

Université
de Toulouse

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Institut National Polytechnique de Toulouse (INP Toulouse)

Discipline ou spécialité :

Génie des Procédés et de l'Environnement

Présentée et soutenue par :

M. PIERRE LASSEGUE

le mardi 6 décembre 2016

Titre :

Oxydation en lit fluidisé et dépôt de métaux par CVD en lit fluidisé sur nanotubes de carbone multi-parois - Application à l'industrie aéronautique

Ecole doctorale :

Mécanique, Energétique, Génie civil, Procédés (MEGeP)

Unité de recherche :

Laboratoire de Génie Chimique (L.G.C.)

Directeur(s) de Thèse :

MME BRIGITTE CAUSSAT BONNANS

Rapporteurs :

M. GILLES FLAMANT, CNRS FONT ROMEU

M. KHASHAYAR SALEH, UNIVERSITE DE TECHNOLOGIE DE COMPIEGNE

Membre(s) du jury :

M. CONSTANTIN VAHLAS, INP TOULOUSE, Président

M. MARC MONTHIOUX, CEMES TOULOUSE, Membre

Mme BRIGITTE CAUSSAT BONNANS, INP TOULOUSE, Membre

M. REGIS PHILIPPE, LGPC CNRS-CPE, Membre

Remerciements

Parce que ce manuscrit n'aurait jamais pu paraître sans la contribution régulière ou ponctuelle, de près ou de loin, de ces personnes, je tiens à remercier :

En premier lieu, Nicolas Maisonnave, de la Direction Matériaux Procédés de Safran Composites et leader du projet WASPE dans lequel se sont inscrits ces travaux de thèse. Par la mise en place de ce projet, tu (je te tutois !) as permis à cette thèse de voir le jour. Egalement, Béatrice Biscans et Pierre Aimar, ex-directrice et actuel directeur du Laboratoire de Génie Chimique, pour m'avoir accueilli dans leurs locaux.

L'ensemble du jury : Gilles Flamant, Khashayar Saleh et Régis Philippe, pour avoir accepté de juger et valider mon travail et d'en avoir pointé les points faibles et les points forts, et surtout Constantin Vahlas (président du jury), pour ton humanisme et tes encouragements, notamment lors de la dernière ligne droite. Des remerciements particuliers à Marc Monthieux, pour ta bonne humeur et les riches échanges que nous avons eus tout au long de cette thèse. Merci à France Chabert ainsi qu'à (j'en profite) Valérie Nassiet et Arthur Visse, du LGP de Tarbes, pour cette collaboration interdisciplinaire très enrichissante !

Ma directrice de thèse, Brigitte Caussat. Il est difficile de résumer en quelques lignes la gratitude que je te dois. Merci d'avoir cru en moi. Merci de m'avoir soutenu tout au long de ces trois années. Merci pour ta compréhension, ton soutien, ton écoute et ta patience qui m'ont permis d'aller au-delà des difficultés. Merci.

L'ensemble des équipes techniques du SAP-LGC et du CIRIMAT. Je pense notamment à Marie-Line De Solan Bethmale, Gwénaëlle Guittier, Christine Rey-Rouch, Cédric Charvillat et Olivier Marsan. Merci à Jean-Charles Dupin, chercheur à l'IPREM, pour la réalisation et l'interprétation des analyses XPS. Un grand merci à Laure Noé du CEMES, pour les magnifiques photographies MET.

Un énorme merci aussi à mes deux magiciens que sont Michel Molinier (profite de la retraite, tu la mérites !) et Etienne Prévot, pour leur capacité à transformer les idées folles en installations parfaitement fonctionnelles. Merci aussi à Jack Compain et Mathieu Molinier, pour l'aide apportée et les bonnes rigolades au labo.

Une reconnaissance sans bornes à tous les doctorants et post-doctorants que j'ai eu le plaisir de côtoyer durant 3 ans : Audrey, Claire, Doriane, Imane, Fatine, Laetitia, ma « grande » Laura, Alexandre, Benoit, Emmanuel (barbecue à refaire !), Kévin, Léo (pour ces soirées endiablées devant un jeu de plateau ou l'ordinateur), Nicolas, Magno (et ses tours de magie !), Martial (El Commandante), Mathieu, Omar (Khouya pour toujours !), Quentin (Seigneur des Shoshones), Sébastien,... j'en oublie beaucoup mais sachez que grâce à vous j'ai pu pleinement m'épanouir. Merci !

Enfin, ma famille et mes proches. Papa, Maman, Petit eucalyptus, sans vous je n'aurais pu arriver là où j'en suis aujourd'hui. Merci aussi à Audrey, Jésus, Lydie, Seb, Aurélie et Mai et à tous mes amis de Paris. Merci à toi Félix. On s'est vu grandir pour en arriver là où nous sommes maintenant. On peut être fiers ! Et enfin Melissa pour ton soutien et ton affection à toute épreuve dans les moments les plus difficiles. Tu as été l'épaule sur laquelle j'ai pu me reposer.

*À mes papis,
Michel Lassègue
et Max Bidou*

SOMMAIRE

Abréviations.....	11
Nomenclature	13
INTRODUCTION.....	15
CHAPITRE 1 : INTRODUCTION BIBLIOGRAPHIQUE : NANOTUBES DE CARBONE ET PROCEDE FB-CVD	17
1. PRESENTATION DU PROJET WASPE.....	19
1.1. CONTEXTE INDUSTRIEL.....	19
1.2. ETAT DE L'ART ET POSITIONNEMENT DU PROJET	19
1.3. SOLUTIONS ENVISAGEES PAR LE PROJET ET POSITIONNEMENT DE LA THESE	21
1.4. LE POLY-ETHER-ETHER-CETONE (PEEK)	22
2. NANOTUBES DE CARBONE : GENERALITES	23
2.1. FORMES ALLOTROPIQUES DU CARBONE	23
2.2. PROPRIETES PHYSIQUES ET CHIMIQUES DES NANOTUBES DE CARBONE	24
2.2.1. Propriétés électriques	24
2.2.2. Propriétés mécaniques.....	25
2.2.3. Propriétés thermiques.....	25
2.2.4. Toxicité des MWCNTs.....	25
2.3. PROCEDES DE SYNTHESE	26
2.3.1. Synthèse par voie physique.....	26
2.3.2. Synthèse par voie chimique	27
2.4. APPLICATIONS INDUSTRIELLES : CAS DES MATERIAUX COMPOSITES NANOTUBES DE CARBONE/POLYMERE.....	28
2.4.1. Mélanges MWCNTs/Polymères.....	28
2.4.2. Mélanges MWCNTs/PEEK.....	29
3. LE PROCEDE CVD EN LIT FLUIDISE SUR NANOTUBES DE CARBONE.....	32
3.1. LE DEPOT CHIMIQUE A PARTIR D'UNE PHASE VAPEUR	32
3.2. LA FLUIDISATION	34
3.2.1. Principe et applications de la fluidisation	34
3.2.2. Régimes de fluidisation et pertes de charge	34
3.2.3. Vitesse minimale de fluidisation : détermination expérimentale et calcul théorique.....	37
3.2.4. Avantages et inconvénients de la fluidisation.....	39
3.3. LA FLUIDISATION DES NANOTUBES DE CARBONE MULTI-PAROIS.....	39
4. MODIFICATIONS CHIMIQUES ET STRUCTURALES DES NANOTUBES DE CARBONE	41
4.1. OXYDATION DES NANOTUBES DE CARBONE (X-CNTs).....	41
4.1.1. Oxydation par voie liquide	41
4.1.2. Oxydation par voie sèche	42
4.2. EFFET DE LA MODIFICATION DE LA SURFACE DES CNTS SUR UN DEPOT METALLIQUE.....	50
5. CVD SUR NANOTUBES DE CARBONE : DEPOTS DE METAUX	51

5.1.	DECORATION DE NANOTUBES DE CARBONE (X/CNTs)	51
5.2.	MOCVD ET PRECURSEURS ORGANOMETALLIQUES	52
5.2.1.	Dépôts de fer par MOCVD.....	52
5.2.2.	Dépôts de cuivre par MOCVD.....	58
6.	CONCLUSION	64

CHAPITRE 2 : METHODOLOGIE ET ASPECTS EXPERIMENTAUX 65

1.	CONFIGURATIONS DES INSTALLATIONS CVD	67
1.1.	FLUIDISATION DES NANOTUBES DE CARBONE	67
1.2.	OXYDATION DES NANOTUBES DE CARBONE.....	68
1.2.1.	Etude de l'oxydation.....	68
1.2.2.	Production préindustrielle	70
1.2.3.	Protocole opératoire	71
1.3.	DEPOTS DE METAUX SUR NANOTUBES DE CARBONE.....	72
1.3.1.	Configuration pour le dépôt de fer	72
1.3.2.	Configuration pour le dépôt de cuivre	73
1.3.3.	Protocole opératoire	74
2.	MESURES DE SECURITE.....	75
2.1.	DISPOSITIFS DE PROTECTION CONTRE LES NANOTUBES DE CARBONE	75
2.1.1.	Descriptif des locaux	75
2.1.2.	Protection du personnel.....	76
2.2.	DISPOSITIFS DE PROTECTION CONTRE LES PRODUITS CHIMIQUES	76
3.	TECHNIQUES DE CARACTERISATION	77
3.1.	MICROSCOPIES ELECTRONIQUES	77
3.1.1.	Microscopie électronique à balayage couplée à un canon à émission de champ	77
3.1.2.	Microscopie électronique à transmission haute résolution.....	78
3.2.	SPECTROSCOPIES.....	78
3.2.1.	Spectroscopie à dispersion énergétique des rayons X.....	78
3.2.2.	Spectroscopie à rayons X.....	78
3.2.3.	Spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier.....	79
3.3.	ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE	79
3.4.	ANALYSE CHIMIQUE ELEMENTAIRE	80
3.5.	GRANULOMETRIE LASER	80
3.6.	DIFFRACTION DES RAYONS X.....	81
3.7.	ANALYSE DE SURFACE SPECIFIQUE (BET)	81
3.8.	SPECTROMETRIE DE MASSE A IMPACT ELECTRONIQUE	82
3.9.	PYCNOMETRIE HELIUM	83

CHAPITRE 3 : FLUIDISATION ET TRAITEMENT OXYDANT DES NANOTUBES DE CARBONE 84

1.	CARACTERISATION DU SUPPORT GRAPHISTRENGTH®C100.....	86
2.	ETUDE DE LA FLUIDISATION DES NANOTUBES DE CARBONE	96
2.1.	DETERMINATION GRAPHIQUE DE U_{mf}	96
2.2.	DETERMINATION DU DEGRE DE VIDE AU MINIMUM DE FLUIDISATION ϵ_{mf}	99
3.	TRAITEMENTS OXYDANTS EN PHASE GAZ	99

3.1.	CONDITIONS OPERATOIRES ADOPTEES.....	99
3.2.	COMPORTEMENT DU PROCEDE D'OXYDATION	100
3.2.1.	Influence de la vapeur d'eau (H ₂ O)	102
3.2.2.	Influence du rapport de fluidisation U/U _{mf}	103
3.2.3.	Evolution de la masse du lit.....	103
3.2.4.	Etude de reproductibilité	104
3.3.	ETUDE DES FONCTIONS GREFFEES	105
3.3.1.	Interprétation des spectres XPS	105
3.3.2.	Analyse des spectres infrarouge	109
3.4.	MODIFICATION STRUCTURALE DES NANOTUBES DE CARBONE	112
3.4.1.	Mesures de surface spécifique et de masse volumique de squelette	112
3.4.2.	Observations par microscopie électronique à transmission	113
3.5.	TENUE THERMIQUE DES NANOTUBES DE CARBONE OXYDES	117
3.5.1.	Fonctions chimiques décomposées pour T = 250°C.....	119
3.5.2.	Fonctions chimiques décomposées entre 250 et 280°C	119
3.5.3.	Fonctions chimiques décomposées entre 280 et 550°C	119
3.5.4.	Fonctions chimiques décomposées entre 550 et 650°C	121
3.6.	RECAPITULATIF DES TRAITEMENTS OXYDANTS	121
4.	INFLUENCE DE LA CHARGE MWCNTs ET O-MWCNTs SUR LES PROPRIETES DU PEEK	122
4.1.	DISPERSION DES NANOTUBES DANS LA MATRICE	122
4.2.	PROPRIETES THERMIQUES DES COMPOSITES.....	124
4.3.	PROPRIETES MECANIQUES DES COMPOSITES	126
5.	CONCLUSION	128
CHAPITRE 4 : DEPOTS DE FER SUR NANOTUBES DE CARBONE		130
1.	CONDITIONS OPERATOIRES ETUDIEES	132
2.	RESULTATS EXPERIMENTAUX : SUIVI TEMPOREL DU DEPOT	135
2.1.	MASSE DE FER DEPOSEE.....	135
2.2.	EVOLUTION DE LA TEMPERATURE DU LIT.....	138
2.3.	EVOLUTION DE LA PERTE DE CHARGE DU LIT	140
2.4.	ETUDE DE REPRODUCTIBILITE	142
3.	CARACTERISTIQUES DU MATERIAU Fe-MWCNTs.....	143
3.1.	NATURE DU DEPOT PAR DIFFRACTION DES RAYONS X.....	143
3.2.	OBSERVATIONS PAR MICROSCOPIQUE ELECTRONIQUE A BALAYAGE.....	144
3.3.	OBSERVATIONS PAR MICROSCOPIQUE ELECTRONIQUE A TRANSMISSION.....	149
3.4.	COMPARAISON DE NOS RESULTATS AVEC LE DEPOT CVD D'AUTRES METAUX SUR MWCNTs	151
4.	CARACTERISTIQUES DE LA POUDRE Fe₃C-MWCNTs	152
4.1.	COMPORTEMENT HYDRODYNAMIQUE A TEMPERATURE AMBIANTE.....	152
4.2.	EVOLUTION DE LA MASSE VOLUMIQUE DES PELOTES.....	154
5.	INFLUENCE DE LA CHARGE Fe₃C-MWCNTs SUR LES PROPRIETES DU MATERIAU COMPOSITE	155
5.1.	DISPERSION DES NANOTUBES DANS LA MATRICE	155
5.2.	PROPRIETES THERMIQUES DU COMPOSITE	156
6.	CONCLUSION	158

CHAPITRE 5 : DEPOTS DE CUIVRE SUR NANOTUBES DE CARBONE	159
1. CONDITIONS OPERATOIRES ETUDIEES	161
2. RESULTATS EXPERIMENTAUX : SUIVI TEMPOREL DU DEPOT	162
2.1. MASSE DE CUIVRE DEPOSEE.....	162
2.2. EVOLUTION DE LA TEMPERATURE DU LIT.....	164
2.3. EVOLUTION DE LA PERTE DE CHARGE.....	166
2.4. ETUDE DE REPRODUCTIBILITE	166
3. CARACTERISTIQUES DU MATERIAU Cu-MWCNTS	167
3.1. NATURE DU DEPOT PAR DIFFRACTION DES RAYONS X.....	167
3.2. OBSERVATIONS MEB-FEG-EDX DU DEPOT SUR MWCNTS BRUTS.....	168
3.3. OBSERVATIONS MEB-FEG-EDX DU DEPOT SUR MWCNTS OXYDES.....	172
3.4. CARACTERISATION DES PELOTES PAR BET ET PYCNOMETRIE He	176
4. CONCLUSION	176
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	178
LISTE DES COMMUNICATIONS ET PUBLICATIONS ISSUES DE CETTE THESE	183
ANNEXES.....	184
ANNEXE A. Fiche de Données de Sécurité du Ferrocène.....	185
ANNEXE B. Fiche de Données de Sécurité de l'acétylacétonate de cuivre (II)	188
ANNEXE C. Fiche de Données de Sécurité des nanotubes de carbone Graphistrength®C100.....	195
ANNEXE D. Profils thermiques et de pertes de charge adimensionnelle ΔP^*	204
1. DIAGRAMME DE PERTES DE CHARGE DU DISTRIBUTEUR.....	204
2. PROFILS THERMIQUES ET DE ΔP^* DES DEPOTS A PARTIR DE FERROCENE	205
3. PROFILS THERMIQUES ET DE ΔP^* DES DEPOTS A PARTIR DE $\text{Cu}(\text{acac})_2$	207
ANNEXE E. Préparation, mise en forme et analyses des mélanges composites à base de PEEK	209
1. PREPARATION DES MELANGES.....	209
2. MISE EN FORME DE PLAQUETTE	211
3. TECHNIQUES D'ANALYSES DES COMPOSITES.....	211
ANNEXE F. Températures de consignes des fours pour les expériences de dépôts	215
ANNEXE G. Courbes d'analyses thermogravimétriques	216
ANNEXE H. Etude de la décomposition de $\text{Cu}(\text{acac})_2$ par spectrométrie de masse	217
ANNEXE I. Bonus	218
LISTE DES FIGURES.....	219
LISTE DES TABLEAUX	225
BIBLIOGRAPHIE	228

Abréviations

ABF	Agglomerate Bubbling Fluidization
APF	Agglomerate Particulate Fluidization
ATG	Analyse Thermogravimétrique
CEM	Compatibilité Electromagnétique
CEMES	Centre d'Elaboration de Matériaux et d'Etudes Structurales
CFRP	Carbon Fiber Reinforced Plastic
CIRIMAT	Centre Inter-universitaire de Recherche et d'Ingénierie des MATériaux
CNF	Nanofibre de Carbone
CNRS	Centre National de Recherche Scientifique
COCOTEM	COomposite CONducteur Thermique Et Métallisé
COMPTINN	COMPosites Tièdes et INNovants
CTE	Coefficient d'Expansion Thermique
CVD	Dépôt Chimique à partir d'une phase Vapeur
CVN	Nucléation Chimique à partir d'une phase Vapeur
DRX	Diffraction des Rayons X
EADS IW	European Aeronautic Defence and Space Innovation Works
EDX	Energy Dispersive X-ray
DWCNT	Nanotube de Carbone Double-Parois
ENIT	Ecole Nationale des Ingénieurs de Tarbes
EPI	Equipement de Protection Individuelle
ESA	Agence Spatiale Européenne
ETBOND	Electrical and Thermal BONDied assemblies
FIB	Focused Ion Beam
FUI	Fond Unique Interministériel
IBMC	Institut de Biologie Moléculaire et Cellulaire
ICP-MS	Spectrométrie de Masse à Plasma à Couplage Inductif
ICSD	Inorganic Crystal Structure Database
INMAT	INnovative MATerial
INPT	Institut National Polytechnique de Toulouse
INRS	Institut National de Recherche et de Sécurité
IPREM	Institut Pluridisciplinaire de Recherche sur l'Environnement et les Matériaux
IRTF	Infra-Rouge à Transformée de Fourier
LCC	Laboratoire de Chimie de Coordination

LGC	Laboratoire de Génie Chimique
LGP	Laboratoire de Génie de Production
LLS	Laboratory of Lightweight Structures
MEB-FEG	Microscopie Electronique à Balayage couple à un Canon à Emission de Champ
METHR	Microscopie Electronique à Transmission Haute Résolution
MFC	Débitmètre Massique
MWCNT	Nanotube de Carbone Multi-Parois
NACOMAT	NAnocharged COmposite MAterial
NASA	National Aeronautics and Space Administration
NP	Nano-Particule
PEEK	Poly-Ether-Ether-Ketone
PI	Indicateur de Pression
NIOSH	National Institute for Occupational Safety and Health
PREFACE	PRojet d'Etude Foudre sur Avions Composition plus Electrique
PRIMAE	Packaging of futuRe Integrated Modular Avionics and Electronics
PSS	Polystyrène Sulfonate de Sodium
SAP	Service Analyse et Procédés
SM-IE	Spectrométrie de Masse à Impact Electronique
SNAPSAT	Short Notice Accelerated Production SATellite
SWCNT	Nanotube de Carbone Mono-Paroi
THEOREM	THErmal ORganic Enhanced Material
TMA	Analyse Thermomécanique
TPD	Temperature Programmed Desorption
TPR	Temperature Programmed Reduction
TTIP	Tétra-Isopropoxide de Titane
UIC	Union des Industries Chimiques
UPPA	Université de Pau et des Pays de l'Adour
WASPE	Weight Saving for Aerospace Packaging Equipments
XPS	X-ray Photoelectronic Spectroscopy

Nomenclature

Symbole	Unité	Description
c	$J.m^{-3}.K^{-1}$	Capacité thermique
d_{10}	m	Diamètre moyen pour lequel 10 %vol. d'une poudre sont analysés
$d_{3,2}$	m	Diamètre moyen en surface-volume dit de Sauter
$d_{4,3}$	m	Diamètre moyen en masse
d_{50}	m	Diamètre moyen pour lequel 50 %vol. d'une poudre sont analysés
d_{90}	m	Diamètre moyen pour lequel 90 %vol. d'une poudre sont analysés
D_i	m	Diamètre interne de colonne
E_C	eV	Energie de cohésion
E_D	eV	Energie de diffusion
E_I	$J.m^{-2}$	Tension interfaciale
E_L	eV	Energie de liaison
E_S	$J.m^{-2}$	Tension superficielle
g	$m^2.s^{-1}$	Accélération de la pesanteur
G	Pa	Module de Young
G'	Pa	Module de conservation
G''	Pa	Module de perte
H	m	Hauteur de lit
H^*	-	Hauteur de lit adimensionnelle
H_0	m	Hauteur initiale du lit
H_f	m	Hauteur finale du lit
H_C	m	Hauteur de colonne
H_{mf}	m	Hauteur du lit au minimum de fluidisation
m_{lit}	kg	Masse du lit de particules
M_{H_2O}	$kg.mol^{-1}$	Masse molaire de l'eau
P_0	Pa	Pression atmosphérique
P_B	Pa	Pression dans le bulleur
$P_{Cu(acac)_2}$	Pa	Pression de vapeur de l'acétylacétonate de cuivre (II)
P_{Ferro}	Pa	Pression de vapeur du ferrocène
P_{H_2O}	Pa	Pression de vapeur d'eau
Q_{Air}	$m^3.s^{-1}$	Débit d'air
Q_{Ferro}	$m^3.s^{-1}$	Débit de ferrocène
Q_{H_2}	$m^3.s^{-1}$	Débit d'hydrogène
Q_{H_2O}	$m^3.s^{-1}$	Débit d'azote dans le bulleur pour la création de vapeur d'eau
Q_{mf}	$m^3.s^{-1}$	Débit au minimum de fluidisation
Q_{N_2}	$m^3.s^{-1}$	Débit d'azote d'alimentation du réacteur
Q_{O_2}	$m^3.s^{-1}$	Débit d'oxygène
Q_S	$m^3.s^{-1}$	Débit d'azote dans le sublimateur
Q_T	$m^3.s^{-1}$	Débit total de fluidisation
R	$J.mol^{-1}.K^{-1}$	Constante des gaz parfaits
S	m^2	Surface de la colonne
S_{BET}	$m^2.kg^{-1}$	Surface spécifique mesurée par la technique BET
t_D	s	Temps de dépôt

t_T	s	Temps de traitement oxydant
T_0	K	Température standard
T_{95}	°C	Température initiale d'oxydation
T_B	°C	Température de bullage
$T_{F,B}$	°C	Température de consigne du four bas
$T_{F,H}$	°C	Température de consigne du four haut
T_D	°C	Température de dépôt
T_g	°C	Température de transition vitreuse
T_{MAX}	°C	Température maximale d'oxydation
T_S	°C	Température de sublimation
U	$m.s^{-1}$	Vitesse de gaz
U_{mb}	$m.s^{-1}$	Vitesse de gaz au minimum de bullage
U_{mf}	$m.s^{-1}$	Vitesse de gaz au minimum de fluidisation
U_t	$m.s^{-1}$	Vitesse terminale de chute
v_D	$kg.s^{-1}$	Vitesse de dépôt
y_{Ferro}	%mol.	Fraction molaire du ferrocène
$y_{Cu(acac)_2}$	%mol.	Fraction molaire d'acétylacétonate de cuivre (II)
α	$m^2.s^{-1}$	Diffusivité thermique
ΔP	Pa	Perte de charge du lit
ΔP_D	Pa	Perte de charge du distributeur
ΔP_{mf}	Pa	Perte de charge du lit au minimum de fluidisation
$\Delta P_{th.}$	Pa	Perte de charge théorique du lit
ΔP^*	-	Perte de charge adimensionnelle
λ	$W.m^{-1}.K^{-1}$	Conductivité thermique
μ_g	Pa.s	Viscosité dynamique du gaz
ϵ_0	-	Degré de vide du lit fixe
ϵ_{mf}	-	Degré de vide du lit au minimum de fluidisation
ρ_g	$kg.m^{-3}$	Masse volumique du gaz
ρ_{nt}	$kg.m^{-3}$	Masse volumique non-tassée des particules
ρ_p	$kg.m^{-3}$	Masse volumique de grain des particules
ρ_{ske}	$kg.m^{-3}$	Masse volumique de squelette des particules
σ	$S.m^{-1}$	Conductivité électrique

INTRODUCTION

L'aéronautique est un secteur industriel en pleine expansion depuis le milieu du XXe siècle. On comptabilise aujourd'hui près de 30 millions de vols par an transportant plus de 4 milliards de passagers à travers le monde. A ces chiffres vertigineux s'ajoute celui de l'émission de gaz à effet de serre, et notamment de CO₂. Près de 3 % des rejets mondiaux de dioxyde de carbone proviennent en effet des avions de ligne. Pour réduire ces émissions, directement corrélées à la consommation de kérosène, les appareils intègrent des systèmes de contrôle de plus en plus intelligents et des structures de plus en plus légères. L'entreprise Airbus, leader dans le domaine de l'aéronautique, a notamment commercialisé la famille des A350 XWB début 2015, dont le fuselage et les ailes sont constitués de plus de 50 % de matériaux composites, en remplacement de l'aluminium traditionnellement utilisé dans la construction des avions de ligne.

Les industriels de l'aéronautique s'attèlent maintenant à l'allègement du packaging de l'électronique embarquée, ensemble de pièces mécaniques assemblées assurant la protection des éléments électriques et électroniques vis-à-vis des contraintes environnementales (chocs, température, humidité, foudre, etc.). Le matériau privilégié est aussi l'aluminium et ses alliages. Cependant, l'emploi de ces alliages ne permet plus d'envisager des gains de masse significatifs sans altérer les performances mécaniques et thermiques du packaging. Des solutions alternatives sont donc nécessaires.

Le projet FUI WASPE (*Weight Saving for Aerospace Packaging Equipment*) a vu le jour en 2012 dans l'objectif de concevoir et de produire un packaging plus léger que l'aluminium mais présentant des performances thermiques, électriques et mécaniques identiques voire supérieures. Ce consortium d'entreprises et d'universitaires, dont le LGC, piloté par la société Safran Composites en lien avec les industriels Sagem et Airbus, a étudié plusieurs combinaisons de matériaux métalliques et composites innovants.

L'une de ces combinaison concerne le développement d'un matériau constitué d'une matrice polymère thermoplastique – le poly-éther-éther-cétone ou PEEK – dans laquelle serait incorporée une charge de nanotubes de carbone multi-parois décorés de métaux, dans le but d'améliorer les conductivités électrique et thermique de ces derniers et du composite au final. Le LGC, fort de son expertise dans la décoration de nanotubes de carbone par du silicium (thèse de N. Coppey), a proposé d'étudier le procédé de dépôt chimique à partir d'une phase vapeur en lit fluidisé (FB-CVD), pour le dépôt de métaux sur la charge à incorporer. Nos travaux concernent donc le dépôt de fer et de cuivre à la surface de nanotubes de carbone multi-parois d'origine industrielle (Graphistrength®C100 produit par l'entreprise Arkema) par le procédé de CVD en lit fluidisé.

Ce mémoire comprend cinq chapitres.

Le Chapitre 1 réalise un état de l'art de tous les sujets utiles pour ces travaux de thèse : le projet WASPE et son positionnement par rapport aux projets de développement de nouveaux matériaux composites pour l'aéronautique, les nanotubes de carbone multi-parois industriels et leurs applications en tant que charge dans les polymères, les principes de la fluidisation et de la CVD, ainsi qu'un état de l'art sur les dépôts de fer et de cuivre réalisés par CVD à partir respectivement de ferrocène et d'acétylacétonate de cuivre (II). Une attention particulière a été portée au traitement oxydant des

nanotubes de carbone, entités inertes chimiquement, pour les rendre plus réactifs vis-à-vis du dépôt de métal.

Le Chapitre 2 décrit les installations expérimentales et les différentes configurations qu'elles ont adoptées en fonction de l'opération réalisée. Les modes opératoires ayant permis l'obtention des échantillons de nanotubes décorés, ainsi que les techniques d'analyses utilisées, sont notamment détaillés.

Le Chapitre 3 présente les caractéristiques des nanotubes de carbone Graphistrength®C100 tels qu'ils ont été reçus ainsi que l'étude de leur comportement hydrodynamique en lit fluidisé et la détermination de certaines caractéristiques (vitesse minimale de fluidisation, expansion, etc.). Ce chapitre traite également de l'oxydation des nanotubes de carbone par voie sèche en lit fluidisé. Plusieurs mélanges oxydants à base d'ozone ont été étudiés à pression et température ambiantes. Différentes durées de traitement ont été testées, entre 1 h et 20 h. Les matériaux ainsi obtenus ont été analysés au plan chimique et structural par un ensemble de techniques de caractérisation. Des échantillons de nanotubes de carbone bruts et oxydés ont été envoyés à un partenaire du projet WASPE, le Laboratoire de Génie de Production (LGP) de l'Ecole Nationale des Ingénieurs de Tarbes (ENIT), afin de fabriquer le mélange composite PEEK et d'étudier ses propriétés thermiques et mécaniques. Ces dernières sont présentées et comparées avec la littérature.

Le Chapitre 4 est consacré au dépôt de fer sur nanotubes de carbone à partir de ferrocène. Le procédé de CVD en lit fluidisé a été étudié sous différentes atmosphères (inerte, oxydante et réductrice). Les nanomatériaux composites fer-nanotubes ainsi obtenus ont été caractérisés de l'échelle de l'agglomérat (analyses EDX et pycnométrie) à celle de la nanostructure (microscopie électronique). L'influence de prétraitements oxydants sur le dépôt a été étudiée. Ces nanotubes décorés de fer ont été envoyés au LGP de l'ENIT pour la fabrication d'un nouveau matériau composite fer-nanotubes/PEEK. Les propriétés thermiques de ce composite sont présentées et comparées avec la littérature.

Le Chapitre 5 concerne les dépôts de cuivre sur nanotubes de carbone à partir d'acétylacétonate de cuivre (II). Les nanomatériaux cuivre-nanotubes ont également été caractérisés de l'échelle micrométrique à l'échelle nanométrique. L'influence du prétraitement oxydant des nanotubes de carbone et de la température de dépôt a été étudiée. Des nanotubes décorés de cuivre ont été envoyés au LGP pour la fabrication d'un matériau composite cuivre-nanotubes/PEEK dont les performances pourront être comparées à celles des composites précédemment cités.

Enfin, la conclusion permettra de synthétiser l'ensemble des résultats obtenus et des perspectives seront proposées pour les différents sujets traités.

CHAPITRE 1 : Introduction

bibliographique : nanotubes de carbone et procédé FB-CVD

Ce premier chapitre comprend cinq parties.

La première présente le projet WASPE ainsi que le contexte et les enjeux de notre étude.

La deuxième concerne les nanotubes de carbone, leurs propriétés physiques, les procédés de synthèse ainsi que leurs applications dans le domaine de l'aéronautique (bien que leur utilisation ne se limite pas qu'à ce domaine). Ce dernier point se focalisera en particulier sur le mélange MWCNTs/PEEK et à ses propriétés car le PEEK est le polymère qui a été retenu pour la production d'éprouvettes-tests en vue de répondre aux attentes du projet WASPE.

La troisième partie concerne le procédé de CVD et les réacteurs à lit fluidisé, avec un focus sur la fluidisation des nanotubes de carbone.

La quatrième partie détaille les modifications chimiques et physiques pouvant être créées à la surface des nanotubes de carbone. Le greffage de fonctions chimiques et la création de défauts de structure par différentes voies ainsi que leur influence sur un dépôt métallique sont présentés.

La dernière partie enfin se focalise sur le dépôt de métaux, en particulier le fer et le cuivre, par MOCVD. Les précurseurs de cuivre et de fer sont détaillés, avec leurs avantages et inconvénients, ainsi que les résultats auxquels ils ont conduit.

SOMMAIRE DU CHAPITRE 1

1.	PRESENTATION DU PROJET WASPE	19
1.1.	CONTEXTE INDUSTRIEL	19
1.2.	ETAT DE L'ART ET POSITIONNEMENT DU PROJET	19
1.3.	SOLUTIONS ENVISAGEES PAR LE PROJET ET POSITIONNEMENT DE LA THESE	21
1.4.	LE POLY-ETHER-ETHER-CETONE (PEEK)	22
2.	NANOTUBES DE CARBONE : GENERALITES	23
2.1.	FORMES ALLOTROPIQUES DU CARBONE	23
2.2.	PROPRIETES PHYSIQUES ET CHIMIQUES DES NANOTUBES DE CARBONE	24
2.2.1.	Propriétés électriques	24
2.2.2.	Propriétés mécaniques	25
2.2.3.	Propriétés thermiques	25
2.2.4.	Toxicité des MWCNTs	25
2.3.	PROCEDES DE SYNTHESE	26
2.3.1.	Synthèse par voie physique	26
2.3.2.	Synthèse par voie chimique	27
2.4.	APPLICATIONS INDUSTRIELLES : CAS DES MATERIAUX COMPOSITES NANOTUBES DE CARBONE/POLYMERE	28
2.4.1.	Mélanges MWCNTs/Polymères	28
2.4.2.	Mélanges MWCNTs/PEEK	29
3.	LE PROCEDE CVD EN LIT FLUIDISE SUR NANOTUBES DE CARBONE	32
3.1.	LE DEPOT CHIMIQUE A PARTIR D'UNE PHASE VAPEUR	32
3.2.	LA FLUIDISATION	34
3.2.1.	Principe et applications de la fluidisation	34
3.2.2.	Régimes de fluidisation et pertes de charge	34
3.2.3.	Vitesse minimale de fluidisation : détermination expérimentale et calcul théorique	37
3.2.4.	Avantages et inconvénients de la fluidisation	39
3.3.	LA FLUIDISATION DES NANOTUBES DE CARBONE MULTI-PAROIS	39
4.	MODIFICATIONS CHIMIQUES ET STRUCTURALES DES NANOTUBES DE CARBONE	41
4.1.	OXYDATION DES NANOTUBES DE CARBONE (X-CNTs)	41
4.1.1.	Oxydation par voie liquide	41
4.1.2.	Oxydation par voie sèche	42
4.2.	EFFET DE LA MODIFICATION DE LA SURFACE DES CNTS SUR UN DEPOT METALLIQUE	50
5.	CVD SUR NANOTUBES DE CARBONE : DEPOTS DE METAUX	51
5.1.	DECORATION DE NANOTUBES DE CARBONE (X/CNTs)	51
5.2.	MOCVD ET PRECURSEURS ORGANOMETALLIQUES	52
5.2.1.	Dépôts de fer par MOCVD	52
5.2.2.	Dépôts de cuivre par MOCVD	58
6.	CONCLUSION	64

1. PRESENTATION DU PROJET WASPE

Le projet WASPE (*Weight Saving for Aerospace Packaging Equipments*) concerne le domaine du packaging des équipements électroniques et électriques embarqués pour des applications dans les domaines de l'aéronautique, du spatial et de la défense. Le terme packaging renvoie aux pièces mécaniques assemblées, qui ont pour but la protection des éléments électriques et électroniques vis-à-vis des contraintes environnementales (chocs, température, humidité, foudre, vibrations, etc.).

1.1. CONTEXTE INDUSTRIEL

Le packaging des calculateurs électroniques embarqués est réalisé majoritairement à partir d'alliages d'aluminium car il s'agit actuellement du matériau au meilleur compromis performance/coût (1644 US\$/t en Octobre 2016, d'après le site internet London Metal Exchange [1]). Cependant, l'utilisation de ces alliages d'aluminium a atteint ses limites en termes de performances thermiques et mécaniques et ils ne permettent plus d'envisager des gains de masse significatifs.

Il est donc nécessaire de trouver un matériau alternatif alliant performances techniques (thermiques, mécaniques, etc.), comparables voire supérieures aux alliages d'aluminium, et légèreté.

1.2. ETAT DE L'ART ET POSITIONNEMENT DU PROJET

La réduction de la masse du packaging de l'électronique embarqué a été étudiée par la NASA dès la fin des années 90 [2]. L'agence a comparé trois boîtiers, un en aluminium usiné, un en aluminium coulé et un en composite. Ce dernier a été fabriqué par l'entreprise Composite Optics Inc. selon leur technologie SNAPSAT™. Les trois boîtiers répondent parfaitement aux exigences de l'agence. Si, d'après les auteurs de l'article, d'autres analyses sont nécessaires pour un choix définitif, le boîtier en composites s'avère être le plus léger et le moins cher à produire.

En 2005, l'agence spatiale européenne (ESA) et le LLS (*Laboratory of Lightweight Structures*) d'Helsinki ont conçu un démonstrateur en matériau composite à base de fibre de carbone. Ce démonstrateur présente des performances mécaniques et thermiques proche d'un même boîtier en aluminium, mais se révèle être plus léger de 27 % [3].

En plus de ces projets de recherche, plusieurs projets industriels ont vu le jour au début des années 2000 afin de répondre à cette problématique. Le **Tableau 1.1** en propose une liste (non-exhaustive).

Ces travaux ont démontré que certains matériaux alternatifs ont la capacité d'atteindre des niveaux de performance équivalents aux alliages d'aluminium en termes de propriétés CEM (compatibilité électromagnétique), thermique et mécanique, tout en assurant un gain de 20 à 40 % sur la masse du packaging. Cependant, ces projets et recherches n'ont pas d'approche « multi-matériaux » dans le sens où ils ne permettent pas de résoudre les problèmes de transferts de fonctions techniques (thermiques, mécaniques, etc.) entre les différentes pièces non métalliques des systèmes. De plus, les propriétés recherchées ne sont pas systématiquement et simultanément satisfaites. Enfin, les coûts de réalisation et d'approvisionnement sont trop élevés ou pas suffisamment compétitifs, ce qui limite l'application de ces systèmes dans le secteur de l'aéronautique.

Tableau 1.1 : Principaux projets industriels portant sur l'allègement des packagings des systèmes embarqués – liste non-exhaustive issue du site internet d'Aerospace Valley (<http://www.aerospace-valley.com/les-projets>) et des annexes techniques du projet WASPE

Nom du projet	Année de lancement/d'arrêt	Organisme(s) porteur(s) du projet	Objectifs
NACOMAT	2006/2010	Safran et Arkema	Estimer le potentiel d'industrialisation de nouveaux matériaux composites par une approche conception depuis l'échelle nanométrique
COCOTEM	2008/2011	Nexeya Systems	Réaliser des boîtiers électroniques en matériaux composites en associant deux types de fibres de carbone (Pitch et Pan) afin de les rendre conducteurs électrique et thermique
INMAT et INMAT2	2009/2012	Airbus Opérations SAS	Etudier les procédés permettant de doter des matériaux thermoplastiques de propriétés électriques, thermiques, électromagnétiques et acoustiques, adaptés à un usage aéronautique
THEOREM	2010/2012	Rescoll	Développer des matériaux composites conducteurs thermiques pour des applications dans les systèmes embarqués
PREFACE	2009/2012	Hispano-Suiza	Optimiser la conception d'un système électronique de puissance réalisé en matériau composite vis-à-vis de la foudre
COMPTINN	2010/2013	Aircelle	Obtenir des matériaux composites pour des applications structurales à 150-400°C pour de longues durées dans l'aéronautique civile
PRIMAE	2010/2013	Thales	Développer un nouveau packaging robuste, flexible et ouvert à l'électronique modulaire
ETBOND	2011/2014	Rescoll	Développer des colles structurales époxy ayant des propriétés de conduction thermique et électrique accrues

Le projet WASPE vise donc la conception d'assemblages de matériaux multifonctionnels pour le domaine de l'aéronautique qui permettront d'obtenir un gain de masse de 20 à 40 % sur le packaging d'équipements électroniques embarqués. Ces matériaux devront pouvoir être produits à l'échelle industrielle afin de satisfaire la demande du secteur aéronautique qui s'avère supérieure à celle des secteurs de l'espace et de la défense.

Ci-dessous sont rassemblés les entreprises et laboratoire partenaires du projet WASPE, dont N. Maisonnavé (Safran Composites) est le leader.

Entreprises

Airbus (Airbus Group)
Sagem (Safran)
Hispano-Suiza (Safran)
NEXEYA Systems
Gentilin S.A.
GERAC
JTT Composite (Midnet Industries)

Laboratoires

Safran Composites (Safran) – Leader
EADS IW (Airbus Group)
I2M Bordeaux
LGC/ENSIACET
LGP/ENIT

1.3. SOLUTIONS ENVISAGEES PAR LE PROJET ET POSITIONNEMENT DE LA THESE

Le projet a envisagé plusieurs solutions pour la réalisation de ses objectifs. Plusieurs matériaux ont été étudiés. Nous citons :

- Des matériaux métalliques : associations Al/Li, Al/Be, Al/Si ou alliages de magnésium.
- Des matériaux composites à matrice métallique : fibres de graphite insérées dans une matrice aluminium (Al).
- Des matériaux composites à matrice polymère thermoplastique : incorporation de nanotubes de carbone revêtus de métaux (fer (Fe) ou cuivre (Cu)) ou de fibres de carbone Pitch ou Pan dans une matrice PEEK
- Des matériaux composites tricotés 3D : fibres de carbone revêtues de nickel (Ni), fibres de carbone Pitch et Pan, fibres métalliques de Cu ou Ni.
- Des matériaux composites réalisés par pultrusion : fibres de carbone Pitch ou Pan recouverte de métal.
- Des matériaux composites à matrice carbone : insertion de cuivre entre des plastiques renforcés par fibres de carbone (*Carbon Fiber Reinforced Plastic – CFRP*).

Parmi la variété des solutions envisagées, nos travaux de thèse ont concerné le revêtement de nanotubes de carbone par des métaux (Fe et Cu). Comme nous pouvons le constater dans le **Tableau 1.2**, les nanotubes de carbone ont des propriétés de conduction thermique et électrique très intéressantes, mais qui ne sont valables, comme nous le verrons plus loin, que pour des nanotubes de carbone purs et sans défauts. Le dépôt de métaux conducteurs comme le fer ou le cuivre à leur surface permettrait donc d'améliorer les propriétés de conduction des nanotubes. Ces nanotubes de carbone

vont ensuite être incorporés dans du poly-éther-éther-cétone ou PEEK, afin de former un matériau composite multifonctionnel.

Tableau 1.2 : Propriétés physiques des matériaux d'intérêt dans le cadre du projet WASPE

Matériau	PEEK	Nanotubes de carbone	Fe	Cu	Al
Conductivité électrique σ (S.m ⁻¹)	10 ⁻¹¹	10 ⁷ (max)	9,93.10 ⁶	5,96.10 ⁶	3,77.10 ⁷
Conductivité thermique λ (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	0,23	3000 (max)	80,2	401	237
Masse volumique ρ (kg.m ⁻³)	1300	914 *	7874	8960	2699

* valeur de densité de grain pour des nanotubes de carbone Graphistrength®C100 [4]

Le procédé retenu pour le recouvrement de nanotubes de carbone par des métaux est le dépôt chimique à partir d'une phase vapeur (CVD) en lit fluidisé, que nous allons présenter dans la suite de ce chapitre. Ce procédé a l'avantage d'être aisément transposable à l'échelle industrielle, ce qui est en adéquation avec les objectifs du projet WASPE.

1.4. LE POLY-ETHER-ETHER-CETONE (PEEK)

La première synthèse du PEEK, dont la structure chimique est donnée en **Figure 1.1**, remonte aux années 60 [5] et sa commercialisation par la société Vitrex est effective depuis 1981. Ce polymère semi-cristallin appartient à la famille des thermoplastiques, c'est-à-dire qu'il peut réversiblement passer de l'état visqueux par chauffage à l'état rigide par refroidissement.

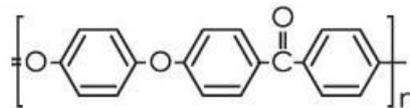


Figure 1.1 : Structure chimique du PEEK – du site <http://www.miltonplastics.com/index.php/Picture/show/10.html>

Résistant à une grande variété de solvants (organiques ou inorganiques, acides ou bases forts, composés hydrocarbonés) et à l'hydrolyse (faible perméabilité, forte résistance au brouillard salin et à l'eau salée), ce polymère conserve ses excellentes propriétés mécaniques (résistance à l'abrasion et à l'usure, coefficient de friction faible) et électriques au-delà de 300°C. Sa faible inflammabilité, ses émissions réduites de gaz toxiques et de fumées lors d'une éventuelle combustion, sa légèreté, son recyclage et sa facilité de production à haut degré de pureté en font un matériau de choix pour le domaine de l'aéronautique [6], [7].

Le **Tableau 1.3** résume les propriétés du PEEK considérées pour ce travail.

Tableau 1.3 : Principales propriétés électriques, mécaniques et thermiques du PEEK – valeurs de σ , G , G' et G'' obtenues à température ambiante

Propriétés électrique et thermique			
Conductivité électrique σ	Température de transition vitreuse (T_g)	Conductivité thermique λ	Température de fusion (T_f)
$10^{-11} \text{ S.m}^{-1}$ [8]	143-148°C [6], [7]	0,23-0,28 $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ [6]	343°C [7]
Propriétés mécaniques			
Module de Young (G)	Module de conservation (G')	Module de perte (G'')	
4 GPa [9]	2,7 GPa [10]	12,8 MPa [10]	

Le Module de Young (G) ou module d'élasticité est une constante qui relie la contrainte à la déformation d'un matériau. En d'autres termes : plus G est grand, plus le matériau est rigide. Pour les matériaux viscoélastiques (à mi-chemin entre un solide élastique et un liquide visqueux), il existe deux autres modules :

- Le Module de conservation (G') représentatif de la composante élastique du matériau et qui donne une idée de la contrainte qu'il peut supporter sans se déformer.
- Le Module de perte (G'') représentatif de la composante visqueuse et proportionnel à la quantité d'énergie mécanique dissipée par le matériau sous forme de chaleur lorsque celui-ci est soumis à une contrainte ou une déformation.

La température de transition vitreuse (T_g pour *glass*) est la température à partir de laquelle le polymère passe d'un état rigide à un état visqueux.

2. NANOTUBES DE CARBONE : GENERALITES

2.1. FORMES ALLOTROPIQUES DU CARBONE

Le carbone possède plusieurs formes allotropiques. Les formes naturelles les plus connues sont le diamant et le graphite. Parmi les formes synthétisées, nous retrouvons :

- Les fullerènes, molécule à 60 atomes de carbone en forme de ballon de football et découverte en 1985 par Kroto, Smalley et Curl [11] qui ont été récompensés par le prix Nobel de chimie en 1996 (**Figure 1.2.a**).
- Le graphène, monocouche de graphite où les atomes de carbone sont agencés en hexagone suivant deux dimensions à l'instar d'une structure en nid d'abeille. Cette forme aux propriétés (mécaniques, électriques) très intéressantes a été isolée et étudiée par Geim et Novoselov en 2004 [12], tous deux récompensés par le prix Nobel de physique en 2010 (**Figure 1.2.c**).
- Les nanotubes de carbone (*Carbon Nanotube* – CNT) dont la paternité de la découverte est encore sujette à controverse [13], [14]. Il est néanmoins raisonnable d'attribuer le regain d'intérêt de ces matériaux à Iijima au début des années 90 [15] (**Figure 1.2.b**).

Il existe plusieurs familles de CNTs : les mono-parois (*Single-Walled CNTs* – SWCNTs) synthétisés indépendamment par deux équipes scientifiques (une japonaise [16] et une états-unienne [17]) en 1993, les multi-parois (*Multi-Walled CNTs* – MWCNTs) identifiés pour la première fois en 1958 par Hillert et Lange [18], et les nanofibres (*Carbon Nanofibers* – CNFs) dont il semble que les premières traces de production (involontaire et qualifiées alors de filaments) remontent au XIX^e siècle [19].

Celles-ci ne sont d'ailleurs pas *stricto sensu* des tubes puisqu'elles n'ont pas de cavité centrale, mais leur voie de synthèse étant identique à celle des CNTs, elles ont été beaucoup étudiées en parallèle.

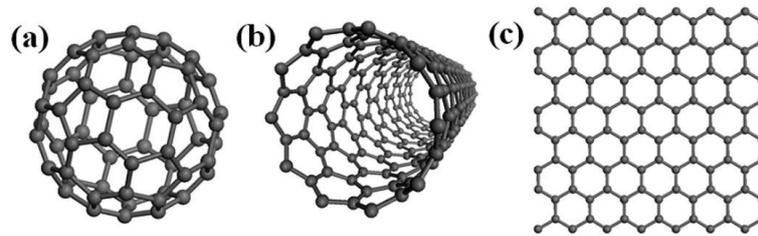


Figure 1.2 : Structures (a) du fullerène (b) d'un nanotube de carbone mono-paroi et (c) du graphène – d'après [20]

Un nanotube de carbone mono-paroi consiste en un seul feuillet de graphène enroulé sur lui-même afin de former un cylindre creux. Les nanotubes de carbone multi-parois sont quant à eux, constitués d'au minimum deux cylindres concentriques parallèles à l'axe de croissance du tube. Il existe plusieurs sous-catégories de MWCNTs : les double-parois (*Double-Walled CNTs*) aux propriétés particulières intermédiaires entre les SWCNTs et MWCNTs, le type « bambou » (*bamboo-like*) où le tube est compartimenté de façon répétée voire régulière par la fermeture d'un ou plusieurs plans de graphène à l'intérieur du cylindre, et le type « torsadé » (*coiled*), où des MWCNTs type « arête de poisson » (*herringbones*) ont des faces croissants plus vite que d'autres [21]. Les MWCNTs ont deux diamètres : le diamètre interne compris généralement entre 5 et 20 nm et le diamètre externe valant entre 10 et 50 nm (exception dans le cas des DWCNTs : entre 1 et 3 nm de diamètre externe [22]). En longueur, ces nanotubes peuvent dépasser la centaine de micromètres et leur nombre de parois varie de 2 à 10, voire plus [23].

Dans la suite de ce travail bibliographique, nous ne nous focaliserons que sur les nanotubes de carbone multi-parois.

2.2. PROPRIETES PHYSIQUES ET CHIMIQUES DES NANOTUBES DE CARBONE

De par leur arrangement unique en nano-cylindre, les nanotubes de carbone présentent des propriétés intrinsèques très intéressantes. Dans cette partie sont abordées les propriétés présentant un intérêt pour la fabrication de matériaux composites : les conductivités thermique et électrique et les propriétés mécaniques ainsi que les aspects liés à la toxicité.

2.2.1. Propriétés électriques

Le comportement électrique des CNTs dépend du nombre de parois, de l'enroulement (ou hélicité) de celles-ci et de leur qualité (présence ou non d'impuretés ou de défauts) [17].

Pour les MWCNTs les électrons transitent par les parois externes qui ont un plus grand diamètre plutôt que par les parois internes [24], qui sont, elles, plus soumises aux interactions électriques type de Van der Waals. Leur comportement est métallique. Leur conductivité électrique est du même ordre que celle du cuivre soit 10^7 S.m^{-1} [25] et leur résistivité est de l'ordre de $10^4 \Omega.\text{cm}$.

Cependant, il s'agit de valeurs théoriques ou déterminées pour des nanotubes de carbone spécifiques (alignement parfait, haute pureté, absence de défauts, etc.). Les produits industriels présentent des valeurs plus basses. Ainsi, Marinho *et coll.* mesurent la conductivité électrique de MWCNTs industriels (NC7000®, Nanocyl) de deux manières différentes [25]. En premier lieu, une masse fixe de poudre est placée dans un cylindre en céramique fermé par deux pistons en cuivre. Une pression de 5 MPa est appliquée et la conductivité électrique est ensuite mesurée par l'intermédiaire des deux

pistons. Par cette méthode, la conductivité électrique vaut $5,4 \cdot 10^2 \text{ S.m}^{-1}$. En deuxième lieu, une masse fixe de MWCNTs est dispersée dans une solution aqueuse contenant du PSS (Polystyrène Sulfonate de Sodium) et soniquée pendant 2 h. Elle est ensuite filtrée et pressée pour obtenir un film fin, puis finalement séchée pour éliminer l'humidité. La conductivité électrique de ce papier de MWCNTs est de $5 \cdot 10^3 \text{ S.m}^{-1}$.

Cette différence est due à la synthèse des MWCNTs par CCVD (*Catalytic Chemical Vapor Deposition*) sous forme d'agglomérats où chaque nanotube de carbone croît aléatoirement dans un espace 3D et indépendamment des autres. Les mesures concernent alors une population de MWCNTs tous structurellement différents et pouvant présenter des impuretés. Les valeurs des propriétés doivent donc être revues à la baisse.

2.2.2. Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques des nanotubes de carbone sont basées sur la liaison covalente C-C hybridée sp^2 , une des liaisons les plus stables et les plus fortes de la nature. Le module d'élasticité longitudinale (ou module d'Young) des MWCNTs varie de 0,4 à 4,2 TPa, avec une moyenne à 1,5 TPa [26]–[29]. Ces mesures ne concernent que des MWCNTs uniques. A section équivalente, l'acier ne développe qu'un module de 0,21 TPa.

Les CNTs peuvent aussi supporter d'importantes contraintes de flexions et torsions [30] grâce à la capacité des atomes de carbone à s'arranger en un couple pentagone-heptagone [31], ce qui les rend particulièrement attractifs pour la conception de matériaux composites où la légèreté est privilégiée.

2.2.3. Propriétés thermiques

Un MWCNT parfaitement aligné et isolé a une conductivité thermique comprise entre 650 et 3000 $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ [32], [33], une valeur supérieure à celle du cuivre ($401 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$). En revanche, la conductivité thermique d'un tapis de MWCNTs alignés les uns par rapport aux autres vaut entre 180 et 220 $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ [34]. Il est donc probable que des nanotubes de carbone multi-parois enchevêtrés sous forme de pelotes présentent des valeurs moindres.

2.2.4. Toxicité des MWCNTs

Le caractère nanométrique des MWCNTs a créé une certaine inquiétude vis-à-vis de leur toxicité, qui demeure encore aujourd'hui mal connue.

Plusieurs études *in vitro* [35], [36] ont montré que les nanotubes de carbone seraient capables de traverser la membrane cellulaire pour pénétrer dans la cellule, s'y accumuler et provoquer une cytotoxicité (destruction des cellules). Les SWCNTs semblent plus cytotoxiques que les MWCNTs à concentration égale [36]. Il a été notamment constaté que les MWCNTs présentent une toxicité sur les macrophages (cellules appartenant aux globules blancs) pulmonaires comparable à celle de fibres d'amiante, ce qui pose la question des effets potentiels sur la santé à long terme [37].

In vivo, les voies d'exposition testées sont l'inhalation, l'ingestion et les contacts cutané et oculaire. Des MWCNTs, dont certains broyés, ont été instillés chez le rat [38] et la souris [39]. Des inflammations et des fibroses pulmonaires ont été constatées, ainsi que des granulomes (boutons), dont l'apparition est favorisée par le broyage. La longueur des nanotubes influence leur persistance dans l'organisme : 80 % des MWCNTs classiques et 36 % des MWCNTs broyés sont toujours présents au bout de 2 mois. Le contact cutané de patchs-tests (chez l'humain) et oculaire par instillation (chez le

lapin) contenant un mélange suie-nanotubes de carbone ne semble pas révéler d'anomalies ou de réactions particulières [40].

Il semble que le danger réel que représentent les nanotubes de carbone relève plus de leurs caractéristiques physiques que de leurs interactions chimiques avec l'organisme. Une excellente biocompatibilité a été rapportée entre des MWCNTs et des cellules constitutives de la peau (fibroblastes) et des os (ostéoblastes) [41].

La plupart des tests de (cyto-)toxicité ont été réalisés sur l'animal, et l'extrapolation à l'être humain donne des résultats très variés et souvent contradictoires. Les études menées se concentrent également plus sur les expositions ponctuelles, pour la détection rapide d'éventuels effets, et non sur le long terme [42]. Le NIOSH (*National Institute for Occupational Safety and Health*) recommande ainsi une valeur limite d'exposition de $1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ EC (*Elemental Carbon*) pour 8 h de travail avec des nanoobjets carbonés tels que les MWCNTs [43].

Compte tenu des études menées dans notre thèse, la prévention principale a été le confinement des objets et installations au contact ou produisant des nanotubes de carbone, ainsi que la minimisation de leur manipulation. Celle-ci a toujours été réalisée sous EPI, comme nous le verrons au Chapitre 2.

2.3. PROCÉDES DE SYNTHÈSE

Les nanotubes de carbone peuvent être synthétisés par plusieurs procédés que nous classerons en deux catégories : la voie physique et la voie chimique. Le mode de synthèse des nanotubes via cette dernière voie sera davantage développé.

2.3.1. Synthèse par voie physique

Il existe trois techniques de production de nanotubes de carbone par voie physique : l'arc électrique, l'ablation laser et le réacteur solaire. Toutes trois reposent sur le principe de la sublimation d'un morceau de graphite à haute température puis en la re-condensation des atomes de carbone sous forme de nanotube. L'ablation laser et l'arc électrique sont les premières techniques à avoir été utilisées pour synthétiser (involontairement) des fullerènes [11] et des nanotubes de carbone [15], respectivement. Ces deux techniques permettent de produire des nanotubes de carbone de très grande qualité (peu de défauts de structure). Cependant, elles produisent aussi une grande quantité d'impuretés (carbone amorphe ou suie, fullerène, particules de catalyseur), ce qui nécessite des étapes de purification lourdes et complexes qui peuvent altérer les nanotubes créés. Le passage à l'échelle industrielle s'avère difficile à cause des importants coûts énergétiques engendrés.

Le réacteur solaire [44], développée aux installations solaires du laboratoire PROMES à Odeillo depuis 1993, consiste à concentrer des rayons solaires sur un mélange poudreux graphite/catalyseur pour le sublimer. Les vapeurs de carbone sont ensuite refroidies et les nanotubes se forment autour des particules de catalyseur selon une configuration en toile d'araignée. Parmi les avantages de la technique vis-à-vis des deux précédentes, les auteurs énumèrent la possibilité de contrôler chaque paramètre (température, pression, débit de gaz) indépendamment, ainsi que les mesures in-situ des températures et de la composition chimique par spectroscopie d'émission. Si elle autorise un passage vers des échelles préindustrielles, cette technique présente le même désavantage que les deux précédentes : la production d'une importante quantité d'impuretés.

Par les températures qu'elles engendrent ($> 1000^\circ\text{C}$), ces trois techniques sont aussi nommées « voies hautes températures ».

2.3.2. Synthèse par voie chimique

Les procédés de synthèse par voie chimique reposent sur la présence de réactions chimiques de plusieurs composés pour l'obtention de nanotubes de carbone.

Le dépôt chimique à partir d'une phase vapeur (CVD) est actuellement le procédé le plus utilisé permettant la synthèse de nanotubes de carbone par voie chimique à l'échelle industrielle. De nombreuses sociétés (telle qu'Arkema en France [45], développé en lien avec le LCC, le LGC et le CIRIMAT) ont opté pour cette technique qui possède de multiples avantages par rapport aux procédés précédents :

- Economie d'énergie (températures « basses » : entre 600 et 1000°C, opérations à pression atmosphérique) impliquant un coût moindre.
- Flexibilité technique permettant de produire aussi bien des nanofibres (CNFs) que des nanotubes de carbone (SW- ou MWCNTs).
- Aisément transposable de l'échelle du laboratoire à l'échelle industrielle.

Le principe du procédé CVD est détaillé au paragraphe 3.1. Nous ne nous y attardons ici que pour la production de nanotubes de carbone.

La synthèse de CNTs par CVD peut se faire selon deux voies : la CVD dite homogène (sans substrat) et la CVD hétérogène (avec substrat). Dans les deux cas la présence d'un catalyseur est indispensable.

La CVD homogène forme des nanotubes directement en phase gazeuse soit par le mélange d'un gaz précurseur avec un gaz catalyseur [46], soit en utilisant un gaz qui joue à la fois le rôle de catalyseur et de source de carbone [47]–[49].

A contrario, la CVD hétérogène synthétise des CNTs sur des substrats catalytiques, qu'ils soient sous forme de solides plans ou de solides divisés (lit fixe ou lit fluidisé [50]). Dans ce dernier cas, la CVD peut être couplée à un lit fluidisé pour bénéficier de ses avantages en termes d'isothermicité et de transfert de matière gaz-poudre élevé (plus de détails sur la fluidisation au paragraphe 3.2).

Les catalyseurs les plus couramment employés pour la production de nanotubes de carbone sont le fer [51], le cobalt [52] et/ou le nickel [53], supportés par des substrats inertes pulvérulents d'alumine (Al_2O_3), de silice (SiO_2) ou de magnésie (MgO) dans le cas de l'utilisation d'un lit fluidisé [50].

La source de carbone peut être gazeuse – méthane (CH_4), éthylène (C_2H_4), acétylène (C_2H_2) sont des composés couramment utilisés, mais le monoxyde de carbone (CO) ou l'éthanol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) sont aussi possibles [53]–[55] – ou liquide – toluène (C_7H_8) ou xylène (C_8H_{10}) par dispersion de fines gouttelettes. Elle est généralement transportée par un gaz vecteur inerte (azote ou argon), et la réaction a lieu en présence d'hydrogène (H_2).

Les nanotubes de carbone obtenus par CVD présentent une qualité structurale moindre que ceux produits par voie physique. La température est le paramètre qui a le plus d'impact sur la morphologie des nanotubes [56].

Cependant, les quantités produites sont plus importantes (400 tonnes par jours annoncés par FB-CCVD pour la société Arkema) et la pureté des nanoobjets est élevée (> 90 % de CNTs), permettant de minimiser ou supprimer les étapes de purification. Cela a permis l'abaissement du prix du kilogramme de MWCNTs à seulement 50 € (prix 2016 pour la société Arkema).

2.4. APPLICATIONS INDUSTRIELLES : CAS DES MATERIAUX COMPOSITES NANOTUBES DE CARBONE/POLYMERE

Les domaines d'applications des nanotubes de carbone multi-parois sont nombreux et variés, et plusieurs revues proposent des états de l'art sur les perspectives industrielles et les futures applications de ces matériaux [57]–[59].

A titre d'exemple, la **Figure 1.3**, issue de la publication de De Volder *et coll.*, montre l'évolution de la production de nanotubes de carbone ainsi que le nombre de publications et de brevets émis par la communauté scientifique pour la période 2004-2011 [58]. Quelques exemples d'applications sont proposés, allant de l'utilisation de matériaux composites pour la fabrication de vélos de course, au revêtement électrostatique (*Electrostatic Discharge – ESD*) pour la protection de composants électriques et électroniques.

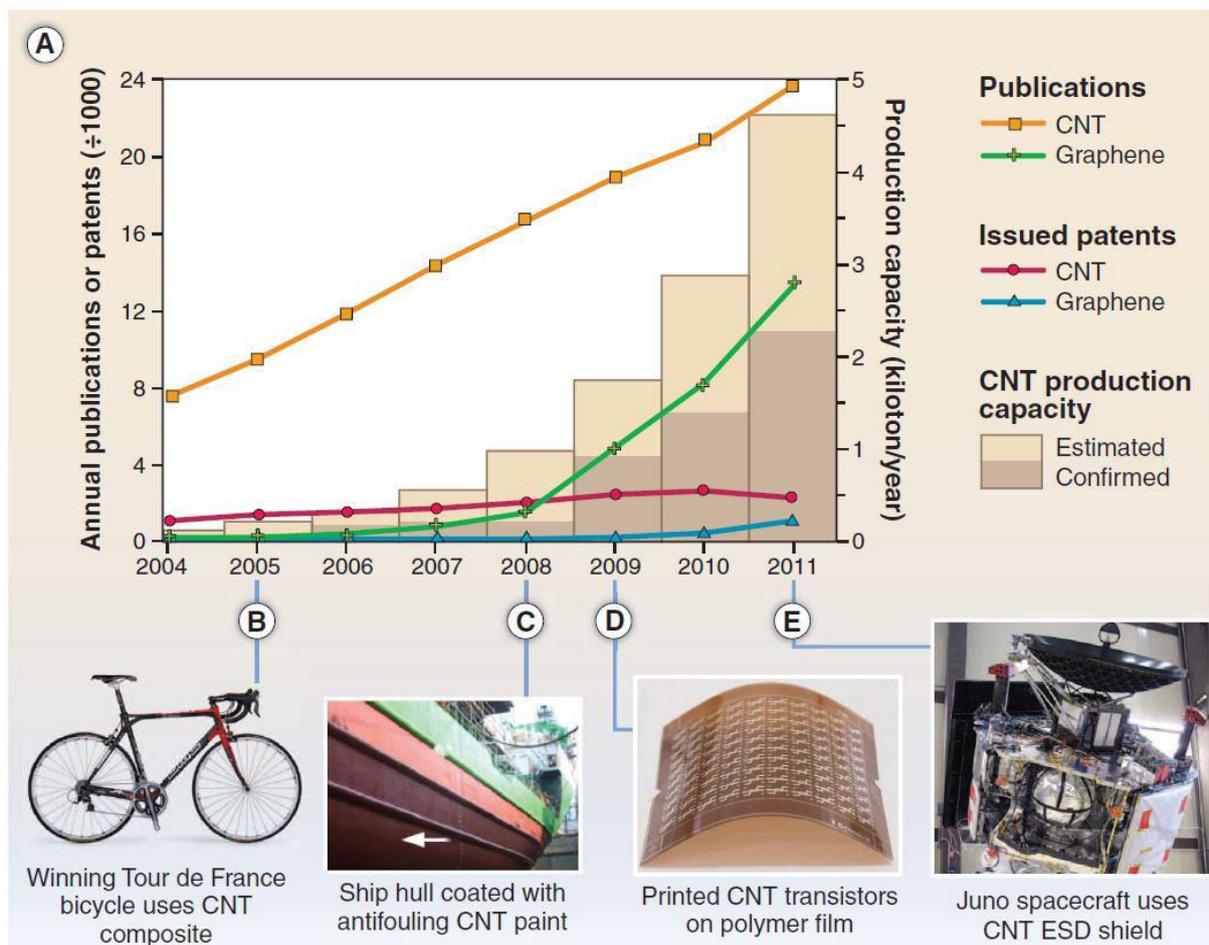


Figure 1.3 : Evolution dans la recherche et la production de nanotubes de carbone avec quelques exemples d'application – d'après [58]

2.4.1. Mélanges MWCNTs/Polymères

L'application en rapport direct avec notre travail concerne l'utilisation des nanotubes de carbone comme charges de polymères, afin d'améliorer les propriétés mécanique, thermique et électrique de matériaux composites. Là aussi, de nombreuse revues étudiant les propriétés de mélanges CNTs/polymère sont proposés [31], [60], [61] que nous ne détaillerons pas ici.

Retenons seulement, grâce à l'excellent travail de revue de Spitalsky *et coll.*, que les propriétés finales des matériaux composites sont grandement améliorées par l'addition de nanotubes de carbone [61]. La conductivité électrique s'accroît dans certains cas à 10^4 S.m⁻¹ pour des charges en nanotubes de carbone n'excédant pas 3 %mass. [62], [63]. Certaines propriétés mécaniques (module de Young, contrainte de torsion, etc.) augmentent parfois jusqu'à 1500 % [64].

Ces valeurs dépendent de nombreux facteurs, le premier étant le polymère lui-même. Certains composites affichent en effet de propriétés moins bonnes que le polymère seul [65]. La nature des MWCNTs utilisés (bruts, purifiés, fonctionnalisés), leur morphologie (enchevêtrés ou alignés), le taux de charge et sa percolation et le procédé de mélange sont également des paramètres à considérer [61].

2.4.2. Mélanges MWCNTs/PEEK

Le PEEK a déjà été mélangé avec des nanofibres de carbone [66], [67] et des nanotubes de carbone mono-parois [68]–[70]. Nous présentons dans ce paragraphe l'évolution des différentes propriétés (mécanique, électrique et thermique) du PEEK lorsqu'il est chargé avec des nanotubes de carbone multi-parois (MWCNTs).

- **Dispersion des MWCNTs dans le polymère**

L'équipe d'Ogasawara a observé la dispersion des nanotubes de carbone (Carbon Nanotechnology) par microscopie FIB (*Focused Ion Beam*) [9], [10]. Un exemple est donné en **Figure 1.4** pour un taux de charge en MWCNTs dans la matrice de 15 %mass.. Les nanotubes sont uniformément dispersés et alignés suivant la direction de l'incorporation de la charge. Toutefois, il s'agit probablement de fagots de nanotubes (diamètre externe jusqu'à 100 nm).

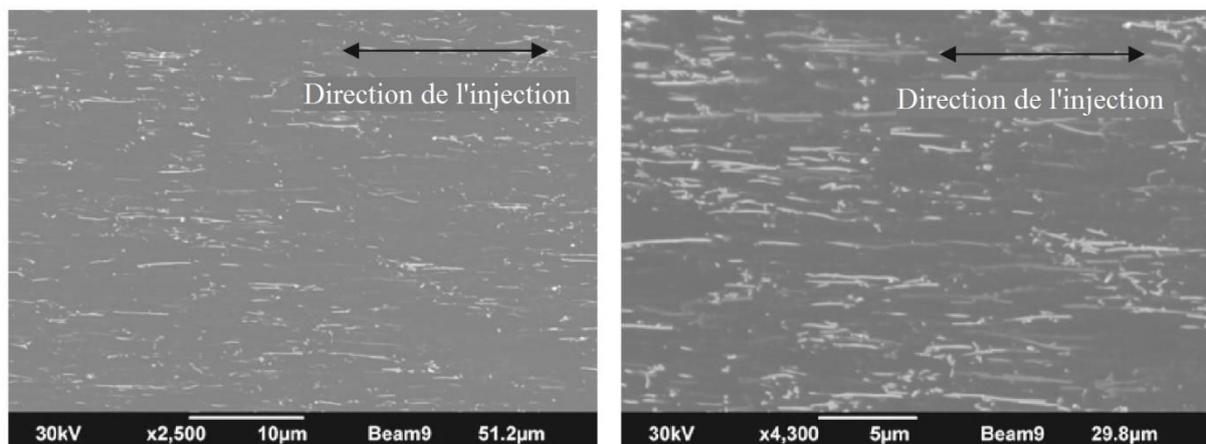


Figure 1.4 : Micrographies FIB du composite MWCNTs/PEEK avec un taux de charge de 15 %mass. en MWCNTs – d'après [10]

Bangarusamath *et coll.* observent par microscopies électroniques à transmission et à balayage (MET et MEB respectivement) la même uniformité de dispersion pour des MWCNTs (NC7000®, Nanocyl) plus fins (environ 10 nm) [8], [71]. Les taux de charge varient entre 0,5 et 17 %mass. (**Figure 1.5**). En revanche les nanotubes ne sont pas alignés. En augmentant le taux de charge, les auteurs observent l'apparition de quelques agglomérats de MWCNTs.

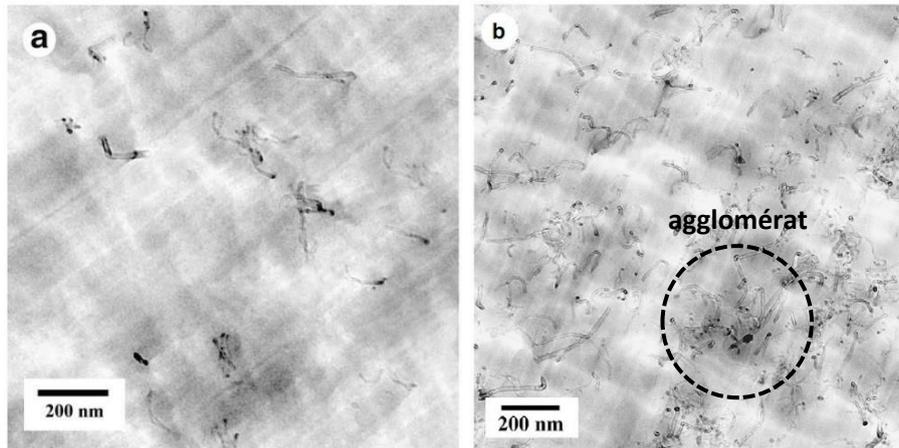


Figure 1.5 : Micrographies MET du composite MWCNTs/PEEK avec un taux de charge de (a) 0,5 %mass. et (b) 5 %mass. – d'après [8], [71]

Les deux équipes notent le raccourcissement de la longueur des tubes, due au cisaillement du mélange MWCNTs/PEEK lors de sa préparation.

La bonne dispersion des MWCNTs dans la matrice est un paramètre clé des propriétés du futur matériau composite. Un réseau de nanotubes uniforme et continu peut améliorer le passage d'électrons (conductivité électrique) et des phonons (conductivité thermique) tout en assurant une répartition uniforme des contraintes mécaniques sur le matériau.

- **Propriétés thermiques du composite MWCNTs/PEEK**

L'influence de l'ajout de nanotubes de carbone multi-parois sur la conductivité thermique du PEEK a été étudiée par Bangarusamath *et coll.* [8]. La conductivité thermique du matériau composite augmente linéairement avec le taux de charge. Pour un taux de charge de 17 %mass., la conductivité est cependant à peine doublée ($0,7 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) par rapport à celle du PEEK pur.

- **Propriétés électriques du composite MWCNTs/PEEK**

Le PEEK est un isolant électrique avec une conductivité électrique de l'ordre de $10^{-11} \text{ S.m}^{-1}$.

Bangarusamath *et coll.* observent un gain de 10 ordres de grandeur (soit 10^{-2} S.m^{-1}) avec un taux de charge en nanotubes de carbone multi-paroi de seulement 1,5 %mass. [8], [71]. Il en déduisent ainsi le taux de percolation des nanotubes de carbone à 1,5 %mass.. Au-delà de cette charge, la conductivité électrique continue à évoluer un peu. Pour un taux de charge de 17 %mass., elle vaut 1 S.m^{-1} .

Mohiuddin et Hoa mélangent au PEEK différents taux de charge (8, 9 et 10 %mass.) de MWCNTs bruts présents sous forme de pelotes (C150P, Bayer Material Science) à 380°C pendant 20 min [72]. Le composite est ensuite soumis à une compression de 10 tonnes à 340°C pendant 15 min. Les échantillons (plaques de 25,4 mm de diamètre et 1,4 mm d'épaisseur) présentent une conductivité électrique de $1,3.10^{-3} \text{ S.m}^{-1}$ pour un taux de charge de 10 %mass.. Au-delà de ce taux, la conductivité diminue à cause, d'après les auteurs, de l'agglomération des nanotubes. Le seuil de percolation est de 3,5 %mass.. En-deçà, la conductivité du composite est comparable à celle du PEEK pur. Ce seuil est plus élevé que ce qui a déjà été reporté. Les auteurs imputent cette différence à la technique de préparation du composite qui, dans leur cas, laisse une grande partie des MWCNTs sous forme d'agglomérats, moins bien dispersés dans la matrice.

Les auteurs observent également une influence de la température sur la conductivité électrique du composite. Celle-ci augmente d'un facteur 10 lorsque la température passe de 20 à 140°C (valeur légèrement en-dessous de la température de transition vitreuse T_g du polymère). Une fois le matériau refroidi à température ambiante, la conductivité est différente qu'avant la phase de chauffe : elle est plus importante (**Figure 1.6**). Cette hystérésis semble due, selon les auteurs, à une meilleure dispersion des MWCNTs, favorisant donc le transfert d'électrons. Enfin, la conductivité évolue avec le nombre de cycles chauffe-refroidissement. Pour un cycle, à 140°C elle vaut $3 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^{-1}$. Au troisième cycle, pour cette même température elle vaut $7 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^{-1}$. Cela est attribué à l'alignement des MWCNTs qui, avec l'effet de redistribution, semblent assurer un meilleur réseau conducteur.

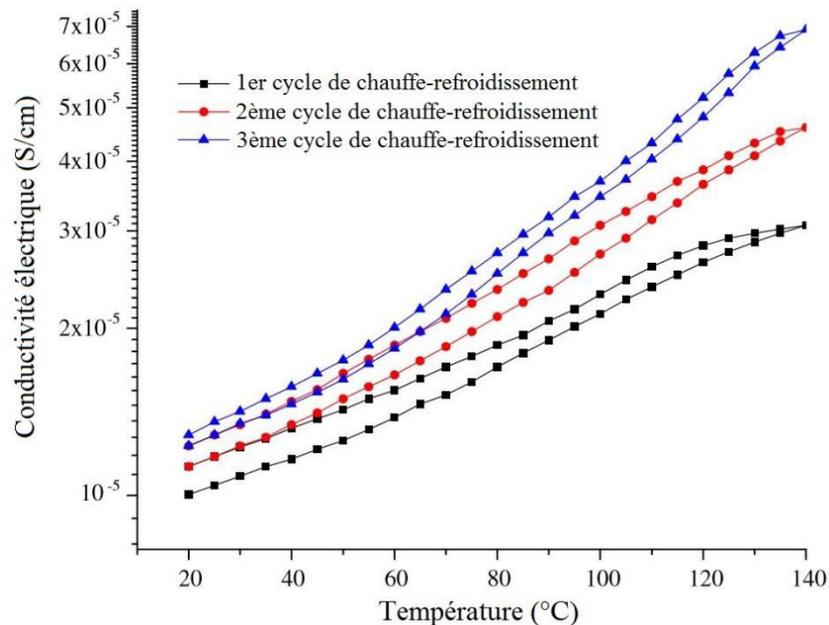


Figure 1.6 : Evolution de la conductivité électrique en fonction de cycles chauffe-refroidissement pour un composite MWCNTs/PEEK avec un taux de charge de 10 %mass. en MWCNTs – d'après [72]

A noter que ces changements dans l'agencement des nanotubes de carbone avec la température sont irréversibles [72].

- **Propriétés mécaniques du composite MWCNTs/PEEK**

Le PEEK est un polymère aux excellentes propriétés mécaniques. Ogasawara *et coll.* estiment le module de Young à 4,2 GPa et les modules de conservation et de perte à respectivement 2,7 GPa et 12,8 MPa [10]. Ils étudient ensuite l'influence du taux de charge en MWCNTs sur ces propriétés mécaniques. Le **Tableau 1.4** montre l'évolution de ces trois modules pour des taux de charge de 9 et 15 %mass..

Tableau 1.4 : Evolution des propriétés mécaniques d'un composite MWCNTs/PEEK en fonction du taux de charge en MWCNTs – d'après [10]

Taux de charge (%mass.)	Module de Young G (GPa)	Module de conservation (G') (GPa)	Module de perte (G'') (MPa)
0	4,2	2,7	12,8
9	6,3	3,4	22,7
15	8,3	4,3	28,5

Ces augmentations sont dues, d'après les auteurs, aux nanotubes de carbone qui viendraient s'insérer entre chaque chaîne polymère, diminuant localement leur mobilité.

Pour résumer, il semble que les MWCNTs se dispersent relativement facilement au sein d'une matrice PEEK. Des nano-agglomérats reliés par des nanotubes plus ou moins isolés ont été observés [8]. Les propriétés électriques et mécaniques du matériau composite sont meilleures que celles du polymère seul. Seule la conductivité thermique ne montre pas d'évolution suffisante pour une application où la dissipation de la chaleur est requise.

Le greffage de polymères directement à la surface de nanotubes de carbone est une stratégie adoptée par plusieurs équipes scientifiques [61] pour l'amélioration des propriétés mécaniques du composite final par rapport à l'incorporation de nanotubes de carbone non-traités. Les interactions avec la matrice sont en effet plus fortes, améliorant la dispersion des nanotubes. Toutefois, l'enrobage de nanotubes par un polymère aura tendance à réduire l'affinité entre le nanomatériau et la matrice, donc à diminuer les conductivités thermique et électrique [6].

L'oxydation des CNTs est aussi connue pour augmenter leur dispersion dans les polymères [73]. Cependant, nous n'avons rien trouvé concernant le PEEK dans la littérature.

3. LE PROCÉDE CVD EN LIT FLUIDISÉ SUR NANOTUBES DE CARBONE

3.1. LE DÉPÔT CHIMIQUE À PARTIR D'UNE PHASE VAPEUR

Le principe du dépôt chimique à partir d'une phase vapeur (CVD) est de déposer sur un substrat solide un matériau sous forme d'une couche continue ou discontinue à partir de précurseurs gazeux par le biais de réactions chimiques, sous des conditions opératoires appropriées [74], [75].

Le procédé peut fonctionner à pression atmosphérique (*Atmospheric Pressure* – APCVD) ou sous pression réduite (*Low Pressure* – LPCVD), afin de favoriser l'uniformité des dépôts.

Le substrat peut être une surface plane (feuilles de cuivre, wafers de silicium, etc.) ou à motifs, des objets complexes ou des matériaux divisés comme des poudres, disposés sur un support fixe ou mis en mouvement par effets mécaniques ou par fluidisation. Le substrat est généralement chauffé pour fournir l'énergie d'activation nécessaire aux réactions chimiques à l'origine du dépôt.

Les modes d'activation des réactions chimiques sont nombreux et variés. Nous pouvons citer par exemple l'activation par induction (chauffage du substrat directement par son support), thermique résistif (chauffage des parois du réacteur) ou encore par la création d'un plasma (via des fréquences radio ou des micro-ondes – *Plasma Enhanced CVD* – PECVD). Par la suite, seul le mode d'activation par chauffage résistif des parois (murs chauds) ou du substrat (murs froids) sera considéré.

La phase gazeuse réactive contenant le matériau à déposer est issue d'un ou plusieurs précurseurs qui peuvent être, à température ambiante, à l'état gazeux [4], [76], liquide [4] (vaporisé par l'intermédiaire d'un bulleur) ou solide [50] (sublimé via l'emploi d'un sublimateur). Si le précurseur est composé d'une partie organique et d'une partie métallique ou métalloïde, il est dit organométallique (*Metal-Organic CVD* – MOCVD). Le précurseur est transporté jusqu'au réacteur par un gaz vecteur généralement inerte (azote, argon ou hélium), mais des gaz réactifs (hydrogène ou oxygène) peuvent être utilisés pour transporter le précurseur et participer aux réactions de décomposition et de dépôt [74].

Le dépôt d'un matériau par CVD implique plusieurs étapes (numérotées sur la **Figure 1.7**) [76] :

- (1) Transport par convection et diffusion au voisinage du substrat.
- (2) Réactions en phase homogène.
- (3) Adsorption.
- (4) Diffusion.
- (5) Réactions en phase hétérogène.
- (6) Désorption et évacuation des sous-produits.

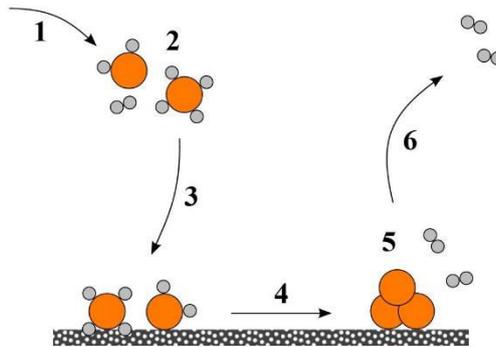


Figure 1.7 : Principales étapes lors d'un dépôt CVD – d'après [76]

Ces étapes ne sont pas toutes effectives au même moment. Certaines vont être favorisées par rapport à d'autres selon les conditions opératoires adoptées [77].

L'un des avantages de la CVD par rapport à d'autres techniques est son aptitude à former des dépôts uniformes sur des substrats à la géométrie complexe ou fortement poreux, dépendant bien entendu des conditions opératoires.

Lorsque le substrat est un solide divisé, maintenir un contact efficace entre la phase gazeuse et l'ensemble du solide posé sur un support (CVD en lit fixe) s'avère très difficile, particulièrement à pression atmosphérique. L'utilisation du lit fluidisé (*Fluidized Bed* – FB-CVD) exalte les contacts entre la phase solide et la phase gazeuse [78]. L'intense brassage par le gaz de la phase divisée autorise des transferts de chaleur et de matière importants entre les deux phases et une excellente uniformité des dépôts. La fluidisation de la poudre permet des opérations en mode continu et le recyclage des gaz ou des solides. Enfin, le changement d'échelle est assez aisé [78].

Quelques contraintes sont cependant à prendre en compte [78]. L'efficacité du contact gaz-solide peut être réduite par la présence de bulles au sein du lit fluidisé, ce qui peut provoquer une conversion insatisfaisante des gaz précurseurs. Certaines conditions de température et de pression sont contraignantes et il n'est pas rare de constater des dépôts importants sur les parois du réacteur CVD et sur le distributeur (plaque supportant la poudre tout en laissant passer les gaz). Enfin, la prise en masse du lit de poudre et les phénomènes de nucléation en phase homogène, qui conduisent à la formation de particules parasites, ne peuvent parfois pas être évités.

Le procédé FB-CVD reste néanmoins très utilisé pour diverses applications. Citons à titre d'exemple la préparation de catalyseurs supportés [50], [79], la synthèse de nanotubes de carbone [80]–[83] et la production de silicium de qualité photovoltaïque [84].

3.2. LA FLUIDISATION

3.2.1. Principe et applications de la fluidisation

La fluidisation consiste en la mise en suspension d'un solide divisé (particules) par un fluide (gaz ou liquide) [85]–[87]. Le lit de particules adopte alors le comportement dudit fluide (**Figure 1.8**). L'intense brassage de la poudre qui en résulte autorise d'excellents transferts de chaleur et de matière entre le fluide et la poudre [86], ce qui rend ce procédé particulièrement attractif pour certaines applications industrielles, notamment lorsqu'il est couplé à un procédé réactif.

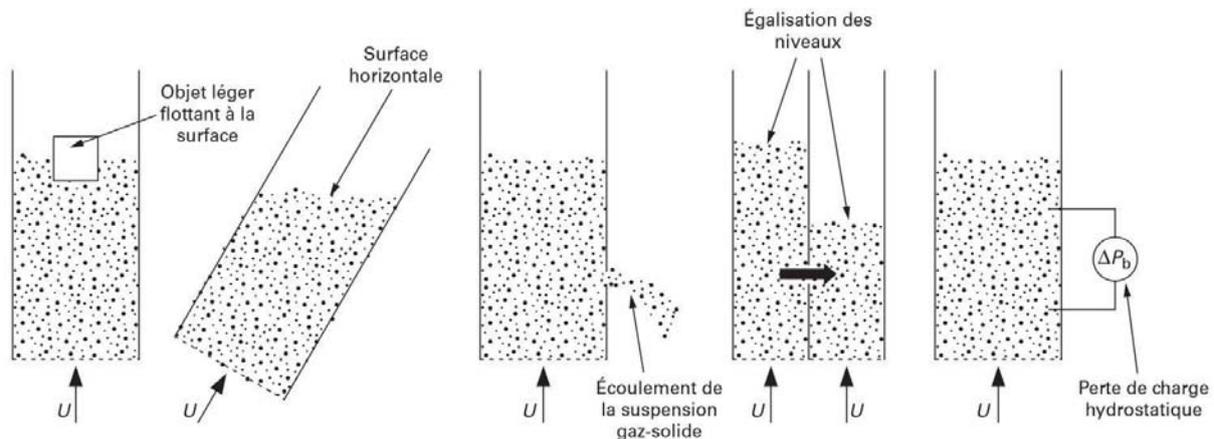


Figure 1.8 : Ressemblances observables entre un lit de particules fluidisé et un fluide (ici un liquide) – U est la vitesse superficielle de gaz – d'après [88]

Les premières utilisations du principe de fluidisation remontent au XVe siècle pour la purification de minerais. Le procédé n'a depuis cessé de se développer dans divers domaines industriels [76], [89] : traitement des eaux (nettoyage de sables) au XIXe siècle, domaine minier (gazéification du charbon) avec le procédé Winkler inventé en 1922, pétrochimie à partir des années 40 (craquage catalytique d'hydrocarbures), chimie organique à partir de 1950 (production d'acide sulfurique), chimie minérale (séchage particulaire), agroalimentaire (séchage de céréales) et enfin nanomatériaux avec la production de nanotubes de carbone par couplage avec le procédé CVD, notamment en lien avec notre groupe de recherche et le LCC [56].

