,01
		850	1,8	76	81	534	53	8	1,58
	90	850 (+H <sub>2</sub> )	1,2	69	88	593	82	10	0,88
		750	4,4	84	95	603	160	3	0,99
		850	2,8	89	83	611	24	14	1,03
		850 (+H <sub>2</sub> )	4,5	98	96	553	87	-	1,03
Dopage complet	Tot <sup>(*)</sup> (120)	750	2,4	88	78	580	214	-	-
		850	6,0	84	94	546	80	-	1,97
		850 (+H <sub>2</sub> )	4,5	98	96	553	87	-	2,15

(\*) Epaisseur des parois ondulées, (\*\*) Rendement après purification, (\*) Croissance et dopage simultanée



**Figure. IV.11:** Influence du mode de dopage (60/60 - mi-dopage) et (120 min : dopage complet) et de la présence ou non d'hydrogène à deux différentes températures de croissance sur la résistance à l'oxydation des produits purifiés (Série. 1).

La spectrométrie Raman (**Fig. IV.12**) quant à elle met en évidence une augmentation de la cristallinité des MWNTs pour des températures de synthèse augmentant, mais aussi avec la présence d'hydrogène dans le précurseur, en témoigne l'évolution du ratio  $I_G/I_D$ .

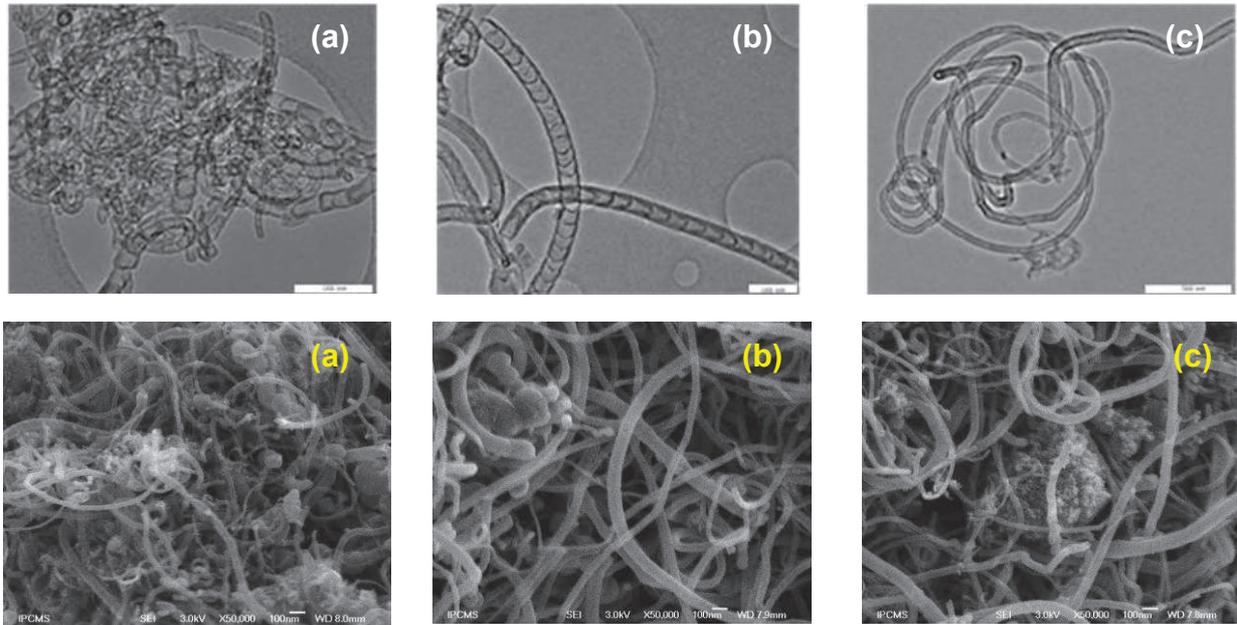


**Figure. IV.12:** Influence du mode de dopage (mi-dopage et dopage complet), de la température de synthèse et de la présence ou non d'hydrogène sur les pics Raman des produits purifiés. Evolution également du ratio  $I_G/I_D$ .

### **+** Croissance-dopage simultané (dopage complet)

A partir du **tableau IV.3** (ci-dessus), on peut voir que dans ce type de croissance le meilleur rendement en NTC est obtenu pour une température finale de 850°C (600 %) alors que la présence d'hydrogène dans cette gamme de température réduit quelque peu ce rendement à 450 % : dans ce dernier cas, on a pu constater par Raman mais aussi par ATG que la cristallinité et la pureté des MWNTs sont augmentées. Cependant, comme dans tous les échantillons, c'est à haute température que la surface est la plus faible (différence allant jusqu'à un facteur trois).

La microscopie électronique à transmission (**Fig. IV.13 a, b, c**) quant à elle nous montre la présence d'une morphologie de type "bambou" pour les MWNTs dopés à l'azote, MWNTs ayant différents types de compartiments, soit sous forme de cônes (ou cloches) soit sous forme d'arcs, avec une structure homogène régulière faite d'empilements périodiques à distances courtes (entre 22 et 40 nm) ou larges (~ 80 nm), séparés par quelques couches graphitiques et orientés dans la même direction. L'imagerie MEB (**Figure. IV.13 bas**) nous donne une idée sur la distribution des diamètres extérieurs de ces bambous qui sont estimés dans la gamme [12 - 50 nm] et [12 - 100 nm], respectivement, pour des températures de croissance de 750°C et 850°C.



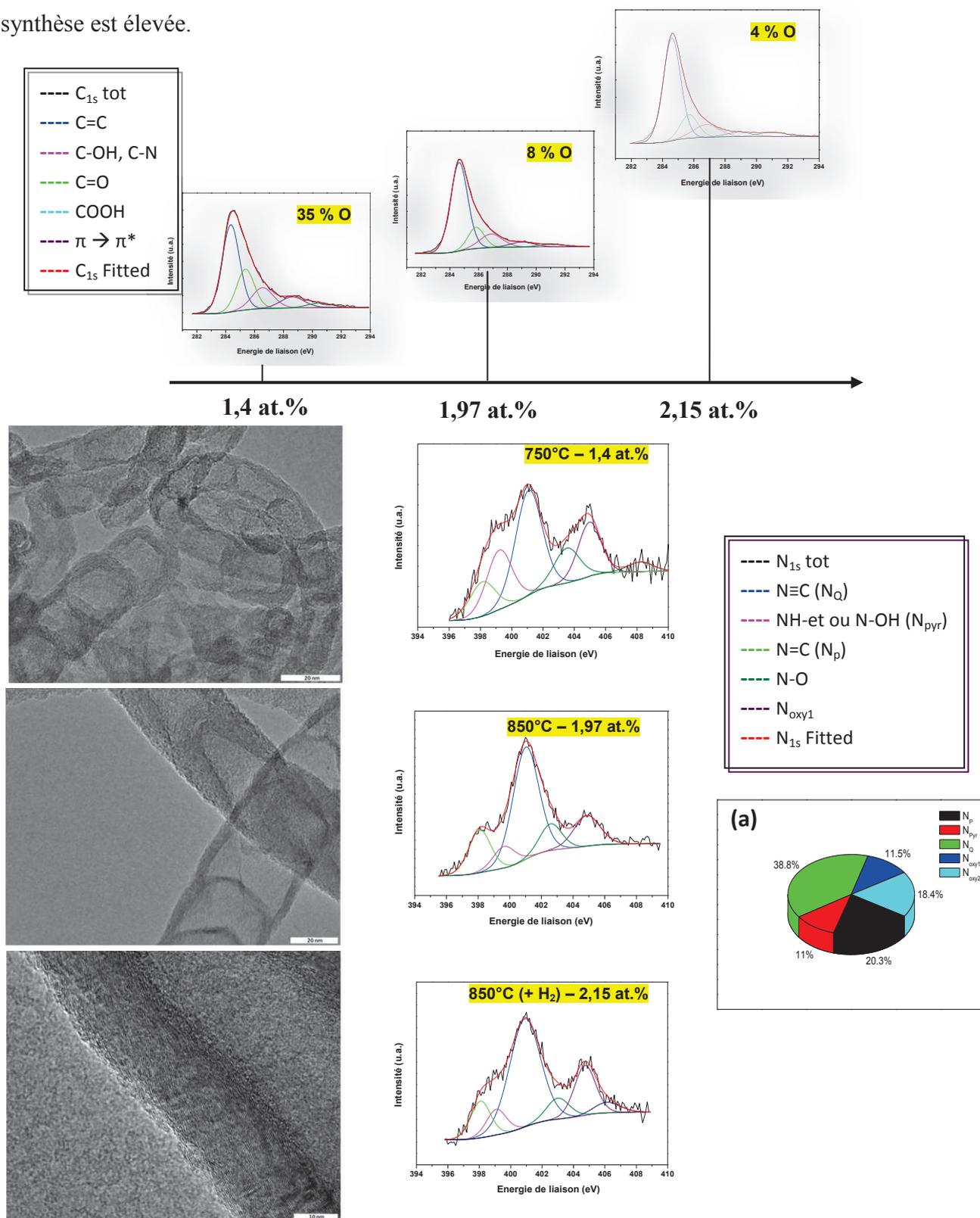
**Figure. IV.13:** Photos MET à haute résolution (haut) et MEB (bas) des N-MWNTs (bambous) après croissance-dopage simultané. 750°C (a), 850°C (b) sans H<sub>2</sub> et 850°C (c) avec H<sub>2</sub>.

En outre, les résultats d'ATG et de la spectroscopie Raman, respectivement, illustrés dans les **figures IV.11** et **12** confirment la sensibilité à la température dans la formation des N-MWNTs contenant plus d'azote (~ 2 at.%) quand le dopage se fait en même temps que la croissance. En augmentant la température de croissance de 100°C, on observe un décalage de 30°C vers les basses températures au niveau de la résistance à l'oxydation (ce qui semble surprenant a priori) alors que le taux de N augmente sensiblement ainsi que le taux de cristallinité qui est confirmé par le décalage du pic G. Des études complémentaires devront être faites pour appréhender le rôle éventuellement joué par la présence d'azote et la diminution de la température de résistance à l'oxydation.

L'analyse d'XPS nous montre que quand le dopage se fait pendant la durée complète de la croissance (2h), les MWNTs présentant cette morphologie type bambou contiennent presque 2,2 at.% de N alors que par analyse CHN, le taux est de 2,9 at.% ± 0,02 at.%; ce qui tend à montrer que l'azote a plus tendance à se fixer dans les parois internes des nanotubes. Les spectres ont été obtenus sur des échantillons ayant été synthétisés en mode dopage complet. Nous avons représenté dans la **figure IV.14** les spectres C<sub>1s</sub> et N<sub>1s</sub> déconvolués pour essayer d'appréhender notamment dans le cas de l'azote ses principales "coordinations". Pour le carbone, l'allure du spectre est typique des NTCs avec une forte prédominance du "carbone graphite" représenté en bleu. La quantité d'oxygène n'est pas insignifiante et est à attribuer aux

# Chapitre IV: Fonctionnalisation des MWNTs. Création des groupes oxygénés et azotés

étapes de purification en présence d'acide fort et est d'autant plus faible que la température de synthèse est élevée.



**Figure. IV.14:** Spectres XPS « C<sub>1s</sub> et N<sub>1s</sub> » accompagnés par leurs images correspondantes MET-HR des N-MWNTs synthétisés pendant 120 min (dopage complet). (a) Pourcentage des pics déconvolués des N-MWNTs synthétisés à 850°C en absence d'H<sub>2</sub>.

La présence d'hydrogène a également pour conséquence de nettement diminuer cette quantité, ce qui n'est pas surprenant compte tenu de son caractère réducteur. Signalons que la valeur obtenue à 750°C semble assez aberrante (et de nouveaux essais devront être effectués dans ce sens). La liaison C-N quant à elle est difficile à quantifier dans le sens où elle apparaît pour une même énergie de liaison que la liaison C-OH. Quant aux autres liaisons (cétone, acide), elles sont tout à fait typiques de ce genre de matériaux légèrement oxydés.

Pour ce qui est de l'azote, nous avons représenté en face de chaque spectre un cliché de leur structure obtenu par MET. Cinq types de liaisons ont ainsi été identifiées dont trois principales : quaternaire "N<sub>Q</sub>", pyridine "N<sub>P</sub>" et pyrrolique "N<sub>Py</sub>" (et/ou pyridonique). Lorsque la température de "croissance-dopage" augmente et en présence d'H<sub>2</sub>, le pic de la liaison N-H diminue nettement (en faveur de la liaison quaternaire N<sub>Q</sub>); ce qui est en accord avec les observations faites par spectrométrie Raman attestant une meilleure cristallinité aux hautes températures.

### Mi-dopage

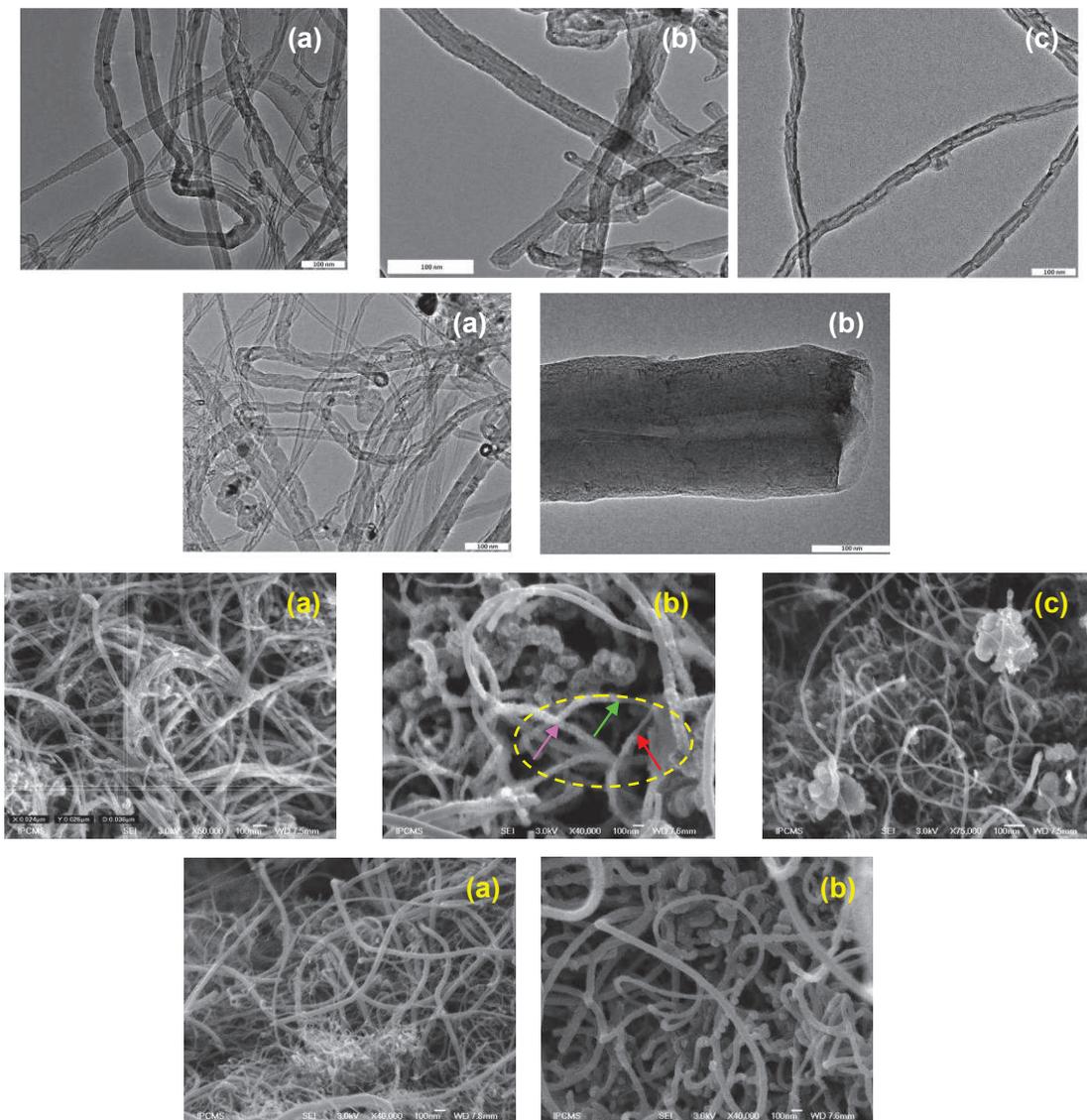
Dans cette section d'expérience « mi-dopage », NH<sub>3</sub> a été introduite dans le réacteur après un temps de croissance des nanotubes sans NH<sub>3</sub>. De ce fait, une partie des MWNTs non-dopés s'est formée durant la première période de croissance sans NH<sub>3</sub> et par la suite, NH<sub>3</sub> est introduite pendant des durées différentes.

D'après les résultats représentés dans le **tableau IV.3**, comme on pouvait l'anticiper, la fraction d'azote est inférieure dans le cas du mi-dopage et elle est d'autant plus importante que la température de synthèse est élevée : cependant, il est assez difficile de comparer ces mesures par XPS dans le sens où c'est une mesure globale et il va ainsi être difficile de pouvoir estimer les zones des nanotubes dans lesquelles la concentration en azote est plus importante. Pour ce qui est des valeurs du ratio N/C dans le **tableau IV.3**, certaines valeurs sont parfois "surprenantes" (exemple du ratio à 850°C pour un semi dopage 60/60 supérieur à celui pour un semi dopage 90/90 : 1.58 contre 1.02) : il ne faut cependant pas perdre de vue que nous sommes dans des gammes de valeurs de l'ordre de 1 %, ce qui peut faire l'objet d'une certaine incertitude.

La **figure IV.15** montre les micrographes de MET-HR et de MEB des N-MWNTs obtenus par semi dopage (60/60 et 90/90). On aperçoit d'une manière beaucoup moins systématique quelques structures "en bambou" et on pourrait très bien imaginer un tube commençant sa croissance tout à fait normalement en absence d'azote et se prolongeant par une structure bambou au moment où l'on introduit l'ammoniac; ce que nous n'avons pu mettre

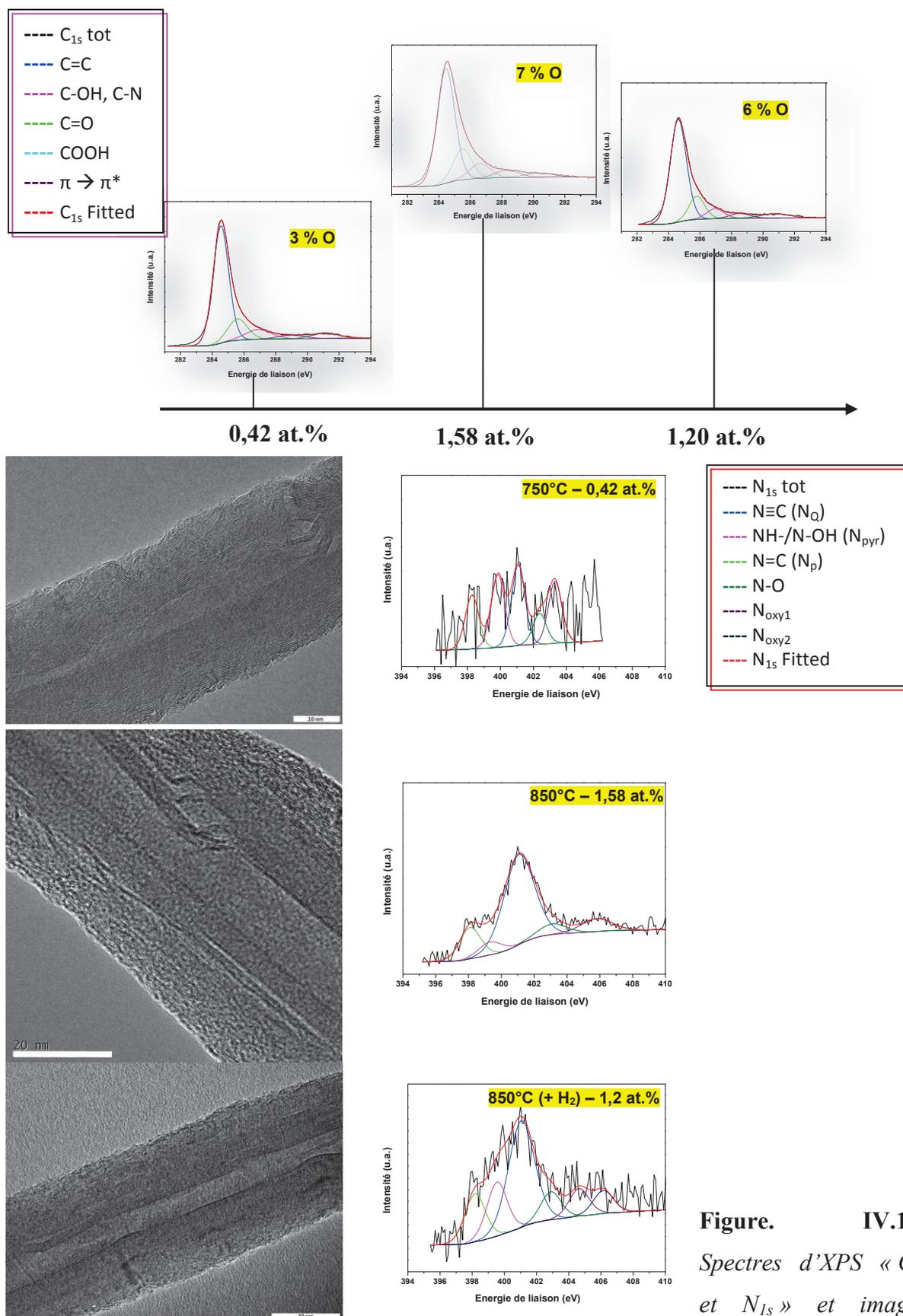
## Chapitre IV: Fonctionnalisation des MWNTs. Création des groupes oxygénés et azotés

en évidence. Les micrographes obtenus à partir du MEB à haute résolution représentés dans la même figure en bas démontrent clairement la différence existante dans la surface des mêmes tubes à travers des taches lumineuses dont la séparation est indiquée par des flèches. Il semblerait que l'on obtienne une structure non uniforme constituée d'une partie de N-MWNTs (synthèse faite en présence de  $\text{NH}_3$ ) sur la surface du nanotube et d'une autre exempte d'azote (en absence de  $\text{NH}_3$ ), partie plus centrale du nanotube. Les N-MWNTs synthétisés dans le premier cas (60/60) ou le deuxième cas (90/90) présentent une épaisseur de paroi (avec un bord relativement clair) située entre, respectivement, [4 et 10 nm] et [3 et 14 nm]. Ainsi, ce mode semi dopage tendrait à montrer que dans certains cas on arrive à synthétiser des nanotubes présentant des parois internes différentes en composition par rapport aux parois externes (ce qui apparaît également sur les photos MET de la **figure IV.15**).



**Figure. IV.15:** Photos MET et MEB à haute résolution des N-MWNTs (mi-dopage). (Haut) 60/60 min et (Bas) 90/90 min : (a) 750°C, (b, c) 850°C et (c) avec  $\text{H}_2$ .

# Chapitre IV: Fonctionnalisation des MWNTs. Création des groupes oxygénés et azotés



correspondantes MET-HR des N-MWNTs synthétisés par le protocole "mi-dopage" - 60/60.

(a) Pourcentage de différentes coordinations en fonction du taux de N incorporé.

Nous avons tout naturellement étudié ces matériaux par XPS, mais malheureusement, nous venons de voir que l'épaisseur maximale des parois ne dépassent quasiment pas 14 nanomètres et sachant que la profondeur de pénétration de l'XPS est proche de 10 nm, toute interprétation visant à comparer les parois internes des parois externes serait très hasardeuse. Cependant de nombreuses mesures ont été faites assez systématiquement par analyse élémentaire et XPS et la valeur obtenue par XPS est généralement supérieure de 20 à 30 %; ce qui est en accord avec la disparité de la composition des parois internes et externes.

Pour ce qui est du  $C_{1s}$ , il est majoritairement représenté par le carbone "graphite" quelles que soient les conditions de synthèse. Le taux d'oxygène quant à lui est conforme aux observations faites précédemment avec une valeur, cette fois, relativement faible aux basses températures. Le taux d'azote estimé à 750°C est de 0.42 % et le pic d'XPS correspondant ( $N_{1s}$ ) est noyé dans le bruit de fond (raison pour laquelle il n'est pas représenté). Pour les plus hautes températures, on a toujours une forte contribution du pic correspondant à l'azote quaternaire et plus particulièrement en absence d'hydrogène. En présence de ce dernier, on constate un léger renforcement des  $N_p$ ,  $N_{pyr}$  et de  $N_{ox}$ . Nous n'avons pas représenté les spectres XPS des échantillons synthétisés à 750°C, 850°C avec ou sans  $H_2$  en mode mi-dopage (90/90) pour la bonne et simple raison que les données sont vraiment proches que pour leurs homologues (60/60).

### IV.1.2. Temps de dopage constant - Série 2

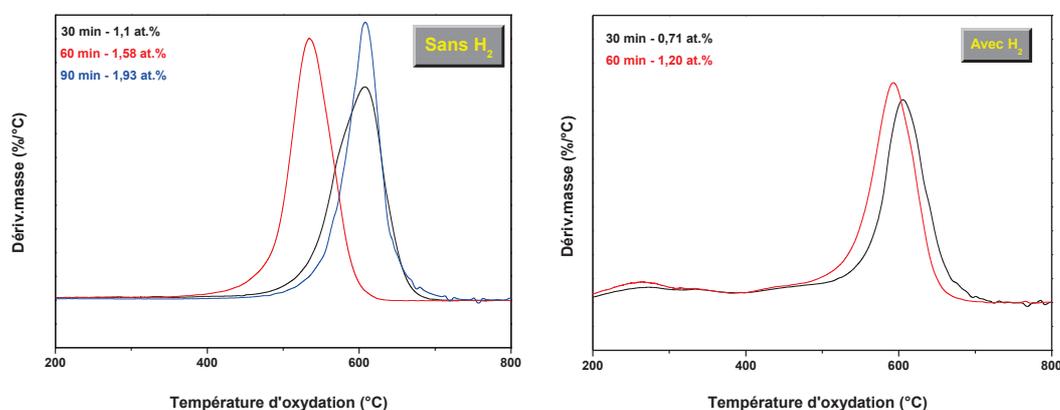
Dans cette section, le temps de synthèse total est constant (2 heures), la température est constante (850°C), la durée du dopage en présence de  $NH_3$  varie de 30 à 90 minutes et la synthèse est effectuée ou non en présence d'hydrogène. Nous avons rassemblé dans le **tableau IV.4** les principales caractéristiques de MWNTs obtenus : le rendement brut tend à décroître lorsque le temps de synthèse en présence de  $NH_3$  augmente, phénomène encore plus marqué en présence d' $H_2$ ; cette dernière est toujours responsable de la baisse du rendement mais conduit à la synthèse de matériaux beaucoup plus purs (en témoigne un ratio  $I_G/I_D$  nettement plus important et une température de combustion nettement plus élevée) et de surface spécifique légèrement plus élevée. Enfin, comme déjà précédemment observé, la présence d'hydrogène est responsable d'une chute importante du ratio N/C.

Enfin, comme le montre la **figure IV.17**, l'augmentation de la quantité d'azote semble être responsable d'une diminution de la température de combustion des MWNTs : les atomes d'azote peuvent être considérés comme des défauts qui vont être énergétiquement moins stables que le réseau d'un NTC en carbone uniquement.

# Chapitre IV: Fonctionnalisation des MWNTs. Création des groupes oxygénés et azotés

**Tableau. IV.4:** Tableau récapitulatif des caractéristiques physico-chimiques des N-MWNTs (Série. 2- temps constant) : température de synthèse 850°C en présence ou non d'hydrogène.

NH <sub>3</sub> (min)	H <sub>2</sub>	m <sub>dép</sub> (g <sub>NTC</sub> /g <sub>cat</sub> )	Rdt <sub>pur</sub> (%)	ATG		S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	e <sub>dop</sub> (nm)	N/C (at.%)	I <sub>G</sub> /I <sub>D</sub>
				Pureté (%)	T <sub>oxy</sub> (°C)				
30	sans	2,0	82	78	607	37	9	1,10	1,05
	avec	1,3	70	81	605	88	4	0,71	1,22
60	sans	1,8	76	81	534	53	8-13	1,58	1,00
	Avec	1,2	69	88	593	82	5-10	1,20	1,27
90	sans	1,5	85	72	608	45	-	1,93	1,32
	avec	-	-	-	-	-	-	-	-

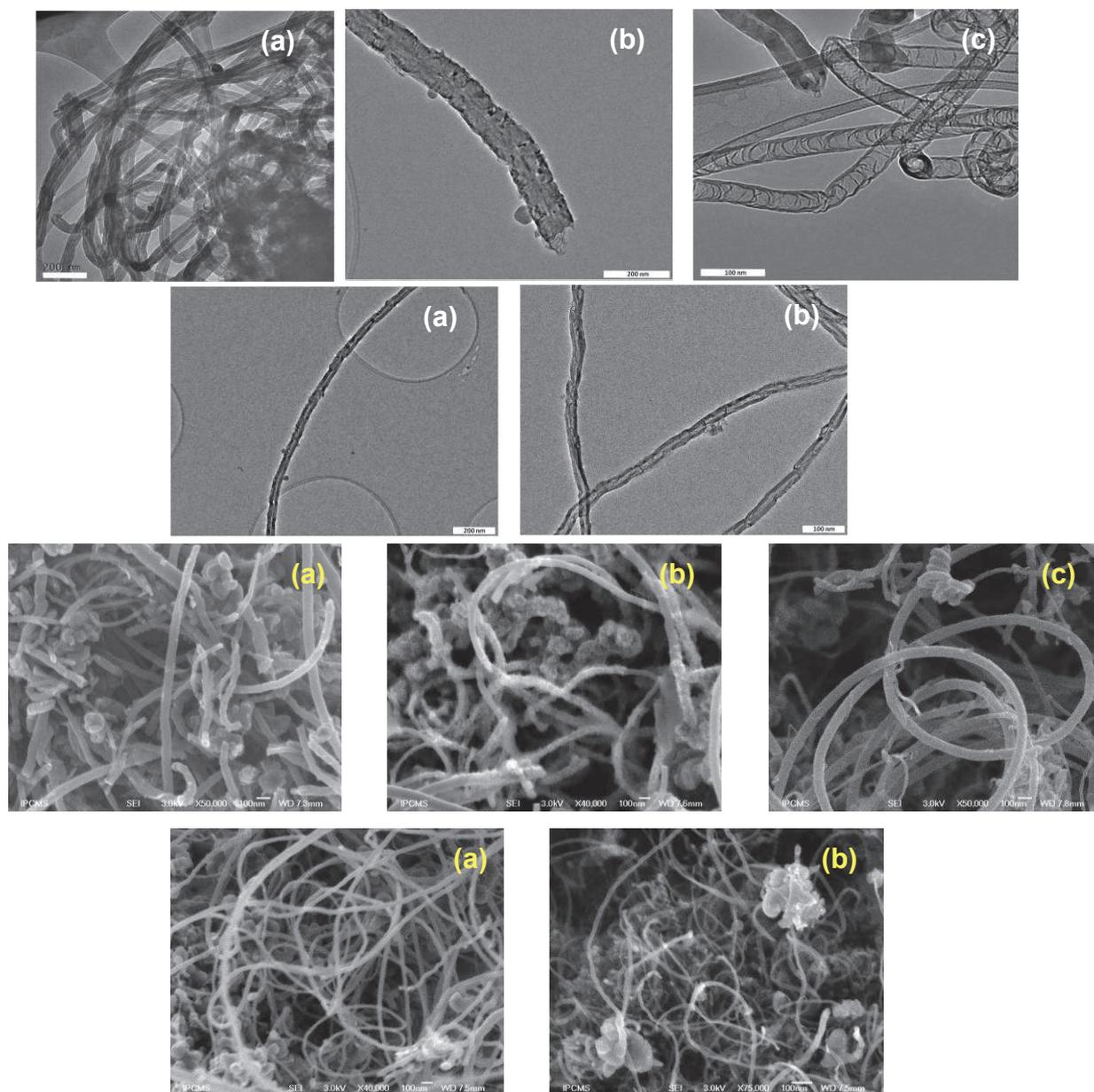


**Figure. IV.17:** Influence de la durée de dopage (avec et sans H<sub>2</sub>) sur la température d'oxydation des N-MWNTs purifiés (Série. 2).

La plupart des images MET-HR (Fig. IV.18) de cette série confirme que seulement la surface interne des MWNTs montre une structure ayant des couches graphitiques ordonnées et orientées le long de la direction axiale. La surface externe présente une structure beaucoup plus désordonnée (parois ondulées), les parois "défectueuses" ayant des épaisseurs allant de 4 à 9 nanomètres. Nous pouvons également noter la présence de NTCs "bambou" attestant la croissance de N-MWNTs standard notamment pour des temps de synthèse en présence de NH<sub>3</sub> plus longs - 90 minutes -; on se rapproche dans ce cas des conditions de synthèse de dopage dit "complet" pour laquelle de nombreuses structures "bambou" sont obtenues. A noter également qu'en présence d'hydrogène, les parois externes sont nettement mieux organisées, en accord avec les rapports I<sub>G</sub>/I<sub>D</sub> supérieurs. Enfin, les photos MEB montrent que le diamètre des N-MWNTs est beaucoup plus faible lorsque la synthèse est effectuée en

## Chapitre IV: *Fonctionnalisation des MWNTs. Création des groupes oxygénés et azotés*

présence d'hydrogène; ce qui est également observé par MET (mais beaucoup moins représentatif du fait d'un nombre de NTCs beaucoup plus faible) : cette observation est en accord avec l'augmentation de la surface spécifique des N-MWNTs synthétisés en présence d'hydrogène.



**Figure. IV.18:** Photos MET et MEB à haute résolution des N-MWNTs de la croissance/dopage in-situ. (a) 30 min, (b) 60 min et (c) 90 min : (Haut) sans et (Bas) avec  $H_2$ .

Les spectres Raman de premier ordre sont représentés dans la **figure IV.19** : l'intensité des pics varie en fonction de la teneur en azote mais on voit surtout que le ratio  $I_G/I_D$  est nettement amélioré en présence d'hydrogène.

# Chapitre IV: Fonctionnalisation des MWNTs. Création des groupes oxygénés et azotés

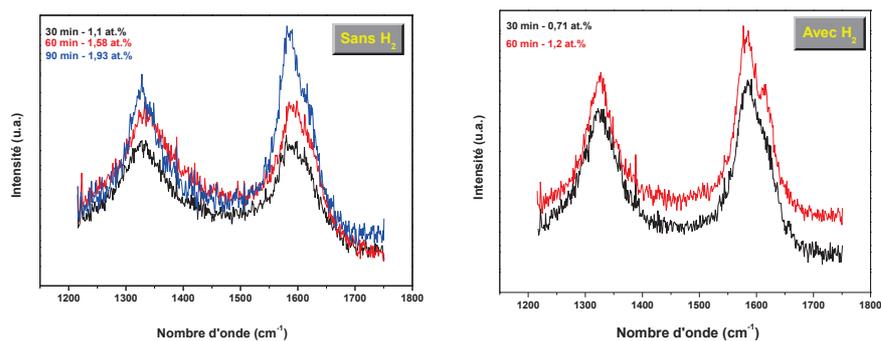


Figure. IV.19: Influence de la durée de dopage (avec et sans présence d' $H_2$ ) sur les spectres Raman des N-MWNTs purifiés (série 2).

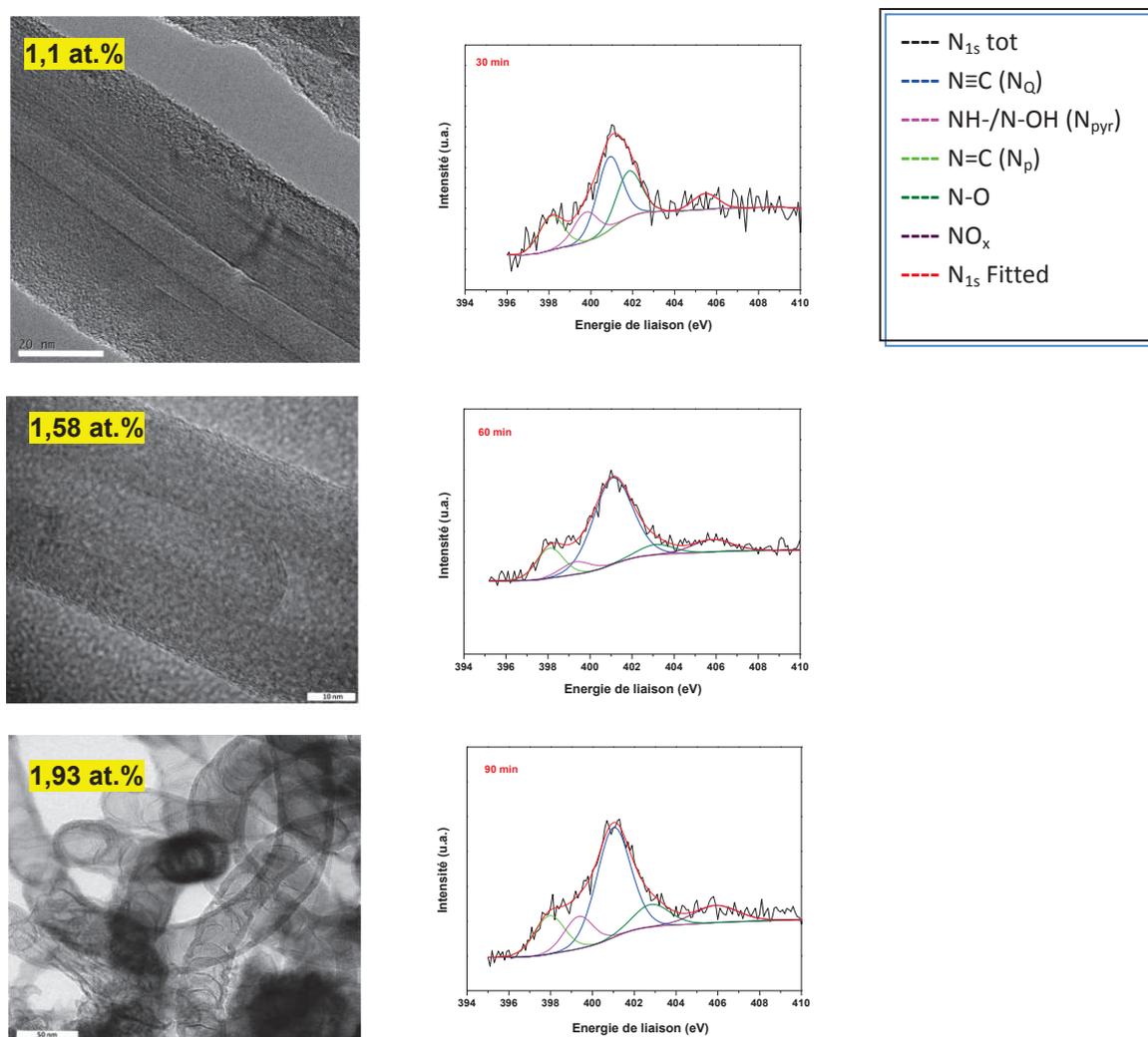


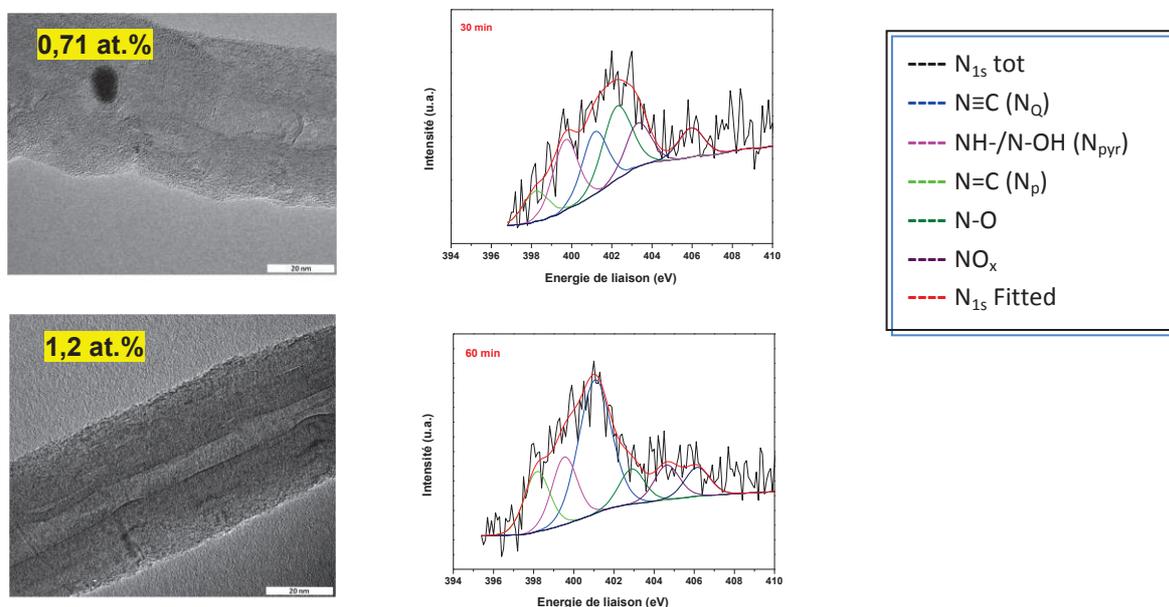
Figure. IV.20: Spectres d'XPS «  $N_{1s}$  » des N-MWNTs synthétisés à différents temps de dopage in-situ : la durée totale de synthèse est de 2h à  $850^\circ C$  (sans présence d' $H_2$ ).

Sur la figure IV.20, nous n'avons représenté que les spectres XPS correspondant à l'enveloppe  $N_{1s}$  (celle correspondant au  $C_{1s}$  mettant en évidence comme précédemment la

## Chapitre IV: Fonctionnalisation des MWNTs. Création des groupes oxygénés et azotés

prédominance des la liaison  $sp^2$  du graphite). Pour ce qui est de l'enveloppe  $N_{1s}$ , on peut remarquer que l'intensité de l'azote quaternaire est d'autant plus importante que le temps de dopage avec  $NH_3$  est important : cette observation s'explique par le fait que comme nous l'avons vu précédemment par MET le nombre de NTCs "bambou" augmente avec le temps de dopage et que dans ce type de structure, l'azote est bien incorporé dans le réseau graphitique.

En présence d'hydrogène (**Fig. IV.21**), la concentration en azote est nettement plus faible et la déconvolution du pic  $N_{1s}$  est délicate dans le sens où le bruit de fond est très important (notamment après 30 minutes de dopage où le taux de N n'est que de 0,72 %). On peut néanmoins constater que la contribution de la liaison pyrrolique ou pyrodinique mettant en jeu l'hydrogène est nettement plus importante et que la liaison azote quaternaire redevient nettement prédominante après un dopage de 1 heure.



**Figure. IV.21:** Spectres d'XPS «  $N_{1s}$  » des  $N$ -MWNTs synthétisés à différents temps de dopage in-situ : la durée totale de synthèse est de 2h à  $850^{\circ}C$  (en présence d' $H_2$ ).

### IV.1.3. Dopage temps variable (série 3)

Dans cette série, le temps de synthèse en absence de  $NH_3$  a été fixé constant (90 minutes), suivi par un temps de synthèse en présence de  $NH_3$  variable (30, 60 et 90 minute) avec ou sans  $H_2$ . Deux températures ont été sélectionnées  $750$  et  $850^{\circ}C$ .

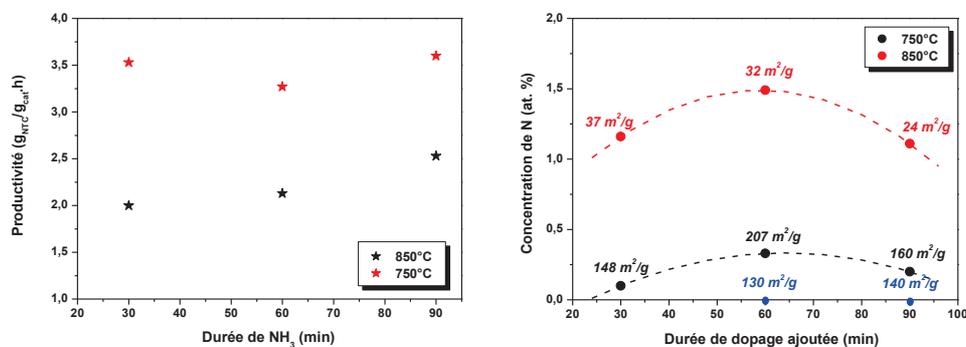
Le **tableau IV.5** rapporte les différentes caractéristiques des NTCs obtenus dans ces conditions et nous avons représenté sur la **figure IV.22** l'évolution de la productivité en NTCs en fonction de la température et des temps de synthèse ainsi que les surfaces spécifiques des

# Chapitre IV: Fonctionnalisation des MWNTs. Création des groupes oxygénés et azotés

divers échantillons. On peut constater que les productivités sont relativement stables à une température donnée et que comme déjà observé précédemment, celle-ci diminue drastiquement lorsque l'on passe de 750 à 850°C. De même pour la surface spécifique, celle-ci est nettement supérieure (de 148 à 207 m<sup>2</sup>/g) à 750°C par rapport aux synthèses effectuées à 850°C (24 à 37 m<sup>2</sup>/g). Le taux d'azote incorporé est relativement faible à 750°C et est d'autant plus important que le temps d'exposition à l'ammoniac est élevé. Il est nettement plus élevé à 850°C mais tend à se stabiliser rapidement autour de 1 – 1,5 %).

**Tableau. IV.5:** Tableau récapitulatif des caractéristiques physico-chimiques des N-MWNTs (Série. 3- temps variable) : températures de synthèse 750 et 850°C.

90/NH <sub>3</sub> (min)	T (°C)	m <sub>dép</sub> (g <sub>NTC</sub> /g <sub>cat</sub> )	Rdt <sub>pur</sub> (%)	ATG		S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	e <sub>dop</sub> (nm)	N/C (at.%)	I <sub>G</sub> /I <sub>D</sub>
				Pureté (%)	T <sub>oxy</sub> (°C)				
90/30	750	4,3	85	96	608	148	0,7	0,15	0,83
	850	2,0	82	78	607	37	9-13	1,1	1,18
90/60	750	3,9	89	96	622	207	1	0,32	1,01
	850	2,2	85	78	612	32	14	1,38	1,11
90/90	750	4,4	84	95	603	160	0,9	0,65	1,01
	850	2,8	89	83	611	24	13	1,03	1,15

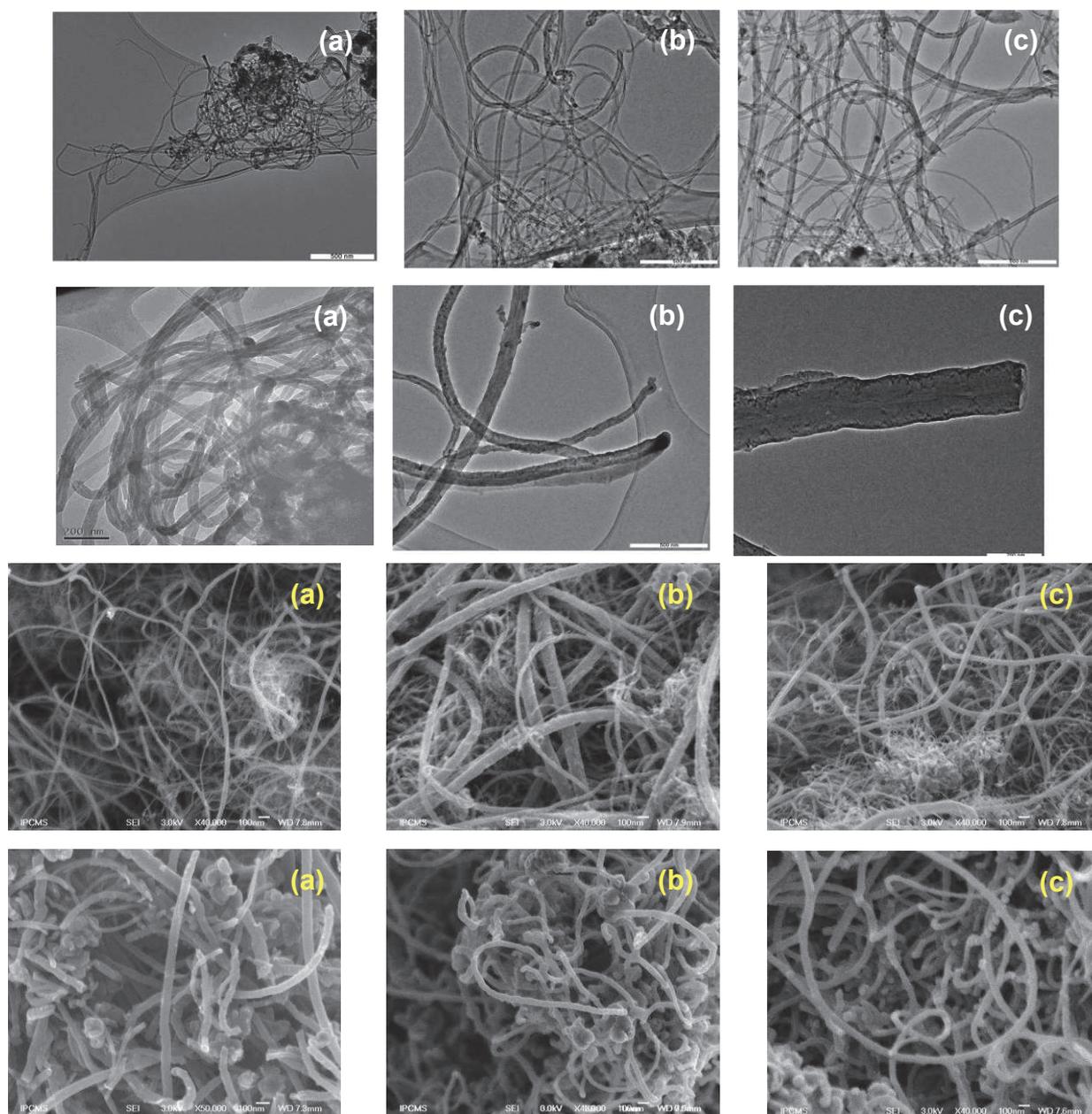


**Figure. IV.22:** Influence de la durée de dopage ajoutée à une durée de croissance fixe (90 min) sur la productivité des N-MWNTs et la concentration de N incorporé dans les feuillets de graphène (dopage ex-situ).

