



**HAL**  
open science

**Étude, synthèse et élaboration de nanocharges biphasées, nanotubes de carbone/diatomées pour l'amélioration des propriétés physiques de nanocomposites à matrice polymère**

Mouhamadou Moustapha Sarr

► **To cite this version:**

Mouhamadou Moustapha Sarr. Étude, synthèse et élaboration de nanocharges biphasées, nanotubes de carbone/diatomées pour l'amélioration des propriétés physiques de nanocomposites à matrice polymère. Autre. Université de Lorraine, 2015. Français. NNT : 2015LORR0326 . tel-01754641

**HAL Id: tel-01754641**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01754641>**

Submitted on 30 Mar 2018

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



## AVERTISSEMENT

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

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

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

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

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

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

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



UNIVERSITÉ  
DE LORRAINE

LUXEMBOURG  
INSTITUTE  
OF SCIENCE  
AND TECHNOLOGY

LI  
ST



UFR Faculté des Sciences et Technologies

Ecole Doctorale SESAMES

DFD : Chimie et Physico-Chimie des Molécules

Thèse présentée pour l'obtention du titre de docteur de l'université de  
Lorraine en Chimie

Par Mouhamadou Moustapha SARR

**Etude, synthèse et élaboration de nanocharges  
biphasées, nanotubes de carbone/diatomées  
pour l'amélioration des propriétés physiques  
de nanocomposites à matrice polymère**

### Jury

<b>P. Launois</b>	<b>Directrice de Recherche (LPS, Université Paris sud)</b>	<b>Rapporteur</b>
<b>L. Francis</b>	<b>Professeur (IMCN, Université Catholique de Louvain)</b>	<b>Rapporteur</b>
<b>P. Petit</b>	<b>Directeur de Recherche (ICS, Université Strasbourg)</b>	<b>Examineur</b>
<b>E. McRae</b>	<b>Directeur de Recherche (IJL, Université de Lorraine)</b>	<b>Directeur de thèse</b>
<b>M. Dossot</b>	<b>Maître de Conférences (LCPME, Université de Lorraine)</b>	<b>Co-encadrant</b>
<b>D. Lenoble</b>	<b>Directeur adjoint Département MRT (LIST, Luxembourg)</b>	<b>Co-directeur</b>
<b>B. Duez</b>	<b>Lead engineer (GOODYEAR, Luxembourg)</b>	<b>Invité</b>





## Table des matières

<i>Introduction générale</i> .....	<b>7</b>
<i>Chapitre 1: Bibliographie</i> .....	<b>14</b>
<b>Introduction</b> .....	<b>14</b>
<b>1. Composites à base de silices et de noir de carbone</b> .....	<b>14</b>
<b>2. Composites à base de nanotubes de carbone</b> .....	<b>15</b>
<b>2.1. Méthodes d'élaboration de composite à base de polymère et de nanotubes de carbone</b> <b>15</b>	
2.1.1. Mélange par solution .....	15
2.1.2. Mélange par polymérisation in situ .....	16
2.1.3. Mélange par extrusion .....	16
2.2. Fonctionnalisation de nanotubes .....	17
2.3. Propriétés physiques des composites à base de nanotubes de carbone .....	18
2.3.1. Propriétés mécaniques .....	18
2.3.2. Propriétés électriques .....	20
2.3.3. Propriétés thermiques .....	21
<b>3. Les diatomées</b> .....	<b>22</b>
<b>4. Généralités sur les nanotubes de carbone</b> .....	<b>23</b>
4.1. Formes allotropiques stables du carbone .....	23
4.2. Structures des nanotubes de carbone .....	25
4.2.1. Les nanotubes mono-paroi .....	25
4.2.2. Nanotubes multi-parois .....	28
4.3. Propriétés physiques des nanotubes de carbone .....	29
4.3.1. Propriétés mécaniques .....	29
4.3.2. Propriétés électroniques .....	29
4.3.3. Propriétés thermiques .....	30
4.4. Techniques de synthèses de nanotubes de carbone .....	30
4.4.1. L'arc électrique .....	30
4.4.2. Ablation laser .....	31
4.4.3. Synthèse par CCVD .....	32
<b>5. La catalyse</b> .....	<b>32</b>
5.1. Activités de catalyse .....	33
5.1.1. La dissociation des précurseurs carbonés .....	33
5.1.2. La solubilité .....	34
5.1.3. La diffusion .....	35
5.1.4. La nucléation .....	35
5.2. Les catalyseurs .....	35
5.2.1. Le support .....	36
5.2.2. Types de particules de catalyseur .....	37
5.2.2.1. Les métaux de transition .....	37
5.2.2.2. Les carbures des métaux de transition .....	38

5.2.2.3. Les oxydes métalliques .....	38
5.3. La préparation des catalyseurs .....	40
5.3.1. Méthodes de préparation par procédé physique .....	40
5.3.2. Méthode de préparation par procédé chimique .....	40
5.3.2.1. En milieu liquide.....	40
5.3.2.2. En milieu gazeux .....	41
5.3.2.3. Dépôt par couches atomiques (ALD) .....	42
<b>Conclusion .....</b>	<b>48</b>
<b>Chapitre 2: Méthodes d'élaboration et de caractérisation .....</b>	<b>50</b>
<b>Introduction.....</b>	<b>51</b>
<b>A. Méthodes expérimentales de fabrication de matériau biphasé et du composite.....</b>	<b>52</b>
1. Préparation des catalyseurs.....	52
1.1. Dépôt par couches atomiques (ALD) .....	52
1.1.1. Description de l'ALD .....	53
1.1.2. Dépôts sur substrat plan.....	55
1.1.3. Dépôts sur diatomées.....	57
2. Croissance de nanotubes de carbone .....	58
2.1. Croissance de nanotubes de carbone sur substrat plan.....	59
2.1.1. Description du dispositif MOCVD MC200.....	59
2.2. Croissance de nanotubes de carbone sur diatomées.....	59
2.2.1. Description et montage du réacteur en lit fluidisé .....	60
2.2.2. Fluidisation des diatomées .....	61
3. Elaboration de composites à base de matériaux biphasés (CNTs gréffés sur diatomées) .....	62
3.1. Mélange par extrusion .....	62
3.2. Elaboration d'éprouvettes.....	63
<b>B. Techniques de caractérisation .....</b>	<b>64</b>
1. Caractérisations morphologiques et microstructurales.....	65
1.1. Microscope Electronique à Balayage (MEB).....	65
1.2. Microscope Electronique en Transmission (MET) .....	65
2. Compositions chimiques .....	65
2.1. La Spectroscopie de Photoélectrons X (XPS) .....	65
2.2. La diffraction des Rayons X.....	66
2.3. La Spectroscopie Raman.....	66
2.4. La spectroscopie de masse à ionisation secondaire (SIMS) .....	67
3. Caractérisations physiques .....	68
3.1. Propriétés mécaniques.....	68
3.2. Propriétés électriques .....	69
3.3. Stabilité thermique.....	69
<b>Chapitre 3: Croissance de nanotubes de carbone sur substrats plans .....</b>	<b>71</b>
<b>Introduction.....</b>	<b>72</b>
<b>1. Préparation des catalyseurs .....</b>	<b>72</b>
1.1. Dépôt de nickel par ALD .....	72
1.1.1. Croissance de films.....	73
1.1.2. Composition chimique et structures cristallines des films.....	74
1.1.3. Morphologies des films.....	79

1.2. ALD du Cobalt .....	81
<b>2. Croissance de nanotubes de carbone catalysée par des nanoparticules de nickel et de carbure de nickel.....</b>	<b>84</b>
2.1. Préparation des particules catalytiques de nickel .....	84
2.2. Croissance de nanotubes catalysée par le nickel.....	85
3. Croissance de nanotubes de carbone catalysée par des nanoparticules de carbure de cobalt .....	87
3.1. Préparation des particules catalytiques de Cobalt.....	87
3.2. Croissance de nanotubes .....	88
3.2.1. Sur les particules déposées par CVD.....	88
3.2.2. Sur des particules déposées par imprégnation en phase vapeur .....	95
3.2.3. Sur des particules déposées par ALD.....	97
<b>Conclusion .....</b>	<b>102</b>
<b>Chapitre 4: Croissance de nanotubes de carbone sur diatomées .....</b>	<b>105</b>
<b>Introduction.....</b>	<b>105</b>
<b>1. Préparation des catalyseurs .....</b>	<b>105</b>
<b>2. Croissance de nanotubes de carbone.....</b>	<b>109</b>
2.1. Influence de la température de croissance .....	109
2.2. Influence du temps de croissance .....	117
2.3. Influence de la concentration d'acétylène .....	120
2.4. Influence du temps de réduction.....	123
2.5. Influence de la taille des particules catalytiques .....	125
<b>3. Croissance de nanotubes de carbone sur lit-fluidisé externe (monoétape).....</b>	<b>127</b>
<b>Chapitre 5: Propriétés physiques de nanocomposites à base de biphasés .....</b>	<b>134</b>
<b>Introduction.....</b>	<b>134</b>
<b>1. Nanocomposites à base de PMMA et de charges biphasées .....</b>	<b>134</b>
1.1. Stabilité thermique .....	134
1.2. Propriétés mécaniques .....	139
<b>2. Nanocomposites à base de SBR et de charges biphasées .....</b>	<b>142</b>
2.1. Stabilité thermique .....	143
2.2. Propriétés mécaniques .....	145
2.3. Propriétés électriques.....	148
<b>Conclusion .....</b>	<b>150</b>
<b>Conclusion et Perspectives.....</b>	<b>152</b>
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>157</b>
<b>Annexes .....</b>	<b>170</b>



*Introduction*

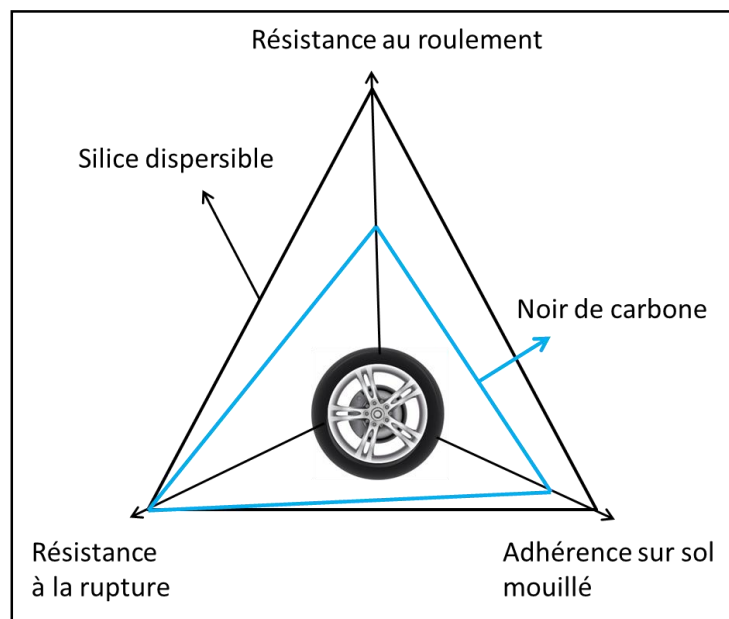
*générale*

## Introduction générale

L'intégration de nouvelles technologies dans les pneus reste aujourd'hui un défi de l'industrie pneumatique. A titre d'exemple, GoodYear (Akron, USA) développe actuellement un pneu capable de recharger la batterie d'un véhicule électrique; Michelin (Clermont-Ferrand, France) a récemment dévoilé le « CrossClimate », un pneu qui s'adapte aux aléas climatiques.

Dans ce contexte général, de grands manufacturiers sont engagés dans la recherche et le développement de nouveaux composés nanostructurés en vue d'améliorer les propriétés des pneus et plus particulièrement des bandes de roulement. Les principales performances des pneus sont une bonne adhérence, une faible résistance au roulement et une résistance à l'usure qui sont toutes directement liées aux propriétés de la gomme. En effet l'adhérence d'un pneu est due aux efforts mécaniques fournis dans la zone de contact avec le sol. Face aux rugosités du sol, le matériau se déforme pour les épouser. Pour mieux s'accrocher à ces rugosités notamment lors du freinage, la gomme doit présenter une certaine viscoélasticité. Lorsque le pneu est soumis à ces déformations, la propriété viscoélastique (qui est fonction du mode de sollicitation, de la fréquence et de l'amplitude des déformations, et de la température) induit son échauffement. Cette chaleur générée est de l'énergie perdue qui ne participe pas à la motricité, c'est la résistance au roulement. L'adhérence et la résistance au roulement sont donc deux performances antagonistes. Les propriétés viscoélastiques de l'élastomère sont attribuées au comportement de ses chaînes macromoléculaires. En effet, leur faible taux de réticulation leur confère un allongement important mais sans résistance particulière, *i.e.* leur module de Young présente des valeurs basses comparativement à celles d'autres types de polymères plastiques [1]. Pour modifier le mouvement des chaînes moléculaires et éventuellement améliorer les propriétés viscoélastiques, des agents de renforcement sont intégrés à la matrice élastomère. Du fait de son affinité avec le caoutchouc avec lequel il forme des liaisons inter-moléculaires, le noir de carbone a depuis longtemps été utilisé comme charge principale dans les pneus et assure une bonne résistance à la rupture du pneu. L'utilisation de la silice quant à elle est intervenue plus tard (fin des années 90). Peu coûteuse et abondante, la silice augmente l'élasticité et élargie la zone de transition vitreuse de manière à répondre aux exigences liées au compromis qu'il faut trouver entre l'adhérence et la résistance au roulement. Son intégration a permis d'augmenter l'adhérence et de diminuer la résistance au roulement des pneumatiques. Toutefois, la dispersion de cette silice reste tout de même moins bonne que celle du noir de carbone [2].

Ces relations entre les performances des pneus et les propriétés physiques des gommages sont rassemblées dans le « triangle de performances » (Figure 1). En 1992, un des grands manufacturiers européens a introduit le concept du « pneu vert » en améliorant la dispersion d'un système Silice/Silane dans un polymère à base de Styrene-Butadiene (SBR). Ceci a eu pour conséquence l'amélioration antagoniste de la résistance au roulement ainsi que l'adhérence sur sol mouillé en gardant une bonne résistance à l'usure par rapport au noir de carbone.



**Figure 1 : Comparaison des performances de pneus renforcés par du noir de carbone et de la silice utilisée dans le « pneu vert », adapté de la référence Tyretech 2000, Smithers Rapra Publishing, 31 Déc. 2000**

Les propriétés électriques, mécaniques et thermiques des gommages de pneu sont également corrélées à la dispersion des charges dans l'élastomère. Cette dispersion est dépendante du type de charge, de leur quantité, de leur fonctionnalisation chimique de surface, de leurs propriétés intrinsèques des charges et des paramètres du procédé de mélange [3].

De nos jours la dispersion de la silice dans les matrices n'est pas encore optimale et deux stratégies typiques sont couramment étudiées afin d'améliorer l'efficacité des charges siliciées : i) augmenter la surface spécifique de la charge à masse constante dans la matrice ou ii) ajouter des agents chimiques de couplage à l'interface entre la matrice et la charge. Les noirs de carbone ont une meilleure dispersion et sont utilisés à hauteur de 25 à 30% en masse. Toutefois, il a été démontré qu'au-delà de 30% de concentration massique de noir de carbone

dans un élastomère, l'ajout de charge dégrade les propriétés mécaniques désirées [4]. Les agrégats de particules de noir de carbone tendent alors à former des réseaux anisotropes (3D) dans la matrice et à piéger (confiner) les chaînes de l'élastomère.

De plus dans les gros véhicules de types tracteurs par exemple, GoodYear envisage de mettre en place des pneus dont la gomme aurait une certaine conductivité électrique. Le noir de carbone pourrait induire une certaine conductivité de la gomme mais le seuil de percolation de la conductivité électrique est estimé autour de 33% à 35% [5] massique de noir de carbone dans des élastomères.

Face à ces limitations industrielles, l'utilisation d'autres types de charges a été proposée comme solution. Parmi ces charges, les nanotubes de carbone (CNTs) avaient retenu l'attention des chercheurs du fait de leurs bonnes propriétés mécaniques, électriques et thermiques [6]. De par leur grande surface spécifique et leur rapport d'aspect important, il est attendu que l'intégration d'une faible quantité de CNTs dans un composite devrait être mise à profit. En introduisant les nanotubes dans des élastomères, d'intéressantes propriétés mécaniques et électriques ont donc été atteintes telles qu'un taux de percolation de moins de 0.1% massique [7], une augmentation de résistance à la traction de +670% en utilisant le SBR [8]. Mais ces intéressantes propriétés dépendent de nombreux paramètres tels que l'état de dispersion des nanotubes dans le polymère, l'interfaçage entre le polymère et les charges, les paramètres intrinsèques des nanotubes (longueur, densité, morphologie), la méthode de préparation du composite...

Par ailleurs l'intégration de ces nanotubes dans les polymères est toujours problématique car ayant tendance à s'organiser en fagots. Plusieurs techniques ont été mises en place mais elles ne garantissent pas la dispersion nécessaire à l'obtention de propriétés physiques recherchées surtout à l'échelle industrielle.

Cette thèse s'inscrit dans le cadre d'un projet GREENANONANO né d'un partenariat entre le département Materials Research and Technology (MRT) du Luxembourg Institute of Science and Technology (LIST) et d'un partenariat avec un industriel du pneumatique, GOODYEAR pour tenter d'apporter des solutions face aux problèmes évoqués ci -avant.

Dans le cadre de ces travaux de thèse, nous proposons la recherche et le développement d'un matériau biphasé constitué de silice mésoporeuse naturelle, appelés diatomées, sur lesquelles ont été synthétisés des nanotubes de carbone. Les diatomées sont



des organismes aquatiques microscopiques et unicellulaires disposant d'une enveloppe siliceuse (d'épaisseur 50 nm). De formes et de tailles différentes variant entre 1 et 10 microns, les diatomées sont constituées de nano-pores, de nano-canaux auto-organisés, ce qui leur confère une grande surface spécifique de l'ordre de 30 à 200 m<sup>2</sup>/g. Cette grande surface spécifique offre la possibilité d'y faire croître une grande densité de CNTs en plus d'avoir une grande surface de contact avec la matrice. Les diatomées pourraient mieux substituer la silice dans la gomme des pneus du fait de leur grande résistance mécanique caractérisée par un module de Young de plusieurs dizaines de GPa [9]. La fabrication de ce matériau biphasé pourrait donc apporter des solutions liées à l'intégration des charges telles que les CNTs dans des matrices polymères. Les nanotubes de carbone pourraient permettre de s'affranchir des noirs de carbone car disposant également d'excellentes propriétés mécaniques en sus de leurs propriétés électriques particulièrement pertinentes dans le cadre des objectifs applicatifs de ces travaux.

La fabrication d'un matériau biphasé CNTs/diatomées est tout d'abord un défi technologique à relever dans la mesure où les diatomées sont des structures de formes complexes et que la croissance de nanotubes de carbone nécessite plusieurs étapes selon la méthode de croissance choisie. Plusieurs techniques ont été développées pour la croissance de nanotubes de carbone, mais la structure complexe des diatomées restreint le choix de la technique de croissance. La technique de dépôt chimique catalytique (de l'anglais « catalysis chemical vapor deposition, CCVD ») de CNTs, a été sélectionnée pour sa capacité à traiter des surfaces de formes complexes (3D). Des nanotubes de types multicouches (MWCNT) seront privilégiés du fait de leur meilleure résistance mécanique en plus de leur nature métallique par rapport aux nanotubes monocouches (SWCNT) qui peuvent être des semi-conducteurs. La CCVD est une technique qui nécessite la mise en place de nanoparticules catalytiques généralement du Ni, du Co ou du Fe. Ces dernières ont été déposées soit par dépôt par couche atomique soit par imprégnation en phase vapeur de précurseurs solides.

Le procédé de croissance de nanotubes de carbone a été développé dans un premier temps sur substrat plan (plaquette de silicium oxydé) avant de le transférer sur les diatomées (en configuration 3D). Le dépôt par couche atomique (ALD), permet de déposer des couches minces conformes (respectant la morphologie éventuellement complexe du substrat) avec un bon contrôle de l'épaisseur. Elle a donc été choisie pour synthétiser des nanoparticules de catalyseurs. Le choix du Ni et du Co comme catalyseurs a été motivé d'une part par leur

faible impact dans le vieillissement des pneus et d'autre part par leur capacité à catalyser la croissance de nanotubes de carbone de structures recherchées.

La CCVD de CNTs a été utilisée dans une configuration 3D à l'aide d'un réacteur en lit fluidisé que nous avons mis en place au cours de cette thèse. Ce dispositif nous a permis de traiter des quantités de poudres de diatomées de l'ordre de quelques grammes.

L'intégration du matériau biphasé dans des matrices polymères telles que le Polyméthylmetacrylate (PMMA), un polymère modèle et le Styrène Butadiène Rubber (SBR), un élastomère proche de celui utilisé dans les pneus a été faite en utilisant la technique de mélange par extrusion. Cette technique a l'avantage d'être peu coûteuse et est caractéristique de ses procédés de mélange utilisés aujourd'hui dans l'industrie.

Nos travaux ayant portés sur l'élaboration d'un matériau 3D biphasé CNTs/Silice à intégrer dans un élastomère, le chapitre 1 présentera une revue bibliographique concernant les différentes étapes de synthèse, d'intégration des biphasés dans des matrices polymères et de la caractérisation physique des composites. Le chapitre 2 présentera les techniques de synthèse ALD et CVD ainsi que les techniques de caractérisation utilisées dans ces travaux. Les résultats obtenus sur la préparation des particules catalytiques et la synthèse de nanotubes de carbone sur des substrats modèles (plaquettes de silicium oxydés) seront présentés dans le chapitre 3. L'ensemble des résultats obtenus sur la préparation de nanoparticules et la croissance de nanotubes de carbone sur les diatomées sera détaillé dans le chapitre 4. Enfin, nous présenterons dans le chapitre 5 les résultats obtenus sur la caractérisation physique et les propriétés mécaniques, électriques et thermiques des nanocomposites à base de polymères renforcés par des matériaux biphasés.



# ***CHAPITRE 1:*** ***Bibliographie***

## Chapitre 1: Bibliographie

### Introduction

La croissance de nanotubes de carbone sur des diatomées (ou silice mésoporeuse) a pour but de mettre en place un nouveau matériau biphasé pour apporter quelques solutions face à des problématiques auxquelles se confrontent aujourd'hui l'industrie pneumatique. Un des défis concerne l'objectif d'atteindre une certaine conductivité des gommages de pneu avec un taux de percolation faible avoisinant 3% de charges. Nous faisons l'hypothèse que le système biphasé (diatomées + nanotubes) que nous étudions pourrait jouer le même rôle (ou un rôle complémentaire) que celui de la silice et des noirs de carbone dans la gomme des pneus. Le but premier de cette thèse est donc de synthétiser et de caractériser ce matériau biphasé avant de l'intégrer dans un polymère pour fabriquer un composite dont les propriétés mécaniques, électriques et thermiques seront mesurées. Ceci doit se faire en plusieurs étapes à savoir : la synthèse de particules catalytiques de taille et de densité contrôlée sur les diatomées, la croissance catalytique de nanotubes de carbone sur ce substrat et enfin l'intégration des matériaux biphasés obtenus dans le polymère. Nous allons faire dans ce chapitre un état de l'art bibliographique pour chaque étape du processus.

### 1. Composites à base de silices et de noir de carbone

Le système silice/noir de carbone est aujourd'hui le plus utilisé comme agent de renforcement dans les pneus. Le choix de ce système a été motivé par ses performances de renforcement, le faible coût des matériaux le constituant et sa capacité d'être facilement intégré dans des matrices élastomères [10]. Chacun de ces deux matériaux joue un rôle spécifique dans son interaction avec la gomme et par conséquent dans les performances des pneus. Nous rappelons que les caractéristiques principales d'un pneu à optimiser sont: l'adhérence, la diminution de la résistance au roulement et la résistance à l'usure. La silice améliore la rigidité des élastomères, et donc les performances d'adhérence mais elle augmente la résistance au roulement. [11] Par ailleurs le noir de carbone forme des liaisons naturelles avec le caoutchouc, et donc une excellente interface entre les macromolécules élastomères et les charges qui réduit le déchirement de la gomme du pneu. Le noir de carbone améliore significativement la résistance à l'usure des pneus. La combinaison des deux matériaux fournit aujourd'hui la solution standard pour établir une certaine complémentarité en termes de performances.

Etant donné que la silice ne forme pas de liaison naturelle avec le caoutchouc, sa dispersion dans cette dernière reste un défi. Des solutions comme la mise en place d'agents de couplage [12] ont été proposées. Augmenter la surface spécifique des charges devrait également permettre d'augmenter la surface de contact matrice-charge et d'améliorer ainsi l'interfaçage entre les deux composés. Des structures poreuses comme la silice mésoporeuse sont à l'étude ; dans notre cas les diatomées pourraient apporter de bonnes solutions, car disposant de plus grandes surfaces spécifiques du fait de leur structure naturellement poreuse.

Quant au noir de carbone, leur faible interaction particule-particule dans la matrice ne procure pas au pneu de très bonnes propriétés électriques et thermiques. Pour avoir une certaine conductivité électrique, le noir de carbone doit être chargé à des taux élevés avoisinant les 30% [13]. Ainsi le remplacement partiel au total des noirs de carbone par des nanotubes de carbone est une des voies envisagées par les fabricants de pneumatique depuis une décennie.

## **2. Composites à base de nanotubes de carbone**

Du fait de leur faible densité massique et de leurs intéressantes propriétés physiques (mécanique, électronique et thermique), les nanotubes de carbone sont considérés depuis les années 2000 comme des charges fonctionnelles particulièrement intéressantes pour les matériaux composites [14]. Cependant leur dispersion homogène dans les matrices de polymère est essentielle pour améliorer nettement les propriétés mécaniques, électriques et thermiques obtenues dans des composites traditionnels réalisés avec des fibres ou du noir de carbone, en tant que charge

### **2.1. Méthodes d'élaboration de composite à base de polymère et de nanotubes de carbone**

Afin de mieux cerner les limitations des méthodes d'élaboration de composites polymère/CNTs, nous rappelons ci-après leurs méthodes d'élaboration. Nous pouvons identifier plusieurs techniques d'élaboration de composites à savoir : mélange par solution, mélange par extrusion et polymérisation in situ.

#### **2.1.1. Mélange par solution**

Ce procédé consiste à mélanger directement les nanotubes (solides) avec le polymère en solution. Le composite se forme après évaporation du solvant [15] [16]. Cette technique nécessite 3 étapes principales :

- Les nanotubes sont dispersés dans un solvant (acétone par exemple) par sonication,
- Le polymère et les agents de durcissement sont ensuite dissouts dans un solvant et mélangés avec la solution de nanotubes en suspension,
- Enfin le solvant est enlevé par évaporation (contrôlée), résultant en la formation d'un film de composite.

L'avantage de cette méthode est la désagrégation des nanotubes et leur dispersion dans le polymère. Par contre certains polymères ne sont pas solubles dans les solvants habituellement utilisés.

### ***2.1.2. Mélange par polymérisation in situ***

Le principe consiste [17] à disperser les nanotubes dans un monomère et polymériser ce dernier. Elle permet d'obtenir un composite à base de polymère et de nanotubes « accrochés » avec une dispersion *a priori* homogène. Cette méthode est très avantageuse du fait qu'elle améliore nettement l'interfaçage entre le nanotube et le polymère et par conséquent les propriétés physiques du composite.

### ***2.1.3. Mélange par extrusion***

Cette méthode est une bonne alternative pour les polymères insolubles et vise particulièrement les polymères thermoplastiques. Le principe consiste à mélanger les nanotubes et le polymère avant de faire fondre le mélange dans un mélangeur. La température et la vitesse de cisaillement sont bien définies [18]. Les polymères amorphes peuvent fondre plus facilement après chauffage. Par ailleurs les polymères semi-cristallins nécessitent d'être chauffés jusqu'à leur température de fusion ; c'est le cas par exemple du Polyméthyl méthacrylate (PMMA). L'avantage de cette méthode est qu'elle est rapide et aisée [19]. Elle offre aussi la possibilité de fabriquer des matériaux composites à base de polymère et de nanotubes de carbone par compression ou par injection. Par ailleurs les conditions d'utilisation doivent être optimisées puisque des températures très élevées peuvent détériorer les chaînes de polymère et les trop faibles températures peuvent rendre le mélange inhomogène. La vitesse de cisaillement trop élevée peut aussi casser les nanotubes ou les agréger.

Cette technique retient particulièrement notre attention car elle est compatible avec les procédés utilisés aujourd'hui pour l'introduction des charges dans le pneu par les industries pneumatiques

## 2.2. Fonctionnalisation de nanotubes

Une des difficultés majeures limitant les performances des composites à base de nanotubes est leur solubilité et leur faible dispersion dans les polymères. Nous pouvons ainsi distinguer deux types d'attachement entre le nanotube et le polymère : attachement covalent et attachement non covalent.

- Un attachement non covalent [20] permet de rendre la surface du nanotube plus compatible avec la matrice polymérique en enroulant ou en faisant absorber une molécule organique à la surface du nanotube. Les interactions sont faibles et sont souvent celles de Van der Waals,  $\pi$ - $\pi$ , ou des interactions hydrophobiques. L'avantage de ce type d'attachement est que les propriétés électriques du nanotube peuvent être conservées. Par contre de faibles interactions entre la molécule et le nanotube peuvent limiter les propriétés mécaniques.
- Un attachement covalent [21] permet nettement d'améliorer l'interface entre le polymère et le nanotube [22]. Il s'agit de greffer des molécules ou des chaînes de polymère qui formeront des liaisons chimiques avec le nanotube. Parmi les désavantages, on peut citer le risque de perdre certaines propriétés électriques du nanotube du fait qu'il peut y avoir des ruptures partielles des systèmes d'hybridation  $sp^2$  au niveau des parois modifiant ainsi le nanotube [23]. Un autre désavantage est le fait que la molécule greffée est limitée par son grand encombrement stérique.

Dans la mesure où les propriétés électriques font partie des celles recherchées dans notre étude, nous n'envisageront pas d'utiliser cette méthode.



## 2.3. Propriétés physiques des composites à base de nanotubes de carbone

### 2.3.1. Propriétés mécaniques

**Table 1**

Echantillon	Résistance à la traction [MPa]	Module Elastique [GPa]	Remarques
Polyaniline (PANI) + MWNTs		13.6	Préparé par un depot électrochimique
Macrofibres de brai de houille isotrope	-450	-33	Préparé par extrusion. Le diameter moyen des fibres était de ~18 mm
Macrofibres de brai de houille isotrope + 1% SWNTs	-620	-42	
Macrofibres de brai de houille isotrope + 5% SWNTs	-850	-78	
Fibres de PMMA pures		-3.1	Produit par filage à l'état fondu
Fibres PMMA + 1wt% SWNT		-3.3	
Fibres PMMA + 5wt% SWNTs		-5	
Macrofibres PP (Polypropilène)	490	4.6	Procédé de filage à l'état fondu usuel
Macofibres PP + 5wt% MWNTs	570	7.1	
PP	430	4.2	Beaucoup aggregation de CNTS
PP + 0.8 wt% SWNTs	420	4	
Chlorure de Polyvinyle (PVC) + SWNTs	3600		
Fibres d' Acétate de Plyvinyle (PVA) + SWNT		9-15	
Fibres PVA + 60 wt% SWNT	1800	80	Produit par la method de coagulation basée sur le filage des CNTs
Polyimide (PI)	105	2.2	L'alignement des SWNT dans la direction des fibres dans le composite est induit par la force de cisaillement pendant le procédé d'extrusion
PI + 0.1 wt% SWNTs	105	2.6	
PI +0.3 wt% SWNTs	105	2.8	
PI + 1 wt% SWNTs	105	3.2	
Polyuréthane thermoplastique (TPU)	-12.4	-7.7	Préparé par solution
TPU + 0.5 wt% SWNTs	-13.3	-14.5	
Polyéthylène à très haut poids moléculaire (UHMWPE)	-3510	-122.6	Composite à fibres de gel filées avec un rapport d'étrirage de 30
UHMWE + 5wt% MWNTs	-4170	-136.8	

Table 2

Echantillon	Résistance à la traction [MPa]	Module Elastique [GPa]	Remarques
Epoxy + 1wt% MWNTs		Augmenté de plus de 30%	
Pure Epoxy	52	1.18	
Epoxy + 2wt% MWNTs	46	1.18	MWNTs non traités
Epoxy + 2wt% MWNTs	55	1.35	MWNTs traités avec du PVA
Epoxy + 2wt% MWNTs	62	1.39	MWNTs traités avec polyoxyéthylène-9-alkyle éther
Epoxy + 2%wt MWNTs	58	1.34	MWNTs traités avec polyoxyéthylène-7-alkyle éther
Polystyrène (PS) + 0.05 à 0.5 vol.% MWNTs	Réduction significative	Léger changement	MWNTs traités dans une atmosphère inerte à haute température (entre 1800 et 2600 °C)
PS + 2.5 à 2.5 vol.% MWNTs		1.9-4.5	
PS & acrylonitrile styrene butadiène (ABS) + 0.05 à 0.5 vol.% MWNTs	Peu d'effet sur la résistance à la traction aussi	Légère augmentation	
Polyéthylène à haute densité (HDPE) + 2wt% Sulfate de sodium dodecyl (SDS)	-14.5	-0.47	SWNT prepare dans une solution aqueuse à l'aide de SDS est déposé à la surface du HDPE. Les composites ont été obtenus par extrusion.
HDPE + 2wt% SDS + 0.5wt% SWNT	-19	-0.57	
HDPE + 2wt% SDS + 2.6wt% SWNT	-23	-0.7	
Polystyrène (PS)	-12.8	-1.19	
PS + 1wt% MWNTs	-16	-1.62	CNTs avec un diamètre moyen de 15 nm
PS + 1wt% MWNTs	-16	-1.69	CNTs avec un diamètre moyen de 50 nm
PMMA + 0.08wt% asobis(isobutyronitrile) (AIBN)	54.9		
PMMA + 0.24 wt% AIBN + 1wt% CNTs	21.2		CNTs non traités
PMMA + 0.28 wt% AIBN + 3wt% CNTs	20.3		
PMMA + 0.1 wt% AIBN + 1wt% CNTs	58.7		
PMMA + 0.1 wt% AIBN + 3wt% CNTs	66.8		CNT ont été broyés dans un broyeur à billes. Ce procédé amélioré in situ a été utilisée pour fabriquer les composites.
PMMA + 0.1 wt% AIBN + 5wt% CNTs	71.7		
PMMA + MWNTs	Le module de stockage a été augmenté de manière significative, particulièrement à haute température		
PMMA + MWNTs	Le module de stockage du composite contenant 0,5% en masse de PVDF de était presque deux fois plus que ceux de MWNT / PMMA sans PVDF à 50 ° C.		
Polyéthylène glycol (PEO)		0.06	
PEO + 1wt% SWNTs fluorés		0.15	
Pure Polyéthylène (PE)	34.1	0.81	
PE + 0.5 wt% SWNTs	28.9	0.64	SWNTs non traités
PE + 0.5 wt% SWNTs	33.3	0.8	SWNTs ont été modifiés avec du PE préparé par polymérisation in situ de Ziegler-Natta
PVA		-4	
PVA + 2.5 wt% SWNTs		-5.6	CNTs ont été fonctionnalisés avec des molécules de masse légère de PVA.
PVA + 5 wt% SWNTs		-6.2	
PVA + 2.5 wt% SWNTs		-5.4	SWNTs non traités

Tableaux 1-2: Représentation des propriétés mécaniques de composites à base de polymères, nanotubes (1) orientés aléatoirement et (2) alignés tiré de [24]

Les propriétés mécaniques de composites à base de polymères et de nanotubes de carbone sont intensément étudiées depuis une quinzaine d'années. Nous nous intéresserons ici particulièrement au module de Young et à la résistance à la traction, bien représentatifs des propriétés mécaniques. Les tableaux 1 et 2 résument les valeurs de module de Young et de résistance à la traction de composites de polymères et de nanotubes de carbone alignés (table 1) et orientés aléatoirement (table 2).

- Le fait que les nanotubes soient alignés ou aléatoirement orientés dans le polymère génère des différences en termes de propriétés mécaniques. Nous remarquons ici que le module de Young et la résistance à la traction pour les nanotubes alignés ont des valeurs qui peuvent aller de 80 GPa à 3,600 MPa respectivement. Elles sont significativement plus élevées que celles des nanotubes orientés aléatoirement dont le module de Young et la résistance à la traction ne dépassent pas respectivement 6 GPa et 100 MPa.. L'alignement des CNTs permet aux nanotubes de se comporter comme des fibres de renforcement. Dans le cas contraire, lorsque les nanotubes ne sont pas alignés, ils ont tendance à s'agglomérer de manière aléatoire, ce qui réduit la qualité de l'interfaçage entre nanotubes - matrice et par conséquent limite les propriétés mécaniques [25] [1]. Nous notons également qu'en ce qui concerne les nanotubes orientés aléatoirement, les propriétés mécaniques ne sont que très légèrement améliorées. Ceci est dû à la faible dispersion des nanotubes dans le polymère. La bonne dispersion des inclusions dans la matrice est un paramètre essentiel pour fournir de bonnes propriétés mécaniques [26].
- 
- Nous remarquons dans les tableaux 1 et 2 que les composites avec des nanotubes fonctionnalisés donnent de meilleures propriétés mécaniques comparés aux composites à bases de nanotubes non fonctionnalisés.
- Les propriétés mécaniques sont par ailleurs améliorées par l'augmentation de la concentration de nanotubes jusqu'à 60%.
- Dans les composites, 0,5% en volume de nanotubes suffit pour augmenter le module de Young et la résistance à la traction [27], une faible concentration de CNTs suffit donc pour améliorer les propriétés mécaniques

### **2.3.2. Propriétés électriques**

Dans certaines applications, la conductivité électrique des composites est recherchée afin d'évacuer les charges électrostatiques. Les propriétés électriques dans les composites à bases de polymères et de nanotubes de carbone dépendent de nombreux paramètres tels que : la température à laquelle se fait la mesure, la concentration et la morphologie des nanotubes; la présence d'impuretés carbonées ou de particules catalytiques résiduelles, la présence de défauts à la surface des nanotubes, leur état d'agrégation en fagot, les interactions nanotube/nanotube, nanotube/matrice ainsi que leur plus ou moins bonne dispersion dans la matrice [28]. Shafer et. al [7] considèrent que le nombre et la qualité des contacts tube-tube déterminent le seuil de percolation électrique. [29]. En dehors de la bonne conductivité des nanotubes de carbone, il a été montré que la conductivité des composites est assurée par un effet de saut ou de tunnel des électrons entre deux nanotubes séparés par la matrice [30]. Bokobza et ses co-auteurs [28] ont également confirmé que l'augmentation de la probabilité d'un contact nanotube-nanotube explique le faible seuil de percolation dans les composites. Le seuil de percolation est souvent utilisé comme paramètre pour caractériser un matériau composite renforcé par des nanotubes de carbone. Comparés au noir de carbone et à la fibre de carbone renforçant des matrices, Du et ses co-auteurs [REF] ont résumé dans un article de synthèse les seuils de percolation obtenus en utilisant des nanotubes de carbone comme agents de renforcement. Ils ont noté que les seuils de percolation variaient entre 0.0025 et 11% massique. Ces valeurs sont beaucoup plus basses que celles des composites faisant appel au noir de carbone et des fibres de carbone qui sont respectivement à 15-25% et 9-18%. Ceci est dû aux petits diamètres des nanotubes et leur grand rapport longueur/diamètre. Selon l'objectif visé par l'industriel GoodYear, nous recherchons dans notre étude un seuil de percolation de moins de 3% massique de nanotubes de carbone sans que ces derniers ne modifient les autres propriétés de la matrice élastomère étudiée.

### *2.3.3. Propriétés thermiques*

Les bonnes propriétés thermiques des nanotubes de carbone peuvent aussi être exploitées pour apporter de bonnes propriétés thermiques aux composites. L'ajout de nanotubes dans un polymère augmente la température de transition vitreuse, la diffusivité thermique, les coefficients de diffusion thermique [31]. Comme les propriétés électriques, les propriétés thermiques sont aussi influencées par la pureté et la dispersion [32] [33], l'orientation (alignement) des nanotubes dans la matrice mais pas toujours par leur fonctionnalisation [34] [35]. Par ailleurs l'alignement de nanotubes peut diminuer la conductivité thermique car le

transport de chaleur est gouverné par les phonons et qu'à la distance entre deux nanotubes, les phonons peuvent être réfléchis par la matrice. Ceci augmente la résistance thermique et réduit le transport thermique en conséquence.

### 3. Les diatomées

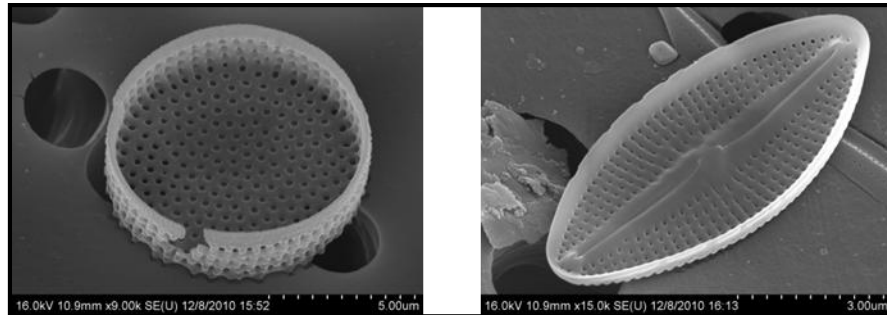


Figure 2: Images MEB de particules de diatomées

Les diatomées ou Bacillariophycees font parties des algues brunes (Chromophytes). Il existe plus de 7000 espèces dans les eaux douces ou saumâtres. Elles ont des tailles variant de quelques  $\mu\text{m}$  à plus de 500  $\mu\text{m}$ . Elles sont enchâssées dans un exosquelette, très résistant du point de vue mécanique et chimique puisque contenant de l'acide silicique. Elle forme une enveloppe externe à structure très particulière, le frustule. Ce dernier est un squelette biogène en silice amorphe ( $\text{SiO}_2$ ) provenant de la silice dissoute dans les eaux de mer. La synthèse de cette silice se fait naturellement dans des conditions (température, PH, concentration) difficiles à reproduire en laboratoire assurant une certaine résistance mécanique aux diatomées.

Les diatomées sont constituées de micro- et nano-pores naturellement organisées leur procurant une surface spécifique allant de 3 à 200  $\text{m}^2/\text{g}$ .

En dehors des caractéristiques citées ci-haut, les diatomées ont un impact positif sur l'environnement. Les diatomées contribuent à hauteur de 40% de la production primaire du phytoplancton marin, produisent ainsi presque 1/4 de l'oxygène que nous respirons. et accueillent 50% de la production de carbone dans l'océan mondial [36].

Les diatomées ont de bonnes propriétés mécaniques, des tests de dureté Vickers ont été réalisés : il varie entre 1 - 12 GPa et le module de Young varie de 7 à 100 GPa [9]. D'autres tests ont aussi été effectués: la fracture de contrainte est trois fois supérieure à celle de la silice amorphe fondue et est égale à 336 (+/- 73) GPa [37].

Ces intéressantes performances des diatomées en font donc un excellent candidat comme agent de renforcement naturel dans les gommages des pneus. Cependant la fonctionnalisation de ces dernières par des nanotubes de carbone est un défi technologique à relever du fait des formes complexes des diatomées.

#### 4. Généralités sur les nanotubes de carbone

De par leurs attirantes propriétés physiques, les nanotubes de carbone sont utilisés comme des agents de renforcement de polymères dans le but d'améliorer leurs propriétés mécaniques, électriques et thermiques. Dans ce rôle d'agent de renforcement, la structure, la taille, la densité, la morphologie et le type de nanotubes ont une grande influence sur leurs propriétés physiques et par conséquent sur les performances du matériau composite. Les techniques de synthèse de nanotubes de carbone sont aussi d'une importance capitale selon le type d'application visé.

##### 4.1. Formes allotropiques stables du carbone

Par suite des trois états d'hybridation ( $sp$ ,  $sp^2$ ,  $sp^3$ ) possibles, le carbone peut se présenter sous différentes formes allotropiques stables : graphite, diamant, fullerène et nanotube de carbone.

La Figure 3-a nous montre la structure du graphite. Il est constitué de plans de graphène empilés suivant un mode ABAB et séparés par une distance de 3,3 Angströms. Ces plans peuvent glisser les uns par rapport aux autres puisqu'ils sont liés par des interactions faibles de Van der Waals. Un plan de graphène est constitué d'atomes de carbone de distance interatomique  $1.4 \text{ \AA}$  et en état d'hybridation  $sp^2$ . Ces atomes de carbone sont organisés en hexagone. Le graphite peut aussi se mettre sous une autre forme cristalline, le graphite rhomboédrique qui est une phase métastable du graphite hexagonal. Dans ce cas le mode d'empilement des feuillets de graphène change et prend la forme ABCABC.

Comme nous le montre la Figure 3-b, le diamant est une forme allotropique tridimensionnelle du carbone. Il ne comporte que des atomes de carbone en hybridation  $sp^3$ . Le diamant possède aussi plusieurs formes cristallines dont le plus courant est le diamant cubique avec un paramètre de maille de  $0.35 \text{ \AA}$  et une distance interatomique de  $0.15 \text{ \AA}$ . Il y a aussi le diamant hexagonal appelé aussi lonsdaléite qui est une structure cristalline métastable.

Le fullerène  $C_{60}$  est constitué de 60 atomes de carbone organisés selon une forme de ballon. 12 pentagones sont séparés les uns des autres par des hexagones. Les pentagones forment un défaut topologique permettant la courbure de la feuille de graphène et le repliement de la structure. Il existe d'autres types de fullerènes tels que le  $C_{70}$ ,  $C_{76}$ ,  $C_{78}$  et le  $C_{84}$  en fonction du nombre d'atomes de carbone. Plusieurs couches de fullerènes peuvent s'encapsuler pour former ce que l'on appelle vulgairement un 'oignon'.

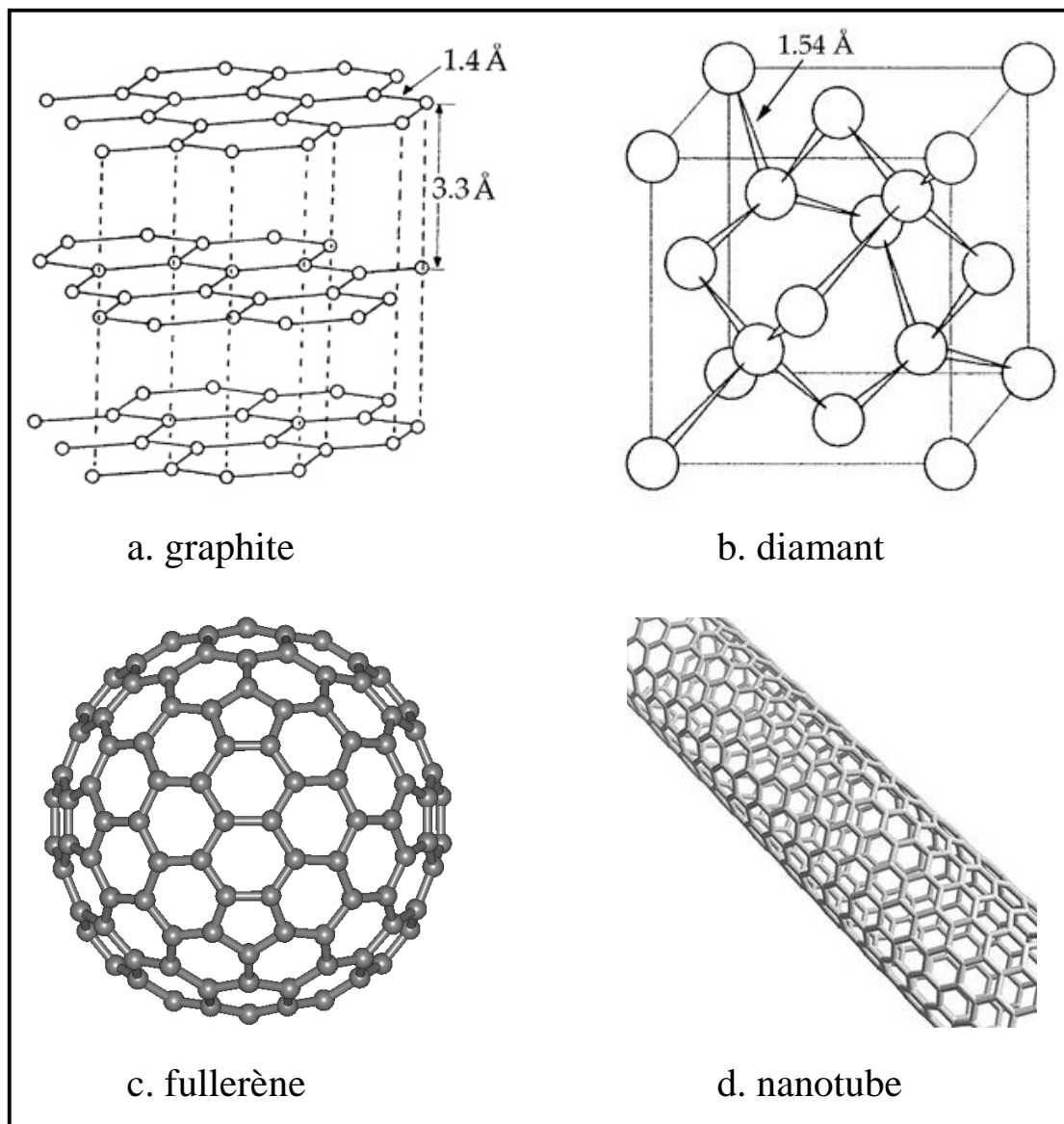


Figure 3: Structures du a-graphite, b-diamant, c-fullerène, d-nanotube de carbone

Les nanotubes de carbone constituent donc une forme allotropique du carbone (Error! Reference source not found.-d). Cette structure unidimensionnelle possède des propriétés physico-chimiques intrinsèques comparées aux autres nanostructures carbonées et retient particulièrement notre attention.

## 4.2. Structures des nanotubes de carbone

En fonction du nombre de feuilles de graphènes qui les constitue, les nanotubes de carbone peuvent être monocouches (monoparois) ou multicouches (multiparois).

### 4.2.1. Les nanotubes mono-parois

Un nanotube mono-parois est constitué d'une seule feuille de graphène. On peut l'imaginer comme une feuille de graphène enroulée sur elle-même en formant un cylindre. Une feuille de graphène se caractérise par de nombreuses liaisons pendantes, ces dernières correspondent à de hauts états d'énergie de surface [38]. Dans le but d'éliminer ces liaisons pendantes, l'énergie totale des atomes de carbone est minimisée, ce qui favorise l'augmentation de l'énergie de déformation et par conséquent la formation d'une structure tubulaire [39]. Un feuillet de graphène est formé de deux types de bord nommés « zigzag » et « armchair ». Selon la manière dont est enroulé le nanotube, nous pouvons distinguer :

- le nanotube zigzag : dans ce cas de figure, le nanotube est enroulé en joignant les deux bords armchair, voir la **Figure 4-a**.
- le nanotube armchair : le nanotube s'enroule en joignant les deux bords zigzag (voir la **Figure 4-b**)
- le nanotube chiral : il est obtenu en faisant une translation d'un bord du feuillet de graphène par rapport à l'autre et parallèlement à l'axe du tube avant de raccorder les bords (voir **Figure 4-c**).



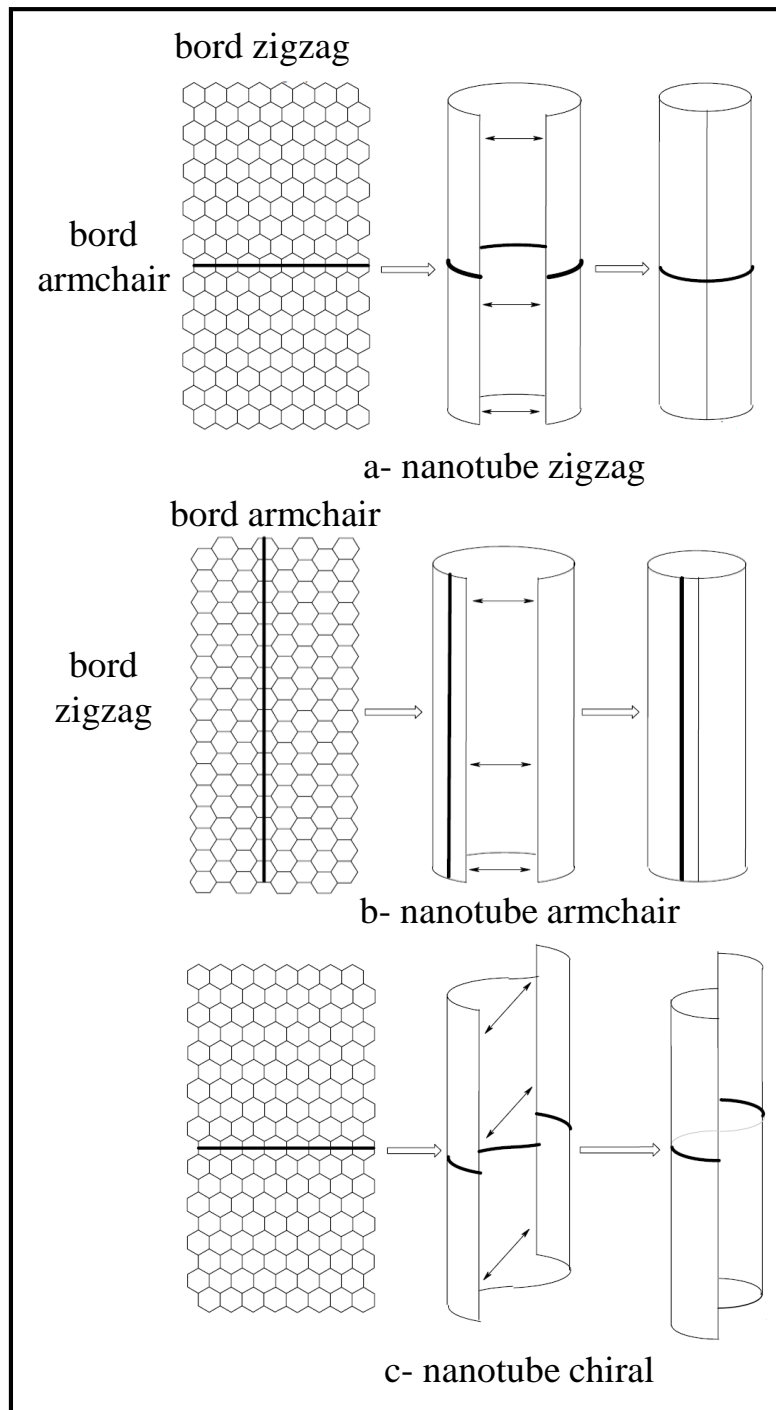


Figure 4: les différents types de nanotubes de carbone mono-parois

Ces différents types de symétrie (zigzag, armchair et chiral) sont représentés par des indices  $(n,m)$  avec  $n$  et  $m$  des entiers, dits indices de chiralité. Chaque enroulement peut être défini par un vecteur  $\text{Ch}$ , qui est une combinaison linéaire des vecteurs de base du plan de graphène  $a_1, a_2$  et qui s'écrit sous la forme  $\text{Ch} = na_1 + ma_2$ . Pour obtenir un cylindre (le nanotube) (voir Figure 5), on superpose les hexagones A et B qui sont reliés par le vecteur  $\text{Ch}$ . On définit un angle  $\theta$  entre les vecteurs  $\text{Ch}$  et  $a_1$  qu'on appelle angle de chiralité. La symétrie d'un

nanotube (n,m) peut ainsi être caractérisée par la valeur de l'angle  $\theta$  comprise entre 0 et  $30^\circ$ .

Si

- $\theta = 0$  :  $n=0$  ou  $m=0 \rightarrow$  nanotube zigzag
- $\theta = 30^\circ$  :  $n=m \rightarrow$  nanotube armchair
- $\theta < 30^\circ$  : nanotube chiral

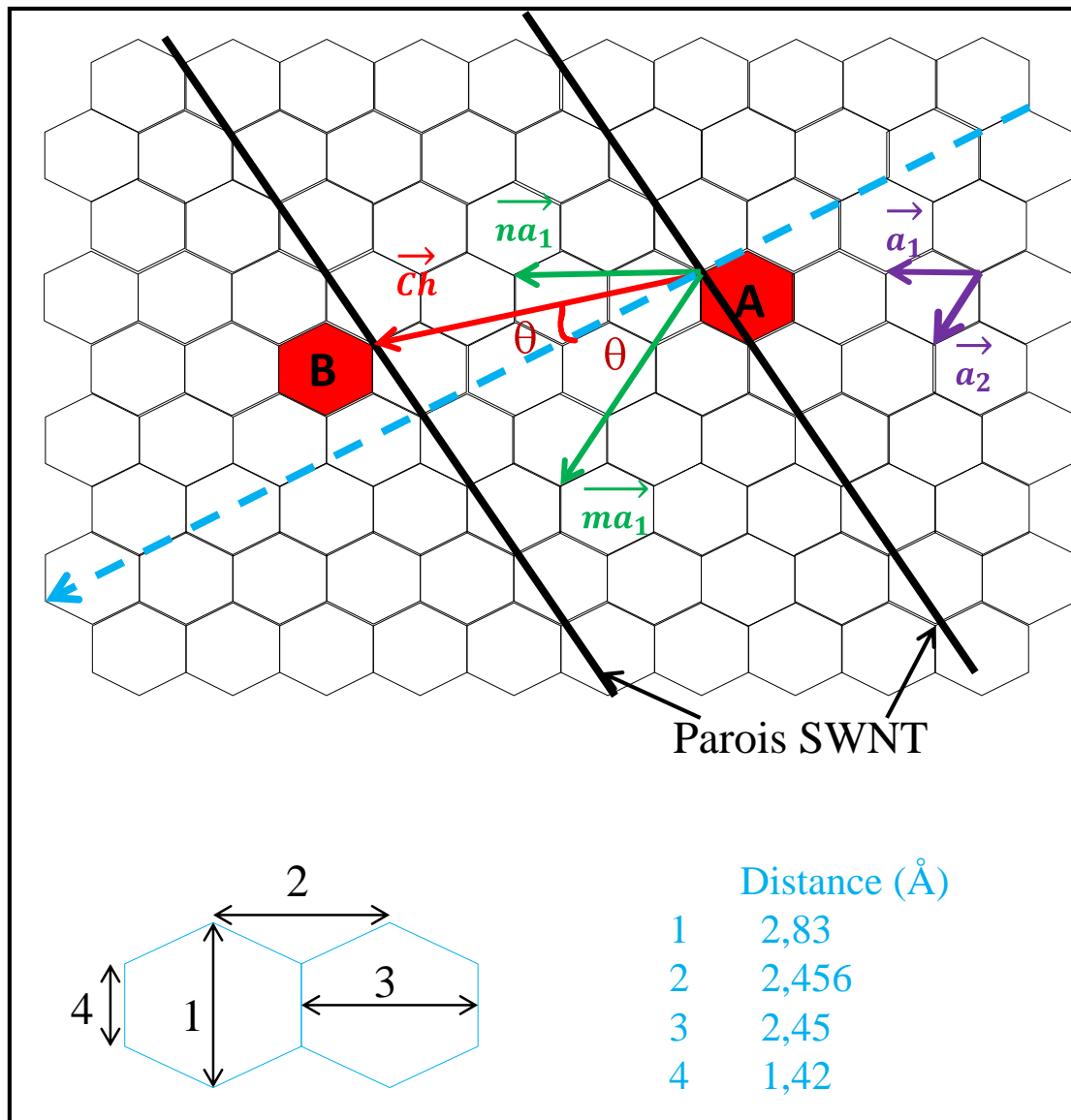


Figure 5: Construction d'un nanotube monoparoî et quelques distances interatomiques

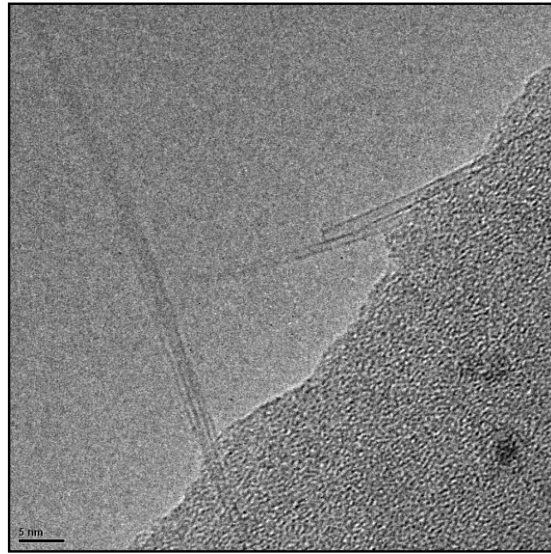


Figure 6: Image TEM de nanotubes mono-paroi sur substrat de silicium

#### 4.2.2. *Nanotubes multi-parois*

Les nanotubes multicouches, dont l'acronyme anglais est MWCNT (multi-walled carbon nanotubes) sont constitués de plusieurs tubes concentriques n'ayant pas la même chiralité. La distance séparant deux couches consécutives dans un nanotube multicouche est de l'ordre de 0.34nm. Cette distance est légèrement supérieure à celle séparant deux plans de graphite du fait de la courbure des plans de graphène. Le diamètre des nanotubes multiparois peut aller de 5 à 50 nm environ, tandis que leur longueur varie d'une dizaine de nm à plusieurs centaines de micromètres.

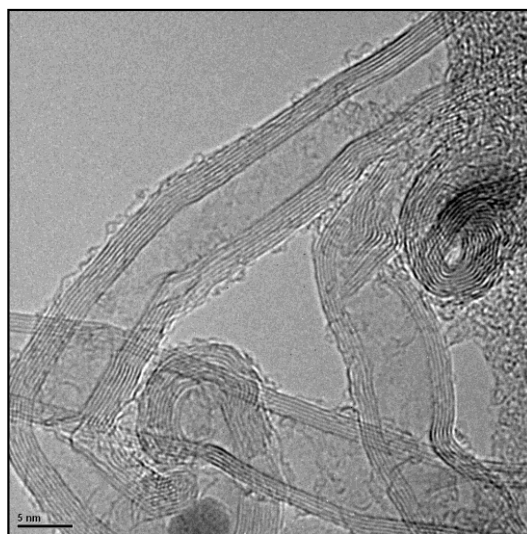


Figure 7: Image MET de nanotubes multicouches sur substrat de silicium

### 4.3. Propriétés physiques des nanotubes de carbone

Nous allons rappeler dans cette partie, les propriétés mécaniques, électriques et thermiques.