Le procédé de fluidisation peut être exploité soit en batch soit en continu. Plusieurs dispositifs existent et diffèrent selon le mode de contact gaz-particules : lits vibrés ou rotatif, où le contact gaz-solide est limité, lits fluidisés et lits suspendus, aux intensités de contact importantes, et lits circulants ou lits transportés, très utiles pour la séparation de populations granulaires [76]. Pour ce travail, nous ne détaillons que le principe du lit fluidisé et son application aux nanotubes de carbone.

3.2.2. Régimes de fluidisation et pertes de charge

A la suite de cette introduction, nous nous intéressons à la fluidisation par une phase gazeuse uniquement. Selon la vitesse de gaz qui passe au travers du lit, la poudre adopte plusieurs comportements appelés régimes. Ces régimes et les phénomènes qui leur sont associés sont représentés en **Figures 1.9** et l'évolution des pertes de charge subies par le gaz à la traversée du lit (différence de pression ΔP entre le haut et le bas du lit) en **Figure 1.10**.

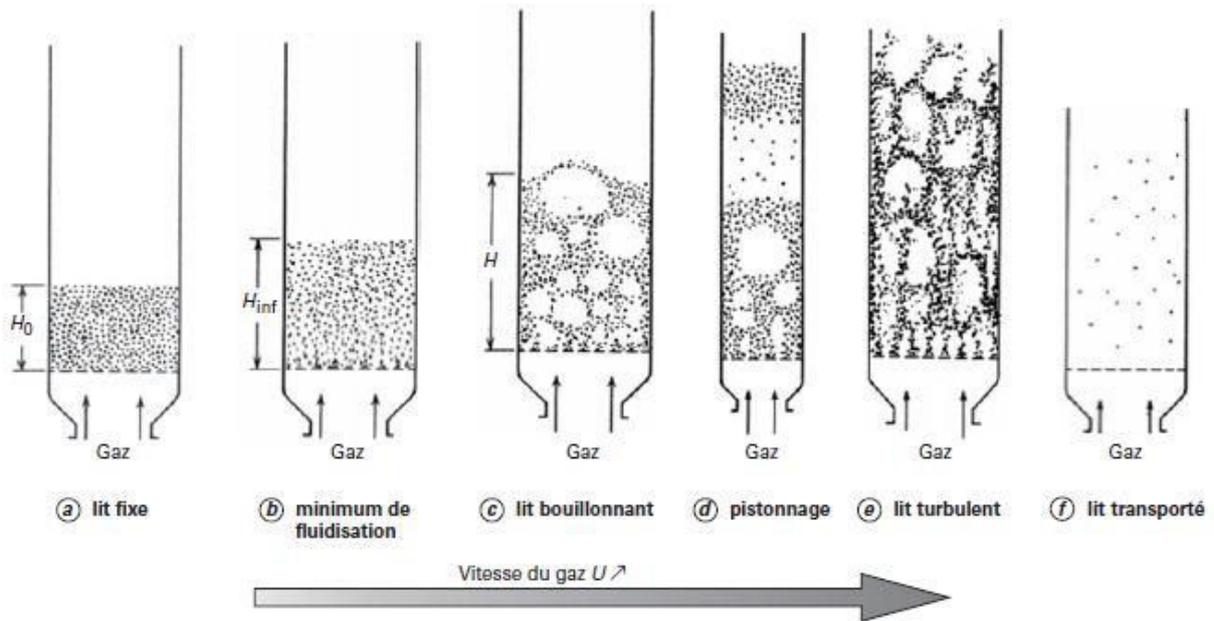


Figure 1.9 : Régimes de fluidisation en fonction de la vitesse de gaz U – d'après [88]

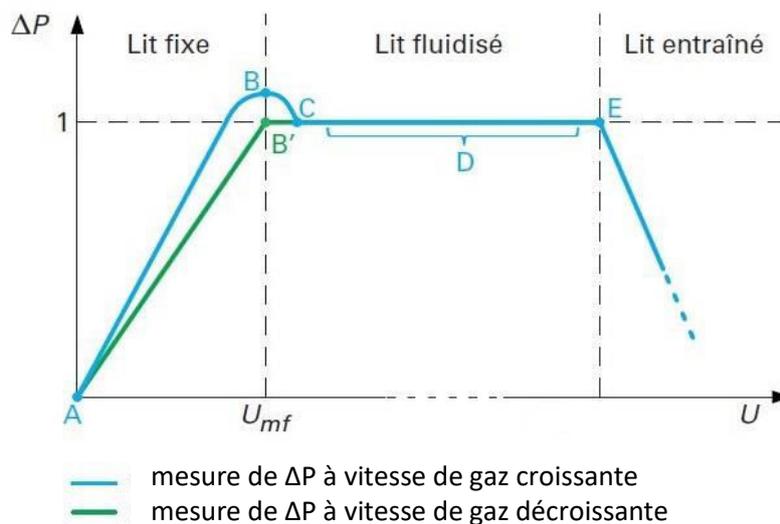


Figure 1.10 : Evolution des pertes de charge subies par le gaz à la traversée du lit en fonction de la vitesse superficielle de gaz U – d'après [88]

Le lit fixe (Figure 1.9.a). Lorsque la vitesse de gaz U est inférieure à la vitesse minimale de fluidisation U_{mf} ($U < U_{mf}$), le lit reste fixe. Aucune variation de hauteur n'est visible, le poids des particules étant supérieur à la poussée d'Archimède (le lit a une hauteur initiale H_0). En revanche, la perte de charge ΔP augmente linéairement avec la vitesse U (Figure 1.10 – section AB). Cela est dû aux frottements du fluide sur la surface des particules et sur les parois de la colonne.

Le minimum de fluidisation (Figure 1.9.b). La vitesse minimale de fluidisation U_{mf} est atteinte lorsque la vitesse du gaz est suffisante pour compenser le poids des particules. Celles-ci sont alors soulevées et le lit s'expande à la hauteur minimale de fluidisation H_{mf} . La perte de charge (Figure 1.10 – section BC) subie par la phase gazeuse lors de son passage à travers le milieu divisé est alors égale au poids du lit par unité de surface de colonne (Figure 1.10 – section D) [90].

Le minimum de bullage (Figure 1.9.c). La vitesse minimale de bullage U_{mb} est la vitesse pour laquelle des bulles de gaz ascendantes se forment au sein du lit. Celui-ci peut alors être associé à un milieu hétérogène où les deux phases coexistent : la phase émulsion gaz-particules et la phase constituée par les bulles [76]. Pour les particules fines fluidisables (poudres du groupe A de la classification de Geldart (Geldart, 1973) qui est abordée plus loin), ce régime est distinct du minimum de fluidisation. Pour des particules plus grossières (groupes B et D), U_{mb} est égale à U_{mf} .

La fluidisation bouillonnante (Figure 1.9.c). Lorsque la vitesse U augmente au sein du lit (**Figure 1.10 – section D**), le nombre et la taille des bulles ascendantes augmentent. L'ascension de ces bulles, de forme généralement sphérique, provoque un intense brassage du lit, donc des échanges thermiques et de matières élevés. Lorsque ces bulles viennent éclater à la surface du lit, une certaine quantité de particules est projetée, créant une zone de turbulence (appelée la *splash zone* [88]) où la concentration en solide est inférieure à la zone plus dense du lit. Ce régime couvre une large plage de vitesses de gaz et est couramment adopté pour les études scientifiques et les applications industrielles [91].

Le pistonnage (Figure 1.9.d). Ce régime apparaît lorsque les bulles de gaz sont suffisamment grosses pour que leur taille approche le diamètre de la colonne. Il y a donc une alternance entre le lit de particules et les bulles qui poussent ce lit devant elles, à la manière d'un piston. Le déplacement des pistons et leur désintégration provoquent de fortes variations de hauteur et de ΔP .

Le lit turbulent (Figure 1.9.e). Pour des vitesses de gaz U encore plus grandes, le lit devient turbulent. Ce régime se caractérise par une croissance excessive de bulles de forme irrégulières et par une surface de lit difficilement distinguable.

Le lit transporté ou entraîné (Figure 1.9.f). Quand la vitesse U est supérieure à la vitesse terminale de chute U_t des particules ($U > U_t$), les particules du lit sont entraînées en-dehors de la colonne (transport pneumatique). La perte de charge diminue alors jusqu'à atteindre une valeur équivalente à l'écoulement du gaz dans une colonne vide (**Figure 1.10 – point E et au-delà**).

La fluidisation à débit décroissant (Figure 1.10 – sections DB' et B'A). Lorsque la vitesse de gaz U est progressivement ramenée à des valeurs inférieures à la vitesse minimale de fluidisation U_{mf} , la perte de charge ne se superpose pas exactement au profil obtenu pour des vitesses ascendantes. C'est le phénomène d'hystérésis. Les particules solides sont en effet soumises à certaines forces inter-particulaires (type Van der Waals) qui sont vaincues lors de la fluidisation (d'où la **surpression ABC** sur la **Figure 1.10**). Lorsque la vitesse de gaz diminue, ces forces n'existent plus et le lit est parfaitement aéré.

L'aptitude à la fluidisation des solides divisés dépend grandement de leurs caractéristiques physiques. En 1973, Geldart a établi un diagramme empirique, toujours très utilisé aujourd'hui, qui permet de classer les poudres selon 4 groupes (A, B, C ou D) suivant la masse volumique de grain des particules ρ_p (ou plus exactement la différence entre ρ_p et la masse volumique de gaz ρ_g) et leur diamètre médian d_{50} (**Figure 1.11**) [92].

Groupe A : poudres à la fluidisation aisée et homogène. Ce groupe rassemble les particules fines ($20 \mu\text{m} \leq d_{50} \leq 150 \mu\text{m}$) et de faible densité ($\rho_p \leq 1400 \text{ kg.m}^{-3}$) dont les vitesses minimales de fluidisation et de bullage sont distinctes ($U_{mf} \neq U_{mb}$). L'expansion du lit qui précède l'apparition des bulles permet de bénéficier d'une importante surface de contact entre le lit et la paroi de la colonne. Les transferts de chaleur et de matière sont excellents.

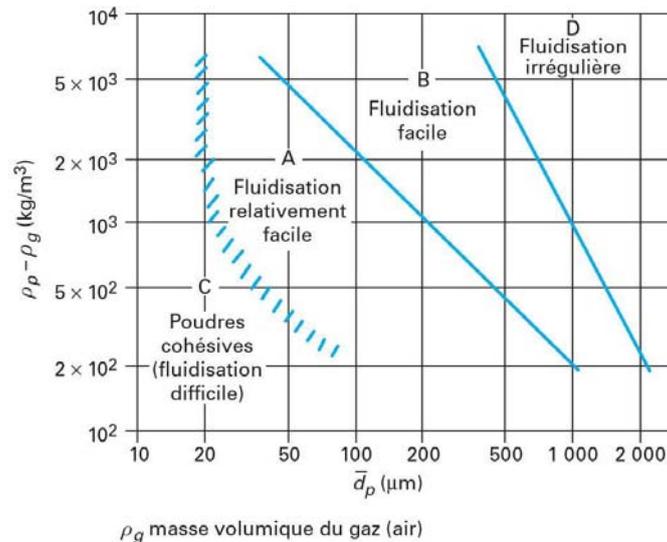


Figure 1.11 : Classement des particules selon Geldart – d’après [88]

Groupe B : poudres à la fluidisation bouillonnante. Les particules de ce groupe, de par leur taille ($40 \mu\text{m} \leq d_{50} \leq 600 \mu\text{m}$) et leur densité ($1400 \text{ kg.m}^{-3} \leq \rho_p \leq 4000 \text{ kg.m}^{-3}$), n’entrent en fluidisation que lorsque $U_{mf} = U_{mb}$. Si l’expansion du lit est faible, la coalescence des bulles lors de leur ascension engendre une excellente circulation des particules au sein du lit. Cette catégorie regroupe la plupart des particules fluidisables, le sable en étant l’exemple modèle.

Groupe C : poudres cohésives à la fluidisation difficile. Les particules dites très fines ou cohésives ($d_{50} < 30 \mu\text{m}$) sont difficilement fluidisables. Les interactions inter-particulaires, qui sont supérieures aux forces de friction induites par le gaz, font que ces particules ont tendance à l’agglomération. Le lit forme donc un bouchon. Le gaz passe à travers par rupture brutale de ce bouchon (pistonnage) ou via des chemins préférentiels (renardage). La farine est l’exemple type de ce groupe.

Groupe D : poudres massives à la fluidisation difficile. Les particules plus grosses ($d_{50} > 600 \mu\text{m}$) et/ou plus denses que celles du groupe B demandent des vitesses de gaz élevées pour pouvoir être amenées à l’état de fluidisation. L’ascension du gaz à travers la phase interstitielle (entre les particules) est plus élevée que l’ascension des bulles. U_{mf} est par conséquent très élevée et la circulation des particules au sein du lit moins bonne que celle du groupe B.

3.2.3. Vitesse minimale de fluidisation : détermination expérimentale et calcul théorique

La vitesse minimale de fluidisation (U_{mf}) est donc la vitesse de gaz pour laquelle le lit de particules passe de l’état fixe à l’état fluidisé. Elle peut se calculer numériquement ou se déterminer graphiquement.

Expérimentalement, la vitesse minimale de fluidisation peut se déterminer par [76] :

- L’établissement d’un diagramme des pertes de charge normalisées (ΔP^*) en fonction de la vitesse superficielle U en phase ascendante puis descendante. U_{mf} est le résultat de l’intersection entre l’horizontale $\Delta P^* = 1$ et la tangente à la courbe relative à la perte de charge descendante (Figure 1.12.a). Cette méthode a été établie par Davidson et Harrison en 1963 [93].

- L'expansion du lit de particules [94], en traçant les variations de hauteur du lit en fonction de la vitesse ascendante puis descendante de gaz. U_{mf} est la valeur pour laquelle le lit de particules retourne à son état fixe (**Figure 1.12.b**).

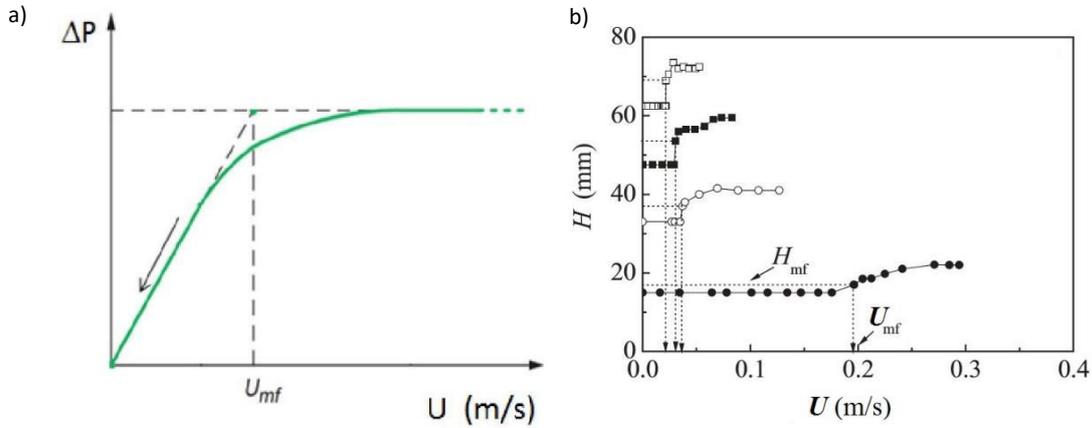


Figure 1.12 : Détermination de U_{mf} par la méthode (a) de Davidson et Harrison [76] et (b) de l'expansion du lit de particules [94]

Lors de l'établissement d'un diagramme des pertes de charge, la perte de charge normalisée (ou adimensionnelle) ΔP^* est décrite comme le rapport entre la perte de charge expérimentale ΔP du lit (à laquelle est soustraite la perte de charge ΔP_D engendrée par le distributeur) et la perte de charge théorique $\Delta P_{th.}$, qui est égale au poids du lit par unité de surface de colonne :

$$\Delta P^* = \frac{\Delta P - \Delta P_D}{\Delta P_{th.}} \quad \text{Eq.1.1}$$

Et

$$\Delta P_{th.} = \frac{m_{lit} \cdot g}{S} \quad \text{Eq.1.2}$$

Avec m_{lit} la masse initiale du lit de particules (en kg) et S la surface de la colonne (en m^2).

Si $\Delta P^* = 1$, alors $\Delta P = \Delta P_{th.}$, et la fluidisation est établie.

Si $\Delta P^* > 1$, alors $\Delta P > \Delta P_{th.}$, ce qui est synonyme d'une possible prise en masse du lit ou d'un distributeur bouché.

Si $\Delta P^* < 1$, alors $\Delta P < \Delta P_{th.}$, et il y a soit une fuite de gaz, soit une perte d'une partie du lit de poudre, soit une vitesse de gaz U inadaptée (inférieure à U_{mf}).

La vitesse de gaz U (en $m \cdot s^{-1}$) est fonction de la perte de charge ΔP du gaz à travers le lit de particules (en Pa) via l'équation semi-empirique établie par Ergun en 1949 :

$$\frac{\Delta P}{H_0} = 150 \cdot \frac{(1 - \varepsilon_0)^2}{\varepsilon_0^3} \cdot \frac{\mu_g \cdot U}{d_{3,2}^2} + 1,75 \cdot \frac{(1 - \varepsilon_0)}{\varepsilon_0^3} \cdot \frac{\rho_g \cdot U^2}{d_{3,2}} \quad \text{Eq.1.3 [95]}$$

Avec H_0 la hauteur du lit fixe (en m), ε_0 la porosité du lit fixe (sans dimension), μ_g la viscosité dynamique du gaz (en Pa.s), ρ_g la masse volumique du gaz (en $kg \cdot m^{-3}$) et $d_{3,2}$ le diamètre moyen en surface-volume, dit de Sauter, des particules (en m). Le premier terme, linéaire en U , correspond aux effets visqueux et est prédominant pour les écoulements laminaires, tandis que le deuxième terme, en

U^2 , représente les effets inertiels (dissipation d'énergie cinétique) et domine pour les écoulements turbulents [4].

Cette équation est aussi valable au minimum de fluidisation. Le poids du lit de particules (forces de pesanteur) est compensé par les forces de frottement du gaz (forces de trainée) :

$$\frac{\Delta P}{H_{mf}} = 150 \cdot \frac{(1 - \varepsilon_{mf})^2}{\varepsilon_{mf}^3} \cdot \frac{\mu_g \cdot U_{mf}}{d_{3,2}^2} + 1,75 \cdot \frac{(1 - \varepsilon_{mf})}{\varepsilon_{mf}^3} \cdot \frac{\rho_g \cdot U_{mf}^2}{d_{3,2}} \quad \text{Eq.1.4}$$

3.2.4. Avantages et inconvénients de la fluidisation

L'avantage principal de la fluidisation est l'intense brassage des particules par le gaz. Les excellents échanges de chaleur qui en découlent assurent au lit une homogénéité thermique que l'on ne retrouve pas dans les lits fixes ou les échangeurs fluide-fluide, où les gradients de température peuvent devenir importants [91]. Les transferts de matière sont également très bons si le procédé est couplé à un procédé réactif, comme la CVD. Enfin, le système peut être utilisé en mode opératoire discontinu (batch) en continu (semi-batch ou ouvert) et la vidange et le nettoyage de la phase solide et de l'installation sont relativement aisés [91].

En termes d'inconvénient, citons le rejet dans l'atmosphère de particules fines, dans le cas de poudre à large gamme de taille, et/ou de produits gazeux toxiques si une réaction a eu lieu au sein du lit. L'installation de dispositifs tels que les cyclones, les filtres ou les pièges à azote liquide peuvent grandement réduire ces risques de rejets [91]. La formation de bulles également qui, même si elles contribuent au brassage de la poudre, transportent une importante quantité de gaz à travers la phase solide jusqu'à la surface, réduisant les interactions gaz-solide.

3.3. LA FLUIDISATION DES NANOTUBES DE CARBONE MULTI-PAROIS

La fluidisation peut être considérée comme un équilibre entre les forces de pesanteur, de trainée et de cohésion inter-particulaires agissant sur les particules du lit. Les forces de cohésion sont de plusieurs types [96] : les forces de Van der Waals, les forces de capillarité (inexistantes en fluidisation gaz-solide à haute température [4]) et les forces électrostatiques. Dans le cas de particules de très faibles dimensions (moins de 30 μm de diamètre, soit le groupe C de la classification de Geldart), les forces de Van der Waals sont prédominantes [96]. Elles regroupent les forces de Keesom (interaction entre deux molécules polaires), les forces de Debye (interaction entre une molécule polaire et une molécule à la polarité induite) et les forces de London (interaction entre deux molécules à polarité induite).

Pour rappel, une molécule est dite polaire lorsque son cortège électronique (ou nuage d'électrons gravitant autour d'elle) est plus concentré en un (ou plusieurs) atome (généralement les atomes O ou F, qui ont une électronégativité très importante). Par opposition, une molécule à la polarité induite signifie que son cortège électronique est initialement uniforme, mais qu'il a été perturbé au voisinage d'une molécule polaire.

De par leurs dimensions nanométriques et la forte densité de leur nuage d'électrons, les nanotubes de carbone multi-parois pourraient naturellement se ranger dans les poudres du groupe C et avoir une fluidisation difficile. Des études ont démontré que ces nanomatériaux ne dépendent pas du groupe C mais bien du groupe A [55], [97]. Ceci est dû au fait que les nanotubes de carbone multi-parois s'agencent en agglomérats grossièrement sphériques lors de leur synthèse [98]. Dans certaines conditions, la fluidisation d'un lit de MWCNTs est homogène, sans bulles et présente une importante expansion, caractéristiques des poudres du groupe A [4].

Les nanotubes de carbone sous forme d'agglomérats présentent deux types de fluidisation : APF (*Agglomerate Particulate Fluidization*) et ABF (*Agglomerate Bubbling Fluidization*) [4]. Le comportement APF est caractérisé par une fluidisation homogène (sans bulles) et une importante expansion [4]. L'ABF est, lui, caractérisé par de grosses bulles et une expansion moindre dès le minimum de fluidisation [99].

Yu *et coll.* ont étudié la fluidisation d'agglomérats de CNTs (masse volumique d'agglomérat de 61 kg.m^{-3} et diamètre moyen de $416 \text{ }\mu\text{m}$) dans une colonne en plexiglas ($D_i = 28 \text{ cm}$ et $H_C = 2 \text{ m}$). Le comportement de la fluidisation en vitesse de gaz ascendante est APF, ABF puis fluidisation turbulente. Ils en concluent que le flux gazeux est plus homogène qu'au sein de lits de poudres du groupe A, dû à l'établissement rapide d'un régime turbulent. Egalement via le comportement APF, ils prédisent la vitesse minimale de fluidisation de la poudre ($= 0,017 \text{ m.s}^{-1}$), le diamètre moyen des agglomérats et la vitesse terminale de chute U_t ($= 0,205 \text{ m.s}^{-1}$) via les équations d'Ergun, d'Allen et de Richardson-Zaki [97].

Jeong *et coll.* ont élargi l'étude de la fluidisation des MWCNTs par l'utilisation de quatre populations différentes : une industrielle ($d_{50} = 242 \text{ }\mu\text{m}$ et masse volumique d'agglomérats de 57 kg.m^{-3} – NC7000®, Nanocyl), une où les nanotubes sont agglomérés entre eux par des forces cohésives fortes (masse volumique d'agglomérats de 20 kg.m^{-3} – notée S_f), l'autre où les CNTs sont agglomérés en pelotes de grande taille ($d_{50} = 1203 \text{ }\mu\text{m}$ et masse volumique d'agglomérats de 81 kg.m^{-3} – notée S_c) et la dernière qui est un mélange S_f - S_c (ratio volumique 1:1 – masse volumique d'agglomérats de 53 kg.m^{-3} – noté S_{mix}) [99].

Les deux premières populations (NC7000™ et S_f) ont une fluidisation caractéristique du groupe A. S_c relève du groupe B. Enfin, le mélange S_{mix} présente une fluidisation aux caractéristiques intermédiaires, liée à la ségrégation dans le mélange : la vitesse minimale U_{mf} est celle de S_c et l'expansion correspond à celle de S_f . Le comportement de ce type de mélanges est intéressant s'il est associé à une poudre de nanotubes de carbone à large distribution granulométrique. Quelle que soit la population concernée, l'homogénéité de la fluidisation et le régime turbulent ont été confirmés. Ces caractéristiques sont importantes puisqu'elles permettent d'excellents transferts de chaleur et de matière entre les phases gaz et solide.

Une dernière étude sur la fluidisation de nanotubes de carbone multi-parois produits industriellement par CVD en lit fluidisé (Graphistregnth®C100, Arkema) a été réalisée dans notre groupe par Coppey [4]. Les nanoobjets sont agglomérés en pelotes d'un diamètre d_{50} de $445 \text{ }\mu\text{m}$, mais sont divisés en deux populations : les fines et les massives. L'appareillage comprend une colonne en verre d'un diamètre interne de 5 cm et de 1 m de hauteur utilisée à température ambiante et pression atmosphérique. Le comportement de la fluidisation par vitesse croissante est le suivant : APF puis un régime turbulent, ce qui rejoint les observations des études précédentes [97], [99]. La vitesse minimale de fluidisation U_{mf} de $0,012 \text{ m.s}^{-1}$ est du même ordre de grandeur que celle déterminée par Yu *et coll.* [97]. L'expansion du lit a été étudiée. Elle s'avère importante et le lit affiche une hauteur finale supérieure à sa hauteur avant fluidisation, synonyme d'une aération du lit et donc de forces de Van der Waals vaincues. Enfin, des caractéristiques originales ont été calculées : la porosité ϵ_a et la masse volumique des agglomérats ρ_a ($0,91$ et 176 kg.m^{-3} respectivement) ainsi que le degré de vide du lit au minimum de fluidisation ϵ_{mf} ($= 0,50$). La vitesse terminale de chute U_t équivaut à $45.U_{\text{mf}}$, justifiant une élutriation relativement faible de fines particules [4].

Pour conclure sur la fluidisation, les nanotubes de carbone sont des entités aisément fluidisables en raison de leur structure en agglomérats poreux qui les classe parmi les poudres du groupe A. Les

régimes adoptés (APF, ABF et finalement turbulent), caractéristiques du groupe A, sont à l'origine de l'importante expansion du lit et de la fluidisation homogène [55], [97]–[99]. Un rapport U/U_{mf} de 4 permet de bénéficier du régime turbulent, et par conséquent de l'intense brassage de la poudre rendant possible d'excellents transferts de chaleur et de matière, sans favoriser l'éluvation des fines [4].

4. MODIFICATIONS CHIMIQUES ET STRUCTURALES DES NANOTUBES DE CARBONE

4.1. OXYDATION DES NANOTUBES DE CARBONE (X-CNTs)

Les nanotubes de carbone multi-parois MWCNTs ont une réactivité de surface très limitée. Cela limite grandement leurs applications à grande échelle, en particulier dans le domaine des matériaux composites, pour lesquels l'inertie chimique des MWCNTs conduit à une faible dispersion dans la matrice polymère et à de faibles interactions interfaciales [100]. Il est aujourd'hui établi que l'oxydation des nanotubes de carbone multi-parois est un moyen efficace de vaincre ces limitations et d'augmenter la réactivité de surface des MWCNTs [23]. A l'échelle du laboratoire, l'oxydation par voie liquide est la plus communément utilisée. Cependant, un certain nombre d'équipes ont étudié l'oxydation par voie sèche, comme détaillé ci-après.

4.1.1. Oxydation par voie liquide

La fonctionnalisation par voie liquide consiste généralement à mettre une quantité déterminée de nanotubes de carbone en solution avec un agent oxydant. Le tout est maintenu sous agitation pendant un certain temps afin de favoriser le contact entre les phases. De nombreux oxydants peuvent être utilisés, seuls ou en mélange : l'acide nitrique (HNO_3), l'acide sulfurique (H_2SO_4), le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), l'ammoniaque (NH_4OH), le permanganate de potassium (KMnO_4), divers alcools, etc. [100]–[107].

Les résultats les plus communément obtenus sont :

- Le greffage à la surface des nanotubes de carbone de fonctions oxygénées plus ou moins complexes : carbonyles, phénols, quinones, acides et anhydrides carboxyliques, etc., comme détaillé en **Figure 1.13**.
- Une détérioration structurale des nanotubes (ouverture des extrémités, trous dans les parois) pouvant éventuellement mener à une réduction de la longueur des nanotubes.

L'inconvénient de la voie liquide est son utilisation... de liquides. En effet, ces produits, généralement des agents oxydants forts, sont toxiques et présentent une certaine dangerosité pour l'environnement. Une filière de traitement des déchets ou de recyclage est donc nécessaire. De plus, les nanotubes doivent être nettoyés puis séchés plusieurs fois après opération. Cette voie ne peut donc pas être industrialisée.

Pour ces raisons, la fonctionnalisation par voie liquide n'est pas plus développée ici.

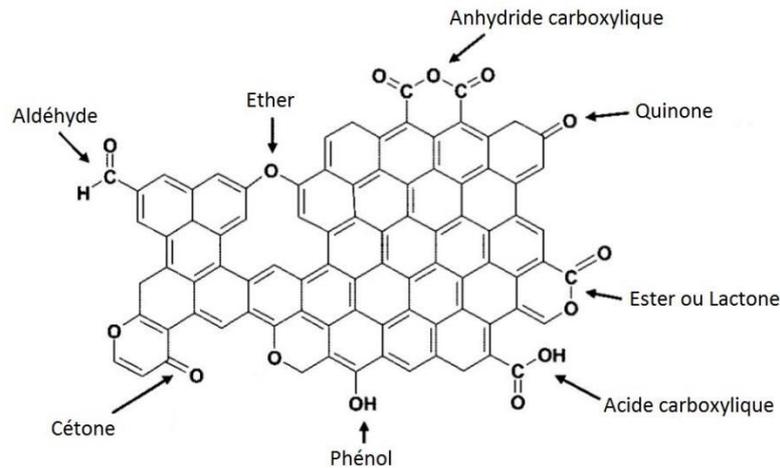


Figure 1.13 : Diversité des fonctions oxygénées qu'il est possible de greffer sur une surface graphitique – d'après [108]

4.1.2. Oxydation par voie sèche

La fonctionnalisation par voie sèche des nanotubes de carbone offre plusieurs avantages indéniables par rapport à la voie précédente : une fonctionnalisation équivalente sans qu'aucun liquide ne soit à recycler ou à rejeter, un traitement réalisé en une étape, un impact environnemental et des coûts de mise en œuvre très réduits. Pour ces raisons, plusieurs équipes scientifiques se sont penchées sur la fonctionnalisation en voie sèche des nanotubes de carbone.

- **Utilisation de vapeurs d'acide nitrique**

L'acide nitrique (HNO_3), de par son fort pouvoir oxydant, a été l'une des premières molécules gazeuses étudiées pour la modification structurale des CNTs. L'équipe de Muhler l'a employé avec succès dans un montage à reflux [109], [110]. L'acide nitrique liquide est porté à 125°C . Les vapeurs obtenues passent à travers 200 mg de MWCNTs chauffés entre 125 et 250°C avant d'être dirigées vers un condenseur. Le liquide est ensuite renvoyé dans le récipient initial et le cycle continue pour des durées comprises entre 1 h 30 et 120 h. Une fois l'opération terminée, les nanotubes sont maintenus en température à 80°C pendant 12 h avant d'être analysés.

Il résulte de ce traitement le greffage de nombreux groupements oxygénés tels que les acides et anhydrides carboxyliques, les phénols, ou encore les esters détectés par XPS. Leur concentration varie avec la température et le temps de traitement. Après 24 h à 200°C , les nanotubes de carbone sont purifiés de leur carbone amorphe pour une perte de masse de 7,5 %. La surface spécifique S_{BET} et le volume de pore augmentent en conséquence. Aucune altération de la surface des tubes n'a été observée par MET. Les auteurs comparent leurs résultats avec la voie liquide et estiment que la voie sèche est plus prometteuse, notamment car l'oxydation par la voie liquide, qui a lieu à 120°C , est limitée en température par l'ébullition de HNO_3 .

L'acide nitrique a également été testé ici-même au LGC par N. Coppey en tant que prétraitement oxydant de MWCNTs Graphistrength®C100 [4]. L'objectif était la création de sites de nucléation supplémentaires pour un dépôt FB-CVD plus uniforme de nanoparticules de Si. Une solution d' HNO_3 est portée à 50°C . Les vapeurs obtenues sont envoyées à travers un lit fluidisé de 100 g de MWCNTs chauffé à 400°C . L'opération dure 1 h. Un gain de masse du lit de 1 g est enregistré, dû aux groupements oxygénés greffés à la surface des CNTs. Des analyses MET ne révèlent aucune altération

dans la structure des nanotubes ni aucun changement de morphologie des nanoparticules de silicium, mais l'analyse d'éventuels groupements oxygénés greffés n'a pas été réalisée.

Enfin, Rong *et coll.* soumettent des nanotubes de carbone mono-parois synthétisés par arc électrique à un flux d'air auquel sont ajoutées des vapeurs d'eau ou d'acide nitrique [111]. Les SWCNTs ont subi une première étape de traitement air-eau (30 min à 500°C) puis ont été ensuite mis en présence d'air-HNO₃ (120 min à 500°C). Ce traitement élimine le carbone amorphe et les nanoparticules métalliques de catalyseur. La surface des SWCNTs, observée par MET, ne révèle aucune dégradation structurale des nanotubes ou des agglomérats.

- **Utilisation d'oxygène**

L'utilisation de l'oxygène, et par extension de l'air, a un impact prononcé sur la structure des nanotubes de carbone oxydés.

Ajayan *et coll.* ont procédé à l'ouverture par oxygène de nanotubes synthétisés par arc électrique en vue de remplir la cavité centrale avec du bismuth [112]. Soumis à 850°C, l'ensemble de l'échantillon est détruit en 15 min. A température plus basse (800°C pendant 10 min), les auteurs constatent par MET qu'environ 20 % des tubes ont les extrémités ouvertes et que des nano-débris carbonés ont été « aspirés » à l'intérieur (**Figure 1.14.a**). Les nanotubes restés fermés voient leurs extrémités « pelées », plan graphitique par plan graphitique, sous l'effet de l'oxygène. La surface spécifique augmente en conséquence.

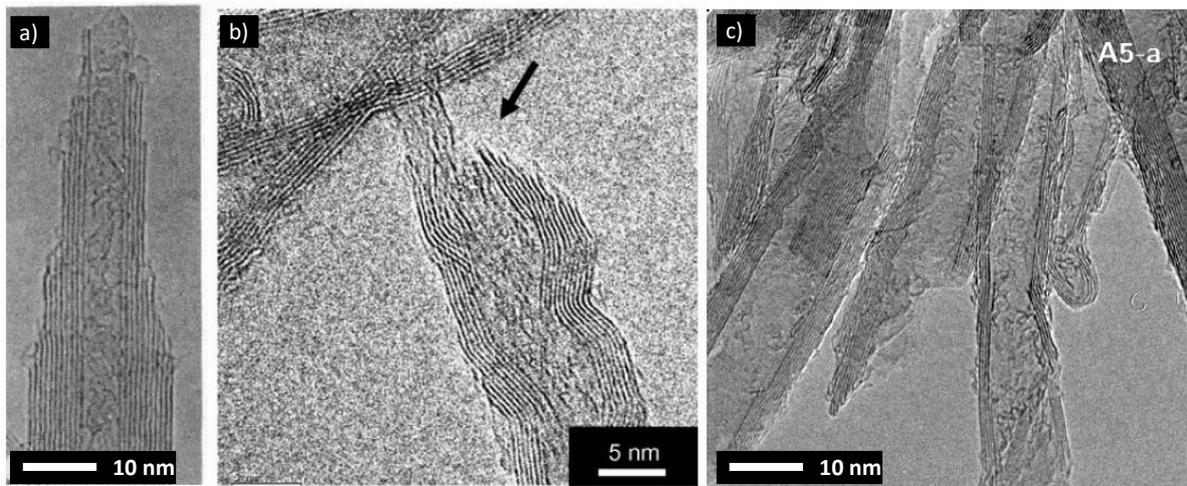


Figure 1.14 : Micrographies MET de nanotubes de carbone traités sous oxygène montrant l'ouverture des extrémités et les parois pelées – d'après (a) [112] (b) [113] et (c) [4]

Tran *et coll.* ont testé une méthode de raccourcissement de nanotubes de carbone Arkema par oxydation contrôlée sous air [113]. Les nanomatériaux sont chauffés à 600°C pendant 5 min puis refroidis 12 min à 100°C. Ce cycle est ensuite répété 3 ou 6 fois. Les observations MET montrent une attaque sur les défauts des tubes (extrémités, coudes – **Figure 1.14.b**), ainsi qu'un raccourcissement de leur longueur. Des analyses thermogravimétriques (ATG) mettent en évidence une baisse de la stabilité thermique des nanotubes de carbone. Le pic d'oxydation diminue en effet de 670 à 640°C. Ce changement est attribué à la présence de fonctions carbonyles à la surface des tubes, déduites d'analyses par spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS).

Enfin, en plus de l'acide nitrique, Coppey a testé le prétraitement oxydant sous air de 100 g de MWCNTs Graphistrength®C100 en lit fluidisé à haute température (400-475°C). A 400°C, aucune

fonctionnalisation n'est détectée par ATG et aucune altération de la surface n'est observée par MET. A 475°C, l'auteur relève une augmentation brutale de la température jusqu'à 560°C. Ceci est dû à un emballement de la réaction d'oxydation, l'énergie fournie ayant permis à l'oxydation de s'auto-entretenir. Il en résulte une perte de lit importante (41 g) et des nanotubes fragmentés (**Figure 1.14.c**).

- **Utilisation d'ozone**

La fiche toxicologique établie par l'INRS indique que l'ozone (O₃) est un gaz issu de la conversion d'oxygène par rayonnement ultra-violet (UV) ou décharge électrique haute tension [114]. Présent naturellement dans l'atmosphère à l'état de traces, il est employé dans l'industrie pour la désinfection des eaux, de matériel ou de locaux. C'est aussi un agent oxydant très puissant. Excepté l'acier inox, l'aluminium (Al), l'or (Au) et le platine (Pt), il oxyde tous les métaux en présence d'humidité. Les matériaux synthétiques et les composés minéraux et organiques sont tous sujets à de violentes réactions en sa présence. Ce gaz est donc un excellent candidat pour l'oxydation et la fonctionnalisation des nanotubes de carbone.

La **Tableau 1.5** regroupe les principales études (liste non-exhaustive) de l'oxydation de MWCNTs par un flux gazeux d'ozone.

Tableau 1.5 : Synthèse bibliographique sur l'oxydation en voie sèche des MWCNTs avec de l'ozone à température ambiante

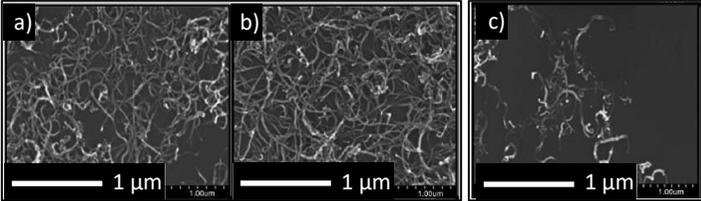
Référence	Type de contacteur	Masse de MWCNTs traités	Concentration / Débit d'O ₃	Durées étudiées	Résultats du greffage chimique	Résultats structuraux
[73]	Lit fixe	<i>n.m.</i>	137,7 g.m ⁻³ / 11,7 g.h ⁻¹	6 à 30 h	Analyses IRTF, XPS, ATG Temps optimum choisi = 12 h Greffage d'acides carboxyliques (10 %at.) Meilleure solubilité dans un solvant polaire (eau) Tenue thermique sous N ₂ diminue avec le temps de traitement, due à la décomposition des fonctions oxygénées en CO ₂	Observations MEB Dégradation sévère des MWCNTs au-delà de 24 h Grosse proportion de carbone amorphe
[115]	Lit fixe – directement dans le générateur d'ozone	0,1 g	<i>n.m.</i>	0,5 à 3 h	Analyses IRTF, ATG, UV-Vis et titration Boehm Temps optimum choisi = 2 h Greffage d'hydroxyles, de phénols, de quinones et d'esters Meilleure solubilité dans des solvants polaires (Pyridine, etc.) Tenue thermique sous air des MWCNTs oxydés 1 h proche de celle des MWCNTs bruts	Observations MEB Dégradation structurale importante à partir de 3 h de traitement 

Figure 1.15 : Micrographies MEB des MWCNTs (a) bruts, (b) oxydés 1 h et (c) oxydés 3 h

Référence	Type de contacteur	Masse de MWCNTs traités	Concentration / Débit d'O ₃	Durées étudiées	Résultats du greffage chimique	Résultats structuraux																																																				
[116]	Lit fixe – tube en U	2 g	3,6 %vol. / 0,5 slm	0,25 à 9 h	<p>Analyses IRTF, XPS et titration Boehm</p> <p>Greffage uniforme d'hydroxyles et de phénols qui, avec le temps de traitement, s'oxydent en acides carboxyliques, quinones, lactones et esters</p> <table border="1"> <caption>Données estimées de la Figure 1.16</caption> <thead> <tr> <th>Temps de traitement (h)</th> <th>Acide carboxylique (%)</th> <th>Phénol / hydroxyle (%)</th> <th>Lactone (%)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>0</td><td>30</td><td>50</td><td>15</td></tr> <tr><td>0,25</td><td>38</td><td>48</td><td>18</td></tr> <tr><td>1</td><td>48</td><td>38</td><td>15</td></tr> <tr><td>2</td><td>50</td><td>32</td><td>18</td></tr> <tr><td>3</td><td>52</td><td>30</td><td>19</td></tr> <tr><td>4</td><td>53</td><td>28</td><td>18</td></tr> <tr><td>5</td><td>54</td><td>28</td><td>15</td></tr> <tr><td>6</td><td>54</td><td>25</td><td>18</td></tr> <tr><td>7</td><td>55</td><td>22</td><td>19</td></tr> <tr><td>8</td><td>55</td><td>20</td><td>20</td></tr> <tr><td>9</td><td>55</td><td>20</td><td>22</td></tr> <tr><td>10</td><td>55</td><td>20</td><td>24</td></tr> </tbody> </table> <p>Figure 1.16 : Titration Boehm – évolution de la fraction de fonctions oxygénées avec le temps de traitement</p> <p>Proposition d'un mécanisme d'oxydation en trois étapes</p>	Temps de traitement (h)	Acide carboxylique (%)	Phénol / hydroxyle (%)	Lactone (%)	0	30	50	15	0,25	38	48	18	1	48	38	15	2	50	32	18	3	52	30	19	4	53	28	18	5	54	28	15	6	54	25	18	7	55	22	19	8	55	20	20	9	55	20	22	10	55	20	24	<p>Observations MET et METHR</p> <p>Analyses Raman</p> <p>Augmentation du rapport $R = I_D/I_G$ en fonction du temps</p> <p>Elimination du carbone amorphe avant 3 h. Au-delà, ouverture des extrémités des tubes</p> <p>Figure 1.17 : Micrographies METHR des MWCNTs (a) bruts, (a) oxydés 3 h et (c) oxydés 9 h</p>
Temps de traitement (h)	Acide carboxylique (%)	Phénol / hydroxyle (%)	Lactone (%)																																																							
0	30	50	15																																																							
0,25	38	48	18																																																							
1	48	38	15																																																							
2	50	32	18																																																							
3	52	30	19																																																							
4	53	28	18																																																							
5	54	28	15																																																							
6	54	25	18																																																							
7	55	22	19																																																							
8	55	20	20																																																							
9	55	20	22																																																							
10	55	20	24																																																							

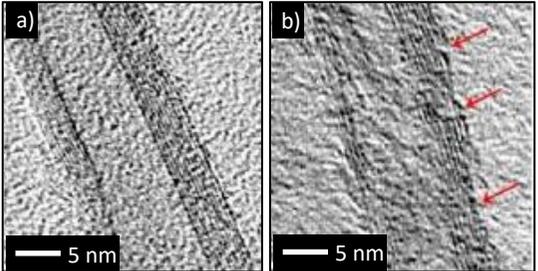
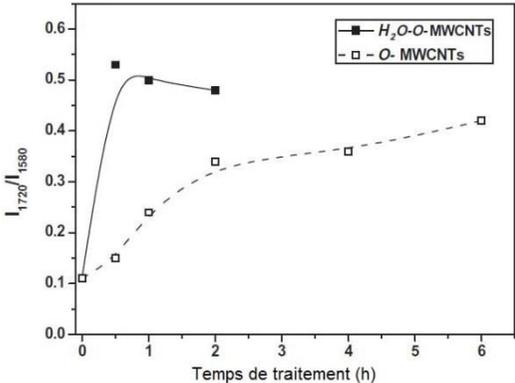
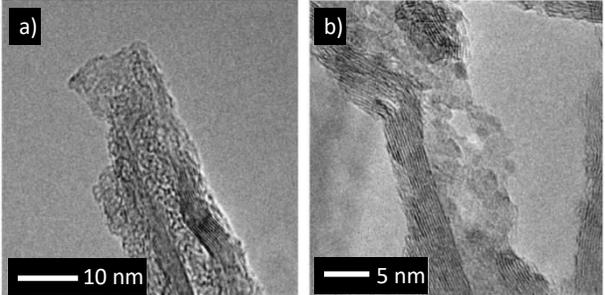
Référence	Type de contacteur	Masse de MWCNTs traités	Concentration / Débit d'O ₃	Durées étudiées	Résultats du greffage chimique	Résultats structuraux
[117]	Lit fixe	0,5 g	$6,5 \cdot 10^{-2} \text{ g.mL}^{-1}$ / 0,33 slm	0,25 et 1 h	<p>Analyses XPS, ATG, TPD, DRX</p> <p>Concentration en O = 5,1 %at. au bout de 1 h</p> <p>Traitement en phase gaz plus efficace que le traitement par voie liquide</p> <p>Greffage des fonctions chimiques sur les défauts des tubes</p> <p>Hypothèse d'un mécanisme d'oxydation en trois étapes</p>	<p>Analyses Raman</p> <p>Pas d'influence du traitement sur le rapport $R = I_D/I_G$</p>
[118]	Lit fluidisé	1 g	6 %mass. / 1,4 slm 50 % d'humidité	5 min à 1,5 h	<p>Analyses IRTF, XPS et titration Boehm</p> <p>Greffage d'hydroxyles et de phénols qui, avec le temps de traitement, s'oxydent en quinones et en acides carboxyliques</p> <p>Au bout de 30 min, stabilisation du pourcentage total d'O à 6-8 %at.</p> <p>Influence de la qualité des MWCNTs (présence ou non de défauts structuraux et de carbone amorphe) sur les résultats finaux</p> <p>Proposition d'un mécanisme d'oxydation en trois étapes</p> <p>Oxydation homogène sur l'ensemble de la poudre</p>	<p>Observations MEB et METHR</p> <p>Analyses Raman</p> <p>Réduction du diamètre des fagots de MWCNTs sous l'effet de l'oxydation</p> <p>Elimination du carbone amorphe au bout de 10 min</p> <p>Formation de trous à la surface des nanotubes</p> <div style="text-align: center;">  </div>

Figure 1.18 : Micrographies METHR d'un MWCNT (a) brut et (b) oxydé 1 h 30 (les flèches rouge indiquent des trous dans les parois externes)

Référence	Type de contacteur	Masse de MWCNTs traités	Concentration / Débit d'O ₃	Durées étudiées	Résultats du greffage chimique	Résultats structuraux
[119], [120]	Réacteur vertical	1 g	5 %mass. / 150 L.h ⁻¹ 60 % d'humidité	0,5 à 6 h	<p>Analyses IRTF, XPS et BET</p> <p>Greffage d'hydroxyles, de phénols, d'acides carboxyliques et d'esters</p> <p>Augmentation de la surface spécifique</p>  <p>Figure 1.19 : Evolution du rapport d'intensité IR I_{1720}/I_{1580} en fonction du temps de traitement – le pic à 1720 cm^{-1} représente les liaisons C=O et le pic à 1580 cm^{-1} représente les liaisons C=C</p> <p>Exaltation de l'oxydation par l'ajout de vapeur d'eau : créations de radicaux hydroxyles (HO) très réactifs</p>	<p>Observations MEB et METHR</p> <p>Analyses Raman</p> <p>Pas d'influence du traitement O₂-O₃ sur le rapport $R = I_D/I_G$</p> <p>Dégradation structurale importante en présence de vapeur d'eau au bout de 2 h de traitement</p> <p>Présence importante de carbone amorphe lorsque les MWCNTs sont traités par le mélange H₂O-O₂-O₃</p>  <p>Figure 1.20 : Micrographies METHR de MWCNTs oxydés 2 h au mélange O₂-O₃ (a) sans et (b) avec présence de vapeur d'H₂O</p>

n.m. = non-mentionné

Jung-Hwan et Gil ont soumis des MWCNTs à un flux d'ozone d'une concentration de $137,7 \text{ g.m}^{-3}$ pour des durées comprises entre 6 et 30 h [73]. D'après les analyses XPS, le pourcentage atomique d'oxygène est multiplié par un facteur 4 après 12 h de traitement, et les fonctions détectées par spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier (IRTF) sont principalement des acides carboxyliques. La solubilité des MWCNTs traités à l' O_3 dans un milieu polaire comme l'eau est clairement améliorée, comme le montre la **Figure 1.21**. Une diminution de la stabilité thermique des nanomatériaux est mise en évidence par analyses thermogravimétriques réalisées sous flux d'azote : les MWCNTs oxydés se dégradent à des températures plus basses que les MWCNTs bruts, synonyme d'après les auteurs, d'une violente attaque sur la structure. La perte de masse durant les analyses ATG est associée à l'oxydation des nanotubes à haute température, qui produit du CO_2 . Les auteurs concluent que ce type d'oxydation en voie sèche est aussi efficace que l'oxydation en voie liquide avec des acides forts.

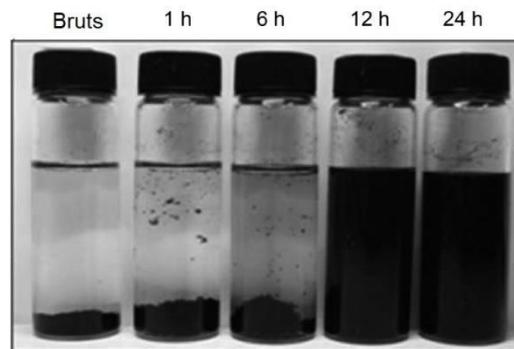


Figure 1.21 : Dispersion de nanotubes de carbone traités à l'ozone dans de l'eau suivant plusieurs temps de traitement – d'après [73]

Najafi *et coll.* ont réalisé une étude poussée de la stabilisation d'une suspension de MWCNTs oxydés dans divers solvants polaires (N,N-diméthylformamide, Pyridine, etc.) [115]. Les MWCNTs sont d'abord purifiés puis placés dans un générateur UV- O_3 afin d'être oxydés. Le temps d'oxydation est compris entre 30 min et 3 h. Il en résulte le greffage de fonctions hydroxyles, phénols, esters et quinones à la surface des nanotubes de carbone. Les solutions sont ensuite préparées selon une concentration en MWCNTs de $0,1 \text{ mg.mL}^{-1}$, puis passées aux ultrasons pendant 25 min. Elles sont ensuite centrifugées afin d'éliminer la fraction de MWCNTs qui ne s'est pas dispersée. La dispersion des MWCNTs oxydés se révèle être plus stable que celle des MWCNTs bruts.

Morales-Lara *et coll.* ont comparé différentes techniques d'oxydation de MWCNTs par l'ozone : en voie liquide, en phase gaz et via un plasma [117]. En termes d'efficacité et de fonctions greffées, pour les conditions testées, le plasma se révèle être la technique la plus efficace avec une forte concentration d'acides carboxyliques greffés (7,6 %at. par XPS) en seulement 30 min. Vient ensuite le traitement en phase gaz (2,9 %at. en 1 h), puis la voie liquide (1,5 %at. en 1 h dans de l'eau à $\text{pH} = 8$). Dans les trois cas, une légère attaque de la surface est reportée. Les fonctions simples telles que les hydroxyles et les phénols sont les premières à se greffer au niveau des défauts créés par l'oxydation, puis s'oxydent elles-mêmes pour former des fonctions plus complexes. Cette étude montre (outre la supériorité du plasma) que l'ozonation en voie sèche est plus efficace qu'en voie liquide.

Plus récemment, les travaux de Xia *et coll.* ont montré que l'oxydation des nanotubes de carbone par O_3 peut avoir lieu en 3 étapes [116]. Une masse de 2 g de MWCNTs est placée dans un réacteur en U et traitée avec un mélange $\text{O}_2\text{-O}_3$ (3,6 %vol. O_3) pour des temps allant de 15 min à 9 h. D'après les analyses IRTF, XPS et de titration Boehm, des fonctions de type phénol, acide carboxylique et

quinone sont créées à la surface des tubes. Leurs concentrations évoluent au cours du temps en faveur des acides carboxyliques. La structure des nanotubes est observée par MET et change elle aussi avec le temps de traitement. La **Figure 1.22** schématise le mécanisme d'attaque des parois des tubes proposé par les auteurs :

- Etape 1 : Oxydation aux extrémités et aux défauts de structure initialement présents à la surface des nanotubes par des groupements simples (phénols).
- Etape 2 : Gravure des zones attaquées et oxydation des groupements chimiques en fonctions plus complexes (acides carboxyliques, quinones). L'étape 1 continue.
- Etape 3 : Oxydation interne des tubes. Les étapes 1 et 2 continuent.

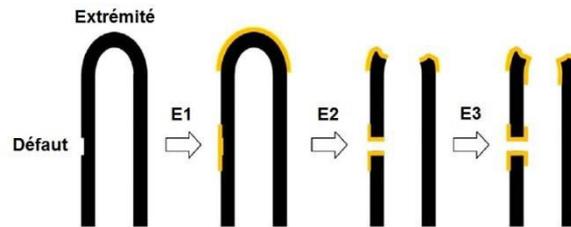


Figure 1.22 : Schéma du processus d'oxydation par O₃ d'un nanotube de carbone – en jaune les zones oxydées – d'après [116]

Ces trois études révèlent l'efficacité du traitement oxydant des CNTs par l'ozone en phase gaz par rapport à la phase liquide, mais elles ont été réalisées en lit fixe. Vennerberg *et coll.* ont proposé la fonctionnalisation de MWCNTs (1 g) par un mélange O₂-O₃ en lit fluidisé pendant 1 h 30 [118]. Deux types de nanotubes de carbone multi-parois sont utilisés avec des taux d'impuretés (carbone amorphe) différents. Les auteurs confirment l'oxydation selon trois étapes et montrent que la fluidisation permet un traitement homogène de l'ensemble des CNTs. Notons que le diamètre du réacteur n'est pas donné et que l'on peut s'interroger sur la qualité de la fluidisation de 1 g de poudre.

Enfin, Peng *et coll.* ajoutent de la vapeur d'eau (60 %vol.) au mélange H₂O-O₂-O₃ pour oxyder 1 g de MWCNTs en réacteur vertical [119]. Par IRFT et XPS, ils montrent que l'eau accélère et intensifie l'oxydation des nanotubes par la création de radicaux hydroxyles HO· selon la réaction **R.1.1**. Les fonctions greffées semblent plus variées (carbonyles, acides carboxyliques, esters, phénols, etc.) et la gravure des plans graphitiques plus violente que sous O₃ seul, avec des sections de parois parfois entièrement détruites (**Figure 1.20**). La surface spécifique et le volume de mésopores augmentent en conséquence.



4.2. EFFET DE LA MODIFICATION DE LA SURFACE DES CNTS SUR UN DEPOT METALLIQUE

Les fonctions chimiques et les défauts de structure formés par l'oxydation rendent les nanotubes de carbone plus réactifs [73]. Cette réactivité accrue a été mise à profit par la communauté scientifique pour le dépôt uniforme d'éléments métalliques à la surface des CNTs.

De nombreuses études montrent que l'activation de la surface des CNTs influence le dépôt de métaux [121]–[126].

A titre d'exemple, Xu *et coll.* ont étudié l'influence de l'oxydation sur le dépôt de cuivre par électrodéposition à la surface de nanotubes de carbone bruts et prétraités avec un mélange

HNO₃/H₂SO₄ liquide [127]. Les fonctions hydroxyles, carbonyles et acides carboxyliques, détectées par spectroscopie infra-rouge, ont une forte influence sur le dépôt. Sur CNTs bruts, la taille des nanoparticules de Cu est d'environ 200 à 300 nm. Sur CNTs traités, leur taille avoisine les 10 nm et elles sont mieux dispersées à la surface des tubes. Les auteurs associent les fonctions oxygénées à des « ponts », liaisons intermédiaires entre les nanotubes et les nanoparticules de cuivre.

Lago *et coll.* ont étudié l'influence d'un dépôt de palladium (Pd) sur deux types de CNTs traités à l'acide nitrique liquide pendant 24 h [121] : ceux ayant subi une sonication et ceux qui ne l'ont pas subi. Le passage aux ultrasons a pour effet de créer des défauts dans la structure graphitique. Les auteurs relèvent un pourcentage massique de 3 % de Pd déposé sur les CNTs ayant été traité par le couple HNO₃/ultrasons (taille moyenne des nanoparticules : 2,6 nm), tandis que pour les nanotubes ayant juste été traités à l'acide, le pourcentage massique de Pd n'est que de 2,2 % et la taille moyenne des nanoparticules est de 3,3 nm. Sur CNTs bruts, la taille moyenne des nanoparticules est de 20 nm.

De la même manière, Li *et coll.* ont déposé des nanoparticules de platine (Pt) sur des MWCNTs bruts, des MWCNTs traités avec un mélange HNO₃/H₂SO₄ et des MWCNTs traités avec de l'acide fluorhydrique (HF) [122]. Cela met en évidence une influence des fonctions chimiques greffées sur la taille des particules : 4,1 nm pour les nanotubes de carbone bruts, 3,1 nm pour les nanotubes traités au mélange HNO₃/H₂SO₄ et 2,1 nm pour les ceux traités par HF.

Garrido a déposé en milieu supercritique des nanoparticules de palladium et d'argent sur des MWCNTs Graphistrength®C100, qu'ils soient bruts ou oxydés en milieu supercritique par un mélange CO₂/EtOH/H₂O₂ [100]. L'auteure note ainsi que l'oxydation des nanotubes de carbone évite le dépôt d'un oxyde (notamment pour le Pd) en surface des MWCNTs, crée une liaison Métal-O-C entre la nanoparticule de métal et le nanotube, et augmente le pourcentage massique de métal déposé.

Enfin de par de nombreuses études de dépôts sur nanotubes de carbone traités ou non par un plasma à oxygène, l'équipe de Bittencourt s'est rendu compte que le dépôt d'or [128], de palladium [129], de platine [130] ou de rhodium [131] était plus homogène en taille et en distribution sur nanotubes de carbone oxydés que sur nanotubes de carbone bruts. Ce résultat expérimental a été confirmé par des calculs DFT (*Density Functional Theory*) [132] : les défauts de structure des nanotubes de carbone servent de sites de nucléation aux atomes métalliques.

Pour conclure cette partie sur l'oxydation des nanotubes de carbone, il semble que le traitement oxydant en phase gaz et notamment en lit fluidisé est réalisable et donne des résultats équivalents à ceux obtenus en voie liquide. Les défauts structuraux et les fonctions chimiques créés favorisent les dépôts de métaux à la surface des MWCNTs en servant de sites de nucléation pour le métal. Il en résulte une diminution de la taille des nanoparticules de métal, une augmentation de leur nombre et une amélioration de leur dispersion à la surface des MWCNTs.

5. CVD SUR NANOTUBES DE CARBONE : DEPOTS DE METAUX

5.1. DECORATION DE NANOTUBES DE CARBONE (X/CNTs)

La décoration des nanotubes de carbone consiste à profiter des défauts de surface des nanotubes (trous, fonctions chimiques, extrémités, coudes), mais aussi de l'intérieur du tube et, dans le cas d'un fagot, des sites inter-tubulaires, pour y accrocher des hétéroatomes de façon continue (film) ou dispersée (nanoparticules) [23].

Les particules déposées à la surface des nanotubes sont très variées :

- Métaux : Cu, Fe, Ni, Ag, Au, Ru, Rh, Pd, Pt, Ti ou Ir [100], [121]–[127], [133], [134]
- Métalloïdes (ou semi-métaux) : Si ou Ge [4], [23]
- Oxydes : ZnO, TiO₂, NiO, CuO₂, SnO₂ ou SiO₂ [4], [125], [126], [135]

Les techniques de dépôt sont également nombreuses (imprégnation liquide, dépôt électroless, auto-assemblage, électrodéposition, dépôt physique à partir d'une phase vapeur, dépôt en milieu supercritique, etc.) et toutes les détailler sortirait du cadre de notre étude. Nous nous focaliserons donc uniquement sur le dépôt chimique à partir d'une phase vapeur (CVD), qui a pour avantages de décorer des nanotubes de carbone souvent en une seule étape et selon des temps relativement courts (de plusieurs minutes à quelques heures). Ce procédé présente également une bonne reproductibilité, est aisément transposable à grande échelle et ne génère pas de déchets liquides en sortie [23].

5.2. MOCVD ET PRECURSEURS ORGANOMETALLIQUES

Le dépôt de métaux par CVD requiert l'utilisation de précurseurs contenant ledit métal. Nous avons vu que lorsqu'un composé comporte au moins une liaison covalente entre un atome de métal et un atome d'une fonction organique (C, N ou O), il est dit organométallique. Il peut être soit solide [50], soit liquide [4]. Le procédé se nomme alors MOCVD. Les conditions requises pour l'utilisation d'un précurseur organométalliques sont entre autres [78] :

- Une bonne volatilité.
- Une bonne stabilité thermique, notamment en phase gazeuse lors de son transport vers le substrat.
- Une haute pureté et une décomposition propre qui minimiseront la pollution du dépôt.
- Une toxicité réduite voire nulle.
- Une stabilité chimique pour le stockage.
- Un protocole de synthèse simple et à haut rendement.
- Un faible coût.

Nos recherches bibliographiques se sont focalisées sur les précurseurs des dépôts de Fe et de Cu.

5.2.1. Dépôts de fer par MOCVD

Pour déposer du fer (Fe) par MOCVD, plusieurs précurseurs organométalliques peuvent être utilisés, notamment :

- Le fer pentacarbonyle [Fe(CO)₅] [136], [137]
- L'acétylacétonate de fer (III), [Fe(C₅H₇O₂)₃ ou Fe(acac)₃] [138]
- Le ferrocène, [Fe(C₅H₅)₂ ou Fe(Cp)₂] [82]
- Le chlorure de fer (III), [FeCl₃] [139]

Le fer pentacarbonyle, liquide à température ambiante, est un composé très volatil qui se décompose à une température relativement basse (150°C), libérant un atome de fer au degré d'oxydation zéro. Les dépôts métalliques obtenus avec ce précurseur sont donc de très haute pureté. En revanche, son importante toxicité tend à restreindre de plus en plus son utilisation en laboratoire et à l'échelle industrielle [50], [137]. Pour cette raison nous ne l'avons pas utilisé.

Les autres précurseurs se présentent tous sous la forme d'une poudre dans les conditions ambiantes. L'acétylacétonate de fer (III) se sublime facilement (entre 100 et 200°C) et se décompose entre 300 et 500°C. Sa réaction de décomposition complexe mène à des dépôts fortement pollués en carbone [50].

En ce qui concerne le trichlorure de fer, la formation de chlore (Cl_2) ou d'acide chlorhydrique (HCl) suivant les conditions [139] génère un risque de forte corrosion des installations.

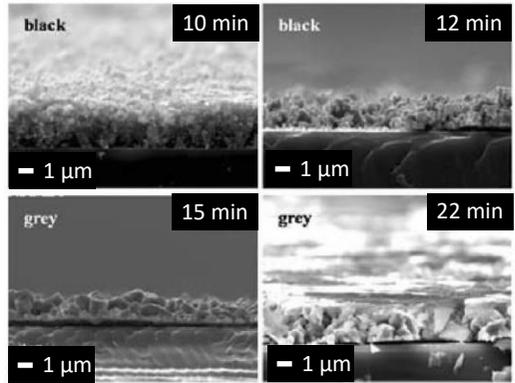
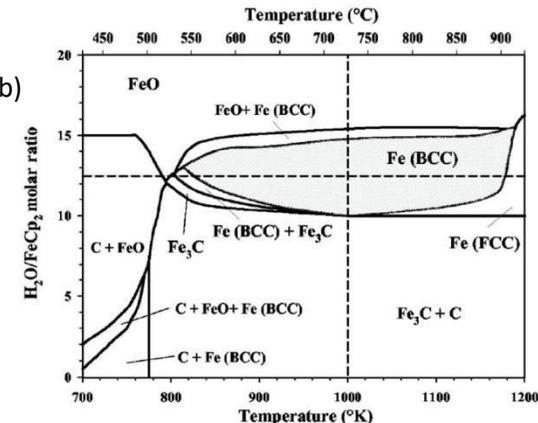
Le ferrocène est un composé stable à l'air, non-toxique, peu coûteux, à la sublimation aisée et formant des vapeurs stables pour alimenter le réacteur CVD. Le **Tableau 1.6** rassemble ses principales propriétés physiques issues de sa FDS donnée en **Annexe A**.

Tableau 1.6 : Quelques propriétés physiques du ferrocène

Masse molaire (g.mol^{-1})	Point de fusion ($^{\circ}\text{C}$)	Point d'ébullition ($^{\circ}\text{C}$)
186,04	172-173	249

Le **Tableau 1.7** regroupe les principales études (liste non-exhaustive) sur le dépôt de Fe par MOCVD à partir de ferrocène sur différents substrats avec les paramètres étudiés et les résultats obtenus.

Tableau 1.7 : Synthèse bibliographique sur les dépôts de Fe par MOCVD à partir de ferrocène

Référence	Réacteur / Substrat	Gaz réactif – gaz vecteur	Paramètres opératoires	Résultats obtenus	Caractéristiques des dépôts obtenus
[137]	Réacteur vertical à murs froids / Feuillettes de Si / Coupons d'acier inoxydable	N ₂ pur / H ₂ O-N ₂	T _S = 95-102°C T _D = 700-800°C t _D = 10-24 min P = atmos.	<p>Formation de suie noire et d'un dépôt noirâtre non-adhérent composé de carbone graphitique pulvérulent, de fer et de cémentite (Fe₃C) sous N₂ seul au-delà de 540°C</p> <p>Etude thermodynamique du système H₂O/Fe(Cp)₂ et établissement d'un diagramme de phase théorique Fe-C-H-O correspondant</p> <p>Avec H₂O Dépôt de Fe natif Epaisseur et vitesse de dépôt dépendent de T_D et de la nature du substrat</p> <p>La fraction molaire H₂O/Fe(Cp)₂ et le temps de dépôt influent sur la composition du film, sa morphologie et son adhérence. H₂O/Fe(Cp)₂ idéal entre 4 et 6</p>	<p>Films de Fe polycristallin Pollution C et O Aspect granuleux</p> <p>a) </p> <p>b) </p>

Référence	Réacteur / Substrat	Gaz réactif – gaz vecteur	Paramètres opératoires	Résultats obtenus	Caractéristiques des dépôts obtenus
[50]	Réacteur quartz horizontal à murs chauds / Coupons de verre (1x1 cm)	N ₂ pur H ₂ pur Air pur H ₂ O-N ₂	T _D = 550°C t _D = 30 min P = n.m.	Forte pollution carbonée et formation de filaments carbonés sous N ₂ et H ₂ Dépôts de d'oxyde et de Fe respectivement sous air et mélange H ₂ O-N ₂	Films de Fe Pollution O Aspect granuleux
	Réacteur en acier vertical à murs chauds – lit fluidisé / Poudres de SiO ₂ , MgO et Al ₂ O ₃	Air-N ₂ H ₂ O-N ₂	T _S = 135°C T _D = 575°C t _D = 180-360 min P = 107 mbar U/U _{mf} = 6	Meilleurs dépôts sur SiO ₂ et Al ₂ O ₃ (supports poreux) avec diffusion du fer dans le support Augmentation de la quantité de Fe déposée avec la quantité d'H ₂ O Pollution C plus faible sous air (< 1 %mass.) que sous H ₂ O (3-10 %mass.) « La nature du support et la nature de l'interaction et de l'affinité entre le précurseur CVD et le support sont des paramètres clé gouvernant [...] les caractéristiques finales »	Films de Fe ₂ O ₃ Pollution C (< 10 %mass.) Aspect granuleux Sur substrat Al₂O₃ Nodules entre 500 nm et 1 µm Sur substrat SiO₂ Particules entre 10 et 30 nm en profondeur et jusqu'à 100 nm en surface
[140]	Réacteur vertical à murs froids / Coupons de quartz et Si recouverts de SiO ₂ (16x60 cm)	He pur H ₂ pur H ₂ -He	T _S = 50°C T _D = 400-900°C P = atmos.	Pas de dépôt au-delà de 900°C sous He	Films de Fe

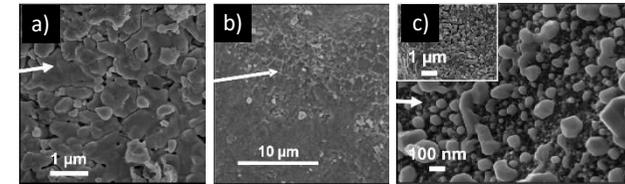
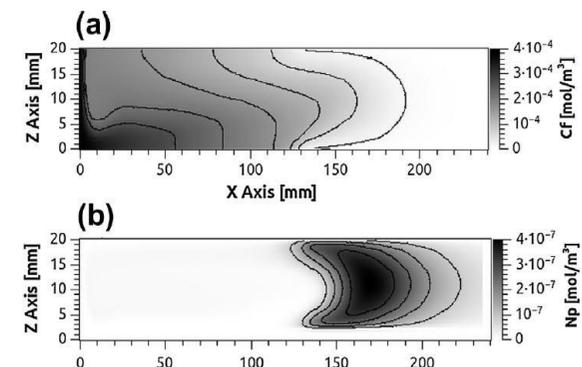


Figure 1.24 : Micrographies MEB pour les dépôts à partir de ferrocène selon les couples support/gaz (a) alumine/eau+azote, (b) alumine/air+azote et (c) silice/eau+azote

Référence	Réacteur / Substrat	Gaz réactif – gaz vecteur	Paramètres opératoires	Résultats obtenus	Caractéristiques des dépôts obtenus
[136]	Réacteur quartz à murs froids / Bâtonnets d'acier (5 cm x 3 mm) Feuillets de Ni	<i>n.m.</i>	$T_D = 490-600^\circ\text{C}$ $t_D = 180 \text{ min}$ $P = 5,33 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$	Epaisseur du film dépend du temps de dépôt Etude du mécanisme de décomposition de $\text{Fe}(\text{Cp})_2$	Films de Fe pur ($e = 60 \text{ nm}$) Aspect rugueux
[141]	Réacteur quartz horizontal à murs chauds / Coupons de SiO_2	Air pur	$T_D = 460-600^\circ\text{C}$ $P = \text{atmos.}$	<p>Etude théorique et modélisation Etablissement des profils de vitesse de gaz, de température, de fraction volumique des NPs de Fe_2O_3 et des concentrations en $\text{Fe}(\text{Cp})_2$ et en NPs de Fe_2O_3 le long du réacteur</p> <p>Augmentation du diamètre des NPs de Fe_2O_3 le long du réacteur et en fonction de T_D</p> <p>Bonne correspondance avec l'étude expérimentale</p> <p>Etude expérimentale A $T_D = 460^\circ\text{C}$, la réaction de dépôt sur le substrat est l'étape limitante du procédé (régime chimique)</p> <p>A $T_D > 520^\circ\text{C}$, la diffusion de $\text{Fe}(\text{Cp})_2$ vers le substrat est l'étape limitante du procédé (régime diffusionnel)</p> <p>T_D optimale pour ce réacteur sur $\text{SiO}_2 = 520^\circ\text{C}$</p>	<p>Films de Fe_2O_3 Aspect granuleux Cristallites entre 1 et 7 nm</p>  <p>Figure 1.25 : Profils 2D selon les axes x-z à 600°C de (a) la concentration en ferrocène C_f et (b) la concentration en NPs de Fe_2O_3</p>

n.m. = non-mentionné

Le ferrocène est un composé qui se sublime facilement avec une température de sublimation proche de 140°C [142].

Le ferrocène se décompose spontanément à 497°C [47], [143], mais cette température est fonction de l'atmosphère utilisée. Sous gaz inerte ou oxydant, il semble que la température varie entre 400 et 800°C à pression atmosphérique. La stabilité thermique de Fe(Cp)₂ impose de travailler à ces températures élevées. A pression réduite, cette plage est plus resserrée (400-600°C). Sous H₂ (et à pression atmosphérique), le température de dépôt est plus basse : entre 400 et 500°C [144], [145].

L'atmosphère semble jouer un rôle déterminant dans l'obtention de films Fe purs. La décomposition théorique du ferrocène seul met en œuvre les réactions globales apparentes suivantes :

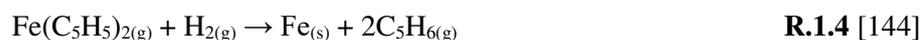


Il est donc théoriquement possible, selon ces réactions, d'obtenir du fer pur à partir de ferrocène en présence d'un gaz non-réactif comme He ou N₂. Expérimentalement toutefois, les dépôts réalisés sous atmosphère inerte sont généralement fortement pollués en carbone [50], [137], [140].

Ceci peut s'expliquer par le fait que la décomposition de Fe(Cp)₂ a lieu à la fois en phase gaz et à la surface du substrat [144]. En effet, le ferrocène est connu dans la littérature pour sa production auto-catalytique en phase gazeuse de nanotubes de carbone multi-parois, agissant à la fois comme catalyseur et source de carbone [47]–[49], [146], [147]. Lors de la décomposition, le premier ligand libéré est le radical Cp⁺ qui peut soit se recombinaison, pour donner Cp₂⁺, soit se dissocier à la surface du métal [140]. La particule de Fe (entre 10 et 100 nm [50]) se charge alors en atomes de C pour former du carbure de fer (Fe₃C), aussi appelé cémentite. Lorsque la particule est à saturation, elle s'enrobe d'une couche de carbone graphitique et peut mener à la croissance de nanotubes de carbone. Leur diamètre dépend de la taille de ladite particule [49], [146], [148]. Des nanofibres de carbone (CNFs) peuvent également être observées [49], [50].

La décomposition du précurseur en phase homogène est, d'après Senocq *et coll.*, auto-catalytique [137]. Les auteurs imputent l'obtention d'un dépôt noirâtre pulvérulent, fortement pollué en carbone et peu-adhérent au substrat, à cette décomposition en phase gaz ayant lieu sous azote et pour une température supérieure à 540°C.

La réaction **R.1.3** indique que l'hydrogène peut être un produit issu de la décomposition de Fe(Cp)₂ sous atmosphère inerte. L'hydrogène peut aussi réagir avec le précurseur et donner théoriquement un dépôt de Fe pur selon la réaction :

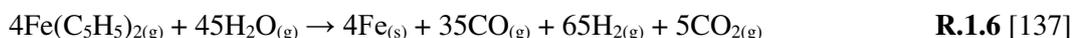


L'hydrogène est connu pour inhiber la croissance des CNTs/CNFs par désactivation catalytique du métal pour des pourcentages volumiques en phase gazeuse supérieurs à 23 % [149]. Si la formation des nanotubes et nanofibres de carbone est impossible au-delà d'une telle concentration, les particules de fer peuvent être en revanche toujours enrobées d'une couche de carbone graphitique, comme certains auteurs l'observent via le procédé de pyrolyse sans substrat [146]. D'autres ont obtenu un dépôt de Fe pur sous H₂ sur substrat plan [140].

Sous air, le ferrocène va réagir avec l'oxygène selon la réaction globale apparente suivante :



Cette réaction a lieu en phase homogène [141]. Les nanoparticules de Fe_2O_3 formées se déposent ensuite sur le support solide. L'obtention d'un dépôt d'oxyde de fer sous-entend la mise en place d'un post-traitement réducteur pour obtenir du fer natif. Notons le dégagement de dioxyde de carbone et d'eau durant la réaction. H_2O peut réagir avec le précurseur selon la réaction globale apparente :



Le dépôt de Fe pur s'accompagne alors d'un dégagement de monoxyde et de dioxyde de carbone ainsi que d'hydrogène. La création d'une atmosphère au final réductrice (fortes concentrations d' H_2) semble être à l'origine du dépôt métallique de Fe [137]. Senocq *et coll.* ont établi un diagramme théorique des phases rencontrées lors de l'augmentation de la température de dépôt pour différents rapports $\text{H}_2\text{O}/\text{Fe}(\text{Cp})_2$ (**Figure 1.23.b**) [137] et déterminent une zone où le fer natif peut être déposé. Ce diagramme a été validé par des études expérimentales réalisées au-delà de 700°C avec un rapport $\text{H}_2\text{O}/\text{Fe}(\text{Cp})_2$ compris entre 4 et 6 à pression atmosphérique. Pour un rapport $\text{H}_2\text{O}/\text{Fe}(\text{Cp})_2$ de 6, le dépôt est constitué de Fe pur légèrement pollué par de la cémentite Fe_3C . Au-delà, pour un rapport $\text{H}_2\text{O}/\text{Fe}(\text{Cp})_2$ de 8, le dépôt est principalement pollué par de l'oxygène, et de la magnétite Fe_3O_4 est détectée par diffraction des rayons X (DRX).

Le dépôt de fer a été réalisé sur substrats plans et pulvérulents. Le dépôt prend la forme d'un film généralement granuleux. La nature et l'adhésion dépendent surtout l'atmosphère employée. Pour résumer, il semble qu'à pression atmosphérique Fe_3C soit préférentiellement formé sous N_2 [137], Fe_2O_3 sous air [141] et Fe en présence d' H_2O [137] (selon un certain ratio avec $\text{Fe}(\text{Cp})_2$) et d' H_2 [140].

Le dépôt sur substrats pulvérulents a été étudié par CVD en lit fluidisé à pression réduite, au sein du LGC et en collaboration avec le LCC, par Philippe [50]. Plusieurs substrats ont été utilisés, certains poreux (SiO_2 et Al_2O_3) et d'autres non (MgO). Différents gaz réactifs ont été testés : la vapeur d'eau et l'air sont ajoutés au gaz vecteur N_2 selon un rapport U/U_{mf} de 6 comme détaillé dans le **Tableau 1.7**. Les supports poreux se sont révélés être mieux adaptés pour l'obtention d'un pourcentage massique de fer proche de 10 %. Il a été noté que le fer pénètre dans la porosité du support et que le dépôt prend la forme de nanoparticules (cas de SiO_2 , entre 10 et 100 nm) ou de nodules plus gros (cas d' Al_2O_3 , entre 500 nm et $1 \mu\text{m}$) d'oxyde de fer Fe_2O_3 (**Figure 1.24**). Sur alumine, différents ratios molaires $\text{H}_2\text{O}/\text{Fe}$ ont été testés (entre 4 et 18). Tous mènent à une pollution carbonée de 3 à 10 %mass.. A l'inverse, l'ajout d'air réduit considérablement la pollution carbonée (0,6 %mass.). Une deuxième étape a été nécessaire pour réduire l'oxyde Fe_2O_3 en Fe pur. Ces résultats montrent que le dépôt par CVD en lit fluidisé à partir de ferrocène est réalisable. Cependant, ils sont à considérer avec précaution puisqu'ils ont été obtenus à pression réduite et sur des substrats différents du nôtre.

5.2.2. Dépôts de cuivre par MOCVD

Les précurseurs du cuivre (Cu) pour l'obtention de dépôts purs sont très bien référencés dans la littérature [150]–[152]. Le degré d'oxydation du métal au sein de la molécule divise les précurseurs de Cu en deux groupes : celui des précurseurs Cu(I) et celui des Cu(II).

Depuis leur première utilisation par Van Hemert *et coll.* en 1965 [153], les précurseurs Cu(II) ont fait l'objet de recherches intensives. Même si les complexes Cu(I) captent de plus en plus l'attention de la communauté scientifique, les précurseurs Cu(II) restent prépondérants pour le dépôt CVD de cuivre pur [151].

La **Figure 1.25** donne un aperçu de la variété des précurseurs Cu(II) existants.

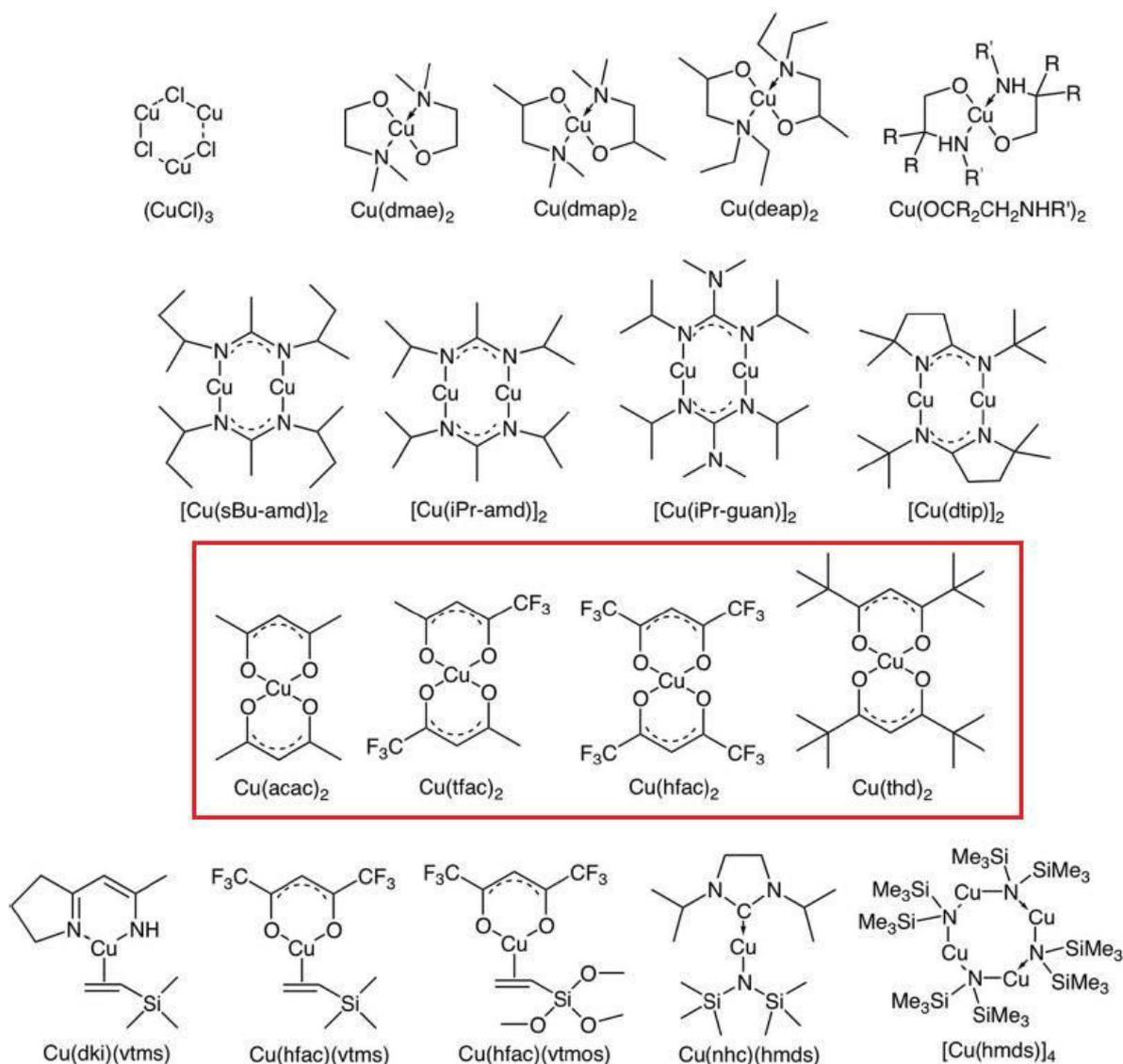


Figure 1.25 : Structures chimiques de quelques précurseurs de cuivre de Cu(II) – d’après [152] – le cadre rouge indique la famille des bis(β -dicétonates)

La famille des chlorures (CuCl et CuCl_2) sont des composés qui se subliment très difficilement ($T_s > 350^\circ\text{C}$) et qui produisent, lors de leur décomposition sous hydrogène, des vapeurs d’acide chlorhydrique qui peuvent s’avérer dangereuses pour l’installation [152]. La décomposition de complexes contenant des atomes N ou Si, comme par exemple $[\text{Cu}(\text{sBu-amd})]_2$ ou $\text{Cu}(\text{hfac})(\text{vtms})$, peut engendrer des dépôt pollués par de l’azote ou du silicium [152].

Pour ces raisons, nous avons préféré nous concentrer sur la famille des bis(β -dicétonates). Ces composés à structure planaire [153] sont parmi les plus utilisés et les plus étudiés des précurseurs de cuivre. L’atome métallique Cu est compris entre deux cycles hexa-atomiques via des atomes d’oxygène. Seuls les groupements chimiques en position meta différencient les composés les uns des autres

La plupart des bis(β -dicétonates) possèdent des groupements encombrants et/ou fluorés liés symétriquement. Cette symétrie et ces deux types de groupements chimiques, introduits lors de la

synthèse des complexes, permettent de rendre le précurseur plus volatil en limitant les interactions intermoléculaires [150]. La symétrie de la molécule joue en effet sur sa polarité en uniformisant le champ électronique. La molécule est donc moins sensible aux forces électrostatiques environnantes de type Van der Waals. Les groupements encombrants limitent les interactions intermoléculaires par gêne stérique tandis que les groupements fluorés, du fait de la forte électronégativité de l'atome de fluor, provoquent un effet répulsif en concentrant une grande partie du cortège électronique aux extrémités meta de la molécule. Cela affaiblit aussi les liaisons métal-oxygène (M-O), rendant ainsi le précurseur moins stable et donc plus facilement décomposable [154].

Nous distinguons dans cette famille deux précurseurs, solides à température ambiante : l'acétylacétonate de cuivre (II) $\text{Cu}(\text{acac})_2$ et l'hexafluoroacétylacétonate de cuivre (II) $\text{Cu}(\text{hfac})_2$. Ce dernier semble plus avantageux d'un point de vue procédé de par sa faible température de sublimation (entre 30 et 120°C) [155], [156]. Néanmoins du fluor peut être présent dans les dépôts [154] et le composé est beaucoup plus onéreux que l'acétylacétonate de cuivre (II). Nous avons donc choisi ce dernier pour nos travaux, pour lesquels nous visons des masses de cuivre déposées d'au moins quelques grammes par essai. Le **Tableau 1.8** rassemble les principales propriétés physiques de ce précurseur, et sa FDS est donnée en **Annexe B**.

Tableau 1.8 : Quelques propriétés physiques de l'acétylacétonate de cuivre (II)

Masse molaire ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	Point de fusion (°C)	Point d'ébullition (°C)
261,76	284-288	-

Le **Tableau 1.9** regroupe les principales études (liste non-exhaustive) sur le dépôt de Cu par MOCVD à partir de $\text{Cu}(\text{acac})_2$ sur différents substrats, avec les paramètres étudiés et les résultats obtenus.