Les micrographes obtenus par MET-HR dans la **figure IV. 23** montrent également qu'en augmentant la température de synthèse, on obtient une graphitisation plus élevée des parois de N-MWNTs, une distribution de diamètres assez homogène ainsi que la présence de quelques traces de carbone amorphe. Les mesures XPS nous ont montré que le pourcentage de l'azote est de 1,4 % dans le cas de l'échantillon - synthèse 90/60 – 850°C – alors que les analyses élémentaires donnent un chiffre de 0,4 % attestant une plus forte concentration en

## Chapitre IV: Fonctionnalisation des MWNTs. Création des groupes oxygénés et azotés

azote des parois périphériques des N-MWNTs : cette observation est corroborée par les observations MET faites sur les **figures IV.23** et **IV.26** : le contraste entre le centre du nanotube et la surface a tendance à augmenter dans ce cas.

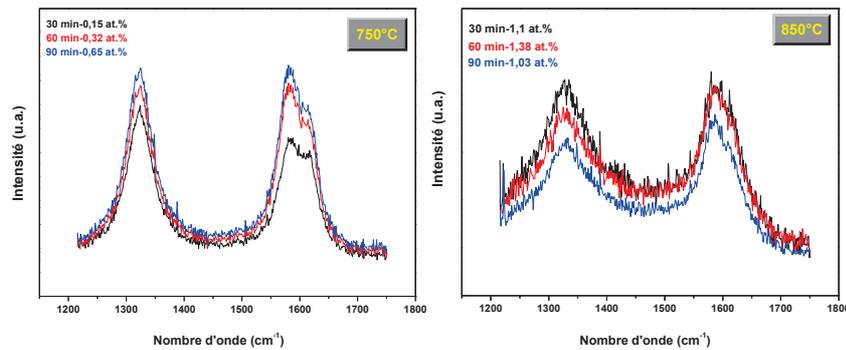


**Figure. IV.23:** Photos MET et MEB à haute résolution des N-MWNTs pour des synthèses effectuées à 750°C (Haut) et 850°C (Bas). (a) 30 min, (b) 60 min et (c) 90 min (Série. 3).

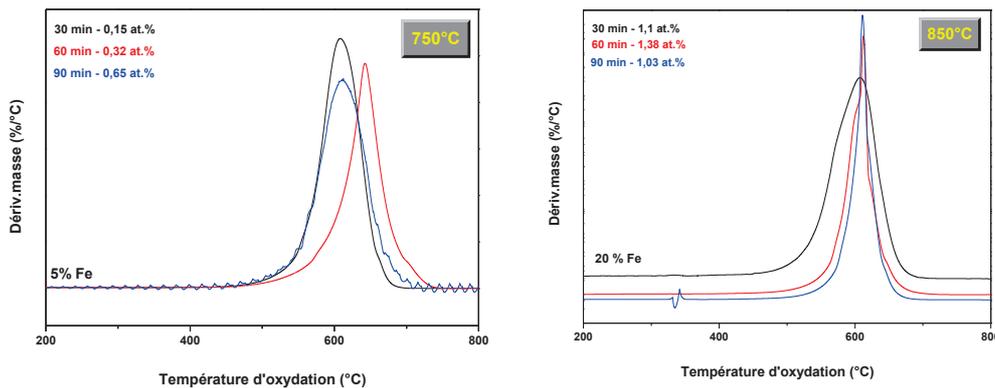
Ces résultats sont en parfait accord avec les données obtenues par la spectroscopie Raman (**Fig. IV.24**). Un décalage vers les hautes fréquences des bandes D et G, respectivement,  $1-8\text{ cm}^{-1}$  et  $6\text{ cm}^{-1}$  ainsi qu'une augmentation de la largeur du pic à mi hauteur FWHM peuvent être distingués; ce qui est en accord avec un taux croissant d'azote dans le

réseau graphitique. A noter un rapport  $I_G/I_D$  toujours supérieur pour les synthèses effectuées à plus haute température attestant un meilleur taux de cristallinité.

Comme nous l'avons vu précédemment, à 750°C le taux d'azote incorporé est très faible si bien que la température de combustion des MWNTs est très peu sensible au temps d'exposition à l'ammoniac (**Fig. IV.25**). A 850°C, le taux d'azote est très proche pour les trois échantillons si bien que la température de combustion ne varie pas non plus.



**Figure. IV.24:** Influence de la durée de dopage dans le cas des synthèses effectuées à 750°C et 850°C sur les pics du Raman des N-MWNTs purifiés (Série. 3).



**Figure. IV.25:** Influence de la durée de dopage ajoutée à celle de la croissance à 750°C et 850°C sur la résistance à l'oxydation des N-MWNTs purifiés (Série. 3).

Les **figures IV.26** illustrent les spectres représentatifs  $C_{1s}$  et  $N_{1s}$  pour les N-MWNTs de cette série 3 pour des synthèses uniquement effectuées à 850°C. En effet, à 750°C, nous avons pu voir que le taux d'azote atteignait au mieux 0,6 % si bien que les pics sont très mal définis et difficiles à séparer du bruit alors qu'ils sont bien plus significatifs à 850°C. Nous avons également présenté les photos de MET-HR correspondantes. Ces images MET-HR présentent dans certains cas des parois ondulées d'une épaisseur relativement importante affirmant une importante contribution de l'azote sur ces parois périphériques. La bande majoritaire est toujours celle correspondant à l'azote quaternaire mais est aussi accompagnée par la bande pyridinique d'importance significative (398,2 eV) et dont l'aire est en général proportionnelle à la durée de la synthèse en présence de  $NH_3$ .

# Chapitre IV: Fonctionnalisation des MWNTs. Création des groupes oxygénés et azotés

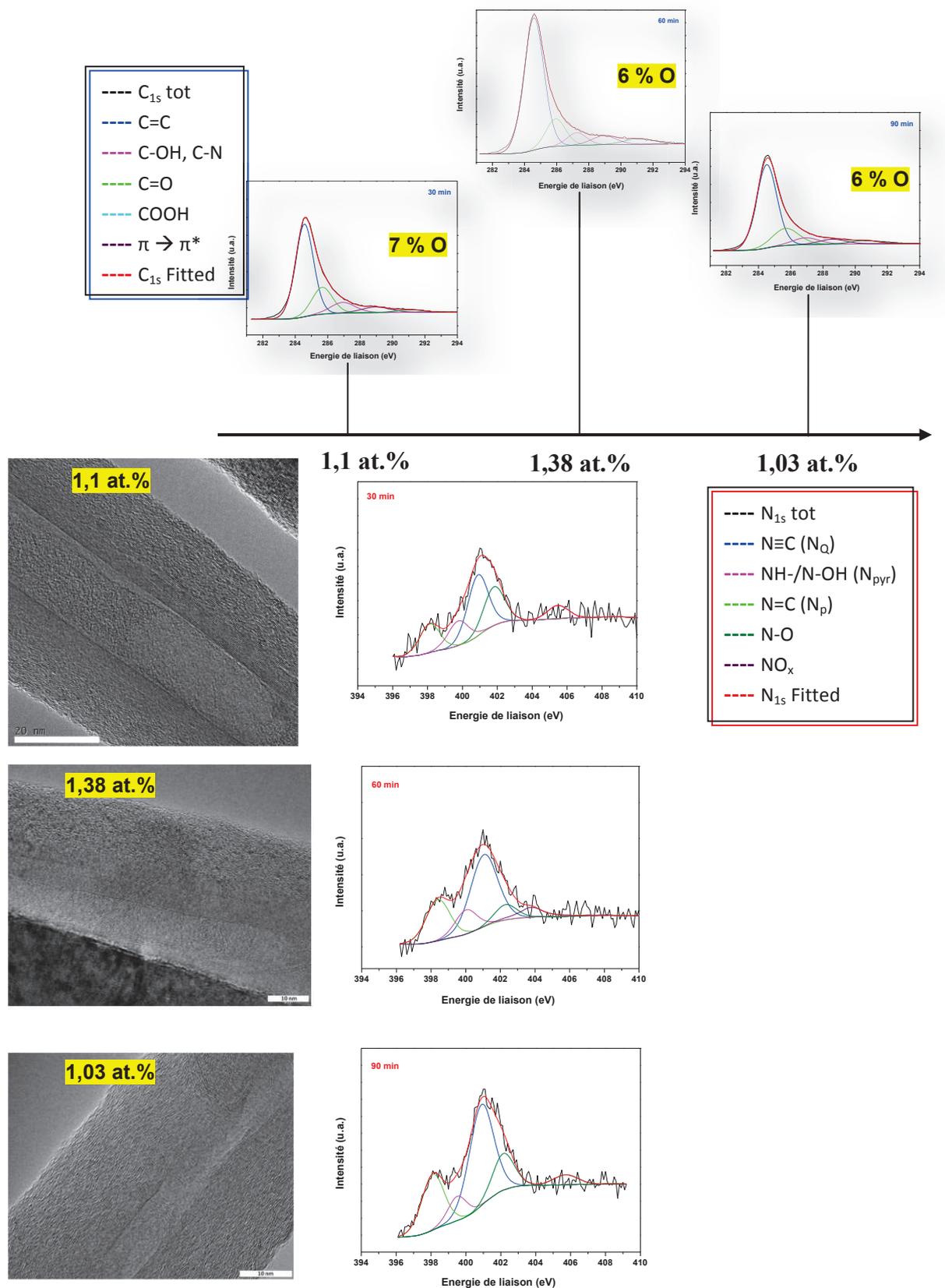
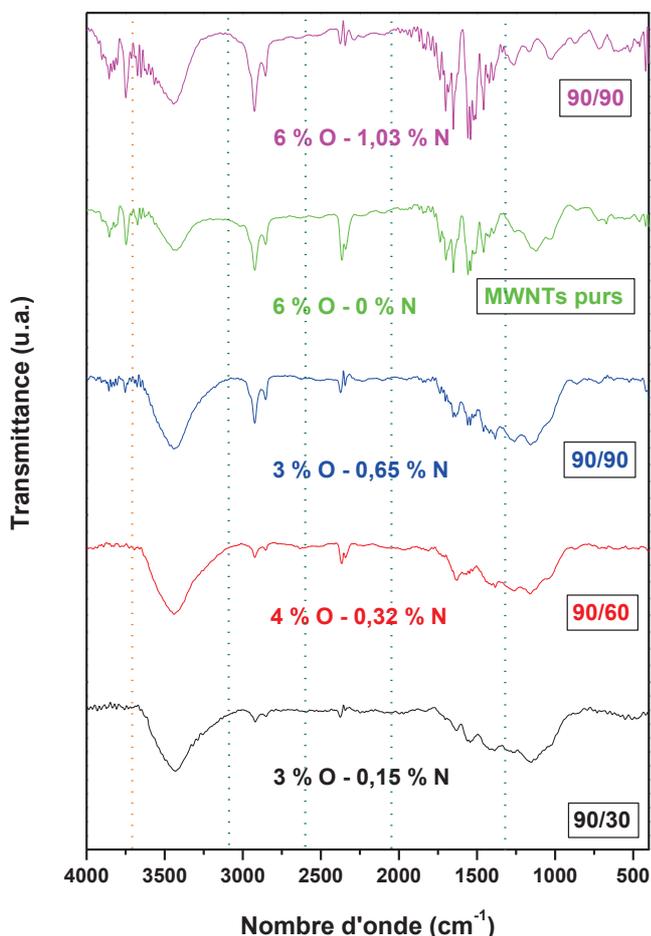


Figure. IV.26: Spectres d’XPS « C<sub>1s</sub> et N<sub>1s</sub> » accompagnés par leurs images correspondantes MET-HR des N-MWNTs synthétisés à 850°C selon différentes durées de dopage ex-situ.

Des analyses faites par FTIR montrent également que les principaux pics caractéristiques des liaisons azotées sont accompagnés par d'autres pics secondaires prouvant l'existence d'autres configurations suite notamment à l'oxydation subie au cours de l'étape de purification.

Ainsi, en toute rigueur et en accord avec la littérature, la forme asymétrique des spectres XPS suggère de prendre en considération, durant la déconvolution (Fitting), cinq liaisons en dehors des deux bandes citées ci-dessus; les autres coordinations incluent la bande pyrrole (ou/et pyrridone) situées à  $399,8 \pm 0,1$  eV ( $N_{Pyr}$ ) ainsi que les N oxydés à  $402 \pm 0,2$  eV (voire le  $N_2$  intercalé). Il en est de même pour deux bandes à 404 eV et 406 eV qui pourraient être attribuées, respectivement, à l'azote pyrrolique et aux oxydes d'azote (tels que dans des groupes nitro  $NO_2$  (Xia, 07; Reyes-Reyes, 04)). De la même façon que lors de la série du mi-dopage, en augmentant la température de croissance à  $850^\circ C$  et en augmentant également le temps d'introduction de  $NH_3$  au cours de la réaction, le rapport de surface  $N_P/N_Q$  passe de 84 % à 92 % et celui de  $N_{Pyr}/N_Q$  de 73 % à 33 % : cela est en accord avec l'augmentation des défauts structuraux en surface mais surtout avec l'augmentation des groupes quaternaires par rapport aux groupements pyrridiniques.

Nous avons représenté sur la **figure. IV.27** les spectres infrarouge des N-MWNTs obtenus à  $750^\circ C$  au cours des trois durées de traitement sous  $NH_3$ , mis en vert le spectre correspondant aux MWNTs sans azote et enfin ceux dopés à  $850^\circ C$  en mode 90/90. Nous



avons systématiquement indiqué le taux d'oxygène et d'azote de tous les échantillons, chiffres issus des mesures XPS : il est bien évident que l'on ne peut pas tirer des résultats quantitatifs en comparant ces spectres, le but étant de mettre en évidence les principales différences entre les produits plus ou moins azotés voire pas du tout.

**Figure. IV.27:** Spectres de FTIR de N-MWNTs et MWNTs selon différentes durée de dopage ex-situ :  $750^\circ C$  (\*, \*, \*, \*) et  $850^\circ C$  (\*) (Série.3).

La littérature relate la présence en général de pics compris entre 1625 et 1650  $\text{cm}^{-1}$  ainsi qu'entre 1540 et 1560  $\text{cm}^{-1}$  relatifs à des groupements oxygénés et azotés, généralement, répartis sur les parties périphériques des NTCs qu'il est très difficile d'identifier dans notre cas. Deux bandes caractéristiques à 1740 et 3445  $\text{cm}^{-1}$  sont observées dans tous les échantillons et sont attribuées aux liaisons C=O et O-H (OR-H) (en raison de l'existence de groupes hydroxyles en surface et/ou provenant de l'eau chimisorbée à partir de l'atmosphère) (Biniak, 97). L'existence simultanée de ces deux types de liaison indiquent l'introduction des groupes carboxyles (COOH) sur la surfaces des MWNTs en grand partie suite au lavage au cours de la purification (Landi, 05; Castle, 11). En outre, un pic un peu plus large centré à 1024  $\text{cm}^{-1}$  peut être attribué au mode d'étirement C-O dans les groupes fonctionnels acides. On le voit plus nettement avec l'échantillon 90/90 à 850°C et également avec les MWNTs purs pour lesquels le taux d'oxygène est plus grand. Cette bande est, également, importante à 1123  $\text{cm}^{-1}$  (décalée vers 1152  $\text{cm}^{-1}$  pour les N-MWNTs) : ce décalage est dû au désordre introduit dans les feuillets de graphène.

Les N-MWNTs présentent quant à eux une bande caractéristique à 1263  $\text{cm}^{-1}$  d'autant plus intense que le taux d'azote est élevé : cette bande caractérise les liaisons C-N des espèces azotées tertiaires intégrées dans la structure graphitique. La même observation a été effectuée pour le pic situé à  $\sim 1460 \text{ cm}^{-1}$  relatif aux vibrations de structures de type pyridine (-C=N-) visible seulement pour les échantillons issus de synthèse à 850°C; ce qui confirme ainsi l'importance de cette liaison déjà rapportée par XPS. D'ailleurs, ce spectre avec la concentration la plus élevée de N (1,03 at.%), montre que les pics caractéristiques des liaisons azotées et oxygénées peuvent être attribués à une dispersion homogène des espèces d'oxygène et d'azote tout au long de la surface des MWNTs avec des fonctionnalités C-N importantes en comparaison avec les autres conditions.

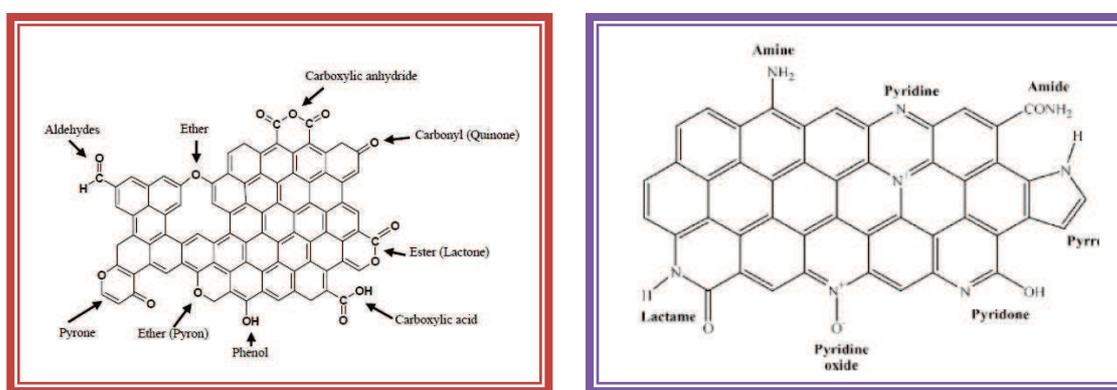
Enfin, signalons qu'il y a dans tous les spectres, une présence de bandes d'absorption caractéristiques des structures de groupe  $\text{CH}_x$  et spécialement des  $-\text{CH}_3$  ou  $-\text{CH}_2$  (2924, 2855  $\text{cm}^{-1}$ ). Pour finir, le pic situé dans une gamme de nombre d'onde compris entre 2350 et 2380  $\text{cm}^{-1}$  correspond à la forte adsorption du  $\text{CO}_2$  ambiant et qui selon l'atmosphère locale peut varier énormément.

### IV.1.4. *Fonctionnalisation des MWNTs dopés et non dopés*

Comme nous l'avons déjà vu, l'élimination du support et surtout du catalyseur résiduel, nécessitant des acides très oxydants, génère l'apparition de nombreuses fonctions oxygénées. Ces dernières, qui ont été identifiées principalement via des analyses XPS et FTIR, vont se

## Chapitre IV: Fonctionnalisation des MWNTs. Création des groupes oxygénés et azotés

trouver être très bénéfiques et servir de points d'ancrage pour des particules métalliques en vue d'une utilisation ultérieure de ces MWNTs en tant que supports de catalyseur. Nous avons rassemblé dans la **figure IV.28** tous les différents types de liaisons mettant en présence l'oxygène et/ou l'azote potentiellement présents dans les N-MWNTs mais il est évident que pour "simplifier" seules les principales seront citées et caractérisées par XPS et Infrarouge. Nous verrons dans la suite du document que le taux d'oxygène peut dans certains cas être beaucoup plus supérieur à celui de l'azote : il ne faut pas perdre de vue cependant que les traitements en présence d'acides forts vont générer beaucoup de fonctions oxygénées uniquement sur la surface et les extrémités des MWNTs; ce qui va donc quelque peu fausser les données par XPS qui n'a accès qu'aux parois superficielles des MWNTs.



**Figure. IV.28:** Configuration des liaisons possibles présentes dans les N-MWNTs mettant en jeu l'oxygène et/ou l'azote (Arrigo Messina, 09; Kundu, 09).

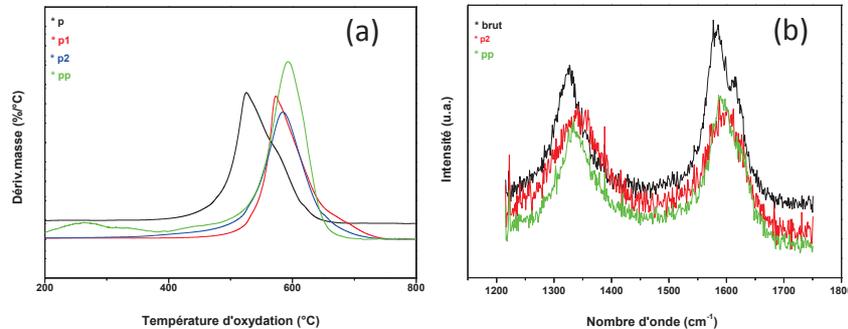
Les échantillons ont subi quatre types de lavage en présence d' $\text{HNO}_3$  concentré avec des temps d'exposition plus ou moins longs; les conditions de lavage sont rassemblées dans le **tableau IV.6**. L'échantillon brut se dénomme P.

**Tableau. IV.6:** Tableau résumant les différents traitements en milieu  $\text{HNO}_3$  concentré.

P1	P2	P3	PP
110°C agitation 3 heures	110°C agitation 17 heures	110°C agitation 17 heures + reflux 110°C 17 heures	Reflux 110°C 17 heures

A titre d'exemple, la **figure IV.29** (a) montre les dérivées des courbes ATG de l'échantillon contenant 1,2 at.% d'azote et (b) les spectres Raman avant et après lavages. Il peut paraître surprenant de constater qu'après traitement à l'acide (et donc oxydation) les températures de combustion se trouvent augmentées alors que l'on aurait tendance à attendre

un effet inverse du fait de l'introduction de défauts (liaisons oxygénées). En fait il faut également tenir compte qu'un tel traitement acide est responsable de l'élimination du catalyseur en excès (fer) qui est bien connu pour être également un très bon catalyseur de combustion des matériaux carbonés.



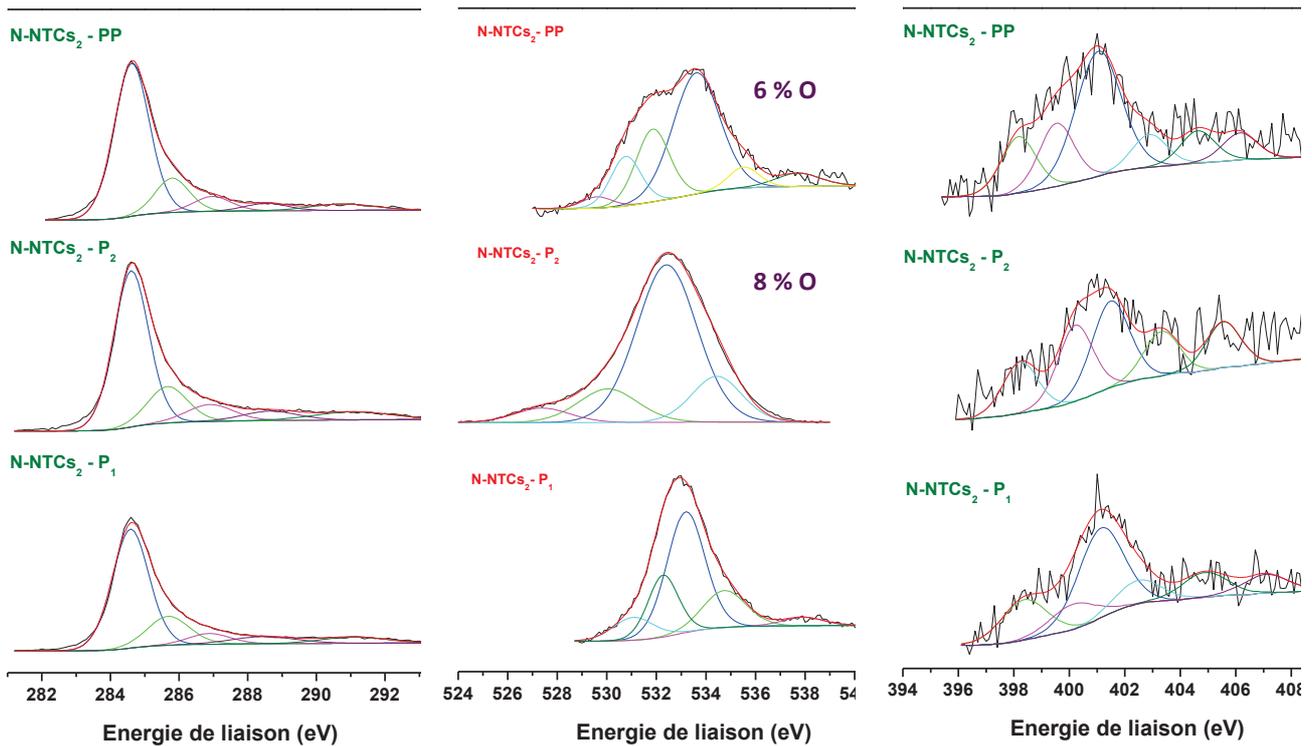
**Figure. IV.29:** Dérivée de la courbe d'ATG (a) et spectres Raman (b) des N-MWNTs fonctionnalisés avec 1,2 at.% N.

En ce qui concerne les résultats de la spectroscopie Raman, on peut distinguer clairement une différence dans le déplacement des pics caractéristiques à des longueurs d'onde plus ou moins élevées par rapport à ceux des N-MWNTs non-oxydés en prenant en considération la condition standard « PP » :

✓ A faible concentration de N (0,7 at.%), la bande G est décalée de 5 cm<sup>-1</sup> alors que la bande D est décalée de + 12 cm<sup>-1</sup> : ces décalages sont en cohérence avec la présence de défauts cristallins induits par le dopage.

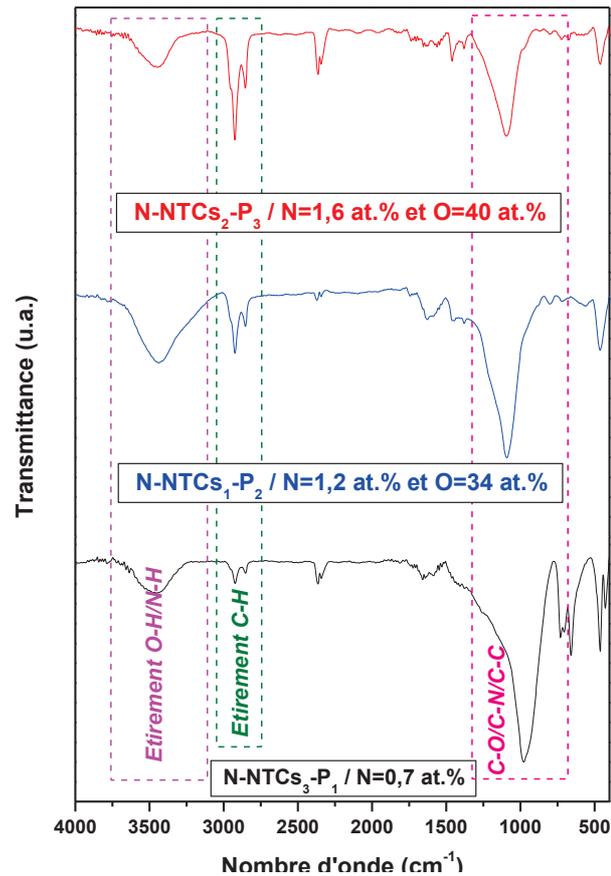
✓ A concentration plus élevée en N (1,2 et 1,6 at.%), le taux d'oxygène ne dépasse pas les 8 at.% et la bande G est décalée, respectivement, de + 9 cm<sup>-1</sup> et de + 17 cm<sup>-1</sup> alors que la bande D est, respectivement décalée de + 7 cm<sup>-1</sup> vers les hautes fréquences.

Sur la **figure IV.29**, nous avons représenté les spectres XPS des enveloppes C<sub>1s</sub> et N<sub>1s</sub> du même échantillon au cours des différents lavages (de P1 - assez doux- à P2 – le plus sévère-) et l'on voit que le taux d'oxygène passe d'un faible pourcentage (pas chiffré) pour P1 à 6 % pour le PP et 8 % pour le P2. L'allure générale du spectre XPS ne change pas beaucoup fondamentalement, mais les données quantitatives après déconvolution sont plus marquantes. Pour ce qui est du spectre pour l'azote, on observe notamment une contribution de plus en plus importante de la liaison N-OH (N<sub>pyr</sub>).



**Figure. IV.29:** Spectres d’XPS «  $C_{1s}$ ,  $O_{1s}$  et  $N_{1s}$  » des N-MWNTs synthétisés à  $850^{\circ}\text{C}$  avec un taux en azote de 1,2 %.

L’étude faite par IR nous a quant à elle fourni des informations précises sur l’analyse qualitative des groupes fonctionnels superficiels «  $C_xO_yH_z$  » (COOH, OH, COO). On a constaté que cette oxydation conduit à l’élimination d’impuretés mais aussi principalement à la création des groupes fonctionnels acides liés aux nanotubes comme illustré sur la **figure IV. 30**. Ces spectres sont caractérisés par un pic très intense vers  $978\text{ cm}^{-1}$  et qui est décalé vers  $1094\text{ cm}^{-1}$  après augmentation du taux d’oxygène. Ce pic correspond au mode d’étirement C=N et C-O des groupes fonctionnels acides. En plus, des pics dans la gamme  $1370\text{ cm}^{-1}$  à  $1660\text{ cm}^{-1}$  peuvent être attribués aux groupes C=O dans différents environnements (acide carboxylique, ketone/quinone) et à C=C dans les cycles aromatiques. En outre, on peut observer l’importance des pics à  $1370$  et  $1450\text{ cm}^{-1}$ , correspondant à C-OH et O-H, beaucoup plus avec des taux élevés d’oxygène; ce qui peut nous donner aussi une idée sur la présence des coordinations pyridoniques. On constate, également, la présence de la bande à  $3440 \pm 10\text{ cm}^{-1}$  qui provient aussi bien des groupes hydroxyles superficiels (-OH) que des fragments de OH dans des groupes carboxyles ou dans l’eau chimisorbée. Cependant, les deux pics à  $2855$  et  $2924\text{ cm}^{-1}$  caractérisant des groupes  $\text{CH}_x$  sont toujours présents et augmentent quand la teneur en oxygène est augmentée. Le pic situé à  $2360\text{ cm}^{-1}$  correspond à l’adsorption du  $\text{CO}_2$  souvent présent dans l’environnement.



**Figure. IV.30:** Spectres de FTIR de  $O_x$ -N-MWNTs en fonction de la teneur en N et O.

Cette fonctionnalisation va nous aider par la suite à expliquer pourquoi il est plus facile de disperser les O-N-MWNTs que les MWNTs et même les O-MWNTs ainsi qu'à expliquer leur réactivité chimique car le graphène pur possède par définition une surface inerte.

#### IV-2. Discussions et interprétation des résultats obtenus

Différentes structures de nanotubes carbonés ont été rapportés dans la littérature comme étant des structures ayant différentes formes à savoir : en arêtes de poisson, en tubes avec canaux, en bambous, ... (Castignolles, 04). La raison de ces différences de morphologies structurales est en règle générale expliquée par le mécanisme de croissance des NTCs (et des N-NTCs) et par conséquent, doivent être reliées à la forme de la particule catalytique, à la diffusion du carbone au cours de la croissance, à la direction de la croissance à partir de l'extrémité de la particule métallique séparée de son support (top-growth) ou à partir de sa base encore immobile sur son support (base-growth) ... (Ma, 99; Jung, 01; Lin, 03). En outre, comme mentionné auparavant à propos des MWNTs, la fonctionnalisation par une modification superficielle pourrait être cruciale afin de les rendre chimiquement actifs pour l'adsorption moléculaire par exemple et améliorer ainsi leurs propriétés de mouillage. De son côté, le

dopage des NTCs offre un moyen potentiel pour changer et ajuster, d'une manière contrôlée, leurs propriétés électroniques uniques. A cet égard, une recherche considérable a été effectuée en vue d'explorer les différentes possibilités d'introduire différents types de dopants (y compris Co, P, K, Si, N, B et O) <sup>(Sumpter, 07)</sup> dans la structure du graphène; ce qui peut conduire à des modifications significatives de ses caractéristiques acido-basiques. Néanmoins, leur utilisation comme éléments essentiels dans les nano-composites <sup>(Oubenali, 11)</sup> et les dispositifs nanoélectroniques <sup>(Chun, 09)</sup> n'a toujours pas été entièrement réalisée et une étude sur plus de changements structurels des N-NTCs est encore nécessaire. Particulièrement, l'azote dans les NTCs dopés (CN<sub>x</sub>-NTCs) agit comme donneur d'électrons qui permettent une augmentation du nombre d'états électroniques proches du niveau de Fermi; ce qui pourrait leur conférer un caractère métallique (le tout en fonction de la quantité d'azote insérée dans les systèmes tubulaires). Et jusqu'à maintenant, de nombreuses méthodes ont été exploitées pour synthétiser ces dernières variétés de Nanotubes dopés avec une composition plus ou moins contrôlée <sup>(Liu, 10)</sup>.

Ce chapitre a été consacré à la synthèse de nanotubes de carbone dopés avec une concentration d'azote modulée (0 - 2,5 at.%) présentant des changements morphologiques <sup>(Liu, 10)</sup> (droits, empilement de cônes, structures tubulaires avec des parois ondulées, bambous, ...) en utilisant l'éthane et l'ammoniac, respectivement, comme source de carbone et d'azote. On a pu confirmer à travers différentes analyses que lorsque l'azote est ajouté par l'introduction de NH<sub>3</sub> (par comparaison avec d'autres réactions sans NH<sub>3</sub>), l'azote atomique est entouré d'une quantité considérable d'atomes d'hydrogène; ce qui rend l'atmosphère réductrice et donc favorise la vitesse de la croissance des NTs <sup>(Liu, 10)</sup>. Des résultats similaires de l'influence de NH<sub>3</sub> sur le dopage par l'azote ont été notés par Jang et al <sup>(Jang, 04)</sup>, Kim et al <sup>(Kim, 03)</sup> et Lee et al <sup>(Lee, 03; Lee, 09)</sup>. A des températures relativement élevées, ces derniers ont rapporté que la décomposition de NH<sub>3</sub> en présence d'un précurseur contenant du carbone conduit à la formation de radicaux libres tels que NH<sub>2</sub>; ce qui pourrait faciliter l'incorporation de l'azote dans la structure graphitique des NTCs. Par contre, à des concentrations trop élevées, ces radicaux attaqueraient le carbone graphitique et accéléreraient sa gazéification en méthane et en cyanogène. Chun et al <sup>(Chun, 09)</sup> ont également montré l'efficacité de l'ammoniac pour la préparation de N-NTCs réalisés par la décomposition catalytique du méthane avec les catalyseurs Fe-Mo. Une autre étude a proposé un modèle en montrant que l'incorporation d'une petite quantité de N dans la structure hexagonale de NTC permettrait à ces atomes de N de prendre des positions substitutionnelles dans le graphène hexagonal en hybridation sp<sup>2</sup>. Cette interprétation est en accord, qualitativement, avec les simulations théoriques publiées

par Kotakoski et al. Par contre, à des concentrations élevées, les atomes de N pourraient introduire des défauts de type pentagones à l'intérieur du réseau hexagonal.

Des examens plus approfondis, à partir de diverses techniques (HR-TEM, XPS, IR et spectroscopie Raman), nous ont montré très clairement la formation de liaisons atomiques carbone-azote dans les MWNTs ou juste sur leurs surfaces (sous forme de parois ondulées) dépendant fortement du mode de dopage. Aussi, une autre question importante se pose sur la distribution et la position de ces diverses structures de N à l'intérieur des MWNTs. En effet, selon les conditions opératoires, Terrones et al <sup>(Zhang, 08)</sup> ont rapporté que quand la teneur en N augmente, les structures pyridiniques deviennent dominantes par rapport aux structures N-graphite. De plus, les atomes de N entrant dans les feuillets de graphène, comme substitut au carbone, pourrait modifier, dans une grande mesure, les propriétés acido-basiques ainsi que l'adsorption du NT lui-même; ce qui va dépendre des conditions de synthèse telles que la nature de la source de N <sup>(Chun, 09)</sup>, la température de réaction et le rapport atomique C/N <sup>(Gangeri, 09)</sup>. Le dopage à l'azote a également reçu une attention particulière étant responsable également des changements significatifs comme la dureté ainsi que la conductivité électrique des matériaux finaux.

Dans notre étude, nous avons enfin démontré le grand rôle joué par les diverses concentrations en NH<sub>3</sub> au cours de la croissance, ce qui a affecté la morphologie et la structure des MWNTs. Cette espèce gazeuse joue ainsi un rôle très important dans la synthèse des CN<sub>x</sub>-MWNTs qui à leur tour peuvent agir en tant que donneurs d'électrons présentant ainsi une réactivité chimique améliorée comme par exemple dans le domaine des transferts d'électrons <sup>(Planeix, 94)</sup>. Nous allons dans la fin de ce chapitre essayer de faire une synthèse des différentes conditions expérimentales utilisées et leurs conséquences sur la nature des matériaux obtenus.

### IV.2.1. Influence des conditions expérimentales

a) Effet de la température de croissance : Il apparait ainsi que, selon les conditions expérimentales ("mi-dopage ou dopage complet"- voir **figure IV.6**), le rendement tendrait à diminuer avec l'augmentation de cette température lors d'un mi-dopage. Inversement, en utilisant le mode "dopage complet", le rendement double quand on augmente la température de 750°C à 850°C. Ces résultats doivent cependant être confirmés et quel que soit le mode de synthèse, nous avons vu précédemment qu'au delà de 900°C les rendements diminuent fortement en accord avec la littérature.

Quant au rapport N/C, il augmente toujours avec l'augmentation de la température avec pour conséquence un rapport de cristallinité (IG/ID) qui diminue et en règle générale une légère diminution de la température de combustion (Gangeri, 09; Mabena, 11). Un exemple dans la littérature a montré qu'avec une faible concentration en azote dans les MWNTs ces derniers pouvaient néanmoins avoir des morphologies extrêmement bien ordonnées mais significativement différentes de celles de leurs homologues non-dopés; ce qui est en bon accord avec les produits que nous avons synthétisés à 750°C.

En accord avec la littérature (Chizari, 10), nous avons également montré que lorsque la température de synthèse augmente, la surface spécifique diminue fortement.

b) Effet de la présence d'hydrogène. L'addition d'H<sub>2</sub> (100 ml/min d'H<sub>2</sub>) dans l'environnement réactionnel a montré que la synthèse conduit à un solide ayant une surface S<sub>BET</sub> doublée. En plus, et toujours en accord avec la littérature, la présence d'H<sub>2</sub> diminue les phénomènes de craquage et donc la formation de carbone amorphe : il en résulte d'ailleurs une augmentation du ratio IG/ID et une température de combustion qui augmente.

c) Effet de la durée de dopage : En augmentant le temps de réaction en présence de NH<sub>3</sub>, comme attendu nous assistons à une augmentation de la concentration en azote accompagnée par une augmentation de l'épaisseur des parois ondulées, jusqu'à 14 nm à 850°C. Liu et al (Liu, 05) ont montré que la présence des sites N-pyridine après dopage est responsable de la rugosité des parois et de la déformation structurale par la création des pentagones : il en résulte des courbures positives indiquant le degré de défaut. Ainsi, dans notre cas, cette rugosité des parois des tubes augmente en augmentant la température de synthèse. Certains groupes de recherche ont également démontré des résultats similaires dans les N-MWNTs : ils ont cependant montré que la structure "N-graphitique" peut donner lieu à un effet mineur dans cette transformation structurale. Ainsi, ce mode de dopage ou fonctionnalisation nous a permis de décorer les surfaces externes des MWNTs contenant du carbone et de l'azote sous différentes coordinations mais avec une liaison quaternaire dominante.

### IV.2.2. Structure et cristallinité

Nous avons vu au cours de ces synthèses par CCVD qu'en règle générale les MWNTs sont constitués de couches de carbone avec un canal interne creux. En présence de NH<sub>3</sub> deux types de structures assez distinctes ont été observées. Tout d'abord la structure "bambou" que l'on retrouve assez systématiquement pour des concentrations en azote de l'ordre de 2 % (et

plus) : la croissance de ces structures typiquement observées dans la littérature est en général reliée aux différentes vitesses de "précipitation" des différentes espèces  $CN_x$  et qui vont donc croître soit parallèlement à l'axe du tube, soit perpendiculairement (paroi dans le tube) <sup>(Mabena, 11)</sup>. Lorsque nous opérons en "mi-dopage", nous avons dans un premier temps la croissance "classique" du nanotube de carbone avec son canal intérieur puis lorsque l'on ajoute l'ammoniac au précurseur, des couches graphitiques dopées à l'azote apparaissent sur la surface de ces tubes qui sont assez désordonnées (ondulées, courbées, ...). Dans ces conditions de synthèse apparaissent également des structures bambous résultant d'une croissance classique à partir de particules de catalyseur encore "vierges" accessibles.

Nous pouvons également noter l'absence de carbone amorphe sur les parois externes des MWNTs; ce qui peut être expliqué par l'effet "etching" des radicaux  $NH_2^*$  formés durant le processus de croissance. La conséquence est la synthèse de matériau relativement grande (jusqu'à 96 %).

Le dopage à l'azote conduit à la formation de pentagones ou heptagones qui vont engendrer une distorsion locale dans les feuillettes de graphène qui permette des courbures et des structures interconnectées <sup>(Chun, 09)</sup>. Ainsi, le rapport d'intensité en Raman des bandes G et D vont nettement dépendre de la fraction de défauts provenant de l'incorporation de N et sera donc une bonne caractéristique dans la mesure du degré de l'hybridation de l'azote et son état électronique <sup>(Liu, 10)</sup>. Ces observations ont d'ailleurs été observées à maintes reprises dans la littérature <sup>(Maldonado, 06; Sumpter, 07)</sup>.

De plus, le déplacement du signal  $N_{1s}$  de l'analyse XPS vers les énergies de liaison les plus élevées, en comparaison avec d'autres résultats, est caractéristique de la substitution de l'azote dans le réseau de carbone  $sp^2$ . De plus, l'élargissement de ce signal confirme l'existence de trois principaux types de coordination de N (pyridinique, pyrolique et quaternaire), ce dernier dépend du mode de dopage comme nous l'avons vu. Ainsi, il s'est avéré que lors de l'introduction de  $NH_3$  pour une petite durée, les atomes de N préfèrent prendre des positions substitutionnelles dans le graphène hexagonal.

### IV.2.3. Fonctionnalisation chimique

En règle générale, après traitement en présence d'acide oxydant, on observe la présence de différents groupes oxygénés fonctionnels dont le taux va dépendre de la nature de l'acide employé ainsi que de la durée de ce traitement <sup>(Vairavapandian, 08; Datsyuk, 08)</sup>. L'introduction des groupes oxygénés à la surface des NTCs « C – fonction oxygénée » va sensiblement augmenter leur acidité de surface <sup>(Liu, 05; Janowska, 07)</sup> mais aussi leurs interactions avec des

molécules polaires et va les rendre beaucoup plus hydrophiles. Un tel caractère hydrophile peut ainsi être appelé à jouer un rôle important pour l'ancrage de molécules ou de sels que l'on veut déposer sur ce type de nanostructure en vue d'applications dans le domaine de la catalyse par exemple. De nombreuses études ont prouvé que la présence de groupes fonctionnels oxygénés (hydroxyls, carbonyles ...), sur la surface des NTCs et N-NTCs, améliore nettement leur réactivité vis à vis de nombreuses autres espèces mais aussi peut jouer sur leur solubilité dans de nombreux solvants <sup>(Datsyuk, 08)</sup>. De même l'incorporation des sites azotés dans leur structure va pouvoir changer leur réactivité chimique <sup>(Amadou, 08; Castle, 11)</sup>.

Ce traitement d'acide post-synthèse peut permettre dans certains cas de porter le ratio O/C jusqu'à 40 at.%; ce qui est en bon accord avec la littérature <sup>(Ajayan, 93)</sup>.

### **C**onclusion du chapitre

En conclusion, trois techniques expérimentales ont été principalement utilisées dans le but d'étudier le rôle du temps de synthèse, de la quantité d'azote apportée au cours de la synthèse et de son mode d'introduction afin d'appréhender la nature chimique et texturale des N-MWNTs : la spectroscopie Raman (notamment au niveau de la cristallinité des N-MWNTs), l'XPS (pour quantifier la quantité d'azote incorporée dans le réseau graphitique et déterminer le type de liaisons en présence) et la microscopie électronique à transmission d'un point de vue plus textural. Des MWNTs dopés avec une gamme de teneurs en azote allant de 0 à 2,5 at.% ont été préparés par la méthode CCVD en utilisant l'éthane et l'ammoniac, respectivement, comme source de carbone et d'azote; cette technique est relativement simple à mettre en œuvre si l'on envisage une production à plus grande échelle. Nous avons notamment mis en évidence que la présence d'azote conduit à la formation de nombreux défauts structuraux dans le réseau graphitique mais que d'un autre côté l'hydrogène libéré au cours de la synthèse évite la formation de carbone amorphe. Ensuite, nous avons pu constater que le mode d'introduction peut soit être favorable à la formation de structures de type "bambou", soit de nanotubes présentant plus traditionnellement un canal central creux avec en périphérie des couches graphitiques dopées à l'azote présentant une structure plus "ondulée".

Enfin, les NTCs dopés à l'azote peuvent être de bons candidats potentiels pour divers domaines d'application comme la catalyse pour qui la présence de nombreux groupes fonctionnels, leur accessibilité et sans oublier leur surface spécifique élevée peuvent être des atouts de grande importance.

## *Conclusion générale*



**B**ien que la synthèse des NTCs bien cristallisés soit encore un grand défi, la décomposition thermique des précurseurs carbonés en présence des catalyseurs actifs est la mieux adaptée pour leur production à grande échelle. Ainsi, le procédé CVD semble à présent être le plus facile à mettre en place et le plus évolutif vers une échelle économiquement viable. D'ailleurs, la CCVD se distingue des deux autres techniques (dites à "haute température") par ses nombreux avantages dont notamment un meilleur contrôle des conditions opératoires, sa facilité de mise en œuvre, son faible coût et la possibilité de travailler facilement à grande échelle. Ceci explique pourquoi plusieurs groupes de recherche dans le monde entier travaillent actuellement sur la croissance des NTCs par CCVD. De plus, l'amélioration de la synthèse des NTCs est nécessaire pour rendre disponible des produits commerciaux et ce travail de recherche s'inscrit donc dans cette problématique.

Dans cette thèse, nous avons étudié la *synthèse*, la *purification*, la *fonctionnalisation* et la *macronisation* des NTCs ainsi que leur croissance dans des conditions spécifiques telles que la présence d'éthanol comme source d'alcool. En effet, cette synthèse des NTCs (aléatoires ou alignés) ainsi que leur utilisation dans diverses applications sont un secteur en pleine croissance au cours de ces dernières années.

Nous nous sommes d'abord intéressés à la synthèse des NTs multi-parois en étudiant l'effet des différents paramètres qui agissent sur leur production en analysant les mécanismes mis en jeu tout au long de ce processus. Ces derniers sont reliés à des caractéristiques indépendantes de la source carbonée employée. Le catalyseur de croissance est constitué d'une phase active à base de Fe (ferrocène, Fe-Co ou Fe ...) supporté par des substrats (en quartz, silicone et alumine) sous forme de catalyseur flottant et par des supports poreux (MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) sous forme de catalyseur fixe. Le catalyseur est préparé par la méthode d'imprégnation du volume poreux ou utilisé à travers une injection d'une solution liquide qui sert à la fois comme apport d'hydrocarbure et de catalyseur simultanément. Selon le diamètre des particules catalytiques, les MWNTs ont des diamètres de taille assez réduite présentant une distribution étroite de taille, avec un aspect structural bien organisé, une surface spécifique élevée et enfin une stabilité relativement élevée vis-à-vis de la combustion. Nous avons ensuite caractérisé en détail les produits synthétisés tant structurellement que quantitativement, par microscopie électronique en transmission (mode haute résolution (MET-HR) et en balayage (MEB-FEG), par spectroscopie Raman et spectrométrie photoélectronique X (XPS), par spectrométrie infrarouge (IR), par analyse thermique (ATG)

## Conclusion générale et Perspective

et enfin par mesures de surface spécifique. Les résultats de MET et de Raman ont notamment permis de caractériser différents types de NTCs présentant de multi-morphologies, avec et sans fonctionnalisation (groupes oxygénés et/ou azotés) dépendant des conditions expérimentales utilisées. Les différentes étapes qui ont permis de mener à bien cette étude de thèse sont ainsi résumées :

☞ Réalisation et optimisation, à l'échelle laboratoire, la synthèse de différents types de NTCs (SWNTs, FWNTs et MWNTs) par la technique CVD catalytique (CCVD) et/ou assistée à l'alcool en utilisant différentes formes de précurseurs carbonés ( $C_2H_2$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_6$ , EtOH) et un catalyseur à base de Fe-Co/MgO et Fe/ $Al_2O_3$ . Cette partie est basée sur la comparaison entre la décomposition de chaque précurseur réactif et l'étude systématique en utilisant différents flux de gaz et différentes températures de croissance. L'objectif est de réaliser une synthèse en qualité et en quantité avec un rendement reproductible. On a réussi, récemment, dans notre laboratoire LEREC en Algérie, à montrer ces capacités à travers nos résultats présentés dans la première partie d'expérience de production des MWNTs et SWNTs de rendement et de qualité élevés par cette méthode CCVD. On a pu montrer la faisabilité d'un passage à une plus grande échelle par ajustement de certaines conditions sans perte et variation sur les NTCs obtenus.