#### 4.3.1. Propriétés mécaniques

Les nanotubes de carbone possèdent d'intéressantes propriétés mécaniques du fait de la force de la liaison chimique C-C qui les constitue. L'énergie de dissociation de cette liaison est estimée à 348 kJ/mol. Le module de Young  $E$ , est très élevé pour les nanotubes de carbone. Certains auteurs ont reporté un module de Young  $E = 5 \text{ TPa}$ , calculé théoriquement [40]. Beaucoup d'entre eux reportent des valeurs de  $E$  comprises entre 0.9 et 1.8 TPa pour des SWNT et des MWNT. C'est le cas de Krishnan et ses collaborateurs [41] qui ont trouvé théoriquement 1.25 TPa pour un SWNT, 1.8 TPa expérimentalement par Treacy et co-auteurs pour des MWNT [42]. Leur résistance à la traction est de l'ordre de 150 GPa. Les propriétés mécaniques sont également influencées par la structure et la taille des nanotubes. La courbure des liaisons C-C diminue la résistance mécanique, un nanotube zigzag dont toutes ses liaisons C-C sont courbées devient moins résistant qu'un nanotube « armchair » [43] [44].

#### 4.3.2. Propriétés électroniques

Les nanotubes de carbone possèdent d'intéressantes propriétés électroniques. Ceci est dû au fait qu'ils se comportent comme des fils quantiques qui confinent les électrons le long de l'axe du tube [45]. Leurs propriétés électroniques sont fortement liées à leur chiralité. Les nanotubes de configuration armchair (n,n) sont métalliques, les nanotubes de configuration (n,m) avec n-m un multiple de 3 sont aussi métalliques et dans le cas contraire ils deviennent des semi-conducteurs [46].

La résistivité électrique des nanotubes de carbone reportée dans la littérature varie de plusieurs ordres de grandeur. Elle peut varier entre  $10^{-8}$  et  $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$  [47]. Elle est influencée par des paramètres tels que les défauts liés à la structure des tubes, les particules catalytiques résiduelles, au dépôt d'autres formes de carbones à la surface des tubes et bien sûr à la température de mesure.

Les propriétés électriques des nanotubes de carbone sont aussi influencées par les dimensions des tubes. Il a été montré que la conductivité électrique augmentait avec la longueur des tubes [48].

Les nanotubes multicouches sont généralement de natures métalliques à la différence des monocouches qui peuvent être soit semi-conducteurs soit métalliques. Nous recherchons un taux de percolation de moins de 3% après intégration de notre matériau biphasé dans des matrices polymères. Le choix de nanotubes multicouches s'impose donc dans notre cas. De plus ces derniers posséderaient de meilleures propriétés mécaniques. Le choix de la technique de synthèse est important pour aboutir aux structures et aux morphologies de nanotubes recherchées.

#### *4.3.3. Propriétés thermiques*

De par sa forme unidimensionnelle, le nanotube devrait générer d'intéressantes propriétés thermiques. Le transport thermique est assuré par les phonons qui disposent d'un libre parcours moyen particulièrement élevé. Ceci a donc motivé certains auteurs à s'intéresser et à mesurer des valeurs de conductivité thermique allant de 2000 à 6000  $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  pour des nanotubes monocouches [49] voir jusqu'à 6600  $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  [50].

#### **4.4. Techniques de synthèses de nanotubes de carbone**

Les principaux procédés qui ont été développés pour la synthèse de nanotubes de carbone sont au nombre de trois : l'arc électrique, l'ablation laser et les méthodes CCVD (Catalytic Chemical Vapour Deposition).

##### *4.4.1. L'arc électrique*

On dispose de deux électrodes de graphite (**Figure 8**) distant l'une de l'autre de quelques millimètres dans une atmosphère de gaz inerte avec une pression contrôlée. L'anode peut être creusée par un trou que l'on remplit de poudres métalliques catalytiques et de carbone. L'augmentation de la température à la surface de l'anode est due à une décharge électrique créée entre l'anode et la cathode par des courants de l'ordre de 100 A. Les nanotubes croissent ainsi à des températures comprises entre 1000 et 1400°C. On peut aussi utiliser d'autres types d'électrodes comme par exemple une électrode graphite-métal [51] à la place de creuser un trou sur l'anode. La structure, le nombre et la taille des nanotubes dépendent de

paramètres tels que la nature et la concentration des catalyseurs, le courant, le type de gaz inerte, sa pression, la nature des électrodes...[52] [53].

Même si les rendements ont été améliorés, les problèmes liés aux impuretés des tubes demeurent toujours problématique pour cette méthode.

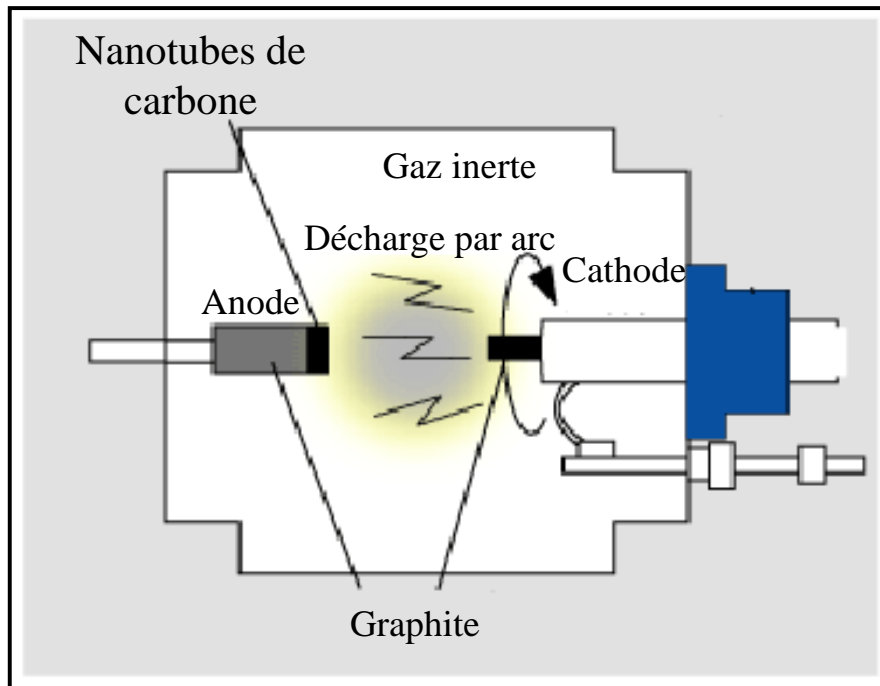


Figure 8: Schéma de principe du procédé de synthèse par arc électrique

#### 4.4.2. Ablation laser

Dans ce procédé (Figure 9), la cible, constituée d'un disque de graphite et de un ou plusieurs catalyseurs, est mise en rotation et placée au centre d'un four. Cette cible tourne sur elle-même dans le but d'avoir une érosion homogène. Un laser pulsé (ou continu) est focalisé et permet de sublimer des vapeurs de carbone qui sont entraînées jusqu'au substrat par un flux de gaz inerte. Les températures utilisées sont autour de 1200°C [54] [55] [54]. La température, la pression, le type de cible, le type de laser restent les paramètres variables de cette technique.

Ces méthodes permettent de produire des nanotubes SWNT de bonne qualité structural (peu de défauts) et de dimensions (longueurs, diamètres) homogènes avec de bons rendements (entre 70 et 90%). Cependant son coût reste élevé.

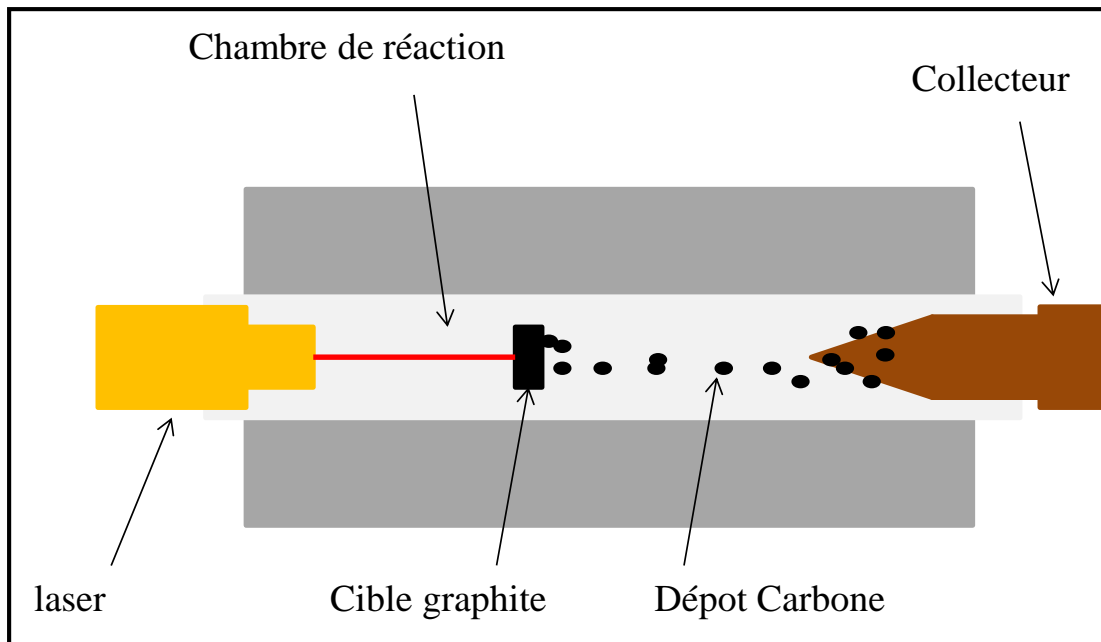


Figure 9: Schéma de principe du procédé de synthèse par ablation laser

#### 4.4.3. Synthèse par CCVD

Les méthodes de synthèse par dépôt chimique en phase vapeur catalysé (CCVD ou CVD) sont aujourd'hui les plus utilisées pour la croissance de nanotubes de carbone. Les procédés de synthèse par CVD sont peu coûteux et offrent de nombreuses possibilités selon les applications visées [56]. Ces méthodes nous offrent aujourd'hui la possibilité de faire croître des nanotubes sur toutes formes de support. En effet la réaction se passe à la surface des particules catalytiques [57]. Le principe consiste en une décomposition d'un gaz carboné à la surface d'une particule de catalyseur générant ainsi des nanotubes de carbone [58]. Nous pouvons séparer ainsi les techniques CVD en deux grandes familles : CVD thermique et CVD assistée par plasma [59].

Les procédés de synthèse par CVD thermique attirent particulièrement notre attention. Le fait qu'elle nous offre la possibilité de faire croître des nanotubes de carbone sur des supports complexes comme les diatomées rend cette méthode de croissance particulièrement intéressante dans notre cas. La synthèse de nanotubes de carbone par cette technique nécessite une préparation de particules (et ou films) afin d'assurer la catalyse de la croissance de nanotubes.

## 5. La catalyse

L'activité de catalyse de la croissance de nanotubes de carbone concerne : la dissociation du précurseur carboné à la surface de la particule catalytique, la solubilité et la diffusion des atomes de carbone à la surface et dans la particule [60]. Ces trois mécanismes sont thermiquement activés et il existe une compétition entre eux. Celui qui a l'énergie d'activation la plus grande devient le mécanisme limitant [61]. Plusieurs auteurs [62] considèrent que la diffusion du carbone dans la particule est le processus limitant et assimilent l'énergie d'activation de la croissance du nanotube à l'énergie d'activation de la diffusion du carbone dans le métal. D'autres auteurs ont trouvé par calcul que l'énergie d'activation de croissance de nanotubes multicouches est très proche de l'énergie de diffusion du carbone dans le cœur d'une particule de fer en phase gamma [63] et estimée à 1,29 eV alors que d'autres études rapportent l'énergie d'activation de croissance des nanotubes avec du fer comme catalyseur à 2 eV [64]. La croissance sur du Nickel nécessite une énergie d'activation calculée à (1.2-1.5 eV), elle est très similaire à l'énergie de diffusion du carbone dans le nickel. Ils concluent donc également sur la prédominance de la diffusion du carbone dans le cœur du métal [65].

A l'encontre de ces résultats, K. Lui et coll. estiment expérimentalement l'énergie d'activation de la croissance à 1.59 eV avec du Fe et l'énergie de diffusion du C dans du  $\text{Fe}_3\text{C}$  à 0.37 eV. [66]. Ils en concluent que l'énergie d'activation mesurée ne pouvait pas être attribuée à la diffusion du carbone dans la particule de catalyseur. En calculant l'énergie de dissociation du  $\text{C}_2\text{H}_2$  (1.3 eV) à la surface du nickel (111), [65] et celle de la molécule  $\text{C}_2\text{H}_2$  (5.58 eV) isolée sous vide [67], un effet catalytique de la particule de nickel qui diminue largement la barrière de dissociation de la molécule est mis en évidence. De plus il a été montré par [68] que la barrière de dissociation de l'acétylène était élevée comparée à l'énergie d'activation totale. La dissociation du précurseur est dans ce cas de figure le mécanisme limitant la croissance.

Chacun de ces mécanismes (dissociation, solubilité et diffusion) peut donc potentiellement contrôler la croissance de nanotubes de carbone selon le type de catalyseur, de précurseur, de la taille des particules.

## 5.1. Activités de catalyse

### 5.1.1. La dissociation des précurseurs carbonés

Il existe plusieurs types de précurseurs carbonés utilisés pour la croissance de nanotubes de carbone par CCVD. Parmi eux nous pouvons citer : les hydrocarbures gazeux [69], ou



liquides [70]; les alcools [71], les composés aromatiques, les oxydes de carbone (CO<sub>2</sub>, CO, ...) [72]. La dissociation de précurseurs carbonés est la première étape de la croissance en assurant l'approvisionnement en atomes de carbone. C'est un processus thermiquement activé. Il consiste en une déshydrogénation (catalytique) des hydrocarbures. Harry et ses collaborateurs ont calculé l'énergie de dissociation de la liaison C-H et estiment qu'elle varie entre 0.2 et 0.7 kcal/mol, tandis que l'énergie de dissociation de la liaison C-C varie entre 0.4 et 2.2 kcal/mol [73]. Il a été montré que l'énergie d'activation de cette réaction : CH → C+H est ~1.8 fois plus élevé que celle nécessaire à la surface de Ni (111) [74].

### 5.1.2. La solubilité

La solubilité du carbone dans les particules de catalyseur relève de l'affinité chimique entre le carbone et le métal. Concernant les métaux de transition par exemple, cette affinité dépend de leur configuration électronique. La table 3 nous montre quelques valeurs de la solubilité du carbone dans du Zn, Cu, Ni, Co et Fe telles que reportées dans la littérature. Elle augmente avec le nombre de niveaux d'énergies électroniques vides de l'orbital d. Les métaux de transition dont l'orbital d est totalement remplie (Zn, Cu) ont moins d'affinités avec le carbone que ceux dont l'orbitale d est faiblement remplie (Ti, Mo). Le fer forme un composé métastable, le carbure de fer (Fe<sub>3</sub>C), ce qui explique la faible solubilité du carbone dans la phase α-Fe [75].

**Table 3: Solubilité du carbone dans quelques métaux de transition à 700°C [76]**

Métal de transition	solubité (% at.)	Configuration électronique
Zn	-	[Ar] 3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup>
Cu	0,01	[Ar] 3d <sup>10</sup> 4s <sup>1</sup>
Ni	0,3-0,5	[Ar] 3d <sup>8</sup> 4s <sup>2</sup>
Co	1,2	[Ar] 3d <sup>7</sup> 4s <sup>2</sup>
α-Fe	0,1	[Ar] 3d <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup>
β-Fe	4	[Ar] 3d <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup>

La solubilité du carbone dans les particules de catalyseurs dépend également des paramètres physiques des particules. Certains auteurs ont montré que les plus petites particules de nickel dissolvaient beaucoup plus de carbone que les plus grandes car un grand nombre des atomes

de carbone reste localisé à la surface et que le rapport surface sur volume est beaucoup plus élevé pour les petites particules [77].

### 5.1.3. La diffusion

Après être approvisionné en atomes de carbone par le processus de dissociation, les atomes de carbone diffusent à la surface et dans le cœur de la particule catalytique. Il a été démontré que la diffusion d'atomes de carbone dans le cœur a une énergie d'activation plus élevée que celle à la surface des particules catalytiques [61].

La diffusion dans la particule est influencée par quelques paramètres :

- i) la structure cristallographique, par exemple, l'énergie d'activation de diffusion du carbone est plus élevée pour le Fe-FCC (1,53-1,57 eV) que pour le Fe-BCC (0,83 eV);
  - ii) la température de fusion du métal. Plus elle est élevée, plus la diffusion est faible.
  - iii) la solubilité: plus la solubilité est grande, plus la diffusion est faible et vice-versa.
- [60]

### 5.1.4. La nucléation

Il a été montré par des calculs théoriques et des études expérimentales que les atomes de carbone dans la particule catalytique s'organisent en graphène via des hybridations  $sp^2$  [78] [79]. Parmi les mécanismes proposés, les noyaux de graphène se propagent à la surface de la nanoparticule et forment progressivement une calotte hémisphérique à la surface de la nanoparticule. La saturation en concentration de carbone permet la précipitation de solide soulevant la calotte à la surface de la particule pour y faire germer et croître les CNTs.

## 5.2. Les catalyseurs

Nous rappelons que le rôle d'un catalyseur est de favoriser thermodynamiquement et d'accélérer cinétiquement par abaissement de l'énergie d'activation une réaction chimique. Pour la croissance de nanotubes de carbone, la première étape consiste à préparer les particules catalytiques. La taille, la forme, la densité de celles-ci jouent un rôle crucial sur la structure, la taille et l'efficacité de production des nanotubes. Pour ce faire, il est donc nécessaire de contrôler certains paramètres physiques qui sont dépendants du support, de la chimie métallique du catalyseur et du procédé de synthèse des catalyseurs.

### 5.2.1. Le support

Le support est d'une importance capitale et est choisi (ou fixé) selon le type d'application et du mode de croissance visés. Certaines applications imposent des supports complexes ; par exemple, si les nanotubes sont utilisés comme source électronique, il est préférable qu'ils soient directement déposés sur l'électrode [80] [81]. L'utilisation de nanotubes de carbone dans les interconnexions électroniques nécessite aussi le dépôt de ces derniers sur des substrats de formes complexes ou des substrats plans de silicium [82]. Pour la production d'une grande densité de nanotubes, il est préférable de sélectionner des substrats capables de supporter un grand nombre de particules de catalyseur, ce qui nécessite une grande surface spécifique [83].

Le choix du substrat peut aussi être déterminant sur la productivité de la croissance de nanotubes. Nous savons que le Ni par exemple est un métal qui est capable de diffuser dans le silicium pour former des phases de siliciures [84] qui mène à une faible croissance de nanotubes. Pour remédier à cela, une fine couche d'oxyde de silicium ( $\text{SiO}_2$ ) [85] ou de nitrure de titane ( $\text{TiN}$ ) [86] de quelques dizaines nanomètres est utilisée pour supporter les particules catalytiques de nickel sur le substrat de silicium [84].

Le mode de croissance est gouverné par l'interaction entre le support et la particule de catalyseur [62]. On rappelle qu'il y a deux types de croissance de nanotubes de carbone:

- croissance de type 'base' : le nanotube croît sur la particule de catalyseur qui reste sur le support de croissance

- celle de type 'tip' où la particule est détachée du substrat et se place au-dessus du nanotube.

Si les interactions entre la particule de catalyseur et le support sont faibles, le mode de croissance de type 'tip'(Figure 10-(a)) est favorisé, par contre si les interactions entre la particule et le substrat sont fortes, la croissance est de type 'base' (Figure 10(b)).

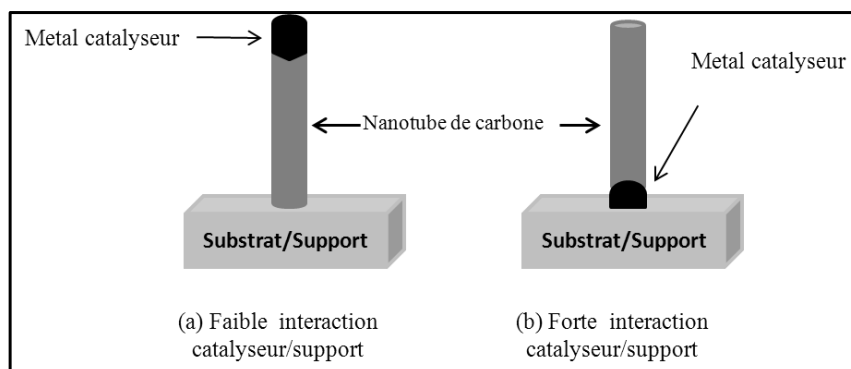


Figure 10: Les différents modes de croissances proposés par Baker [62]

Les interactions entre la particule et le support (**Figure 10**) peuvent être déterminées par l'angle de contact entre la particule et le support. Plus l'angle de contact est grand, plus les interactions sont fortes, un phénomène analogue à celui d'une goutte d'eau sur une surface hydrophile qui a tendance à s'étaler sur la surface.

Selon l'application visée, le mode de croissance (haute ou basse) doit être bien choisi d'où l'importance du choix du support mais aussi du type de catalyseur.

Dans notre application, avant l'intégration du matériau biphasé, nous devrions avoir la possibilité d'enlever les particules catalytiques, le mode de croissance de type « haute » serait donc plus intéressant.

### *5.2.2. Types de particules de catalyseur*

La catalyse de la croissance est gouvernée par la solubilité et la diffusion du carbone dans la nanoparticule. Dans cette étude nous pouvons ranger les différents types de matériaux dans trois familles différentes : les métaux de transition, les carbures des métaux de transition et les oxydes.

#### 5.2.2.1. Les métaux de transition

Les métaux de transition ont la particularité d'avoir de bonnes affinités chimiques avec le carbone. En présence de carbone, la température de fusion de ces métaux qui ont un point eutectique dans leur diagramme de phase peut diminuer de quelques centaines de degrés. Par ailleurs, ces métaux avec des particules de moins de 10 nm peuvent voir leur pression de vapeur saturante augmentée. Ces deux effets augmentent systématiquement la solubilité et le taux de diffusion du carbone dans le métal. Des croissances de nanotubes de carbone en utilisant des nanoparticules de Cu, Pd, Pt, Au, Mn, Al, Ti, W, Mg, In, K, Na, Cs, Ru, Ag...ont été démontrées. Parmi les métaux de transition utilisés dans la catalyse, le Ni [77], le Co [87] et le Fe [60] sont les plus utilisés du fait de la grande solubilité du carbone dans ces métaux et des vitesses de diffusion élevées du carbone. Il a été montré que le Ni, le Co et le Fe permettaient une grande adhésion entre le nanotube et la nanoparticule en comparaison d'autres métaux de transition [88]. Cela permet de former de grands rayons de courbure favorisant la croissance de nanotubes de petits diamètres. Des particules bimétalliques comme par exemple les alliages Fe-Ni [89] ou Co-Ni [90] ont aussi été utilisées.

Le choix du Ni et du Co comme catalyseurs dans notre étude est motivé par leur impact non négatif sur le vieillissement des pneus d'une part ainsi que leurs performances dans la catalyse de la croissance de nanotubes. Le Fe, quant à lui n'a pas été choisi du fait qu'il forme naturellement des phases instables avec le carbone et pourrait accélérer le vieillissement du pneu. Selon le type de catalyseur choisi, la méthode de préparation a aussi toute son importance.

#### 5.2.2.2. Les carbures des métaux de transition

Certains carbures des métaux de transition peuvent bel et bien catalyser la croissance de nanotubes de carbone. Même si leur activité catalytique a été jugé faible comparée à celle des métaux de transition, ils sont utilisés de par leur grande résistance mécanique et leur haut point de fusion. Une étude très récente a révélé que le carbure de cobalt ( $\text{Co}_2\text{C}$ ) est la phase active quand on utilise du cobalt comme catalyseur [78]. Par contre pour le fer [61] et le nickel [91], la phase active est uniquement le métal.

#### 5.2.2.3. Les oxydes métalliques

Quelques oxydes métalliques ont été utilisés avec succès pour la croissance de nanotubes carbone : c'est le cas du  $\text{SiO}_2$  [92], du  $\text{ZnO}$  [93] de l' $\text{Al}_2\text{O}_3$ , du  $\text{TiO}_2$ , de l' $\text{Er}_2\text{O}_3$  [94], du  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [95].

L'utilisation du  $\text{ZnO}$  comme catalyseur pour la synthèse de CNTs a été envisagé dans ces travaux de thèse. Le  $\text{ZnO}$  est utilisé comme un agent de vulcanisation dans les gommages de pneus. Dans un premier temps, nous avons donc considéré la synthèse de nanoparticules de  $\text{ZnO}$  et la croissance de CNTs sur ces particules.

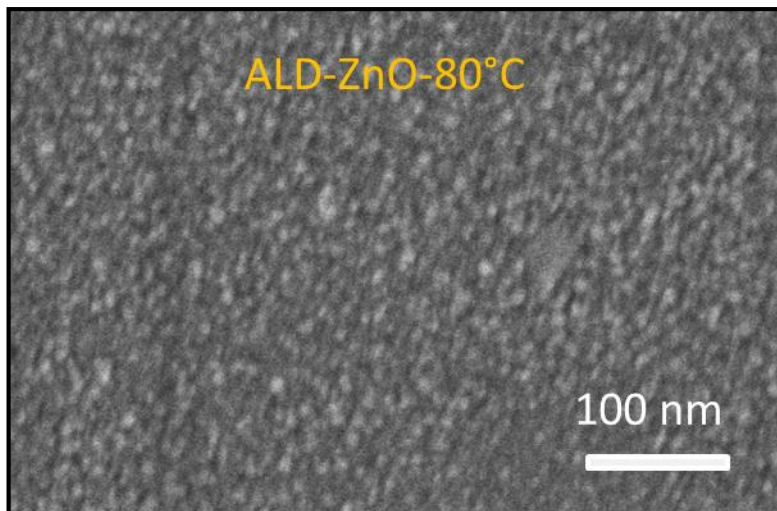


Figure 11: Dépôt de ZnO par ALD à 80°C

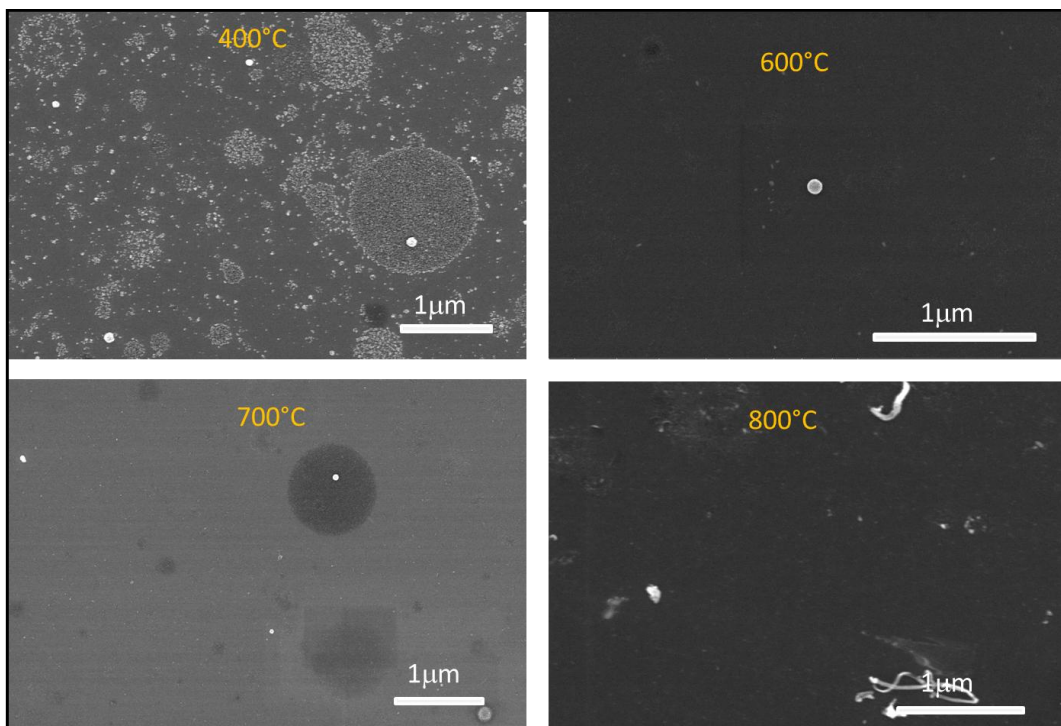


Figure 12: Croissance de CNTs par CVD sur ZnO à différentes températures

La **Figure 12** montre les images MEB des échantillons sur lesquels nous avons tenté de synthétiser des CNTs. Les catalyseurs de ZnO ont été déposés par ALD à 80°C (**Figure 11**) en utilisant le diethyl zinc et l'eau comme précurseur et réactant respectivement. Le film forme des particules de tailles entre 6 – 10 nm. Malgré plusieurs optimisations du processus de croissance de CNTs, nous n'avons pas réussi à catalyser la croissance de CNTs sur les particules de ZnO préalablement déposés. Par conséquent, nous avons concentré nos travaux

sur l'utilisation du Co et du Ni comme catalyseur de croissance CNTs dans ces travaux de thèse.

### 5.3. La préparation des catalyseurs

La taille, la densité et la composition chimique des nanoparticules de catalyseur influent sur les paramètres physiques des nanotubes de carbone (longueur, chiralité), elles doivent être bien contrôlées. Pour ce faire, le choix des méthodes de synthèse est d'une importance capitale. Nous pouvons diviser les méthodes de préparation de nanoparticules en 2 grandes familles : les méthodes de préparations par procédés physiques et chimiques

#### 5.3.1. Méthodes de préparation par procédé physique

Le principe consiste en la création d'espèces sous forme d'atomes, de molécules ou de clusters à partir d'une source (cible) solide. Ces espèces sont transportées en phase vapeur de la source vers le substrat pour la croissance de films. Parmi les procédés, le plus connu figure sous l'acronyme anglais PVD (« Physical Vapour Deposition ») pour produire des nanoparticules ou des films de catalyseurs. Nous pouvons citer par exemple l'évaporation [96], l'ablation laser [97], la pulvérisation [98].

Ces méthodes peuvent produire des films constitués de nanoparticules avec une chimie contrôlée. Elles peuvent être avantageuses si un alliage ou un système bimétallique est voulu pour catalyser la croissance. Ce sont des méthodes aussi qui peuvent être utilisées à basse température. Par contre l'homogénéité et le taux de couverture des films déposés par voie physique sont moins intéressants comparés à ceux des procédés par voie chimique.

#### 5.3.2. Méthode de préparation par procédé chimique

Les procédés chimiques peuvent être sous-divisés en deux familles : les méthodes de dépôt en milieu gazeux et celles en milieu liquide.

##### 5.3.2.1. En milieu liquide

Elles consistent à faire croître sur un substrat des nanoparticules à base de précurseurs chimiques dissous dans des solutions liquides. Parmi ces méthodes, les plus utilisées sont l'électrochimie, les méthodes sol-gel, les méthodes colloïdales.

- Un dépôt électrochimique consiste à réduire un cation métallique en solution pour déposer le métal correspondant à la surface de l'électrode qui constitue le substrat de



dépôt. Du Fe, du Co et du Mo ont par exemple été déposés sur des feuilles de Ni métalliques, pour la croissance de nanotubes [99].

- La technique « sol-gel » (solution-gélification) a aussi été utilisée pour déposer des catalyseurs servant pour la croissance de nanotubes de carbone multi- et monoparois [100] [101]. Ce procédé permet la fabrication de polymère inorganique à partir des réactions chimiques à basse température (proche de température ambiante). La synthèse se fait souvent en utilisant un précurseur réactif (alcoxyde de formule  $M(OR)_n$  : où M est, par exemple Si ou Zr, et R un groupe organique alkyle  $C_nH_{n-1}$ ) ou bien un sel métallique.
- La méthode par synthèse colloïdale est aussi utilisée pour catalyser la croissance de nanotubes de carbone [102]. Elle consiste à synthétiser des nanoparticules en suspension dans un liquide et les déposer sur un substrat. L'avantage est la capacité de synthétiser des particules de taille très homogène.

Les méthodes de préparations chimiques en phase liquide ont l'avantage de produire souvent des nanoparticules catalytiques de taille bien contrôlée avec une grande surface spécifique. Mais ces méthodes sont limitées à des substrats de forme relativement simple et de surface appropriée permettant une « accroche » de nanoparticules formées en solution. Notre étude s'appuie sur l'utilisation de particules micrométriques complexes et mésoporeuses. Les synthèses de catalyseurs en phase liquide n'ont pas été privilégiées.

### 5.3.2.2. *En milieu gazeux*

Les méthodes de dépôts chimiques en phase vapeur permettent de déposer des films ou des nanoparticules sur des substrats à partir de précurseurs injectés au proche du substrat en phase gazeuse. Le principe consiste à mettre sous forme gazeuse les précurseurs qui peuvent être liquides, solides ou gazeux et à les faire réagir entre eux pour former un film ou des nanostructures solides sur le substrat.

Elles constituent depuis de nombreuses années un champ de recherche actif. De nombreuses techniques ont été utilisées pour déposer des catalyseurs sur divers substrats. Parmi elles nous pouvons citer : le dépôt par décomposition de composés organométalliques connu aussi sous l'acronyme de MOCVD [103]; le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [104]; le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) [105] ; le dépôt par pyrolyse [106]. Ces méthodes sont typiquement caractérisées par un mélange de précurseurs dans la chambre de réaction avant de réagir sur le substrat pour initier le processus de croissance de film ou de nanostructures. Ceci leur confère l'avantage de pouvoir contrôler parfaitement la composition



des films pendant le dépôt ainsi que leur cristallinité, leur épaisseur et également leur taille et des particules constituant le film. Généralement ces méthodes permettent de déposer des films homogènes avec un taux de couverture meilleur que celui des procédés physiques.

Parmi ces méthodes on peut noter aussi les dépôts par couche atomique (ALD) [107], dont le principe consiste à faire réagir alternativement les précurseurs à la surface des substrats. Cette caractéristique lui confère l'avantage d'être aujourd'hui la technique qui aboutit au plus grand taux de couverture. Le fait que les films se déposent couche atomique par couche atomique permet un contrôle très fin de l'épaisseur depuis les premières couches atomiques. De plus, l'ALD retient particulièrement notre attention car il n'y a pas de limitations en termes de choix de substrat : tous les types de substrats peuvent être utilisés, y compris ceux de forme complexe comportant des porosités comme les diatomées. L'ALD constitue donc une méthode de dépôt de choix pour lever les limitations des autres techniques de synthèse afin de faire croître des catalyseurs de manière contrôlée sur des substrats complexes tels que les diatomées. Nous allons donc examiner plus en détails le principe de cette méthode de dépôt.

### 5.3.2.3. *Dépôt par couches atomiques (ALD)*

- **Principes de l'ALD**

Le principe de l'ALD (**Figure 13**) consiste à injecter alternativement deux précurseurs séparés par un gaz de purge. Les précurseurs peuvent être solides, liquides ou gazeux mais ils seront transformés en vapeur avant d'être envoyés dans la chambre de réaction. Les étapes du procédé d'un cycle ALD sont décrites comme suit :

- introduction du précurseur 1 : quelle que soit sa nature (solide, liquide ou gazeuse), celui-ci doit être vaporisée depuis son contenant et transportée par un gaz vecteur inerte jusqu'à la chambre de réaction. Ce précurseur s'adsorbe sur la surface du substrat. La durée d'exposition du précurseur est un paramètre influant la structure du film puisqu'il permet de moduler la saturation de la surface par les molécules des précurseurs.

- purge : après l'adsorption du précurseur 1 sur le substrat, on introduit un gaz inerte pour purger et évacuer vers la pompe les molécules qui n'ont pas pu s'adsorber à la surface.

- introduction du précurseur 2 : la vapeur du précurseur 2 (ou réactant) est introduite dans la chambre et cette dernière est destinée à réagir avec les molécules du précurseur 1 déjà adsorbées. Le produit de la réaction forme la première couche atomique du film. Ce type de

précurseur est souvent un agent réducteur, un agent oxydant, un agent nitrosant, un agent capable d'enlever un ligand du précurseur 1 ou d'apporter un élément manquant [108].

- purge : une autre purge est faite dans la chambre pour évacuer tous les sous-produits de la réaction entre les deux précurseurs.

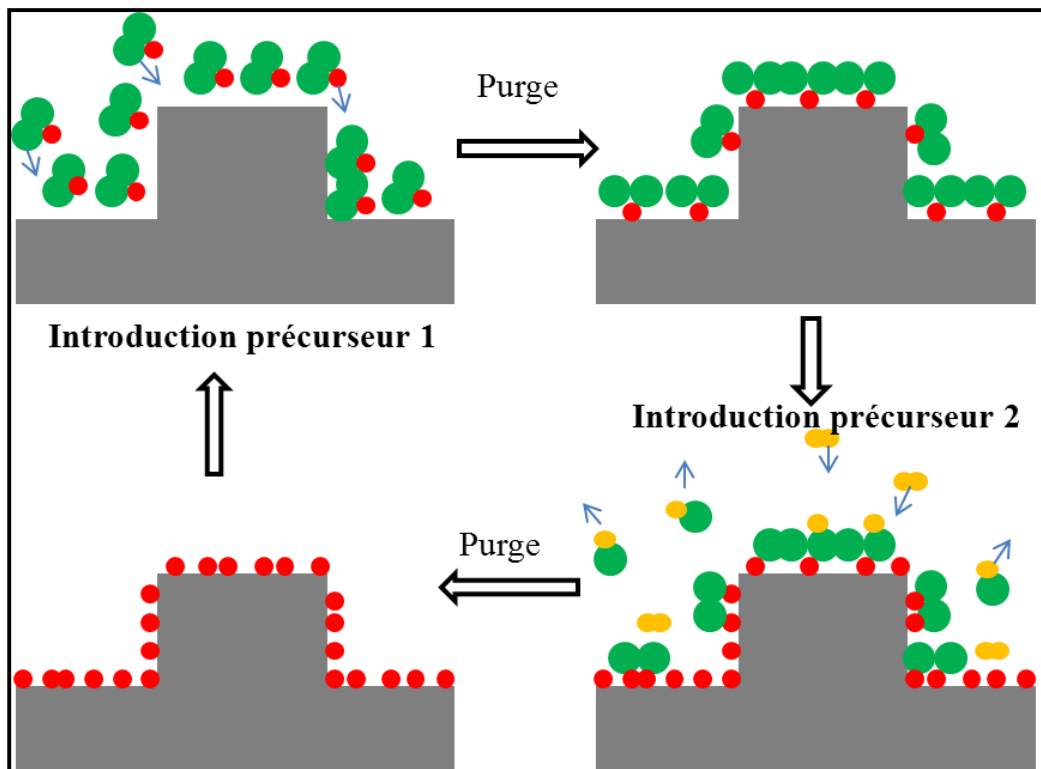


Figure 13: Principe de l'ALD

- **Paramètres de la technique ALD**

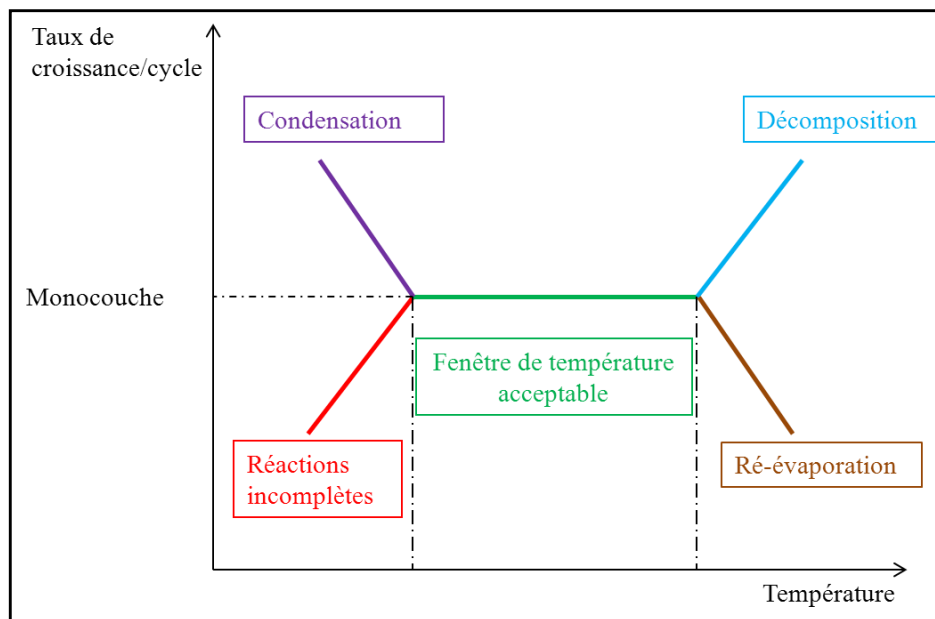
Parmi les autres paramètres réglables de la technique ALD qui peuvent influencer la structure et la morphologie des films, nous pouvons citer : la température, la pression, et le nombre de cycles.

- La température :

En ALD, les réactions ont lieu souvent entre 80 et 400°C. L'absorption du précurseur 1 à la surface du substrat ainsi que la réaction entre les précurseurs 1 et 2 sont des mécanismes thermiquement activés [109] qui nécessitent donc une température suffisante à la surface de

l'échantillon. La croissance de films dépendant également de la migration de surface des adatoms, la température du substrat est un paramètre primordial.

La température agit également sur la vitesse de dépôt du film. Si la température est trop basse, l'énergie d'activation de la réaction des précurseurs est trop importante par rapport à l'énergie moyenne des molécules et les réactions permettant la formation du film ne se déroulent pas efficacement, conduisant à la diminution du taux de croissance [110]. Les précurseurs peuvent aussi se condenser ce qui pourrait augmenter le taux de croissance. Par ailleurs si la température de dépôt est trop élevée, les précurseurs peuvent se ré-évaporés conduisant à la diminution du taux de croissance. Les précurseurs peuvent en outre se décomposer et s'incorporer dans le film ce qui augmenterait le taux de croissance du film au détriment de la qualité de celui-ci. Tout ceci permet de définir une fenêtre de température qui est caractéristique à l'ALD et dans laquelle le taux de croissance reste constant (voir **Figure 14**).



**Figure 14: Fenêtre de température acceptable dans le procédé ALD**

- Le temps d'exposition :

Le temps d'exposition des précurseurs est un paramètre clé dans la croissance de films ou de nanoparticules par ALD. Il s'agit du temps pendant lequel le précurseur s'adsorbe à la surface et/ou réagit avec le précurseur préalablement introduit. On définit un temps ( $t_s$ ) de saturation au cours duquel le précurseur sature la surface de l'échantillon. Pour des temps

d'exposition supérieurs à  $t_s$ , le taux de croissance ne change pas. Par contre pour des temps d'exposition inférieurs le taux de croissance augmente souvent avec le temps d'exposition et la surface n'est pas totalement recouverte. Ceci permet de définir deux types de régimes de croissance : un régime de saturation (temps d'exposition supérieur ou égal au temps de saturation) et un régime de non saturation (temps d'exposition inférieur au temps de saturation). Ce deuxième régime permet de déposer des nanoparticules par contre le régime de saturation permet de faire croître des films parfaitement couvrants.

Nous pouvons ainsi mettre en évidence une des plus importantes caractéristiques de l'ALD qui est celle d'une réaction *auto-limitée*. Ceci lui confère la capacité de recouvrir toutes les formes de substrat (3D macroscopiques, plan, poudres etc...) avec un bon contrôle de l'uniformité.

- Le temps de purge

Le temps de purge doit être le plus efficace pour pouvoir évacuer les sous-produits de réactions et empêcher la contamination du film [111]. Il y a néanmoins un compromis à trouver entre efficacité d'évacuation des sous-produits et temps de procédé (vitesse de croissance par cycle).

- Le nombre de cycles

L'épaisseur des films ALD augmente linéairement avec le nombre cycles [112] : le taux de croissance est constant.

- Les pressions et flux de gaz

La pression dans le réacteur doit être réglée de telle manière que la dépression des bouteilles qui contiennent les précurseurs liquides puisse être possible. Pour les précurseurs solides, les flux de gaz porteurs doivent être suffisants pour assurer le transport des précurseurs jusqu'à la chambre de réaction en préservant la pression partielle des précurseurs [113]. Les flux doivent être aussi suffisants pour assurer une bonne purge.

- **Précurseurs**

Parmi les précurseurs utilisés pour déposer des couches de métaux ou des oxydes ou carbures métalliques, nous pouvons citer trois grandes familles : les précurseurs inorganiques, organométalliques et métal-organiques.

- Les précurseurs inorganiques sont utilisés en ALD surtout pour déposer des oxydes métalliques, c'est le cas des précurseurs chlorés ( $ZnCl_2$ ,  $SnCl_4$ ,  $TiCl_4$ ..) [114] [115] [116] car ils sont volatiles, moins coûteux mais les sous-produits sont souvent toxiques.
- Les organométalliques sont des composés comportant au moins une liaison covalente entre le métal et un atome de carbone appartenant à un composé organique. Ils sont aussi très utilisés en ALD et CVD et l'on trouve des molécules fonctionnelles comme les métaux-carbonyles ou les alkyles de métaux. Ce sont des composés souvent toxiques [117].
- Les métal-organiques [118] sont des composés dont le métal est souvent lié soit avec un ou plusieurs atomes d'oxygène (alkoxydes, beta-diketonate), soit avec un ou plusieurs atomes d'azote (amidinates, alkylamines). Ils sont les plus utilisés en ALD du fait de leur usage facile, leur faible coût. Le choix des précurseurs se fait en respectant un certain nombre d'exigences résumées par la **Figure 15**.

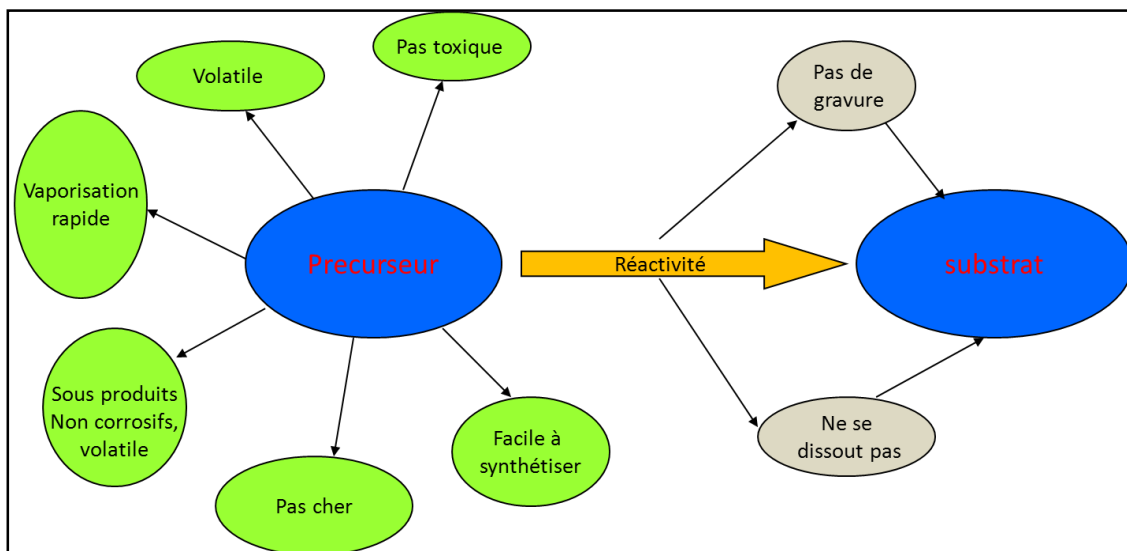


Figure 15: Propriétés des précurseurs

- Réactants

Dans le procédé ALD thermique, des réactants ont été utilisés pour soit réduire, soit oxyder, soit ajouter des éléments aux précurseurs déjà adsorbés sur le substrat. Parmi eux nous pouvons citer l'hydrogène, les agents de réduction légers, les agents de réduction lourds et les agents oxydants.

- L'hydrogène

Il est largement utilisé comme réducteur en ALD pour déposer des métaux comme le Ni, Co, Pd etc. Les atomes d'hydrogène se combinent chimiquement et permettent l'évacuation des ligands de précurseurs adsorbés au cours d'une réaction d'oxydo-réduction conduisant à la formation du métal sur le substrat. L'utilisation d'hydrogène est efficace sur les surfaces des métaux car ces derniers catalysent sa dissociation. Ce procédé a aussi permis de faire des dépôts de métaux à basse température (autour de 250°C) [119]. Mis à part les problèmes de sécurité, l'un des inconvénients de l'utilisation de l'hydrogène est le fait qu'il se recombine vite avec les espèces se trouvant sur la surface, ce qui réduit le taux de croissance et la conformité des films surtout dans le cas des substrats de forme tridimensionnelle complexe [120].

- Les agents oxydants

L'utilisation de l'oxygène permet de favoriser la thermolyse des précurseurs. Pour les dépôts d'oxydes métalliques, l'oxygène ou l'eau sont souvent utilisés comme réactants.

- Les agents de réduction lourds

Ce sont souvent des agents très réactifs comme les organométalliques, les hydrures métalliques, des vapeurs de composés organo-métalliques du zinc ( $Zn(C_2H_5)_2$  par exemple) [121]. Ces agents contaminent souvent les films du fait de leur haute réactivité. De plus ils nécessitent ainsi un vide poussé dans les lignes du fait de leur instabilité et leur nature pyrolytique en présence de l'air ou de l'humidité.

- Les agents de réduction légers

Ces agents permettent d'obtenir des films métalliques de haute pureté même s'ils sont moins réactifs que les agents de réduction lourds. On peut ainsi utiliser par exemple l'ammonium  $NH_4^+$ . La faible réactivité de l'ammonium conduit souvent à des films déposés à plus haute température (autour de 300-350°C) ou à l'utilisation d'un plasma [122]. Des alcools sont aussi utilisés comme agents réducteurs pour des dépôts de métaux en CVD. Ceci a été motivé par la solubilité de certains organométalliques dans plusieurs alcools [123]. D'autres auteurs ont montré que le solvant améliore nettement le transport des précurseurs et apporte une

amélioration de l'uniformité et du taux de croissance comparé à la sublimation du précurseur seul [113].

Nous utilisons dans cette thèse du méthanol, de l'éthanol et du propanol pour la réduction de précurseurs métal-organiques tels que le nickel acétylacétonate et le cobalt acétylacétonate dans les procédés ALD. C'est la première fois que ces alcools sont utilisés en ALD pour déposer des couches de Ni et Co.

## Conclusion

Les matériaux composites à bases de polymères et de nanotubes de carbone donnent d'intéressantes propriétés mécaniques, électriques et thermiques. Ces propriétés dépendent significativement de l'état de dispersion des charges dans la matrice ; plus les charges sont bien dispersées, plus les propriétés physiques sont bonnes. Cela doit donc inciter à bien choisir la méthode d'intégration des charges dans les polymères. Afin d'améliorer les propriétés physiques du composite, l'interfaçage entre les tubes et la matrice, la concentration de charges dans la matrice, la structure des CNTs ( MWNT, SWNT), leurs paramètres intrinsèques (longueur, diamètre, densité) doivent être bien contrôlés d'où l'importance du choix de la technique de synthèse. Dans le cadre de cette étude, nous choisissons la CCVD comme technique de synthèse, la préparation des particules catalyseurs devient alors un facteur influent sur la structure, la densité, la taille des nanotubes. Nous avons choisi dans cette thèse la technique ALD pour la préparation des particules catalyseurs (nickel, cobalt), la CCVD en lit fluidisé pour la croissance de nanotubes de carbone sur les diatomées et le mélange par extrusion pour l'intégration des nanotubes dans des matrices polymère. Ces choix sont justifiés par le type d'application visée.





## ***CHAPITRE 2:***

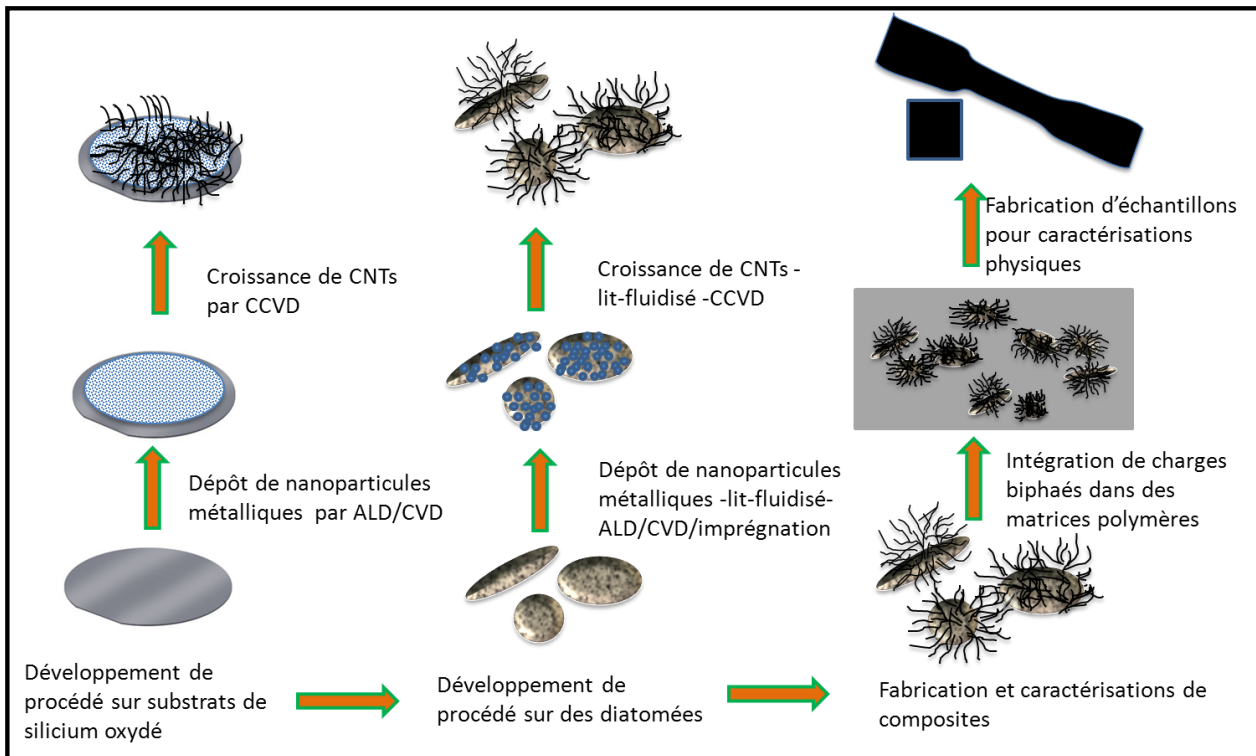
# ***Méthodes d'élaboration et de caractérisation***

## Chapitre 2: Méthodes d'élaboration et de caractérisation

### Introduction

L'objectif de cette thèse est la synthèse d'une nouvelle architecture d'un matériau biphasé silice/CNTs et son intégration dans des matériaux polymères modèles. La réalisation de cette charge microscopique se fait en plusieurs étapes successives. Le but de ce chapitre est de décrire les techniques employées à chaque étape de synthèse/fabrication des matériaux et celles utilisées pour leur caractérisation.

Nous allons dans un premier temps développer le procédé de croissance de CNTs sur substrats de silicium oxydé. Ce procédé comprend le dépôt de nanoparticules de Ni et de Co par ALD/ CVD/ imprégnation suivi d'une croissance de nanotubes par CCVD. Ce procédé sera ensuite transféré sur des diatomées (substrat 3D) à travers un lit-fluidisé (**Figure 16**). L'intégration du matériau biphasé synthétisé dans des matrices polymères se fera en utilisant une extrudeuse. La fabrication d'éprouvettes pour les caractérisations physiques se fait à l'aide d'une mouleuse par injection et d'une presse hydraulique.



**Figure 16: Les différentes étapes de synthèses et de fabrications de composites renforcés par un matériau biphasé (diatomées+CNTs)**

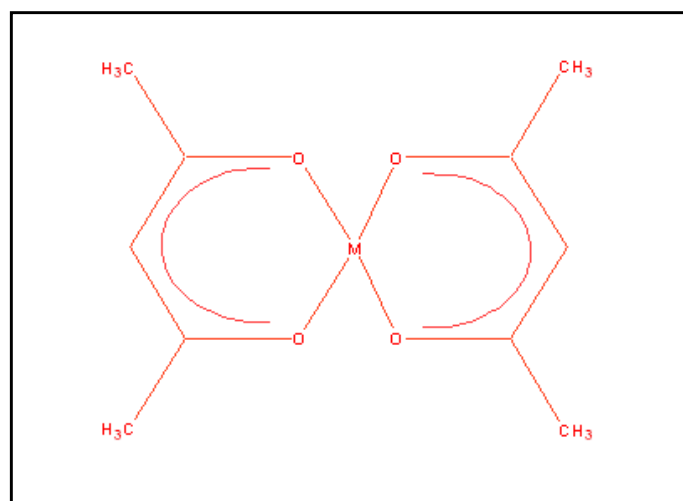
## A. Méthodes expérimentales de fabrication de matériau biphasé et du composite

### 1. Préparation des catalyseurs

La croissance de nanotubes de carbone requiert un choix pertinent de catalyseurs et de leurs techniques de préparation. Le choix du type de catalyseur est contraint par l'application visée. Nous rappelons que le Ni et Co ont été sélectionnés du fait qu'ils n'ont pas *a priori* un impact négatif dans le vieillissement des pneus contrairement au Fe. Les diatomées qui sont utilisées comme substrat mésoporeux de diverses formes complexes (poudres), toutes les techniques de dépôts ne permettent donc pas de déposer des nanoparticules sur leur surface. Pour cela la technique de dépôt par couches atomiques (ALD a été choisie): elle est la plus adéquate pour déposer des matériaux sur des substrats complexes. Nous avons également expérimenté d'autres techniques pour déposer des nanoparticules sur des surfaces complexes comme par exemple l'imprégnation en phase vapeur.

#### 1.1. Dépôt par couches atomiques (ALD)

Nous utilisons dans cette thèse du méthanol, de l'éthanol et du propanol pour la réduction de précurseurs métal-organiques tels que le nickel acétylacétonate et le cobalt acétylacétonate (**Figure 17**) dans les procédés ALD. A notre connaissance, c'est la première fois que les alcools sont employés en ALD comme agents réducteurs pour déposer des couches de Ni et Co (et leurs dérivés tels que les carbures). Nous utilisons un dispositif TFS200 de Beneq comme machine pour les dépôts ALD (**Figure 18**).



**Figure 17:** molécule M-acétylacétonate (avec M= Ni, Co)

### 1.1.1. Description de l'ALD

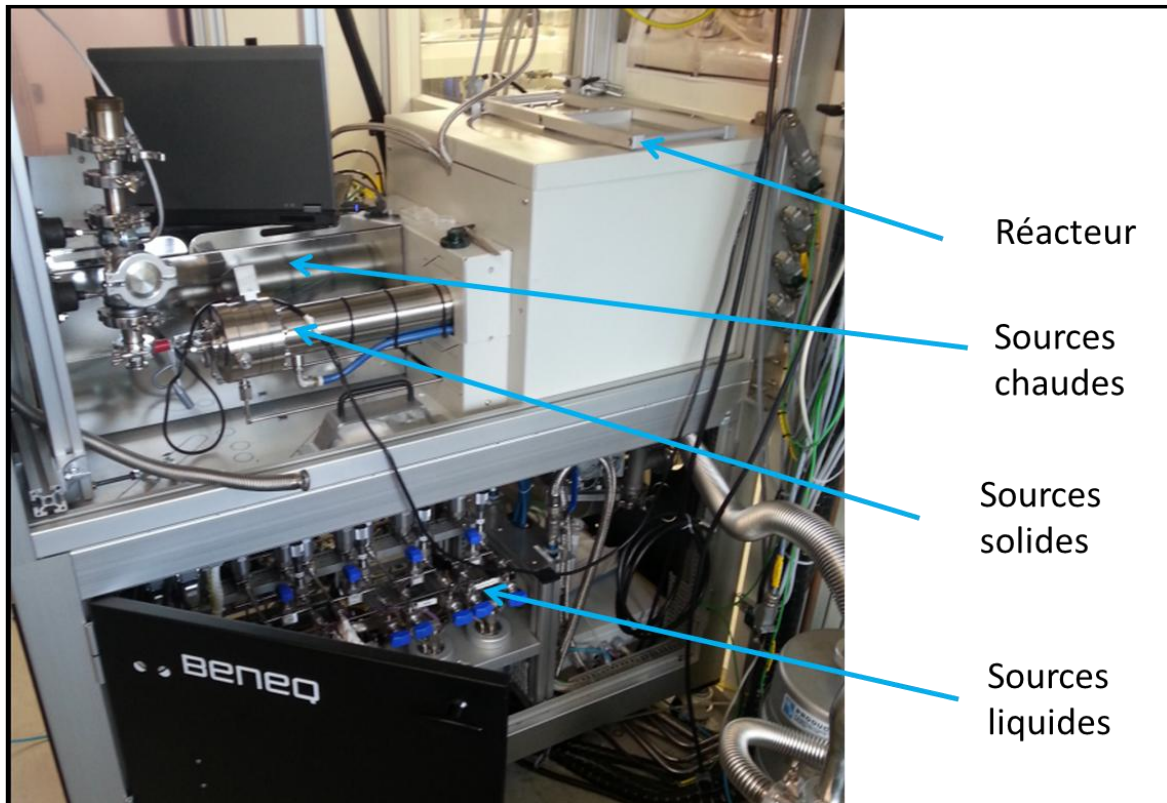


Figure 18: Machine TFS200

La TFS200 est constituée:

- de chambres de réactions qui peuvent être utilisées sous plusieurs configurations : planaire simple (dimension : 200 x 3 mm), en planaire plasma (dimension : 200 x 3 mm) et en configuration 3D (dimension 200 x 95 mm). Les configurations planaires permettent de déposer sur des substrats plans, généralement des plaquettes de silicium, qui peuvent atteindre des diamètres de 200 mm. D'une tête plasma de 400 W et de type CCP (capacitive coupled plasma), pour les dépôts ALD assistés par plasma (voir **Figure 19**)
- D'une option de configuration en lit fluidisé interne ou externe (voir **Figure 19**) afin d'utiliser des substrats en poudre et rendre homogène le dépôt sur ce type de substrat.

C'est cette dernière configuration que nous avons privilégiée et optimisée pour le traitement des poudres mésoporeuses de diatomées.