La température de décomposition de $\text{Cu}(\text{acac})_2$ dépend du substrat utilisé. Miura *et coll.* ont déposé, à pression atmosphérique, du cuivre sur des substrats plans de nickel, de palladium et d'aluminium [157]. Ils se sont rendus compte que la température de dépôt n'était pas la même pour chaque substrat. Sur Al, la température de dépôt est comprise entre 160 et 200°C. Sur Ni et Pd, le cuivre se dépose à 130-180°C. Les auteurs imputent ces résultats à l'activité catalytique qui diffère pour chaque substrat et qui conduit, comme nous le présentons au paragraphe suivant, à un dépôt différent. Ainsi, il semble que sur SiO_2 , la température de dépôt soit comprise entre 225 et 250°C [158] et que sur du verre borosilicate, elle varie de 220 à 400°C [159]. Enfin, la vitesse de dépôt est fonction de la température de dépôt. Maruyama and Shirai mettent en évidence une plage de température de dépôt, entre 260 et 300°C, pour laquelle la vitesse de dépôt est la plus grande (**Figure 1.27.b**) [159]. Cette plage correspond à la température de décomposition de $\text{Cu}(\text{acac})_2$ (284-288°C). La température de sublimation du précurseur est globalement comprise entre 100 et 220°C.

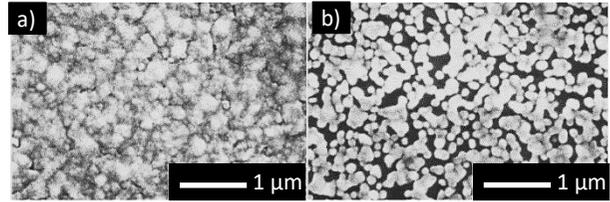
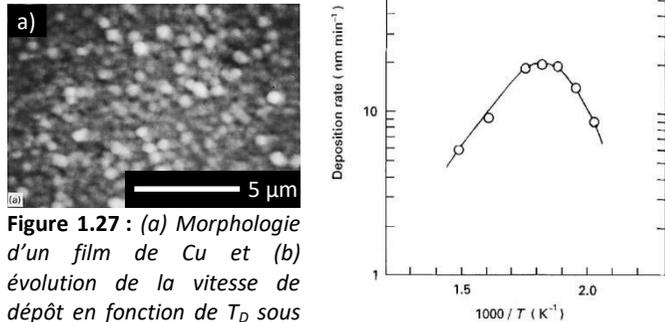
Les références du **Tableau 1.9** font toutes intervenir des dépôts sur substrats plans. Les films de Cu obtenus sont généralement polycristallins (principalement de structures Cu(111) et Cu(200)), granuleux et fortement adhérents. Comme explicité juste avant, l'activité catalytique du substrat a une influence sur le mécanisme de dépôt [157]. Sur Al et Al_2O_3 , les rares atomes de Cu déposés servent de sites à une croissance en îlots et à la formation de nanoparticules à la surface du substrat. A l'inverse, Ni et Pd sont plus actifs et autorisent un dépôt lisse et uniforme. Sur Si (recouvert ou non d'une couche de SiO_2), lorsque toute la surface est couverte, le mode de nucléation en îlots est toujours privilégié et le film prend un aspect granuleux.

A pression atmosphérique, du Cu pur peut être obtenu lorsque de l'hydrogène est mélangé au gaz vecteur avec une teneur volumique de 50 % *a minima* [157]–[159]. Plusieurs équipes de travail menées par Nasibulin et Kauppinen ont expérimenté la décomposition de Cu(acac)₂ (températures de décomposition > 400°C) avec plusieurs gaz réactifs sous une pression de 1 atm [160]–[162]. Il est à noter que ces études ont été réalisées par le procédé de nucléation chimique en phase vapeur (*Chemical Vapor Nucleation* – CVN) qui ne fait intervenir aucun substrat. Dans tous les cas, des nanoparticules à base de cuivre sont formées pour des températures de décomposition comprises entre 432 et 705°C. Sous azote, avec ou sans la présence d'oxygène ou de vapeur d'eau, ces nanoparticules sont des oxydes (CuO et Cu₂O). Lorsqu'une faible quantité d'hydrogène (7 %vol.) est ajouté au gaz vecteur, du cuivre pur est obtenu. Dans ce cas, la taille des nanoparticules de Cu pur varie entre 3 et 10 nm. Le monoxyde de carbone (CO) en tant que réactif est également testé et donne de très bons résultats, mais sa forte toxicité limite son utilisation [162].

Le dépôt de Cu sur CNTs a déjà été réalisé par ablation laser [163], électrodéposition [127] et MOCVD [164]. Dans ce dernier cas, le précurseur utilisé est Cu(hfac)(tmvs) (tmvs = triméthylvinylsilyl) et le dépôt a lieu sous H₂-Ar à des températures comprises entre 120 et 200°C sur des MWCNTs préalablement traités avec différents plasmas (H₂, N₂ ou Ar). Les nanomatériaux résultants sont ensuite recuits (400°C sous vide) et de nouveau soumis à un plasma. Si le procédé est difficilement transposable à l'échelle industrielle, il met en évidence deux points :

- Le dépôt de nanoparticules de Cu (entre 1 et 10 nm) est possible sur MWCNTs prétraités.
- Un prétraitement semble nécessaire à l'obtention d'un dépôt uniforme le long des tubes.

Tableau 1.9 : Synthèse bibliographique sur les dépôts de Cu par MOCVD à partir de $\text{Cu}(\text{acac})_2$

Référence	Réacteur / Substrat	Gaz réactif – gaz vecteur	Paramètres opératoires	Résultats obtenus	Caractéristiques des dépôts obtenus
[158]	Réacteur Pyrex horizontal à murs froids / Coupons de Si recouverts de SiO_2 (2x2 cm)	H_2 -Ar (1:1) H_2 pur	$T_S = 180\text{-}200^\circ\text{C}$ $T_D = 225\text{-}250^\circ\text{C}$ $t_D = 10\text{-}30$ min P = atmos.	Bonne adhérence du film Morphologie et épaisseur dépendent de la composition de la phase gaz ainsi que du temps et de la température de dépôt Vitesses de nucléation et de croissance diminuent lorsque P_{H_2} augmente	Films de Cu polycristallin [Cu(111)-Cu(200)] Pollution C et O < 1 at.% Aspect granuleux Cristallites entre 150 et 800 nm  Figure 1.26 : Morphologie de films de Cu déposés à 225°C pendant 30 min sous (a) H_2 -Ar (1:1) et (b) sous H_2 seul
[159]	Réacteur horizontal à murs chauds / Plan de verre borosilicate (7,6x2,6 cm)	N_2 pur H_2 - N_2 (1:3 à 3:1)	$T_S = 220^\circ\text{C}$ $T_D = 220\text{-}400^\circ\text{C}$ P = atmos.	Aucun dépôt sous N_2 seul Bonne adhérence des films. Ductiles Aucune influence de T_D ou de la composition de la phase gaz sur la structure cristallographique Épaisseur et vitesse de dépôt dépendent de la composition de la phase gaz ainsi que de T_D Vitesse de dépôt max. = 11 $\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$ ($T_D = 280^\circ\text{C}$)	Films de Cu polycristallin [Cu(111)-Cu(200)-Cu(220)-Cu(311)] (e = 40-970 nm) Aspect granuleux Résistivité = 1,7 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$  Figure 1.27 : (a) Morphologie d'un film de Cu et (b) évolution de la vitesse de dépôt en fonction de T_D sous H_2 - N_2 (1:1)

Référence	Réacteur / Substrat	Gaz réactif – gaz vecteur	Paramètres opératoires	Résultats obtenus	Caractéristiques des dépôts obtenus
[165], [166]	Réacteur vertical à murs chauds / Coupons de Si et de verre / Film de Kapton	H ₂ -Ar (1:1) H ₂ O-H ₂ -Ar (1:3,7:2,5)	T _S = 127-150°C T _D = 225-550°C t _D = 180-408 min P = 27-60 mbar	Importante influence d'H ₂ O sur la vitesse de dépôt, la composition, l'épaisseur et la résistivité du film et la taille des cristallites Influence du substrat : le verre et le Kapton semblent favoriser la structure Cu(111) La vitesse de dépôt et la résistivité baissent avec la température de dépôt	Films de Cu polycristallin [Cu(111)-Cu(200)] Pollution O < 10 % (e = 180-550 nm) Aspect granuleux Cristallites entre 450-1200 nm Résistivité = 2,4-21 μΩ.cm
[167]	Réacteur horizontal en acier à murs chauds / Coupons de Si	Ar pur H ₂ O-Ar O ₂ -Ar H ₂ pur	T _S = 140°C T _D = 250-350°C P = 0,0133-0,133 mbar	Aucun dépôt sous H ₂ O-Ar Aucun dépôt sous H ₂ seul pour P = 0,133 mbar mais les auteurs précisent que le dépôt est réalisable à P = atmos. Dépôt de Cu avec O ₂ pour un rapport avec le gaz vecteur de 1:1. Au-delà, dépôt de Cu ₂ O	Films de Cu polycristallin [Cu(111)-Cu(200)-Cu(220)-Cu(331)-Cu(222)] Pollution C et O de surface Résistivité = 3,6 μΩ.cm
[156]	Réacteur Pyrex vertical à murs chauds / Coupons de Ni, Pd et Al (0,5x0,5 cm)	H ₂ pur	T _S = 130°C T _D = 130-200°C t _D = 5-45 min P = atmos.	Bonne adhérence des films Température optimale de dépôt varie d'un substrat à l'autre : 130-180°C pour Ni et Pd et 160-200°C pour Al Activité catalytique des substrats : Cu se dépose préférentiellement sur Ni et Pd.	Sur substrat Ni et Pd Films de Cu Pollution C et O (e = 50 nm) Aspect lisse Sur substrat Al Particules (200 nm) de Cu déposées uniformément à la surface du substrat

6. CONCLUSION

L'aluminium constituant le packaging de l'électronique embarquée fait l'objet de recherche pour être remplacé par un nouveau matériau composite plus léger et aux performances équivalentes, voire supérieures. Parmi les solutions envisagées par le projet WASPE pour répondre à cette problématique, figure la conception d'un matériaux composite nanotubes de carbone multi-parois revêtus de métal/polymère.

Les nanotubes de carbone multi-parois (MWCNTs) sont des matériaux aux propriétés prometteuses. Leur production à grande échelle est aujourd'hui bien maîtrisée. Incorporés dans du PEEK, un polymère présentant une excellente tenue mécanique, ils permettent d'obtenir un matériau composite aux propriétés de conduction thermique et électrique intéressantes, mais malheureusement insuffisantes pour répondre aux exigences du projet. Le dépôt de métaux conducteurs, tels que le fer ou le cuivre, à la surface des nanotubes de carbone par le procédé de CVD en lit fluidisé permettrait d'améliorer ces propriétés de conduction.

Le principe du procédé de CVD en lit fluidisé est de déposer à la surface d'un solide divisé en suspension dans un gaz réactif, des nanoparticules ou une couche continue d'un matériau issu d'une phase gazeuse, dans des conditions appropriées. Dans le cas de dépôts de fer ou de cuivre, le ferrocène et l'acétylacétonate de cuivre (II) ont été choisis comme précurseurs organométalliques car peu coûteux et conduisant à des dépôts de métal pur sur substrats plans. Le ferrocène semble cependant présenter une réactivité complexe, notamment par sa capacité à former seul en phase homogène des nanotubes de carbone. Plusieurs gaz réactifs (hydrogène, air, eau) sont donc à considérer pour l'assister dans sa décomposition.

Le prétraitement oxydant semble nécessaire pour déposer des métaux uniformément en surface des MWCNTs. Les défauts de structure et les fonctions greffées peuvent servir de sites de nucléation pour les métaux et améliorer ainsi le dépôt. L'ozone semble être un gaz ayant un pouvoir d'oxydation aussi élevé que celui des acides (nitrique, sulfurique, etc.) traditionnellement utilisés en voie liquide, et autorise de ce fait l'oxydation en lit fluidisé, les nanotubes présentant une très bonne aptitude à la fluidisation.

CHAPITRE 2 : Méthodologie et aspects expérimentaux

Ce chapitre présente l'ensemble des installations expérimentales et les différentes configurations et protocoles opératoires associés pour l'oxydation et le dépôt de métaux sur nanotubes de carbone multi-parois (MWCNTs). Les techniques d'analyse ayant permis la caractérisation des poudres avant et après dépôt ou traitement oxydant sont également détaillées. Un dernier point aborde la sécurité du personnel vis-à-vis des CNTs et de leur toxicité.

SOMMAIRE DU CHAPITRE 2

1.	CONFIGURATIONS DES INSTALLATIONS CVD	67
1.1.	FLUIDISATION DES NANOTUBES DE CARBONE	67
1.2.	OXYDATION DES NANOTUBES DE CARBONE	68
1.2.1.	Etude de l'oxydation	68
1.2.2.	Production préindustrielle	70
1.2.3.	Protocole opératoire	71
1.3.	DEPOTS DE METAUX SUR NANOTUBES DE CARBONE	72
1.3.1.	Configuration pour le dépôt de fer	72
1.3.2.	Configuration pour le dépôt de cuivre	73
1.3.3.	Protocole opératoire	74
2.	MESURES DE SECURITE	75
2.1.	DISPOSITIFS DE PROTECTION CONTRE LES NANOTUBES DE CARBONE	75
2.1.1.	Descriptif des locaux	75
2.1.2.	Protection du personnel	76
2.2.	DISPOSITIFS DE PROTECTION CONTRE LES PRODUITS CHIMIQUES	76
3.	TECHNIQUES DE CARACTERISATION	77
3.1.	MICROSCOPIES ELECTRONIQUES	77
3.1.1.	Microscopie électronique à balayage couplée à un canon à émission de champ	77
3.1.2.	Microscopie électronique à transmission haute résolution	78
3.2.	SPECTROSCOPIES	78
3.2.1.	Spectroscopie à dispersion énergétique des rayons X	78
3.2.2.	Spectroscopie à rayons X	78
3.2.3.	Spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier	79
3.3.	ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE	79
3.4.	ANALYSE CHIMIQUE ELEMENTAIRE	80
3.5.	GRANULOMETRIE LASER	80
3.6.	DIFFRACTION DES RAYONS X	81
3.7.	ANALYSE DE SURFACE SPECIFIQUE (BET)	81
3.8.	SPECTROMETRIE DE MASSE A IMPACT ELECTRONIQUE	82
3.9.	PYCNOMETRIE HELIUM	83

1. CONFIGURATIONS DES INSTALLATIONS CVD

Les expériences de fluidisation, d'oxydation et de dépôt sur CNTs (MWCNTs, Graphistrength®C100, Arkema, FDS donnée en **Annexe C**) ont été réalisées dans trois réacteurs à lit fluidisé. De plus, la partie amont du réacteur CVD a fait l'objet de plusieurs configurations en fonction du métal visé.

1.1. FLUIDISATION DES NANOTUBES DE CARBONE

La fluidisation des nanotubes de carbone à température ambiante a été menée dans une colonne en verre de 5,0 cm de diamètre interne (D_i) pour 1 m de hauteur (H_c) (**réf. 1** sur la **Figure 2.1**). En bas de la colonne se trouve une section conique appelée la boîte-à-vent (**réf. 2**) qui peut être démontée pour accéder au distributeur. Le distributeur est la combinaison d'une plaque en acier inoxydable perforée (trous de $0,8 \mu\text{m}$ de diamètre) recouverte d'une toile en acier (maillage : $0,1 \times 0,1 \mu\text{m}$). Il sert de support à la poudre et assure une distribution homogène des gaz dans la colonne. L'étanchéité est assurée par un joint en graphite.

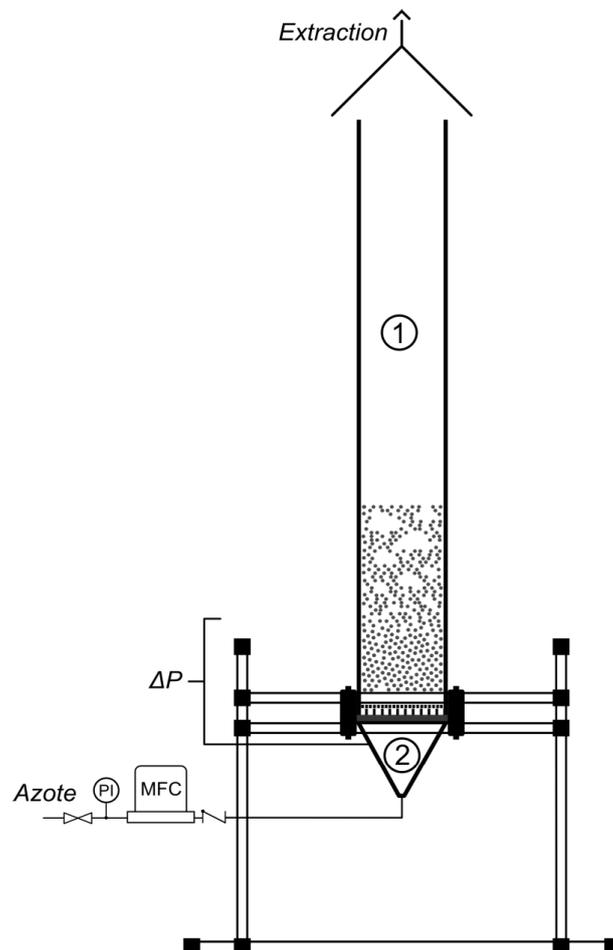


Figure 2.1 : Dispositif expérimental d'étude de la fluidisation des MWCNTs à température ambiante et pression atmosphérique

La colonne est alimentée par de l'azote (N_2 , N50 Alphagaz 1, 99,999 %, Air Liquide) dont le débit est contrôlé par un débitmètre massique (*Mass Flow Controller*, MFC, FC-7700CD, 20 slm N_2 , Aera). Ce débitmètre est protégé par une vanne et un manomètre de bourdon (*Pressure Indicator*, PI) en amont et un clapet anti-retour en aval. Cette disposition est systématiquement adoptée dans toutes les autres installations expérimentales. Un capteur de pression différentielle (Unik 5000, 0-70 mbar, Druck Ltd.)

mesure la différence de pression entre le bas et le haut du lit de poudre. Ses prises sont situées à l'air ambiant et dans la boîte-à-vent, sous le distributeur. Une trompe d'extraction est située à 10 cm du haut de la colonne pour capter les éventuel grains de poudre éluutriés sans fausser les valeurs de ΔP par dépression. Une cartouche filtrante HEPA13 (maille de 5 μm , Alcatel-Adixen) placée à la base de la trompe évite le relargage de grains dans l'atmosphère.

Les objectifs sont la mesure de l'expansion du lit (H^*) et la détermination de la vitesse minimale de fluidisation (U_{mf}) qui permettra pour les expériences suivantes de fixer des débits gazeux tels que la fluidisation de la poudre assure les meilleurs transferts de chaleur et de matière possibles entre les MWCNTs et les gaz. Une masse de 25 g de MWCNTs est introduite par le haut de la colonne avec un entonnoir. Cette masse a été choisie de manière à respecter un rapport $H_0/D_i = 2,6$ pour le réacteur CVD de dépôt de métaux afin d'assurer de bons échanges thermiques avec les parois chauffées. H_0 est la hauteur du lit fixe de poudre dans le réacteur de diamètre interne D_i . L'azote est envoyé à travers les MWCNTs par paliers de 2 min de 0 à 20 slm selon des débits croissants et décroissants préétablis.

La pression différentielle est acquise par un enregistreur en temps réel (Minitrend® QX, Honeywell) et traité par le logiciel TrendServer Pro (Version 6.1.41, Honeywell).

1.2. OXYDATION DES NANOTUBES DE CARBONE

Deux réacteurs à lit fluidisé ont été utilisés pour l'oxydation des MWCNTs : l'un pour l'étude des différents mélanges gazeux et l'autre pour un traitement oxydant des MWCNTs avant le dépôt pour la production des nanomatériaux composites Métal-MWCNTs demandés par le LGP de l'ENIT. Ces deux réacteurs sont détaillés ci-après.

1.2.1. Etude de l'oxydation

Le réacteur à lit fluidisé employé pour étudier les différents mélanges oxydants (**Figure 2.2**) est constitué d'une colonne en acier inoxydable 316L d'une hauteur de 1,025 m et d'un diamètre interne de 8,3 cm (**réf. 1** sur la **Figure 2.2**). Ce réacteur a déjà été utilisé lors de la thèse de N. Coppey en 2013 pour le dépôt de silicium (Si) sur MWCNTs [4].

Une section cylindro-conique de 40 cm de hauteur et de 16 cm de diamètre interne se trouve en haut de la colonne. Elle permet de réduire la quantité de poudre éluutriée par collecte des grains. La boîte-à-vent (**réf. 2**) est à double-enveloppe. La colonne est montée sur un châssis permettant son basculement complet en vue des opérations de déchargement et de nettoyage. Le chargement est réalisé par le haut du réacteur en relevant la tête de colonne. Lors de la fermeture, l'étanchéité est assurée par un joint torique et trois griffes métalliques. En sortie du réacteur se trouve une cartouche filtrante HEPA13 permettant de recueillir les éventuels grains de poudre éluutriés (**réf. 3**).

Les gaz utilisés pour l'étude de l'oxydation sont l'oxygène et l'azote. L'oxygène (O_2 , Alphagaz 1, 99,999 %, Air Liquide) sert à la fluidisation de la poudre et à la formation d'ozone (O_3). Il passe donc par un rotamètre à flotteur (*Flow Controler*, FC, GT1355, R-2-15-B avec bille en tantale, Brooks Instrument) puis dans un générateur d'ozone (Lab2B, Ozonia) avant d'entrer dans la colonne. L'azote (N_2 , N50 Alphagaz 1, 99,999 %, Air Liquide) passe à travers un débitmètre massique (FC-7700CU, 1 slm N_2 , Aera) puis est envoyé dans un bulleur rempli d'eau distillée (H_2O) pour la formation de vapeur d'eau. Ce bulleur (**réf. 4**), un réservoir cylindrique en acier inoxydable de 19 cm de hauteur et 5 cm de diamètre interne, est plongé dans un bain (Proline P26, Lauda) d'huile thermostaté (Huile thermique T-33407, Fischer Scientific). Ce bain alimente aussi la boîte-à-vent et l'ensemble de la ligne d'azote est

chauffé par des rubans chauffants en silicone (température maximale de 150°C, réf. 26175, Vulcanic) et calorifugé pour éviter une re-condensation des vapeurs.

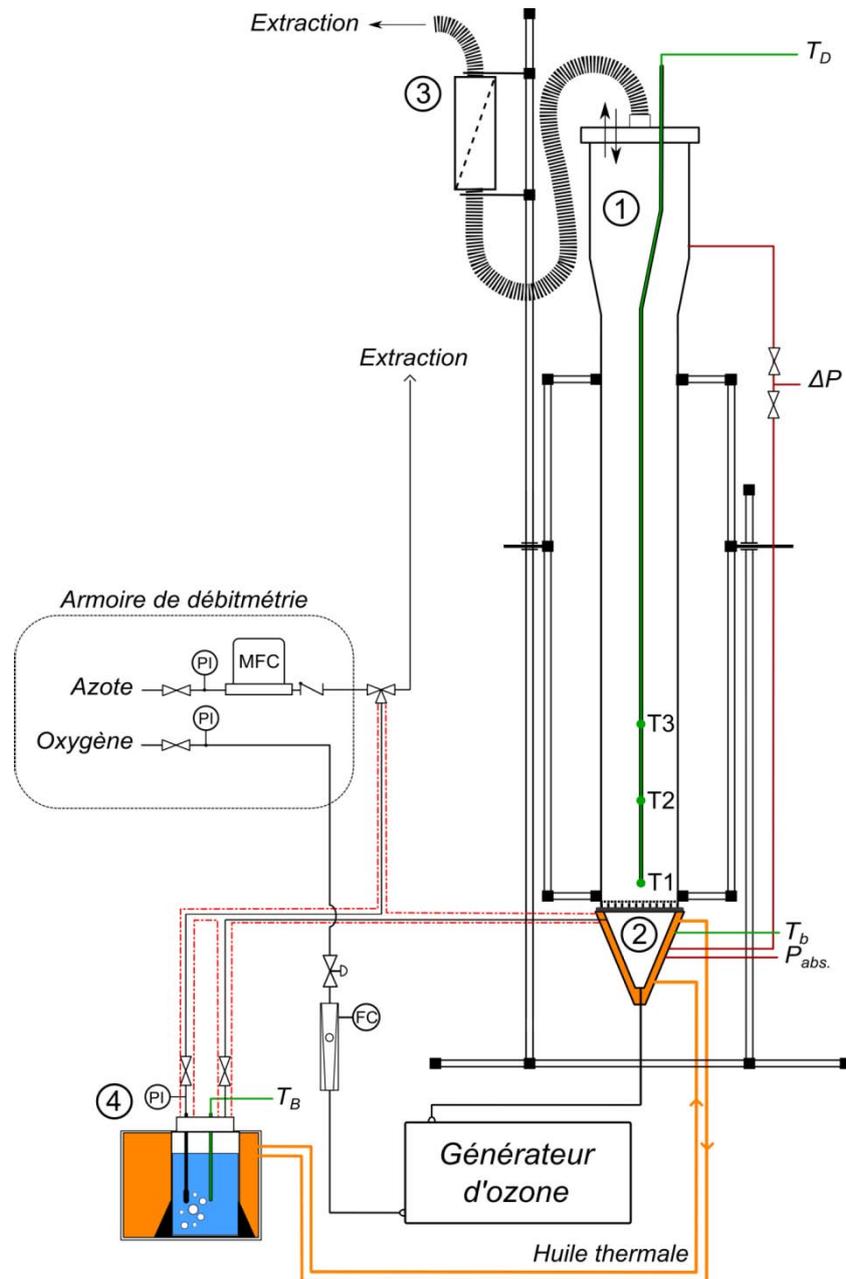


Figure 2.2 : Dispositif expérimental d'étude de l'oxydation des MWCNTs à température ambiante et pression atmosphérique

Afin d'observer une influence des mélanges oxydants sur le comportement thermique du lit fluidisé, trois thermocouples type K (Ni-Cr/Ni-Al, température maximale de 1100°C) sont placés dans un doigt de gant qui court selon l'axe longitudinal de la colonne : T1 est à 6 cm au-dessus du distributeur, T2 à 12 cm et T3 à 18 cm. Deux autres thermocouples type K sont utilisés. L'un est placé dans le bulleur pour un contrôle de la température de bullage (notée T_B) et l'autre est dit « volant » pour vérifier la température le long des lignes de gaz. Un dernier thermocouple type J (Fe/Cu-Ni, température maximale de 700°C) est présent dans la boîte-à-vent. Un capteur de pression différentielle (Unik 5000, 0-70 mbar, Druck Ltd.) permet également d'observer une éventuelle variation de masse de la poudre. Ses prises sont situées en haut de la colonne et dans la boîte-à-vent, sous le distributeur. Il est protégé des tests d'étanchéité sous pression par deux vannes. Ces tests sont validés à l'aide d'un capteur de

pression absolu (PR21, 1-3 bar, Keller) placé sous le distributeur et relié à une alarme sonore qui se déclenche en cas de colmatage du lit. Des manomètres de bourdon PI sont disposés devant chaque débitmètre pour garantir une pression de ligne constante d'une expérience à l'autre et pour protéger le générateur d'ozone.

L'ensemble des données (températures et pressions) est acquis en temps réel par l'enregistreur et traité par le logiciel cités précédemment.

1.2.2. Production préindustrielle

La production de MWCNTs décorés de métal pour l'ENIT a nécessité un réacteur à lit fluidisé spécifique construit pour notre étude (**Figure 2.3**). Ce réacteur destiné à l'oxydation des MWCNTs fonctionnait en parallèle avec le réacteur destiné au dépôt de métaux.

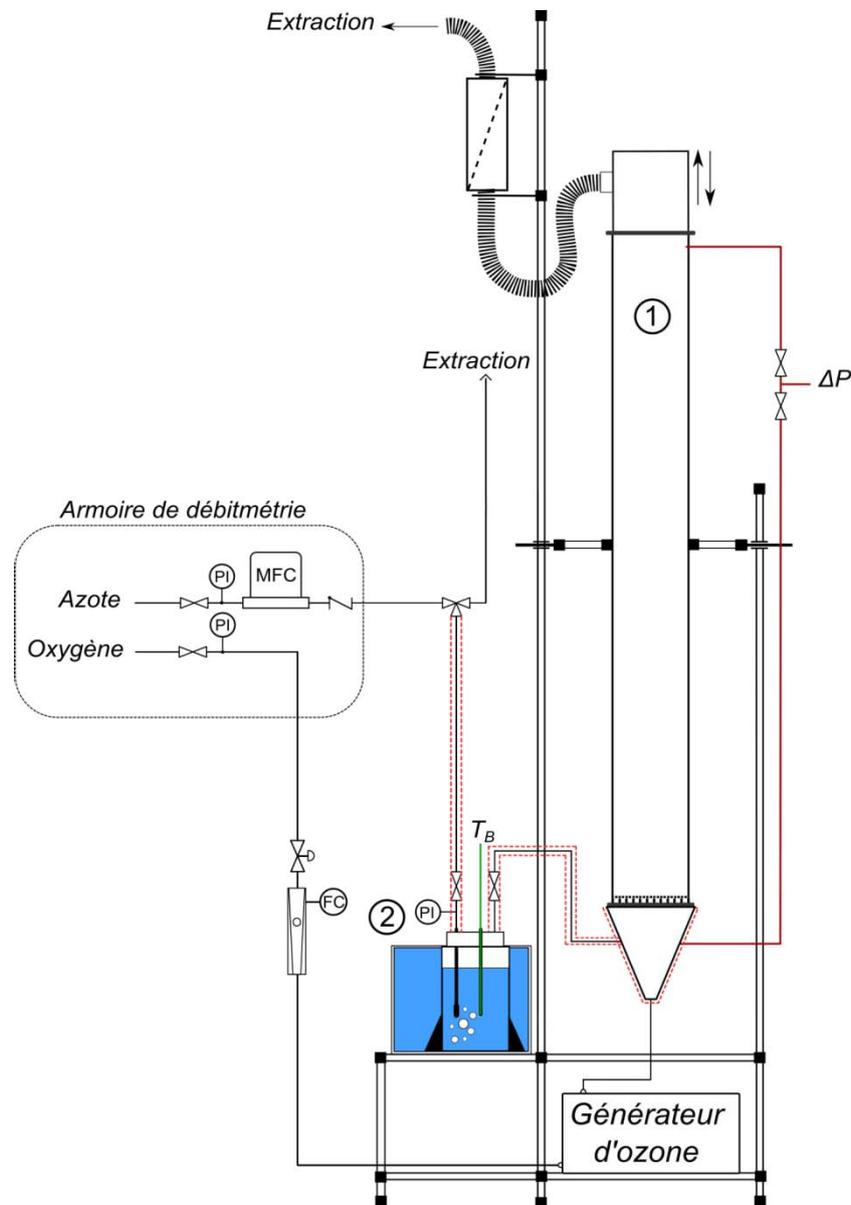


Figure 2.3 : Dispositif expérimental pour la production de CNTs oxydés à température ambiante et pression atmosphérique

Il s'agit d'une colonne en acier inoxydable 316L de 0,895 m de hauteur et de 6,7 cm de diamètre interne (**réf. 1** sur la **Figure 2.3**) montée sur support pivotant pour faciliter les opérations de

chargement et déchargement des CNTs. Le distributeur est identique (excepté son diamètre) à celui détaillé précédemment. Le générateur d'ozone, le bulleur et le débitmètre utilisé pour l'oxygène sont les mêmes que ceux cités plus avant. Le débitmètre pour l'azote est un FC-R7700CD 4 slm N₂, Aera. Le bain thermostaté (Polystat 23, Bioblock Scientific, réf. 2) est rempli d'eau et n'est pas relié à la boîte-à-vent, celle-ci ne disposant pas de double-enveloppe. Pour garantir la stabilité des vapeurs d'eau, la ligne d'azote et la boîte-à-vent sont chauffées par les mêmes rubans chauffants en silicone et calorifugées comme précédemment. L'étanchéité de la tête de colonne et de la boîte-à-vent est assurée par deux joints en graphite-PTFE. Le capteur de pression différentielle est différent (LPX5380, 0-70 mbar, Druck Ltd.). Le système d'acquisition n'est également pas le même et oblige un relevé manuel de la ΔP tous les quarts d'heure. S'agissant d'une production, seul ce paramètre est considéré pour le suivi de l'oxydation.

1.2.3. Protocole opératoire

Les CNTs sont livrés conditionnés dans des fûts de 1 kg. Des lots de 100 g sont donc préparés avant chaque expérience. Chacun d'eux est pesé 5 fois. Le lot est ensuite versé à l'aide d'un entonnoir, la hauteur avant expérience (H_0) est mesurée et la colonne fermée.

Avant chaque expérience, un test de pression est réalisé pour confirmer l'étanchéité de l'installation. Le flexible d'extraction est déconnecté, un bouchon est installé sur la tête de réacteur et de l'azote (1 slm) est envoyé dans la colonne. Le test a lieu lorsque la poudre est chargée et le bulleur connecté et n'est validé que lorsque la pression absolue ne varie plus après 1 min d'attente. Les lignes sont ensuite fermées et le bouchon doucement ouvert pour évacuer les gaz lentement. Le flexible d'extraction est alors remis en place.

La poudre est ensuite mise en fluidisation avec l'O₂ : 0,5 slm toute les deux minutes jusqu'au débit final souhaité. Une fois le débit de fluidisation atteint, l'enregistreur, le bain thermostaté et les rubans chauffants sont mis en route. Ceux-ci sont contrôlés grâce au thermocouple « volant ». Une fois la température T_B atteinte, le débit de bullage (noté Q_{H_2O}) est réglé en se servant de sa ligne l'extraction. Puis le générateur d'ozone est allumé et toutes les vannes de la ligne d'azote sont ouvertes vers le réacteur. Dès lors l'oxydation commence. Elle est stoppée à intervalles réguliers pour des prélèvements. L'oxygène et l'azote sont alors coupés. L'extraction est débranchée (et bouchée pour éviter une fuite des grains de poudre éluentés) et une faible quantité (entre 100 et 500 mg) de poudre est récoltée grâce à une canne de prélèvement passée à travers la tête de réacteur. Une fois l'échantillon récupéré le flexible d'extraction est reconnecté et les gaz sont renvoyés dans la colonne. L'expérience arrivée à terme, l'oxygène est coupé, la ligne d'azote fermée, le générateur et le bain éteints, les rubans chauffants débranchés et l'enregistrement arrêté et sauvegardé.

Avant le déchargement des MWCNTs, la hauteur après expérience (H_f) est mesurée. Puis un sac plastique est scotché en tête de colonne. Celle-ci est basculée et la poudre est récupérée dans le sac puis pesée 5 fois. L'extraction est nettoyée et la quantité de MWCNTs récoltée est aussi pesée 5 fois. Enfin, la colonne est nettoyée. Après chaque expérience, la cartouche filtrante (également pesée avant et après expérience) et la toile métallique sont systématiquement changées.

Le protocole opératoire pour la production préindustrielle est identique si ce n'est qu'aucun prélèvement n'a lieu durant l'opération.

1.3. DEPOTS DE METAUX SUR NANOTUBES DE CARBONE

Les dépôts métalliques ont été réalisés dans le même réacteur que celui décrit précédemment pour l'étude de l'oxydation, selon bien sûr des configurations différentes en amont du réacteur en fonction du métal étudié.

1.3.1. Configuration pour le dépôt de fer

L'étude du dépôt de fer sur MWCNTs (**Figure 2.4**) a fait appel à plusieurs atmosphères différentes.

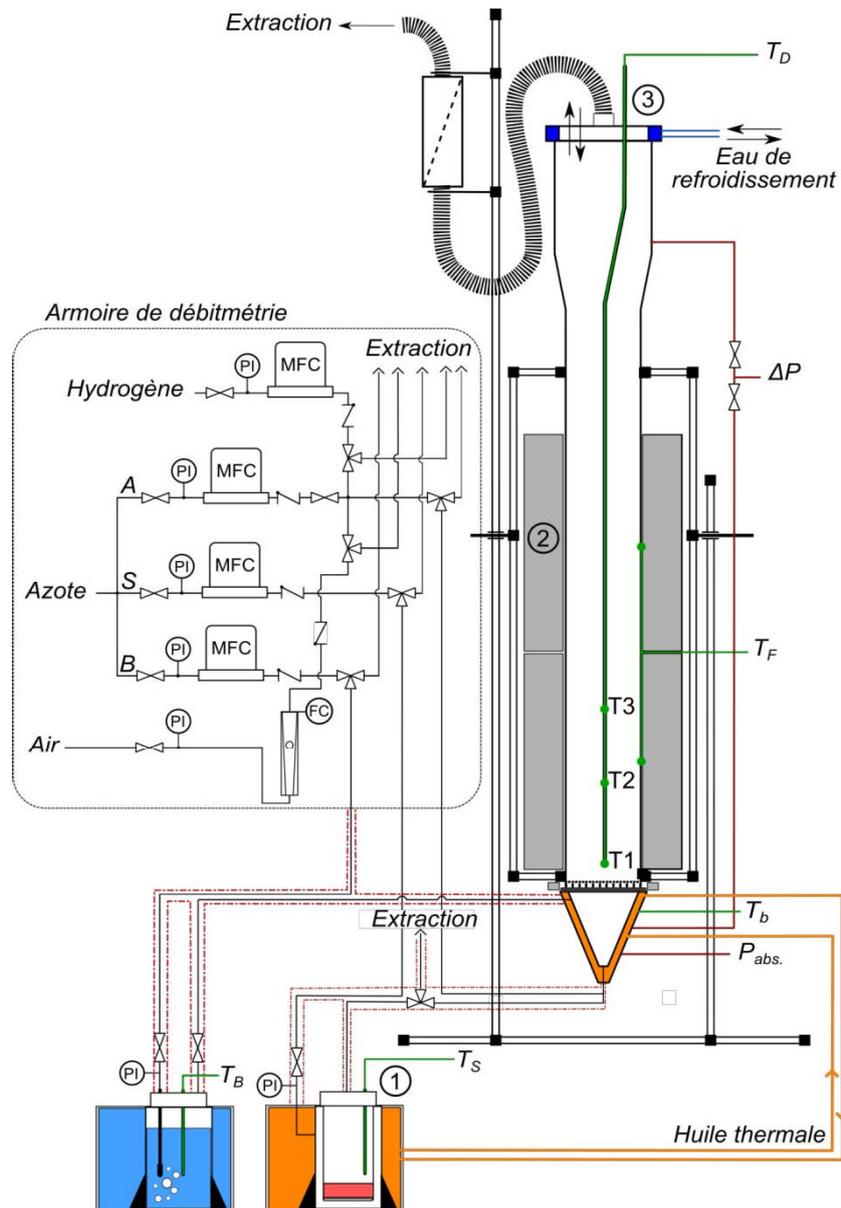


Figure 2.4 : Dispositif expérimental pour le dépôt de fer à pression atmosphérique

En conséquence des lignes de gaz ont été ajoutées ou modifiées en fonction de l'expérience souhaitée. Pour résumer :

- Une ligne d'azote pour la fluidisation de la poudre (débit noté Q_{N_2}) – Débitmètre massique FC-7700CD 5 slm N_2 , Aera

- Une ligne d'azote pour la sublimation du précurseur organométallique (débit noté Q_S) – Débitmètre massique FC-7700CU 1 slm N_2 , Aera
- Une ligne d'azote pour le bullage d'eau (Q_{H_2O}) – Débitmètre massique FC-7700CU 1 slm N_2 , Aera
- Une ligne d'air se mélangeant avec l'azote de fluidisation (Q_{Air}) – Rotamètre à flotteur GT1355, R-2-15-B avec bille en tantale, Brooks Instrument
- Une ligne d'hydrogène se mélangeant avec l'azote de fluidisation (Q_{H_2}) – Débitmètre massique FC-R7710CD 10 slm H_2 , Aera

Des clapés anti-retour sont placés après chaque débitmètre en protection. Chaque ligne est dotée d'une portion reliée à l'extraction permettant de régler le débit avant d'injecter le gaz dans le réacteur. En dehors de l'armoire de débitmétrie, ces lignes sont chauffées par les rubans en silicone aux mêmes températures que les bains thermostatés. Ceux-ci sont au nombre de deux : le bain d'huile et le bain d'eau tels que décrit plus avant. Le bulleur aussi est identique. Le sublimateur (**réf. 1** sur la **Figure 2.4**) est un réservoir cylindrique à double enveloppe en acier inoxydable de 19 cm de hauteur et de 8,7 cm de diamètre interne. Il possède une plaque poreuse au fond de la paroi interne sur laquelle repose le précurseur organométallique de fer : le ferrocène ($FeC_{10}H_{10}$, noté aussi $Fe(Cp)_2$, 98 %, Strem Chemicals, FDS donnée en **Annexe A**). L'azote pénètre par la double enveloppe, passe à travers la plaque, se charge en vapeurs de précurseur et part vers le réacteur.

Pour éviter les pertes thermiques et une condensation prématurée du précurseur, le distributeur est entouré d'un calorifuge. La colonne est entourée d'un four à deux coquilles (**réf. 2**) de 28 cm de hauteur chacune (puissance nominale unitaire de 1000 W, Kanthal). La température de consigne de ces deux unités (notée T_F) est gérée par deux thermocouples type K disposés sur la paroi externe de la colonne, à mi-hauteur de chaque four. Enfin, la tête de réacteur est munie d'une bride refroidie par eau (**réf. 3**) pour éviter la dégradation du joint torique.

1.3.2. Configuration pour le dépôt de cuivre

L'étude du dépôt de cuivre sur CNTs (**Figure 2.5**) fait intervenir moins de lignes de gaz que l'étude du dépôt de fer :

- Une ligne d'azote pour la fluidisation de la poudre (débit noté Q_{N_2}) – Débitmètre massique FC-R7710CD 10 slm N_2 , Aera
- Une ligne d'azote pour la sublimation du précurseur organométallique (débit noté Q_S) – Débitmètre massique FC-7700CU 1 slm N_2 , Aera
- Une ligne d'hydrogène se mélangeant avec l'azote de fluidisation (débit noté Q_{H_2}) – Débitmètre massique FC-R7710CD 10 slm H_2 , Aera

La différence majeure entre cette configuration et la précédente concerne le sublimateur qui est directement fixé sous le réacteur et fait office de boîte-à-vent à double enveloppe. Cette configuration est issue de la thèse de Philippe, réalisée au LGC [50].

Il est constitué d'une partie conique basse reliée à une partie cylindrique haute par une plaque poreuse en acier sur laquelle repose le précurseur organométallique : l'acétylacétonate de cuivre (II) ($CuC_{10}H_{14}O_4$, noté aussi $Cu(acac)_2$, 97 %, Sigma Aldrich, FDS donnée en **Annexe B**). L'azote pénètre par la partie basse, passe à travers la plaque, se charge en vapeurs de précurseur et part vers le réacteur. L'alimentation en gaz de fluidisation se fait par la partie haute du sublimateur juste en-dessous du distributeur. Une couronne d'air de refroidissement court autour de la bride du distributeur pour éviter une décomposition prématurée du précurseur et un colmatage du distributeur.

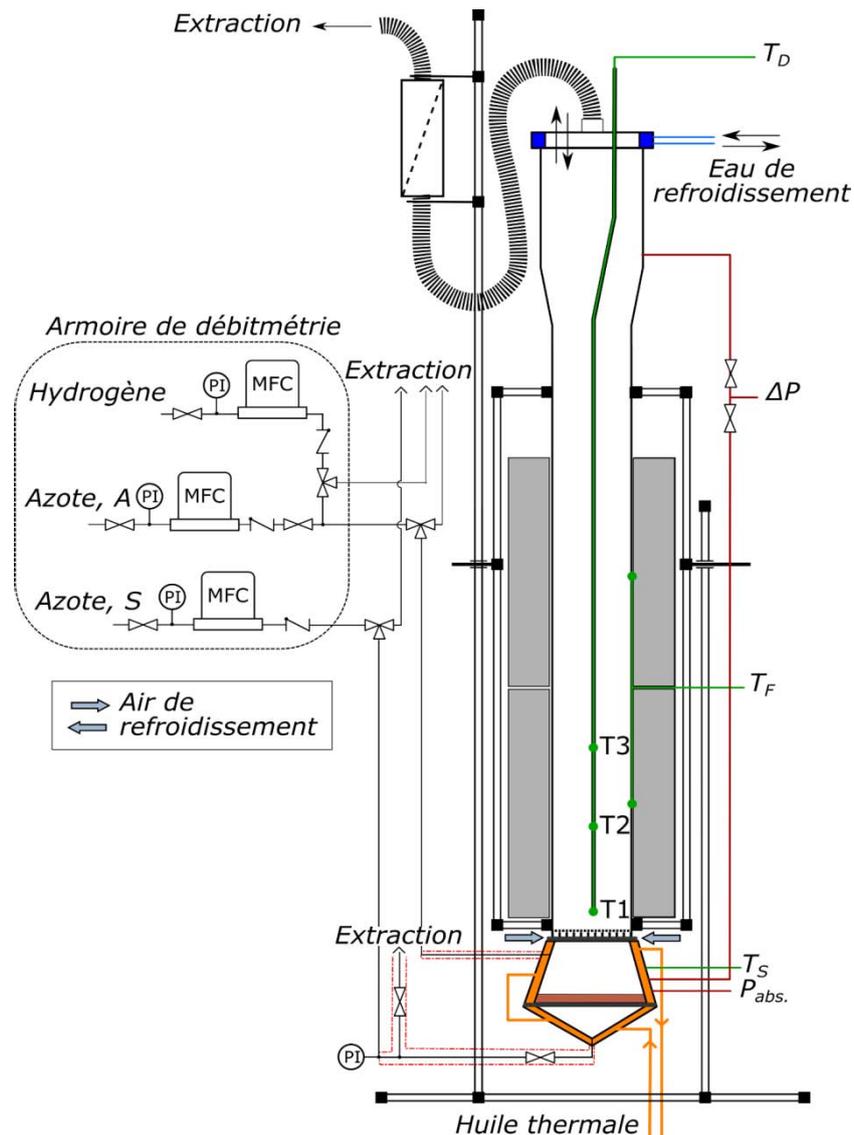


Figure 2.5 : Dispositif expérimental pour le dépôt de cuivre à pression atmosphérique

Ce sublimateur permet de s'affranchir de la ligne de sublimation de la précédente configuration qui est sujette au colmatage par re-condensation du précurseur notamment au niveau des coudes et des vannes. Les conditions opératoires et la proximité de ce dispositif par rapport au réacteur rendent également désuet l'emploi d'un calorifuge au niveau du distributeur. Par contre des rubans chauffants (Isopad, température maximale de 450°C, Chromalox) sont toujours utilisés pour préchauffer les gaz entrants et éviter une condensation des vapeurs de précurseur dans la boîte-à-vent.

1.3.3. Protocole opératoire

Le réacteur est chargé et déchargé selon le même protocole que décrit précédemment. Le ferrocène et l'acétylacétonate de cuivre (II) sont pesés dans une bassine (5 fois pour chaque expérience) et chargés dans leur sublimateur à la spatule.

Une fois le test d'étanchéité validé (sous azote), la poudre est mise en fluidisation : 0,5 slm d'azote toutes les 2 minutes jusqu'au débit final souhaité. Une fois ce débit atteint, l'eau de refroidissement,

l'enregistreur, le four, le bain thermostaté et les rubans chauffants (et l'air de refroidissement pour les dépôts de cuivre) sont mis en route. Lorsque le lit est isotherme (thermocouples T1, T2 et T3 identiques à $\pm 5^\circ\text{C}$) et lorsque T_S (et T_B le cas échéant) est atteinte, 15 min d'attente permettent de vérifier la température de toutes les lignes et le réglage des débits de sublimation et/ou de bullage et/ou des autres gaz (air et hydrogène). Après ce temps d'attente, les lignes d'azote de bullage, d'hydrogène ou d'air (le cas échéant) sont ouvertes, puis la ligne de sublimation. Le débit d'azote d'alimentation est modifié en conséquence et l'expérience commence.

Une fois l'expérience terminée, la ligne de sublimation est fermée puis les autres lignes de gaz additionnels et la fluidisation reprend sa valeur initiale. Après 15 min d'attente supplémentaires, le four et le bain sont arrêtés et les rubans chauffants débranchés. Le réacteur est refroidi jusqu'à 150°C sous azote, puis l'alimentation en gaz et l'eau (et l'air) de refroidissement sont coupées. L'enregistrement est stoppé et sauvegardé et l'installation finit de refroidir jusqu'à la température ambiante d'elle-même.

Après chaque expérience, en plus des opérations de nettoyage et de pesée précédentes, la masse de précurseur restante est relevée et le distributeur est nettoyé à l'acide chlorhydrique (HCl 37 % - Sigma-Aldrich) pendant $\frac{1}{2}$ journée et rincé ensuite d'abord pendant 2 h à l'eau courante puis à l'eau distillée. Dans le cas du dépôt de fer, les lignes de sublimation, débranchées de la boîte-à-vent, sont purgées : un débit d'1 slm d'azote est appliqué pendant 1 h avec les rubans chauffants allumés. Cela permet d'éliminer d'éventuels résidus de précurseur.

2. MESURES DE SECURITE

De par leur taille, les MWCNTs exigent la mise en place de mesures de sécurité du personnel et des locaux. Tous les aspects toxiques de ces nanomatériaux sont développés dans le chapitre précédent. Les recommandations de l'Institut National de Recherche et de Sécurité (INRS) et de l'Union des Industries Chimiques (UIC) sur les risques engendrés par les nanomatériaux carbonés et la prévention de ces risques [42], [168] ont inspiré tous les aspects de sécurité de cette thèse.

2.1. DISPOSITIFS DE PROTECTION CONTRE LES NANOTUBES DE CARBONE

2.1.1. Descriptif des locaux

Les installations expérimentales sont isolées du reste du laboratoire par une véranda à trois parois vitrées : deux latérales coulissantes pour permettre un déplacement aisé du matériel et la sortie des déchets (poubelles et bidons de récupération), et la troisième centrale fixe. Un sas y a été accolé et aménagé. Il autorise le personnel à entrer et à sortir pour des expériences nécessitant la manipulation de grosses quantités de poudre (environ 100 g). La véranda et le sas sont en permanence maintenus en légère sous-pression pour éviter la dispersion des MWCNTs en dehors de ces zones. Celle-ci est nettoyée deux fois par mois par A. Philippe, technicien agréé au nettoyage des nanomatériaux.

La colonne d'oxydation et le réacteur CVD sont chacun équipés d'une extraction. La cartouche filtrante évite le rejet de MWCNTs dans l'atmosphère et est changée après chaque expérience. Une trompe d'extraction a été installée au-dessus de la balance de la véranda et est ouverte lors de la pesée des lots de 100 g de MWCNTs ainsi que pour l'échantillonnage et le chargement des précurseurs dans leur sublimateur. Le sas possède sa propre extraction.

L'armoire électrique comportant l'enregistreur est située à l'extérieur de la véranda. Le capteur de pression absolue est relié à une alarme sonore et visuelle qui s'enclenche pour une surpression du

réacteur supérieure à 200 mbar. Le poste de travail est équipé d'un système d'arrêt électrique d'urgence pour les éléments chauffants, et pneumatique pour l'alimentation du réacteur en gaz réactif.

Enfin, chaque installation et chaque configuration expérimentale possèdent leur propre protocole de manipulation, sous forme de check-list détaillant chronologiquement les opérations de chargement, de démarrage, d'expérience, d'arrêt et de déchargement. Ces check-lists sont remplies lors de chaque expérience et validées auprès du personnel technique.

2.1.2. Protection du personnel

Lors des chargements et déchargements des réacteurs, l'utilisateur est amené à manipuler d'importantes quantités de MWCNTs (100 g). Une protection intégrale est donc nécessaire. Elle consiste en une combinaison jetable (Tyvek CHF5, catégorie de protection III, Dupont), des gants longs, des sur-chaussures et un masque à air frais alimenté de l'extérieur par un compresseur à huile contrôlé annuellement sur la présence de gaz et/ou particules nocifs. Pour la manipulation de quantités moindres (environ 1 g), notamment pour l'échantillonnage et les analyses, l'utilisateur revêt une blouse, des gants, une paire de lunettes et un masque à poussière FFP3.

Dans le cas des analyses, chaque appareil utilisé est isolé du reste du laboratoire par un sac-à-gants (*glove bag*) jetable. Il s'agit d'un sac plastique équipé de deux passes pour les mains sur les côtés et de deux ouvertures : l'une supérieure accrochée à un portique en PVC et équipée d'un système zip et l'autre inférieure, plus large, scotchée à l'appareil de mesure de manière à englober toute son entrée. L'échantillon est passé par l'ouverture supérieure du *glove bag* et récupéré dans un sac plastique de déchets préalablement disposé à l'intérieur. Une fois l'analyse terminée, l'entrée de l'appareil est une première fois nettoyée. Le *glove bag* est ensuite retiré de l'appareil avec soin pour éviter la fuite d'éventuels nanoobjets non captés, puis fermé et jeté. L'appareil est de nouveau nettoyé intégralement. Cette méthode pour l'analyse des MWCNTs a été validée par C. Rey-Rouch du SAP-LGC et responsable des techniques analytiques, M. Molinier, assistant de prévention et technicien du LGC associé à cette thèse de doctorat, et le Dr. J. Fernandez, médecin de l'INP de Toulouse, spécialisé en nanomatériaux.

2.2. DISPOSITIFS DE PROTECTION CONTRE LES PRODUITS CHIMIQUES

La manipulation et l'utilisation de produits chimiques (gaz et précurseurs métalliques) sont détaillées ci-dessous.

Toutes les lignes de gaz (excepté l'azote N₅₀) sont protégées par des pneumovannes alimentées par une bouteille d'azote indépendante (N₂, N_{2i}, Air Liquide) et reliées à des arrêts « coup de poing » muraux placés à l'entrée de la salle. Tant que la bouteille n'est pas ouverte, aucun gaz réactif ne peut circuler vers le laboratoire. Un capteur de pression est placé dans la conduite d'extraction ; en cas de panne, toutes les pneumovannes se ferment.

L'hydrogène (H₂) et l'ozone (O₃) font l'objet d'un contrôle particulier. Un capteur mural déclenche une alarme visuelle puis sonore dès que de l'hydrogène est détecté dans le laboratoire et un détecteur multi-gaz portatif (X-am®5000, Dräger) équipé d'un senseur d'ozone (XXS, 0-10 ppm, Dräger) est posé à côté des réacteurs d'oxydation pour détecter une éventuelle fuite de ce gaz. Lors de l'échantillonnage, l'opérateur (vêtu des EPI) accroche ce détecteur à sa blouse et le repose à côté de la colonne une fois la manipulation terminée.

Les précurseurs organométalliques (ferrocène et acétylacétonate de cuivre (II)) nécessitent le port des EPI pour être manipulés.

Ces mesures de prévention et de protection sont conformes en tous points aux recommandations émises par l'INRS dans son guide de référence *Nanomatériaux – prévention des risques dans les laboratoires* publié en 2012 [169].

3. TECHNIQUES DE CARACTERISATION

Après chaque expérience, plusieurs techniques d'analyse ont été utilisées afin d'obtenir des données quantitatives et qualitatives des dépôts et oxydations sur CNTs.

3.1. MICROSCOPIES ELECTRONIQUES

La microscopie électronique se distingue de la microscopie optique par le bombardement de l'échantillon par un faisceau d'électrons dans une enceinte sous vide et focalisé par un jeu de lentilles.

3.1.1. Microscopie électronique à balayage couplée à un canon à émission de champ

La microscopie électronique à balayage (MEB) consiste en le bombardement de la surface d'un échantillon par un faisceau d'électrons très fin. L'échantillon émet alors électrons (Auger, secondaires et rétrodiffusés avec chocs élastiques et inélastiques), photons et rayonnement X (**Figure 2.6**) qui une fois récupérés forment une image représentative de sa topographie et de sa composition chimique [170].

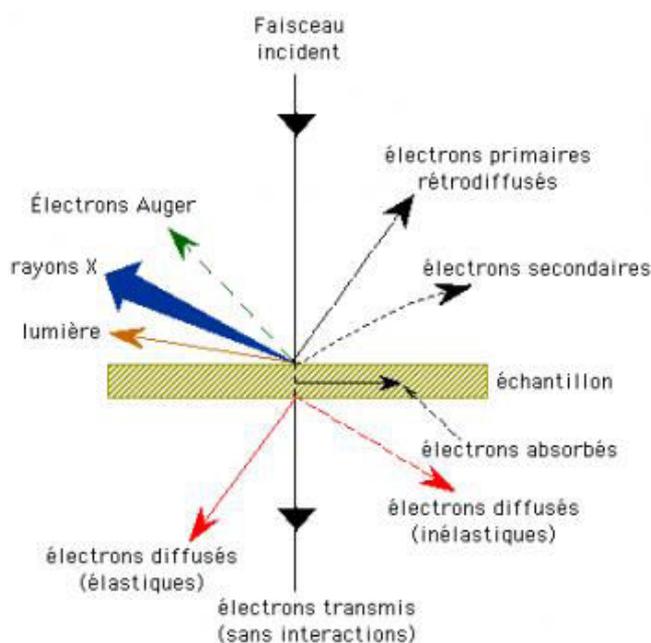


Figure 2.6 : Différentes radiations émises lors de l'interaction entre l'échantillon et le faisceau d'électrons – issue du site internet <http://www.mssmat.ecp.fr/>

Les observations MEB-FEG (*Field Emission Gun* – FEG), d'un niveau de résolution bien supérieur à une analyse MEB classique, ont été réalisées au SAP-LGC sur JSM-7100F (Jeol) avec une tension d'accélération de 15 kV. Quelques milligrammes de poudres sont posés sur du scotch double face qui est ensuite placé sur le porte-objet. Celui-ci est placé dans un sas et l'appareil est mis sous vide (10^{-5}

Pa minimum) grâce à une pompe turbomoléculaire. Le canon à émission de champ est une pointe de tungstène de quelques nanomètres qui extrait les électrons de l'échantillon par l'application d'un champ électrique très intense : c'est l'effet tunnel. L'appareil est associé à un module EDX (X-MAX^N, Oxford Instruments) opérant sous un faisceau d'électrons de 15 kV. Dans ce cas-ci, les observations ont consisté en des vues de la surface et en coupe des pelotes avant et après dépôt. Avant analyse, des pelotes sont coupées en deux à l'aide d'un scalpel sous microscope optique pour avoir accès à la distribution des métaux à l'intérieur des pelotes de MWCNTs.

3.1.2. Microscopie électronique à transmission haute résolution

La microscopie électronique à transmission (MET) est différente d'une analyse MEB par le fait que le faisceau d'électrons est accéléré de telle sorte à ce que la longueur d'onde associée soit inférieure au nanomètre [170]. Cela permet de voir l'échantillon comme s'il était transparent à des échelles d'environ quelques nanomètres (MET Haute Résolution – METHR).

Les échantillons ont été fournis au Centre d'Elaboration des Matériaux et d'Etudes Structurales (CEMES) et analysés par L. Noé. L'objectif est l'observation des dépôts métalliques et de la nature de leur interaction avec la surface des MWCNTs et l'influence des traitements oxydants sur la surface des nanotubes de carbone. L'échantillon est dispersé dans de l'éthanol pendant 15 min sous ultrasons puis récupéré sur une grille de cuivre recouverte d'une membrane en carbone. L'appareil utilisé est un CM30 (Philips) équipé d'une pointe en LaB₆ et fonctionnant avec une tension d'accélération de 150 kV. Les micrographies obtenues ont été analysées avec l'aide de M. Monthieux.

3.2. SPECTROSCOPIES

La spectroscopie permet l'observation d'un phénomène physique par l'étude de son spectre exprimé en énergie (fréquence, longueur d'onde, etc.).

3.2.1. Spectroscopie à dispersion énergétique des rayons X

La spectroscopie à dispersion énergétique des rayons X (*Energy Dispersive X-ray* – EDX) permet de capter les rayonnements X caractéristiques émis par un atome retournant à son état fondamental après excitation. Il devient donc possible d'observer les différentes espèces constituant l'échantillon et, couplée avec une analyse MEB, de visualiser leur répartition par cartographie.

3.2.2. Spectroscopie à rayons X

La spectroscopie photoélectronique à rayons X (*X-ray Photoelectron Spectroscopy* – XPS) établit un spectre d'énergie de liaison des atomes constituant l'échantillon sur 5 nm de profondeur et donne des informations sur l'environnement desdits atomes, leur type de liaison (covalente ou non) et leur état d'oxydation.

L'échantillon est soumis à un faisceau monochromatique de rayons X. Sous l'effet de ce rayon, les électrons de cœur des atomes du matériau peuvent être excités et éjectés des atomes. Ces électrons libérés peuvent sortir du matériau où ils sont captés sous ultravide par un spectromètre. Les électrons captés possèdent une énergie cinétique qui dépend de l'énergie du photon X et de l'énergie de liaison du niveau où se trouvait l'électron. C'est la relation d'Einstein :

$$E_L = h \cdot \nu - E_c$$

Avec E_L l'énergie de liaison (en J), h la constante de Planck ($= 6,626 \cdot 10^{-34}$ J.s), ν la fréquence de radiation (en s^{-1}) et E_c l'énergie cinétique (en J). Un spectre est ainsi reconstitué en mesurant l'intensité en fonction de l'énergie de liaison. Par commodité de lecture, E_L est rapportée en eV. Les pics apparaissant sur le spectre correspondent aux énergies de liaison des électrons et sont donc caractéristiques des atomes d'où ceux-ci proviennent. Il est possible alors de remonter à la composition du matériau.

Les analyses XPS ont été réalisées à l'Institut Pluridisciplinaire de Recherche sur l'Environnement et les Matériaux (IPREM) de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour (UPPA) par J.-C. Dupin. L'appareil utilisé a été un K-alpha⁺ (Thermo Scientific) équipé d'une source aluminium (Al) monochromatique $K\alpha$ émettant à 1486,6 eV. Cela a permis d'obtenir des informations sur les groupements oxygénés greffés à la surface des MWCNTs oxydés.

3.2.3. Spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier

La spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier (IRTF) exploite le caractère vibratoire de l'ensemble des liaisons covalentes d'une molécule donnée. Lorsqu'elles sont soumises à un rayonnement infra-rouge, les liaisons covalentes « bougent » : par étirement (symétrique ou non), cisaillement, torsion, etc. Elles absorbent pour cela une certaine quantité du rayonnement caractéristique du mouvement. Il est donc possible de remonter à la structure moléculaire de l'échantillon par analyse de la quantité d'énergie non-absorbée.

Ces analyses ont été réalisées au Centre Inter-universitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux (CIRIMAT) sur un spectroscope FT-NIR/MIR Frontier (Perkin Elmer). Quelques grains de poudre sont pilés avec 300 mg de KBr puis passés sous presse hydraulique (Atlas) pour obtenir une pastille. Celle-ci est soumise à une gamme de longueur d'onde allant de 4000 cm^{-1} à 400 cm^{-1} (mode infra-rouge moyen ou MIR) pour une résolution de 4 cm^{-1} . Avant chaque échantillon un blanc est effectué avec l'appareil à vide pour soustraire le bruit de fond. 3 pastilles sont réalisées par échantillon et chaque spectre fait l'objet de 16 accumulations. Le logiciel utilisé est Spectrum.

3.3. ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE

L'analyse thermogravimétrique (ATG) simultanée mesure à la fois le flux de chaleur et la perte de masse d'un échantillon en fonction de la température sous une atmosphère contrôlée (oxydante ou inerte). Cela permet la détection d'évènements endo- ou exothermiques qui sont associés (décomposition, etc.) ou non (changement d'état ou de phase) à la variation de masse du produit analysé.

Ces analyses sont réalisées au SAP-LGC sur une thermobalance Q600 (TA Instruments). Les échantillons sont placés dans un creuset et soumis à une rampe de température de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ de la température ambiante jusqu'à 1000°C sous un flux gazeux de $100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. L'analyse des MWCNTs oxydés est réalisée dans un creuset en alumine (Al_2O_3) sous air et sous azote. Les MWCNTs décorés avec du fer et du cuivre sont respectivement placés dans un creuset en alumine et en platine (Pt) et étudiés sous air pour une estimation quantitative de la masse métallique déposée. La masse moyenne d'un échantillon est de 3,2 mg.

L'appareil est constitué d'un four horizontal étanche contenant la thermobalance et un calorimètre différentiel pour les mesures de pertes ou de gains de masse et de flux de chaleur d'un échantillon par rapport à une référence (respectivement). Le creuset d'échantillon et le creuset de référence sont identiques et disposés sur deux bras parallèles en alumine couplés à des capteurs DSC (analyse

enthalpique différentielle) en platine (Pt). La température est donnée par des thermocouples Pt/Pt-Rh. Le logiciel associé à l'appareil est Universal Analysis 2000 (Version 4.1D, TA Instruments).

3.4. ANALYSE CHIMIQUE ELEMENTAIRE

En spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (*Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry* – ICP-MS) une torche à plasma générée par induction ionise l'échantillon en l'injectant dans un plasma d'argon (Ar). Les ions caractéristiques de l'échantillon sont ensuite extraits vers le spectromètre de masse. Cette technique a été utilisée pour déterminer le pourcentage massique de fer et de cuivre déposé sur les MWCNTs décorés. Les analyses ont été réalisées par la société Antellis.

3.5. GRANULOMETRIE LASER

L'analyse granulométrique d'une poudre consiste à établir la distribution de taille (en volume ou masse, en nombre, etc.) d'une population de particules. Dans notre cas, les graphiques présentés dans nos travaux sont des répartitions en volume (fraction volumique ou massique des particules en fonction de leur taille). A partir des distributions, il est possible d'obtenir différents diamètres dits équivalents.

Les poudres n'étant pas constituées de particules parfaitement sphériques monodisperses, il faut résonner en diamètre équivalent, qui est le diamètre d'une sphère hypothétique qui aurait une caractéristique (même surface, même volume, etc.) ou un comportement (même vitesse de sédimentation par exemple) commun avec la particule [171]. La formule générale pour le calcul des diamètres équivalents est la suivante :

$$d_{q,p} = \left(\frac{\sum f_{Ni} d_i^p}{\sum f_{Ni} d_i^q} \right)^{\frac{1}{p-q}}$$

Avec les nombres p et q entiers, et $p > q$. f_{Ni} est la fraction en nombre de particules de diamètre d_i . Les valeurs des nombres p et q définissent le diamètre $d_{q,p}$. Par exemple, le diamètre $d_{3,2}$, appelé diamètre de Sauter (ou diamètre moyen en surface-volume) est représentatif de la surface spécifique des particules. Le $d_{4,3}$ (diamètre moyen en masse ou en volume) accorde plus d'importance aux particules massives. Dans nos travaux, ces deux diamètres ont été mesurés, ainsi que les d_{10} , d_{50} et d_{90} , qui représentent respectivement 10 %vol., 50 %vol. et 90 %vol. de la population totale de particules. Le d_{50} notamment est fréquemment cité dans la bibliographie et permet donc une comparaison facile.

Le principe de l'analyse granulométrique par diffraction laser consiste à faire passer l'échantillon devant un faisceau laser [172]. Celui-ci rencontre les particules, se diffracte suivant différents angles sur chacune d'elles et en donne une « image » qui permet de remonter aux propriétés géométriques. En d'autres termes, l'énergie lumineuse captée par le détecteur de l'appareil est directement proportionnelle au volume de la particule analysée. Comme il s'agit d'une population de particules, on obtient une distribution granulométrique.

L'appareil utilisé au SAP-LGC est un MS3000 (Malvern Instruments) avec son échantillonneur en voie sèche Aero S et le logiciel Mastersizer (Version 3.00, Malvern Instruments). La pression d'air est fixée à 0,1 bar (valeur minimale pour endommager au minimum les pelotes lors de leur transfert vers la cellule de diffraction) et les indices de réfraction et d'adsorption sont ceux du carbone, respectivement 2,42 et 1. 10 mesures sont réalisées par échantillon.

3.6. DIFFRACTION DES RAYONS X

La diffraction des rayons X (DRX) permet la détermination des phases minérales, micro- et polycristallines des matériaux. La matière est soumise à un faisceau monochromatique de rayons X qui se dispersent dans toutes les directions en fonction du réseau cristallin de l'échantillon (**Figure 2.7**). Chaque atome diffusant une longueur d'onde qui lui est propre, il est possible de remonter à la structure atomique et à la composition de l'échantillon analysé. Dans le cas des poudres, la direction du faisceau diffracté est donnée par la loi de Bragg :

$$2.d.\sin(\theta) = n.\lambda$$

Avec d la distance interréticulaire (c'est-à-dire entre deux plans cristallographiques), θ le demi-angle de déviation ou angle de Bragg (moitié de l'angle entre le faisceau incident et le détecteur), n l'ordre de diffraction (nombre entier) et λ la longueur d'onde des rayons X.

Ces analyses ont été conduites par C. Charvillat au CIRIMAT sur un diffractomètre D8-2 (Drucker) en utilisant une source cuivre (Cu) monochromatique $K\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Cela a permis de déterminer la nature du métal déposé (pur, oxyde ou carbure).

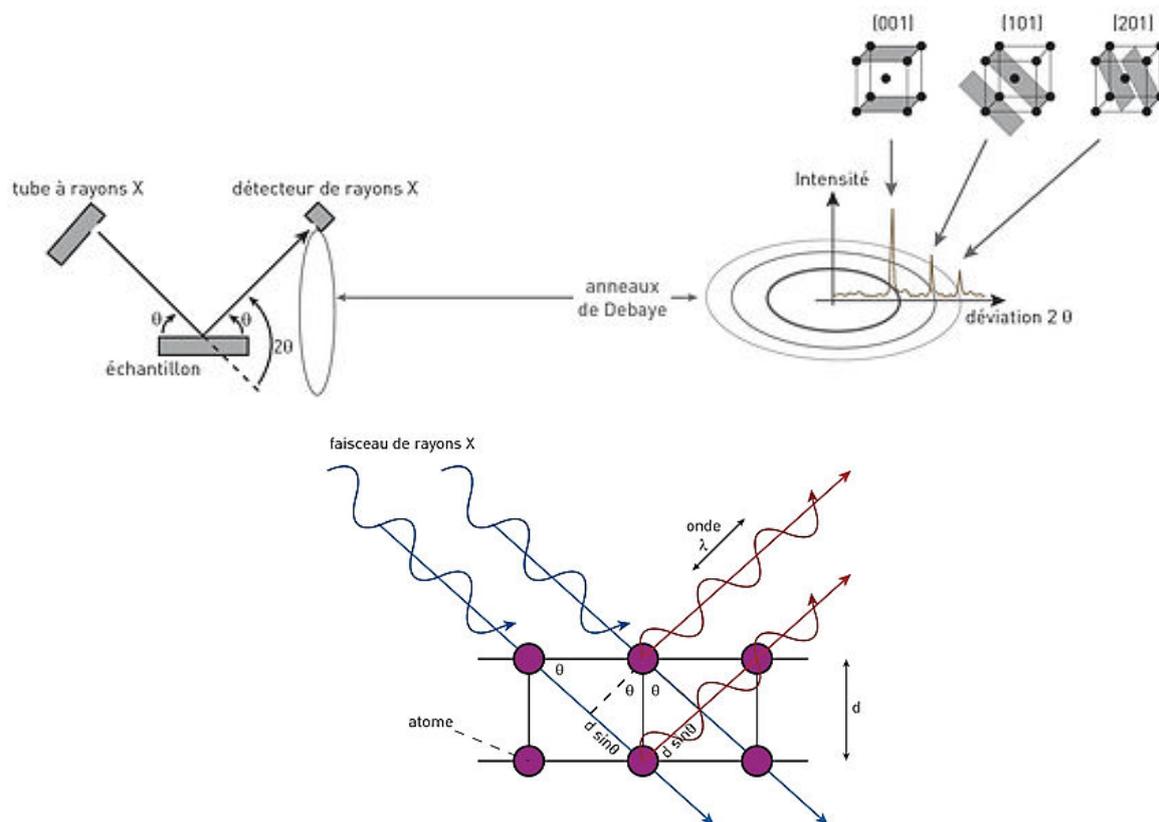


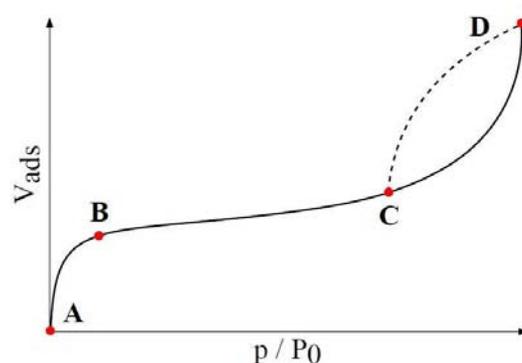
Figure 2.7 : Principe et exemple de diffraction des rayons X dans le cas d'un plan atomique (100) – images issues du site internet neel.cnrs.fr

3.7. ANALYSE DE SURFACE SPECIFIQUE (BET)

La détermination de la surface spécifique d'un matériau se base sur sa capacité à adsorber une certaine quantité de molécules gazeuses à sa surface dans des conditions de température et de pression contrôlées. La surface spécifique est « l'aire développée par la surface totale des interfaces solide-pores par unité de masse ou de volume du solide » [171].

L'appareil, un porosimètre à azote (Belsorp max, Bel Japan Inc.), a été utilisé par G. Raimbeaux du SAP-LGC. Une masse connue d'échantillon (132 mg en moyenne) est placée dans une ampoule mise sous vide et chauffée dans une étuve à 200°C pendant 2 h (vitesse de chauffe de 4°C.min⁻¹) afin de le débarrasser des gaz atmosphériques : c'est le dégazage. L'ampoule est ensuite plongée dans de l'azote liquide pour que la température de l'échantillon reste identique et constante. Puis l'adsorbat (N₂ ici) est admis dans la cellule de mesure en quantités déterminées et croissantes. A chacune de ces quantités, le volume de gaz adsorbé (V_{ads.}) est mesuré lorsque la pression d'azote (P/P₀) dans la phase gazeuse a atteint l'équilibre. L'ensemble des points obtenus forme l'isotherme d'adsorption qui est caractéristique du matériau étudié et qui peut être plus ou moins complexe (**Figure 2.8**) :

- Section AB : faible pression partielle d'azote et possible augmentation rapide de la quantité de gaz adsorbé. C'est le remplissage de micropores (< 2 nm)
- Section BC : augmentation lente du volume adsorbé dû à l'épaississement des couches déjà adsorbées
- Section CD : phénomène de condensation capillaire où N₂ se condense à une pression inférieure à sa pression de vapeur saturante (p₀) si le rayon moyen du capillaire satisfait l'équation de Kelvin. Cette section est donc caractéristique des milieux confinés que sont les mésopores (entre 2 et 50 nm).
- Section DC : correspond à la désorption du gaz dans les mésopores.



AB recouvrement progressif du solide par une couche monomoléculaire d'adsorbat
 BC épaississement de la couche adsorbée
 CD condensation capillaire
 DC désorption – boucle d'hystérésis

Figure 2.8 : Exemple d'isotherme d'adsorption-désorption [4]

La description de l'isotherme est généralement faite avec le modèle BET (Brunauer – Emmett – Teller) qui considère qu'il n'y a qu'un seul site d'adsorption et que les molécules s'absorbent ensuite en multi-couches. Il est alors possible de remonter à la surface spécifique du solide S_{BET} . Chaque échantillon fait l'objet d'une seule analyse.

3.8. SPECTROMETRIE DE MASSE A IMPACT ELECTRONIQUE

La spectrométrie de masse à impact électronique (SM-IE) décompose une molécule donnée en différents fragments qui sont triés en fonction de leur rapport masse/charge (m/z). Cela permet ainsi de remonter à la nature et à la facilité d'obtention de chaque fragment, très utile dans le cas de la décomposition des précurseurs organométalliques utilisés dans nos travaux.

Ces analyses ont été réalisées par E. Leroy au Service Commun de Spectrométrie de Masse de l'Université Toulouse III Paul Sabatier. L'appareil est un GCT Premier (Waters). L'échantillon est vaporisé et introduit dans la chambre d'analyse puis décomposé lors de sa rencontre avec un faisceau d'électrons.

3.9. PYCNOMETRIE HELIUM

La pycnométrie est la mesure d'une masse volumique à une température déterminée. Plusieurs masses volumiques peuvent être mesurées. Nous ne présentons toutefois que la masse volumique de squelette (ρ_{ske}) mesurée par pycnométrie à hélium (He). Cette masse volumique, dans le cas d'un poudre poreuse, ne prend pas en compte la porosité [171]. Ces analyses ont été réalisées par G. Raimbeaux au SAP-LGC sur un pycnomètre à gaz AccuPyc 1330 (Micromeritics) avec de l'hélium comme gaz vecteur. 10 mesures sont réalisées par échantillon.

CHAPITRE 3 : Fluidisation et traitement oxydant des nanotubes de carbone

Ce chapitre présente les caractéristiques physiques (taille, pureté, etc.) des nanotubes de carbone multi-parois (MWCNTs) Graphistrength®C100, l'étude de leur comportement en lit fluidisé ainsi que leur traitement oxydant par des mélanges gazeux à base d'ozone (O₃), à température et pression ambiantes. L'objectif est d'augmenter la réactivité chimique des nanotubes de carbone par la création de défauts structuraux et le greffage de groupements oxygénés à la surface externe des tubes. L'influence de la composition de la phase gaz et du temps de traitement a été étudiée par analyses spectroscopiques (XPS, IRTF), microscopiques (MEB-FEG, METHR) et thermogravimétriques.

Enfin, des MWCNTs bruts et oxydés ont été incorporés dans du PEEK. Les propriétés thermiques et mécaniques de ces matériaux composites ont été étudiées.

SOMMAIRE DU CHAPITRE 3

1.	CARACTERISATION DU SUPPORT GRAPHISTRENGTH®C100	86
2.	ETUDE DE LA FLUIDISATION DES NANOTUBES DE CARBONE	96
2.1.	DETERMINATION GRAPHIQUE DE U_{mf}	96
2.2.	DETERMINATION DU DEGRE DE VIDE AU MINIMUM DE FLUIDISATION ϵ_{mf}	99
3.	TRAITEMENTS OXYDANTS EN PHASE GAZ	99
3.1.	CONDITIONS OPERATOIRES ADOPTÉES	99
3.2.	COMPORTEMENT DU PROCÉDE D'OXYDATION	100
3.2.1.	Influence de la vapeur d'eau (H ₂ O)	102
3.2.2.	Influence du rapport de fluidisation U/U_{mf}	103
3.2.3.	Evolution de la masse du lit	103
3.2.4.	Etude de reproductibilité	104
3.3.	ETUDE DES FONCTIONS GREFFÉES	105
3.3.1.	Interprétation des spectres XPS	105
3.3.2.	Analyse des spectres infrarouge	109
3.4.	MODIFICATION STRUCTURALE DES NANOTUBES DE CARBONE	112
3.4.1.	Mesures de surface spécifique et de masse volumique de squelette	112
3.4.2.	Observations par microscopie électronique à transmission	113
3.5.	TENUE THERMIQUE DES NANOTUBES DE CARBONE OXYDES	117
3.5.1.	Fonctions chimiques décomposées pour T = 250°C	119
3.5.2.	Fonctions chimiques décomposées entre 250 et 280°C	119
3.5.3.	Fonctions chimiques décomposées entre 280 et 550°C	119
3.5.4.	Fonctions chimiques décomposées entre 550 et 650°C	121
3.6.	RECAPITULATIF DES TRAITEMENTS OXYDANTS	121
4.	INFLUENCE DE LA CHARGE MWCNTs ET O-MWCNTs SUR LES PROPRIÉTÉS DU PEEK	122
4.1.	DISPERSION DES NANOTUBES DANS LA MATRICE	122
4.2.	PROPRIÉTÉS THERMIQUES DES COMPOSITES	124
4.3.	PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES DES COMPOSITES	126
5.	CONCLUSION	128

1. CARACTERISATION DU SUPPORT GRAPHISTRENGTH®C100

Les nanotubes de carbone utilisés dans le cadre de nos travaux ont été fournis par la société Arkema. Ce sont des nanotubes de carbone multi-parois Graphistrength®C100 (lot n°130214-024) livrés sous forme de poudre noire par fûts de 1 kg. Avant toute expérience, ces nanotubes (nommés par la suite MWCNTs bruts) ont été caractérisés par MEB-FEG-EDX, METHR, ATG, XPS, IRTF, DRX, ICP-MS, BET, granulométrie laser et pycnométrie à hélium.

Des premières observations de la poudre ont été réalisées par MEB-FEG. Les images obtenues (**Figure 3.1**) montrent que le matériau est constitué de grains grossièrement sphériques et de fragments plus petits, à la forme et à la rugosité plus aléatoires. Ces fragments peuvent être issus d'une croissance dite en « soufflé », mise en évidence par une vue en coupe d'une particule en **Figure 3.2**. Cette vue est obtenue en ajoutant quelques grains à un mélange résine époxy-durcissant qui, une fois séché et poli, permet de visualiser un grain sur la tranche. Les particules observées de cette manière présentent toutes une zone où le matériau est absent. Cette morphologie, déjà observée pour des lots plus anciens de MWCNTs Graphistrength®C100 [4], pourrait être due au procédé de synthèse des nanotubes (CCVD en lit fluidisé) qui provoque une croissance multi-directionnelle pouvant faire éclater le catalyseur de l'intérieur et ainsi créer des zones vides [45], [50], [173].

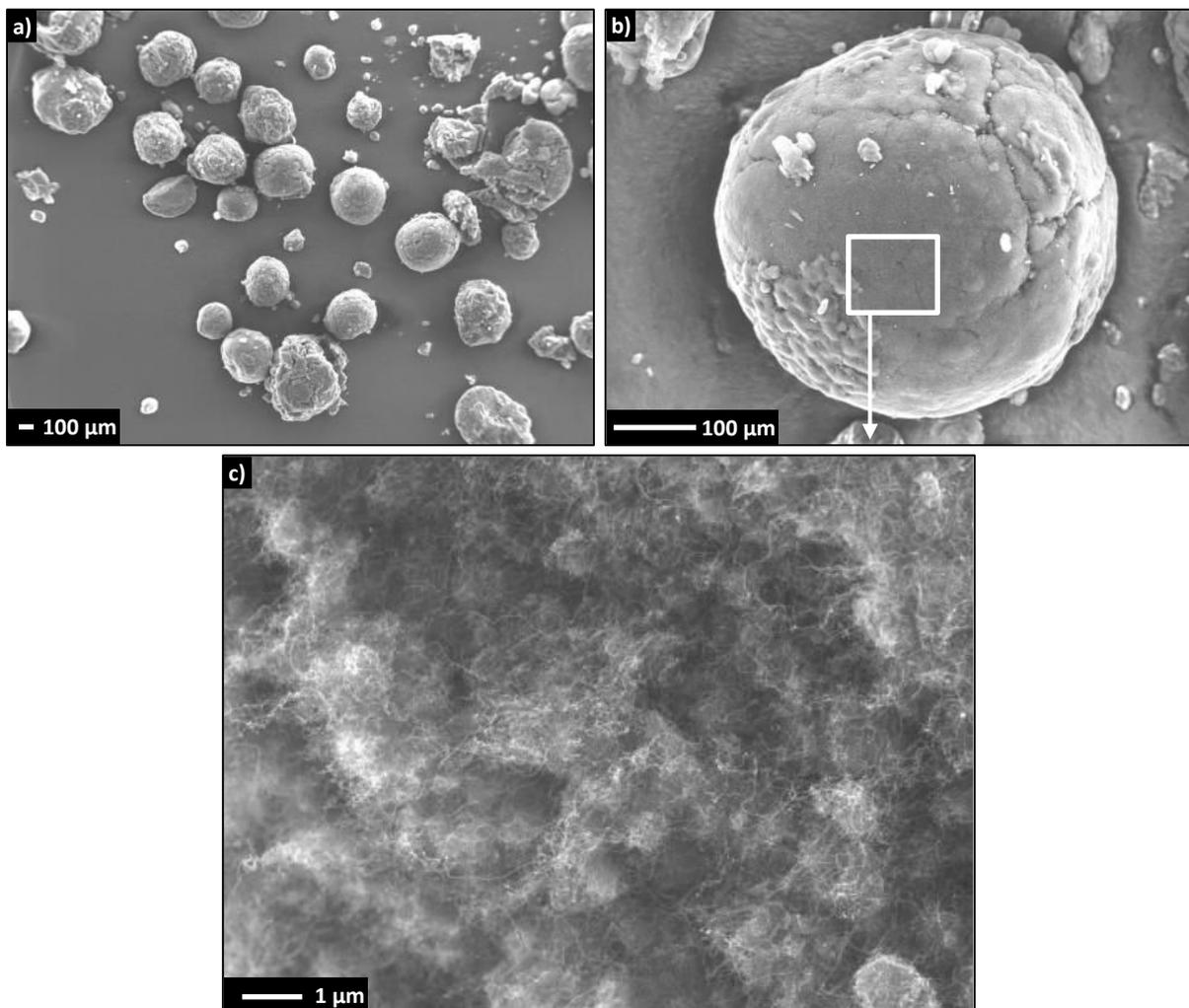


Figure 3.1 : Micrographies MEB-FEG des MWCNTs Graphistrength®C100 bruts

A plus fort grossissement (**Figure 3.1.c**) l'observation révèle que le terme de « pelote » est plus adapté que le terme « grain ». En effet, les nanotubes de carbone croissent à partir d'une poudre catalytique de manière désordonnée. Il en résulte un enchevêtrement chaotique à la porosité élevée à l'image d'une pelote de laine [45], [174], [175].

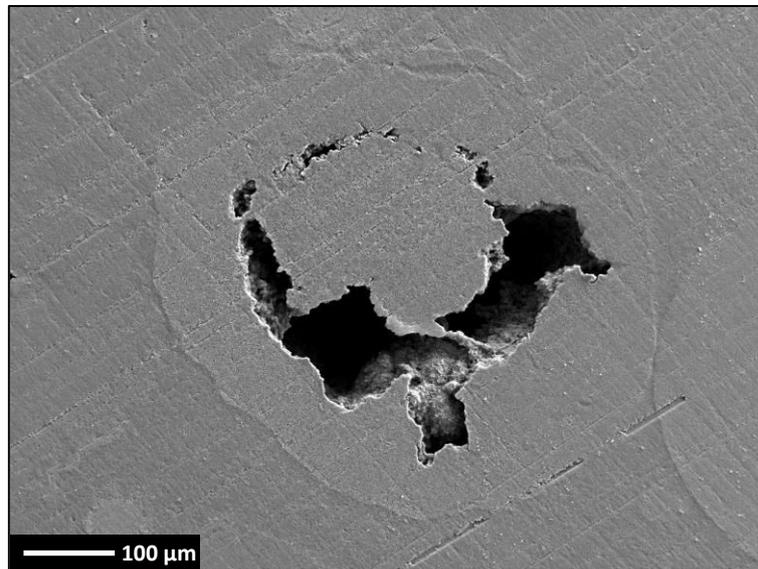


Figure 3.2 : Micrographie MEB-FEG de la vue en coupe d'une pelote mise en résine

Les observations METHR en **Figure 3.3** mettent en évidence la présence d'impuretés et de défauts du matériau, produit industriel. Des nanoparticules catalytiques de fer sont piégées à l'intérieur des tubes [173], et du carbone amorphe est présent sur les parois externes. Des défauts structuraux sont également visibles, tels que des coudes ou des compartimentations internes par plusieurs feuillets de graphène. Le nombre de parois varie entre 5 et 15, et le diamètre externe vaut entre 7 et 20 nm. La longueur est en revanche difficile à estimer en raison de l'enchevêtrement des nanotubes.