☞ Réalisation de la mise en forme macroscopique directe lors de la synthèse (croissance in situ) de ces NTCs verticalement alignés (tapis uniformes de NTCs). L'intérêt est de rendre plus facile leur utilisation, leur manipulation (absence de pulvérulence et par conséquent de toxicité), leur stockage (réduction du volume occupé) et leur utilisation directe en tant que support de catalyseurs, capteurs, détecteurs, ... En effet, cette investigation a confirmé plusieurs travaux qui ont rapporté l'efficacité de l'EtOH dans le processus de croissance des FWNTs de grande qualité en optimisant les conditions expérimentales. On a ainsi pu synthétiser des tapis de NTCs de 1 mm d'épaisseur en moins d'une heure en améliorant le processus FCCVD par l'addition d'une source oxydante, NTCs présentant de plus une très bonne cristallinité.

Nous avons pu également apprécier un effet important de la présence de l'hydrogène dans l'environnement gazeux en présence d'éthanol ou en jouant sur la cristallinité du substrat.

En outre, on a étudié l'effet de la température de croissance sur le diamètre des MWNTs (plus particulièrement les FWNTs) ainsi que sur leurs qualités en utilisant ce nouveau processus EtOH-FCCVD. On a également montré l'efficacité de l'éthanol en présence d'une

## Conclusion générale et Perspective

quantité bien déterminée d'une source réductrice afin de conserver l'activité du catalyseur comme phase active au cours de la réaction en évitant son empoisonnement (ces résultats approfondis et originaux sont d'ailleurs en cours de publication).

👉 Etude de la fonctionnalisation réalisable sur les MWNTs par un dopage à l'azote in-situ au cours de la croissance ou par un post-traitement chimique oxydant dans le but d'une création de groupes azotés (quaternaires, pyridiniques, pyrroliques) et/ou oxygénés (hydroxyles, carboxyles, ...) en vue de leur utilisation ultérieure dans différents domaines et spécialement en catalyse. Cependant, leur morphologie diffère des MWNTs purs qui sont des structures tubulaires avec des noyaux creux. Une corrélation forte entre l'incorporation de l'azote et la morphologie des MWNTs a été observée et discutée. D'ailleurs, on a étudié en détail le dopage in-situ par l'azote afin d'expliquer l'influence des principaux paramètres de synthèse sur les propriétés de ces N et/ou O-MWNTs. On a pu montrer, dans une étude originale l'effet du moment et de la durée de l'introduction de  $\text{NH}_3$  (comme source dopante) pendant la croissance à deux températures de croissance différentes ( $750^\circ\text{C}$  et  $850^\circ\text{C}$ ) sur la cristallinité des produits obtenus. Le mode d'incorporation de N dans le réseau graphitique a résulté à la formation de NTCs soit sous forme de bambous soit présentant des parois ondulées. Les observations MET-HR indiquent que la structure des MWNTs est passée de NTs droits (0 at.% N) à des structures avec des cônes empilés régulièrement (sous forme bambous) quand la concentration d'azote atteint 2,5 at.%. L'azote incorporé influe significativement sur la structure des  $\text{CN}_x$ -MWNTs mais aussi sur les propriétés électroniques et chimiques des MWNTs (surface spécifique élevée atteignant jusqu'à  $220 \text{ m}^2/\text{g}$ , ce qui peut leur conférer des pouvoirs absorbants importants). De plus, le spectre de diffusion Raman suggère que l'augmentation du taux d'azote se traduirait par la présence de plus de défauts dans les MWNTs et impliquerait un transfert des électrons amélioré entre les bandes de valence et de conduction. Avec cette morphologie modifiée (bambous ou parois ondulées) provoquée par l'incorporation d'une concentration d'azote contrôlée et une meilleure stabilité thermique en présence d'oxygène, on peut envisager des applications potentielles dans le développement de divers nano-composants mais aussi dans des domaines tels que la catalyse (le développement des catalyseurs sans métaux connaît d'ailleurs à ce titre un essor assez fulgurant au niveau mondial), ...

Ainsi les résultats très encourageants obtenus dans ces travaux indiquent que les NTs, dopés, fonctionnalisés et/ou macronisés, pourraient être un matériau de choix pour être employé comme support de phase active (catalyse hétérogène), ou en tant que pointes dans les

# Conclusion générale et Perspective

AFM (dispositif nanoélectronique), ou encore comme électrodes pour les piles à combustible (stockage d'énergie), biocapteurs, ... .

En conclusion, nous avons pu aboutir aux objectifs principaux suivants :

(1)- Un faible coût de catalyseurs produits par des méthodes simples à mettre en œuvre. De plus, du fait de la sophistication des techniques de production par CCVD, l'utilisation des mélanges d'hydrocarbures à faible coût, comme des précurseurs en carbone, est possible sans compromettre la pureté et la qualité élevées des NTCs obtenus.

(2)- Un rendement élevé en NTCs qui est basé sur la conception exclusive de la technique CCVD.

(3)- Des taux très faibles de carbone amorphe ou d'autres impuretés qui dégradent les propriétés de NTCs en assistant la technique CCVD par la présence d'alcool comme source oxydante.

(4)- Une FCCVD notamment celle assistée à l'éthanol présente une approche commerciale très prometteuse pour une croissance ciblée telle que la « macronisation ».

## Perspectives :

Les applications potentielles des nanotubes de carbone ont suscité et suscitent encore à l'heure actuelle beaucoup d'attention. La réalisation complète des profils macroscopiques de ces objets, à nano-échelle, reste un domaine actif de la recherche. Elle a suscité beaucoup d'intérêt attractif dans la production, la manipulation et l'incorporation des NTCs afin d'améliorer les propriétés des matériaux. En premier lieu, notre étude de recherche a été axée sur une application catalytique et précisément sur l'étude de l'hydrogénation de la cinnamaldéhyde à travers son activité et sa sélectivité en utilisant ces MWNTs dopés à l'azote avec différents taux d'azote et différents types d'incorporation de ce dopant ayant différentes surfaces spécifiques.

En plus, cette étude se place dans une perspective d'utilisation des NTCs comme renforçant des matériaux composites à base de polymères. On cherche donc à obtenir des tubes de longueurs homogènes et leur fonctionnalisation pour permettre une meilleure adéquation possible avec le polymère. La recherche et le développement de nouvelles

## Conclusion générale et Perspective

fonctionnalités reposant sur la micro- et la nano-structuration de matériaux inorganiques et polymères mais aussi sur la synthèse de nano-hybrides et nano-composites à base de céramique, métal, ... pour des applications d'avenir ouvrent des perspectives de projets passionnants dont les développements industriels futurs dépendent essentiellement de ces technologies.

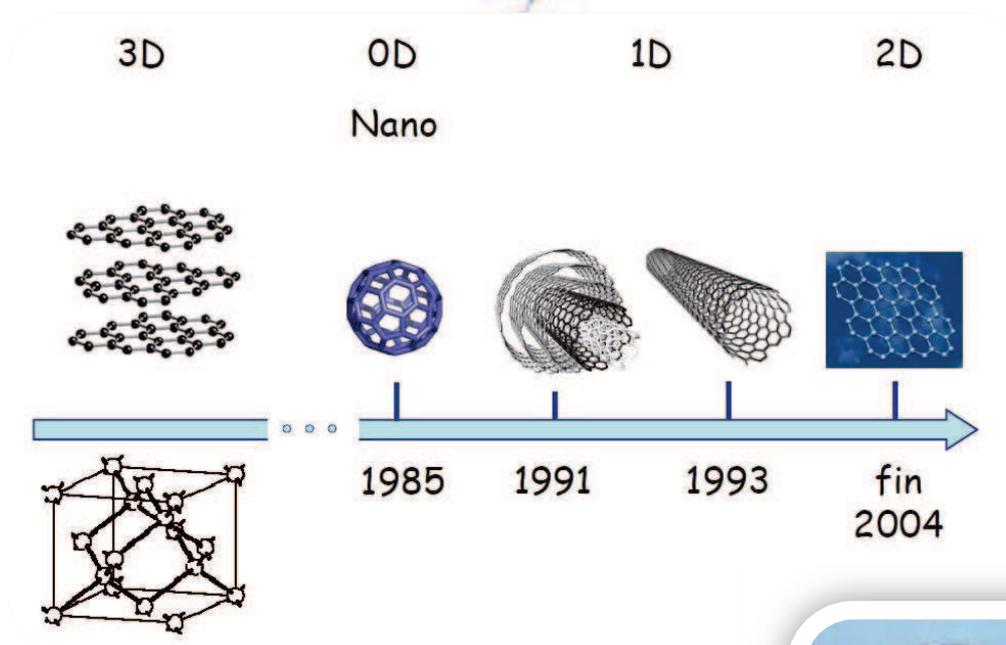
Cette mise en forme (sous forme de tapis) peut également permettre un meilleur échange entre réactifs et produits lors des réactions en présence de gaz ou de liquide. Alors, une méthode efficace et de faible coût pour produire des revêtements en MWNTs sur des grandes surfaces, avec une possibilité qui peut s'étendre à une production plus large visant des applications comme capteur de gaz, sera intéressante et motivante.

Enfin, une combinaison d'une mise en forme de NTCs (sous forme de tapis, de billes, de galettes (buckypapers), ...) et leurs fonctionnalisation par des groupes oxygénés et/ou azotés (ou d'autre atomes) permet d'envisager leur utilisation comme des composants fonctionnels pour de multiples applications attirantes et satisfaisantes dans des domaines tels que la catalyse, l'environnement, les piles à combustible, la biotechnologie, etc. De plus, l'utilisation d'une méthode CCVD assistée à l'EtOH et en même temps à catalyseur flottant, en tenant compte de la présence d'une source d'azote au cours de la synthèse, considérée comme un moyen pratique pour assurer une croissance continue des  $CN_x$ -NTs alignés, est un défi pour obtenir à la fois des tapis de NTCs « macronisés » et fonctionnalisés.

# *Annexes*



# *Annexe I. Historiques des Nanotubes de Carbone « NTCs »*



*Sumio Iijima : Découvreur des Nanotubes de Carbone.*

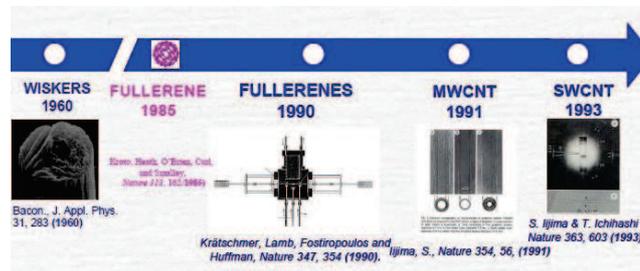
Les scientifiques et en particulier les physiciens ont toujours été fascinés et curieux à l'idée de découvrir de nouveaux matériaux mais également de nouvelles formes de matière. Cet historique a pour but de fixer dans le temps le développement d'un thème majeur traité dans mon travail de thèse; les **nanotubes de carbone** « NTCs ».

La découverte des NTCs est attribuée à un scientifique japonais du nom de Sumio Iijima (Iijima, 91). En 1991, il a eu la curiosité d'observer, au microscope électronique à transmission, un sous-produit de la suie de la synthèse de fullerènes par arc électrique entre des électrodes de carbone où des énergies considérables sont mises en jeu pour rompre et créer des liaisons C-C. Iijima ne fut pas le premier à utiliser cette technique de déposition. En effet, elle fut déjà utilisée en 1960 par Roger Bacon (Monthieux, 06) afin de produire d'épaisses moustaches de graphite ayant un diamètre de quelques microns (1 - 3  $\mu\text{m}$ ) et une longueur pouvant atteindre 3 cm.

A partir de 1948, la taille des dispositifs n'a fait que diminuer pour atteindre rapidement des dimensions micrométriques. C'est dans les années 70 que cette réduction de taille a été la plus significative de telle sorte que dans les années 90 le terme de micro-technologie a été remplacé par celui de nano-technologie. A présent, la taille des objets auxquels nous nous intéressons est de l'ordre de quelques nanomètres. Dans ce sens, les fullerènes de carbone, découverts en 1985 par Kroto et al. (Kroto, 85), représentent un bon exemple de ce type d'objets. Cela a déclenché une intense activité au sein de la communauté scientifique internationale car leurs dimensions singulières (diamètre proche du nanomètre et longueur de plusieurs microns) font des NTs des objets possédant des propriétés intrinsèques (mécaniques, électroniques ...) uniques (Hamada, 92). Ces premiers nanotubes, comme nouvelle forme caractéristique dérivée du carbone issue de la sublimation du graphite pur, étaient composés de plusieurs tubes imbriqués les uns dans les autres à la manière des poupées russes. Ils ont été nommés nanotubes multi-feuillets (MWNTs). Des nanotubes formés d'une seule couche ont été synthétisés deux ans plus tard en dopant l'une des électrodes en graphite de l'arc électrique par un métal de transition (Fe ou Co) (Iijima, 93). Ils ont été appelés nanotubes mono-feuillets (SWNTs). Une description plus précise de la structure et de l'organisation des NTCs multi et mono-feuillets est disponible au chapitre I. Depuis leur découverte, en 1993, les SWNTs sont des matériaux très prometteurs et ont fait l'objet d'études multidisciplinaires focalisées sur plusieurs champs d'application à cause de leurs propriétés uniques : électrique, conductivité thermique, mécanique, émission de champs, stockage d'hydrogène, tamis et membranes moléculaire, ...

## Annexe. I. Historique des Nanotubes de carbone « NTCs »

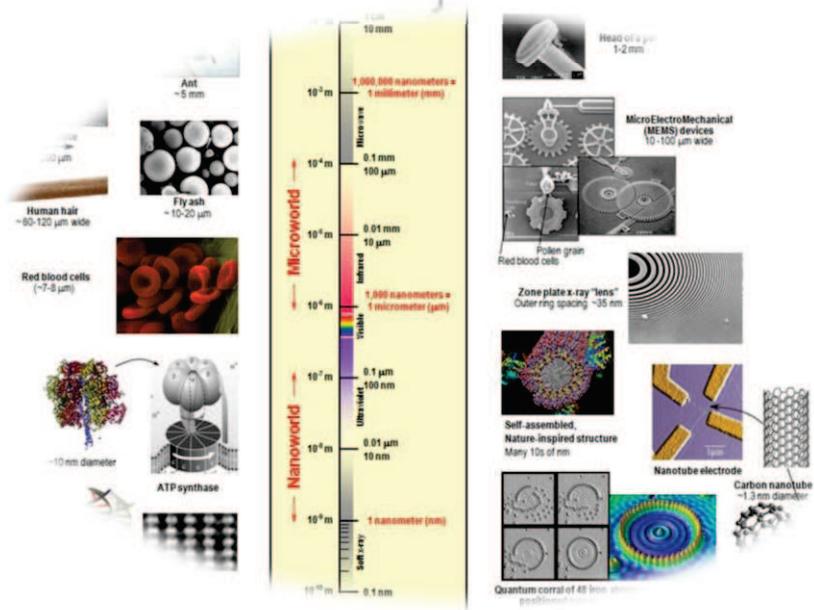
De plus, l'incorporation des atomes étrangers dans les NTCs a été effectuée pour la première fois par Stephan et ses collaborateurs (1994) qui ont dopé les NTCs avec du bore et de l'azote en utilisant la technique d'arc décharge.



### \* Nanotubes de Carbone : quelques dates

Découverte des NTs multi-couches	Iijima	1991
<ul style="list-style-type: none"> <li>Conductivité électrique des nanotubes multicouches et structure</li> <li>Synthèse en grande quantité MWNTs</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Iijima et al.</li> <li>Ebbesen et al.</li> </ul>	1992
<ul style="list-style-type: none"> <li>Synthèse des nanotubes monocouches</li> <li>Structure des NTs-Hélicité</li> <li>Stabilité thermique - Résistance à l'oxydation</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Iijima et al.</li> <li>Zhang et al.</li> <li>Ajayan et al.</li> </ul>	1993
<ul style="list-style-type: none"> <li>Remplissage</li> <li>Mesure valeur Gap-MWNTs</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Dujardin et al.</li> <li>Olk et Heremans</li> </ul>	1994
<ul style="list-style-type: none"> <li>Synthèse de fagots de nanotubes monocouches par ablation laser.</li> <li>Propriétés d'émission de champ</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>A. Thess et al.</li> </ul>	1995
<ul style="list-style-type: none"> <li>Module de Young</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Treacy et al.</li> </ul>	1996
<ul style="list-style-type: none"> <li>Conductivité électrique</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Ebbesen et al.</li> </ul>	
<ul style="list-style-type: none"> <li>Conduction quantique dans les nanotubes de carbone</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>S. J. Tans et al.</li> </ul>	1997
<ul style="list-style-type: none"> <li>Synthèse par dépôt chimique en phase vapeur de films de nanotubes multicouches alignés.</li> <li>Coupeure et fonctionnalisation de nanotubes</li> <li>Mesure valeur Gap-SWNTs</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Z. F. Ren et al.</li> <li>J. Liu et al.</li> <li>Wildoer et al.</li> </ul>	1998
<ul style="list-style-type: none"> <li>Stockage de l'hydrogène dans des nanotubes monocouches</li> <li>Conductivité thermique</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>C. Liu et al.</li> <li>Hone et al.</li> </ul>	1999

# Annexe II. Techniques Expérimentales d'Elaboration



Depuis la première observation des NTCs (Iijima, 91), de nombreuses publications ont rapporté des investigations sur le rendement des NTs bien graphitisés, sur leur diamètre et leur épaisseur de parois (He, 07; Mudimela, 09; Willems, 00), sur les mécanismes de leur croissance (Gavillet, 01; Charlier, 01; Brukh, 06; Amara, 08; Bajwa, 08), sur leur alignement (Chen, 05; Ago, 07), sur leurs propriétés physiques et chimiques impressionnantes comme révélé par des études théoriques et expérimentales ainsi que sur leurs applications potentielles (Fan, 00; Dresselhaus, 01; Jeong, 01; Baughman, 02; Kleckley, 03; Cuong, 06; Dragoman, 07), etc.

Cet annexe résume le progrès réalisé ces dernières années dans la synthèse de différents types de NTCs en se focalisant sur la méthode CVD, et surtout sans utilisation d'équipement du vide (Ivanov, 94; Dupuis, 05; Horvath, 06; Kumar, 10), soit sur support soit sur substrat ou sur des sites désirés ainsi que leurs fonctionnalisations (Breton, 02; Chancolon, 02; Kim, 04; Kim, 07; Vairavapandian, 08; Arrigo-Messina, 09; Bozlar, 09; Castle, 11). Cette technique a été très active avec l'espoir de développer une méthode facile; elle peut produire des NTCs à bas prix avec une qualité élevée et une reproductibilité contrôlable de leurs propriétés, contrairement aux techniques de hautes températures (arc-décharge et ablation laser) qui sont typiquement limitées à une production relativement à petite échelle et à une opération discontinue.

Cette partie a pour but de donner et décrire en général les différents paramètres techniques expérimentaux employés pour cette méthode en donnant quelques résultats trouvés dans la littérature. Leurs principes ainsi que les diverses informations, les relations existantes entre ces paramètres et les caractéristiques structurales des NTCs, susceptibles d'être obtenues, seront évoqués.

### I. Différents types de CVD

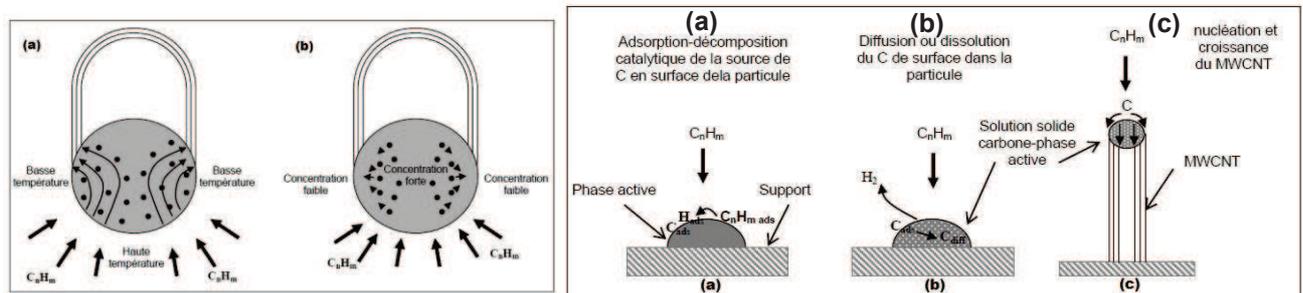
Plusieurs applications ont été proposées et ont été étudiées. Cependant, plusieurs issues dans leur processus de fabrication restent activement en voie de résolution. Ces dernières années, un progrès dans le traitement de ces problèmes a généré une excitation significative dans le domaine de la science et de la technique à nano-échelle. La grande majorité des groupes travaillant sur la production des NTCs utilise la technique CVD et ses variantes afin de réaliser des tubes droits, fonctionnalisés et alignés sur des substrats (Landois, 08). De plus, la production par le processus CCVD des SWNTs et des MWNTs, sur des catalyseurs supportés ou avec des catalyseurs flottants, a été récemment rapportée dans plusieurs articles. En effet, ce processus implique la décomposition de la source de carbone sur un catalyseur fixe sur un

substrat ou un support, ou bien la décomposition-réaction de deux sources volatiles de carbone - catalyseur en même temps (le cas de méthode avec catalyseur flottant) dans le réacteur. Donc, aujourd'hui plusieurs techniques de CVD deviennent dominantes dans la synthèse continue (Murakami, 03; Su, 06; Reza, 10; ) en masse des NTCs telles que CVD thermique (Lee, 00; Wang, 05; Porwal, 07), plasma-enhanced CVD (PECVD) (Smiljanic, 02; Teo, 02; Qi, 09), CVD catalytique assisté par l'alcool (ACCVD) (Benzinger, 96), CVD assisté par laser (LCVD), LPCVD (Low pressure CVD), ... (Corrias, 03; Chaisitsak, 04; Dupuis, 05; Jayatissa, 09; Kumar, 10). L'attraction et le développement de CCVD pour la synthèse des NTCs par la communauté scientifique peuvent être partiellement expliqués par la réalité qui est plus familière avec les techniques CVD. Cependant, la capacité de synthétiser, directement, des NTCs sur un substrat à une position désirée est un grand défi du point de vue technologique. Ce contrôle au cours de la croissance CCVD des NTCs permettrait l'intégration de la croissance de NTC dans les processus de fabrication des circuits microélectroniques depuis que le processus CCVD se fait, en plus, à des températures plus faibles que les processus d'arc-décharge et d'ablation laser (Scott, 01; Zhu, 02; Farhat, 04; Okada, 07). Parmi les procédés CVD employés, les méthodes CVD à catalyseur flottant et CVD assisté à l'aérosol sont exceptionnellement moins coûteuses et bien adaptées pour intensifier une production en masse des NTCs avec une distribution définie de diamètres. La méthode à catalyseurs flottants a l'avantage de fournir un rendement plus élevé que la méthode à catalyseurs supportés à cause d'une formation continue de particules catalytiques (Ci, 01; Harutyunyan, 05; Su, 06; Khatri, 10; Maghsoodi, 10). En comparaison avec la méthode traditionnelle CVD, l'avantage de cette méthode est de permettre aux sources de catalyseur et de carbone d'être introduites dans le réacteur simultanément afin de produire des NTCs bien alignés sur divers qualités de substrats; ce qui est essentiel pour l'intégration des nano-dispositifs. Spécialement, la méthode CCVD assisté par l'alcool proposée peut produire des SWNTs et des MWNTs de hautes qualités quand elle est combinée avec des catalyseurs et un processus expérimental approprié (Murakami, 04).

En général, il y a essentiellement trois composants clés pour la synthèse des NTs : <sup>(1)</sup> une *source de carbone*, <sup>(2)</sup> une *source de chaleur* et <sup>(3)</sup> une *source catalytique active* (présence de particules métalliques). C'est une réaction chimique de composés gazeux amorcée par l'énergie thermique comme milieu actif (chaleur, lumière, plasma) (décomposition d'un flux gazeux sur la particule catalytique); elle entraîne la formation de composés solides.

### ➤ Mécanisme de croissance

En général, trois différentes étapes peuvent être envisagées pour la croissance des NTCs (Kanzow, 99; Chadderton, 99; Gavillet, 01; Einarsson, 04). Dans la première étape, le précurseur se décompose sur la surface du catalyseur de croissance résultant dans la surface des carbures et des nitrures selon le catalyseur utilisé. Dans l'étape suivante, les atomes de carbone et/ou d'azote sont diffusés sur la particule métallique. Ceci est suivi par la troisième étape qui est une nucléation et une croissance du tube. La propriété précédente permet au carbone d'être ordonné par le mécanisme de diffusion et de précipitation tel qu'illustré dans la **figure A2.1** (Andrews, 02).



(b) le gradient de concentration en carbone dans la particule. (Droite)- Représentation schématique du modèle de croissance classique d'un MWNT par CCVD à partir d'un hydrocarbure : (a) adsorption-décomposition du gaz en surface, (b) diffusion du carbone de la surface vers l'intérieur de la particule et (c) saturation en carbone, nucléation et croissance d'un MWNT par poursuite des trois étapes.

La stabilité des différents carbures et nitrures a été utilisée comme référence pour l'affinité du métal, respectivement, pour le carbone et l'azote. Le rendement et la composition du produit sont reliés à la formation de ces carbures et nitrures de métal. Afin d'augmenter le rendement de la synthèse, une procédure d'optimisation des paramètres de synthèse, pouvant influencer la qualité et la quantité des NTs, a été mise en place par diverses investigations (Ermakova, 01; Gommaes, 04; Tapaszto, 05; Sharma, 07; Sidorenko, 12).

### ✚ Calcul des rendements, productivités et efficacités

Généralement, le **rendement (Rdt)** en carbone est calculé en pesant la masse de catalyseur (phase active + support) introduite ( $m_{cat-int}$ ), la masse après une réaction à blanc ( $m_{cat-blanc}$ ) et la masse obtenue après la synthèse des NTCs ( $m_{brut}$ ) selon la formule suivante :

$$Rdt = \frac{m_{brut} - m_{cat-blanc}}{m_{cat-int}}$$

De ce fait, le rendement s'exprime en gramme de carbone par gramme de catalyseur introduit en pourcentage en multipliant la valeur obtenue par 100. Deux autres grandeurs ont été, également, définies: la productivité et l'efficacité.

- La **productivité (Prod)** est en fait le rendement horaire; elle permet de rendre compte des différences de production entre des synthèses de différentes durées. Elle est calculée en divisant le rendement par la durée de synthèse.  $Prod = \frac{Rdt}{t}$
- L'**efficacité (Eff)** présente l'efficacité de la synthèse, c.à.d. de connaître la quantité de carbone utilisée qui a réagi pour produire des NTCs. Elle est calculée en utilisant la formule suivante :  $Eff (\%) = \frac{n_c \text{ déposé}}{n_{cint}} = \frac{m_{brut}}{M_C 2 V_m t} = \frac{m_{brut} - m_{ca t-blanc}}{D_{C_2H_6} t}$

Avec  $M_C$  : la masse molaire du carbone (12 g/mol);  $D(C_2H_6)$  : le débit de la source de carbone (L/min);  $t$  : la durée de synthèse (min);  $V_m$  : le volume molaire à 20°C (L/mol) et 2 correspondants au nombre de carbone présent dans une molécule de source de carbone (Amadou, 08).

## II. Paramètres expérimentaux gouvernant la croissance par CVD

Les interactions paramétriques dans ce processus ont été étudiées en utilisant une méthodologie de conception factorielle. De plus, les effets principaux de la température de synthèse, du temps de déposition et du type de catalyseur, l'interaction des paramètres température-temps et température-catalyseur ont influencé significativement le carbone résultant et les rendements des NTCs. Ces résultats sont la base d'une analyse paramétrique détaillée de l'optimisation de cette synthèse qui prend en compte ces effets d'interaction. D'ailleurs, de nombreux paramètres de synthèse (température, durée de réaction, composition du précurseur gazeux, débit des gaz, nature et composition du catalyseur, ...) jouent sur la nature des espèces carbonées produites. En effet, la modification de ces paramètres de synthèse permet l'obtention de différentes nanostructures soit des familles de NTs soit celles des nano-fibres.

### II-1. Paramètres chimiques

#### II.1.1. Source de gaz réactif (carboné et azoté)

D'une manière générale, il existe différentes façons d'introduire les précurseurs dans l'enceinte du réacteur : par voie gazeuse, solide ou liquide (Ayala, 07). Par la première voie, on peut citer les hydrocarbures comme source de carbone et l'ammoniac ( $NH_3$ ) ou le diazote ( $N_2$ )

comme source d'azote. Dans le cas d'arc électrique, les résultats diffèrent énormément selon la pression du gaz. Les plus grandes quantités de produits sont obtenues sous 600 mbar pour l'hélium et sous 100 mbar pour l'argon (Farhat, 01; Farhat, 04; Hinkov, 05).

Un autre élément important est le confinement des espèces dans le réacteur durant une période suffisamment longue avec une température favorable à la nucléation et la croissance des NTCs. Pour atteindre cet objectif, la littérature préconise l'augmentation de la durée de vie de la particule catalytique fondue afin de transformer la plus grande partie de carbone amorphe en NTCs. Cette prolongation du temps de séjour de la particule dans la zone chaude du réacteur peut être obtenue en diminuant le débit du gaz.

➤ Choix des hydrocarbures : La plupart des travaux relatent l'utilisation de l'acétylène (Pérez-Cabero, 03; Liu, 04; Schmitt, 06; Porwal, 07) comme gaz de synthèse seul ou en mélange (Hernadi, 96; Xiang, 09). Le mélange  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  est également utilisé (Kong, 98; Tang, 01; Ermakova, 01; Xiong, 05; Ni, 06; ). Plus marginalement, d'autres hydrocarbures (éthylène (Gommes, 04; Tran, 07; ), éthane (Gulino, 05; Louis, 05), ...) peuvent servir de source de carbone à la croissance des NTCs. L'acétylène, employé dans une partie de notre étude réalisée ici en Algérie, a été choisi pour de multiples raisons. Tout d'abord, il est reconnu comme étant le gaz le plus instable donc le plus hautement réactif; il se décompose bien entendu rapidement sur les catalyseurs. Ceci est bien entendu vrai pour la synthèse « en masse » comme il est présenté dans le chapitre II. Comme c'est souvent signalé, il est largement employé tant en CVD qu'en PE-CVD pour la production de NTs alignés sur des substrats. Un des handicaps principaux de l'acétylène, qui justifie son remplacement par l'éthylène dans des procédés à grande échelle, est sa dangerosité potentielle dans des infrastructures industrielles. Dans ces synthèses, les quantités d'hydrocarbures sont en effet importantes car elles sont proportionnelles à la masse des NTs produits.

La possibilité d'utiliser l'éthanol comme source de carbone (sous forme liquide) a été démontrée dans le cas de la synthèse de NTC par CCVD. La température de décomposition de certains hydrocarbures, comme  $\text{CH}_4$  par exemple, est supérieure à celle de l'éthanol; l'utilisation, alors, de ce dernier permettrait aussi de synthétiser des NTCs à plus basse température. L'éthanol est généralement introduit au cours d'un palier de durée qui varie de 10 minutes à deux heures en fonction des auteurs dont la façon de mise en œuvre est variable (Liu, 06). De ce fait, l'approvisionnement en éthanol dans le réacteur est envisagé de différentes manières selon les auteurs : entraîné par un

gaz vecteur inerte tel que l'Ar ou un mélange gazeux Ar/H<sub>2</sub>, par une pompe, parfois en présence d'un bain thermostaté (favorisant son évaporation).

En outre, la concentration en carbone et en métal dans le gaz apparaît aussi comme un paramètre clé (Li, 01; Lee, 03; Ago, 06; Reza, 10). En effet, les interactions se produisant dans la phase vapeur sont primordiales puisque les NTCs sont formés lors de cette phase. Enfin, la concentration en particules du catalyseur dans le gaz porteur doit être faible afin d'éviter leur grossissement et leur solidification. En effet, lorsque la particule catalytique se solidifie, une ségrégation de carbone supplémentaire conduit à une rapide encapsulation de la particule et à sa désactivation; ce phénomène est irréversible (Xiang, 08; Wang, 11). Ainsi, le gaz doit présenter un juste compromis entre la teneur en carbone et la teneur en catalyseur. De plus, le débit de gaz doit être suffisamment élevé pour éviter les mélanges de vapeurs à différents stades d'évolution tout en assurant à l'ensemble des particules présentes le temps de se chauffer. Par conséquent, le temps de séjour de ces particules doit être suffisant pour permettre la croissance des NTCs.

➤ **Sources azotées** : Des SWNTs et MWNTs dopés à l'azote ont été synthétisés par CCVD en modifiant différents paramètres tels que la composition de l'atmosphère réactionnelle (Ayala, 07), ... Par comparaison aux méthodes relativement abondantes pour la synthèse des NTCs, la synthèse des N-NTCs est la plupart du temps limitée à la décomposition CCVD dont N<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, mélamine et pyridine ont été sélectionnés comme sources d'azote employées (sous forme gazeuse ou liquide) dans l'environnement réactionnel (Liang, 04); ce qui démontre le rôle clé de l'azote dans la croissance et la fonctionnalisation en même temps des NTCs. En revanche, Jung et al (Jung, 01) se sont focalisés sur l'étude du comportement de décomposition dans un environnement NH<sub>3</sub> et un environnement de mélange de gaz H<sub>2</sub> et N<sub>2</sub> (Wei, 06; Chen, 07). De plus, des NTCs contenant de l'azote ont été synthétisés à partir de l'acétonitrile, de la pyridine ou de N,N-diméthylformamide sur des catalyseurs supportés (Fe, Co, Ni) dans une gamme de température de 823 à 1123°K. La référence (Chris, 07) donne un résumé des résultats obtenus en utilisant différents précurseurs de catalyseurs et de sources de carbone/azote.

### II.1.2. Source de gaz inerte (vecteur ou porteur)

Dans ce genre de synthèse, beaucoup de chercheur ont étudié l'influence de la nature du gaz sur la synthèse des NTCs (Ago, 06; Kishi, 09). Ainsi, pour les gaz suivants : Ne, Ar, Kr et N<sub>2</sub>,

les diamètres des NTs obtenus sont les plus petits lorsque  $N_2$  est utilisé.  $N_2$  étant la seule molécule diatomique parmi les gaz étudiés; son degré de liberté (vibrationnel) est affecté par les phénomènes de collision et le procédé de refroidissement du carbone vaporisé. En effet, ils indiquent que le débit du gaz influence peu la qualité et la quantité des produits formés et que le facteur déterminant est bien la nature du gaz. Ainsi, l'emploi d'hélium s'accompagne d'une diminution de l'énergie nécessaire pour former les SWNTs en influençant le taux de refroidissement. L'influence de la nature du gaz a été également observée dans le procédé par arc électrique et dans le procédé solaire où l'hélium conduit à un meilleur rendement en NTs. De plus, dans le processus de pyrolyse, le rôle de ce gaz vecteur est de nébuliser la solution dans le réacteur.

En outre, le temps de séjour, comme paramètre important aussi, a été abordé lors de l'étude de l'influence du gaz porteur (Maghrebi, 10). En effet, d'un point de vue expérimental, le contrôle du débit de gaz permet de faire varier le temps de séjour des particules dans le réacteur.

### II.1.3. Source de gaz réducteur

Puisqu'avant le processus CVD le catalyseur est oxydé et par conséquent a moins d'activité. On doit réduire le catalyseur par quelques moyens avant que les NTCs commencent à croître. Alors, ils ont démontré que seules des particules métalliques non-oxydées peuvent jouer le rôle de catalyseur (Dupuis, 05) expliquant ainsi la présence d'un réducteur dans le milieu de synthèse lors de l'utilisation surtout de sels métalliques. Le réducteur le plus employé est l'hydrogène (Kim, 10). Il provient de la décomposition de l'hydrocarbure (dans ce cas, il est formé in-situ) ou il est injecté comme gaz auxiliaire (Zhang, 05; Zhang, 06).

Actuellement depuis que le carbone lui-même est un bon réducteur, il est possible également de réduire les oxydes de métaux en employant la vapeur d'alcool. La plupart des travaux décrivant l'utilisation de l'éthanol, comme précurseur carboné, effectue un prétraitement du catalyseur sous dihydrogène ( $H_2$ ) afin de le réduire et donc de le rendre plus actif pour la décomposition catalytique de l'éthanol (en général ce prétraitement est également réalisé pour les hydrocarbures). L'hydrogène joue également le rôle d'agent réducteur du catalyseur injecté via l'aérosol comme on l'a constaté en détail dans le chapitre III. Cependant, depuis que la vitesse de décomposition de l'alcool à concentrer les atomes de carbone est considérée comme lente à cause d'une activité catalytique plus faible, la quantité

des SWNTs est généralement faible quand le catalyseur n'est pas réduit avant la réaction CVD (Murakami, 03).

En outre, le gaz d'atmosphère utilisé pour briser le film catalytique déposé doit avoir une influence exceptionnelle sur la forme des nanoparticules obtenues. Kanzow et Ding ont également revendiqué que l'atmosphère d'hydrogène conduit généralement à un comportement plus humide et l'angle de contact du métal sur le substrat de carbone a montré qu'il est fortement affecté (Kakehi, 08).

### II.1.4. Source de catalyseur

Il a été démontré que le catalyseur (Dai, 96; Couteau, 03; Cheng, 06; Liu, 08; Liu, 09; Kajiwara, 09; Zhou, 09) a un grand effet sur le diamètre du NT (Cheung, 02; Okamoto, 05), le taux de croissance, l'épaisseur de la paroi (He, 07), la morphologie et la microstructure. Pour une croissance directe des SWNTs sur des substrats en utilisant les méthodes CVD, une préparation des nanoparticules catalytiques est une issue cruciale (Flahaut, 05; Mehn, 04). Plusieurs types de métal tels que Fe, Co, Mo, Ni, ... (Hafner, 98; Kukovecz, 00; Huang, 02; Homma, 03), soit individuel ou leur mélange, ont été rapportés comme étant des catalyseurs; les oxydes tels que  $\text{SiO}_2$  (Nagaraju, 02; Tamura, 06; Engel-Herbert, 07),  $\text{MgO}$  (Flahaut, 00; Li, 02; Hu, 03; Ago, 04; Liu, 05; Singh, 06),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Hu, 01; Mi, 07; Pirard, 07), ... ont été utilisés comme des supports. Les catalyseurs utilisés généralement sont présents sous forme de nanoparticules, de films, ... supportés par des matériaux inertes comme les oxydes, membranes, ... Actuellement, on considère non seulement le catalyseur seul mais le couple catalyseur/support.

➤ **Support** : Il a été trouvé que le support peut mettre au point les formes et les courbures des particules catalytiques qui sont contrôlées par les énergies superficielles relatives de la couche supportant le catalyseur et son interface (Zhu, 03; Kawasaki, 06; Wang, 07; Fonseca, 98). Donc, le choix du support dépend des conditions dans les quelles il va être employé. Dans la plupart du temps, il doit répondre à une bonne tenue thermique et/ou oxydation. Il peut subir des agressions comme la pression, l'acidité du milieu ou des réactions secondaires. Les interactions entre le catalyseur et le support sont essentielles (Hernadi, 02). Elles déterminent, en premier lieu, partiellement la morphologie des nanoparticules et, en deuxième lieu, leur structure électronique et par conséquent leurs propriétés catalytiques. Ces interactions dépendent des deux matériaux « catalyseur et support » ainsi que de leur orientation cristallographique, de la rugosité de la surface et de la porosité du support. Egalement, l'influence a été attribuée à une combinaison de

changements chimiques et morphologiques, induits dans le catalyseur, qui sont dû à l'interaction catalyseur-substrat (Zhang, 00; Vander Wal, 01; Bartsch, 02; Emmenegger, 03; Wang, 07; Guzmán, 09; Ortega-Cervantes, 09). Presque tous les travaux déposent ces particules sur une couche de SiO<sub>2</sub> qu'elle provienne d'un substrat de silicium oxydé ou bien de verre pour la construction directe d'écran. Le SiO<sub>2</sub>, naturellement présent en surface des cristaux de silicium exposés à l'air mais souvent épaissi par oxydation thermique ou dépôt PE-CVD, constitue une barrière de diffusion des métaux vers le cristal de silicium. Les substrats comme le graphite ou l'acier inoxydable (Dupuis, 05) restent encore assez marginaux à l'heure actuelle. Egalement, une inter-couche de chrome ou d'alumine est parfois utilisée (Hu, 01) aux mêmes fins; ce qui contribue à une prévention d'une agglomération des métaux catalytiques sur la surface et la réaction chimique entre le métal catalytique et le Si et qui aide à éliminer n'importe quel type d'intermédiation des matériaux du support. La génération d'alumine, à partir d'une couche d'aluminium, joue un rôle très important pour promouvoir la croissance de NT (Liu, 08). Comme exemples, des MWNTs enchevêtrées ont été synthétisés sur des nanoparticules de Co supporté par SiO<sub>2</sub>. Des MWNTs bien alignés ont été produits sur Si poreux chargé de Fe, Si couvert par Co, verre couvert par Ni et Fe sur Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ou Si soit par CVD thermique ou CVD à plasma améliorée.

➤ **Phase active** : Beaucoup d'études ont montré la complexité du rôle du catalyseur dans la CCVD des NTCs. Elles ont montré que la plupart des métaux « 3d » sont utilisés pour catalyser la formation des NTCs et ceci grâce à leur habilité à décomposer les hydrocarbures. Mais il faut connaître ce qui se passe exactement pour les catalyseurs durant le processus de croissance. Pourquoi sont-ils des matériaux de transition appropriés pour la croissance du NTC? Pourquoi les différents métaux et leur combinaison conduisent des fois complètement à différents résultats? La capacité de ces métaux pour former des carbones ordonnés est pensée être reliée à une combinaison de facteurs incluant <sup>(1)</sup> leur *activité catalytique* pour la décomposition des composés en carbone volatil, <sup>(2)</sup> au fait qu'ils forment des *carbures métastables* et <sup>(3)</sup> au fait que le carbone est *capable de se diffuser* très rapidement à travers et sur les métaux (Kathyayini, 04; Kaneko, 12). Alors, des surfaces d'activité catalytique multiple élevée ont été identifiées et trouvées dépendantes des conditions de CCVD ainsi que des précurseurs en phase gazeuse. Le métal de transition utilisé comme catalyseur le plus souvent cité est le Fer (Hernadi, 96) utilisé le plus souvent seul et parfois en mélange avec d'autres métaux.

Viennent ensuite le Cobalt et le Nickel (Rostrup-nielsen, 77; Kock, 85; Yudasaka, 95; Chen, 97; Alvarez, 01; Kakehi, 06).

Visant la projection efficace des conditions de préparation des catalyseurs pour la synthèse de NTCs, plusieurs études ont utilisé des approches combinatoires impliquant des processus humides et/ou secs comme il a été présenté dans la bibliographie (Ago, 00; Ago, 03; Wang, 03; Dupuis, 05; Flahaut, 05; Noda, 05; Kumar, 10). La méthode de préparation des particules catalytiques joue, également, un rôle dans le problème difficile des facteurs influençant les propriétés catalytiques des nanoparticules métalliques dont leur taille et leur dispersion sur la surface du support. La structure de ces nanoparticules doit être affectée non seulement par la composition mais également par la quantité des métaux catalytiques utilisés. Malgré que, la concentration atomique superficielle des métaux catalytiques soit importante, il est difficile de déterminer précisément cette concentration quand les processus humides, tels que les méthodes d'imprégnation ou le dip-coating, sont utilisés pour la préparation du catalyseur. Auparavant, ils ont développé une méthode simple pour préparer une série de conditions de catalyseur, à savoir composition et quantité différentes, sur un mono-substrat en appliquant un masque physique (Combinatorial Masked Deposition) durant la déposition catalytique par pulvérisation (sputtering) (Zhang, 02; Ismach, 04).

- Les *processus humides*, tels que l'évaporation des gouttelettes, sont plus faciles et avantageux dans la préparation et la sélection d'un grand nombre de taches de catalyseur de divers précurseurs sur un substrat; cependant de tels processus favorisent une distribution spatiale uniforme des espaces catalytiques dans chaque tache de précurseurs catalytique.
- En revanche, les *processus secs*, sont avantageux dans le contrôle de la distribution spatiale (Chiu, 06).

De ce fait, la phase catalytique peut être obtenue aussi par la décomposition d'un précurseur organométallique, par réduction d'un précurseur imprégné sur un support ou par réduction sélective d'une solution solide.

*a) Nature du catalyseur* : De nombreux articles tendent à décrire le rôle majeur du catalyseur et, en particulier, l'influence de la nature du catalyseur sur le diamètre et la longueur finale des NTs (Ruban, 97; Heresanu, 08; Harutyunyan, 09). Le mécanisme de croissance proposé par beaucoup de chercheur a permis l'explication de l'influence de la nature du catalyseur sur le diamètre des tubes (Kukovitsky, 02; Kohno, 04; Luo, 10; Krzysztof, 10). D'ailleurs, la croissance des NTCs dépend de

l'évolution de la première feuille de graphène et en particulier de son énergie cinétique. En effet, si cette énergie est supérieure au travail d'adhésion avec la particule métallique, la feuille de graphène oscille et un chapeau est formé. A partir de là, la croissance du NTC peut débuter. Plus la différence entre ces deux énergies est grande, plus le diamètre du tube est petit (Bahr, 01; Xu, 06; Bhattacharyya, 09; ). Puisque, cette énergie dépend de la température et la force d'adhésion du métal dépend de la nature du catalyseur, cela explique que le diamètre des NTs varie en fonction de la température et de la nature du catalyseur. Enfin, la nature du catalyseur contrôle à la fois deux températures importantes dans la synthèse des SWNTs : la température de vaporisation des précurseurs ou de la cible (cas de l'ablation laser) et la température de l'eutectique carbone-métal. Par conséquent, elle impose une gamme de température à l'intérieur du réacteur ainsi que les propriétés finales des SWNTs. Il apparaît que plus la température de vaporisation est élevée, plus le diamètre des SWNTs est important.

Alors, en étudiant l'influence des acétates et des nitrates des métaux comme une source de catalyseur métallique, ils ont montré la forte interaction existante entre l'acétate du métal et le support SiO<sub>2</sub> (Dupuis, 05). Ils ont montré que la différence dans le procédé d'alimentation du catalyseur dans le réacteur, par spray (Tapasztó, 05; Su, 06) ou par évaporation (Hart, 06) ou même par atomisation à l'aide d'un atomiseur de haute fréquence (Khatri, 10), influe sur le produit obtenu. En effet, une étude précédente réalisée par Hou et al (Chaisitsak, 07) a indiqué que les particules de Fe enfermées par le carbone peuvent être formées par une auto-décomposition du ferrocène à 600-700°C. De plus, la concentration du catalyseur dans la source d'alimentation (toluène et/ou EtOH) a montré qu'elle est un facteur critique pour déposer des films de SWNTs ou MWNTs de haute cristallinité (Lamura, 07).

Encore, la morphologie des N-NTCs dépend fortement du type de catalyseur. Ils ont trouvé une forme bambou en utilisant le Fe qui est différente de celles trouvées en utilisant Co ou Ni (tubes droites) (Dupuis, 05); d'ailleurs, c'est qui peut être expliqué par la stabilité thermodynamique des carbures de métal.

*b) Concentration du catalyseur* : Généralement, la variation de la concentration du catalyseur présent dans l'anode conduit à la variation du rendement en nanotubes (cas arc-décharge). En revanche, leurs caractéristiques, comme par exemple leur diamètre, ne sont pas modifiées. Une étude (Dupuis, 05) a été réalisée afin d'essayer de minimiser la diminution du rendement lorsque la masse du catalyseur augmente; ce qui est probablement dû au fait que tout le catalyseur n'est pas totalement exposé au gaz réactif. Il faudrait pouvoir augmenter la dispersion du catalyseur sur une surface plus grande dans la zone chaude du réacteur afin

d'améliorer le contact entre le catalyseur et le gaz. De nombreuses études ont montré que la concentration du catalyseur influence soit le diamètre des NTCs, soit leur densité ou leur morphologie (Ago, 00; Delzeit, 01; Zhang, 06).