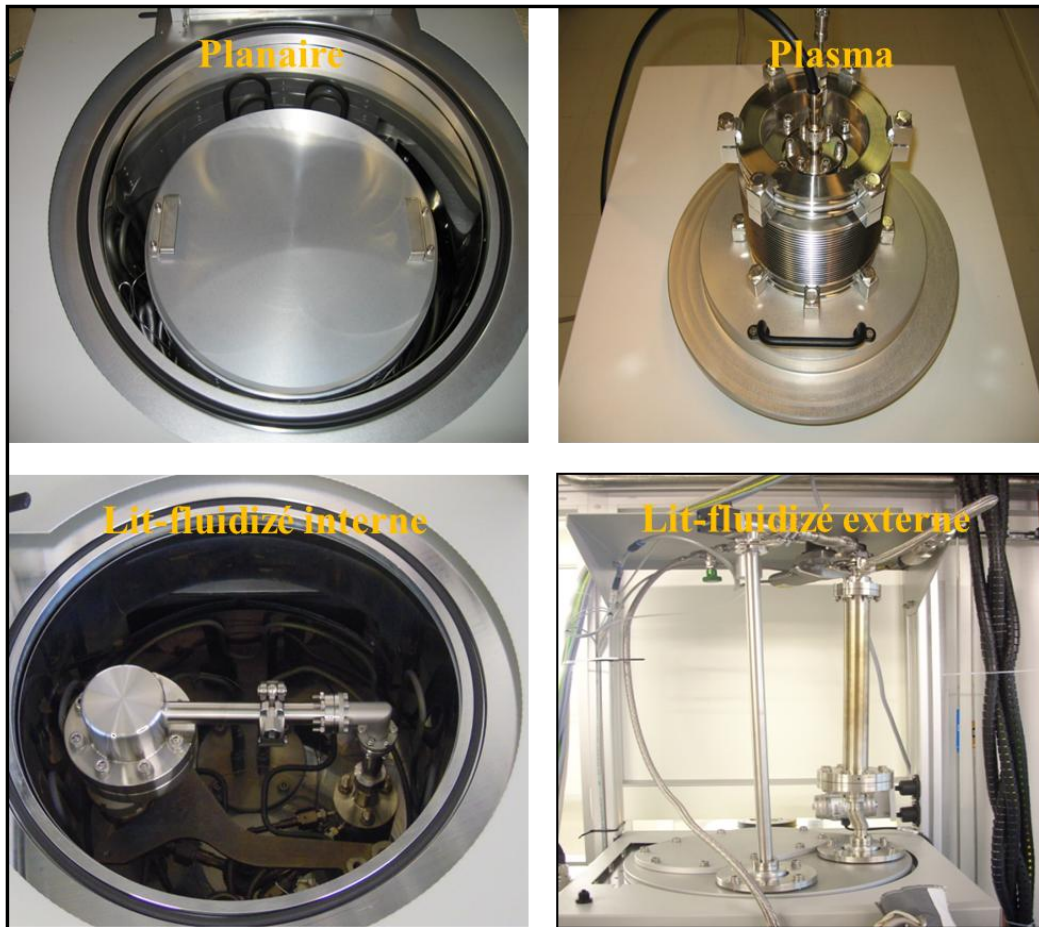


Figure 19: différents types de configurations de la chambre de réactions

- De lignes de gaz qui peuvent aller jusqu'au nombre de huit (pour notre équipement) et qui assurent le transport des précurseurs et des gaz porteurs jusqu'à la chambre.
- De sources de réactifs. Nous disposons de 4 sources liquides à température ambiante dans lesquelles on place des précurseurs liquides, de 2 sources liquides à haute température (300°C et 500°C) et d'une source solide à haute température pouvant aller jusqu'à 300°C. C'est cette source solide que nous avons utilisé afin de sublimer nos précurseurs solides lors de nos dépôts.





Figure 20: sources solide et liquides

- D'un système de contrôle avec une interface installée dans un ordinateur portable.
- D'un système de transfert pour un changement rapide de substrats et une connexion possible avec d'autres appareils.

La température de la chambre de réaction peut aller de 25 à 450°C et le chauffage est assuré par des résistances électriques.

### 1.1.2. Dépôts sur substrat plan

- Substrats

Les substrats plans utilisés sont constitués d'une plaquette de silicium recouverte d'une couche de 50 nm d'oxyde de silicium. Cette couche d'oxyde modélise bien la surface des diatomées et évite la formation d'alliages tels que les siliciures entre le silicium et les métaux de transition tels que Ni et Co. Cette couche fait office de barrière à la diffusion de ces

métaux dans le silicium [124]. Sa croissance se fait par RTCVD (Rapid Thermal Chemical Vapour Deposition) à 1000°C sur un substrat de silicium orienté selon le plan (100).

- Nettoyage

Les échantillons (silicium oxydé) sont dans un premier temps trempés dans de l'acétone sous ultrasons pendant 10 minutes suivi d'un rinçage à l'eau désionisée. Les échantillons sont plongés ensuite dans de l'éthanol sous ultrasons pendant 10 minutes et sont rincés ensuite avec de l'eau désionisée. Ce nettoyage permet d'éliminer les contaminants organiques et de former suffisamment de groupements hydroxyles -OH en surface de la fine couche de silice pour réagir avec les précurseurs lors des réactions provoquées par la méthode ALD.

- Précurseurs

Nous utilisons des précurseurs organométalliques : le nickel acétylacétonate et le cobalt acétylacétonate, qui sont des molécules stables et peu coûteuses, peu toxiques et faciles à conserver [123].

L'anion acétylacétonate forme un ligand de l'ion métallique ( $Ni^{2+}$  ou  $Co^{2+}$ ) via les deux atomes d'oxygène, conduisant à la formation d'un cycle à 6 atomes plan et légèrement aromatique du fait qu'il contient 6 électrons  $\pi$ . Le complexe formé contient deux ligands de ce type, les deux cycles à 6 atomes étant décalés dans l'espace.

Le nickel et le cobalt acétylacétonate sont achetés dans le commerce (Sigma-aldrich) sous forme de poudres.

Les poudres seront ensuite chargées dans une canne qui sera introduite dans la source solide chaude. Pour évaporer les précurseurs, cette source est chauffée à 170°C pour le nickel et à 155°C [125] pour le cobalt. Ces températures permettent d'évaporer une grande quantité de matière sans la décomposer. La vapeur sera transportée jusqu'à la chambre de réaction par un flux d'azote.

- Réactants

Du méthanol, de l'éthanol et du propanol sont utilisés ici comme des réactants pour la réduction des vapeurs de nickel acétylacétonate ( $\text{Ni}(\text{acac})_2$ ) et de cobalt acétylacétonate ( $\text{Co}(\text{acac})_2$ ) déjà adsorbées à la surface du substrat. Ces alcools de pureté 99% sont achetés dans le commerce (Sigma Aldrich). Ils sont chargés dans un des réservoirs des sources liquides (voir **Figure 20**).

La déshydrogénation des alcools est un procédé qui a été mis en place pour la production d'aldéhydes et de cétones. La capacité des alcools à subir la déshydrogénation dépend fortement de leur structure et de la température [126]. Ce procédé est aussi catalysé par les métaux de transition [127] [128] ou par des complexes liés aux métaux de transition.

Le mécanisme de réaction est décrit comme suit : nous considérons que les groupements -OH à la surface de l'échantillon sont partiellement ionisés. L'adsorption de  $\text{M}(\text{acac})_2$  à la surface de l'oxyde de silicium est rendue possible par le fait que ces groupements -OH aient accepté le ligand axial du  $\text{M}(\text{II})$  [129]. Ceci entraîne une coordination du métal avec un ligand acétylacétonate à la surface et une libération d'une molécule d'acétylacétone. La formation d'une molécule d'acétylacétone est due aux fortes interactions entre les protons des groupements -OH de surface et le système des électrons quasi  $\pi$  des ligands acétylacétonate [130]. Le  $\text{M}(\text{acac})$  adsorbé est ensuite réduit par des atomes d'hydrogène suite à une interaction avec l'alcool.

Pour chaque procédé ALD, nous utilisons un protocole dans lequel nous définissons les paramètres de dépôt sous forme d'un programme informatique séquentiel. Ce programme commande l'ouverture des vannes pour chaque pulse et purge, les températures et durées de chauffage de la chambre de réaction et des sources chaudes, les flux de gaz porteurs, le nombre de cycles et les temps de pulse pour chaque précurseur. Pour les dépôts sur substrat plan, la température de dépôt a été variée entre 200 et 390°C. Les temps de pulse et de purge allaient de 0,1 à 4s et le choix final dépendait du taux de croissance et de la morphologie visés pour les films. Les flux de gaz vecteurs sont fixés à 300 sccm, suffisants pour transporter les précurseurs jusqu'au réacteur. Le nombre de cycles ALD a été varié de 100 à 4000 en fonction de l'épaisseur de film ou des morphologies à obtenir.

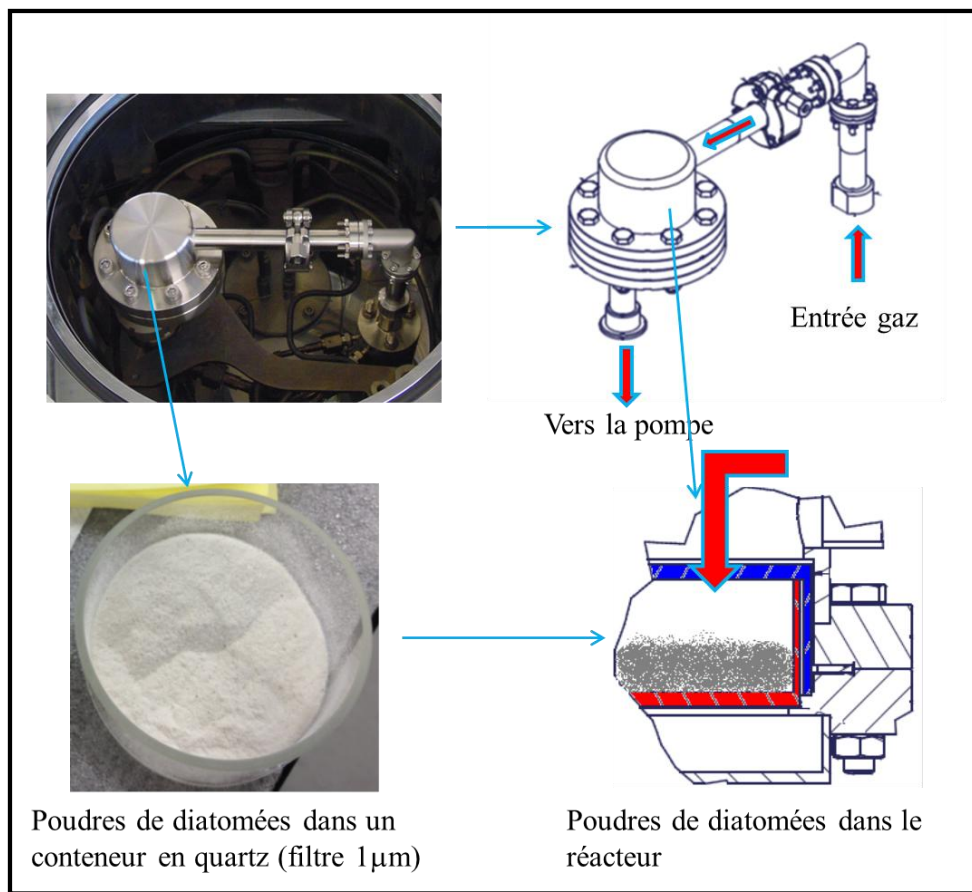
### 1.1.3. Dépôts sur diatomées

Nous utilisons une procédure analogue à celle sur substrat plan sauf que les diatomées sont sous formes de poudre, ce qui implique l'utilisation d'un lit fluidisé interne (**Figure 20**) que nous avons optimisé. La poudre est chargée dans un conteneur en quartz filtré par le bas avec



des orifices de taille micrométrique. Comme nous le montre la **Figure 21**, les gaz (précurseurs et porteurs) arrivent par le haut du réacteur, s'imprègnent dans la poudre et sont aspirés ensuite par le bas vers la pompe. Le réacteur en lit fluidisé interne est en acier et est chauffé par des résistances électriques se plaçant dans la grande chambre.

Les procédés de dépôt sur poudres utilisent les mêmes précurseurs que les dépôts sur substrats plans. Toutefois les paramètres typiques du procédé de dépôt sur diatomées demandent à être optimisés. Nous comprenons aisément l'influence de la surface spécifique fortement augmentée pour les poudres par rapport à un substrat plan.



**Figure 21: Réacteur en lit-fluidisé interne**

## 2. Croissance de nanotubes de carbone

Comme pour la préparation des particules de catalyseur, la croissance de CNTs est dans un premier temps réalisée sur substrats plan (silicium oxydé) afin de déterminer la valeur optimale des paramètres de croissance. Puis dans un second temps, cette croissance est réalisée sur les diatomées en configuration 3D. Nous utilisons la méthode de dépôt chimique catalytique (CCVD) dans un appareil MC200 fabriqué par Annealsys pour traiter les substrats

plans. En revanche nous utilisons un réacteur en lit-fluidisé que nous avons conçu nous même pour la croissance de CNTs sur diatomées.

## 2.1. Croissance de nanotubes de carbone sur substrat plan

### 2.1.1. Description du dispositif MOCVD MC200

La machine Annealsys MC200 (**Figure 22**) est un réacteur MOCVD (de l'anglais Metal Oxide Chemical Vapour Deposition) à température de parois contrôlée. La configuration de la machine MC200 est la suivante :

- Réacteur en inox avec contrôle de température des parois et porte-substrat chauffant pour des plaquettes allant en diamètre jusque 200 mm.
- Porte-substrat chauffant et plasma RF avec une température maximale de 850°C
- Un système de vaporisation Kemstream VapBox 4000 avec 4 têtes d'injection de précurseurs liquides et 6 lignes de gaz de procédé



Figure 22: machine MC200

## 2.2. Croissance de nanotubes de carbone sur diatomées

Les diatomées sont sous forme de poudres de particules comprises entre 1 et 10 microns de diamètre. La croissance de nanotubes de carbone sur ces dernières ne peut donc pas se faire dans une configuration planaire. Nous avons mis en place un réacteur en lit fluidisé avec un tube en quartz. Ce réacteur nous a permis de mettre en suspension les particules de diatomées

dans le but de mieux les exposer aux précurseurs et de nous offrir la possibilité de faire un procédé en une seule étape. Ce réacteur nous permet de traiter une quantité de poudre de 5g par campagne.

A noter que ce type de configuration peut être aisément transféré à des systèmes de plus grand volume. Nous pouvons par exemple s'inspirer des lits fluidisés utilisés dans l'industrie pour le traitement de poudres

### 2.2.1. Description et montage du réacteur en lit fluidisé

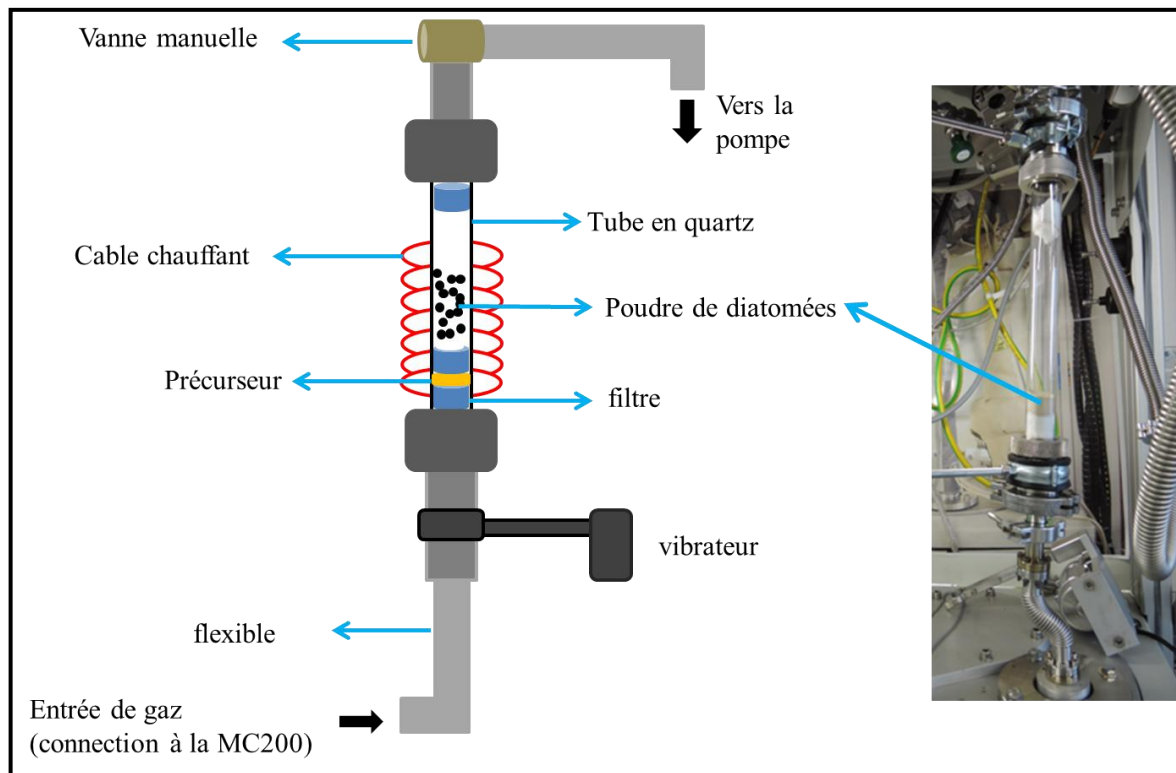


Figure 23: Schéma du montage du lit fluidisé externe

La Figure 23 nous montre le schéma du montage du réacteur en lit fluidisé que nous avons développé. L'entrée de gaz est connectée à la machine CVD MC200. Tous les flux de gaz et le système de pompage sont réglés à partir du logiciel (Annealsys) . Le réacteur est constitué :

- D'un tube en quartz, de longueur 50 cm et de diamètre 30 mm et d'épaisseur 1.5 mm. Ces tubes sont choisis de par leur stabilité thermique en haute température.
- D'un vibrateur, accroché en dessous du tube et qui permet de transmettre des vibrations au tube dans le but de faciliter la mise en suspension des poudres.
- D'un câble chauffant, qui assure le chauffage du système. Il est relié à un contrôleur de température avec lequel on impose la température voulue sur le tube en quartz et la

rampe de température. Ces câbles peuvent chauffer jusqu'à 900°C. Des thermocouples de type K sont utilisés pour la mesure de température à l'extérieur du tube.

### 2.2.2. Fluidisation des diatomées

La nature, la morphologie et la taille des particules de diatomées ne permettent pas une fluidification aisée. Les particules de diamètre inférieur à 10 µm ne répondent pas à la relation d'Ergun (Équation 1) car cette équation s'applique aux particules pleines et ne peut être appliquée aux particules mésoporeuses telles que les diatomées. Afin de considérer les différentes poudres en fonction de leur facilité à être fluidisées, certains auteurs [131] ont fait une étude sur la classification des poudres en catégories en fonction de leur diamètre moyen, de leur densité de particules mais aussi la densité du mélange gazeux qui les maintient en suspension.

Les particules de diamètres compris entre 100 et 600 µm, et de densités comprises entre 500 et 5000 kg/m<sup>3</sup>, sont les plus faciles à fluidiser. Les particules de diamètres compris entre 20 et 100 µm et de densités comprises entre 250 et 5000 kg/m<sup>3</sup> ont des fluidifications très difficiles nécessitant un système d'assistance à la fluidification. Les particules de tailles supérieures à 700 µm ne sont pas adaptées à une fluidification par des gaz (voir Figure 24).

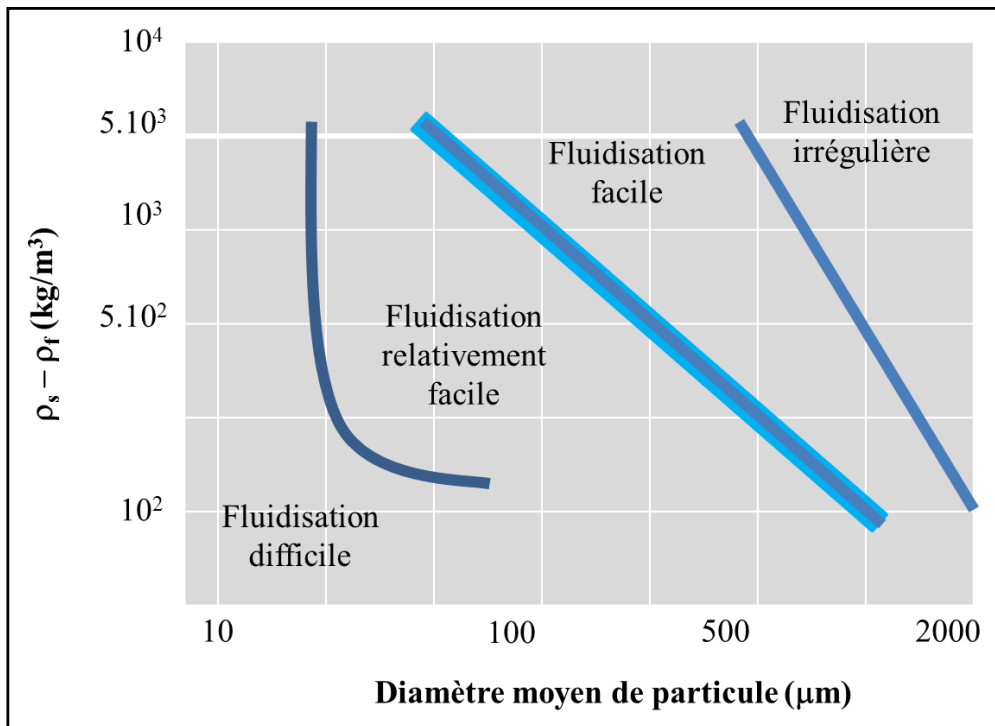


Figure 24: Classification des poudres de Geldart [131]

**Équation 1**

$$\frac{\Delta_P}{L_y} = 150 \frac{\mu_f}{d_p^2} \frac{\varepsilon^2}{(1-\varepsilon)^3} V_{SF}$$

Avec  $d_p$ ,  $\rho_f$ ,  $\mu_f$ ,  $V_{SF}$ ,  $L_y$  et  $\varepsilon$  désignent respectivement : le diamètre des particules, la masse volumique du fluide, la viscosité du fluide, la vitesse superficielle du fluide, la hauteur du milieu granulaire et la fraction volumique du solide

Les particules de diatomées se situent dans la zone de la fluidification difficile. Afin de contourner cette limitation, nous avons couplé un vibreur à notre système. La combinaison entre le flux d'azote et le vibreur nous a permis d'abaisser le régime de fluidification relativement facile vers les tailles micrométriques de nos diatomées.

### 3. Elaboration de composites à base de matériaux biphasés (CNTs gréffés sur diatomées)

Après avoir fabriqué un matériau biphasé (diatomées + nanotubes de carbone), la prochaine étape est de l'intégrer dans une matrice de polymère. Pour cela il est nécessaire de choisir une technique de mélange qui assure une bonne dispersion des agents de renforts dans la matrice sans les détériorer (cisaillement de CNTs et séparation de leur support silicié). Nous avons choisi de mélanger les deux matériaux par extrusion. Nous avons utilisé une microextrudeuse pour effectuer le mélange des polymères et des charges, et une mouleuse par injection pour la fabrication d'éprouvettes de tests.

#### 3.1. Mélange par extrusion

Nous avons utilisé une micro-extrudeuse (voir **Figure 25**) de modèle « DSM Xplore » micro 15, double-vis, avec une chambre de capacité 15 mL disposant de 6 zones de chauffe (avec une température maximale de 350°C). La vitesse de rotation des vis sans fin est réglable et peut varier de 1 à 250 rpm. Le refroidissement se fait avec un circuit d'eau. En sorti d'extrudeuse, nous obtenons un jonc de 3 mm de diamètre



Figure 25: micro-extrudeuse DSM Xplore

On règle tout d'abord la température de chauffe et la vitesse de rotation des vis. La température est réglée de telle sorte qu'elle coïncide avec la température de fusion du polymère (180°C pour le PMMA). La vitesse de rotation des vis (qui tournent dans la chambre de mélange) est fixée et en fonction de la densité du polymère et des charges, la force de cisaillement est automatiquement calculée par l'appareil. Il faut ensuite peser les produits à mélanger (le polymère et les charge) puisqu'ils sont solides et les introduire en petites quantités à travers l'injecteur. Le mélange se fait à l'intérieur de la chambre pendant une durée suffisante pour que les produits (5 minutes) s'homogénéisent. Le jonc est récupéré à la fin du mélange.

### 3.2. Elaboration d'éprouvettes

Après avoir mélangé le polymère et les charges, le produit obtenu est mis en forme dans le but d'en faire des éprouvettes destinées aux analyses mécaniques et électriques. Pour le composite à base de PMMA et de matériau biphase, nous utilisons une presse à injection pour la mise en forme.

Nous utilisons une mouleuse par injection « Thermo scientific HAAKE Minijet II » (voir Figure 26) de dimensions 300mm x 460mm x 710 mm. L'injection se fait à l'aide d'un piston



avec une pression maximale de 1200 bar, la pression de l'air peut aller jusqu'à 10 bar. Plusieurs moules de formes différentes peuvent être utilisés permettant de réaliser plusieurs types d'échantillons ; les moules peuvent être chauffés jusqu'à 250°C. La pression et la durée de l'injection sont choisies pour s'assurer de la reproductibilité des échantillons.

Les matériaux à injecter sont d'abord introduits et sont fondus dans un cylindre qui peut être chauffé jusqu'à 400°C. Ce cylindre se place au-dessus du moule. Le piston applique une pression sur le cylindre pour pousser son contenant vers le moule à remplir.

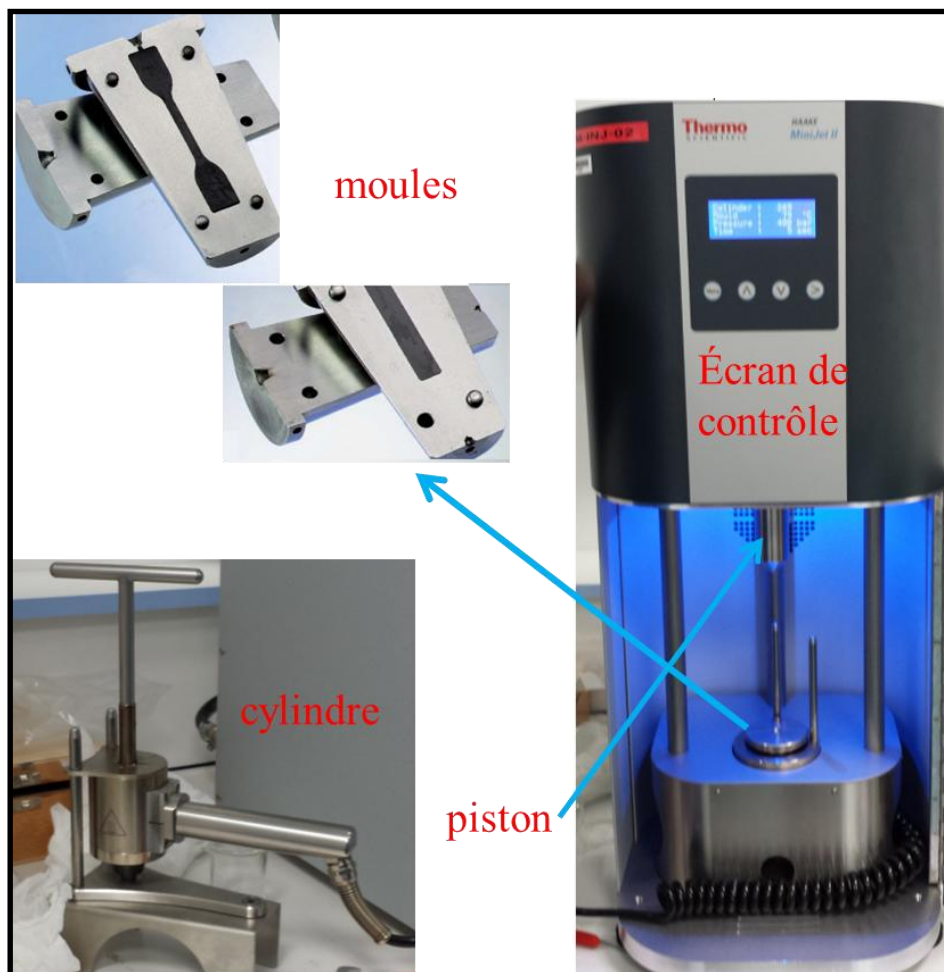


Figure 26: Mouleuse par injection « Thermo scientific HAAKE Minijet II »

## B. Techniques de caractérisation

Nous présentons dans cette partie les différentes techniques d'analyse utilisées pour caractériser les microstructures et morphologies, les compositions chimiques et les propriétés physiques de nos échantillons.

## 1. Caractérisations morphologiques et microstructurales

### 1.1. Microscope Electronique à Balayage (MEB)

Au cours de ce travail, les observations MEB ont été réalisées avec un microscope « Helios Nanolab 650 ». Les échantillons de couches minces ont été directement déposés sur un support en aluminium fixé par un ruban adhésif en carbone double faces. La poudre de diatomées sur laquelle sont formés les nanotubes est aussi directement déposée sur le ruban adhésif pour être analysée. Les images MEB montrées dans cette thèse ont été enregistrées avec une tension d'accélération de 2 kV et une intensité de 25 mA.

Le MEB est parfaitement adapté à l'observation des morphologies des couches minces, des particules de catalyseur mais aussi des nanotubes de carbone. Cette technique nous renseigne sur la densité, la taille des nanoparticules et des nanotubes de carbone, permettant d'imager des structures de taille allant jusqu'à 10 nm. Le MEB nous renseigne aussi sur la dispersion des nanotubes dans la matrice polymère, une information cruciale pour la compréhension des propriétés physiques du composite.

### 1.2. Microscope Electronique en Transmission (MET)

De par sa haute résolution spatiale, le MET permet d'accéder à des informations de l'ordre atomique. Il nous permet de distinguer les nanotubes monoparoie ou multiparoies et de voir les défauts qui sont sur les tubes. Avec le MET, nous pouvons distinguer les structures que nous avons fait croître : nanotubes, fibres, structure en bambou... Cette imagerie permet également d'évaluer comment les nanotubes sont dispersés dans le PMMA. Les analyses MET ont été faites avec un 'LEO 922 OMEGA' équipé d'un pistolet à émission de champ avec une tension d'accélération pouvant aller jusqu'à 200 kV, de détecteurs EELS (spectromètre de pertes d'énergie d'électrons), Rayons X, SE (électron secondaire), et BSE (électrons retro-diffusés). La résolution de l'instrument est de 0.29 nm.

Les échantillons de composite (PMMA+ biphasés) ont été découpés en fines tranches d'épaisseur variant entre 70-100 nm par un microtome. Les échantillons sous forme de poudres ont été directement déposés sur la grille TEM.

## 2. Compositions chimiques

### 2.1. La Spectroscopie de Photoélectrons X (XPS)



L'XPS est une technique d'analyse chimique de surface avec laquelle l'échantillon est irradié par des rayons X monochromatiques. Ces derniers, par effet photoélectrique, provoquent l'ionisation des atomes. Celle-ci permet d'accéder à des informations telles que la composition chimique des matériaux (couches minces). L'XPS est parfaitement adaptée pour connaître la composition chimique des nanoparticules de catalyseur et des films minces métalliques que nous avons utilisés pour la catalyse de la croissance de nanotubes de carbone. Les analyses ont été faites avec un dispositif Kratos axis ultra DLD équipé d'un tube à rayon X (Al K $\alpha$  d'énergie  $h\nu = 1486.6$  eV) avec une puissance de 150 W; analyseur d'énergie constitué de deux électrodes hémisphériques; un système d'acquisition et de traitement de données permettant l'acquisition spectres à haute résolution (énergie de passage 40 eV) et de spectres globaux (énergie de passage 160 eV). L'instrument dispose d'une résolution spatiale de 10  $\mu\text{m}$  (spectroscopie) et 3  $\mu\text{m}$  (imagerie); la limite de sensibilité est de 0.5. Les énergies de liaisons sont calibrées sur l'énergie de liaison du carbone 1s.

### *2.2. La diffraction des Rayons X*

Cette technique nous a permis de vérifier les phases cristallines des matériaux synthétisés (films ou nanoparticules suffisamment denses). Nous avons utilisé un D8-Discover du fournisseur Bruker, équipé d'un tube à Rayons X (de longueur d'onde d'émission  $\lambda = 0.1542$  nm, de puissance maximale 2.2 kW, de tension maximale 40 kV et d'intensité maximale 40 mA), d'un goniomètre (de précision en  $2\theta$  de 0.0001 et de stabilité  $< \pm 0.005\%$ ), de deux détecteurs (un « scintillation counter » et un « sol X »). L'instrument nous permis d'enregistrer des diffractogrammes allant de 0 à 120° en  $(\theta-2\theta)$ .

### *2.3. La Spectroscopie Raman*

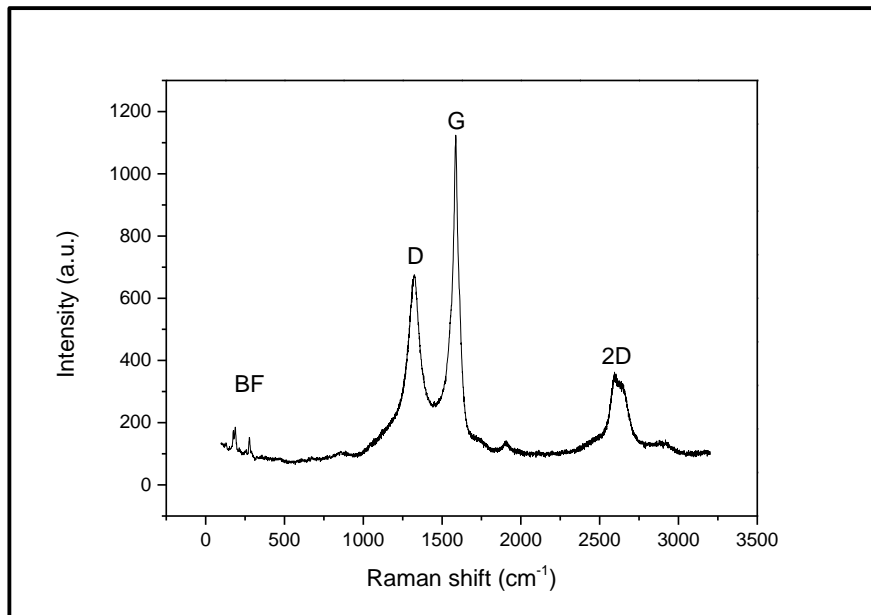
La spectroscopie Raman est la technique bien adaptée à la caractérisation de nanotubes de carbone. Elle consiste à enregistrer la diffusion inélastique d'un rayonnement monochromatique (laser). En interagissant avec la matière, le rayonnement monochromatique va être principalement diffusé élastiquement mais une partie de ce rayonnement peut transférer une fraction de son énergie par rayonnement inélastique et provoquer des transitions entre les niveaux de vibration des liaisons [132].

Un spectre Raman typique montre le décalage en énergie des modes de vibration par rapport à l'excitation (en abscisse) et leur intensité (en ordonnées). Ce décalage est généralement présenté en nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ ).

Le spectre Raman des nanotubes de carbone permet d'accéder à beaucoup d'informations telles que leurs structures, leur diamètre, leurs défauts, leur degré de graphitisation, leur chiralité et par conséquent leurs propriétés notamment électroniques.

Sur le spectre Raman de CNTs (**Figure 27**), nous pouvons généralement identifier 3 zones : les basses fréquences (entre  $100\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ ) dont les pics caractérisent la présence de nanotubes monoparois dont le diamètre est inversement proportionnel à la fréquence de vibration; entre  $1320$  et  $1700$ , nous retrouvons les pics du premier ordre tels que la bande D (au tour de  $1350\text{ cm}^{-1}$ ) qui est attribué à la relaxation du vecteur d'onde résultant de la dimension finie des cristaux dans le matériel, la bande G (autours de  $1580\text{ cm}^{-1}$ ) correspond au mode vibratoire associé à l'interaction entre deux atomes de carbone voisins dans un sens opposé sur le plan du graphène [133], à partir de  $2500\text{ cm}^{-1}$ , nous avons les pics du deuxième ordre correspondant à la bande D tels que la bande 2D (autours de  $2700\text{ cm}^{-1}$ ). L'importance des bandes D (1<sup>er</sup> et 2<sup>nd</sup> ordre) montre la présence de défauts et (ou) une faible graphitisation des nanotubes tandis que celle de la bande G montre une bonne graphitisation des CNTs.

Les analyses Raman ont été avec une Renishaw (Bruker) équipée de 5 longueurs d'ondes d'excitation (325, 442, 532, 633, 785 nm). Nous avons utilisé dans nos analyses le 532, 633 et le 785 nm avec des puissances laser respectives de 2.6 mW, 0.45 mW et 4.7 mW à 5% ; nous avons utilisé un objectif x50 de 0.75 d'ouverture numérique.



**Figure 27:** Spectre Raman de nanotubes de CNTs synthétisés par CVD à  $600^{\circ}\text{C}$

#### *2.4. La spectroscopie de masse à ionisation secondaire (SIMS)*

La SIMS est une technique d'analyse chimique de surface. De par sa haute résolution spatiale (en dessous de 50 nm), pouvant enregistrer maximum 5 masses atomiques simultanément. Elle est très adaptée pour explorer les compositions chimiques de couches très minces ou même de nanoparticules déposées sur une surface. Elle consiste à bombarder la surface d'un échantillon par un faisceau d'ions ; l'échantillon ainsi pulvérisé, une partie de la matière le constituant est ionisée. Ces ions secondaires sont accélérés vers un spectromètre de masse qui permettra d'analyser la composition chimique élémentaire se trouvant à la surface de cet échantillon.

Nous avons utilisé un NanoSIMS 50L de CAMECA utilisant des ions césium avec une énergie de 1keV pour nos analyses SIMS de nanoparticules à la surface de nos échantillons.

### 3. Caractérisations physiques

#### 3.1. Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques sont étudiées à travers les tests de traction sur les éprouvettes fabriquées par injection. Ces tests de traction nous fournissent l'évolution de la contrainte en fonction de la déformation (**Figure 28**). Le comportement mécanique du matériau se manifeste par les propriétés de la courbe contrainte-déformation qui permet d'extraire la résistance à la traction, la limite élastique et la déformation maximale (allongement) du matériau avant rupture. Cette courbe permet aussi de déterminer trois domaines correspondant à la zone d'élasticité, la zone de déformation plastique et la zone rupture du matériau.

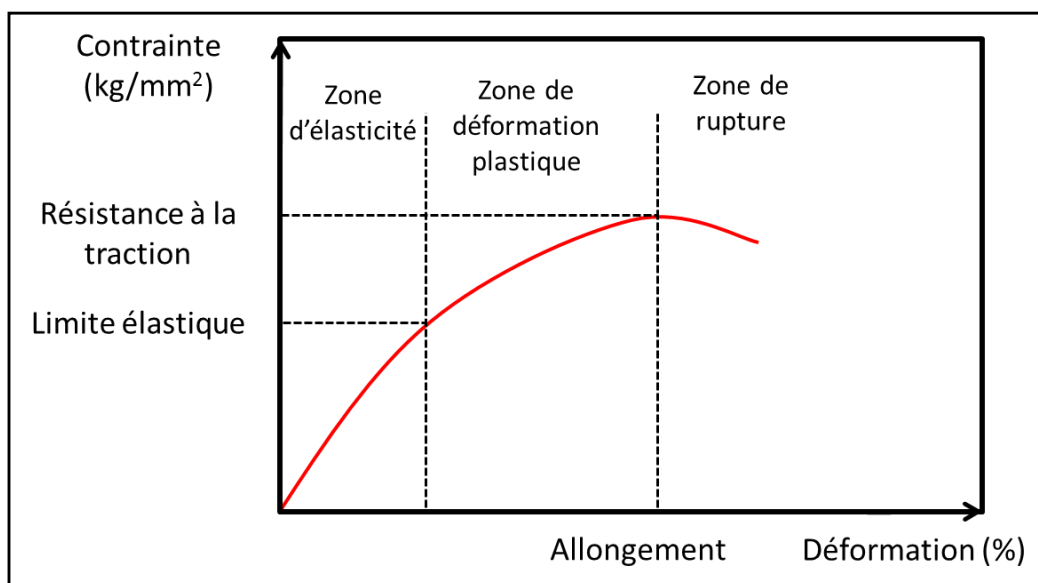


Figure 28: Courbe contrainte-déformation

### 3.2. Propriétés électriques

Pour mesurer la résistivité de nos matériaux, nous avons utilisé la méthode Van der Pauw (Figure 29). Il s'agit de découper les échantillons en rectangle, de numéroter les côtés du bord supérieur de 1 à 4 en comptant dans le sens des aiguilles d'une montre. On introduit ensuite un courant entre deux points du bord 1 par exemple et on mesure la tension entre les 2 points du bord opposé et on répète l'opération cette fois-ci sur le bord 4. La résistivité du matériau est obtenue à la suite de la résolution de l'équation de Van der Pauw (Équation 2):

$$\text{Équation 2} \\ \exp\left(-\frac{\pi d}{\rho} R_A\right) + \exp\left(-\frac{\pi d}{\rho} R_B\right) = 1$$

Avec  $R_A$ , le rapport  $V_{34}/I_{12}$  et  $R_B$ , le rapport  $V_{14}/I_{23}$  et  $d$ , l'épaisseur de l'échantillon.

Les dimensions des échantillons sont 1cm x 1cm x 2mm. Nous avons utilisé une Van der Pauw HMS 3000 de chez Ecopia.

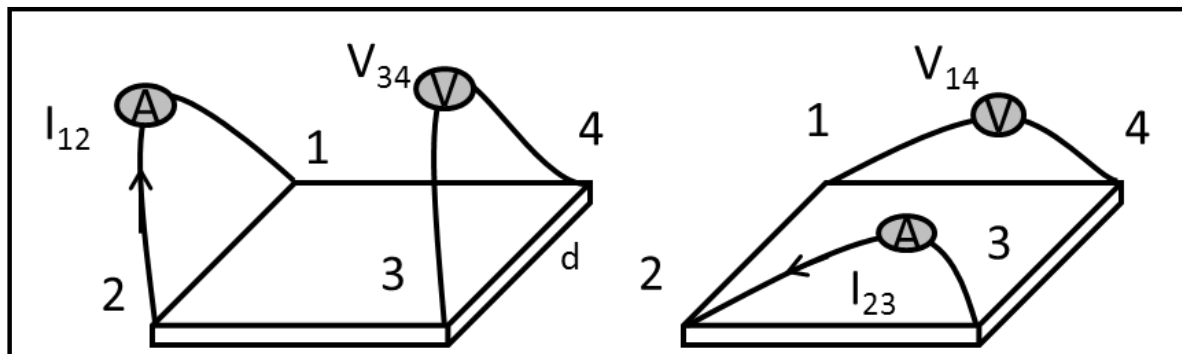


Figure 29: Schéma d'une mesure Van der Pauw

### 3.3. Stabilité thermique

La stabilité thermique de nos matériaux composites a été mesurée à travers leur comportement sous l'effet de la chaleur. L'analyse thermogravimétrique (TGA) est souvent utilisée pour déterminer les caractéristiques des matériaux qui sont liées à leur perte de masse. Cette perte de masse est due à la décomposition, à l'oxydation...des composants du matériau sous l'effet de la température. Nous avons utilisé la TGA pour investiguer la stabilité thermique de nos composites à travers leur perte de masse. L'appareil utilisé est un NETZSCH-STA 409 PC, avec un flux d'air de  $100 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$  dans un creuset en Aluminium contenant 20-25 mg de l'échantillon. Les mesures ont été faites dans des conditions dynamiques avec une rampe de température de  $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ .



## ***CHAPITRE 3:***

# ***Croissance de Nanotubes de carbone sur substrats plans***

## Chapitre 3: Croissance de nanotubes de carbone sur substrats plans

### Introduction

Afin de déterminer les conditions optimales de croissance sur les diatomées d'une haute densité superficielle de nanotubes multi-parois avec aussi peu de défauts que possible, nous avons développé dans un premier temps un procédé sur des substrats modèles plans. Nous avons sélectionné un substrat de silicium oxydé comportant en surface une couche de 50 nm d'oxyde de silicium  $\text{SiO}_2$  afin de reproduire la nature chimique de la coque des diatomées qui est constituée d'environ 50 nm d'oxyde de silicium.

Nous présentons dans ce chapitre d'abord la préparation des catalyseurs de nickel et de cobalt. Nous utilisons l'ALD de  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  et de  $\text{Co}(\text{acac})_2$  réduits par des alcools sur des substrats d'oxyde de silicium. Ce procédé a été développé auparavant en CVD [113] mais nous le développons pour la première fois en ALD. Nous présentons ensuite la croissance de nanotubes de carbone par CVD sur des nanoparticules catalytiques préparées par ALD, CVD et imprégnation en phase vapeur. Ceci nous permettra de sélectionner les paramètres de croissance à étudier par la suite dans le but de comprendre leur influence sur la morphologie, la densité et la qualité des nanotubes de carbone.

### 1. Préparation des catalyseurs

La croissance de nanotubes de carbone est catalysée par des nanoparticules de cobalt et de nickel préparées par la technique ALD.

#### 1.1. Dépôt de nickel par ALD

Dans le but de caractériser leur composition chimique, leur structure cristalline et leur morphologie, nous avons déposé des films d'épaisseur allant de 10 à 100 nm. Nous avons utilisé du nickel acétylacétonate comme précurseur et des alcools (méthanol, éthanol et propanol) comme agents de réduction. Les films ont été déposés sur du silicium oxydé thermiquement à  $1100^\circ\text{C}$ , avec une épaisseur de 50 nm de  $\text{SiO}_2$  suffisante pour empêcher toute diffusion du nickel dans le substrat [134]. Le  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  est sous forme de poudre, nous l'avons sublimé à  $180^\circ\text{C}$  ; quant aux alcools ils ont été évaporés à température ambiante. La purge du réacteur est assurée par un flux d'azote continu de 300 sccm. Un cycle ALD comprend un pulse de  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  (temps de pulse  $t_{\text{Ni}}$ ) et un pulse d'alcool (temps de pulse  $t_{\text{alcohol}}$ ) séparés par une purge du réacteur (temps de purge  $t_p$ ). Le temps de purge est fixé à 2s

et le temps de pulse de  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  et d'alcools varient entre 0.1 et 4s. La température de dépôt varie entre 200 et 300°C.

### 1.1.1. Croissance de films

La Figure 30 montre l'augmentation du taux de croissance des films (défini ici en  $\text{ng}/\text{cm}^2/\text{cycle}$ ) en fonction du temps d'injection d'alcools ( $t_{\text{alcool}}$ ) pour les trois alcools de longueur de chaîne alkyle croissante. Cette augmentation a été déjà observée par Premkumar et ses collaborateurs dans le cadre d'un procédé CVD utilisant le  $\text{Co}(\text{acac})_2$  comme précurseur [113]. Ceci est attribué à la dissociation incomplète de l'alcool durant le procédé conduisant à une incorporation du carbone dans le film et par conséquent à l'augmentation de la masse du film. Par ailleurs la réduction du nickel acétylacetonate adsorbé à la surface par des alcools se fait via les atomes d'hydrogène provenant des groupements alcools. La réactivité des alcools primaires a été étudiée en fonction de la longueur de leur chaîne : il a été démontré que le propanol fournit préférentiellement un proton comparativement aux autres alcools [135]. Ceci pourrait aussi expliquer le fait que le taux de croissance obtenu avec le propanol est supérieur à celui obtenu avec l'éthanol, lui-même supérieur à celui obtenu avec le méthanol.

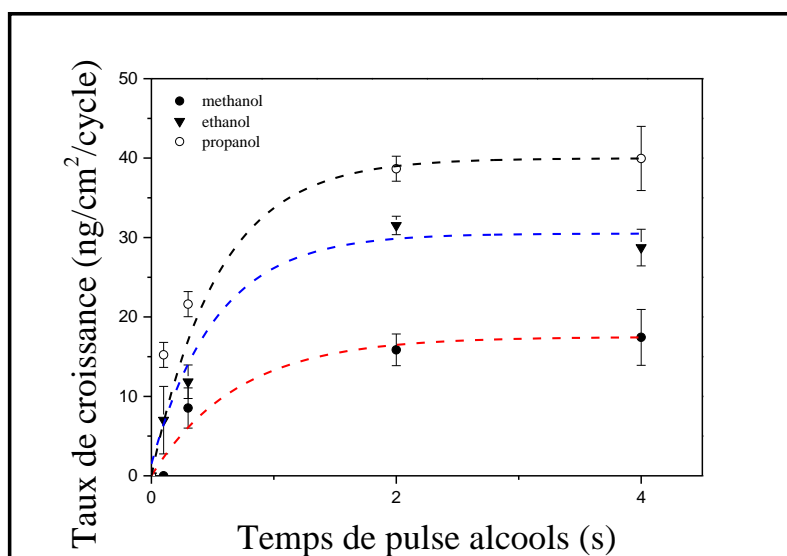


Figure 30: Taux de croissance par cycle en fonction de  $t_{\text{alcool}}$  et du type d'alcool à 250°C avec  $t_{\text{Ni}} = t_{\text{P}} = 2\text{s}$

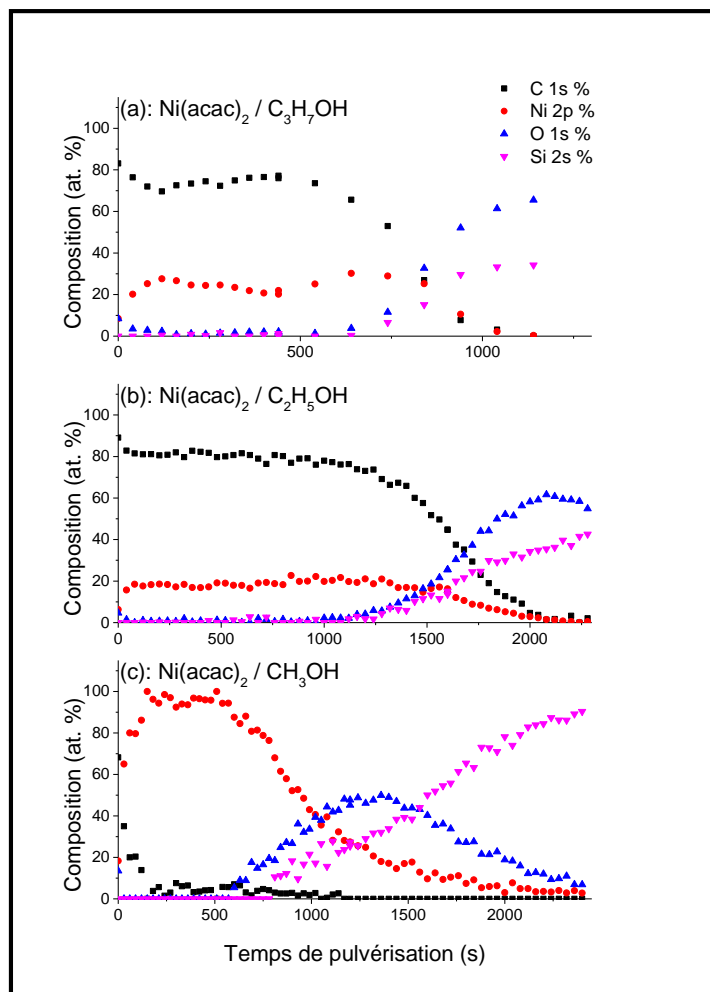


### 1.1.2. *Composition chimique et structures cristallines des films*

L'analyse chimique des films a été conduite en utilisant l'XPS, associée à un bombardement ionique afin de sonder la composition en épaisseur. Ainsi des quantités élevées de carbone (70-80%) ont été détectées à la surface et en profondeur dans les films synthétisés avec l'éthanol et le propanol comme agents de réduction (**Figure 31a** et **2b**). Par contre en utilisant le méthanol, nous obtenons des films de nickel de pureté avoisinant 95%, et le carbone est principalement présent à la surface du film sous forme de contaminations carbonées (cette contamination est usuelle en XPS et provient des molécules atmosphériques qui peuvent s'adsorber à la surface des échantillons lors de leur manipulation) (**Figure 31c**).

L'augmentation de la quantité de carbone est corrélée avec celle du taux de croissance obtenu en utilisant l'éthanol et le propanol par rapport au méthanol.

Il a été montré que la déshydrogénation des alcools primaires fournit de l'hydrogène, du CO, du CO<sub>2</sub>, des aldéhydes et d'autres fragments provenant de leur décomposition [136] [137]. L'utilisation du méthanol qui n'a qu'un seul atome de carbone dans sa structure est donc favorable pour réduire la contamination du film en carbone et permet alors d'obtenir la croissance d'un film métallique de nickel.

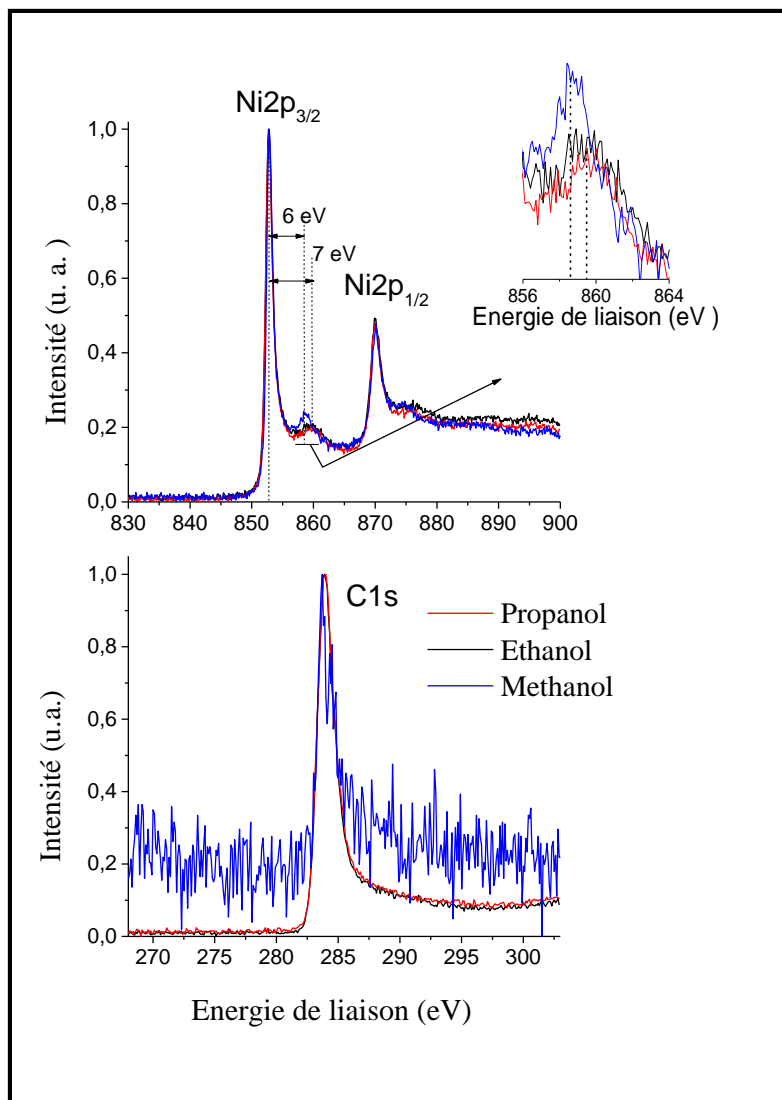


**Figure 31: Profils en profondeur XPS de films déposés en utilisant (a) C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH, (b) C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH et (c) CH<sub>3</sub>OH comme agents de réduction**

Le carbone est le principal élément présent à la surface du film formé avec le méthanol comme agent réducteur mais ensuite dans le cœur du film, le nickel devient l'élément majoritaire jusqu'à ce que l'on atteigne la couche de silice. En revanche, pour les films déposés en utilisant l'éthanol et le propanol, le carbone est l'élément dominant en surface et dans le film, jusqu'à la couche de silice. Les spectres XPS des niveaux de cœur du carbone et du nickel sont montrés sur la **Figure 32**. La structure fine du pic du niveau de cœur du Ni2p montre que cet élément est sous forme de nickel réduit (métallique) pour tous les films. L'énergie de liaison du Ni2p<sub>3/2</sub> dans sa phase métallique a été reportée à 852.8 eV et est différente de celle de ses phases oxydes (854, 6 eV pour NiO ; 855,7 eV pour Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et 856,45 eV pour le Ni(OH)<sub>2</sub>) [138] [139].

Nous savons que le spectre XPS du Ni2p<sub>3/2</sub> dans sa phase métallique possède un pic satellite à +6 eV qui a été attribué aux pertes énergétiques des plasmons et aux transitions inter-bandes [138]. Ce pic satellite est retrouvé sur le spectre Ni2p du film déposé en utilisant le

méthanol comme agent de réduction (**Figure 32** en insert). Avec l'éthanol ou le propanol, les pics satellites sont décalés de 1 eV vers les grandes énergies de liaison. Cet effet a également été observé sur un composite de carbure de nickel et de carbone déposé par un procédé de pulvérisation [140]. Les auteurs l'ont attribué à la présence de carbone dans la phase cristalline du nickel modifiant l'écrantage électrostatique des électrons 2p. En se basant sur ces résultats, nous pouvons conclure que l'utilisation du propanol ou de l'éthanol mène à la formation de carbure de nickel mais l'utilisation du méthanol conduit à la formation du nickel métallique.



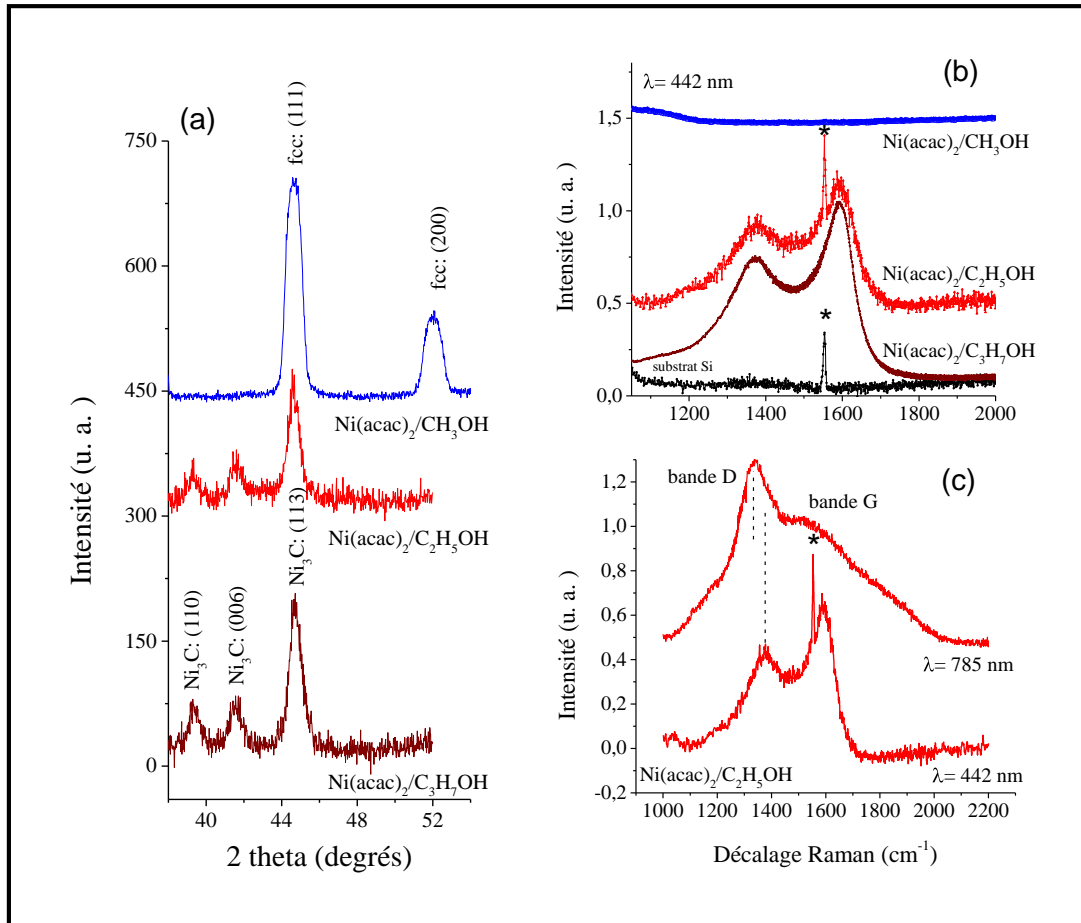
**Figure 32: Spectres XPS des niveaux de cœur de Ni 2p et C 1s des films déposés en utilisant différents alcools comme agents de réduction à 300°C et 400 s de temps de décapage**

La **Figure 33a** montre les diffractogrammes RX des films déposés à 300°C. En se référant à la fiche de référence crystallographique PDF n° 06-0697, les pics de diffraction observés avec l'éthanol ou le propanol comme réducteur peuvent être attribués aux plans (110), (006) et

(113) du carbure  $\text{Ni}_3\text{C}$  (rhomboédrique), ce qui tend à confirmer les conclusions tirées à partir des analyses XPS. Ces résultats sont bien en accord avec ceux montrant la formation de carbure de cobalt en faisant réagir le cobalt acétylacétonate et des alcools primaires en mode CVD [135]. La réaction entre le  $\text{Co}(\text{acac})_2$  et des alcools primaires en CVD peut aussi produire du cobalt métallique en fonction du type d'alcool utilisé et de la température de dépôt.

L'utilisation du méthanol comme agent de réduction produit des films de nickel métallique en adéquation avec les analyses XPS. Pour ces films, les pics de DRX confirment la structure cubique face centrée du nickel métallique (fiche PDF n°04-0850).

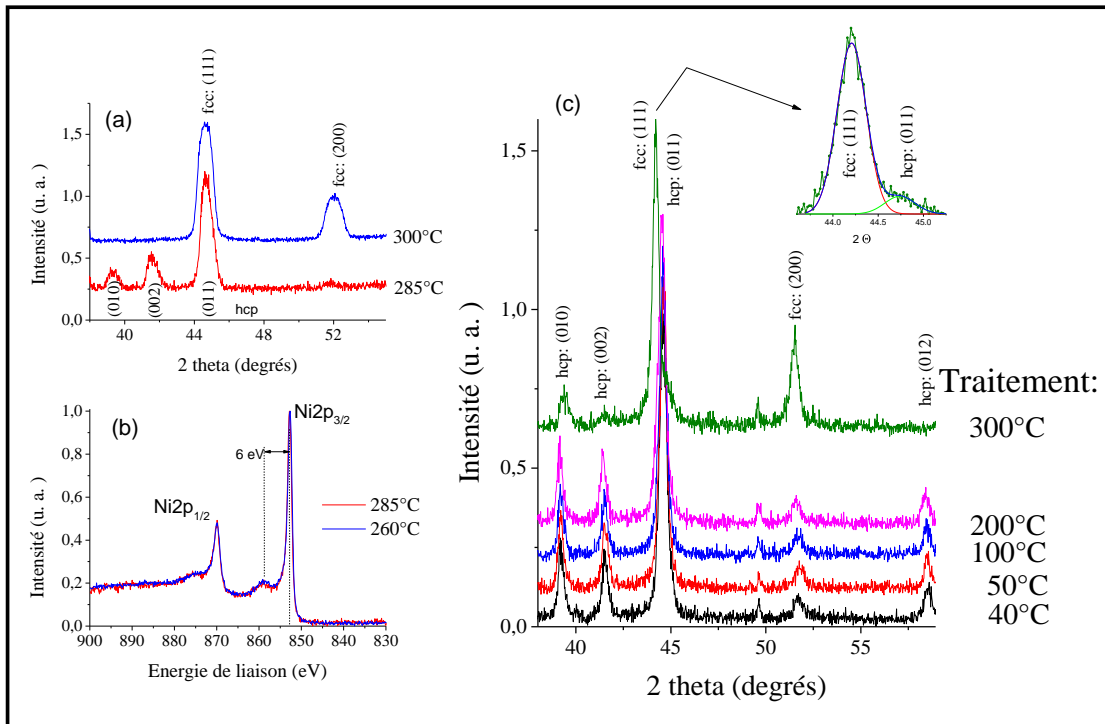
La **Figure 33b** montre les analyses Raman faites sur des films déposés en utilisant les trois alcools. En dehors du pic attribué à l'oxygène de l'air ( $1556\text{ cm}^{-1}$ , identifié par une étoile sur la **Figure 33b**), les films déposés à partir de la réaction du  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  avec l'éthanol et le propanol montrent deux bandes typiques de matériaux carbonés de type  $\text{sp}^2$ : à  $1370\text{ cm}^{-1}$  (bande D, associée à des défauts de structure) et  $1590\text{ cm}^{-1}$  (bande G). Pour les petits cristaux de graphite ou pour le carbone amorphe, ces bandes correspondent respectivement aux modes de vibration induits par des défauts dans la structure hexagonale des carbones  $\text{sp}^2$  et aux modes optiques (longitudinaux et transversaux) du graphite [141]. La présence de la bande D et le rapport des intensités des bandes D/G mettent en évidence la nature désordonnée de l'excès de carbone dans les films. Aucune de ces deux bandes n'a été observée dans les films obtenus en faisant réagir le  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  avec le méthanol. Ceci est toujours en accord avec les résultats XPS et XRD.