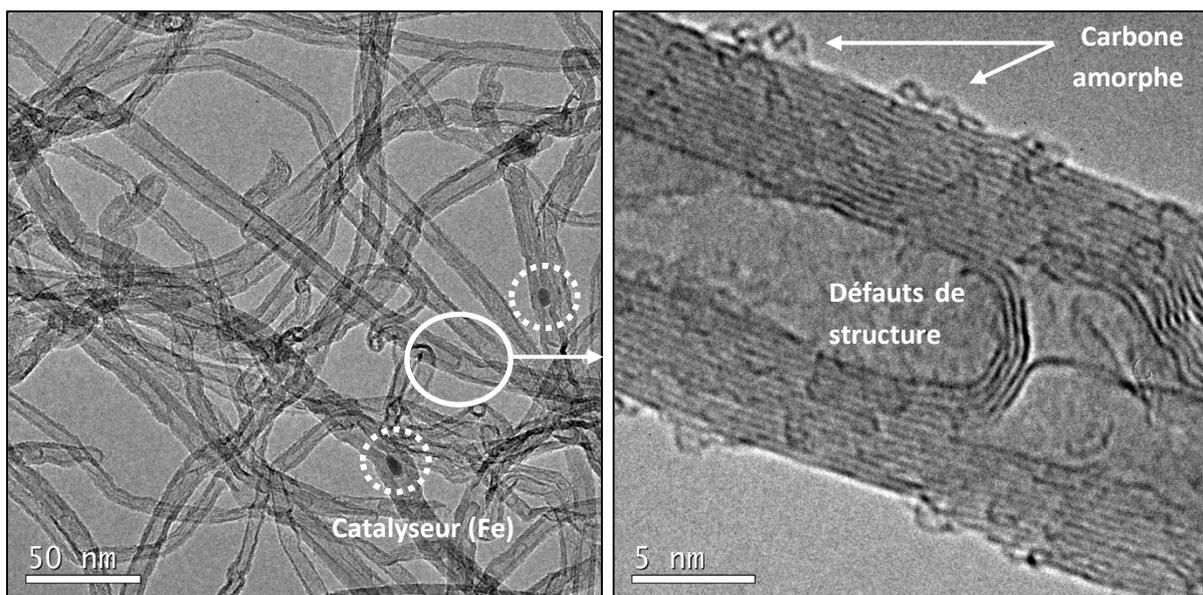


Figure 3.3 : Micrographies METHR des MWCNTs Graphistrength®C100 bruts

Le catalyseur utilisé pour la synthèse des MWCNTs Graphistrength®C100 est une poudre constituée d'un support en alumine (Al_2O_3) recouvert d'oxyde de fer (Fe_2O_3) [45]. Des éclats d'alumine de tailles

variées (de 1 à 25 μm) ressortent de l'enchevêtrement des pelotes (**Figure 3.4.a**). Leur morphologie suggère l'éclatement du catalyseur lors de la croissance des nanotubes de carbone [45], [50], [173]. Le fer est quant à lui présent sous forme de nanoparticules amorphes (10 nm en moyenne et 50 nm pour les plus grandes) à partir desquelles les nanotubes croissent [173]. Certaines zones à la surface des pelotes sont concentrées en fer (**Figure 3.4.b**). Le pourcentage de fer a été déterminé par ICP-MS afin de ne pas le prendre en compte lors de la quantification des futurs dépôts. Il vaut $1,35 \pm 0,06 \%$ mass.. Ce résultat est en accord avec la composition donnée par le fabricant (MWCNTs > 90 %mass., $\text{Fe}_2\text{O}_3 \leq 5 \%$ mass., $\text{Al}_2\text{O}_3 \leq 7 \%$ mass.).

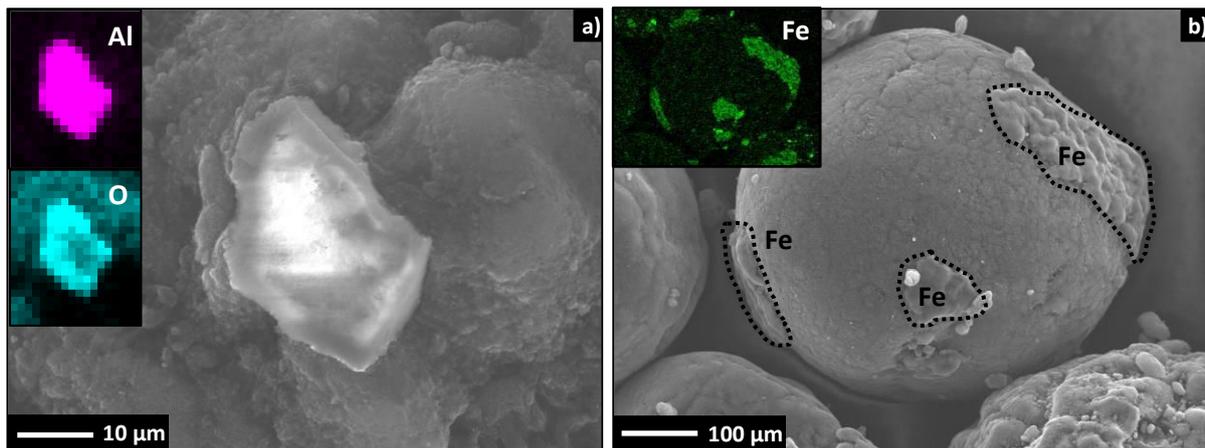


Figure 3.4 : Micrographies MEB-FEG-EDX du catalyseur de synthèse des MWCNTS Graphistrength®C100 constitué (a) d' Al_2O_3 et (b) de fer

A l'échelle microscopique, les pelotes peuvent être classées en 4 types en fonction de l'apparence de leur surface (**Figure 3.5**) :

- Lisses, où l'enchevêtrement est relativement serré.
- Rugueuses, à l'enchevêtrement également serré mais où la surface comporte des cavités à l'enchevêtrement plus ouvert.
- Boursoufflées, à la surface beaucoup plus vallonnée.
- Massives, généralement plus grandes et aux formes aléatoires qui peuvent être dues à une agglomération particule-particule lors du procédé de synthèse.

Bien entendu, ce ne sont que des tendances et les pelotes peuvent très bien présenter une surface intermédiaire entre deux types : rugueuse et boursoufflée par exemple. Nous verrons par la suite que cette hétérogénéité dans la morphologie des pelotes aura parfois une influence sur les dépôts sur nanotubes de carbone.

L'analyse granulométrique de la poudre (**Figure 3.6**) révèle une distribution volumique bimodale comme déjà relevée sur de lots plus anciens de MWCNTs Graphistrength®C100 [4]. La première population, très minoritaire, a une taille d'environ 60 μm et peut être représentative des fragments observés par MEB-FEG. La deuxième population, majoritaire, a un diamètre médian aux alentours de 410 μm et concerne les pelotes entières. Les différents diamètres sont fournis dans le **Tableau 3.1**.

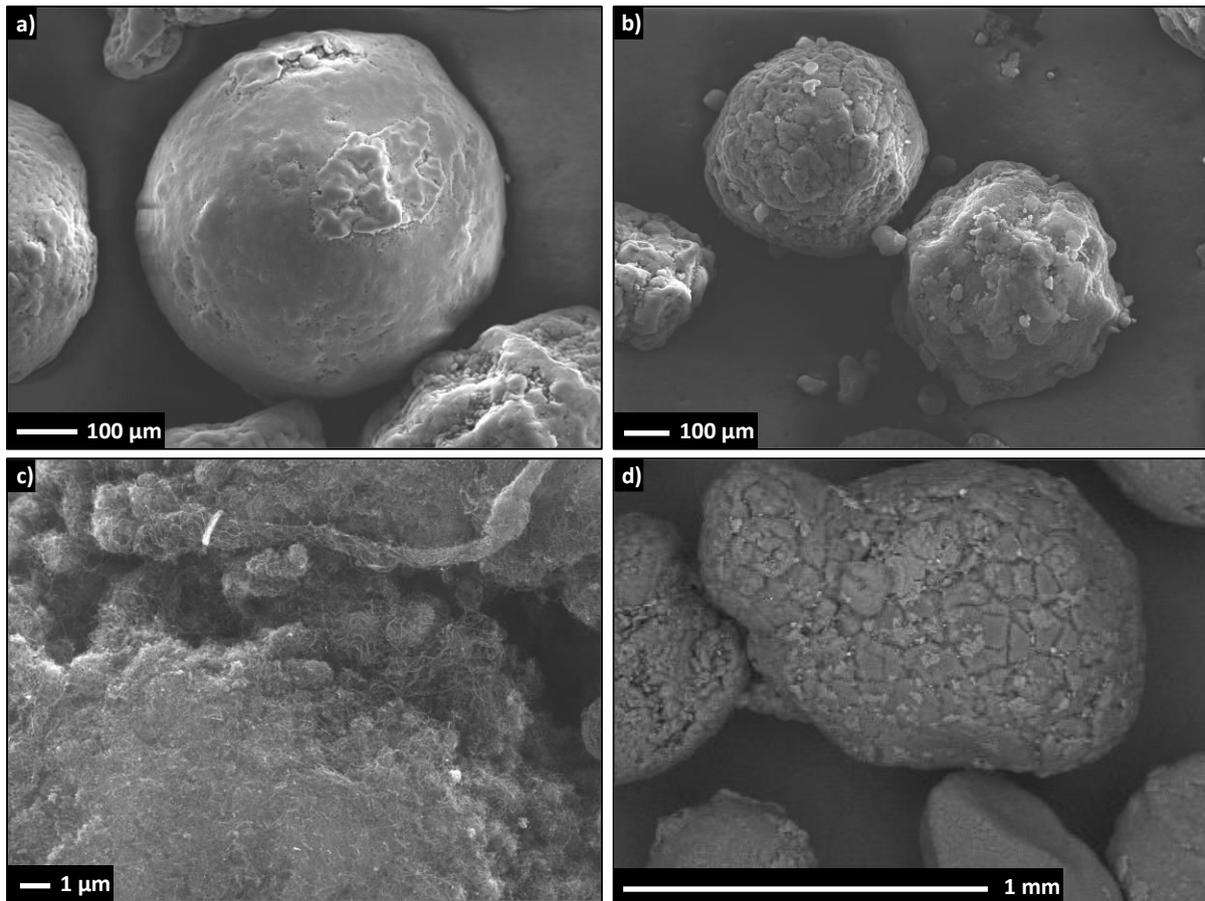


Figure 3.5 : Micrographies MEB-FEG des différents types de pelotes observés (a) lisse (b) rugueuse (gauche) et boursoufflée (droite) (c) agrandissement sur une cavité d'une pelote rugueuse et (d) massive

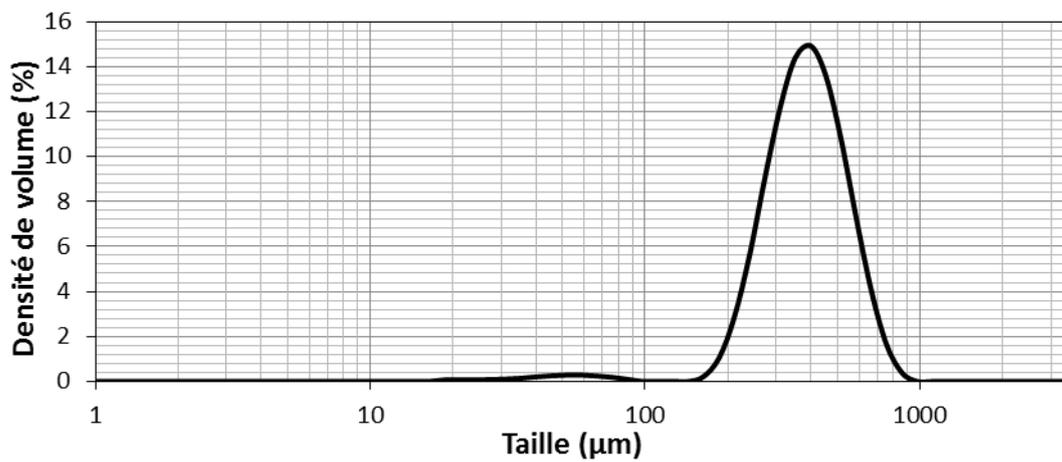


Figure 3.6 : Distribution granulométrique des MWCNTs Graphistrength®C100 bruts mesurée par granulométrie en voie sèche

Tableau 3.1 : Diamètres caractéristiques des pelotes de MWCNTs Graphistrength®C100 bruts

$d_{3,2}$ (μm)		$d_{4,3}$ (μm)
338 ± 8		430 ± 10
d_{10} (μm)	d_{50} (μm)	d_{90} (μm)
260 ± 5	413 ± 9	636 ± 18

Il est possible de comparer ces diamètres à ceux mesurés par Coppey, qui utilisait pour ses expériences des MWCNTs Graphistrength®C100 d'un lot plus ancien [4]. Ainsi son diamètre de Sauter est identique à celui mesuré ici ($d_{3,2} = 338 \pm 18 \mu\text{m}$). En revanche sa distribution granulométrique est plus large, avec un d_{10} plus petit ($221 \pm 13 \mu\text{m}$) et un d_{90} plus grand ($840 \pm 71 \mu\text{m}$), et les pelotes sont plus grosses ($d_{50} = 445 \pm 25 \mu\text{m}$ et $d_{4,3} = 494 \pm 35 \mu\text{m}$). Notre lot comporte donc moins de fines et les pelotes semblent plus sphériques. Cela souligne une certaine évolution dans la production industrielle du matériau.

D'autres caractéristiques des MWCNTs ont été étudiées (**Tableau 3.2**), comme la surface spécifique S_{BET} développée par les pelotes et la masse volumique de squelette ρ_{ske} de la poudre.

Tableau 3.2 : Autres caractéristiques des MWCNTs Graphistrength®C100 bruts

$S_{\text{BET}} (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$\rho_{\text{ske}} (\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$
$213,7 \pm 6$	2027 ± 7

La surface spécifique des nanotubes de carbone utilisés par Coppey est légèrement supérieure ($233 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) à celle déterminée pour notre lot. La masse volumique de squelette en revanche est sensiblement inférieure ($1984 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$). Nos pelotes semblent donc être plus denses. Nos valeurs sont en accord avec ce qui est communément connu pour des nanotubes de carbone d'origine industrielle [176].

La masse volumique de grain (ρ_{grain}) n'a pas été déterminée. Elle est difficile à estimer, même via la pycnométrie à mercure, en raison de la faible pénétration du métal liquide dans la porosité des pelotes et du risque de les faire éclater. La fiche de Donnée de Sécurité d'Arkema, fournie en **Annexe C**, donne une valeur de $900 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, valeur très proche de celle déterminée indirectement par Coppey ($914 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$) via une étude sur la fluidisation des MWCNTs Graphistrength®C100 [4]. En tenant compte de cette masse volumique de grain et du diamètre $d_{4,3}$, notre poudre peut être rangée dans le groupe A de la classification de Geldart, groupe représentatif des poudres de faible densité dont la fluidisation est aisée et homogène (sans bulles) [92].

Des analyses thermogravimétriques ont été réalisées sous flux d'air et d'azote. Les courbes sont données en **Figures 3.7** et **3.8**. La courbe en pointillés bleus correspond au flux de chaleur dégagé lors d'événements thermiques (endo- ou exo-) associés ou non à l'évolution de la masse de l'échantillon symbolisée par la courbe rouge. L'analyse thermogravimétrique sous azote permet de prévoir le comportement des nanotubes de carbone lors des futurs dépôts de métaux qui ont l'azote pour gaz vecteur. Sous air, cela donne accès 1) au pourcentage massique de catalyseur résiduel, 2) à la température initiale d'oxydation des MWCNTs (notée T_{95}), prise lorsqu'une perte de masse de 5 % est enregistrée et qu'il reste donc 95 %mass. de l'échantillon, et 3) à la température maximale d'oxydation (notée T_{MAX}) pour laquelle le flux de chaleur est maximal [176]. Les nanotubes de carbone sont en effet sensibles aux hautes températures en atmosphère oxydante.

La **Figure 3.7** présente l'évolution de masse des MWCNTs et du flux de chaleur associé obtenus sous azote. Les nanotubes de carbone Graphistrength®C100 sont stables jusqu'à 550°C , valeur légèrement inférieure à celle mentionnée dans la littérature (600°C pour des MWCNTs NC7000 de chez Nanocyl Co.) [73]. Cela peut être dû à des différences de pureté. Au-delà, une importante perte de masse en deux temps est enregistrée : entre 550 et 725°C d'abord, puis à partir de 725°C .

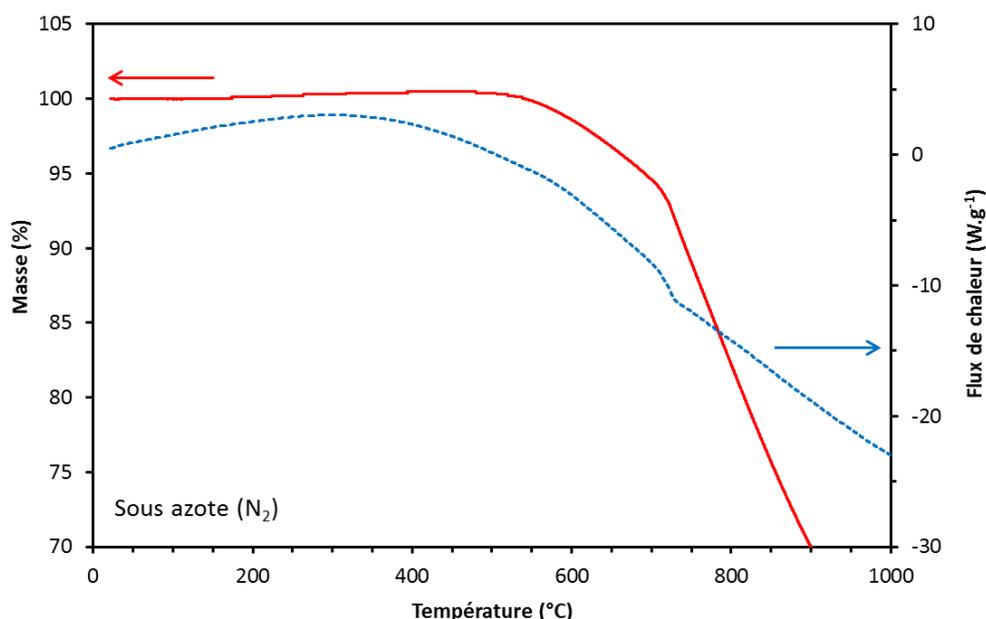


Figure 3.7 : Courbes ATG des MWCNTs Graphistrength®C100 bruts sous azote – rampe thermique de 10°C.min⁻¹

Ce comportement, déjà relevé dans la littérature pour les Graphistrength®C100 [4], reste cependant inhabituel pour des nanotubes de carbone multi-parois [73]. Nous avons échangé avec C. Ménard-Moyon, docteur à l'Institut de Biologie Moléculaire et Cellulaire (IBMC) de Strasbourg, concernant un tel comportement et plusieurs explications ont été proposées :

- 1) Des soucis d'étanchéité lors de la mesure peuvent favoriser la pénétration d'une quantité d'air suffisante pour amorcer l'oxydation des MWCNTs à haute température.
- 2) Le gaz d'analyse n'est pas pur et contient une certaine quantité d'agents oxydants (O₂ et H₂O).
- 3) La faible qualité des MWCNTs Graphistrength®C100 rend ceux-ci particulièrement sensibles aux hautes températures même sous atmosphère inerte.

Pour l'explication n°1, l'équipe de Ménard-Moyon a réalisé des analyses thermogravimétriques sur MWCNTs avec deux appareils différents : un de chez Mettler Toledo et un de chez TA Instrument (ce dernier étant fournisseur au SAP-LGC – voir le Chapitre 2). Une importante oxydation à haute température a été reportée avec l'appareil de chez TA Instrument et qui ne se retrouve pas avec l'autre appareil. Cela peut mettre en avant des soucis d'étanchéité.

Toutefois, nous avons fait réaliser des analyses de reproductibilité au Laboratoire de Chimie et de Coordination (LCC) de Toulouse par S. Seyrac sur un appareil de chez Perkin Elmer. Si toutes les courbes obtenues ont la même allure que celle reportée en **Figure 3.7**, les plages de températures d'oxydation et l'évolution de la masse sont différentes d'une analyse à l'autre. Cela met en évidence :

- L'hétérogénéité du matériau (quantité de catalyseur et/ou de défauts structuraux variable, etc.)
- Le fait que l'oxydation prématurée en atmosphère inerte n'est pas causée par des soucis d'étanchéité.

L'explication n°2 remet en cause la pureté du gaz d'analyse. L'équipe de Ménard-Moyon a utilisé de l'azote X50S (Air Products, 2 ppm d'H₂O et 3 ppm d'O₂) pour ses analyses. Au LGC et au LCC est utilisé de l'azote U (Air Liquide, 5 ppm d'H₂O et 5 ppm d'O₂). Ces concentrations en espèces oxydantes étant relativement faibles, il est peu probable qu'elles aient une influence sur l'oxydation.

L'explication n°3 tient compte de la qualité des MWCNTs Graphistrength®C100. Les nanotubes de carbone industriels sont fortement chargés en impuretés (catalyseur, carbone amorphe) et présentent beaucoup de défauts structuraux qui semblent être autant de sites sensibles activables à température élevée. Cette explication est celle qui nous semble être la cause la plus probable des résultats obtenus.

La courbe ATG des nanotubes de carbone Graphistrength®C100 sous air est donnée en **Figure 3.8**. Les températures d'initiation T_{95} et maximale T_{MAX} d'oxydation (moyenne sur 3 mesures) sont répertoriées dans le **Tableau 3.3**.

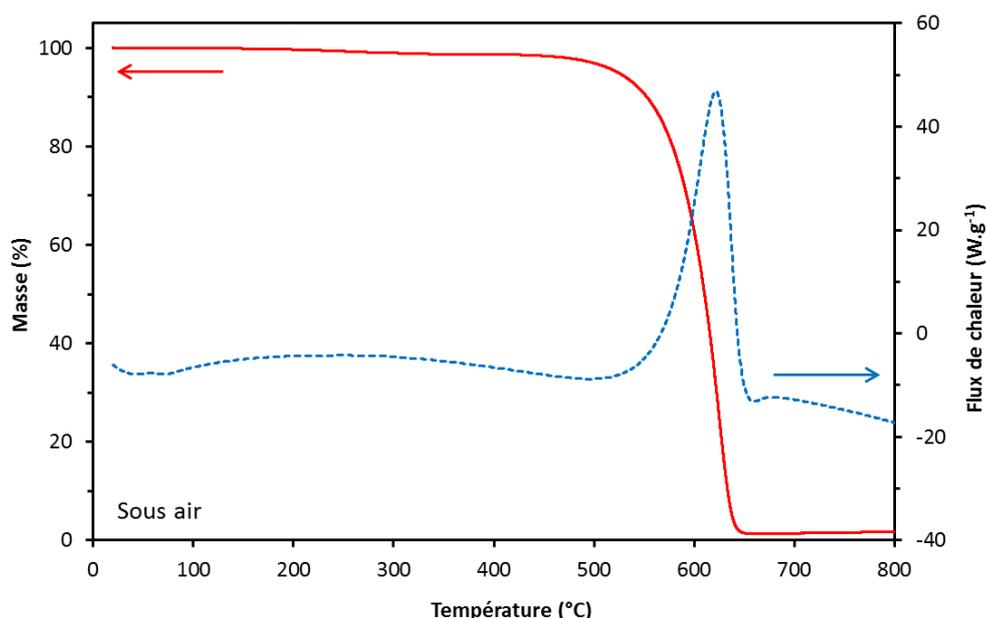


Figure 3.8 : Courbes ATG des MWCNTs Graphistrength®C100 sous air – rampe thermique de 10°C.min⁻¹

Tableau 3.3 : Températures initiale (T_{95}) et maximale (T_{MAX}) d'oxydation des MWCNTs et masse résiduelle déterminées par ATG

Référence	MWCNTs	T_{95} (°C)	T_{MAX} (°C)	Masse résiduelle (%mass.)
Notre étude	Graphistrength®C100, Arkema	535	617	2,61 *
[4]	Graphistrength®C100, Arkema	462	612	17
[175]	Graphistrength®C100, Arkema	<i>n.d.</i>	573	9,2
[177]	Arkema	450	550	<i>n.d.</i>
[113]	Arkema	> 550	670	<i>n.d.</i>

n.d. = non-donné

* valeur moyenne pour 800°C

Une comparaison avec des caractérisations tirées de la littérature souligne de nouveau l'hétérogénéité du matériau. Entre 2006 [177] et 2016 [175], les lots de MWCNTs produits par Arkema varient les uns par rapport aux autres. Le diamètre externe [178], la quantité de défauts structuraux [176] ainsi que la quantité et la taille des particules de catalyseur [179], sont autant de paramètres influençant les profils obtenus par ATG.

Les valeurs de T_{95} (535°C) et T_{MAX} (622°C) obtenues pour notre lot de nanotubes de carbone Graphistrength®C100 sont néanmoins en accord avec la plage de 400-650°C communément acceptée dans la littérature [176] pour l'oxydation de MWCNTs industriels. Cette large plage est liée à l'hétérogénéité des lots industriels.

Enfin, d'après la courbe relative au flux de chaleur, aucun évènement thermique n'est enregistré pour l'oxydation du carbone amorphe ($\approx 380^\circ\text{C}$ [106]) pourtant observé par METHR [4]. Celui-ci doit donc être présent en quantité infinitésimale au sein des pelotes.

En fin d'analyse, la masse résiduelle est représentative de la quantité de catalyseur dans l'échantillon. La couleur orangée du résidu est typique de l'oxyde de fer (III) (Fe_2O_3). Partant du principe que ce résidu est entièrement composé de Fe_2O_3 en fin d'analyse, sa valeur (2,61 %mass. en moyenne sur 3 analyses) équivaut à 0,91 %mass. de fer, du même ordre de grandeur que l'analyse ICP-MS.

L'analyse DRX des MWCNTs Graphistrength®C100 bruts présentée en **Figure 3.9** montre quatre pics caractéristiques des nanotubes de carbone :

- les pics 002_C et 004_C à $2\theta = 25,8^\circ$ et $51,7^\circ$ respectivement, qui correspondent au premier et deuxième ordre de diffraction relatifs à la distance entre deux plans de graphène [180].
- les pics 10_C et 11_C à $2\theta = 42,7^\circ$ et $78,2^\circ$ respectivement, qui correspondent aux périodicités (distance entre deux atomes C) au sein même des plans de graphène lorsque ceux-ci sont agencés de manière turbostratique (c'est-à-dire si aucun de ces plans ne peut se superposer par rapport à un autre) [180], [181].

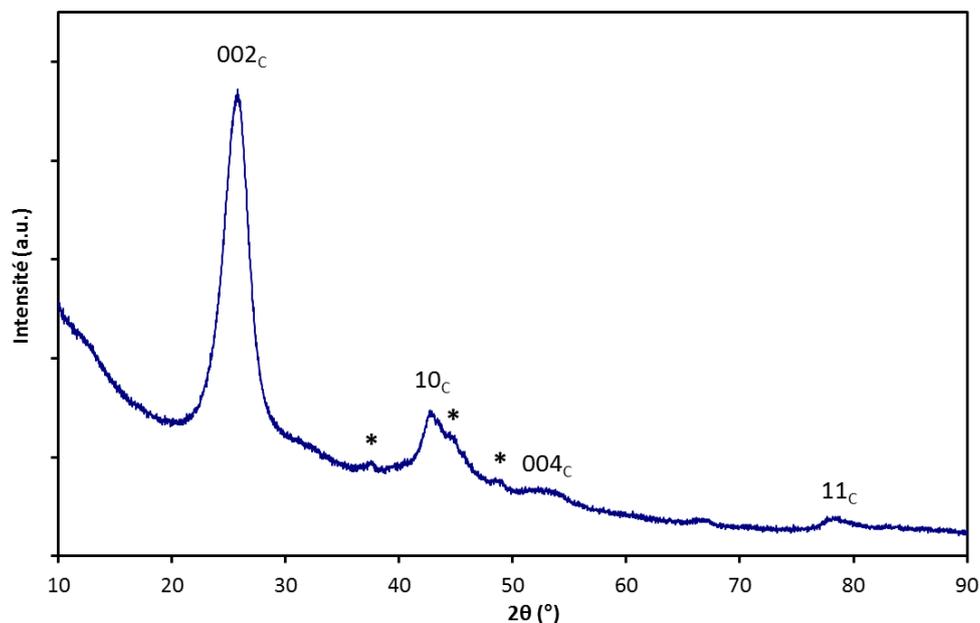


Figure 3.9 : Spectre DRX des MWCNTs Graphistrength®C100 bruts

Sont également visibles trois autres pics à $2\theta = 37,3^\circ$, $44,5^\circ$ et $48,5-49^\circ$ que nous associons aux signaux du carbure de fer Fe_3C (symbole * sur la **Figure 3.9**). Il s'agit des nanoparticules de fer issues du catalyseur initial des nanotubes de carbone. Celles-ci doivent en effet être saturées en atomes C avant de former les MWCNTs [182].

L'étude de la composition chimique des nanotubes de carbone a ensuite été réalisée par XPS et spectroscopie IRTF.

Les spectres XPS C1s et O1s des MWCNTs bruts sont donnés en **Figure 3.10**. Le spectre C1s est déconvolué en 5 pics. Le premier (et le plus intense) est à 284,4 eV. Il correspond au carbone hybridé sp^2 , ou liaisons C=C, typique du carbone graphinique [100], [102], [109], [118], [119]. Le deuxième pic est à 285,1 eV, et représente les liaisons C-C où les atomes de carbone sont hybridés sp^3 . Ce signal

est attribué aux défauts de structures où les atomes C sont liés entre eux par des liaisons covalentes simples [104], [118] et qui semblent dus au procédé de synthèse par CVD catalytique [183]. Les pics situés à 286,4 et 288,1 eV sont associés respectivement aux liaisons C-O [100], [102], [109], [118] et C=O [100], [102], [104], [118]. Ces impuretés oxygénées ont déjà été observées pour des nanotubes Graphistrength®C100 [100] ainsi que pour d'autres productions industrielles [118], [119]. Enfin, le dernier pic à 291,0 eV correspond aux transitions $\pi-\pi^*$ des électrons excités sous l'effet du laser [102], [109], [184].

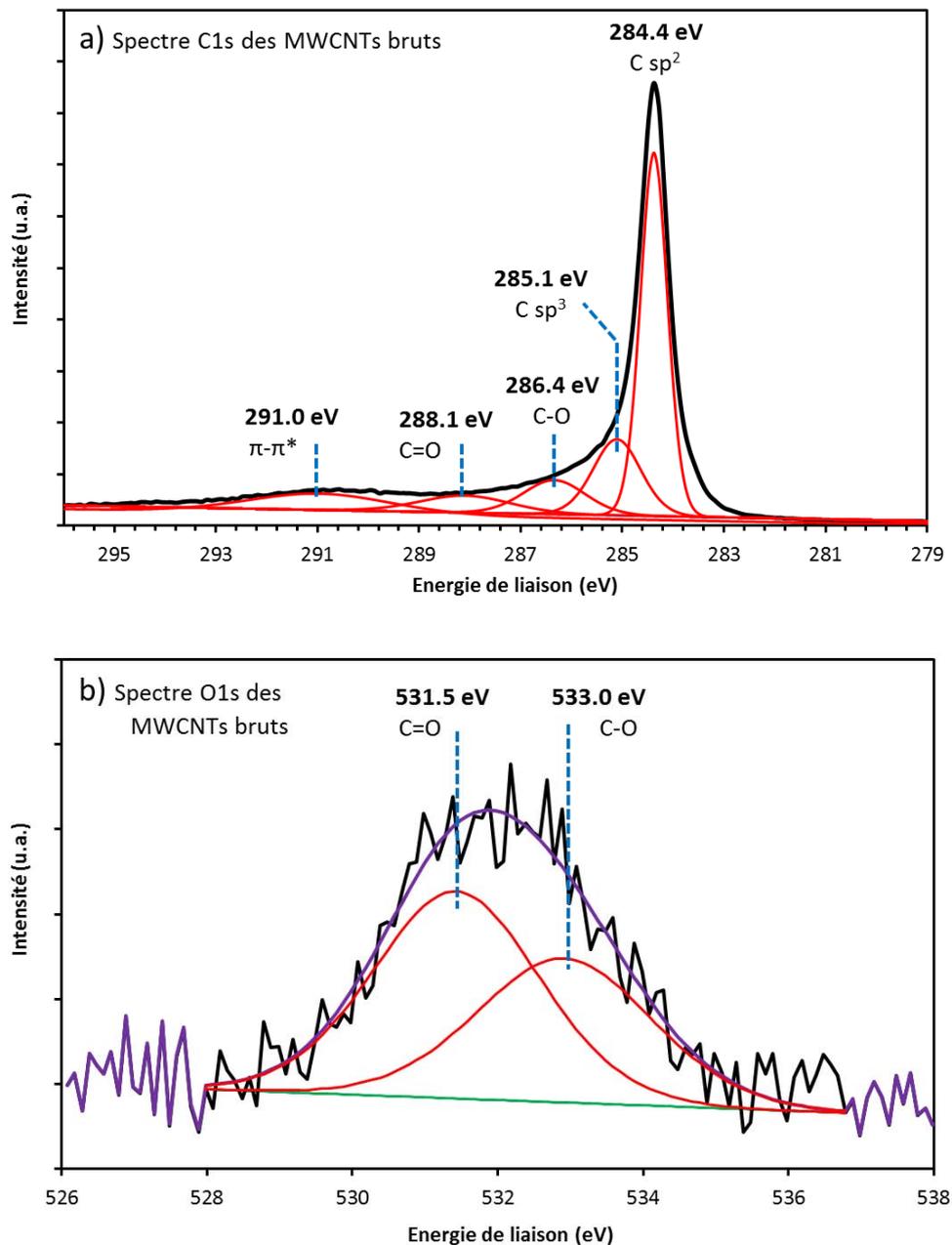


Figure 3.10 : Spectres XPS (a) C1s et (b) O1s des MWCNTs Graphistrength®C100 bruts

Le spectre O1s des MWCNTs bruts n'est déconvolué qu'en 2 pics : un à 531,5 eV et l'autre à 533,0 eV. Ils correspondent respectivement aux liaisons C=O et C-O [102], [104], [107], [109], [110] et confirment la présence de fonctions oxygénées à l'états de traces (l'intensité du bruit de fond confirme la faible intensité du signal) à la surface des nanotubes Graphistrength® bruts et issus du processus de synthèse par CVD catalytique [175].

L'analyse IRTF des nanotubes de carbone permet de confirmer la nature des fonctions observées par XPS. Pour des résultats les plus précis possibles, 3 pastilles de KBr ont été réalisées pour chaque échantillon et chaque spectre a fait l'objet de 16 accumulations. L'analyse des spectres IRTF a été réalisée avec C. Routaboul du Service Commun de Spectroscopie Infrarouge et Raman de l'Université Paul Sabatier.

Le spectre IRTF des MWCNTs Graphistrength®C100 bruts est donné en **Figure 3.11**. La lettre E désigne l'élongation de la liaison concernée. Le spectre des nanotubes de carbone bruts présente 8 signaux, caractéristiques de différents éléments. Les pics à 3430-3440 cm^{-1} et 1635 cm^{-1} sont représentatifs des molécules d'eau. Celles-ci sont à la fois présentes au sein de l'échantillon [118], [183] et dans la pastille de KBr, le bromure de potassium étant fortement hydrophile. L'intense signal aux alentours de 3430 cm^{-1} est associé dans la littérature aux élongations des liaisons O-H de fonctions pouvant être greffées à la surface de nanotubes de carbone [105], [185], [186]. Compte-tenu de la quantité aléatoire d'eau absorbée par le KBr (dépendante du temps d'exposition de la pastille à l'air), nous avons préféré ne pas tenir compte de ce signal dans la caractérisation des nanotubes de carbone oxydés, que nous aborderons plus loin.

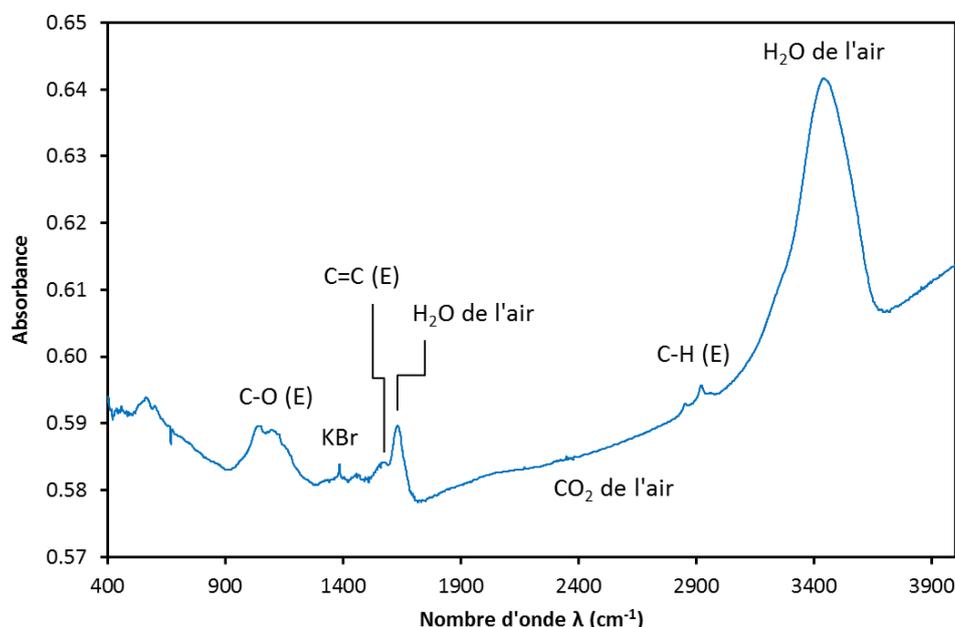


Figure 3.11 : Spectre IRTF des MWCNTs Graphistrength®C100 bruts

Le double pic à 2970-2975 cm^{-1} et 2920 cm^{-1} est relatif à l'élongation des liaisons C-H aliphatiques [105]. L'atome de carbone étant lié à un atome d'hydrogène, nous pouvons en déduire qu'il est hybridé sp^3 et est donc caractéristique d'impuretés présentes à la surface des MWCNTs [186], inhérentes au procédé de synthèse [118], [183].

Le faible signal entre 2300 et 2400 cm^{-1} correspond au dioxyde de carbone de l'air présent dans la chambre d'analyse [100].

A 1580 cm^{-1} apparaît un épaulement caractéristique de l'élongation des liaisons C=C et, par conséquent, des nanotubes de carbone eux-mêmes [101], [118], [119], [183], [186], [187].

A 1386 cm^{-1} apparaît un faible signal représentatif des impuretés nitrates NO_3^- présentes dans le KBr.

Enfin, deux pics à 1094 et 1040 cm^{-1} se démarquent sur un signal large s'étalant de 930 à 1200 cm^{-1} . L'ensemble est spécifique de l'élongation des liaisons C-O et O-H. Les nombreuses possibilités d'interprétation rendent l'attribution de ce signal à des fonctions délicate. Nous distinguons :

- Les alcools (hydroxyles) tertiaires (entre 1100 et 1210 cm^{-1}), secondaires (entre 1090 et 1130 cm^{-1}) et primaires (entre 1000 et 1075 cm^{-1}) où l'élongation concerne la liaison C-O- [185], [188].
- Les éthers avec plusieurs élongations à considérer : =C-O-C= (1000-1260 cm^{-1}), =C-O- (1000-1300 cm^{-1}) ou C-O (1000-1150 cm^{-1}) [119], [187], [188].
- Les phénols avec à 1150 cm^{-1} l'élongation des liaisons O-H et entre 1000 et 1086 cm^{-1} celle des liaisons C-O [105], [188].
- Les acides carboxyliques à 1160-1170 cm^{-1} grâce à l'élongation de leur liaison hydroxyle O-H [119], [185].
- Les esters [187], dont les signaux peuvent être en commun avec ceux des éthers et des hydroxyles.

Ces 4 groupements oxygénés sont considérés possibles pour ce large signal, dans la mesure où des liaisons C=O et C-O ont été détectées par XPS sur les nanotubes de carbone bruts. Les maxima à 1094 et 1040 cm^{-1} sont toutefois associés aux hydroxyles et aux phénols.

Les MWCNTs Graphistrength®C100 possèdent donc une légère pollution oxygénée de surface (hydroxyles et phénols majoritairement) ainsi que des défauts de structure, représentés par les signaux entre 2920-2975 cm^{-1} où les atomes de carbone sont hybridés sp^3 et liés à des atomes d'hydrogène. Ces résultats sont en accord avec les analyses XPS.

2. ETUDE DE LA FLUIDISATION DES NANOTUBES DE CARBONE

2.1. DETERMINATION GRAPHIQUE DE U_{mf}

La fluidisation des nanotubes de carbone Graphistrength®C100 a été étudiée à température ambiante dans la colonne en verre ($D_i = 5 \text{ cm}$ – $H_0/D_i = 2,6$) comme décrit dans le Chapitre 2. Une masse de 25 g de MWCNTs a été fluidisée avec de l'azote par paliers croissants puis décroissants, préétablis de 0 jusqu'à 20 slm (valeur maximale autorisée par le débitmètre massique employé). L'attente entre chaque palier a été de 2 min afin de laisser à la pression différentielle ΔP le temps de se stabiliser.

La **Figure 3.12** présente les deux profils (ascendant et descendant) de la pression différentielle normalisée ΔP^* en fonction de la vitesse superficielle de gaz U . Pour rappel, ΔP^* est le rapport de la perte de charge mesurée du lit ΔP (à laquelle est soustraite la perte de charge ΔP_D du distributeur – donnée en **Annexe D.1**) sur la perte de charge théorique ΔP_{th} . (**Eq.1.1** et **Eq.1.2**), qui vaut 125 Pa pour un lit de 25 g de MWCNTs.

Le profil ascendant présente plusieurs pentes d'évolution de ΔP^* . La pression différentielle adimensionnelle augmente rapidement et dépasse la valeur 1 avant de diminuer et de se stabiliser. Le maximum est obtenu pour une vitesse de gaz U de 1 cm.s^{-1} et est suivi d'une diminution jusqu'à $U = 1,3 \text{ cm.s}^{-1}$. Cette surpression est engendrée par les forces inter-particulaires de types Van der Waals et particules-parois électrostatiques que le gaz doit vaincre pour amener le solide divisé à l'état de fluidisation ($\Delta P^* = 1$) [189], [190].

La courbe se stabilise ensuite à une ΔP^* d'environ 0,96. Le décalage de 6 Pa avec $\Delta P^* = 1$ (équivalent à une masse de 1,34 g) est dû à l'élutration des fines. La perte de masse établie par pesée pré- et post-

expérience des MWCNTs est égale à 1,2 g. Elle est proche de celle reportée par Coppey (2013) (1,5 g) pour des MWCNTs Graphistrength®C100 fluidisés selon les mêmes conditions [4]. La vitesse d'éluatriation moyenne est donc de l'ordre de 6 mg.min⁻¹.

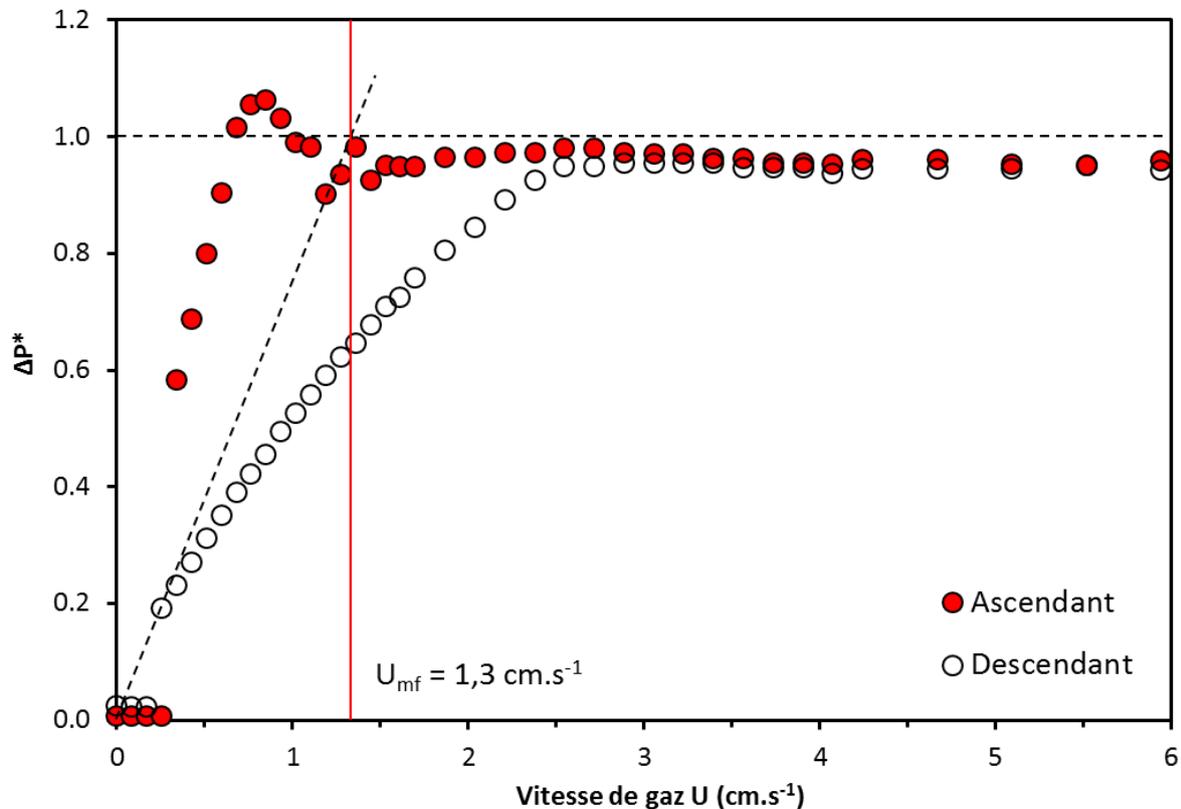


Figure 3.12 : Evolution de la perte de charge normalisée ΔP^* du lit de MWCNTs en fonction de la vitesse superficielle de gaz U à température et pression ambiantes

Sur le profil descendant, la surpression observée précédemment est absente mais une hystérésis avec le profil ascendant est notable. Ceci est dû au lit qui, à l'issue de la fluidisation, est parfaitement aéré, engendrant une perte de charge moindre [190]. La vitesse minimale de fluidisation U_{mf} a été estimée par la méthode de Davidson et Harrison et vaut 1,3 cm.s⁻¹, proche de celle déterminée pour des nanotubes de carbone Graphistrength®C100 (= 1,2 cm.s⁻¹) [4]. Cette estimation de U_{mf} reste peu précise compte-tenu de la courbure du profil descendant. Ceci est dû à la large distribution granulométrique des MWCNTs. Nous considérerons néanmoins cette valeur de 1,3 cm.s⁻¹ pour la suite de ces travaux de thèse.

Le débit minimum de fluidisation Q_{mf} vaut donc 3,9 slm à température ambiante. Le rapport de fluidisation U/U_{mf} adopté étant de 4 pour les futurs dépôts sur MWCNTs [4], le débit total de fluidisation Q_T est égal à 15,6 slm à température ambiante.

L'expansion normalisée H^* ($= H/H_0$) représente la variation de hauteur du lit fluidisé H divisée par la hauteur de lit fixe H_0 . Avec la mesure de ΔP^* , cela permet de déterminer expérimentalement quelques caractéristiques des pelotes telles que le degré de vide au minimum de fluidisation ε_{mf} par exemple [4]. La Figure 3.13 présente les profils ascendant et descendant $H^* = f(U)$ relevés pour les mêmes débits préétablis dans la colonne en verre à température et pression ambiantes pour une masse de MWCNTs de 25 g ($H_0/D_i = 2,6$).

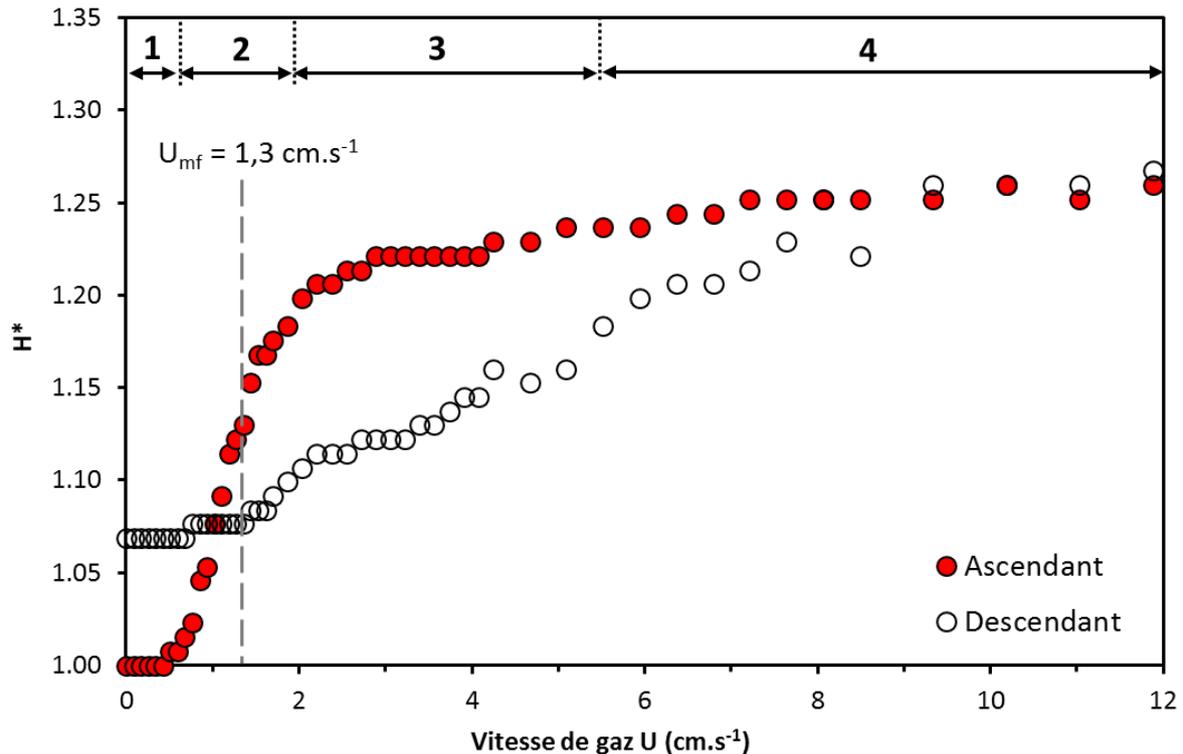


Figure 3.13 : Evolution de l'expansion normalisée H^* du lit de MWCNTs en fonction de la vitesse superficielle de gaz U à température et pression ambiantes

Pour des débits de gaz croissants, plusieurs phénomènes ont été observés. Le lit reste fixe (**zone 1** sur la **Figure 3.13**) jusqu'à une vitesse de gaz U de $0,5 \text{ cm.s}^{-1}$. Puis il entre à l'état de fluidisation sans former de bulles (**zone 2**) et s'expande jusqu'à $U = 1,6 \text{ cm.s}^{-1}$. Cette expansion pour des vitesses de gaz inférieures à U_{mf} est caractéristique de la fluidisation des nanomatériaux, en particulier des agglomérats de nanotubes de carbone [55]. Ce régime peut être qualifié d'APF, caractérisé par une importante expansion du lit sans la formation de bulles.

De $U = 1,6 \text{ cm.s}^{-1}$ jusqu'à $U = 5,5 \text{ cm.s}^{-1}$ (soit $4,1.U_{mf}$), le lit entre dans un régime de lit bouillonnant (**zone 3**). De légères perturbations de la surface du lit apparaissent issues de la formation de petites bulles de gaz. La taille de ces bulles au cours de l'expérience est difficile à estimer en raison de la couleur noire des particules absorbant la lumière [4]. Nous pouvons cependant affirmer qu'elle augmente avec la vitesse de gaz puisque les perturbations de surface sont de plus en plus violentes et la surface du lit de plus en plus difficile à distinguer.

L'expansion du lit reste plus faible que celle déjà reportée pour la fluidisation de lots plus anciens de MWCNTs Graphistrength@C100 [4]. Cela peut être lié à la densité de squelette, plus forte dans notre cas. Cette faible variation de la hauteur du lit et la présence de bulles peut être associée à un comportement ABF, régime déjà observé pour des MWCNTs dont les agglomérats ont une taille initiale de $500 \mu\text{m}$ [97].

De $4,1.U_{mf}$ à $10.U_{mf}$ ($U = 11,8 \text{ cm.s}^{-1}$), la hauteur du lit est très difficile à estimer. Le lit est en régime turbulent (**zone 4**) [4]. Les importantes fluctuations provoquent l'apparition de panaches de particules au-dessus du lit et certaines restent collées à la paroi de la colonne du fait des forces électrostatiques. Au-delà de $10.U_{mf}$, le nuage de particules, de plus en plus concentré, atteint l'extrémité haute de la colonne, faisant craindre un début d'entraînement pneumatique du lit.

Pour des débits de gaz décroissants (courbe blanche), H^* diminue linéairement jusqu'à se stabiliser à une valeur de U égale à $1,3 \text{ cm.s}^{-1}$ où le lit redevient fixe. En utilisant la méthode des hauteurs de poudre, il est possible d'associer cette valeur à la vitesse minimale de fluidisation U_{mf} [94] en accord avec le résultat obtenu précédemment avec la méthode de Davidson et Harrison.

L'importante hystérésis entre la phase ascendante et descendante du lit est généralement due aux effets de bord, phénomènes de frottements particule-particule et particule-paroi [76] que l'on retrouve également sur les courbes $\Delta P^* = f(U)$. Pour des diamètres de colonne supérieurs à 2 cm, les effets de bord particule-paroi peuvent le plus souvent être considérés comme négligeables [76], [97]. Il ne resterait alors que les interactions inter-particules (inter-pelotes ou inter-agglomérats). La réduction significative des forces inter-particules entre les pelotes lors de la fluidisation en phase descendante est responsable de l'hystérésis entre les deux profils de H^* [97]. L'expansion du lit en-dessous d' U_{mf} est supérieure à 1. Le lit est, après expérience, fortement aéré [4]. On en déduit la hauteur minimale de fluidisation H_{mf} qui vaut 14,1 cm.

2.2. DETERMINATION DU DEGRE DE VIDE AU MINIMUM DE FLUIDISATION ϵ_{mf}

La vitesse minimale de fluidisation U_{mf} permet de déterminer le type d'écoulement gazeux à l'intérieur du lit via le calcul du nombre de Reynolds particulaire. Pour U_{mf} égale à $1,3 \text{ cm.s}^{-1}$, celui-ci vaut 0,29. L'écoulement peut donc être qualifié de rampant. La relation d'Ergun au minimum de fluidisation (Eq.1.4) devient, en négligeant les effets inertiels des écoulements turbulents :

$$\frac{\Delta P_{mf}}{H_{mf}} = 150 \cdot \frac{(1 - \epsilon_{mf})^2}{\epsilon_{mf}^3} \cdot \frac{\mu_g \cdot U_{mf}}{d_{3,2}^2} \quad \text{Eq.3.1}$$

Le degré de vide du lit au minimum de fluidisation ϵ_{mf} est le seul paramètre inconnu. Si la perte de charge ΔP_{mf} et la hauteur H_{mf} au minimum de fluidisation sont respectivement de 122 Pa et 0,0141 m, le diamètre de Sauter $d_{3,2}$ des MWCNTs après fluidisation de $338 \cdot 10^{-6} \text{ m}$ et la viscosité de l'azote μ_g prise égale à $1,75 \cdot 10^{-5} \text{ Pa.s}$, alors ce degré de vide ϵ_{mf} vaut **0,51**, valeur identique à celle déjà répertoriée dans la littérature pour des lots plus anciens de MWCNTs Graphistrength®C100 [4].

3. TRAITEMENTS OXYDANTS EN PHASE GAZ

Les nanotubes de carbone sont des matériaux présentant une inertie chimique prononcée pouvant se révéler pénalisante pour le dépôt d'hétéroatomes sur leur surface. Dans le souci d'un futur dépôt de métal uniforme le long des parois des tubes, plusieurs traitements oxydants, à base d'ozone (O_3) et inspirés de la littérature, ont été testés sur MWCNTs Graphistrength®C100 et sont détaillés dans cette partie.

3.1. CONDITIONS OPERATOIRES ADOPTÉES

Une masse de 100 g de MWCNTs a été placée dans le réacteur de 8,3 cm de diamètre tel que décrit au Chapitre 2. Pour cette masse, le rapport H_0/D_i vaut 2,1. Le **Tableau 3.4** rassemble les conditions opératoires testées pour le traitement oxydant des nanotubes de carbone multi-parois en lit fluidisé. Toutes ont été réalisées à température et pression ambiantes.

Tableau 3.4 : Conditions opératoires pour le traitement oxydant des MWCNTs

Expériences	Gaz	Débits	U/U _{mf}	Composition volumique (%)		
				O ₂	O ₃	H ₂ O*
O3-1	O ₂ -O ₃	Q _{O₂} = 5 slm	1,2	98,3	1,7	-
O3-2	O ₂ -O ₃	Q _{O₂} = 39 slm	9,2	99,8	0,2	-
O3W	H ₂ O-O ₂ -O ₃	Q _{H₂O} = 1 slm Q _{O₂} = 39 slm	9,5	97,3	0,2	2,5

* T_B = 50°C

Trois mélanges oxydants à base d’ozone (O₃) ont été testés en utilisant :

- Deux rapports U/U_{mf} différents : le premier à peine supérieur au minimum de fluidisation (= 1,2) et le deuxième en régime turbulent (≈ 9,4). Ces rapports ont été choisis pour étudier l’oxydation des MWCNTs selon deux régimes extrêmes : lit fluidisé de manière homogène et lit turbulent.
- Deux pourcentages volumiques en ozone différents (1,7 et 0,2 %vol.), obtenus lorsque le générateur d’ozone est à son taux de conversion maximal (concentration maximale de 34 mg.L⁻¹) et qui dépendent donc des rapports U/U_{mf}.
- La présence ou non d’eau en phase gazeuse amenée jusqu’au réacteur par un flux d’azote avec comme hypothèse que le gaz sortant du bulleur, maintenu à 50°C [4], est à saturation.
- Un temps de traitement variant de 1 h à 20 h.

L’ajout de vapeur d’eau s’inspire directement des travaux de Peng *et coll.* [119]. La masse d’eau injectée (Eq.3.2), pour un débit d’azote de bullage fixe (noté Q_{H₂O}) de 1 slm, dépend du temps de traitement t_T et de la pression partielle de l’eau P_{H₂O} (Eq.3.3). Nous avons supposé que cette pression partielle dans le bulleur est égale à la tension de vapeur de l’eau à la température de bullage T_B.

$$m_{H_2O} = Q_{H_2O} \cdot t_T \cdot \frac{P_{H_2O}}{P_B} \cdot \frac{M_{H_2O} \cdot P_0}{R \cdot T_0} \quad \text{Eq.3.2 [4]}$$

$$\text{Et} \quad \log(P_{H_2O}[\text{mmHg}]) = 7,9492 - \frac{1657,5}{227,07 + T_B[^\circ\text{C}]} \quad \text{Eq.3.3 [191]}$$

Avec P_B la pression dans le bulleur prise égale à la pression atmosphérique P₀ (en Pa), M_{H₂O} la masse molaire de l’eau (en kg.mol⁻¹), T₀ la température standard (en K), R la constante des gaz parfaits (en J.mol⁻¹.K⁻¹) et P_{H₂O} la pression partielle en eau (en Pa).

3.2. COMPORTEMENT DU PROCEDE D’OXYDATION

Les profils de températures (T1, T2 et T3) et de pression différentielle adimensionnelle (ΔP*) des expériences O3-1, O3-2 et O3W pour 12 h de traitement sont donnés en Figures 3.14, 3.15 et 3.16 respectivement.

Les flèches indiquent des échantillonnages (environ 200 mg à chaque fois) qui nécessitent un arrêt de la fluidisation, d’où les chutes de pression et de température. Le retour à la température ambiante aux alentours des 6 h traduit le fait que les expériences, d’une durée totale de 20 h, ont été réalisées sur trois jours consécutifs. Le chronomètre est arrêté le temps du prélèvement, ce qui produit un décalage avec l’enregistrement qui, lui, est continu. La ligne horizontale en pointillés représente la ΔP* du début d’expérience et permet de mieux mettre en évidence la variation de pression différentielle adimensionnelle au cours du traitement.

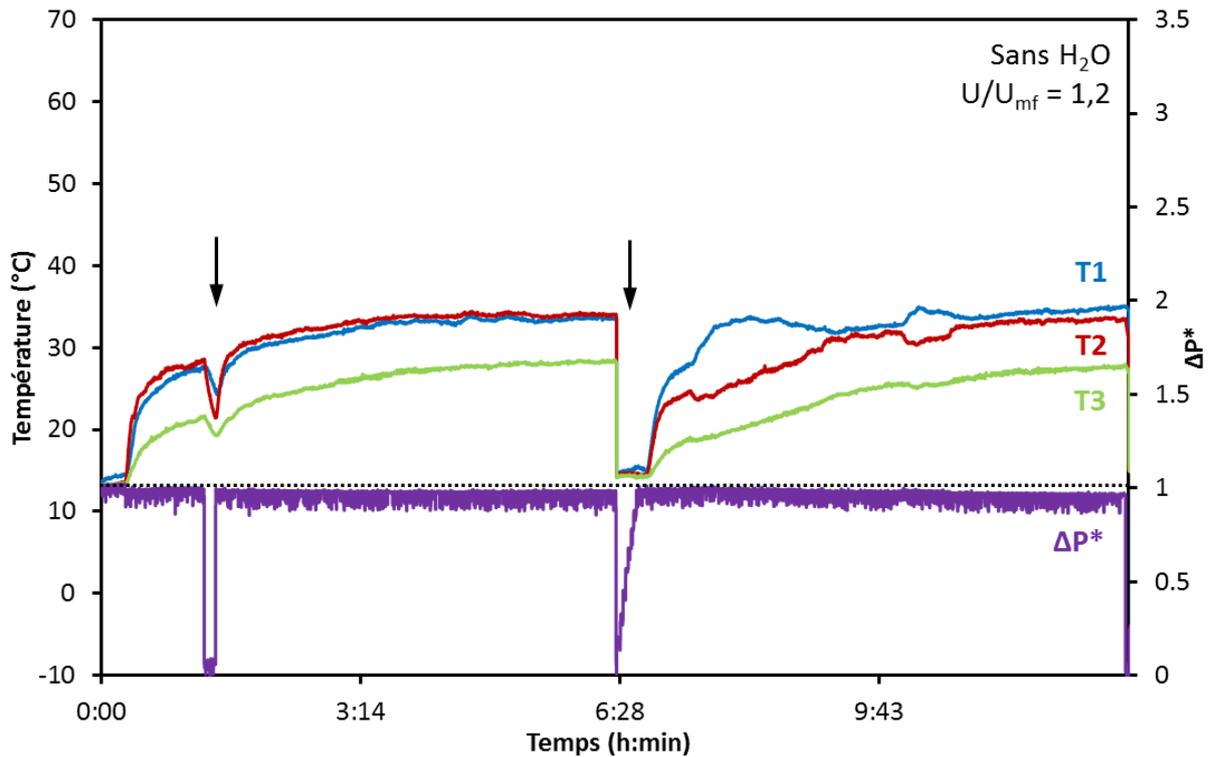


Figure 3.14 : Profils thermiques et de ΔP^* de l'expérience O3-1 (98,3 %vol. O_2 – 1,7 %vol. O_3)

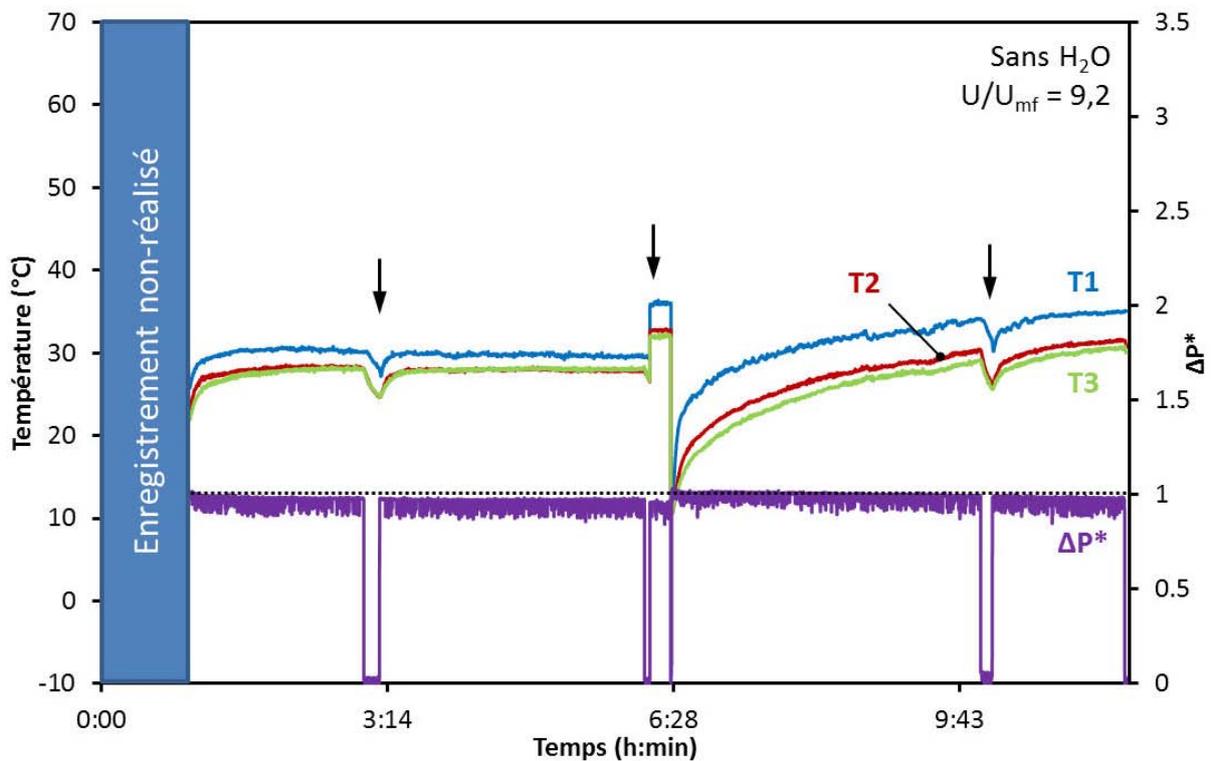


Figure 3.15 : Profils thermiques et de ΔP^* de l'expérience O3-2 (99,8 %vol. O_2 – 0,2 %vol. O_3)

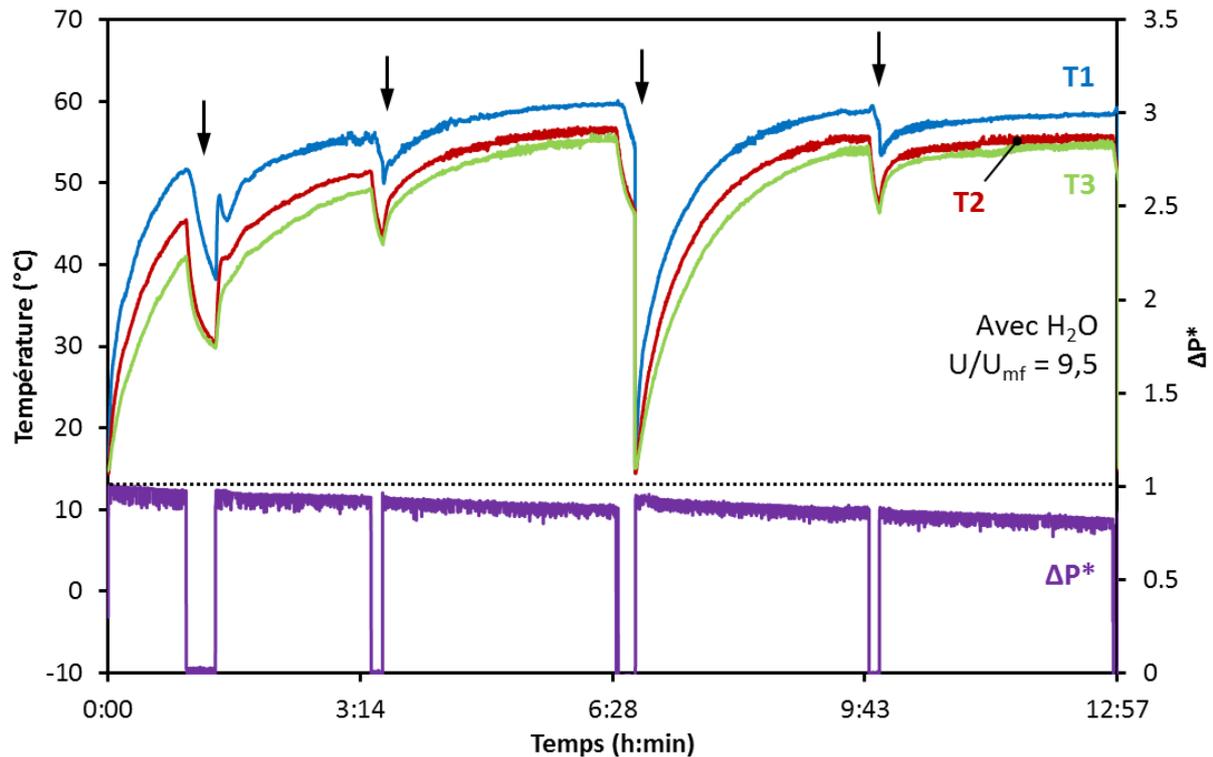


Figure 3.16 : Profils thermiques et de ΔP^* de l'expérience O3W (97,3 %vol. O_2 – 0,2 %vol. O_3 – 2,5 %vol. H_2O)

3.2.1. Influence de la vapeur d'eau (H_2O)

Les expériences à considérer dans ce paragraphe sont O3-2 (Figure 3.15) et O3W (Figure 3.16), toutes deux ayant un rapport U/U_{mf} proche de 9,4, même si l'enregistrement d'O3-2 n'est pas complet (début après 1 h d'oxydation et coupure à 12 h au lieu de 20 h) et sa masse éluée non relevée.

A la vue des profils de température, une première constatation est l'augmentation de la température du lit pendant l'oxydation : de $20 \pm 2^\circ C$ sans H_2O (expérience O3-2) à $45 \pm 2^\circ C$ avec H_2O (expérience O3W).

L'oxydation des MWCNTs est, d'après la littérature [4], [192], un phénomène exothermique en présence d'oxygène. Ce phénomène a été observé à haute température ($> 450^\circ C$). Il dépend de la qualité structurale et de la pureté des nanotubes et peut engendrer la destruction du matériau (> 50 %mass.). Dans notre cas, la pression différentielle normalisée (ΔP^*) diminue légèrement, signifiant que les MWCNTs sont peu détruits, comme nous le verrons plus loin.

A notre connaissance, cette élévation de la température est très peu mentionnée par les auteurs ayant étudié l'oxydation des nanotubes de carbone à partir de gaz à température ambiante, probablement parce qu'aucun thermocouple n'était placé dans leur enceinte d'oxydation. Toutefois, certains réalisent leurs expériences sous flux d'air (avec ou sans vapeur d'eau) à haute température [4], [111], [113], [193], [194], ce qui signifie qu'un apport de chaleur permet d'exalter le processus.

Coppey a prétraité des nanotubes de carbone Graphistrength®C100 par un flux d'air à $475^\circ C$ dans l'objectif d'augmenter la masse déposée de nanoparticules de silicium à la surface des MWCNTs [4]. Il enregistre une perte de masse de 41 g pour 100 g présents initialement dans le réacteur d'oxydation. Il impute cette perte à la valeur de la température de consigne, qui a été supérieure de $13^\circ C$ à la

température d'initiation d'oxydation T_{95} des MWCNTs. Cela aurait provoqué un début d'emballement thermique du lit, confirmant l'exothermicité du processus d'oxydation.

Un deuxième regard sur les profils thermiques met en évidence l'exaltation du phénomène d'oxydation lorsque l'eau est ajoutée. Le lit gagne en effet 25°C. L'eau est connue pour réagir avec l'ozone, formant ainsi des radicaux hydroxyles (HO•) et de l'oxygène selon la réaction **R.1.1** [119].

L'espèce radicalaire hydroxyle ainsi formée accentuerait l'exothermicité de la réaction d'oxydation et son efficacité. Il faut noter que le profil de perte de charge adimensionnelle de l'expérience O3W diminue beaucoup plus que celui de l'expérience O3-2. Nous verrons plus loin que ceci est lié à une perte de masse associée à une gravure plus prononcée des nanotubes de carbone en présence d'eau.

Notons enfin que la perte de charge ΔP^* est proche de 1 au début des expériences, démontrant que le lit est bien fluidisé. Puis elle décroît régulièrement au fil du temps de traitement, du fait de l'élutriation, des prélèvements et de la gravure des nanotubes de carbone liée à l'oxydation en présence d'eau, comme nous le détaillerons plus loin.

3.2.2. Influence du rapport de fluidisation U/U_{mf}

Nous comparons dans ce paragraphe les expériences O3-1 (**Figure 3.14**) et O3-2 (**Figure 3.15**), réalisées toutes deux sans ajout de vapeur d'eau, à des rapports U/U_{mf} respectifs de 1,2 et 9,2.

Il est possible de remarquer que la variation de perte de charge est à la fois très faible et similaire d'une expérience à l'autre, quel que soit le rapport U/U_{mf} . Le rapport U/U_{mf} , et, par conséquent, le temps de séjour des gaz dans le lit ne semblent pas avoir d'influence sur la qualité de fluidisation et sur la masse du lit fluidisé.

Notons cependant que pour O3-2 (et également pour O3W), où le rapport U/U_{mf} est élevé, le thermocouple T2 est plus proche de T3 que de T1. Pour l'expérience O3-1, où le rapport de fluidisation est d'environ 1,2, c'est le contraire qui est observé : T2 est plus proche de T1 que de T3. Du fait de la turbulence engendrée par un important débit de gaz entrant dans la colonne, la surface du lit fluctue avec une forte amplitude. Le thermocouple T2 se retrouve donc comme s'il était dans le franc-bord au même titre que T3. La température enregistrée est donc plus basse, puisque la concentration en poudre est plus faible.

3.2.3. Evolution de la masse du lit

Pour estimer la prise (ou la perte) de masse du lit, nous avons réalisé deux bilans matières. Le premier rend compte de l'évolution de la masse par une simple pesée du lit avant et après l'opération d'oxydation. Le deuxième se base sur les valeurs initiale et finale de la perte de charge. Grâce aux équations **Eq.1.1** et **1.2**, il est possible de remonter à la masse prise ou perdue par le lit. Le **Tableau 3.5** présente ces bilans matières réalisés pour les 3 expériences, ainsi que les masses éluutriées et l'évolution de la hauteur finale H_f du lit au bout de 20 h.

Pour l'expérience O3-1 (sans H_2O , $U/U_{mf} = 1,2$), les bilans matières concordent, aux imprécisions de mesure près. Cela démontre que le lit est resté bien fluidisé tout au long de l'opération. La perte de masse enregistrée (- 3,2 g) correspond à la combinaison de l'élutriation (1,7 g) et des prélèvements (1,5 g, soit un total de 3,2 g).

La masse éluutriée pour ces 3 essais est sensiblement supérieure à celle obtenue lors de l'étude de la fluidisation (1,2 g) qui a duré 3 h 30. Elle se révèle assez proche de celle d'O3-1 (1,7 g) signifiant que

l'élutriation des fines a majoritairement lieu en début d'opération, voire même durant la mise en fluidisation.

Tableau 3.5 : Bilans matières, masses élutriées et prélevées et évolution de la hauteur du lit pour les expériences de traitement oxydant des MWCNTs

Expérience	Variation de la masse via la pesée du lit (g)	Variation de la masse via la $\Delta(\Delta P)$ (g)	Masses totale (élutriées + prélevées) (g)	Evolution de la hauteur du lit (cm)
O3-1	- 3,1	- 3,2	3,2 (1,7 + 1,5)	- 1,2
O3-2	- 3,6	- 4,7	<i>n.r.</i> (? + 1,7)	- 0,1
O3W	- 19,5	- 19,1	3,9 (2,5 + 1,4)	- 2,2

n.r. = non-réalisé

Aux pertes de masse s'ajoute une diminution de la hauteur du lit. Ce résultat est contraire à ce qui a été observé à la fin de l'étude de la fluidisation, où le lit, fortement aéré, présentait un gain de hauteur (0,9 cm). Pour l'expérience O3-1, la perte de masse de 3,2 g liée à l'élutriation et aux prélèvements correspond à une baisse de hauteur de lit fixe de 0,5 cm. Il est fort probable que cela vienne de l'imprécision de la mesure, le relevé des hauteurs étant réalisé manuellement par la tête du réacteur.

Pour l'expérience O3W (avec H₂O, $U/U_{mf} = 9,5$), les bilans matières issus de la pesée du lit et de la ΔP concordent également, aux imprécisions de mesure près. En revanche, les masses élutriée et prélevée sont bien plus faibles (3,9 g) que celles de ces deux bilans (- 19,5 g et - 19,1 g). Ceci pourrait s'expliquer par la gravure locale des parois des MWCNTs qui a été considérablement accélérée par la présence d'eau dans les conditions de cette expérience, comme nous le verrons plus loin. Peng *et coll.* ont aussi observé une gravure beaucoup plus intense en présence d'eau [119]. Les nano-débris carbonés créés sont probablement trop fins pour être retenus par le filtre, ce qui peut expliquer l'importante différence entre les bilans matières et l'ensemble des masses élutriées et prélevées. Cette gravure plus intense peut également expliquer la perte de 2,2 cm de hauteur du lit. La perte de 19,5 g de poudre déterminée par la pesée du lit correspond à une baisse de hauteur de lit fixe de 3 cm. A nouveau, l'imprécision de la mesure ne permet pas de conclure.

Pour l'expérience O3-2 (sans H₂O, $U/U_{mf} = 9,2$), une légère différence apparaît entre le bilan matière réalisé via la pesée du lit (- 3,6 g) et celui via la ΔP (- 4,7 g). Dans la mesure où la pesée de la masse élutriée n'a pas été réalisée, il est difficile de tirer des conclusions quant à ce faible écart. Nous supposons néanmoins que, si la masse élutriée est proche de celle de l'expérience O3W (qui a le même U/U_{mf}), alors la combinaison des masses élutriées et prélevées (4,2 g) correspondrait à la perte enregistrée par les deux bilans matières. Enfin, l'évolution de la hauteur du lit est de seulement - 0,1 cm. Cette valeur, bien plus faible que pour les deux autres expériences, est imputée à une erreur de mesure.

3.2.4. Etude de reproductibilité

Dans le cadre du projet WASPE, le LGP de l'ENIT souhaitait disposer d'une masse de 1 kg de nanotubes de carbone décorés pour chaque métal étudié. Cette demande nous a permis d'étudier la reproductibilité du procédé d'oxydation qui a été mise en œuvre préalablement aux dépôts.

Le traitement oxydant retenu pour la production de nanocomposites Fe-MWCNTs est O3W. Nous le noterons O3W-Fe. Pour la production des nanocomposites Cu-MWCNTs, le traitement est légèrement différent. Il s'agit d'une variante d'O3W (que l'on notera O3W-Cu) avec un pourcentage d'eau plus

important pour favoriser la formation et le greffage de fonctions oxygénées. La composition volumique de la phase gaz est la suivante : H₂O (16,7 %), O₂ (81,9 %) et O₃ (1,4 %). Dans la mesure où le rapport U/U_{mf} ne semble pas avoir d'influence sur le procédé d'oxydation, il a été rapporté à 2,7 pour O3W-Cu afin d'économiser l'oxygène. Le dispositif expérimental est une colonne en acier inox (D_i = 6,7 cm – H_C = 89,5 cm) comme décrit au Chapitre 2. La durée du traitement a été fixée à 6 h pour les deux traitements. Ce temps est en effet le temps optimal de traitement que nous avons adopté, comme nous le détaillerons dans la suite de ce chapitre. La masse de MWCNTs est toujours égale à 100 g. 9 et 10 expériences ont été réalisées respectivement pour O3W-Fe et O3W-Cu. Le lit a une hauteur initiale H₀ de 22 ± 0,4 cm, plaçant le rapport H₀/D_i à environ 3,3. La perte de charge théorique du lit pour ce diamètre de colonne est de 278 Pa. Le **Tableau 3.6** rassemble l'ensemble des résultats obtenus.

Tableau 3.6 : Valeurs moyennes des bilans matières, de la masse éluée et de l'évolution de la hauteur du lit lors de l'étude de la reproductibilité du traitement oxydant des MWCNTs

Expérience	Variation de la masse via la pesée du lit (g)	Masse éluée (g)	Evolution de la hauteur du lit (cm)
O3W-Fe	- 2,1 ± 1,0	2,9 ± 0,9	- 2,5 ± 0,7
O3W-Cu	- 3,2 ± 0,7	2,9 ± 0,8	- 1,3 ± 0,4

Les faibles écart-types du **Tableau 3.6**, calculés sur 9 et 10 expériences, prouvent que le procédé est reproductible.

Le bilan matière calculé via la pesée du lit est proche de la masse éluée. La variation de la hauteur du lit est négative au même titre que les expériences O3-1, O3-2 et O3W. Dans la mesure où aucun prélèvement n'est réalisé durant l'opération, cette variation est due principalement à l'élué, ce que nous avons justifié par le calcul. En effet, 2,9 g élués correspondent à une baisse de hauteur de 0,5 cm.

3.3. ETUDE DES FONCTIONS GREFFÉES

La présence des groupements chimiques oxygénés greffés à la surface des nanotubes de carbone a été étudiée par XPS et IRTF. De notre point de vue, ces deux techniques d'analyse doivent être considérées comme complémentaires [118], la littérature donnant des interprétations différentes des résultats obtenus, notamment pour la déconvolution des spectres XPS qui s'avère délicate [195].

3.3.1. Interprétation des spectres XPS

Les analyses XPS ont été réalisées par J.-C. Dupin de l'IPREM de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour (UPPA). Chaque échantillon présenté n'a été analysé qu'une seule fois. Par soucis de clarté visuelle, seuls les spectres O1s sont utilisés pour l'analyse des fonctions greffées. La **Figure 3.17** montre l'évolution du signal O1s en fonction du temps de traitement pour l'expérience O3W (mélange H₂O-O₂-O₃).

Nous pouvons remarquer qu'au bout d'1 h de traitement (**Figure 3.17.a**), les signaux O1s relatifs aux liaisons C=O (531,5 eV) et C-O (533,0 eV) gagnent fortement en intensité. En l'espace d'une heure seulement, les nanotubes de carbone sont fonctionnalisés. En **Figure 3.17.b**, le pic à 533,0 eV est légèrement plus important que celui à 531,5 eV, signifiant que les liaisons C-O, caractéristiques de

fonctions telles que les éthers, les hydroxyles et les phénols, sont favorisées pour les faibles temps de traitement.

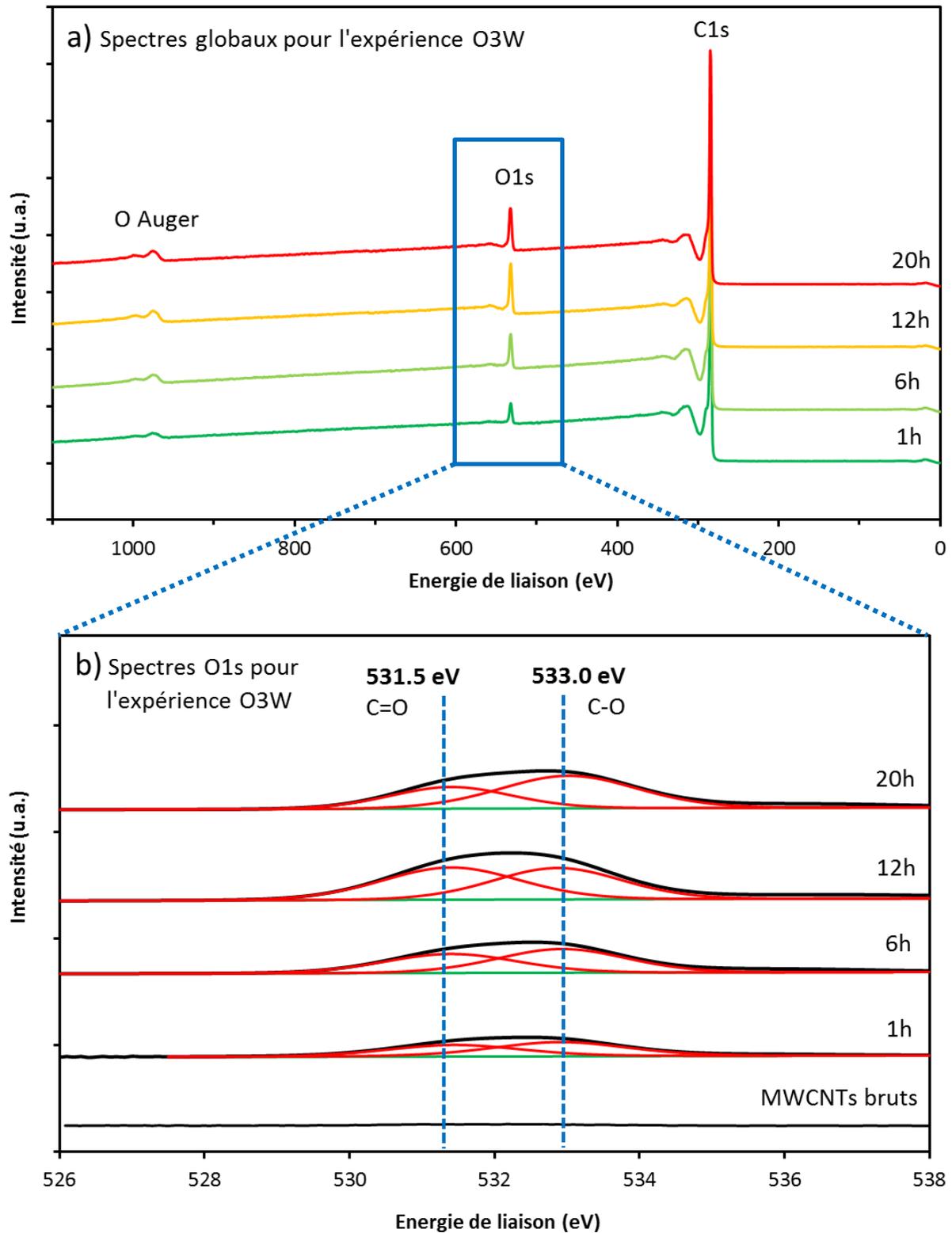


Figure 3.17 : a) Spectres XPS globaux et b) Evolution du signal XPS O1s pour l'expérience O3W en fonction du temps de traitement

Cela est notamment mis en évidence sur la **Figure 3.18**, qui trace le rapport des intensités $I_{C=O}/I_{C-O}$, obtenus à partir des spectres O1s, en fonction du temps de traitement [116]. La quantification des groupements chimiques par XPS est une opération complexe et sujette à controverse, notamment pour le spectre C1s. Pour ces raisons et par gain de temps, nous avons préféré comparer les intensités de ces deux pics afin de mettre en évidence quel type de fonction est privilégié et pour quelle durée de traitement. Après 6 h de traitement, l'intensité des deux signaux est plus importante (**Figure 3.17.b**). Le pic dominant reste, d'après la **Figure 3.18**, celui des liaisons C-O à 533,0 eV. Il semble donc que la quantité de fonctions oxygénées augmente avec le temps de traitement, toujours avec une préférence pour les hydroxyles ou les phénols ($I_{C=O}/I_{C-O} = 0,8$).