*c) Mélange de catalyseur* : En outre, l'efficacité de la CVD pour ce qui est de la synthèse de NTC semble fortement augmentée lorsqu'on utilise un couple de métaux de transition à la place d'une catalyse monométallique (Liao, 03; Noda, 06); en effet la qualité et le rendement des synthèses réalisées avec des couples tels que Fe-Co (Liu, 05; Guellati, 07; Tran, 07; Guellati, 10), Co-Ni [78], Co-Mo (Alvarez, 01; Herrera, 01; Herrera, 04; Noda, 06; Sugime, 09) sont supérieurs à ceux des synthèses avec deux métaux pris séparément (effet de synergie). Ainsi, on peut remarquer que le rendement obtenu en utilisant le mélange Co/Bi ou Co/Pd est supérieur que celui obtenu lors de l'emploi de Co seul; de plus, la distribution de diamètre des tubes est plus large (Dupuis, 05). Toutefois, certains catalyseurs, comme le W par exemple, diminuent le rendement en SWNTs tout en conservant la valeur de leur diamètre. Pour la technique d'arc, la proportion de chaque élément du mélange influence le rendement final en SWNTs. L'ajout de certains éléments à ces métaux de transition, tels que Pt, Y ou Lu, peut améliorer les conditions de synthèse tandis que d'autres éléments (tels que Ru ou B) au contraire, inhibent la synthèse. Enfin, il semble que certains métaux, possédant une pression de vapeur inférieure à celle de Co, Ni ou Fe et ayant tendance à former des carbures (les terres rares en particulier), améliorent les conditions pour la croissance des SWNTs lorsqu'ils sont ajoutés à Co, Ni ou Fe.

Le choix de l'addition du Mo a été fait, dans nos premiers résultats, car il semble qu'il fournisse des produits de haute qualité (Liu, 04; Perz-Mendoza, 05; Kang, 08) avec un rendement raisonnable dans des conditions de CVD thermique. De plus, ils indiquent que le monométallique Mo est inactif comme catalyseur pour les SWNTs et ils ont expliqué le rôle de Mo comme un stabilisateur qui s'agglomère en compagnie de Co et par conséquent aide le catalyseur à être adapté pour la formation des SWNTs. De plus, il était clair que le choix des acétates de Mo et de Co donne un meilleur résultat (Huang, 02; Sugime, 09; Kajiwara, 09); cependant des investigations plus détaillées sur cette matière sont nécessaires pour clarifier l'effet du choix de catalyseur sur la synthèse des SWNTs.

Dans le mécanisme de nucléation et de croissance des NTs mono-parois proposé par Loiseau et al. (Loiseau, 03), le catalyseur, dans le cas d'un mélange carbone-terres rares, conduit à la formation d'une structure chimique ordonnée à base de carbures et située à la surface de la particule. Cette structure serait favorable à la nucléation de SWNTs. Liu et al ont également étudié l'influence de l'emploi de terre rare (tels que Ce et Eu) comme catalyseur (Liu, 09; Kumar,

<sup>10)</sup> Il apparaît que des SWNTs sont formés en présence de Ce/Ni alors que l'utilisation de Eu/Ni conduit uniquement à la formation de nanoparticules de carbone. Par contre, le Ni est connu pour être actif mais forme des produits de moindre qualité (fibres, NTs de grand diamètre). En plus, les NTCs ont été directement crus sur des substrats par ACCVD en utilisant le catalyseur binaire Co-Mo qui présente une performance satisfaisante. Les conditions réactionnelles et catalytiques optimales ont été étudiées en utilisant une série catalytique combinatoire (Sugime, 09). D'ailleurs, une déposition de catalyseur à densité remarquable, en utilisant la méthode liquide dip-coating combinée avec la méthode ACCVD, a conduit à une production des tapis de SWNTs uniformes.

Cependant, ces bimétaux ne sont pas tous équivalents et permettent, en particulier, avec les uns ou autres métaux de non-transition, des changements (généralement améliorés) de leurs propriétés catalytiques; ce qui aura un effet sur l'aspect géométrique. En revanche, les effets de l'alliage de deux métaux de transition sur, par exemple, la structure électronique ou la solubilité et la diffusion du carbone ont toujours été étudiés afin d'expliquer l'amélioration observée dans les performances du catalyseur (Dupuis, 05).

*d) Taille de la particule de catalyseur* : Parmi les facteurs jugés déterminants, la taille de la particule de catalyseur est mise en avant. Ils estiment que la taille optimale doit être de l'ordre de 10 nm et qu'elle peut être contrôlée via la teneur en métal présent dans la matière initiale, le taux d'évaporation et la pression du gaz porteur. En fait, les diamètres des tubes et le nombre de parois dépendent essentiellement de l'épaisseur du film catalytique ou du diamètre du catalyseur (Hofmann, 98; Wei, 01; Kukovitsky, 02; Yoon, 02; Kichambare, 02; Kohno, 04; Luo, 10; Krzysztof, 10).

☞ *Catalyseurs flottants* : Il existe deux façons d'introduire un catalyseur flottant dans la zone de réaction. Tout d'abord, le catalyseur est présent dans un premier four à plus basse température. Il va être vaporisé et entraîné par le flux gazeux dans le deuxième four à plus haute température où les réactifs carbonés vont être décomposés pour permettre la synthèse des NTs. Dans le deuxième cas, le catalyseur est dissout dans un solvant qui sera injecté dans le four. Ces catalyseurs flottants sont très souvent des métallogénies comme le féroïenne  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ , des organométalliques comme le fer pentacarbonyle ou des sels métalliques (Sen, 97; Hiraoka, 06). Moisala et ses collaborateurs présentent dans leur article une recherche bibliographique sur les synthèses des SWNTs à partir de catalyseurs flottants (Moisala, 03). L'utilisation de ce genre de catalyseur nécessite que ce précurseur catalytique doit être dissout dans un solvant qui sert également comme une source de carbone. Le succès de cette méthode dépend de la production des gouttelettes suffisamment petites de la solution afin de fournir

des petites particules catalytiques qui vont favoriser la formation des NTCs. Cette méthode de pyrolyse, en utilisant la vapeur de la source liquide, a été utilisée avec succès pour produire des MWNTs et FWNTs en utilisant une gamme de solvants et de catalyseurs dans des conditions opératoires différentes (Cele, 09). Cependant, les limitations de l'utilisation de ce processus incluent la mauvaise solubilité de quelques précurseurs catalytiques dans les solvants. Comme on s'y attend, la qualité et la pureté des produits formés dépendent en grande partie du choix du solvant et du catalyseur en même temps. Les alcools, en particulier, ont été trouvés pour produire des NTCs de hautes puretés qui contiennent moins de carbone amorphe et d'autres impuretés. Le procédé de pyrolyse est connue comme une technique efficace pour synthétiser des particules sphériques et homogènes avec une densité importante comparativement à tout autre processus (Shimoda, 02; Pinault, 05; Sidorenko, 12). De plus, nous avons constaté que le diamètre des NTs semble être dépendant de la taille des gouttes pulvérisées dans la zone chaude et que la longueur des tubes varie avec la durée, la concentration en ferrocène et le débit d'Ar. La diminution dans la distribution de diamètre en réduisant la concentration du catalyseur a été rapportée pour SWNTs/MWNTs produits par l'injection d'un système ferrocene/toluène (Chizari, 11) et pour SWNTs synthétisés par ACCVD (Chaisitsak, 07).

☞ *Catalyseurs pré-déposés* : Malgré ces caractéristiques prometteuses, le contrôle des propriétés des VA-NTs, lors de la synthèse, restent un défi. Il y a eu un grand nombre d'études concernant l'optimisation de la synthèse CVD à catalyseur pré-déposé (Xu, 06; Amadou, 06; Chakrabarti, 07; Liu, 10). Des progrès ont été réalisés dans la compréhension de comment tels facteurs comme la température, l'épaisseur de la couche catalytique, l'espace des particules catalytiques, plusieurs prétraitements de la surface du substrat (Terrones, 98; Li, 01; Kichambare, 02; Hofmann, 05; Wang, 06; Rizzo, 08) ainsi que la composition du gaz peuvent être modifiés afin de contrôler certaines propriétés microstructurales de ces résultants.

### II-2. Paramètres physiques

#### II.2.1. Température de croissance

Bien entendu, les impératifs technologiques tendent à travailler à la température la plus basse possible; cependant, selon la qualité du produit attendu, certains travaux relatent des synthèses à température plus élevées ( $\geq 800$  °C (Li, 02; Li, 03; Xiong, 05; Sharma, 07; Mudimela, 09; Yadav, 09)), notamment, pour employer la CVD thermique avec des gaz moins réactifs tels que le CH<sub>4</sub>. A notre connaissance, la température la plus basse rapportée pour la synthèse des NTCs (PACVD : Plasma Atmosphérique CVD) est de 400 °C (Lee, 00).

D'après la littérature, la croissance des SWNTs s'effectue pour des températures comprises entre 800 °C et la température de l'eutectique carbone-métal. La détermination de cette température résulte d'un compromis à réaliser car, d'une part la fusion du catalyseur nécessite une température élevée (étape préliminaire avant la nucléation des SWNTs et leur croissance) et d'autre part la force motrice de transformation du carbone amorphe en SWNTs augmente lorsque la température diminue. Enfin, dans le cas de la technique laser, il apparaît que lorsque la température autour de la cible est uniforme, le débit de gaz n'a aucune influence sur le diamètre des SWNTs. De plus, il est observé que plus la température de l'eutectique du métal-carbone est élevée, plus le diamètre moyen des NTs est grand. Les premières études faites sur la croissance du carbone, puis des fibres de carbone et plus tard sur les NTCs ont montré que la température influençait considérablement la transformation du catalyseur, la nucléation des micro/nanostructures, leur diamètre et leur longueur ainsi que leur taux de croissance (Mahanandia, 09). Par conséquent, ce paramètre joue un rôle moteur lors de la synthèse des NTCs et ceci afin d'activer le mélange gazeux contenant l'hydrocarbure (CO, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, ...).

### II.2.2. Rôle d'un prétraitement

La plupart des auteurs mettent en évidence l'importance d'un traitement de pré-croissance proprement dite des nanotubes ou post-croissance (Bougrine, 01; Behler, 06). Parmi les plus fréquemment cités, nous retrouvons le plus souvent en atmosphère réductrice les traitements de recuit thermique rapide (RTA, Rapid Thermal Annealing) ou par plasma. Egalement, le prétraitement du système catalytique à l'ammoniac permet de transformer le film mince métallique en nanoparticules. L'effet de l'oxydation des particules catalytiques au cours du recuit a été aussi étudié (74). De plus, les procédures de recuit sont également utilisées pour éliminer les défauts des NTs et par conséquent changent leurs propriétés électriques.

Généralement, le prétraitement doit être essentiel pour l'activation du catalyseur afin de le réduire à sa forme catalytique actuelle (métal pur) ou pour la formation des nanoparticules dans le cas des catalyseurs préparés par PVD par exemple.

(1) Effet sur la structure électronique: Intuitivement, on doit penser que le prétraitement va, en premier lieu, changer l'état électronique du catalyseur. Les oxydes sont réduits à un état métallique qui est, à priori, le catalyseur actuel. Cependant, Baker et al ont trouvé que FeO apparaît comme étant un catalyseur plus meilleur que le Fe métallique pour la formation du carbone filamentaire et par conséquent ils ont

revendiqué qu'il n'y avait pas de réduction avant la croissance <sup>(Dupuis, 05)</sup>. D'autres, tel que Hernadi et al <sup>(Hernadi, 97)</sup>, ont considéré que le prétraitement d'une réduction d'oxyde de Fe n'est pas nécessaire depuis que l'atmosphère d'hydrocarbure est capable de réduire le catalyseur à une longueur requise sous les conditions de réaction.

(2) Effet sur la morphologie du catalyseur: Le deuxième effet d'un prétraitement est sur la morphologie des nanoparticules. Le chauffage d'un substrat permet la diffusion des atomes. Les particules déposées après subissent le risque de frittage et alors le changement de leurs caractéristiques morphologiques telles que leur diamètre et leur hauteur. Dans le cas d'un métal déposé physiquement, une étape de recuit est essentielle pour obtenir des nanoparticules. Des amas de catalyseur trop petits et des atomes de catalyseur isolés empoisonnent la surface support-catalyseur et les particules trop grandes sont incapables de catalyser la croissance de NTC <sup>(Dupuis, 05)</sup>.

### III. Alignement des NTCs

Des progrès significatifs dans cet axe ont été réalisés ces quelques dernières années et, plus particulièrement, dans la synthèse des NTs alignés verticalement <sup>(Xu, 06; Chakrabarti, 07; Liu, 10)</sup>. Récemment, les méthodes développées pour la croissance des tapis uniformes de NTs alignés, adaptés pour des propriétés spécifiques, ont été discutées; ce qui promet une production en masse et une large application des dispositifs de NT <sup>(Komarov, 04)</sup>. Ces NTs alignés peuvent être produits à partir de matériaux contenant du carbone par plusieurs techniques incluant soit l'activation thermique ou l'excitation de plasma des réactifs (avec ou sans catalyseur) soit une approche nano-lithographique ou d'autres méthodes. Le groupe de Einarsson a rapporté des améliorations récentes dans la croissance des films VA-SWNTs qui non seulement permettent un contrôle précis de l'épaisseur du film synthétisé mais aussi la capacité de transférer le film obtenu en une autre surface après la croissance CVD sans déranger l'alignement vertical <sup>(Murakami, 06)</sup>. Un exemple de ces tapis de qualité élevée est le tapis NTC super-aligné à partir duquel des fils de NTC continu ont pu être obtenus <sup>(Li, 06; Xiong, 06; Oshima, 08)</sup>. Par conséquent, l'alignement des NTCs est subcatégorisé en alignement parallèle ( $//$  au substrat) et en alignement vertical ( $\perp$  au substrat) <sup>(Zhou, 02; Ago, 07; Lakoubovskii, 09)</sup>.

#### III-1. Alignement horizontal

L'alignement horizontal a été réalisé par l'application des champs électriques ou magnétiques ou en contrôlant la direction du flux de gaz <sup>(Lakoubovskii, 09)</sup> ou bien à travers

l'utilisation des substrats orientés (cristallisés) (Maret, 07; Ago, 08; Maret, 10). Huang et al (Huang, 04) ont contrôlé l'orientation de SWNT lors de leur synthèse à 850°C (i) par incorporation de Co/Mo par voie sol gel sur la silice méso-poreuse ou (ii) par dépôt d'un film de Co sur un substrat Si/SiO<sub>2</sub> par pulvérisation. Zhou et al (Zhou, 02) ont synthétisé des SWNTs alignés horizontalement à 850°C par pyrolyse de l'éthanol à partir d'un catalyseur à base de cuivre (Cu). L'utilisation du Cu, qui est moins réactif que le Fe, est décrite comme étant un avantage pour limiter la formation de carbone amorphe.

### III-2. Alignement vertical

Par contre, l'alignement vertical des MWNTs a été maîtrisé par les chercheurs pendant plusieurs années (Terrones, 97; Pan, 99; Teo, 01; Shimoda, 02; Eres, 05; Wirth, 08); cependant, la croissance des VA-SWNTs sur des substrats est restée une tache de défi (Murakami, 03; Einarsson, 07). Seulement, récemment un progrès important a été fait sur cette croissance contrôlée par quelques groupes de recherche au Japon (Inagaki, 04). Donc, afin d'utiliser largement les SWNTs, l'orientation verticale des SWNTs est acceptée comme une technologie de clé vers des usages pratiques tels qu'émetteur de champ, capteur de gaz, modèle pour une structure en membrane nano-poreuse bien ordonnée, ... Tandis que la réalisation de la plupart de ces applications proposées nécessite non seulement les méthodes de synthèses des NTCs de haute pureté mais aussi un contrôle en plus de leur localisation et orientation. Un développement significatif dans ce domaine a été la synthèse des VA-SWNTs qui a été premièrement atteint par le groupe de Erik Einarsson et Yoichi Murakami en combinant le processus de chargement de catalyseur (par la méthode dip-coating) avec la technique ACCVD (Murakami, 03). Depuis cela, plusieurs groupes ont rapporté une variété de méthodes de synthèse des VA-NTCs telles que CVD assisté à l'eau (Hata, 04; Futaba, 06; Amama, 09), CVD assisté à O<sub>2</sub> (Cao, 01; Pint, 09), CVD à filament chauffé, ... (Jayatissa, 09). De plus, Murakami et al (Ortega-Cervantez, 08) ont synthétisé des SWNTs alignés verticalement à 900°C à partir d'un catalyseur bimétallique Co/Mo déposé à partir d'une solution d'acétates sur un substrat de quartz par dip-coating qui permet d'obtenir une couche dense de nanoparticules pour la croissance de ces SWNTs. A partir de ce même procédé, Maruyama et al (Einarsson, 08) ont étudié l'influence de la durée de la CCVD (continue et discontinue) sur l'épaisseur du tapis de SWNTs. En outre, les conditions environnementales spéciales exigées pour la croissance des VA-SWNTs ont été bien étudiées. Dans ces études, ils ont fait le point sur l'importance d'atteindre une propreté totale dans une chambre sous vide où la croissance est dirigée et ils ont étudié comment l'arrangement des particules catalytiques bimétalliques sur substrat affecte la morphologie résultante des SWNTs.

### IV. Purification et fonctionnalisation

La plupart des méthodes produisent les NTCs avec des produits secondaires tels que le carbone amorphe, le catalyseur de croissance, les fullerènes, ... (Biró, 02) qui nécessitent des étapes ultérieures de purification (Colomer, 98; Shi, 99; Chiang, 01; Thien-Nga, 02; Gregan, 04; Ramesh, 06) dans le but d'éliminer ces impuretés mais avec des pertes non négligeables en NTCs. Alors, plusieurs méthodes de purification (Colomer, 99; Gorelik, 01; Zhao, 01; Harutyunyan, 02; Daenen, 03) ont été explorées pour purifier ces différents types de NTCs. Il est possible de les regrouper en deux catégories; l'une dite par *voie sèche* et l'autre par *voie humide*. Leur efficacité varie beaucoup en fonction des échantillons traités. La méthode la plus simple est la purification chimique d'oxydation et de réduction dans un milieu basique ou acide. Enfin, ils ont pu montrer qu'en une seule étape de traitement d'acide concentré, il était possible d'éliminer d'une part les résidus du catalyseur (Fe et MgO) et d'autre part la plupart des espèces carbonées mal organisées.

✚ **Par voie sèche** : la purification des NTCs s'effectue par chauffage d'une poudre de NTC sous atmosphère contrôlée à une température supérieure à celle de l'évaporation des impuretés; elle est souvent suivie d'un lavage acide. Dans ce cas, les auteurs utilisent la plupart du temps l'air ou l'oxygène. Qian et al (Andrews, 01) ont utilisé un mélange Ar/air (15 % air) à 600°C pendant 1 heure pour purifier leurs échantillons de NTC synthétisés par CCVD. L'échantillon est ensuite traité à reflux dans l'acide chlorhydrique puis rincé à l'eau distillée. Ils ont observé une meilleure efficacité de leur technique dans le cas des NTCs préparés à partir de catalyseurs Co/W-MgO plutôt qu'à partir de catalyseurs Co/Mo-MgO (quantité importante de carbone amorphe résiduel). Chiang et al (Chiang, 01) ont purifié un échantillon commercial de SWNTs par un traitement sous O<sub>2</sub>/Ar (5 % d'O<sub>2</sub>) pendant 1 heure. Ils ont fait varier la température de 300 à 500°C et à chaque étape calculent la masse perdue et ont quantifié les résidus métalliques. Tobias et al (Tobias, 06) ont purifié leurs échantillons de SWNTs à l'aide de la vapeur d'eau qui est introduite dans le réacteur à 900°C pendant 4 heures, par circulation d'Ar dans de l'eau chaude (98°C). L'efficacité de la technique est démontrée par des observations au MET; une faible quantité d'impuretés résiduelles est observée comparativement au produit de départ. De plus, l'analyse par spectroscopie Raman révèle une diminution du rapport I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> après le traitement et aucun signe de fonctionnalisation des NTCs n'est mis en évidence, par spectroscopie Infra-Rouge. Osswald et al (Osswald, 06; Dementev, 09) sont parvenus à éliminer complètement la bande D

par un traitement sous air des échantillons de DWNTs. Cette bande commence à diminuer en intensité à partir de 430°C pour disparaître complètement à 510°C. Le lavage ultérieur par HCl des échantillons ainsi traités permet aussi d'éliminer une quantité accrue de métaux résiduels.

✚ Dans le cas de la ***voie humide***, toutes les procédures de purification suivent certaines étapes essentielles qui sont une filtration préliminaire pour obtenir de larges particules graphitiques, une dissolution pour éliminer les fullerènes (dans des solvants organiques) et les particules catalytiques (dans des acides concentrés), des microfiltrations ainsi qu'une chromatographie séparant les MWNTs et les nanoparticules ou les SWNTs et les clusters de carbone amorphe <sup>(Komarov, 04)</sup>. En général, dans ce cas, les NTCs sont traités par une solution oxydante, par exemple, en présence de HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, KMnO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ou H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ou encore par un mélange de ces différentes solutions. Green et al <sup>(Shao, 07)</sup> sont parmi les premiers à avoir utilisé un traitement à base d'acide nitrique (HNO<sub>3</sub> 68 %, reflux à 140°C pendant 4h30) pour la purification des MWNTs. Par cette méthode, ils ont pu mettre en évidence l'ouverture des NTC <sup>(Tran, 07)</sup>. Bien que l'observation au MET ne permet pas de mettre en évidence la fonctionnalisation lors de ce traitement, celle-ci se traduit par une meilleure affinité pour l'eau après purification.

Sinon, de nombreux auteurs ont combiné ces deux voies de purification (sèche et humide); c'est le cas d'une purification par un traitement à l'acide nitrique pendant 24 heures à 60°C suivi d'un traitement sous H<sub>2</sub> à 1000°C pendant 2 heures. Les NTCs semblent purifiés au vu des images de MET; cependant la spectroscopie Raman montre aussi une augmentation du rapport I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> qui est probablement due à la formation de défauts structuraux dans les NTCs suite aux traitements. Le fait d'obtenir une bande D de très faible intensité en spectroscopie Raman peut laisser penser que les NTCs fortement fonctionnalisés et/ou comportant des défauts sont éliminés par d'autre à l'aide d'un traitement sous air. Ainsi, une analyse par spectroscopie IR pour vérifier si l'échantillon contient des fonctions <sup>-</sup>OH et <sup>-</sup>COOH caractéristiques de l'action de HNO<sub>3</sub> serait nécessaire car ce dernier provoque habituellement la fonctionnalisation des NTCs et la création de défauts à leur surface <sup>(Toebes, 03; Toebes, 04)</sup>.

Toutes ces techniques de purification illustrent bien le fait que, selon le mode de synthèse de NTC et la nature du catalyseur employée, les impuretés vont être différentes et plus ou moins faciles à éliminer. En outre, toutes les méthodes développées ne vont pas être applicables à tous les échantillons de NTCs et il n'y a donc pas de technique universelle. Il est

à noter que les températures de combustion des différentes espèces carbonées peuvent être relativement proches d'une cinétique variable; ce qu'expliquent la faible sélectivité et les fortes pertes de masse lors des étapes de purification. Un traitement thermique sous un gaz inerte permet de réduire surtout, sur la surface externe des NTs, un nombre de défauts structuraux et par conséquent augmente le caractère graphitique de NTC. Quelques effets comme la fonctionnalisation de la surface et l'ouverture des tubes peuvent, dans la mesure où ils sont bien contrôlés, présenter un intérêt pour des applications, notamment, dans la catalyse.

### *IV-1. Elimination des particules carbonées*

Ces impuretés sont constituées de carbone amorphe ou de particules graphitiques issus de la réaction de synthèse. Les particules de grandes tailles sont éliminées par les techniques classiques de séparation telles que la filtration ou la centrifugation. Les particules de tailles nanométriques sont en revanche difficiles à supprimer. Des techniques d'oxydation en phase gazeuse à haute température (air, CO<sub>2</sub>) ou en phase liquide (KMnO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) ont été proposées. Les nanoparticules carbonées, en raison de leur petite taille comparable à celle des nanotubes, disparaissent d'abord au cours de la réaction d'oxydation. Les conditions de réaction, principalement la température et le temps de l'oxydation, ont été donc optimisées. Selon Colomer et al., des NTs purs sont obtenus après oxydation sous air à 500°C pendant 210 min. L'analyse thermogravimétrique a été utilisée pour déterminer la température et le temps de réaction afin d'effectuer une oxydation sélective des particules carbonées <sup>(Frost-Ray, 09)</sup>. Les meilleurs rendements sont obtenus à 510°C pendant 60 min d'après ces auteurs. On peut donc conclure que les conditions optimales dépendent fortement des nanotubes utilisés.

### *IV-2. Elimination du support et des particules catalytiques*

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

D'une manière générale, les procédés de purification sont constitués d'une combinaison de deux ou plusieurs traitements cités. Chen et al ont utilisé une méthode en trois étapes;

d'abord, un traitement à  $\text{HNO}_3$  puis à  $\text{HCl}$  et ensuite l'échantillon est oxydé sous air à  $510^\circ\text{C}$  pendant une heure. La pureté de l'échantillon finale est estimée à 96 %. Une autre méthode développée comprend un traitement à  $\text{HNO}_3$  à  $60^\circ\text{C}$  suivi d'un traitement à l'hydrogène à  $1100^\circ\text{C}$ .

➤ La *fonctionnalisation* des NTCs modifie leur paroi externe et donc l'interface avec leur environnement <sup>(Landois, 08; Vairavapandian, 08)</sup>. Il est ainsi possible d'accroître l'affinité pour un milieu donné et donc de faciliter la dispersion des NTCs dans ce milieu. La réactivité des NTCs est proche de celle du carbone en général et du graphène en particulier. Cependant les contraintes liées à la courbure ainsi qu'aux extrémités accroissent la réactivité de la surface externe du NTC. Nous distinguons deux types de fonctionnalisation :

✚ *Fonctionnalisation covalente* : Divers traitements oxydants ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ , eau régale, etc) peuvent attaquer les extrémités ainsi que les défauts structuraux à la surface des NTCs. Ils endommagent donc les NTCs tout en greffant des groupements chimiques oxygénés <sup>(Toebes, 03; Toebes, 04)</sup> ( $-\text{OH}$ ,  $-\text{COOH}$ , etc.) qui pourront servir de point d'ancrage pour une fonctionnalisation covalente ultérieure. Cet endommagement peut être plus ou moins accentué en fonction du pouvoir oxydant et des conditions du traitement (durée et température). De nombreux autres types de réaction peuvent permettre une fonctionnalisation covalente des NTCs comme par exemple l'halogénéation (telle que la fluoration), l'hydrogénation (ponts hydrogène), les cycloadditions ou encore les additions radicalaires <sup>(Kim, 04; Krashennikov, 04; Castle, 11)</sup>. Une fois les NTCs fonctionnalisés, il est alors envisageable de greffer sur ces fonctions des molécules pour des applications ciblées telles que la vectorisation de médicaments mais aussi le greffage de molécules fluorescentes permettant un suivi des NTCs dans le vivant. La fonctionnalisation covalente des NTCs modifie leurs propriétés électroniques, leurs comportements vis-à-vis des solvants ainsi que leurs propriétés mécaniques (fragilisation).

✚ *Fonctionnalisation non-covalente* : Elle est basée sur l'adsorption <sup>(Breton, 02; Kim, 07; Bozlar, 09)</sup>. Cette approche est utilisée essentiellement pour la séparation des faisceaux de NTC et la préparation de suspensions de NTC ainsi que pour la réalisation de matériaux composites. La liaison non-covalente à la surface du NTC peut se faire par différentes espèces : des polymères, des composés aromatiques, des tensioactifs ou des biomolécules.

### V. Dopage

Plusieurs recherches ont montré que les  $CN_x$ -NTs pourraient être plus efficaces dans la détection des espèces gazeuses dangereuses à cause de la présence des sites de type pyridine sur leur surface. Des effets toxicologiques entre les MWNTs et les N-MWNTs ont été étudiés. La présence des groupes plus aminés dans les N-MWNTs peut être la raison qu'ils soient les meilleurs biocompatibilités (Vu, 06).

Néanmoins, quelques atomes et molécules peuvent être, également, encapsulés dans le noyau creux du tube (*dopage endohedral*) ou piégés dans les bundles intercalés entre les couches externes des tubes (*dopage exohedral*) comme illustré dans le chapitre IV. En plus, contrairement à d'autres métaux à base de carbone tels que le graphite, le diamant et les films de carbone, le rapport surface sur volume des NTCs est tellement élevé que la surface spécifique large peut servir comme site de réaction pour aider les atomes étrangers à se substituer aux atomes de carbone (Chan, 04). Les MWNTs et les SWNTs dopés à l'azote sont radicalement différents car dans les SWNTs les concentrations apparaissent limitée autour d'environ 1 at.% tandis que dans les MWNTs des concentrations moyennes peuvent atteindre ~15 - 20 at.% et des concentrations locales peuvent arriver à 25 - 30 at.%. Des MWNTs dopés à l'azote (arrivant même à 20 at.%) ont été synthétisés par les deux techniques CVD (classiques et méthodes assistées à l'aérosol) voir le résumé dans la référence (Chan, 04). Donc, cette dernière traite largement les effets liés à l'incorporation de N dans ces NTCs où les propriétés des NTCs dopés et les hétéro-NTs formés de carbone stable ainsi que des stœchiométries contenant de l'azote sont décrits séparément. Plus récemment le dopage à l'azote dans les NTs à double-parois a été démontré.

La prochaine génération des nanoélectroniques basés sur les NTs va exiger le dopage de type n et de type p pour la fabrication des diodes et des transistors. Similaire aux matériaux SC, le carbone dopé à l'azote ou au bore peut être utilisé dans la production des NTCs de type p ou n (ou les nano-fils) et pour la fabrication des dispositifs électroniques à nano échelle par une jonction appropriée de ces deux types. D'un point de vue électronique, deux types d'impuretés peuvent être présentés : donneur ou accepteur. Un dopage *donneur* ou dopage *type "n"* apporte des électrons supplémentaires qui formeront une bande donneuse de plus haute énergie que les électrons de valence: c'est le cas d'un dopage à l'azote ou à l'arsenic d'un composé C ou du Si. Par contre, lors d'un dopage *accepteur* ou dopage *type "p"*, le dopant possède un électron de moins que la matrice et il laisse un état inoccupé dans la bande de valence. Des atomes dopants introduisent des trous qui forment donc une bande acceptrice

située au-dessus de la bande pleine: c'est le cas du B ou Ga dans une matrice de C. Ce dopage introduit des états électroniques additionnels autour du niveau de Fermi faisant des NTs dopés des candidats attractifs pour une émission d'électron améliorée. Ceux-ci ont une application potentielle dans des microscopes ou des émetteurs de champ dans la technologie avancée par exemple. La question est principalement liée à la température à laquelle les tubes dopés à l'azote se forment et incorporent des hétéroatomes dans leurs parois en employant la méthode CCVD soit par des catalyseurs flottants ou des catalyseurs supportés. Citant quelques unes de ces dernières études, Kim et al ont proposé une concentration élevée d'azote à l'intérieur des N-DWNTs. Egalement, Choi et al ont réalisé l'XPS avec différentes énergies de photon et ont proposé des concentrations plus élevées d'azote dans les parties intérieures des parois de NTs. Reyes – Reyes et al ont confirmé à leur tour une encapsulation efficace de l'azote gazeux à l'intérieur des compartiments des N-NTCs avec une morphologie bambou. L'alignement et le nombre de parois de NT dépendent de la concentration du dopant et du catalyseur utilisé; les parois sont souvent plus bouclées et irrégulières que celles des MWNTs non dopés.

Malgré que les différents types aient été décrits, l'augmentation de la quantité d'azote incorporée a, surtout, été la mise au point dans plusieurs investigations. D'ailleurs plusieurs études ont évalué la relation propriétés-structure-composition de ces carbones dopés-N; l'influence du dopage à l'azote sur les propriétés physico-chimiques résultantes n'a pas été parfaitement délimitée. Par exemple, la surface de carbone, les fonctionnalités de surface et le degré de graphitisation varient fortement avec les différents matériaux carbonés utilisés et avec leur historique de prétraitement et de formation. En plus, le processus de dopage est une fonction complexe des conditions d'applications employées telles que la concentration du gaz réactif, la durée de la concentration et la température. Selon leurs résultats, ils ont indiqué aussi que d'autres facteurs soit cinétique (tel que le taux de décomposition du précurseur) ou thermodynamique (comme la stabilité du précurseur) influencent le processus de formation des N-NTCs ainsi que le rendement de synthèse. Ils ont également suggéré que les différences d'énergies entre la formation des carbures et des nitrures de métal ainsi que d'autres facteurs tels que la stabilité thermodynamique du précurseur carbone/azote et la concentration en surface des carbures et des nitrures, sont importants.

La substitution de C par N dans les MWNTs a été accomplie en 1997 par la pyrolyse des aza-aromatiques tels que la pyridine et la triazine, ... où ils ont montré la diminution de la teneur en azote en augmentant la température. Il a été montré qu'en utilisant le Fe comme catalyseur, les N-NTCs présentent une morphologie bambou quelle que soit la source C/N ou la température de croissance alors que des tubes droits ont été obtenus avec des catalyseurs en

Ni ou en Co. Il a été proposé que cette différence de morphologie peut être expliquée par les stabilités thermodynamiques des différentes courbures de métal conduisant à une croissance vibrante dans le cas de Fe plutôt qu'une croissance plus continue dans le cas de Co ou de Ni. D'ailleurs, la teneur en azote dépend du catalyseur et elle est plus grande avec le Fe qu'avec le Co comme catalyseur de réaction.

### **C**onclusion de l'annexe

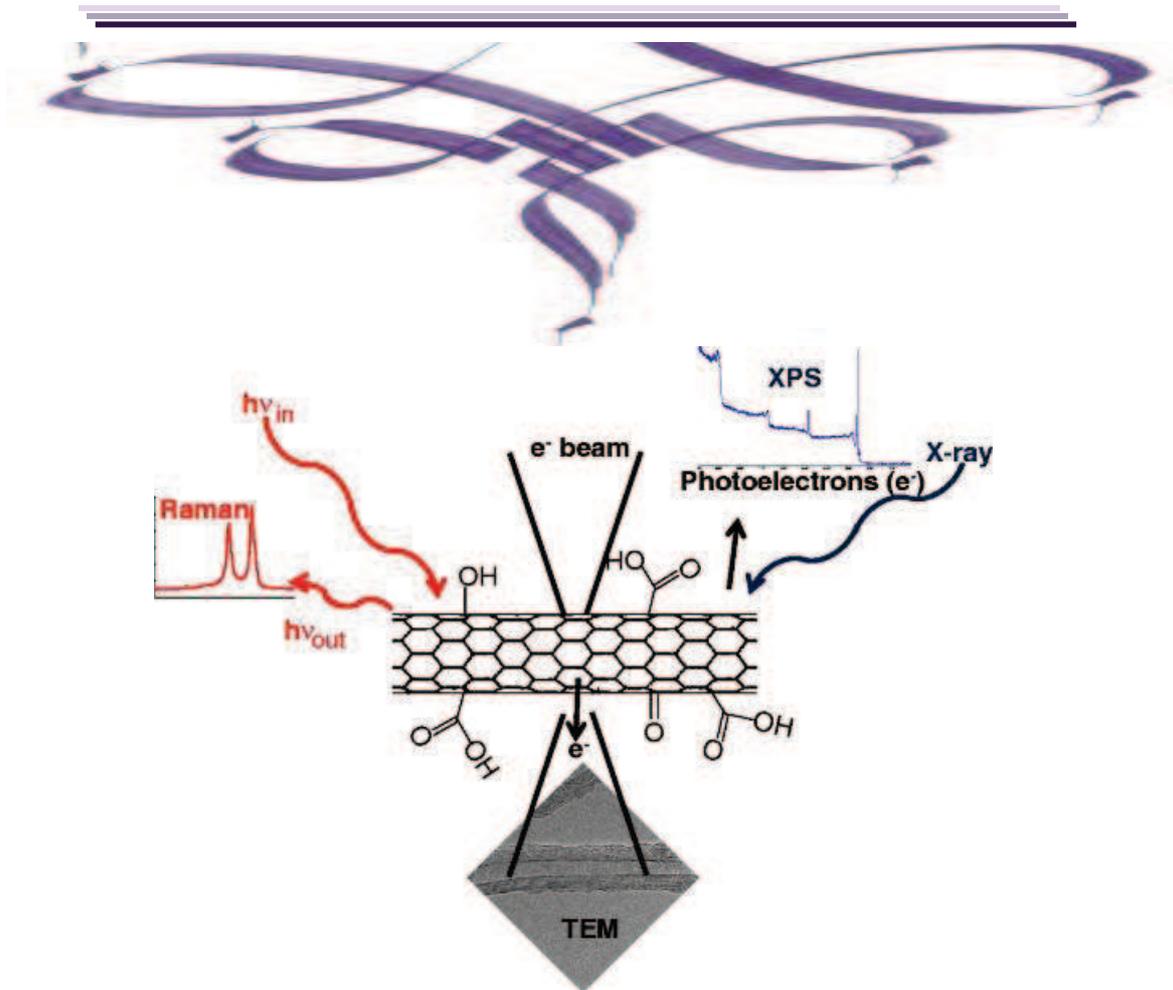
Nous avons confirmé selon la littérature que la technique CCVD, un des procédés à moyenne température, est particulièrement adaptée à la synthèse des nanotubes de carbone (MWNTs et SWNTs), à leur macronisation et à leur fonctionnalisation in-situ par un dopage en jouant sur les précurseurs réactifs. Elle consiste en la décomposition d'un gaz carboné à la surface des particules catalytiques, travaillant comme un germe de la croissance des NTs, dans un four. Cependant, le gaz environnemental a été seulement considéré comme un agent d'attaque de la particule catalytique : le gaz de dilution pour supprimer l'excès de décomposition de l'hydrocarbure ou le gaz de réduction pour les couches d'oxyde de la surface catalytique. Ce genre de production semble s'inscrire dans des applications où la perfection structurale est une nécessité pour optimiser leurs propriétés.

On a présenté un aperçu un peu détaillé sur les différents paramètres qui influençaient la synthèse de NT par ce processus. Alors, un progrès dans la science et la technologie des NTs a été fondé sur le succès de leur synthèse des NTs.

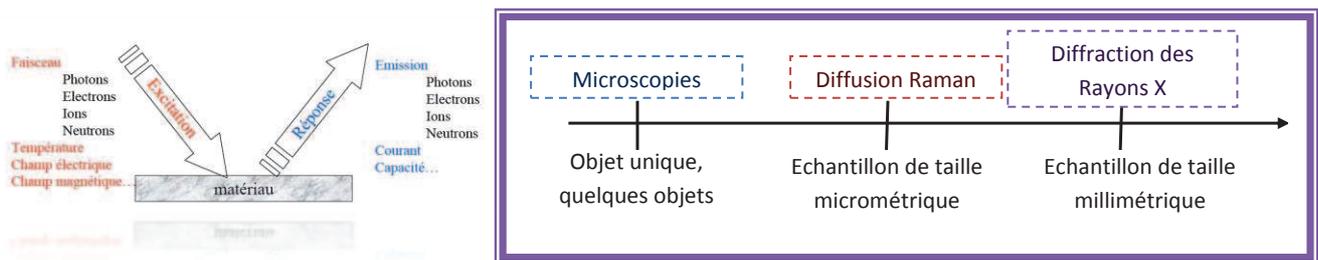
La méthode CVD est la technique la plus commercialement rentable utilisée pour la production de NTCs ou N-NTCs. Elle a l'avantage des rendements élevés et des conditions de croissance contrôlable; ainsi il a été révélé que l'évolution n'est pas un problème. Par conséquence, les objectifs caractéristiques de la technologie développés sont :

- 1) Le faible coût des précurseurs de déposition est possible sans compromettre la pureté et la qualité élevée des NTs obtenus.
- 2) Le rendement élevé de déposition des NTs qui est basé sur les propriétés du processus CVD.

## *Annexe III. Techniques utilisées pour la caractérisation des NTCs*



Une connaissance approfondie des propriétés chimiques et structurales est essentielle dans le domaine de la science des matériaux et de la nano-technologie; ce qui conduit à une forte demande de moyens de caractérisation surtout pour des systèmes hétérogènes à l'échelle nanométrique. Après la découverte des NTCs, des efforts initiaux ont été principalement orientés vers la caractérisation de ces structures car ces dernières ont mis en avant un nombre important d'applications potentielles à cause de leurs étonnantes propriétés électroniques et mécaniques ainsi que thermiques et capillaires. En effet, des techniques de microscopie électronique locale et de spectroscopie locale ont dominé le champ depuis que la résolution spatiale obtenue est compatible avec les dimensions des NTs (Arepalli, 99; Murakami, 03; Komarov, 04; Gommès, 04; Arepalli, 04). De plus, l'observation des objets de dimensions nanométriques et subnanométriques, qui nous intéressent, nécessite des radiations qui possèdent une longueur d'onde d'ordre égal ou inférieur aux dimensions de ces objets. Cela justifie l'emploi des microscopes électroniques à la place des microscopes photoniques.



**Figure. A3-1.** Description générale des techniques de caractérisation.

La classification des techniques de caractérisation a posé beaucoup de problèmes; c'est pour cela qu'elles ont été réparties en quatre sections :

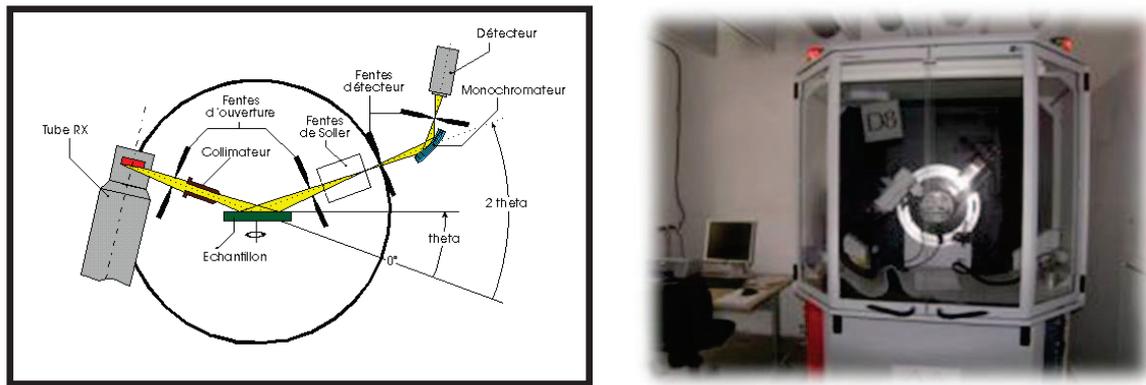
1. Les techniques de « *caractérisation morphologique* » qui servent à visualiser un échantillon et par extension à mesurer les dimensions d'un échantillon.
2. Les techniques de « *caractérisation chimique* » qui permettent d'identifier la nature chimique des éléments présents dans un échantillon et pour certaines de déterminer l'environnement chimique d'un élément présent dans l'échantillon (type de liaison chimique).
3. Les techniques de « *caractérisation structurelle* » qui mettent en évidence l'éventuel agencement ordonné des atomes dans un échantillon.
4. Les techniques de « *caractérisation fonctionnelle* » qui permettent de mesurer la réponse d'un composant élémentaire à une sollicitation extérieure.

Nous présentons donc dans cette annexe les différentes méthodes d'analyse utilisées basées sur les interactions électrons matière afin de comprendre l'influence des différentes conditions expérimentales ainsi que le mécanisme de croissance et de fonctionnalisation des NTCs en détaillant leur aspect instrumental à partir du principe de leur fonctionnement. De ce fait, des méthodes d'analyses nous ont permis d'étudier l'effet des traitements effectués sur les NTCs synthétisés avec l'un des procédés énumérés dans les parties précédentes et ensuite de déterminer leurs propriétés physico-chimiques et leur morphologie. Les diverses techniques analytiques (qualitatives et quantitatives) mises à notre disposition (Arepalli, 04; Wepasnick, 10; Li, 07) sont : La *microscopie électronique à transmission* qui utilise surtout le mode d'imagerie de haute résolution (MET-HR), la *microscopie électronique à balayage* (MEB) complétée par la *spectroscopie Raman*, l'*UV-visible IR* et la *spectroscopie XPS*. Cette caractérisation sera complétée par des *analyses thermogravimétriques* (ATG) et des *mesures de surfaces spécifiques*. Par ailleurs, notre objectif, en particulier, dans cette étude est de définir la qualité du produit synthétisé et son type (s'agit-il d'un nanotube avec une ou plusieurs couches?) ainsi que son état comme support catalytique permettant une utilisation ultérieure.

### I. Analyse structurale: Diffraction des Rayons-X (DRX)

#### I-1. Principe et appareillage employé

La diffraction des rayons X (*XRD : X-Ray Diffraction*) sur les couches de carbone est un excellent outil permettant d'identifier les différentes structures cristallines présentes dans les échantillons des NTCs. C'est un procédé non-destructif qui a permis à beaucoup de chercheurs de décrire un modèle de croissance des NTCs par la méthode CVD (Maniwa, 01). C'est une méthode qui est basée sur l'angle avec lequel le faisceau est diffracté et qui dépend principalement de la structure cristalline et de la longueur d'onde ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ) du faisceau. La diffraction est élastique, c.à.d. la longueur d'onde du faisceau ne change pas lors de la réflexion. Les rayons X sont produits par décélération d'électrons dans une cible de cuivre (Cu) et par excitation inélastique des électrons du cœur des atomes de la cible-Cu. L'énergie des rayons X est de l'ordre de 1 à 5 keV. En considérant une série de plans cristallins parallèles et espacés par une distance  $d$ , les interférences constructives de la radiation réfléchie ont lieu uniquement si la différence de chemin de la longueur d'onde sur chaque plan est un multiple de  $\lambda$ . Ainsi, les conditions pour une réflexion constructive de la radiation incidente sont données par la loi de Bragg :  $2 d_{hkl} \sin \theta = n \lambda$  où  $d_{hkl}$  est la distance caractéristique séparant les plans parallèles  $hkl$ .



**Figure. A3-2.** Schéma du principe de fonctionnement d'un diffractomètre en mode  $\theta/2\theta$ .

Les mesures de diffraction des rayons X ont été effectuées sur un diffractomètre de poudre XRD D8 ADVANCE-BRUKER AXS équipé d'un tube anti-cathode en cuivre et d'un monochromateur arrière à lame de graphite. Ce monochromateur d'une radiation  $K_\alpha$  isole le doublet  $K_{\alpha 1}$  et  $K_{\alpha 2}$  ( $\lambda_{K\alpha} = 0,15418$  nm). La **figure A3-2** représente le schéma du principe de cette méthode d'analyse et l'image de l'appareillage utilisé.

### *I-2. Préparation des échantillons*

Le solide à analyser est déposé ou bien étalé à l'aide de l'éthanol en fine couche uniforme sur une plaque en verre placée sur le porte-échantillon. Les positions et les intensités des raies de diffraction sont comparées avec celles données par les fiches de référence JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

Généralement, les spectres de DRX des MWNTs sont caractérisés par deux bandes principales :  $d_{002}$  et  $d_{100}$  se trouvant, respectivement, aux environ de  $25^\circ$  et  $42^\circ$  où :

- $d_{002}$  : caractéristique de la distance entre les plans de graphène c.à.d. la distance inter-couche dans MWNTs.
- $d_{100}$  : caractéristique de la distance inter-atomique des atomes de carbone présents dans le plan de graphène ou, dans notre cas, de la distance inter-atomique des atomes de carbone présent au sein d'une même paroi.

Ainsi, la DRX permet d'analyser la transformation du catalyseur à base de nitrate ou d'acétate ou autres sous différentes formes cristallines en nanoparticules après chaque étape de traitements de calcination et/ou de réduction. De plus, elle présente une méthode permettant de déterminer la taille de ces nanoparticules en utilisant l'équation de Scherrer et la structure cristalline du matériel analysé.

### II. Analyse microscopique

Nous décrivons dans cette section les techniques de microscopie électronique à transmission et à balayage employées tout au long de ce travail de thèse en se focalisant pour chacune d'elles sur l'aspect concret à étudier : basse et haute résolution pour l'imagerie et la structure ainsi que l'analyse quantitative EDX pour la composition chimique. Elles permettent d'obtenir les images d'un objet de quelques nanomètres pour un MET et de quelques dizaines de nanomètres pour un MEB. Cependant, une grande prudence doit être prise quant à l'interprétation des clichés et à leur généralisation à l'ensemble de l'échantillon dans la mesure où seule une infime fraction de l'échantillon est analysée.

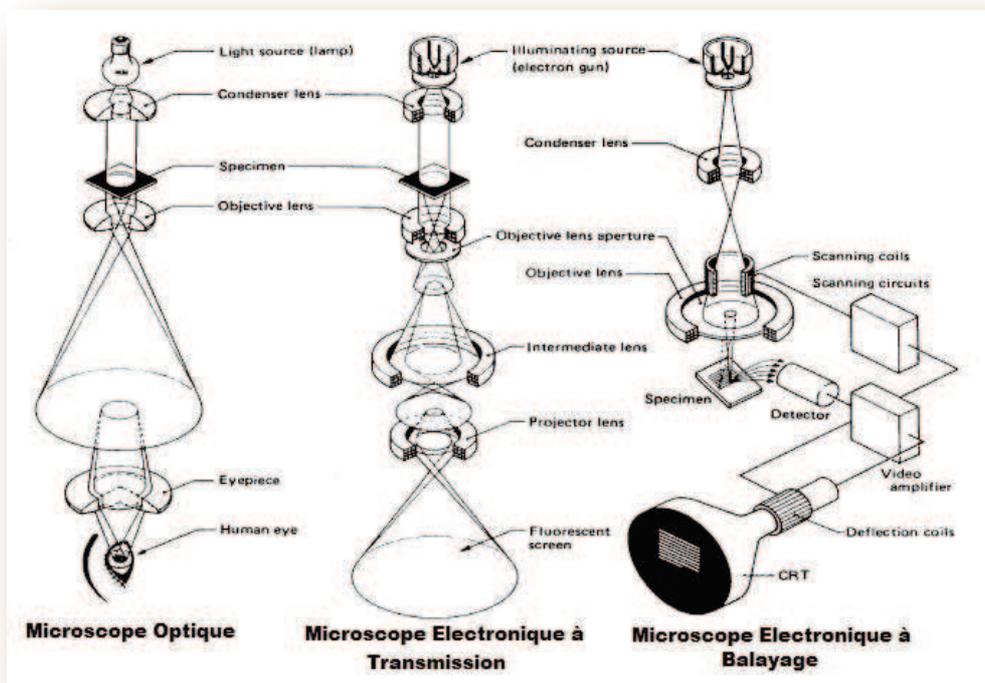


Figure. A3-3. Schéma du principe de fonctionnement de trois différents microscopes.