**Figure 33: Diffractogrammes (a) de films de Ni déposés en utilisant du Ni(acac)<sub>2</sub> comme précurseur et le méthanol, l'éthanol, et le propanol comme agents de réduction avec 2s de t<sub>Ni</sub>, et 4s de t<sub>Alcools</sub>. Le t<sub>p</sub> était de 2s et le nombre de cycles 3000. Les spectres Raman de ces films (b) sont faits avec une longueur d'onde excitatrice de 442 nm. (c) Le changement des spectres Raman en fonction de la longueur d'onde d'excitation sur les films déposés avec de l'éthanol comme agent de réduction. (\*) Vibration des molécules O<sub>2</sub> de l'atmosphère.**

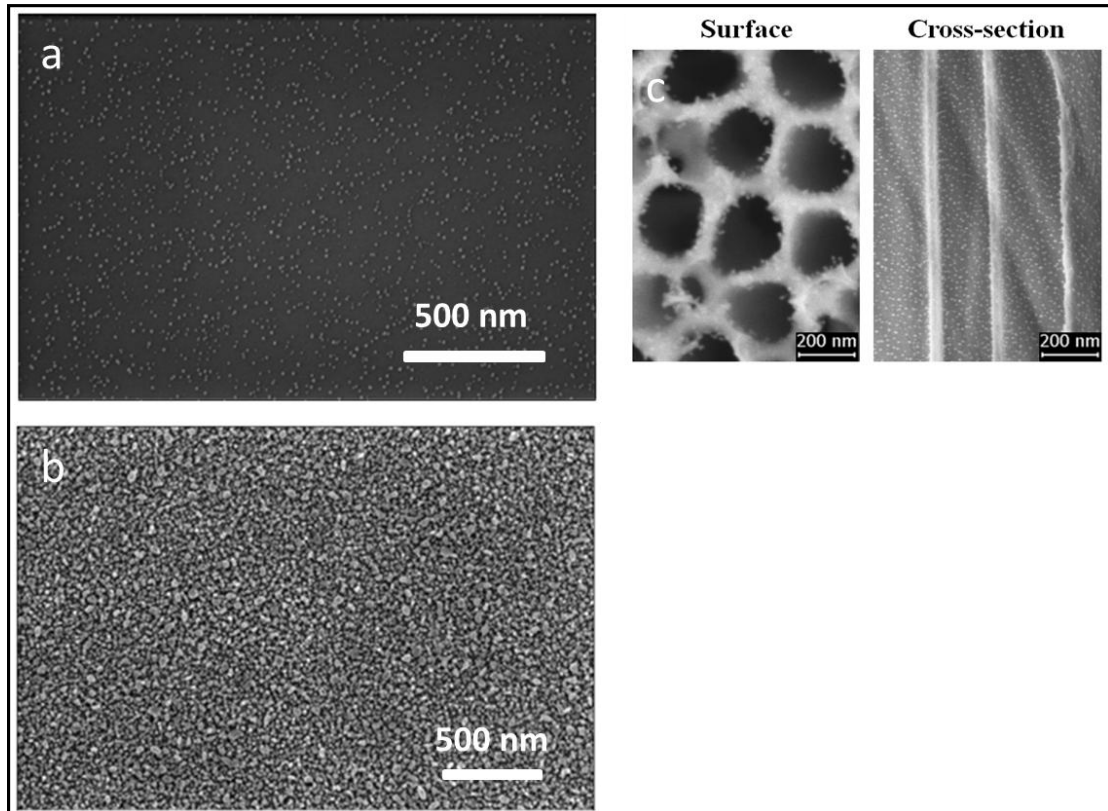
En se basant sur les analyses XPS, XRD et Raman nous pouvons confirmer que l'ALD du Ni(acac)<sub>2</sub> en utilisant de l'éthanol ou du propanol comme agents réducteurs aboutit à la formation d'un nanocomposite de carbure de nickel et de carbone sp<sup>2</sup> tandis que l'ALD du Ni(acac)<sub>2</sub> utilisant le méthanol comme réducteur donne un film de nickel métallique. L'influence de la température de dépôt sur la structure cristalline des films de nickel obtenus en utilisant le méthanol est montrée à la Figure 34a et 5b. La combinaison des analyses XPS et DRX montre que les films déposés à une température inférieure ou égale à 285°C donnent du nickel métallique avec une structure cristalline hexagonale. Cette phase métastable évolue vers la structure cubique à faces centrées (cfc) à plus haute température de dépôt. Ainsi à 300°C, la structure des films formés est cfc (Figure 34a). La Figure 34c montre l'évolution du

film déposé à 285°C après un traitement thermique sous azote. Ce traitement thermique débute à 40°C, la température est ensuite augmentée jusqu'à 300°C avec une rampe de montée de 1°C/s. Un temps d'attente de 10 minutes est imposé avant d'enregistrer le spectre DRX pour chaque température. Après un recuit à 300°C, nous constatons une coexistence de phases hcp et fcc avec une prédominance de la phase fcc (Figure 5c).



**Figure 34: Diagramme DRX (a) et spectres XPS des niveaux de coeur (b) de films de nickel déposés en utilisant le méthanol comme agent de réduction avec 2s de  $t_{Ni}$ , 4s de temps de pulse méthanol, le  $t_p$  est de 2s et le nombre de cycles est à 3000. (c) Traitement thermique et changement de structures suivi par DRX de films déposés à 285°C.**

### 1.1.3. Morphologies des films



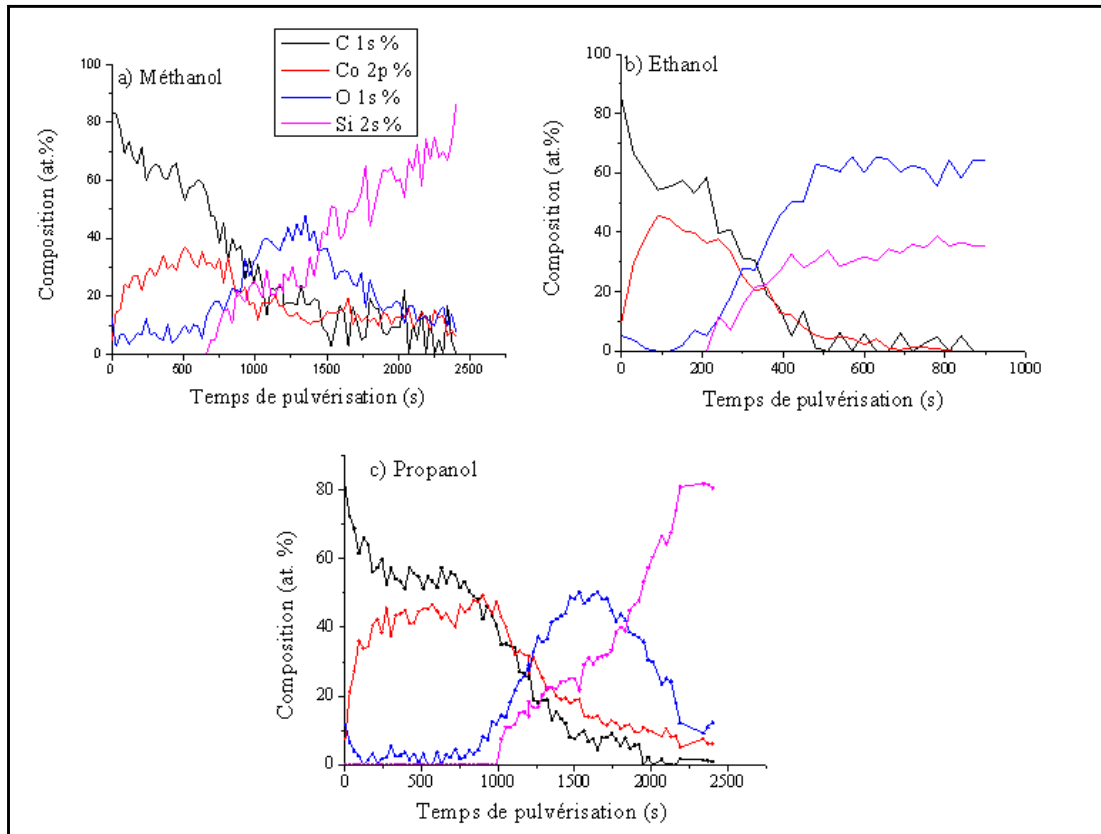
**Figure 35:** Images MEB de dépôts de nickel faits à a) 260°C, temps de pulse  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  : 0.7s, temps de pulse méthanol : 1s , 2s de purge et à 1000 cycles; b) 260°C, temps de pulse  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  : 2s, 2s de pulse de méthanol, 2s de purge et à 3000 cycles ; c) nanoparticules de nickel déposées dans une membrane d'oxyde d'aluminium à 300°C, temps de pulse  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  : 1s, 1s de pulse méthanol, 2s de purge à 1000 cycles.

La **Figure 35** montre deux morphologies différentes obtenues en modifiant les paramètres de dépôt dans le cas du méthanol comme agent réducteur. La **Figure 35a** montre des nanoparticules dispersées à la surface d'un substrat de silicium oxydé obtenues avec un temps d'injection de  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  de 0,7 s. Les conditions choisies ne permettent pas d'obtenir un film continu puisque pour saturer la surface, une durée minimum d'injection de l'alcool de 2s est nécessaire (**Figure 30**). A contrario la **Figure 35b** montre un tel film continu. Nous avons également déposé des nanoparticules de nickel dans une membrane poreuse d'oxyde d'aluminium de diamètre moyen de pores, 180 nm, d'épaisseur 200 microns et de 30 nm de distance entre les pores (**Figure 35c**). Une distribution homogène et régulière de nanoparticules de Ni est observée confirmant ainsi la capacité de notre procédé à traiter des substrats de formes complexes.

En résumé, ces résultats nous permettent de conclure que l'ALD nous offre la possibilité d'obtenir le type de morphologie désiré en optimisant les paramètres de dépôt. Ces résultats nous confirment la pertinence de la méthode ALD dans le cadre de cette étude qui vise à faire synthétiser des nanotubes par CVD catalysée par des nanoparticules métalliques déposées à la surface de diatomées qui sont des structures 3D complexes et mésoporeuses.

## 1.2. ALD du Cobalt

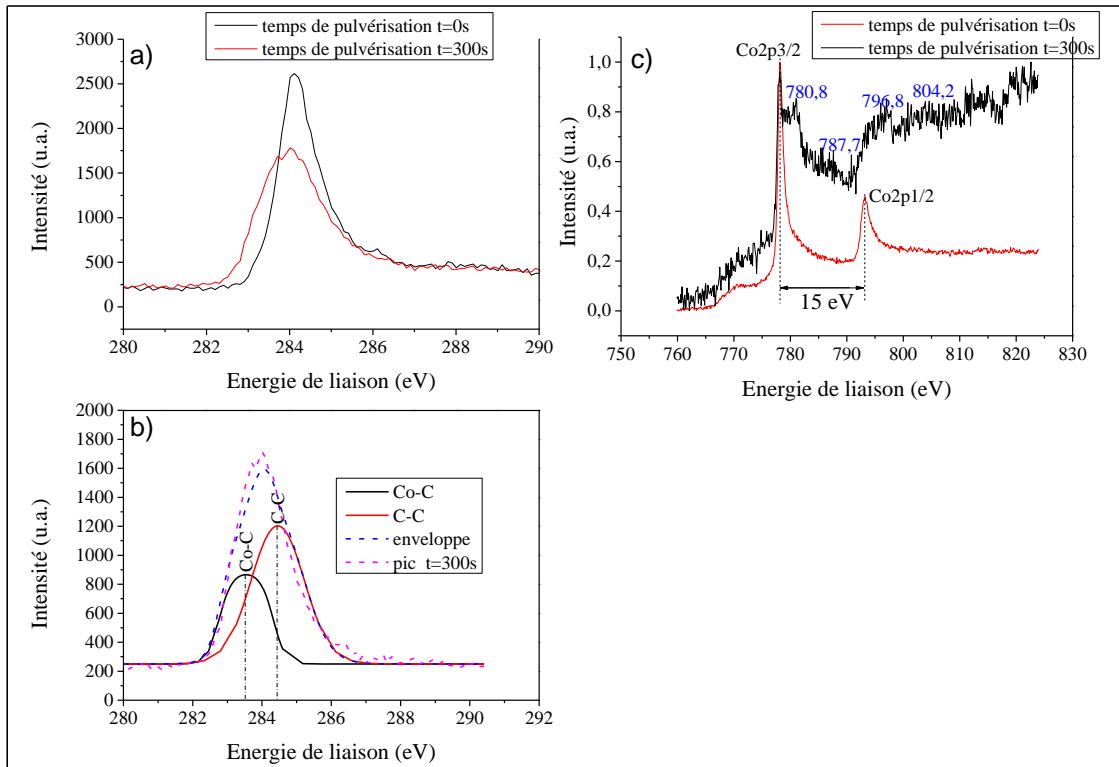
Dans cette partie, nous ne reprenons pas le développement du procédé de dépôt ALD utilisant le métal acétylacétonate réduit par des alcools. Nous considérons que le procédé reste le même. Nous présentons ici la structure chimique et la morphologie des films déposés utilisant le cobalt acétylacétonate réduits par le méthanol, l'éthanol et le propanol.



**Figure 36: Profils en profondeur XPS de films déposés à 350°C en utilisant le  $\text{Co}(\text{acac})_2$  réduit par les trois alcools, le temps de pulse de  $\text{Co}(\text{acac})_2$  est de 3s, le temps de purge 2s, le temps de pulse des alcools, 4s et 4000 cycles.**

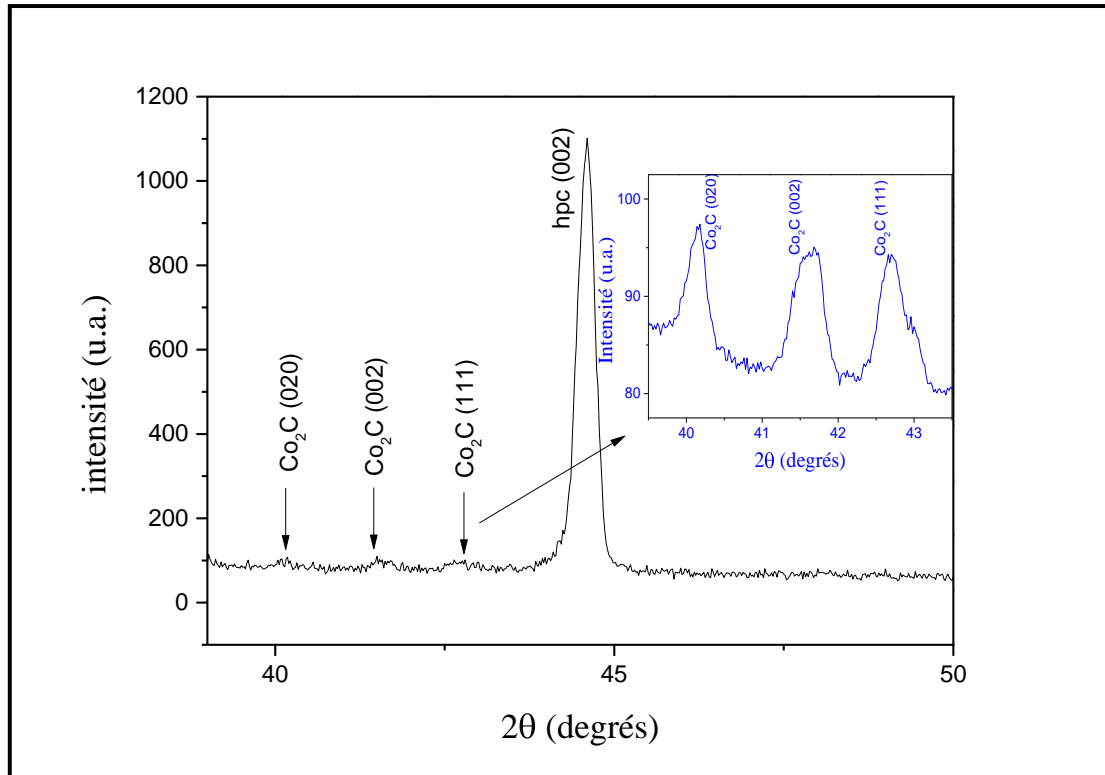
Nous présentons à la **Figure 36**, les analyses XPS de films déposés à partir du  $\text{Co}(\text{acac})_2$  et les trois alcools comme agents de réduction. Pour les trois films, nous notons principalement la présence de cobalt et de carbone dans l'épaisseur du film formé. Contrairement aux films de nickel, le carbone est présent dans tous les films avec une concentration supérieure à 50%. La concentration de cobalt quant à elle croît en fonction de l'alcool utilisé : 25% avec le méthanol, 40% avec l'éthanol et 50% avec le propanol. Aucun des alcools utilisés ne réduit complètement le  $\text{Co}(\text{acac})_2$  jusqu'à l'obtention d'un film purement métallique. Nous sélectionnons les films déposés avec le propanol pour étudier la structure cristalline des dépôts les plus épais.





**Figure 37: Spectres XPS des niveaux de cœur a) à la surface et à 300s de pulvérisation à l'argon du C1s, b) du C1s et sa déconvolution par une fonction Gaussien-Lorentzien, c) du Co2p à la surface et à 300s de pulvérisation à l'argon des films déposés à 350°C réduits par le propanol**

Les spectres C1s et Co2p des films déposés à 350°C avant et après bombardement ionique de la surface sont présentés sur la **Figure 37**. L'intensité du pic de carbone C1s à la surface du film (temps de bombardement 0s) est plus élevée que celle dans le film (temps de bombardement 300s) à cause de la contamination surfacique à l'air ambiant. Le maximum et la forme du pic sont respectivement décalé et élargi après 300s de bombardement. En faisant une décomposition spectrale en utilisant une fonction mixte Gaussienne-Lorentzienne, nous remarquons la présence de deux contributions à 284.4 et 283.5 eV (**Figure 37b**). Celles-ci correspondent respectivement aux liaisons C-C et C-Co [126]. Ceci nous indique qu'une fraction du carbone contenu dans le film est liée avec le cobalt pour former une phase de type carbure. Les énergies de liaison du Co 2p<sub>3/2</sub> et Co 2p<sub>1/2</sub> (**Figure 37c**) après 300s de bombardement sont mesurées à 778.4 et 793.4 eV et correspondent à la phase métallique du cobalt [140]. En plus de la phase métallique, deux épaulements sont mesurés à 780.8 et 796.8 eV associés à leur satellite respectif à 787.7 et 804.2 eV et correspondent à une phase d'oxyde de cobalt [142].



**Figure 38:** Diffractogramme des films déposés à 350°C, à 2s de temps de pulse  $\text{Co}(\text{acac})_2$ , à 2s de temps de purge et à 4s de temps de pulse de propanol à 4000 cycles

Le diffractogramme de RX des films déposés à 350°C avec le propanol est montré à la **Figure 38**. En se référant aux fichiers PDF numéros 05-0727 et 72-1369, les pics sont attribués au plan (002) de la structure hexagonale du Co et aux plans (020), (002), (111) de la structure orthorhombique du carbure  $\text{Co}_2\text{C}$ . Ces mesures révèlent la présence de cobalt hexagonal et de carbure de cobalt. En faisant une accumulation de scans sur les pics DRX de  $\text{Co}_2\text{C}$  (insert de la **Figure 38**), nous remarquons que les pics sont élargis et correspondent à une taille moyenne de cristallites de  $\text{Co}_2\text{C}$  de 25 nm (calculé à partir de la formule de Debye-Sherer).

Nous avons démontré que l'ALD du  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  réduit par le méthanol peut aboutir à une phase de Ni métallique et du carbure de Ni quand il est réduit par l'éthanol et le propanol. La réaction du  $\text{Co}(\text{acac})_2$  avec les trois alcools produit systématiquement du carbure de cobalt, y compris avec le méthanol. Nous rappelons que la phase carbure de cobalt n'est cependant pas rédhibitoire quant à son utilisation comme catalyseur de croissance de nanotubes de carbone. Enfin, il convient de rappeler que le procédé de croissance de CNTs utilise une étape de réduction à l'hydrogène préliminaire à la croissance permettant l'activation des catalyseurs métalliques ou carbonés.

## 2. Croissance de nanotubes de carbone catalysée par des nanoparticules de nickel et de carbure de nickel

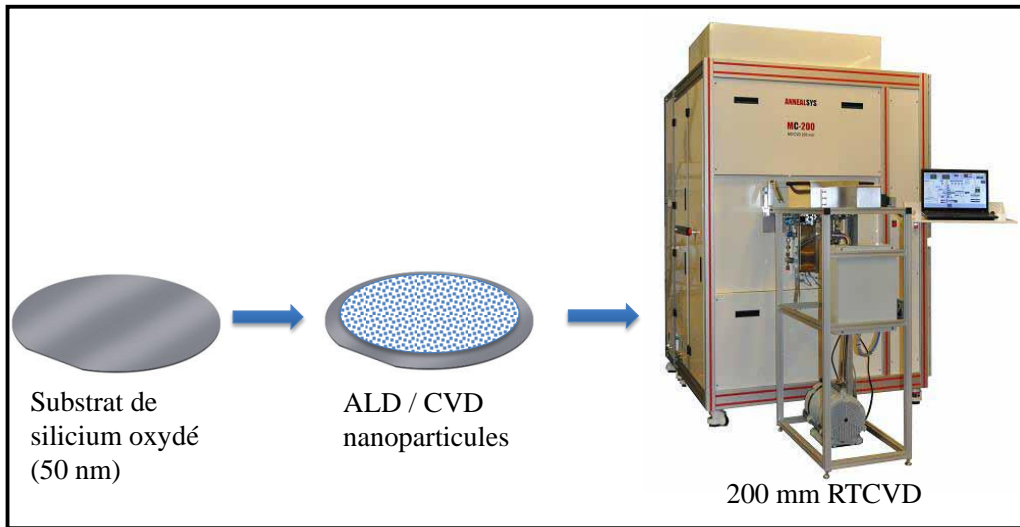


Figure 39: Procédure de croissance de nanotubes sur substrat plan

Après avoir développé le procédé de synthèse de nanoparticules catalyseurs par ALD, nous procédons à la croissance de nanotubes de carbone dans la MC200 comme décrit dans le chapitre 2.

### 2.1. Préparation des particules catalytiques de nickel

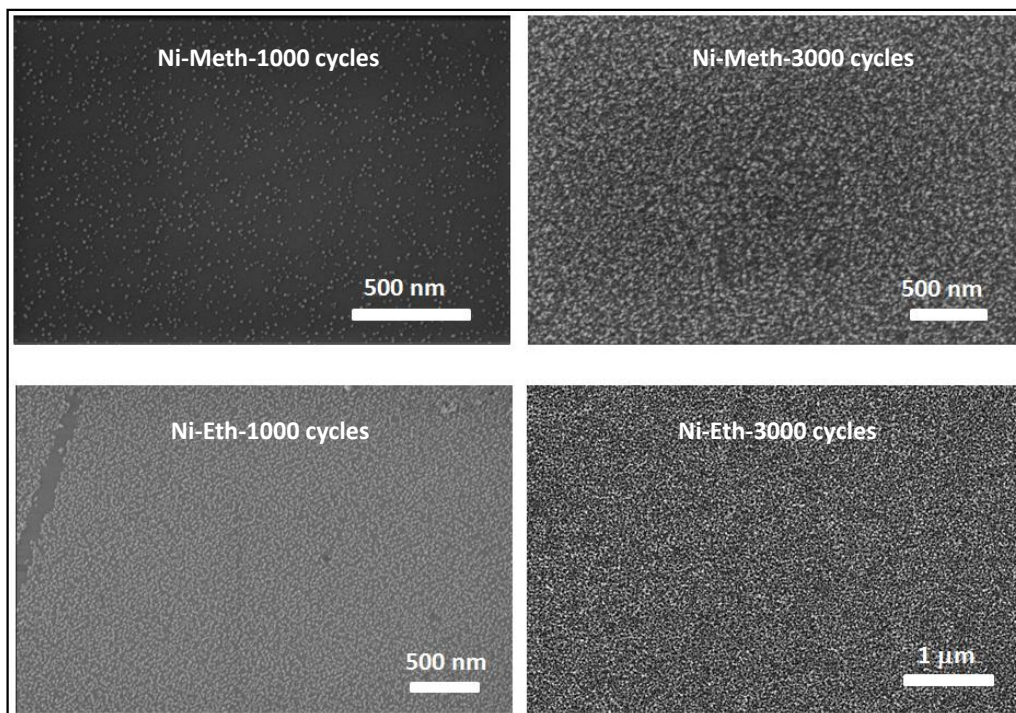
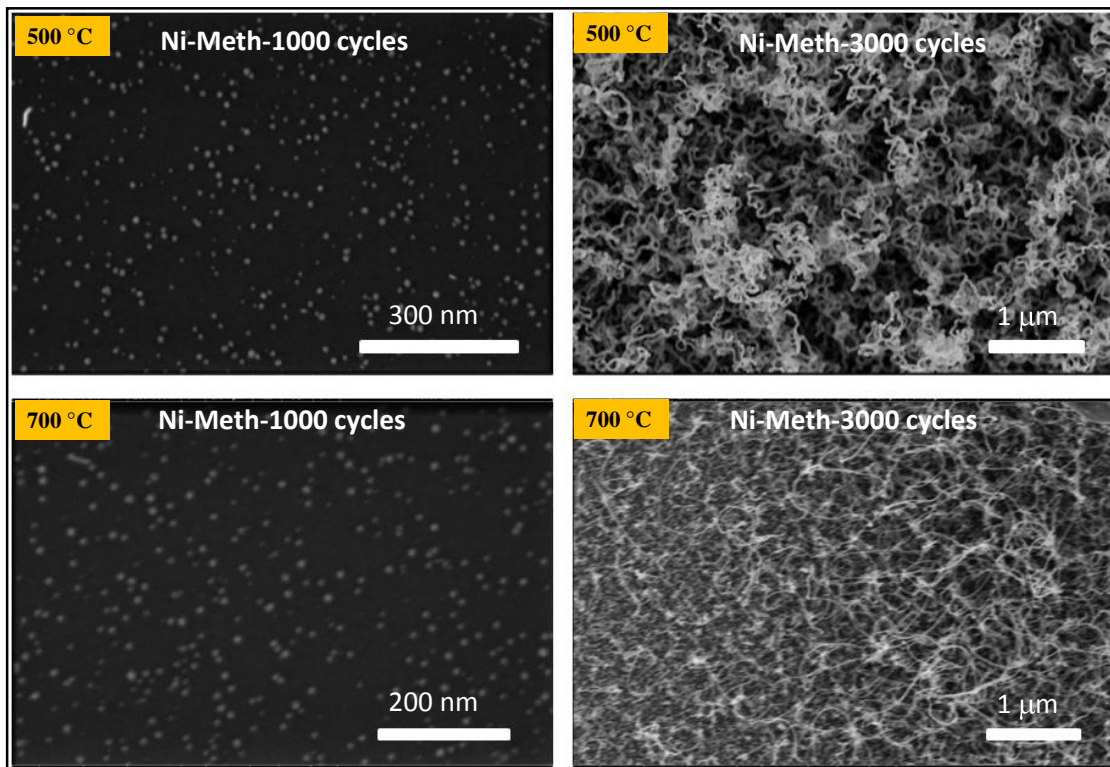


Figure 40: Morphologie des différents substrats utilisés pour la croissance de nanotubes de carbone

Nous utilisons des couches de nickel déposés à partir du  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  réduit par le méthanol et des couches de carbure de Ni à partir du  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  réduit par l'éthanol. Pour chaque type, nous avons utilisé des conditions de non saturation pour aboutir à des nanoparticules bien séparées à la surface du substrat et des conditions de saturation pour déposer un film qui couvre bien la surface du substrat. Nous avons utilisé pour les conditions de non saturation : 1s de temps de pulse  $\text{Ni}(\text{acac})_2$ , 1s de temps de pulse de l'alcool, 2s de purge et 1000 cycles à  $300^\circ\text{C}$ . Concernant les conditions de saturation, nous avons pris 2s de temps de pulse  $\text{Ni}(\text{acac})_2$ , 2s de temps de pulse des alcools, 2s de purge et 3000 cycles ( $\sim 30\text{nm}$  pour l'éthanol,  $\sim 15\text{ nm}$  pour le méthanol). La **Figure 40** montre les différentes morphologies des dépôts en fonction des paramètres de saturation. Le Ni-Meth 1000 cycles montre de plus petites particules comparé au Ni-Eth-1000 cycles, les dépôts de nickel à partir du  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  réduit par le méthanol disposent de plus faible taux de croissance (**Figure 30**). L'épaisseur du film Ni-Eth-3000 cycles est de ce fait plus élevée que celle du Ni-Meth-3000 cycles.

## 2.2. Croissance de nanotubes catalysée par le nickel

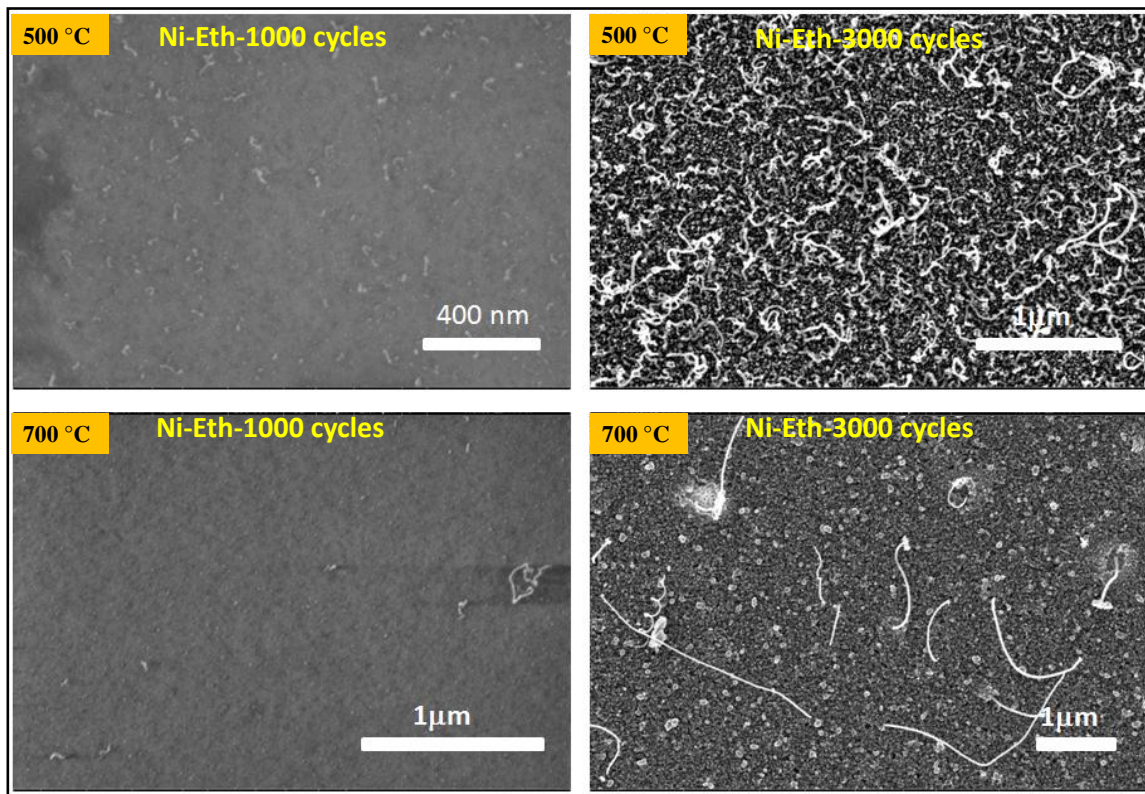


**Figure 41:** Images MEB des structures carbonées synthétisées à  $500^\circ\text{C}$  et  $700^\circ\text{C}$  sur des catalyseurs réalisés par ALD de  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  et de Méthanol à  $300^\circ\text{C}$ , 1000 cycles et 3000 cycles



La Figure 41 nous montre les clichés MEB des structures carbonées synthétisées à 500 et 700°C, 10 minutes réduction à l'hydrogène de concentration ( $H_2 : N_2$ ) = 10 : 90. Le temps de croissance est de 10 minutes, la concentration d'acétylène ( $C_2H_2 : N_2$ ) = 10 : 90. La pression dans la chambre de réaction est de 13 mbar. La croissance a été faite sur des nanoparticules de Nickel déposées par ALD à 1000 et 3000 cycles.

Les essais de synthèse de nanotubes faits sur les particules déposées à 1000 cycles à 500 et 700°C n'ont pas été fructueux. Sur les échantillons déposés à 3000 cycles, nous obtenons des structures tortueuses comme précédemment à 500°C. Par contre à 700°C, nous obtenons des nanotubes mais avec une densité superficielle faible comparée aux tapis de nanotubes qui seront obtenus avec le cobalt.



**Figure 42: Images MEB suivant des essais de synthèse de nanotubes de carbone synthétisés à 500°C et 700°C sur des catalyseurs réalisés par ALD de Ni(acac)<sub>2</sub> et de l'éthanol à 300°C, 1000 cycles et 3000 cycles**

Nous rappelons que l'ALD du Ni(acac)<sub>2</sub> et de l'éthanol donnait du carbure de nickel. En utilisant les mêmes conditions que précédemment, nous n'avons pratiquement pas eu de croissance sur les échantillons déposés à 1000 cycles ALD à 700°C et quelques structures (fibres ou tubes) bien dispersés à 500°C. Pour les échantillons déposés à 3000 cycles, nous observons quelques

structures (certainement des fibres) à la surface. Par contre à 700°C, nous n'avons pas de croissance à part quelques longues structures à la surface.

Dans le cadre de cette étude, nous avons besoin d'une forte densité de CNTs avec moins de défauts autour des diatomées pour optimiser les performances du matériau biphasé. En effet les conditions de croissance que nous utilisons ici ne nous permettent pas d'atteindre la densité et la qualité de CNTs recherchées en utilisant le Ni comme catalyseur. Nous n'arrivons pas à activer efficacement les particules. Le procédé doit être optimisé. Nous allons par la suite appliquer le même procédé sur les particules de cobalt.

### 3. Croissance de nanotubes de carbone catalysée par des nanoparticules de carbure de cobalt

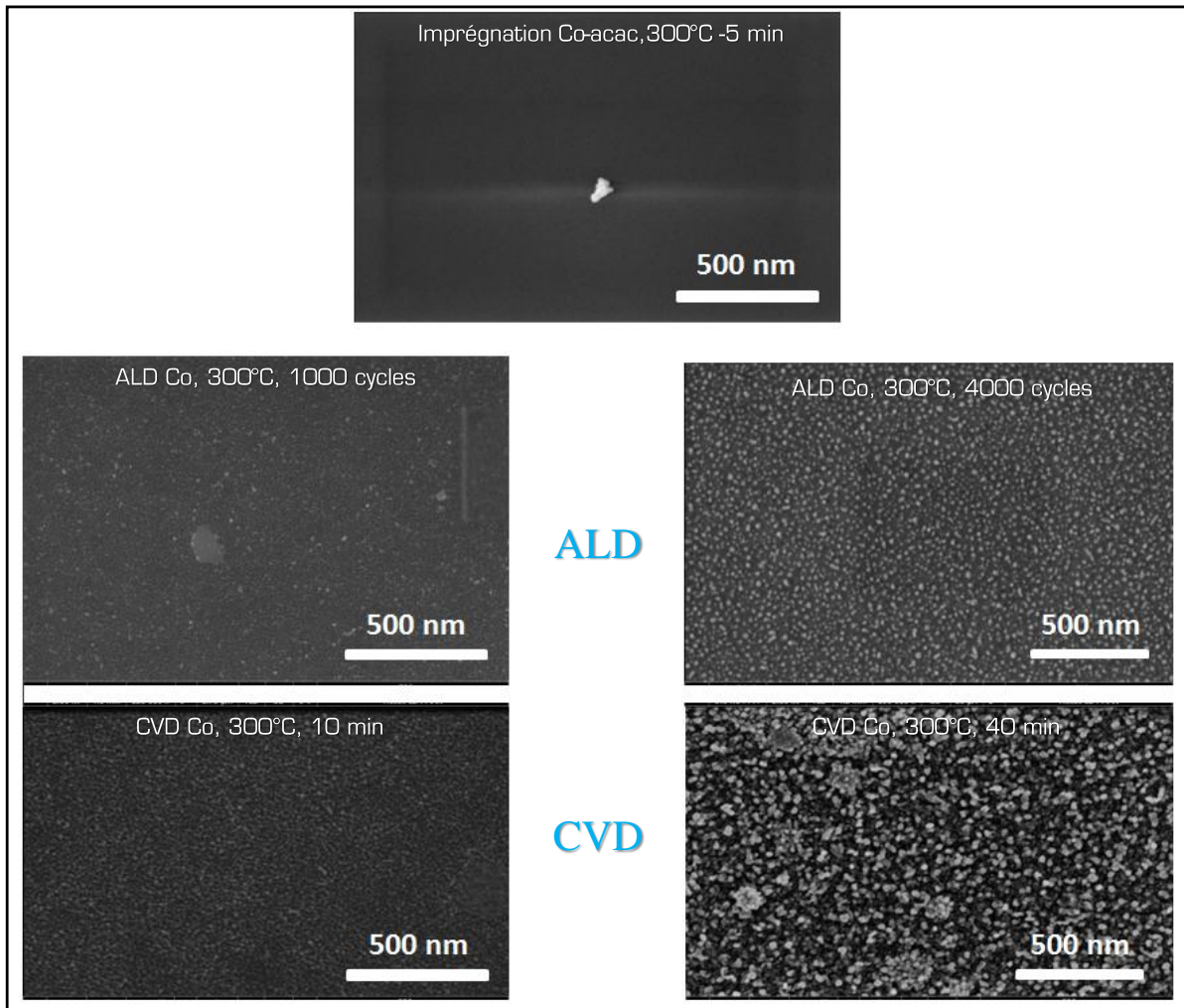
A noter que nous avons aussi imprégné de la vapeur de  $\text{Co}(\text{acac})_2$  sur des substrats afin de s'en servir comme précurseur à la formation de catalyseurs après une étape de réduction préliminaire à la synthèse de CNTs.

#### 3.1. Préparation des particules catalytiques de Cobalt

La **Figure 43** montre différents types de films de Cobalt déposés par trois procédés différents : la CVD, l'ALD et l'imprégnation par phase vapeur. Les dépôts par CVD ont été faits à partir d'une solution de  $\text{Co}(\text{acac})_2$  et de l'éthanol. Nous avons dissout la poudre de  $\text{Co}(\text{acac})_2$  dans de l'éthanol pour faire une solution à  $5 \text{ mmol.L}^{-1}$ . Cette solution est ainsi injectée durant 10 ou 40 min sur un substrat d'oxyde de silicium chauffé à 300°C. Les dépôts ALD ont été réalisés en faisant réagir du  $\text{Co}(\text{acac})_2$  et de l'éthanol à 1s de temps d'injection de  $\text{Co}(\text{acac})_2$ , 2s de temps d'injection d'éthanol, 2s de temps de purge. Nous avons utilisé 1000 cycles et 4000 cycles. L'imprégnation en phase vapeur consiste à injecter pendant 150s la vapeur de  $\text{Co}(\text{acac})_2$  sublimé à 155°C.

Comme attendu, dans le cas de l'imprégnation, aucune nanoparticule n'est observée en MEB. En revanche la **Figure 43** montre la présence de telles nanoparticules pour l'échantillon ALD fait à 1000 cycles (4 à 8 nm de diamètre en moyenne, voir figure 1 annexe), et celui fait à 4000 cycles (entre 6-8 nm de diamètre moyen, voir figure annexe). Ces valeurs sont extraites à partir des clichés MEB par le logiciel image-J. Concernant les échantillons déposés durant 10 et de 40 minutes par CVD nous remarquons une nette différence de morphologie. Après 10 min, nous observons une distribution homogène de nanoparticules (de diamètre moyen 2 à

4 nm) alors que 40 minutes de dépôt conduit à la coalescence des nanoparticules préalablement formées et à la formation d'agrégats.

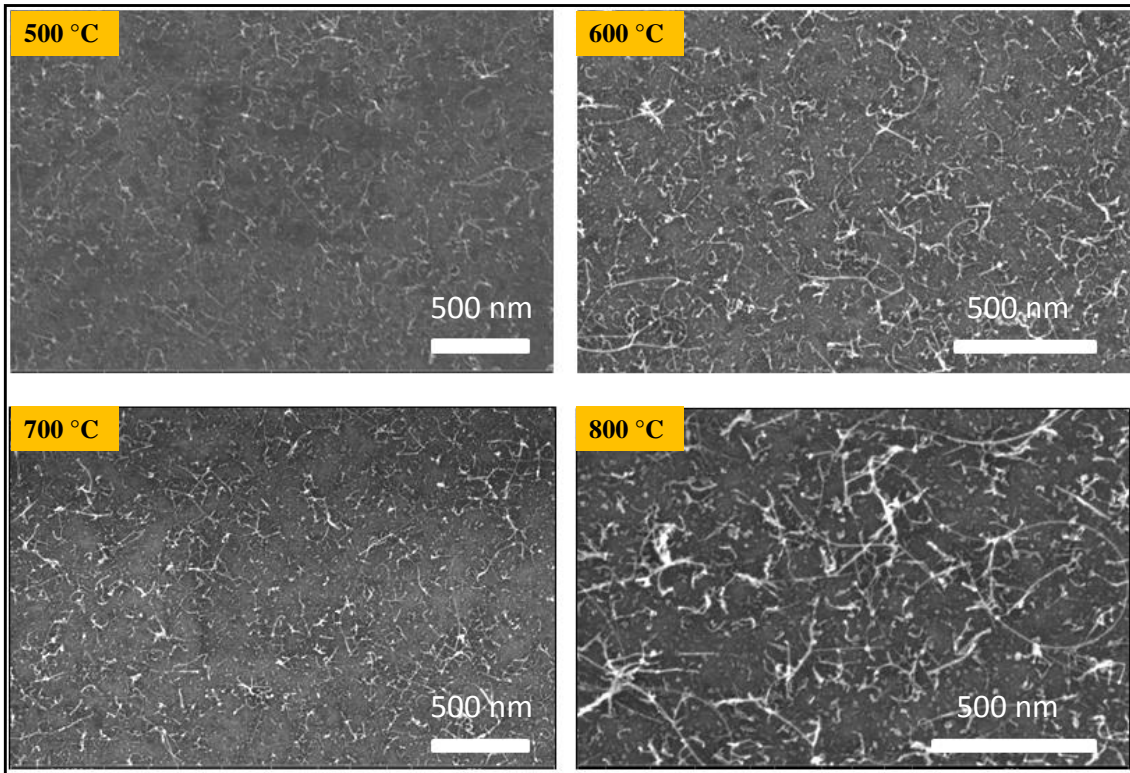


**Figure 43: Morphologie des films déposés dans différentes conditions utilisés pour la croissance de nanotubes de carbone**

### 3.2. Croissance de nanotubes

#### 3.2.1. Sur les particules déposées par CVD

La croissance de nanotubes de carbone a été faite en utilisant d'abord une étape de réduction à l'hydrogène de 10 minutes de concentration ( $H_2 : N_2$ ) = 10 : 90 (rapport de pression partielle), suivie d'une étape de croissance utilisant l'acétylène comme source de carbone. Le temps de croissance est de 10 minutes, la concentration d'acétylène ( $C_2H_2 : N_2$ ) = 10 : 90. La pression totale dans la chambre de réaction est de 13 mbar. La température de croissance est variée de 500 à 800°C.



**Figure 44: Images MEB de nanotubes de carbone synthétisés à différentes températures sur des catalyseurs de carbure de cobalt réalisés par CVD**



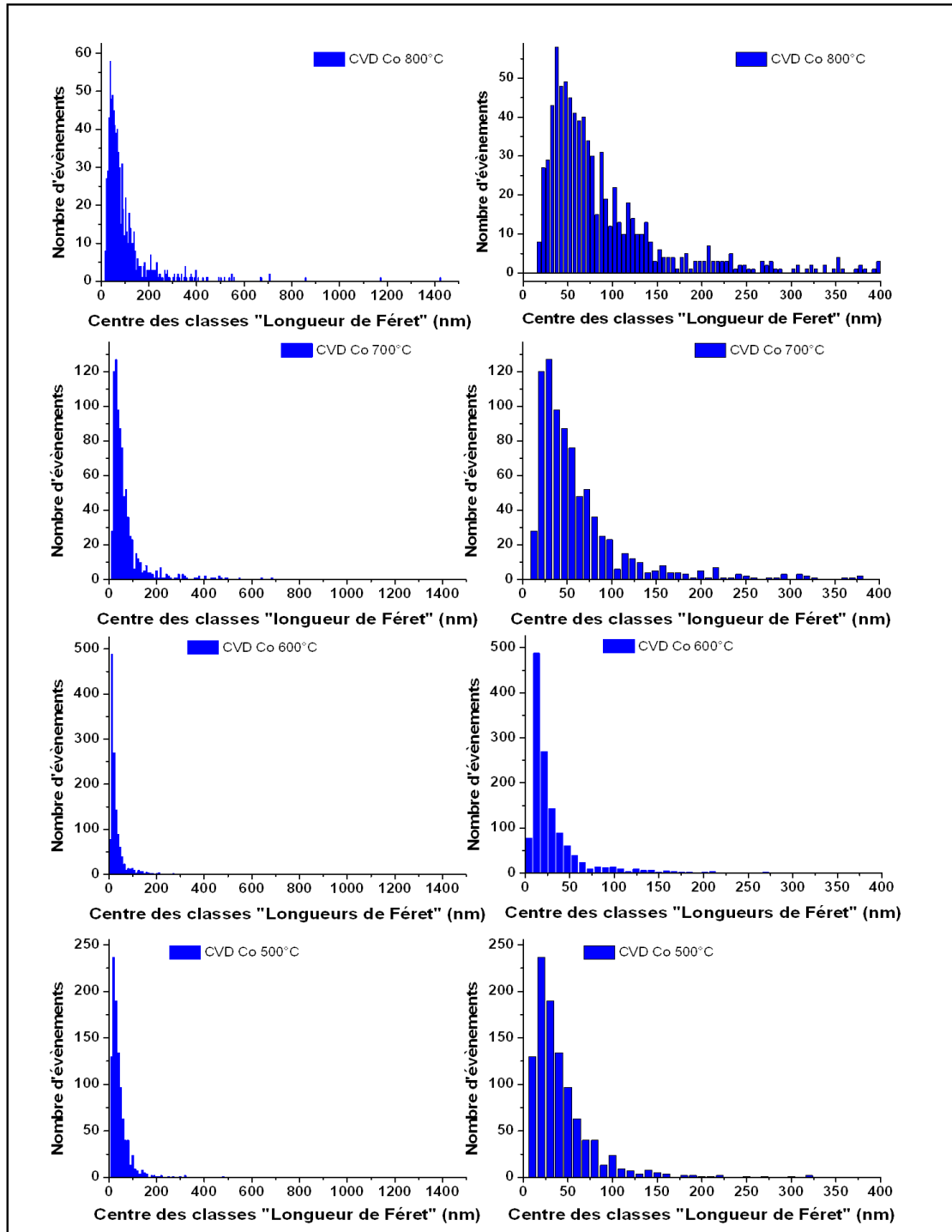


Figure 45: Evolution de la longueur de Fétet en fonction de la température de synthèse

Nous remarquons sur les images MEB que les CNTs sont enroulés. Pour avoir une indication de la variation de leur longueur et de leur densité en fonction de la température, nous utilisons la longueur de Fétet. La longueur de Fétet d'une particule est un paramètre qu'on peut obtenir après traitement d'images MEB sur image J. Il correspond à l'étendue spatiale maximale dans une direction donnée de la particule comme le montre la Figure 46.

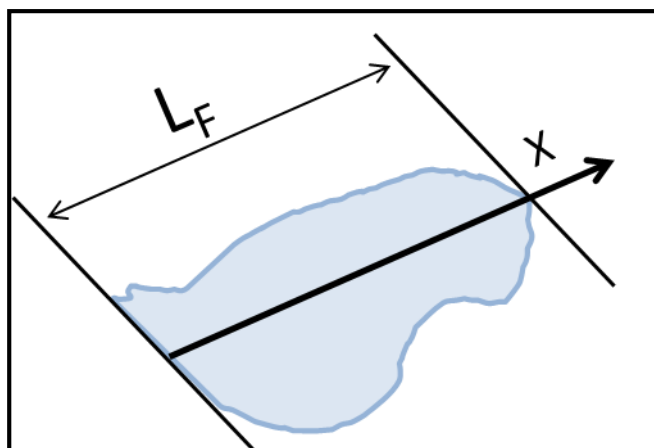


Figure 46: Principe de la longueur de Féret

La Figure 44 montre les images MEB de nanostructures carbonées synthétisées à 500, 600, 700 et 800 C, sur des particules de carbure de cobalt déposées par CVD. La croissance à 500-600 C se caractérise par une forte densité ( $> 2 \times 10^{-4}/\text{nm}^2$ ) de petites structures (longueur de Féret médiane  $\sim 30\text{nm}$ ) alors qu'une seconde population de structures plus longues apparaît dès 600 C (Figure 45). La longueur de Féret médiane double ( $\sim 60\text{nm}$ ) avec une augmentation de la température de croissance au-delà de 700 C. L'analyse statistique révèle une seconde distribution très élargie de la longueur des structures carbonées pour ces conditions de croissance à plus haute température ( $>700^\circ\text{C}$ ). Des structures de longueur supérieure à 1400nm sont ainsi observées. L'augmentation de la longueur des structures carbonées s'accompagne d'une décroissance notable de leur densité ( $\sim 10^{-4}/\text{nm}^2$ ). Deux régimes de croissance sont ainsi distingu es : aux « faibles » températures ( $<600^\circ\text{C}$ ), de petites structures carbonées très denses sont formées ; aux plus hautes températures, les mécanismes de croissance de CNTs semblent être activées (et notamment la diffusion des atomes de carbone). A 800 C, la population de structures carbonées longues ( $D_L > 200\text{nm}$ ) est ainsi doublée (table 1).

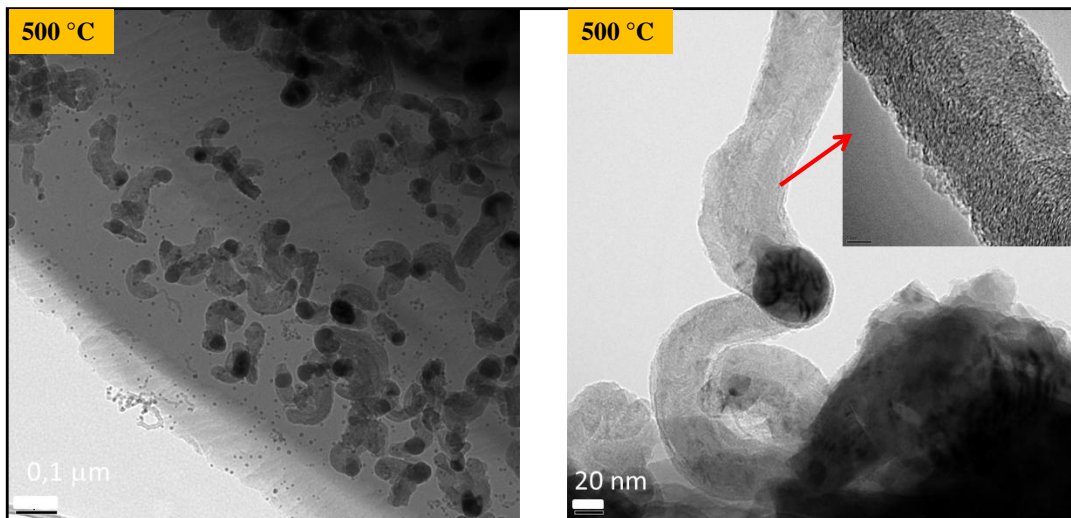
Table 4: Densité de CNTs et longueur de Féret en fonction de la température

	Nb de tube d�etect�es	Champs en $\text{nm}^2$	Densité / $\text{nm}^2$	Longueur moyenne de Féret $D_F$ (nm)	Nb tubes $D_F > 200 \text{ nm}$
Croissance 500�C	1019	6,422E+06	1,587E-04	30	9
Croissance 600�C	1310	2,764E+06	4,739E-04	28	21
Croissance 700�C	841	5,580E+06	1,507E-04	50	47
croissance 800�C	809	1,091E+07	7,413E-05	65	85

Les **Figure 47** et **Figure 48** montrent les clichés MET des échantillons synthétisés à 500°C et 700°C, respectivement. La **Figure 47** révèle des structures de type fibre de carbone de gros diamètre (~ 80 nm) et de longueur typique ~150nm. A 500°C, la nanoparticule de Co (clairement observée sur le cliché 18 panel gauche) catalyse une croissance « tip-growth » de fibres de carbone. Le régime de croissance de CNTs requiert des températures minimales de l'ordre de 700°C comme confirmés par les photographies de la **Figure 48**. Pour cette température, les structures caractéristiques de nanotubes de carbone mono et double parois sont mises en évidence. Leur diamètre varie entre 1 et 3nm avec quelques défauts structuraux notamment observés sur les nanotubes à double parois. Il est remarquable de noter que le régime de croissance est significativement modifiée avec la température compte tenu du passage d'un mode « tip-growth » à 500°C pour les fibres de carbone à un mode « bottom-growth » à 700°C pour les nanotubes. En effet, pour ces derniers, aucune particule n'est observée aux extrémités libres des nanotubes.

Ces observations confirment les précédentes analyses statistiques et soulignent la nécessité de travailler à des températures minimales de 700°C lorsque des catalyseurs de Co synthétisés par CVD sont usités.

Afin d'appréhender la qualité des structures formées, nous avons également corrélé ces observations à des analyses Raman présentées ci-après.



**Figure 47:** Images MET de l'échantillon synthétisé à 500°C sur des catalyseurs réalisés par CVD

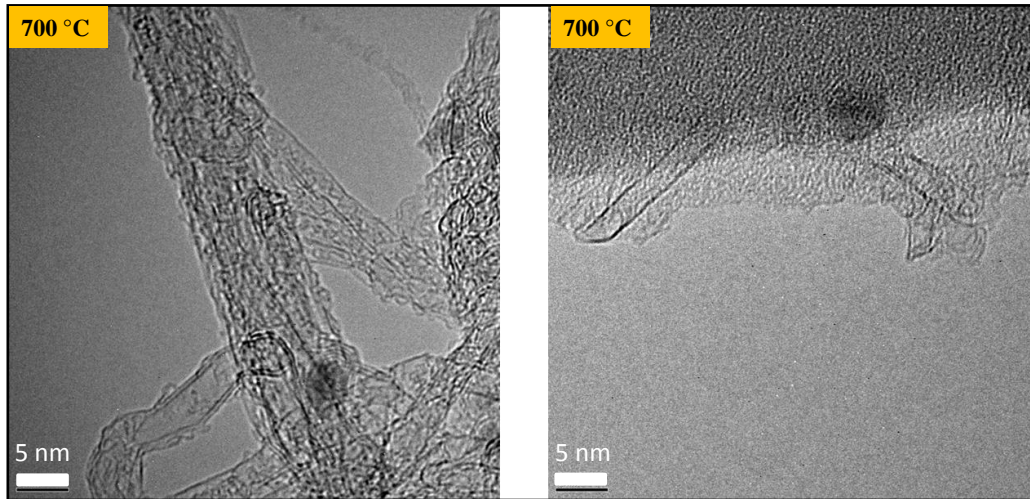


Figure 48: Images MET de l'échantillon synthétisé à 700°C sur des catalyseurs réalisés par CVD

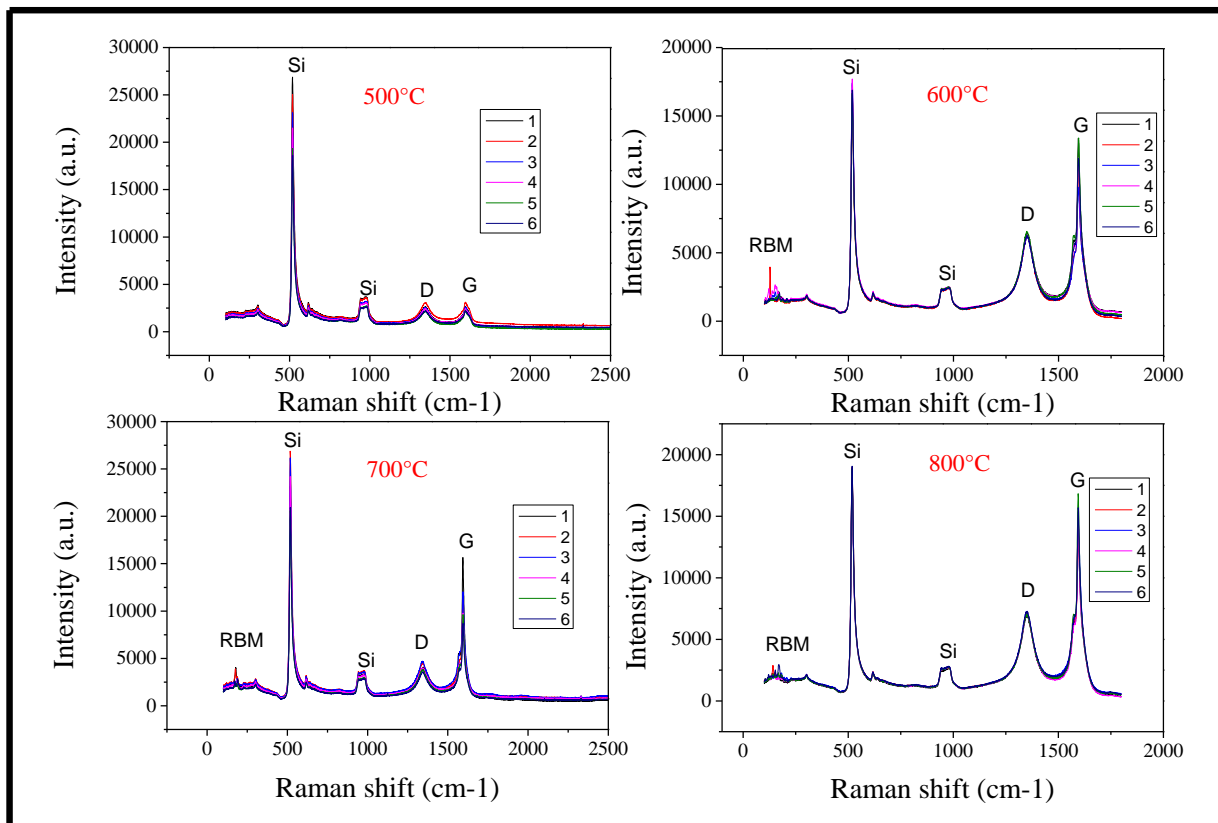
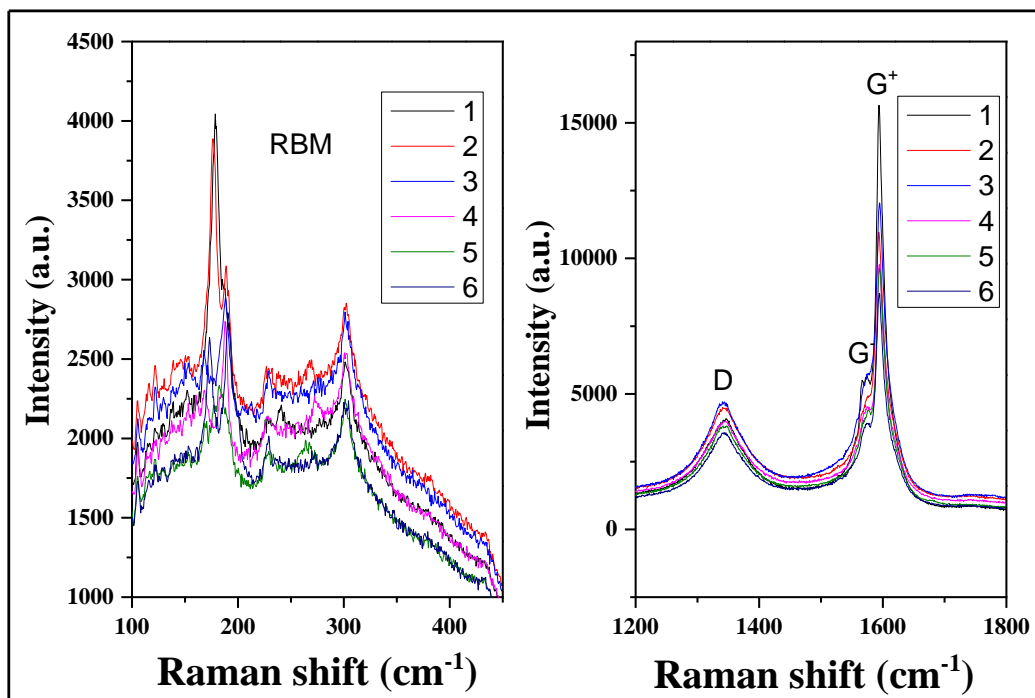


Figure 49: Spectres Raman de nanotubes synthétisés à différentes températures sur des catalyseurs de carbure de cobalt réalisés par CVD. La longueur d'onde excitatrice est 514,57 nm

Les analyses Raman ont été réalisées sur les 4 échantillons synthétisés à 500, 600, 700 et 800°C, les conditions d'analyse Raman sont : laser 514,57 nm, puissance 15 Kw cm<sup>-2</sup>, objectif ×80 de 0.85 d'ouverture numérique. Nous présentons six spectres enregistrés à des endroits différents de l'échantillon. Les échantillons semblent très homogènes avec des spectres se superposant. L'échantillon synthétisé à 500°C se diffère des trois autres, avec

notamment l'absence de pic à basse fréquence. La bande D est plus intense que la bande G, ce qui sous-entend une forte présence de défauts ou de structures carbonées désordonnées. Il est connu que les fibres sont de moins bonne qualité structurale que les nanotubes [143]. Cette signature spectrale confirme les observations MET révélant la présence exclusive de fibres de carbone sur cet échantillon.