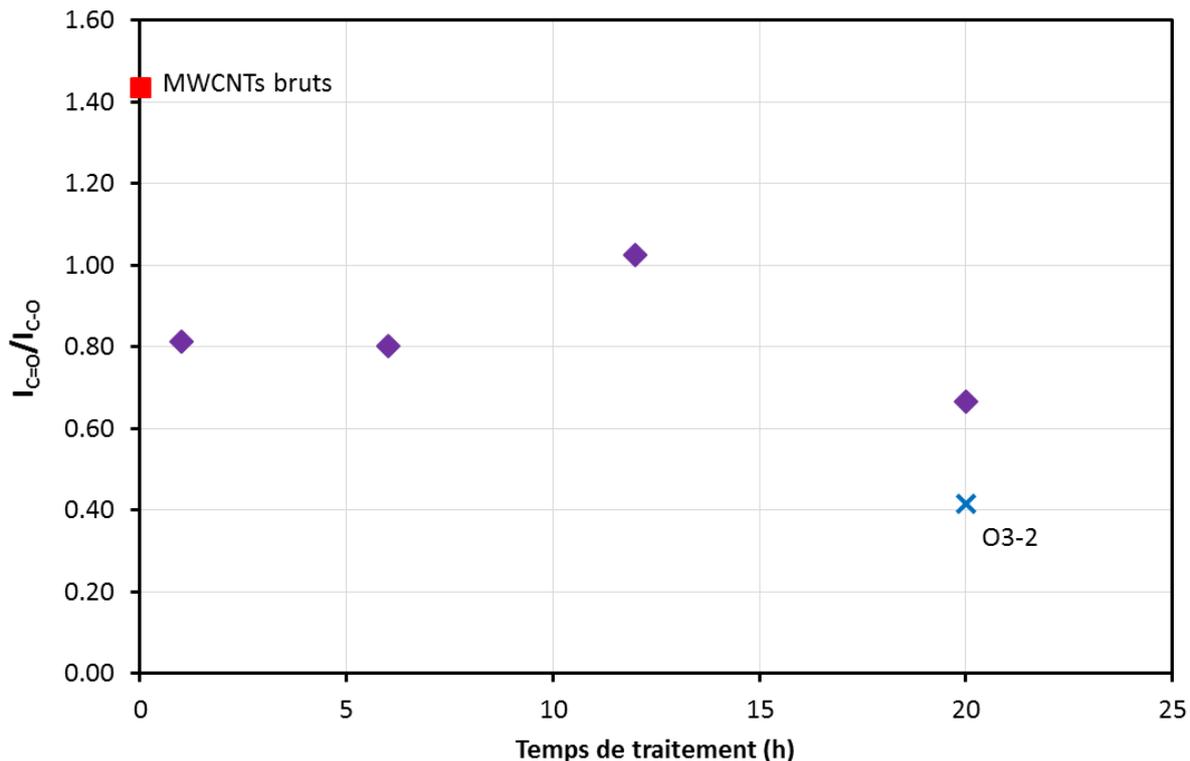


Figure 3.18 : Rapport d'intensité $I_{C=O}/I_{C-O}$ des spectres XPS O1s pour l'expérience O3W en fonction du temps de traitement

Après 12 h d'opération, l'intensité des deux signaux a encore augmenté, signifiant une augmentation de la quantité des fonctions greffées à la surface des nanotubes de carbone (**Figure 3.17.b**). Cependant, les deux pics sont d'intensité équivalente : le rapport $I_{C=O}/I_{C-O}$ vaut 1,1 d'après la **Figure 3.18**. Il semble donc que des fonctions plus complexes, telles que des acides et anhydrides carboxyliques, des quinones, des lactones ou encore des carbonyles (cétones, esters, aldéhydes), se soient formées. Une oxydation en plusieurs étapes pourrait donc se produire. Nous pouvons associer cette évolution à celle observée par Vennerberg *et coll.*, qui fonctionnalisent des MWCNTs par un flux d'ozone en lit fluidisé. L'oxydation aurait lieu en trois étapes [116], comme nous l'avons spécifié dans le Chapitre 1. En première étape, le greffage de fonctions oxygénées simples, comme les hydroxyles et les phénols au niveau des défauts structuraux initialement présents (coudes, extrémités). Lors de la deuxième étape, la gravure de ces zones oxydées est très intense et les fonctions OH greffées s'oxydent en fonctions plus complexes comme les acides carboxyliques par exemple [116], [118]. Intervient ensuite la troisième étape, où les tous les groupements simples ont été oxydés [116], [118].

Cette oxydation des fonctions C-O en C=O a déjà été observée par Peng et Liu, qui ont mélangé des MWCNTs à de l'eau oxygénée (30 % H_2O_2) pendant 6 jours [103]. L'oxydation semble avoir lieu au

bout du quatrième jour. Le fait qu'elle ait lieu à seulement 12 h dans notre cas met en évidence l'efficacité du couple H₂O-O₃ en voie sèche par rapport à d'autres agents oxydants et par rapport à la voie liquide.

A 20 h de traitement, le signal global O1s perd en intensité (**Figure 3.17.b**) et le rapport I_{C=O}/I_{C-O} chute à 0,7 (**Figure 3.18**), signifiant que les fonctions aux liaisons C-O sont de nouveau prédominantes. Ce phénomène n'est pas évoqué à notre connaissance dans la littérature. Il semble donc qu'il y ait une durée de traitement optimale pour laquelle il y ait autant – sinon plus – de fonctions complexes (carbonyles, etc.) greffées à la surface des MWCNTs que de fonctions simples (hydroxyles, phénols, etc.).

La quantité et la nature des fonctions greffées aux parois des MWCNTs changent donc en fonction du temps de traitement. Nous avons voulu savoir si ces deux données variaient aussi avec la composition de la phase gaz et plus précisément en l'absence d'eau. La **Figure 3.19** compare les spectres O1s déconvolués des expériences O3W (avec eau) et O3-2 (sans eau) pour une durée de traitement de 20 h.

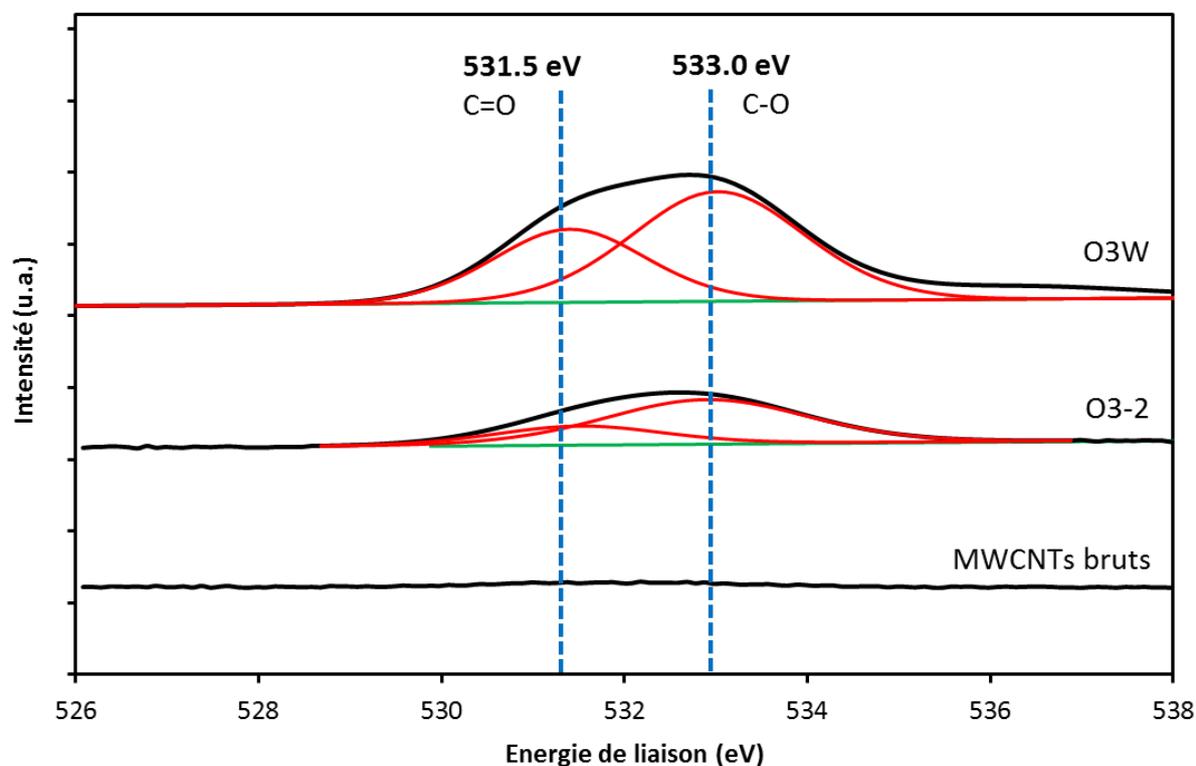
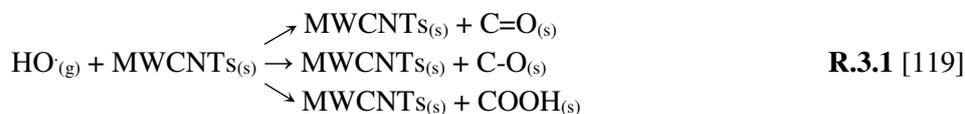


Figure 3.19 : Spectres XPS O1s pour les expériences O3-2 (sans eau) et O3W (avec eau) pour un temps de traitement de 20 h

Une première constatation est l'intensité du signal O1s qui est plus importante pour l'expérience O3W que pour O3-2. Pour une durée équivalente, il semble qu'il y ait plus de fonctions greffées lorsque de l'eau est ajoutée à la phase gazeuse. Cela n'est pas surprenant puisque, d'après la littérature, l'ozone réagit vivement avec l'eau pour former des radicaux hydroxyles HO[•], d'après la réaction **R.1.1**. Ces radicaux viennent ensuite réagir à la surface des nanotubes de carbone. Il en résulte le greffage de fonctions plus ou moins complexes comme supposé par la réaction **R.3.1** :



Une deuxième constatation est que, pour l'expérience O3-2, le pic relatif aux liaisons C-O à 533,0 eV est plus intense que le pic à 531,5 eV caractéristique des liaisons C=O. Le rapport d'intensité calculé sur la **Figure 3.18** confirme cette observation (= 0,4) et révèle même que les liaisons C-O sont privilégiées par rapport aux liaisons C=O lorsque l'eau est absente de la phase gaz. Il y aurait donc une plus forte proportion de groupements hydroxyles, phénols et éthers greffés avec le mélange O₂-O₃.

Pour résumer l'interprétation de ces spectres XPS, l'ajout d'une petite quantité de vapeur d'eau (2,5 %vol.) à une faible quantité d'ozone (0,2 %vol.) en phase gaz exalte la formation et le greffage de fonctions oxygénées à la surface de nanotubes de carbone multi-parois. Ce paramètre opératoire a donc été privilégié pour le prétraitement réalisé avant les dépôts à la surface des MWCNTs, comme nous l'avons présenté lors de l'étude de reproductibilité.

3.3.2. Analyse des spectres infrarouge

Trois pastilles de KBr par échantillon ont été réalisées. Cela a donc donné lieu à trois résultats IRTF par échantillon. Les spectres obtenus ont été identiques pour les trois analyses par échantillon, signifiant que le greffage de fonctions oxygénées a eu lieu de façon uniforme du bord jusqu'au cœur des pelotes [118]. A l'instar des analyses XPS, l'expérience O3W est présentée en premier pour des temps de traitement allant de 1 h à 20 h (**Figure 3.20**).

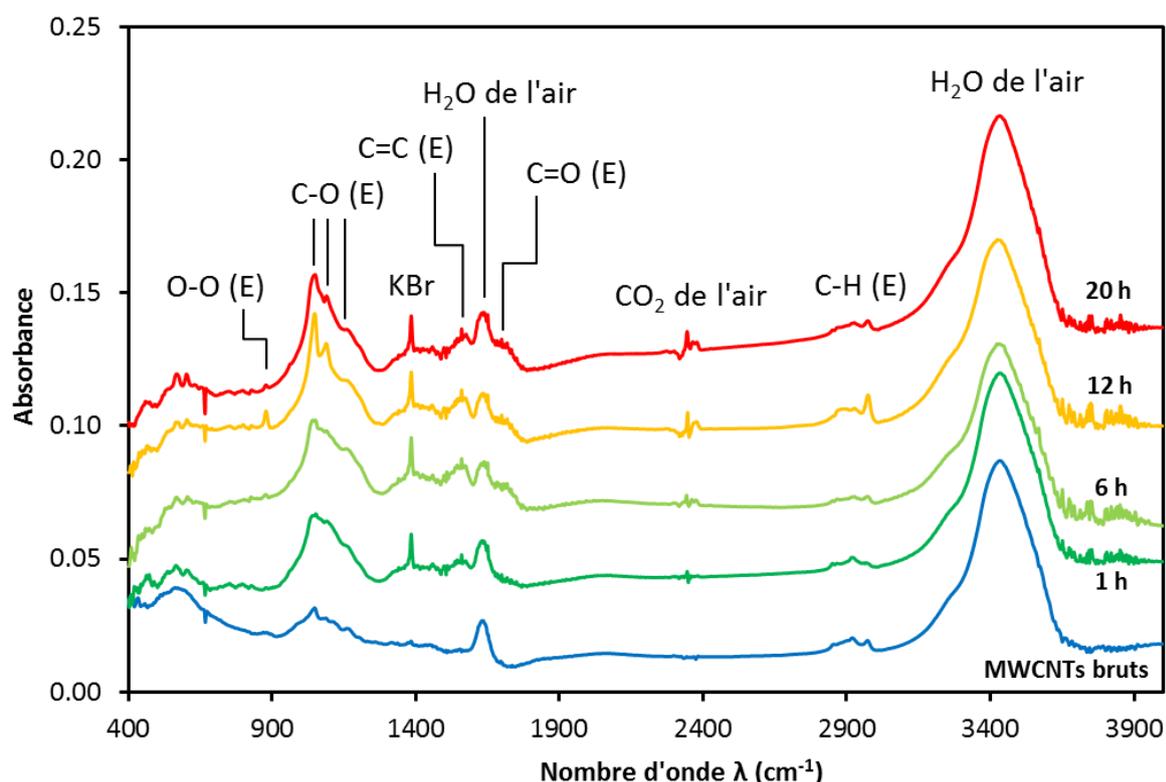


Figure 3.20 : Spectres IRTF moyens pour l'expérience O3W – évolution avec le temps de traitement

Après 1 h de traitement, le large signal entre 930 et 1200 cm⁻¹ gagne fortement en intensité. Caractéristique de plusieurs groupements chimiques oxygénés, il s'agit probablement de fonctions simples comme les hydroxyles et les phénols, ce qui serait en accord avec la première étape de l'oxydation [116], [118] car, comme nous l'avons vu précédemment, leur quantité augmente fortement dès les premiers instants du processus. L'épaule à 1140 cm⁻¹ se démarque de ce large signal. S'il est possible de l'assigner aux esters [187], nous préférons, à ce stade de l'oxydation, avancer qu'il

s'agit d'éthers, qui sont des fonctions plus simples [118]. L'intense pic à 1389 cm^{-1} correspond aux impuretés présentes dans le KBr, comme expliqué dans le cas des nanotubes de carbone bruts.

Au bout de 6 h d'oxydation, un épaulement à 1702 cm^{-1} apparaît. Ce signal est caractéristique de fonctions oxygénées plus complexes que les hydroxyles ou les phénols. L'élongation C=O est en effet attribuée aux fonctions carbonyles telles que les acides et anhydrides carboxyliques, les aldéhydes, les cétones et les esters [186], [196], [197] et, éventuellement, à d'autres fonctions comme les quinones et les lactones [196], [197]. Le signal entre 930 et 1200 cm^{-1} garde la même apparence, sous-entendant que les fonctions qui lui sont attribuées (hydroxyles, phénols et éthers) sont toujours présentes en grand nombre, comme supposé par la **Figure 3.18**.

Pour un temps de 12 h, plusieurs changements peuvent être notés. Les pics à 1040 et 1092 cm^{-1} gagnent en intensité tandis que l'épaulement à 1140 cm^{-1} diminue. Comme révélé en **Figure 3.18**, les fonctions hydroxyles, phénols et éthers évoluent en fonctions plus complexes comme les esters, qui émettent pour ces nombres d'onde [187]. L'épaulement à 1702 cm^{-1} ne varie pas, signifiant que les acides et anhydrides carboxyliques, les aldéhydes, les cétones, les lactones ou encore les quinones sont toujours présents. Le signal aux alentours de 2980 cm^{-1} , que nous avons associé au carbone hybridé sp^3 – donc aux défauts structuraux des nanotubes de carbone – augmente sensiblement, signifiant que les feuillets externes des MWCNTs ont été altérés par les agents oxydants entre 6 et 12 h de traitement.

Enfin, après 20 h de traitement oxydant, une diminution des signaux à 1040 et 1092 cm^{-1} , relatifs aux fonctions hydroxyles et phénol, est visible. Il est difficile d'avancer précisément pourquoi ces pics perdent en intensité alors que les épaulements à 1140 et 1702 cm^{-1} , caractéristiques des esters et acides carboxyliques/anhydrides carboxyliques/lactones/quinones/carbonyles (aldéhydes, cétones), semblent rester constants. Compte tenu du rapport $I_{C=O}/I_{C-O}$ en **Figure 3.18**, favorable aux liaisons C-O, nous pouvons supposer que les fonctions esters se transforment en fonctions éther.

L'interprétation des spectres IRTF est en accord avec celle des analyses XPS et confirment un mécanisme d'oxydation en plusieurs étapes. Il semble qu'il y ait un temps critique à 12 h à partir duquel le nombre de fonctions présentant des liaisons C=O (des carbonyles, des lactones ou des quinones) diminue au profit des liaisons simples C-O. Les analyses IRTF sous-entendent que les fonctions esters évoluent en groupements éther.

En **Figure 3.21** sont présentés les spectres moyens de l'expérience O3-2 pour les mêmes temps de traitement que précédemment. Au bout de 1 h de traitement, seul le signal entre 930 et 1200 cm^{-1} gagne en intensité, signifiant que, comme pour l'expérience O3W, des fonctions simples telles que les hydroxyles, les phénols ou les éthers se greffent à la surface des nanotubes de carbone dans les premiers instants du traitement. Au bout de 6 h, ce signal (930 et 1200 cm^{-1}) semble légèrement augmenter. D'autres fonctions hydroxyles, phénols et éthers continuent donc se greffer à la surface des MWCNTs.

Pour un temps de traitement de 12 h, ce même signal perd en intensité et un nouveau pic apparaît à 1740 cm^{-1} représentatif de l'élongation des liaisons C=O. Comme pour O3W, il semble que les groupements hydroxyles, phénols et éthers s'oxydent en groupements plus complexes tels que les carbonyles, les lactones ou bien les quinones. Le phénomène est toutefois beaucoup moins marqué probablement du fait que la vapeur d'eau est absente de la phase gaz.

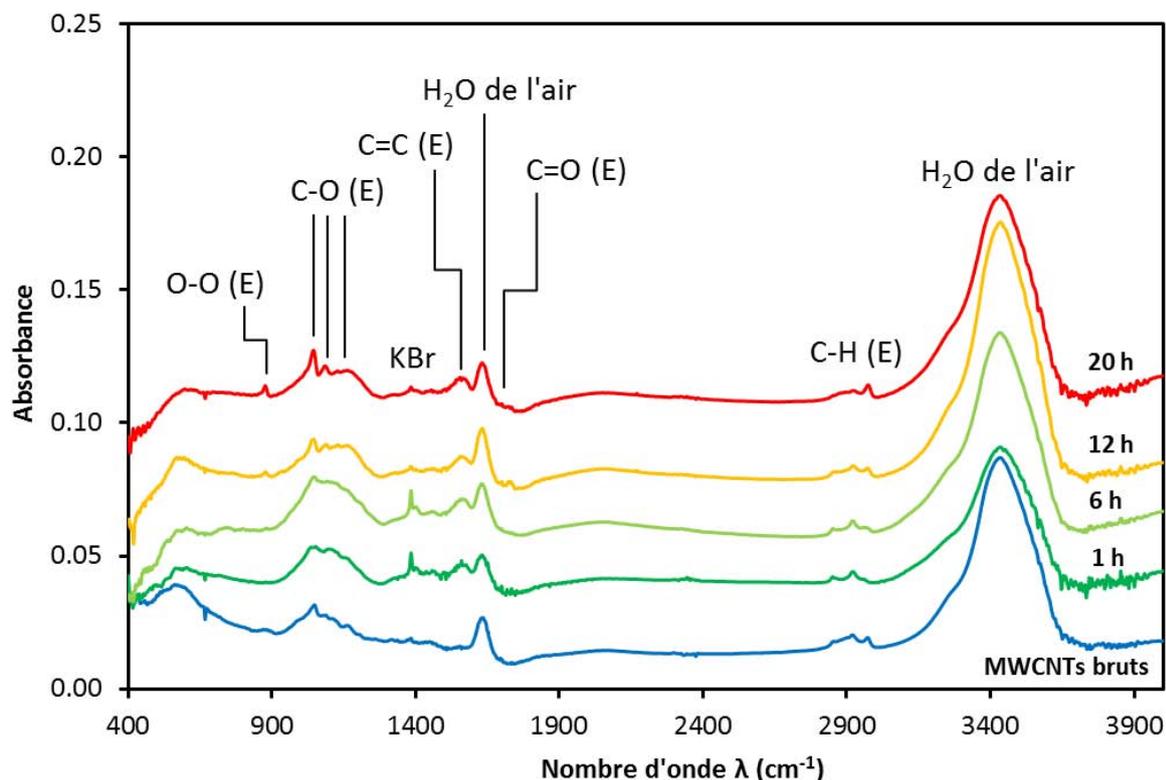


Figure 3.21 : Spectres IRTF moyens pour l'expérience O3-2 – évolution avec le temps de traitement

Après 20 h d'oxydation, les pics à 879 et 1047 cm^{-1} gagnent en intensité. À l'inverse les signaux à 1740 et entre 930 et 1200 cm^{-1} semblent rester constants. Il y aurait donc de nouveaux défauts structuraux qui seraient apparus et auraient favorisés la formation de liaisons C-O. La présence d'une forte concentration en oxygène (99,8 %vol.) en phase gazeuse, qui est favorable à la création de défauts structuraux tels que des trous dans les feuillets de graphène et à l'ouverture des extrémités des nanotubes de carbone [4], [112], [113] peut justifier cette explication.

Pour cette expérience-ci également, le mécanisme d'oxydation semble avoir lieu en plusieurs étapes. Le greffage de fonctions hydroxyles et phénols ainsi que la création de défauts structuraux sont effectifs jusqu'à respectivement 12 h et 20 h. Au-delà de 12 h, l'oxydation des fonctions aurait lieu.

Nous présentons enfin les spectres moyens obtenus pour l'expérience O3-1 en **Figure 3.22**. Celle-ci fait intervenir un pourcentage volumique en ozone plus important (1,7 %vol.) que les expériences précédentes (0,2 %vol.).

Au bout de 1 h de traitement, les hydroxyles, les phénols et les éthers (930-1200 cm^{-1}) sont fortement présents. Après 6 h, l'intensité de ces signaux a diminué. Un léger épaulement à 1782 cm^{-1} , représentatif des groupements carbonyles, lactones ou quinones, apparaît à 6 h de traitement. Les liaisons simples C-O se seraient donc oxydées en liaisons C=O. Il gagne petit-à-petit en intensité jusqu'à 20 h, alors que le signal à 930-1200 cm^{-1} diminue. Enfin, les signaux à environ 2900 cm^{-1} (carbone hybridé sp^3) sont un peu plus intenses après 1 h et perdent ensuite eux aussi en intensité au fur et à mesure de l'opération.

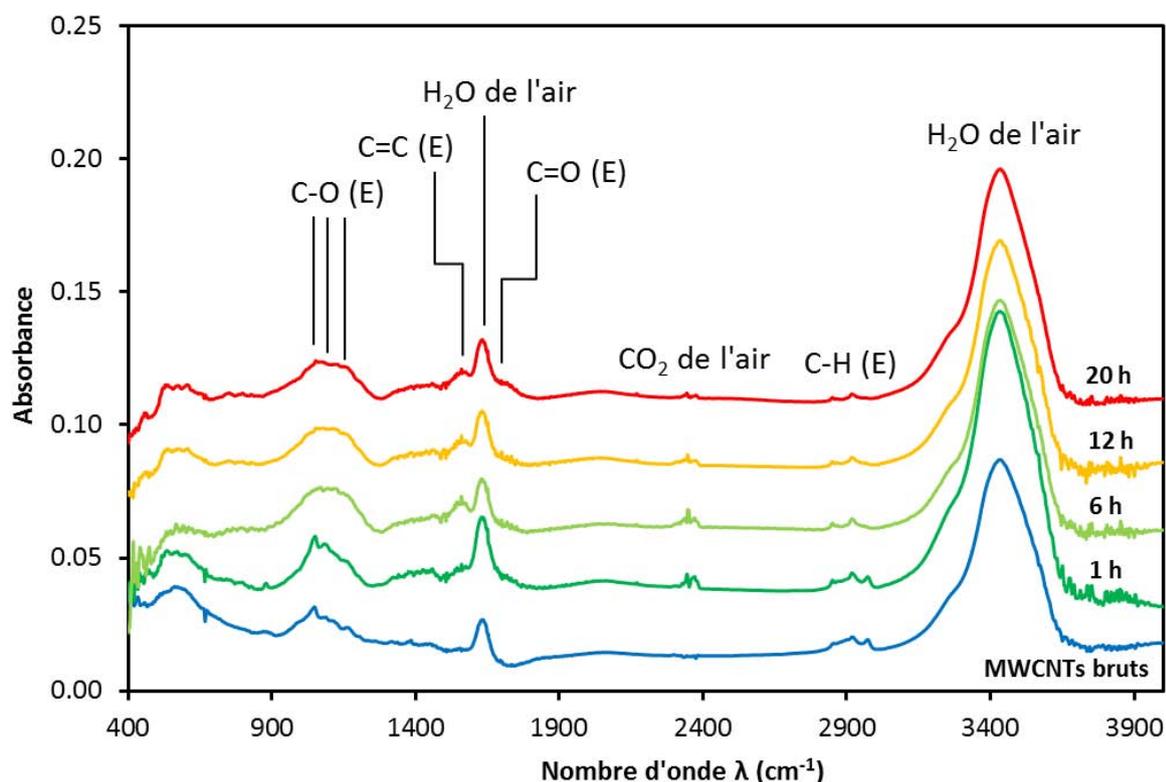


Figure 3.22 : Spectres IRTF moyens pour l'expérience O3-1 – évolution avec le temps de traitement

Le mécanisme d'oxydation en deux étapes apparaît aussi pour cette expérience. La première oxydation par des fonctions simples et l'attaque des feuillets de graphène ont lieu aux alentours de 1 h de traitement. Puis petit-à-petit, les fonctions simples s'oxydent. Cela montre l'efficacité d'une concentration en ozone plus importante.

3.4. MODIFICATION STRUCTURALE DES NANOTUBES DE CARBONE

3.4.1. Mesures de surface spécifique et de masse volumique de squelette

Comme nous l'avons vu au Chapitre 1, le greffage de fonctions oxygénées à la surface de nanotubes de carbone lors de traitements oxydants, est accompagné d'une dégradation physique des parois des tubes [107], [113], [116], [118], [119], [193]. Nous avons donc souhaité vérifier par mesures de surface spécifique (S_{BET}), ainsi que par microscopie électronique à transmission, si une telle dégradation a eu lieu à la surface de nos nanotubes de carbone oxydés.

Nous présentons ici les valeurs de surface spécifique, mesurée par BET, et de masse volumique de squelette, obtenu par pycnométrie à hélium. La surface spécifique des MWCNTs est connue pour augmenter avec le temps d'oxydation [110]. Peng *et coll.* montrent en plus que la S_{BET} résultante est plus grande avec un mélange gazeux $H_2O-O_2-O_3$ qu'avec un mélange O_2-O_3 pour un temps de traitement identique [119]. Le phénomène responsable de cette augmentation est la création de trous à la surface des nanotubes de carbone.

Seules les expériences d'oxydation de 12 h ont été analysées. L'ensemble des valeurs est donné dans le **Tableau 3.7**. La masse d'échantillon est en moyenne de 132 mg et une seule analyse a été réalisée par échantillon. L'erreur sur la mesure est de $\pm 6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

Tableau 3.7 : Surface spécifique et masse volumique de squelette mesurées pour les expériences O3-1, O3-2 et O3W pour un temps d'oxydation de 12 h

Expérience	S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	ρ_{ske} ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)
MWCNTs bruts	213,7	2027 ± 7,2
O3-1	206,6	1986 ± 9,0
O3-2	201,7	2115 ± 8,1
O3W	296,8	2442 ± 32,7

Pour les expériences O3-1 et O3-2, la surface spécifique tend à diminuer, ce qui est contraire à ce qui est annoncé par la littérature. L'évolution est cependant faible au regard de la précision de l'analyse. L'hétérogénéité des lots de nanotubes de carbone pourrait expliquer ce résultat. En revanche, la surface spécifique S_{BET} pour O3W est beaucoup plus importante. L'écart avec les MWCNTs bruts est de 28 %. Peng *et coll.* mesurent un écart similaire (25 %) entre des MWCNTs bruts et des MWCNTs oxydés pendant 2 h avec un mélange gazeux $\text{H}_2\text{O}-\text{O}_2-\text{O}_3$ [119] et l'attribuent à la création de trous allant jusqu'à l'intérieur des nanotubes.

Les masses volumiques de squelette tendent à augmenter, sauf pour O3-1. Ces valeurs nous paraissent erronées. De notre point de vue, les masses volumiques de squelette des MWCNTs oxydés devraient toutes être inférieures à celle des MWCNTs bruts (et notamment O3W) dû à la gravure que nous avons reporté précédemment et que nous mettrons en évidence par des analyses microscopiques au paragraphe suivant.

3.4.2. Observations par microscopie électronique à transmission

La **Figure 3.23** présente des micrographies haute résolution METHR des trois expériences O3-1, O3-2 et O3W après 1 h, 6 h, 12 h et 20 h de traitement. Les images proposées sont représentatives de chaque échantillon analysé.

Au bout de seulement 1 h de traitement oxydant, les parois des nanotubes de carbone présentent ponctuellement des trous. Les défauts de synthèse tels que les coudes ou les extrémités semblent autant attaqués que les sections droites. Le nombre et la profondeur de ces trous augmentent avec le temps de traitement pour toutes les expériences. Au bout de 20 h pour O3W, la cavité centrale de certains tubes est même accessible.

La concentration en agents oxydants impacte grandement l'état final des MWCNTs. En comparant les images METHR des expériences O3-1 et O3-2, il semble que lorsque la concentration en ozone augmente, les défauts de structure sont plus profonds. L'ajout de vapeur d'eau à la phase gaz, même lorsque la concentration en ozone est faible (expérience O3W) exalte l'attaque oxydante. Les trous sont plus nombreux et encore plus profonds. Cette exaltation a déjà été constaté par Peng *et coll.* [119] selon des proportions plus extrêmes – avec 60 % d'humidité dans la phase gaz. Les auteurs notent la destruction de sections entières de parois et une déstructuration des nanotubes. Notre gravure, plus modérée, est néanmoins suffisante pour engendrer une perte de masse de 20 % pour l'essai O3W.

Quelques objets de nature amorphe sont présents en surface des nanotubes de carbone, quel que soit le temps de traitement. Le carbone amorphe initialement présent est, d'après la littérature, éliminé dans les premières heures du processus d'oxydation [111], [116]. En lit fluidisé en revanche, il semble que quelques minutes suffisent pour éliminer ce produit de synthèse [118]. Nous attribuons donc les nano-objets de surface, visibles sur les images de la **Figure 3.23**, à des nano-débris issus de l'attaque des

parois des tubes [116], [119], [198]. L'oxydation se déroule progressivement feuillet par feuillet [118], [119]. Le fait qu'il n'y ait pas d'accumulation visible de ces débris nous force à penser que ceux-ci sont éliminés au fur et à mesure, sous l'effet du flux gazeux.

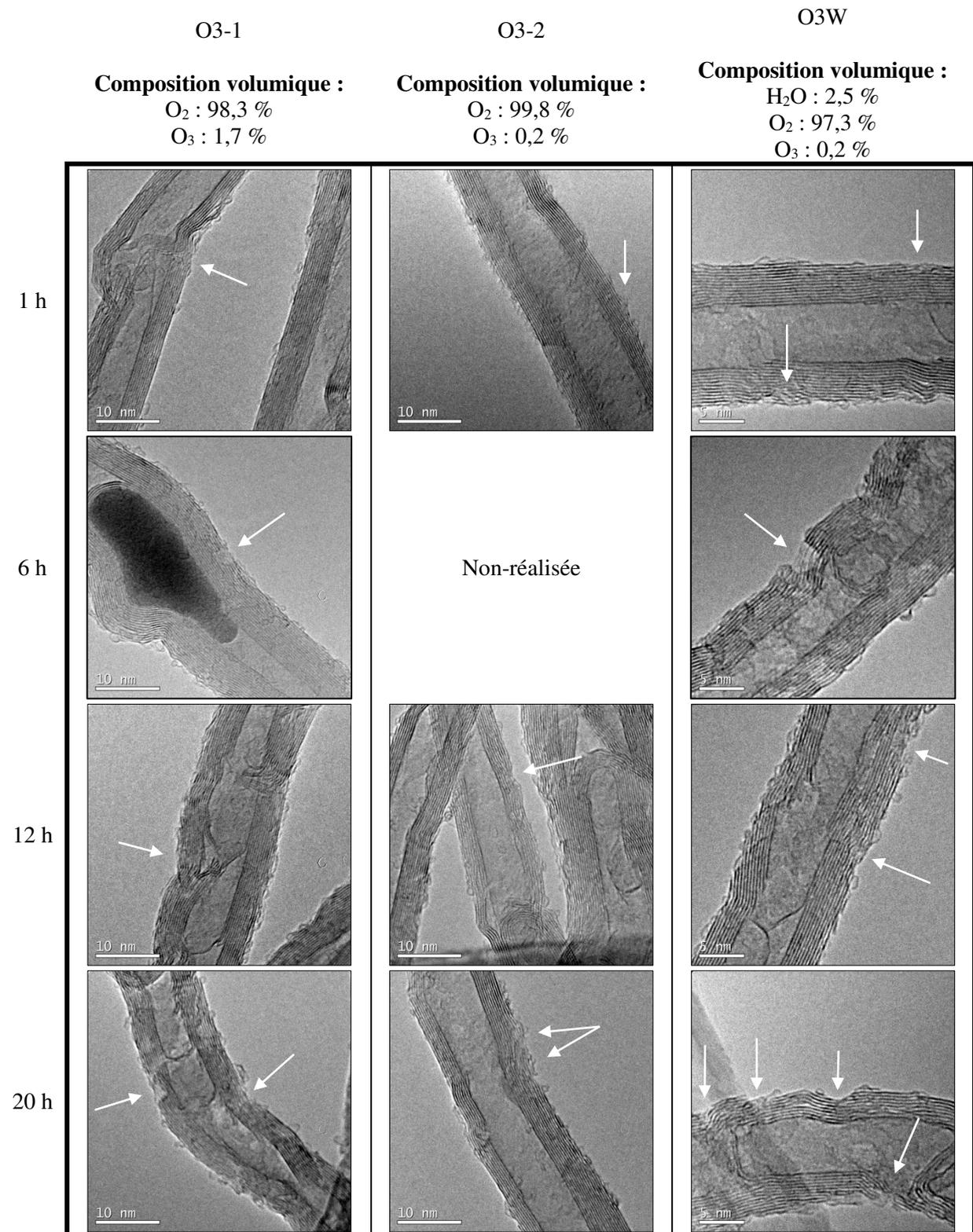


Figure 3.23 : Micrographies METHR des nanotubes de carbone après les traitements oxydants O3-1, O3-2 et O3W – les flèches indiquent les défauts de surface issus de l'oxydation

Signalons que ces modifications structurales ont été observées de façon uniforme sur tous les lots de MWCNTs étudiés. Cela tendrait à montrer que le traitement oxydant se produit uniformément sur l'ensemble de la poudre et du bord jusqu'au cœur des pelotes [118]. Ce résultat, couplé au fait que les fonctions chimiques se greffent préférentiellement sur ces défauts structuraux [116], présente un avantage certain pour le dépôt uniforme de métal à la surface de nanotubes de carbone et met en évidence l'efficacité du lit fluidisé pour l'oxydation de grandes quantités de MWCNTs.

Des nano-débris ont également été observés à l'intérieur de certains nanotubes de carbone pour l'expérience O3W comme en témoigne la **Figure 3.24**. Les extrémités des MWCNTs représentent, avec les coudes, des zones favorables à l'attaque oxydante. Une fois ouvertes, les parois internes ont tendance à se séparer feuillet par feuillet vers l'intérieur du tube, l'hypothèse étant que celui-ci est en légère sous-pression vis-à-vis de l'extérieur [112]. On a donc un remplissage de l'intérieur du tube [112], [176], [199].

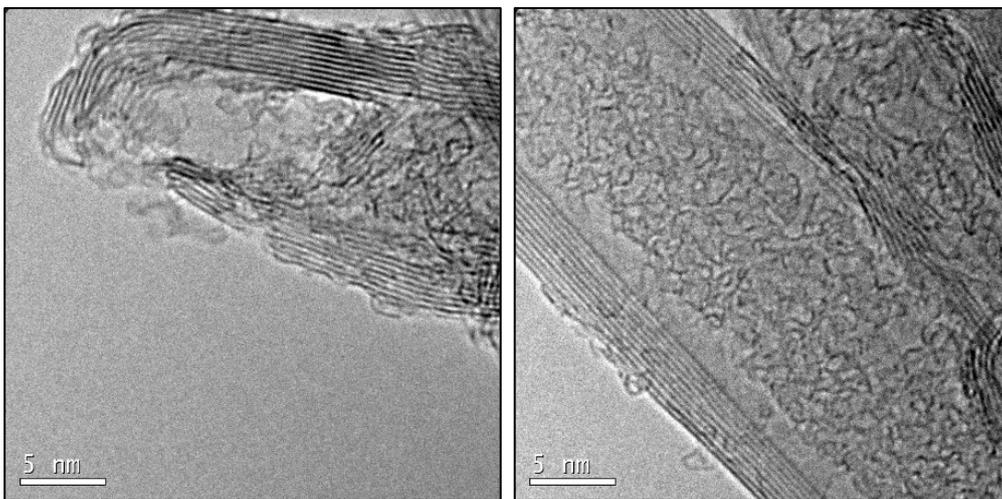


Figure 3.24 : Micrographies METHR de nano-débris carbonés issus de la destruction des parois de l'extrémité des MWCNTs pour l'expérience O3W après 20 h

La **Figure 3.25** présente des vues MET à plus faible grossissement de ces mêmes échantillons et des nanotubes de carbone bruts. Les MWCNTs bruts forment quelques agglomérats de taille relativement réduite [104] mais restent globalement bien espacés.

Au bout d'1 h d'oxydation, ces agglomérats semblent avoir disparu et les nanotubes de carbone sont plus dispersés. Ceci est probablement dû aux premières fonctions oxygénées greffées qui favorisent les liaisons hydrogène avec le solvant [104], [118] (éthanol) utilisé pour la préparation des échantillons aux observations MET.

Lorsque le temps de traitement augmente, un phénomène d'agglomération de l'enchevêtrement apparaît et s'accroît au fur et à mesure. Cette agglomération est particulièrement marquée pour l'expérience O3W. Ce phénomène a déjà été observé dans la littérature à l'issue d'une oxydation sévère et semble être dû aux nano-débris de surface qui agiraient comme agents de liaison entre les nanotubes [200]. Il est également possible que le greffage de fonctions oxygénées plus nombreuses et plus complexes favorise la création de liaisons hydrogène entre les nanotubes et non plus avec le solvant.

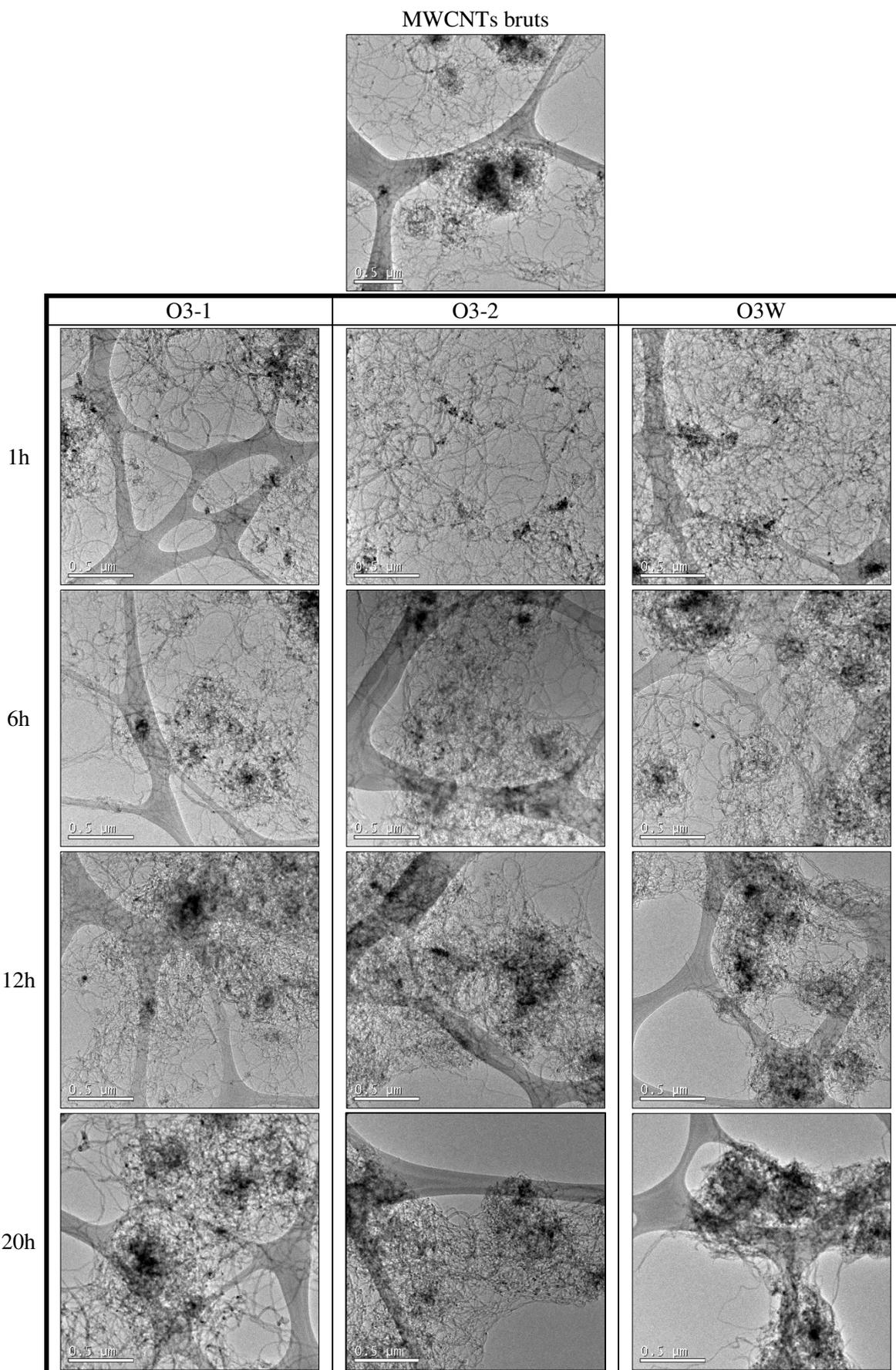


Figure 3.25 : Micrographies MET montrant le phénomène d'agglomération des MWCNTs à l'issue des traitements oxydants pour des temps opératoires allant de 1 h à 20 h

Nous avons voulu observer les effets d'un tel phénomène sur la stabilité d'une dispersion de nanotubes de carbone dans l'eau. De nombreuses études montrent que des nanotubes se dispersent mieux dans de l'eau s'ils ont été préalablement oxydés [73], [104]. Cela est dû aux liaisons hydrogène qui s'établissent entre les fonctions greffées à la surface des nanotubes et le solvant [115]. Ce type d'interaction n'a lieu que dans les solvants polaires tels que l'eau. A l'inverse dans un solvant apolaire, comme par exemple le benzène, il n'y aura aucune liaison hydrogène établie avec les nanotubes de carbone oxydés [73]. Ceux-ci vont donc s'agglomérer sous l'effet des forces de Van der Waals et décanter [73].

Une expérience de dispersion des MWCNTs dans de l'eau distillée a été réalisée avec O3W, qui présente le degré d'agglomération le plus fort à l'échelle nanométrique. Elle a consisté à mettre une pointe de spatule de MWCNTs (environ 20 mg) dans 15 mL d'eau distillée et à soumettre cette suspension aux ultrasons pendant 3 min. Des photos ont été prises 1 h 30, 3 h, 24 h et 48 h après sonication. Les suspensions étant identiques, quel que soit le temps où les photos ont été prises, nous présentons en **Figure 3.26** les clichés obtenus après 48 h.

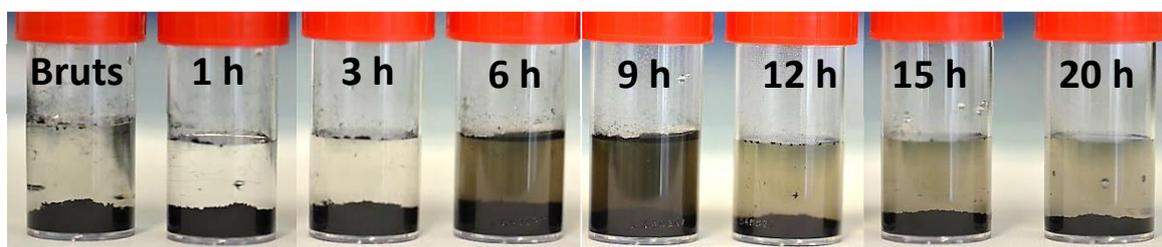


Figure 3.26 : Photographies de suspensions de MWCNTs bruts et soumis jusqu'à 20 h au mélange O3W dans de l'eau distillée – Clichés obtenus 48 h après sonication

La suspension semble être plus stable lorsque les nanotubes de carbone ont été soumis à l'oxydation pour des temps compris entre 6 h et 9 h. Au-delà de 9 h, la stabilisation de la suspension est beaucoup moins bonne. Un tel optimum n'a pas été reporté dans la littérature à notre connaissance. Généralement, la suspension de MWCNTs oxydés reste stable même pour des temps de traitement supérieurs à 20 h [73], [104]. Nous attribuons donc cette perte de stabilisation au phénomène d'agglomération, qui est déjà bien prononcé au bout de 12 h pour l'expérience O3W (**Figure 3.25**). Sous l'effet de l'agglomération, les fonctions oxygénées seraient de moins en moins en contact avec la phase aqueuse polaire et les nanotubes décanteraient.

3.5. TENUE THERMIQUE DES NANOTUBES DE CARBONE OXYDES

Les nanotubes de carbone oxydés devant être soumis à de hautes températures (> 250°C) pour les opérations de dépôt, il est nécessaire d'évaluer leur tenue thermique par analyse thermogravimétrique. Cette technique permet de vérifier l'oxydation des MWCNTs, d'estimer la quantité d'oxygène O des groupements chimiques greffés à la surface, et de confirmer la nature de ces derniers. Les analyses ATG ont été réalisées sous azote, qui est le gaz utilisé lors de la mise en fluidisation et de la montée en température du lit lors des opérations de dépôt. Nous précisons que les résultats qui suivent sont à considérer avec précaution, les ATG n'ayant été réalisées qu'une fois par expérience et par temps de traitement.

La **Figure 3.27** présente l'évolution de la masse sous azote des MWCNTs bruts et des MWCNTs issus des expériences O3-1, O3-2 et O3W après 6 h de traitement.

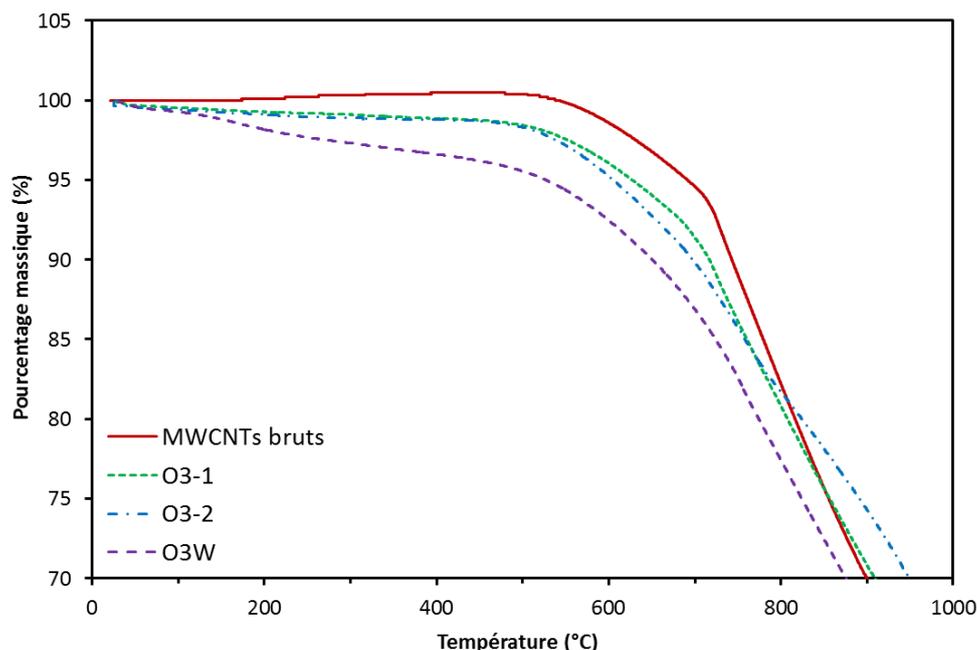


Figure 3.27 : Courbes ATG des MWCNTs bruts et issus des expériences O3-1, O3-2 et O3W après 6 h de traitement – réalisées sous N_2 avec une rampe thermique de $10^\circ C \cdot min^{-1}$

Les nanotubes de carbone oxydés sont nettement moins stables que les MWCNTs bruts lorsque la température augmente. Cette instabilité est due, d'après Jung-Hwan et Gil, à la perte des fonctions oxygénées greffées en surface des nanotubes [73], qui, selon leur nature, se décomposent en monoxyde de carbone (CO), en dioxyde de carbone (CO_2) ou en eau (H_2O) [196], [201], [202]. De la température ambiante jusqu'à environ $100^\circ C$, la différence massique de 1 % est due à l'évaporation de l'eau [104]. Les courbes relatives aux expériences O3-1 et O3-2 sont relativement proches, signifiant la présence de groupements oxygénés de nature identique et en quantités équivalentes pour ce temps de traitement. La courbe représentative de l'expérience O3W, en revanche, se détache nettement des deux autres à partir de $100^\circ C$. Ceci peut être dû à des groupements chimiques en plus grande quantité en surface des MWCNTs.

Nous avons voulu estimer la masse globale de groupements chimiques greffés. Le **Tableau 3.8** donne le pourcentage massique perdu par les échantillons lors des analyses ATG, pour 4 températures et pour différents temps de traitement. Ce pourcentage massique perdu par l'échantillon correspond au pourcentage massique de fonctions chimiques greffées. Les températures choisies représentent nos futures températures de dépôts (250 et $280^\circ C$ pour les dépôts de cuivre et 550 et $650^\circ C$ pour les dépôts de fer).

Il est possible de constater que, pour chaque expérience et à chaque température, le pourcentage massique de groupements chimiques greffés sur MWCNTs augmente avec le temps de traitement. A $650^\circ C$, nous observons une rupture de pente importante pour tous les échantillons, signifiant qu'au-delà de cette température, la structure des nanotubes commence à être attaquée. Nous pensons qu'à $650^\circ C$ la plus grande partie du pourcentage massique des fonctions greffées peut être estimée. Ce pourcentage est loin d'être négligeable, puisqu'il atteint, d'après le **Tableau 3.8**, presque 10 %mass. pour l'essai O3W après 12 h alors qu'il est proche des 4 %mass. pour les expériences sans eau. L'eau permet donc de doubler la quantité de fonctions greffées en surface des MWCNTs.

Tableau 3.8 : Pourcentage massique perdu sous azote pour 4 températures d'après les courbes ATG des expériences O3-1, O3-2 et O3W pour différents temps de traitement – pourcentage massique perdu par les MWCNTs bruts soustrait

Expérience	Temps de traitement t_T (h)	T = 250°C	T = 280°C	T = 550°C	T = 650°C
MWCNTs bruts	-	0	0	0,1	3,2
O3-1	1	1,0	1,1	2,6	3,1
	6	0,8	0,9	2,3	2,8
	12	1,0	1,1	3,1	3,8
O3-2	1	0,3	0,4	1,2	1,8
	6	1,0	1,1	2,2	3,1
	12	1,4	1,6	3,4	4,1
O3W	1	1,1	1,2	2,7	6,6
	6	2,3	2,6	5,5	6,8
	12	3,5	3,8	8,1	9,8

A la vue des pertes massiques du tableau, nous pouvons nous interroger sur la quantité et la nature des fonctions greffées restantes juste avant les dépôts. Nous avons réalisé sur le **Tableau 3.9** une synthèse des résultats de la littérature concernant les températures de décomposition des différents groupements chimiques à la fois sous azote et sous hydrogène. L'hydrogène sera en effet utilisé pour les dépôts de fer et représentera aussi le gaz principal lors de nos dépôts de cuivre.

3.5.1. Fonctions chimiques décomposées pour T = 250°C

Pour une température de 250°C, d'après le **Tableau 3.9**, les seules fonctions oxygénées se décomposant sont les acides carboxyliques.

Pour l'expérience O3-1, il semble que le pourcentage de ces groupements greffés n'évolue pas avec le temps de traitement. Ce résultat est contradictoire avec ce qui a pu être observé par analyse IRTF. Nous attribuons cette différence de résultat à l'hétérogénéité des lots de nanotubes de carbone. Pour les deux autres essais, le pourcentage d'acides carboxyliques greffés augmente avec le temps d'oxydation, ce qui concorde avec les analyses IRTF et, dans le cas d'O3W, avec les analyses XPS.

La perte de masse est plus marquée pour O3W après 6 h et 12 h de traitement que pour les deux autres expériences, signifiant que ces fonctions chimiques sont davantage greffées lorsque de la vapeur d'eau est ajoutée à la phase gaz.

3.5.2. Fonctions chimiques décomposées entre 250 et 280°C

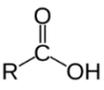
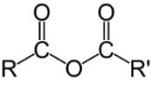
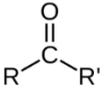
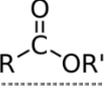
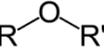
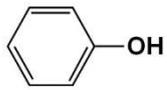
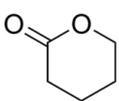
A 280°C, la décomposition des acides carboxyliques continue et celle des aldéhydes et des cétones a lieu, d'après le **Tableau 3.9**.

La perte de masse pour l'ensemble des expériences évolue peu entre 250 et 280°C (la différence de pourcentage massique est de 0,1 à 0,3 % pour tous les essais). Nous ne pouvons avancer s'il s'agit de la décomposition des acides carboxyliques qui continue ou si ce sont les fonctions aldéhydes et cétones, alors présentes en infimes quantités, qui se décomposent.

3.5.3. Fonctions chimiques décomposées entre 280 et 550°C

Entre 280 et 550°C, les acides carboxyliques et les anhydrides carboxyliques sont les fonctions oxygénées ayant été décomposées d'après le **Tableau 3.9**.

Tableau 3.9 : Températures de décomposition des groupements oxygénés greffés en surface de matériaux carbonés sous azote et sous hydrogène [104], [196], [201], [202]

Groupements	Température de décomposition sous N ₂ (par TPD ¹) (°C)	Température de décomposition sous H ₂ (par TPR ²) (°C)	Gaz de décomposition produit(s)
Acide carboxylique (famille des carbonyles) 	150-340	250-440	H ₂ O, CO ₂
Anhydride carboxylique (famille des carbonyles) 	400-550	430-590	CO, CO ₂
Aldéhyde (famille des carbonyles) 	280	400-590	CO
Cétone (famille des carbonyles) 	280	400-590	CO
Ester (famille des carbonyles) 	800-830	400-590	CO
Ether 	700-830	300-590	CO
Phénol 	630-800	300-590	CO
Lactone 	650-670	430-590	CO ₂
Quinone 	700-800	300-590	CO

¹ TPD (Temperature Programmed Desorption) : mesure de la concentration d'une molécule désorbée de la surface d'un échantillon lors d'une montée en température réalisée sous inerte (N₂) – ² TPR (Temperature Programmed Reduction) : analyse TPD réalisée sous atmosphère réductrice (H₂)

A 550°C, le pourcentage massique perdu pour tous les essais a augmenté, ce qui signifie qu'une masse importante de fonctions anhydrides carboxyliques a été greffée en surface des nanotubes. La présence de ces groupements complexes est un indicateur de l'efficacité du traitement oxydant des nanotubes de carbone à partir d'ozone en lit fluidisé.

Le pourcentage massique pour l'essai O3-2 augmente beaucoup moins avec le temps d'oxydation que le pourcentage massique de l'essai O3-1. Ceci est dû à la concentration en ozone, plus importante pour O3-1 (1,7 %vol. par rapport à 0,2 %vol. pour O3-2). Cela corrobore les résultats obtenus par IRTF. Enfin, la différence de pourcentage massique entre 280 et 550°C pour l'expérience O3W est plus importante que pour les deux autres essais. La seule exception est pour un temps de traitement de 1 h, où le pourcentage d'anhydrides carboxyliques greffés est identique (1,5 %mass.). Nous pouvons néanmoins confirmer que l'ajout de vapeur d'eau au mélange gazeux exalte le processus d'oxydation.

3.5.4. Fonctions chimiques décomposées entre 550 et 650°C

A 650°C, les groupements phénols et lactones commencent leur décomposition.

L'analyse à cette température est très intéressante puisqu'elle permet de confirmer si l'oxydation a lieu en plusieurs étapes comme supposé précédemment.

Pour l'expérience O3-2, la différence de pourcentage massique entre 550 et 650°C augmente entre 1 h et 6 h de traitement (de 0,6 à 0,9 %mass.) puis diminue ensuite (0,7 %mass. à 12 h de traitement). Pour l'essai O3W, cette évolution a lieu plus tôt et est plus marquée. Cela recoupe les résultats obtenus pour les analyses IRTF et, dans le cas d'O3W, XPS. Il semble donc que les fonctions simples telles que les phénols s'oxydent en fonctions plus complexes au fur et à mesure du traitement.

La seule exception à cette tendance est l'essai O3-1, où le nombre de fonctions chimiques greffées semble plutôt augmenter avec le temps de traitement (de 0,5 à 0,7 %mass.), malgré l'observation du processus d'oxydation en deux étapes par IRTF. Là encore l'hétérogénéité des lots peut avoir faussé les résultats.

Les fonctions chimiques restantes communes à toutes ces températures sont par conséquent les esters, les éthers et les quinones. Le traitement oxydant des nanotubes de carbone permet donc de greffer des fonctions oxygénées qui seront présentes avant les dépôts de métal, d'autant que les défauts de structure créés par l'oxydation sont pérennes.

3.6. RECAPITULATIF DES TRAITEMENTS OXYDANTS

Le **Tableau 3.10** récapitule l'ensemble des résultats obtenus d'après les analyses que nous avons réalisées.

Tableau 3.10 : Récapitulatif des résultats obtenus pour le traitement oxydant des MWCNTs

Expérience	Variété des fonctions oxygénées	Quantité des fonctions oxygénées	Défauts structuraux	Phénomène d'agglomération	Temps d'oxydation optimal
O3-1	++	++	+	+	6 h
O3-2	+	+	+	+	12 h
O3W	+++	+++	+++	+++	6 h

D'après l'ensemble des résultats obtenus, nous estimons que l'oxydation des MWCNTs pendant 6 h en lit fluidisé, par de l'ozone en présence de vapeur d'eau, est la voie la plus efficace pour greffer de nombreuses fonctions oxygénées et créer un nombre modéré de défauts structuraux, tout en évitant le phénomène d'agglomération.

4. INFLUENCE DE LA CHARGE MWCNTs ET O-MWCNTs SUR LES PROPRIETES DU PEEK

Deux lots de 100 g de nanotubes de carbone ont été envoyés au LGP de l'ENIT, partenaire du projet WASPE chargé de la fabrication et de la caractérisation des matériaux composites. Ces deux lots, des MWCNTs bruts et des MWCNTs ayant été oxydés suivant l'expérience O3W pendant 6 h (notés O-MWCNTs), ont été mélangés en différentes proportions avec du PEEK. Ces mélanges ont ensuite servi de référence pour la comparaison avec les composites Métal-MWCNTs/PEEK.

Plusieurs mélanges composites ont été fabriqués suivant plusieurs taux de charge : 0,5, 1, 2, 3, 4 et 10 %mass. en MWCNTs bruts ou O-MWCNTs. Les mélanges, les méthodes de préparation et de mise en forme des plaquettes MWCNTs/PEEK ainsi que les techniques d'analyses sont détaillés en **Annexe E**.

4.1. DISPERSION DES NANOTUBES DANS LA MATRICE

La dispersion des nanotubes de carbone dans le polymère est un paramètre important à considérer. Une charge bien dispersée peut former un réseau uniforme et continu dans la matrice, et ainsi favoriser le passage des électrons (conductivité électrique) et des phonons (conductivité thermique), et la répartition des contraintes mécaniques sur l'ensemble du matériau. La dispersion de la charge a été constatée par METHR pour les échantillons Bruts-1, Bruts-B-1 et Oxydés-1 (**Figure 3.28**).

Les images MET et METHR du composite chargé à 1 %mass. de MWCNTs bruts par co-malaxage (Bruts-1) ne permettent pas de visualiser les nanotubes de carbone au sein du polymère. Nous en déduisons que leur répartition est homogène. Pour l'échantillon Brut-B-1, préparé par extrusion bi-vis, de nombreux traits blancs alignés les uns par rapport aux autres et relativement bien dispersés sont visibles en surface. Il se peut qu'il s'agisse de nos nanotubes de carbone tels qu'observés par microscopie FIB par Ogasawara *et coll.*, le procédé de mélange étant le même [10]. La longueur de ces traits n'excède pas les 100 nm, les nanotubes de carbone ayant probablement été cisailés suite au mélange par extrusion [10]. Quelques taches noires d'environ 20 nm sont visibles. Compte-tenu de leur taille, nous les associons aux nanoparticules catalytiques de fer ayant servi à la synthèse des MWCNTs.

Pour le composite Oxydés-1 produit par co-malaxage, des traits blancs alignés apparaissent ponctuellement à la surface du matériau. Il pourrait s'agir des nanotubes de carbone, ou de l'empreinte laissée par des MWCNTs arrachés lors de la découpe FIB. Ici aussi, la répartition de la nano-charge est homogène, et observer par microscopie une quelconque influence du traitement oxydant sur la dispersion des MWCNTs s'avère difficile.

Nous pouvons conclure que les MWCNTs, qu'ils soient bruts ou oxydés, se dispersent très bien dans le PEEK [6] et s'alignent les uns par rapport aux autres dans la direction du flux de matière lors du mélangeage [9], [10].

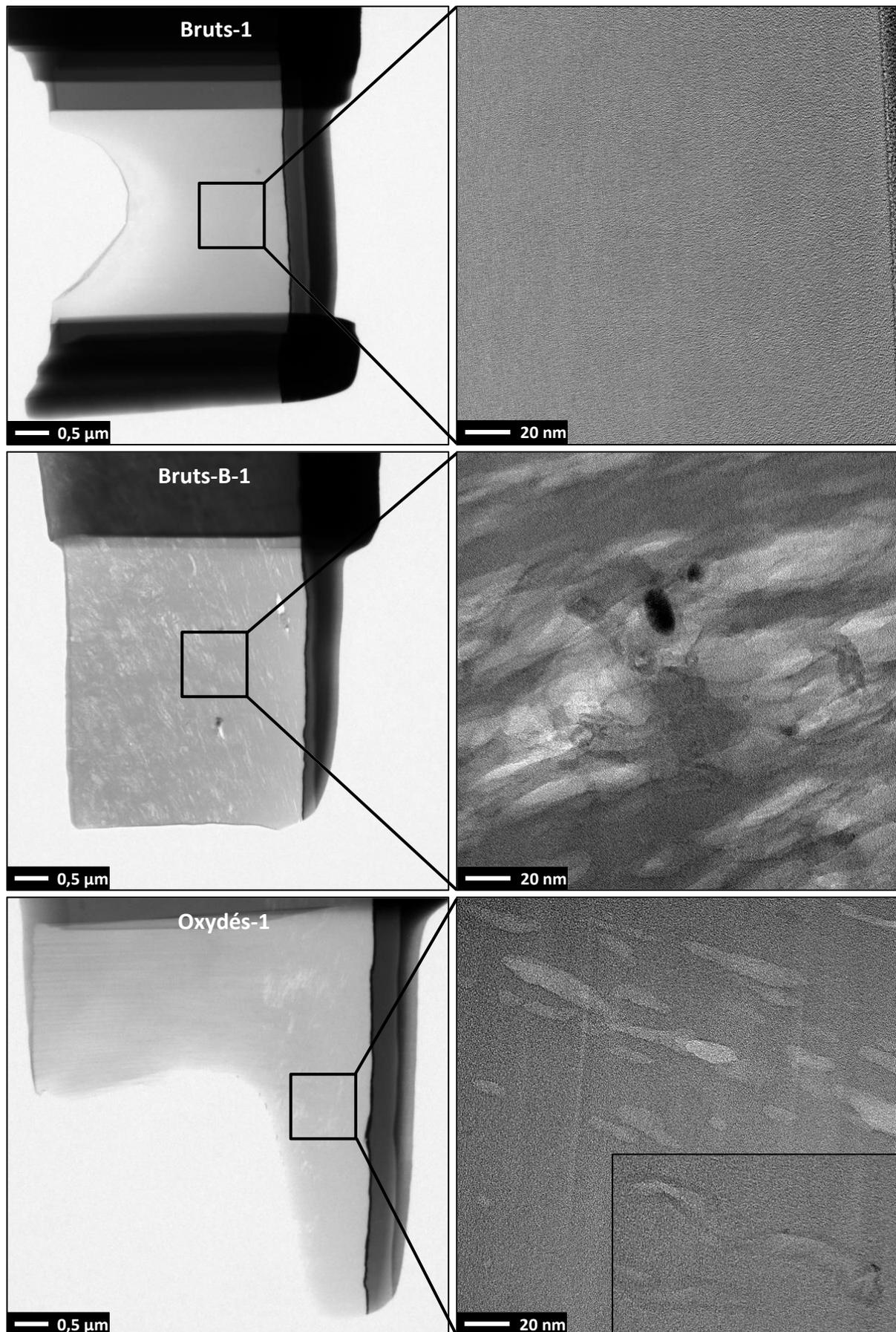


Figure 3.28 : Micrographies MET et METHR des composites MWCNTs/PEEK et O-MWCNTs/PEEK chargés à 1 %mass.

4.2. PROPRIETES THERMIQUES DES COMPOSITES

Les propriétés thermiques mesurées sont la conductivité λ , la diffusivité α et la capacité c . La diffusivité caractérise la capacité d'un matériau à transmettre la température d'un point donné à un autre, tandis que la capacité thermique volumique correspond à la quantité d'énergie à apporter à 1 m³ du matériau pour élever sa température de 1 K. Ces paramètres sont reliés par l'équation **Eq.3.4** :

$$c = \frac{\lambda}{\alpha} \quad \text{Eq.3.4}$$

Les valeurs de ces paramètres n'ont été obtenues que pour les composites MWCNTs/PEEK et sont regroupées dans le **Tableau 3.11** et en **Figure 3.29**. Cinq mesures ont été réalisées par échantillon.

Tableau 3.11 : Propriétés thermiques des différents mélanges composites MWCNTs/PEEK

Taux de charge (%mass.)	λ (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	α (mm ² .s ⁻¹)	c (MJ.m ⁻³ .K ⁻¹)
0 (PEEK seul)	0,284 ± 0,002	0,210 ± 0,004	1,352 ± 0,018
0,5	0,290 ± 0,001	0,225 ± 0,003	1,289 ± 0,014
1	0,301 ± 0,001	0,234 ± 0,003	1,290 ± 0,015
3	0,334 ± 0,003	0,266 ± 0,004	1,253 ± 0,014
4	0,353 ± 0,001	0,285 ± 0,004	1,238 ± 0,018
10	0,488 ± 0,009	0,418 ± 0,013	1,168 ± 0,047

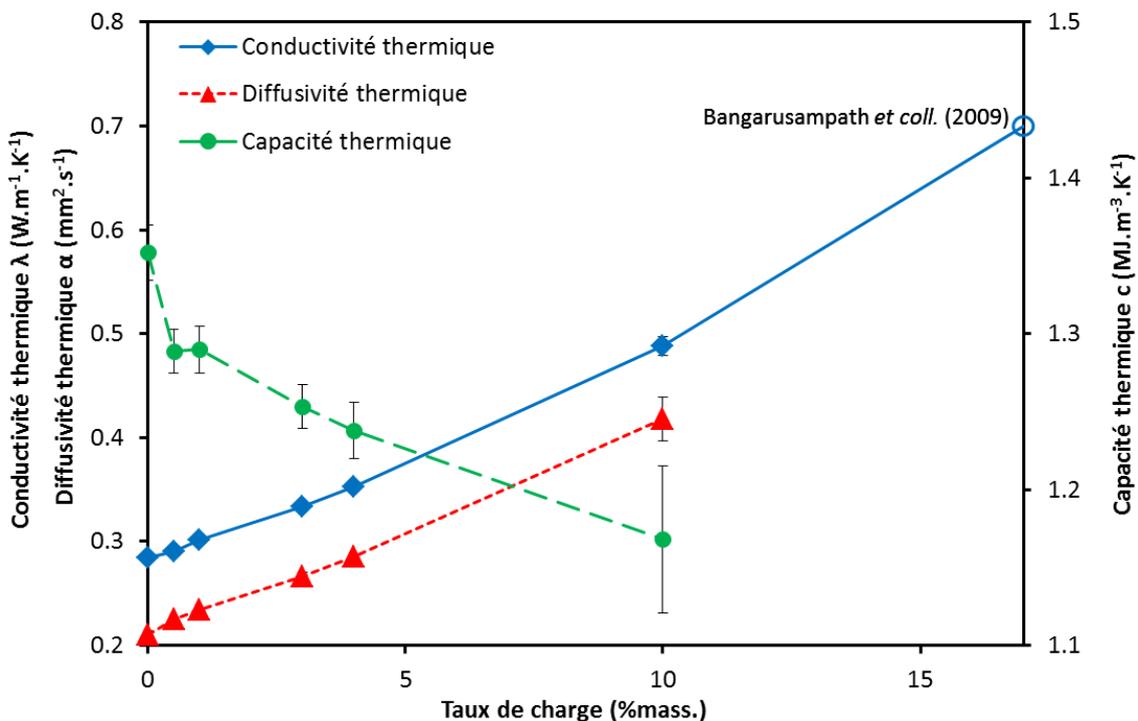


Figure 3.29 : Evolution de la conductivité, de la diffusivité et de la capacité thermiques du composite MWCNTs/PEEK en fonction du taux de charge

La conductivité thermique λ et la diffusivité thermique α augmentent avec le taux de charge. Les faibles écart-types montrent que ces valeurs sont reproductibles et confirment la répartition homogène des nanotubes. La bonne dispersion et l'alignement des nanotubes de carbone au sein du polymère

favorisent donc le déplacement calorifique au sein du matériau composite. Les valeurs sont en accord avec ce qui a déjà été obtenu par le groupe de Bangarusampath *et coll.* avec une charge de 17 %mass. de MWCNTs [8], et montrent que la conductivité thermique continuerait d'augmenter avec le taux de charge.

La capacité thermique c diminue avec le taux de charge. Cela signifie que l'énergie nécessaire pour élever la température globale du composite de 1 K est plus faible. La reproductibilité des mesures est moins bonne que pour les deux autres propriétés thermiques, notamment le point obtenu pour une charge en MWCNTs de 10 %mass. (Bruts-B-10). Il faut donc les considérer avec précaution.

Le coefficient d'expansion thermique (*Coefficient of Thermal Expansion* – CTE) est également une propriété qui a été étudiée. Il représente la dilatation du matériau à pression constante sous l'effet d'une variation de température. Il s'exprime en K^{-1} . Si la température augmente, le matériau se dilate donc. Ici, ce coefficient a été mesuré lors du refroidissement du composite selon deux rampes thermiques : de 230 à 160°C et de 140 à 30°C. Les courbes CTE des matériaux MWCNTs/PEEK et O-MWCNTs/PEEK sont données en **Figure 3.30** et ne montrent que peu de variations entre le polymère seul et les composites, quelle que soit la nature (nanotubes de carbone oxydés ou non) et le taux de charge. L'expansion thermique est plus faible avant la transition vitreuse du PEEK, à 150°C, qu'après celle-ci. Il n'y a donc aucune influence, positive ou négative, de la charge sur cette propriété par rapport au PEEK. Le coefficient d'expansion thermique étant relié à la dynamique des macromolécules, ces résultats indiquent que l'ajout des MWCNTs ne modifient pas la mobilité des molécules de PEEK.

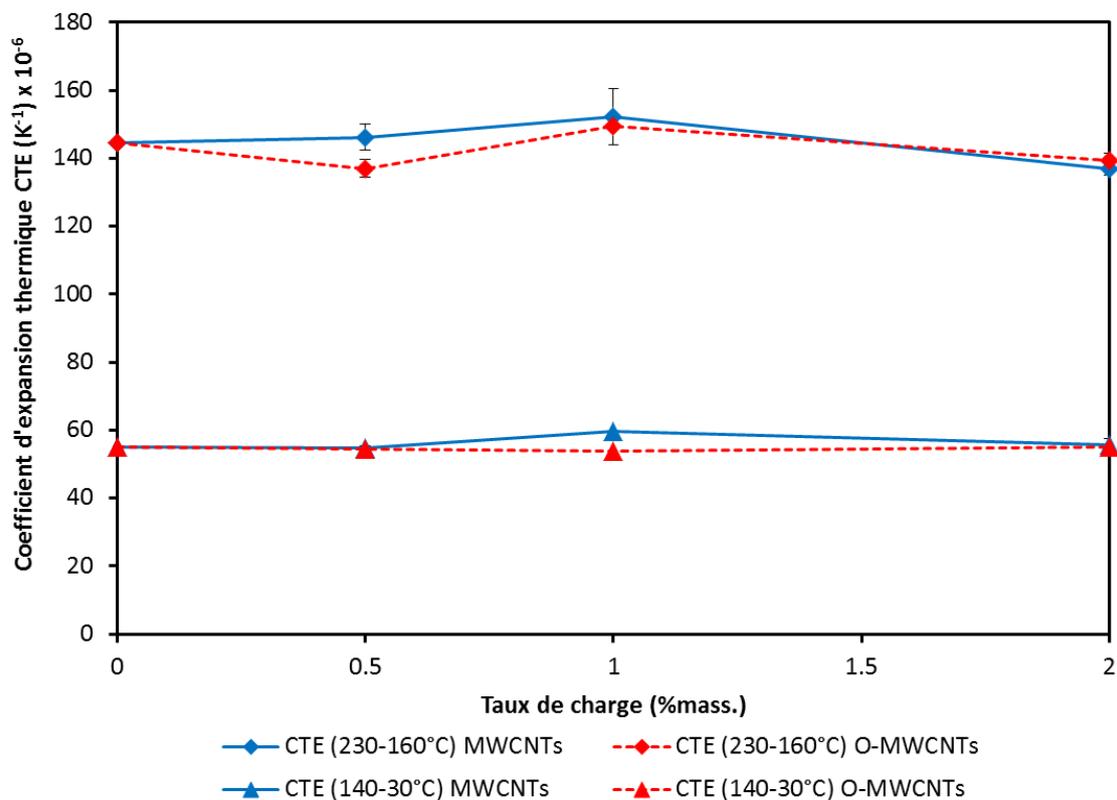


Figure 3.30 : Evolution du CTE pour les composites MWCNTs/PEEK et O-MWCNTs/PEEK selon deux rampes de températures en fonction du taux de charge

4.3. PROPRIETES MECANIQUES DES COMPOSITES

Les propriétés thermomécaniques étudiées sont les modules de conservation et de perte, respectivement notés G' et G'' . Ces deux paramètres s'expriment en Pa et ont été mesurés dans le domaine de viscoélasticité linéaire (voir l'Annexe E.3).

Le PEEK seul a d'abord été étudié. L'évolution des modules G' et G'' sont données en **Figure 3.31**. A noter la présence d'une troisième courbe correspondante au rapport $\tan(\delta)$ qui s'exprime selon l'équation :

$$\tan(\delta) = \frac{G''}{G'} \quad \text{Eq.3.5}$$

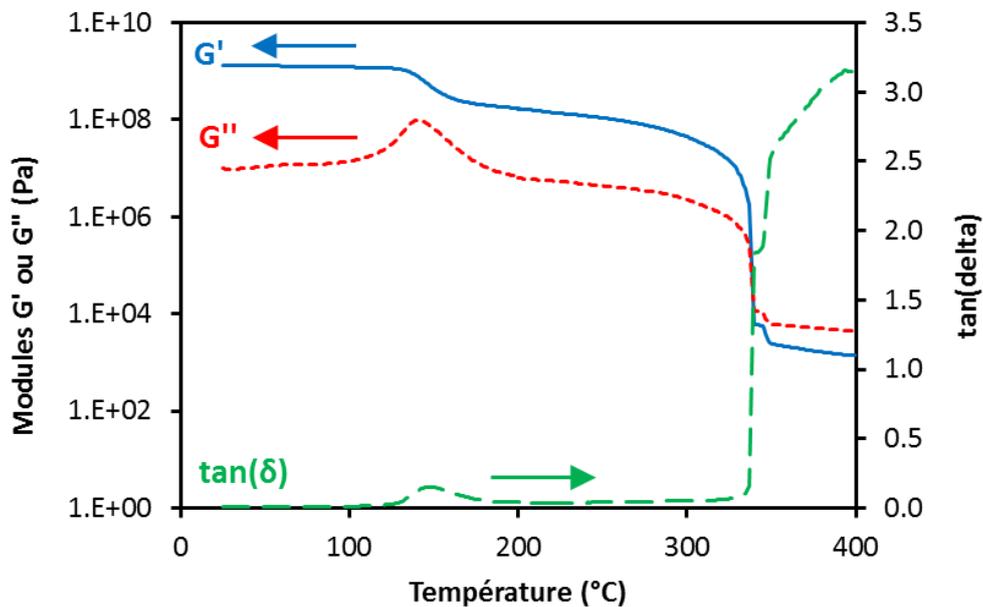


Figure 3.31 : Evolution des modules de conservation G' et de perte G'' du PEEK en fonction de la température

La courbe G' présente un plateau d'environ 1,2 GPa caractéristique de l'état vitreux (rigide) du polymère. Une baisse est ensuite enregistrée correspondant à la transition vitreuse, c'est-à-dire le passage de l'état rigide du polymère à un état caoutchoutique. Celle-ci a lieu à une température de 150°C environ [6], [7] comme confirmé par les courbes G'' et $\tan(\delta)$. Vient une deuxième chute à 350°C, correspondant à la fusion du PEEK [7].

Nous avons voulu savoir si l'incorporation de nanotubes de carbone avait une influence sur ces deux modules. L'évolution du module de conservation G' est donné en **Figure 3.32** en fonction du taux de charge pour les matériaux composites MWCNTs/PEEK et O-MWCNTs/PEEK. Les valeurs présentées ont été relevées pour une température de 30°C.

Pour les composites MWCNTs/PEEK, le module G' reste constant pour des taux de charge inférieurs à 1 %mass. (environ $1,42 \cdot 10^9$ Pa). Il augmente ensuite pour afficher $1,56 \cdot 10^9$ Pa pour une charge de 2 %mass.. L'oxydation des nanotubes de carbone influence légèrement le module de conservation. Pour chaque taux de charge, le module G' des composites O-MWCNTs/PEEK est supérieur à celui des composites MWCNTs/PEEK, avec une différence maximale de 13 % pour un taux de charge de 1 %mass.. Cette différence de module élastique traduit une diminution de la mobilité des

macromolécules. Ce résultat pourrait s'expliquer par une meilleure adhérence nanotubes/matrice quand les nanotubes de carbone sont oxydés.

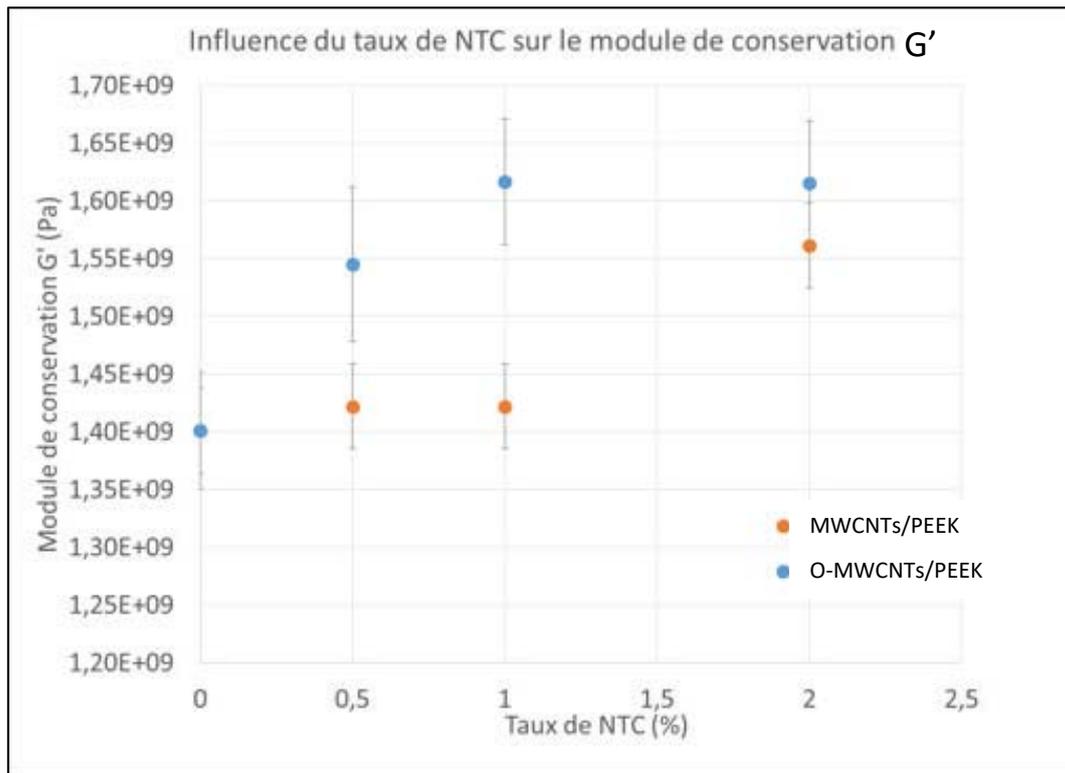


Figure 3.32 : Evolution du module de conservation G' en fonction du taux de charge pour les composites MWCNTs/PEEK et O-MWCNTs/PEEK

Ces résultats sont à considérer avec précaution car par nature un matériau polymère est hétérogène, du fait des zones cristallines et amorphes, de la présence d'impuretés et de porosités dues à la mise en œuvre. Le seuil de percolation issu de ces mesures semble proche de 1%mass..

Nous pouvons cependant nous poser la question de pourquoi nos composites MWCNTs/PEEK ne présentent pas des variations de G' identiques à celles des nanotubes de carbone oxydés. Comme nous l'avons précisé précédemment, il est possible que les MWCNTs oxydés aient une meilleure affinité avec le polymère possiblement à cause des fonctions oxygénées greffées qui peuvent mieux interagir avec la chaîne polymère.

Les valeurs des modules G' à 30°C de nos deux types de matériaux composites sont néanmoins du même ordre de grandeur (10^9 Pa) et finalement relativement proches. Nos matériaux ont été soumis à une augmentation de température au même titre que le PEEK seul présenté précédemment. Les courbes des modules G' et G'' sont données en **Figure 3.33** pour un pourcentage massique de charge de 1 % (échantillons Bruts-1 et Oxdés-1).

Nous pouvons remarquer que les modules G' et G'' ont les courbes qui se superposent. L'oxydation a donc un effet limité sur les propriétés mécanique du matériau composite. Les courbes sont également identiques à celles du PEEK, avec des températures de transition vitreuse et de fusion d'environ 148°C et 347°C respectivement.

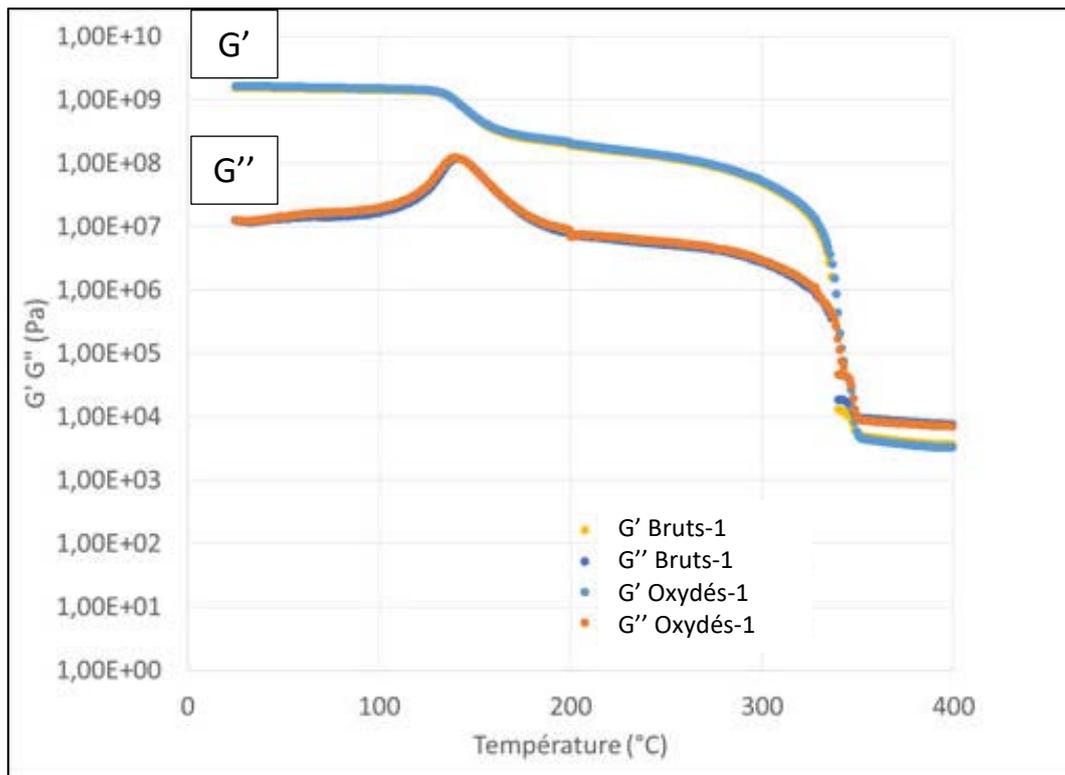


Figure 3.33 : Evolution des modules de conservation G' et de perte G'' des échantillons composites Bruts-1 et Oxydés-1 en fonction de la température

A la vue des résultats, il semble que l'oxydation des nanotubes de carbone n'ait qu'une influence restreinte sur les propriétés mécaniques étudiées. Cependant, cette influence est détectable par rhéométrie, car les essais dynamiques permettent de séparer la contribution élastique du matériau (G') de la contribution visqueuse (G'') et ainsi de faire apparaître de légers changements de mobilité moléculaire. Le PEEK peut aussi avoir un caractère apolaire [203], limitant de ce fait son interaction avec les MWCNTs, qu'ils soient oxydés ou non.

5. CONCLUSION

Les nanotubes de carbone multi-parois Graphistrength®C100 se présentent sous forme de pelotes grossièrement sphériques et fortement poreuses. Les diverses analyses réalisées mettent en évidence un matériau de relativement faible qualité (multiples défaut de structures, carbone amorphe de surface, particules de catalyseur, traces d'oxygène, tenue thermique discutable) et fortement hétérogène (d'un lot à l'autre ou par rapport à des lots antérieurs).