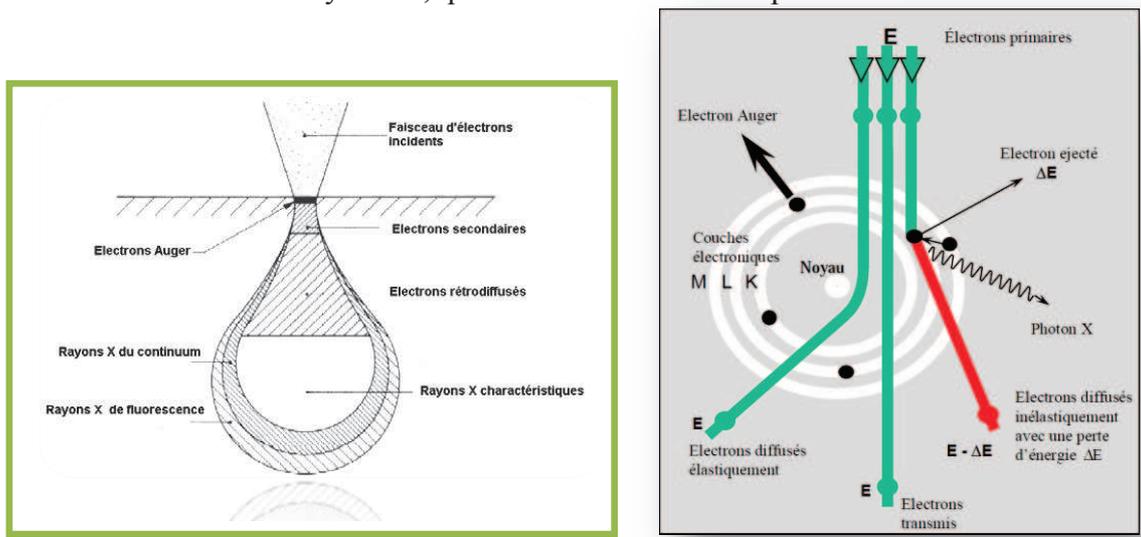
#### II-1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les analyses MEB (*SEM : Scanning Electron Microscopy*) classiques et MEB-FEG à effet de champ (ou *Field Emission : FE-SEM*) ont été réalisées sur un appareil JEOL F-6700 FEG fonctionnant à un voltage d'accélération entre 10 et 20 kV pendant les mesures auprès, respectivement, de l'institut IPCMS Strasbourg et du Service Commun de Microscopie Electronique de l'Université de la Région de Bruxelles-Capitale avec l'aide précieuse, respectivement, de Thierry Romero et Antonio Fonseca. Cette technique de caractérisation est un moyen efficace qui permet de déterminer la présence de nanotubes, d'évaluer leur homogénéité ainsi que la présence des

impuretés. Toutefois, elle ne permet pas d'effectuer des analyses quantitatives de la structure graphitique mais elle permet de les caractériser morphologiquement et de donner la topographie des couches comme celles des NTCs.

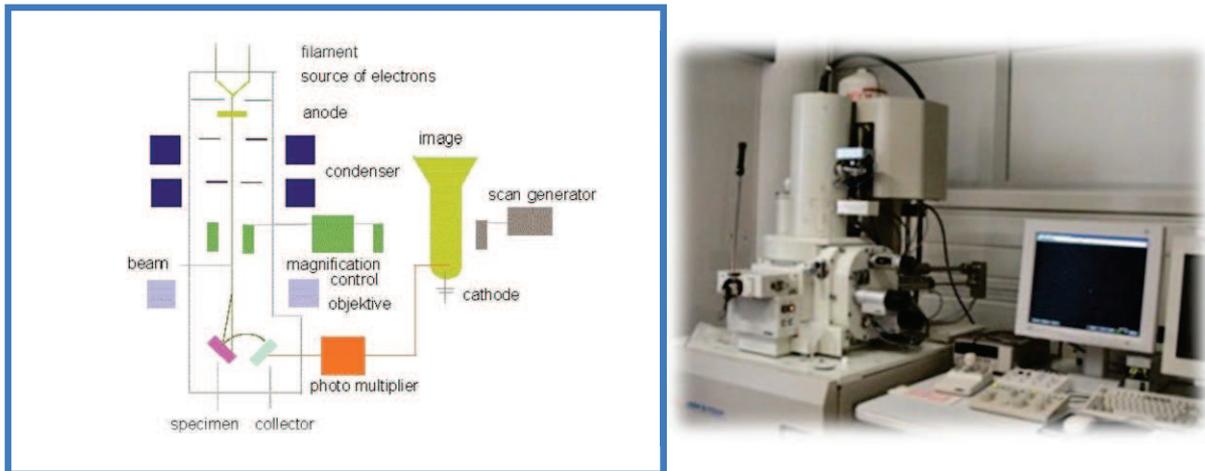
### II.1.1. Principe de fonctionnement

En effet, lorsqu'un électron incident, d'une énergie variant entre 1 keV et 10 keV, arrive sur une surface, il peut être soit rétrodiffusé élastiquement (*backscattering emission*) ou de manière inélastique (*secondary electron emission*) (**Fig. A3-4**). Alors, ce procédé d'imagerie (**Fig. A3-5**) est fondé sur deux modes d'analyse. Dans le cas de la diffusion élastique, la direction de la vitesse de l'électron peut changer en déviant sa trajectoire de 0 à 180° mais la valeur typique est de 5°. Ainsi, en traversant les couches atomiques de différents matériaux, en considérant l'échelle des valeurs du numéro atomique  $Z$ , la diffusion inélastique est favorable pour les petites valeurs alors que la diffusion élastique est plus probable pour des éléments au nombre atomique  $Z$  élevé et ceci avec des faisceaux électroniques de basse énergie. Pour la diffusion inélastique, nous trouvons plusieurs types de diffusions contribuant à la perte énergétique des électrons (Emmenegger, 02). En outre, le détecteur travaillant dans ce domaine d'énergie permet d'observer l'émission d'électrons secondaires et le détecteur travaillant dans le domaine d'énergie avoisinant les 5 keV est beaucoup plus sensible à l'analyse des métaux. Dans ce cas d'images MEB effectuées sur des NTs, le mode analysant les électrons rétrodiffusés permet de localiser les éléments lourds, en l'occurrence le précurseur utilisé lors de la synthèse, qui ressortent de manière plus claire.



**Figure. A3-4:** Schéma de la poire représentant les différents processus élastique et inélastique ayant lieu lors de l'interaction électrons/matière.

Donc, les électrons secondaires et rétro diffusés viennent de la couche superficielle de l'échantillon. Ils sont de faible énergie et nécessitent donc d'être amplifiés pour pouvoir être visualisés. Le phénomène de visualisation tridimensionnelle observé sur un cliché s'explique par l'accroissement du nombre d'électrons secondaires lorsque l'angle d'incidence des électrons sur la surface de l'échantillon diminue; c.à.d. que le nombre d'électrons réfléchis augmente sur les reliefs en arrête et en pointe.



**Figure. A3-5:** Schémas de principe du Microscope électronique à balayage <sup>(Doc Jeol)</sup>.

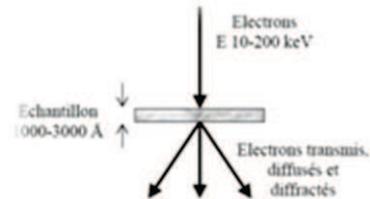
### II.1.2. Préparation des échantillons

Les échantillons à observer sont préparés en posant quelques milligrammes de produits (NTs alignés ou non) sur du scotch double face au carbone qui est ensuite placé sur le porte objet ou bien une goutte de NTCs dispersés dans l'EtOH déposée sur une pastille en Al comme porte échantillon. Dans le cas d'observations d'échantillons peu chargés, une étape de métallisation des échantillons par un dépôt sous vide d'une fine couche d'or est nécessaire afin de les rendre observables.

### II-2. Microscopie électronique à transmission (MET)

Les dimensions nanométriques des tubes empêchent leur observation par des microscopes d'optique traditionnels où la meilleure résolution que l'on peut atteindre est proche du micron. Cependant, ces mêmes raisons limitatives, dans le cas de l'optique, constituent le meilleur atout pour l'emploi de la microscopie MET. En effet, les NTs se sont avérés être des objets modèles pour ce type de microscopie du fait de leur faible épaisseur et de leur stabilité sous le faisceau d'électrons. En fait, la diffusion élastique est un type d'interaction qui est hautement localisé dans la région occupée par le potentiel de Coulomb des nucléons atomiques alors que la diffusion inélastique est plus éparse.

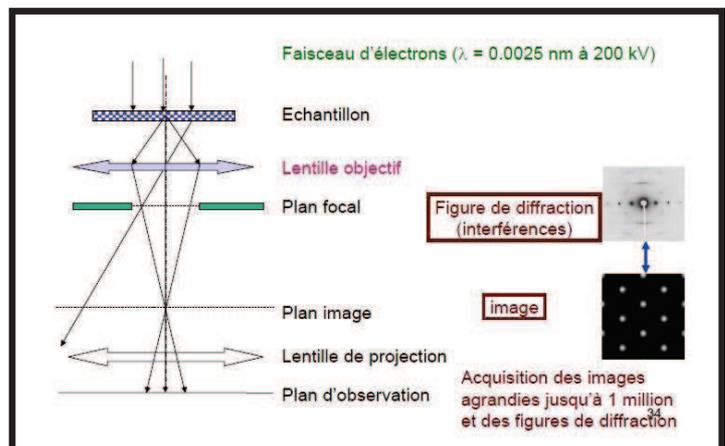
La microscopie MET (*TEM : Transmission Electron Microscopy*) constitue, par les différents modes d'observation qu'elle propose (champ clair, champ noir, haute résolution), une technique particulièrement adaptée à la caractérisation des dépôts filamentaires. Nous avons opté pour l'observation par cette microscopie car c'est l'une des seules techniques aptes à fournir des informations structurales et morphologiques (principalement en mode haute résolution) telles que le diamètre des tubes ainsi que leur nombre de parois et par conséquent différencier entre les MWNTs, FWNTs, DWNTs et SWNTs ainsi que leur regroupement. Les informations obtenues concernent une zone délimitée et non un grand volume. Nous avons ainsi pu caractériser à la fois la morphologie des NTs produits, leurs interactions avec le catalyseur et entre eux la nature et la structure du métal après synthèse ainsi que les défauts structuraux.



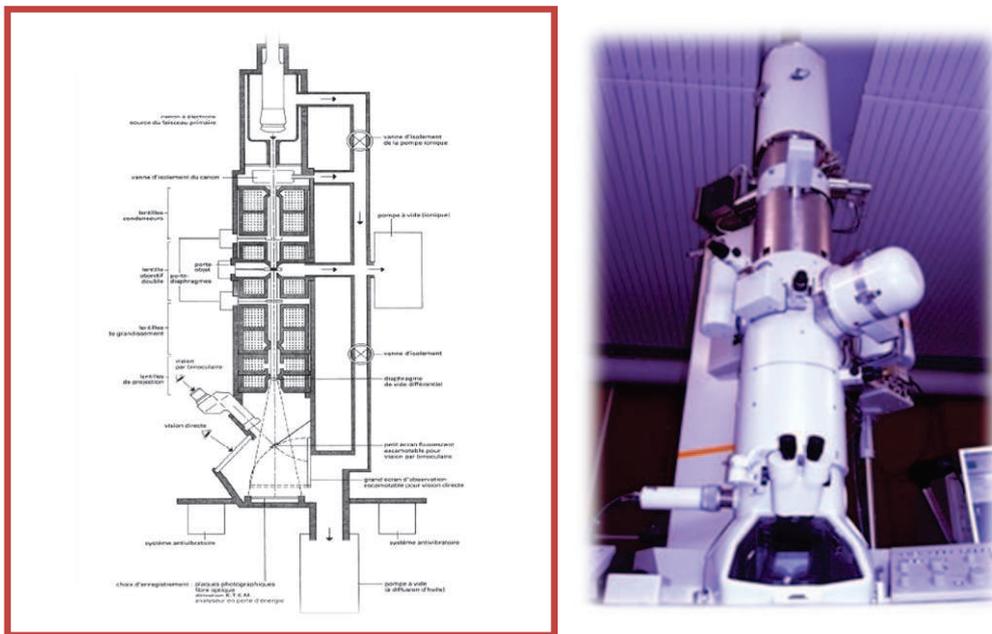
Les clichés de MET ont été réalisés en collaboration avec IPCMS sur un microscope TopCon Model 022-B UHR et un Philips Tecnai caractérisé par une tension accélératrice de 200kV. Il est équipé d'une cathode émettrice en hexaborure de lanthane (LaB6), qui permet une résolution pointe à pointe de 0.17 nm, et d'une fenêtre au béryllium.

### II.1.1. Principe de fonctionnement

Le MET fonctionne selon le principe d'un microscope optique : un faisceau d'ondes-particules est observé après avoir traversé et interagi avec l'objet à étudier. Les différences essentielles proviennent de la nature du faisceau incident (dans le cas de la microscopie électronique, des électrons au lieu de photons), des technologies qui en découlent (des lentilles électromagnétiques à la place des lentilles optiques traditionnelles), d'un vide poussé secondaire autour de  $10^{-7}$  torr qui est nécessaire du fait de la forte interaction entre les électrons et la matière ainsi que des échantillons minces ayant une épaisseur proche de la dizaine de nanomètres, ...). Les différents phénomènes intervenants, lors de la formation de l'image, sont résumés dans la thèse de Castignolles (Castignolles, 04). Le faisceau électronique est diffracté au niveau de l'objet par des plans cristallins en position de Bragg. Il correspond à



chaque direction de diffraction une tâche dans le plan focal image; l'image proprement dite se forme, quant à elle, dans le plan image. Il est possible d'augmenter le contraste de l'image en plaçant un diaphragme au niveau du plan focal image de manière à masquer les faisceaux diffractés; l'objet apparaît alors sombre sur fond clair. Cette technique est désignée sous le nom de « *champ clair* » et dans le cas des NTCs, elle nous offre une vue en coupe de leur structure. Au lieu du faisceau incident, il est, également, possible de sélectionner au moyen du diaphragme une tâche de diffraction; la zone responsable de la diffraction apparaît, alors, en clair sur fond sombre. Cette technique, dite « *champ noir* », permet essentiellement de localiser les zones présentant des orientations cristallines différentes.



**Figure. A3-6:** Photographie et schéma de la colonne d'un MET (Arenal de la concha, 05).

Lorsqu'un faisceau électronique éclaire un échantillon de faible épaisseur (inférieur à 0.1-0.2  $\mu\text{m}$ ), différentes interactions ont lieu entre les électrons et les atomes du matériau (Fig. A3-4) :

- ❖ **diffusion inélastique** (interaction avec le nuage électronique) : Un électron incident peut céder une partie de son énergie à un électron de l'atome. Sa trajectoire est légèrement déviée mais surtout il perd de sa vitesse. Sa perte d'énergie est utilisée en spectroscopie EELS pour caractériser la nature de l'atome rencontré. L'électron percuté peut être éjecté et l'atome est ionisé. La désexcitation s'effectue par réorganisation entre couches électroniques, avec soit émission d'un photon X soit émission d'un électron Auger, d'énergie caractéristique de l'élément. L'énergie des photons X est utilisée pour caractériser la nature des atomes émetteurs par EDXs.

❖ *diffusion élastique ou quasi-élastique* (interaction avec le noyau atomique) : l'électron incident est dévié par le noyau atomique. Aux petits angles de diffusion, la perte d'énergie par choc est négligeable. La cohérence de l'onde diffusée est donc conservée. Dans le cas de l'interaction avec les plans d'un cristal, la diffusion dans certaines directions peut donner lieu à la formation d'une onde constructive et donc à l'observation d'un phénomène de diffraction.

En effet, l'utilisation d'électrons accélérés dans les microscopes électroniques fait que ces particules chargées possèdent une longueur d'onde de  $0.02 \text{ \AA}$  qui est inférieure aux distances interatomiques ( $1 \text{ \AA}$ ). Lorsque ces électrons traversent l'échantillon (irradiés avec un faisceau d'électrons de densité de courant uniforme), ils sont diffusés par les atomes constitutifs de l'échantillon d'où l'importance de bien connaître la nature de ce processus de diffusion pour pouvoir interpréter les images obtenues. Pour mieux comprendre ce processus, nous allons présenter le principe de fonctionnement d'un MET et la **figure A3-6** montre le schéma complet d'un MET. Il est constitué de trois composants principaux dans le sens de parcours des électrons : la colonne électronique, le système du vide et les éléments électroniques nécessaires (lentilles de focalisation et de déflexion du faisceau ainsi que le générateur à haute tension pour la source d'électrons). La formation d'une image peut s'expliquer à partir de ce même schéma. Elle se divise en quatre étapes qui vont de la formation du faisceau d'électrons à l'acquisition de l'image finale en passant par l'interaction entre l'électron incident et l'objet et la formation de l'image proprement dite :

**1. Formation du faisceau d'électrons incidents** : La source d'électrons est le plus souvent un filament en LaB6 ou un canon à émission de champ. Dans le cas du filament, les électrons sont émis par effet thermoélectrique; alors le cristal de LaB6 est chauffé électriquement à une température supérieure à  $2000 \text{ °C}$  en même temps qu'une très haute différence de potentiel entre 20 et 200 kV est appliquée entre le filament constituant la cathode et l'anode de telle façon que les électrons soient extraits du nuage entourant le filament et accélérés en direction de l'anode. Celle-ci est percée d'un trou dans lequel les électrons vont passer à grande vitesse. Comme c'est développé un peu plus loin, dans le cas du canon à émission de champ, le processus est différent et la brillance et la cohérence de ce type de sources sont plus élevées. Une fois les électrons accélérés, ils sont focalisés par le diaphragme condenseur et par un ensemble de lentilles condenseurs. Le faisceau d'électrons peut être vu comme une onde plane monochromatique. Le premier condenseur est une lentille de courte focale qui permet

de réduire le diamètre du faisceau d'électrons et donc de choisir la résolution. Plus le faisceau est fin, plus la résolution est importante mais la lumière est plus faible. Le deuxième condenseur possède une focale plus longue et donne aux électrons des trajectoires parallèles et permet de varier la densité du faisceau et de régler, donc, la quantité de lumière sur l'écran d'observation. L'objectif est la pièce « optique » principale du microscope, c'est d'elle que va dépendre la qualité de l'image. Elle permet de focaliser le faisceau sur l'objet grâce à une focale très courte et forme une première image agrandie de l'objet appelée image intermédiaire.

**2. Interaction du faisceau d'électrons avec l'objet** : Les électrons interagissent (forces électrostatiques coulombiennes) fortement à la fois avec le nuage électronique et le noyau des atomes.

**3. Formation de l'image** : Elle est fondée sur la théorie du transfert que nous présenterons par la suite dans la partie consacrée à la haute résolution et qui tiendra compte de l'influence du microscope.

**4. Acquisition de l'image** : L'écran fluorescent est le dernier élément de la colonne se trouvant dans la chambre de projection. Il permet l'observation de l'image finale et de régler la mise au point. Il est constitué d'une poudre phosphorescente qui émet de la lumière dans la gamme jaune-vert sous l'impact des électrons. Le contraste de l'image correspond aux variations du carré de la fonction d'onde transférée dans le plan image. Actuellement, l'usage des caméras CCD (Coupled Charge Device) devient de plus en plus répandu car elles offrent une très bonne dynamique. De plus, l'acquisition, la numérisation et le traitement se font directement; ce qui réduit le lourd processus du développement. De plus, les progrès en informatique ont en outre permis de développer des interfaces microscope ordinateur permettant de stocker et de traiter numériquement les données.

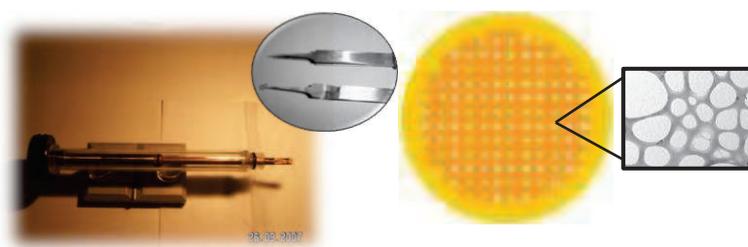
➤ **Mode haute résolution (HRTEM : High Resolution TEM)** : Dans le cas des observations en haute résolution, le faisceau direct est combiné à un ou plusieurs faisceaux diffractés. Ceci donne lieu à des interférences dont la nature varie selon le nombre de faisceaux sélectionnés. Cette technique en haute résolution est la plus répandue et la plus précise (en combinaison avec la diffraction électronique) pour la caractérisation structurale nano-technologique. Elle fournit de nombreuses informations telles que le diamètre, l'hélicité et la visualisation des défauts (pentagones, heptagones, lacunes, ...) des tubes (Fleurier, 09; Huang,

<sup>99)</sup> Le diagramme de diffraction est l'ensemble des faisceaux transmis et diffractés qui sont caractérisés par leurs amplitudes et leurs phases. Cette image présente des variations d'intensité, des "points noirs et blancs", connues comme le contraste de phase qui reflète les périodicités et les symétries de la structure cristalline par opposition au contraste d'amplitude utilisé en microscopie conventionnelle. Ce contraste de phase est alors lié aux différentes phases des faisceaux à la sortie de l'échantillon. Les NTs sont l'un de ces rares objets de phase faible car ils sont généralement constitués d'éléments légers (B, C, N) et possèdent des épaisseurs extrêmement fines.

Par conséquent, les électrons émis interagissent avec les atomes de carbone par diffusion élastique ou inélastique. Pour des électrons ayant une énergie de plus de 100 keV, l'échantillon doit avoir une épaisseur de 5 à 500 nm tout en considérant la densité du matériel et la résolution désirée.

### II.1.2. Préparation des échantillons

Dans notre étude, les NTCs sont dispersés dans un solvant organique (éthanol) et soniqués pendant 30 min dans un bain à ultrason juste avant l'analyse. Ces ultrasons vont dissocier les NTs les uns des autres en évitant l'agglomération et placer les molécules du solvant entre les tubes. D'après beaucoup d'études sur l'utilisation de différents solvants, tels que : toluène, benzaldéhyde, di-chlorobenzène, phenylethanol comme alcool phenylethylique, et afin de trouver le meilleur dispersif pour un temps de sonication très court, il vaut mieux diluer une suspension dans l'EtOH (1/3 produit + 2/3 EtOH en volume) pour ne pas faire dissoudre le formvar de la grille. Cette étape est très importante car elle conditionne la qualité finale des images et des analyses.



**Figure. A3-7:** Photos d'une grille en Cu, son support ainsi que son image sous MET.

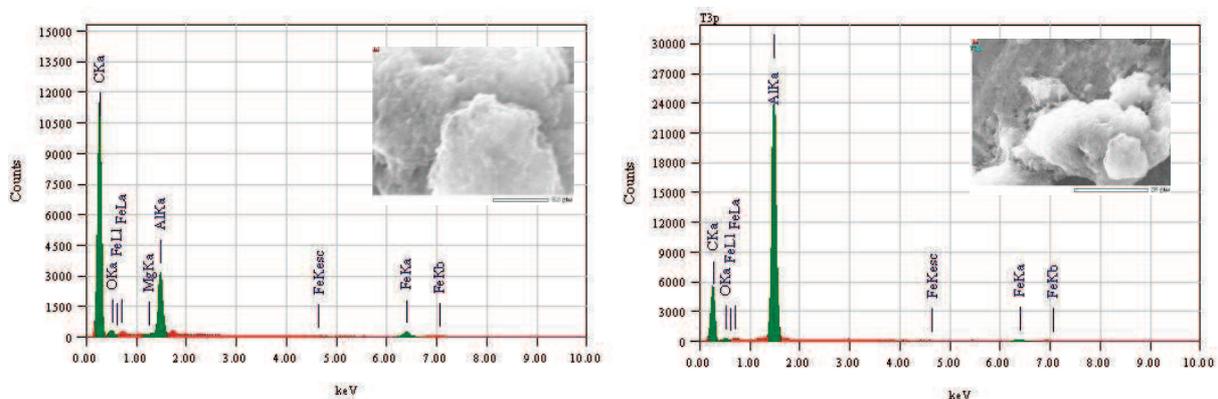
Une goutte de ce liquide dispersé a été déposée sur des grilles en Cu de 3 mm de diamètre (une face en rhodium et une autre en cuivre, **Fig. A3-7**) couvert, soit directement par le

carbone amorphe ou d'abord par un polymère de formvar<sup>1</sup> en utilisant des pipettes capillaires en verre à usage unique dont le volume est atteint par un remplissage de bout en bout.

Dans le cas des NTCs alignés, on a gratté une très petite quantité à partir du substrat, soit en Si soit en quartz ou en Alumine, à l'aide de la pointe d'une spatule. Cette quantité a été ensuite dispersée dans l'éthanol.

### II-3. Spectroscopie de dispersion d'énergie X (EDX)

La spectroscopie EDX (*EDX : Energy Dispersive X Ray* ou *EDS : Energy Dispersive -X Ray- spectrometry*) consiste à analyser la distribution des photons X émis par un échantillon sur lequel un faisceau électronique agit. L'émission de ces photons X provient de la désexcitation des atomes de la cible, quand celui-ci est soumis au faisceau d'électrons, depuis le cœur de la poire d'interaction électrons/matière citée ci-dessus. Ces rayonnements X sont caractéristiques de l'atome excité; ce qui permet l'identification chimique immédiate des éléments présents et cela globalement (couvrant un spectre très large en énergie) comme technique quantitative pour avoir une idée beaucoup plus sur la nature chimique du catalyseur encapsulé et sur le taux d'azote incorporé. De ce fait, la microanalyse X permet une analyse élémentaire, par détection des raies caractéristiques X des éléments en présence et permet des analyses ponctuelles avec une résolution spatiale de l'ordre de 1  $\mu\text{m}^3$ . Elle est qualitative et quantitative.



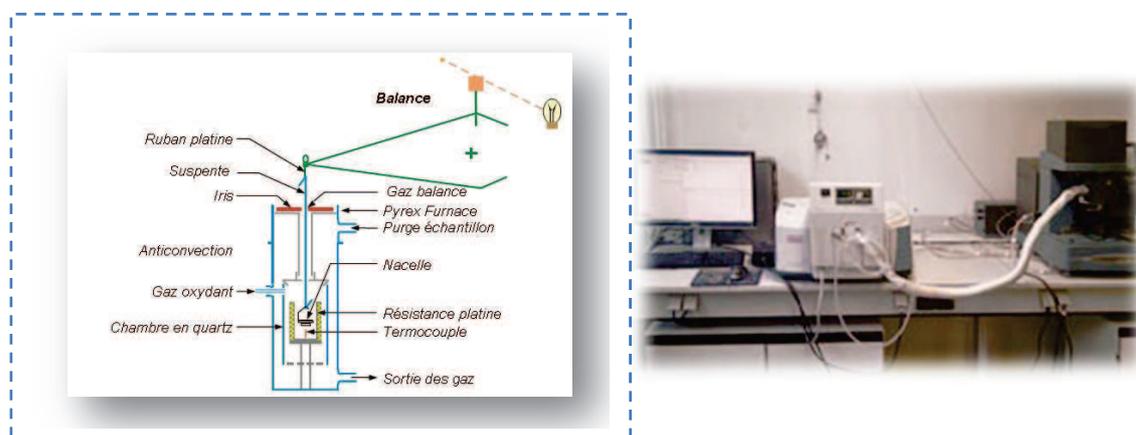
**Figure. A3-8:** Analyse EDX de FWNTs synthétisés sur un support Fe-Co/MgO en utilisant la technique ACCVD ( $\text{EtOH}/\text{N}_2$ : 16 °C/405 ml/min) à 900 °C : bruts (gauche) et purifiés (droite).

<sup>1</sup> La face en rhodium est recouverte d'une couche de formvar qui présente un polymère vinylique permettant l'adhésion de l'échantillon à la grille

Cette analyse élémentaire couplée au MET et MEB possédant des détecteurs d'EDX est obtenue à l'aide d'un faisceau d'électrons incident qui est focalisé sur des zones précises de l'échantillon avec une taille de sonde proche de 20 nm. Le temps d'acquisition est de 120 s et pour augmenter le rapport signal sur bruit, le diaphragme condenseur a été enlevé. Deux exemples obtenus dans notre étude sont représentés dans la **figure A3-8** donnant une idée sur les constituants du produit.

### III. Analyse thermo-gravimétrique (ATG et ATD)

L'appareil est généralement composé d'une enceinte étanche permettant le contrôle de l'atmosphère de l'échantillon, d'un four permettant le contrôle et la modification de la température, d'un module de pesée (microbalance), d'un thermocouple et d'un ordinateur gérant le dispositif et acquérant les données.

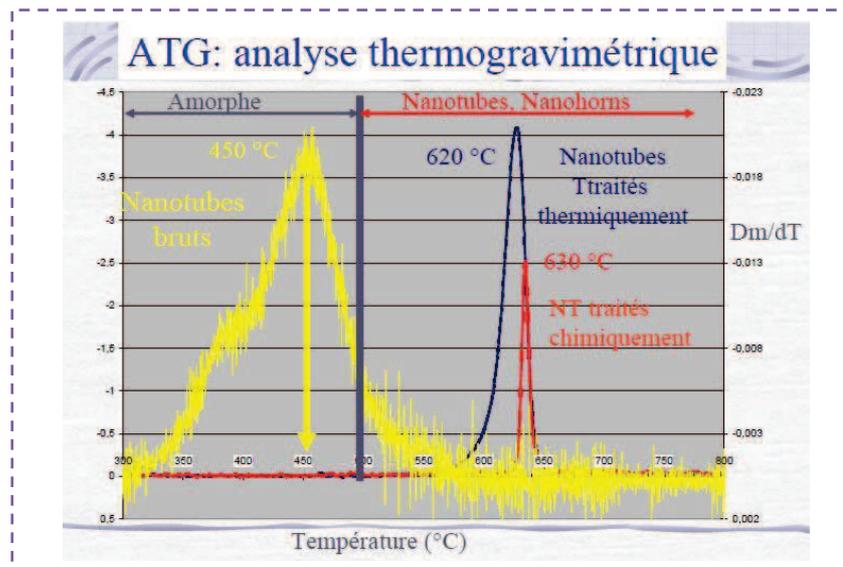


**Figure. A3-9:** Principe de mesure de la thermogravimétrie, l'appareillage utilisé.

De ce fait, l'analyse thermogravimétrique consiste à chauffer un échantillon dans un four sous atmosphère contrôlée et à suivre l'évolution de sa perte de masse en fonction de la température ou du temps (comme analyse destructive) quand il est soumis à un programme de température contrôlée; ce qui, au final, permet de calculer le taux de conversion d'une source de carbone grâce à l'oxydation complète du carbone de l'échantillon en dioxyde de carbone. De plus, la courbe représentant la dérivée de la perte de masse donne une information sur la sélectivité avec la présence ou non de plusieurs paliers de décomposition sous-entendant plusieurs matériaux carbonés différents ayant des réactivités différentes vis-à-vis de l'oxydation à l'air. Dans le cas d'une atmosphère inerte ( $N_2$  ou Ar), l'analyse thermique permet de mesurer la perte de masse liée à une fonctionnalisation de la paroi des NTCs. Dans le cas d'une atmosphère oxydante ( $O_2$  ou air), l'analyse dégrade les NTCs par une combustion et permet ainsi de jauger la qualité de ces NTs (présence de défauts structuraux) en fonction

de la température à laquelle a lieu cette combustion. Par exemple, pour les précurseurs organométalliques, afin de simuler leur décomposition thermique, des analyses thermogravimétriques sous des atmosphères contrôlées d'hélium et d'hydrogène sont souhaitées. Alors, les pertes de masse observées sont attribuées soit à des réactions (polycondensation, ...), soit à la dégradation thermique du matériau qui se traduit par l'émission de substances volatiles (eau, CO<sub>2</sub>, ...).

Dans cette thèse, des mesures ont été réalisées sur un thermo-gravimètre Q5000 (TA instrument) ayant une sensibilité de 0,1 µg (**Fig. A3-9**). Une quantité connue de matériau à analyser (de l'ordre de 5 à 15 mg) est déposée dans un creuset en platine. Celui-ci est ensuite posé sur une balance sensible au µg installée dans une chambre thermo-régulée et étanche permettant un balayage gazeux. Nos tests ont été conduits sous air avec des rampes thermiques de 10°C par minute allant de 20 à 1000°C suivies par des paliers de 30 minutes à cette température. Le dispositif repose sur une bonne précision des mesures de poids, de température et de changement de température.



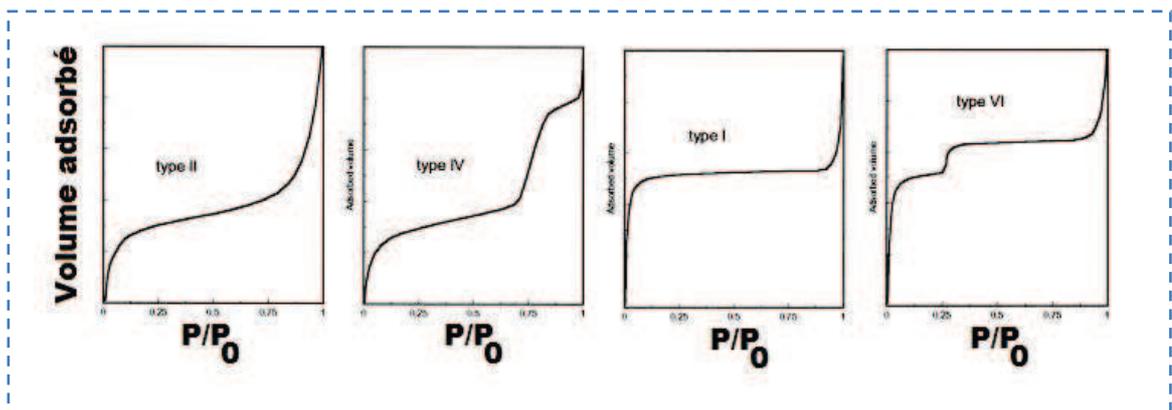
**Figure. A3-10:** Exemple d'une courbe d'ATG et sa dérivée.

En général, on trace l'évolution de la perte de masse en fonction de la température mais le traçage de la dérivée donne aussi des informations quant aux différentes zones d'oxydation de l'échantillon lorsqu'on travaille en atmosphère oxydante. En effet, ces courbes peuvent permettre de connaître la résistance à l'oxydation des échantillons carbonés ainsi que la présence de différentes espèces et leurs cinétiques d'oxydation telles que représentées sur la **figure A3-10** (Lima, 09).

### IV. Mesures des surfaces spécifiques (BET)

L'analyse de l'isotherme d'adsorption (volume d'azote adsorbé en fonction de la pression relative) nous renseigne sur la texture poreuse du matériau. Il existe 6 types d'isothermes selon la classification de l'IUPAC mais, seulement, quatre sont le plus souvent employés pour la caractérisation des catalyseurs <sup>(Lynch, 01)</sup> et sont représentés sur la **figure A3-11**.

- **Isotherme de type I** : il caractérise les solides **microporeux**; l'adsorption se fait à des pressions relatives basses dues à la forte interaction entre l'adsorbant et les parois des pores tels que les charbons activés et les zéolithes.
- **Isotherme de type II** : il caractérise les solides **macroporeux**; c'est à basse pression relative que la monocouche de molécules d'adsorbats se forme alors qu'à plus haute pression relative, on observe la formation de multicouches de molécules d'adsorbats.
- **Isotherme de type IV** : il caractérise les solides **mésoporeux**; l'adsorption typiquement macroporeuse se fait à basse pression relative (comme précédemment) puis à haute pression relative. L'adsorption dans les mésopores conduit à la formation d'une multi couche puis le phénomène de condensation apparaît. Il provoque une forte augmentation du volume d'adsorption.
- **Isotherme de type VI** : il caractérise les solides **ultra-microporeux**.



**Figure. A3-11:** Isothermes par adsorption d'azote <sup>(Lynch, 01)</sup>.

L'isotherme BET de type II est une technique permettant de calculer la surface spécifique  $S_{BET}$  ( $m^2 \cdot g^{-1}$ ) de tous types de carbone. Alors, les mesures de cette surface spécifique ont été réalisées sur un appareil de type Tristar de chez Micromeritics avec l'azote comme gaz d'absorption. Après une étape de dégazage, entre 250°C et 300°C (autour de 3 h)

afin de désorber les molécules à la surface du support, une quantité connue de matériau (de l'ordre de 100 mg) est introduite classiquement dans une cellule de mesure puis dans l'appareil où elle est exposée à l'azote liquide à une température de  $-77^{\circ}\text{C}$  (**Fig. A3-12**). Cette méthode emploie des mesures volumétriques pour déterminer les quantités de gaz adsorbées en fonction de la pression d'équilibre. Concrètement, l'isotherme est déterminée par l'introduction séquentielle de quantités connues de gaz d'adsorption dans le porte échantillon. A chaque étape, l'adsorption du gaz par l'échantillon se produit et la pression dans le volume isolé chute jusqu'à ce que l'adsorbat et le gaz restant soient en équilibre <sup>(Amadou, 08)</sup>.



**Figure. A3-12:** Appareil de mesure de surface spécifique utilisé et la cellule de mesure.

L'application de la loi de Boyle-Mariotte permet de déterminer la quantité d'azote adsorbée, pour chaque pression d'équilibre, par la différence entre la quantité de gaz introduite initialement et celle restant effectivement gazeuse. Ces mesures successives de quantités adsorbées et de pressions d'équilibre permettent de construire l'isotherme d'adsorption, l'équation BET (*Brunauer, Emmett et Teller, 1938*) correspondante et la valeur de la surface spécifique de l'échantillon automatiquement calculée en utilisant ce model BET ainsi que la distribution de la taille des pores. En outre, l'adsorption complète permet d'accéder au volume total poreux de l'échantillon. Le phénomène inverse, la désorption donne accès à la distribution poreuse de ce même échantillon.

La connaissance de la texture d'un matériau est très importante surtout en catalyse. En effet, les performances catalytiques demeurent étroitement corrélées à la surface active disponible ainsi qu'au nombre, à la forme et aux dimensions des pores du matériau. Trois groupes de pore ont été classifiés en fonction de leur taille :

- ✿ les micropores  $\Phi < 2 \text{ nm}$
- ✿ les mésopores  $\Phi \in [2 - 50 \text{ nm}]$
- ✿ les macropores  $\Phi > 50 \text{ nm}$

La porosité multimodale : deux types de porosité (exemple micro-mésoporeux)

### ❖ Mesure de la surface spécifique par la méthode BET:

La surface spécifique représente la surface totale par unité de masse du produit accessible aux atomes et aux molécules <sup>(Futaba, 10)</sup>. Il s'agit donc de considérer toute la surface de chaque particule, porosité ouverte comprise. Le principe physique pour la détermination de l'aire massique est basé sur l'adsorption de gaz à basse température dans le cas N<sub>2</sub> <sup>(Bacsa, 00; Li, 04; Ning, 05)</sup>.

Ce phénomène d'adsorption est réalisé grâce à des forces dites faibles ou secondaires (forces de Van der Waals) à la surface du solide; ces forces agissent vers l'extérieur, notamment sur des molécules de gaz qui entoureraient l'échantillon à analyser.

Le calcul de la surface spécifique se base sur le traitement analytique de l'isotherme d'adsorption déterminé expérimentalement; il est ainsi possible de définir la quantité de gaz adsorbé en une monocouche complète puis de calculer l'aire de cette couche, c.à.d. la surface spécifique de la poudre ou du solide.

L'équation pour l'adsorption physique d'un gaz sur un solide dite équation BET est la suivante <sup>(Amadou, 08)</sup>.  $\frac{P}{V(P_0-P)} = \frac{1}{V_M \cdot C} + \frac{P}{P_0} \frac{C-1}{V_M \cdot C}$ ; avec :

P : pression d'équilibre.

P<sub>0</sub> : pression de vapeur saturante de l'adsorbé à la température de l'essai.

V : volume de vapeur adsorbée par gramme de solide à la pression P.

V<sub>0</sub> : volume de vapeur nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une monocouche moléculaire d'adsorbé.

C : constante caractéristique du système gaz – solide étudié.

Cette équation permet de déterminer le volume adsorbé en monocouche V<sub>M</sub> en traçant la courbe  $\frac{P}{V(P_0-P)}$  en fonction de  $\frac{P}{P_0}$  qui est une droite :  $V_M = \frac{1}{(a+b)}$  où a est le coefficient directeur de la droite et b son ordonnée à l'origine. Une fois ce dernier connu, la surface spécifique de l'échantillon est obtenue par l'équation :

$$S_{\text{BET}} \left( \frac{\text{m}^2}{\text{g}} \right) = \frac{V_M N_a \sigma}{22414}$$

S<sub>BET</sub> : surface totale de l'échantillon.

N<sub>a</sub> : Nombre d'Avogadro

σ : surface d'une molécule de gaz (pour N<sub>2</sub> σ = 0,162 nm<sup>2</sup>)

## V. Analyses élémentaires CHN

L'analyse élémentaire « CHN » est une méthode d'analyse destructrice qui permet de déterminer la quantité de C, H, N, S et O dans tous les types de matrice (gaz, liquides et solides) dans une gamme de concentration allant de quelques centaines de ppm à 100 %. Le

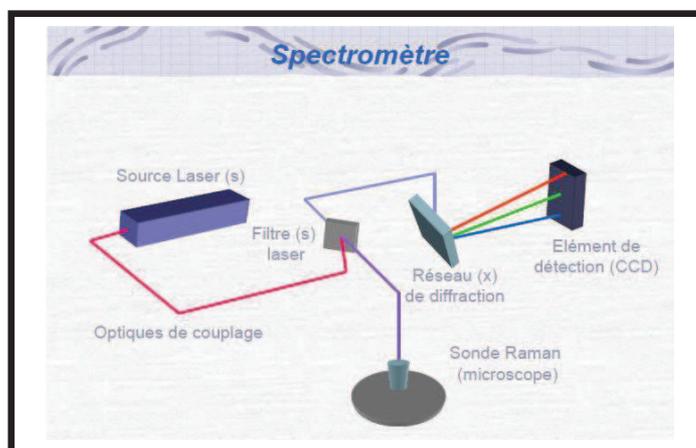
principe consiste en une combustion à très haute température suivie d'une analyse chromatographique des gaz produits.

Cette analyse simultanée élémentaire C, H, N a été effectuée en pourcentages massiques en utilisant l'analyseur "Flash 2000" de Thermo-Fisher Scientific avec oxygène pour la combustion des échantillons sur environ 1 mg (prise typique) avec une précision absolue de 0.3 % au service d'analyses, de mesures physiques et de spectroscopie optique CNRS –Institut de chimie Strasbourg.

### VI. Analyse spectroscopique

#### VI-1. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est un moyen d'investigation non destructrice, souvent employé pour la caractérisation des formes allotropiques stables du carbone, permettant ainsi de déterminer la qualité de graphitisation et spécialement les NTCs synthétisés (composition moléculaire et structurale). Cependant, certaines propriétés sont difficiles à étudier avec des techniques de caractérisation conventionnelles; ceci est dû à une résolution limitée ou à l'impossibilité de différencier chimiquement les matériaux sans infligeant des dégâts ou bien l'utilisation des techniques invasives telles que la coloration.



**Figure. A3-13:** Principe de fonctionnement d'un spectromètre.

Dans cette étude, Raman a effectivement surmonté ces obstacles. Les premières spectroscopies Raman sur les NTCs furent effectuées par *Hiura* en 1993 qui a concentré ses efforts sur l'étude des modes de premier et deuxième ordre des NTCs en les comparant avec d'autres matériaux graphitiques. Par conséquent, comme l'étude des NTCs a évolué significativement depuis leurs découvertes ([Iijima, 91](#)), la spectroscopie Raman est devenue de plus en plus importante comme outil de caractérisation et en général dans son utilisation non

seulement pour les NTCs mais aussi pour plusieurs aspects de matériaux carbonés. Alors, Raman a montré un potentiel énorme dans la caractérisation des structures des SWNTs en particulier et des MWNTs en général. La corrélation entre la connaissance de la structure avec les propriétés physiques et chimiques des tubes est encore la technique extrêmement puissante afin de contrôler la qualité des NTCs pour des applications spécifiques <sup>(Dresselhaus, 05)</sup>.

Les modes vibrationnels (phonons) dans les NTCs sont extrêmement intéressants depuis que le spectre varie en fonction du diamètre de NT qui est dû aux changements de cellules et du nombre d'atomes et de leur taille dans la cellule élémentaire.

Les spectres Raman de cette étude ont été obtenus sur deux spectromètres à température ambiante avec, respectivement, des longueurs d'onde excitatrices de  $\lambda = 532$  nm Horiba avec une acquisition de 1 ou 3 sec (puissance de laser de 90 mW, focalisation de  $0,04 \mu\text{m}^2$ ) et un autre de  $\lambda = 632$  nm Micro-Raman RENISHAW spectrometer. Ces analyses Raman ont été réalisées à l'institut Iness en collaboration avec Frédéric ANTONIE. On a pu, également avec l'aide de Mrs Défini et Eric Klein, faire passer quelques échantillons sur un dispersif Raman Microscope SENTERRA, Bruker Optics (532 nm @ 2.5mW) en Allemagne dans le but de confirmer l'homogénéité de nos produits. Quelques milligrammes du produit ou bien un tapis de VA-FWNTs ont été posés directement sur le porte-échantillon; le matériau à analyser peut également être dispersé dans de l'éthanol.

### VI.1.1. Principe de fonctionnement

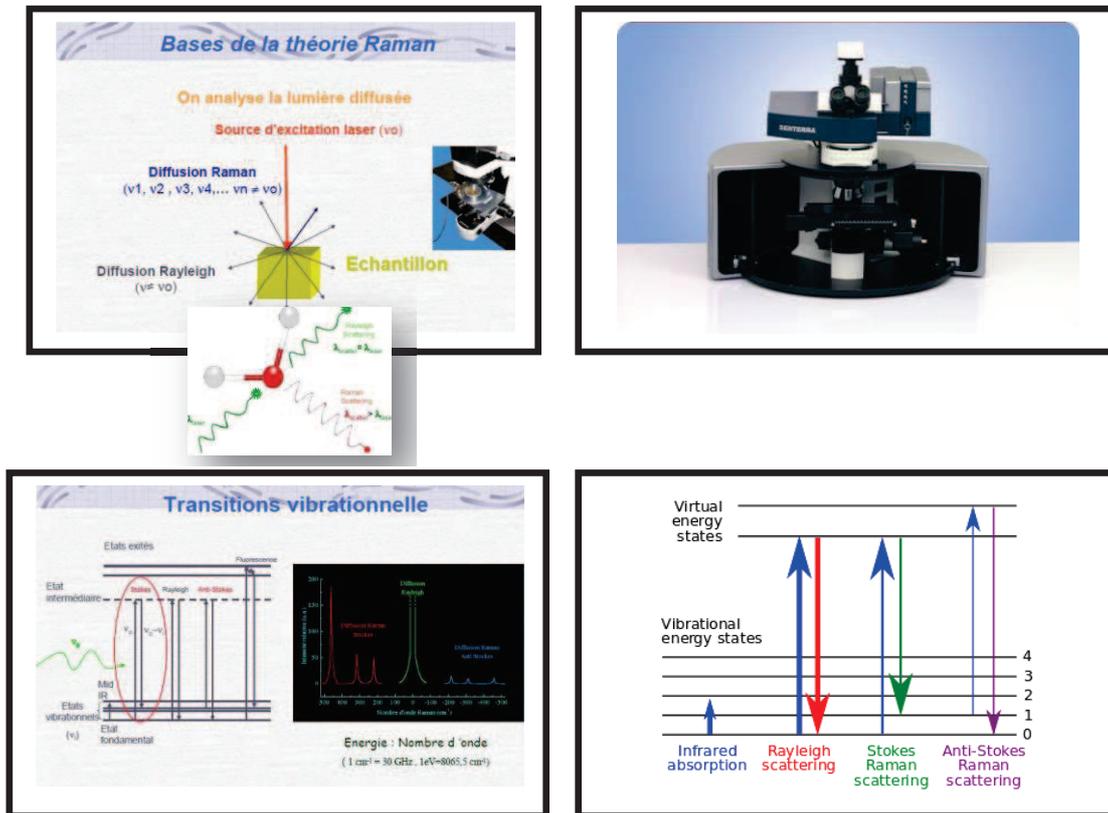
Le principe de cette technique, qui fut mise au point par *C.V. Raman* en 1928, est de diffuser de la lumière monochromatique (laser-HeNe avec  $\lambda = 632.8$  nm ou laser-Ar avec  $\lambda = 514.5$  nm) sur la surface du matériel à analyser (**Fig. A3-13**). Dans la spectroscopie Raman, l'étape quantum vibrationnel est excitée dans une molécule conduisant à un déplacement d'énergie entre la lumière incidente et rétrodiffusée. Ce déplacement d'énergie est unique pour chaque molécule et de ce fait, il permet l'identification chimique des composants de l'échantillon. Le spectre Raman de ces tubes est tout à fait intéressant à cause des phénomènes de résonance et de la sensibilité à la structure du tube. Donc, il y a une dépendance de la longueur d'onde  $\lambda$  d'excitation très forte du spectre résultant à partir de la structure de la bande électronique. Les spectres ainsi obtenus donnent l'intensité de la lumière réfléchi par rapport à la différence du nombre d'onde  $k$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) de la lumière incidente et du nombre d'onde  $k'$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) de la lumière réfléchi. Les photons incidents perdent une partie de leur énergie dans le réseau puis sont réfléchis avec une énergie qui est déterminée par le mode vibratoire du réseau.  $\nu_s = \nu_i \pm \Omega$

## Annexe. III. Techniques utilisées pour la caractérisation des NTCs

Où  $\nu_s$  est la fréquence du laser diffusé,  $\nu_i$  est la fréquence du laser incident et  $\Omega$  est l'un des deux modes vibratoires du réseau.