Les spectres Raman des échantillons à 600, 700 et 800°C (**Figure 49**) mettent en évidence les nanotubes de carbone en résonance électronique avec la longueur d'onde du laser incident. On note la présence de nanotubes mono-paroi sur les 3 échantillons caractérisés par les pics à basse fréquence (modes de respiration radiale ou RBM, de l'anglais « radial breathing mode »). En comparant les ratios d'intensité des pics  $I_D/I_G$  pour les 4 échantillons, nous obtenons en moyenne 0.91 pour le 500°C, environ 0,46 pour les échantillons traités à 600, 700 et 800°C respectivement. Le ratio  $I_D/I_G$  pour le 500°C n'est pas surprenant du fait de la faible qualité des fibres de carbone. Les trois autres échantillons disposent de nanotubes de bonne qualité structurale et caractéristique des synthèses de CNTs par les procédés CVD.

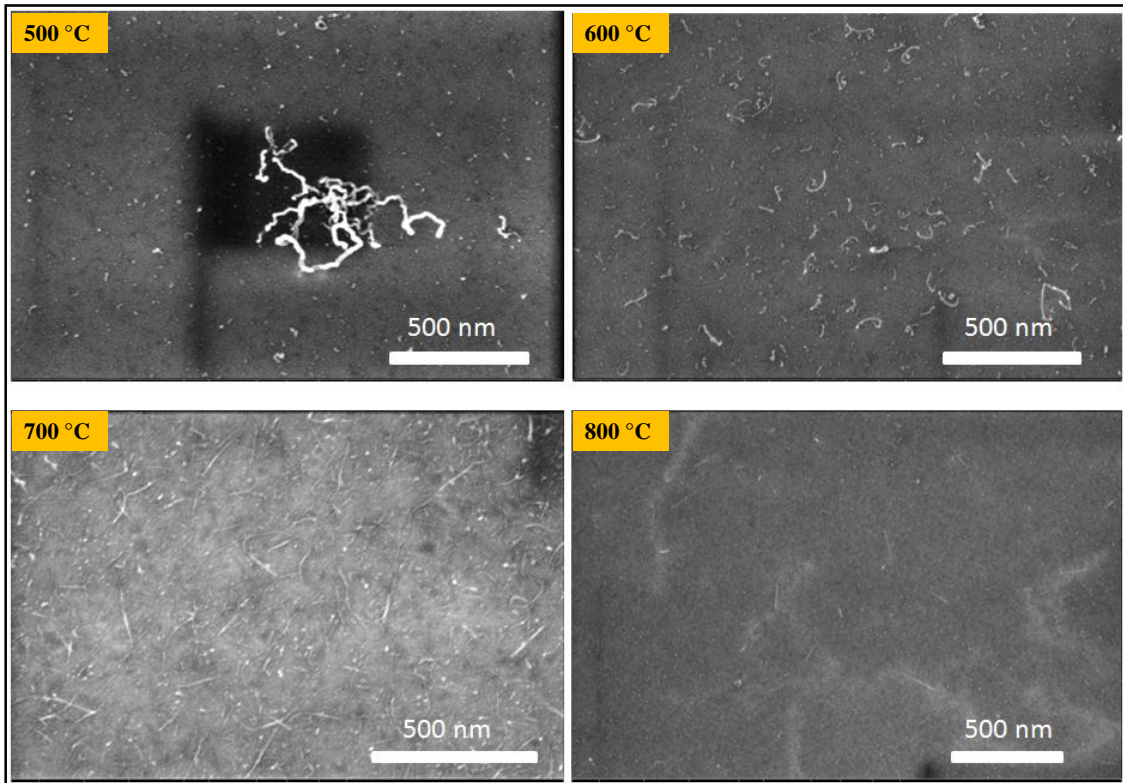


**Figure 50:** Spectres Raman de nanotubes synthétisés à 700°C sur des catalyseurs réalisés par CVD. La longueur d'onde excitatrice est 514,57 nm

L'analyse fine des modes RBM (fréquences comprises principalement entre 160 et 200  $\text{cm}^{-1}$ ) de l'échantillon synthétisé à 700°C (**Figure 50**) met en évidence des tubes de diamètre compris entre 1,18 et 1,51 nm, correspondant à des fagots de tubes mono- ou double-parois.



3.2.2. Sur des particules déposées par imprégnation en phase vapeur



**Figure 51: Images MEB de nanotubes de carbone synthétisés à différentes températures après imprégnation en phase vapeur**

La **Figure 51** montre les images MEB de nanotubes synthétisés à différentes températures sur des substrats imprégnés de vapeur de  $\text{Co}(\text{acac})_2$  sublimé à  $170^\circ\text{C}$ . La pression dans la chambre de réaction est de 13 mbar. La température est variée de  $500$  à  $800^\circ\text{C}$ .

A  $500^\circ\text{C}$ , nous n'avons quasiment pas de croissance, nous observons de très petites structures à quelques endroits de l'échantillon ainsi qu'une structure épaisse ( $>30\text{nm}$ ) et tortueuse. A  $600^\circ\text{C}$ , nous observons une distribution plus dense de petites structures que nous pouvons associer soit à des nanofibres, soit à des nanotubes tortueux. A  $700^\circ\text{C}$ , des structures plus fines, de forte densité et bien dispersées sont obtenus.. Nous observons des structures similaires à  $800^\circ\text{C}$  mais avec une densité beaucoup plus faible qu'à  $700^\circ\text{C}$ .

Nous pouvons dire qu'à  $500$  et  $600^\circ\text{C}$ , l'énergie d'activation de l'activité de catalyse n'a pas été atteinte.

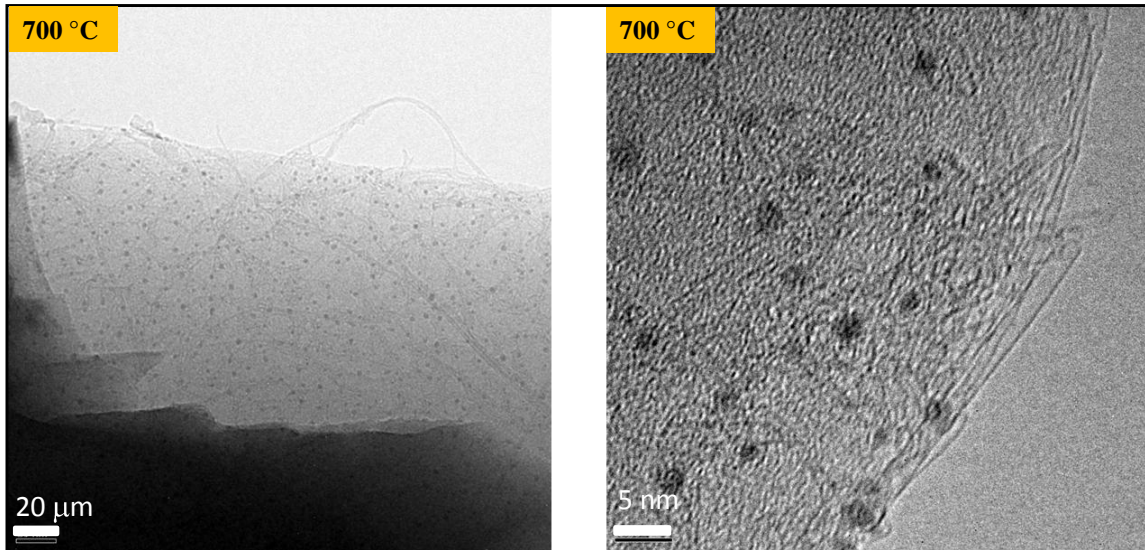


Figure 52: Images MET de l'échantillon synthétisé à 700°C sur des catalyseurs réalisés par imprégnation

Dans le but d'investiguer la morphologie des nanotubes nous avons réalisé des analyses MET sur l'échantillon synthétisé à 700°C (Figure 52). Nous remarquons la présence de faisceaux de nanotubes mono-paroi qui semblent bien cristallisés et sans trop de particules ou de dépôts carbonés amorphes ou d'oignons.

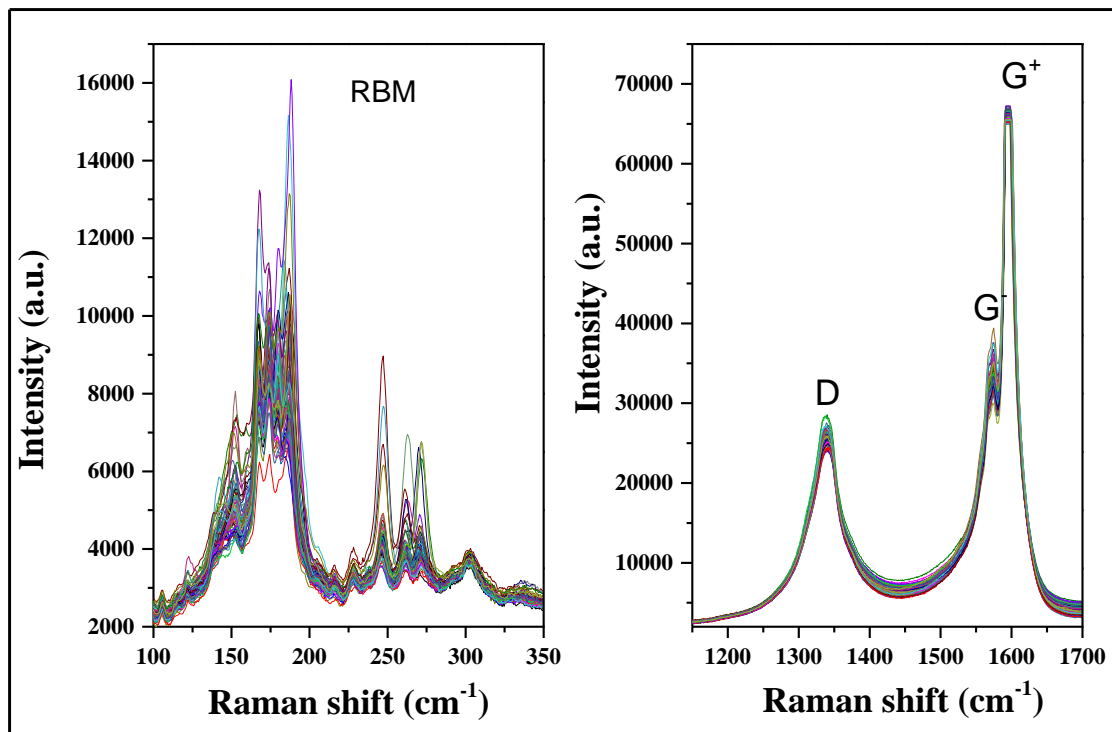


Figure 53: Superposition de spectres Raman de nanotubes synthétisés à 700°C après imprégnation. La longueur d'onde excitatrice est 514,57 nm Les intensités sont normalisées à celle de la bande G.

Les analyses Raman ont été réalisées sur les nanotubes synthétisés à 700°C, dans les mêmes conditions que précédemment. Nous avons acquis un ensemble de 64 spectres (Figure 53) pris à des endroits différents de l'échantillon. Les spectres révèlent de nombreux nanotubes en résonance. Les RBM s'organisent autour de deux grands massifs compris tout d'abord entre 130 et 190  $\text{cm}^{-1}$  (diamètres compris entre 1.25nm et 1.91 nm) puis entre 230 et 280  $\text{cm}^{-1}$  (diamètres compris entre 0.82 et 1.01 nm). Le premier massif pourrait être attribué à des fagots de tubes mono-paroi avec des double-parois. Du fait de leur petit diamètre, le deuxième massif pourrait correspondre aux tubes mono-paroi ou les tubes intérieurs de ces double-parois. Nous avons utilisé ici une seule longueur d'onde, il est probable que d'autres longueurs d'onde mettront en résonance d'autres tubes mono-paroi.

Les bandes D et G montre une très grande homogénéité. Les bandes  $G^+$  saturent avec le temps d'acquisition utilisé pour faire ressortir les RBM, il serait donc difficile de calculer de rapport  $I_D/I_G$  moyen. Néanmoins les images MET montrent que les tubes sont plus ou moins propres.

### 3.2.3. Sur des particules déposées par ALD

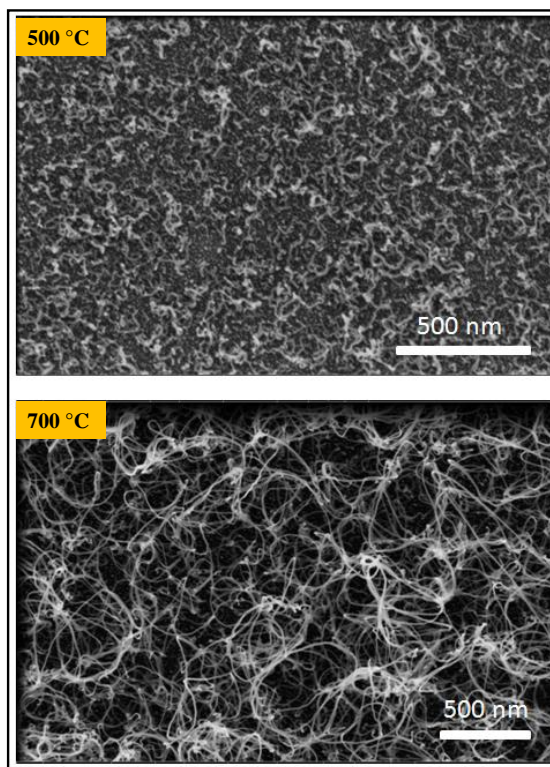


Figure 54: Images MEB des structures carbonées synthétisées à 500°C et 700°C sur des catalyseurs réalisés par ALD



La croissance de nanotubes de carbone a été faite sur un échantillon préparé par ALD à 4000 cycles (Figure 43).

La Figure 54 montre les images MEB de nanotubes de carbone synthétisés à 500 et 700°C. Comme précédemment, à 500°C nous soupçonnons la présence de structures fibreuses. Par contre à 700°C, nous obtenons un tapis dense de nanotubes qui couvrent toute la surface de l'échantillon.

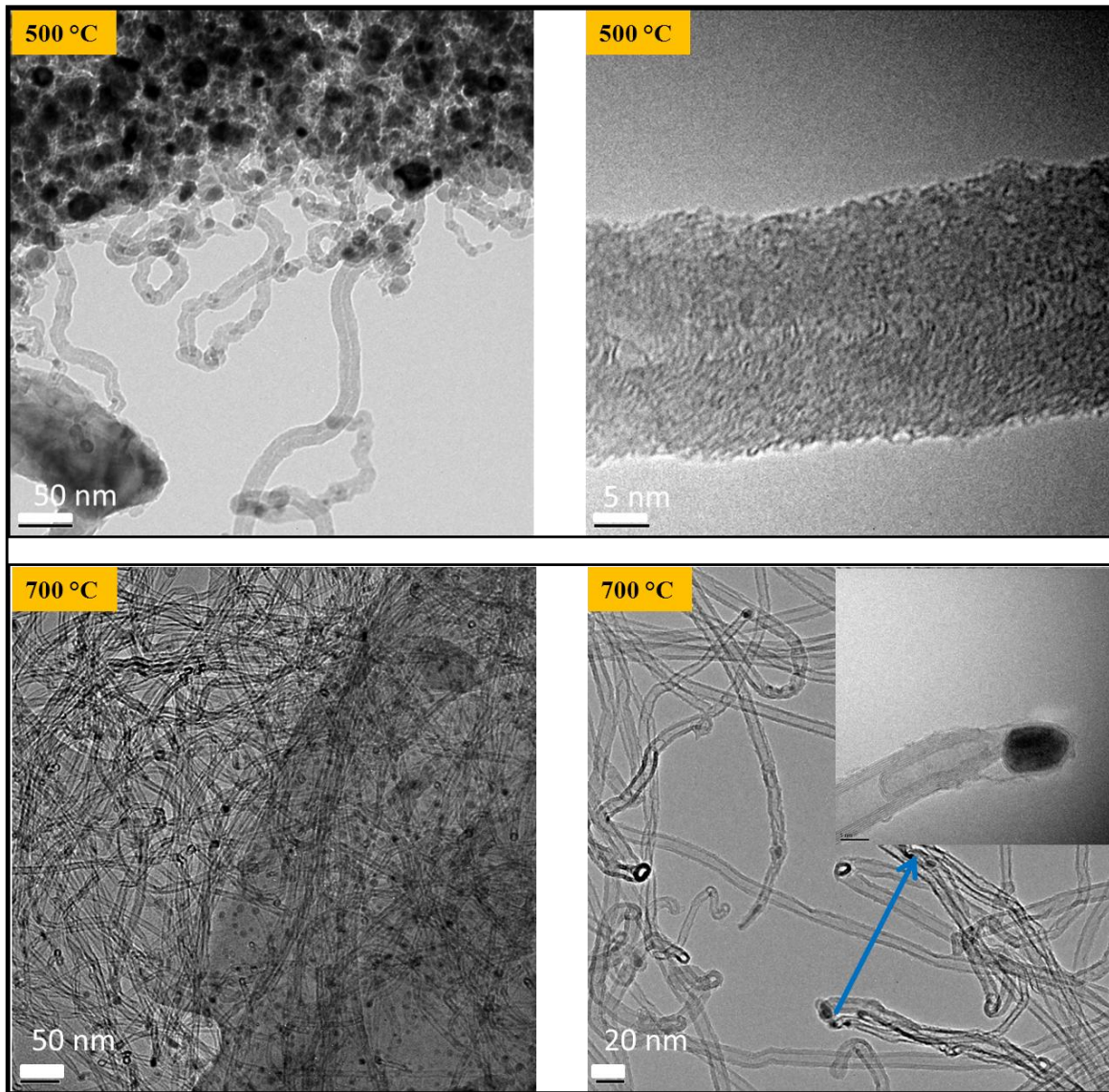


Figure 55: Images MET des structures carbonées synthétisées à 500°C et 700°C sur des catalyseurs réalisés par ALD

Les images MET présentées à la Figure 55 nous confirment les structures fibreuses soupçonnées sur l'échantillon synthétisé à 500°C. A 700°C, le tapis de nanotubes correspond à des CNTs multi-parois avec quelques défauts sur les parois extérieures et de diamètre

compris entre 15 et 20 nm. Le mode de croissance est de type « top-growth » car nous observons clairement les particules catalyseurs à l'extrémité des CNTs.

Pour résumer, nous obtenons avec les échantillons CVD un mélange de nanotubes mono et double-parois à partir de 600°C. La croissance de nanotubes de carbone sur les échantillons réalisés par imprégnation aboutit à des fagots de tubes mono-paroi et quelques tubes double parois. L'échantillon réalisé par ALD 4000 cycles (de taille moyenne des particules autour de 8 nm) quant à lui fournit un tapis de nanotubes multi-parois de type « haute ». Ces résultats nous confirment que la croissance de mono ou multi-parois est aussi influencée par la taille des particules catalytiques [144], même si d'autres paramètres tels que la température, la concentration de la source carbonée et la réduction jouent également un rôle important.

Dans la suite de nos recherches, nous allons ainsi étudier l'influence des autres paramètres de croissance (taille de particule, temps de croissance, temps de réduction, concentration en acétylène, pression dans le réacteur) pour une croissance CNTs à 700°C sur l'échantillon réalisé par ALD à 4000 cycles.

- Taille des catalyseurs et morphologie

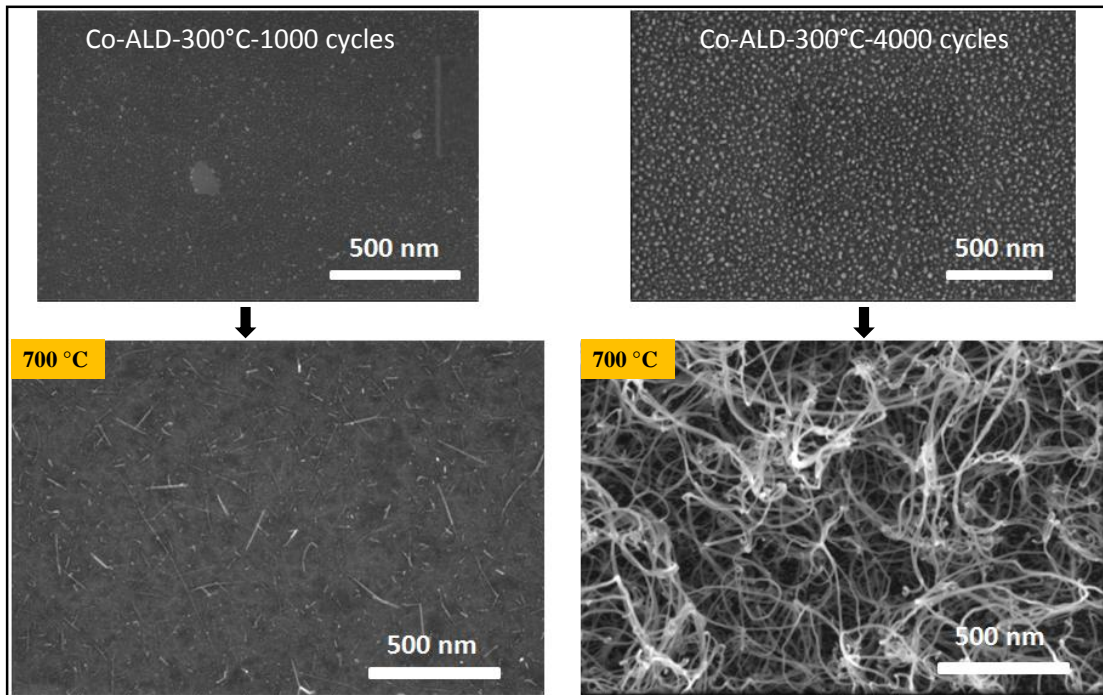


Figure 56: Images MEB de nanotubes de carbone synthétisés sur des échantillons réalisés par ALD Co, 300°C, 1000 cycles et 4000 cycles

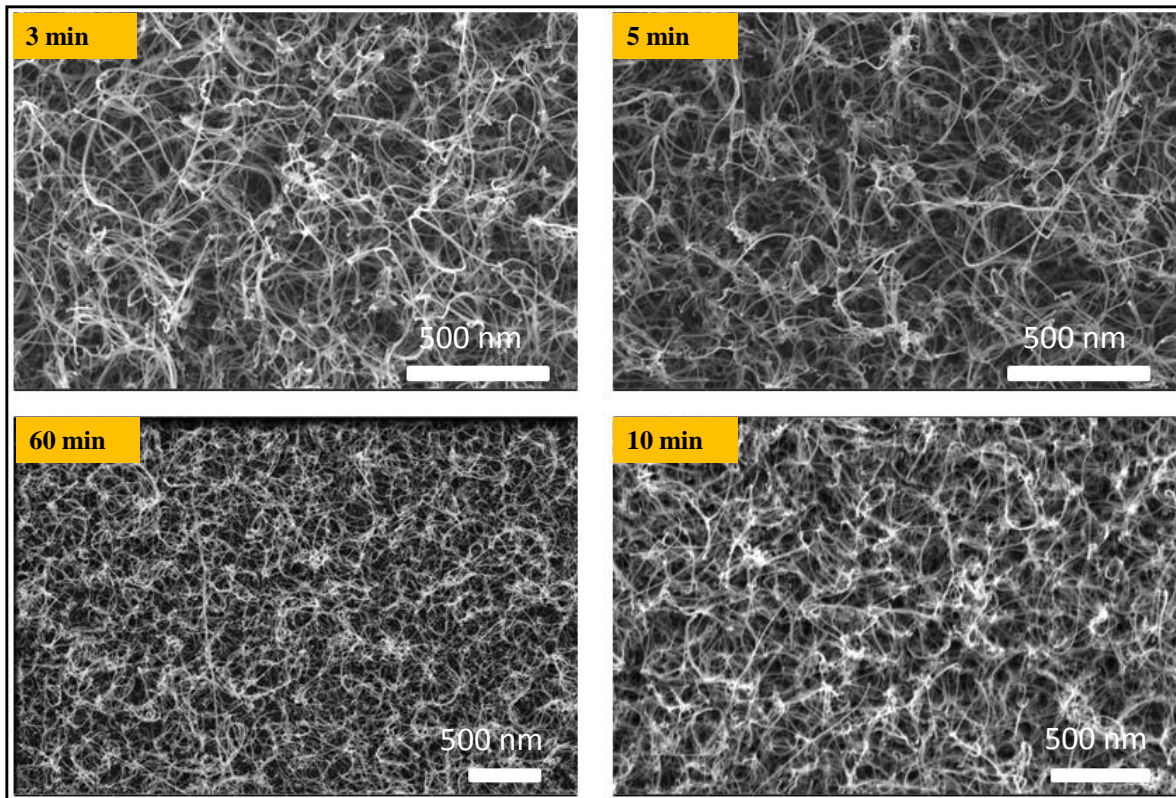
L'échantillon réalisé à 1000 cycles d'ALD donne les mêmes structures que celles observées sur les CVD à 700°C, des nanotubes mono ou doubles parois, ce qui corrèle bien l'influence de la taille des particules qui est environ 4 à 8 nm de diamètre moyen. Par ailleurs



l'échantillon à 4000 cycles donne un tapis de tubes multi-parois comme nous l'avons observé à la **Figure 56**.

Nous utilisons cet échantillon pour étudier l'influence des autres paramètres tels que la pression dans le réacteur, le temps de réduction à l'hydrogène et la concentration d'acétylène.

- Temps de croissance



**Figure 57: Images MEB de nanotubes de carbone synthétisés à différents temps de croissance**

Nous avons gardé constants tous les paramètres en ne variant que le temps de croissance de 3, 5, 10 et 60 minutes (**Figure 57**). Nous remarquons qu'à 3 minutes de croissance, nous avons déjà formé le tapis de nanotubes. Le tapis devient de plus en plus touffu avec l'augmentation du temps de croissance.

- Temps de réduction

Le temps de réduction à l'hydrogène précédant l'étape de croissance a été investigué ici en gardant tous les paramètres constants. La **Figure 58** montre les images MEB de nanotubes synthétisés à des temps de réduction de 0, 10 et 20 minutes. Sans étape de réduction, nous remarquons une faible densité de nanotubes à la surface de l'échantillon. Par contre pour 10 et 20 minutes, nous retrouvons un tapis de nanotubes multi-parois. Le rôle de la réduction à

l'hydrogène est de nettoyer la surface des particules et de réduire les particules oxydées. En l'absence d'hydrogène, les particules oxydées et celles contaminées à la surface ne sont pas activées, ce qui conduit à une très faible densité de nanotubes [145].

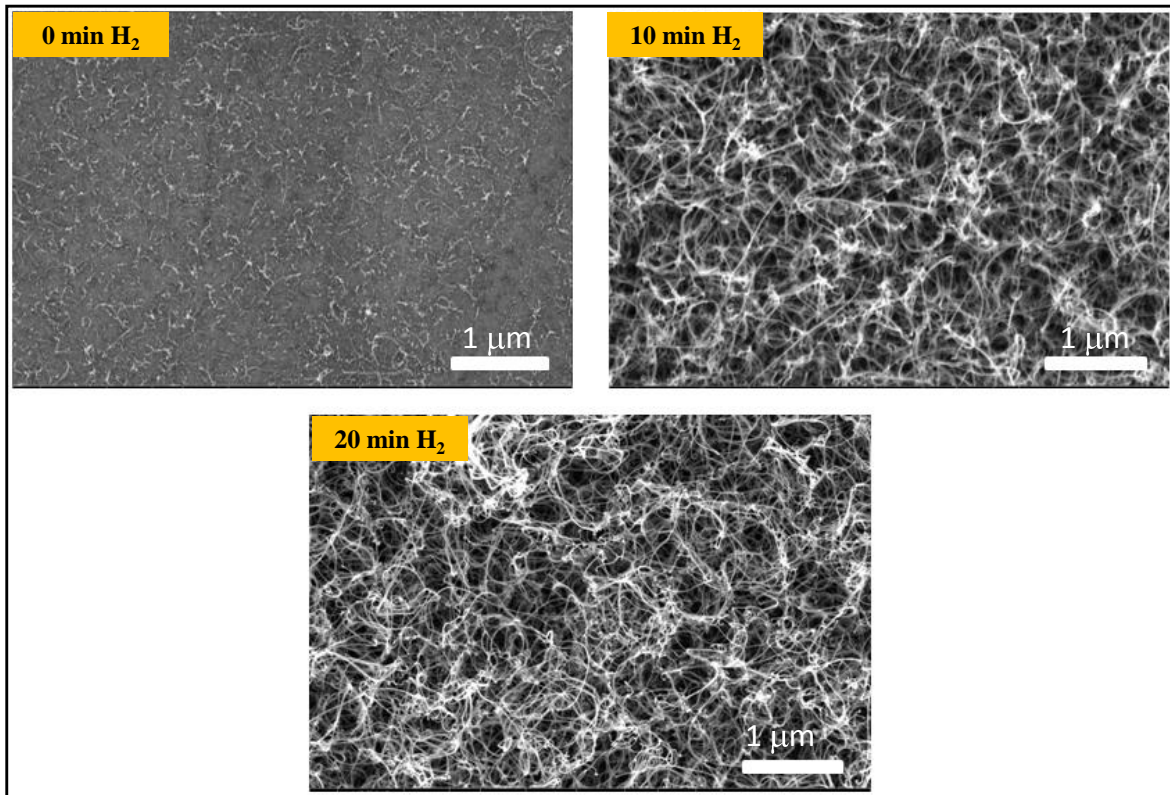


Figure 58: Images MEB de nanotubes de carbone synthétisés à différents temps de réduction

- Concentration acétylène

La Figure 59 montre les images MEB de nanotubes synthétisés à différentes concentrations d'acétylène en gardant les mêmes conditions que précédemment. Nous avons utilisé 2%, 10% et 30% d'acétylène dans de l'azote et nous remarquons que la concentration influence de manière significative la densité superficielle des nanotubes. A 2%, le procédé fournit une densité beaucoup plus faible qu'à 10%. Dans ces conditions, nous n'avons pas suffisamment d'atomes de carbone pour réagir avec les particules. Il a été montré ailleurs qu'à faible concentration du précurseur, le taux de carbone disponible réagissant avec les particules catalytiques est faible conduisant à une faible croissance [146]. Par ailleurs à 30%, nous obtenons aussi une faible densité de nanotubes: à forte concentration d'acétylène, la concentration d'atomes de carbone disponible devient très élevée, le taux de dissolution devient élevé par rapport au taux de précipitation et au taux de diffusion. Ceci entraîne une

accumulation de carbone à la surface de la particule et accélère sa sursaturation et sa perte d'activité de catalyse, ce qui conduit à une faible densité de nanotubes [147].

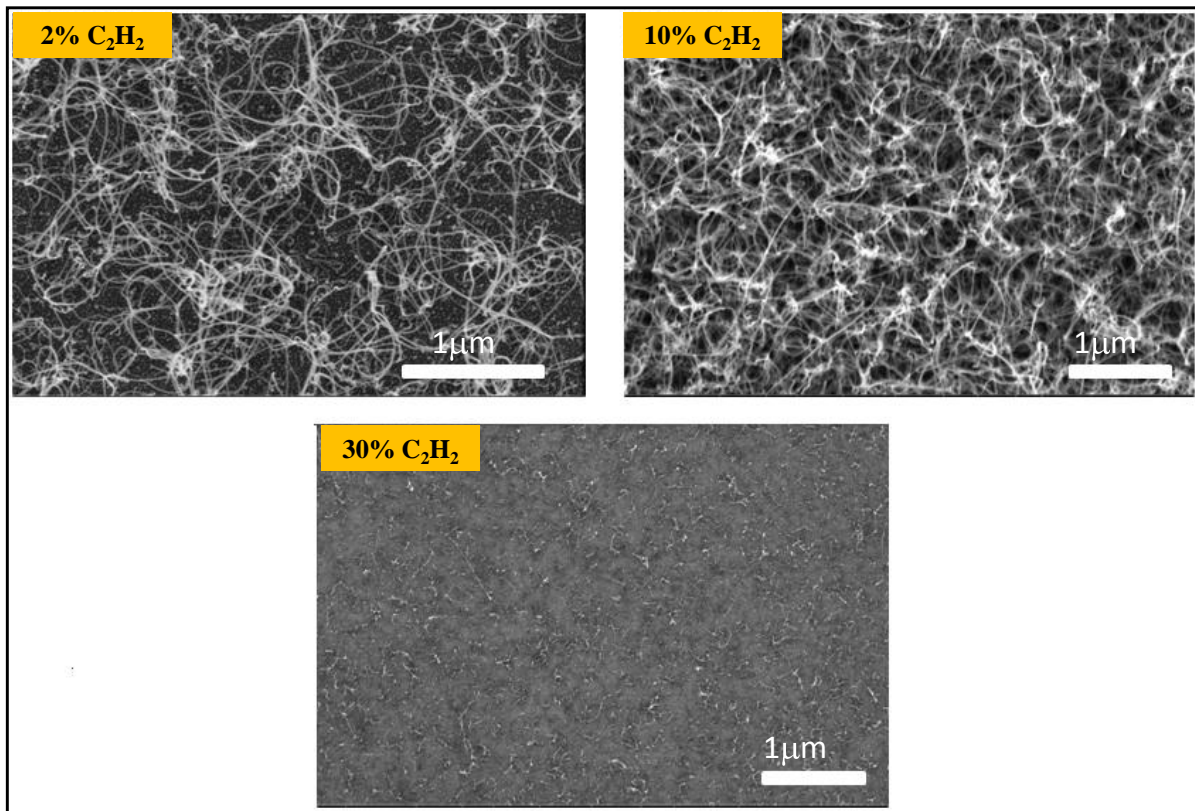


Figure 59: Images MEB de nanotubes de carbone synthétisés à différentes concentrations d'acétylène

## Conclusion

Nous avons développé un procédé de dépôt ALD utilisant du Ni(acac)<sub>2</sub> et de Co(acac)<sub>2</sub> réduits par des alcools sur des substrats d'oxyde de silicium. Nous pouvons obtenir du Ni métallique en faisant réduire le Ni(acac)<sub>2</sub> avec le méthanol et du carbure de Ni avec les autres alcools utilisés. La réaction du Co(acac)<sub>2</sub> et des alcools aboutie systématiquement à du carbure de cobalt. Contrairement au Ni, les nanoparticules de cobalt ont été utilisées avec succès dans la catalyse de nanotubes de carbone.

L'influence des différentes méthodes de préparation sur la structure des CNTs a été étudiée. Les catalyseurs préparés par imprégnation favorisent la croissance exclusive de nanotubes mono-paroi à 700°C.

L'étude de l'influence des paramètres de synthèse tels que la température, le temps de croissance, la dilution, le temps de réduction et la taille de particules nous ont permis de sélectionner les paramètres à optimiser dans la synthèse de CNTs sur les diatomées.





## ***CHAPITRE 4:***

# ***Croissance de nanotubes de carbone sur diatomées***

## Chapitre 4: Croissance de nanotubes de carbone sur diatomées

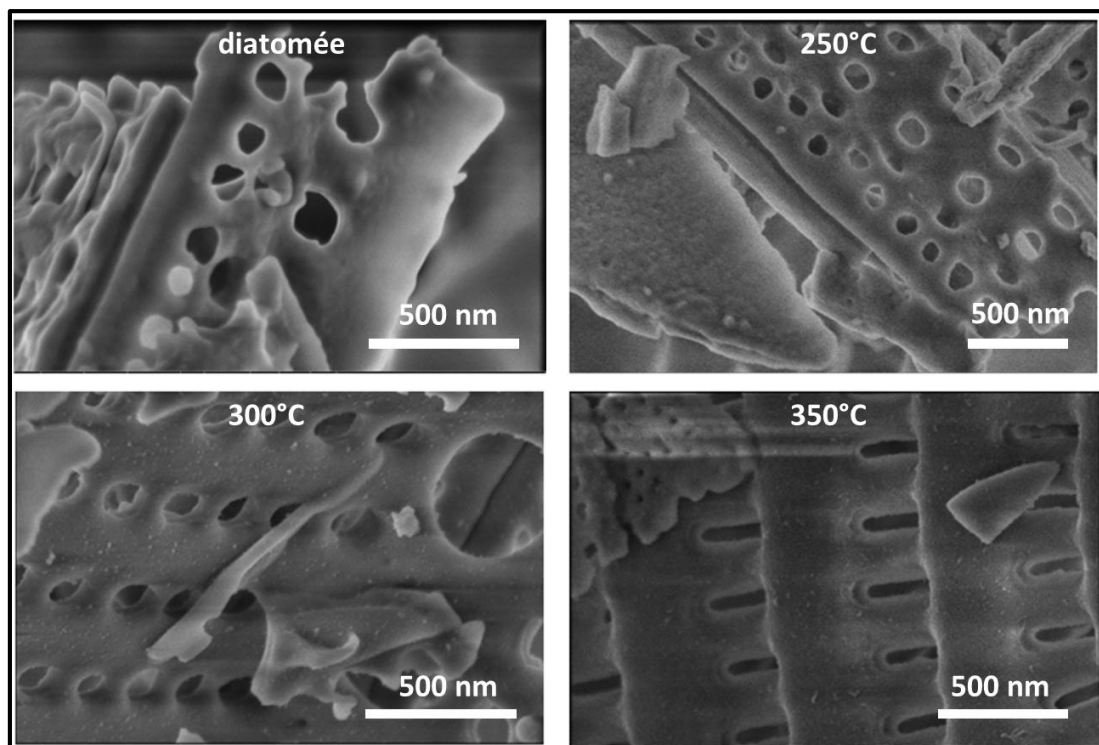
### Introduction

Dans ce chapitre nous allons étudier l'influence des paramètres de synthèse tels que la température, le temps de croissance, le temps de réduction et la concentration d'acétylène sur la morphologie des nanotubes de carbone. Ces analyses qualitatives ont été faites par une combinaison de techniques telles que la spectroscopie Raman et la microscopie électronique à transmission. Ces nanotubes ont été synthétisés en utilisant deux méthodes de préparation de particules catalytiques sur les diatomées comme substrat : l'ALD et l'imprégnation en phase vapeur. Nous rappelons que notre objectif est d'aboutir à un matériau biphasé composé des diatomées recouverte d'un réseau de nanotubes ayant le moins de défauts possible.

### 1. Préparation des catalyseurs

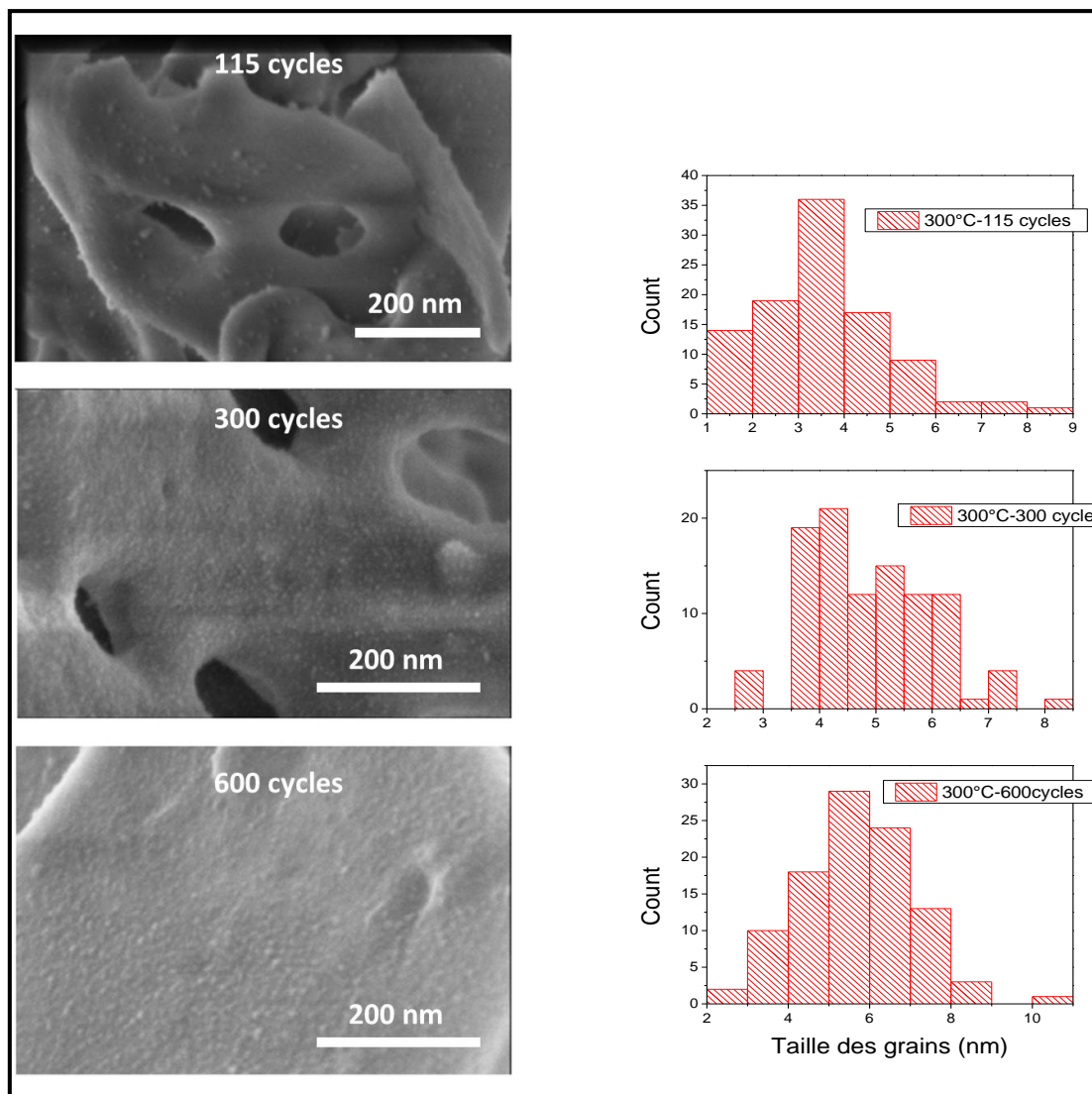
Les particules de carbure de cobalt ont été déposées sur des diatomées par ALD en configuration lit-fluidisé interne. Le précurseur utilisé est l'acétylacétonate de cobalt, et l'alcool réducteur est l'éthanol. Ce procédé a été déjà développé sur un substrat plan de silicium oxydé, la composition chimique et la structure cristallographique du film sont déjà connues (chapitre 3). Nous verrons ici la morphologie et la taille des nanoparticules de carbure de cobalt sur les particules de diatomées.





**Figure 60: morphologie des dépôts de nanoparticules de carbure de cobalt en fonction de la température du procédé ALD.**

La **Figure 60** montre les images MEB de dépôts réalisés à 250, 300 et 350°C. Le temps d'exposition des précurseurs (acétylacétonate de cobalt et éthanol) était de 20s chacun ainsi que le temps de purge, le nombre de cycles était de 115. Aucun dépôt n'a été observé à 250°C, ce n'est qu'à partir de 300°C que la croissance de nanoparticules de carbure de cobalt sur la surface des diatomées est observée. Lors d'une croissance par ALD, l'énergie d'activation doit être suffisante pour permettre la croissance des premières couches atomiques. Le rôle de la température est ainsi de permettre l'activation de l'adsorption des précurseurs à la surface du substrat et la réaction entre les deux précurseurs [148]. De plus la hausse de la température favorise la migration de surface des atomes de cobalt et conduit à la formation de films ou de nanoparticules.



**Figure 61: morphologie des dépôts et distribution en taille des grains de cobalt en fonction du nombre de cycles de dépôt ALD.**

La morphologie des dépôts réalisés à 300°C en variant le nombre de cycles est illustrée à la **Figure 61**. Nous remarquons qu'à 115 cycles, nous avons des particules moins denses et bien dispersées. Plus on augmente le nombre de cycles, plus nous avons tendance à augmenter la densité des particules à la surface du substrat menant à la formation d'un film. La **Figure 61** reporte également la distribution de la taille des particules en fonction du nombre de cycles obtenue après extraction et traitement des images MEB par le logiciel Gwyddion. De 115 à 600 cycles d'ALD, nous avons noté une légère augmentation de la taille moyenne des particules. Ceci est conforme avec les résultats rapportés dans la littérature qui montrent que dans les procédés ALD, la taille des particules augmente avec le nombre de cycle [149] et par conséquent l'épaisseur des films.

La taille et la densité des particules catalytiques seront des paramètres qui influent beaucoup sur les dimensions et la densité des nanotubes de carbone. Ces deux caractéristiques du catalyseur peuvent être contrôlées à partir des paramètres du procédé ALD. [150].

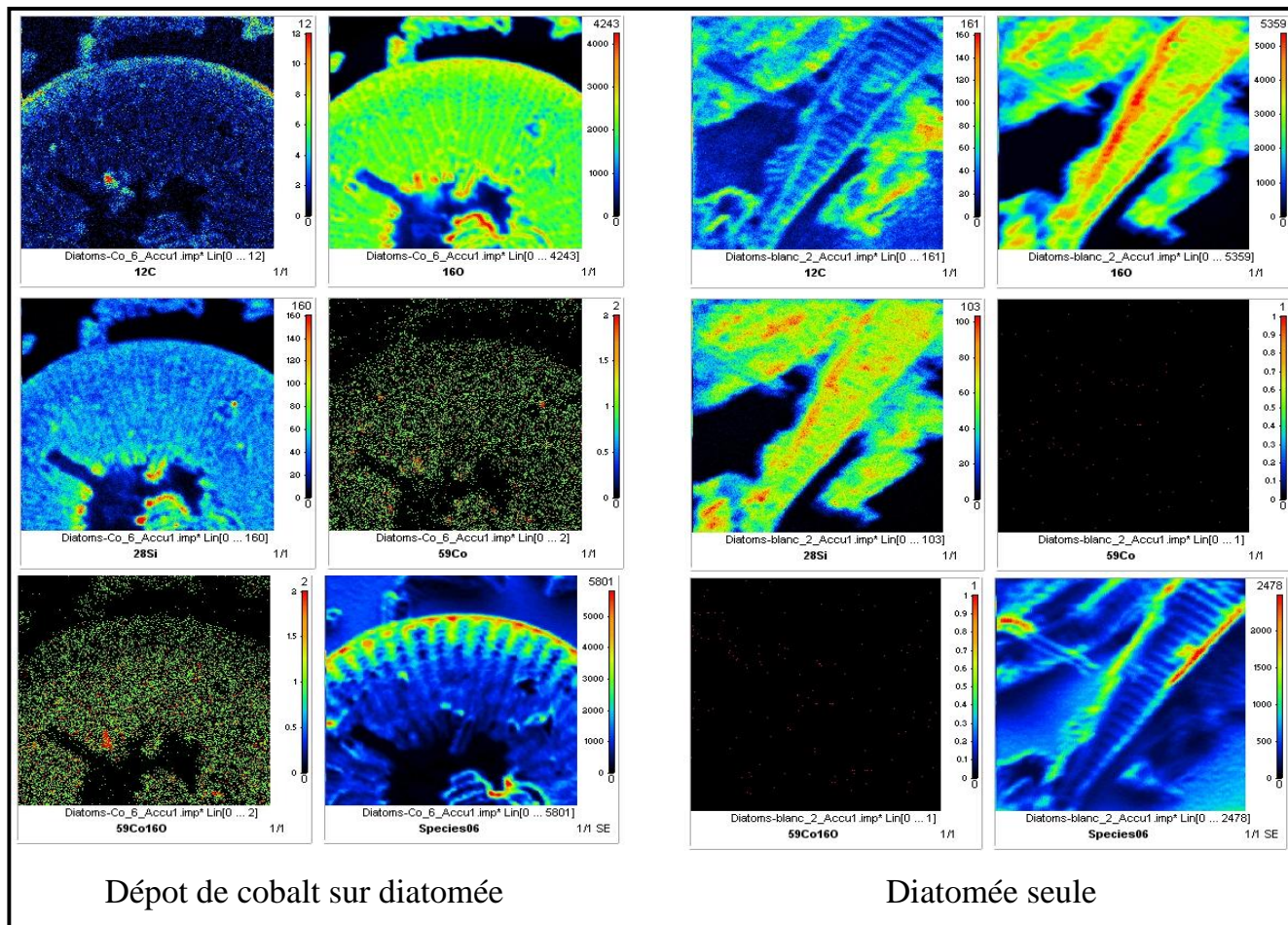


Figure 62: images NanoSIMS de dépôts de carbure de cobalt sur diatomées

La Figure 62 montre les images NanoSIMS de diatomées seules et de diatomées sur lesquelles nous avons effectué un dépôt de nanoparticules de carbure de cobalt. Ces analyses ont été faites avec un instrument NanoSIMS-50 (Cameca) de résolution latérale de 50 nm en utilisant  $Cs^+$  comme ion primaire. Le dépôt a été fait à 300°C, avec 600 cycles ALD en injectant alternativement l'acétylacétonate de cobalt et l'éthanol pendant 20 s chacun et en utilisant un temps de purge également de 20 s. En se basant sur les paramètres de dépôt ALD sur substrat plan, nous avons multiplié les temps d'injection et de purge par 10 en raison de la plus grande surface spécifique des diatomées par rapport aux substrats plans.

Sur les diatomées seules, l'analyse chimique élémentaire montre la présence de silice, d'oxygène, soit les principaux éléments les constituant, et du carbone provenant certainement



de la préparation des échantillons (les particules de diatomées sont enrobées dans de la résine). Après un dépôt de 600 cycles à 300°C, nous observons la présence de cobalt sur toute la surface des diatomées.

Ces résultats nous confirment la capacité de l'ALD de recouvrir de nanoparticules catalytiques les surfaces de morphologie complexe.

## 2. Croissance de nanotubes de carbone

### 2.1. Influence de la température de croissance

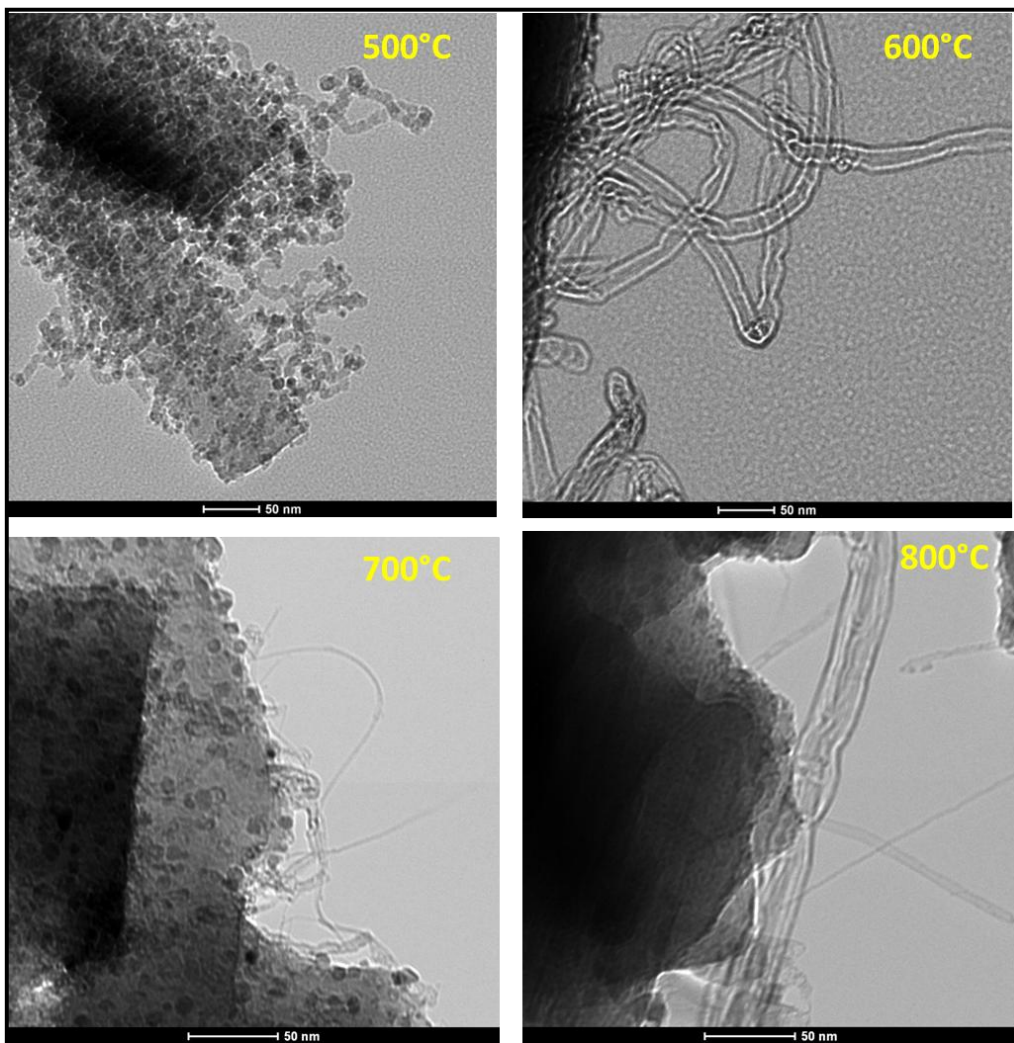
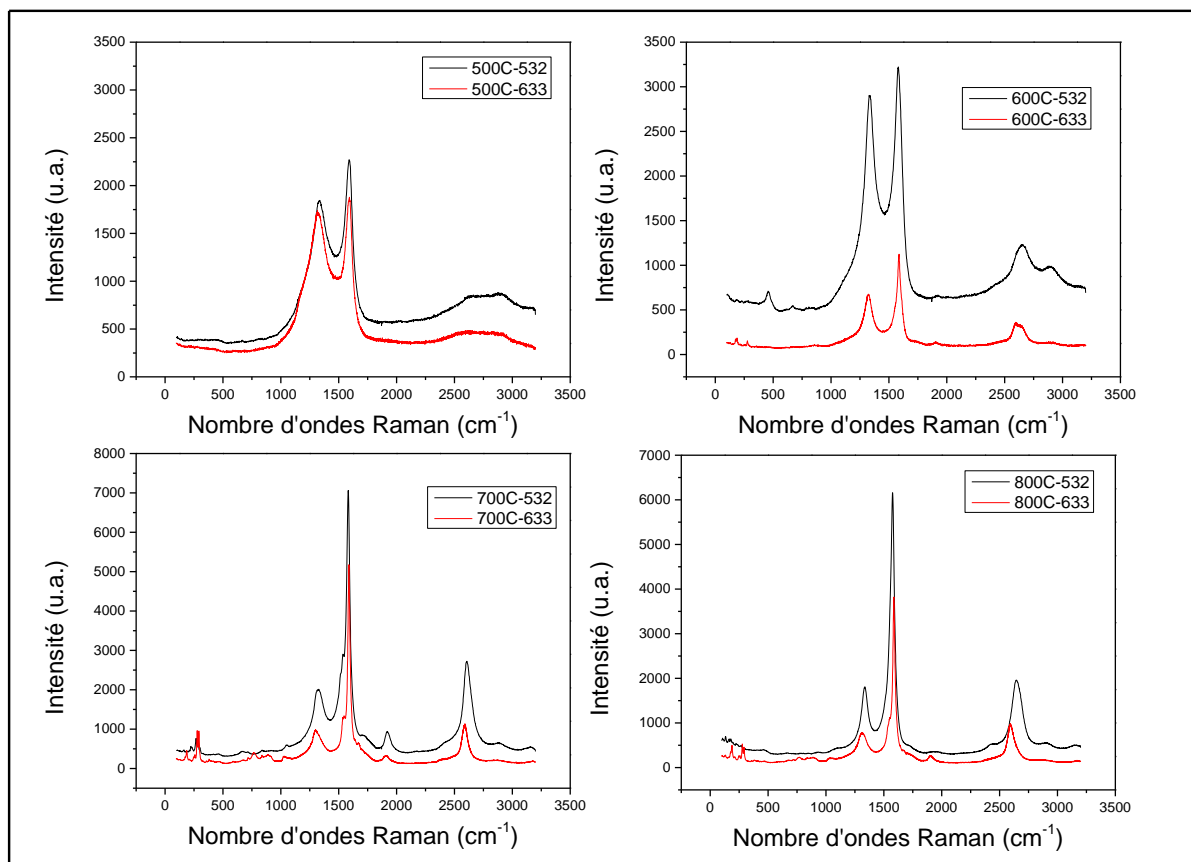


Figure 63: Images MET de nanotubes sur diatomées synthétisés à différentes températures

La Figure 63 montre les images MET des tubes formés à différentes températures. A 500°C, les images montrent des structures courtes et tortueuses. A 600°C, l'échantillon est essentiellement constitué de nanotubes multi-parois avec de nombreux défauts induisant des coudes importants. A 700°C, nous observons un mélange de nanotubes mono-paroïde et multi-parois. A 800°C, nous observons des nanotubes mono-paroïde plus longs et plus droits.

diamètre et de multi-parois. L'échantillon synthétisé à 800°C montre aussi des nanotubes mono-paroi et multi-parois de plus gros diamètre comparés à ceux de l'échantillon à 700°C.



**Figure 64: Spectres Raman (532 (en noir) et 633 nm (en rouge) des structures carbonées synthétisées à différentes températures**

La Figure 64 montre les spectres moyens Raman typiques de nanotubes synthétisés sur des particules de carbure de cobalt déposées sur des diatomées (à 300°C, 600 cycles). Ces spectres sont la moyenne d'une douzaine de spectres pris à différents endroits de chaque échantillon, afin d'avoir notamment un rapport d'intensité de bandes  $I_D/I_G$  moyen. Le temps de croissance est fixé à 30 minutes en utilisant 20% de fraction molaire d'acétylène/azote, le temps de réduction à 5 minutes avec 20% d'hydrogène de fraction molaire/azote. Les analyses Raman ont été faites avec le spectromètre Renishaw utilisant les lasers de longueurs d'onde de 533 nm, 633 nm et 785 nm (pour l'analyse des modes de respiration radiaux RBMs) avec une puissance de 5% correspondant à 2.6 mW pour le 532 nm; 0.45 mW pour le 633 et 4.7 mW pour le 785 nm. L'objectif de microscope utilisé avait un grandissement  $\times 50$  et une ouverture numérique de 0,5. En fonction de la température de croissance, nous

observons sur les spectres des différences certainement liées aux changements de structure des matériaux carbonés ainsi synthétisés. A 500°C, seuls les pics D et G caractéristiques des matériaux carbonés  $sp^2$  sont présents, nous n'avons par ailleurs pas observé de pic caractéristique de CNTs, ce qui confirme la nature peu organisée des structures fibreuses constatées par MET. A 600°C, nous remarquons l'apparition de pics RBM (à 633 nm), une bande D, une bande G et une bande G' caractéristiques de CNTs. Les RBMs apparaissent avec de faibles intensités. Le profil des bandes D et G est cependant assez typique de nanotubes multi-parois. A 600°C, nous avons donc un échantillon constitué de nanotubes multi-parois avec une faible présence de nanotubes mono-paroi.

A 700 et 800°C, les pics de basses fréquences associés aux modes RBM deviennent nettement plus intenses et la bande G devient plus fine accompagnée d'une bande D moins intense qu'à 600°C. Les échantillons synthétisés à 700 et 800°C sont manifestement enrichis en nanotubes mono-paroi par comparaison avec l'échantillon synthétisé à 600°C, en accord avec ce qui est généralement constaté dans la littérature [151].

Nous allons par la suite analyser ces pics basses fréquences afin d'étudier les caractéristiques (nature et diamètre) de ces nanotubes mono-paroi. Les spectres sont décomposés dans la partie basse fréquence en un certain nombre de fonctions Lorentziennes déterminées en se basant sur le nombre de pics ou d'épaulement observés.