Les nanotubes de carbone sont une poudre aisément fluidisable, qui peut être rangée dans le groupe A de la classification de Geldart. La fluidisation est caractéristique des agglomérats de nanoparticules (APF). Le lit s'expande donc de façon homogène, sans bulle. La vitesse minimale de fluidisation U_{mf} a ainsi pu être déterminée à $1,3 \text{ cm.s}^{-1}$.

L'oxydation des nanotubes de carbone a été étudiée à température et pression ambiantes en lit fluidisé selon trois mélanges gazeux à base d'ozone et d'oxygène. Deux rapports de fluidisation U/U_{mf} ont été testés et se révèlent n'avoir aucune influence sur le procédé d'oxydation. Le traitement a été maintenu pendant 20 h. Cela a permis de mettre en évidence un mécanisme d'oxydation en deux étapes. Ce mécanisme est à l'origine d'une grande quantité de fonctions chimiques variées greffées à la surface

des nanotubes. Des hydroxyles, phénols et éthers dans un premier temps, puis des lactones, des quinones, des acides et anhydrides carboxyliques et autres carbonyles (cétones, aldéhydes et esters) ont été détectés par XPS et infrarouge et quantifiés par analyses thermogravimétriques.

L'ajout de vapeur d'eau à la phase gaz exalte fortement l'oxydation. En plus des analyses spectroscopiques, cela a été mis en évidence par microscopie électronique à transmission. Des trous ont été observés sur les coudes mais aussi les sections droites des parois des tubes. Leur nombre et leur profondeur est fonction de la composition de la phase gazeuse et du temps de traitement. Par une dispersion des MWCNTs en milieu aqueux, nous avons vu qu'un temps de traitement trop long conduisait à la formation de nano-débris carbonés favorisant l'agglomération des nanotubes de carbone.

L'ensemble des résultats obtenus montre que le traitement est uniforme sur l'ensemble de la poudre et du bord au cœur des pelotes. Selon nos résultats, l'oxydation par l'ozone de MWCNTs en lit fluidisé semble être optimale en présence de vapeur d'eau et pour un temps de 6 h. Nous avons montré que ce procédé est bien reproductible et permet de traiter de grandes quantités de nanotubes de carbone par voie sèche, en une seule étape.

Cette technologie est plus écologique et moins coûteuse que la voie liquide, qui nécessite plusieurs étapes de nettoyage/séchage des MWCNTs et un retraitement des effluents acides.

Enfin, l'incorporation de nanotubes de carbone dans du PEEK améliore ses propriétés thermiques, grâce notamment à l'excellente dispersion des nano-charges au sein de la matrice. En revanche, les propriétés mécaniques restent quasi-identiques à celles du polymère pur. L'oxydation des MWCNTs n'a qu'une influence restreinte sur les propriétés du matériau composite.

CHAPITRE 4 : Dépôts de fer sur nanotubes de carbone

Ce chapitre concerne les dépôts de fer sur nanotubes de carbone multi-parois par le procédé de FB-MOCVD à pression atmosphérique via la sublimation de ferrocène $\text{Fe}(\text{Cp})_2$. Plusieurs atmosphères ont été testées : inerte (sous azote), oxydante (ajout d'air ou de vapeur d'eau) et réductrice (ajout d'hydrogène). L'influence du prétraitement oxydant des nanotubes de carbone détaillé au chapitre précédent a été étudiée.

Enfin, les propriétés du matériau composite final Fe-MWCNTs/PEEK, étudié par le LGP de l'ENIT en partenariat avec la Plateforme Canoe, ont été étudiées et comparées à celles de la littérature.

SOMMAIRE DU CHAPITRE 4

1.	CONDITIONS OPERATOIRES ETUDIEES	132
2.	RESULTATS EXPERIMENTAUX : SUIVI TEMPOREL DU DEPOT	135
2.1.	MASSE DE FER DEPOSEE	135
2.2.	EVOLUTION DE LA TEMPERATURE DU LIT	138
2.3.	EVOLUTION DE LA PERTE DE CHARGE DU LIT	140
2.4.	ETUDE DE REPRODUCTIBILITE	142
3.	CARACTERISTIQUES DU MATERIAU Fe-MWCNTs	143
3.1.	NATURE DU DEPOT PAR DIFFRACTION DES RAYONS X	143
3.2.	OBSERVATIONS PAR MICROSCOPIQUE ELECTRONIQUE A BALAYAGE	144
3.3.	OBSERVATIONS PAR MICROSCOPIQUE ELECTRONIQUE A TRANSMISSION	149
3.4.	COMPARAISON DE NOS RESULTATS AVEC LE DEPOT CVD D'AUTRES METAUX SUR MWCNTs	151
4.	CARACTERISTIQUES DE LA POUDRE Fe₃C-MWCNTs	152
4.1.	COMPORTEMENT HYDRODYNAMIQUE A TEMPERATURE AMBIANTE	152
4.2.	EVOLUTION DE LA MASSE VOLUMIQUE DES PELOTES	154
5.	INFLUENCE DE LA CHARGE Fe₃C-MWCNTs SUR LES PROPRIETES DU MATERIAU COMPOSITE	155
5.1.	DISPERSION DES NANOTUBES DANS LA MATRICE	155
5.2.	PROPRIETES THERMIQUES DU COMPOSITE	156
6.	CONCLUSION	158

1. CONDITIONS OPERATOIRES ETUDIEES

Les conditions opératoires testées sont regroupées dans le **Tableau 4.1**.

Le lit de nanotubes de carbone est pesé avant son introduction dans le réacteur. La masse initiale du lit est de 100 g. Néanmoins, certaines expériences de dépôt ont été réalisées suite à un prétraitement oxydant des nanotubes. Pour ces expériences la masse est donc plus faible, dû à l'effet combiné de la fluidisation et de l'oxydation.

La hauteur initiale du lit H_0 est de 17,3 cm en moyenne lorsque des nanotubes de carbone bruts sont utilisés. Cela correspond à un rapport H_0/D_i de 2,1. D'après Rodriguez *et coll.*, les rapports H_0/D_i généralement utilisés en FB-CVD sont compris entre 4 et 5 [204]. Cela autorise d'excellents transferts thermiques entre la poudre et les parois du réacteur. Cependant, il a été montré qu'un rapport H_0/D_i proche de 2 était suffisant pour obtenir d'un lit de 100 g de MWCNTs une parfaite fluidisation et une excellente isothermicité [4].

L'état de l'art réalisé au Chapitre 1 sur les dépôts de fer par MOCVD montre que le substrat a une forte influence sur le dépôt final [50]. La synthèse bibliographique sur le dépôt de métaux sur nanotubes de carbone a aussi montré qu'il était préférable de rendre ces derniers plus réactifs afin d'augmenter la masse du dépôt [122], [127], [130], [132]. L'étude de l'influence d'un prétraitement oxydant des nanotubes de carbone s'est donc rapidement imposée.

L'étude de différents mélanges gazeux à base d' O_3 en vue d'oxyder la surface des MWCNTs a été initiée et développée en parallèle des dépôts de métaux. Les conditions opératoires des traitements oxydants présentés ici ont donc été optimisées au fur et à mesure de l'obtention des résultats du Chapitre 3. Tous ont été réalisés dans le même réacteur FB-CVD que pour le dépôt de métaux. Le dépôt a eu lieu dans la continuité.

Pour l'expérience Fe3, le prétraitement a consisté à soumettre le lit de MWCNTs à un mélange gazeux à base d'air et d'ozone pendant 20 h. La composition volumique de la phase gaz est de 79,0 % d'azote, 20,6 % d'oxygène et 0,4 % d'ozone. Le débit total dans le réacteur est de 10 slm, soit un rapport U/U_{mf} de 2,3. Le lit est donc en régime turbulent. Le prétraitement est noté O3A-20h.

Pour l'expérience Fe6, le prétraitement des nanotubes de carbone s'inspire des premières conclusions du Chapitre 3. Il s'agit donc d'un mélange de vapeur d'eau (2,5 %vol.), d'oxygène (97,3 %vol.) et d'ozone (0,2 %vol.) qui a été mis en œuvre (conditions de l'expérience O3W) durant 6 h. Le débit total est de 40 slm, soit un rapport U/U_{mf} de 9,3. Le lit est en régime turbulent. Le prétraitement est noté O3W-6h.

Pour l'expérience Fe7, un mélange oxydant d'oxygène (99,8 %vol.) et d'ozone (0,2 %vol.) (conditions de l'expérience O3-2) a été mis en œuvre durant 6 h. Le débit total est de 39 slm soit un rapport U/U_{mf} de 9,0. Là également, le lit est en régime turbulent. Le prétraitement est noté O3-2-6h.

En conséquence de ces prétraitements oxydants des nanotubes de carbone, la masse et la hauteur du lit de poudre avant le dépôt sont respectivement inférieures à 100 g et 17,3 cm. Notons que cette perte de masse abaisse la valeur du rapport H_0/D_i à 2,0. D'après les travaux de Rodriguez *et coll.*, cette valeur reste satisfaisante pour obtenir un lit fluidisé isotherme [204].

Tableau 4.1 : Conditions opératoires des expériences de dépôt sur MWCNTs à partir de ferrocène

Expérience	Fe2	Fe3	Fe4	Fe5	Fe6	Fe7
Prétraitement oxydant	Non	Oui	Non	Non	Oui	Oui
Masse initiale du lit (g)	100	95,7	100	100	87,3	97,8
Hauteur initiale du lit H_0 (cm)	17,4	16,3	17,4	17,3	17,0	17,0
Rapport H_0/D_i	2,1	1,9	2,1	2,1	2,0	2,0
Masse de $Fe(Cp)_2$ dans le sublimateur (g)	85,0	85,1	85,0	85,0	85,0	85,0
Température de bullage T_B pour la création de vapeur d'eau (°C)	-	-	-	50	50	-
Gaz réactif – gaz vecteur	N ₂	N ₂	Air-N ₂	H ₂ O-N ₂	H ₂ O-N ₂	H ₂ -N ₂
Débits (slm)	$Q_{N_2} = 4,07$ $Q_S = 1,00$	$Q_{N_2} = 4,07$ $Q_S = 1,00$	$Q_{N_2} = 3,87$ $Q_S = 1,00$ $Q_{Air} = 2,09$	$Q_{N_2} = 3,07$ $Q_S = 1,00$ $Q_{H_2O} = 1,00$	$Q_{N_2} = 3,07$ $Q_S = 1,00$ $Q_{H_2O} = 1,00$	$Q_{N_2} = 0,96$ $Q_S = 1,00$ $Q_{H_2} = 4,00$
Composition volumique de la phase gaz (%)	N ₂ = 98,82 Fe(Cp) ₂ = 1,18	N ₂ = 98,82 Fe(Cp) ₂ = 1,18	N ₂ = 68,82 Fe(Cp) ₂ = 1,18 Air = 30,00	N ₂ = 96,43 Fe(Cp) ₂ = 1,18 H ₂ O = 2,39	N ₂ = 96,43 Fe(Cp) ₂ = 1,18 H ₂ O = 2,39	N ₂ = 31,71 Fe(Cp) ₂ = 1,18 H ₂ = 67,11
Température de dépôt T_D visée (°C)	650	650	400	650	650	550

Conditions opératoires communes à toutes les expériences :

- Température de sublimation du ferrocène $T_S = 155^\circ C$
- Fraction molaire du ferrocène en sortie du sublimateur $y_{Fe} = 6 \%$
- Temps du dépôt $t_D = 3$ h
- Rapport $U/U_{mf} = 3,8$

Le rapport U/U_{mf} a été fixé à 3,8, ce qui correspond à une vitesse de gaz de 5 cm.s^{-1} à température ambiante. Pour ce rapport, le lit est en régime de lit bouillonnant ; l'intense brassage de la poudre provoqué par les bulles de gaz favorise d'excellents échanges de chaleur et de matière. Cette vitesse superficielle correspond à un débit total de gaz de 16,2 slm à température ambiante.

Le débit d'azote entrant dans le sublimateur (noté Q_S) est fixé à 1 slm pour toutes les expériences. Cela permet de garder une fraction molaire de précurseur en sortie du sublimateur (et donc entrant dans le réacteur) constante. Pour l'estimer, nous avons utilisé la loi de tension de vapeur du ferrocène proposée par Emel'yanenko *et coll.* :

$$\ln(P_{Ferro}) = 32,908 - \frac{9807}{T_S} - 3,56 \times \ln\left(\frac{T_S}{298,15}\right) \quad \text{Eq.4.1 [205]}$$

Avec P_{Ferro} la tension de vapeur de $\text{Fe}(\text{Cp})_2$ (en Pa), R la constante universelle des gaz parfaits (en $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) et T_S la température de sublimation (en K). Ainsi, la fraction molaire du ferrocène y_{Ferro} en sortie du sublimateur s'exprime ainsi :

$$y_{Ferro} = \frac{P_{Ferro}}{P_0 + \Delta P_{th.}} \quad \text{Eq.4.2}$$

Avec P_0 la pression atmosphérique (en Pa) et $\Delta P_{th.}$ la perte de charge théorique du lit (en Pa) telle que définie au Chapitre 1 par l'équation **Eq.1.2**.

L'objectif premier était d'atteindre un pourcentage massique de fer déposé de 10 %. L'expérience correspondante était Fe1. La température de sublimation T_S du ferrocène a été fixée dans un premier temps à 135°C d'après les études réalisées par Philippe [50]. La pression de vapeur du ferrocène est alors de 2350 Pa, son débit Q_{Ferro} est égal à 23,2 sccm et la fraction molaire y_{Ferro} vaut ainsi 2,3 %. Mais cette valeur n'a pas permis d'obtenir une masse déposée suffisamment importante pour être détectée par MEB-FEG-EDX. Cela a mis en évidence qu'un pourcentage massique cible plus élevé était nécessaire pour pouvoir caractériser pleinement le dépôt. Compte-tenu de ce résultat, l'expérience Fe1 ne sera pas détaillée dans la suite de ce chapitre.

Nous avons donc choisi de viser une teneur en fer égale à 20 %mass.. Pour cela la température de sublimation T_S a été augmentée à 155°C . La pression de vapeur du précurseur vaut ainsi 6090 Pa, le débit Q_{Ferro} du ferrocène est de 60 sccm et sa fraction molaire en sortie du sublimateur est donc de 6 % pour les essais Fe2 à Fe7.

Un temps de dépôt t_D de 3 h a été fixé pour l'ensemble des expériences. La fraction molaire d'entrée du ferrocène étant constante, la masse théorique de précurseur sublimé est de 83,6 g, que nous avons élevée à 85 g par précaution. Cela équivaut à une masse maximale théorique de fer déposable de 25,5 g pour chaque expérience.

Le dépôt de fer pur avec un mélange de vapeur d'eau et d'azote par MOCVD via la sublimation de $\text{Fe}(\text{Cp})_2$ est possible à pression atmosphérique si l'on se base sur les travaux de Senocq *et coll.* [137]. Selon l'équation de réaction **R.1.6**, l'emploi d' H_2O mène à la création d'une atmosphère réductrice par la formation d'hydrogène, condition favorable au dépôt de fer natif. Les auteurs soulignent notamment qu'un rapport molaire $\text{H}_2\text{O}/\text{Fe}(\text{Cp})_2$ compris entre 4 et 6 permet l'obtention de Fe cristallin. Nous avons opté pour un rapport $\text{H}_2\text{O}/\text{Fe}(\text{Cp})_2$ de 5,3. L'eau utilisée est de l'eau distillée placée dans un bulleur chauffé par un bain thermostaté, comme détaillé au Chapitre 2. Pour une masse de ferrocène de 85 g, la masse d'eau théorique à évaporer – calculée à partir des équations **Eq 3.2** et **3.3** – est de 17,6 g

pour une température de bullage de 50°C [137]. Cela correspond à une fraction molaire en eau de 12,1 %. Par précaution, nous avons augmenté la masse d'eau à 28 g.

Comme nous l'avons vu au Chapitre 1, la nature du dépôt de fer par MOCVD dépend fortement de l'atmosphère utilisée. Sous azote, la cémentite Fe₃C est préférentiellement formée [137] et peut mener à une possible croissance de nanotubes de carbone si des réactions en phase homogène ont lieu [47], [48]. En présence d'air, la formation d'oxydes de fer est privilégiée [141]. Sous hydrogène ou en présence de vapeur d'eau, il semble que le dépôt prenne la forme de fer natif [137], [140]. Le dépôt CVD de fer en lit fluidisé sur nanotubes de carbone n'ayant, à notre connaissance, jamais été étudié, toutes ces atmosphères ont été testées à pression atmosphérique sur deux substrats différents, MWCNTs bruts et MWCNTs oxydés.

La température du dépôt dépend de la nature du gaz réactif. A la vue de la bibliographie, nous avons choisi une température de dépôt de 650°C pour les expériences réalisées sous atmosphères inerte (Fe1, Fe2 et Fe3) et oxydante (Fe5 et Fe6). L'expérience Fe4, réalisée sous air, a vu sa température abaissée à 400°C [4], pour préserver l'intégrité du lit de nanotubes de carbone. Ceux-ci sont en effet extrêmement sensibles à des températures supérieures à 450°C sous flux d'air [4]. Enfin, en présence d'hydrogène (enceinte réductrice), le précurseur se décompose à des températures plus basses que sous un gaz inerte [144]. En conséquence, la température de dépôt a été diminuée à 550°C [149].

L'**Annexe F.1** rassemble les températures de dépôt visées et les températures de consigne correspondantes des deux unités chauffantes. L'écart de température entre les deux consignes, compris entre 117 et 153°C, a été nécessaire pour l'obtention d'un lit isotherme [204].

2. RESULTATS EXPERIMENTAUX : SUIVI TEMPOREL DU DEPOT

2.1. MASSE DE FER DEPOSEE

Plusieurs bilans matières ont été réalisés pour déterminer la masse de fer déposée. Deux d'entre eux ont été présentés au Chapitre 3 : le bilan via la pesée du lit avant et après le dépôt, et le bilan obtenu via la différence de perte de charge avant et après le dépôt, en se basant sur l'équation **Eq.1.2**. Un troisième bilan matière tient compte de la masse de précurseur qui s'est sublimée durant l'expérience. En pesant le ferrocène avant et après le dépôt, il est en effet possible de remonter à la masse maximale de fer qui peut se déposer sur les nanotubes de carbone dans l'hypothèse d'un taux de conversion du ferrocène de 100 %. Le **Tableau 4.2** présente ces trois bilans matières ainsi que les données suivantes :

- Les vitesses de dépôt et de sublimation, calculées par l'intermédiaire des bilans matières réalisés respectivement sur le lit et sur le précurseur.
- Les masses de fer issues des analyses thermogravimétriques (ATG) et ICP-MS.
- Le pourcentage massique de fer dans le dépôt, obtenu en divisant la masse de fer de l'ICP-MS par la masse du dépôt via la pesée du lit.
- Les taux de conversion du fer contenu dans le ferrocène en fer pur déposé (masse de l'ICP-MS divisée par la masse maximale de fer déposable via la pesée du précurseur) et du ferrocène en dépôt (masse du dépôt via la pesée du lit divisée par la masse de ferrocène sublimée).
- La masse éluviée.

Tableau 4.2 : Bilans matières, vitesses de sublimation et de dépôt, taux de conversion du ferrocène et masse de Fe mesurées par ATG et ICP-MS

Expérience	Fe2	Fe3	Fe4	Fe5	Fe6	Fe7
Gaz réactif – gaz vecteur	N ₂	N ₂	Air-N ₂	H ₂ O-N ₂	H ₂ O-N ₂	H ₂ -N ₂
Prétraitement oxydant	Non	Oui	Non	Non	Oui	Oui
Masse du dépôt via la pesée du lit (g)	+ 57,0	+ 52,5	- 71,8	+ 37,5	+ 35,7	+ 40,0
Masse du dépôt via la perte de charge (g)	+ 56,8	+ 54,0	- 69,5	+ 22,6	+ 29,8	+ 35,8
Masse de ferrocène initiale (g)	85,0	85,1	85,0	85,0	85,0	85,0
Masse de ferrocène finale (g)	19,5	11,8	15,9	22,1	19,9	20,5
Masse de ferrocène sublimée (g)	65,5	73,3	69,1	62,9	65,1	64,5
Masse maximale de Fe déposable via la pesée du ferrocène (g)	19,7	22,0	20,7	18,9	19,5	19,4
Vitesse de dépôt issue de la pesée du lit (g.min ⁻¹)	0,317	0,292	-	0,208	0,198	0,210
Vitesse de sublimation issue de la masse de ferrocène sublimée (g.min ⁻¹)	0,364	0,407	0,384	0,349	0,362	0,358
Masse de Fe estimée par ATG (g)	6,85	8,41	19,24	2,69	7,81	8,01
Masse de Fe obtenue par ICP-MS (g)	10,46 ± 0,43	16,29 ± 1,43	26,82 ± 5,17	11,01 ± 1,37	10,07 ± 1,00	12,33 ± 2,31
Pourcentage massique de Fe dans le dépôt (%mass.)	18,3	31,0	-	29,3	28,2	32,6
Taux de conversion du fer contenu dans le ferrocène en Fe (%)	53,1	74,0	-	58,2	51,6	63,6
Taux de conversion du ferrocène en dépôt (%)	87,0	71,6	-	59,6	54,8	62,0
Masse élutrée (g)	3,1	1,6	6,7	3,1	0,8	0,4

La masse du dépôt mesurée par pesée est du même ordre de grandeur que celle déduite de la variation de ΔP entre le début et la fin du dépôt, sauf pour les expériences Fe5 et Fe6, réalisés en présence de vapeur d'eau. Ceci démontre que le lit est resté bien fluidisé pour tous les essais. Nous reviendrons sur les cas de Fe5 et Fe6 lors de l'analyse des profils de températures.

Pour les essais Fe3 et Fe4, la masse sublimée est plus élevée que pour les autres essais. Nous l'expliquons par un meilleur calorifugeage des lignes de sublimation. Cette opération est en effet réalisée manuellement pour chaque expérience. La zone sensible où les pertes thermiques sont les plus élevées est la sortie du sublimateur. Il se peut que dans le cas de Fe3 et Fe4, cette zone ait été particulièrement bien calorifugée, limitant ainsi les pertes de chaleur et favorisant donc la sublimation du précurseur. La vitesse de sublimation du ferrocène est en moyenne de $0,371 \pm 0,021 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$. Le faible écart-type démontre la bonne reproductibilité du système de sublimation.

Les vitesses de dépôt les plus élevées sont obtenues sous N_2 . Elles diminuent de plus de 30 % en présence de vapeur de d'eau ou d' H_2 . Il semble que l'ajout d'un gaz réactif diminue la vitesse de dépôt. Cela pourrait être dû à une réaction en phase homogène entre le réactif et le précurseur, défavorisant le dépôt en phase hétérogène. Nous verrons plus loin que la situation est plus complexe.

La masse maximale de fer déposable, déterminée par la pesée du précurseur avant et après expérience, est de $20 \pm 1,1 \text{ g}$ et correspond à 16,7 %mass. de fer déposé à la surface des nanotubes de carbone. Des analyses thermogravimétriques (ATG) et ICP-MS ont été réalisées pour déterminer la masse de fer réelle. Les valeurs sont rassemblées dans le **Tableau 4.2**. Les courbes ATG correspondantes sont données en **Annexe G.1**.

Les analyses ATG donnent des valeurs bien plus faibles que l'ICP-MS. L'écart vient du fait que les deux techniques n'analysent que quelques milligrammes d'un échantillon hétérogène, comme nous l'avons mis en évidence au Chapitre 3. Il suffit que la masse étudiée soit plus pauvre ou plus concentrée en fer pour engendrer une différence notable. Cela explique aussi les marges d'erreur des résultats ICP-MS, qui peuvent aller jusqu'à 20 %. De plus et surtout, l'ATG est une technique indirecte pour la mesure de la quantité de fer. Elle repose en effet sur l'hypothèse que tout le fer s'est déposé à l'état zéro et qu'il s'oxyde pour donner l'oxyde de fer Fe_2O_3 . Cette hypothèse n'a pas été validée par nos résultats, comme nous l'expliquerons plus loin.

Le taux de conversion du ferrocène en dépôt vaut entre 54 et 87 %, signifiant que la décomposition du précurseur n'est pas totale et qu'une partie du de $\text{Fe}(\text{Cp})_2$ est évacuée vers la sortie du réacteur sans avoir réagi sur les poudres. Le taux de conversion le plus élevé est celui de l'expérience Fe2, sous azote. Les plus faibles sont ceux obtenus en présence d'hydrogène ou de vapeur d'eau. La présence d' H_2 en phase gaz limite voir inhibe la décomposition du ferrocène sur certains substrats comme observé par Dormans [140]. Il se peut donc que dans notre cas, la décomposition de $\text{Fe}(\text{Cp})_2$ soit limitée par l'importante quantité d'hydrogène présent en phase gaz (67,1 %vol.). En présence de vapeur d'eau en revanche, pour ces conditions, les résultats sont inédits.

Le taux de conversion du ferrocène en fer pur déposé sur les poudres varie entre 51 et 74 %. Cela signifie qu'une partie du précurseur n'est pas converti en fer pur. Notre dépôt est constitué de fer et d'au moins un autre élément. Le prétraitement oxydant semble favoriser la sélectivité du dépôt visé vis-à-vis du fer si l'on compare les taux de conversion du ferrocène en fer pur pour les expériences Fe2 et Fe3. Cela est aussi confirmé par le pourcentage massique de fer dans le dépôt.

Si l'on compare les résultats des essais Fe2 et Fe3 sous N_2 , le taux de conversion du ferrocène en dépôt est plus faible pour Fe3. Ceci n'est pas dû au prétraitement oxydant, mais à la masse de ferrocène anormalement haute pour Fe3. Cette baisse du taux de conversion indique que le procédé est limité non pas par l'apport de matière, mais par la cinétique de dépôt, ce qui correspond au régime chimique que nous recherchons.

Les résultats sont différents pour Fe5 et Fe6 sous vapeur d'eau. Le prétraitement oxydant semble peu modifier le taux de conversion du ferrocène en dépôt et diminue un peu celui en fer pur. Les mécanismes de décomposition du ferrocène sont certainement très différents et semblent moins sensibles au prétraitement, au moins concernant les masses déposées. Il est aussi possible qu'une partie des fonctions oxygénées greffées à la surface des MWCNTs soit réduite par l'hydrogène libéré par la réaction **R.1.6** en présence de vapeur d'eau.

Sous H₂, (expérience Fe7), la précision des résultats explique que le taux de conversion du ferrocène en dépôt soit plus faible que celui en fer. La présence d'hydrogène diminue le taux de conversion du ferrocène en dépôt par rapport à Fe3 sous azote, mais conduit au plus fort pourcentage massique de fer pur déposé. L'hydrogène permet donc d'augmenter la sélectivité du dépôt de fer, comme trouvé par Dormans [140] et Hou *et coll.* [146] et comme nous le confirmerons par des analyses microscopiques.

La masse maximale théorique de fer déposable n'est atteinte que si le taux de conversion du ferrocène en fer est de 100 % et si le flux gazeux de sublimation est saturé en vapeur de Fe(Cp)₂. Pour vérifier si ces conditions sont réunies, nous avons d'abord déterminé la vitesse de sublimation du précurseur à partir de la masse de ferrocène sublimée. Comme nous l'avons vu plus haut, cette vitesse varie peu d'un dépôt à l'autre ($= 0,371 \pm 0,021 \text{ g.min}^{-1}$), prouvant la bonne reproductibilité du système de sublimation. A la température de sublimation choisie (155°C), la tension de vapeur théorique donnée par l'équation **Eq.4.1** est de 6090 Pa. A partir de la vitesse de sublimation de Fe(Cp)₂, il est possible de remonter à la pression partielle à l'intérieur du sublimateur. Celle-ci vaut 4844 Pa. Nous sommes donc hors équilibre thermodynamique et le flux gazeux de sublimation n'est pas saturé en vapeur de ferrocène.

Terminons ce paragraphe par une analyse de la masse éluviée. Elle est logiquement plus faible pour les expériences ayant subi un prétraitement oxydant. Fe4, réalisée sous air, affiche une valeur plus importante. La destruction du lit au cours du dépôt, que nous mettrons en évidence plus loin, aurait engendré des fragments de pelotes (fines) qui, sous l'effet du flux gazeux, se seraient retrouvés éluviés.

2.2. EVOLUTION DE LA TEMPERATURE DU LIT

Le **Tableau 4.3** donne la différence de températures entre les thermocouples T1 et T3 pour chaque expérience. La différence de température initiale est prise juste avant l'introduction des vapeurs de précurseur dans le réacteur et la différence de température finale est prise en fin de dépôt juste avant la fermeture des vannes de la ligne des vapeurs de ferrocène. A titre d'exemple, le profil thermique relevé pendant l'expérience Fe2 est fourni en **Figure 4.1**. L'ensemble des autres profils thermiques mesurés au cours des expériences est fourni en **Annexe D.2**.

Tableau 4.3 : Différence de températures initiale et finale entre les thermocouples T1 et T3 et hauteur finale H_f du lit

Expérience	Différence de température initiale (°C)	Différence de température finale (°C)	Hauteur finale du lit fixe H _f (cm)
Fe2	3,1	18,5	22,4
Fe3	1,4	11,9	19,3
Fe4	3,3	6,9	5,0
Fe5	3,3	23,2	18,9
Fe6	2,3	24,7	21,0
Fe7	5,0	15,8	19,0

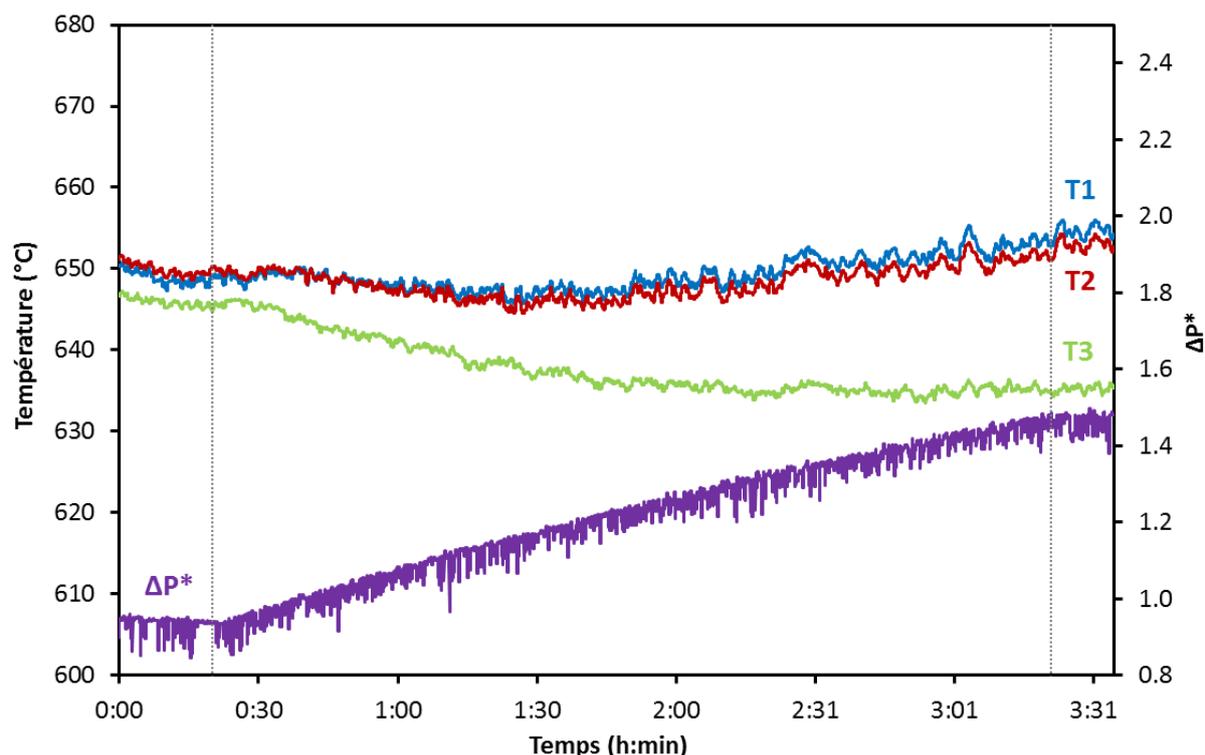


Figure 4.1 : Profils de températures et de ΔP^* pour l'expérience Fe2 ($T_D = 650^\circ\text{C}$ – Gaz = N_2 – support = MWCNTs bruts)

Pour l'ensemble des essais, avant dépôt, T3 est toujours en dessous de T1 (et aussi de T2) de $3,1 \pm 1,9^\circ\text{C}$. Cet écart est dû au fait que T3 est situé dans le franc bord, à 18 cm au-dessus du distributeur, et que la température de consigne du four haut est plus faible que celle du four bas. Par contre, T1 et T2 sont toujours confondus car ils sont présents dans le lit. Cela prouve que celui-ci est bien fluidisé avant dépôt. Après 3 h d'opération, l'écart entre les thermocouples T1 et T3 est plus grand, quelle que soit l'expérience considérée. Cette différence de température est maintenue 15 min après la fin de l'expérience. Il y a donc une dégradation de la qualité de la fluidisation du lit pour toutes les expériences. Signalons qu'aucune prise en masse du lit ne s'est produite durant les essais. Lors du déchargement du réacteur, l'ensemble de la poudre a été récolté et aucun caillou ni agglomérat n'a été observé.

Cette dégradation est due au dépôt à base de fer sur les nanotubes de carbone, qui induit une hausse de la masse volumique des pelotes et de la vitesse minimale de fluidisation U_{mf} , donc une baisse du rapport U/U_{mf} comme nous le mettrons en évidence plus loin.

Le comportement thermique du lit n'est pas le même en fonction de l'atmosphère. Pour l'expérience Fe2, la température T3 après 10 min diminue jusqu'à 635°C . Cette baisse de température vient du fait que le lit se tasse sous l'effet du dépôt. L'essai Fe3, analogue à Fe2 mais réalisé avec des nanotubes de carbone prétraités, a un comportement différent. T1 s'écarte de T2 et T3 dès 15 min de dépôt. La masse du dépôt de fer est plus élevée pour Fe3 que pour Fe2 d'après les résultats des analyses ICP-MS (**Tableau 4.2**). La hausse de la vitesse minimale de fluidisation et la baisse concomitante du rapport U/U_{mf} sont donc plus marquées pour Fe3, ce qui pourrait expliquer les différences observées avec l'essai Fe2.

Pour l'expérience Fe4, réalisée en présence d'air, la température augmente drastiquement au sein du lit dès le début du dépôt jusqu'à 600°C . Cette brutale augmentation est due, comme nous le verrons plus loin, à l'oxydation auto-entretenu des nanotubes de carbone à haute température, et ce malgré une

température du lit visée de 400°C, bien inférieure à leur température de début d'oxydation (535°C) mesurée au Chapitre 3. Nous avons vu que la gravure des nanotubes de carbone due à l'oxygène est un phénomène exothermique et qu'une montée en température de 40 à 60°C est enregistrée lorsque l'opération est réalisée à température ambiante. Il se peut donc que cette augmentation de température soit plus importante à 400°C et que la température de début d'oxydation des nanotubes soit atteinte. Notons que T3 est clairement en dessous de T1 et T2 et que ceux-ci se séparent au bout de 45 min de dépôt, probablement du fait de la forte baisse de la hauteur du lit qui descend jusqu'à 5 cm à 429°C, du fait de la gravure des MWCNTs.

Les profils thermiques des expériences Fe5 et Fe 6, avec vapeur d'eau, sont similaires. Pour Fe5, le lit a une température stable ($645 \pm 4^\circ\text{C}$) pendant les 20 premières minutes. Une chute de température d'environ 20°C est ensuite enregistrée. A partir de 43 min, T1 se sépare clairement de T2 et T3, probablement du fait de la baisse de la qualité de fluidisation à cause du dépôt, et la température réaugmente. T2 et T3 restent proches, vraisemblablement au-dessus du lit. Pour Fe6, cette baisse de qualité de fluidisation semble avoir lieu plus tôt (30 min) et les thermocouples T2 et T3 restent proches, comme pour Fe5. Cette légère différence entre les deux expériences peut être due au prétraitement oxydant du support MWCNTs. Cette perturbation de température après 45 min n'a été observée qu'en présence de vapeur d'eau. Nous l'associons au mélange ferrocène-eau et à ses mécanismes réactionnels complexes, qui semblent être endothermiques.

Enfin, pour l'expérience Fe7 sous hydrogène, nous imputons l'augmentation de la température du lit en début d'expérience (de 11°C) aux mécanismes réactionnels du couple $\text{Fe}(\text{Cp})_2\text{-H}_2$. Sans doute du fait du tassement du lit, T2 et T3 s'écartent de T1 en diminuant progressivement d'environ 10°C. T1 augmente au cours du dépôt d'environ 5°C, vraisemblablement à cause de la baisse du rapport U/U_{mf} liée au dépôt.

Le **Tableau 4.3** donne aussi la hauteur finale du lit fixe H_f , qui vaut en moyenne $20,1 \pm 1,5$ cm (essai Fe4 non pris en compte). Comme expliqué au Chapitre 3, les valeurs d' H_f sont imprécises. Cette augmentation de la hauteur du lit est sans doute liée à l'aération de la poudre après fluidisation.

2.3. EVOLUTION DE LA PERTE DE CHARGE DU LIT

L'enregistrement de la perte de charge subie par le gaz à la traversée du lit permet de suivre l'évolution de la masse du dépôt en temps réel. Les profils de perte de charge adimensionnelle ΔP^* pour chaque expérience sont donnés avec les profils thermiques. Notons qu'avant le début de chaque dépôt, la ΔP^* n'est pas exactement égale à 1. Cela est dû à la fois à la marge d'erreur du capteur de pression différentielle (0,1 à 0,2 % de la valeur maximale mesurable) et à la perte de poudre entre l'ouverture des gaz de fluidisation à froid et le début de l'expérience, liée à l'éluutriation des fines.

Un exemple de profil de pression différentielle adimensionnelle est donné en **Figure 4.1**. Pour toutes les expériences (exceptée Fe4), la perte de charge augmente, synonyme d'une augmentation de la masse du lit et donc du dépôt à base de fer sur les MWCNTs. Il est à noter que la courbe de la ΔP^* présente deux pentes d'évolution linéaire pour toutes les expériences, ce qui sous-entendrait deux vitesses de dépôt différentes. Le dépôt de fer à partir de ferrocène semble donc se dérouler selon un mécanisme en deux étapes. Le changement de pente est plus ou moins marqué et n'a pas lieu au même instant selon l'atmosphère et la nature du substrat (nanotubes oxydés ou non). A notre connaissance, ce comportement n'a jamais été reporté dans la littérature pour ce dépôt. Les vitesses de dépôt déduites des pentes de ΔP^* (notée $v_{D,1}$ et $v_{D,2}$ respectivement) sont rassemblées dans le **Tableau 4.4**.

Tableau 4.4 : Vitesses de dépôt estimées des profils de ΔP^* pour les expériences de dépôt à partir de ferrocène

Expérience	Temps à partir duquel la ΔP^* change de pente (min)	Vitesse de dépôt $v_{D,1}$ (g.min ⁻¹)	Vitesse de dépôt $v_{D,2}$ (g.min ⁻¹)
Fe2	76	0,339	0,241
Fe3	32	0,475	0,361
Fe5	43	0,386	0,094
Fe6	44	0,429	0,143
Fe7	61	0,266	0,200

La vitesse de dépôt $v_{D,1}$ est supérieure à $v_{D,2}$ pour toutes les expériences, signifiant que le dépôt ralentit au bout d'un certain temps.

Ce phénomène de changement de pente se retrouve aussi lors de l'étude de reproductibilité de l'expérience Fe7, étude que nous présenterons au paragraphe suivant. Sur les 8 expériences réalisées selon les conditions de Fe7, le temps à partir duquel ΔP^* change de pente n'est pas le même d'un essai à l'autre (entre 43 et 67 min), et les vitesses de dépôt varient ($v_{D,1} = 0,361 \pm 0,100$ g.min⁻¹ – $v_{D,2} = 0,177 \pm 0,056$ g.min⁻¹). Ces variations n'empêchent pas, comme nous le verrons plus loin, d'obtenir des masses déposées identiques d'une expérience à l'autre.

Le fait que le dépôt à partir de ferrocène ait lieu en deux étapes peut être dû à l'hétérogénéité du support et au nombre de sites de nucléation disponibles à la surface des MWCNTs. Lors des premiers instants, le dépôt aurait lieu au niveau des sites les plus accessibles (coudes, extrémités, ou trous et fonctions oxygénées engendrés par le prétraitement oxydant). Une fois la majeure partie de ces sites de nucléation occupée, la vitesse de dépôt ralentit, la nucléation devenant moins facile. Les lots de nanotubes étant hétérogènes, le nombre de sites de nucléation disponibles varie d'un lot à l'autre. En conséquence, le temps où ΔP^* change de pente varie.

L'atmosphère utilisée joue également sur les mécanismes de dépôt. Sous vapeur d'eau (essais Fe5 et Fe6), l'instant où la ΔP^* change de pente est identique quelle que soit la nature du support. Ce changement s'accompagne par ailleurs d'une importante baisse de température. Les mécanismes réactionnels du ferrocène en phases homogène et hétérogène semblent complexes, particulièrement en présence d'eau, où le dépôt semble dépendre plus de la présence d'H₂O que du support.

L'unique exception de cette évolution en deux étapes de la ΔP^* est Fe4. La brusque augmentation de la température dans le réacteur sous air a conduit une intense gravure des nanotubes de carbone, phénomène exothermique qui se serait auto-entretenu pendant 2 h 15. Cela a conduit à la destruction de 70 % du lit et en conséquence la perte de charge ΔP^* a baissé de 0,92 à 0,25. Un résultat similaire a été obtenu par Coppey lors d'une tentative d'oxydation de nanotubes de carbone Graphistrength®C100 à l'air en lit fluidisé à une température de 475°C [4]. La perte massique enregistrée par l'auteur était de 40 %. La différence avec notre résultat viendrait à la fois du temps de traitement, qui n'est que de 60 min pour Coppey, et de l'hétérogénéité des lots de production Arkema, comme nous l'avons souligné dans le chapitre précédent. Au bout de 2 h, la ΔP^* se stabilise à 0,25 et n'évolue plus, ce qui pourrait indiquer que le phénomène de gravure s'est arrêté, peut-être grâce au dépôt d'oxyde de fer sous forme d'une coque comme obtenu par Philippe [50], protégeant la pelote présente à l'intérieur. La poudre a en effet une teinte orangée, caractéristique de l'oxyde de fer.

2.4. ETUDE DE REPRODUCTIBILITE

La masse de Fe-MWCNTs requise pour la fabrication du matériau composite à base de PEEK s'élevait à 1 kg. Nous avons donc du reproduire 8 fois la même expérience. Compte-tenu des résultats présentés jusqu'à maintenant et ceux des analyses microscopiques et DRX donnés plus loin, nous avons retenu les conditions de l'expérience Fe7. L'évolution de la masse gagnée suivant les trois bilans matières (par pesée du lit, via la $\Delta(\Delta P)$ et par pesée du ferrocène), ainsi que de la vitesse de sublimation du précurseur pour ces 8 essais est donnée en **Figure 4.2**.

Les masses gagnées pour les essais 1 et 4 sont plus faibles que pour les autres expériences. Elles sont liées à un colmatage des lignes de sublimation dû à un point froid (en témoigne la baisse de la vitesse de sublimation). L'arrêt complet de ces expériences a été nécessaire pour déboucher les lignes. Les nanotubes de carbone sont restés dans le réacteur tels quels, et les dépôts ont ensuite été poursuivis pour la durée manquante.

Excepté ces deux expériences, la masse gagnée par le lit à partir des trois bilans est similaire d'une expérience à l'autre et proche de l'expérience Fe7. Ces résultats montrent que le procédé FB-CVD donne des résultats tout à fait reproductibles et qu'il peut donc être adapté à la production à grande échelle de nanotubes de carbone revêtus de métal. Cependant, le maintien des lignes de sublimation à la température souhaitée reste problématique. Les rubans chauffants se détériorent rapidement et plusieurs jeux ont dû être utilisés pour réaliser ces expériences. Un raccourcissement des lignes ou l'emploi d'un système DLI (Direct Liquid Injection) permettrait peut-être de résoudre ce problème.

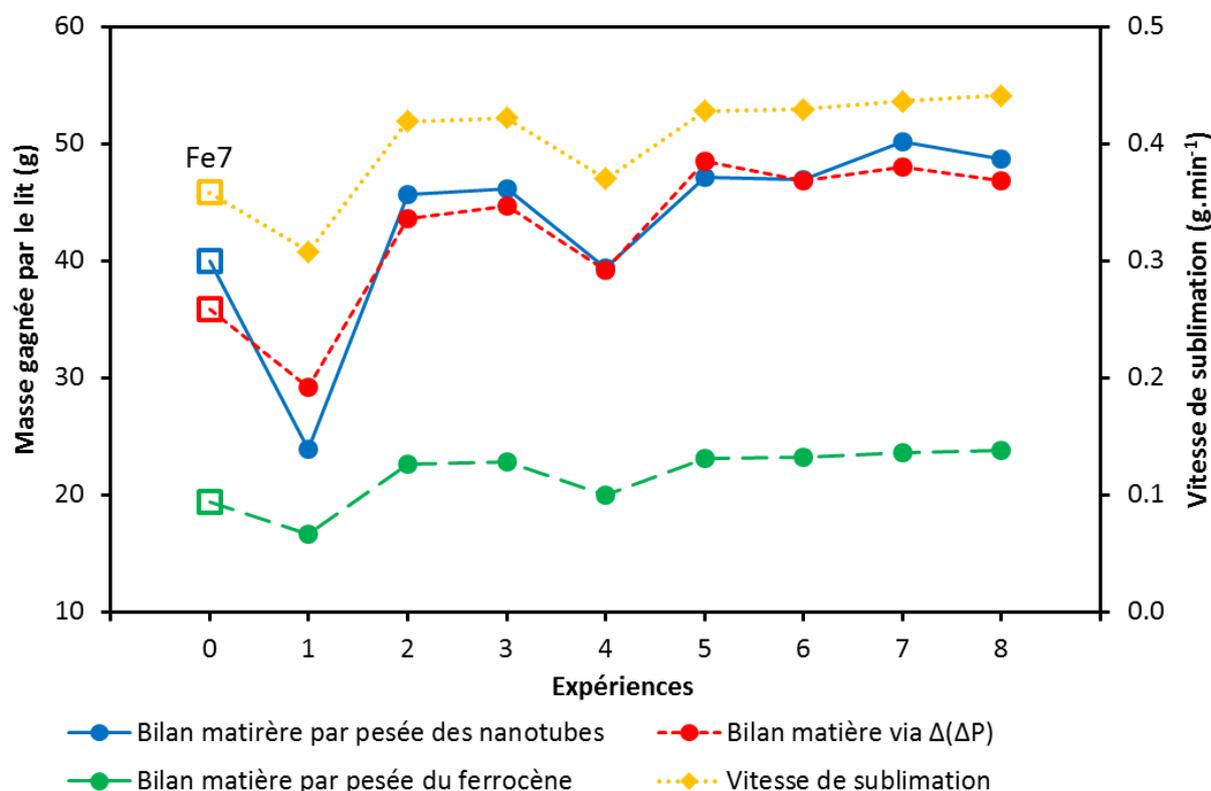


Figure 4.2 : Etude de reproductibilité - Evolution de la vitesse de sublimation et de la masse gagnée par le lit suivant les trois bilans matières pour le dépôt sur MWCNTs à partir de ferrocène

3. CARACTERISTIQUES DU MATERIAU Fe-MWCNTs

3.1. NATURE DU DEPOT PAR DIFFRACTION DES RAYONS X

Des analyses DRX ont été réalisées par C. Charvillat du CIRIMAT. L'ensemble des spectres est donné en **Figure 4.3**. La base de données ayant servi à l'attribution des pics est l'ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*).

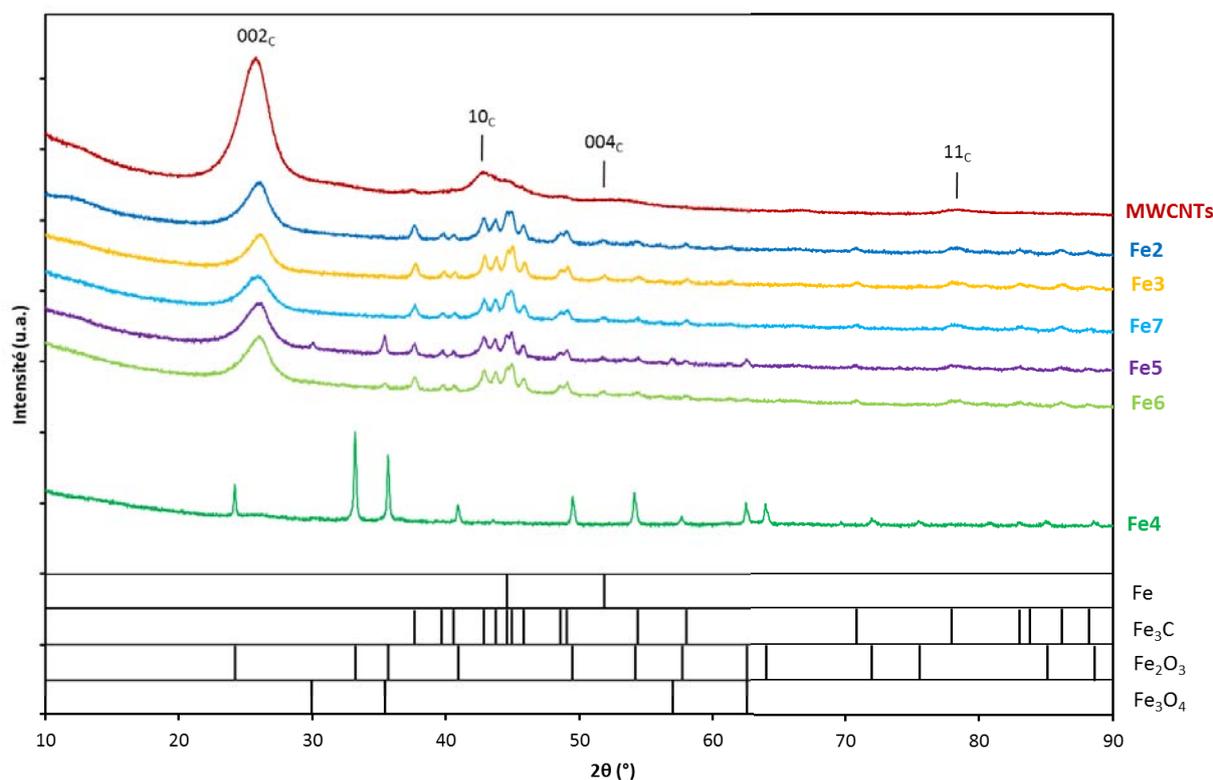


Figure 4.3 : Spectres DRX des expériences de dépôts à partir de ferrocène sur MWCNTs

Excepté pour l'expérience Fe4, où de l'oxyde de fer (Fe_2O_3) a été déposé, tous les spectres révèlent le dépôt de carbure de fer Fe_3C , aussi appelé cémentite. Le fer émet en effet deux signaux : à $2\theta = 44,5^\circ$ et à $2\theta = 51,5^\circ$. Ces signaux, fins et intenses, n'apparaissent pas sur nos spectres. Si du fer pur a été déposé, il s'est saturé en atomes de carbone. Le ferrocène est un précurseur organométallique qui a déjà été utilisé pour la production en une étape du catalyseur de Fe et de nanotubes de carbone multiparois par CVD, sans source de carbone additionnelle [47], [48]. Comme nous l'avons vu lors de notre état de l'art sur les dépôts de fer à partir de ce précurseur, les ligands Cp^+ et Cp_2^+ issus de sa décomposition viennent se dissocier à la surface de la nanoparticule de métal [140]. Le carbone va alors diffuser et saturer la nanoparticule de Fe. Il en résulte le carbure Fe_3C .

Philippe, lors de sa préparation de catalyseurs à partir de ferrocène par CVD sur substrats plans de verre [50], note en effet une forte pollution carbonée de ses dépôts réalisés à partir de mélanges gazeux contenant de l'azote, des vapeurs de ferrocène et optionnellement de l'hydrogène. Il est possible qu'il s'agisse de cémentite. Senocq *et coll.*, s'ils obtiennent des dépôts de fer natif sur des substrats plans de silicium et d'acier lors d'opérations CVD à pression atmosphérique [137], détectent par DRX la présence de cémentite Fe_3C au sein de films de fer obtenus pour des rapports molaires $\text{Fe}(\text{Cp})_2/\text{H}_2\text{O}$ de 6, soit à peine supérieurs au nôtre (= 5,3).

Les spectres des expériences Fe5 et, dans une moindre mesure, Fe6 font également apparaître les signaux de la magnétite Fe_3O_4 . Là encore, Senocq *et coll.* obtiennent, avec des ratios molaires $\text{Fe}(\text{Cp})_2/\text{H}_2\text{O}$ de 8, des dépôts mélanges de fer et de magnétite Fe_3O_4 [137]. Pourtant, pour des conditions opératoires proches de celles des essais Fe5 et Fe6, ces auteurs sont parvenus à déposer du fer natif.

La nature du substrat et sa réactivité d'une part, et le type de contacteur et donc l'intensité des réactions chimiques en phase homogène subies par le ferrocène d'autre part, peuvent expliquer l'obtention d'un dépôt de Fe_3C et, en présence de vapeur d'eau, de Fe_3O_4 à la place d'un dépôt de Fe pur. Le fait d'oxyder les MWCNTs (expérience Fe6) semble générer un dépôt moins riche en Fe_3O_4 , probablement du fait d'une augmentation du nombre de sites de nucléation et donc de l'exaltation de mécanismes de décomposition hétérogène du ferrocène.

3.2. OBSERVATIONS PAR MICROSCOPIQUE ELECTRONIQUE A BALAYAGE

L'ensemble des expériences a été analysé par microscopie électronique à balayage couplé à un canon à émission de champs et à un détecteur à énergie dispersive de rayons X (MEB-FEG-EDX). Plusieurs échelles de visualisation sont présentées, de la plus large vers la plus proche.

Les observations et cartographies EDX de l'élément Fe réalisées à un agrandissement x25 sont présentées en **Figures 4.4** et **4.5**. Sur chaque échantillon, 5 pelotes ont été choisies au hasard et ouvertes en deux à l'aide d'un scalpel et sont signalées par des cercles. Chaque photo et cartographie correspondante présentée ici est représentative des 5 clichés pris par échantillon.

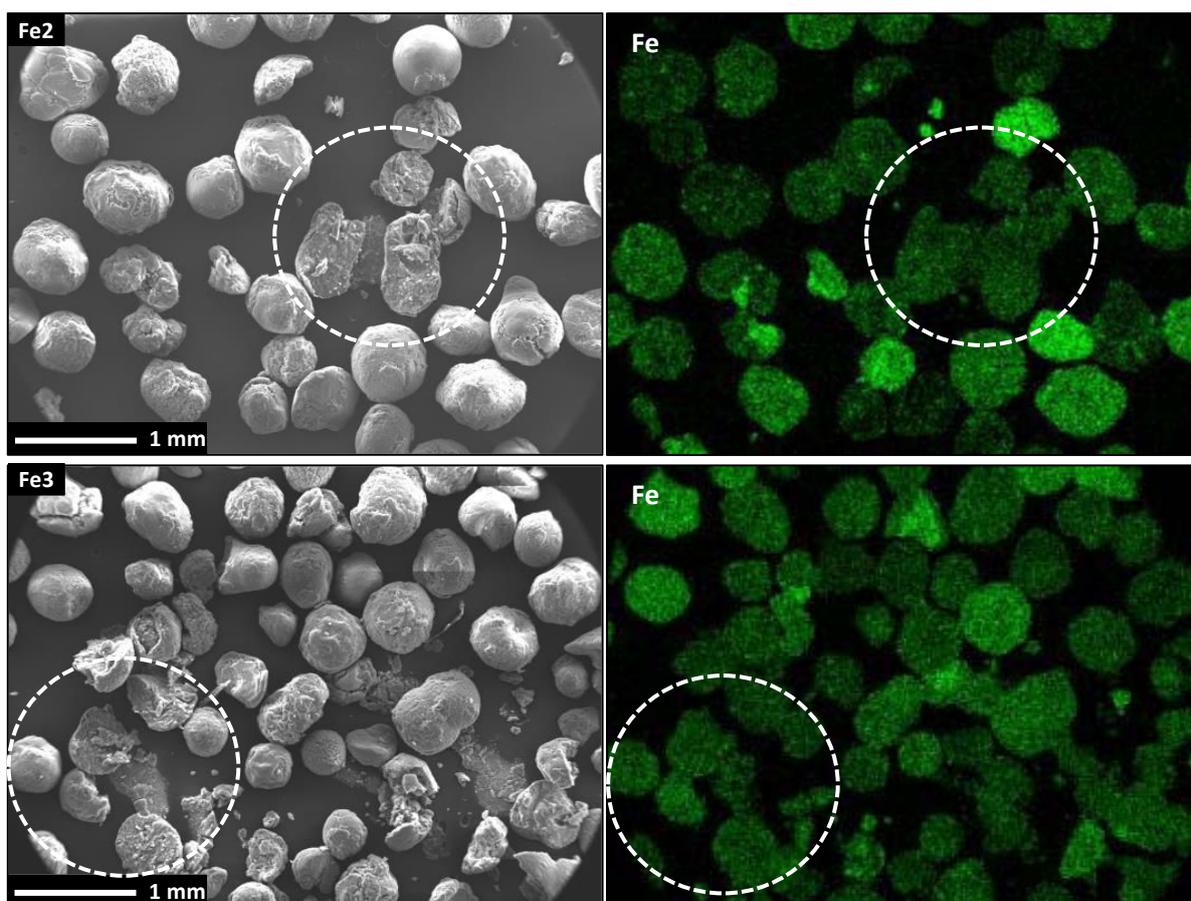


Figure 4.4 : Micrographies MEB-FEG des expériences de dépôt Fe2 et Fe3 et cartographies EDX de l'élément Fe correspondantes

Les cartographies EDX montrent un signal du fer sur l'ensemble de la poudre de l'échantillon. Les pelotes ouvertes révèlent que le fer est présent du bord jusqu'au cœur. Ces observations confirment que, pour les conditions opératoires testées et quelle que soit l'atmosphère, les espèces réactives ont diffusé dans l'ensemble de la porosité des pelotes et que le procédé fonctionne en régime chimique.

Pour l'expérience Fe5, il semble que le dépôt en surface de la poudre présente moins d'uniformité. En effet, deux pelotes à la surface lisse et signalées par des flèches sur la micrographie MEB-FEG de Fe5 montrent un signal Fe différent. Le régime chimique est néanmoins confirmé. Ceci peut être dû à l'hétérogénéité de la poudre de MWCNTs d'origine industrielle et au mécanisme réactionnel du couple ferrocène-eau.

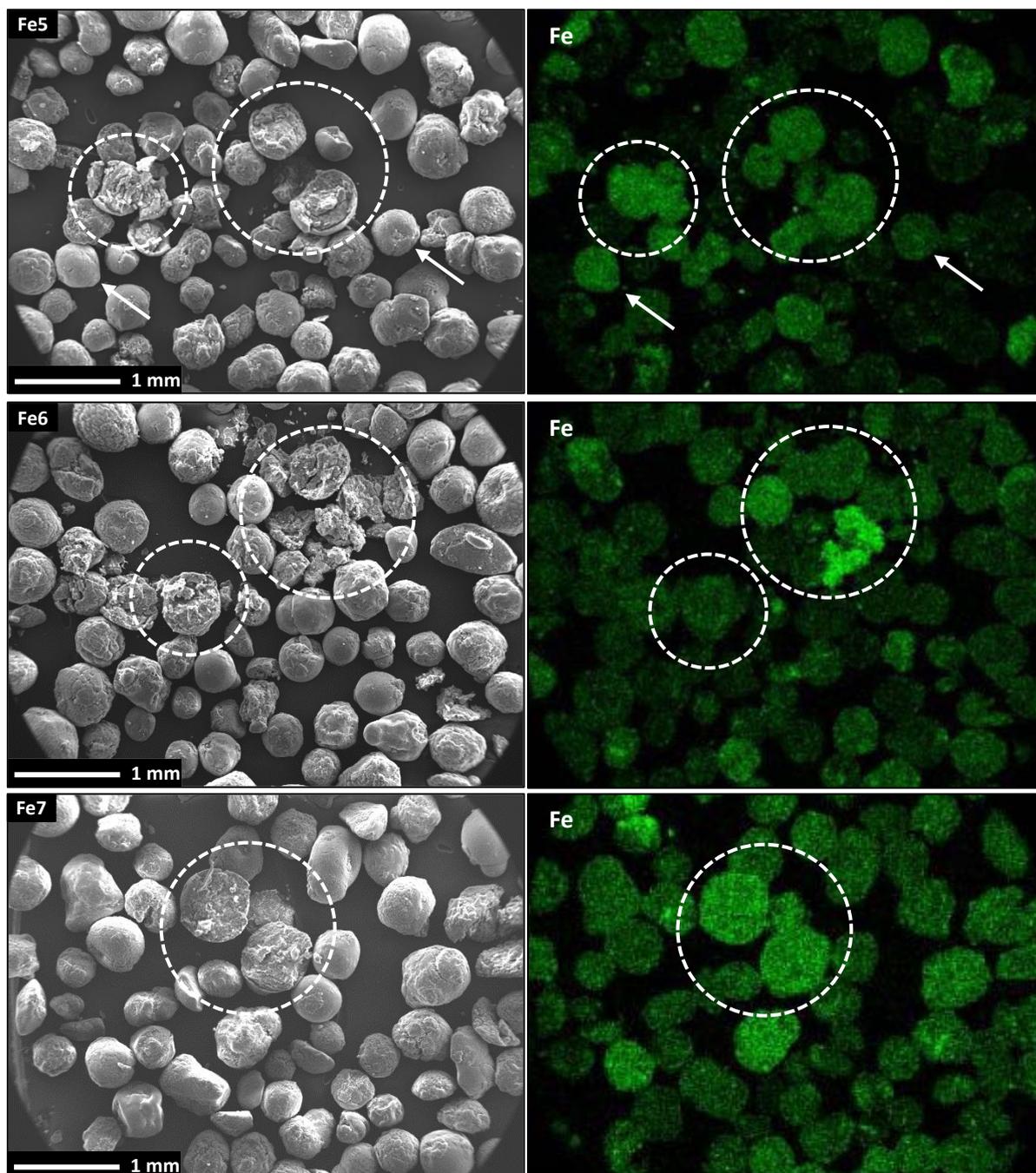


Figure 4.5 : Micrographies MEB-FEG des expériences de dépôt Fe5, Fe6 et Fe7 et cartographies EDX de l'élément Fe correspondantes

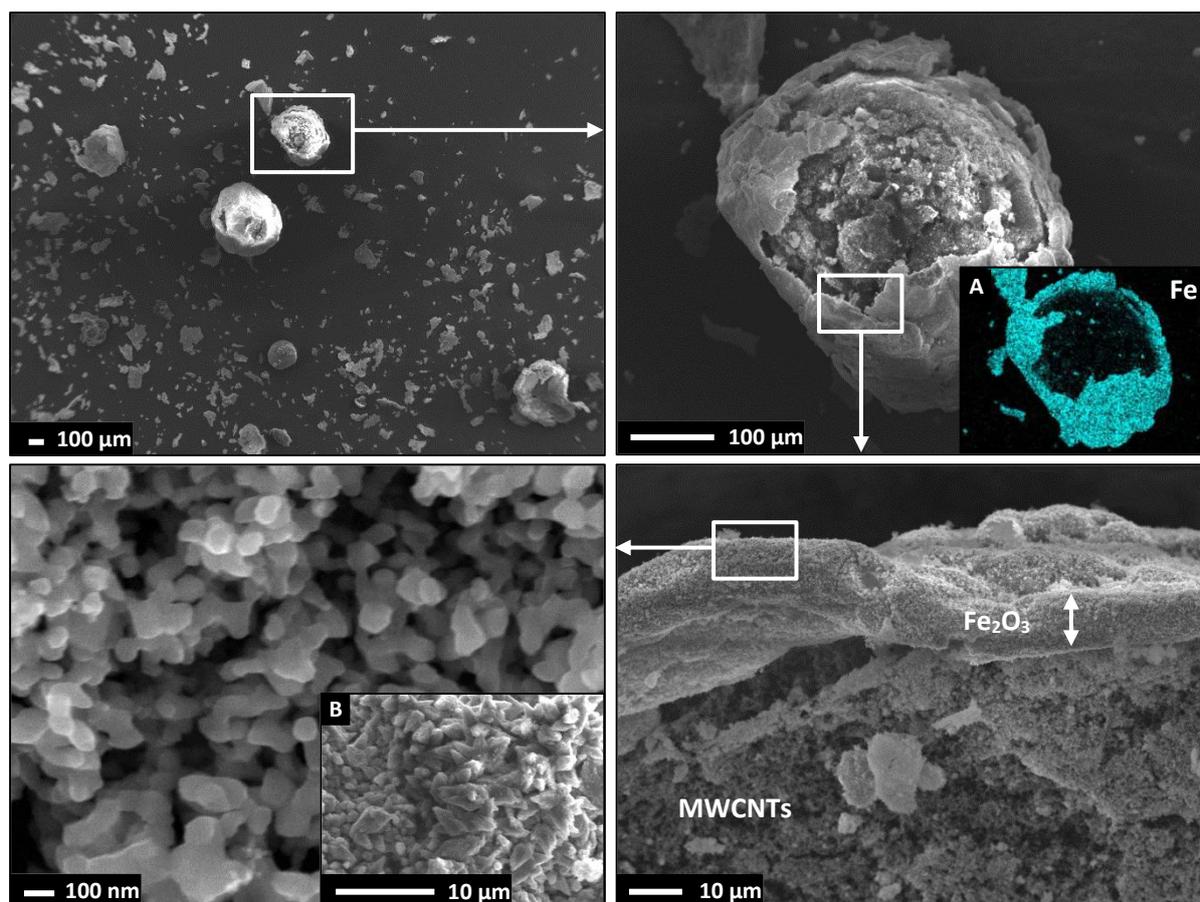


Figure 4.6 : Micrographies MEB-FEG des pelotes après l'expérience Fe4 – vignette A : cartographie EDX de l'élément Fe pour de la pelote correspondante – vignette B : vue rapprochée des cristallites triangulaires

L'expérience Fe4, sous air, donne un résultat complètement différent. Un échantillon issu des 28 g de lit restant a été soumis à des observations MEB-FEG-EDX (**Figure 4.6**). Les pelotes intactes sont intégralement recouvertes d'une coque de 10-15 µm d'épaisseur. Un agrandissement de la surface de cette coque révèle des nodules d'une taille d'environ 70 nm. Certaines zones sont cependant constituées de cristallites de forme triangulaire d'une taille de 2 à 4 µm. Les résultats des analyses EDX recourent ceux des analyses DRX en confirmant la présence d'oxyde de fer. Les cartographies réalisées sur des coques ouvertes et laissant entrevoir les nanotubes de carbone montrent que le signal du fer est quasi-absent. Cela signifie que le régime chimique a été perdu à cause de la formation de la coque. L'activation par l'air des réactions chimiques en phase hétérogène se révèle être trop intense et la réactivité de surface des nanotubes de carbone est trop faible pour mener au recouvrement uniforme de chaque MWCNT par des nanoparticules d'oxyde de fer. Il en résulte une coque de Fe₂O₃ sans contact apparent avec la pelote.

Nous pouvons comparer nos résultats à ceux que Philippe a obtenu lors de sa préparation de catalyseurs par FB-CVD à pression réduite (80 Torr soit 10666 Pa) [50]. Sur des substrats poreux d'alumine (Al₂O₃) et de silice (SiO₂), l'auteur a réalisé un dépôt de fer à partir d'un mélange gazeux constitué d'azote, d'air et de vapeur de ferrocène. Il en résulte des grains recouvert d'un film dense et homogène d'oxyde de fer Fe₂O₃ constitué de nodules dont la taille varie de 500 à 1000 nm. L'auteur précise que le fer pénètre légèrement dans la porosité du support. Nos résultats sont similaires mais pas sur tous les points. La diffusion du fer au sein des pelotes n'a pas eu lieu alors que la porosité des pelotes est plus élevée que celle de l'alumine poreuse. La taille des nodules est également différente. Le paramètre clé pouvant expliquer cette différence est la pression opératoire, atmosphérique dans

notre cas. La réactivité du support, limitée dans le cas des nanotubes de carbone, peut aussi avoir une influence non-négligeable.

La coque recouvrant les pelotes ayant agi comme protection contre l'oxydation explique pourquoi le lit de nanotubes de carbone n'a pas été entièrement détruit.

Des agrandissements x55000 ont été réalisés pour les expériences Fe2, Fe3, Fe5, Fe6 et Fe7 sur 5 pelotes : 3 ouvertes et 2 fermées. Les pelotes fermées ont été choisies au hasard tandis que les ouvertes ont été retenues en fonction de leur orientation par rapport au faisceau d'électrons. Les **Figures 4.7** et **4.8** sont représentatives de 5 clichés pris aléatoirement de l'intérieur (photos de gauche) et de l'extérieur (photos de droite) des pelotes.

Chaque expérience révèle un dépôt différent. Pour Fe2, il est difficile de percevoir le dépôt à l'intérieur des pelotes. Quelques amas de nanoparticules plus ou moins sphériques, que nous associons à Fe_3C , peuvent ponctuellement être observées telles qu'indiquées par des cercles. En surface en revanche, des amas de taille plus conséquente peuvent être vus. Ces amas semblent constitués des nanoparticules et de nanoobjets tubulaires. D'après la chimie du ferrocène sous azote, il est très probable qu'il s'agisse de nanofibres ou de nanotubes de carbone qui se seraient formés durant l'expérience à partir du dépôt de nanoparticules de fer. Ces CNTs/CNFs ont un diamètre moyen de 50 à 100 nm, plus gros que celui des nanotubes initialement présents. Certains, notamment en surface, avoisinent les 500 nm de diamètre. Le diamètre des CNTs/CNFs étant directement relié à la taille de la particule catalytique, nous pouvons supposer que les nanoparticules de Fe_3C déposées ont une taille comprise entre 50 et 500 nm.

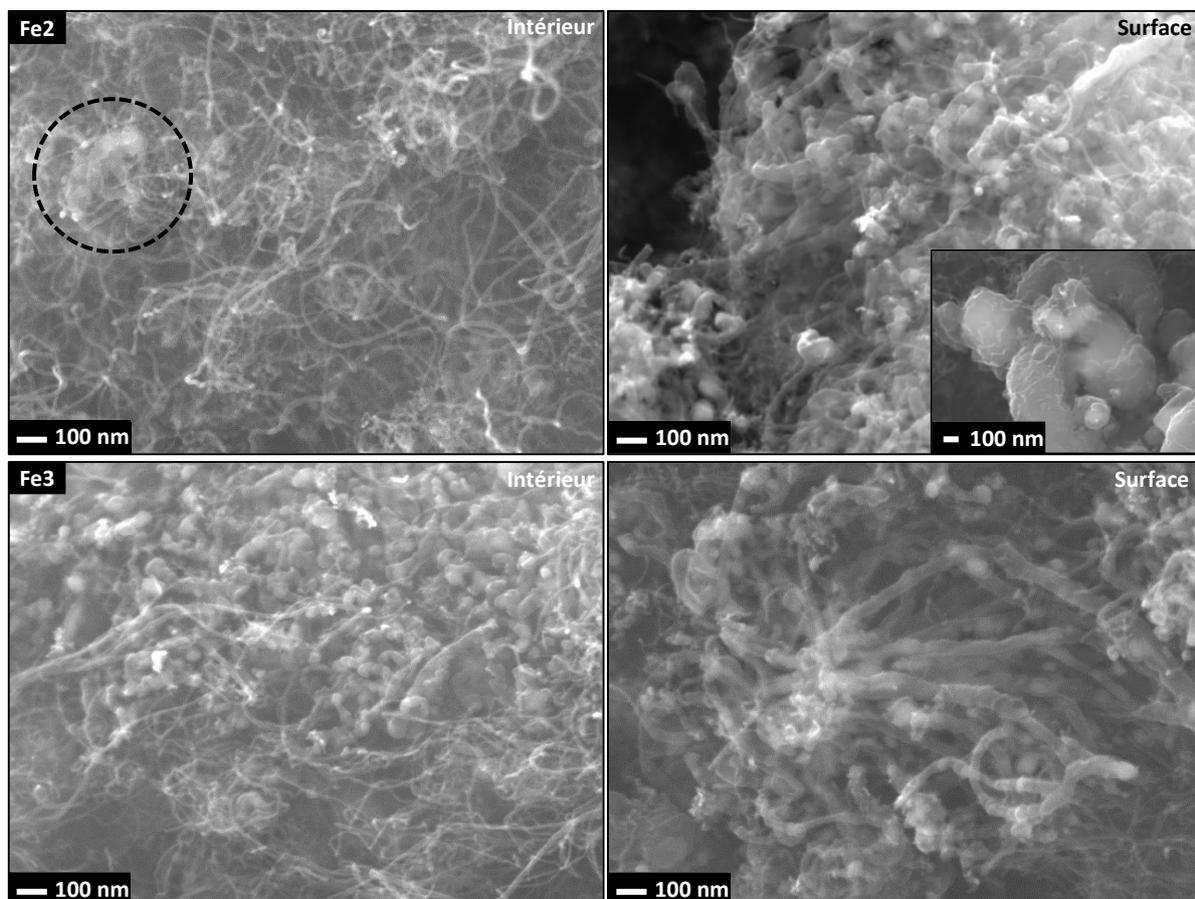


Figure 4.7 : Micrographies MEB-FEG de l'intérieur et de l'extérieur des pelotes pour les expériences Fe2 et Fe3

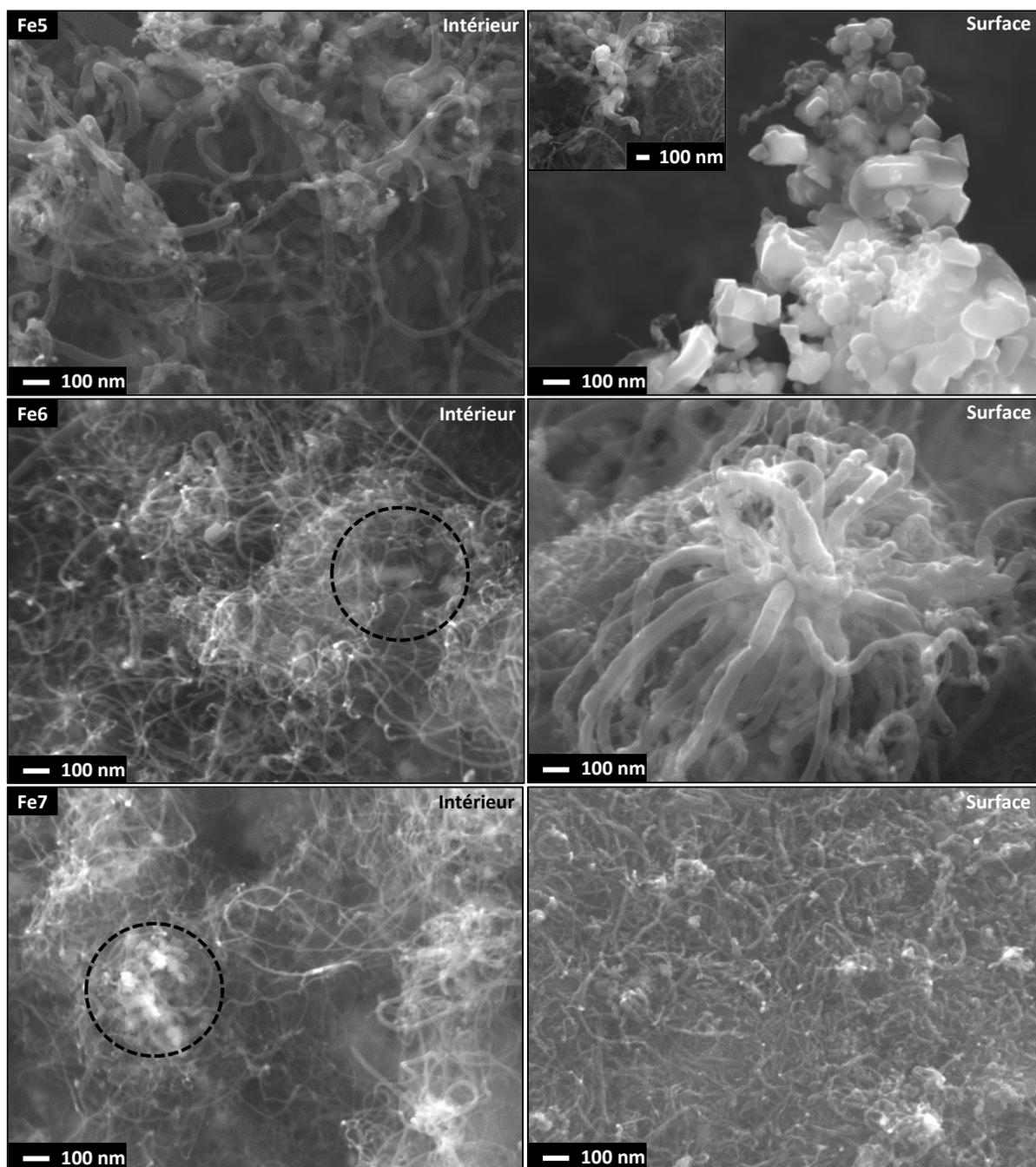


Figure 4.8 : Micrographies MEB-FEG de l'intérieur et de l'extérieur des pelotes pour les expériences Fe5, Fe6 et Fe7

Pour l'expérience Fe3, le dépôt en surface des pelotes apparaît identique à celui de l'expérience précédente bien que le nombre et la taille des CNTs/CNFs synthétisés semblent plus réduits. A l'intérieur en revanche, de larges amas de nanoparticules, d'une taille moyenne de 50 nm, sont visibles. Leur répartition semble uniforme à l'intérieur des pelotes. Il est donc possible que le prétraitement oxydant ait augmenté le nombre de sites de nucléation au sein du milieu poreux, ce qui a conduit à un dépôt plus riche en fer.

Pour l'expérience Fe5, les analyses de profondeur et de surface révèlent des CNTs/CNFs en grande quantité. Leur diamètre, et donc la taille des nanoparticules de Fe_3C , avoisine les 100 nm. Notons toutefois la présence d'agglomérats où les nanoparticules sont facettées. Il est difficile d'affirmer si

ces NPs sont de la magnétite Fe_3O_4 , bien que leur apparence soit similaire à ce qu'a obtenu le groupe de travail de Meifang par la précipitation de $Fe(NO_3)_3$ à la surface de MWCNTs oxydés [206].

Si le traitement oxydant de la surface des nanotubes de carbone n'a pas d'influence sur la masse de fer déposé en présence de vapeur d'eau (Fe6), il semble qu'il ait un impact à l'échelle nanométrique. Des amas sont visibles en surface, menant à la croissance de CNTs/CNFs d'un diamètre de 100 nm, ce qui n'est pas le cas à l'intérieur des pelotes. Seuls de petits amas se devinent et aucun nanoobjet CNTs/CNFs n'a pu être observé. Les nanoparticules facettées n'ont pas été observées pour ce dépôt. Par DRX, il a été montré que le dépôt est moins riche en Fe_3O_4 pour Fe6, ce qui pourrait indiquer que les NPs facettées sont des nanoparticules de magnétite Fe_3O_4 .

Enfin, les pelotes de l'expérience Fe7 ne révèlent que quelques amas de nanoparticules en profondeur (cercles) mais aucun nanoobjet CNTs/CNFs n'a été observé, que cela soit en surface comme à l'intérieur. L'hydrogène a donc bien inhibé la formation de ces nano-objets [149] et augmente la sélectivité du dépôt vis-à-vis du fer. La taille des NPs de Fe_3C ne semble pas excéder les 50 nm.

3.3. OBSERVATIONS PAR MICROSCOPIQUE ELECTRONIQUE A TRANSMISSION

Des analyses par microscopie électronique à transmission haute résolution (METHR) ont été conduites au Centre d'Elaboration des Matériaux et d'Etudes Structurales (CEMES) par L. Noé, et ont été interprétées avec l'aide de M. Monthieux.

L'ensemble des micrographies METHR des **Figures 4.9** sont représentatives de l'échantillon correspondant. Sur tous les clichés, de nombreuses tâches noires apparaissent, correspondant aux nanoparticules de Fe_3C . Leur taille, leur forme, leur nombre et leur dispersion change selon l'atmosphère du dépôt. Le **Tableau 4.5** récapitule l'ensemble des caractéristiques des NPs analysées à l'échelle nanométrique. Les images de l'expérience Fe3 montrent qu'un fin film de carbone amorphe recouvre l'ensemble de l'échantillon. Ce carbone amorphe n'est pas issu du dépôt, mais vient d'une pollution lors de la préparation de la grille d'observation.

Tableau 4.5 : Caractéristiques des nanoparticules de Fe_3C à l'échelle nanométrique pour les expériences de dépôt à partir de ferrocène

Expérience	Taille (nm)	Forme	Nombre	Dispersion	Formation de CNTs/CNFs
Fe2	50-500	Grossièrement sphérique	++	+	Oui
Fe3	10-100	Etirée	++++	++++	Oui
Fe5	50-200	Grossièrement sphérique	+	+	Oui
Fe6	50-200	Grossièrement sphérique	++	+	Oui
Fe7	20-70	Aléatoire	+++	++	Non

Ces résultats confirment l'influence bénéfique du prétraitement oxydant sur le nombre et la dispersion des nanoparticules de Fe_3C , spécialement sous azote (Fe2 et Fe3) et dans une moindre mesure sous vapeur d'eau (Fe5 et Fe6).

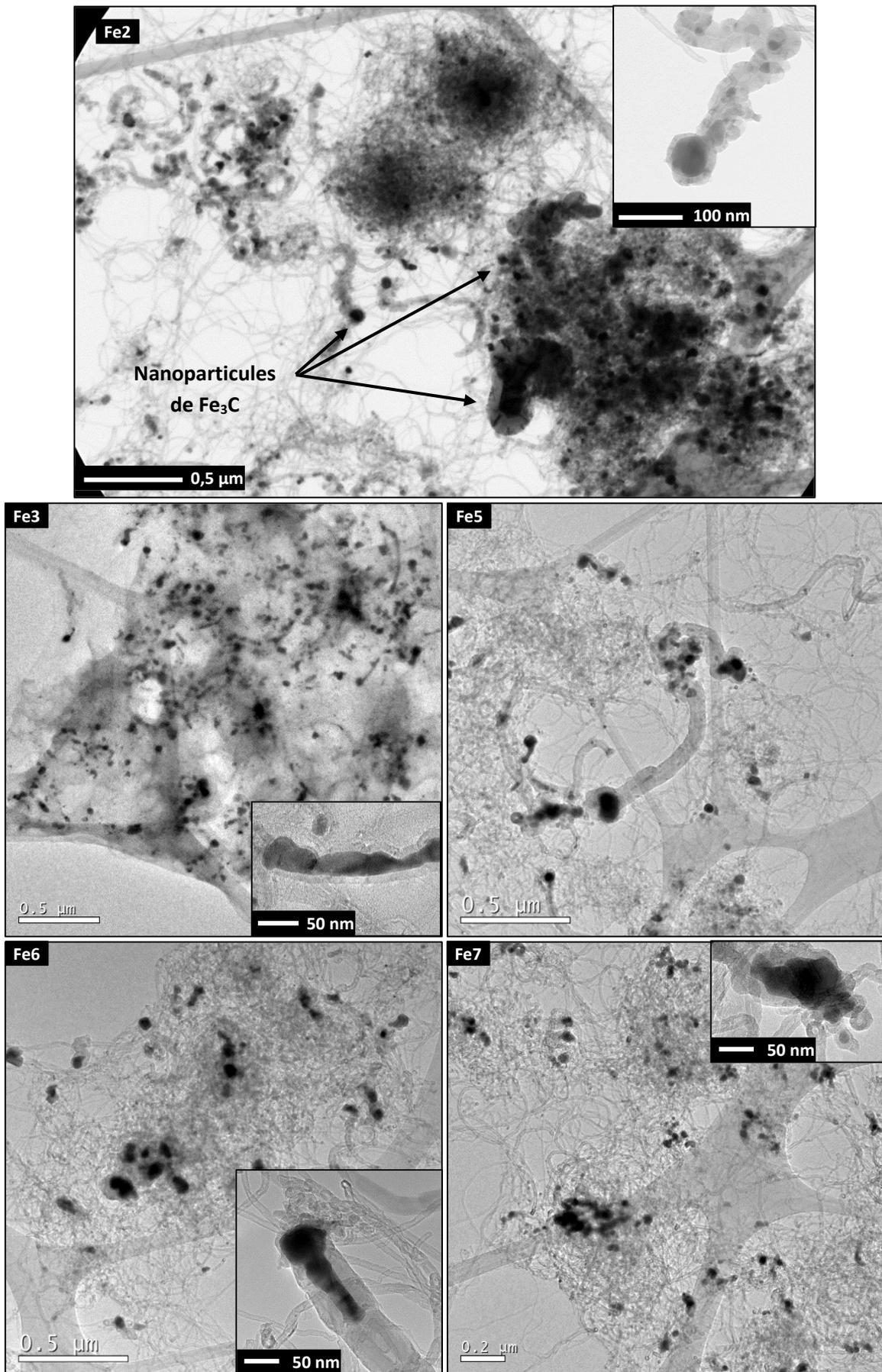


Figure 4.9 : Micrographies METHR des dépôts obtenus à la suite des expériences de dépôt à partir de ferrocène

A partir de ces clichés, il est possible de supposer un mode de croissance global des CNTs/CNFs par la base (*base growth*). En effet, le mode de croissance opposé, dit par la tête (*tip growth*), forme le nanoobjet entre la particule de catalyseur et le support sur lequel celle-ci est initialement déposée. Il en résulte un MWCNT ou une CNF fermé à ces deux extrémités. Dans la croissance par la base, la particule de catalyseur sert de support au nouveau nanoobjet [50], ce qui semble être le cas ici. Aucune croissance de nouveaux nanotubes ou nanofibres de carbone n'est recensée sur les images de l'expérience Fe7, confirmant le rôle inhibiteur de l'hydrogène, comme observé par Wasel *et coll.* [149].

Dû à leur taille et à l'agencement chaotique des nanotubes, il est difficile de déterminer si les nanoparticules de Fe₃C sont déposées sur la surface des parois externes des MWCNTs. Dans toutes les expériences, les NPs sont toutes couvertes d'une couche de carbone graphitique – excepté pour l'expérience Fe7 où la couche semble être du carbone amorphe – ce qui amène à supposer qu'elles sont en réalité prisonnières de l'enchevêtrement des nanotubes de carbone. Pourtant, l'expérience Fe3 (et dans une moindre mesure l'expérience Fe6) pose question : le fait que les NPs y soient plus petites, plus nombreuses et mieux dispersées montre une influence du traitement oxydant semblable à ce qui a été reporté dans la littérature [121], [127], [129], [130], [132] et sous-entend donc une augmentation du nombre de sites de nucléation sur la surface des MWCNTs et donc un mécanisme de dépôt hétérogène des nanoparticules.

Pour Fe5, les nanoparticules facettées associées à Fe₃O₄ n'ont pas été observées. Cela peut être dû à la microscopie électronique à transmission en haute résolution qui n'analyse que très peu d'échantillon selon une fenêtre d'observation réduite. Il se peut aussi que ces NPs n'adhèrent que faiblement à la surface du support MWCNTs et/ou que les amas n'aient pas résisté à la sonication lors de la préparation de l'échantillon.

En conclusion à ces analyses microscopiques et compte tenu des résultats précédents, il semblerait que la réactivité du ferrocène soit différente en lit fluidisé par rapport aux substrats plans, la réactivité des nanotubes de carbone accentuant probablement ce phénomène. Nous proposons dans le paragraphe suivant, deux explications pouvant justifier pourquoi le dépôt de fer pur sur nanotubes de carbone est si difficile à obtenir avec le procédé FB-CVD à pression atmosphérique.