Les diffusions des photons à travers la surface du matériel peuvent être les suivantes (Fig. A3-14) :

1. diffusion élastique : ligne de Rayleigh. L'énergie des photons est identique avant et après la diffusion.
2. diffusion inélastique : les lignes Stokes et anti-Stokes, définies selon l'énergie des photons, sont plus faibles ou plus grandes après la diffusion. La différence d'énergie des photons est due à l'énergie retirée ou cédée par les phonons. La ligne anti-Stokes est plus faible en intensité que la ligne Stokes car à température ambiante les phonons sont dans un état énergétique plus bas et absorbent ainsi plus d'énergie qu'ils n'en cèdent.



**Figure. A3-14:** Modes vibrationnels, Bases de la théorie Raman ainsi que l'appareillage utilisé.

L'état des phonons dépend des liaisons chimiques; ainsi la spectroscopie Raman nous permet de distinguer les différents modes vibratoires du graphite ( $sp^2$ ) ou encore du diamant ( $sp^3$ ) et dans notre cas des NTCs à une couche et à multi-couches (Rahmani, 02; Rahmani, 05; Mathur, 09;

Lehman, 11). En effet, cette spectroscopie est aussi un moyen d'effectuer des tests sensibles sur la qualité des échantillons. Par conséquent, il est possible de retirer des informations sur le degré de liaisons  $sp^2$  et  $sp^3$ , sur la dimension des cristallites graphitiques dans la matière et finalement sur le degré de désordre du matériel analysé en l'occurrence les NTCs.

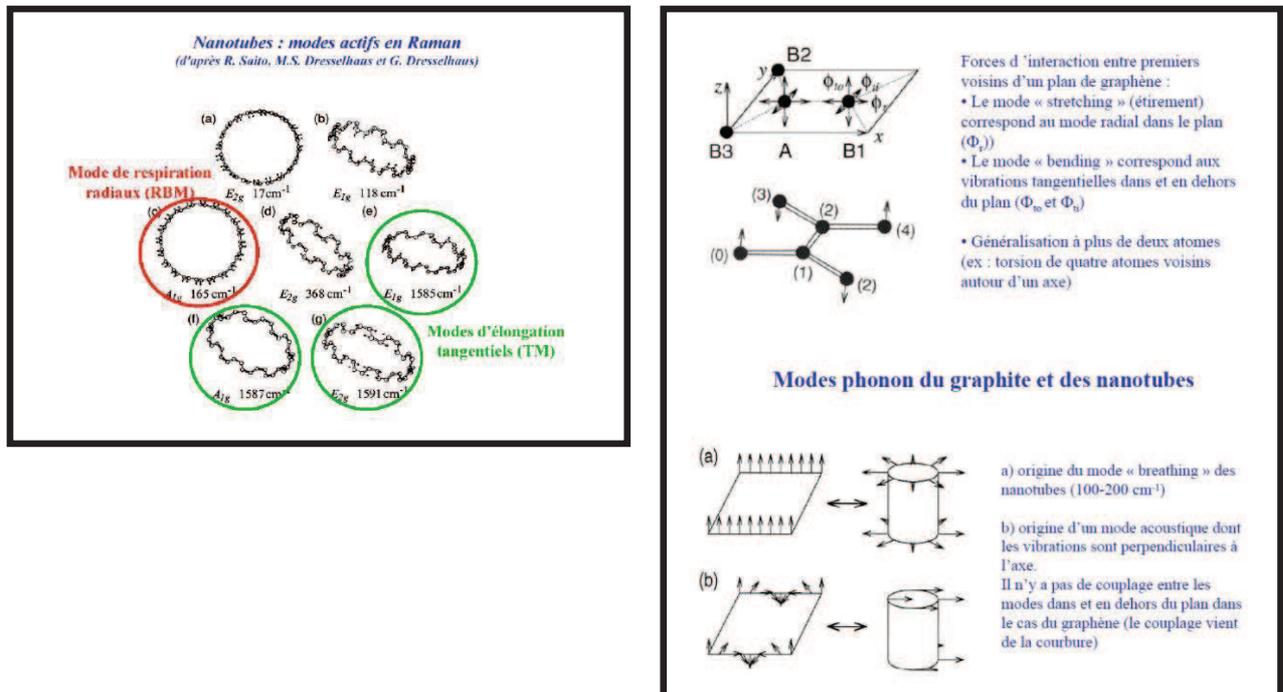
En outre, l'excitation à plusieurs  $\lambda$  permet de sélectionner plusieurs conditions de résonance afin d'observer l'existence de plusieurs espèces de NTCs dans l'échantillon (Henrich, 05). De plus, une résolution spectrale élevée est exigée pour séparer les modes très proches dans le spectre de SWNTs ou dans le spectre d'un bundle de NTs. Et depuis que l'absorption de la lumière dans les NTs est élevée, il peut être créé une croissance de la température du matériau qui peut parfois causer des changements dans l'échantillon et par conséquent, il est nécessaire de surveiller les effets de la densité de puissance sur l'échantillon. Les changements de température sont facilement détectés parce qu'ils induisent dans les NTCs des rétrogradations de fréquence (down-shifts frequencies); par exemple, la bande G suit une rétrogradation de  $0,026 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  pour un MWNTs. Alors, beaucoup de chercheurs ont démontré que, selon la configuration du système Raman utilisé (multi-excitations, basse fréquence, résolution spectrale et spatiale élevée), on peut collecter le maximum d'information sur les NTCs. De ce fait, des capacités clairement instrumentales, incluant une résolution spatiale et spectrale élevée ainsi qu'une flexibilité dans la longueur d'excitation  $\lambda$ , améliorent le potentiel de commander l'information à partir d'un spectre Raman des NTCs.

### VI.1.2. Description générale d'un spectre

Le spectre de la spectroscopie Raman du premier ordre, dans le cas général des NTCs, présente deux pics majeurs; l'un appelé le pic G représentant le mode d'étirage tangentiel (vibrations le long de l'axe du tube) aux alentours des  $1580 \text{ cm}^{-1}$  et le second appelé pic D à environ  $1350 \text{ cm}^{-1}$ . Ces deux pics sont à l'origine, respectivement, de Raman active en mode  $E_{2g}$  de déplacement atomique dans le plan et de caractéristiques induites de désordre qui sont dues à l'effet de taille limitée (finie) des particules ou de la distorsion du réseau (Fig. A3-15). L'importance des pics D, premier et second ordre, montre la faible graphitisation des nanotubes à multicouches produits dans le système CVD. Il consiste également en un autre pic RBM, caractérisant les modes de vibration radiale (*Radial Breathing Modes*) entre  $100$  et  $400 \text{ cm}^{-1}$ , non observé sur le graphite et se trouvant juste dans les cas des SWNTs (Fig. A3-16).

Cette dernière fréquence est la fréquence de RBM; elle est directement liée réciproquement au diamètre d'un NT ( $\Phi_{NT}$ ) qui est en résonance avec la fréquence du laser.

Dans le cas d'un SWNT isolé, cette relation selon la référence de Dresselhaus et son équipe (Dresselhaus, 00) est :  $\nu_{RBM} (cm^{-1}) = \frac{224}{\Phi_{NTC}}$ . Donc, un tel outil est devenu puissant dans la cartographie de la distribution des diamètres de SWNTs dans les échelles en masse (Rao, 97; Kataura, 00; Jorio, 06). Cependant, le couplage inter-tube dans les bundles des SWNTs (SWNTs non-isolés) cause le déplacement de fréquence RBM relatif au spectre Raman des SWNTs individuels car il est influencé par les interactions de Van der Waals entre ces tubes. La **figure A3-16** montre un spectre exemplaire de RBM qui représente une collection d'au moins trois différents tubes dans le volume focal du laser. L'évaluation détaillée d'un spectre Raman, donnant le diagnostic du type de nanotube obtenu, est montré sur cette figure (**Fig. A3-16 gauche**) :



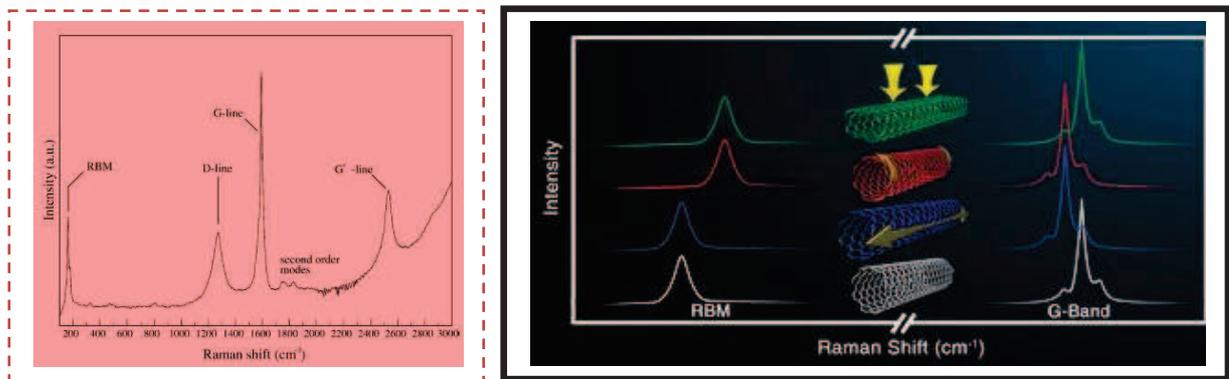
**Figure. A3-15:** Modes actifs en spectroscopie Raman.

- Le **mode D** représente la bande de désordre (desorder band) bien connue dans les matériaux graphitiques désordonnés et localisés entre  $1330$  et  $1360\text{ cm}^{-1}$ ; il est attendu qu'il soit observé dans les MWNTs. Cependant, quand il est observé dans les SWNTs, on suppose qu'il est dû aux défauts dans les tubes. Ce pic est typiquement présent pour des matériaux de carbone faiblement graphités comme le *glassy carbone* (*carbone vitreux*).
- Le **mode G** (*TM: Tangential Mode*) correspond au mode vibratoire assigné aux mouvements de deux atomes de carbone voisins " la bande -C-C-" dans un sens opposé

sur le plan graphitique où il est localisé entre  $1500$  et  $1600\text{ cm}^{-1}$ . Alors, ce pic est une indication forte du degré de cristallinité des nanotubes composant l'échantillon.

- Les **modes de deuxième ordre (D' et G')**, qui peuvent être utilisés pour différencier les propriétés des NTCs, correspondent au pic détecté, respectivement, à  $2700\text{ cm}^{-1}$  et à  $3077\text{ cm}^{-1}$  au lieu de  $3150\text{ cm}^{-1}$  dont le décalage provient de la dispersion tridimensionnelle du phonon dans le graphite.

En plus, c'est une méthode qui permet aussi d'analyser de manière macroscopique les populations de SWNTs et présenter l'avantage de différencier aussi bien les SWNTs semi-conducteurs ( $G^-$ ) des SWNTs métalliques ( $G^+$ ) (Telg, 08; Bhattacharyya, 08).



**Figure. A3-16:** Spectre Raman montrant les pics les plus caractéristiques de NTCs (à gauche) et précisément pour les SWNTs (à droite).

### IV-2. Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

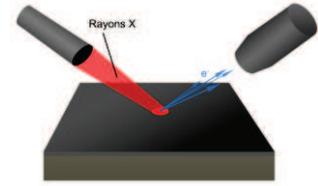
Dans cette étude, la spectroscopie XPS (*X-Ray Photoelectron Spectrometry*) est une méthode physique d'analyse chimique non-destructrice mise au point à l'université d'Uppsala en Suède dans les années 1960; elle est anciennement nommée *ESCA* (*Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*). La connaissance de l'état de surface est primordiale en catalyse.

Les analyses XPS ont été réalisées sur un appareil spectromètre MULTILAB 2000 (THERMO) à l'aide de Pierre Bernhardt et les courbes de déconvolution sont traitées par le logiciel Advantage. Pour obtenir la distribution des atomes d'azote dans les NTCs, une analyse XPS est réalisée en utilisant une énergie de photon de  $1486,6\text{ eV}$ .

Elle a été réalisée beaucoup plus afin d'étudier particulièrement l'incorporation de l'azote et de l'oxygène dans les NTCs fonctionnalisés et dopés in-situ leur synthèse par CCVD ou après leur purification (Konya, 01; Okpalugo, 05; Morant, 06; Xia, 07).

## V.2.1. Principe de fonctionnement

L'analyse XPS est une technique basée sur le principe de l'émission photoélectrique. Si on expose un solide à un rayonnement électromagnétique, il pourra, si l'énergie de rayonnement est assez importante, émettre des électrons dont on peut mesurer les énergies cinétiques. Si la fréquence du rayonnement utilisé est  $\nu$ , on pourra schématiser le processus par l'équation :  $M + h\nu \rightarrow M^+ + e^-$  et le bilan énergétique du processus s'écrit alors :  $h\nu = E_L + E_C$ . Où  $E_L$  est l'énergie de liaison de l'électron d'un atome de la cible,  $E_C$  est l'énergie cinétique de l'électron photo-émis et  $\nu$  est la fréquence de radiation. Ainsi, en mesurant l'énergie cinétique de l'électron, on accède à son énergie de liaison. De ce fait, cette spectroscopie permet de mesurer le nombre d'électrons émis dans un intervalle d'énergie en fonction de l'énergie de liaison des électrons.



Le photon X peut arracher différents électrons qui seront émis avec des vitesses différentes d'où résulte une émission poly-énergétique. Les électrons provenant, notamment, de différents éléments et orbitales n'ont pas la même énergie de liaison. On peut donc, à l'aide du spectre photo-électronique, déterminer précisément la nature chimique des éléments constitutifs du matériau. Le schéma de principe de l'XPS est donné dans la **figure A3-17** : l'analyseur <sup>(4)</sup>, qui permet une sélection en énergie des photoélectrons, est constitué de deux électrodes hémisphériques. La différence de potentiel entre ces deux électrodes définit l'énergie de passage des électrons. Seuls les électrons, ayant une énergie cinétique comprise dans un intervalle d'énergie centré sur cette énergie de passage, arriveront au détecteur. A la sortie de l'analyseur se trouve donc un détecteur multiplicateur de type channeltron <sup>(5)</sup> qui permet de créer des électrons secondaires.

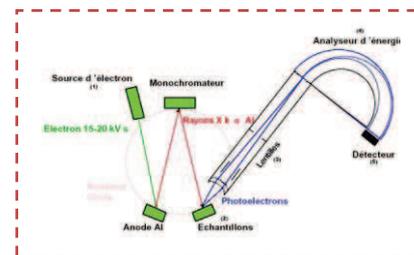
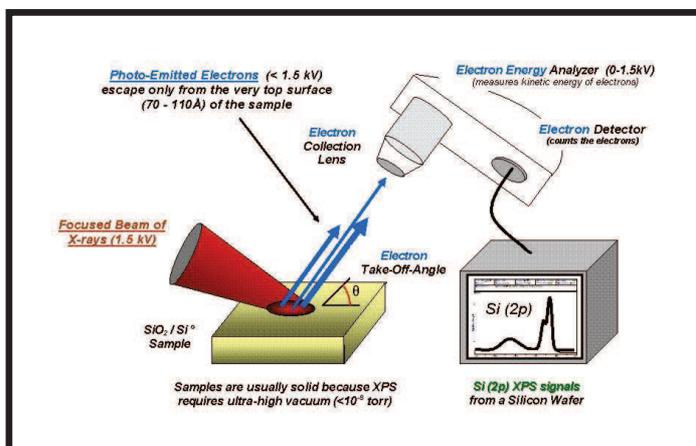


Figure. A3-17: Schéma de principe et photographie d'un spectromètre XPS utilisé.

### V.2.2. Préparation de l'échantillon

Les échantillons à observer sont obtenus en posant quelques milligrammes de produit sur du scotch double face qui est ensuite placé sur le porte objet. Une étape de décapage de la surface peut être réalisée afin de réduire l'impact du carbone de pollution sur les résultats finaux. Après on l'introduit dans la chambre XPS puis on réalise un vide à  $10^{-7}$  Torr pendant une heure avant l'analyse.

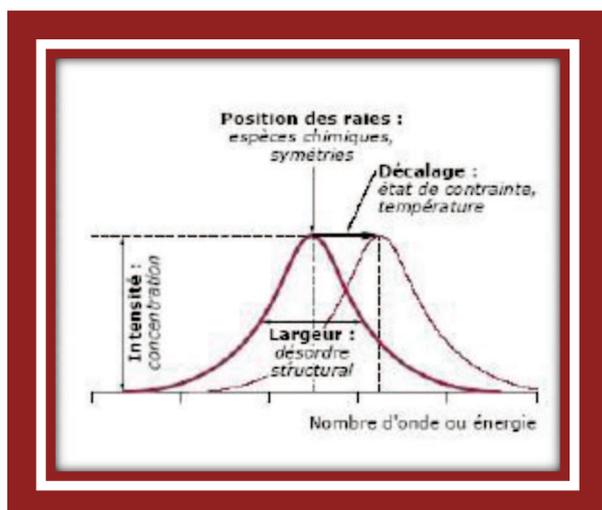
De plus, pour définir la transformation du catalyseur au cours de la synthèse des NTCs et pour confirmer la synthèse du produit déposé, des analyses chimiques de la surface du substrat ont été effectuées à l'aide de cette méthode. Cette technique s'avère donc être une technique de caractérisation qualitative. Cependant elle peut-être quantitative car l'aire des pics d'analyse est directement corrélée à sa proportion dans l'échantillon et l'on peut obtenir la composition atomique de l'échantillon.

### V.2.3. Traitement d'un spectre XPS : analyse chimique qualitative et quantitative

Les trois pics essentiels dans nos produits ( $C_{1s}$ ,  $O_{1s}$  et  $N_{1s}$ ) sont déconvolués ou ajustés par des pics secondaires avec une fonction couplée « Gaussienne - Lorentzienne » pour un pic de forme asymétrique selon la littérature <sup>(Arrigo Messina, 09)</sup> (voir Chap. II) reflétant les différents types de liaison C-N et C-O dépendant des phénomènes et des paramètres de croissances. Alors, pour tenir compte du pic le plus fort,  $C_{1s}$  peut être attribué à des atomes de carbone liés à des atomes voisins de carbone.

❖ *Influence de la structure et de l'environnement chimique*: L'énergie de liaison d'un électron ne dépend pas seulement du numéro atomique et de l'orbitale impliqué mais aussi de la structure électronique et de l'environnement de l'atome étudié; on désigne cet effet par le terme « déplacement chimique » (**Fig. A3-18**). Il s'agit d'un déplacement énergétique par rapport à la valeur de l'élément pur. Ainsi, l'analyse du spectre photo-électronique permet d'accéder à des informations structurales sur le matériau.

❖ *Analyse chimique*: L'analyse XPS permet, non seulement, de déterminer la nature chimique des éléments constitutifs du matériau caractérisé par des spectres uniques mais aussi de déterminer les contractions relatives de ces différents éléments (semi-quantitative).



**Figure. A3-18:** Les caractéristiques d'un pic.

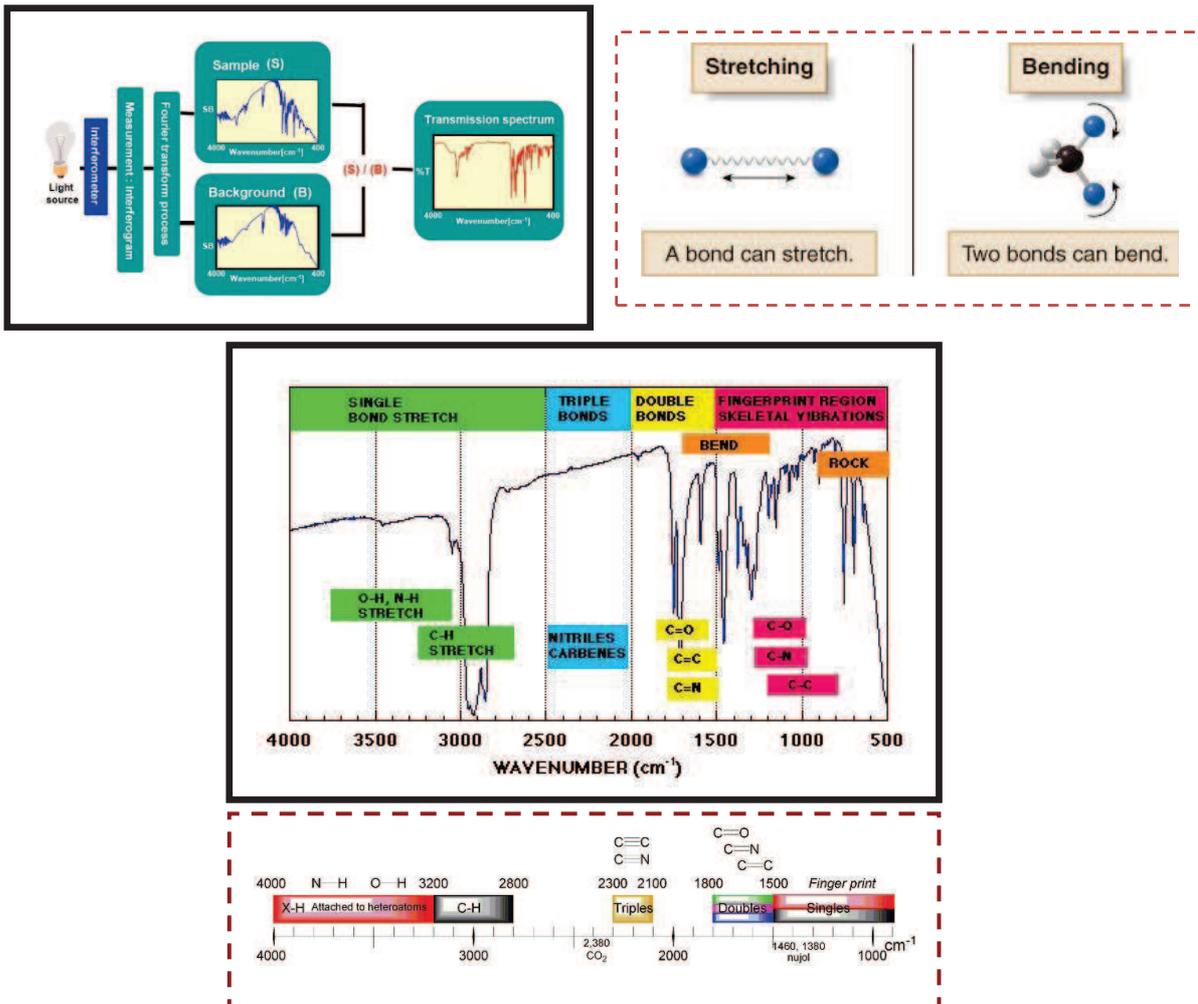
Dans cette étude, la concentration atomique (at.%) de chaque élément des spectres normalisés est estimée par le rapport des intensités et des surfaces sous ces pics  $C_{1s}$ ,  $N_{1s}$  et  $O_{1s}$  qui mettent en considération les facteurs de sensibilité de chaque élément.

### VI-3. Absorption visible / proche infrarouge : Spectrophotomètre (UV-Vis-IR)

La caractérisation optique révèle une forte interaction entre la surface des NTs et la lumière incidente due à leur taille caractéristique qui est de l'ordre de l'onde de lumière. Il est cru que les structures résonantes, telles que ces NTs, deviennent intéressantes dans plusieurs applications où il y a un désir d'avoir une interaction efficace entre le système matériel et la radiation électromagnétique du visible au proche infrarouge. Des spectrophotomètres UV-vis-IR permettent ainsi d'analyser relativement finement la composition d'un mélange de nanotubes. Les vibrations dans les molécules ou dans les réseaux solides sont excitées par l'absorption des photons IR qui provoquent aussi les changements de ces vibrations. Les différents modes de vibration d'une molécule disponibles incluent les modes d'étirement (*stretching*) et de flexion (*bending*). Donc, la spectroscopie infrarouge est basée sur l'existence de modes propres de vibration ou d'élongation de molécules dans l'infrarouge (**Fig. A3-19**) (Kuhlmann, 98; Kataura, 99; Kuhlmann, 99; Kim, 05; Sbai, 06).

L'application de la spectroscopie FTIR (**FTIR** : *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*), dans cette étude de la chimie de surface des MWNTs, est utilisée comme moyen direct pour analyser la coordination chimique survenant à la surface ainsi que le type des groupes fonctionnels greffés durant l'adsorption et ainsi pour déterminer les espèces adsorbées (Itkiss, 03; Wang, 09).

## Annexe. III. Techniques utilisées pour la caractérisation des NTCs



**Figure. A3-19:** Les différentes étapes pour obtenir un spectre infrarouge ainsi que les différentes gammes de bande.

❖ **Préparation des échantillons :** Pour cette analyse par spectroscopie IR, un mélange de 300 mg de KBr et plusieurs milligrammes de NTCs ont été préparé sous forme de pastilles de faible épaisseur. Ces pastilles compactées ont été placées dans un spectromètre Bruker IRS 66V et les spectres de transmittance sont pris entre 400 et 4500 cm<sup>-1</sup> avec une résolution de 2 cm<sup>-1</sup>.

Avec cette analyse, on a pu confirmer qualitativement que l'acide nitrique est plus efficace en termes d'incorporation d'oxygène sous différentes configurations dans des groupes fonctionnels ancrés et également dans une génération de groupes fonctionnels contenant de l'azote (Shieh, 07; Teng, 08).

# C **onclusion**

### *1. Prise d'informations sur les techniques utilisées*

Il faut surtout s'intéresser aux points suivants. Quelles sont les limites de détection des techniques ? Est-ce compatible avec la concentration attendue dans mes échantillons ? Quelle est la précision (pour la détermination de la concentration) ainsi que les résolutions latérales et verticales des techniques envisagées ? Existe-t-il des artéfacts ?

Toutes ces caractéristiques des techniques envisagées sont-elles compatibles avec le problème posé ?

### *2. Choix de la technique*

Il est nécessaire de préciser quels sont les éléments chimiques recherchés ainsi que le type d'analyse souhaité (volume, surface, profil). La taille des objets à mesurer est-elle compatible avec la technique ? Si la technique est destructive, penser à prévoir plusieurs échantillons.

Est-ce qu'il est nécessaire d'avoir des échantillons conducteurs ? Si on désire des données quantitatives, doit-on fournir un échantillon de référence ? Enfin, quel est le temps de mesure et son coût ?

### *3. Choix des échantillons à analyser*

Quelles sont les contraintes de taille des échantillons à analyser (minimale et maximale) ? En fonction du nombre de paramètres à étudier, estimer le nombre d'échantillons nécessaires. Marquer systématiquement les échantillons pour pouvoir les identifier (pointe diamant). Etablir une liste détaillée des échantillons à mesurer en mentionnant les traitements subis auparavant par les échantillons. Enfin, à l'aide de dessins ou de photographies, penser à localiser la zone d'analyse.

### *4. Réalisation des analyses*

Fournir le plus d'informations possibles sur les échantillons et définir le protocole de mesure avec la personne qui va réaliser les analyses. Si possible, assister aux analyses et enfin, exploiter les résultats immédiatement.

**Tableau. A3-1:** Les applications et les limitations des techniques utilisées pour analyser la structure et la chimie de surface des NTCs.

<i>Technique analytique</i>	<i>Informations fournie/points forts</i>	<i>Limitations</i>
<i><b>MET Et MEB</b></i>	Images de NTCs (diamètres, longueur, état de dispersion), observation des parois latérales, Analyse chimique par EDX.	NTCs sont parfois sensibles aux dommages causés par le faisceau d'électrons de haute énergie.
<i><b>ATG</b></i>	Concentration des espèces organiques attachées aux NTCs.	Nécessite une grande quantité d'échantillon (> 10 mg). L'interprétation des données est souvent subjective.
<i><b>BET</b></i>	Surface spécifique, tailles des pores.	
<i><b>Spéctroscopie Raman</b></i>	Rapport d'intensité de bande I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub> peut fournir une métrique de lésions des parois latérales et la pureté.	Ce rapport peut être mal interprété ou trompeur.
<i><b>XPS</b></i>	Composition surfacique et, en principe, informations sur les groupes fonctionnels	Nécessite de grandes quantités d'échantillon (~ 5 mg); le pic d'ajustement est souvent ambiguë et plus interprété.
<i><b>IR</b></i>	Identification des groupes fonctionnels	Non quantitative, certains modes IR sont trop faibles pour être observés.

## *Références*



# Références

- Ago H. et al. (2000), *Dispersion of metal nano-particles for aligned carbon nanotube arrays*, App. Phys. Lett., vol. 77, pp. 79 (3p).
- Ago H. et al. (2001), *Gas-phase synthesis of single-wall carbon nanotubes from colloidal solution of metal nanoparticles*, J. Phys. Chem. B., vol. 105, pp. 10453-10456.
- Ago H. et al. (2003), *Ink-jet printing of nanoparticle catalyst for site-selective carbon nanotube growth*, App. Phys. Lett., vol. 82, pp. 811-819.
- Ago H. et al. (2004), *Roles of metal-support interaction in growth of single- and double-walled carbon nanotubes studied with diameter-controlled iron particles supported on MgO*, J. Phys. Chem. B., vol. 108, pp. 18908-18915.
- Ago H. et al. (2006), *Gas analysis of the CVD process for high yield growth of carbon nanotubes over metal-supported catalysts*, Carbon, vol. 44, pp. 2912-2918.
- Ago H. et al. (2006), *Synthesis of horizontally-aligned single-walled carbon nanotubes with controllable density and polarized Raman spectroscopy*, Chem. Phys. Lett., vol. 421, pp. 399-403.
- Ago H. et al. (2007), *Competition and cooperation between lattice-oriented growth and step-templated growth of aligned carbon nanotubes on sapphire*, Appl. Phys. Lett., vol. 90, pp. 123112 (3p).
- Ago H. et al. (2008), *Hole-doping to aligned single-walled carbon nanotubes from sapphire induced by heat treatment*, J. Phys. Chem. C., vol. 112, pp. 18350-18354
- Ago H. et al. (2008), *Horizontally-aligned single-walled carbon nanotubes on sapphire*, J. Nanosci & Nanotechnol., vol. 8, pp. 6165-6169.
- Ago H. et al. (2009), *Direct growth of bent carbon nanotubes on surface engineered sapphire*, J. Phys. Chem. C., vol. 113, pp. 13121-13124.
- Ago H. et al. (2010), *Effective patterning of metal nanoparticles on sapphire surface for aligned growth of single-walled carbon nanotubes*, J. Nanosci & Nanotechnol., vol. 10, pp. 3867-3872.
- Ago H. et al. (2011), *Combinatorial catalyst approach for high-density growth of horizontally aligned single-walled carbon nanotubes on sapphire*, Carbon, vol. 49, pp. 176-186.
- Ajayan P.M. et Iijima S. (1993), *Capillarity-induced filling of carbon nanotubes*, Nat., vol. 361, pp. 333-334.
- Alvarez W.E. et al. (2001), *Synergism of Co and Mo in the catalytic production of single-wall carbon nanotubes by decomposition of CO*, Carbon, vol. 39, pp. 547-558.
- Amadou J. (2008), *Synthèse de nanotubes de carbone par CVD, caractérisation et applications en catalyse*, Thèse, Université de Strasbourg, France.
- Amadou J. et al. (2006), *Synthesis of a Carbon Nanotube Monolith with Controlled Macroscopic Shape*, Carbon, vol. 44, pp. 2587-2589.
- Amadou J. et al. (2008), *N-doped carbon nanotubes for liquid-phase C=C bond hydrogenation*, Catal. Today, vol. 138, pp. 62-68.
- Amama P.B. et al. (2009), *Role of water in super-growth of single-walled carbon nanotube carpets*, Nano Lett., vol. 9, pp. 44-49.
- Amara H. (2008), *Understanding the nucleation mechanisms of CNTs in CCVD*, Phys. Rev. Lett., vol. 100, pp. 056105 (4p).
- Andrews R. et al. (1999), *Continuous production of aligned carbon nanotubes: a step closer to commercial realization*, Chem. Phys. Lett., vol. 303, pp. 467-474.
- Andrews R. et al. (2001), *Purification and structural annealing of multi-walled carbon nanotubes at graphitization temperatures*, Carbon, vol. 39 (11), pp. 1681-1687.
- Andrews R. et al. (2002), *Multiwall carbon nanotubes: synthesis and application*, Acc. Chem. Res., vol. 35, pp. 1008-1017.
- Arenal de la concha R. (2005), *Synthèse de nanotubes de nitrure de bore : études de la structure et des propriétés vibrationnelles et électroniques*, Thèse, Université Paris-sud XI, France.
- Arepalli S. et al. (1999), *Spectral measurements in production of single-wall carbon nanotubes by laser ablation*, Chem. Phys. Lett., vol. 302, pp. 139-145.
- Arepalli S. et al. (2004), *Protocol for the characterization of single-wall carbon nanotube material quality*, Carbon, vol. 42, pp. 1783-1791.
- Arrigo-Messina R. (2009), *Nitrogen functionalization of CNFs and application in heterogeneous catalysis*, Thèse, Berlin.
- Ayala P. et al. (2007), *Effects of the reaction atmosphere composition on the synthesis of single and multiwalled nitrogen-doped nanotubes*, J. Chem. Phys., vol. 127, pp. 184709 (6p).
- Ayala P. et al. (2010), *The doping of carbon nanotubes with nitrogen and their potential applications*, Carbon, vol. 48, pp. 575-586.
- Bacsa R.R. (2000), *High specific surface area carbon nanotubes from catalytic chemical vapor deposition process*, Chem. Phys. Lett., vol. 323, pp. 566-571.

# Références

- **Bacsa R.R.** et al. (2002), *Chirality of internal metallic and semiconducting carbon nanotubes*, Phys. Rev. B., vol. 65, pp. 161404 (4p).
- **Bahr J.L.** (2001), *Dissolution of small diameter single-wall carbon nanotubes in organic solvents?*, Chem. Comm., pp. 193-194.
- **Bajwa N.** et al. (2008), *Mechanisms for catalytic CVD growth of multi-walled carbon nanotubes*, J. Nanosci. & Nanotechnol., vol.8, pp. 6054-6064.
- **Baker R.T.K.** (1989), *Catalytic growth of carbon filaments*, Carbon, vol. 27, pp. 315–323.
- **Banhart F.** et al. (2011), *Structural defects in graphene*, ACS Nano., vol. 5, pp. 26-41.
- **Bartsch K.** et al. (2002), *Relationship between substrate morphology and growth of aligned carbon nanotubes*, AIP Conf. Proc., vol. 633, pp. 174-177.
- **Baughman R.H.** et al. (2002), *Carbon Nanotubes-the route toward applications*, Sci. 2, vol. 297, pp. 787-792.
- **Bauhofer W.** et Kovacs J.Z. (2009), *A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites*, Compos. Sci. & Technol., vol. 69, pp. 1486-1498.
- **Behler K.** et al. (2006), *Effect of thermal treatment on the structure of multi-walled carbon nanotubes*, J. Nanoparti. Research, vol. 8, pp. 615-625.
- **Benzinger W.** et al. (1996), *Chemistry and kinetics of chemical vapour deposition of pyrocarbon: I. fundamentals of kinetics and chemical reaction engineering*, Carbon, vol. 34, N°. 8, pp. 957-966.
- **Bhattacharyya K.** et al. (2008), *Dual distributions for the metallic and semiconducting single-walled carbon nanotubes observed by Raman spectroscopy*, Carbon Sci. Technol., vol. 1, pp. 4-8.
- **Bhattacharyya K.** et al. (2009), *Is the diameter or chirality distribution of single-walled carbon nanotubes selected in the synthesis process?*, J. Nanosci. Nanotechnol., vol. 9, pp.1897-903.
- **Biniak S.** et al. (1997), *The characterization of activated carbons with oxygen and nitrogen surface groups*, Carbon, vol. 35, N°. 12, pp. 1799-1810.
- **Biris A.** et al. (2008), *Effect of hydrogen on the growth and morphology of single wall carbon nanotubes synthesized on a FeMo/MgO catalytic system*, Phys. Lett. A., vol. 372, issue. 17, pp. 3051-3057.
- **Biró L.P.** et al. (2002), *Catalyst traces and other impurities in chemically purified carbon nanotubes grown by CVD*, Mat. Sci. & Eng. C., vol. 19, pp. 9-13.
- **Biró L.P.** et al. (2003), *Direct synthesis of multi-walled and single-walled carbon nanotubes by spray-pyrolysis*, J. Optoelectron. & Adv. Mat., vol. 5, N°. 3, pp. 661-666.
- **Bittner E.W.** et al. (2003), *Characterization of the surfaces of single-walled carbon nanotubes using alcohols and hydrocarbons: a pulse adsorption technique*, Carbon, vol. 41, pp. 1231–1239.
- **Botello-Méndez A.** et al. (2008), *Controlling the dimensions, reactivity and crystallinity of multiwalled carbon nanotubes using low ethanol concentrations*, Chem. Phys. Lett., vol. 453, pp. 55-61.
- **Bougrine A.** et al. (2001), *Influence of high temperature treatments on single-walled carbon nanotubes structure, morphology and surface properties*, Carbon, vol. 39, pp. 685–695.
- **Bozlar M.** (2009), *Modification de surface des nanotubes de carbone par un polymère conducteur électro-généré pour la réalisation de nano-composites multifonctionnels*, Thèse, Ecole Centrale des Arts et Manufactures « école centrale paris », école normale supérieure de Cachan, France.
- **Breton Y.** (2002), *Fonctionnalisation des nanotubes de carbone multiparois. Propriétés mécaniques de matrices epoxy renforcées par les nanotubes*, Matériaux.
- **Bronikowski M.** (2006), *CVD growth of carbon nanotube bundle arrays*, Carbon, vol. 44, pp. 2822-2832.
- **Bronikowski M.J.** et al. (2001), *Gas-phase production of carbon single-walled nanotubes from carbon monoxide via the HiPco process: A parametric study*, J. Vac. Sci. & Technol. A: Vac., Surf. & Films, vol. 19, pp. 1800-1805.
- **Bronikowski M.J.** et al. (2006), *Growth of carbon nanotube bundle arrays on silicon surfaces*, J. Vac. Sci. & Technol. A: Vac., Surf. & Films, vol. 24, pp.1318-1322.
- **Brukh R.** et Mitra S. (2006), *Mechanism of carbon nanotube growth by CVD*, Chem. Phys. Lett., vol. 424, pp. 126-132.
- **Cao A.** et al. (2001), *Aligned carbon nanotube growth under oxidative ambient*, J. Mat. Res., vol. 16, N°. 11, pp. 3107-3110.
- **Cao P.J.** (2006), *The effect of substrate morphology on the formation of large-scale well-aligned carbon nanotube film*, Mat. Chem. & Phys., vol. 97, pp. 182-187.
- **Casimirius S.** (2006), *Croissance localisée de nanotubes de carbone aux échelles micrométrique et nanométrique*, Thèse, Université Paul Sabatier de Toulouse, France.
- **Cassel A.M.** et al. (1999), *Large scale CVD synthesis of single-walled carbon nanotubes*, J. Phys. Chem. B., vol. 103, pp. 6484-6492.
- **Castignolles M.** (2004), *Etudes de la synthèse et de la structure par microscopie et spectroscopie électroniques de nanotubes de carbone purs et dopés à l'azote*, Thèse, Université Montpellier II, France.

# Références

- **Castle A.B.** et al. (2011), [\*Hydroxyl-functionalized and N-doped multiwalled carbon nanotubes decorated with silver nanoparticles preserve cellular function\*](#), ACS Nano, vol. 5, pp. 2458-2466.
- **Cele L.M.** et Coville N.J. (2009), [\*The negative effects of alcohols on carbon nanotube synthesis in a nebulised spray pyrolysis process\*](#), Carbon, vol. 47, issue 7, pp. 1824-1832.
- **Chadderton L.T.** et al. (1999), [\*Nanotube growth by surface diffusion\*](#), Phys. Lett. A., vol. 263, pp. 401-405.
- **Chaisitsak S.** et al. (2004), [\*Hot filament enhanced CVD synthesis of carbon nanotubes by using a carbon filament\*](#), Diamond & Rel. Mat., vol. 13, pp. 438-444.
- **Chaisitsak S.** et al. (2007), [\*Parametric study of atmospheric-pressure single-walled carbon nanotubes growth by ferrocene-ethanol mist CVD\*](#), Diamond & Rel. Mat., vol. 16, pp. 1958-1966.
- **Chakrabarti S.** et al. (2007), [\*Number of Walls Controlled Synthesis of Millimeter-Long Vertically Aligned Brushlike Carbon Nanotubes\*](#), J. Phys. Chem. C, vol. 111, pp. 1929-1934.
- **Chan L.H.** et al. (2004), [\*Resolution of the binding configuration in nitrogen-doped carbon nanotubes\*](#), Phys. Rev. B., vol. 70, pp. 125408.
- **Chancolon J.** et al. (2002), [\*Remplissage des nanotubes de carbone multi-parois avec des oxydes et des métaux\*](#), Matériaux.
- **Charlier J.C.** et Iijima S. (2001), [\*Growth mechanisms of carbon nanotubes\*](#), Topics App. Phys., vol. 80, pp. 55-81.
- **Chen H.** et al. (2010), [\*Controlled growth and modification of vertically-aligned carbon nanotubes for multifunctional applications\*](#), Mat. Sci. & Eng. R: Reports, vol. 70, issues. 3-6, pp. 63-91.
- **Chen M.** and al (2007), [\*Influence of CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> on the growth of carbon nanotubes by using thermal chemical vapor deposition\*](#), Thin Solid Films, vol. 516, pp. 277-283.
- **Chen P.** et al. (1997), [\*Growth of carbon nanotubes by catalytic decomposition of CH<sub>4</sub> or CO on a Ni-MgO catalyst\*](#), Carbon, vol. 35, pp. 1495-1501.
- **Chen X.H.** et al. (2007), [\*Novel aerosol method for aligned carbon nanotubes synthesis\*](#), Transactions of Nonferrous Met. Soci. China, vol. 17 (A02), pp. 667-670.
- **Chen Y** et al. (2005), [\*Growth direction control of aligned carbon nanotubes\*](#), Carbon, vol. 43, issue. 15, pp. 3183-3186.
- **Chen Y.** et al. (1999), [\*A solid-state process for formation of boron nitride nanotubes\*](#), App. Phys. Lett., vol. 74, pp. 2960-2962.
- **Chen Y.** et al. (1999), [\*Synthesis of boron nitride nanotubes at low temperatures using reactive ball milling\*](#), Chem. Phys. Lett., vol. 299, pp. 260-264.
- **Chen Y.** et al. (2002), [\*Large-quantity production of high-yield boron nitride nanotubes\*](#), J. Mat. Res., vol. 17, pp. 1896-1899.
- **Chen Y.** et al. (2003), [\*Carbon nanotubes formed in graphite after mechanical grinding and thermal annealing\*](#), App. Phys. A., vol. 76, pp. 633-636.
- **Chen Y.** et al. (2004), [\*The nucleation and growth of carbon nanotubes in a mechano-thermal process\*](#), Carbon, vol. 42, issues. 8-9, pp. 1543-1548.
- **Cheng H.M.** et al. (1998), [\*Large-scale and low-cost synthesis of single-walled carbon nanotubes by the catalytic pyrolysis of hydrocarbons\*](#), App. Phys. Lett., vol. 72, pp. 3282-3284.
- **Cheng J.** et al. (2006), [\*Carbon nanotube synthesis and parametric study using CaCO<sub>3</sub> nanocrystals as catalyst support by CVD\*](#), Mat. Chem. & Phys., vol. 95, pp. 5-11.
- **Cheng J.** et al. (2006), [\*Catalytic chemical vapor deposition synthesis of helical carbon nanotubes and triple helices carbon nanostructure\*](#), Mat. Chem. & Phys., vol. 95, pp. 12-15.
- **Cheung C.L.** et al. (2002), [\*Diameter-Controlled Synthesis of Carbon Nanotubes\*](#), J. Phys. Chem. B., vol. 106, pp. 2429-2433.
- **Chiang I.W.** et al. (2001), [\*Purification and Characterization of Single-Wall Carbon Nanotubes \(SWNTs\) Obtained from the Gas-Phase Decomposition of CO \(HiPco Process\)\*](#), J. Phys. Chem. B., vol. 105, pp 8297-8301.
- **Chiang I.W.** et al. (2001), [\*Purification and characterization of single-wall carbon nanotubes\*](#), J. Phys. Chem. B., vol. 105, pp. 1157-1161.
- **Chiashi S.** et al. (2004), [\*Cold wall CVD generation of single-walled carbon nanotubes and in situ Raman scattering measurements of the growth stage\*](#), Chem. Phys. Lett., vol. 386, pp. 89-94.
- **Chiashi S.** et al. (2005), [\*Temperature measurements of single-walled carbon nanotubes by Raman scattering\*](#), Therm. Sci. Eng., vol. 13, pp. 71-72.
- **Chiu C.C.** et al. (2006), [\*Growth of high-quality single-walled carbon nanotubes through the thermal chemical vapor deposition using co-sputtering Fe-Mo films as catalysts\*](#), Surf. & Coatings Technol., vol. 200, pp. 3199-3202.
- **Chizari K.** et al. (2010), [\*Tuning of nitrogen-doped carbon nanotubes as catalyst support for liquid-phase reaction\*](#), App. Catal. A: General, vol. 380, pp.72-80.

# Références

- **Chizari K.** et al. (2011), *Synthesis of nitrogen-doped carbon nanotubes : catalytic applications*, Thèse, Université de Strasbourg, France.
- **Choi H.C.** et al. (2004), *Experimental and theoretical studies on the structure of N-doped carbon nanotubes: Possibility of intercalated molecular N*, App. Phys. Lett., vol. 85, pp. 5742.
- **Choi H.C.** et al. (2005), *Distribution and structure of N atoms in multi-walled carbon nanotubes using variable-energy X-ray photoelectron spectroscopy*, J. Phys. Chem. B., vol. 109, pp. 4333-4340.
- **Choi Y.C.** et al. (2000), *Controlling the diameter, growth rate and density of vertically aligned carbon nanotubes synthesized by microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition*, App. Phys. Lett., vol. 76, pp. 2367.
- **Chris E.** et al. (2007), *Nitrogen and boron doping in carbon nanotubes : Chemistry of carbon nanotubes*, edited by V. A. Basiuk and E. V. Basiuk, American Scientific Publishers.
- **Christen H.M.** et al. (2004), *Rapid growth of long, vertically aligned carbon nanotubes through efficient catalyst optimization using metal film gradients*, Nano Lett., vol. 4, pp. 1939–1942.
- **Christensen D.** et al. (2003), *Room temperature local synthesis of carbon nanotubes*, Nanotechnol., vol. 2, pp. 581-584.
- **Chun K.Y.** et al. (2009), *Nitrogen doping effects on the structure behavior and the field emission performance of double-walled carbon nanotubes*, Carbon, vol. 47, pp. 169-177.
- **Ci L.** et al. (2001), *Carbon nanofibers and single-walled carbon nanotubes prepared by the floating catalyst method*, Carbon, vol. 39, issue. 3, pp. 329–335.
- **Colomer J.F.** et al. (1998), *Purification of multi-wall carbon nanotubes produced over supported catalysts*, Proceedings – Electrochem. Soci., vol. 98-8, pp. 830-842.
- **Colomer J.F.** et al. (1999), *Different purification methods of carbon nanotubes produced by catalytic synthesis*, Synthetic Metals, vo. 103, pp. 2482-2483.
- **Colomer J.F.** et al. (1999), *Synthesis of single wall carbon nanotubes by catalytic decomposition of hydrocarbons*, Chem Comm., vol. 14, pp. 1343.
- **Colomer J.F.** et al. (2000), *Large-scale synthesis of single-wall carbon nanotubes by catalytic chemical vapor deposition (CCVD) method*, Chem. Phys. Lett., vol. 317, pp. 83-89.
- **Corma A.** et al. (2005), *Catalytic activity of palladium supported on single wall carbon nanotubes compared to palladium supported on activated carbon Study of the Heck and Suzuki couplings*, Aerobic Alcohol Oxidation & Selective Hydrogenation, vol. 230, pp. 97-105.
- **Corrias M.** et al. (2003), *Carbon nanotubes produced by fluidized bed catalytic CVD: first approach of the process*, Chem. Eng. Sci., vol. 58, issue. 19, pp. 4475–4482.
- **Couteau E.** et al. (2003), *CVD synthesis of high-purity multi-walled carbon nanotubes using CaCO<sub>3</sub> catalyst support for large scale production*, Chem. Phys. Lett., vol. 378, pp. 9–17.
- **Cui H.** et al. (2000), *Deposition of aligned bamboo-like carbon nanotubes via microwave plasma enhanced chemical vapor deposition*, J. App. Phys., vol. 88, pp. 6072.
- **Cui H.** et al. (2003), *Growth behavior of carbon nanotubes on multilayered metal catalyst film in chemical vapor deposition*, Chem. Phys. Lett., vol. 374, pp. 222-228.
- **Cui S.** et al. (2003), *Characterization of multi-wall carbon nanotubes and influence of surfactant in the nanocomposite processing*, Carbon, vol. 41, pp. 797-809.
- **Cuong P.H.** et al. (2002), *Synthesis of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanowire in carbon nanotubes. A new use of the confinement effect*, Chem. Comm. 10.
- **Cuong P.H.** et al. (2006), *About the octopus-like growth mechanism of carbon nanofibers over graphite supported nickel catalyst*, J. Catal., vol. 240, N°. 2, pp. 194-202.
- **Cuong P.H.** et Ledoux M.J. (2006), *Carbon nanomaterials with controlled macroscopic shapes as new catalytic materials*, Topics in Catal., vol. 40, issues. 1-4, pp. 49-63.
- **Daenen M.** et al. (2003), *The Wondrous World of Carbon Nanotubes “a review of current carbon nanotube technologies*, Eindhoven University of Technology, (<http://students.chem.tue.nl/ifp03/>)
- **Dai H.** (2002), *Carbon nanotubes: opportunities and challenges*, Surf. Sci., vol. 500, pp. 218–241.
- **Dai H.** et al. (1996), *Single-wall nanotubes produced by metal-catalyzed disproportionation of carbon monoxide*, Chem. Phys. Lett., vol. 260, pp. 471-475.
- **Datsyuk V.** et al. (2008), *Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes*, Carbon, vol. 46, pp. 833-840.
- **De Volder M.F.L.** et al. (2010), *Self-similar organization of arrays of individual carbon nanotubes and carbon nanotube micropillars*, Microelectronic Engineering, vol. 87, pp. 1233–1238.
- **De volder M.F.L.** et al. (2013), *Carbon nanotubes: present and future commercial applications*, Sci., vol. 339, N°. 6119, pp. 535-539.
- **Delzeit L.** et al. (2001), *Multi-layered metal catalysts for controlling the density of single-walled carbon nanotube growth*, Chem. Phys. Lett., vol. 348, pp. 368–374.