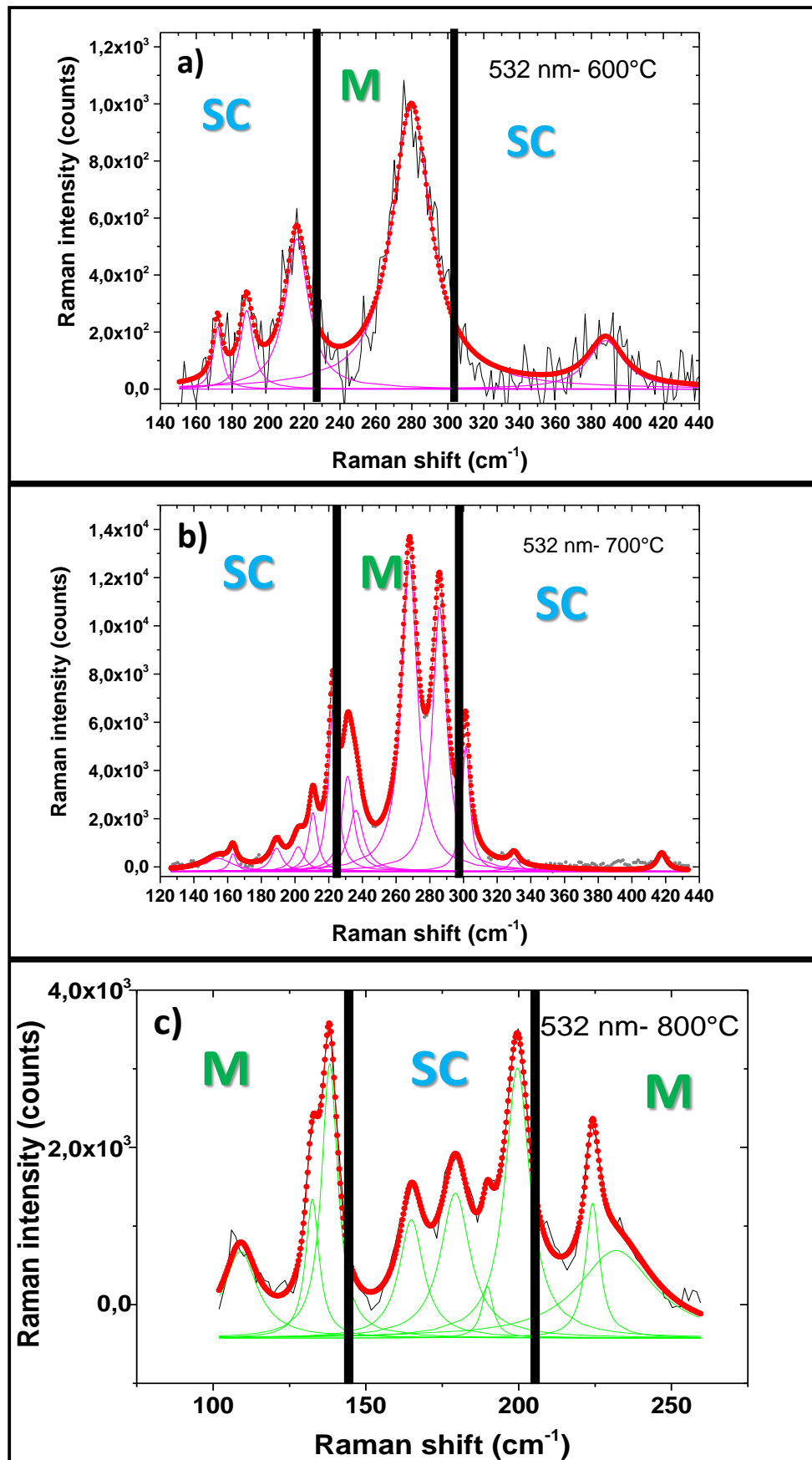


Figure 65: Décomposition spectrale de RBMs synthétisés à a) 600, b) 700 et c) 800°C (longueur d'onde 532 nm)

532 nm	600°C				700°C				800°C			
	Aire intégrée (u.a.)	largeur à mi-hauteur (cm <sup>-1</sup> )	Centre de gravité (cm <sup>-1</sup> )	% Aire intégrée (u.a.)	Aire intégrée (u.a.)	largeur à mi-hauteur (cm <sup>-1</sup> )	Centre de gravité (cm <sup>-1</sup> )	% Aire intégrée (u.a.)	Aire intégrée (u.a.)	largeur à mi-hauteur (cm <sup>-1</sup> )	Centre de gravité (cm <sup>-1</sup> )	% Aire intégrée (u.a.)
	1953,891	5,99171	171.9	3,14228	15008,98	20	154.2	2,19259	17103,405	13,28453	108,96848	7,34944
	3609,78	8,70451	188.0	5,80531	5572,572	5	163.2	0,81407	14349,133	5,36509	132,47951	6,16591
	12317,44	15,65009	216	19,80911	11739,47	7,97533	189.0	1,71496	33886,171	6,42147	138,16969	14,5611
	38305,06	26,05887	279.8	61,60282	13621,52	8,72571	201.9	1,9899	22045,261	9,7253	164,87022	9,47299
	5994,525	24,33226	388	9,64049	24126,42	6,41923	210.6	3,52452	32377	11,74373	179,28932	13,9126
					64418,02	6,1701	222.4	9,41053	4612,0563	4,56289	189,78205	1,98183
					51292,1	8,43741	231.3	7,49303	51045,848	9,87674	199,59237	21,93472
					41678,64	10,74937	236.1	6,08864	14695,609	5,64004	224,19245	6,31479
					226333,3	11,48323	268	33,06399	42602,657	30,326	231,86277	18,30663
					170878,9	10,15776	285.8	24,96291				
					46785,44	5,831	301.4	6,83467				
					5665,061	7,05125	330.1	0,82758				
					7410,739	7	417.8	1,0826				
<b>633 nm</b>												
	8393,175	12,51171	187.3	32,25056	19289,25	10,06015	171.2	1,92556	8120,7343	6,83189	120.9	1,73779
	3450,416	20	214.5	13,25813	67464,62	8,57118	182.8	6,73468	8702,9514	5,24722	126.9	1,86238
	5617,119	14,66581	244.5	21,58364	24627,72	7,1501	242.9	2,45847	85697,16	11,28871	171.6	18,33871
	8564,188	9,20344	275.4	32,90767	40425,32	6,9106	253.9	4,03547	126916,66	10,24071	181.8	27,15945
					346051,3	10,60206	274.0	34,5447	121920,09	8,89192	186.8	26,09021
					429899,3	12,92826	288.6	42,91486	4011,0271	5	209.8	0,85834
					19,83826	5	320.6	0,00198	12905,67	7,77224	243.7	2,76174
					4297,724	5	355.2	0,42902	9765,8701	6,17418	253.8	2,08984
					38876,91	15,79327	378.1	3,8809	46625,703	8,86607	274.8	9,97764
					6745,293	7,76701	394.4	0,67335	10061,856	6,66785	289.2	2,15318
					24052,02	20	411.9	2,401	3168,352	9,82197	355.3	0,67801
									11048,843	14,50312	378.8	2,36439
									18357,132	20	406.5	3,92832
<b>785 nm</b>												
	12224,39	5	158,60218	12,67448	64477,32	9,10342	196.7	6,34849	7478,7318	7,50006	122,12432	0,68979
	10882,92	13,73447	186,50279	11,28362	170348,1	7	209.1	16,77263	310147,83	17,12321	139,17096	28,60602
	2798,335	6,72288	198,56908	2,90137	125769,2	7	219.9	12,38335	86476,613	12,05595	150,82089	7,97604
	5231,442	7,23965	210,54321	5,42406	220282,4	7	226.2	21,6892	105515,57	11,58254	202,06142	9,73207
	22124,61	9,42773	222,51003	22,93923	238331,7	7	229.8	23,46635	77141,909	7,37112	213,98827	7,11507
	24854,47	7,32165	230,11056	25,7696	111988,3	8,41449	261.2	11,02647	190653,38	10,5715	225,38064	17,58463
	18332,65	20	264,91839	19,00764	24936,67	8,87101	291.9	2,45529	211849,81	8,81155	232,91746	19,53965
					59498,07	9,36198	300.0	5,85823	94940,886	30,52686	268,44716	8,75673

Table 5: Pamamètres de fit obtenus après décompositions spectrales de spectres RBMs

La Figure 65 montre la décomposition spectrale des pics de basse fréquence permettant d'extraire les diamètres et la nature métallique ou semi-conductrice des CNTs synthétisés à 600 (Figure 65-a), 700 (Figure 65-b) et 800°C (Figure 65-c) à 532 nm, la décomposition pour les autres longueurs d'onde est présentée en annexe. Pour déterminer la nature semi-conductrice ou métallique des nanotubes, nous avons utilisé le diagramme de Kataura (Figure 66) qui couple les transitions électroniques des nanotubes conduisant au phénomène de résonance Raman des diamètres des nanotubes.



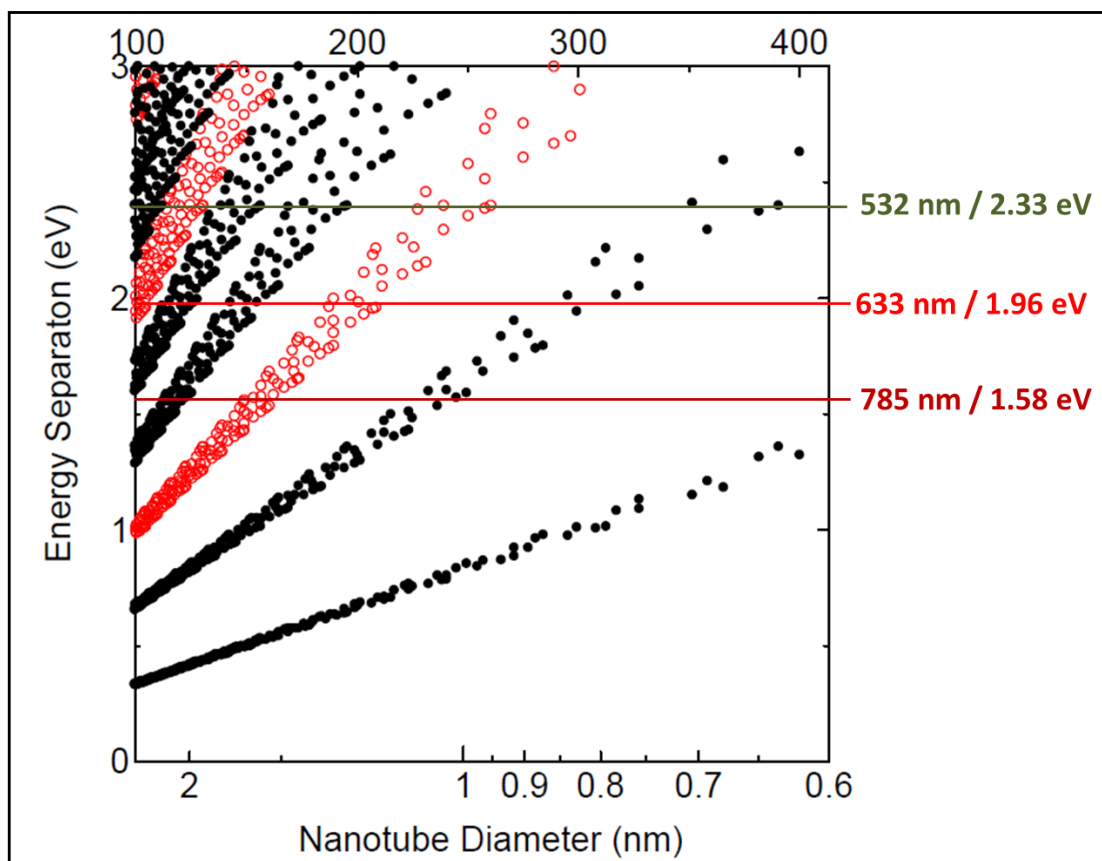


Figure 66: Diagramme de Kataura (les points noirs sont des CNTs semi-conducteurs, les points rouges, des métalliques [152])

On observe une bonne complémentarité des longueurs d'ondes utilisées qui permettent d'avoir accès à la fois aux nanotubes métalliques (M) et semi-conducteurs (SC) en fonction des gammes de diamètre explorées.

A 600°C, nous formons globalement moins de nanotubes mono-paroi qu'à 700 et 800°C. Nous n'observons pas de croissance sélective en diamètre puisqu'on évolue entre 160 et 390  $\text{cm}^{-1}$  au niveau des RBMs. Nous n'avons pas non plus une sélectivité au niveau de la chiralité et nous notons la présence de nanotubes métalliques et semiconducteurs.

A 700°C, nous constatons aussi que la croissance n'est pas sélective en diamètre puisqu'on varie entre 170 et 410  $\text{cm}^{-1}$ , soit entre 0,6 et 1,5 nm en diamètre selon la relation fréquence  $\text{RBM} = 234 \times \text{diamètre}$  [153]. Nous notons la présence de tubes SC et M, mais, nous n'observons plus de pics associés aux tubes SC qu'à 600°C.

A 800°C, aucune sélectivité (diamètre et chiralité) n'est observée comme sur les échantillons précédents. Par contre l'élévation de la température de croissance de 700°C à 800°C semble favoriser la croissance de NTCs mono-paroi de plus grand diamètre. La Figure 67 montre l'évolution des aires des pics intégrés en fonction des diamètres des CNTs à 600, 700 et

800°C. Nous remarquons clairement qu'en augmentant la température de synthèse, on augmente le diamètre des CNTs mono-paroi synthétisés.

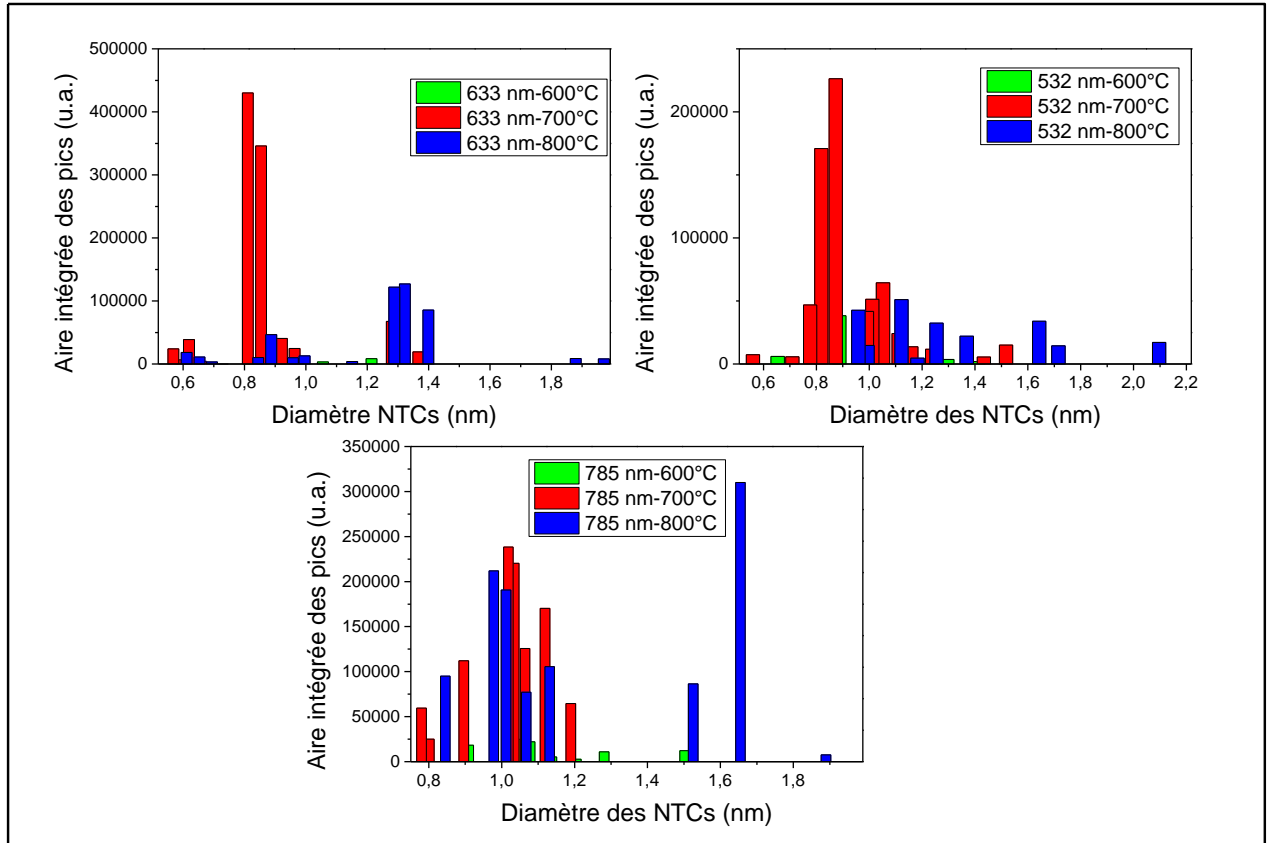
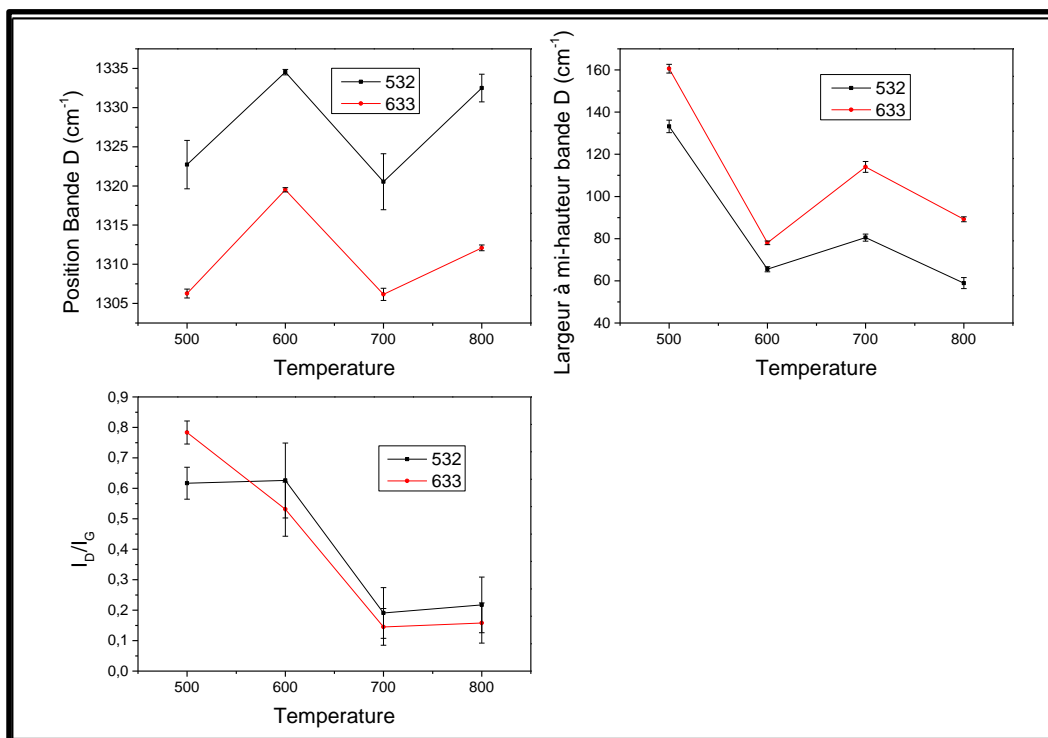


Figure 67: Aire intégrée des pics RBMs en fonction du diamètre des CNTs



**Figure 68: Position et largeur à mi-hauteur de la bande D et le ratio  $I_D/I_G$  en fonction de la température de synthèse**

Afin d'étudier la qualité des CNTs en fonction de la température de synthèse, nous comparons la position et la largeur à mi-hauteur de la bande D ainsi que le ratio  $I_D/I_G$  aux différentes températures de synthèse (Figure 68). Ces données sont extraites après avoir décomposé les spectres moyens pour chaque température à 532 et 633 nm de longueurs d'onde excitatrices.

La position de la bande D change de manière non-linéaire en fonction de la température de synthèse pour chaque longueur d'onde utilisée. Nous rappelons que la bande D est liée aux désordres dans la matrice carbonée  $sp^2$  et peut changer en fonction de la nature des défauts sur les tubes. L'évolution de position constatée en fonction de la température pourrait donc traduire la formation de différents types de défauts selon la température de synthèse.

Nous observons une diminution de la largeur de la bande D entre 500 et 600°C ce qui révèle les défauts des structures fibreuses qui sont structurellement moins bien organisées que les CNTs. Entre 600, 700 et 800°C, la largeur de la bande varie légèrement : elle augmente entre 600 et 700°C puis diminue à 800°C. Ces variations peuvent être attribuées à l'augmentation ou la diminution de la population de défauts sur les CNTs de natures différentes.

Le rapport des intensités  $I_D/I_G$ , diminue en fonction de l'augmentation de la température de synthèse. Entre 500 et 600°C, cela confirme la meilleure organisation structurelle des CNTs que des fibres. Nous rappelons qu'à 600°C, l'échantillon est constitué d'un mélange de

nanotubes multi-parois et d'une faible quantité de nanotubes mono-paroi. A 700 et 800°C, la résonance électronique forte des nanotubes mono-paroimono-paroi donne une valeur de  $I_G$  plus élevée et donc un rapport  $I_D/I_G$  plus petit.

L'influence de la température sur la croissance de nanotubes de carbone est mise en évidence ici. Nous remarquons que plus on augmente la température, plus on a tendance à favoriser la croissance de nanotubes mono-paroimono-paroi. Ceci pourrait être dû au fait que plus la température est basse, plus le taux de diffusion du carbone dans la particule catalytique est petit [154], ce qui entraîne le stockage de l'excès de carbone à la surface de la particule [155]. Cette situation conduirait à la formation de calottes et par conséquent la croissance de tubes à plusieurs parois. L'augmentation de la température conduit à l'augmentation du taux de diffusion [156]. Les atomes de carbone (avec une plus grande mobilité) diffusent dans la particule vers le site de nucléation, l'excès de carbone diffusé permet de former moins de défauts caractérisés par la diminution du ratio  $I_D/I_G$  [157].

A haute température, les petites particules catalytiques migrent, s'associent pour former de plus grosses particules [158]. Ceci conduit à l'augmentation de diamètre des tubes quand on augmente la température de croissance.

Puisque nous sommes plus intéressés par les CNTs multi-parois, nous allons continuer le développement du procédé à 600°C, température qui a permis d'obtenir plus de MWNTs.

## 2.2. Influence du temps de croissance

L'influence du temps de croissance a été étudiée à la température de 600°C, avec un temps de réduction de 20 minutes sous hydrogène, une croissance à l'aide d'un mélange 20% d'hydrogène dans du  $N_2$  et 20% d'acétylène dans du  $N_2$ . La **Figure 69** nous montre les clichés MET de la morphologie des nanotubes à 5, 20 et 40 minutes de croissance. Nous remarquons qu'à 5 minutes de croissance, les tubes sont relativement courts comparés à ceux synthétisés à 20 minutes et à 40 minutes. Le nombre de nanotubes semble être plus important à 40 min de croissance mais nous ne pouvons pas le confirmer du fait que les diatomées sont des structures en 3D et que les clichés TEM ne sont que 'une projection en 2D. Il a été démontré par plusieurs auteurs que la densité et la longueur des nanotubes augmentent avec l'augmentation du temps de croissance [159] [160].

Nous pouvons constater ensuite à partir des images MET que la majorité des nanotubes présents sont des MWNTs.

La **Figure 70** montre les spectres Raman moyens des CNTs synthétisés à différents temps de croissance. Ils sont enregistrés en utilisant les longueurs d'onde d'excitation de 532 et 633 nm. Nous observons globalement les mêmes types de spectres pour les 3 échantillons indiquant la présence de MWNTs. Avec le laser à 532 nm, nous observons des pics de basse fréquence de faible intensité indiquant une faible présence de SWNTs pour les 3 échantillons. Les paramètres spectraux permettant l'analyse qualitative des CNTs sont présentés à la **Figure 71**. Nous observons que la position de la bande D ne change pas pour les 3 échantillons, les mêmes types de défauts contribuent donc aux spectres obtenus aux deux longueurs d'onde laser incidentes et pour les 3 temps de croissance.

La largeur à mi-hauteur de la bande D diminue entre 5 et 20 minutes (de 75 à 65  $\text{cm}^{-1}$ ) et plus légèrement entre 20 et 40 minutes (de 65 à 62,5) : pour le laser à 633nm, la largeur diminue entre 5 et 20 minutes (83 à 78) et mais augmente légèrement entre 20 et 40 min (78 à 80). Ces faibles changements suggèrent qu'il s'agit pratiquement des mêmes types de défauts indépendamment de la température. Le maximum de la bande D se situe à 1333  $\text{cm}^{-1}$  pour le laser de longueur d'onde 532 nm et à 1318  $\text{cm}^{-1}$  pour 633 nm.

Le ratio  $I_D/I_G$  (**Figure 71**) diminue entre 5 et 20 minutes de croissance, cette diminution de la quantité de défauts observée en augmentant le temps de croissance pourrait être attribué à des croissances inachevées de tubes (à faible temps de croissance) associés aux tubes courts observés au MET. Entre 20 et 40 minutes, nous observons une légère augmentation du ratio  $I_D/I_G$ . Si à 20 minutes, nous formons déjà des tubes MWNT, l'augmentation du temps de croissance pourrait aussi mener à l'augmentation du dépôt de carbone amorphe sur les tubes augmentant ainsi la quantité de défauts.

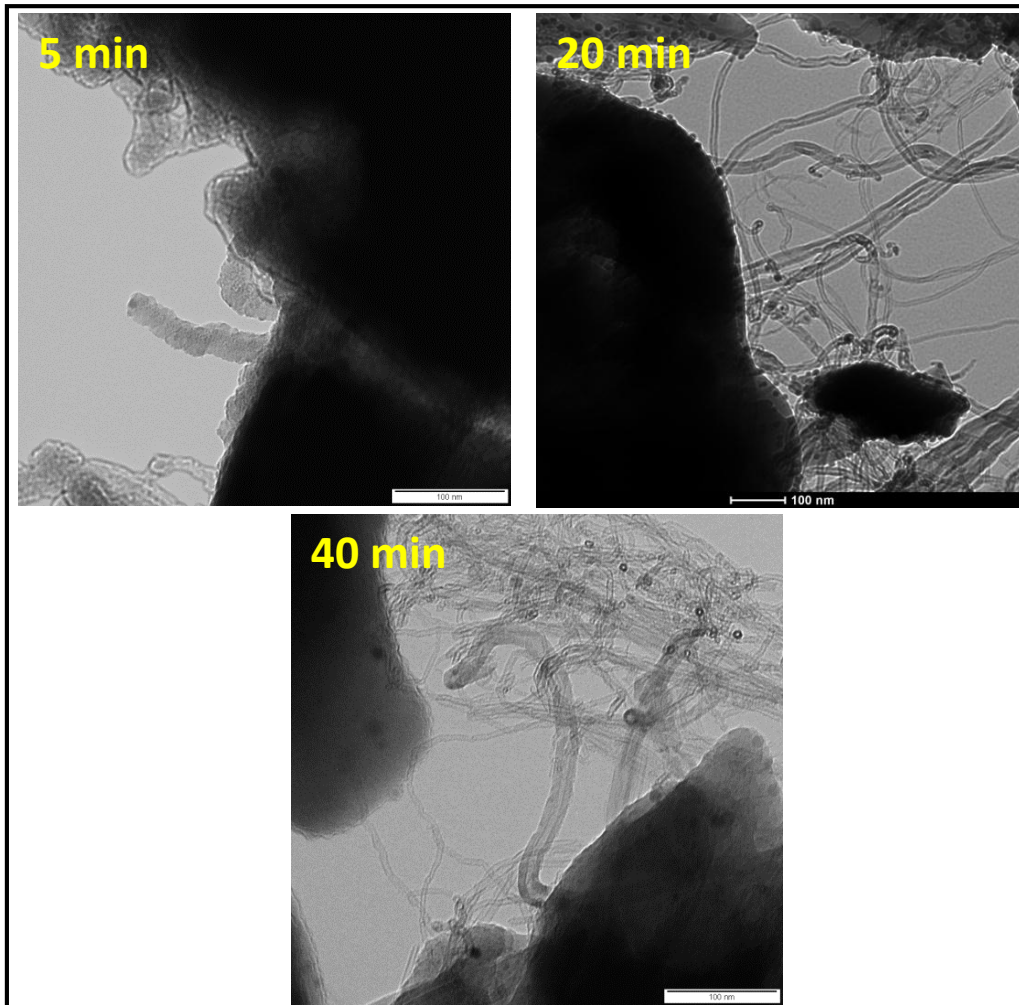


Figure 69: Images MET de nanotubes sur diatomées synthétisés à différents temps de croissance

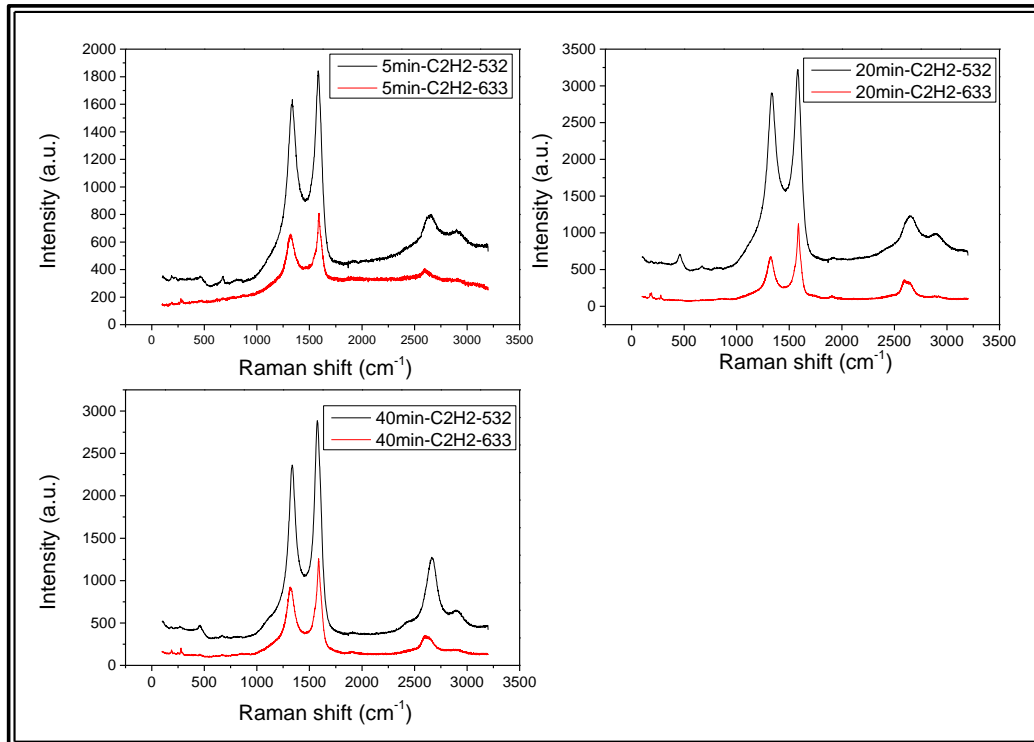


Figure 70: Spectres Raman (532 et 633 nm) de nanotubes synthétisés à différents temps de croissance

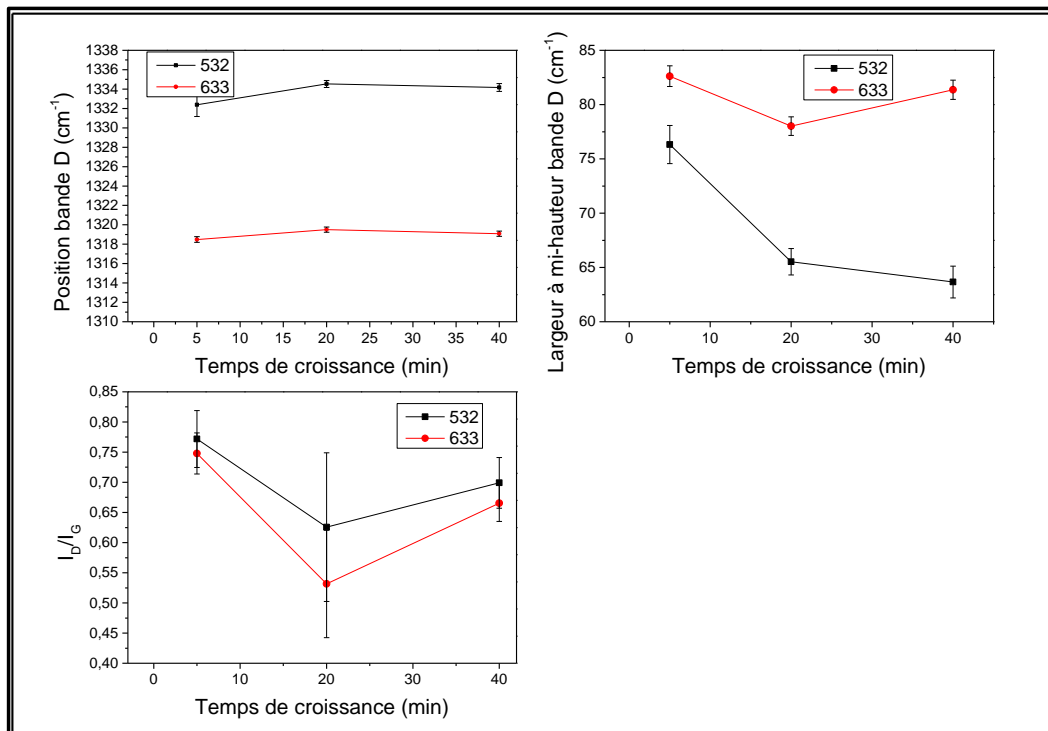


Figure 71: Position et largeur à mi-hauteur de la bande D et le ratio  $I_D/I_G$  en fonction du temps de croissance

### 2.3. Influence de la concentration d'acétylène



L'influence de la concentration de la source carbonée est étudiée ici. Nous avons utilisé trois concentrations d'acétylène de 5, 20 et 40% de  $C_2H_2$  dans du  $N_2$ . **Figure 72** montre les images MET de la morphologie des nanotubes en fonction de cette concentration. Nous remarquons qu'à 5% d'acétylène nous avons un très faible taux de croissance et il y a très peu de nanotubes, Nous observons des tubes MWNT sur les échantillons à 20 et 40%. L'augmentation de la concentration de la source carbonée favorise donc la croissance de MWNT.

Les spectres Raman moyens des échantillons présentés à la **Figure 73** mettent en évidence qu'à 5% d'acétylène, l'intensité des pics est faible provenant de la faible présence de nanotubes. Nous observons ensuite des pics à basses fréquences caractéristiques de RBMs, de faible intensité, indiquant la présence de peu de SWNT. Cette faible présence de tubes mono-paroi est aussi observée à 20%. A 40% d'acétylène, nous observons des RBMs d'intensité encore plus faible que les précédents ; de plus, la bande D est plus intense. Ceci indique que nous avons beaucoup plus de MWNT à 40%. L'augmentation de la concentration d'acétylène favorise la croissance de MWNTs.

La position de la bande D ne varie pas en fonction de la concentration d'acétylène (**Figure 74**). Sa largeur à mi-hauteur diminue entre 5 et 20%, indiquant une diminution de la population de défauts à 20% et augmente légèrement à 40%.

Le ratio  $I_D/I_G$  ne diminue que légèrement entre 5 et 20% et augmente aussi légèrement à 40%. A faible concentration de précurseur, il a été montré que le taux de carbone disponible réagissant avec les particules catalytiques est faible conduisant à une faible croissance de nanotubes [146]. L'augmentation de la concentration d'acétylène peut diminuer la quantité de défauts car l'excès de carbone peut servir à enrichir la structure cristalline des tubes. En revanche une forte concentration de source carbonée peut générer une forte concentration d'atomes de carbone à la surface des particules conduisant à leur désactivation [147].

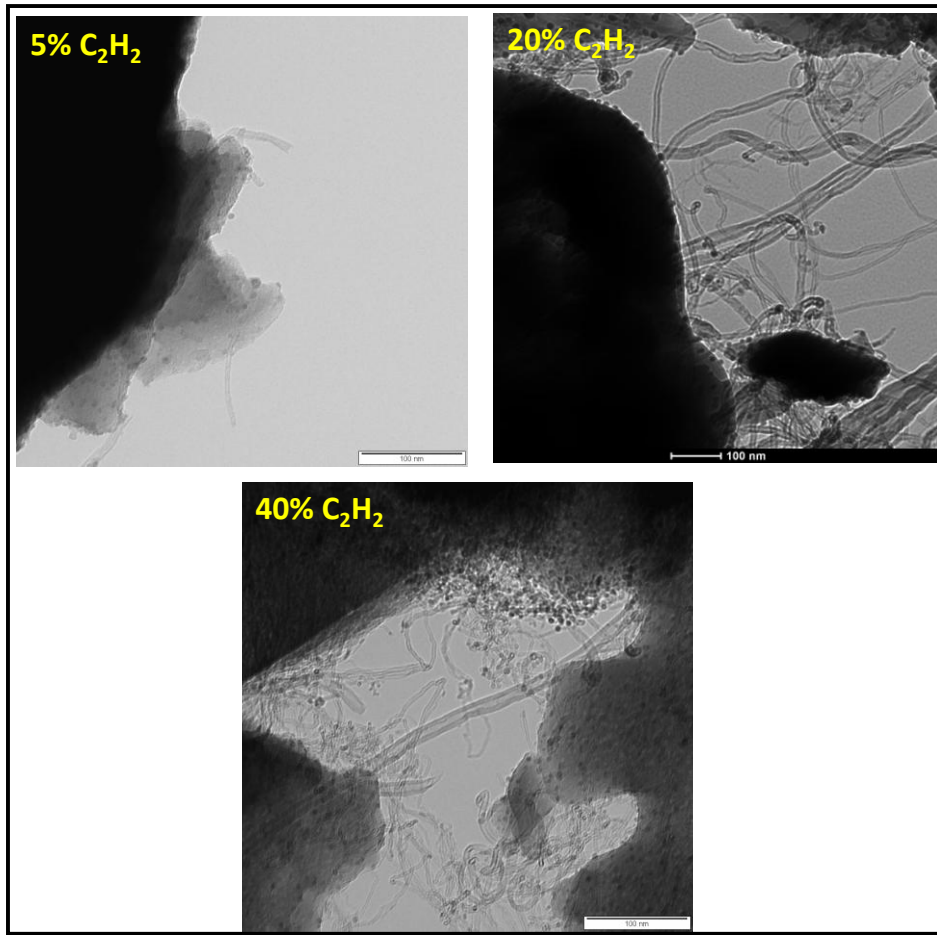


Figure 72: Images MET de nanotubes sur diatomées synthétisés à différentes concentrations d'acétylène

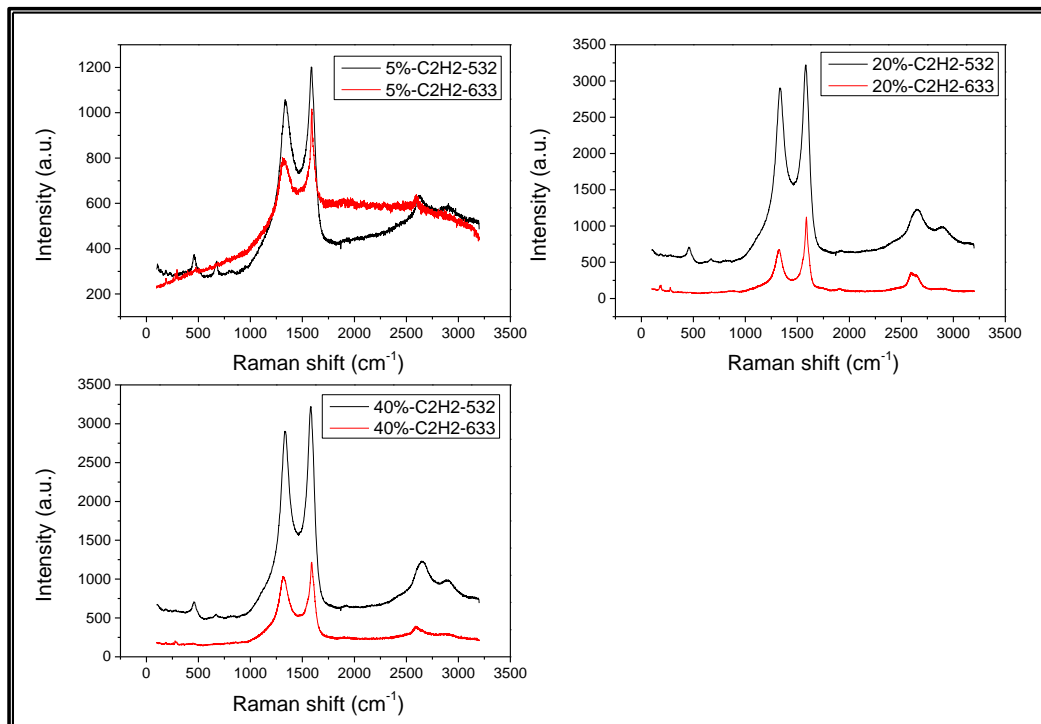
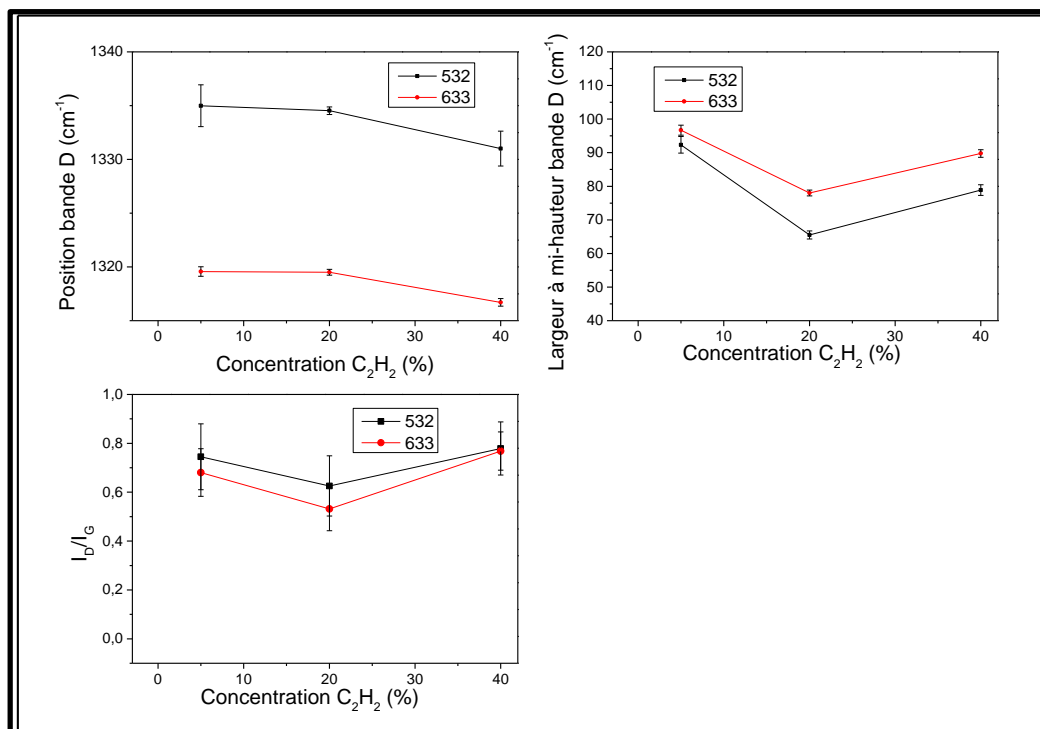


Figure 73: Spectres Raman (532 et 633 nm) de nanotubes synthétisés à différentes concentrations d'acétylène



**Figure 74:** Position et largeur à mi-hauteur de la bande D et le ratio  $I_D/I_G$  en fonction de la concentration d'acétylène

#### 2.4. Influence du temps de réduction

En gardant tous les paramètres constants, la température à 600°C, le temps de croissance à 20 minutes, la concentration d'acétylène à 20% molaire dans du N<sub>2</sub>, nous avons fait varier le temps de réduction à l'hydrogène de 0, 5 et 20 minutes pour étudier son influence sur la morphologie des nanotubes.

Les images TEM présentées à la **Figure 75** nous montre des MWNTs. Nous observons des points noirs sur les CNTs sans réduction hydrogène s'agissant certainement de particules métalliques. A 20 minutes les nanotubes ont peu de défauts et semblent être moins pollués par ces particules.

La **Figure 76** montre les spectres Raman moyens. Sans réduction, nous observons une bande D d'intensité supérieure à celle de la bande G ; il n'y a pas de RBMs, donc pas de nanotubes mono-paroi. A 5 min de réduction, nous avons des MWNTs mélangés avec une faible quantité de SWNTs. A 20 min de réduction, nous observons des pics RBM de très faible intensité. La bande D est plus intense que celle de l'échantillon à 5 min de croissance. Nous avons moins de SWNTs à 20 min par rapport à 5 min.

La position de la bande D varie entre 1335 et 1337 pour le laser de 532 nm et entre 1320 et 1324 pour le 633 nm. Ces variations sont très faibles indiquant que les types de défaut

résonnent pratiquement à la même fréquence. La largeur à mi-hauteur quant à elle diminue remarquablement avec le temps de réduction pour les deux longueurs d'onde laser utilisé.

Le ratio  $I_D/I_G$  est important pour 0 min de réduction et dépasse 1. Entre 5 et 20 minutes le ratio  $I_D/I_G$  augmente légèrement, ce qui se justifie par la faible présence de SWNTs à 20 minutes par rapport à 5 minutes.

L'hydrogène réduit la surface des particules qui sont souvent oxydées [145]. L'absence d'hydrogène peut conduire à une croissance sélective sur les particules moins oxydées, ce qui diminue le taux de croissance. Le dépôt de carbone sur les particules non actives contribue à l'augmentation de la quantité de défauts. En augmentant le temps de réduction, on peut réduire toutes les particules oxydées et favoriser la migration de surface des plus petites pour former des îlots de plus grosse taille, ce qui entraîne la croissance que des nanotubes multi-parois.

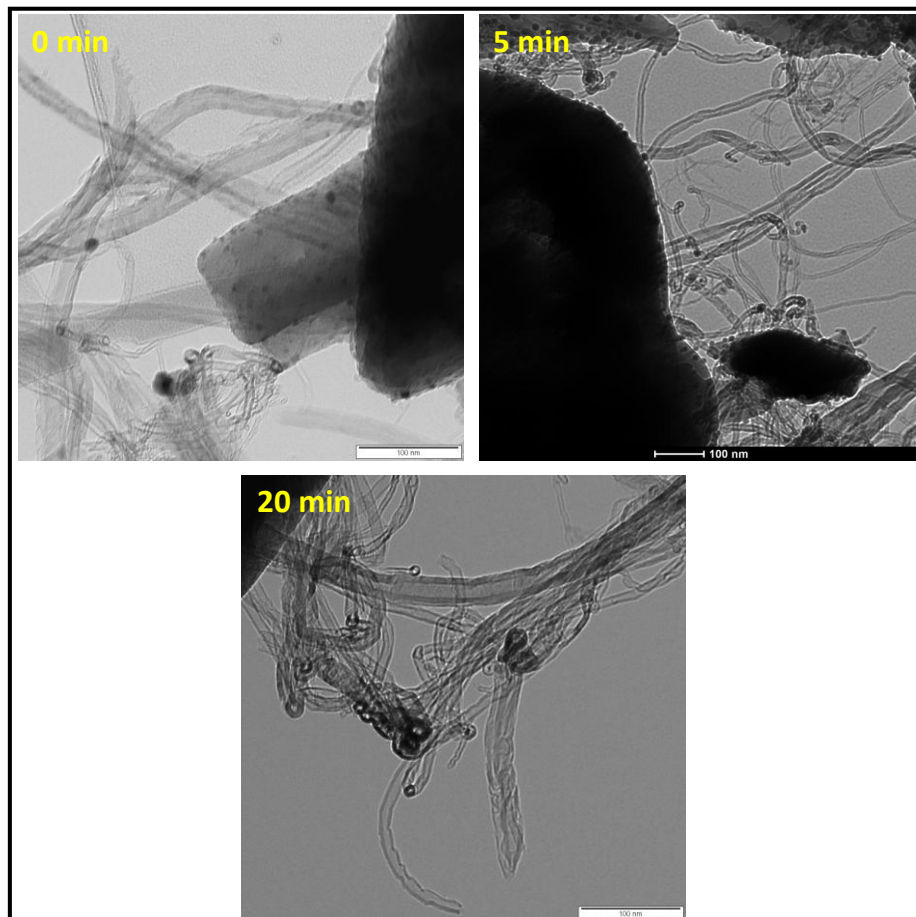


Figure 75: Images MET de nanotubes sur diatomées synthétisés à différents temps de réduction

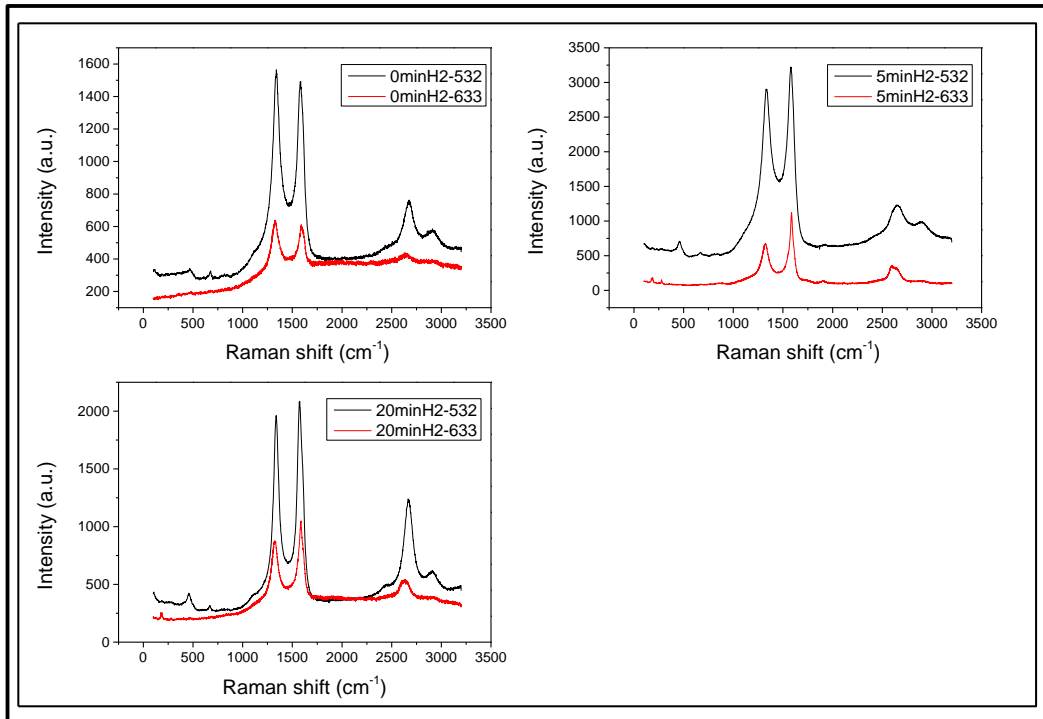


Figure 76: Spectres Raman (532 et 633 nm) de nanotubes synthétisés à différents temps de réduction

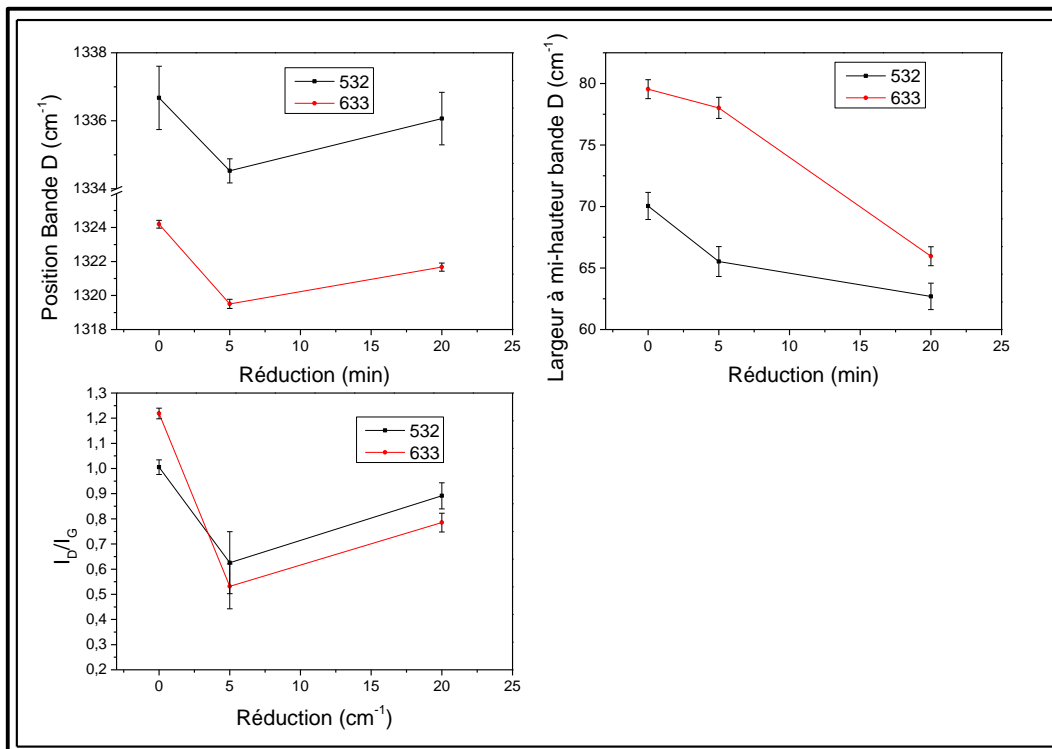
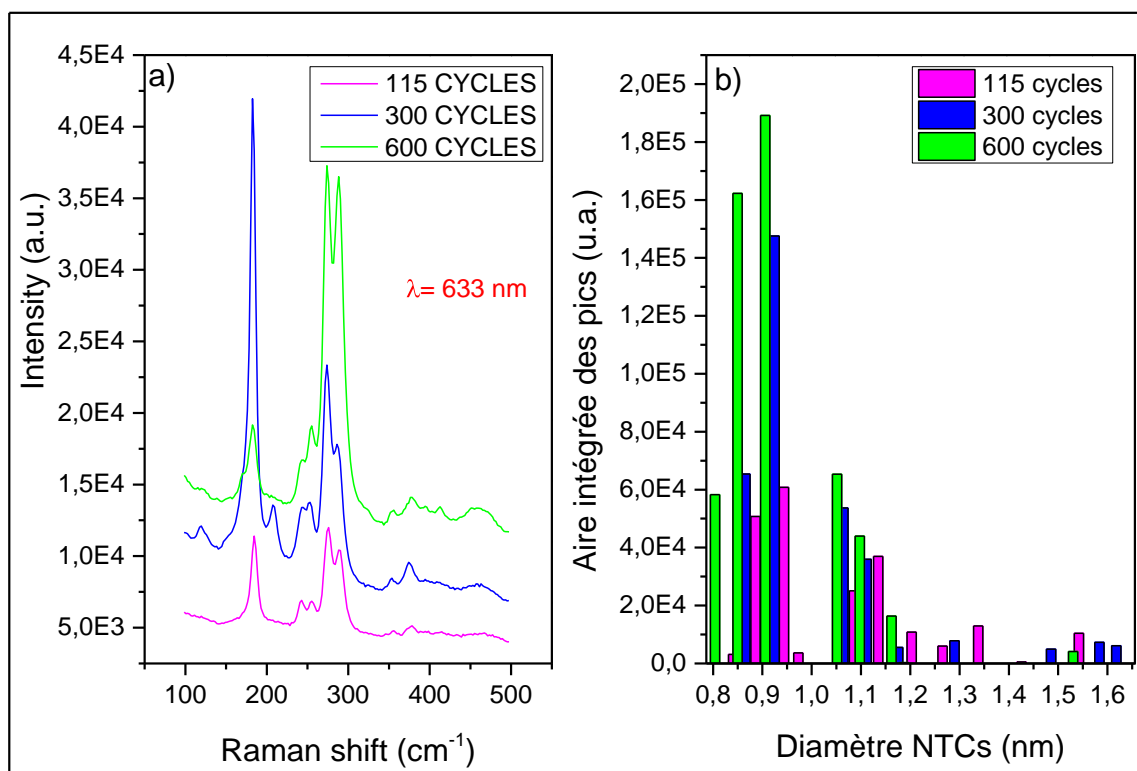


Figure 77: Position et largeur à mi-hauteur de la bande D et le ratio  $I_D/I_G$  en fonction du temps de réduction hydrogène

## 2.5. Influence de la taille des particules catalytiques

A 700°C, nous avons remarqué une forte présence de nanotubes mono-paroi sur les échantillons. L'influence de la taille et de la densité de particules sur le diamètre des tubes mono-paroi mérite d'être étudiée. A partir des spectres Raman, nous avons extrait les aires intégrées des pics basses fréquences après déconvolution. Nous remarquons sur la **Figure 78-a** la même distribution triple de diamètres sur les 3 échantillons: de 0.8 à 0.95 nm, de 1.05 à 1.3 et de 1.5 à 1.65nm. La différence de taille de particules pour ces trois échantillons n'est pas grande (**Figure 61**) pour induire un changement remarquable de diamètre de CNTs synthétisés sur ces dernières. Par ailleurs nous remarquons sur la **Figure 78-b** que la densité des nanotubes mono-paroi augmente avec le l'augmentation du nombre de cycles ALD de cobalt acétylacétonate et d'éthanol à 300°C. L'augmentation du nombre de cycles ALD entraine l'augmentation du nombre des particules (et une plus grande distribution de taille) ce qui conduit à l'augmentation du nombre de tubes.



**Figure 78: (a) Spectres Raman de RBMs ( 633 nm) synthétisés sur des catalyseurs déposés à différents nombre de cycles ALD (b) aire des pics RBM en fonction de leur diamètre correspondant**

L'influence des paramètres de croissance sur la morphologie des CNTs a été étudiée. La prédominance de la température sur les autres paramètres semble être confirmée. Dans cette étude nous cherchons à obtenir des multi-parois de chiralité métalliques ayant le moins de

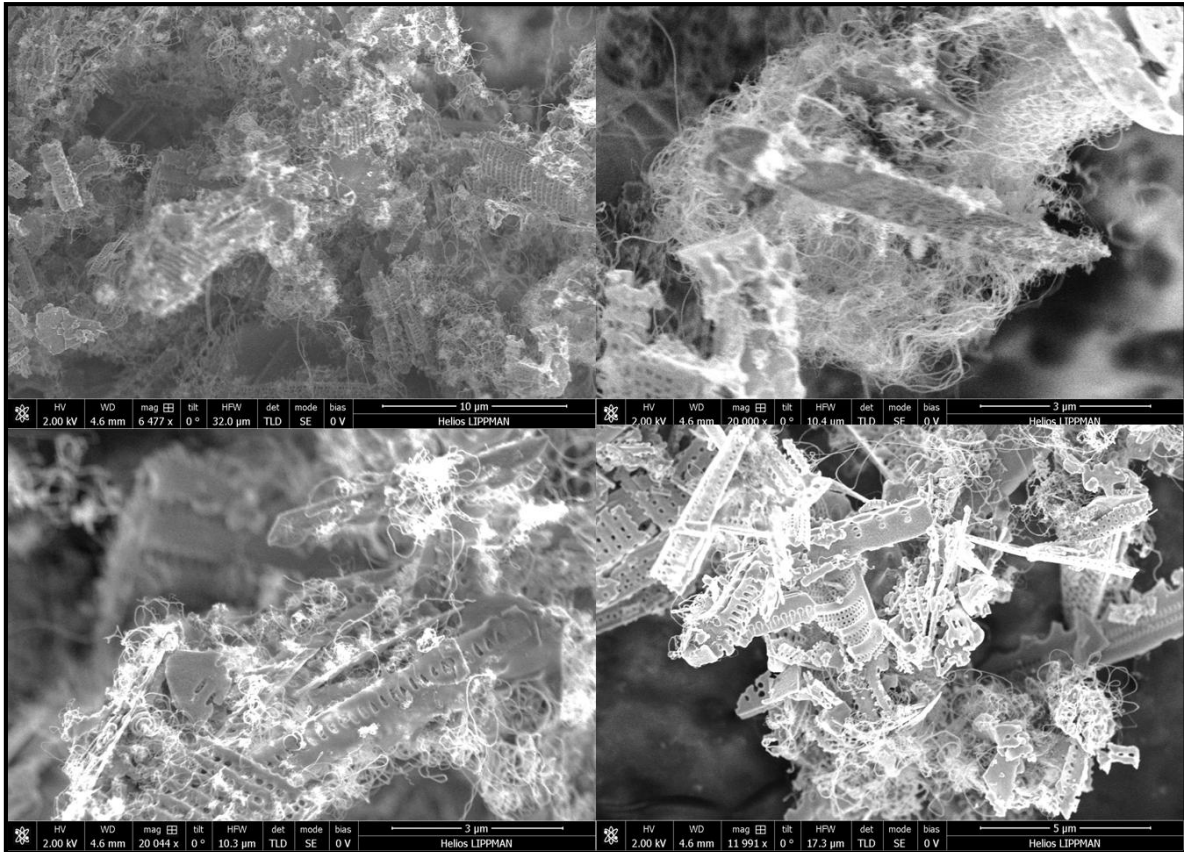
défauts possibles pour leurs performances mécaniques et électroniques. A 600°C, nous avons obtenu plus de tubes multi-parois, à 20 min de réduction, et avec un rapport  $I_D/I_G$  entre 0,75 et 0,85. Nous obtenons à 20 % d'acétylène un ratio  $I_D/I_G$  entre 0,55 et 0,65 ; 40 min de croissance semble être optimal pour obtenir une bonne densité de CNTs avec moins de défauts. Ce sont ces paramètres que nous avons sélectionnés pour synthétiser notre matériau biphasé.

### **3. Croissance de nanotubes de carbone sur lit-fluidisé externe (monoétape)**

Dans la précédente partie nous avons vu l'influence des paramètres de croissance sur la morphologie des nanotubes mais ceci a été fait sur de petites quantités de poudres de diatomées (quelques mg). Il est ainsi impossible pour des raisons liées à la limitation de la machine d'effectuer des dépôts ALD de nanoparticules sur une grande quantité de poudres (5g). Nous avons donc mis en place un système de lit fluidisé externe qui nous permet de déposer les particules de cobalt par imprégnation en phase vapeur suivi du procédé de croissance de nanotubes sur 5g de poudre de diatomées sans remettre à l'air le système. Ce procédé a été nommé synthèse monoétape.

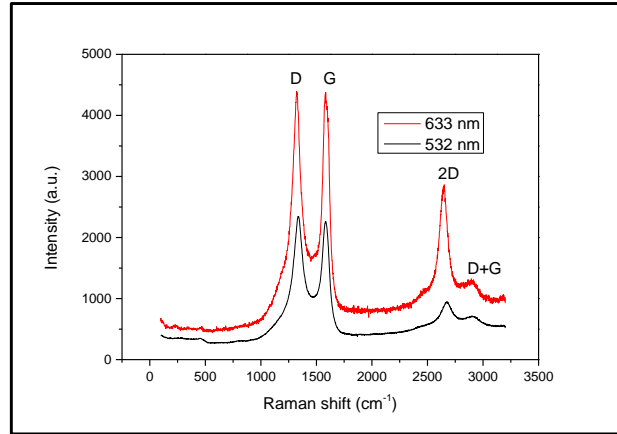
Nous commençons par chauffer le  $\text{Co}(\text{acac})_2$  à 155°C (température d'évaporation), puis nous introduisons un flux d'azote de 200 sccm pour transporter la vapeur de  $\text{Co}(\text{acac})_2$  sur les particules de diatomées mises en suspension (fluidisation) pendant 10 minutes. Nous procédons ensuite à une étape de réduction en introduisant de l'hydrogène dilué à 20% dans de l'azote à 600°C pendant 20 minutes. Ensuite nous introduisons l'acétylène dilué lui aussi à 20% dans de l'azote pendant 40 minutes.





**Figure 79: Images MEB de nanotubes sur diatomées synthétisés à 600°C, 45 minutes, 20% de concentration en acétylène et 20 minutes de réduction à l'hydrogène.**

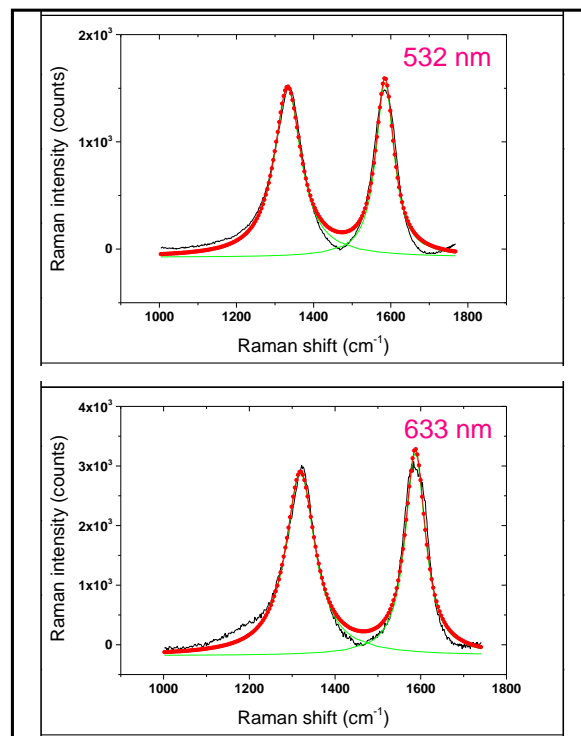
La **Figure 79** montre des images MEB de CNTs synthétisés sur des diatomées avec les paramètres sélectionnés précédemment. Nous remarquons une forte densité de CNTs sur certaines diatomées et une faible densité sur d'autres. Nous n'avons pas un taux de couverture à 100%. Certaines diatomées n'étaient peut-être pas suffisamment exposées aux gaz précurseurs. Au moment du procédé, une certaine quantité de poudre de diatomées reste collée aux parois du tube en quartz et ne participe pas non plus à la fluidisation.