3.4. COMPARAISON DE NOS RESULTATS AVEC LE DEPOT CVD D'AUTRES METAUX SUR MWCNTs

De nombreux éléments ont été déposés sur nanotubes de carbone à l'aide du procédé CVD. Nous pouvons citer le silicium [4], le nickel [133], le titane (et son oxyde TiO₂) [135] et le palladium [133] et comparer ces résultats aux nôtres.

Une première piste de comparaison concerne l'interface entre l'atome de métal et la paroi graphitique. D'après Garrido, plusieurs énergies sont à considérer [100] : l'énergie de liaison E_L entre l'atome déposé et le nanotube de carbone, l'énergie de diffusion E_D nécessaire à un atome de métal pour migrer vers d'autres atomes de métal, et l'énergie de cohésion E_C qui maintient les atomes de métal entre eux. Chaque métal présente des énergies qui lui sont propres (**Tableau 4.6**) [21], [100], [207]–[209]. Plus ces énergies sont hautes, plus il est facile à un métal de nucléer à la surface d'un nanotube de carbone [100], [164]. En comparaison des éléments donnés en exemple (Si, Ti, Pd et Ni), le fer présente les énergies de liaison, de diffusion et de cohésion les plus élevées, il est donc théoriquement aussi facile d'obtenir un dépôt de fer qu'un dépôt de titane par exemple.

Tableau 4.6 : Energies de liaison, de cohésion, de diffusion, superficielle et interfaciale de métaux et du silicium à la surface de nanotubes de carbone

Élément	E_L (eV)	E_C (eV)	E_D (eV)	E_S (J.m ⁻²)	E_I (J.m ⁻²)	Plan cristallin
Ti	2,7	6,5	0,9	2,2	- 0,23	(100)
Pd	1,8	3,8	0,6	2,13	1,28	(111)
Ni	2,5	5,3	0,6	1,93	1,51	(111)
Si	2,5	4,3	1,2	-	-	-
Fe	3,1	7,4	1,0	1,95	1,98	(110)

Cependant, d'autres paramètres vont jouer sur la faisabilité du dépôt. Les tensions superficielle E_S (entre le métal à l'état liquide et la phase gaz) et interfaciale E_I (entre le métal à l'état liquide et le nanotube de carbone solide) sont aussi à prendre en compte. Ces deux tensions caractérisent la mouillabilité du nanotube par le métal et sont fonction du plan cristallin du métal. Les plans les plus favorables sont donnés dans le **Tableau 4.6**. Pour que métal mouille correctement le nanotube de carbone, il faut que E_I soit inférieure à E_S . Le titane donne donc un dépôt sous la forme d'un film continu, son énergie interfaciale étant négative. Les éléments Pd et Ni vont former des nanoparticules ayant une surface de contact importante avec la paroi graphinique. L'élément Si se déposant sous forme de nanoparticules à la surface de MWCNTs [4], il est fort probable que son énergie interfaciale soit inférieure à son énergie superficielle. Le fer aura lui la tendance inverse, c'est-à-dire à vouloir réduire la surface de contact avec le nanotube et former des nano-agrégats malgré son importante énergie de diffusion [210]. Ceci est un premier élément d'explication.

Une deuxième explication est celle qui a déjà été abordée plusieurs fois tout au long de ce chapitre : la réactivité intrinsèque complexe du ferrocène faisant à la fois intervenir des réactions de décomposition en phase homogène et en phase hétérogène [144]. Nous avons vu au Chapitre 1 que le ferrocène était employé seul en phase gaz par de nombreuses équipes scientifiques pour la production auto-catalytique de MWCNTs par CVD [47]–[49], [146], [147]. Le fer contenu dans les nanoparticules de Fe_3C , issues de la décomposition du ferrocène en phase gazeuse et enrobées d'une couche de carbone, ne peut donc entrer en contact avec la surface des nanotubes.

Cette voie de décomposition est sans doute exaltée par le lit fluidisé car le comportement du précurseur en phase gaz peut varier suivant le type de contacteur et de substrat solide (plan ou divisé) utilisé. En effet, les opérations dans un réacteur de CVD sur substrats plans à pression atmosphérique, et encore plus sous pression réduite, engendrent des temps de séjour du gaz dans le réacteur bien plus courts que ceux en CVD en lit fluidisé. De plus, la présence de bulles de gaz et de phénomènes de recirculation dans le lit fluidisé exaltent les réactions en phase homogène par rapport à un réacteur sur substrats plans. Les mécanismes réactionnels en jeu dans un lit fluidisé peuvent donc être très différents de ceux existant dans un réacteur de CVD classique, en particulier pour les précurseurs présentant une chimie de décomposition complexe comme le ferrocène. Ce résultat n'est *a priori* pas prévisible d'après la bibliographie. Il fait partie des résultats originaux apportés par notre étude.

4. CARACTERISTIQUES DE LA POUDRE Fe_3C -MWCNTs

4.1. COMPORTEMENT HYDRODYNAMIQUE A TEMPERATURE AMBIANTE

La pesée du lit de nanotubes de carbone avant et après dépôt montre que sa masse, de 100 g initialement, s'élève jusqu'à maximum 157 g. Ce dépôt conséquent a engendré une perte de la qualité de fluidisation pour toutes les expériences. Nous avons souhaité étudier le comportement

hydrodynamique de la poudre de Fe-MWCNTs en plaçant 25 g du lit issu de l'expérience Fe2 dans la même colonne en verre et suivant le même protocole opératoire que pour l'étude de la fluidisation des nanotubes de carbone bruts au Chapitre 3. Le rapport H_0/D_i est de 2,2. Le **Tableau 4.7** regroupe les valeurs de la vitesse et de la hauteur du lit au minimum de fluidisation avant et après l'expérience Fe2. Les diagrammes de perte de charge et d'expansion du lit sont donnés en **Figure 4.10** et **4.11**.

Tableau 4.7 : Vitesse et expansion du lit au minimum de fluidisation et rapport U/U_{mf} avant et après l'expérience Fe2

	H_0 (cm)	U_{mf} (cm.s ⁻¹)	U/U_{mf}	H_{mf} (cm)
MWCNTs bruts	13,1	1,3	3,8	14,1
Expérience Fe2	11,2	2,3	2,2	11,7

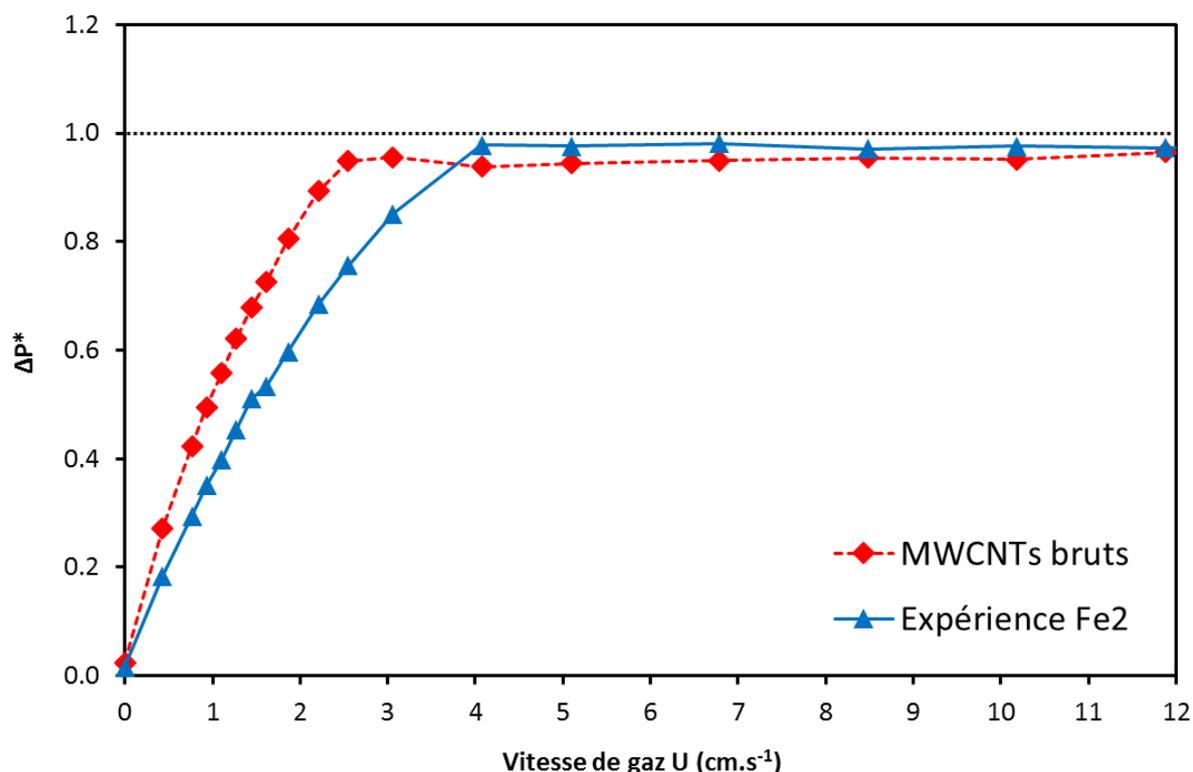


Figure 4.10 : Profil de perte de charge normalisée ΔP^* après l'expérience Fe2 à vitesse superficielle U décroissante

Suite à la prise de masse du lit, la **Figure 4.10** indique que la vitesse minimale de fluidisation a presque doublé. Le rapport U/U_{mf} s'est donc dégradé durant l'expérience en passant de 3,8 à 2,2, confirmant le phénomène de perte de qualité de fluidisation observé. Ceci a déjà été relevé par Coppey sur un lit de 100 g de nanotubes de carbone Graphistrength®C100 recouvert de 70 g de nanoparticules de silicium [4]. Pour garantir une bonne fluidisation du lit pendant la durée de l'expérience, il faudrait conserver le rapport U/U_{mf} constant, donc augmenter le débit total des gaz en prenant soin de garder la fraction molaire du précurseur constante en entrée de réacteur.

Après dépôt, le lit s'expande moins qu'avant (**Figure 4.11**), confirmant les explications proposées pour les profils de températures. En effet, pour Fe2, la hauteur initiale du lit expansé (pour une vitesse U de 5,07 cm.s⁻¹) est de 20,2 cm. A la fin de l'expérience de fluidisation, elle est autour de 17,6 cm. Le thermocouple T3 est hors du lit, ce qui explique son évolution vers la température de consigne du four haut qui est plus froide que celle du four bas.

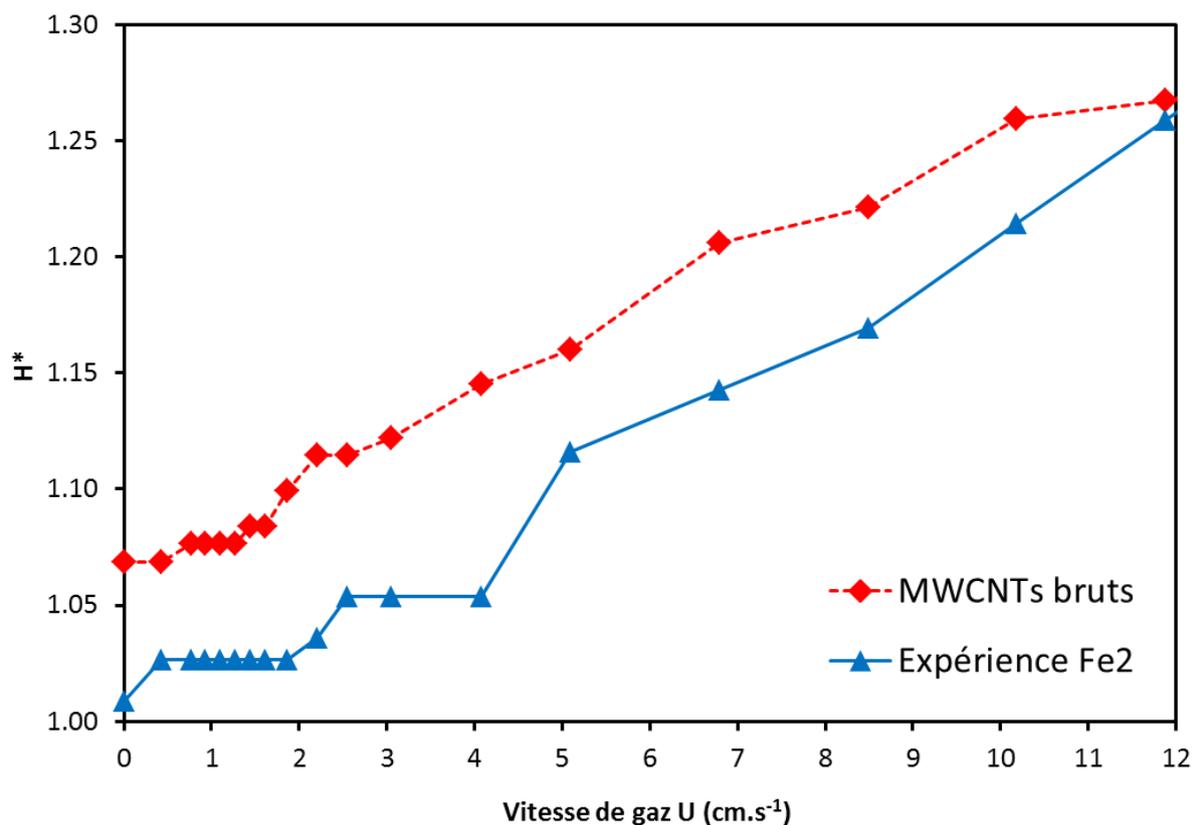


Figure 4.11 : Evolution de l'expansion normalisée H^* du lit après l'expérience Fe2 à vitesse superficielle U décroissante

4.2. EVOLUTION DE LA MASSE VOLUMIQUE DES PELETES

La masse volumique de la charge Métal-MWCNTs à incorporer dans le polymère est un paramètre important puisque le matériau composite doit être le plus léger possible afin de répondre aux exigences du projet WASPE.

Par conséquent, nous avons déterminé les masses volumiques de squelette ρ_{ske} et non tassée ρ_{nt} . Les valeurs pour chaque expérience sont données dans le **Tableau 4.8** et reportées sur la **Figure 4.12**. La masse volumique de squelette a été déterminée par pycnométrie à hélium, tandis que la masse volumique non tassée a été estimée à partir de la masse finale et de la hauteur finale des dépôts.

Tableau 4.8 : Masses volumiques de squelette et non tassée pour les expériences de dépôts à partir de ferrocène

Expérience	Masse finale du dépôt (g)	Hauteur finale du lit fixe H_f (cm)	ρ_{nt} (kg.m ⁻³)	ρ_{ske} (kg.m ⁻³)
MWCNTs bruts	100,0	14,0	132	2027 ± 7
Fe2	157,0	22,4	130	2243 ± 6
Fe3	152,5	19,3	146	2397 ± 7
Fe5	137,5	18,9	134	2287 ± 6
Fe6	135,7	21,0	119	2372 ± 9
Fe7	137,8	19,0	134	2361 ± 7

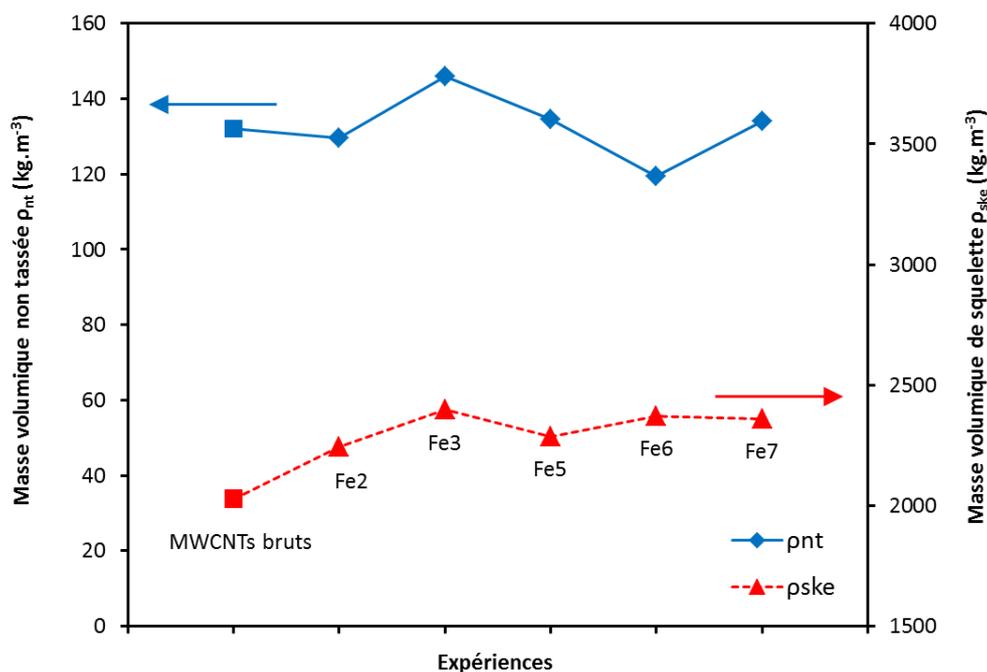


Figure 4.12 : Masses volumiques de squelette et non tassée pour les expériences de dépôts à partir de ferrocène

Les valeurs de masse volumique non tassée à la suite des dépôts du même ordre de grandeur par rapport à la masse volumique non tassée des nanotubes de carbone bruts. Le degré de vide ne semble pas évoluer d'une expérience à l'autre. L'écart avec les MWCNTs, variant entre 2 et 10 %, est à la fois dû à l'hétérogénéité des lots et à l'imprécision de la mesure de la hauteur finale du lit.

Une augmentation de la masse volumique de squelette après le dépôt semble indiquer une modification de la structure poreuse des pelotes.

Dans l'hypothèse où le diamètre médian d_{50} n'a pas évolué, notre poudre finale Fe_3C -MWCNTs ne relèverait plus du groupe A mais du groupe B de la classification de Geldart. Ceci est appuyé par le fait que l'expansion du lit sans l'apparition de bulles, propre au groupe A, n'a pas été observé lors de l'étude de fluidisation de la poudre. Le minimum de fluidisation serait donc égal au minimum de bullage.

5. INFLUENCE DE LA CHARGE Fe_3C -MWCNTs SUR LES PROPRIETES DU MATERIAU COMPOSITE

Une masse de 1 kg de nano-composites Fe_3C -MWCNTs, préparée selon les conditions de l'expérience Fe7, a été livrée au LGP/ENIT. Quatre mélanges ont été réalisés avec un taux de charge Fe_3C -MWCNTs variable : 0,5, 1, 3 et 10 %mass.. Nous présentons ici les premiers résultats obtenus, avec une attention particulière accordée aux propriétés thermiques. Les méthodes de préparation et de mise en forme des éprouvettes de composite Fe_3C -MWCNTs/PEEK ainsi que les techniques d'analyses sont détaillées en **Annexe E**.

5.1. DISPERSION DES NANOTUBES DANS LA MATRICE

Nous avons vu au chapitre précédent que les MWCNTs étaient dispersés de manière homogène dans le polymère. Ces observations ont été réitérées pour le composite chargé à 10 %mass. en Fe_3C -

MWCNTs (mélange dit maître). Des plaques de composite fracturées à température ambiante ont été observées par MEB en électrons retrodiffusés (**Figure 4.13**). Les éléments lourds (comme le fer) peuvent ainsi apparaître plus facilement sur les clichés sous forme de points blancs.

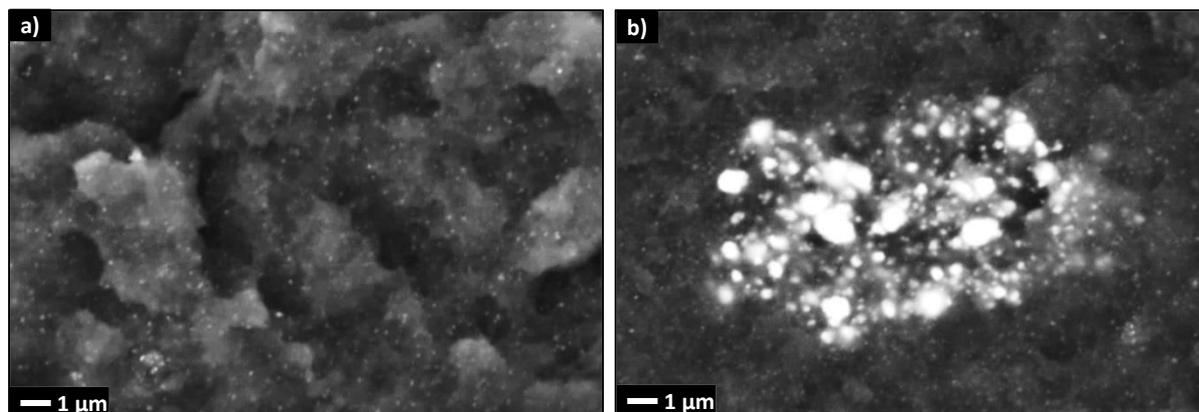


Figure 4.13 : Micrographies MEB de la zone fracturée d'une plaque de mélange Fe_3C -MWCNTs/PEEK à 10 % mass.

Les premières images en électrons retrodiffusés font apparaître les nanoparticules de fer uniformément réparties dans la matrice PEEK (**Figure 4.13.a**). Dans la mesure où, d'après nos résultats, les nanoparticules de Fe_3C ne sont pas nécessairement déposées à la surface des nanotubes de carbone, il est difficile d'affirmer si ce sont les NPs de Fe_3C ou le nano-composite Fe_3C -MWCNTs qui sont uniformément répartis dans la matrice. Des zones fortement concentrées en atomes lourds, observées ponctuellement et d'une taille maximale de $15 \mu m$ (**Figure 4.13.b**), peuvent être le reflet de fragments de pelotes qui auraient résisté au processus de mélange.

5.2. PROPRIETES THERMIQUES DU COMPOSITE

Les propriétés thermiques mesurées sont la conductivité λ , la diffusivité α et la capacité c . Les définitions de ces paramètres sont données au Chapitre 3. Pour le composite Fe_3C -MWCNTs/PEEK (essai Fe7), les valeurs de ces paramètres sont regroupées dans le **Tableau 4.9** et comparées au PEEK et au composite MWCNTs/PEEK en **Figures 4.14** et **4.15**.

L'ajout de nanoparticules de Fe_3C augmente la conductivité thermique du matériau composite en passant de 0,28 pour la matrice seule à $0,41 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour un taux de charge de 10 %mass.. Cette évolution linéaire de la conductivité reste cependant inférieure à celle du composite MWCNTs/PEEK et négligeable devant celle de l'aluminium ($237 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$). Le résultat est identique pour la diffusivité thermique. Le fait que les valeurs soient reproductibles (écart-type faible) confirme ces tendances.

Tableau 4.9 : Propriétés thermiques des différents mélanges composites Fe_3C -MWCNTs/PEEK

% mass. de la charge	$\lambda \text{ (W.m}^{-1}.\text{K}^{-1})$	$\alpha \text{ (mm}^2.\text{s}^{-1})$	$c \text{ (MJ.m}^{-3}.\text{K}^{-1})$
0 (PEEK seul)	$0,284 \pm 0,002$	$0,210 \pm 0,004$	$1,352 \pm 0,018$
0,5	$0,291 \pm 0,001$	$0,219 \pm 0,001$	$1,331 \pm 0,003$
1	$0,296 \pm 0,001$	$0,232 \pm 0,004$	$1,280 \pm 0,023$
3	$0,319 \pm 0,009$	$0,275 \pm 0,021$	$1,164 \pm 0,117$
10	$0,414 \pm 0,011$	$0,348 \pm 0,008$	$1,191 \pm 0,033$

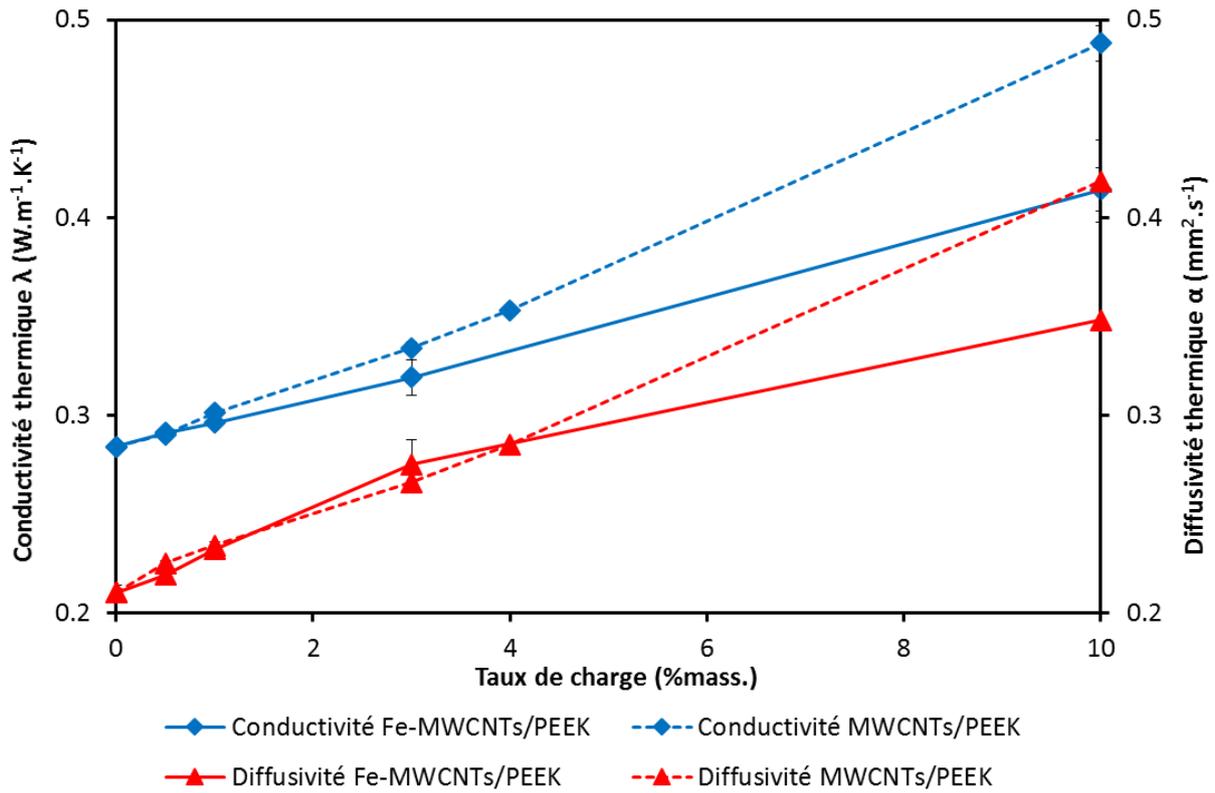


Figure 4.14 : Evolution de la conductivité et de la diffusivité thermiques du composite Fe_3C -MWCNTs/PEEK en fonction du taux de charge

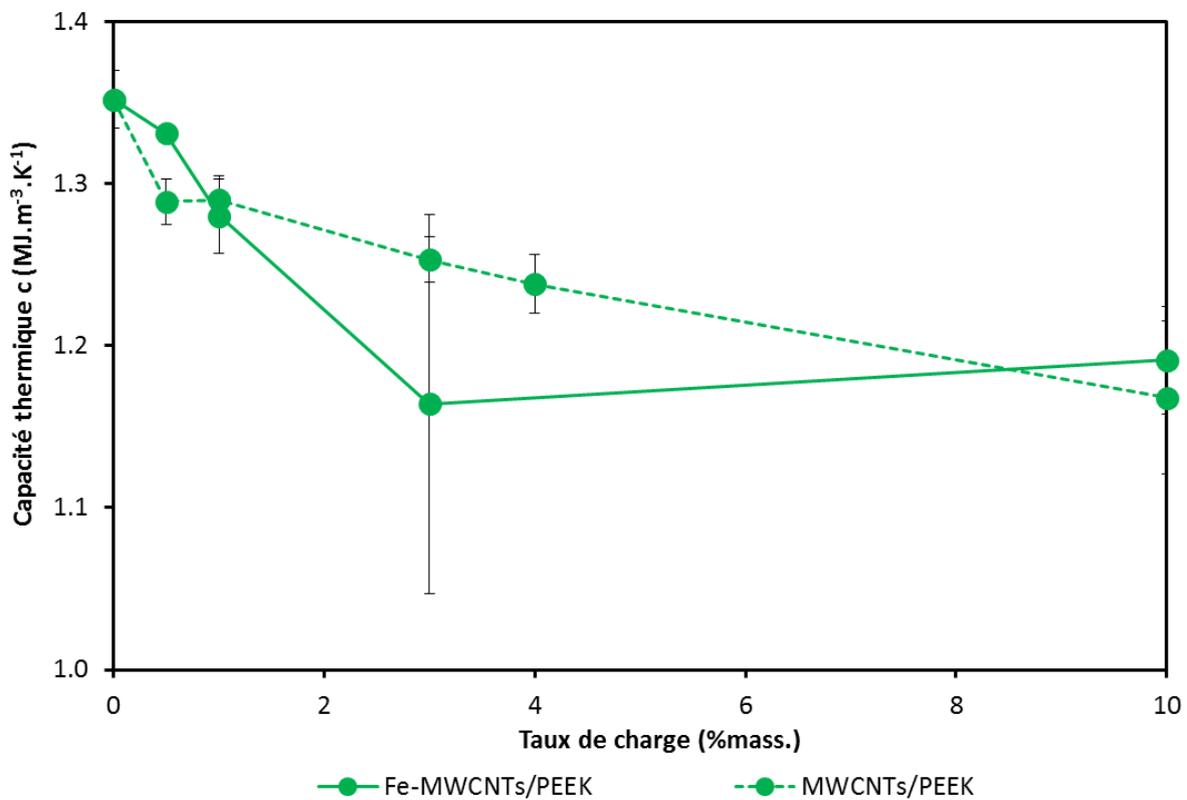


Figure 4.15 : Evolution de la capacité thermique du composite Fe_3C -MWCNTs/PEEK en fonction du taux de charge

Cette diminution des propriétés thermiques avec l'ajout de NPs de Fe_3C , par rapport à une charge de nanotubes de carbone bruts, sous-entend que les nanoparticules ont une influence négative. Nous avons vu qu'il était difficile de se prononcer sur le contact entre celles-ci et la surface graphitique des nanotubes. Il est possible que lors de l'incorporation de la charge Fe_3C -MWCNTs, les nanoparticules se soient dispersées de manière homogène au sein du polymère en tant que nanoobjets indépendants. De plus, la conductivité thermique de ces NPs serait comprise entre celle de la cémentite Fe_3C ($7 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ [211]) et celle du carbone amorphe qui recouvre chaque NPs (entre 0,2 et $2,2 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ [212]), plus faible donc que celle des nanotubes de carbone bruts, mais plus élevée que celle du PEEK seul. Ces deux raisons pourraient être à l'origine de l'évolution de la conductivité thermique du composite Fe_3C -MWCNTs/PEEK.

Ces mêmes raisons peuvent également expliquer la différence de diffusivité thermique entre les matériaux Fe_3C -MWCNTs/PEEK et MWCNTs/PEEK.

La capacité thermique du matériau composite Fe_3C -MWCNTs/PEEK semble diminuer plus rapidement avec le taux de charge que celle du matériau MWCNTs/PEEK. Cela signifie que l'énergie requise pour élever la température globale du matériau de 1 K est plus faible lorsque des nanoparticules de Fe_3C sont ajoutées. Cette tendance est à considérer avec précaution à cause notamment du minimum atteint pour une charge à 3 %mass.. L'écart-type étant assez important il est difficile de savoir si l'évolution pour le composite Fe_3C -MWCNTs/PEEK est identique à celle de MWCNTs/PEEK.

6. CONCLUSION

Les résultats obtenus dans ce chapitre montrent que le procédé de CVD en lit fluidisé à partir de ferrocène ne permet pas le dépôt de fer pur mais de carbure de fer Fe_3C associé, sous azote et sous vapeur d'eau, à des nanoobjets (nanotubes et nanofibres). L'hydrogène permet d'inhiber la formation de ces nanoobjets et de maximiser le pourcentage massique de fer contenu dans les dépôts.

Le carbure de fer Fe_3C est déposé sous forme de nanoparticules enrobées de carbone graphitique uniformément réparties sur l'ensemble de la poudre du lit et au sein du milieu poreux formé par les pelotes. Le régime chimique a donc été atteint pour l'ensemble des essais, sauf sous air, qui a exalté la réactivité du ferrocène et gravé partiellement les nanotubes de carbone.

Le prétraitement oxydant permet d'augmenter le nombre et la dispersion des nanoparticules de Fe_3C , indiquant que la décomposition du ferrocène a probablement lieu en phase homogène dans l'enchevêtrement poreux des pelotes et en surface des nanotubes. Ceci pourrait expliquer que la vitesse de dépôt est plus élevée durant les 30 à 75 premières minutes, et qu'ensuite elle diminue, du fait de la baisse du nombre de sites de nucléation.

Contrairement au dépôt de silicium à partir de silane [4] ou au dépôt de TiO_2 à partir de TTIP [135], les conditions opératoires ayant permis le dépôt de fer pur sur substrats plans ne sont pas extrapolables au lit fluidisé de MWCNTs. Plusieurs explications sont envisageables : la réactivité complexe du ferrocène et sa propension à former du Fe_3C et des nanotubes de carbone en phase homogène, le fait que le lit fluidisé exalte justement ces réactions en phase homogène, et la faible réactivité de surface des MWCNTs associée à la faible mouillabilité du fer avec une surface graphitique.

Nos travaux confirment la bonne reproductibilité du procédé CVD en lit fluidisé et son aptitude à traiter des masses importantes de nanotubes de carbone.

La nature chimique des dépôts explique les résultats thermiques obtenus pour les matériaux composites à base de PEEK.

CHAPITRE 5 : Dépôts de cuivre sur nanotubes de carbone

Ce chapitre concerne le dépôt de cuivre (Cu) à la surface des nanotubes de carbone multi-parois Graphistrength®C100 par CVD en lit fluidisé à pression atmosphérique, via la sublimation de l'acétylacétonate de cuivre (II) $\text{Cu}(\text{acac})_2$.

Comme pour le chapitre précédent, dans un premier temps, le comportement du lit pendant le dépôt est étudié ainsi que l'évolution des profils de température et de pression différentielle. Les pelotes de nanotubes de carbone ont ensuite été caractérisées par BET et pycnométrie à hélium, puis le dépôt a été analysé à l'échelle nanométrique, notamment par microscopie électronique à balayage.

L'influence du prétraitement oxydant des nanotubes de carbone est, comme pour les dépôts à partir de ferrocène, mis en évidence.

SOMMAIRE DU CHAPITRE 5

1.	CONDITIONS OPERATOIRES ETUDIEES	161
2.	RESULTATS EXPERIMENTAUX : SUIVI TEMPOREL DU DEPOT	162
2.1.	MASSE DE CUIVRE DEPOSEE	162
2.2.	EVOLUTION DE LA TEMPERATURE DU LIT	164
2.3.	EVOLUTION DE LA PERTE DE CHARGE	166
2.4.	ETUDE DE REPRODUCTIBILITE	166
3.	CARACTERISTIQUES DU MATERIAU Cu-MWCNTS	167
3.1.	NATURE DU DEPOT PAR DIFFRACTION DES RAYONS X	167
3.2.	OBSERVATIONS MEB-FEG-EDX DU DEPOT SUR MWCNTS BRUTS	168
3.3.	OBSERVATIONS MEB-FEG-EDX DU DEPOT SUR MWCNTS OXYDES	172
3.4.	CARACTERISATION DES PELOTES PAR BET ET PYCNOMETRIE He	176
4.	CONCLUSION	176

1. CONDITIONS OPERATOIRES ETUDIEES

Comme pour les dépôts à partir de ferrocène, la masse initiale du lit de nanotubes de carbone est de 100 g. Cela correspond à un rapport H_0/D_i de 2,1. Le prétraitement oxydant ayant révélé une influence positive sur les dépôts de Fe_3C , certaines expériences de dépôt de cuivre ont été réalisées sur des nanotubes de carbone oxydés. La masse initiale du lit est alors légèrement plus faible mais n'impacte que peu le rapport H_0/D_i qui oscille entre 1,9 et 2,0. Toutes ces données sont rassemblées dans le **Tableau 5.1**.

Le prétraitement choisi est une variante de l'expérience O3W du Chapitre 3, avec un rapport U/U_{mf} de 2,7. Cela place le lit en régime de lit bouillonnant et permet d'économiser les gaz réactifs. La phase gaz est composée de 1,4 %vol. d'ozone, de 16,6 %vol. de vapeur d'eau et de 81,9 %vol. d'oxygène. Le temps de prétraitement a été fixé à 6 h.

Le rapport de fluidisation U/U_{mf} pour les dépôts a été fixé à 4, ce qui correspond à une vitesse de gaz U de $5,2 \text{ cm.s}^{-1}$ à température ambiante. Le lit est toujours en régime de lit bouillonnant. Le débit total Q_T des gaz est de 16,9 slm à température ambiante.

Comme nous l'avons précisé dans le Chapitre 1, le précurseur organométallique de cuivre qui a été retenu pour cette étude est l'acétylacétonate de cuivre (II). La masse de précurseur à sublimer a été estimée à partir de la loi de tension de vapeur proposée par Siddiqi *et coll.* :

$$\ln(P_{Cu(acac)_2}) = 12,68 - \frac{6350,2}{T_S} \quad \text{Eq.5.1 [213]}$$

Avec la pression partielle du précurseur en kPa et la température de sublimation en K.

Pour tous les essais, la température de sublimation a été fixée à 210°C, qui est la température maximale supportée par l'huile thermique servant à chauffer le sublimateur. A cette température, et pour un débit de sublimation Q_S de 1 slm – comme dans le cas du ferrocène –, la fraction molaire de précurseur en entrée du réacteur vaut 0,34 %. Cette faible valeur, liée à la faible volatilité du précurseur, a imposé de longues durées de dépôt. Ainsi, pour une durée de dépôt de 8 h, la quantité théorique de $Cu(acac)_2$ sublimée vaut 17,7 g, que nous avons décidé d'élever à 18 g par précaution pour toutes les expériences. La masse théorique maximale de cuivre déposée est par conséquent de 4,3 g. Le système de sublimation de l'expérience Cu1 est le même que celui adopté pour les dépôts à partir de ferrocène. Nous verrons que cette configuration n'est pas adaptée pour la sublimation de ce précurseur. Un autre dispositif sublimateur/boîte-à-vent, inspiré des travaux de Philippe [50] a par conséquent été mis en place pour les autres expériences, tel que présenté en **Figure 2.5** du Chapitre 2.

L'analyse bibliographique du Chapitre 1 a montré que les dépôts MOCVD de cuivre, quel que soit le précurseur organométallique employé, ne sont possibles que lorsque de l'hydrogène est présent en proportion importante en phase gaz (au minimum 50 %vol.). Nous avons opté pour un rapport H_2-N_2 initial de 40/60 (%vol.). La température de dépôt choisie est 280°C ce qui, d'après les travaux de Maruyama et Shirai, correspond à une vitesse de dépôt maximale [159]. Le débit total correspondant à un rapport U/U_{mf} de 4 à cette température est de 8,43 slm. Les débits des différents gaz et la composition volumique de la phase gazeuse sont regroupés dans le **Tableau 5.2**. La température de dépôt de l'expérience Cu4 a été abaissée à 250°C afin d'observer une éventuelle influence de T_D sur le dépôt de cuivre.

Tableau 5.1 : Conditions opératoires des expériences de dépôt sur MWCNTs à partir de $\text{Cu}(\text{acac})_2$

Expérience	Cu1	Cu2	Cu3	Cu4
Prétraitement oxydant	Non	Non	Oui	Oui
Masse initiale du lit (g)	100	100	97,8	97,1
Hauteur initiale du lit H_0 (cm)	17,5	17,6	16,2	17,0
Rapport H_0/D_i	2,1	2,1	1,9	2,0
Temps de dépôt t_D (h)	6	8	8	8
Débits (slm)	$Q_{N_2} = 2,23$ $Q_S = 1,00$ $Q_{H_2} = 5,20$	$Q_{N_2} = 2,23$ $Q_S = 1,00$ $Q_{H_2} = 5,20$	$Q_{N_2} = 2,23$ $Q_S = 1,00$ $Q_{H_2} = 5,20$	$Q_{N_2} = 2,36$ $Q_S = 1,00$ $Q_{H_2} = 5,54$
Composition volumique de la phase gaz (%)	$H_2 = 61,68$ $N_2 = 38,27$ $\text{Cu}(\text{acac})_2 = 0,03$	$H_2 = 61,68$ $N_2 = 38,27$ $\text{Cu}(\text{acac})_2 = 0,03$	$H_2 = 61,68$ $N_2 = 38,27$ $\text{Cu}(\text{acac})_2 = 0,03$	$H_2 = 65,72$ $N_2 = 34,24$ $\text{Cu}(\text{acac})_2 = 0,03$
Température de dépôt T_D visée (°C)	280	280	280	250

Les conditions opératoires communes à toutes les expériences sont :

- Température de sublimation de $\text{Cu}(\text{acac})_2$ $T_S = 210^\circ\text{C}$
- Fraction molaire de $\text{Cu}(\text{acac})_2$ en sortie du sublimateur $y_{\text{Cu}(\text{acac})_2} = 0,34 \%$
- Rapport $U/U_{mf} = 4$

L'Annexe F.2 rassemble les températures de dépôt visées et les températures de consigne correspondantes des deux unités chauffantes. L'écart de température entre les deux consignes, compris entre 26 et 47°C, a été nécessaire pour l'obtention d'un lit isotherme.

2. RESULTATS EXPERIMENTAUX : SUIVI TEMPOREL DU DEPOT

2.1. MASSE DE CUIVRE DEPOSEE

Les trois bilans matières sont les mêmes que ceux réalisés pour le dépôt de Fe_3C et sont rassemblés dans le Tableau 5.2.

Les bilans matière réalisés par la pesée du lit de MWCNTS et par la différence de perte de charge avant et après expérience donnent tous des valeurs négatives (exception pour Cu1 dû à l'importante augmentation de pression engendrée par le colmatage du distributeur et ayant conduit au changement de système de sublimation), signe d'une perte de masse du lit. Les masses déposées étant très faibles, les valeurs obtenues via la $\Delta(\Delta P)$ sont dans la marge d'erreur du capteur (plage de mesure de 0 à 25 mbar avec une erreur de mesure de 0,1 à 0,2 % de la valeur maximale – données du constructeur) et sont donc peu précises. Quant aux valeurs obtenues par la pesée du lit avant et après dépôt, il est possible que quelques milligrammes aient été perdus lors du déchargement du réacteur, malgré toutes les précautions et les protocoles adoptés.

Tableau 5.2 : Bilans matières, vitesses de sublimation et de dépôt, taux de conversion de Cu(acac)₂ et masse de Cu déterminées par ATG et ICP-MS

Expérience	Cu1	Cu2	Cu3	Cu4
Prétraitement oxydant	Non	Non	Oui	Oui
Masse du dépôt via la pesée du lit (g)	- 2,9	- 0,9	- 3,4	- 1,4
Masse du dépôt via la perte de charge (g)	+ 141,6	- 3,6	- 2,4	- 2,7
Masse de Cu(acac) ₂ initiale (g)	18,0	18,0	18,0	18,0
Masse de Cu(acac) ₂ finale (g)	5,3	1,5	1,2	0,4
Masse de Cu(acac) ₂ sublimée (g)	12,7	16,5	16,8	17,6
Masse maximale de Cu déposable via la pesée de Cu(acac) ₂ (g)	3,1	4,0	4,1	4,3
Vitesse de sublimation issue de la masse de Cu(acac) ₂ sublimée (mg.min ⁻¹)	35,3	34,4	35,0	36,7
Masse de Cu estimée par ATG (g)	2,29	4,31	5,66	9,23
Masse de Cu obtenue par ICP-MS (g)	0,094 ± 0,003	1,285 ± 0,023	1,509 ± 0,033	2,055 ± 0,039
Taux de conversion de Cu(acac) ₂ en Cu (%)	3,0	32,1	36,8	47,8
Vitesse de dépôt déduite des mesures ICP-MS (mg.min ⁻¹)	0,3	2,7	3,1	4,3
Masse éluutriée (g)	2,9	3,0	0,4	0,5

Notons cependant que pour les expériences de 8 h, la masse maximale de cuivre déposable est reproductible ($4,1 \text{ g} \pm 0,1 \text{ g}$) et égale à la valeur théorique calculée à partir de la loi de tension de vapeur de Cu(acac)₂ ($4,3 \text{ g}$). Cela montre que le dispositif sublimateur/boîte-à-vent opère à l'équilibre thermodynamique et est bien adapté à la sublimation de ce précurseur. La vitesse de sublimation Cu(acac)₂ est constante et vaut $35,4 \pm 1 \text{ mg.min}^{-1}$, confirmant le fait que le système sublimateur/boîte-à-vent donne des résultats bien reproductibles.

Des analyses ATG et ICP-MS ont été réalisées pour déterminer la masse de cuivre déposé. Les valeurs obtenues sont rassemblées dans le **Tableau 5.2** et les courbes thermogravimétriques sont données en **Annexe G.2**.

Les masses de cuivre mesurées par ATG ont été obtenues en supposant que le cuivre déposé s'oxyde totalement en CuO, qui est l'oxyde le plus probable pour les conditions d'analyse utilisées [214]. Ces masses sont proches de la masse de Cu maximale déposable pour les expériences Cu1 et Cu2 (écarts de 26 et 7 % respectivement), et supérieures pour Cu3 et Cu4 (écarts allant de 28 à 53 %). Chaque échantillon n'a été analysé qu'une seule fois, ce qui limite la fiabilité des valeurs étant donnée l'hétérogénéité des MWCNTs. Les valeurs par ICP-MS sont *a priori* plus fiables. Elles sont beaucoup plus faibles, ce qui explique le fait que le dépôt n'ait pas pu être détecté par le capteur de pression différentielle et que les pesées soient négatives. Le taux de conversion de Cu(acac)₂ en cuivre pur n'excède pas 50 %, signifiant qu'une partie du précurseur n'a pas réagi sur la poudre du lit. Signalons que l'acétylacétonate de cuivre(II) s'est prématurément et légèrement décomposé sur le distributeur

(**Figure 5.1**) et le haut du sublimateur de manière uniforme, ce qui n'a entraîné aucune perte de charge. Cela pourrait en partie expliquer le faible taux de conversion sur les poudres. Le taux de conversion relativement faible de l'expérience Cu1 est une conséquence du colmatage des lignes et du distributeur par la décomposition du précurseur.



Figure 5.1 : Distributeur recouvert de cuivre à la suite d'un dépôt CVD

Le prétraitement oxydant des nanotubes de carbone semble favoriser le dépôt de cuivre, la masse obtenue par ICP-MS pour l'expérience Cu3 étant sensiblement supérieure à celle de l'expérience Cu2. Ceci démontre que des mécanismes hétérogènes sont à l'origine du dépôt de cuivre. L'abaissement de la température de 280°C à 250°C (expérience Cu4) semble aussi avoir une influence positive sur la quantité de métal déposé. La vitesse de dépôt reste cependant faible pour les conditions testées, au maximum égale à 4,3 mg.min⁻¹.

2.2. EVOLUTION DE LA TEMPERATURE DU LIT

Le **Tableau 5.3** présente les différences de température initiale et finale entre les thermocouples T1 et T3 pour chaque expérience. La hauteur finale H_f du lit est également fournie. L'ensemble des profils thermiques (T1, T2 et T3) de l'expérience Cu2 est donné en **Figure 5.2** à titre d'exemple. Les traits verticaux en pointillés symbolisent le début et la fin du dépôt. Les profils de températures des autres expériences étant identiques, ils sont reportés en **Annexe D**.

Tableau 5.3 : Différence de température initiale et finale entre les thermocouples T1 et T3 et hauteur finale du lit pour les dépôts à partir de $Cu(acac)_2$

Expérience	Différence de température initiale (°C)	Différence de température finale (°C)	Hauteur finale du lit H_f (cm)
Cu1	7,4	17,6	16,4
Cu2	11,8	13,8	16,5
Cu3	14,8	21,1	15,6
Cu4	15,4	17,8	16,3

Notons que la hauteur finale du lit H_f est plus basse que la hauteur initiale. L'écart entre les deux varie de 0,6 à 1,1 cm, ce qui correspond à une perte équivalente en masse de 3,7 à 6,3 g. Si l'on soustrait la masse de poudre éluée, l'écart de hauteur équivalente vaut 0,5-0,6 cm. Il est fort probable que cet écart vienne de l'imprécision de la mesure, le relevé des hauteurs étant réalisé manuellement par le haut du réacteur.

Signalons que nous avons éprouvé une certaine difficulté à fixer la température du lit à la valeur souhaitée avant l'injection des vapeurs de précurseur, notamment pour les expériences Cu2 et Cu3. Nous attribuons cette difficulté à l'installation du nouveau sublimateur qui joue aussi le rôle de boîte-

à-vent. La température de sublimation étant de 210°C, et compte-tenu de la proximité entre les chambres de sublimation et de réaction, des entrées d'air de refroidissement autour du distributeur ont été installées, pour ne pas favoriser une décomposition précoce de $\text{Cu}(\text{acac})_2$ par une température locale trop élevée. Ainsi, la différence de température entre l'unité de chauffe basse (309-314°C) et le sublimateur (210°C) a donné lieu à des gradients thermiques comme détaillé ci-dessous.

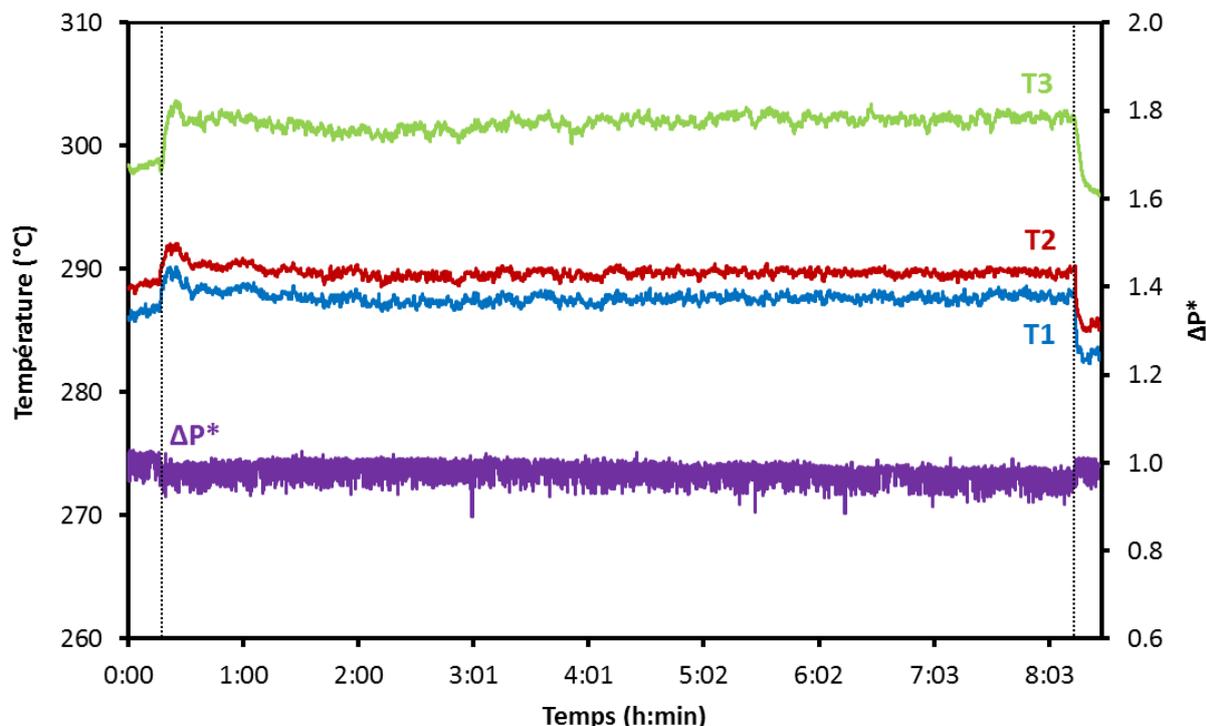


Figure 5.2 : Profils thermique et de ΔP^* pour l'expérience Cu2 ($T_D = 280^\circ\text{C} - t_D = 8\text{ h} - \text{support} = \text{MWCNTS bruts}$)

Pour Cu2 à Cu4, la partie basse du réacteur a donc été refroidie. Ceci explique l'écart important de $12,4 \pm 3,6^\circ\text{C}$ entre les températures T1 et T3 enregistré avant l'injection des vapeurs de précurseur à l'intérieur du réacteur. Cette différence augmente progressivement au cours des expériences et vaut $17,6 \pm 3,0^\circ\text{C}$ une fois le dépôt terminé. Le thermocouple T3 est situé dans le franc bord du lit (pour rappel, T1 est à 6 cm du distributeur, T2 à 12 cm et T3 à 18 cm). Comme dans le cas des dépôts à partir de ferrocène, T3 est donc en vision de la paroi du réacteur. Lors des expériences de dépôts de Fe, la température de consigne du four haut était plus faible de 117 à 153°C par rapport à celle du four bas. Cet écart explique pourquoi T3 diminuait : il se rapprochait de la consigne du four haut. Dans le cas des dépôts de cuivre, la partie basse du réacteur est refroidie par air. T3 est donc logiquement plus élevée que T1 et T2.

D'après le **Tableau 5.4** qui présente la valeur moyenne et l'écart maximal des températures T1 et T2, le lit est resté isotherme tout au long du dépôt. Excepté pour Cu1 suite à des problèmes de colmatage que nous abordons au paragraphe suivant, aucune variation importante de température n'est enregistrée lors des expériences de dépôt de cuivre. Cette relative isothermicité confirme la bonne fluidisation du lit tout au long des expériences. Etant donné que la fraction molaire en $\text{Cu}(\text{acac})_2$ est très faible, il paraît logique que les réactions chimiques liées au dépôt n'influent pas sur les profils thermiques du lit, ni sur la vitesse au minimum de fluidisation U_{mf} de la poudre. Le rapport de fluidisation U/U_{mf} reste donc inchangé tout au long des dépôts.

Tableau 5.4 : Valeur moyenne et différence de température entre les thermocouples T1 et T2 au cours des dépôts à partir de $\text{Cu}(\text{acac})_2$

Expérience	$t_D = 0$ h	$t_D = 2$ h	$t_D = 4$ h	$t_D = 6$ h	$t_D = 8$ h
Cu1	$280,8 \pm 1,4$	$273,5 \pm 2,1$	$275,9 \pm 2,9$	$278,0 \pm 2,7$	$279,1 \pm 2,6$
Cu2	$288,1 \pm 1,5$	$288,2 \pm 1,6$	$288,6 \pm 1,6$	$288,5 \pm 1,3$	$289,1 \pm 1,4$
Cu3	$275,5 \pm 2,0$	$280,1 \pm 2,0$	$279,0 \pm 2,0$	$279,0 \pm 2,1$	$278,8 \pm 2,0$
Cu4	$249,6 \pm 2,2$	$250,1 \pm 2,8$	$250,2 \pm 2,6$	$249,8 \pm 2,6$	$249,8 \pm 2,5$

2.3. EVOLUTION DE LA PERTE DE CHARGE

La **Figure 5.2** présente l'évolution de la perte de charge adimensionnelle ΔP^* pour l'expérience Cu2. Ce type de profil se retrouve également pour Cu3 et Cu4, qui sont donnés en **Annexe D**.

Excepté pour Cu1, les profils de perte de charge adimensionnelle diminuent tous légèrement au cours des dépôts. La masse de dépôt de cuivre sur le support MWCNTS est très faible, comme nous le verrons plus loin. Cette diminution de la perte de charge est attribuée à l'élutration. Le profil de ΔP^* de l'expérience Cu1 fait figure d'exception. En effet, la condensation du précurseur à l'intérieur des lignes de gaz, menant la vapeur du sublimateur au réacteur, ainsi que le dépôt sur le distributeur a provoqué un colmatage et une diminution du débit total des gaz. Des écarts de ΔP et température du lit sont apparus. L'expérience a donc été stoppée au bout de 6 h de dépôt.

2.4. ETUDE DE REPRODUCTIBILITE

Comme pour le fer, nous avons produit 1 kg de Cu-MWCNTs pour la fabrication d'un matériau composite à base de PEEK. 10 expériences de dépôt ont donc été réalisées, ce qui a permis d'effectuer une étude de reproductibilité selon les conditions de l'expérience Cu4, puisque c'est celle qui a donné la masse de cuivre déposée la plus élevée. La **Figure 5.3** donne l'évolution de la masse par pesée du lit et de $\text{Cu}(\text{acac})_2$ ainsi que la vitesse de sublimation du précurseur.

La masse maximale de Cu déposable estimée d'après la pesée du sublimateur, ainsi que la vitesse de sublimation du précurseur, sont constantes d'une expérience à l'autre. Elles valent respectivement $4,0 \pm 0,1$ g et $34,5 \pm 0,5$ $\text{mg}\cdot\text{min}^{-1}$. Ceci démontre une nouvelle fois la robustesse de ce système de sublimation. Les masses déposées déduites de la pesée du lit avant et après chaque expérience sont toutes négatives ($- 2,1 \pm 0,7$ g), comme observé précédemment. Le procédé de dépôt présente donc une reproductibilité satisfaisante. Les légères variations observées sont dues à la fois à l'hétérogénéité des lots de nanotubes d'origine industrielle et à la possibilité d'avoir perdu quelques milligrammes de poudre lors des opérations de déchargement.

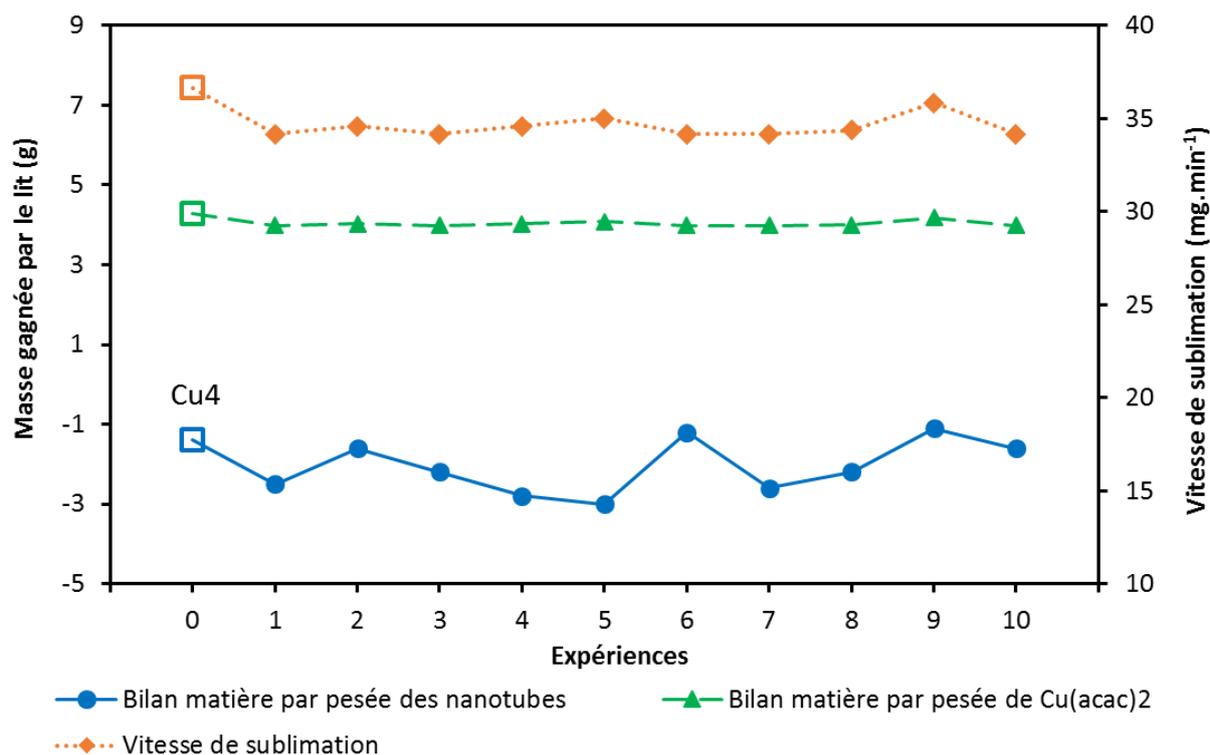


Figure 5.3 : Etude de reproductibilité - Evolution de la vitesse de sublimation et de la masse suivant deux bilans matières pour le dépôt de Cu sur MWCNTs

3. CARACTERISTIQUES DU MATERIAU Cu-MWCNTS

3.1. NATURE DU DEPOT PAR DIFFRACTION DES RAYONS X

Nous avons procédé à des analyses DRX, dont les spectres sont donnés sur la **Figure 5.4**, afin de déterminer la nature exacte du dépôt.

L'allure du spectre pour l'expérience Cu1 est identique à celui des nanotubes de carbone bruts, la masse de cuivre déposée étant trop faible pour être détectée. Les spectres des expériences Cu2, Cu3 et Cu4 révèlent trois nouveaux pics à $2\theta = 43,3^\circ$, $50,4^\circ$ et $74,0^\circ$ représentant respectivement les réflexions 111, 200 et 220 du cuivre pur [159], [165], [166]. Ces pics sont toutefois peu intenses, dû à la faible masse de cuivre déposée sur les nanotubes. Aucun oxyde n'a été détecté. En effet, l'oxyde cuivreux (Cu_2O) et l'oxyde cuivrique (CuO) émettent des signaux très intenses à respectivement $2\theta = 36,1^\circ$ et 39° , caractéristiques de leur réflexion 111 [215], [216]. Le dépôt obtenu sur nanotubes de carbone est donc du cuivre métallique polycristallin.

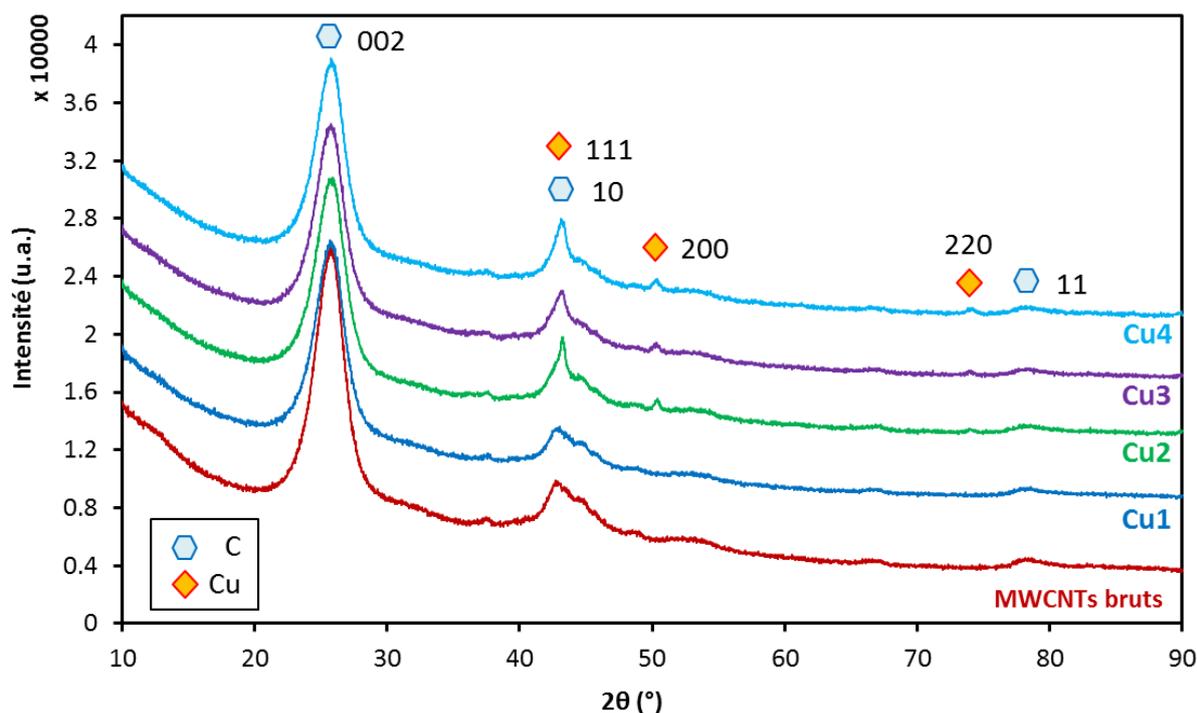


Figure 5.4 : Spectres DRX des expériences de dépôts à partir de $\text{Cu}(\text{acac})_2$ sur MWCNTs

3.2. OBSERVATIONS MEB-FEG-EDX DU DEPOT SUR MWCNTS BRUTS

La **Figure 5.5** montre des micrographies de l'expérience Cu1 à différentes échelles. La cartographie de l'élément Cu de la population de pelotes de la **Figure 5.5.a** révèle un faible signal, dû à la faible quantité de métal déposé (0,09 g d'après les analyses ICP-MS). Ce signal montre néanmoins que le dépôt semble uniforme sur l'ensemble de l'échantillon. Certaines pelotes possèdent des signaux plus intenses en surface (**Figure 5.5.c**). Il s'agit d'amas de nanoparticules qui semblent imbriqués dans la morphologie des pelotes. Leur taille est de quelques microns. Les nanoparticules qui les constituent ont un aspect ovoïde et font entre 100 et 300 nm. Nous n'analysons pas davantage Cu1 car l'essai a dû être stoppé prématurément.

L'expérience Cu2 fait intervenir une masse plus élevée de cuivre. D'après les vues d'ensemble de l'échantillon, certaines pelotes semblent posséder plus de métal que les autres, comme le montre la cartographie EDX en **Figure 5.6**. Cette ségrégation se retrouve également – bien que moins prononcée – pour les expériences Cu3 et Cu4 comme nous le verrons plus loin. Les pelotes concernées par ce dépôt privilégié semblent être les plus massives et celles ayant une morphologie de surface dite boursoufflée (plus de défauts de structure tant à l'échelle micro qu'à l'échelle nano par rapport aux pelotes plus lisses ou rugueuses), comme nous l'avons expliqué au Chapitre 3. Cette hétérogénéité vient de l'origine industrielle des MWCNTs. Il est à noter que c'est la première fois qu'une non-uniformité de dépôt est observée sur des pelotes de MWCNTs par le procédé de CVD en lit fluidisé. Les dépôts de silicium [4], d'oxyde d'étain (SnO_2) [4] et, comme nous l'avons constaté au Chapitre 4, de carbure de fer (Fe_3C), présentaient tous un recouvrement uniforme de l'ensemble de la population des pelotes. Mais les masses mises en jeu étaient toutes supérieures à 10 g. Il est donc possible que le dépôt démarre sur les pelotes de grand diamètre (davantage présentes en bas du lit près du distributeur) et/ou semblant présenter le plus de défauts morphologiques. Il aurait lieu ensuite sur l'ensemble de la poudre au fur et à mesure que la masse déposée augmente. Cette ségrégation en diamètre peut être due à la fluidisation. Comme l'ont reporté Jeong *et coll.* récemment, les pelotes de

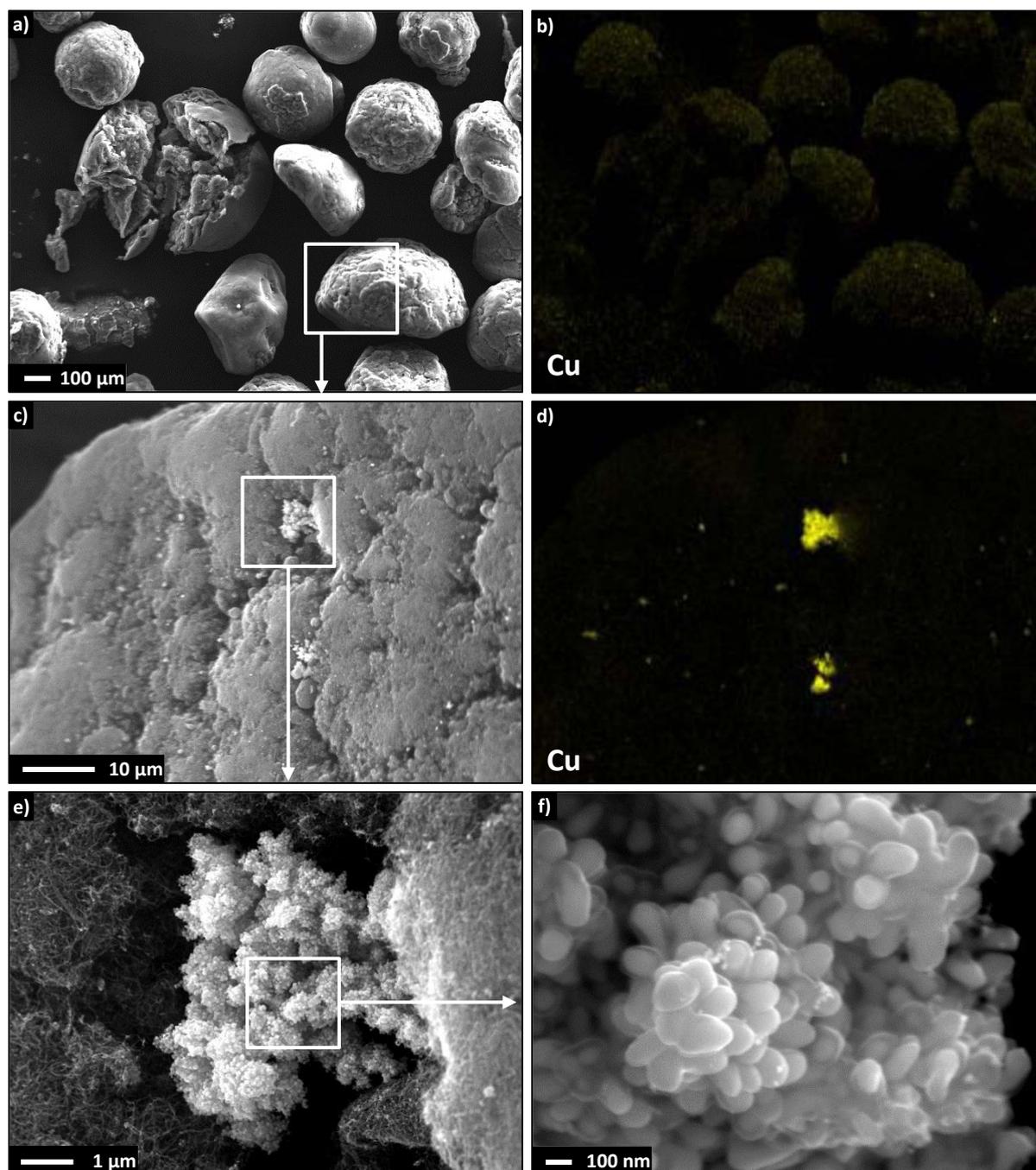


Figure 5.5 : (a,b,e et f) Micrographies MEB-FEG de l'expérience Cu1 et (b et d) cartographies EDX de l'élément Cu correspondantes

grand diamètre se trouvent dans la partie basse du lit car plus lourdes, et les plus fines dans la partie supérieure [99]. Les pelotes de grand diamètre, que nous avons défini comme massives au Chapitre 3, sont ainsi soumises en premier à la vapeur de précurseur. Une fois la couche des pelotes massives traversée, les vapeurs de précurseur restantes iraient réagir de préférence sur les pelotes présentant le plus de défauts de surface, telles que les boursoufflées.

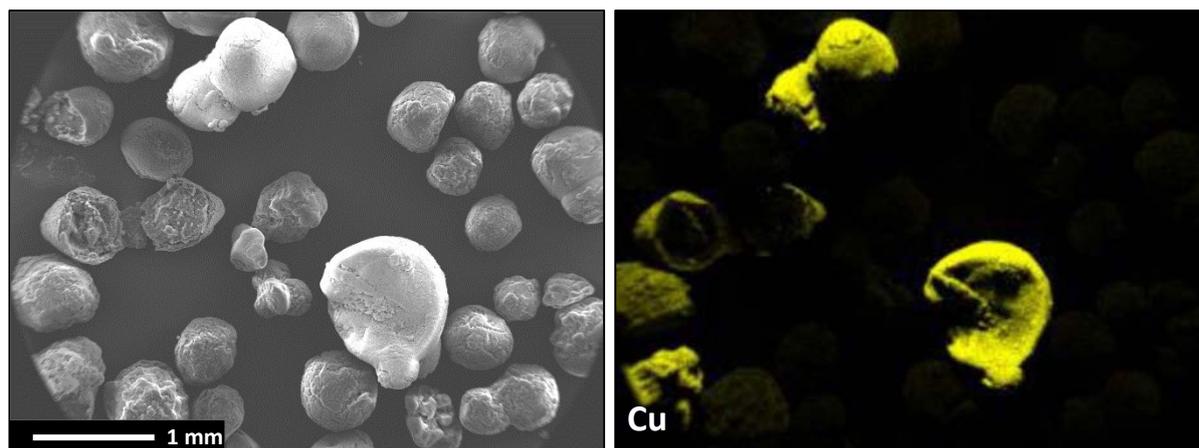


Figure 5.6 : Micrographie MEB-FEG d'une vue d'ensemble de l'échantillon issu de l'expérience Cu2 et cartographie EDX de l'élément Cu correspondante

Cette hétérogénéité du dépôt est confirmée par les agrandissements de la **Figure 5.7** réalisés à la fois sur des pelotes présentant un fort signal EDX et sur celles où ce signal est quasi-absent. Les pelotes où le cuivre est fortement présent sont recouvertes d'un tapis de nanoparticules de 100 à 500 nm sur toute leur surface (**Figure 5.7.a**). Cette échelle de taille correspond à ce qui a déjà été obtenu par Xu *et coll.* lorsque ceux-ci ont décorés des MWCNTS bruts avec des NPs de cuivre par électrodéposition [127]. Les nanotubes de carbone sont à peine visibles, et on devine que ces nanoparticules sont regroupées en amas, comme observés pour Cu1. Les pelotes où le signal de Cu est très faible en surface sont recouvertes de nanoparticules de 50 à 100 nm beaucoup plus éparées (**Figure 5.7.b**). Malgré les agrandissements effectués, il est impossible d'avancer si ces nanoparticules sont réellement déposées à la surface des nanotubes de carbone. Compte-tenu de l'énergie de liaison E_L du cuivre avec la paroi graphitique externe d'un nanotube (0,7 eV [208]), ce dépôt de surface semble difficile sans le recourt à un prétraitement des nanotubes les rendant chimiquement plus réactifs.

Des pelotes, présentant ou non un fort signal EDX, ont été ouvertes en deux à l'aide d'un scalpel au même titre que lors des observations des dépôts de Fe_3C . L'intérieur montre que des nanoparticules d'environ 150 nm semblent être présentes dans le milieu poreux (**Figures 5.7.c** et **5.7.d**). Leur répartition est plus éparse qu'en surface, mais reste uniforme.

Des lignes de profils ont été réalisées sur 3 pelotes ouvertes choisies parmi celles présentant les signaux EDX de cuivre les plus forts. Un exemple représentatif est donné en **Figure 5.8**. Le cuivre est majoritairement présent sur les 20 à 40 premiers μm d'épaisseur. Une concentration plus faible persiste jusqu'à 200 μm de profondeur. Le centre des pelotes apparaît vide. Ces lignes de profils montrent que le régime chimique, favorisant la diffusion des espèces dans la porosité des pelotes, n'est pas en place pour ces conditions opératoires sur nanotubes de carbone bruts.

Le fait que l'étape de diffusion des espèces métalliques à travers la porosité soit ici beaucoup plus lente que l'étape de réaction de dépôt pourrait être dû à une fraction molaire en précurseur en entrée du réacteur non suffisante pour assurer un dépôt jusqu'au cœur des pelotes. Elle ne vaut en effet que 0,34 %mol., alors que celle du ferrocène s'élevait à 1,2 %mol.. De plus, nous avons procédé à l'étude du mécanisme de décomposition de $Cu(acac)_2$ par spectrométrie de masse. Le spectre correspondant est donné en **Annexe H**. Le mécanisme de décomposition de l'acétylacétonate de cuivre (II) est différent de celui du ferrocène, qui ne fait que perdre successivement ses deux ligands [50]. De nombreuses espèces intermédiaires sont formées avant que l'atome de cuivre ne soit disponible. La fraction molaire d'entrée très faible et ces réactions de décomposition complexes peuvent expliquer le fait que

le régime chimique, avéré pour les dépôts de Fe_3C , n'est pas atteint pour le dépôt de cuivre sur nanotubes de carbone bruts.

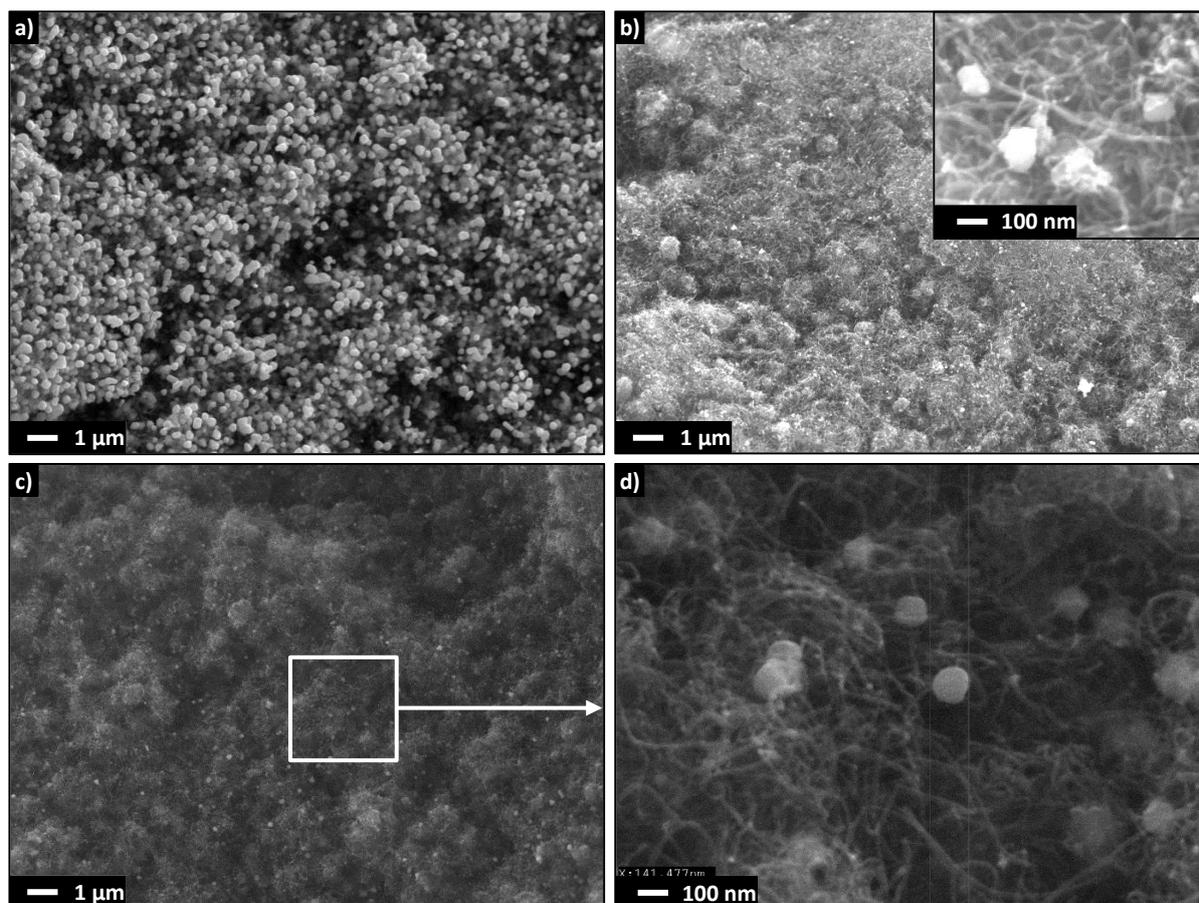


Figure 5.7 : Micrographies MEB-FEG (a) de la surface d'une pelote fortement concentrée en Cu, (b) de la surface d'une pelote faiblement concentrée en Cu et (c et d) de l'intérieur des pelotes à la suite de l'expérience Cu2

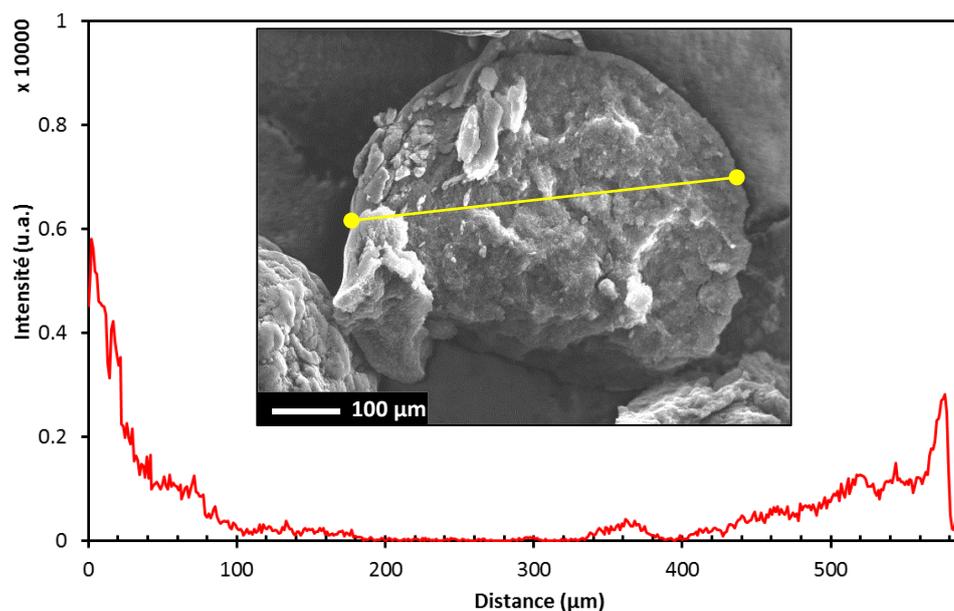


Figure 5.8 : Profil d'intensité de présence de Cu selon la ligne EDX tracée sur la micrographie d'une pelote issue de l'expérience Cu2

3.3. OBSERVATIONS MEB-FEG-EDX DU DEPOT SUR MWCNTS OXYDES

Des vues de l'ensemble des échantillons Cu3 et Cu4, montrant à la fois des pelotes entières et des pelotes coupées en deux sont données en **Figure 5.9** avec leur cartographie respective. Le cuivre est détecté sur l'ensemble de la population et son signal est plus intense par rapport aux expériences Cu1 et Cu2. Cela pourrait provenir du prétraitement oxydant qui aurait permis la création de nouveaux sites de nucléation, et de l'augmentation concomitante de la masse de cuivre déposée, d'après les analyses ICP-MS. La ségrégation de Cu d'une pelote à l'autre est moins prononcée, mais est toujours présente et concerne toujours les pelotes massives et boursoufflées, comme pour les dépôts sur nanotubes de carbone bruts.

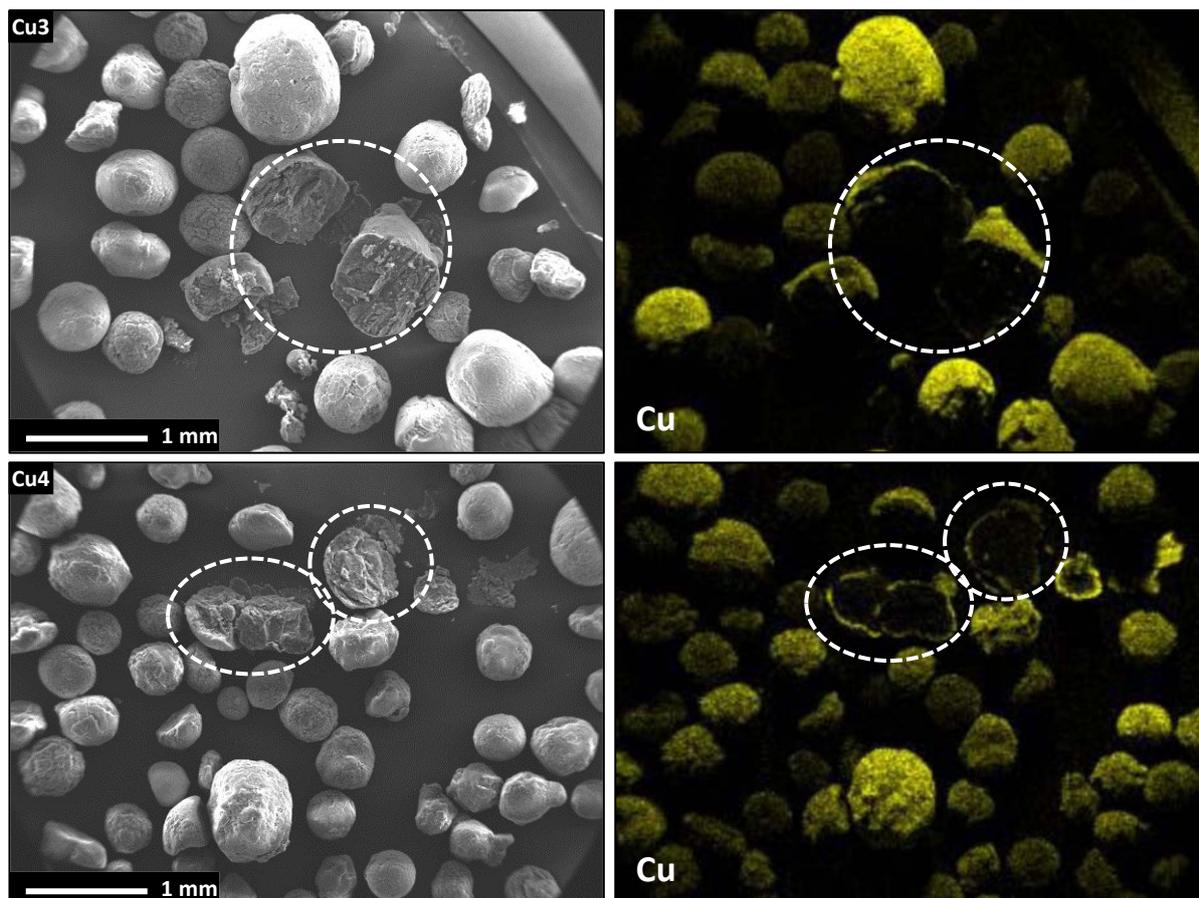


Figure 5.9 : Micrographies MEB-FEG des expériences Cu3 et Cu4 et cartographies EDX de l'élément Cu correspondantes – les cercles indiquent les pelotes ouvertes

Les pelotes ouvertes présentes sur les clichés (indiquées par des cercles) montrent un intérieur où le cuivre est quasi-absent. Des lignes de profils EDX ont été réalisées. L'exemple donné en **Figure 5.10** concerne une pelote issue de l'expérience Cu3 et est représentatif de l'ensemble des profils obtenus pour cet essai. Comme sur nanotubes de carbone bruts, le cuivre est majoritairement présent jusqu'à 20-40 μm de profondeur. Plus au centre, un infime signal est détecté sur toute la tranche. Ce signal se retrouve sur toutes les pelotes analysées. Il semblerait que l'oxydation des nanotubes ait sensiblement favorisé le dépôt à l'intérieur des pelotes, et que la concentration en précurseur soit demeurée assez élevée pour générer un dépôt jusqu'au cœur. Le régime chimique est par conséquent favorisé par le prétraitement oxydant, même s'il n'est pas complètement atteint.