# Références

- Dementev N. et al. (2009), *Purification of carbon nanotubes by dynamic oxidation in air*, J. Mat. Chem., vol. 19, pp. 7904-7908.
- Ding L. et al. (2006), *Direct preparation and patterning of iron oxide nanoparticles via microcontact printing on silicon wafers for the growth of single-walled carbon nanotubes*, Chem. Mat., vol. 18, pp. 4109-4114.
- Dragoman, M. et al. (2007), *Millimeter wave carbon nanotube gas sensor*, J. App. Phys., vol. 101, pp. 106103-1-106103-2.
- Dresselhaus M.S. (2001), *Synthesis, structure, properties, and applications series*, Topics in App. Phys., vol. 80, pp. 235.
- Dresselhaus M.S. et al. (1995), *Physics of carbon nanotubes*, Carbon, vol. 33, pp. 883-891.
- Dresselhaus M.S. et al. (1999), *Raman Scattering in Carbon Materials*, Analy. App. Raman Spectro., Chap. 9, pp. 367-434.
- Dresselhaus M.S. et al. (2005), *Raman spectroscopy of carbon nanotubes*, Phys. Rep., vol. 409, pp. 47-99.
- Dresselhaus M.S. et Eklund P.C. (2000), *Phonons in carbon nanotubes*, Adv. Phys., vol. 49, issue. 6, pp. 705-814.
- Dupuis A. (2005), *The catalyst in the CCVD of carbon nanotubes - a Review*, Progress in Mat. Sci., vol. 50, pp. 929-961.
- Einarsson E. (2006), *Production and applications of vertically aligned single-walled carbon nanotubes*, Therm. Sci. Eng., vol. 14, pp. 47-49.
- Einarsson E. et al. (2004), *A growth mechanism for vertically aligned single-walled carbon nanotubes*, Therm. Sci. Eng., vol. 12, pp. 77-78.
- Einarsson E. et al. (2008), *Growth dynamics of vertically aligned single-walled carbon nanotubes from in situ measurements*, Carbon, vol. 46, pp. 923-930.
- Einarsson E. et al. (2008), *Growth mechanism and internal structure of vertically aligned single-walled carbon nanotubes*, J. Nanosci. Nanotechnol., vol. 8, pp. 6093-6098.
- Einarsson. E. et al. (2007), *Revealing the small-bundle internal structure of vertically aligned single-walled carbon nanotube films*, J. Phys. Chem. C., vol. 111, pp. 17861-17864.
- Emmenegger C. (2002), *Nanostructures de carbone comme composants pour le stockage d'énergie dans les condensateurs électrochimiques à double couche (ECDL)*, Thèse, Université de Fribourg, Suisse.
- Emmenegger C. et al. (2003), *Synthesis of carbon nanotubes over Fe catalyst on aluminium and suggested growth mechanism*, Carbon, vol. 41, N° 3, pp. 539-547.
- Engel-Herbert R. et al. (2007), *CVD synthesis and purification of single-walled carbon nanotubes using silica-supported metal catalyst*, Mat. Lett., vol. 61, pp. 2589-2593.
- Enouz-vedrenne S. (2003), *Etude de nanotubes de carbone dopés à l'azote (CNx), par microscopie électronique en transmission haute résolution et spectroscopie de pertes d'énergie*, Mémoire, Université de Rennes 1, Stage de DEA matière et rayonnement et de Magistère matériaux, France.
- Enouz-vedrenne S. (2007), *Elaboration, analyses structurales et chimiques de nanotubes hétéro-atomiques de type C-N et C-B-N*, Thèse, Université Montpellier II, France.
- Eres G. et al. (2005), *Molecular beam-controlled nucleation and growth of vertically aligned single-wall carbon nanotube arrays*, J. Phys. Chem. B., vol. 109, 16684-16694.
- Ermakova M.A. et al. (2001), *Decomposition of methane over iron catalysts at the range of moderate temperatures: the influence of structure of the catalytic systems and the reaction conditions on the yield of carbon and morphology of carbon filaments*, J. Catal., vol. 201, pp. 183-197.
- Fan S. et al. (2000), *Carbon nanotube arrays on silicon substrates and their possible application*, Physica E., vol. 8, pp. 179-183.
- Farhat S. et al. (2001), *Diameter control of single-walled carbon nanotubes using argon-helium mixture gases*, J. Chem. Phys., vol. 115, pp. 6752-6759.
- Farhat S. et al. (2004), *Arc process parameters for SWCNT growth and production*, J. Nanosci. & Nanotech., vol. 4, pp 1-15.
- Ferrari A.C. et Robertson J. (2000), *Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon*, Phys. Rev. B. (Condensed Matter and Materials Physics), vol. 61, issue. 20, pp. 14095-14107.
- Fitz Gerald J.D. et al. (2003), *Nanotube growth during annealing of mechanically milled boron*, App. Phys. A., vol. 76, pp 107-110.
- Flahaut E. (1999), *Synthèse par voie catalytique et caractérisation de composites nanotubes de carbone - metal - oxyde. Poudres et matériaux denses*, Thèse, Université Paul Sabatier de Toulouse, France
- Flahaut E. et al. (1999), *Synthesis of single-walled carbon nanotubes using binary (Fe, Co, Ni) alloy nanoparticles prepared in situ by the reduction of oxide solid solutions*, Chem. Phys. Lett., vol. 300, pp. 236-242.
- Flahaut E. et al. (2000), *Synthesis of single-walled carbon nanotube-Co-MgO composite powders and extraction of the nanotubes*, J. Mat. Chem., vol. 10, pp. 249-252.

# Références

- **Flahaut E. et al. (2005)**, [\*Catalytic CVD synthesis of double and triple-walled carbon nanotubes by the control of the catalyst preparation\*](#), Carbon, vol. 43, pp. 375–383.
- **Fleurier R. et al. (2009)**, [\*Sorting and transmission electron microscopy analysis of single or double wall carbon nanotubes\*](#), Physica Status Solidi (b), vol. 246, issue. 11-12, pp. 2675–2678.
- **Florea I. et al. (2012)**, [\*3D Analysis of the morphology and spatial distribution of nitrogen in nitrogen-doped carbon nanotubes by energy-filtered transmission electron microscopy tomography\*](#), J. Am. Chem. Soc., vol. 134, pp. 9672–9680.
- **Fonseca A. et al. (1996)**, [\*Optimization of catalytic production and purification of buckytubes\*](#), J. Mol. Catal. A: Chem., vol. 107, pp. 159-168.
- **Fonseca A. et al. (1998)**, [\*Synthesis of single- and multi-wall carbon nanotubes over supported catalysts\*](#), App. Phys. A: Mat. Sci. & Processing, vol. A 67, pp. 11-22.
- **Fröhlich T. et al. (2004)**, [\*Insertion of C<sub>60</sub> into multi-wall carbon nanotubes: a synthesis of C<sub>60</sub>@MWCNT\*](#), Carbon, vol. 42, N°. 12-13, pp. 2759-2762.
- **Frost Ray L. et al. (2009)**, [\*Purity evaluation of carbon nanotube materials by thermogravimetric, TEM and SEM methods\*](#), J. Nanosci. & Nanotech., vol. 7, pp. 3477-3486.
- **Futaba D.N. et al. (2006)**, [\*84% Catalyst activity of water-assisted growth of single walled carbon nanotube forest characterization by a statistical and macroscopic approach\*](#), J. Phys. Chem. B., vol. 110, pp. 8035–8038.
- **Futaba D.N. et al. (2010)**, [\*Outer-specific surface area as a gauge for absolute purity of single-walled carbon nanotube forests\*](#), Carbon, vol. 48, p. 4542–4546.
- **Gangeri M. et al. (2009)**, [\*Fe and Pt carbon nanotubes for the electrocatalytic conversion of carbon dioxide to oxygenates\*](#), Catal. Today, vol. 143, pp. 57–63.
- **Gavillet J. (2001)**, [\*Etude par microscopie électronique en transmission de la nucléation et de la croissance des nanotubes de carbone monofeuillets\*](#), Thèse, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI, France.
- **Geohegan D.B. et al. (2003)**, [\*In situ Growth Rate Measurements and Length Control During Chemical Vapor Deposition of Vertically Aligned Multiwall Carbon Nanotubes\*](#), App. Phys. Lett., vol. 83, pp. 1851.
- **Glerup M. (2007)**, [\*Doping of Carbon Nanotubes\*](#), Chapter for inclusion in forthcoming book, “Doped Nanomaterials and Nanodevices”, Ed. Wei Chen.
- **Glerup M. et al. (2003)**, [\*Synthesis of highly nitrogen-doped multi-walled carbon nanotubes\*](#), Chem. Comm., pp. 2542-2543.
- **Glerup M. et al. (2004)**, [\*Synthesis of N-doped SWNT using the arc-discharge procedure\*](#), Chem. Phys. Lett., vol. 387, pp. 193-197.
- **Gohier A. (2007)**, [\*Cinétique de croissance de nanotubes de carbone mono-parois et multi-parois orientés par procédé plasma\*](#), Thèse, Université de Nantes, France.
- **Gohier A. et al. (2008)**, [\*Carbon nanotube growth mechanism switches from tip- to base-growth with decreasing catalyst particle size\*](#), Carbon, vol. 46, pp. 1331–1338.
- **Gommes C. et al. (2004)**, [\*Comparison of different methods for characterizing multi-walled carbon nanotubes\*](#), in Colloids and Surfaces A, Physicochemical & Engineering Aspects, vol. 241, pp. 155-164.
- **Gommes C. et al. (2004)**, [\*Influence of the operating conditions on the production rate of multi-walled carbon nanotubes in a CVD reactor\*](#), Carbon, vol. 42, pp. 1473–1482.
- **Gorelik O.P. et al. (2001)**, [\*Purification procedures for single-wall carbon nanotubes\*](#), NASA/CR-2000-208926.
- **Gregan E. et al. (2004)**, [\*Purification and isolation of SWNT\*](#), Carbon, vol. 42, pp. 1031-1035.
- **Guellati O. et al. (2012)**, [\*Influence of ethanol in the presence of H<sub>2</sub> on the catalytic growth of vertically aligned carbon nanotubes\*](#), App. Catal. A: General, vol. 423-424, pp. 7-14.
- **Gulino G. et al. (2005)**, [\*C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> as an active carbon source for a large scale synthesis of carbon nanotubes by chemical vapour deposition\*](#), App. Catal. A: General, vol. 279, pp. 89–97.
- **Gulino G. et al. (2005)**, [\*High yield Synthesis of Multi-Walled Carbon Nanotubes by Catalytic Decomposition of Ethane over Iron Supported on Alumina Catalyst\*](#), Catal. Today, vol. 102-103, pp. 23.
- **Guzmán V.R. et al. (2009)**, [\*High-yield growth of vertically aligned carbon nanotubes on a continuously moving substrate\*](#), Nanotechnol., vol. 20(40), pp. 405611.
- **Hafner J.H. et al. (1998)**, [\*Catalytic growth of single-wall carbon nanotubes from metal particles\*](#), Chem. Phys. Lett., vol. 296, pp. 195-202.
- **Hamada N. et al. (1992)**, [\*New one-dimensional conductors: graphitic microtubules\*](#), Phys. Rev. Lett., vol. 68, pp. 1579–1581.
- **Han S. et al. (2005)**, [\*Template-free directional growth of single-walled carbon nanotubes on A- and R-plane sapphire\*](#), J. Am. Chem. Soc., vol. 127, pp. 5294-5295.
- **Hao C. et al. (2010)**, [\*Controlled growth and modification of vertically-aligned carbon nanotubes for multifunctional applications\*](#), Mat. Sci. & Eng.: R: Reports, vol. 70, pp. 63–91.
- **Harris P.J.F. (2007)**, [\*Solid state growth mechanisms for carbon nanotubes\*](#), Carbon, vol. 45, pp. 229–239.

# Références

- **Hart A.J. (2006)**, [Chemical, mechanical, and thermal control of substrate-bound carbon nanotube growth](#), Thèse, Cambridge.
- **Hart A.J. et al. (2006)**, [Growth of conformal single-walled carbon nanotube films from Mo/Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> deposited by electron beam evaporation](#), Carbon, vol. 44, pp. 348–359.
- **Hart A.J. et Slocum A.H. (2006)**, [Rapid growth and flow-mediated nucleation of millimeter-scale aligned carbon nanotube structures from a thin-film catalyst](#), J. Phys. Chem. B., vol. 110 (16), pp. 8250-8257.
- **Harutyunyan A et al. (2005)**, [Liquid as a required catalyst phase for carbon single-walled nanotube growth](#), App. Phys. Lett., vol. 87, pp. 87-89.
- **Harutyunyan A.R. et al. (2002)**, [Purification of single-wall carbon nanotubes by selective microwave heating of catalyst particles](#), J. Phys. Chem. B., vol. 106, pp. 8671–8675.
- **Harutyunyan A.R. et al. (2009)**, [The catalyst for growing single-walled carbon nanotubes by catalytic chemical vapor deposition method](#), J. Nanosci. Nanotechnol., vol. 9, N° 4, pp. 2480-2495.
- **Hasegawa K. et Noda S. (2011)**, [Millimeter-tall single-walled carbon nanotubes rapidly grown with and without water](#), ACS Nano, vol. 5, pp. 975-84.
- **Hata K. et al. (2004)**, [Water-assisted highly efficient synthesis of impurity-free single-walled carbon nanotubes](#), Sci., vol. 306, pp. 1362-1364.
- **He C. et al. (2007)**, [Synthesis of binary and triple carbon nanotubes over Ni/Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst by chemical vapor deposition](#), Mat. Lett., vol. 61, pp. 4940–4943.
- **Height M.J. et al. (2004)**, [Flame synthesis of single-walled carbon nanotubes](#), Carbon, vol. 42, pp. 2295–2307.
- **Heise H.M. et al. (2011)**, [Characterization of carbon nanotube filters and other carbonaceous materials by Raman spectroscopy – II: study on dispersion and disorder parameters](#), J. Raman Spectrosc., vol. 42, pp. 294–302.
- **Henrich F. et al. (2005)**, [Raman spectroscopy of individual single-walled carbon nanotubes from various sources](#), J. Phys. Chem. B., vol. 109 (21), pp. 10567-10573.
- **Heresanu V. et al. (2008)**, [Nature of the catalyst particles in ccvd synthesis of multiwalled carbon nanotubes revealed by the cooling step study](#), J. Phys. Chem. C., vol. 112, pp. 7371-7378.
- **Hernadi A. et al. (1996)**, [Fe-catalyzed carbon nanotube formation](#), Carbon, vol. 34, N° 10, pp. 1249-1257.
- **Hernadi K. (1996)**, [Catalytic synthesis of carbon nanotubes using zeolite support](#), Zeolites, vol. 17, pp. 416–423.
- **Hernadi K. et al. (1996)**, [Catalytic synthesis and purification of carbon nanotubes](#), Synthetic Metals, vol. 77, pp. 31-34.
- **Hernadi K. et al. (1997)**, [Carbon nanotubes production over Co/silica catalysts](#), Catal. Lett., vol. 48, issues 3-4, pp 229-238.
- **Hernadi K. et al. (2000)**, [Production of nanotubes by the catalytic decomposition of different carbon-containing compounds](#), App. Catal A., vol. 199, pp. 245–255.
- **Hernadi K. et al. (2002)**, [On the role of catalyst, catalyst support and their interaction in synthesis of carbon nanotubes by CCVD](#), Mat. Chem. & Phys., vol. 77, pp. 536–541.
- **Herrera J.E. et al. (2004)**, [Loss of single-walled carbon nanotubes selectivity by disruption of the Co–Mo interaction in the catalyst](#), J. Catal., vol. 221, pp. 354-364.
- **Herrera J.E., (2001)**, [Relationship between the structure/composition of Co–Mo catalysts and their ability to produce single-walled carbon nanotubes by CO disproportion](#), J. Catal., vol. 204, pp. 129–145.
- **Hinkov I. et al. (2004)**, [Effect of the temperature on the carbon nanotubes diameter and bundle arrangement: Microscopic and macroscopic analysis](#), J. App. Phys., vol. 95, pp. 2029-2037.
- **Hinkov I. et al. (2005)**, [Influence of the gas pressure on single-wall carbon nanotubes formation](#), Carbon, vol. 43, pp. 2453-2462
- **Hiraoka T. et al. (2006)**, [Control on the diameter of single-walled carbon nanotubes by changing the pressure in floating catalyst CVD](#), Carbon, vol. 44, issue. 9, pp. 1853-1859.
- **Hofmann S. et al. (2005)**, [Effects of catalyst film thickness of plasma-enhanced carbon nanotube growth](#), J. App. Phys., vol. 98, pp. 034308-1 - 034308-8.
- **Homma Y. et al. (2003)**, [Role of transition metal catalysts in single-walled carbon nanotube growth in chemical vapor deposition](#), J. Phys. Chem. B., vol. 107, pp.12161-12164.
- **Hongo H. et al. (2002)**, [Chemical vapor deposition of single-wall carbon nanotubes on iron-film-coated sapphire substrates](#), Chem. Phys. Lett., vol. 361, pp. 349–354.
- **Horvath Z.E. et al. (2006)**, [Inexpensive, upscalable nanotube growth methods](#), Current App. Phys., vol. 6, pp. 135-140.
- **Horvath Z.E. et al. (2006)**, [Upscalable nanotube growth methods](#), Current. App. Phys., vol. 6, pp. 135–140.
- **Hou B. et al. (2011)**, [Decomposition of ethanol and dimethyl ether during chemical vapor deposition synthesis of single-walled carbon nanotubes](#), Jpn. J. App. Phys., vol. 50, N° 6, pp. 4.

# Références

- Hou et al. (2001), *Purification of single-walled carbon nanotubes synthesized by the hydrogen arc-discharge method*, J. Mater. Res., vol. 16, No. 9, pp. 2526-2529.
- Hsin Y.L. (2001), *Production and in-situ metal filling of carbon nanotubes in water*, Adv. Mater., vol. 13, pp. 830-833.
- Hu M.H. et al. (2004), *Morphology and chemical state of Co-Mo catalysts for growth of single-walled carbon nanotubes vertically aligned on quartz substrates*, J. Catal., vol. 225, pp. 230-239.
- Hu P.A. et al. (2003), *Synthesis of single-walled carbon nanotubes using MgO as a catalyst support*, Synthetic Metals, vol. 135-136, pp. 833-834.
- Hu W. et al. (2001), *Growth of well-aligned carbon nanotube arrays on silicon substrates using porous alumina film as a nanotemplate*, App. Phys. Lett., vol. 79, pp. 3083-3085.
- Huang J.Y. (1999), *HRTEM and EELS studies of defects structure and amorphous-like graphite induced by ball-milling*, Acta Materialia, vol.47, issue. 6, pp. 1801-1808.
- Huang L. et al. (2004), *Long and oriented single-walled carbon nanotubes grown by ethanol chemical vapor deposition*, J. Phys. Chem. B., vol. 108, pp. 16451-16456.
- Huang S. et al. (2003), *Oriented long single walled carbon nanotubes on substrates from floating catalysts*, J. Phys. Chem. B, vol. 107, pp. 13251-13254.
- Huang Z.P. et al. (2002), *Effect of nickel, iron and cobalt on growth of aligned carbon nanotubes*, App. Phys. A., vol. 74, pp. 387-391.
- Iijima S. (1991), *Helical Microtubules of Graphitic Carbon*, Nat., vol. 354, pp. 56-58.
- Iijima S. (2002), *Carbon nanotubes: past, present and future*, Phys. B., vol. 323, pp. 1-5.
- Iijima S. et Ichihashi T. (1993), *Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter*, Nat., vol. 363, pp. 603-605.
- Imamoto K. et al. (2007), *Directional control of single-walled carbon nanotubes on surface-engineered sapphire*, Microproc & Nanotechnol., pp. 456 - 457.
- Inagaki M. et al. (2004), *Nanocarbons—recent research in Japan*, Carbon, vol. 42, issues. 8-9, pp. 1401-1417.
- Inoue S. et al. (2006), *Growth Mechanism and Selective Synthesis of SWNTs*, European Nano Systems Workshop - ENS 2006, Paris : France.
- Ishigami N. et al. (2008), *Crystal Plane Dependent Growth of Aligned Single-Walled Carbon Nanotubes on Sapphire*, J. Am. Chem. Soc., vol. 130, pp. 9918-9924.
- Ismach A. et al. (2004), *Atomic-step-templated formation of single wall carbon nanotube patterns*, Angew. Chem. Int. Ed., vol. 43, pp. 6140-6143.
- Itkis M.E. et al. (2003), *Purity evaluation of as-prepared single-walled carbon nanotube soot by use of solution-phase near-IR spectroscopy*, Nano Lett., vol. 3, pp. 309-314.
- Ivanov V. et al. (1994), *The study of carbon nanotubules produced by catalytic method*, Chem. Phys. Lett., vol. 223, pp. 329-335.
- Iyuke S.E. et al. (2009), *Process synthesis and optimization for the production of carbon nanostructures*, Nanotech., vol. 20, pp. 375602.
- Ižák. T. et al. (2008), *Analysis of catalytic growth of carbon nanotubes by ACCVD method*, J. Phys.: Conf. Ser. 100.
- Jang J.W. et al. (2004), *Structural study of nitrogen-doping effects in bamboo-shaped multi-walled carbon nanotubes*, App. Phys. Lett., vol. 84, pp. 2877-2879.
- Janowska I. et al. (2006), *Assemblage de nanotubes de carbone sous forme de papier buvard pour l'utilisation comme catalyseur dans la réaction d'oxydation sélective de l'H<sub>2</sub>S en soufre*, Matériaux – Dijon, France.
- Janowska I. et al. (2007), *Structured silica reactor with aligned carbon nanotubes as catalyst support for liquid-phase reaction*, J. Mol. Catal. A: Chem., vol. 267, pp. 92-97.
- Janowska I. et al. (2009), *Macronized aligned carbon nanotubes for use as catalyst support and ceramic nanoporous membrane template*, Catal. Today, vol. 145, pp. 76-84.
- Jayatissa A.H. et Guo K., (2009), *Synthesis of carbon nanotubes at low temperature by filament assisted atmospheric CVD and their field emission characteristics*, Vac., vol. 83, pp. 853-856.
- Jeong S. et Oshiyama A. (2011), *Selective alignment of carbon nanotubes on sapphire surfaces: bond formation between nanotubes and substrates*, Phys. Rev. Lett., vol. 107, pp. 065501-065505.
- Jeong S.H. et al. (2001), *Template-based carbon nanotubes and their application to a field emitter*, App. Phys. Lett., vol. 78, pp. 2052.
- Jorio A. et al. (2006), *The Kataura plot over broad energy and diameter ranges*, Physica Status Solidi (b), vol. 243, pp. 3117-3121.
- Jorio A. et al. (2008), *Potential applications of carbon nanotubes*, Topics app. Phys., vol. 111, pp. 13-62.
- Juang Z. et al. (2004), *On the kinetics of carbon nanotube growth by thermal CVD method*, Diamond & Rel. Mat., vol. 13, pp. 2140-2146.

# Références

- **Jung M.** et al. (2001), *Effect of NH<sub>3</sub> environmental gas on the growth of aligned carbon nanotube in catalytically pyrolyzing C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>*, Thin Solid Films, vol. 398-399, pp. 150–155.
- **Jung Y.J.** et al. (2003), *Mechanism of selective growth of carbon nanotubes on SiO<sub>2</sub>/Si patterns*, Nano Lett., vol. 3, pp. 561–564.
- **Kajiwara K.** et al. (2009), *Chirality-selective synthesis of carbon nanotubes by catalytic-chemical vapor deposition using quasicrystal alloys as catalysts*, Crystalline Materials, vol. 224, ICQ10 Proceed. Part II, pp. 5-8.
- **Kakehi K.** et al. (2006), *Supported Ni catalysts from nominal monolayer grow single-walled carbon nanotubes*, Chem. Phys. Lett., vol. 428, pp. 381-385.
- **Kakehi K.** et al. (2008), *Individuals, grasses, and forests of single- and multi-walled carbon nanotubes grown by supported Co catalysts of different nominal thicknesses*, App. Surf. Sci., vol. 254, issue. 21, pp. 6710-6714.
- **Kamalakaran R.** et al. (2000), *Synthesis of thick and crystalline nanotube arrays by spray pyrolysis*, App. Phys. Lett., vol. 77, pp. 3385.
- **Kaneko A.** et al. (2012), *Comparative study of catalytic activity of iron and cobalt for growing carbon nanotubes on alumina and silicon oxide*, J. Phys. Chem. C., vol. 116 (49), pp 26060–26065.
- **Kang S.G.** et al. (2008), *Catalytic growth of single-and double-walled carbon nanotubes from Fe-Mo nanoparticles supported on MgO*, J. Alloys & Compounds, vol. 449, pp. 269-273.
- **Kanzow H.** et Ding A. (1999), *Formation mechanism of single-wall carbon nanotubes on liquid-metal particles*, Phys. Rev. B., vol. 60, pp. 11180.
- **Kataura H.** et al. (1999), *Optical properties of single-wall carbon nanotubes*, Synthetic Metals, vol. 103, pp. 2555–2558.
- **Kataura H.** et al. (2000), *Diameter control of single-walled carbon nanotubes*, Carbon, vol. 38, pp. 1691–1697.
- **Kathyayini H.** et al. (2004), *Catalytic activity of Fe, Co and Fe/Co supported on Ca and Mg oxides, hydroxides and carbonates in the synthesis of carbon nanotubes*, J. Mol. Catal. A: Chem., vol. 223, pp. 129–136.
- **Kauffman D.R.** et Star A. (2010), *Graphene versus carbon nanotubes for chemical sensor and fuel cell applications*, Analyst, vol. 135, pp.2790-2797.
- **Kawasaki S.** et al. (2006), *Single-walled carbon nanotubes grown on natural minerals*, Carbon, vol. 44, pp. 2139–2141.
- **Kemmochi Y.** et al. (2005), *Preparation of catalytic nanoparticles in mesoporous silica film for oriented growth of single-walled carbon nanotubes*, Trans. Mater. Res. Soc. Jpn., vol. 30, pp. 341-344.
- **Khatri I.** et al. (2009), *Synthesis of single walled carbon nanotubes by ultrasonic spray pyrolysis method*, Diamond & Rel. Mat., vol. 18, pp. 319-323.
- **Khatri I.** et al. (2010), *Synthesis and characterization of carbon nanotubes via ultrasonic spray pyrolysis method on zeolite*, Thin Solid Films, vol. 518, pp. 6756–6760.
- **Khavarian M.** et al. (2009), *The negative effects of alcohols on carbon nanotube synthesis in a nebulised spray pyrolysis process*, Carbon, vol. 47, pp. 1824-1832.
- **Khavarian M.** et al. (2011), *Effect of different parameters on the morphology of carbon nanotubes structures grown by floating catalyst method*, J. App. Sci, vol. 11, issue. 13, pp. 2382-2387.
- **Kichambare P.D.** et al. (2002), *Thin film metallic catalyst coatings for the growth of multi walled carbon nanotubes by pyrolysis of xylene*, Carbon, vol. 40, pp. 1903–1909.
- **Kim J.H.** et al. (2010), *The effects of pre-annealing in either H<sub>2</sub> or He on the formation of Fe nanoparticles for growing spin-capable carbon nanotube forests*, Carbon, vol. 48, pp. 4301–4308.
- **Kim K.S.** et al. (2004), *Band gap engineering of a carbon nanotube by hydrogen functionalization*, Current App. Phys., vol. 4, pp. 559-562.
- **Kim S.** et al. (2007), *Polysulfone and functionalized carbon nanotube mixed matrix membranes for gas separation: Theory and experiment*, J. Membrane Sci., vol. 294, pp. 147-158.
- **Kim T.Y.** et al. (2003), *Carbon nanotube growth enhanced by nitrogen incorporation*, Chem. Phys. Lett., vol. 372, pp. 603–607.
- **Kim U.J.** et al. (2005), *Infrared-active vibrational modes of single-walled carbon nanotubes*, Phys. Rev. Lett., vol. 95, pp. 157402 (4p).
- **Kim U.J.** et al. (2005), *Raman and IR spectroscopy of chemically processed single-walled carbon nanotubes*, J. Am. Chem. Soc., vol. 127, pp. 15437–15445.
- **Kishi N.** et al. (2009), *Synthesis of single- and double-wall carbon nanotubes by gas flow-modified catalyst-supported chemical vapor deposition*, IEICE Transactions 92-C (12), pp. 1483-1486.
- **Kishimoto, Y.** et Hata, K. (2008), *Behaviors of single CO<sub>2</sub> molecule on pentagon at carbon nanotube tip observed by field emission microscopy*, Surf. & Interf. Analy., vol. 40, issue. 13, pp. 1669-1672.
- **Kleckley S.** et al. (2003), *Fabrication of multilayered nanotube probe tips*, Carbon, vol. 41, pp. 833-836.
- **Klinke C.** et al. (2001), *Comparative study of the catalytic growth of patterned carbon nanotube films*, Surf Sci., vol. 492, pp. 195–201.

# Références

- Koch C. C. (2003), *Top-Down synthesis of nanostructured materials: mechanical and thermal processing methods*, Rev. Adv. Mater. Sci., pp. 91-99.
- Kock A.J.H.M. et al. (1985), *The formation of filamentous carbon on iron and nickel catalysts*, J. Catal., vol. 96, pp. 468–480.
- Kohno M. et al. (2004), *Growth of single-walled carbon nanotubes from size-selected catalytic metal particles*, App. Phys. A., vol. 79, pp. 787-790.
- Komarov F.F. et al. (2004), *Carbon Nanotubes : Present and Future*, Phys. & Chem. Sol. Stat., vol. 5, pp. 411-429.
- Kondo D. et al. (2008), *Selective growth of vertically aligned double- and single-walled carbon nanotubes on a substrate at 590°C*, Nanotechnol., vol. 29, pp. 435601.
- Kong J. et al. (1998), *Chemical vapor deposition of methane for single-walled carbon nanotubes*, Chem. Phys. Lett., vol. 92, pp. 567–74.
- Konya Z. et al. (2001), *XPS characterization of catalysts during production of multiwalled carbon nanotubes*, Phys. Chem. Chem Phys., vol. 3, pp. 155–158.
- Krashennnikov A.V. et al. (2004), *Adsorption and migration of carbon adatoms on zigzag carbon nanotubes*, Carbon, vol. 42, pp. 1021-1025.
- Kratschmer W. et al. (1990), *Solid C<sub>60</sub>: a new form of carbon*, Nat., vol. 347, pp. 354-358.
- Kroto H.W. et al. (1985), *C<sub>60</sub>: buckminster fullerene*, Nat., vol. 318, pp. 162–163.
- Krzysztof K.K. (2010), *Carbon nanotubes with catalyst controlled chiral angle*, Chem. Mater., vol. 22, pp. 4904–4911.
- Kuhlmann U. et al. (1998), *Infrared active phonons in single-walled carbon nanotubes*, Chem. Phys. Lett., vol. 294, pp. 237–240.
- Kuhlmann U. et al. (1999), *Infrared reflectance of single-walled carbon nanotubes*, Synthetic Metals, vol. 103, pp. 2506-2507.
- Kukovec A. et al. (2000), *Catalytic synthesis of carbon nanotubes over Co, Fe and Ni containing conventional and sol-gel silica-aluminas*, Phys. Chem. Chem Phys., vol. 2, pp. 3071-3076.
- Kukovec A. et al. (2005), *Optimization of CCVD synthesis conditions for single-wall carbon nanotubes by statistical design of experiments (DoE)*, Carbon, vol. 43, pp. 2842–2849.
- Kukovitsky E.F. et al. (2002), *Correlation between metal catalyst particle size and carbon nanotube growth*, Chem. Phys. Lett., vol. 355, pp. 497–503.
- Kumar M. et Ando Y. (2010), *Chemical vapor deposition of carbon nanotubes : a review on growth mechanism and mass production*, J. Nanosci. & Nanotechnol., vol. 10, pp. 3739–3758.
- Kun Wang et al. (2011), *Catalytic synthesis of a high aspect ratio carbon nanotubes bridging carbon felt composite with improved electrical conductivity and effective surface area*, App. Catal. A: General, vol. 392, pp. 238-247.
- Kundu S. (2009), *Surface modifications of carbon nanotubes and their application in electro-catalysis*, Thèse, Ruhr University, Bochum.
- Kuwana K. et al. (2005), *Catalyst deactivation in CVD synthesis of carbon nanotubes*, Carbon, vol. 43, pp. 253–260.
- Kuznetsova A. et al. (2000), *Formation mechanism of fullerene peapods and coaxial tubes: a path to large scale synthesis*, Chem. Phys. Lett., vol. 321, pp. 169-174
- Lakoubovskii K. (2009), *Techniques of aligning carbon nanotubes*, Central Europ. J. of Phys., vol. 7, pp. 645-653.
- Lambert J.M. et al. (1995), *Synthesis of single and multi-shell carbon nanotubes*, Synthetic Metals, vol. 70, pp. 1475–1476.
- Lamura G. et al. (2007), *High-crystalline single- and double-walled carbon nanotube mats grown by chemical vapor deposition*, J. Phys. Chem. C., vol. 111, pp. 15154–15159.
- Landi B.J. et al. (2005), *Single wall carbon nanotube-polymer solar cells*, Prog. Photovolt: Res. App., vol.13, pp. 1-8.
- Landi B.J. et al. (2005), *Thermal oxidation profiling of single-walled carbon nanotubes*, Chem. Mat., vol. 17, pp. 6819–6834.
- Landois P. (2008), *Synthèse, fonctionnalisation et impact sur l'environnement de nanotubes de carbone*, Thèse Université de Toulouse, France.
- Laurent C. et al. (2002), *Synthèse de nanotubes de carbone mono-parois par CVD*, Matériaux.
- Ledoux M.J. et al. (2005), *Carbon nanostructures with macroscopic shaping for catalytic applications*, Catal. Today, vol. 102–103, pp. 2–14.
- Lee C. et Baik S. (2010), *Vertically-aligned carbon nano-tube membrane filters with superhydrophobicity and superoleophilicity*, Carbon, vol. 48, issue. 8, pp. 2192–2197.
- Lee C.J. et al. (1999), *Synthesis of aligned carbon nanotubes using thermal chemical vapor deposition*, Chem. Phys. Lett., vol. 312, pp. 461–468.

# Références

- Lee C.J. et al. (2000), [\*Low-temperature growth of carbon nanotubes by thermal chemical vapor deposition using Pd, Cr and Pt as co-catalyst\*](#), Chem. Phys. Lett., vol. 327, pp. 277–83.
- Lee C.J. et al. (2001), [\*Growth of vertically aligned bamboo-shaped carbon nanotubes\*](#), J. Kor. Phys. Soc., vol. 39, pp. S59-S62.
- Lee D.H. et al. (2009), [\*Highly efficient vertical growth of wall-number-selected, N-doped carbon nanotube arrays\*](#), Nano Lett., vol. 9, pp. 1427–1432.
- Lee D.H. et al. (2010), [\*Versatile carbon hybrid films composed of vertical carbon nanotubes grown on mechanically compliant graphene films\*](#), Adv. Mat., vol. 11, pp. 1247-52.
- Lee T.Y. et al., (2003), [\*Comparison of source gases and catalyst metals for growth of carbon nanotube\*](#), Surf. Coat. Technol., vol. 169-170, pp. 348-352.
- Lee Y. et al. (2003), [\*Growth of vertically aligned nitrogen-doped carbon nanotubes: Control of the nitrogen content over the temperature range 900–1100°C\*](#), J. Phys. Chem. B., vol. 107, pp. 12958–12963.
- Lehman J.H. et al. (2011), [\*Evaluating the characteristics of multiwall carbon nanotubes\*](#), Carbon, vol. 49, pp. 2581-2602.
- Leonhardt A. et al. (2003), [\*Synthesis and properties of filled carbon nanotubes\*](#), Diamond & Rel. Mat., vol. 12, issues. 3–7, pp. 790–793.
- Li F. et al. (2004), [\*Characterization of single-wall carbon nanotubes by N<sub>2</sub> adsorption\*](#), Carbon, vol. 42, issues. 12–13, pp. 2375–2383.
- Li F. et al. (2004), [\*Characterization of single-wall carbon nanotubes by N<sub>2</sub> adsorption\*](#), Carbon, vol. 42, pp. 2375–2383.
- Li J. et al. (2004), [\*Experimental and numerical studies of ethanol decomposition reactions\*](#), J. Phys. Chem. A., vol. 108, pp. 7671–7680.
- Li Q.W. et al. (2002), [\*A scalable CVD synthesis of high-purity single-walled carbon nanotubes with porous MgO as support material\*](#), J. Mat. Chem., vol. 12, pp. 1179–1183.
- Li Q.W. et al. (2006), [\*Sustained growth of ultralong carbon nanotube arrays for fiber spinning\*](#), Adv. Mat., vol. 18, pp. 3160–3163.
- Li W.Z. et al. (2001), [\*Effect of gas pressure on the growth and structure of carbon nanotubes by chemical vapor deposition\*](#), App. Phys. A., vol. 73, pp. 259-264.
- Li W.Z. et al. (2002), [\*Effect of temperature on growth and structure of carbon nanotubes by chemical vapor deposition\*](#), App. Phys. A., vol. 74, pp. 397-402
- Li W.Z. et al. (2003), [\*Clean double-walled carbon nanotubes synthesized by CVD\*](#), Chem. Phys. Lett., vol. 368, pp. 299–306.
- Li X. et al. (2005), [\*Bottom-up growth of carbon nanotube multilayers: unprecedented growth\*](#), Nano Lett., vol. 10, pp. 1997-2000.
- Li Y. et al. (2001), [\*Growth of single-walled carbon nanotubes from discrete catalytic nanoparticles of various sizes\*](#), J. Phys. Chem. B., vol. 105, pp. 11424–11431.
- Li Y. et al. (2004), [\*Direct spinning of carbon nanotube fibers from chemical vapor deposition synthesis\*](#), Sci., vol. 304, No. 5668, pp. 276-278.
- Li Y.L. et al. (2007), [\*Synthesis of high purity single-walled carbon nanotubes from ethanol by catalytic gas flow CVD reactions\*](#), Nanotechnol., vol. 18, pp. 225604 (6p).
- Li Z. et al. (2011), [\*Ethanol flame synthesis of highly transparent carbon thin Films\*](#), Carbon, vol. 49, pp. 237–241.
- Li Z. et al. (2007), [\*Influence of impurities on the x-ray photoelectron spectroscopy and Raman spectra of single-wall carbon nanotubes\*](#), J. Chem. Phys., vol. 127, pp. 154713 (7p).
- Li. Y.L. et al. (2007), [\*Synthesis of high purity single-walled carbon nanotubes from ethanol by catalytic gas flow CVD reactions\*](#), Nanotechnol., vol. 18, pp. 225604.
- Liang E.J. et al. (2004), [\*Synthesis and correlation study on the morphology and Raman spectra of CN<sub>x</sub> nanotubes by thermal decomposition of ferrocene/ethylenediamine\*](#), Diamond & Rel. Mat., vol. 13, issue. 1, pp. 69-73.
- Liao X.Z. et al. (2003), [\*Effect of catalyst composition on carbon nanotube growth\*](#), App. Phys. Lett., vol. 82, pp. 2694.
- Lima A.M. et al. (2009), [\*Purity evaluation and influence of carbon nanotube on carbon nanotube/graphite thermal stability\*](#), J. Therm. Analy. & Calorim., vol. 97, pp. 257.
- Lin C.H. et al. (2003), [\*The role of nitrogen in carbon nanotube formation\*](#), Diamond & Rel. Mat., vol. 12, issues. 10–11, pp. 1851–1857.
- Liu B. et al. (2009), [\*Metal-catalyst-free growth of single-walled carbon nanotubes\*](#), J. Am. Chem. Soc., vol. 131, pp. 2082–2083.
- Liu B. et al. (2009), [\*Metal-catalyst-free growth of single-walled carbon nanotubes\*](#), J. Am. Chem. Soc., vol. 131, pp. 2082-2083.

# Références

- Liu B.C. et al. (2004), *Single-walled carbon nanotubes produced by catalytic chemical vapor deposition of acetylene over Fe–Mo/MgO catalyst*, Chem. Phys. Lett., vol. 383, pp. 104–108.
- Liu B.C. et al. (2005), *Catalytic CVD synthesis of double-walled carbon nanotubes with a narrow distribution of diameters over Fe–Co/MgO catalyst*, Chem. Phys. Lett., vol. 407, pp. 232–235.
- Liu C. et al. (2005), *Carbon nanotubes for clean energy applications*, J. Phys. D: Appl. Phys., vol. 38, pp. R231–R252.
- Liu H. et al. (2008), *Aligned multi-walled carbon nanotubes on different substrates by floating catalyst chemical vapor deposition: Critical effects of buffer layer*, Surf. & Coat. Technol., vol. 202, pp. 4114–4120.
- Liu H. et al. (2008), *Growth of single-walled carbon nanotubes from ceramic particles by alcohol chemical vapor deposition*, App. Phys. Express, vol. 1, pp. 014001-1 - 014001-3.
- Liu H. et al. (2010), *Structural and morphological control of aligned nitrogen doped carbon nanotubes*, Carbon, vol. 48, pp. 1498–1507.
- Liu J. et al. (2005), *Temperature and flow rate of NH<sub>3</sub> effects on nitrogen content and doping environments of carbon nanotubes grown by injection CVD method*, J. Phys. Chem. B., vol. 109, pp. 15769–15774.
- Liu K. et al. (2007), *Effect of carbon deposits on the reactor wall during the growth of multi-walled carbon nanotube arrays*, Carbon, vol. 45, pp. 2379–2387.
- Liu M.H. et al. (2005), *Chemical modification of single-walled carbon nanotubes with peroxytrifluoroacetic acid*, Carbon, vol. 43, issue. 7, pp. 1470–1478.
- Liu Q.X. et al. (2006), *New technique of synthesizing single-walled carbon nanotubes from ethanol using fluidized-bed over Fe–Mo/MgO catalyst*, Spectrochimica Acta Part A, vol. 64, pp. 296–300.
- Liu X.Y. et al. (2002), Full. Nanot. Carb. Nanostruct., vol. 10, pp. 339–352.
- Liu Y. et al. (2010), *High surface-to-volume hybrid platelet reactor filled with catalytically grown vertically aligned carbon nanotubes*, Catal. Today, vol. 150, pp. 133–139.
- Liu Y. et al. (2012), *Macroscopic shaping of carbon nanotubes with high specific surface area and full accessibility*, Mat. Lett., vol. 79, pp. 128–131.
- Liu Y.Q. et al. (2005), *A study of the electrical properties of carbon nanotube-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> composites: Effect of the surface treatment of the carbon nanotubes*, Carbon, vol. 43, issue. 1, pp. 47–52.
- Lixin Dong et al. (2003), *Nanotube devices fabricated in a nano laboratory*, Robotics and Automation, pp. 33624–3629.
- Loiseau A. et al. (2003), *Nucleation and growth of SWNT : TEM studies of the role of the catalyst*, C. R. Phys., vol. 4, pp. 975–991.
- Lordi V. et al. (2001), *Method for Supporting Platinum on Single-Walled Carbon Nanotubes for a Selective Hydrogenation Catalyst*, Chem. Mat., vol. 13, pp. 733–737.
- Louis B. et al. (2005), *High yield synthesis of multi-walled carbon nanotubes by catalytic decomposition of ethane over iron supported on alumina catalyst*, Catal. Today, vol. 102–103, pp. 23–28.
- Louis B. et al. (2007), *Carbon nanofibers grown over graphite supported Ni catalyst: relationship between octopus-like growth mechanism and macro-shaping*, Topics in Catal. 07, vol. 45(1), pp. 75–80.
- Luo Z. et al. (2010), *Size-selective nanoparticle growth on few-layer graphene films*, Nano Lett., vol. 10, pp. 777–781.
- Lupo F. et al. (2005), *Pyrolytic synthesis of long strands of large diameter single-walled carbon nanotubes at atmospheric pressure in the absence of sulphur and hydrogen*, Chem. Phys. Lett., vol. 410, pp. 384–390.
- Lynch J. (2001), *Analyse physico-chimique des catalyseurs industriels: manuel pratique de caractérisation*, Editions technip, ISBN : 2-7108-0750-5, Paris.
- Lyu S.C. et al. (2003), *Synthesis and characterization of high-quality double-walled carbon nanotubes by catalytic decomposition of alcohol*, Chem. Comm., pp.1404–1405.
- Ma X. et al. (1999), *Polymerized carbon nanobells and their field-emission properties*, App. Phys. Lett., vol. 77, pp. 3105 (3p).
- Mabena L.F. et al. (2011), *Nitrogen-doped carbon nanotubes as a metal catalyst support*, App. Nanosci., vol. 1, pp. 67–77.
- Maghrebi M. et al. (2010), *The effects of carrier gas and liquid feed flow rates on longitudinal patterns of CNT growth*, Mat. Chem. & Phys., vol. 124, pp. 1139–1145.
- Maghsoodi S. et al. (2010), *A novel carbon nanotubes synthesis continuous process using iron floating catalyst on MgO particles for CVD of methane in a fluidized bed reactor*, App. Surf. Sci., vol. 256, pp. 2769–2774.
- Mahanandia P. et al. (2008), *A one-step technique to prepare aligned arrays of carbon nanotubes*, Nanotechnol., vol. 19, pp. 155602.
- Mahanandia P. et al. (2009), *Preparation temperature effect on the synthesis of various carbon nanostructures*, Mat. Sci. & Eng. B., vol. 164, pp. 140–150.
- Maiyalagan T. et al. (2005), *Template synthesis and characterization of well-aligned nitrogen containing carbon nanotubes*, Mat. Chem. & Phys., vol. 93, pp.291–295.