**Figure 80: Spectres Raman moyens de nanotubes sur diatomées synthétisés à 600°C, 45 minutes, 20% de concentration en acétylène et 20 minutes de réduction à l'hydrogène (532 et 633 nm)**

Pour chaque longueur d'onde, nous avons enregistré 12 spectres à 12 endroits différents de l'échantillon et tracé les spectres moyens présentés à la **Figure 80**. Nous n'avons observé aucun pic RBM. En outre, tous les pics caractéristiques de CNTs tels que les pics D, G, 2D et D+G sont présents. Nous remarquons une bande G élargie (différente de la finesse de la bande G des SWNTs), une bande D élargie aussi et intense. Nous concluons que nous avons synthétisé exclusivement des MWNTs.

La décomposition spectrale (**Figure 81**) permet de déduire le ratio  $I_D/I_G$  entre 0.89 (+/- 0.04) et 0.96 (+/- 0.05). Pour des MWNT, ces valeurs indiquent des CNTs de bonne qualité.



**Figure 81: Décomposition des spectres Raman moyens par des fonctions Lorentziennes**

Table 6: Paramètres de fit obtenus après décompositions spectrales de spectres moyens

	Aire intégrée (u.a.)	largeur à mi-hauteur (cm-1)	Centre de gravité (cm-1)	% Aire intégrée (u.a.)
<b>532 nm</b>				
	194928,1	85,05589	1332,69642	58,56139
	137933	57,65933	1585,06319	41,43861
<b>633 nm</b>				
	371301,9	83,555	1319,19436	56,6807
	283774,5	57,45546	1587,38275	43,3193

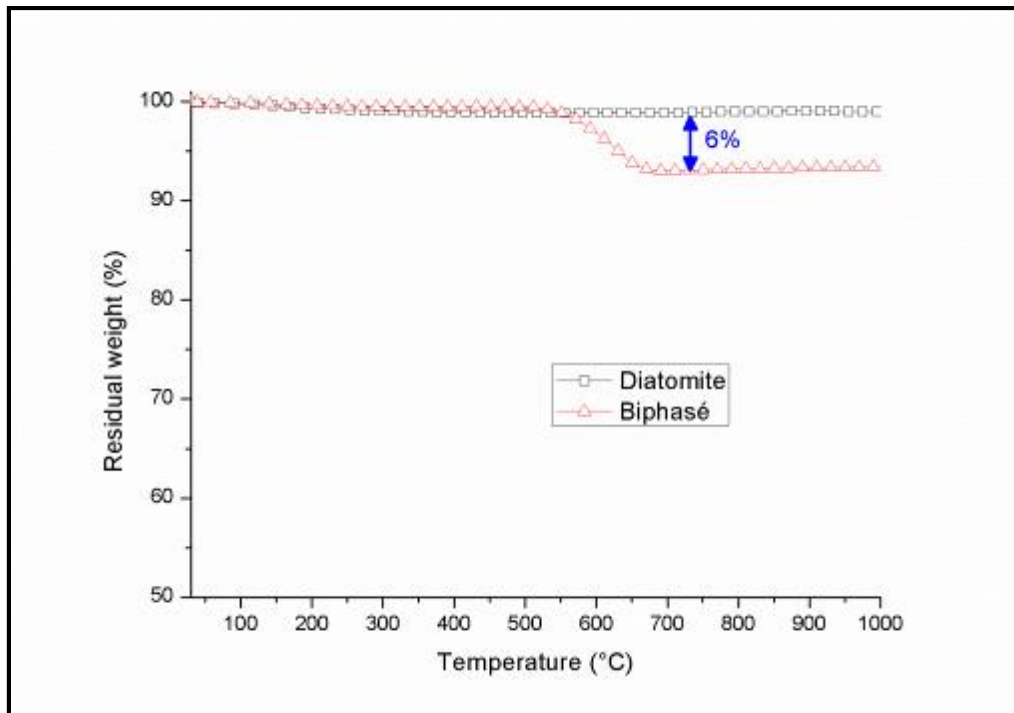


Figure 82: Analyses thermogravimétriques sous air de nanotubes sur diatomées synthétisés à 600°C, 45 minutes, 20% de concentration acetylene et 20 minutes de réduction

La Figure 82 montre l'analyse thermogravimétrique de l'échantillon présenté à la Figure 79. La perte de masse a été mesurée dans un appareil NETZSCH-STA 409 PC, avec un flux d'air de  $100 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$  dans un creuset en aluminium contenant 20-25 mg de l'échantillon. Les mesures ont été faites dans des conditions dynamiques avec une rampe de température de  $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ .

A partir de 550°C, les nanotubes (et probablement le dépôt de résidus de carbone) sont complètement oxydés, ce qui permet d'approximer le taux de couverture à 6% en masse par rapport aux diatomées.

## Conclusion

Dans ce chapitre nous avons dans un premier temps montré un dépôt conforme de nanoparticules de cobalt à la surface des diatomées et ainsi que dans les pores de ces dernières par ALD. Ceci nous a permis de synthétiser des nanotubes de carbone dont la structure change en fonction de la température de synthèse. Nous avons par la suite investigué la chiralité et les diamètres des CNTs en fonction de la température de synthèse. L'investigation des structures et de la qualité des CNTs en fonction des paramètres de croissance nous a permis de sélectionner les paramètres optimaux pour la croissance de MWNTs avec aussi peu de défauts que possible. Nous avons dans un premier temps caractérisé la morphologie des nanotubes de carbone en fonction des paramètres de croissance. Ceci nous a permis de travailler par la suite à 600°C, et à 20 minutes de réduction, 40 minutes de temps de croissance et 20% de concentration d'acétylène dans l'azote. Ces paramètres favorisent la croissance de nanotubes multi-parois de qualité suffisante comme nous le souhaitons pour l'élaboration de composites.



## **CHAPITRE 5:**

# ***Propriétés physiques de nanocomposites à base de biphasés***

## Chapitre 5: Propriétés physiques de nanocomposites à base de biphasés

### Introduction

Dans ce chapitre nous montrons les résultats obtenus suite aux caractérisations physiques de nanocomposites de polymères renforcés par des charges biphasées. Nous avons utilisé le procédé de mélange par extrusion en raison de sa simplicité et de sa compatibilité industrielle. Pour que ce procédé nous donne une bonne qualité de dispersion des charges dans la matrice, il est impératif d'optimiser les paramètres du procédé tels que la configuration des vis de l'extrudeuse, la vitesse de cisaillement, la température de la chambre de mélange, le temps de résidence du composite dans la chambre.

Nous avons utilisé deux polymères distincts à savoir d'abord le PolyMethylMetacrylate (PMMA) en tant que matrice modèle utilisée dans la littérature [161]. Compte-tenu de la littérature abondante sur les composites PMMA-nanotubes de carbone, le PMMA est un bon matériau de référence pour évaluer l'apport de nos charges biphasées dans l'amélioration des propriétés mécaniques, thermiques et électriques du PMMA. Nous avons ensuite utilisé un élastomère de type styrène-butadiène (SBR, de l'anglais « Styrene Butadiene Rubber »), proche de ce que l'industrie pneumatique utilise dans leur formulation. Cet élastomère a été fourni par le partenaire industriel, Goodyear. Les méthodes de préparation du PMMA et de l'élastomère sont différentes, nous les décrivons donc en détails dans ce chapitre.

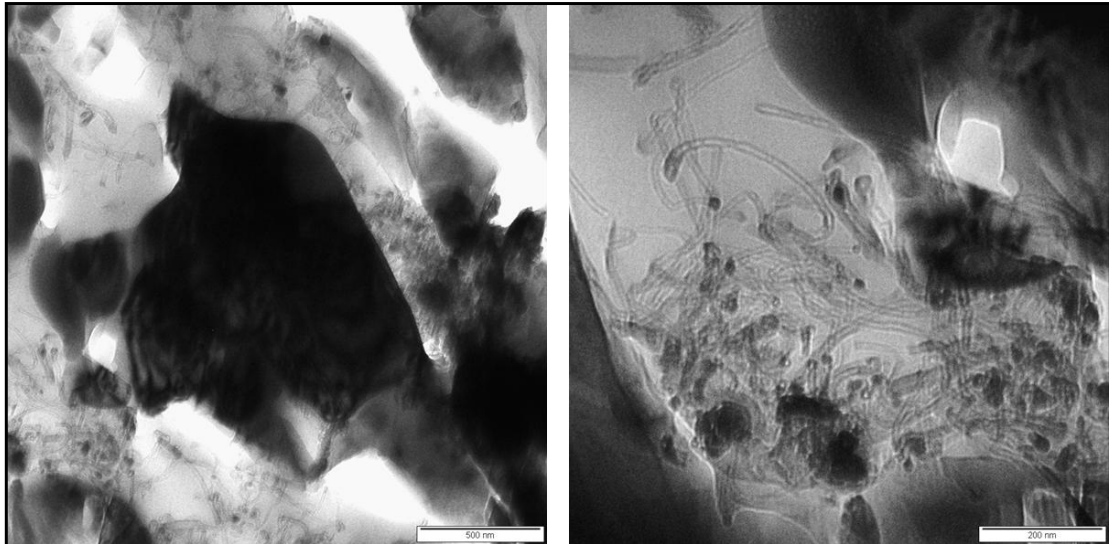
Nous allons d'abord nous intéresser aux méthodes de préparation des différents composites (PMMA + biphasés, Elastomère + biphasés) avant de présenter leurs propriétés mécaniques, thermiques et électriques.

### 1. Nanocomposites à base de PMMA et de charges biphasées

Dans cette partie nous allons étudier les propriétés mécaniques et thermiques du composite à base de PMMA et de biphasés. Les mélanges ont été faits à la température de 180°C (suffisante pour faire fondre le PMMA), à une vitesse de rotation de 10 rpm, pour éviter de détacher les tubes des diatomées.

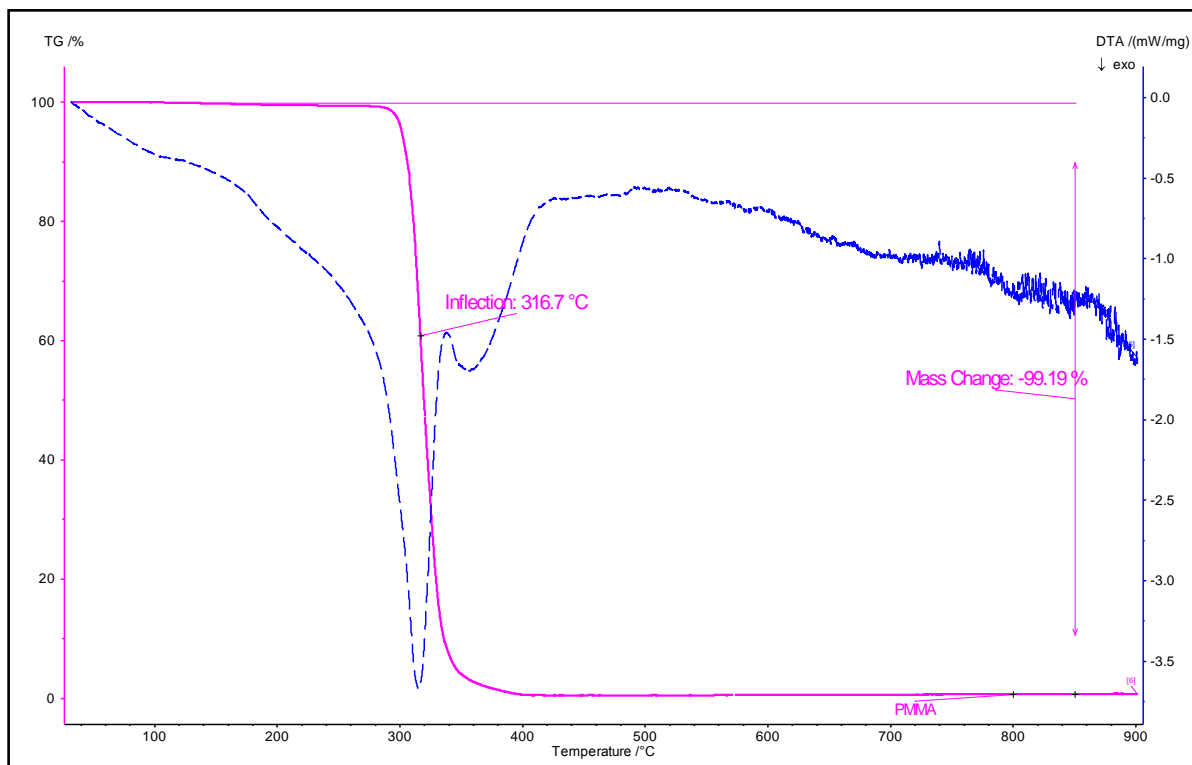
#### 1.1. Stabilité thermique





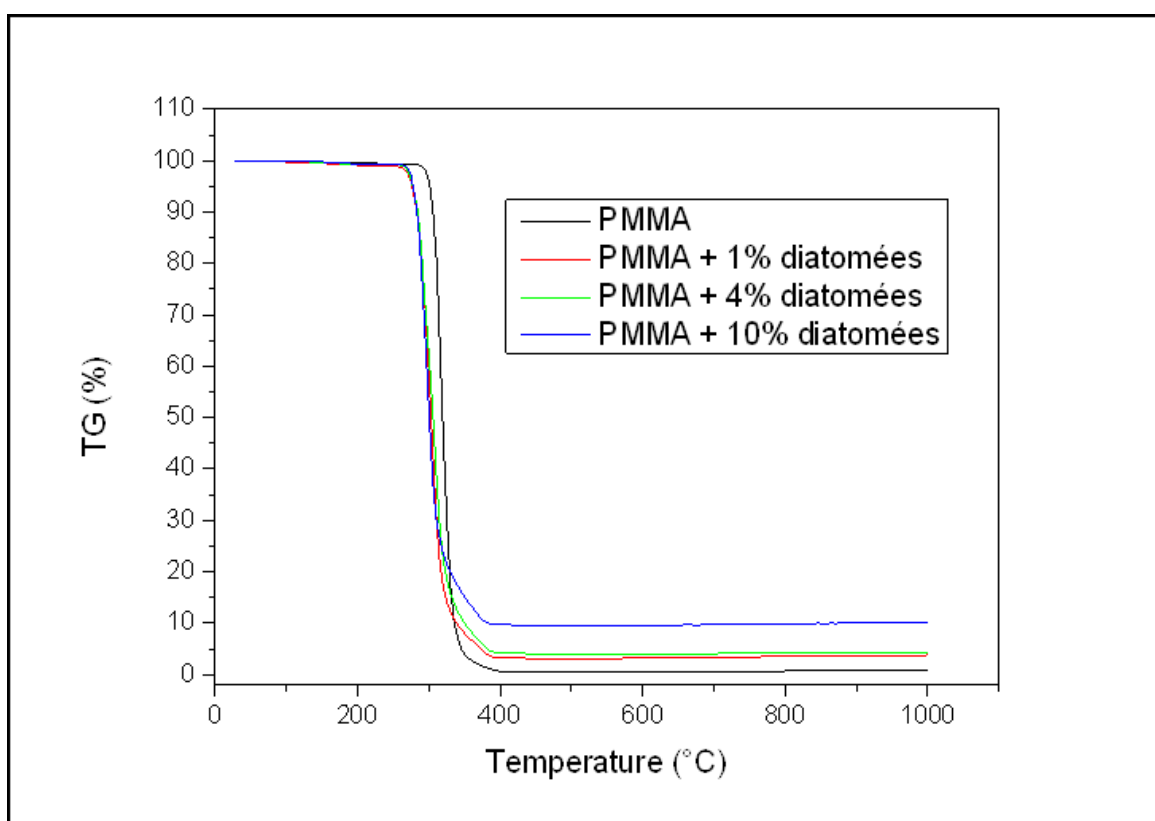
**Figure 83: Images MET de composite à base de PMMA et de biphasés (10%) mélangés à 10 rpm**

La **Figure 83** nous montre les images MET de composite de PMMA chargés à 10% en masse de biphasés obtenu à 10 rpm de vitesse de rotation des vis de l'extrudeuse. Les nanotubes forment un réseau continu et uniforme autour des cœurs de diatomées. Néanmoins, la vitesse 10 rpm semble suffisamment importante pour « arracher » quelques nanotubes isolées des diatomées. Les charges biphasées diatomées/CNTs sont dispersées de manière homogène dans la matrice PMMA, avec une forte concentration de nanotubes autour des cœurs de diatomées.



**Figure 84: Dégradation thermique du PMMA**

La dégradation thermique sous atmosphère inerte du PMMA a largement été étudiée dans la littérature. Nous observons une dégradation thermique du pur PMMA vers 310°C en accord avec les données reportées dans la littérature (290°C-315°C) [162]. La **Figure 84** nous indique également la DTA (analyse thermodifférentielle) du PMMA, avec un comportement endothermique de la décomposition thermique du PMMA dans une atmosphère inerte. Ce comportement est associé à la dépolymérisation de la chaîne principale par la rupture aléatoire de liaisons C-C et la formation de volatiles monomères méthyl méthacrylate [163].

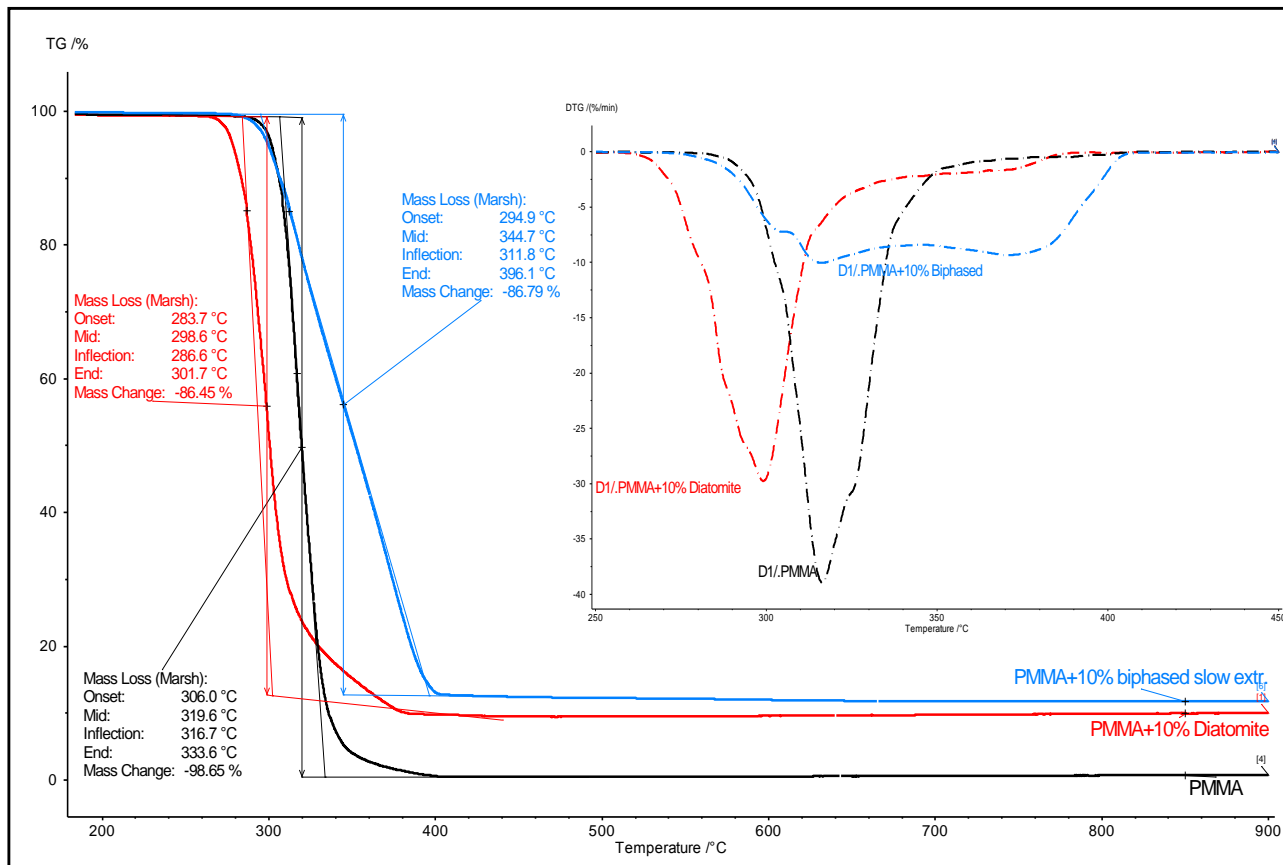


**Figure 85: Dégradation thermique du PMMA et du PMMA renforcé par des diatomées en charge massique croissante, le tout mélangé à 10 rpm**

En ajoutant des diatomées pures (sans CNTs greffés) dans le PMMA, nous remarquons que la dégradation intervient à plus basse température autour de 280°C (**Figure 85**). Nous rappelons que la coque des diatomées est en oxyde de silicium avec une forte concentration de surface en groupement hydroxyle.

Il a été montré que l'interaction entre les macroradicaux (R) et l'oxygène est la réaction exothermique la plus probable pour la déstabilisation du PMMA [164]. Les radicaux  $RO_2$  générés réagissent avec les macromolécules pour la formation de polymères hydroperoxydes

polymériques. Celle-ci mène à la formation de radicaux libres qui initient la dégradation du PMMA. La présence d'oxygène tend à catalyser la dépolymérisation du PMMA par rapport à une décomposition purement thermique.



**Figure 86: Dégradation thermique du PMMA et du PMMA renforcé par 10% de diatomées ou par 10% de charges biphasées**

En présence de charges biphasées diatomées/nanotubes de carbone, nous remarquons que une température de dégradation thermiquement est dans ce cas fortement augmentée, environ +25°C (Figure 86). La présence de nanotubes de carbone augmente significativement la stabilité thermique du PMMA même en présence de cœur de diatomées qui a tendance à déstabiliser cette matrice polymérique. L'effet stabilisant des nanotubes dans les polymères est bien connu [165] et pourrait être attribué au fait qu'ils interagissent avec les macroradicaux pour former des composés moins actifs [166]. En s'intéressant à la dérivée de la TGA, nous pouvons remarquer deux mécanismes de dégradations : un premier qui intervient vers 310°C et qui est proche de la température caractéristique de dépolymérisation du PMMA catalysé par les diatomées seules; un autre qui intervient autour de 375°C et que nous attribuons à la neutralisation des radicaux libres se liant avec les nanotubes de carbone (piégeage de surface).

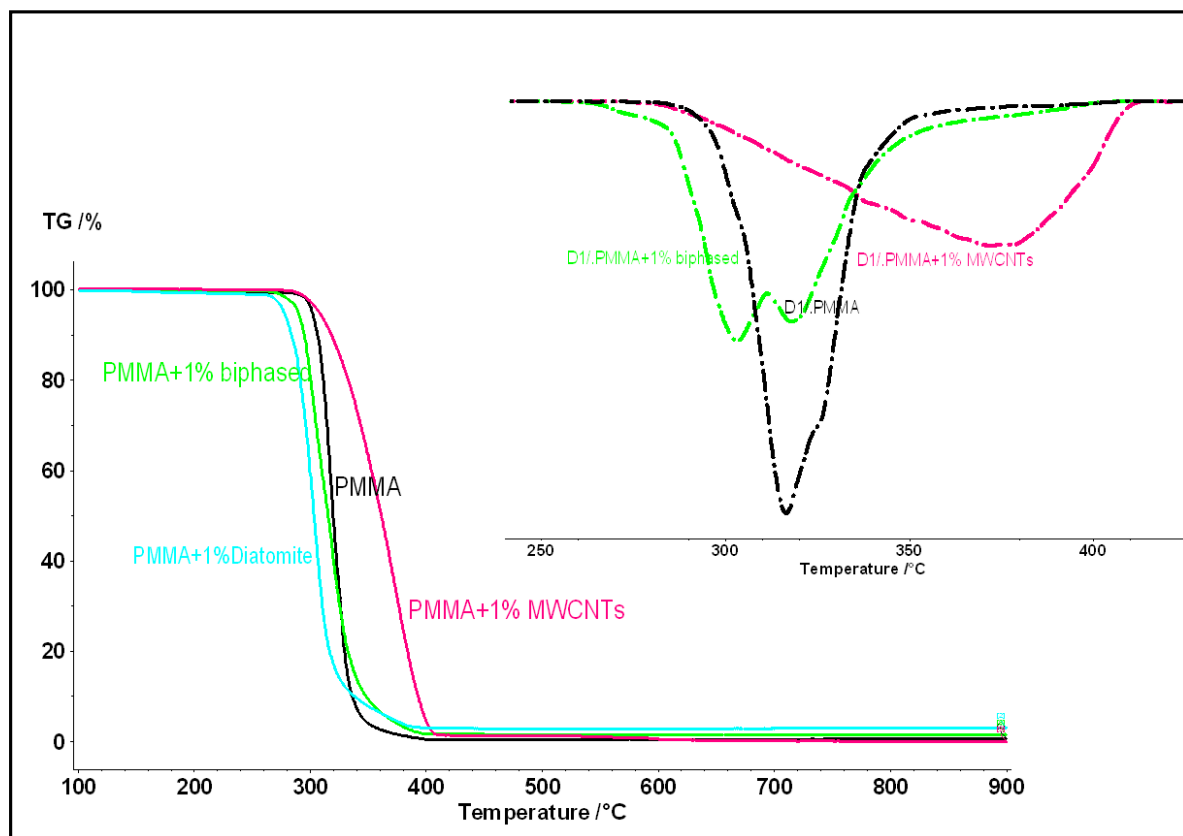


Figure 87: Degré de dégradation thermique du PMMA et du PMMA renforcé par des diatomées, des charges biphasées et des MWCNT commerciaux à 1%, le tout mélangé à 10 rpm

Cet effet stabilisant des nanotubes a été confirmé en mélangeant seulement des nanotubes de carbone multi-parois et du PMMA (Figure 87) selon les mêmes conditions de mélange. Dans ce cas, nous identifions un seul mécanisme de dégradation intervenant autour de 375°C, nous l'attribuons naturellement aux mécanismes de neutralisation des radicaux par les nanotubes multi-parois. A 1% de charges biphasées, nous observons une légère stabilisation par rapport aux diatomées. Nous pouvons dire ainsi qu'à cette concentration massique en charges biphasées, l'effet des nanotubes ne suffit pas pour compenser l'effet des diatomées et augmenter la stabilité du composite par rapport au PMMA.

Les diatomées ont un effet catalytique accélérant la dégradation thermique du composite et réduisant sa stabilité thermique par rapport au PMMA seul. Les nanotubes ont l'effet inverse, ils ont tendance à augmenter la stabilité thermique du composite et peuvent même compenser l'effet des diatomées à 10% de renforcement lors de l'utilisation des charges biphasées. Ceci constitue un résultat fort de cette thèse puisqu'il valide l'approche initialement retenue de solidariser les charges de silice et les charges carbonées via la création de matériaux biphasés.

A faibles taux de renforcement, l'effet des diatomées l'emporte cependant sur les nanotubes (Figure 87).

### 1.2. Propriétés mécaniques

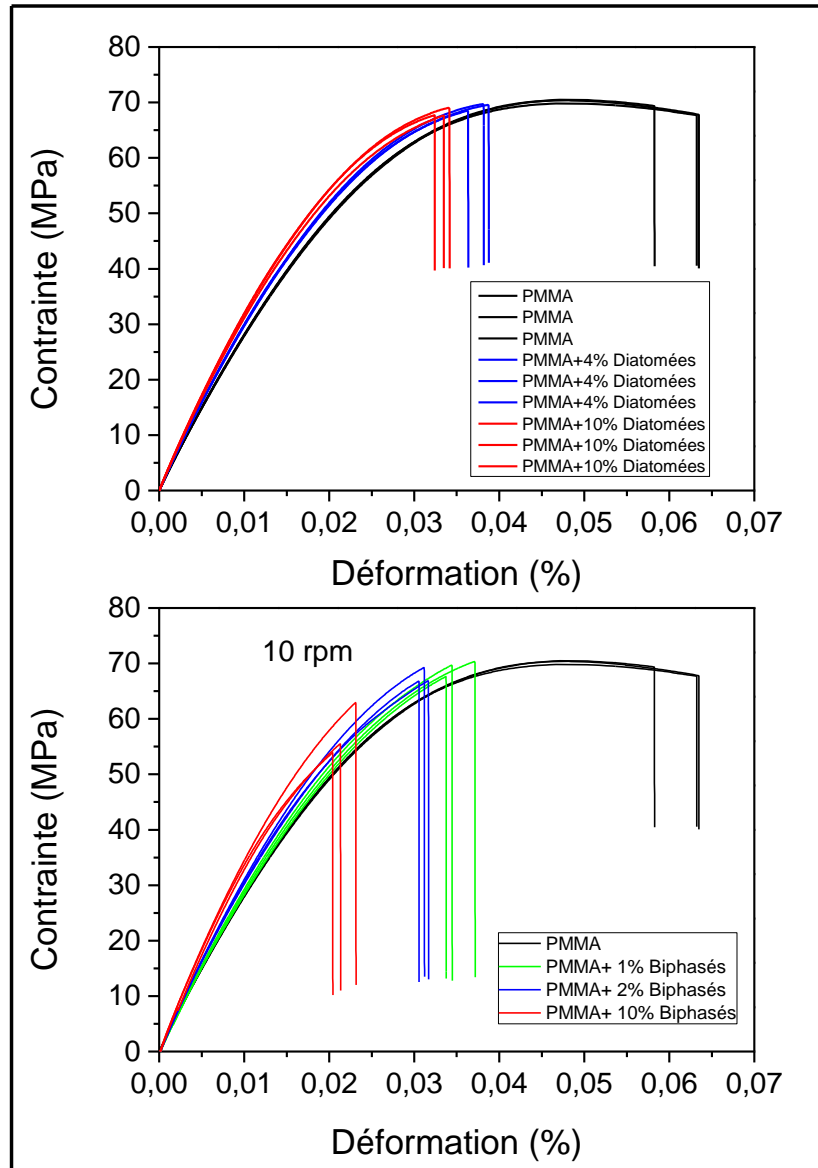
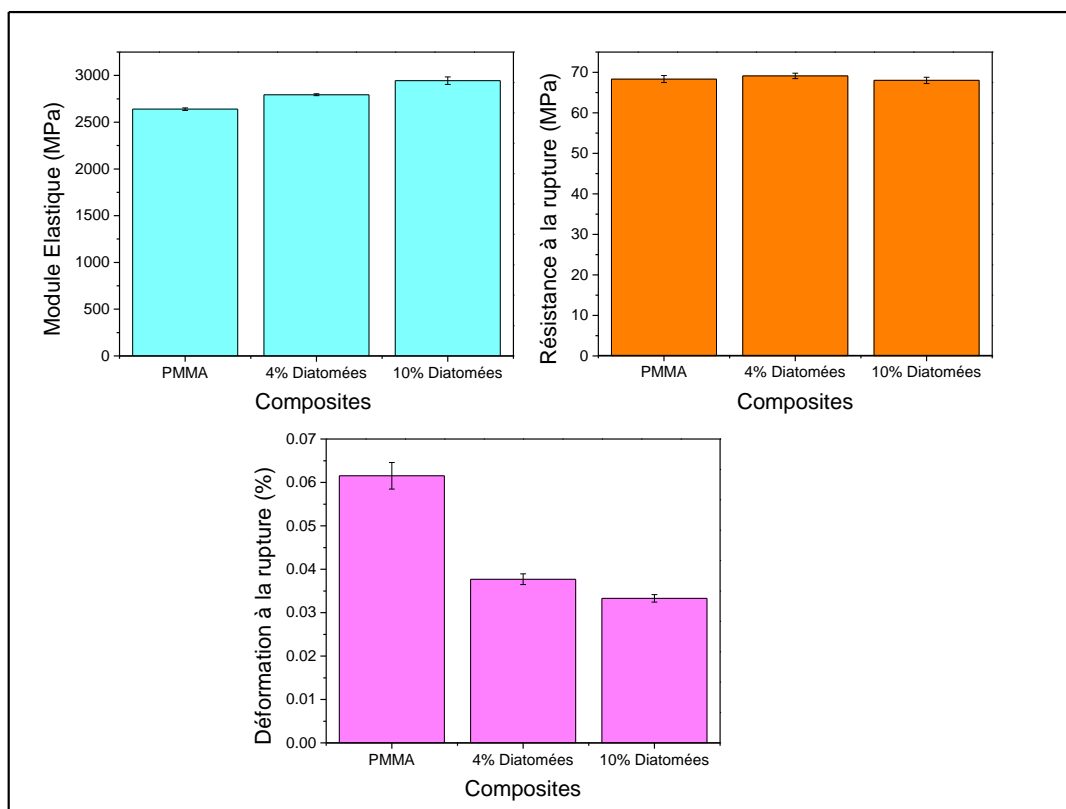


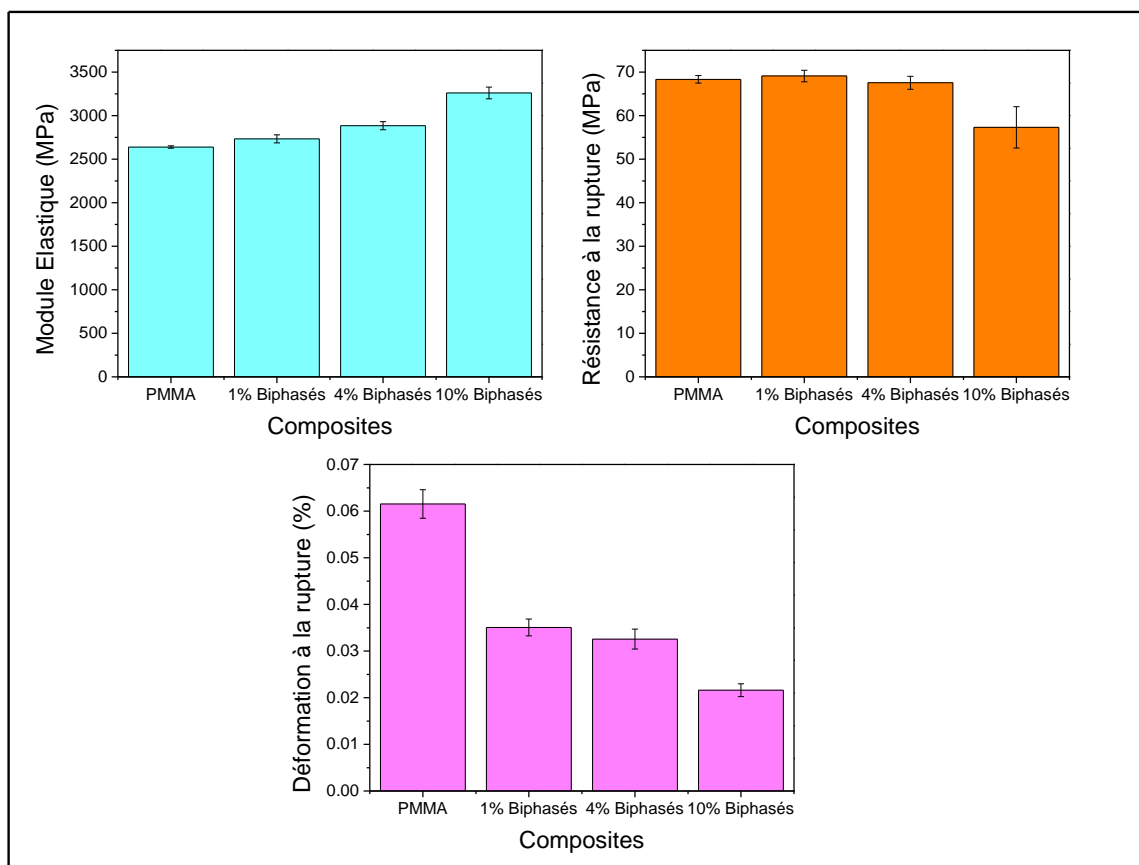
Figure 88: Courbe contrainte-déformation du PMMA et du PMMA chargé à 4 et 10% de diatomées et 1, 4 et 10% de charges biphasées

Les propriétés mécaniques des composites de PMMA renforcé par des diatomées et des charges biphasées à 10rpm de vitesse de rotation sont présentées dans la Figure 88 . Pour chaque matériau nanocomposite, les trois éprouvettes reproductibles en terme de quantité de matière ou de géométrie ont été mesurées.

Ces courbes montrent l'évolution de la déformation du matériau sous l'effet des sollicitations mécaniques. Pour tous ces matériaux, la contrainte à la rupture est très similaire alors que la déformation plastique est nettement réduite lorsque des charges de renfort sont intégrées à la matrice PMMA. Trois paramètres sont extraits à partir de ces courbes : le module de Young qui caractérise la rigidité du matériau, la résistance à la rupture qui est la contrainte maximale atteinte durant l'essai de traction (appelée aussi résistance à la traction ou  $R_m$ ) et enfin la déformation à la rupture ou l'allongement du matériau à la rupture. Ces trois paramètres sont pertinents pour bien exprimer les propriétés mécaniques de nos nanocomposites à base de PMMA renforcé par des diatomées et des charges biphasées. Leur variation en fonction des concentrations de diatomées et de charges biphasées est présentée dans les **Figure 89** et **Figure 90**.



**Figure 89: Comparaison des propriétés mécaniques du PMMA et du PMMA renforcé par 4 et 10% de diatomées**



**Figure 90: Comparaison des propriétés mécaniques du PMMA et du PMMA renforcé par 1, 4 et 10% de charges biphasées**

Le module élastique (**Figure 89**) passe de 2639 (+/-13) MPa pour le PMMA à 2793 (+/-10) en ajoutant 4% de diatomées au PMMA, soit une augmentation de 6%. A 10% de diatomées, on observe une augmentation de 11% de plus. La résistance à la traction  $R_m$  ne change pas par rapport à celle du PMMA à 4% et à 10%. La diminution de l'élongation est observée et passe de 0,06 (+/-0,003) pour le PMMA à 0,037 (+/-0.001) à 4% de diatomées et 0,033 (+/-0.001) à 10% de diatomées.

Globalement nous remarquons que l'ajout de diatomées dans le PMMA augmente le module de Young du composite (qui augmente avec la concentration de diatomées). Cette augmentation peut aller jusqu'à 24% par rapport au PMMA. La résistance à la rupture ne change pas même en augmentant la concentration de charges. Par ailleurs l'allongement à la rupture diminue avec l'augmentation de la quantité de diatomées (**Figure 89**). Cette diminution de l'élongation avec l'augmentation de la concentration de diatomées est logique. L'interface entre la matrice et l'inclusion est une zone de concentration de contrainte provoquant des points de rupture.



A faible concentration de charges biphasées on observe une augmentation du module de Young, aucun changement de la valeur de  $R_m$  et une diminution de l'élongation. C'est à partir de 10% qu'on diminue remarquablement la valeur de  $R_m$  (-16%), ce qui signifie une détérioration des propriétés mécaniques du composite. Cet effet qui visiblement provient des CNTs est dû à leur mauvaise dispersion dans le PMMA. En effet les CNTs ont tendance à s'organiser en réseaux autour des diatomées, à concentration plus élevée, on assiste à une augmentation des contraintes résiduelles aux interfaces charges-matrice provoquant ainsi à une diminution de la résistance du composite.

## 2. Nanocomposites à base de SBR et de charges biphasées

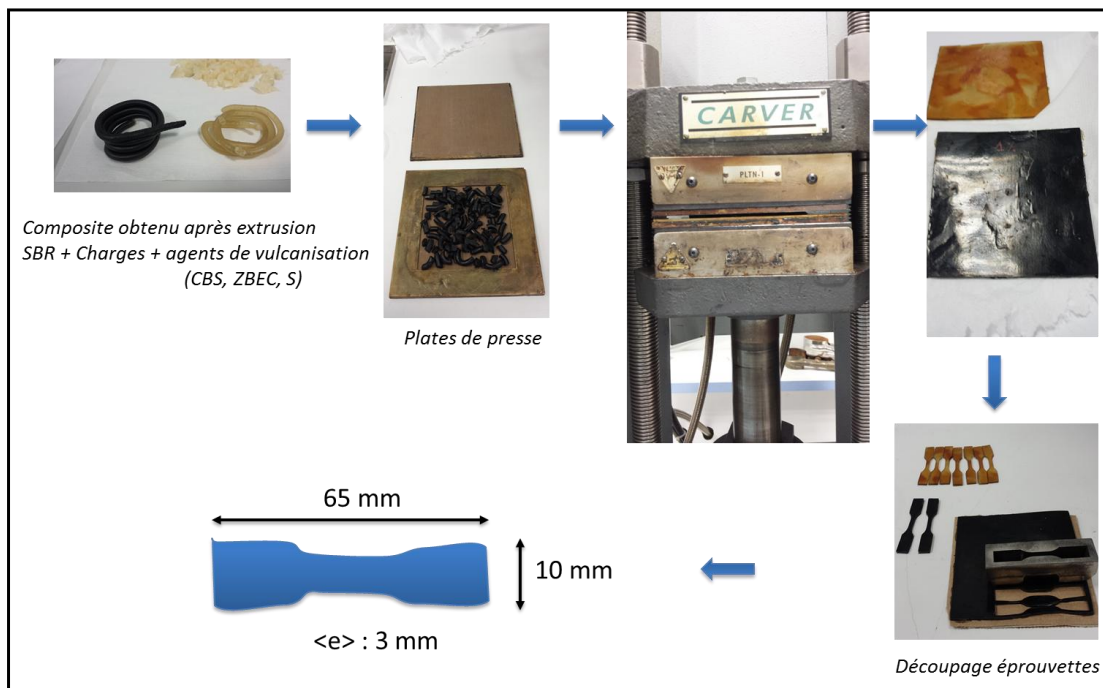
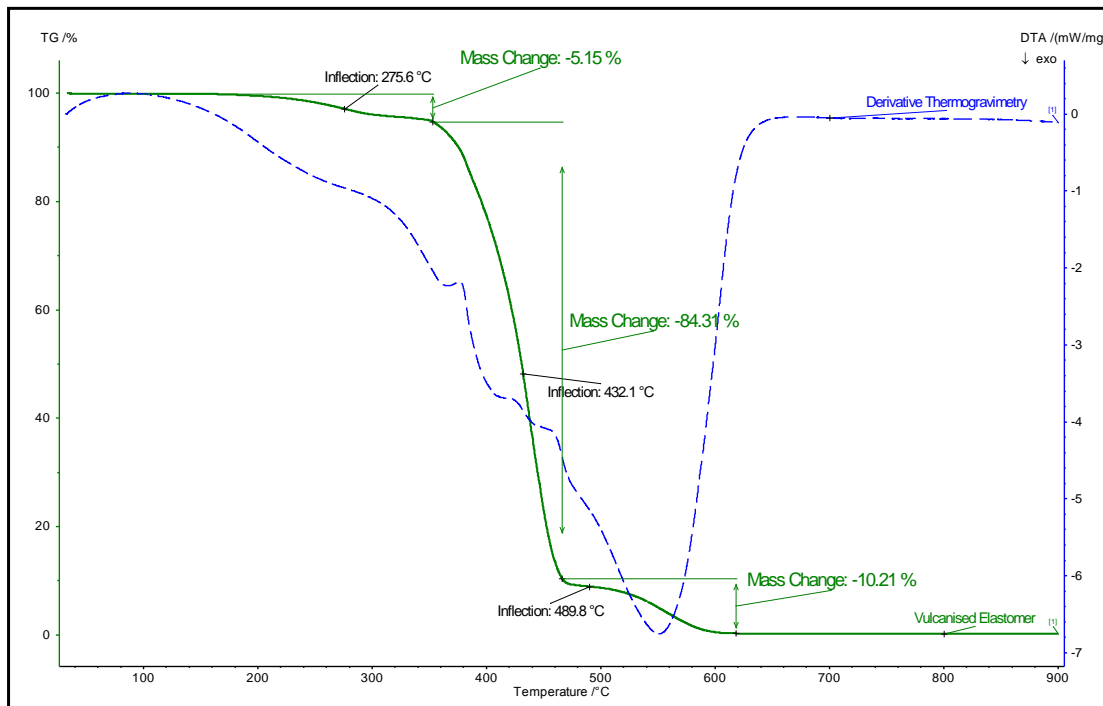


Figure 91: Procédé de fabrication de composite à base de SBR et de charges biphasées

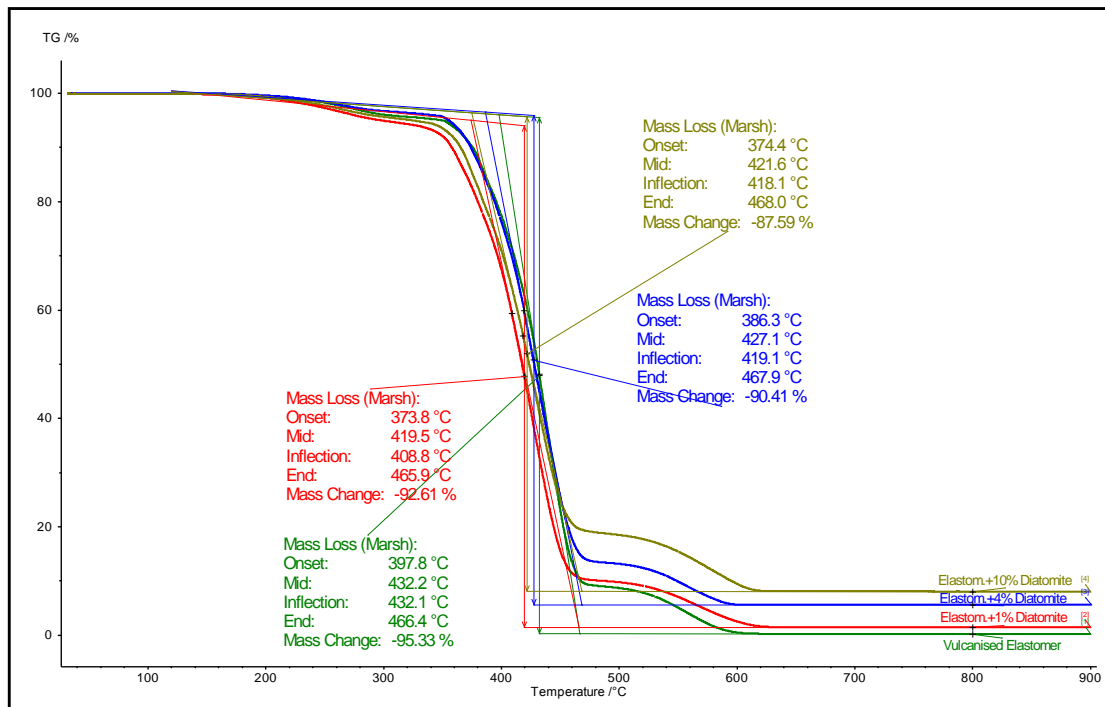
Nous procédons à la fabrication de nanocomposites à base de SBR renforcé aux fibres de verre (fournit par GoodYear) et de charges biphasées. La température de mélange a été fixée à 90°C, la vitesse de rotation à 10 rpm. Nous avons ensuite rajouté des agents de vulcanisation tels que le *cyclohexyl-benzothiazyl sulphonamide* (CBS), du *dibenzyl-dithiocarbamate de zinc* (ZBec) qui permettent d'accélérer la vulcanisation, et l'agent de vulcanisation principal, le *soufre* (S) [167]. Les dimensions des échantillons sont : 65 mm x 10 mm x 3 mm.

## 2.1. Stabilité thermique



**Figure 92: Dégradation thermique du SBR**

La dégradation thermique sous atmosphère inerte de l'élastomère seul est présentée à la **Figure 92**. Nous observons 3 points d'inflexion sur la courbe. Autour de 275°C, il y a une perte de masse de 5%, due aux pertes des huiles plastifiantes qui se produit à cette température relativement basse. Autour de 430°C, la perte de masse de 84% est due à la dégradation du caoutchouc naturel [168]. Sur la courbe DTA, nous observons un pic vers 380°C (~40% de masse) et un pic à 480°C (~30% de masse), la dégradation du caoutchouc naturel se fait donc en deux étapes. Enfin à 490°C, les 10% de perte de masse devraient correspondre aux charges inorganiques.



**Figure 93: Degréation thermique du SBR et du SBR chargé par des diatomées**

L'ajout de diatomées dans le SBR diminue légèrement la stabilité thermique de l'élastomère comme le montre la **Figure 93**. En considérant la température aux points d'inflexion, nous remarquons que 1% de diatomées provoque un décalage de  $-24^{\circ}\text{C}$  ; à 4%, le décalage est de  $-13^{\circ}\text{C}$  et de  $-14^{\circ}\text{C}$  à 10% de diatomées. Nous n'avons pas observé de tendance en dépendance du taux de charges mais l'effet catalytique des diatomées seules déstabilisant le polymère est confirmé ici.

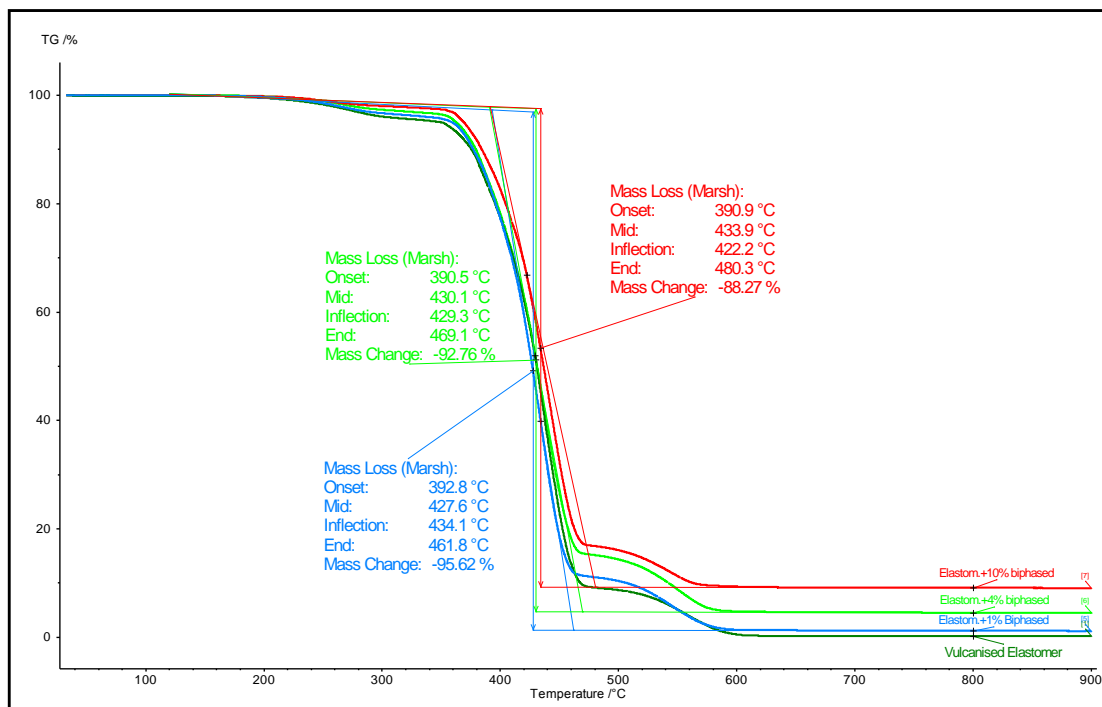


Figure 94: Dégradation thermique du SBR et du SBR mélangé à des charges biphasées

L'ajout de charges biphasées dans le SBR n'affecte pas la stabilité du composite (Figure 94). A 1% de charges, le décalage est de +2°C. Par contre à 4 et 10% la diminution est de -3°C et -10°C respectivement. Par rapport au SBR chargé de diatomées, les charges biphasées augmentent seulement légèrement la stabilité du matériau. L'effet stabilisant des CNTs n'a pas été suffisant pour compenser l'effet déstabilisant des diatomées dans l'élastomère.

## 2.2. Propriétés mécaniques

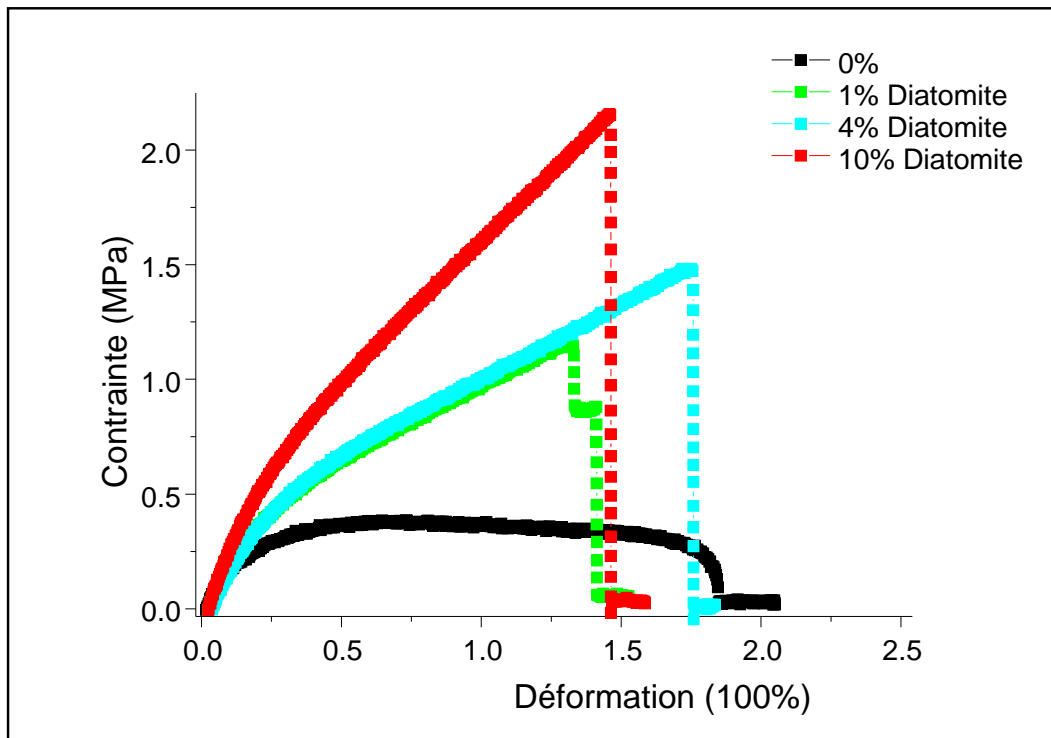


Figure 95: Courbe contrainte-déformation de SBR et SBR chargé à 1, 4 et 10% de diatomées

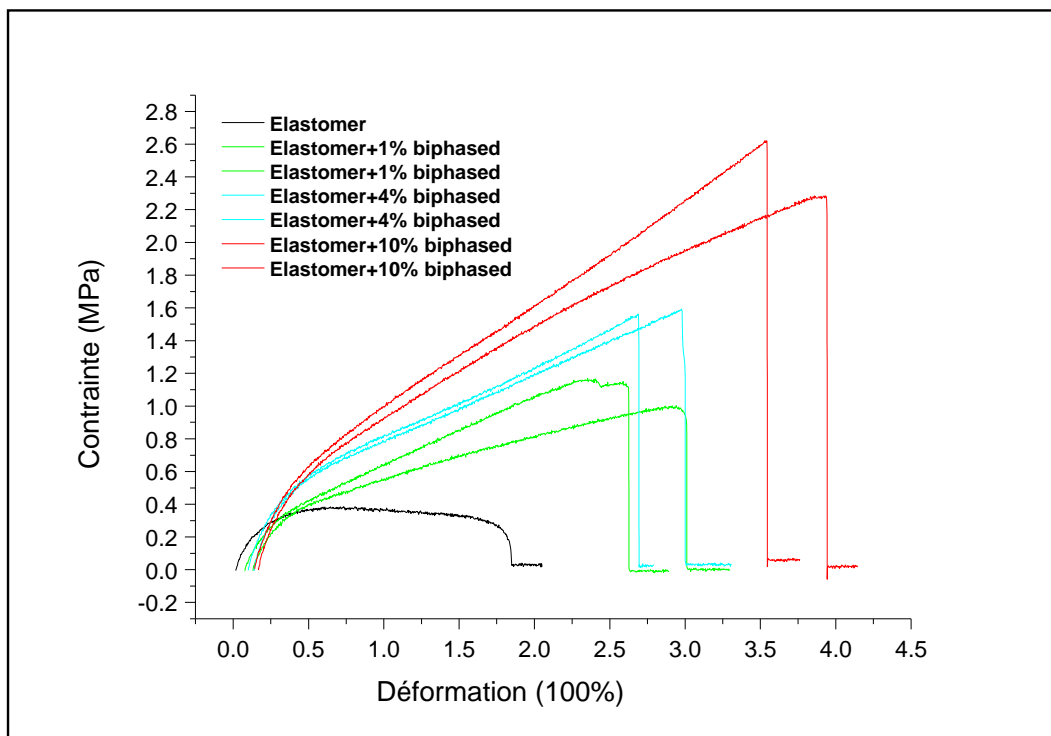


Figure 96: Courbe contrainte-déformation de SBR et SBR chargé à 1, 4 et 10% de biphasés

La Figure 95 et Figure 96 montrent les courbes de contrainte-déformation obtenues après des tests de traction sur du SBR seul et du SBR renforcé à 1, 4 et 10% massique de diatomées et 1, 4 et 10% de biphasés.

Nous avons extrait aussi à partir de ces courbes les valeurs du module de Young, de la résistance à la traction et de l'allongement que nous avons présenté aux **Figure 97** et **Figure 98**.

L'ajout (en quantité croissante) de diatomées augmente significativement le module de Young et la résistance à la traction du SBR mais diminue l'élongation par rapport au SBR. Les diatomées forment un bon interfaçage avec les molécules du SBR.

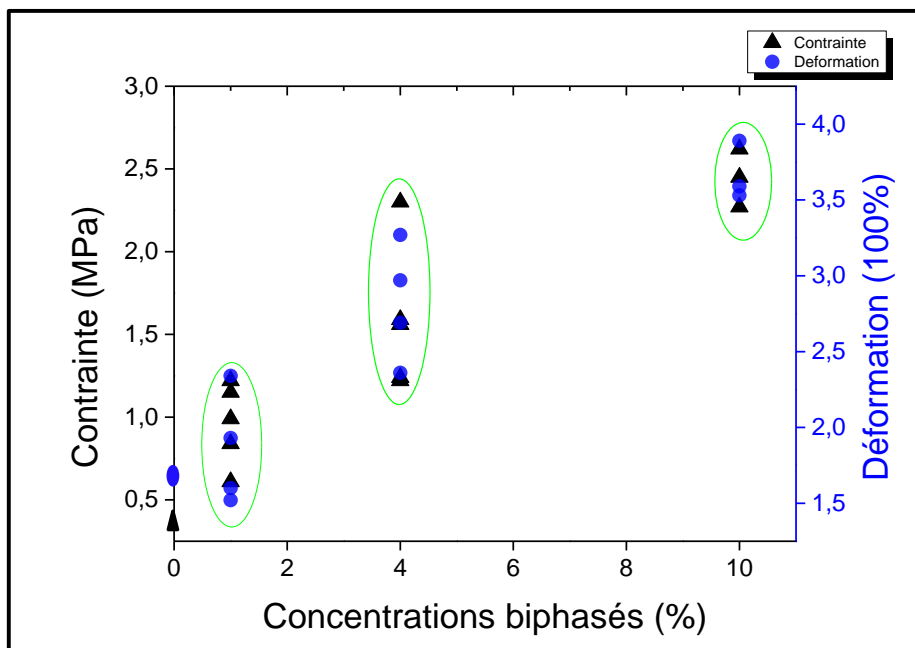


Figure 97: Résistance à la rupture et allongement pour différentes concentrations de biphasés

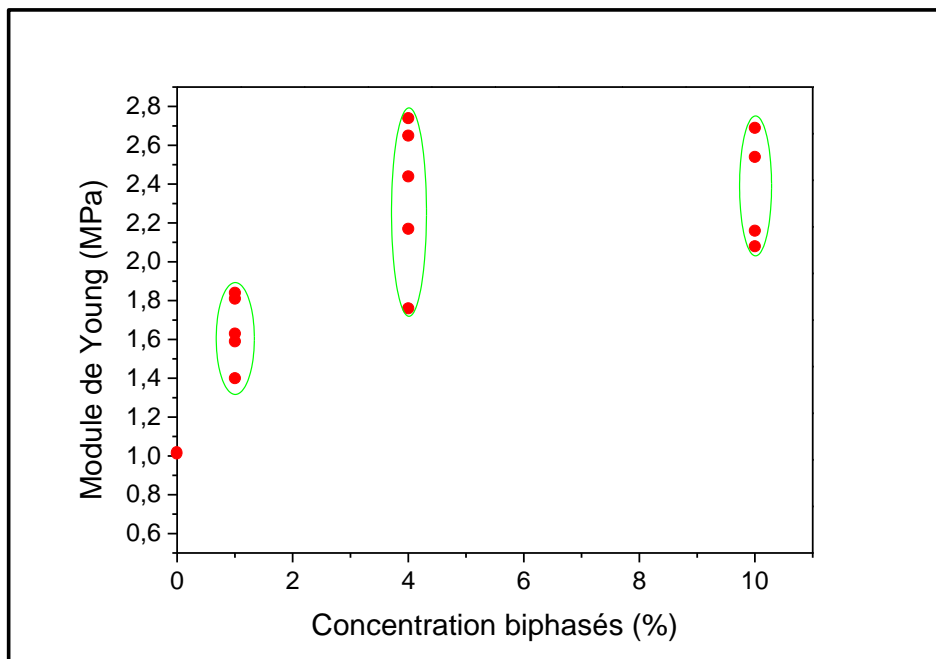


Figure 98: Module de Young pour différentes concentrations de biphasés

L'ajout de biphasés augmente énormément le module de Young (**Figure 96, Figure 98**), la résistance à la rupture (**Figure 97**) et même l'élongation du matériau. Dans tous les cas, il y a une certaine variabilité pour une concentration donnée liée à l'hétérogénéité des échantillons. A 1% de biphasés, nous avons observé un module de Young qui augmente entre 50 à 100%, une résistance qui augmente de 100 à 350% et une élongation qui augmente de 10 à 42%. A 4%, le module de Young connaît une augmentation entre 170 et 270%, la résistance, de 350 à 650% et l'élongation de 250 à 350%. A 10% de biphasés, nous obtenons une augmentation entre 200 et 270% pour le module de Young, entre 500 et 700% pour la résistance et entre 350 et 400% d'élongation.

L'apport des CNTs sur les performances mécaniques est donc remarquable, ils ont augmenté entre 6 et 11% la résistance à la traction par rapport au composite SBR-diatomées. Quant à l'élongation elle passe de 150 % pour 10% de diatomées à 400% à 10% de biphasés. Les CNTs améliorent nettement l'interfaçage entre les diatomées et la matrice.