# Références

- **Maldonado S. et al. (2006)**, *Structure, composition, and chemical reactivity of carbon nanotubes by selective nitrogen doping*, Carbon, vol. 44, pp. 1429–1437.
- **Mamalis A.G. et al. (2004)**, *Nanotechnology and nanostructured materials: Trends in carbon nanotubes*, Precis. Eng., vol. 28, pp. 16–30.
- **Maniwa Y. et al. (2001)**, *Thermal expansion of single-walled carbon nanotube (SWNT) bundles: X-ray diffraction studies*, Phys. Rev. B (Condensed Matter and Materials Physics), vol. 64, issue. 24, pp. 241402.1-241402.3.
- **Manohara H.M. et al. (2005)**, *High-current-density field emitters based on arrays of carbon nanotube bundles*, J. Vac. Sci. & Tech. B: Microelectronics & Nanometer Structures, vol. 23, pp. 157 – 161.
- **Maret M. et al. (2007)**, *Oriented growth of single-walled carbon nanotubes on a MgO (001) surface*, Carbon, vol. 45, pp. 180–187.
- **Maret M. et al. (2010)**, *Horizontal single-walled carbon nanotubes on MgO (110) and MgO (001) substrates*, Chem. Phys. Lett., vol. 495, pp. 96–101.
- **Maruyama S. (2005)**, *Growth process of vertically aligned Single-Walled Carbon Nanotubes*, Chem. Phys. Lett., vol.403, pp. 320-323.
- **Maruyama S. et al. (2002)**, *Low-temperature synthesis of high-purity single-walled carbon nanotubes from alcohol*, Chem. Phys. Lett., vol. 360, pp. 229-234.
- **Maruyama S. et al. (2003)**, *Optical characterization of single-walled carbon nanotubes synthesized by catalytic decomposition of alcohol*, New J. Phys., vol. 5, pp. 149.1-149.12.
- **Mathur A. et al. (2009)**, *Electrical and Raman spectroscopic studies of vertically aligned multi-walled carbon nanotubes*, J. Nanosci. & Nanotechnol., vol. 9, pp. 4392–4396.
- **Mauron PH. et al. (2002)**, *Synthesis of oriented nanotube films by chemical vapor deposition*, Carbon, vol. 40, pp. 1339–1344.
- **McGuire K. et al. (2005)**, *Synthesis and Raman characterization of boron-doped single-walled carbon nanotubes*, Carbon, vol. 43, N° 2, pp. 219-227.
- **Mendoza D. et al. (2006)**, *Carbon nanotubes produced from hexane and ethanol*, Rev. Mex. Fis. vol. 52, pp. 1-5.
- **Merel P. et al. (2010)**, *Infrared sensors based on multi-wall carbon nanotube films*, Comptes Rendus Physique, vol. 11, issues. 5–6, pp. 375–380.
- **Meshot E.R. et Hart A.J. (2008)**, *Abrupt self-termination of vertically aligned carbon nanotube growth*, App. Phys. Lett., vol. 92, pp. 113107 (3p).
- **Mi W. et al. (2005)**, *A study on the effects of carrier gases on the structure and morphology of carbon nanotubes prepared by pyrolysis of Ferrocene and C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> mixture*, J. Nat. Gas Chem., vol. 14, pp. 151–155.
- **Mi W. et al. (2007)**, *Vertically aligned carbon nanotube membranes on macroporous alumina supports*, J. Membrane Sci., vol. 304, pp. 1–7.
- **Miyauchi Y. et al. (2004)**, *Fluorescence spectroscopy of single-walled carbon nanotubes synthesized from alcohol*, Chem. Phys. Lett., vol. 387, pp. 198–203.
- **Moisla A. et al. (2003)**, *The role of metal nanoparticles in the catalytic production of single-walled carbon nanotubes -a review*, J. Phys.: Condens. Matter, vol. 15, pp. S3011-S3035.
- **Mominuzzaman S.M. et al. (2008)**, *Highly oriented carbon nanotubes by chemical vapor deposition*, International Conference on Electrical and Computer Engineering, ICECE, vol. 287.
- **Monthieux M. (2006)**, *Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes?*, Carbon, vol. 44, pp. 1621-1623.
- **Moon J.M. et al. (2001)**, *High-yield purification process of single walled carbon nanotubes*, J. Phys. Chem. B., vol. 105, pp. 5677-5681.
- **Morant C. et al. (2006)**, *XPS characterization of nitrogen-doped carbon nanotubes*, Physica Status Solidi (a), vol. 203, issue. 6, pp. 1069–1075.
- **Moreau N. (2008)**, *Préparation sur mesure de Nanotubes de carbone pour les nanocomposites et la nanotechnologie*, Thèse, Facultés Universitaires Notre-Dame de la Paix Namur, Belgique.
- **Mudimela P.R. et al. (2009)**, *Incremental variation in the number of carbon nanotube walls with growth temperature*, J. Phys. Chem. C., vol. 113, N° 6, pp. 2212-2218.
- **Mühl T. et al. (2003)**, *Magnetic properties of aligned Fe-filled carbon nanotubes*, J. App. Phys., vol. 93 (10), pp. 7894-7896.
- **Müller C. et al. (2006)**, *Iron filled carbon nanotubes grown on substrates with thin metal layers and their magnetic properties*, Carbon, vol. 44, pp. 1746–1753.
- **Murakami Y. (2004)**, *CVD growth of single-walled carbon nanotubes and their anisotropic optical properties*, Thèse, University of tokyo.
- **Murakami Y. (2004)**, *Growth of vertically aligned single-walled carbon nanotube films on quartz substrates and their optical anisotropy*, Chem. Phys. Lett., vol. 385, pp. 298-303.

# Références

- **Murakami Y. et al. (2003)**, [\*Characterization of single-walled carbon nanotubes catalytically synthesized from alcohol\*](#), Chem. Phys. Lett., vol. 374, pp. 53-58.
- **Murakami Y. et al. (2003)**, [\*Direct synthesis of high-quality single-walled carbon nanotubes on silicon and quartz substrates\*](#), Chem. Phys. Lett., vol. 377, pp. 49-54.
- **Murakami Y. et al. (2005)**, [\*Polarization dependent optical absorption properties of single-walled carbon nanotubes and methodology for the evaluation of their morphology\*](#), Carbon, vol. 43, pp. 2664-2676.
- **Murakami Y. et Maruyama S. (2006)**, [\*Detachment of vertically aligned single-walled carbon nanotube films from substrates and their re-attachment to arbitrary surfaces\*](#), Chem. Phys. Lett., vol. 422, pp. 575-580.
- **Musso S. (2005)**, [\*Growth of vertically aligned carbon nanotubes by CVD by evaporation of carbon precursors\*](#), Diamond & Rel. Mat., vol. 14, pp. 784-789.
- **Nagaraju N. et al. (2002)**, [\*Alumina and silica supported metal catalysts for the production of carbon nanotubes\*](#), J. Mol. Catal. A: Chem., vol. 181, pp. 57-62.
- **Nasibulin A.G. et al. (2006)**, [\*Carbon nanotube synthesis from alcohols by a novel aerosol method\*](#), J. Nanoparticle Res., vol. 8 (3-4), pp. 465-475.
- **Navitski A. et al. (2012)**, [\*Role of height and contact interface of CNT microstructures on Si for high current field emission cathodes\*](#), Eur. Phys. J. App. Phys., vol. 59, pp. 11302.
- **Nguyen L.D. et al. (2011)**, [\*Urchin-like self-supported carbon nanotubes with macroscopic shaping and fully accessible surface\*](#), Mat. Lett., vol. 65, pp. 2482-2485.
- **Nguyen P. (2006)**, [\*Optimisation du catalyseur supporté sur  \$\beta\$ -sic pour la réaction d'oxydation directe de l' \$H\_2S\$  en soufre élémentaire du laboratoire à l'industrie\*](#), Thèse, Université louis pasteur Strasbourg, France.
- **Ni L. et al. (2006)**, [\*Kinetic study of carbon nanotube synthesis over Mo/Co/MgO catalysts\*](#), Carbon, vol. 44, pp. 2265-2272.
- **Nikolaev P. et al. (1999)**, [\*Gas-phase catalytic growth of single-walled carbon nanotubes from carbon monoxide\*](#), Chem. Phys. Lett., vol. 313, pp. 91-97.
- **Ning G. et al. (2005)**, [\*Online BET analysis of single-wall carbon nanotube growth and its effect on catalyst reactivation\*](#), Carbon, vol. 43, pp. 1439-1444.
- **Nitodas S.F. et al. (2010)**, [\*Low-cost production and applications of high purity carbon nanotubes\*](#), Int. J. Nanomanufacturing, vol. 6, pp. 111-124.
- **Noda S. et al. (2005)**, [\*Combinatorial method to prepare metal nanoparticles that catalyze the growth of single-walled carbon nanotubes\*](#), App. Phys. Lett., vol. 86, N°. 17, pp. 173106-1-173106-3.
- **Noda S. et al. (2006)**, [\*A simple combinatorial method to discover Co-Mo binary catalysts that grow vertically aligned single walled carbon nanotubes\*](#), Carbon, vol. 44, pp. 1414-1419.
- **Noorhana Yahya (2011)**, [\*Carbon and oxide nanostructures: synthesis, characterisation and applications \(advanced structured materials\)\*](#), Publication date: January 20, isbn-10: 3642146724 | isbn-13: 978-3642146725 | edition: 2011 livre.
- **Obraztsova E.D. et al. (2004)**, [\*Synthesis and optical spectroscopy of single-wall carbon nanotubes\*](#), Nanoengineered Nanofibrous Materials, vol. 169, pp. 391-400.
- **Ohno H. et al. (2008)**, [\*Growth of vertically aligned single-walled carbon nanotubes on alumina and sapphire substrates\*](#), Jpn. J. Appl. Phys., vol. 47, pp. 1956-1960.
- **Ohno Y. et al. (2005)**, [\*Synthesis of carbon nanotube peapods directly on Si substrates?\*](#), App. Phys. Lett., vol. 86, pp. 023109-023109-3.
- **Okada T. et al. (2007)**, [\*Conversion of toluene into carbon nanotubes using arc discharge plasmas in solution\*](#), Thin Solid Films., vol. 515, pp. 4262-4265.
- **Okamoto A. et al. (2011)**, [\*Thermal and electrical conduction properties of vertically aligned carbon nanotubes produced by water-assisted chemical vapor deposition\*](#), Carbon, vol. 49, pp. 294-298.
- **Okamoto A. et Shinohara H. (2005)**, [\*Control of diameter distribution of single-walled carbon nanotubes using zeolite-CCVD method at atmospheric pressure\*](#), Carbon, vol. 43-2, pp. 431-436.
- **Okpalugo T.I.T. (2005)**, [\*High resolution XPS characterization of chemical functionalized MWCNTs and SWCNTs\*](#), Carbon, vol. 43, pp. 153-161.
- **Onclin S. et al. (2005)**, [\*Engineering silicon oxide surfaces using self-assembled monolayers\*](#), Angew. Chem. Int. Ed., vol. 44, pp. 6282-6304.
- **Ortega-Cervantez G. et al. (2005)**, [\*Catalytic CVD production of carbon nanotubes using ethanol\*](#), Microelectronics Journal, vol. 36, pp. 495-498.
- **Ortega-Cervantez G. et al. (2009)**, [\*Cold-wall CVD carbon nanotube synthesis on porous alumina substrates\*](#), J. Mat. Sci.: Materials in Electronics, vol. 20, pp. 403-407.
- **Oshima H. et al. (2008)**, [\*Novel and simple synthesis method for submillimeter long vertically aligned single-walled carbon nanotubes by no-flow alcohol catalytic chemical vapor deposition\*](#), Jpn. J. App. Phys., vol. 47, pp. 1982.
- **Osswald S. et al. (2006)**, [\*In-situ Raman spectroscopy study of oxidation of double- and single-wall carbon nanotubes\*](#), Chem. Mat., vol. 18(6), pp. 1525-1533.

# Références

- **Oubenali M. (2011)**, *Synthèse par dépôt chimique en phase vapeur catalytique (C-CVD) de nanostructures de carbone et leurs applications en catalyse et pour des matériaux composites*, Thèse, Université de Toulouse, France.
- **Pakdee U. et al. (2007)**, *Synthesis of carbon nanotubes and nanobelts on thin iron film by thermal chemical vapor deposition method*, Kasetsart J. (Nat. Sci.), vol. 41, pp. 173-177.
- **Pan SS et al. (1999)**, *Direct growth of aligned open carbon nanotubes by chemical vapor deposition*, Chem. Phys. Lett., vol. 299, pp. 97-102.
- **Panchakarla L.S. et al. (2010)**, *Boron- and nitrogen-doped carbon nanotubes and graphene*, Inorganica Chimica Acta, vol. 363, pp. 4163-4174.
- **Paradise M. et al. (2007)**, *Carbon nanotubes – Production and industrial applications*, Materials & Design, vol. 28, pp. 1477-1489.
- **Pengxiang H. et al. (2001)**, *Purification of single-walled carbon nanotubes synthesized by the hydrogen arc-discharge method*, J. Mater. Res., vol. 16, pp. 2526-2529.
- **Penza M. et al. (2010)**, *Metal-modified and vertically aligned carbon nanotube sensors array for landfill gas monitoring applications*, Nanotech., vol. 21, pp. 105501.
- **Pérez-Cabero M. et al. (2003)**, *Characterization of carbon nanotubes and carbon nanofibers prepared by catalytic decomposition of acetylene in a fluidized bed reactor*, J. Catal., vol. 215, pp. 305-316.
- **Perz-Mendoza M. et al. (2005)**, *Ni-Y/Mo catalyst for the large-scale CVD production of multi-wall carbon nanotubes*, Carbon, vol. 43, pp. 3034-3037.
- **Philippe R. et al. (2007)**, *Catalytic production of carbon nanotubes by fluidized-bed CVD*, Chem. Vapor Dep. Special Issue: CVD & Powders, vol. 13, pp. 447-457.
- **Philippe R. et al. (2009)**, *Kinetic study of carbon nanotubes synthesis by fluidized bed chemical vapor deposition*, AIChE J., vol. 55, pp. 450-464.
- **Pierard N. et al. (2002)**, *Mise en forme des nanotubes de carbone pour le stockage de l'hydrogène*, Matériaux.
- **Pierard N. et al. (2004)**, *Ball milling effect on the structure of single-wall carbon nanotubes*, Carbon, vol. 42, pp. 1691-1697.
- **Pinault M. et al. (2004)**, *Carbon nanotubes produced by aerosol pyrolysis: growth mechanisms and post-annealing effects*, Diamond & Rel. Mat., vol. 13, pp. 1266-1269.
- **Pinault M. et al. (2005)**, *Growth of multiwalled carbon nanotubes during the initial stages of aerosol-assisted CCVD*, Carbon, vol. 43, pp. 2968-2976.
- **Pinheiro J.P. et al. (2003)**, *Nanotubes and nanofilaments from carbon monoxide disproportionation over Co/MgO catalysts I. Growth versus catalyst state*, Carbon, vol. 41, pp. 2949-59.
- **Pint C. et al. (2008)**, *The role of the substrate surface morphology and water in growth of vertically aligned single-walled carbon nanotubes*, J. Nanosci. Nanotechnol., vol. 11, pp. 6158-6164.
- **Pint C.L. et al. (2009)**, *Investigation of optimal parameters for oxide-assisted growth of vertically aligned single-walled carbon nanotubes*, J. Phys. Chem. C., vol. 113, pp. 4125-4133.
- **Pirard S.L. et al. (2007)**, *A kinetic study of multi-walled carbon nanotube synthesis by catalytic chemical vapor deposition using a Fe-Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst*, Carbon, vol. 45, pp. 1167-1175.
- **Pisana S. et al. (2007)**, *The role of precursor gases on the surface restructuring of catalyst films during carbon nanotube growth*, Physica E: Low-dimensional Systems & Nanostructures, vol. 37, pp. 1-5.
- **Planeix J.M. et al. (1994)**, *Application of carbon nanotubes as supports in heterogeneous catalysis*, J. Am. Chem. Soc., vol. 116, pp. 7935-7936.
- **Porwal D. et al. (2007)**, *Investigation of the synthesis strategy of CNTs from CCVD by thermal analysis*, Thermochimica Acta, vol. 463, pp. 53-59.
- **Puech P. et al. (2010)**, *Raman bands of double-wall carbon nanotubes : comparison with single- and triple-wall carbon nanotubes, and influence of annealing and electron irradiation*, J. Raman Spect., vol. 38, pp. 714-720.
- **Qi H. et al. (2006)**, *Synthesis of High-Purity Few-Walled Carbon Nanotubes from Ethanol/Methanol Mixture*, Chem. Mat., vol. 18, pp. 5691-5695.
- **Qi J.L. et al. (2009)**, *Synthesis of carbon nanomaterials by radio frequency plasma enhanced chemical vapor deposition*, J. Alloys Compounds, vol. 486, pp. 265-272.
- **Rahmani A. (2002)**, *Non-resonant Raman spectrum in infinite and finite single-wall carbon nanotubes*, Phys. Rev. B., vol. 66, pp. 125404 (9p).
- **Rahmani A. et al. (2005)**, *Raman-active modes in finite and infinite double-walled carbon nanotubes*, Phys. Rev. B., vol. 71, pp. 125402 (7p).
- **Ramesh P. et al. (2006)**, *Purification and characterization of double-wall carbon nanotubes synthesized by catalytic chemical vapor deposition on mesoporous silica*, Chem. Phys. Lett., vol. 418, pp. 408-412.

# Références

- **Raney J.R.** et al. (2011), [\*Tailoring the microstructure and mechanical properties of arrays of aligned multiwall carbon nanotubes by utilizing different hydrogen concentrations during synthesis\*](#), Carbon, vol. 49, pp. 3631-3638.
- **Rao A.M.** et al. (1997), [\*Diameter-selective Raman scattering from vibrational modes in carbon nanotubes\*](#), Sci., vol. 275, pp. 187-191.
- **Ren Z. F.** et al. (2001), [\*Growth, characterization and potential applications of periodic carbon nanotube arrays\*](#), Dept of Physics, Boston College. Updated.
- **Ren Z.F.** et al. (1998), [\*Synthesis of large arrays of well aligned carbon nanotubes on glass\*](#), Sci., vol. 282, pp. 1105-1107.
- **Reyes-Reyes M.** et al. (2004), [\*Effective encapsulation of gaseous nitrogen inside carbon nanotubes with bamboo-like structure using aerosol thermolysis\*](#), Chem. Phys. Lett., vol. 396, pp. 167–173.
- **Reza M.M.A** et al. (2010), [\*The effects of carbon concentration in the precursor gas on the quality and quantity of carbon nanotubes synthesized by CVD method\*](#), App. Catal. A: General, vol. 372, pp. 147–152.
- **Rinzler A.G.** et al. (1998), [\*Large-scale purification of single-wall carbon nanotubes: process, product, and characterization\*](#), App. Phys. A., vol. 67, pp. 29-37.
- **Rizzo A.** et al. (2008), [\*Effect of Fe catalyst thickness and C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> flow rate ratio on the vertical alignment of carbon nanotubes grown by chemical vapour deposition\*](#), Diamond & Rel. Mat., vol. 17, issues. 7-10, pp. 1502-1505.
- **Rogers J.A.** et al. (2005), [\*Large Scale, Horizontally Aligned Arrays of Single Walled Carbon Nanotubes for Flexible Thin Film Transistors\*](#), NSF Nanoscale Sci & Eng. Grantees Conference, Dec 12-15.
- **Rohmund F.** et al. (2000), [\*A simple method for the production of large arrays of aligned carbon nanotubes\*](#), Chem. Phys. Lett., vol. 328, issue. 4-6, pp. 369-373.
- **Rols S.** et al. (1999), [\*Diffraction by finite-size crystalline bundles of single wall nanotubes\*](#), The Eur. Phys. J., vol. 10, pp. 263-270.
- **Rostrup-nielsen J.R.** et Trimm D. (1977), [\*Mechanisms of carbon formation on nickel-containing catalysts\*](#), J. Catal., vol. 48, issues. 1–3, pp. 155–165.
- **Ruban A.** et al. (1997), [\*Surface electronic structure and reactivity of transition and noble metals\*](#), J. Mol. Catal. A: Chem., vol. 115, pp. 421–429.
- **Ruoff R.S.** et al. (2003), [\*Mechanical properties of carbon nanotubes: theoretical predictions and experimental measurements\*](#), Comptes Rendus Physique, vol. 4, issue. 9, pp. 993-1008.
- **Ruvinskiy P.S.** (2011), [\*Using ordered carbon nanomaterials for shedding light on the mechanism of the cathodic oxygen reduction reaction\*](#), Langmuir, vol. 27, pp. 9018–9027.
- **Saito R.** et al. (2003), [\*Double resonance Raman spectroscopy of single wall carbon nanotubes\*](#), New J. Phys., vol. 5, pp. 157.1-157.15.
- **Sangeeta Handuja** et al. (2010), [\*On the growth and microstructure of carbon nanotubes grown by thermal chemical vapor deposition\*](#), Nanoscale Res. Lett., vol. 5, pp. 1211-1216.
- **Sbai K.** et al. (2006), [\*Infrared Spectroscopy of Single-Walled Carbon Nanotubes\*](#), J. Phys. Chem. B., vol. 110, pp. 12388–12393.
- **Schmitt T.C.** et al. (2006), [\*Analysis of effluent gases during the CCVD growth of multi-wall carbon nanotubes from acetylene\*](#), Carbon, vol. 44, pp. 2032–2038.
- **Schnitzler M.C.** et al. (2008), [\*The effect of process variables on the characteristics of carbon nanotubes obtained by spray pyrolysis\*](#), J. Nanopart. Res., vol. 10, pp. 585-597.
- **Scott C.D.** (2001), [\*Growth mechanisms for single-wall carbon nanotubes in a laser-ablation process\*](#), App. Phys. A (Materials Science Processing), vol. 72, pp. 573-580.
- **Seidel R.** et al. (2004), [\*Chemical vapor deposition growth of single-walled carbon nanotubes at 600°C and a simple growth model\*](#), J. Phys. Chem. B., vol. 108, pp. 1888–1893.
- **Sen R.** et al. (1997), [\*Carbon nanotubes by the metallocene route\*](#), Chem. Phys. Lett., vol. 267, pp. 276–280.
- **Sen R.** et al. (1998), Chem. Phys. Lett., vol. 287, pp. 671.
- **Serp P.** et al. (2003), [\*Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis\*](#), App. Catal. A: General, vol. 253, pp. 337–358.
- **Shanov V.** et al. (2006), [\*Synthesis and characterization of carbon nanotube materials \(Review\)\*](#), J. the University of Chemical Technology and Metallurgy, vol. 41, pp. 377-390.
- **Shao L.** et al. (2007), [\*Removal of amorphous carbon for the efficient sidewall functionalisation of single-walled carbon nanotubes\*](#), Chem. Comm., pp. 5090–5092.
- **Sharma R.** et al. (2007), [\*Dynamic observations of the effect of pressure and temperature conditions on the selective synthesis of carbon nanotubes\*](#), Nanotechnol., vol. 18, pp. 1-8.
- **Sharma R.**, et al. (2007), [\*Dynamic observations of the effect of pressure and temperature conditions on the selective synthesis of carbon nanotubes\*](#), Nanotechnol., vol. 18, N°. 12, pp 125602 (8p).
- **Shi Z.** et al. (1999), [\*Purification of single-wall carbon nanotubes\*](#), Solid State Comm., vol. 112, pp. 35-37.

# Références

- **Shieh Y.T.** et al. (2007), *Effects of polarity and pH on the solubility of acid-treated carbon nanotubes in different media*, Carbon, vol. 45, pp. 1880–1890.
- **Shimoda H.** et al. (2002), *Formation of macroscopically ordered carbon nanotube membranes by self-assembly*, Physica B: Condensed Matter, vol. 323, pp. 135–136.
- **Sidorenko D.S.** et al. (2012), *Correlation between parameters of carbon nanotubes and conditions of their production by catalytic pyrolysis of hydrocarbons. theoretical foundations of chemical engineering*, Theoretical Foundations of Chemical Engineering, vol. 46, issue. 4, pp 401-405.
- **Signore M.A.** et al. (2008), *Role of iron catalyst particles density in the growth of forest-like carbon nanotubes*, Diamond & Rel. Mat., vol. 17, pp. 1936–1942.
- **Simmons J.M.** et al. (2006), *Critical oxide thickness for efficient single-walled carbon nanotube growth on silicon using thin SiO<sub>2</sub> diffusion barriers*, Small., vol. 2, pp. 902-909.
- **Singh C.** et al. (2003), *Production of controlled architectures of aligned carbon nanotubes by an injection chemical vapour deposition method*, Carbon, vol. 41, pp. 359-368.
- **Singh C.** et al. (2003), *Towards the production of large-scale aligned carbon nanotubes*, Chem. Phys. Lett., vol. 372, pp. 860–865.
- **Sinnott S.B.** et al. (1999), *Model of carbon nanotube growth through chemical vapor deposition*, Chem. Phys. Lett., vol. 315, pp. 25–30.
- **Sivakumar V.M.** et al. (2010), *Role of reaction and factors of carbon nanotubes growth in chemical vapour decomposition process using methane—a highlight*, J. Nanomat., article ID 395191, 11 pages. (Review article)
- **Smiljanic O.** et al. (2002), *Gas-phase synthesis of SWNT by atmospheric pressure plasma jet*, Chem. Phys. Lett., Vol. 356, pp. 189–193.
- **Son Y.** et al. (2008), *Thermal resistance of the native interface between vertically aligned multiwalled carbon nanotube arrays and their SiO<sub>2</sub>/Si substrate*, J. App. Phys., vol. 103, pp. 024911.
- **Song Y.W.** et al. (2007), *All-fiber pulsed lasers passively mode-locked by transferable vertically aligned carbon nanotube film*, Opt. Lett., vol. 32, pp. 1399-1401.
- **Song Y.W.** et al. (2008), *Single-walled carbon nanotubes for high-energy optical pulse formation*, App. Phys. Lett. 92, pp. 021115 (3p).
- **Srivastava A.** (2004), *Carbon nanotube filters*, Nat. Mat., vol. 3, pp. 610-614.
- **Su L.F.** et al. (2006), *Continuous production of single-wall carbon nanotubes by spray pyrolysis of alcohol with dissolved ferrocene*, Chem. Phys. Lett., vol. 420, 421–425.
- **Su M.** et al. (2000), *A scalable CVD method for the synthesis of single-walled carbon nanotubes with high catalyst productivity*, Chem. Phys. Lett., vol. 322, pp. 321–326.
- **Sugime H.** et al. (2009), *Multiple • optimum• conditions for Co-Mo catalyzed growth of vertically aligned single-walled carbon nanotube forests*, Carbon, vol. 47, pp. 234-241.
- **Sugime H.** et al. (2010), *Millimeter-tall single-walled carbon nanotube forests grown from ethanol*, Carbon, vol. 48, issue. 8, pp. 2203–2211.
- **Sumpter B.G.** et al. (2007), *Nitrogen-mediated carbon nanotube growth: diameter reduction, metallicity, bundle dispersability, and bamboo-like structure formation*, ACS Nano., vol. 1, pp. 369-375.
- **Szabó A.** et al. (2010), *Synthesis methods of carbon nanotubes and related materials*, Mat., vol. 3, pp. 3092-3140.
- **Tamura M.** et al. (2006), *Synthesis of single-walled carbon nanotubes in mesoporous silica film and their field emission property*, App. Phys. A., vol. 84, pp. 247-250.
- **Tan P.** et al. (1997), *Comparative Raman study of carbon nanotubes prepared by DC arc discharge and catalytic methods*, J. Raman Spectr., vol. 28, issue. 5, pp. 369–372.
- **Tang S.** et al. (2001), *Controlled growth of single-walled carbon nanotubes by catalytic decomposition of CH<sub>4</sub> over Mo/Co/MgO catalysts*, Chem. Phys. Lett., vol. 350, pp. 19-26.
- **Tapasztó L.** et al. (2005), *Diameter and morphology dependence on experimental conditions of carbon nanotube arrays grown by spray pyrolysis*, Carbon, vol. 43, pp. 970–977.
- **Tasis D.** et al. (2006), *Chemistry of carbon nanotube*, Chem. Rev., vol. 106, pp. 1105-1136.
- **Teddy J.** (2009), *CVD synthesis of carbon nanostructures and their applications as supports in catalysis : selective hydrogenation of cinnamaldehyde over pt-ru bimetallic catalysts electrocatalysts for electrodes in polyelectrolyte membrane fuel cells*, Thèse, Université de Toulouse, France.
- **Telg H.** et al. (2008), *G<sup>-</sup> and G<sup>+</sup> in the Raman spectrum of isolated nanotube: a study on resonance conditions and line shape*, Phys. Stat. Sol. (b), vol. 245, N°. 10, pp. 2189–2192.
- **Teng L.H.** et Tan T.D. (2008), *IR study on surface chemical properties of catalytic grown carbon nanotubes and nanofibers*, Journal of Zhejiang University SCIENCE A, vol. 9, pp. 720-726.
- **Teo K.B.K.** et al. (2001), *Uniform patterned growth of carbon nanotubes without surface carbon*, App. Phys. Lett., vol. 79, pp. 1534 (3p).
- **Teo K.B.K.** et al. (2002), *Characterization of plasma-enhanced chemical vapor deposition carbon nanotubes by auger electron spectroscopy*, J. Vac. Sci. Technol. B., vol. 20, pp. 116.

# Références

- Terrones M. (2007), *Production and characterization of coaxial nanotube junctions and networks of CN/CNT*, Nano Lett., vol. 7, pp. 2220–2226.
- Terrones M. et al. (1997), *Controlled production of aligned-nanotube bundles*, Nat., vol. 388, pp. 52-55.
- Terrones M. et al. (1998), *Preparation of aligned carbon nanotubes catalysed by laser-etched cobalt thin films*, Chem. Phys. Lett., vol. 285, pp. 299–305.
- Thien-Nga L. et al. (2002), *Mechanical purification of single-walled carbon nanotube bundles from catalytic particles*, Nano Lett., vol. 2, N°. 12, pp. 1349-1352.
- Thostenson E.T. et al. (2001), *Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review*, Composites Sci. & Technol., vol. 61, pp. 1899–1912.
- Tibbetts G.G. (1989), *Vapor-grown carbon fibers: status and prospects*, Carbon, vol. 27, pp. 745–747.
- Tobias G. et al. (2006), *Purification and opening of carbon nanotubes using steam*, J. Phys. Chem. B., vol. 110 (45), pp. 22318-22322.
- Toebes M.L. et al. (2003), *Influence of oxygen-containing surface groups on the activity and selectivity of carbon nanofiber-supported ruthenium catalysts in the hydrogenation of cinnamaldehyde*, J. Catal., vol. 214, pp. 78–87.
- Toebes M.L. et al. (2004), *Support effects in the hydrogenation of cinnamaldehyde over carbon nanofiber-supported platinum catalysts: characterization and catalysis*, J. Catal., vol. 226, pp. 215–225.
- Tran K.Y. et al. (2007), *Carbon nanotubes synthesis by the ethylene chemical catalytic vapor deposition (CCVD) process on Fe, Co and Fe-Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sol-gel catalysts*, App. Catal. A: general, vol. 318, pp. 63–69.
- Tran M.Q. et al. (2007), *Thermal oxidative cutting of multi-walled carbon nanotubes*, Carbon, vol. 45, pp. 2341–2350.
- Tu Y. et al. (2002), *Growth of aligned carbon nanotubes with controlled site density*, App. Phys. Lett., vol. 80, pp. 4018-4020.
- Ulman A. (1996), *Formation and Structure of Self-Assembled Monolayers*, Chem. Rev., vol. 96 (4), pp. 1533–1554.
- Unalan HE et al. (2005), *Investigation of single-walled carbon nanotube growth parameters using alcohol catalytic chemical vapour deposition*, Nanotechnol., vol. 16, pp. 2153-2163.
- Vairavapandian D. et al. (2008), *Preparation and modification of carbon nanotubes: Review of recent advances and applications in catalysis and sensing*, Analytica Chimica Acta., vol. 626, pp. 119–129.
- Van Dommele S. et al. (2008), *Tuning nitrogen functionalities in catalytically grown nitrogen-containing carbon nanotubes*, Carbon, vol. 46, pp. 138-148.
- Vander Wal R.L. et al. (2001), *Substrate-support interactions in metal-catalyzed carbon nanofiber growth*, Carbon, vol. 39, pp. 2277–2289.
- Venables J.A. (1997), *The chemical physics of solid surfaces*, In: King DA, Woodruff DP, editors. Growth and properties of ultrathin epitaxial layers, 8. Elsevier, pp. 1–45.
- Venegoni D. et al. (2002), *Parametric study for the growth of carbon nanotubes by catalytic chemical vapor deposition in a fluidized bed reactor*, Carbon, vol. 40, pp. 1799-1807.
- Vigolo B. et Poulin P. (2002), *Nano-objets sous contrôle : Du fil de nanotubes de carbone*.
- Vu H. et al. (2006), *Bimetallic catalysis on carbon nanotubes for the selective hydrogenation of cinnamaldehyde*, J. Catal., vol. 240, pp.18–22.
- Wagner R.S. et Ellis W.C. (1965), *The vapor-liquid-solid mechanism of crystal growth and its application to silicon*, Transactions of the metallurgical society of Aime, vol. 233, pp. 1053-1064.
- Wang B. et al. (2003), *Controllable preparation of patterns of aligned carbon nanotubes on metals and metal-coated silicon substrates*, J. Mat. Chem., pp. 1124-1126.
- Wang D. et al. (2008), *Highly oriented carbon nanotube papers made of aligned carbon nanotubes*, Nanotechnol., vol. 19, pp. 075609 (6p).
- Wang H. et al. (2007), *Synthesis of aligned carbon nanotubes on double-sided metallic substrate by chemical vapor deposition*, J. Phys. Chem. C., vol. 111, pp. 12617–12624.
- Wang H. et al. (2011), *Carbon Nanofiber or Carbon Nanotube?—The role of hydrogen during rapid thermal processing*, Nanosci. & Nanotechnol. Lett., vol. 3, pp. 491–493.
- Wang J.G. et al. (2003), *Effect of catalyst preparation on carbon nanotube growth*, Mol. Simult., vol. 29, pp. 667–670.
- Wang X. et al. (2005), *Controllable growth of individual, uniform carbon nanotubes by thermal chemical vapor deposition*, Physica E., vol. 25, pp. 597–604.
- Wang X. et al. (2011), *The mechanism of the sudden termination of carbon nanotube supergrowth*, Carbon, vol. 49, pp. 214-221.
- Wang X.J. et al. (2009), *Visible and near-infrared radiative properties of vertically aligned multi-walled carbon nanotubes*, Nanotechnol., vol. 20, pp. 215704 (9p).
- Wang Y. et al. (2005), *Continued Growth of Single-Walled Carbon Nanotubes*, Nano Lett., vol. 5, pp 997–1002.

# Références

- Wang Y. et al. (2007), *Comparison study of catalyst nanoparticle formation and carbon nanotube growth: Support effect*, J. App. Phys., vol. 101, pp. 124310 (8p).
- Wang Y. et al. (2006), *Effect of supporting layer on growth of carbon nanotubes by thermal chemical vapor deposition*, App. Phys. Lett., vol. 89, pp. 183113 (3p).
- Wang Y.H. et al. (2001), *Synthesis of large area aligned carbon nanotube arrays from C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> mixture by RF plasma-enhanced chemical vapor deposition*, App. Phys. Lett., vol. 79 (5), pp. 680-682.
- Wang Y.Y. et al. (2005), *Growth and field emission properties of small diameter carbon nanotube films*, Diamond & Rel. Mat., vol. 14, pp. 714-718.
- Warnatz J. et al. (2001), *Combustion: Physical and Chemical Fundamentals, Modeling and Simulation, Experiments, Pollutant Formation*, Springer-Verlag, Berlin, ed 3, pp. 257.
- Wasel W. et al. (2007), *Experimental characterization of the role of hydrogen in CVD synthesis of MWCNTs*, Carbon, vol. 5, pp. 833-838.
- Wei J.Q. et al. (2007), *Double-walled carbon nanotube solar cells*, Nano Lett., vol. 7, pp. 2317-2321.
- Wei S. et al. (2006), *Aligned carbon nanotubes fabricated by thermal CVD at atmospheric pressure using Co as catalyst with NH<sub>3</sub> as reactive gas*, Diamond & Rel. Mat., vol. 15, pp. 1828-1833.
- Wei Y.Y. (2001), *Effect of catalyst film thickness on carbon nanotube growth by selective area chemical vapor deposition*, App. Phys. Lett., vol. 78, pp. 1394-1396.
- Wepasnick K.A. et al. (2010), *Chemical and structural characterization of carbon nanotube surfaces*, Analyt. & Bioanal. Chem., vol. 396, pp. 1003-1014.
- Wienecke M. et al. (2006), *MWCNT coatings obtained by thermal CVD using ethanol decomposition*, Carbon, vol. 44, pp. 718-723.
- Willems I. et al. (2000), *Control of the outer diameter of thin carbon nanotubes synthesized by catalytic decomposition of hydrocarbons*, Chem. Phys. Lett., vol. 317, pp. 71-76.
- Williams K.A. et al. (1999), *Single-wall carbon nanotubes from coal*, Chem. Phys. Lett., vol. 310, pp. 31-37.
- Wirth C.T. et al. (2008), *Surface properties of vertically aligned carbon nanotube arrays*, Diamond & Rel. Mat., vol. 17, issues. 7-10, pp. 1518-1524.
- Wu L. et al. (2008), *Experimental study of a novel aligned carbon nanotubes gas sensor*, Nanoelectr. Conf., INEC. 2nd IEEE International, pp. 150-153.
- J.F. et al. (2008), *Direct growth of single-walled carbon nanotubes for the characterization of structural and electronic properties*, MRS Spring Meeting.
- Xia W. et al. (2007), *Surface characterization of oxygen-functionalized multi-walled carbon nanotubes by high-resolution X-ray photoelectron spectroscopy and temperature-programmed desorption*, App. Surf. Sci., vol. 254, pp. 247-250.
- Xiang R. et al. (2008), *Growth Deceleration of Vertically Aligned Carbon Nanotube Arrays: Catalyst Deactivation or Feedstock Diffusion Controlled?*, J. Phys. Chem. C., vol. 112, pp. 4892-4896.
- Xiang R. et al. (2008), *Vertically aligned 13C single-walled carbon nanotubes from no-flow alcohol chemical vapor deposition and their root growth mechanism*, Jpn. J. App. Phys., vol. 47, pp. 1971-1974.
- Xiang R. et al. (2009), *Acetylene-accelerated alcohol catalytic CVD growth of vertically aligned single-walled carbon nanotubes*, J. Phys. Chem. C., vol. 113, pp. 7511-7515.
- Xiang R. et al. (2010), *Parametric study of alcohol catalytic chemical vapor deposition for controlled synthesis of vertically aligned single-walled carbon nanotubes*, J. Nanosci. Nanotechnol., vol. 10(6), pp. 3901-3906.
- Xiong G. Y. et al. (2006), *Aligned millimeter-long carbon nanotube arrays grown on single crystal magnesia*, Carbon, vol. 44, issue. 5, pp. 969-973.
- Xiong G.Y. et al. (2005), *Effect of temperature, pressure, and gas ratio of methane to hydrogen on the synthesis of double-walled carbon nanotubes by chemical vapour deposition*, Nanotechnol., vol. 16, pp. 532.
- Xu Y.Q. et al. (2006), *Vertical array growth of small diameter single-walled carbon nanotubes*, J. Am. Chem. Soc., vol. 128, pp. 6560-6561.
- Yadav R.M. et al. (2009), *Effect of growth temperature on bamboo-shaped carbon-nitrogen (C-N) nanotubes synthesized using ferrocene acetonitrile precursor*, Nanoscale Res. Lett., vol. 4, pp.197-203.
- Yamada T. et al. (2006), *Size-selective growth of double-walled carbon nanotube forests from engineered iron catalysts*, Nat. Nanotechnol., vol. 1, pp. 131-136.
- Yang Y. et al. (2003), *High-yield production of quasi-aligned carbon nanotubes by catalytic decomposition of benzene*, Nanotechnol., vol. 14, pp. 733-737.
- Yao Y. et al. (2004), *Synthesis of carbon nanotube films by thermal CVD in the presence of supported catalyst particles. Part II: the nanotube film*, J. Mat. Sci.: Materials in Electronics, vol. 15, issue. 9, pp 583-594.
- Yao Y. et al. (2004), *Synthesis of carbon nanotube films by thermal CVD in the presence of supported catalyst particles. Part I: The silicon substrate/nanotube film interface*, J. Mat. Sci.: Materials in electronics, vol. 15, N°. 8, pp. 533-543.

# Références

- Yasuda S. et al. (2009), [\*Improved and large area single-walled carbon nanotube forest growth by controlling the gas flow direction\*](#), ACS Nano., vol. 3, pp. 4164-4170.
- Yoon Y.J. et al. (2002), [\*Growth control of single and multiwalled carbon nanotubes by thin film catalyst\*](#), Chem. Phys. Lett., vol. 366, pp. 109–114.
- Yoshihara N. et al. (2009), [\*Horizontally aligned growth of single-walled carbon nanotubes on a surface-modified silicon wafer\*](#), J. Phys. Chem. C., vol. 113, pp. 8030–8034.
- Yu G. et al. (2006), [\*Etching effects of ethanol on multi-walled carbon nanotubes\*](#), Carbon, vol. 44, pp. 1218-1224.
- Yudasaka M. et al. (1995), [\*Specific conditions for Ni catalyzed carbon nanotube growth by chemical vapor deposition\*](#), App. Phys. Lett., vol. 67, pp. 2477-2479.
- Yudasaka M. et al. (1999), [\*Mechanism of the effect of NiCo, Ni and Co catalysts on the yield of single-wall carbon nanotubes formed by pulsed Nd:YAG laser ablation\*](#), J. Phys. Chem. B., vol. 103, pp. 6224–6229.
- Zeng X. et al. (2002), [\*Production of multi-wall carbon nanotubes on a large scale\*](#), Physica B., vol. 323, pp. 330–332.
- Zhang G. et al. (2008), [\*The surface analytical characterization of carbon fibers functionalized by H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HNO<sub>3</sub> treatment\*](#), Carbon, vol. 46, pp. 196–205
- Zhang G.Y. et al. (2005), [\*Ultra-high-yield growth of vertical single-walled carbon nanotubes: hidden roles of hydrogen and oxygen\*](#), Proc. Nat. Acad. Sci. USA, vol. 102, pp. 16141–16145.
- Zhang H. (2008), [\*Effects of ammonia in catalytic chemical vapor deposition in the synthesis of carbon nanotubes\*](#), Met. & Mat. Int., vol. 14, pp. 269-273.
- Zhang L. et al. (2006), [\*Controlling the growth of vertically oriented single-walled carbon nanotubes by varying the density of Co-Mo catalyst particles\*](#), Chem. Phys. Lett., vol. 422, pp. 198-203.
- Zhang Y. et al. (2002), [\*Imaging as-grown single-walled carbon nanotubes originated from isolated catalytic nanoparticles\*](#), App. Phys. A., vol. 74, pp. 325-328.
- Zhang Y.Y. et al. (2010), [\*Ethanol promoted high-yield growth of few-walled carbon nanotubes\*](#), J. Phys. Chem. C., vol. 114, pp. 6389–6395.
- Zhang Z.J. et al. (2000), [\*Substrate-site selective growth of aligned carbon nanotubes\*](#), App. Phys. Lett., vol. 77, pp. 3764-3766.
- Zhao B. et al. (2001), [\*Chromatographic purification and properties of soluble single-walled carbon nanotubes\*](#), J. Am. Chem. Soc., vol. 123, pp. 11673-11677.
- Zhao B. et al. (2009), [\*Exploring advantages of diverse carbon nanotube forests with tailored structures synthesized by supergrowth from engineered catalysts\*](#), Acs Nano, vol. 3 (1), pp. 108-114.
- Zhao N. et al. (2006), [\*Fabrication and growth mechanism of carbon nanotubes by catalytic chemical vapor deposition\*](#), Mat. Lett., vol. 60, issue. 2, pp. 159-163.
- Zhao W. (2008), [\*Propriétés électromécaniques des nanotubes de carbone\*](#), Thèse, Université de Franche-Comté, France.
- Zhong G. F. et al. (2005), [\*Low temperature synthesis of extremely dense and vertically aligned single-walled carbon nanotubes\*](#), Jpn. J. App. Phys., vol. 44, pp. 1558-1561.
- Zhou O. et al. (2002), [\*Materials science of carbon nanotubes: fabrication, integration, and properties of macroscopic structures of carbon nanotubes\*](#), Acc. Chem. Res., vol. 35, pp.1045-1053.
- Zhou W. et al. (2009), [\*Role of catalysts in the surface synthesis of single-walled carbon nanotubes\*](#), Nano Res., vol. 2, issue. 8, pp. 593-598.
- Zhu H.W. et al. (2002), [\*Formation of carbon nanotubes in water by the electric-arc technique\*](#), Chem. Phys. Lett., vol. 366, pp. 664–669.
- Zhu J. et al. (2003), [\*A catalytic chemical vapor deposition synthesis of double-walled carbon nanotubes over metal catalysts supported on a mesoporous material\*](#), Chem. Phys. Lett., vol. 380, pp. 496–502.

# *Production Scientifique*



## Publications Internationales

1. **O. Guellati**, I. Janowska, D. Bégin, M. Guerioune, Z. Mekhalif, J. Delhalle, S. Moldovan, O. Ersen and C. Pham-Huu

[“Influence of ethanol in the presence of H<sub>2</sub> on the catalytic growth of vertically-aligned carbon nanotubes”](#)

*Appl. Catal. A: Gen.* (2012), vol. 423-424, pp. 7-14.

2. **O. Guellati**, S. Detriche, M. Guerioune, Z. Mekhalif and J. Delhalle

[“Gas Flow and Temperature Synthesis Dependence on the CNTs structure and yield”](#)

*International Journal of Nanoelectronics and Materials* (2010), vol. 3, pp. 123-131.

3. A. Benaldjia, **O. Guellati**, W. Bounour, M. Guerioune, M. Ali-rachedi, A. Amara, A. Drici and D. Vrel,

[“Titanium Carbide by the SHS Process Ignited with Aluminothermic Reaction”](#)

*Journal of Self-propagating High temperature Synthesis (SHS Journal)* (2008), vol. 17, N° 1, pp. 53-56.

4. M. Guerioune, Y. Amieur, W. Bounour, **O. Guellati**, A. Benaldjia, A. Amara, N.E. Chakri, M. Ali-rachedi and D. Vrel

[“A Study of Shape Memory Alloy CuZnAl Synthetized by Solid-Combustion”](#)

*Journal of Self-propagating High temperature Synthesis (SHS Journal)* (2008), vol. 17, N° 1, pp. 40-47.

5. **O. Guellati**, A. Fonseca, W. Bounour, M. Guerioune, Z. Mekhalif, J. Delhalle, A. Benaldjia and János B. Nagy

[“Carbon Nanotube Catalytic Deposition Synthesis”](#)

*IEEE Journal*, (2007) ISBN: 978-1-4244-1639-4 /07/\$25.00 © (2007) IEEE.

6. **O. Guellati**, M. Ali-rachedi, W. Bounour, A. Benaldjia, M. Guerioune and D. Vrel

[“Synthesis of Ceramics in an SHS Reaction Ignited with the other One”](#)

*Journal of Self-propagating High temperature Synthesis (SHS Journal)* (2006), vol. 15, N° 1, p. 41-48.

7. W. Bounour, **O. Guellati**, A. Benaldjia, M. Guerioune, D. Vrel, P. Langlois

[“Investigation of TiC-Ni Composites Formed by Self-propagation High-temperature Synthesis reaction”](#)

*Algerian Journal of advanced Materials (AJAM Journal)* (2006), vol. 3, p.156 - 160.

## Communications Internationales et Nationales

1. **O. Guellati**, I. Janowska, D. Bégin, M. Guerioune and C. Pham-Huu, 14th International Conference on the Science and Application of Nanotubes "NT13", Abstracts Book, 24-28 Juin. 13, **Finland**, (2013).
2. **O. Guellati**, I. Janowska, D. Bégin, S. Moldovan, M. Guerioune, Z. Mekhalif, J. Delhalle and C. Pham-Huu, Catalytic Materials for Energy: Past, Present and Future of Catalysis, 6th European "Paul Sabatier" Conference on Catalysis, Abstracts Book, 26-29 Septembre. 11, Klingenthal, Strasbourg – **FRANCE**, (2011).
3. **O. Guellati**, I. Janowska, D. Bégin, S. Moldovan, M. Guerioune, Z. Mekhalif, J. Delhalle and C. Pham-Huu, 12th International Conference on the Science and Application of Nanotubes "NT11", Abstracts Book, 10-16 Juillet. 11, **Cambridge - UK**, (2011).
4. O. Guellati, S. Boukhzar, S. Detriche, M. Guerioune, Z. Mekhalif, J. Delhalle, D. Bégin, I. Janowska and C. Pham-Huu, 25th International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials "IWEPM", 26 février - 03 mars. 11, Kirchberg/Tirol - **AUTRICHE**, (2011).
5. **O. Guellati**, S. Detriche, M. Guerioune, Z. Mekhalif and Joseph Delhalle, International Conference ChemOnTubes; Abstracts Book, 11-14 April. 10, Arcachon – **FRANCE**, (2010).
6. **O. Guellati**, S. Detriche, M. Guerioune, Z. Mekhalif and Joseph Delhalle, Word Conference on Carbon (Carbon 09); Abstracts Book, 14-19 Juin. 09, Biarritz-**FRANCE**, (2009).
7. **O. Guellati**, S. Detriche, M. Guerioune, Z. Mekhalif and Joseph Delhalle, 2th International Meeting on Materials for Electronic Applications (IMMEA 09); Abstracts Book, 08-10 Mai. 09, Hammamet - **TUNIS**, (2009).
8. **O. Guellati**, A. Fonseca, W. Bounour, M. Guerioune, Z. Mekhalif, Joseph Delhalle, A. Benaldjia and János B. Nagy, Ninth International Conference on the Science and Application of Nanotubes (NT 08); Abstracts Book, 29 juin-04 Juillet. 08, Montpellier - **FRANCE**, (2008).
9. **O. Guellati**, A. Fonseca, W. Bounour, M. Guerioune, Z. Mekhalif, Joseph Delhalle, A. Benaldjia and János B. Nagy, First International Conference on Thin Films and Porous Materials (ICTFPM 08); Abstracts Book, 19-22 May. 08, Algiers - **ALGERIA**, (2008).
10. **O. Guellati**, A. Fonseca, W. Bounour, M. Guerioune, Z. Mekhalif, Joseph Delhalle, A. Benaldjia and János B. Nagy, International Conference ChemOnTubes 2008; Abstracts Book, 6-9 April. 08, Zaragoza – **SPAIN**, (2008).
11. **O. Guellati**, A. Fonseca, W. Bounour, M. Guerioune, Z. Mekhalif, Joseph Delhalle, A. Benaldjia and János B. Nagy, International Conference on Transparent Optical Networks-Mediterranean Winter (ICTON-MW 07); Abstracts Book, 6-8 Déc. 07, Sousse - **TUNISIE**, (2007).
12. **O. Guellati**, Nanocyl building up Wallonia's Nanotechnology Future, Nanocyl: The Carbon Nanotube Specialist, Inauguration Industrial Plant, 23 Oct. 07, Namur - **BELGIQUE**, (2007).