Toutefois nous notons une forte dispersion dans les mesures liée à la fabrication des éprouvettes. Les dimensions des éprouvettes peuvent varier légèrement. Les performances mécaniques intéressantes du composite à base de SBR et de charges biphasées proviennent d'une assez bonne dispersion des charges dans la matrice (et/ou) d'une excellente affinité chimique entre les deux.

### 2.3. Propriétés électriques



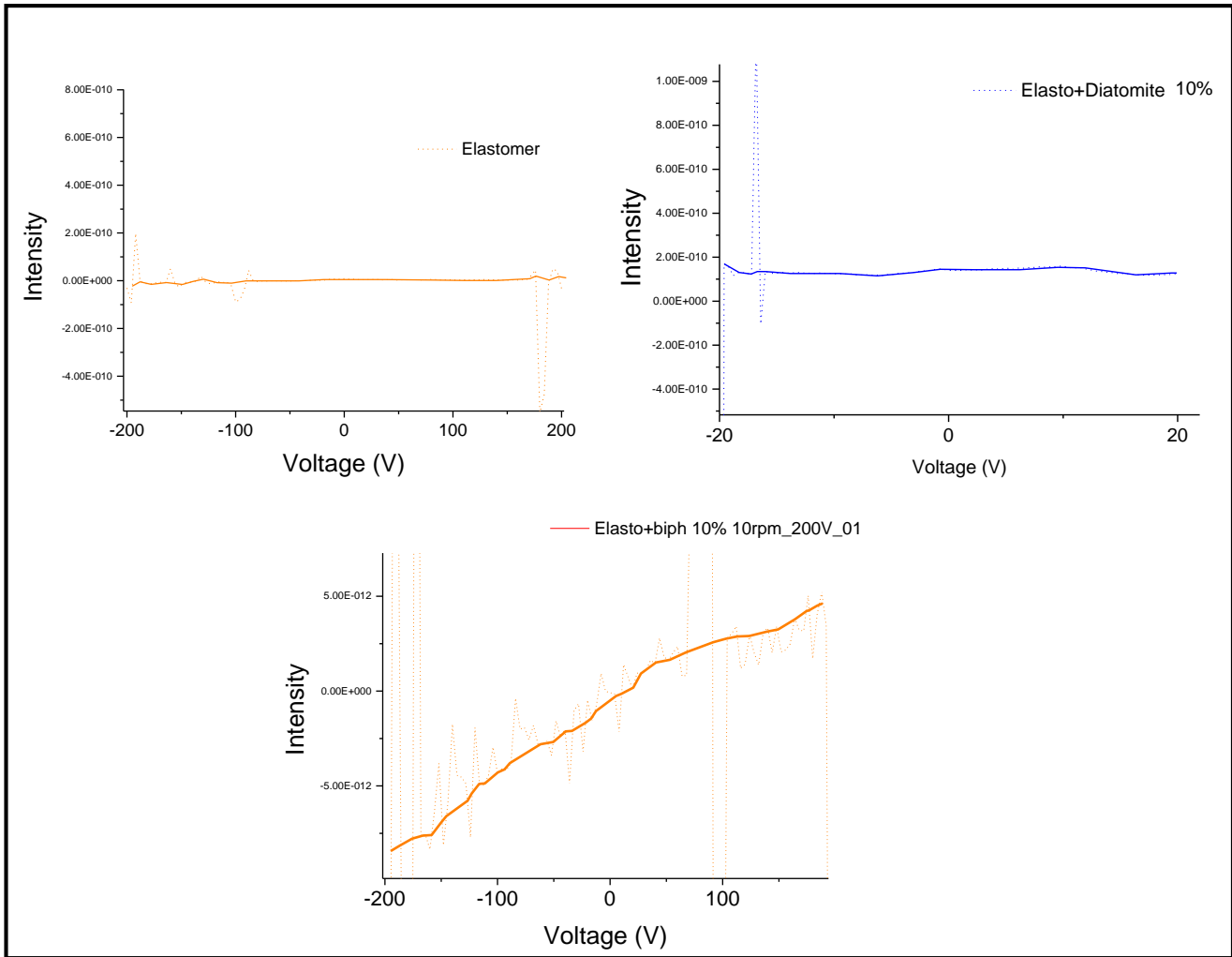


Figure 99: Mesures électriques sur SBR, SBR + 10% diatomées, SBR + 10% charges biphasées

Nous avons effectué des mesures électriques (Figure 99) sur trois échantillons : du SBR, du SBR chargé de 10% de diatomées et du SBR chargé de 10% de charges biphasées en appliquant une tension de 200V avec un dispositif de deux pointes. Seul le troisième est conducteur avec une conductivité de  $2.5 \cdot 10^{-14} \text{ S}$  à 10% de charges biphasées. Cette valeur de conductivité qui correspond à 0.6% massique de CNTs dans le composite est intéressante. Elle pourrait permettre d'atteindre des taux de percolation avec de faibles concentrations de CNTs en optimisant le procédé de croissance de CNTs. Nous jugeons que 0.6% de masse de CNTs dans le composite n'est pas suffisante pour induire une très bonne conductivité électrique. Mais si nous mesurons une conductivité électrique à 0.6% massique dans ces conditions, il serait fort probable d'atteindre un taux de percolation de moins de 3% massique de CNTs comme le souhaite l'industriel GoodYear. Ce procédé de croissance de CNTs peut être beaucoup mieux amélioré en augmentant la densité de CNTs autour des diatomées.

## Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre les propriétés mécaniques, électriques et la stabilité thermique de nanocomposites à base de PMMA-charges biphases et SBR-charges biphases. La présence d'oxygène à la surface des diatomées accélère la dégradation du composite, cet effet est compensé par la présence des CNTs à leur surface et les charges biphases augmentent finalement la stabilité thermique du nanocomposite final dans le cas du PMMA. Dans le cas du SBR l'effet catalytique des diatomées sur la dégradation accélérée du polymère n'est pas contrebalancé par l'ajout des CNTs dans la structure des charges. des CNTs. A 10 rpm de vitesse de rotation de l'extrudeuse, les charges biphases ne se sont pas parfaitement dispersées dans le PMMA. Ce paramètre de mélange, qui a été choisi pour éviter d'arracher les CNTs de la surface des diatomées, n'est pas encore optimal du fait des faibles performances viscoélastiques du PMMA comparées à celles du SBR. Avec ce dernier, nous avons observé une très grande augmentation du module de Young, de la résistance à la traction et de l'allongement à la rupture. Nous avons de plus mesuré une valeur de conductivité de  $2.5 \times 10^{-14}$  S même si la quantité de CNTs qui est à l'origine de cette dernière n'est que de 0.6% massique dans le nanocomposite. Ces intéressantes performances mécaniques et électriques ne peuvent provenir que d'une bien meilleure dispersion des charges dans la matrice SBR comparée à celle obtenue pour le PMMA . L'optimisation des paramètres de mélange doit être poursuivie.

S'il reste à optimiser certainement à la fois la charge biphase elle-même (densité surfacique et longueur des nanotubes de carbone, par exemple) et les paramètres du procédé d'extrusion, ces résultats très encourageant valident le concept de charges biphases améliorant simultanément les propriétés mécaniques et électriques des caoutchoucs chargés avec nos systèmes diatomées/CNTs.



*Conclusion*

*et perspectives*

## Conclusion et Perspectives

Les travaux conduits dans cette thèse ont permis de mettre au point la formation de nanoparticules de catalyseur à base de Nickel et de Cobalt sur des substrats complexes à de silice, les diatomées. La technique ALD est un atout majeur dans le succès de cette synthèse de catalyseurs décroissance ultérieure de nanotubes de carbone sur des poudres de silice naturelle mésoporeuse. Nous avons développé entièrement le procédé ALD en lit fluidisé nécessaire pour greffer les nanoparticules de catalyseur à la surface des diatomées. Une analyse statistique des morphologies et de la nature chimique des particules catalytiques, aussi bien que les propriétés et les structures des nanotubes synthétisés, a pu être menée pour les croissances sur substrats plans. Cette approche nous a permis de définir les paramètres essentiels lors de la croissance des nanotubes afin de favoriser l'obtention sur les diatomées des nanotubes multi-parois recherchés. L'obtention de charges bi-phasées nanotubes de carbone / diatomées étant validée, nous les avons incorporées dans des matrices polymères de référence afin d'étudier les propriétés mécaniques, thermiques et électriques des nanocomposites obtenus. Nous avons mis en évidence une amélioration significative des propriétés mécaniques et électriques des nanocomposites en utilisant les charges bi-phasées par rapport aux résultats obtenus avec les phases isolées de diatomées et nanotubes de carbone utilisées conjointement dans des concentrations massiques similaires. Nous proposons que cette amélioration résulte de l'attachement des nanotubes à la surface des diatomées, objets dont la forme tridimensionnelle complexe favorise sans doute la dispersion de ces nanotubes dans la matrice polymère.

Quelques perspectives (non exhaustives) que nous pouvons donner à ce travail sont

- L'utilisation de l'ALD sur des substrats complexes pour déposer des nanoparticules de métaux nobles, notamment des nanoparticules d'or ou d'argent permettant d'observer un effet Raman exalté de surface (SERS). Cette perspective est particulièrement intéressante pour la réalisation par dépôt ALD de surfaces nanostructurées reproductibles et bien contrôlées.
- L'optimisation de l'incorporation des charges biphasées dans les matrices polymères utilisées pour les pneumatiques, afin d'optimiser les propriétés mécaniques et

électriques du nanocomposite formé en comparaison des performances obtenues actuellement avec l'utilisation des charges classiques de silice et de noir de carbone.

- Les charges biphasées peuvent également rencontrer de nombreuses applications dans d'autres domaines que les pneumatiques tels que les polymères conducteurs pour application de revêtement antistatique par exemple. Pour généraliser leur usage, il serait également intéressant d'étudier et de comparer les propriétés de ces charges lorsque l'on utilise des nanotubes mono, bi et multi-parois. Ceci exigerait d'optimiser les paramètres des procédés de croissance des nanotubes mono ou bi-parois, et donc de sélectionner également les conditions de dépôt des particules catalytiques pour favoriser cette synthèse.





*Références*

*Bibliographique*

## Références bibliographiques

- [1] K. Song, Y. Zhang, J. Meng, E. Green, N. Tajaddod, H. Li, and M. Minus, "Structural Polymer-Based Carbon Nanotube Composite Fibers: Understanding the Processing–Structure–Performance Relationship," *Materials (Basel)*, vol. 6, no. 6, pp. 2543–2577, Jun. 2013.
- [2] B. D. Y. Bomal, P. Cochet, "une silice de nouvelle génération pour pneumatique," *L'actualité Chim.*, vol. 1, pp. 42–48, 1996.
- [3] S. Sathyanarayana and C. Hübner, *Structural Nanocomposites*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013.
- [4] W. M. H. Charles R. Herd, Gerard C. McDonald, "Morphology of Carbon-Black Aggregates: Fractal Versus Euclidean Geometry," *Rubber Chem. Technol.*, vol. 65, no. 1, pp. 107–129, 1992.
- [5] S. Araby, Q. Meng, L. Zhang, I. Zaman, P. Majewski, and J. Ma, "Elastomeric composites based on carbon nanomaterials.," *Nanotechnology*, vol. 26, no. 11, p. 112001, Mar. 2015.
- [6] K. B. K. Teo, M. Chhowalla, and W. I. Milne, "Catalytic Synthesis of Carbon Nanotubes and Nanofibers," 2003.
- [7] J. K. W. Sandler, J. E. Kirk, I. a. Kinloch, M. S. P. Shaffer, and a. H. Windle, "Ultra-low electrical percolation threshold in carbon-nanotube-epoxy composites," *Polymer (Guildf)*, vol. 44, no. 19, pp. 5893–5899, Sep. 2003.
- [8] Y. Lu, L. Liu, M. Tian, H. Geng, and L. Zhang, "Study on mechanical properties of elastomers reinforced by zinc dimethacrylate," *Eur. Polym. J.*, vol. 41, no. 3, pp. 589–598, Mar. 2005.
- [9] S. Barbara, "Micromechanical and structural properties of a pennate diatom investigated by atomic force microscopy," no. September 2000, pp. 518–532, 2001.
- [10] N. Rattanasom, T. Saowapark, and C. Deeprasertkul, "Reinforcement of natural rubber with silica/carbon black hybrid filler," *Polym. Test.*, vol. 26, no. 3, pp. 369–377, May 2007.
- [11] T. H. Hsieh, A. J. Kinloch, A. C. Taylor, and S. Sprenger, "The Effect of Silica Nanoparticles and Carbon Nanotubes on the Toughness of a Thermosetting Epoxy Polymer," 1991.
- [12] J. W. te. Brinke, S. C. Debnath, L. a. E. M. Reuvekamp, and J. W. M. Noordermeer, "Mechanistic aspects of the role of coupling agents in silica–rubber composites," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 63, no. 8, pp. 1165–1174, Jun. 2003.
- [13] J. Vogel, "No title," pp. 473–492, 1901.
- [14] E. T. Thostenson, Z. Ren, and T.-W. Chou, "Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 61, no. 13, pp. 1899–1912, Oct. 2001.

- [15] Y. Y. Huang and E. M. Terentjev, "Dispersion of Carbon Nanotubes: Mixing, Sonication, Stabilization, and Composite Properties," *Polymers (Basel)*, vol. 4, no. 4, pp. 275–295, Jan. 2012.
- [16] K. D. Ausman, R. Piner, O. Lourie, and R. S. Ruoff, "Organic Solvent Dispersions of Single-Walled Carbon Nanotubes : Toward Solutions of Pristine Nanotubes," vol. 4899, pp. 4–8.
- [17] R. Haggemueller, F. Du, J. E. Fischer, and K. I. Winey, "Interfacial in situ polymerization of single wall carbon nanotube/nylon 6,6 nanocomposites," *Polymer (Guildf)*, vol. 47, no. 7, pp. 2381–2388, Mar. 2006.
- [18] O. Breuer and U. Sundararaj, "Big returns from small fibers: A review of polymer/carbon nanotube composites," *Polym. Compos.*, vol. 25, no. 6, pp. 630–645, Dec. 2004.
- [19] R. Andrews, D. Jacques, M. Minot, and T. Rantell, "Fabrication of Carbon Multiwall Nanotube/Polymer Composites by Shear Mixing," *Macromol. Mater. Eng.*, vol. 287, no. 6, p. 395, Jun. 2002.
- [20] Y.-L. Z. and J. F. Stoddart, "Noncovalent Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes," *Acc. Chem. Res.*, vol. 42, no. 8, pp. 1161–1171, 2009.
- [21] H. Kitano, K. Tachimoto, and Y. Anraku, "Functionalization of single-walled carbon nanotube by the covalent modification with polymer chains.," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 306, no. 1, pp. 28–33, Mar. 2007.
- [22] N. G. Sahoo, S. Rana, J. W. Cho, L. Li, and S. H. Chan, "Polymer nanocomposites based on functionalized carbon nanotubes," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 35, no. 7, pp. 837–867, Jul. 2010.
- [23] H. Park, J. Zhao, and J. P. Lu, "Effects of sidewall functionalization on conducting properties of single wall carbon nanotubes.," *Nano Lett.*, vol. 6, no. 5, pp. 916–9, May 2006.
- [24] J.-H. Du, "The present status and key problems of carbon nanotube based polymer composites," *eXPRESS Polym. Lett.*, vol. 1, no. 5, pp. 253–273, May 2007.
- [25] E. T. Thostenson and T. Chou, "Aligned multi-walled carbon nanotube-reinforced composites : processing and mechanical characterization," vol. 77.
- [26] X. Sun, H. Sun, H. Li, and H. Peng, "Developing polymer composite materials: carbon nanotubes or graphene?," *Adv. Mater.*, vol. 25, no. 37, pp. 5153–76, Oct. 2013.
- [27] D. Blond, V. Barron, M. Ruether, K. P. Ryan, V. Nicolosi, W. J. Blau, and J. N. Coleman, "Enhancement of Modulus, Strength, and Toughness in Poly(methyl methacrylate)-Based Composites by the Incorporation of Poly(methyl methacrylate)-Functionalized Nanotubes," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 16, no. 12, pp. 1608–1614, Aug. 2006.
- [28] L. Bokobza, "Multiwall carbon nanotube-filled natural rubber: Electrical and mechanical properties," *Express Polym. Lett.*, vol. 6, no. 3, pp. 213–223, Jan. 2012.
- [29] Z. Ounaies, "Electrical properties of single wall carbon nanotube reinforced polyimide composites," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 63, no. 11, pp. 1637–1646, Aug. 2003.

- [30] A. Materialia, "QUT Digital Repository ;," vol. 56, no. 2008.
- [31] E. T. Thostenson and T.-W. Chou, "Processing-structure-multi-functional property relationship in carbon nanotube/epoxy composites," *Carbon N. Y.*, vol. 44, no. 14, pp. 3022–3029, Nov. 2006.
- [32] S. Wang, R. Liang, B. Wang, and C. Zhang, "Dispersion and thermal conductivity of carbon nanotube composites," *Carbon N. Y.*, vol. 47, no. 1, pp. 53–57, Jan. 2009.
- [33] B. F. Jogi, M. Sawant, M. Kulkarni, and P. K. Brahmkar, "Dispersion and Performance Properties of Carbon Nanotubes ( CNTs ) Based Polymer Composites : A Review," vol. 2012, no. December 2012, pp. 69–78.
- [34] R. Gulotty, M. Castellino, P. Jagdale, A. Tagliaferro, and A. a Balandin, "Effects of functionalization on thermal properties of single-wall and multi-wall carbon nanotube-polymer nanocomposites.," *ACS Nano*, vol. 7, no. 6, pp. 5114–21, Jun. 2013.
- [35] R. Pan, Z. Xu, Z. Zhu, and Z. Wang, "Thermal conductivity of functionalized single-wall carbon nanotubes," *Nanotechnology*, vol. 18, no. 28, p. 285704, Jul. 2007.
- [36] D. Werner, "The biology of Diatoms," *Bot. Monogr.*, vol. 13, p. 505, 1977.
- [37] C. Thaulow, "Nanomechanical Testing of Diatoms," 2013.
- [38] A. Dresselhaus, Mildred S., Dresselhaus, Gene, *Carbon Nanotubes Synthesis, Structure, Properties, and Applications*. 2001.
- [39] P. J. F. Harris, *Carbon Nanotubes and Related Structures New Materials for the Twenty-first Century*. .
- [40] B. I. Yakobson and and P. Avouris, *Mechanical Properties of Carbon Nanotubes*. .
- [41] A. Krishnan, "Young's modulus of single-walled nanotubes," *Phys. Rev. B*, vol. 58, no. 20, pp. 0163–1829, 1998.
- [42] T. W. E. & J. M. G. M. M. J. Treacy\*, "Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes," *Nature*, vol. 381, pp. 678 – 680, 1996.
- [43] B. Notions, "Mechanical Properties of Individual Nanotubes," vol. 493, pp. 439–493, 2006.
- [44] E. Artacho, D. Sa, A. Rubio, and P. Ordejo, "Ab initio structural , elastic , and vibrational properties of carbon nanotubes," no. May, pp. 678–688, 1999.
- [45] C. T. W. & T. N. Todorov, "Carbon nanotubes as long ballistic conductors," *Nature*, vol. 393, pp. 240–242, 1998.
- [46] M. S. D. R Saito, G Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. 1998.
- [47] T. W. E. & P. M. Ajayan, "Large-scale synthesis of carbon nanotubes," *Nature*, vol. 358, pp. 220 – 222, 1992.

- [48] a. Naeemi, R. Sarvari, and J. D. Meindl, "Performance comparison between carbon nanotube and copper interconnects for GSI," *IEDM Tech. Dig. IEEE Int. Electron Devices Meet. 2004.*, pp. 699–702, 2004.
- [49] and A. Z. J. Hone, M. Whitney, C. Piskoti, "Thermal conductivity of single-walled carbon nanotubes," *Phys. Rev. B*, vol. 59, no. 4, p. 2514, 1999.
- [50] S. Berber, Y.-K. Kwon, and D. Tománek, "Unusually High Thermal Conductivity of Carbon Nanotubes," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 84, no. 20, pp. 4613–4616, May 2000.
- [51] Z. Shi, Y. Lian, X. Zhou, Z. Gu, Y. Zhang, S. Iijima, L. Zhou, K. T. Yue, and S. Zhang, "Mass-production of single-wall carbon nanotubes by arc discharge method," *Carbon N. Y.*, vol. 37, no. 9, pp. 1449–1453, Jan. 1999.
- [52] C. Journet and P. Bernier, "Production of carbon nanotubes," *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 67, no. 1, pp. 1–9, Jul. 1998.
- [53] S. Farhat, M. Lamy de La Chapelle, A. Loiseau, C. D. Scott, S. Lefrant, C. Journet, and P. Bernier, "Diameter control of single-walled carbon nanotubes using argon–helium mixture gases," *J. Chem. Phys.*, vol. 115, no. 14, p. 6752, 2001.
- [54] a. a. Stramel, M. C. Gupta, H. R. Lee, J. Yu, and W. C. Edwards, "Pulsed laser deposition of carbon nanotube and polystyrene–carbon nanotube composite thin films," *Opt. Lasers Eng.*, vol. 48, no. 12, pp. 1291–1295, Dec. 2010.
- [55] S. Tamir and Y. Drezner, "New aspects on pulsed laser deposition of aligned carbon nanotubes," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 252, no. 13, pp. 4819–4823, Apr. 2006.
- [56] M. Perezcabero, "Characterization of carbon nanotubes and carbon nanofibers prepared by catalytic decomposition of acetylene in a fluidized bed reactor," *J. Catal.*, vol. 215, no. 2, pp. 305–316, Apr. 2003.
- [57] R. Brukh and S. Mitra, "Mechanism of carbon nanotube growth by CVD," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 424, no. 1–3, pp. 126–132, Jun. 2006.
- [58] N. Zhao, C. He, Z. Jiang, J. Li, and Y. Li, "Fabrication and growth mechanism of carbon nanotubes by catalytic chemical vapor deposition," *Mater. Lett.*, vol. 60, no. 2, pp. 159–163, Jan. 2006.
- [59] M. R. Maschmann, P. B. Amama, A. Goyal, Z. Iqbal, R. Gat, and T. S. Fisher, "Parametric study of synthesis conditions in plasma-enhanced CVD of high-quality single-walled carbon nanotubes," *Carbon N. Y.*, vol. 44, no. 1, pp. 10–18, Jan. 2006.
- [60] C. T. Wirth, S. Hofmann, and J. Robertson, "State of the catalyst during carbon nanotube growth," *Diam. Relat. Mater.*, vol. 18, no. 5–8, pp. 940–945, 2009.
- [61] A. P. J. Robertson\*, S. Hofmann, M. Cantoro and and C. M. C. Ducati, G. Zhong, R. Sharma, "Controlling the Catalyst During Carbon Nanotube Growth," *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 8, pp. 1–7, 2008.

- [62] R. T. K. Baker, "Catalytic growth of carbon filaments," *Carbon N. Y.*, vol. 27, no. 3, pp. 315–323, 1989.
- [63] Y. T. Lee and J. Park, "Temperature-Dependent Growth of Vertically Aligned Carbon Nanotubes in the Range 800 - 1100 ° C," no. 100, pp. 7614–7618, 2002.
- [64] L. Zhu, J. Xu, F. Xiao, H. Jiang, D. W. Hess, and C. P. Wong, "The growth of carbon nanotube stacks in the kinetics-controlled regime," *Carbon N. Y.*, vol. 45, no. 2, pp. 344–348, 2007.
- [65] S. Hofmann, C. Ducati, J. Robertson, and B. Kleinsorge, "Low-temperature growth of carbon nanotubes by plasma-enhanced chemical vapor deposition," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 83, no. 1, pp. 135–137, 2003.
- [66] K. Liu, K. Jiang, C. Feng, Z. Chen, and S. Fan, "A growth mark method for studying growth mechanism of carbon nanotube arrays," *Carbon N. Y.*, vol. 43, no. 14, pp. 2850–2856, 2005.
- [67] S. Hofmann, G. Csányi, a. C. Ferrari, M. C. Payne, and J. Robertson, "Surface diffusion: The low activation energy path for nanotube growth," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 95, no. 3, pp. 1–4, 2005.
- [68] G.-D. Lee, S. Han, J. Yu, and J. Ihm, "Catalytic decomposition of acetylene on Fe(001): A first-principles study," *Phys. Rev. B*, vol. 66, no. 8, pp. 2–5, 2002.
- [69] J. Kong and A. M. Cassell, "Chemical vapor deposition of methane for single-walled carbon nanotubes," *Chem. Phys. Lett.*, no. August, pp. 567–574, 1998.
- [70] M. Mayne, N. Grobert, M. Terrones, R. Kamalakaran, M. Rühle, H. W. Kroto, and D. R. M. Walton, "Pyrolytic production of aligned carbon nanotubes from homogeneously dispersed benzene-based aerosols," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 338, no. 2–3, pp. 101–107, 2001.
- [71] S. Maruyama, R. Kojima, Y. Miyauchi, S. Chiashi, and M. Kohno, "Low-temperature synthesis of high-purity single-walled carbon nanotubes from alcohol," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 360, no. 3–4, pp. 229–234, 2002.
- [72] H. Feng, J. Ma, and Z. Hu, "Six-membered-ring-based radical mechanism for catalytic growth of carbon nanotubes with benzene precursor," *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, no. 37, pp. 16495–16502, 2009.
- [73] H. Partridge and C. W. Bauschlicher, "The Dissociation Energies of CH<sub>4</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> Revisited," vol. 10589, no. 1995, 1995.
- [74] W. An, X. C. Zeng, and C. H. Turner, "First-principles study of methane dehydrogenation on a bimetallic Cu/Ni(111) surface," *J. Chem. Phys.*, vol. 131, no. 17, 2009.
- [75] C. Ducati, I. Alexandrou, M. Chhowalla, J. Robertson, and G. a J. Amaratunga, "The role of the catalytic particle in the growth of carbon nanotubes by plasma enhanced chemical vapor deposition," *J. Appl. Phys.*, vol. 95, no. 11 I, pp. 6387–6391, 2004.
- [76] M. Hoch, "Psase stability of carbon in," vol. 12, no. 1, pp. 83–88, 1988.

- [77] M. Diarra, a. Zappelli, H. Amara, F. Ducastelle, and C. Bichara, "Importance of carbon solubility and wetting properties of nickel nanoparticles for single wall nanotube growth," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 109, no. 18, 2012.
- [78] R. Sharma, "Nucleation of Graphene and Its Conversion to Single-Walled Carbon Nanotubes," 2014.
- [79] S. Esconjauregui, C. M. Whelan, and K. Maex, "The reasons why metals catalyze the nucleation and growth of carbon nanotubes and other carbon nanomorphologies," *Carbon N. Y.*, vol. 47, no. 3, pp. 659–669, Mar. 2009.
- [80] J. H. Moon, S. H. Lim, K. C. Park, and J. Jang, "Low temperature growth of carbon nanotubes for triode-type field-emitter array by chemical vapor deposition," *J. Korean Phys. Soc.*, vol. 45, no. 5, pp. 1165–1168, 2004.
- [81] K. C. Park, H. S. Yoon, J. H. Ryu, S. H. Lim, J. H. Moon, and J. Jang, "Electron emission from a carbon nanotube grown in a hole by using a triode plasma-enhanced chemical vapor deposition," *J. Korean Phys. Soc.*, vol. 48, no. 6, pp. 1365–1368, 2006.
- [82] T. Daniš, M. Kadlečiková, a. Vojačková, J. Breza, M. Michalka, D. Búč, R. Redhammer, and M. Vojs, "The influence of Ni catalyst on the growth of carbon nanotubes on Si substrates," *Vacuum*, vol. 81, no. 1, pp. 22–24, 2006.
- [83] Q. Zhang, M.-Q. Zhao, J.-Q. Huang, Y. Liu, Y. Wang, W.-Z. Qian, and F. Wei, "Vertically aligned carbon nanotube arrays grown on a lamellar catalyst by fluidized bed catalytic chemical vapor deposition," *Carbon N. Y.*, vol. 47, no. 11, pp. 2600–2610, 2009.
- [84] Q. Fu and T. Wagner, "Interaction of nanostructured metal overlayers with oxide surfaces," *Surf. Sci. Rep.*, vol. 62, no. 11, pp. 431–498, 2007.
- [85] A. Ural, Y. Li, and H. Dai, "Electric-field-aligned growth of single-walled carbon nanotubes on surfaces," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 81, no. 18, pp. 3464–3466, 2002.
- [86] S. Esconjauregui, B. C. Bayer, M. Fouquet, C. T. Wirth, F. Yan, R. Xie, C. Ducati, C. Baehtz, C. Castellarin-Cudia, S. Bhardwaj, C. Cepek, S. Hofmann, and J. Robertson, "Use of plasma treatment to grow carbon nanotube forests on TiN substrate," *J. Appl. Phys.*, vol. 109, no. 11, 2011.
- [87] V. Engels, J. Geng, G. M. Jones, J. A. Elliott, a. E.H. Wheatley, and S. R. Boss, "Cobalt Catalyzed Carbon Nanotube Growth on Graphitic Paper Supports," *Curr. Nanosci.*, vol. 7, no. 3, pp. 315–322, Jun. 2011.
- [88] R. A. Feng Ding, †, ^, # Peter Larsson, ‡, # J. Andreas Larsson, § and † and Kim Bolton † Haiming Duan, † Arne Rose ´n, \*, "The Importance of Strong Carbon-Metal Adhesion for Catalytic Nucleation of Single-Walled Carbon Nanotubes," *Nano Lett.*, vol. 8, no. 2, pp. 463–468, 2008.
- [89] T. Tsoufis, P. Xidas, L. Jankovic, D. Gournis, A. Saranti, T. Bakas, and M. a. Karakassides, "Catalytic production of carbon nanotubes over Fe–Ni bimetallic catalysts supported on MgO," *Diam. Relat. Mater.*, vol. 16, no. 1, pp. 155–160, Jan. 2007.



- [90] X. Sun, R. Li, B. Stansfield, J.-P. Dodelet, G. Ménard, and S. Désilets, "Controlled synthesis of pointed carbon nanotubes," *Carbon N. Y.*, vol. 45, no. 4, pp. 732–737, Apr. 2007.
- [91] S. Hofmann, R. Blume, C. T. Wirth, M. Cantoro, R. Sharma, C. Ducati, M. Ha, S. Zafeiratos, P. Schnoerch, A. Oestereich, D. Teschner, M. Albrecht, A. Knop-gericke, and R. Schlo, "State of Transition Metal Catalysts During Carbon Nanotube Growth and John Robertson," pp. 1648–1656, 2009.
- [92] A. Bachmatiuk, F. Bo, M. Grobosch, F. Scha, U. Wolff, A. Scott, M. Zaka, J. H. Warner, M. Knupfer, B. Bu, and M. H. Ru, "Investigating the Graphitization Mechanism of SiO<sub>2</sub> Nanoparticles in Chemical Vapor Deposition," no. 1.
- [93] F. Gao, L. Zhang, and S. Huang, "Zinc oxide catalyzed growth of single-walled carbon nanotubes," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 256, no. 8, pp. 2323–2326, Feb. 2010.
- [94] B. Liu, W. Ren, L. Gao, S. Li, S. Pei, C. Liu, and C. Jiang, "Metal-Catalyst-Free Growth of Single-Walled Carbon Nanotubes," no. ii, pp. 2082–2083, 2009.
- [95] Q. Fu, S. Huang, and J. Liu, "Chemical Vapor Depositions of Single-Walled Carbon Nanotubes Catalyzed by Uniform Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanoclusters Synthesized Using Diblock Copolymer Micelles," pp. 6124–6129, 2004.
- [96] A. J. Hart, A. H. Slocum, and L. Royer, "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 N. Y.*, vol. 44, no. 2, pp. 348–359, Feb. 2006.
- [97] R. L. Vander Wal, G. M. Berger, and T. M. Ticich, "FLAME SYNTHESIS OF CARBON NANOTUBES USING CATALYST PARTICLES PREPARED BY LASER ABLATION," vol. 49, pp. 879–880, 2004.
- [98] S. Choi, Y. Kang, and K. Cho, "Controlling the Diameters and Field Emission Properties of Vertically Aligned Carbon Nanotubes Synthesized by Thermal Chemical Vapor Deposition," no. December 2001, pp. 193–196.
- [99] S. Dörfler, I. Felhösi, I. Kék, T. Marek, H. Althues, S. Kaskel, and L. Nyikos, "Tailoring structural and electrochemical properties of vertical aligned carbon nanotubes on metal foil using scalable wet-chemical catalyst deposition," *J. Power Sources*, vol. 208, no. 2012, pp. 426–433, Jun. 2012.
- [100] V. M. Irurzun, Y. Tan, and D. E. Resasco, "Sol - Gel Synthesis and Characterization of Co - Mo / Silica Catalysts for Single-Walled Carbon Nanotube Production," no. 16, pp. 2238–2246, 2009.
- [101] Y. Ning, X. Zhang, Y. Wang, Y. Sun, L. Shen, X. Yang, and G. Van Tendeloo, "Bulk production of multi-wall carbon nanotube bundles on sol-gel prepared catalyst," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 366, no. 5–6, pp. 555–560, Dec. 2002.
- [102] Z. Kaidanovych, Y. Kalishyn, and P. Strizhak, "Deposition of Monodisperse Platinum Nanoparticles of Controlled Size on Different Supports," vol. 2013, no. February 2013, pp. 32–38.

- [103] A. Magrez, J. W. Seo, R. Smajda, M. Mionić, and L. Forró, "Catalytic CVD Synthesis of Carbon Nanotubes: Towards High Yield and Low Temperature Growth," *Materials (Basel)*, vol. 3, no. 11, pp. 4871–4891, Nov. 2010.
- [104] C. L. Cheung, J. H. Hafner, T. W. Odom, K. Kim, and C. M. Lieber, "Growth and fabrication with single-walled carbon nanotube probe microscopy tips," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 76, no. 21, p. 3136, 2000.
- [105] J. Geng, H. Li, V. B. Golovko, D. S. Shephard, D. A. Jefferson, B. F. G. Johnson, S. Hofmann, B. Kleinsorge, J. Robertson, and C. Ducati, "Nickel Formate Route to the Growth of Carbon Nanotubes," no. 100, pp. 18446–18450, 2004.
- [106] Y. Chen and J. Yu, "Patterned growth of carbon nanotubes on Si substrates without predeposition of metal catalysts," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 87, no. 3, p. 033103, 2005.
- [107] M. He, A. I. Chernov, E. D. Obraztsova, J. Sainio, E. Rikkinen, H. Jiang, Z. Zhu, A. Kaskela, A. G. Nasibulin, E. I. Kauppinen, M. Niemelä, and O. Krause, "Low temperature growth of SWNTs on a nickel catalyst by thermal chemical vapor deposition," *Nano Res.*, vol. 4, no. 4, pp. 334–342, Dec. 2010.
- [108] M. Xu, H. Tiznado, B. Kang, M. Bouman, I. Lee, and F. Zaera, "Mechanistic Details of Atomic Layer Deposition (ALD) Processes," no. September 2007, pp. 1063–1068.
- [109] H.-B.-R. Lee, W.-H. Kim, Y. Park, and H. Kim, "Cobalt and nickel atomic layer depositions for contact applications," *2009 IEEE Int. Interconnect Technol. Conf.*, pp. 157–158, Jun. 2009.
- [110] F. Munnik, M. Ritala, and M. Leskela, "Atomic Layer Deposition of Platinum Oxide and Metallic Platinum Thin Films from Pt (acac)<sub>2</sub> and Ozone," no. 9, pp. 6840–6846, 2008.
- [111] J. Y. Kim and S. M. George, "Tin Monosulfide Thin Films Grown by Atomic Layer Deposition Using Tin 2,4-Pentanedionate and Hydrogen Sulfide," *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, no. 41, pp. 17597–17603, Oct. 2010.
- [112] R. A. F. Ke Xu,<sup>†</sup> Ramdurai Ranjith,<sup>‡</sup> Apurba Laha,<sup>‡</sup> Harish Parala,<sup>†</sup> Andrian P. Milanov, D. R. Eberhard Bugiel,<sup>‡</sup> Jürgen Feydt,<sup>§</sup> Stefan Irsen,<sup>§</sup> Teodor Toader,<sup>||</sup> Claudia Bock, and || and Anjana Devi\* Hans-Jörg Osten,<sup>‡</sup> Ulrich Kunze, "Atomic Layer Deposition of Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: A Study of the ALD Characteristics and Structural and Electrical Properties," *Chem. Mater.*, vol. 24, p. 651–658, 2012.
- [113] P. a. Premkumar, N. Bahlawane, and K. Kohse-Höinghaus, "CVD of Metals Using Alcohols and Metal Acetylacetonates, Part I: Optimization of Process Parameters and Electrical Characterization of Synthesized Films," *Chem. Vap. Depos.*, vol. 13, no. 5, pp. 219–226, May 2007.
- [114] Ł. Wachnicki, B. S. Witkowski, S. Gierałtowska, and K. Kopalko, "Optical and Structural Characterization of Zinc Oxide Nanostructures Obtained by Atomic Layer Deposition Method," vol. 120, no. 2011, pp. 905–907.
- [115] X. Du, Y. Du, and S. M. George, "In situ examination of tin oxide atomic layer deposition using quartz crystal microbalance and Fourier transform infrared techniques," *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 23, no. 4, p. 581, 2005.

- [116] G. Triani, J. a. Campbell, P. J. Evans, J. Davis, B. a. Latella, and R. P. Burford, "Low temperature atomic layer deposition of titania thin films," *Thin Solid Films*, vol. 518, no. 12, pp. 3182–3189, Apr. 2010.
- [117] A. R. Ivanova, G. Nuesca, X. Chen, C. Goldberg, A. E. Kaloyeros, B. Arkles, and J. J. Sullivan, "The Effects of Processing Parameters in the Chemical Vapor Deposition of Cobalt from Cobalt Tricarbonyl Nitrosyl," vol. 146, no. 6, pp. 2139–2145.
- [118] and F. Z. Huaxing Sun, Xiangdong Qin, "Activation of Metal–Organic Precursors by Electron Bombardment in the Gas Phase for Enhanced Deposition of Solid Films," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 3, p. 2523–2527, 2012.
- [119] T. Maruyama and T. Tago, "Nickel thin films prepared by chemical vapour deposition from nickel acetylacetonate," *J. Mater. Sci.*, vol. 28, no. 19, pp. 5345–5348, 1993.
- [120] B. S. Lim, A. Rahtu, and R. G. Gordon, "Atomic layer deposition of transition metals," *Nat. Mater.*, vol. 2, no. 11, pp. 749–54, Nov. 2003.
- [121] A. Ludviksson, M. Nooney, R. Bruno, A. Bailey, T. T. Kodas, and M. J. Hampden-Smith, "Low-Temperature Thermal CVD of Ti–Al Metal Films Using a Strong Reducing Agent," *Chem. Vap. Depos.*, vol. 04, no. 04, pp. 129–132, Jul. 1998.
- [122] J.-M. Kim, H.-B.-R. Lee, C. Lansalot, C. Dussarrat, J. Gatineau, and H. Kim, "Plasma-Enhanced Atomic Layer Deposition of Cobalt Using Cyclopentadienyl Isopropyl Acetamidinato–Cobalt as a Precursor," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 49, no. 5, p. 05FA10, May 2010.
- [123] P. a. Premkumar, N. Bahlawane, G. Reiss, and K. Kohse-Höinghaus, "CVD of Metals Using Alcohols and Metal Acetylacetonates, Part II: Role of Solvent and Characterization of Metal Films Made by Pulsed Spray Evaporation CVD," *Chem. Vap. Depos.*, vol. 13, no. 5, pp. 227–231, May 2007.
- [124] B. . Min, a. . Santra, and D. . Goodman, "Understanding silica-supported metal catalysts: Pd/silica as a case study," *Catal. Today*, vol. 85, no. 2–4, pp. 113–124, Oct. 2003.
- [125] O. . C. A. W. . H. JOANV ONH OENER, "THERMAL DECOMPOSITION OF METAL ACETYLACETONATES MASS SPECTROMETER STUDIES," *J. Phys. Chem.*, vol. 62, no. 9, pp. 1098–1101, 1958.
- [126] R. E. Dunbar and M. R. Arnold, "Catalytic Dehydrogenation of Primary and Secondary Alcohols With Copper-Chromium Oxide," *J. Org. Chem.*, vol. 10, no. 6, pp. 501–504, Nov. 1945.
- [127] Y. Tu and Y. Chen, "Effects of Alkali Metal Oxide Additives on Cu / SiO<sub>2</sub> Catalyst in the Dehydrogenation of Ethanol," pp. 5889–5893, 2001.
- [128] J. Ri, C. K. D. Hanamant, and I. C. Joshp, "Acetaldehyde by Dehydrogenation of Ethyl Alcohol," pp. 1804–1811, 1804.
- [129] T. Suntola, "Surface chemistry of materials deposition at atomic layer level," *Appl. Surf. Sci.*, 1996.

- [130] R. L. Puurunen, T. A. Zeelie, and A. O. I. Krause, "Cobalt ( III ) acetylacetonate chemisorbed on aluminum-nitride- modi<sup>®</sup> ed silica : characteristics and hydroformylation activity," vol. 2002, no. October, pp. 27–32, 2002.
- [131] D. Geldart, "Types of Gas Fhidization," *Powder Technol.*, vol. 7, no. 1973, pp. 285–292.
- [132] H. M. Heise, R. Kuckuk, a. K. Ojha, A. Srivastava, V. Srivastava, and B. P. Asthana, "Characterisation of carbonaceous materials using Raman spectroscopy: a comparison of carbon nanotube filters, single- and multi-walled nanotubes, graphitised porous carbon and graphite," *J. raman Spectrosc.*, vol. 40, no. 3, pp. 344–353, Mar. 2009.
- [133] R. Saito, M. Hofmann, G. Dresselhaus, and A. Jorio, "Advances in Physics Raman spectroscopy of graphene and carbon nanotubes," no. July, pp. 37–41, 2011.
- [134] O. N. Mittov, N. I. Ponomareva, I. Y. Mittova, and M. N. Bezryadin, "Formation of Nickel Silicide Films from Nickel Acetylacetonate and Organosilicon Compounds," 2001.
- [135] P. A. Premkumar, A. Turchanin, and N. Bahlawane, "Effect of Solvent on the Growth of Co and Co 2 C Using Pulsed-Spray Evaporation Chemical Vapor Deposition," *Chem. Mater.*, vol. 19, no. 25, pp. 6206–6211, Dec. 2007.
- [136] G. Busca, U. Costantino, T. Montanari, G. Ramis, C. Resini, and M. Sisani, "Nickel versus cobalt catalysts for hydrogen production by ethanol steam reforming: Ni–Co–Zn–Al catalysts from hydrotalcite-like precursors," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 11, pp. 5356–5366, Jun. 2010.
- [137] S. Su, M. Prairie, and a Renken, "Reaction mechanism of methanol dehydrogenation on a sodium carbonate catalyst," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 91, no. 2, pp. 131–142, Nov. 1992.
- [138] A. P. Grosvenor, M. C. Biesinger, R. S. C. Smart, and N. S. McIntyre, "New interpretations of XPS spectra of nickel metal and oxides," *Surf. Sci.*, vol. 600, no. 9, pp. 1771–1779, May 2006.
- [139] "X-ray photoelectron spectroscopic studies of nickel-oxygen surfaces using oxygen and argon ion-bombardment," *Surf. Sci.*, vol. 43, no. 2, pp. 625–643, 1974.
- [140] G. Abrasonis, A. C. . Scheinost, S. Zhou, †, R. Torres, #, R. Gago, |, I. Jime,´nez, K. Kuepper, K. Potzger, M. Krause, A. Kolitsch, W. Mo,¨ller, S. Bartkowski, ⊥, M. Neumann, And, and R. R. Gareev, "X-ray Spectroscopic and Magnetic Investigation of C : Ni Nanocomposite Films Grown by Ion Beam Cosputtering," vol. 112, pp. 12628–12637, 2008.
- [141] G. Abrasonis, M. Krause, a. Mücklich, K. Sedlacˇková, G. Radnóczy, U. Kreissig, a. Kolitsch, and W. Möller, "Growth regimes and metal enhanced 6-fold ring clustering of carbon in carbon–nickel composite thin films," *Carbon N. Y.*, vol. 45, no. 15, pp. 2995–3006, Dec. 2007.
- [142] C. a. F. Vaz, D. Prabhakaran, E. I. Altman, and V. E. Henrich, "Experimental study of the interfacial cobalt oxide in Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/a-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) epitaxial films," vol. 3, no. 0001, p. 8, Oct. 2009.
- [143] J. Sandler, G. Broza, M. Nolte, K. Schulte, Y.-M. Lam, and M. S. P. Shaffer, "Crystallization of Carbon Nanotube and Nanofiber Polypropylene Composites," *J. Macromol. Sci. Part B*, vol. 42, no. 3, pp. 479–488, Jan. 2003.

- [144] J.-P. Tessonier and D. S. Su, "Recent progress on the growth mechanism of carbon nanotubes: a review.," *ChemSusChem*, vol. 4, no. 7, pp. 824–47, Jul. 2011.
- [145] Y. S. Shin, J. Y. Hong, D. H. Ryu, M. H. Yum, J. H. Yang, and C. Park, "The Role of H<sub>2</sub> in the Growth of Carbon Nanotubes on an AAO Template," no. April 2007, pp. 1068–1072.
- [146] K. H. Lee, D. W. Jung, D. Burk, L. J. Overzet, and G. S. Lee, "Effect of acetylene concentration and thermal ramping rate on the growth of spin-capable carbon nanotube forests," *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.*, vol. 30, no. 4, p. 041809, 2012.
- [147] M. Pérez-Cabero, E. Romeo, C. Royo, a. Monzón, a. Guerrero-Ruíz, and I. Rodríguez-Ramos, "Growing mechanism of CNTs: a kinetic approach," *J. Catal.*, vol. 224, no. 1, pp. 197–205, May 2004.
- [148] T. Tynell and M. Karppinen, "Atomic layer deposition of ZnO: a review," *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 29, no. 4, p. 043001, Apr. 2014.
- [149] S. S. Masango, L. Peng, L. D. Marks, R. P. Van Duyne, and P. C. Stair, "No Title," 2014.
- [150] a. Johansson, T. Törndahl, L. M. Ottosson, M. Boman, and J.-O. Carlsson, "Copper nanoparticles deposited inside the pores of anodized aluminium oxide using atomic layer deposition," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 23, no. 6–8, pp. 823–826, Dec. 2003.
- [151] H. E. Unalan and M. Chhowalla, "Investigation of single-walled carbon nanotube growth parameters using alcohol catalytic chemical vapour deposition.," *Nanotechnology*, vol. 16, no. 10, pp. 2153–63, Oct. 2005.
- [152] S. MARUYAMA, "Kataura-Plot for Resonant Raman," 2002. [Online]. Available: <http://www.photon.t.u-tokyo.ac.jp/~maruyama/kataura/kataura.html>.
- [153] S. E. B.-P. M. K. A. B. J. K. COSTA, "Characterization of carbon nanotubes by Raman spectroscopy," *Mater. Sci.*, vol. 26, no. 2, 2008.
- [154] K. Keadaan, T. Tiub, and N. Dinding, "Effect of Synthesis Condition on the Growth of SWCNT s via Catalytic Chemical Vapour Deposition," vol. 40, no. 3, pp. 197–201, 2008.
- [155] C. T. M. Kwok, B. J. Reizman, D. E. Agnew, G. S. Sandhu, J. Weistroffer, M. S. Strano, and E. G. Seebauer, "Temperature and time dependence study of single-walled carbon nanotube growth by catalytic chemical vapor deposition," *Carbon N. Y.*, vol. 48, no. 4, pp. 1279–1288, Apr. 2010.
- [156] C. Jin, J. Park, Y. Huh, and J. Yong, "Temperature effect on the growth of carbon nanotubes using thermal chemical vapor deposition," vol. 343, no. July, pp. 33–38, 2001.
- [157] M. S. Shamsudin, N. a. Asli, S. Abdullah, S. Y. S. Yahya, and M. Rusop, "Effect of Synthesis Temperature on the Growth Iron-Filled Carbon Nanotubes as Evidenced by Structural, Micro-Raman, and Thermogravimetric Analyses," *Adv. Condens. Matter Phys.*, vol. 2012, pp. 1–7, 2012.

- [158] W. Z. Li, J. G. Wen, and Z. F. Ren, "Rapid communication Effect of temperature on growth and structure of carbon nanotubes by chemical vapor deposition," vol. 402, no. 2002, pp. 397–402.
- [159] W. F. Jiang, H. S. Hao, Y. S. Wang, L. Xu, and T. J. Zhang, "Influence of growth time on field emission properties from carbon nanotubes deposited on arrayed nanoporous silicon pillars," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, no. 15, pp. 6336–6339, May 2011.
- [160] G.-Y. Xiong, D. Z. Wang, and Z. F. Ren, "Aligned millimeter-long carbon nanotube arrays grown on single crystal magnesia," *Carbon N. Y.*, vol. 44, no. 5, pp. 969–973, Apr. 2006.
- [161] R. B. Mathur, S. Pande, B. P. Singh, and T. L. Dhami, "Electrical and mechanical properties of multi-walled carbon nanotubes reinforced PMMA and PS composites," *Polym. Compos.*, vol. 29, no. 7, pp. 717–727, Jul. 2008.
- [162] M. C. Costache, D. Wang, M. J. Heidecker, E. Manias, and C. a. Wilkie, "The thermal degradation of poly(methyl methacrylate) nanocomposites with montmorillonite, layered double hydroxides and carbon nanotubes," *Polym. Adv. Technol.*, vol. 17, no. 4, pp. 272–280, Apr. 2006.
- [163] S. M. Dakka, "TG / DTA / MS OF POLY ( METHYL METHACRYLATE ) The effect of particle size," vol. 74, pp. 729–734, 2003.
- [164] B. B. Troitskii, L. S. Troitskaya, A. A. Dmitriev, and A. S. Yakhnov, "Inhibition of thermo-oxidative degradation of poly ( methyl methacrylate ) and polystyrene by C 60," vol. 36, pp. 1073–1084, 2000.
- [165] S. Pande, R. B. Mathur, B. P. Singh, and T. L. Dhami, "Synthesis and characterization of multiwalled carbon nanotubes-polymethyl methacrylate composites prepared by in situ polymerization method," *Polym. Compos.*, vol. 30, no. 9, pp. 1312–1317, Sep. 2009.
- [166] F. Du, J. E. Fischer, and K. I. Winey, "Coagulation method for preparing single-walled carbon nanotube/poly(methyl methacrylate) composites and their modulus, electrical conductivity, and thermal stability," *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 41, no. 24, pp. 3333–3338, Dec. 2003.
- [167] C. Of, "SULFUR VULCANIZATION OF NATURAL RUBBER FOR BENZOTHAZOLE ACCELERATED FORMULATIONS :," pp. 592–693.
- [168] M. J. Fernández-Berridi, N. González, A. Mugica, and C. Bernicot, "Pyrolysis-FTIR and TGA techniques as tools in the characterization of blends of natural rubber and SBR," *Thermochim. Acta*, vol. 444, no. 1, pp. 65–70, May 2006.

# *Annexes*



## Annexes

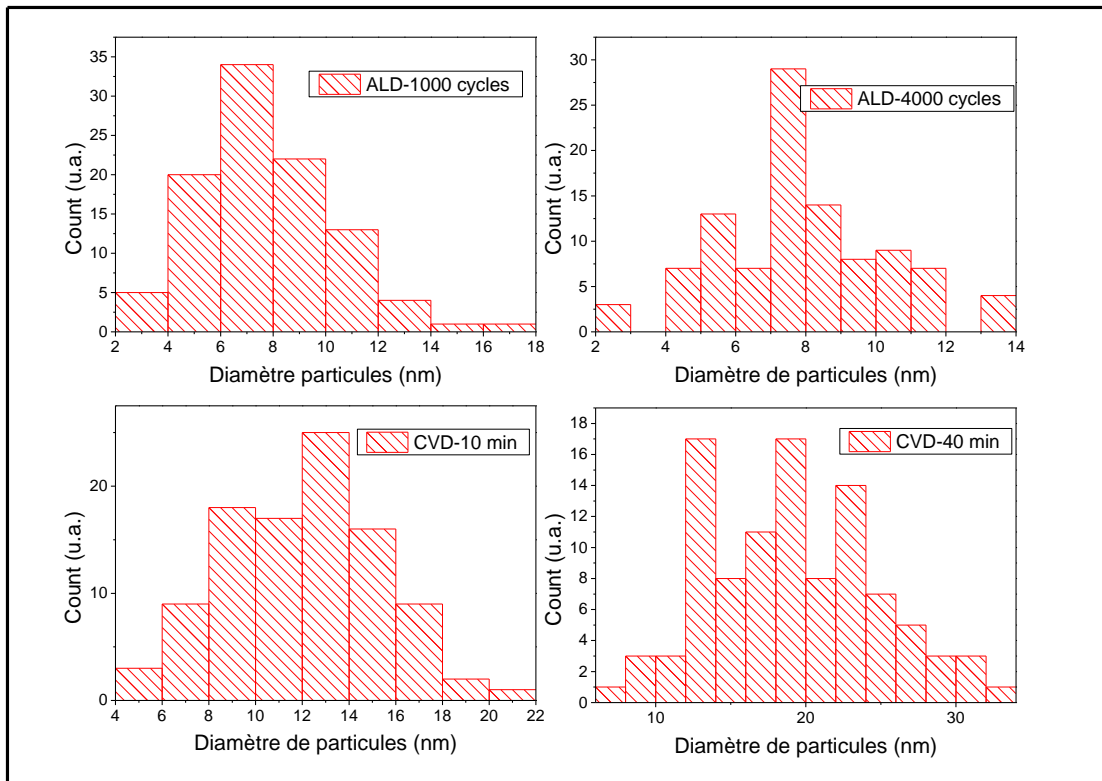


Figure 100: Histogramme de distribution de diamètre de particules

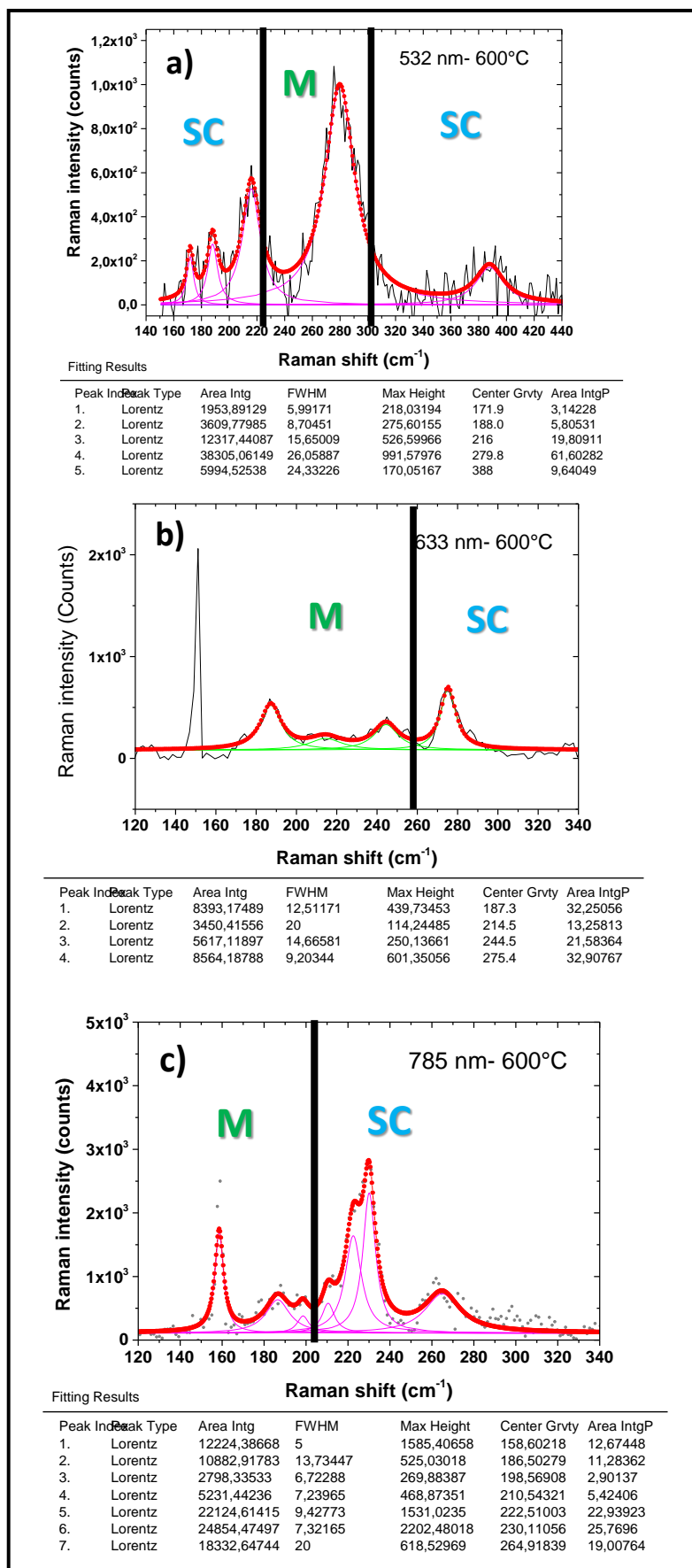


Figure 101: Décomposition spectrale des RBMs de NTCs synthétisés à 600°C

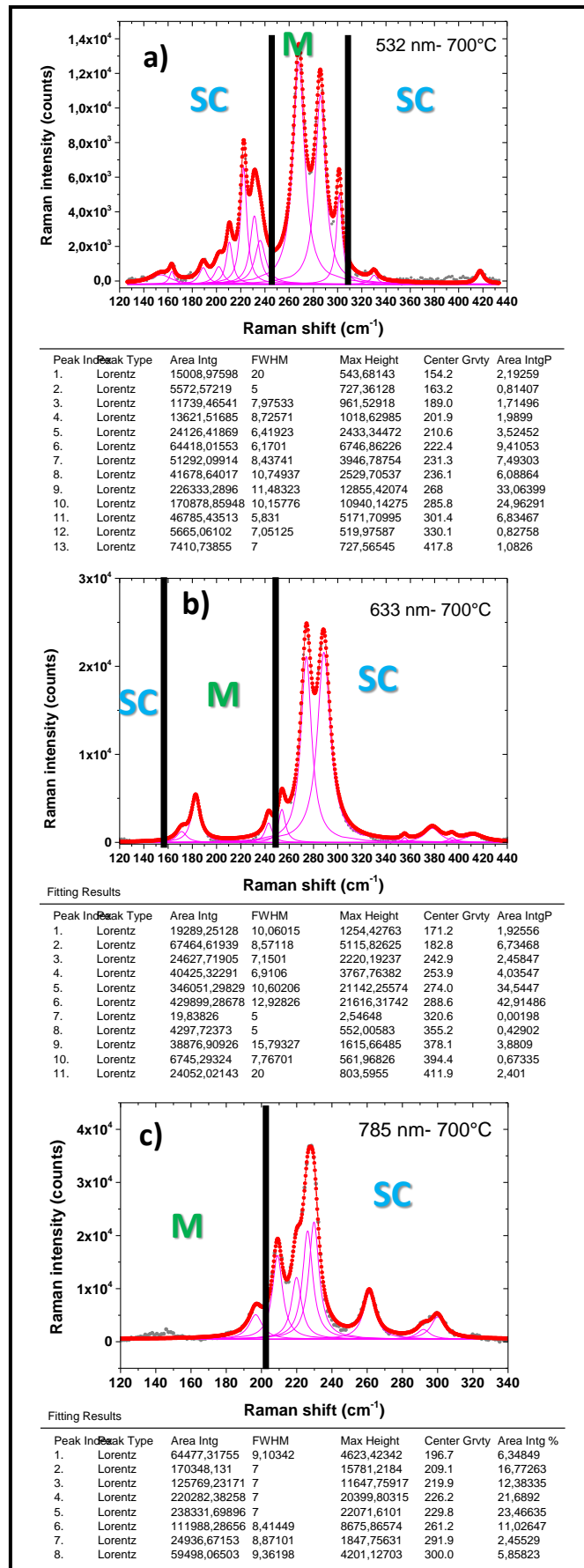


Figure 102: Décomposition spectrale de RBMs synthésés à 700°C

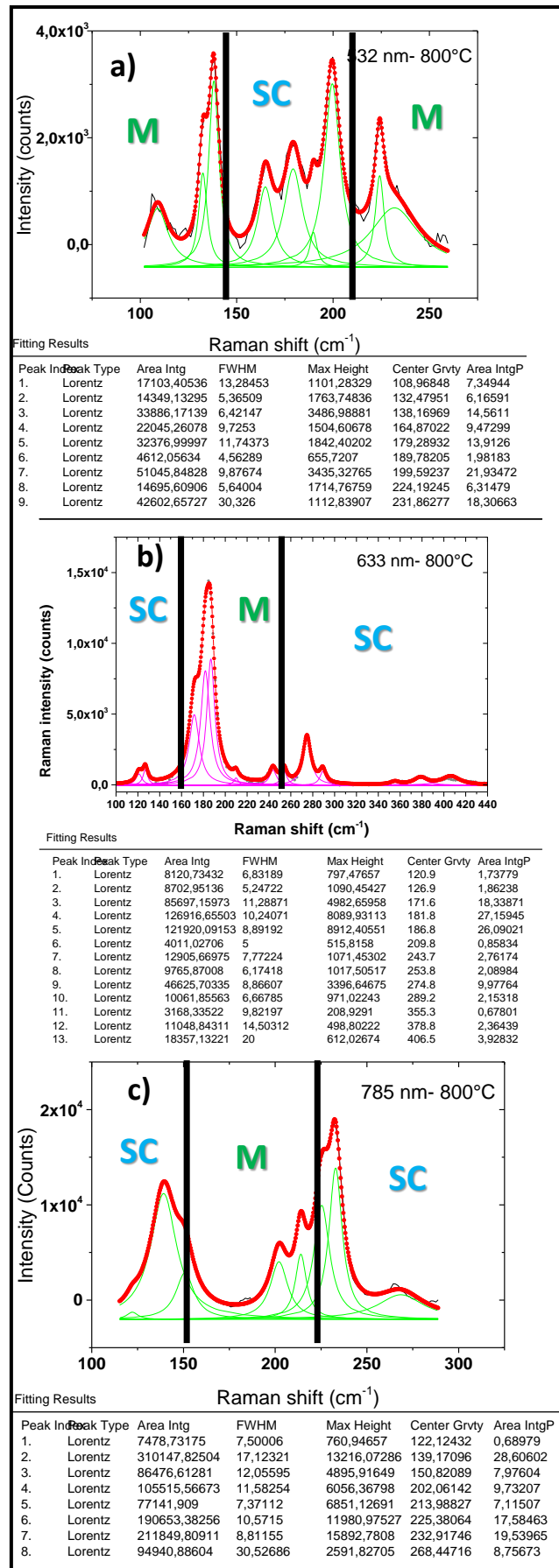


Figure 103: Décomposition spectrale de RBMs synthésisés à 800°C