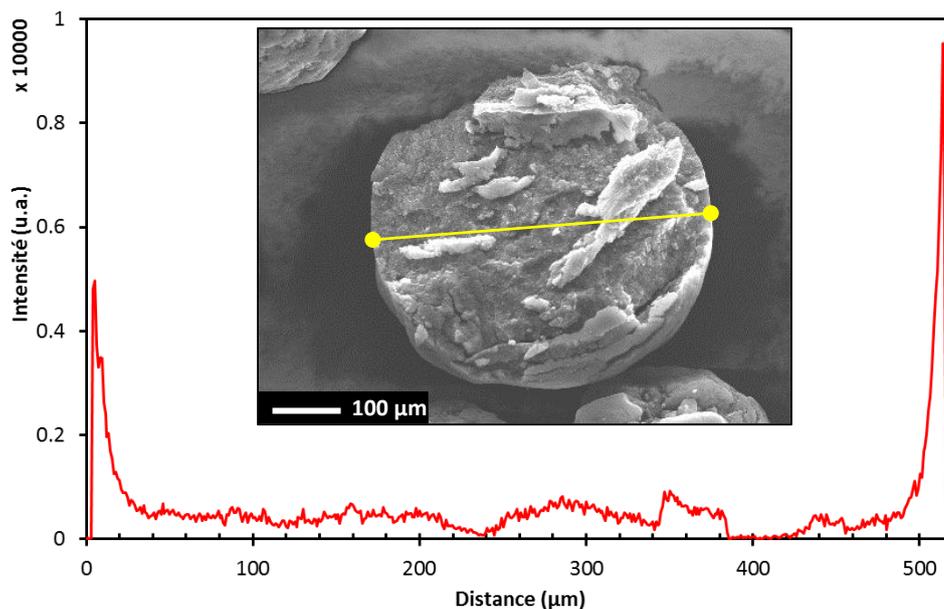


Figure 5.10 : Profil d'intensité de présence de Cu selon la ligne EDX tracée sur la micrographie d'une pelote issue de l'expérience Cu3

La **Figure 5.11** montre des agrandissements réalisés sur des pelotes des expériences Cu3 et Cu4. Les nanotubes de carbone sont recouverts de nanoparticules de cuivre clairement déposées sur toute leur longueur (**Figures 5.11.g** et **5.11.h**). Ces images montrent qu'il y a bien eu nucléation du cuivre en surface des MWCNTs. Ces nanoparticules ont un diamètre compris entre 10 et 50 nm pour le dépôt de l'expérience Cu3, et entre 10 et 20 nm pour le dépôt de l'expérience Cu4. Ces nanoparticules sont 10 fois plus petites que celles rencontrées sur les dépôts des expériences Cu1 et Cu2. Le prétraitement oxydant des nanotubes de carbone a donc permis d'augmenter le nombre de sites de nucléation des NPs de cuivre et d'abaisser leur taille. Ce résultat recoupe ceux obtenus dans la littérature pour le cuivre [127], mais aussi pour d'autres métaux (Pd [121] et Pt [122]). La baisse de la température de dépôt, et peut aussi avoir contribué à cette diminution de taille. La masse déposée étant plus forte pour l'essai Cu4, il est fort possible que le nombre de NPs soit plus élevé. La décomposition hétérogène de $\text{Cu}(\text{acac})_2$ sur MWCNTs oxydés semble donc favorisée à 250°C par rapport à 280°C.

Quelques amas de nanoparticules sont visibles en surface (flèches en **Figures 5.11.e** et **5.11.f**) pour les essais Cu3 et Cu4. Leur taille excède les 500 nm, et les nanoparticules qui les constituent dépassent les 100 nm. Ces amas sont sans doute liés à la présence de zones préférentielles de nucléation/croissance comme nous avons pu le voir pour Cu1. Les **Figures 5.11.c** et **5.11.d** montrent que plus en profondeur des NP plus grosses (50 à 90 nm) sont visibles et semblent prisonnières de l'enchevêtrement des nanotubes, comme il a pu être observé pour l'expérience Cu2. Par rapport à cette expérience (Cu2) elles sont plus petites mais ne semblent pas être plus nombreuses. Il s'avère également difficile de déterminer si elles sont accrochées aux parois graphitiques.

Des observations MET et METHR ont été réalisées sur un échantillon de nanotubes de carbone issu de l'expérience Cu3 et sont présentées en **Figure 5.12**. Les micrographies montrent des nanoparticules grossièrement sphériques dont la taille est comprise entre 25 et 50 nm. Cependant, il s'avère difficile d'observer une interface nanoparticule-nanotube. Les clichés semblent montrer que les NPs sont placées au niveau des défauts structuraux des nanotubes de carbone, tels que les coudes ou les extrémités. Ces résultats confirment les observations réalisées par MEB-FEG.

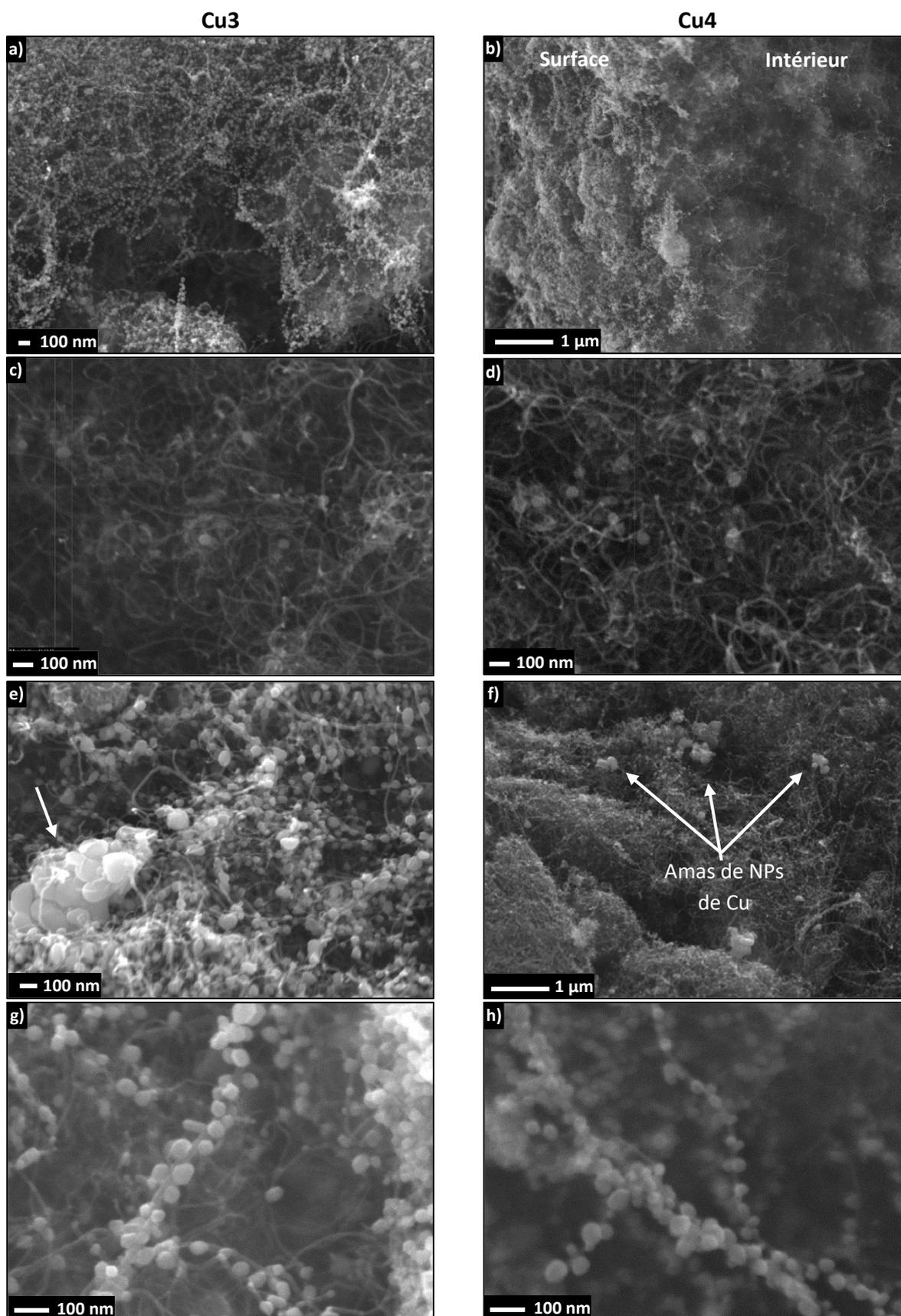


Figure 5.11 : Micrographies MEB-FEG des expériences Cu3 et Cu4 – (a) vue de la surface, (b) vue de la coupe, (c et d) intérieur des pelotes, (e et f) mise en évidence d'amas de nanoparticules et (g et h) vue rapprochée d'un nanotube de carbone décoré de NPs de cuivre

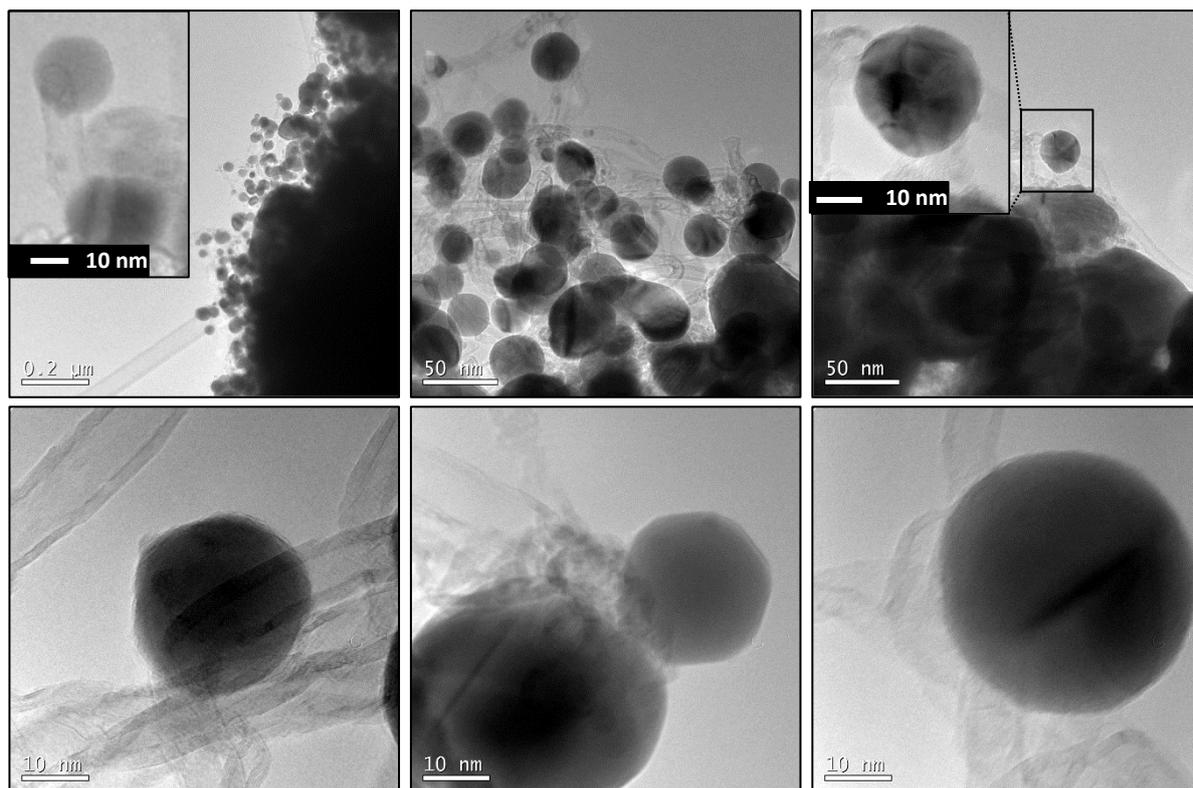


Figure 5.12 : Micrographies MET et METHR de l'expérience Cu3

A partir de certaines images MET, des lignes de profils des éléments Cu, C et O ont été réalisées sur quelques nanoparticules de cuivre grâce à une sonde EDX couplée au microscope à transmission. Un exemple représentatif des résultats est donné en **Figure 5.13**. Les nanoparticules sont entièrement constituées de cuivre pur, ce qui est en accord avec les résultats des analyses DRX. Aucune couche d'oxyde n'est détectée comme le montre le profil de concentration de l'oxygène alors que les poudres ont été stockées dans des flacons sans procédure d'inertage. Le profil de concentration du carbone émet un signal en surface de la nanoparticule. Cependant, ce signal peut provenir de l'environnement des NPs, c'est à dire des CNT présents au voisinage immédiat du cuivre.

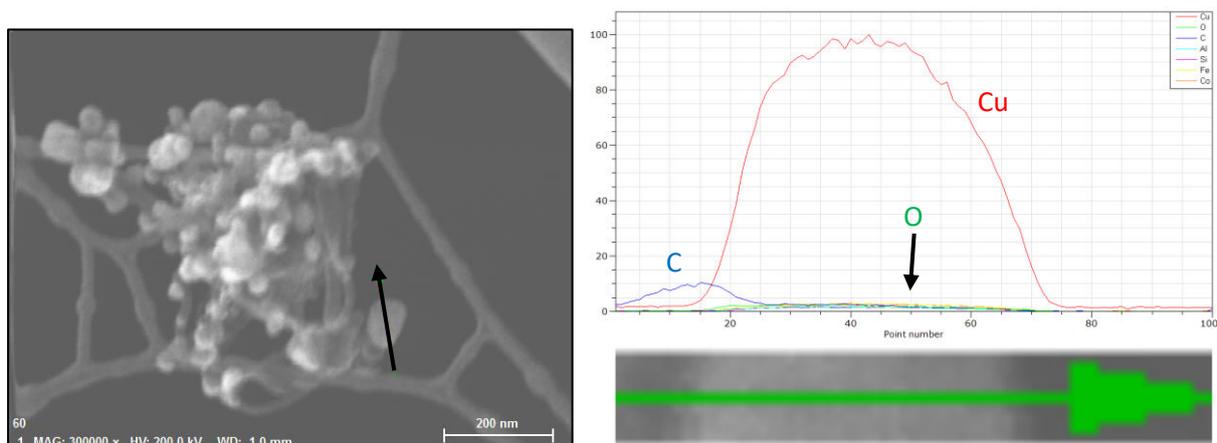


Figure 5.13 : Micrographie MET et lignes de profil des éléments Cu, C et O réalisées sur une nanoparticule de l'expérience Cu3

3.4. CARACTERISATION DES PELOTES PAR BET ET PYCNOMETRIE He

La surface spécifique et la masse volumique de squelette des nanotubes de carbone avant et après les dépôts de cuivre ont été mesurées par BET et pycnométrie à hélium. Les valeurs sont rassemblées dans le **Tableau 5.5**.

Tableau 5.5 : Masse volumique de squelette mesurée et calculée et surface spécifique des MWCNTS après les expériences de dépôt de cuivre

Expérience	S_{BET} ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	ρ_{ske} ($\text{kg}.\text{m}^{-3}$)	$\rho_{\text{ske,c}}$ ($\text{kg}.\text{m}^{-3}$)
MWCNTS bruts	213,7	2027 ± 7	-
Cu1	209,0	2028 ± 2	2033
Cu2	196,9	2062 ± 5	2116
Cu3	227,4	2224 ± 15	2131
Cu4	245,7	2199 ± 12	2169

L'erreur mesurée étant de $\pm 6 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, la surface spécifique de l'essai Cu1 n'évolue pas, ce qui est logique vue la faible masse de cuivre déposé. La surface spécifique S_{BET} des nanotubes de carbone à la suite de l'essai Cu2 est plus faible que celle des MWCNTS bruts. Cette diminution peut être attribuée au tapis de nanoparticules de cuivre, qui boucherait en partie la porosité des pelotes, comme cela a déjà été observé dans le cas de dépôts de silicium sur nanotubes de carbone Graphistrength®C100 [4]. Les pelotes issues de l'expérience Cu3 développent une surface spécifique plus importante que celle des nanotubes initiaux, malgré une masse déposée légèrement plus importante, d'après les analyses ICP-MS. La seule différence entre Cu2 et Cu3 étant le prétraitement oxydant, il est possible que le dépôt de cuivre, sous la forme de nanoparticules déposées à la surface des MWCNTs, non seulement ne bouche pas la porosité des pelotes mais en plus augmente la surface développée du matériau. Pour Cu4, la surface spécifique augmente encore. Ceci est dû 1) à la masse de cuivre déposé qui est plus importante que pour Cu3, et 2) aux nanoparticules déposées à la surface des MWCNTs qui sont plus petites et plus nombreuses que pour Cu3. Ces résultats indiquent que le cuivre s'est déposé sur la surface des MWCNTs sans boucher la porosité des pelotes.

D'après la masse de cuivre détectée par ICP-MS, le fait que la masse volumique de squelette de l'expérience Cu1 soit la même que celle des MWCNTS brut n'est pas surprenant. Elle augmente pour Cu2 où la quantité de cuivre est plus importante, mais elle inférieure à la valeur calculée, peut-être du fait de l'hétérogénéité du matériau. La nette augmentation pour Cu3, malgré la masse de Cu à peine supérieure, peut être également due à l'hétérogénéité du matériau. La valeur obtenue pour Cu4 est plus faible que pour Cu3 alors que la masse de cuivre déposée est plus forte. L'analyse n'ayant été réalisée que sur un seul échantillon, nous imputons ce résultat à l'hétérogénéité des MWCNTs.

En utilisant la masse volumique du cuivre ($8960 \text{ kg}.\text{m}^{-3}$) et le pourcentage massique de cuivre déposé déduit des analyses ICP-MS, nous avons calculé des masses volumiques de squelette ($\rho_{\text{ske,c}}$) à comparer aux valeurs obtenues par pycnométrie He. La concordance avec les valeurs mesurées est satisfaisante, aux erreurs d'analyse près.

4. CONCLUSION

Nos résultats démontrent la faisabilité du dépôt de cuivre pur à la surface de nanotubes de carbone multi-parois (MWCNTs), par le procédé MOCVD en lit fluidisé à pression atmosphérique, en présence d'hydrogène, en utilisant l'acétylacéonate de cuivre (II) comme précurseur

organométallique. Les dépôts réalisés ont été caractérisés par ATG, ICP-MS, BET, Pycnométrie He, DRX, MEB-FEG-EDX et METHR.

Le dépôt a lieu sur l'ensemble de la poudre, avec une préférence pour les pelotes massives et boursoufflées avec une répartition de surface uniforme. Le cuivre se présente sous forme de nanoparticules (NPs) de métal pur polycristallin, dont la taille et la distribution dépendent de la nature du substrat.

Sur MWCNTs bruts, le dépôt semble se limiter aux 40 premiers μm de profondeur. Les NPs dépassent la centaine de nanomètres et se regroupent en amas.

Sur MWCNTs oxydés, des NPs d'une dizaine de nanomètres sont déposées uniformément sur la surface des nanotubes, les défauts de structure et fonctions oxygénées générés par l'oxydation faisant office de sites de nucléation. Le prétraitement oxydant, en augmentant le nombre de sites de nucléation, permet le dépôt jusqu'au cœur des pelotes. Un abaissement de la température de dépôt favorise la décomposition hétérogène de $\text{Cu}(\text{acac})_2$ et permet d'augmenter la masse de cuivre déposé, de diminuer la taille des nanoparticules et d'augmenter leur nombre.

La surface spécifique du matériau après dépôt sur MWCNTs oxydés tend à augmenter, confirmant que le dépôt ne bouche pas la porosité des pelotes et a donc lieu de façon uniforme sur la surface des nanotubes de carbone.

Le dépôt de cuivre ne s'oxyde pas à l'air, ce qui permet de penser que sa valeur ajoutée en termes de conductivité électrique et thermique sera présente. Les études relatives au matériau composite Cu-MWCNTs/PEEK sont en cours au LGP/ENIT au moment où nous rédigeons ce chapitre.

Ces résultats sont originaux par rapport à l'état de l'art. Le procédé de CVD en lit fluidisé permet de déposer du cuivre pur de façon reproductible sur de grandes quantités de nanotubes de carbone par voie gazeuse, sans générer d'effluents liquides.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Ces travaux de thèse ont été réalisés dans le cadre d'un projet FUI portant sur le développement de nouveaux matériaux composites multifonctionnels destinés à remplacer l'aluminium en tant qu'élément constituant le packaging de l'électronique embarquée dans les avions.

Une des solutions envisagées a été l'insertion de nano-charges conductrices à l'intérieur d'une matrice polymère mécaniquement résistante. La décoration de nanotubes de carbone d'origine industrielle par des métaux conducteurs, tels que le fer et le cuivre, a représenté le cœur de ces travaux de thèse. Le procédé de CVD en lit fluidisé à pression atmosphérique a été étudié en vue de traiter de grandes quantités de nanotubes de carbone en une seule étape et sans générer de déchets liquides.

Les nanotubes de carbone multi-parois (MWCNTs) employés dans notre étude sont d'origine industrielle (Graphistrength®C100 d'Arkema) et n'ont pas subi d'étape de purification préalable à leur utilisation. Les diverses caractérisations réalisées mettent donc en évidence l'hétérogénéité du produit reçu. Les observations par microscopie électronique à transmission ont révélé que les nanotubes de carbone comportent entre 5 et 15 parois, sont recouverts de carbone amorphe et présentent de nombreux défauts de structure. Des visualisations par microscopie électronique à balayage ont révélé que ces nanotubes sont agglomérés en pelotes de 388 μm de diamètre moyen en volume. Ces pelotes présentent différentes morphologies de surface. La surface spécifique développée par ces matériaux, déterminée par méthode BET, est de 214 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$. Leur masse volumique de squelette obtenue par pycnométrie à hélium est de 2027 $\text{kg}.\text{m}^{-3}$. La pureté du produit a été étudiée. Les analyses élémentaires ont permis d'estimer le pourcentage massique de fer catalytique, issu du procédé de synthèse, à 1,35 %. Les spectroscopies infra-rouge et photoélectronique X ont montré que de rares fonctions oxygénées sont déjà présentes à la surface des nanotubes de carbone.

Les MWCNTs présentent une excellente aptitude à la fluidisation, qui a pu être vérifiée dans une colonne en verre à température ambiante. La vitesse minimale de fluidisation a été estimée à 1,3 $\text{cm}.\text{s}^{-1}$ par la méthode de Davidson et Harrison. L'expansion du lit et les différents régimes de fluidisation ont été étudiés et confirment l'appartenance des MWCNTs au groupe A de la classification de Geldart.

Une première étude a concerné l'oxydation des nanotubes de carbone à température ambiante en lit fluidisé dans l'objectif de rendre ces nanomatériaux plus réactifs chimiquement vis-à-vis du dépôt de métal. Trois mélanges gazeux à base d'oxygène et d'ozone avec ou sans présence de vapeur d'eau, ont été testés selon deux régimes de fluidisation (fluidisation homogène et lit turbulent), pour des durées de traitement allant jusqu'à 20 h. Des analyses thermogravimétriques et spectroscopiques (XPS et infra-rouge) ont montré que des fonctions oxygénées sont greffées à la surface des nanotubes de façon uniforme du bord au cœur des pelotes. Des fonctions carbonyles (acides carboxyliques, esters, cétones, aldéhydes, lactones), des alcools (hydroxyles, phénols), des éthers et des quinones ont été créés, selon un mécanisme en deux étapes. Des analyses thermogravimétriques (ATG), réalisées sous flux d'azote, ont permis d'estimer le pourcentage massique de ces fonctions aux températures des dépôts. Des observations microscopiques à transmission en haute résolution (METHR) ont révélé que la structure des nanotubes de carbone avait été modérément altérée. Quelques extrémités des tubes sont ouvertes et des trous dans les parois des tubes sont visibles, non seulement sur les défauts initiaux (tels que les

coudes), mais également sur les sections droites des parois. Ces résultats dépendent du temps de traitement et de la composition de la phase gaz. L'exaltation du processus d'oxydation en présence de vapeur d'eau, la non-influence du rapport U/U_{mf} sur le comportement du procédé, et un optimum du temps de traitement situé entre 6 et 9 h ont été démontrés. Tous ces résultats prouvent qu'il est possible d'oxyder de façon uniforme de grandes quantités de nanotubes de carbone en une seule étape, selon un procédé simple, peu gourmand en énergie, ne générant aucun déchet liquide à retraiter ou à recycler, et pouvant proposer différentes intensités d'oxydation à la demande très facilement.

En termes de perspectives, un système d'analyse en ligne de la composition des gaz en sortie du procédé de dépôt permettrait de doser les espèces O_3 et H_2O . Des bilans matières pourraient être réalisés en considérant la masse d'espèces gazeuses oxydantes injectées et la masse des fonctions oxygénées greffées, pour mieux évaluer l'efficacité du procédé. Des essais avec d'autres compositions gazeuses d'entrée en O_3 et H_2O , voire à d'autres températures, pourraient aussi être envisagés pour compléter cette étude.

Une campagne d'expériences de dépôt par CVD en lit fluidisé sur MWCNTs à partir de ferrocène a ensuite été réalisée en testant plusieurs compositions de la phase gaz et deux supports différents (MWCNTs bruts et MWCNTs oxydés). Une fraction volumique de précurseur en entrée de 1,2 % a été envoyée à travers un lit de 100 g de nanotubes de carbone pendant 3 h. L'azote, seul ou additionné d'hydrogène ou de vapeur d'eau, mène à un dépôt de carbure de fer Fe_3C sur l'ensemble de la poudre. Les analyses élémentaires montrent que le pourcentage massique de fer déposé varie entre 18 et 33 %. La découpe des pelotes et leur analyse EDX révèlent que celui-ci est présent partout du bord jusqu'au cœur des pelotes. Ce résultat valide les conditions opératoires que nous avons choisies, favorables au régime chimique, c'est-à-dire à la diffusion des espèces gazeuses réactives à l'intérieur de la porosité du substrat. Le dépôt prend la forme de nanoparticules (NPs) recouvertes d'une couche de carbone graphitique qui semblent prisonnières de l'enchevêtrement des pelotes. De nouveaux nanotubes de carbone se forment à partir de ces NPs, excepté avec l'hydrogène qui inhibe leur croissance et maximise le pourcentage de fer contenu dans les dépôts. Le dépôt sur MWCNTs oxydés conduit à la formation de NPs plus petites et mieux dispersées, démontrant qu'un mécanisme de dépôt hétérogène est à l'origine de la formation de ces NPs, probablement en combinaison de mécanismes homogènes.

L'air, ajouté à la phase gazeuse à $400^\circ C$, conduit à la destruction de plus de la moitié du lit et à l'établissement d'un régime diffusionnel, par l'exaltation des réactions de décomposition du ferrocène. Ce régime est responsable du recouvrement des pelotes restantes par une coque dense et uniforme d'oxyde de fer Fe_2O_3 , empêchant la diffusion du fer à l'intérieur de la porosité.

Tous ces résultats mettent en évidence la difficulté à déposer du fer pur à la surface de MWCNTs par CVD en lit fluidisé à partir de ferrocène. Contrairement à d'autres dépôts (Si, TiO_2), l'utilisation de conditions éprouvées sur substrats plans n'a pas été couronnée de succès en lit fluidisé. La propension à former en phase homogène des nanoparticules de carbure de fer et des nanoobjets, les mécanismes hétérogènes peu connus que le ferrocène engendre, et le fait qu'un lit fluidisé exalte les réactions homogènes, peuvent expliquer ces résultats. La réactivité du substrat joue certainement aussi un rôle sur la nature du dépôt formé. Cela ouvre plusieurs perspectives de travail.

Tout d'abord, il faudrait réaliser une étude des différents mécanismes de décomposition du ferrocène en phase gaz, avec de l'azote puis avec différents gaz réactifs, afin de déterminer les cinétiques de réactions associées. Il serait aussi nécessaire d'étudier les cinétiques des réactions de dépôt. Ce travail, long et difficile puisqu'il serait à réaliser pour chaque espèce, permettrait toutefois ensuite de prédire

la faisabilité et la nature du dépôt en optimisant les conditions opératoires (composition des gaz d'entrée, température de dépôt, etc.), notamment par des simulations CFD (*Computational Fluid Dynamics*).

Dans la continuité de l'optimisation des paramètres, il serait intéressant d'expérimenter un rapport de fluidisation U/U_{mf} à peine supérieur à 1. Les nanotubes de carbone appartenant au groupe A de la classification de Geldart, leur aptitude à une fluidisation homogène pourrait être mise à profit pour éviter la formation de bulles favorables aux réactions de décomposition en phase homogène, et donc essayer de favoriser les réactions hétérogènes pouvant conduire au dépôt de fer pur.

L'utilisation d'autres précurseurs de fer est également à considérer. L'acétylacétonate de fer (III) $Fe(acac)_3$ est un précurseur potentiel. Pour les dépôts CVD, il requiert la présence d'oxygène et une température de dépôt différente (entre 300 et 500°C) [50]. Le dépôt serait un oxyde de fer qui pourrait ensuite être réduit par un post-traitement sous hydrogène. Cependant, son mécanisme de décomposition est complexe et il est possible que le dépôt soit pollué par du carbone. De plus, il nécessite des conditions de sublimation précises sous peine de se liquéfier au lieu de se sublimer.

Une autre perspective, plus exotique, consisterait en un pré-dépôt d'oxyde (TiO_2) ou de carbure de titane (TiC) à la surface des nanotubes de carbone [133], [135]. Le titane a en effet une excellente affinité avec les nanotubes de carbone et se dépose sous la forme d'un film continu sur lequel le fer pourrait venir se déposer de façon uniforme. Dans cette optique, Feng et Puddephatt ont réussi à recouvrir par CVD des nanotubes de carbone multi-parois par un film continu de TiC/TiO_2 . Ils ont ensuite déposé sur ce pré-dépôt les éléments Ni, Pd, Pt et leurs alliages (Ni/Pd et Pd/Pt) sous forme de film continu [133]. Dans le cadre d'utilisations où les conductivités électrique ou thermique sont sollicitées, il serait important de préalablement déterminer les épaisseurs de TiO_2 ou de TiC minimales et les propriétés conductrices de ces nanomatériaux composites TiC/TiO_2 -MWCNTs.

La faisabilité d'un dépôt de cuivre pur sous forme de nanoparticules déposées sur la surface des MWCNTs a enfin été démontrée par CVD en lit fluidisé. Ce résultat a été obtenu par la décomposition de l'acétylacétonate de cuivre (II) à 250 et 280°C en présence d'hydrogène sur des nanotubes de carbone oxydés. Le dépôt a surtout lieu dans les premiers 40 μm d'épaisseur des pelotes, mais le prétraitement a permis un dépôt jusqu'au cœur des pelotes. Ce résultat confirme que le prétraitement oxydant augmente la réactivité de surface des MWCNTs. Le fait que le régime chimique n'ait pas été totalement atteint provient de la faible fraction molaire du précurseur en entrée du réacteur. Les masses de métal déposées sont de ce fait faibles, de l'ordre de 2 g.

Nous avons rencontré quelques difficultés qui ouvrent un certain nombre de perspectives.

Le dispositif boîte-à-vent/sublimateur mène à la décomposition prématurée d'une partie du précurseur au niveau du distributeur. Pour éviter cela et augmenter l'apport de vapeur de $Cu(acac)_2$ dans le réacteur, l'injection liquide directe (*Direct Liquid Injection* – DLI) est une alternative particulièrement intéressante. Ce système, qui requiert l'utilisation d'un solvant dans lequel le précurseur va se dissoudre, pourrait permettre 1) d'atteindre une fraction molaire de $Cu(acac)_2$ en entrée du réacteur beaucoup plus importante que celle que nous avons obtenu et 2) d'éviter la décomposition prématurée du précurseur par une injection directement au sein du lit de poudre.

L'utilisation d'un autre précurseur tel que le nitrate de cuivre (II) tri-hydraté $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ dissous dans du méthanol pourrait se révéler intéressante. Crick et Parkin obtiennent avec cette solution des

films de cuivre pur par AACVD (*Aerosol Assisted CVD*) à 350°C sur des plans de silice [217], [218]. Nous pourrions également nous tourner vers d'autres précurseurs de la même famille que l'acétylacétonate de cuivre (II) qui présentent une volatilité supérieure et permettraient de déposer de plus grandes quantités de métal. De tels précurseurs (comme $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ ou $\text{Cu}(\text{tfac})_2$ par exemple [152]) ne sont cependant synthétisés que pour des utilisations en laboratoire qui ne font intervenir que de faibles quantités. Ils restent donc actuellement beaucoup trop chers pour une utilisation à l'échelle de notre réacteur.

Une étude de l'influence de la nature chimique des fonctions greffées et/ou de l'intensité des dommages structuraux créés par l'oxydation sur la vitesse de dépôt, sa sélectivité et son agencement pourrait être envisagée. Cela permettrait à terme d'oxyder à façon les MWCNTs suivant la réactivité du précurseur CVD.

L'insertion de nanotubes de carbone bruts, oxydés et recouverts de carbure de fer Fe_3C , dans du poly-éther-éther-cétone (PEEK), suivant différents taux de charge, a été réalisée au Laboratoire de Génie de Production de l'Ecole Nationale des Ingénieurs de Tarbes. Des tests sur les propriétés mécaniques et thermiques de ces matériaux composites ont été effectués. La dispersion des nano-charges au sein du polymère est satisfaisante, bien que dans le cas des nano-composites Fe_3C -MWCNTs, des agglomérats de NPs de Fe_3C ont pu être observés par microscopie électronique à balayage. En ce qui concerne la conductivité thermique, il est possible de classer ces matériaux tels que : MWCNTs/PEEK = O-MWCNTs/PEEK > Fe_3C -MWCNTs/PEEK > PEEK. Elle reste cependant du même ordre de grandeur (entre 0,3 et 0,5 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) que celle du PEEK seul (0,23 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$). Enfin, les tests mécaniques ont été réalisés lorsque le polymère était chargé de MWCNTs bruts ou oxydés. Les résultats indiquent l'oxydation des nanotubes de carbone n'a que peu d'influence sur les valeurs des modules de conservation G' et de perte G'' .

Il ne s'agit bien sûr que des premiers résultats et des études plus approfondies seraient nécessaires, en particulier concernant le procédé de mélange des MWCNTs dans le PEEK qui n'a pas été optimisé. Les résultats concernant les nano-charges Cu-MWCNTs devraient être disponibles début novembre 2016. Le cuivre étant un meilleur conducteur que le fer, et étant directement déposé à la surface des nanotubes de carbone sans s'être oxyder, les conductivités thermiques et électriques du composite final devraient être plus élevées que celles des composites déjà testés.

Les résultats que nous avons obtenus sont originaux par rapport à l'état de l'art et ont fait l'objet de plusieurs publications et communications à des congrès, comme listés en page suivante.

Nos travaux ont mis en œuvre une démarche de recherche interdisciplinaire, du génie des procédés à la science des matériaux, des technologies des poudres jusqu'à l'application visant à fabriquer des matériaux composites. Cette démarche était nécessaire pour maîtriser les procédés et pour caractériser le matériau de l'échelle macroscopique à l'échelle nanométrique. Nos résultats démontrent que les procédés étudiés sont capables de traiter de grandes quantités de nanotubes de carbone de façon uniforme, sans rejet d'effluent liquides et avec des coûts modérés. L'oxydation et le dépôt de métaux sont deux opérations qui peuvent être réalisées dans le même réacteur, si celui-ci fonctionne en batch, où dans des réacteurs différents mais connectés pour des opérations en continu. La versatilité du procédé permettrait de déposer d'autres métaux ou métalloïdes, sur des MWCNTs ou d'autres types de

poudres, poreuses ou pas, ouvrant des applications potentielles dans les domaines de la catalyse ou des énergies nouvelles, pour former des matériaux d'électrode par exemple.

Liste des communications et publications issues de cette thèse

Publications

P.Lassègue, N. Coppey, L. Noé, M. Monthioux, B. Caussat, “**Decoration of Carbon Nanotubes by Semiconducting or Metallic Nanoparticles using Fluidized Bed Chemical Vapour Deposition**”, *KONA Powder and Particle Journal* 33, 2016, 322-332 (**Publié**)

P. Lassègue, L. Noé, M. Monthioux, B. Caussat B, “**Iron deposition on multi-walled carbon nanotubes by fluidized bed MOCVD for aeronautic applications**”, *Physica Status Solidi C* 12(7), 2015, 861-868 (**Publié**)

Communications orales et par affiche

P. Lassègue, L. Noé, J.-C. Dupin, M. Monthioux, B. Caussat B, “**Dépôt Chimique à partir d’une phase Vapeur en lit fluidisé de nanoparticules de cuivre sur nanotubes de carbone multi-parois**”, Présentation orale, Congrès SFEC 2016, Carqueiranne, France, 17-20 Mai 2016

P. Lassègue, L. Noé, J.-C. Dupin, P. Puech, M. Monthioux, B. Caussat B, “**Oxydation ménagée de nanotubes de carbone multi-parois en lit fluidisé à partir de mélanges gazeux à base d’ozone**”, Poster, Congrès SFEC 2016, Carqueiranne, France, 17-20 Mai 2016

P. Lassègue, L. Noé, J.-C. Dupin, P. Puech, M. Monthioux, B. Caussat B, “**Iron nanoparticles deposited on ozone pre-treated carbon nanotubes by Fluidized Bed Metal Organic Chemical Vapor Deposition**”, Poster, Congrès TNT 2015, Toulouse, France, 7-11 Septembre 2016

P. Lassègue, L. Noé, M. Monthioux, B. Caussat B, “**Iron deposition on multi-walled carbon nanotubes by fluidized bed MOCVD for aeronautic applications**”, Présentation orale; Congrès EuroCVD 20, Sempach, Suisse, 13-17 Juillet 2015

P. Lassègue, L. Noé, M. Monthioux, B. Caussat B, “**Synthesis of metal-coated multi-walled carbon nanotubes by fluidized bed MOCVD for aeronautic applications**”, Poster; Congrès Carbon 2015, Dresde, Allemagne, 13-17 Juillet 2015

P. Lassègue, L. Noé, M. Monthioux, B. Caussat B, “**Dépôt de fer sur nanotubes de carbone multi-parois par CVD en lit fluidisé pour applications aéronautiques**”, Présentation orale, Congrès Matériaux 2014, Montpellier, France, 24-28 Novembre 2014

Annexes

ANNEXE A. Fiche de Données de Sécurité du Ferrocène	185
ANNEXE B. Fiche de Données de Sécurité de l'acétylacétonate de cuivre (II)	188
ANNEXE C. Fiche de Données de Sécurité des nanotubes de carbone Graphistrength®C100	195
ANNEXE D. Profils thermiques et de pertes de charge adimensionnelle ΔP^*	204
1. DIAGRAMME DE PERTES DE CHARGE DU DISTRIBUTEUR	204
2. PROFILS THERMIQUES ET DE ΔP^* DES DEPOTS A PARTIR DE FERROCENE	205
3. PROFILS THERMIQUES ET DE ΔP^* DES DEPOTS A PARTIR DE $\text{Cu}(\text{acac})_2$	207
ANNEXE E. Préparation, mise en forme et analyses des mélanges composites à base de PEEK .	209
1. PREPARATION DES MELANGES	209
2. MISE EN FORME DE PLAQUETTE	211
3. TECHNIQUES D'ANALYSES DES COMPOSITES	211
ANNEXE F. Températures de consignes des fours pour les expériences de dépôts	215
ANNEXE G. Courbes d'analyses thermogravimétriques	216
ANNEXE H. Etude de la décomposition de $\text{Cu}(\text{acac})_2$ par spectrométrie de masse	217
ANNEXE I. Bonus	218

ANNEXE A. Fiche de Données de Sécurité du Ferrocène



MATERIAL SAFETY DATA SHEET

Manufacturer: Strem Chemicals, Inc
7 Mulliken Way
Newburyport, MA 01950-4098 U.S.A.
www.strem.com

Strem Customer Service (978) 499-1600
CHEMTREC (Emergency Only) (800) 424-9300
Poison Center (800) 562-8236

Section 1: Product Identification

Chemical Name:	Bis(cyclopentadienyl)iron, 98% (Ferrocene)
Product Number:	26-1699
CAS Registry Number:	102-54-5
Formula:	(C ₅ H ₅) ₂ Fe
EINECS Number:	203-039-3
Chemical Family:	metallocene
Synonym:	Ferrocene, Dicyclopentadienyl iron, Iron bis (cyclopentadiene), iron bis-cyclopentadienide

Section 2: Composition and Information on Ingredients

Ingredient	CAS Number	Percent	ACGIH (TWA)	OSHA (PEL)
Title Compound	102-54-5	100%	10 mg/m ³	10 mg/m ³

Section 3: Hazards Identification

Emergency Overview:	Harmful if swallowed. May be irritating to skin, eyes and mucous membranes.
Primary Routes of Exposure:	Ingestion, eyes
Eye Contact:	May cause slight to mild irritation of the eyes.
Skin Contact:	May cause slight to mild irritation of the skin.
Inhalation:	May be irritating to the nose, mucous membranes and respiratory tract.
Ingestion:	Harmful if swallowed. Ingestion may lead to vomiting, and diarrhea.
Acute Health Affects:	Harmful if swallowed. May be irritating to skin, eyes and respiratory tract.
Chronic Health Affects:	Prolonged exposure may cause liver disease. Possible risk of irreversible effects.
NTP:	No
IARC:	No
OSHA:	No

SECTION 4: First Aid Measures

Eye Exposure:	Immediately flush the eyes with copious amounts of water for at least 10-15 minutes. A victim may need assistance in keeping their eye lids open. Get immediate medical attention.
Skin Exposure:	Wash the affected area with water. Remove contaminated clothes if necessary. Seek medical assistance if irritation persists.
Inhalation:	Remove the victim to fresh air. Closely monitor the victim for signs of respiratory problems, such as difficulty in breathing, coughing, wheezing, or pain. In such cases seek immediate medical assistance.
Ingestion:	Seek medical attention immediately. Keep the victim calm. Give the victim water (only if conscious). Induce vomiting only if directed by medical personnel.



MATERIAL SAFETY DATA SHEET

Manufacturer: Strem Chemicals, Inc.
7 Mulliken Way
Newburyport, MA 01950-4098 U.S.A.
www.strem.com

Strem Customer Service (978) 499-1800
CHEMTREC (Emergency Only) (800) 424-9300
Poison Center (800) 582-8238

SECTION 5: Fire Fighting Measures	
Flash Point:	not applicable
Autoignition Temperature:	none
Explosion Limits:	none
Extinguishing Medium:	carbon dioxide, foam or dry powder
Special Fire Fighting Procedures:	If this product is involved in a fire, fire fighters should be equipped with a NIOSH approved positive pressure self-contained breathing apparatus and full protective clothing.
Hazardous Combustion and Decomposition Products:	If involved in a fire this material may emit irritating fumes.
Unusual Fire or Explosion Hazards:	No unusual fire or explosion hazards.

SECTION 6: Accidental Release Measures	
Spill and Leak Procedures:	Small spills can be mixed with vermiculite, sodium carbonate or other suitable non combustible adsorbent and swept up.

SECTION 7: Handling and Storage	
Handling and Storage:	Store in a cool, dry area away from heat and direct sunlight.

SECTION 8: Exposure Controls and Personal Protection	
Eye Protection:	Always wear approved safety glasses when handling a chemical substance in the laboratory.
Skin Protection:	Wear protective clothing and gloves.
Ventilation:	Material may form a fine dust. If possible, handle the material in an efficient fume hood.
Respirator:	If ventilation is not available a respirator should be worn. The use of respirators requires a Respirator Protection Program to be in compliance with 29 CFR 1910.134.
Ventilation:	Material may form a fine dust. If possible, handle the material in an efficient fume hood.
Additional Protection:	No additional protection required.

SECTION 9: Physical and Chemical Properties	
Color and Form:	orange xtl.
Molecular Weight:	188.04
Melting Point:	172-173°C
Boiling Point:	249°C
Vapor Pressure:	volatile in steam
Specific Gravity:	no data
Odor:	none
Solubility in Water:	insoluble

SECTION 10: Stability and Reactivity	
Stability:	air and moisture stable
Hazardous Polymerization:	no hazardous polymerization
Conditions to Avoid:	none
Incompatibility:	Oxidizing agents and halogens
Decomposition Products:	carbon dioxide, carbon monoxide, organic fumes, and iron oxide



MATERIAL SAFETY DATA SHEET

Manufacturer: Strem Chemicals, Inc
7 Mulliken Way
Newburyport, MA 01950-4098 U.S.A.
www.strem.com

Strem Customer Service (978) 499-1800
CHEMTREC (Emergency Only) (800) 424-9300
Poison Center (800) 582-8238

SECTION 11: Toxicological Information

RTECS Data: Oral (rat); LD50: 1320 mg/kg. Intraperitoneal (rat); LD50: 500 mg/kg. Oral (mouse); LD50: 832 mg/kg. Intravenous (mouse); LD50: 178 mg/kg. Inhalation (rat); TCLo: 38 mg/m³/2W-I. Inhalation (mouse); TCLo: 20 mg/m³/2W-I. Oral (dog); TDLo: 54800 mg/kg/28W-I. Intramuscular (rat); TDLo: 5175 mg/kg/2Y-I.
Bacteria-Salmonella typhimurim; Mutation in microorganisms: 10 ug/plate. Hamster ovary; Sister chromatid exchange: 130 ug/L.

Carcinogenic Effects: Insufficient data
Mutagenic Effects: Possible mutagen
Tetragenic Effects: No data

SECTION 12: Ecological Information

Ecological Information: No information available

SECTION 13: Disposal Considerations

Disposal: Dispose of according to local, state and federal regulations.

SECTION 14: Transportation

Shipping Name (CFR): Non-hazardous
Hazard Class (CFR): NA
Additional Hazard Class (CFR): NA
Packaging Group (CFR): NA
UN ID Number (CFR): NA
Shipping Name (IATA): Non-hazardous
Hazard Class (IATA): NA
Additional Hazard Class (IATA): NA
Packaging Group (IATA): NA
UN ID Number (IATA): NA

SECTION 15: Regulatory Information

TSCA: Listed in the TSCA inventory.
SARA (Title 313): Title compound not listed.
Second Ingredient: None
Third Ingredient: None

SECTION 16: Other Information

Disclaimer: The information herein is believed to be accurate and reliable as of the date compiled. However, Strem Chemicals, Inc. makes no representation, warranty, or guarantee of any kind with respect to the information contained in this document or any use of the product based on this information.

Preparation Date: 1/11/2002
Revision Date: 12/14/2011

Strem Chemicals, Inc.
7 Mulliken Way
Newburyport, MA 01950-4098 USA
Tel: (978) 499 1600
Fax: (978) 465 3104
Toll free (in USA & Canada)
Tel: (800) 647 8736
Fax: (800) 517 8736
info@strem.com

Strem Chemicals, Inc.
15, rue de l'Atome, Z.I.
67800 BIRSCHHEIM (France)
Tel: (33) 03 88 62 52 60
Fax: (33) 03 88 62 28 81
info.europe@strem.com

Strem Chemicals, Inc.
Postfach 1215
77672 KEHL (Germany)
Telefon: 0 78 51/ 7 58 79
info.europe@strem.com

Strem Chemicals UK, Ltd.
Newton Hall
Town Street
Newton
Cambridge, England CB22 7ZE
Tel: 0845 643 7263
Fax: 0845 643 7362
enquiries@strem.co.uk

ANNEXE B. Fiche de Données de Sécurité de l'acétylacétonate de cuivre (II)

SIGMA-ALDRICH
sigma-aldrich.com
FICHE DE DONNÉES DE SÉCURITÉ

conformément au Règlement (CE) No. 1907/2006

Version 5.0 Date de révision 20.09.2012

Date d'impression 17.03.2015

1. IDENTIFICATION DE LA SUBSTANCE/ DU MÉLANGE ET DE LA SOCIÉTÉ/ L'ENTREPRISE
1.1 Identificateurs de produit

Nom du produit : Copper(II) acetylacetonate

 Code Produit : C87851
 Marque : Aldrich
 No.-CAS : 13395-16-9

1.2 Utilisations identifiées pertinentes de la substance ou du mélange et utilisations déconseillées

Utilisations identifiées : Substances chimiques de laboratoire, Fabrication de substances

1.3 Renseignements concernant le fournisseur de la fiche de données de sécurité

 Société : Sigma-Aldrich Chimie S.a.r.l
 L'Isle D'Abeau Chesnes
 F-38297 ST. QUENTIN FALLAVIER

 Téléphone : +33 (0)4 74 82 28 40
 Fax : +33 (0)4 74 95 68 08
 Adresse e-mail : eurtechserv@sial.com

1.4 Numéro d'appel d'urgence

Numéro d'Appel d'Urgence : I.N.R.S.:+33 (0)1 45 42 59 59

2. IDENTIFICATION DES DANGERS
2.1 Classification de la substance ou du mélange

Classification en accord avec la réglementation (EC) No 1272/2008 [EU-GHS/CLP]

Irritation cutanée (Catégorie 2)

Irritation oculaire (Catégorie 2)

Toxicité spécifique pour certains organes cibles - exposition unique (Catégorie 3)

Classification conformément aux Directives UE 67/548/CEE ou 1999/45/CE

Irritant pour les yeux, les voies respiratoires et la peau.

2.2 Contenance d'étiquette

Etiquetage en accord avec la réglementation (EC) No 1272/2008 [EU-GHS/CLP]

Pictogramme



Mention d'avertissement : Attention

Mention de danger

H315

H319

H335

Provoque une irritation cutanée.

Provoque une sévère irritation des yeux.

Peut irriter les voies respiratoires.

Conseils de prudence

P261

P305 + P351 + P338

Éviter de respirer les poussières.

EN CAS DE CONTACT AVEC LES YEUX: rincer avec précaution à l'eau pendant plusieurs minutes. Enlever les lentilles de contact si la victime en porte et si elles peuvent être facilement enlevées. Continuer à rincer.

Informations Additionnelles sur les Dangers : aucun(e)

Selon la Directive 67/548/CEE, comme modifiée.

Symbole(s) de danger



Phrase(s) R
R36/37/38

Irritant pour les yeux, les voies respiratoires et la peau.

Phrase(s) S
S26

En cas de contact avec les yeux, laver immédiatement et abondamment avec de l'eau et consulter un spécialiste.

S36

Porter un vêtement de protection approprié.

2.3 Autres dangers - aucun(e)

3. COMPOSITION/ INFORMATIONS SUR LES COMPOSANTS

3.1 Substances

Synonymes : Bis(2,4-pentanedionato)copper(II)
Cupric acetylacetonate
2,4-Pentanedione-copper(II) derivative
Cu(acac)₂

Formule : C₁₀H₁₄CuO₄

Poids moléculaire : 261,76 g/mol

Composant		Concentration
Copper(II) 4-oxopent-2-en-2-olate		
No.-CAS	13395-16-9	-
No.-CE	236-477-9	-

4. PREMIERS SECOURS

4.1 Description des premiers secours

Conseils généraux

Consulter un médecin. Montrer cette fiche de données de sécurité au médecin traitant.

En cas d'inhalation

En cas d'inhalation, transporter la personne hors de la zone contaminée. En cas d'arrêt respiratoire, pratiquer la respiration artificielle. Consulter un médecin.

En cas de contact avec la peau

Laver au savon avec une grande quantité d'eau. Consulter un médecin.

En cas de contact avec les yeux

Bien rincer avec beaucoup d'eau pendant au moins 15 minutes et consulter un médecin.

En cas d'ingestion

Ne jamais rien faire avaler à une personne inconsciente. Se rincer la bouche à l'eau. Consulter un médecin.

4.2 Principaux symptômes et effets, aigus et différés

Les symptômes d'un empoisonnement systémique par le cuivre peuvent comporter des dommages capillaires, des céphalées, des sueurs froides, un pouls faible, des dommages aux reins et au foie, excitation du SNC suivi d'une dépression, jaunisse, convulsions, paralysies et coma. La mort peut provenir d'un choc ou d'une insuffisance rénale. L'intoxication chronique au cuivre est caractérisée par une cyrrhose hépatique des dommages cérébraux et demyelination, une défectuosité des reins et la décomposition du cuivre dans la cornée chez les humains comme illustré par la maladie de Wilson. Il a été également démontré que l'empoisonnement au cuivre a conduit à une anémie hémolytique et à accélérer les artérios scléroses., lésion aux yeux. Ce produit peut dégager de la pentanedione-2,4 en se décomposant. La pentanedione-2,4 présente les dangers toxicologiques suivants : toxique, irritant, danger neurologique, tératogène et peut être mutagène, et l'organe atteint est le thymus. Chez l'homme, on a signalé que la pentanedione-2,4 provoque dermatite et urticaire de contact.

- 4.3 **Indication des éventuels soins médicaux immédiats et traitements particuliers nécessaires**
donnée non disponible

5. MESURES DE LUTTE CONTRE L'INCENDIE

5.1 Moyens d'extinction

Moyens d'extinction appropriés

Utiliser de l'eau pulvérisée, de la mousse résistant à l'alcool, de la poudre sèche ou du dioxyde de carbone.

5.2 Dangers particuliers résultant de la substance ou du mélange

Oxydes de carbone, Oxydes de cuivre

5.3 Conseils aux pompiers

Porter un appareil de protection respiratoire autonome pour la lutte contre l'incendie, si nécessaire.

5.4 Information supplémentaire

donnée non disponible

6. MESURES À PRENDRE EN CAS DE DISPERSION ACCIDENTELLE

6.1 Précautions individuelles, équipement de protection et procédures d'urgence

Utiliser un équipement de protection individuelle. Éviter la formation de poussière. Éviter de respirer les vapeurs, les brouillards de pulvérisation ou les gaz. Assurer une ventilation adéquate. Évacuer le personnel vers des endroits sûrs. Éviter l'inhalation de la poussière.

6.2 Précautions pour la protection de l'environnement

Empêcher le produit de pénétrer dans les égouts.

6.3 Méthodes et matériel de confinement et de nettoyage

Ramasser et évacuer sans créer de poussière. Balayer et enlever à la pelle. Conserver dans des récipients adaptés et fermés pour l'élimination.

6.4 Référence à d'autres sections

Pour l'élimination, voir section 13.

7. MANIPULATION ET STOCKAGE

7.1 Précautions à prendre pour une manipulation sans danger

Éviter le contact avec la peau et les yeux. Éviter la formation de poussières et d'aérosols. Prévoir une ventilation adéquate aux endroits où la poussière se forme. Mesures préventives habituelles pour la protection contre l'incendie.

7.2 Conditions d'un stockage sûr, y compris d'éventuelles incompatibilités

Entreposer dans un endroit frais. Tenir le récipient bien fermé dans un endroit sec et bien aéré.

7.3 Utilisation(s) finale(s) particulière(s)

donnée non disponible

8. CONTRÔLES DE L'EXPOSITION/ PROTECTION INDIVIDUELLE

8.1 Paramètres de contrôle

Composants avec valeurs limites d'exposition professionnelle

Ne contient pas de substances avec des valeurs limites d'exposition professionnelle.

8.2 Contrôles de l'exposition

Contrôles techniques appropriés

À manipuler conformément aux bonnes pratiques d'hygiène industrielle et aux consignes de sécurité. Se laver les mains avant les pauses et à la fin de la journée de travail.

Équipement de protection individuelle

Protection des yeux/du visage

Lunettes de sécurité avec protections latérales conforme à l'EN166 Utilisez un équipement de protection des yeux, testé et approuvé selon normes gouvernementales en vigueur, telles que NIOSH (US) or EN 166(EU).

Protection de la peau

Manipuler avec des gants. Les gants doivent être contrôlés avant l'utilisation. Utiliser une technique de retrait des gants appropriée afin d'éviter que la peau entre en contact avec le produit (i.e. sans toucher la surface extérieure du gant). Jeter les gants contaminés après l'utilisation conformément aux lois en vigueur et aux bonnes pratiques de laboratoire. Laver et Sécher les mains.

Les gants de protection sélectionnés doivent satisfaire aux spécifications de la Directive EU 89/686/CEE et au standard EN 374 qui en dérive.

Protection du corps

vêtements étanches, Le type d'équipement de protection doit être sélectionné en fonction de la concentration et de la quantité de la substance dangereuse au lieu de travail.

Protection respiratoire

En cas de nuisances d'exposition, utilisez un respirateur avec filtre à particules de type P95 (US) ou de type P1 (EU EN 143). Pour un niveau de protection plus élevé, utilisez des cartouches respiratoires de type OV/AG/P99 (US) ou de type ABEK-P2 (EU EN 143).

Utiliser du matériel testé et approuvé par des normes telles que NIOSH (US) ou CEN (EU).

9. PROPRIÉTÉS PHYSIQUES ET CHIMIQUES**9.1 Informations sur les propriétés physiques et chimiques essentielles**

a) Aspect	Forme: solide
b) Odeur	donnée non disponible
c) Seuil olfactif	donnée non disponible
d) pH	donnée non disponible
e) Point de fusion/point de congélation	Point/intervalle de fusion: 284 - 288 °C - dec.
f) Point initial d'ébullition et intervalle d'ébullition	donnée non disponible
g) Point d'éclair	donnée non disponible
h) Taux d'évaporation	donnée non disponible
i) Inflammabilité (solide, gaz)	donnée non disponible
j) Limites supérieure/inférieure d'inflammabilité ou d'explosivité	donnée non disponible
k) Pression de vapeur	donnée non disponible
l) Densité de vapeur	donnée non disponible
m) Densité relative	donnée non disponible
n) Hydrosolubilité	donnée non disponible
o) Coefficient de partage: n-octanol/eau	donnée non disponible
p) Température d'auto-inflammabilité	donnée non disponible
q) Température de décomposition	donnée non disponible
r) Viscosité	donnée non disponible
s) Propriétés explosives	donnée non disponible

t) Propriétés comburantes donnée non disponible

9.2 Autres informations concernant la sécurité
donnée non disponible

10. STABILITÉ ET RÉACTIVITÉ

10.1 Réactivité

donnée non disponible

10.2 Stabilité chimique

donnée non disponible

10.3 Possibilité de réactions dangereuses

donnée non disponible

10.4 Conditions à éviter

donnée non disponible

10.5 Matières incompatibles

Oxydants forts

10.6 Produits de décomposition dangereux

Autres produits de décomposition - donnée non disponible

11. INFORMATIONS TOXICOLOGIQUES

11.1 Informations sur les effets toxicologiques

Toxicité aiguë

DL50 Intrapéritonéal - souris - 19 mg/kg

DL50 Intraveineux - souris - 10 mg/kg

Corrosion cutanée/irritation cutanée

donnée non disponible

Lésions oculaires graves/irritation oculaire

donnée non disponible

Sensibilisation respiratoire ou cutanée

donnée non disponible

Mutagénicité sur les cellules germinales

donnée non disponible

Cancérogénicité

IARC: Aucun composant de ce produit présent à des concentrations plus grandes que ou égales à 0,1% n'a été identifié comme cancérigène probable, possible ou reconnu pour l'homme par IARC.

Toxicité pour la reproduction

donnée non disponible

Sur la base de tests en laboratoire sur des animaux, la surexposition peut causer une ou des affections reproductives.

Toxicité spécifique pour certains organes cibles - exposition unique

Inhalation - Peut irriter les voies respiratoires.

Toxicité spécifique pour certains organes cibles - exposition répétée

donnée non disponible

Danger par aspiration

donnée non disponible

Effets potentiels sur la santé

Inhalation

Peut être nocif par inhalation. Provoque une irritation du système respiratoire.

ANNEXE C. Fiche de Données de Sécurité des nanotubes de carbone Graphistrength®C100



FICHE DE DONNÉES DE SÉCURITÉ

conformément au Règlement (CE) No. 1907/2006 et son amendement (453/2010)

Produit: GRAPHISTRENGTH® C100 Page: 1 / 9
Numéro de FDS: 003999-001 (Version 7.0) Date 28.03.2014 (Annule et remplace : 27.11.2012)

1. IDENTIFICATION DE LA SUBSTANCE/ DU MÉLANGE ET DE LA SOCIÉTÉ/ L'ENTREPRISE

1.1. Identification du produit

Nom de la substance:

Nom d'Enregistrement REACH: Nanotubes de carbone multifeuillets
 Numéro d'Enregistrement REACH: 01-2119875125-36-0000
 Numéro CE: 231-955-3
 No.-CAS: 7782-42-5

1.2. Utilisations identifiées pertinentes de la substance ou du mélange et utilisations déconseillées

Utilisation de la substance/du mélange :

Secteur d'utilisation :	Catégorie de produit :
Formulation et composition SU 3: Utilisations industrielles: Utilisations de substances en tant que telles ou en préparations sur sites industriels, SU 10: Formulation (mélange) de préparations et/ ou reconditionnement (sauf aillages), SU12: Fabrication de produits en matières plastiques, y compris formulation et conversion	PC32: Préparations et composés à base de polymères
Utilisation professionnelle en tant que réactif de laboratoire SU 22: Utilisations professionnelles: Domaine public (administration, éducation, spectacle, services, artisans), SU24: Recherche scientifique et développement	PC21: Substances chimiques de laboratoire

1.3. Renseignements concernant le fournisseur de la fiche de données de sécurité

Fournisseur	Arkema Incubateur pour Produits Nouveaux 420 rue d'Estienne d'Orves 92705 Colombes Cedex, France Téléphone : +33 (0)1 49 00 80 80 Télécopie : +33 (0)1 49 00 83 96 http://www.arkema.com
Adresse e-mail	pars-drp-fds@arkema.com
Adresse e-mail : Scénario d'exposition	arkema.reach-ntc@arkema.com

1.4. Numéro d'appel d'urgence

+33 1 49 00 77 77
 Numéro d'appel d'urgence européen : 112
 ORFILA : 01 45 42 59 59

2. IDENTIFICATION DES DANGERS

2.1. Classification de la substance ou du mélange

Classification (Règlement (CE) No 1272/2008):

Irritation oculaire, 2, H319
 Toxicité spécifique pour certains organes cibles - exposition unique, 3, H335

Classification (Directive 67/548/CEE):

XI, R36/37

Indications complémentaires:

Pour le texte complet des phrases R, H, EUH mentionnées dans cet article, voir article 16.

2.2. Éléments d'étiquetage

ARKEMA

420 rue d'Estienne d'Orves - 92700 Colombes - FRANCE

Quick-FDS [17027-61736-03446-012653] - 2014-09-13 - 17:08:56

Produit: **GRAPHISTRENGTH® C100** Page: 2 / 8
 Numéro de FDS: 003909-001 (Version 7.0) Date: 28.03.2014 (Annule et remplace : 27.11.2012)

Éléments d'étiquetage (Règlement (CE) No 1272/2008):

Composants dangereux qui doivent être listés sur l'étiquette:

No.-CAS : 7782-42-5

Graphite sous forme de nanotubes de carbone

Pictogrammes de danger:



Mention d'avertissement:

Attention

Mentions de danger:

H319 : Provoque une sévère irritation des yeux.
 H335 : Peut irriter les voies respiratoires.

Conseils de prudence:

Prévention:

P261 : Éviter de respirer les poussières/ fumées/gaz/brouillard/vapeurs/ aérosols.

P280 : Porter des gants de protection/ des vêtements de protection/ un équipement de protection des yeux/ du visage.

Intervention:

P305 + P351 + P338 : EN CAS DE CONTACT AVEC LES YEUX: rincer avec précaution à l'eau pendant plusieurs minutes. Enlever les lentilles de contact si la victime en porte et si elles peuvent être facilement enlevées. Continuer à rincer.

P337 + P313 : Si l'irritation oculaire persiste: consulter un médecin.

Élimination:

P501 : Éliminer le contenu/récipient dans une installation d'incinération agréée.

Étiquetage spécial:

Produit non complètement testé. Prendre les précautions maximales lors des manipulations.

2.3. Autres dangers

Conseil sécurité : lire attentivement cette fiche

Effets possibles sur la santé:

Inhalation de poussières: Irritant pour les yeux et les voies respiratoires. À fortes concentrations de vapeurs/brouillards : Risque de lésions pulmonaires persistantes

Irritation: Légèrement irritant pour la peau.

Dangers physico-chimiques:

Les poussières peuvent former un mélange explosif avec l'air.

Produits de décomposition : voir chapitre 10

Divers:

Résultats des évaluations PBT et vPvB : Cette substance ne répond pas aux critères PBT et vPvB du règlement REACH, annexe XIII.

3. COMPOSITION/ INFORMATIONS SUR LES COMPOSANTS

3.1.Substances

Nom Chimique ¹	No.-CE	No.-CAS	Concentration	Classification Directive 67/548/CEE	Classification Règlement (CE) No 1272/2008
Graphite sous forme de nanotubes de carbone	231-955-3	7782-42-5	> 80 %	XI, R36/37	Eye Irrit. 2; H319 STOT SE 3 (Inhalation); H335

¹: Voir chapitre 14 pour le nom approprié de l'expédition

ARKEMA

420 rue d'Estienne d'Orves - 92700 Colombes - FRANCE

Quik-FDS [17027-61736-03446-012653] - 2014-08-12 - 17:08:50

Produit: **GRAPHISTRENGTH® C100** Page: 3 / 9
 Numéro de FDS: 003699-001 (Version 7.0) Date: 28.03.2014 (Annulé et remplacé : 27.11.2012)

4. PREMIERS SECOURS

4.1. & 4.2. Description des premiers soins nécessaires & Symptômes/effets les plus importants, aigus ou retardés:

Conseils généraux:

Produit non complètement testé. Prendre les précautions maximales lors des manipulations. Enlever immédiatement tout vêtement souillé ou éclaboussé.

Inhalation:

Inhalation de poussières: Amener la victime à l'air libre. Oxygène ou respiration artificielle si nécessaire. Mettre sous surveillance médicale. En cas de troubles: Hospitaliser.

Contact avec la peau:

Laver immédiatement et abondamment avec de l'eau et du savon.

Contact avec les yeux:

Lavage immédiat, abondant et prolongé à l'eau en écartant bien les paupières. Consulter un ophtalmologiste.

Ingestion:

Ne PAS faire vomir. Consulter un médecin.

Protection pour les secouristes:

Pour toute intervention, port d'un appareil respiratoire approprié. Vêtement de protection

4.3. Indication des éventuels soins médicaux immédiats et traitements particuliers nécessaires: Pas de données disponibles.

5. MESURES DE LUTTE CONTRE L'INCENDIE

5.1. Moyens d'extinction

Moyens d'extinction appropriés: Eau pulvérisée, Dioxyde de carbone (CO₂), Poudre sèche

5.2. Dangers particuliers résultant de la substance ou du mélange:

Décomposition thermique en produits toxiques: Oxydes de carbone

5.3. Conseils aux pompiers:

Méthodes particulières d'intervention:

Rabattre les gaz/fumées/poussières par pulvérisation d'eau. L'équipement de lutte contre l'incendie doit être nettoyé complètement après usage.

Actions spéciales pour la protection des pompiers:

Porter un appareil de protection respiratoire autonome et des vêtements de protection.

6. MESURES À PRENDRE EN CAS DE DISPERSION ACCIDENTELLE

6.1. Précautions individuelles, équipement de protection et procédures d'urgence:

Ne pas inhaler les vapeurs/poussières. En cas de risque d'inhalation de poussières, porter un appareil de protection respiratoire autonome. Éviter le contact avec la peau et les yeux. Utiliser un équipement de protection individuelle. Evacuer le personnel non nécessaire ou non équipé de protection individuelle.

6.2. Précautions pour la protection de l'environnement:

Ne pas rejeter dans l'environnement. Empêcher le produit de pénétrer dans les égouts.

6.3. Méthodes et matériel de confinement et de nettoyage:

Récupération:

Humidifier pour éviter les envols avant emballage. Enlever à la pelle ou balayer. Éviter la formation de poussière. Ramasser mécaniquement le produit.

Élimination:

Éliminer le produit par incinération (en accord avec les réglementations locales et nationales).

6.4. Référence à d'autres sections: Aucun(e).

7. MANIPULATION ET STOCKAGE

7.1. Précautions à prendre pour une manipulation sans danger:

Mesures techniques/Précautions:

ARKEMA

420 rue d'Estienne d'Orves - 92700 Colombes - FRANCE

QuVol-FDS [17027-01736-03446-012653] - 2014-06-13 - 17:08:58

Produit: **GRAPHISTRENGTH® C100** Page: 4 / 9
 Numéro de FDS: 003999-001 (Version 7.0) Date 26.03.2014 (Annulé et remplacé : 27.11.2012)

Consignes de stockage et de manipulation applicables aux produits: Solides, Pulvérulents, Irritants, Formant des mélanges EXPLOSIBLES avec l'air (en présence d'une source d'ignition (étincelle)). Produit non complètement testé. Prendre les précautions maximales lors des manipulations. Prévoir une ventilation et une évacuation appropriées au niveau des équipements et des endroits où la poussière peut se former. Prévoir douches, fontaines oculaires. Prévoir mise à la terre et matériels électriques utilisables en atmosphère explosive.

Précautions pour la manipulation sans danger:

Éviter la formation de poussière. En cas de formation de poussières, porter un masque à poussière. Éviter le chargement en pluie pouvant provoquer l'inflammation du produit. Éviter l'accumulation de charges électrostatiques. Prohiber les points d'ignition et le contact avec les surfaces chaudes. NE PAS FUMER. Utiliser le produit seulement dans un système fermé. Mettre en place un nettoyage systématique des locaux pour que les poussières ne s'accumulent pas sur les surfaces.

Mesures d'hygiène:

Ne pas inhaler les vapeurs/poussières. Ne pas manger, ne pas boire et ne pas fumer pendant l'utilisation. Se laver les mains après manipulation. Enlever les vêtements contaminés et l'équipement de protection avant d'entrer dans une zone de restauration.

7.2. Conditions nécessaires pour assurer la sécurité du stockage, tenant compte d'éventuelles incompatibilités:

Conserver hermétiquement fermé dans un endroit sec, frais et bien ventilé. Prévoir mise à la terre et matériels électriques utilisables en atmosphère explosive.

Produits incompatibles:

Oxydants forts

Matériel d'emballage:

Recommandé: Emballage métallique hermétique résistant aux chocs.

7.3. Utilisation(s) finale(s) particulière(s): Aucun(e).

8. CONTRÔLES DE L'EXPOSITION/ PROTECTION INDIVIDUELLE

8.1. Paramètres de contrôle:

Valeurs limites d'exposition Non pertinent

Dose dérivée sans effet (DNEL):

Utilisation finale	Inhalation	Ingestion	Contact avec la peau
Travailleurs	0,17 mg/m ³ (ST, LE) 0,01 mg/m ³ (LT, LE)		

LE : Effets locaux, SE : Effets systémiques, LT : Long terme, ST : Court terme

Concentration prévisible sans effet (PNEC):

Compartment:	Valeur:
Eau douce	~ 0,78 mg/l
Eau de mer	0,078 mg/l
Effets sur les installations de traitement des eaux usées	50 mg/l
Eau (dégagement intermittent)	

Voies d'exposition négligeables ou improbables

8.2. Contrôles de l'exposition:

Mesures générales de protection:

Prévoir un renouvellement d'air et/ou une aspiration suffisante dans les ateliers
 Utiliser du matériel de haute intégrité pour le chargement / déchargement.
 Étudier les techniques d'ingénierie afin de réduire les niveaux d'exposition.

Équipement de protection individuelle:

Protection respiratoire:

Faibles concentrations ou exposition courte: Porter un masque à poussière, ou, demi-masque
 Type de Filtre recommandé: FFP3
 Concentrations élevées ou exposition prolongée: appareil respiratoire isolant (ARI), appareil sur réseau

Protection des mains:

Gants imperméables

Protection des yeux/du visage:

Lunettes de sécurité avec protections latérales

Protection de la peau et du corps:

Combinaison étanche, Bottes en caoutchouc ou en plastique

Contrôles d'exposition liés à la protection de l'environnement: Voir chapitre 6

9. PROPRIÉTÉS PHYSIQUES ET CHIMIQUES

9.1. Informations sur les propriétés physiques et chimiques essentielles

Aspect:

État physique (20°C): solide

ARKEMA

420 rue d'Estienne d'Orves - 92700 Colombes - FRANCE

Quick-FDS [17027-61736-03446-012653] - 2014-09-13 - 17:08:56

Produit: **GRAPHISTRENGTH® C100** Page: 5 / 8
 Numéro de FDS: 003999-001 (Version 7.0) Date 26.03.2014 (Annule et remplace : 27.11.2012)

Forme:	Grains de poudre agglomérée
Couleur:	noir
Granulométrie:	approximativement 400 - 500 µm
Odeur:	aucun(e)
Seuil olfactif:	Pas de données disponibles.
pH:	non applicable
Point/Intervalle de fusion :	> 3.000 °C
Point/Intervalle d'ébullition :	non applicable
Point d'éclair:	non applicable
Taux d'évaporation:	non applicable
Inflammabilité (solide, gaz):	
Inflammabilité:	Produit non inflammable
Pression de vapeur:	non applicable
Masse volumique de la vapeur:	non applicable
Densité (Eau=1):	2,27 à 20 °C (OCDE ligne directrice 109)
Masse volumique apparente:	0,09 g/cm ³ , à 20 °C
Hydrosolubilité:	insoluble
Coefficient de partage: n-octanol/eau:	Non pertinent, inorganique
Température d'auto-inflammabilité:	> 400 °C (Norme NF EN 50281-2-1)
Température de décomposition:	Pas de données disponibles.
Viscosité, dynamique:	non applicable
Propriétés explosives:	
Limite d'explosivité, inférieure :	Limite d'explosivité des poussières dans l'air, 30 g/m ³ Les poussières peuvent former un mélange explosif avec l'air., (< 63 µm) (Normes ISO 6184-1 - NF EN 26184-1 - ASTM E 1226)
Classe d'explosibilité de poussière:	SI1 (Normes ISO 6184-1 - NF EN 26184-1 - ASTM E 1226)
Énergie minimale d'ignition:	> 1 J, à > 600 °C
Propriétés comburantes:	Non pertinent (compte tenu de sa structure)

9.2. Autres données:

Résistivité: < 34.000 Ohm.m

10. STABILITÉ ET RÉACTIVITÉ

10.1. & 10.2. Réactivité & Stabilité chimique:

Produit stable dans les conditions normales de stockage et de manipulation.

10.3. Possibilité de réactions dangereuses:

Pas de données disponibles.

10.4. Conditions à éviter:

Ne pas surchauffer, afin d'éviter une décomposition thermique.
 Ne pas surchauffer en présence d'oxydant

10.5. Matières incompatibles:

Oxydants forts, Réducteurs puissants

10.6. Produits de décomposition dangereux:

Décomposition thermique en produits toxiques:, Oxydes de carbone, Oxydes métalliques

11. INFORMATIONS TOXICOLOGIQUES

11.1. Informations sur les effets toxicologiques:

Toxicité aiguë:

Inhalation:	Peu nocif par inhalation
• Chez l'animal :	Concentration maximale techniquement possible, Poussières alvéolaires. Peut être considéré comme assimilable à un produit voisin dont les résultats expérimentaux sont: Pas de mortalité/4 h/rat: (0,24 mg/l)
Ingestion:	Peu nocif par ingestion
• Chez l'animal :	Pas de mortalité/rat: 2.000 mg/kg (Méthode: OCDE Ligne directrice 423)

ARKEMA

420 rue d'Estienne d'Orves - 92700 Colombes - FRANCE

Quick-FDS [17027-61736-03446-012653] - 2014-06-13 - 17:08:56

Produit: GRAPHISTRENGTH® C100		Page: 6 / 6
Numéro de FDS: 003999-001 (Version 7.0)		Date: 28.03.2014 (Annulé et remplacé : 27.11.2012)
Dermale:	Peu nocif par contact avec la peau	
• Chez l'animal :	Pas de mortalité/rat: 2.000 mg/kg (Méthode: OCDE ligne directrice 402)	
Effets locaux (Corrosion / Irritation / Lésions oculaires graves):		
Contact avec la peau:	Légèrement irritant pour la peau.	
• Chez l'animal :	Irritation légère de la peau (OCDE Ligne directrice 404, lapin, Durée d'exposition: 4 h)	
Contact avec les yeux:	Irritant pour les yeux.	
• Chez l'animal :	Irritation des yeux (OCDE ligne directrice 405, lapin)	
Sensibilisation respiratoire ou cutanée:		
Inhalation:	Pas de données disponibles.	
Contact avec la peau:	Non sensibilisant cutané	
• Chez l'animal :	Aucune allergie cutanée n'a été observée (Méthode: OCDE Ligne directrice 429 LLNA : essai des ganglions lymphatiques locaux, souris)	
Effets CMR :		
Mutagenicité:	D'après les données expérimentales disponibles: Non génotoxique	
In vitro	Inactif sur les tests de génotoxicité in vitro Test de Ames: (Méthode: OCDE Ligne directrice 471) Test d'aberrations chromosomiques in vitro sur lymphocytes humains: (Méthode: OCDE Ligne directrice 473) Test de mutations géniques in vitro sur cellules de mammifères: (Méthode: OCDE Ligne directrice 476)	
Cancérogénicité:	Pas de données disponibles.	
Toxicité pour la reproduction:		
Fertilité:	Pas de données disponibles.	
Développement foetal:		
• Chez l'animal :	Exposition lors de la grossesse: Par analogie avec un produit comparable : Absence d'effets toxiques pour le développement du fœtus. NOAEL (Toxicité pour le développement) : 1.000 mg/kg bw/jour NOAEL (Toxicité Maternelle) : 200 mg/kg bw/jour (Méthode: OCDE Ligne directrice 414, rat, Par voie orale)	
Toxicité spécifique pour certains organes cibles :		
Exposition unique :	La substance ou le mélange est classé comme toxique spécifique pour un organe cible, exposition unique, catégorie 3 avec irritation des voies respiratoires. Voies d'exposition : Inhalation Organes cibles : voies respiratoires	
Inhalation:	A fortes concentrations, Risque de lésions pulmonaires persistantes	
Exposition répétée:	La substance ou le mélange n'est pas classé comme toxique spécifique pour un organe cible, exposition répétée.	
• Chez l'animal :	Par inhalation: Pas d'effets toxiques spécifiques, NOAEL= 1,3mg/m3 (rat, 5 jr) (Poussières) Par inhalation: Par analogie avec un produit comparable : Irritation pulmonaire, NOAEL= 0,1mg/m3 (Méthode: OCDE Ligne directrice 413, rat, 3 mois) (Poussières)	

Produit: **GRAPHISTRENGTH® C100** Page: 7 / 9
 Numéro de FDS: 003699-001 (Version 7.0) Date 28.03.2014 (Annule et remplace : 27.11.2012)

Danger par aspiration: Non pertinent

12. INFORMATIONS ÉCOLOGIQUES

Évaluation Ecotoxicologique: Pratiquement non nocif pour les organismes aquatiques. Toutes les données disponibles sur ce produit et/ou les composants cités à la Section 3 et/ou des substances analogues/métabolites ont été prises en compte pour l'évaluation des dangers.

Toxicité aiguë pour le milieu aquatique : Pratiquement non nocif pour les organismes aquatiques.

12.1. Toxicité :

Poissons:

Peu nocif pour les poissons

CL0, 96 h (Danio rerio (poisson zèbre)) : > 100 mg/l (Méthode: OCDE ligne directrice 203)

Invertébrés aquatiques:

Peu nocif pour la daphnie

CE0, 48 h (Daphnia magna (Grande daphnie)) : > 100 mg/l (Méthode: OCDE Ligne directrice 202)

Plantes aquatiques:

Nocif pour les algues.

CE50r, 72 h (Pseudokirchneriella subcapitata) : 19 mg/l (Méthode: OCDE Ligne directrice 201, Inhibition de la croissance)

Micro-organismes:

Peu nocif pour les bactéries

CE50, 3 h (Boues activées) : > 5.000 mg/l (Méthode: OCDE Ligne directrice 209, Inhibition de la respiration)

Toxicité aquatique / Toxicité à long terme:

Invertébrés aquatiques:

NOEC, 21 j (Daphnia magna (Grande daphnie)) : 47 mg/l (Méthode: OCDE Ligne directrice 211, Inhibition de la reproduction)

Plantes aquatiques:

CE10, 72 h (Pseudokirchneriella subcapitata) : 7,8 mg/l (Méthode: OCDE Ligne directrice 201, Inhibition de la croissance)

12.2. Persistance et dégradabilité :

Biodégradation (Dans l'eau):

De par sa structure, doit être considéré comme : **Non biodégradable**. Les méthodes pour déterminer la biodégradabilité ne sont pas valables pour les substances inorganiques. 6 % après 28 j (Méthode: OCDE Ligne directrice 301 D)

12.3. Potentiel de bioaccumulation :

Bioaccumulation:

Ne montre pas de bioaccumulation.

Non pertinent, inorganique

12.4. **Mobilité dans le sol - Répartition entre les compartiments environnementaux:** Pas de données disponibles.

12.5. Résultats des évaluations PBT et vPvB :

Cette substance ne répond pas aux critères PBT et vPvB du règlement REACH, annexe XIII.

12.6. **Autres effets néfastes:** Aucun(e) à notre connaissance.

13. CONSIDÉRATIONS RELATIVES À L'ÉLIMINATION

13.1. Traitement des déchets:

Élimination du produit:

Éliminer le produit par incinération (en accord avec les réglementations locales et nationales).

Élimination des emballages:

Utiliser un emballage hermétique incinérable. Éliminer les emballages par incinération. En accord avec les réglementations locales et nationales.

14. INFORMATIONS RELATIVES AU TRANSPORT

ARKEMA

420 rue d'Estienne d'Orves - 92700 Colombes - FRANCE

Quick-FDS (17027-61730-03446-012653) - 2014-06-13 - 17:08:56

Produit:	GRAPHISTRENGTH® C100	Page: 6 / 6
Numéro de FDS: 003999-001 (Version 7.0)	Date 26.03.2014 (Annulé et remplacé : 27.11.2012)	

Produit non dangereux au sens des réglementations pour le transport.

15. INFORMATIONS RÉGLEMENTAIRES

Fiches de données de sécurité: conformément au Règlement (CE) No. 1907/2006 et son amendement (453/2010)

15.1. Réglementations/législation particulières à la substance ou au mélange en matière de sécurité, de santé et d'environnement:

REGLEMENTATION FRANCAISE:

Substances dangereuses	Arrêté du 20.04.1994 modifié en dernier lieu par l'arrêté du 7 décembre 2009.
Maladies à caractère professionnel	Code de la Sécurité sociale : articles L461-6 et D.461-1
Sécurité au travail	Code du travail art. R 4222-1 à 4222-26. Captation des vapeurs, aérosols et particules solides à la source d'émission. Assainissement Code du travail art. R 4227-42 à R 4227-54 : Prévention des explosions et art. R 4227-1 à R4227-41: Prévention des incendies Décret n°96-1010 du 19.11.1996 et arrêté du 8.07.2003 : protection des travailleurs/atmosphère explosive. Décret n°88-1056 du 14.11.1988 et Arrêté du 28.07.2003 : matériels électriques/atmosphères explosives
Installations classées	Loi n° 76-663 du 19.7.76 et circulaire du 17-7-78
Déchets	Loi n°75-633 du 15.7.75 - Instruction technique du 22.1.80 sur les déchets Industriels-- Arrêté du 02.02.1998, modifié par l'arrêté du 29.05.2000 et par l'arrêté du 03.08.2001, relatif aux prélèvements et à la consommation d'eau, ainsi qu'aux émissions de toute nature des installations classées pour la protection de l'environnement soumises à autorisation

15.2. Évaluation de la sécurité chimique:

Une Évaluation de la Sécurité Chimique a été faite pour cette substance.

INVENTAIRES:

EINECS:	Conforme
TSCA:	Conforme
AICS:	Conforme
DSL:	Tous les composants de ce produit sont sur la liste Canadienne DSL.
ENCS (JP):	Conforme
KECI (KR):	Conforme
PICCS (PH):	Conforme
IECSC (CN):	Conforme

16. AUTRES INFORMATIONS

Texte intégral des phrases R, H, EUH mentionnées sous les Chapitres 2 et 3

R36/37	Irritant pour les yeux et les voies respiratoires.
H319	Provoque une sévère irritation des yeux.
H335	Peut irriter les voies respiratoires.
Bibliographie	Guide d'utilisation en sécurité - Poudres de nanotubes de carbone GRAPHISTRENGTH -ARKEMA. Juin 2007

Mise à jour:

Sections de la fiche de données de sécurité qui ont été mises-à-jour:		Type:
2	Classification et étiquetage	modifications
3	3. COMPOSITION/ INFORMATIONS SUR LES COMPOSANTS	modifications

ARKEMA

420 rue d'Estienne d'Orves - 92700 Colombes - FRANCE

Quick-FDS [17027-61736-03446-012653] - 2014-09-13 - 17:08:50

Produit: **GRAPHISTRENGTH® C100** Page: 9 / 9
Numéro de FDS: 003909-001 (Version 7.0) Date 28.03.2014 (Annule et remplace : 27.11.2012)

Thésaurus:

NOAEL : Dose sans effet toxique observable (NOAEL)
LOAEL : Dose/concentration la plus faible pour laquelle un effet indésirable est encore observé (LOAEL)
bw : Poids du corps
feed : dans la nourriture
dw : Poids sec
vPvB : Très persistant et très bioaccumulable
PBT : Persistant, bioaccumulable et toxique

Ce document s'applique au produit EN L'ETAT, conforme aux spécifications fournies par ARKEMA. En cas de combinaisons ou de mélanges, s'assurer qu'aucun danger nouveau ne puisse apparaître. Les renseignements contenus dans cette fiche sont donnés de bonne foi et basés sur nos dernières connaissances relatives au produit concerné, à la date d'édition. L'attention des utilisateurs est attirée sur les risques éventuellement encourus lorsqu'un produit est utilisé à d'autres usages que ceux pour lesquels il est destiné. Cette fiche ne doit être utilisée et reproduite qu'à des fins de prévention et de sécurité. L'énumération des textes législatifs, réglementaires et administratifs ne peut être considérée comme exhaustive. Il appartient au destinataire du produit de se reporter à l'ensemble des textes officiels concernant l'utilisation, la détention et la manipulation du produit pour lesquelles il est seul responsable. L'utilisateur du produit doit également porter à la connaissance des personnes qui peuvent entrer en contact avec le produit (emploi, stockage, nettoyage des conteneurs, interventions diverses) toutes les informations nécessaires à la sécurité du travail, à la protection de la santé et de l'environnement, en leur transmettant cette fiche de données de sécurité.

NB: Dans ce document le séparateur numérique des milliers est le "." (point), le séparateur décimal est la "," (virgule).

ANNEXE D. Profils thermiques et de pertes de charge adimensionnelle ΔP^*

1. DIAGRAMME DE PERTES DE CHARGE DU DISTRIBUTEUR

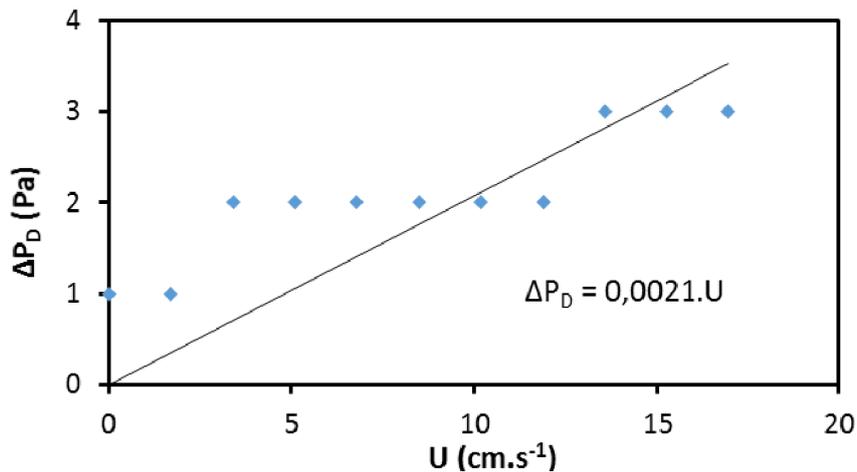


Figure D.1 : Diagramme de perte de charge ΔP_D du distributeur (plaque perforée recouverte d'une toile en acier) en fonction de la vitesse superficielle de gaz U

Expérience réalisée préalablement à l'étude de la fluidisation des nanotubes de carbone dans la colonne en verre. Les conditions opératoires et le protocole d'expérience sont les mêmes, mais réalisés en fût vide.

2. PROFILS THERMIQUES ET DE ΔP^* DES DEPOTS A PARTIR DE FERROCENE

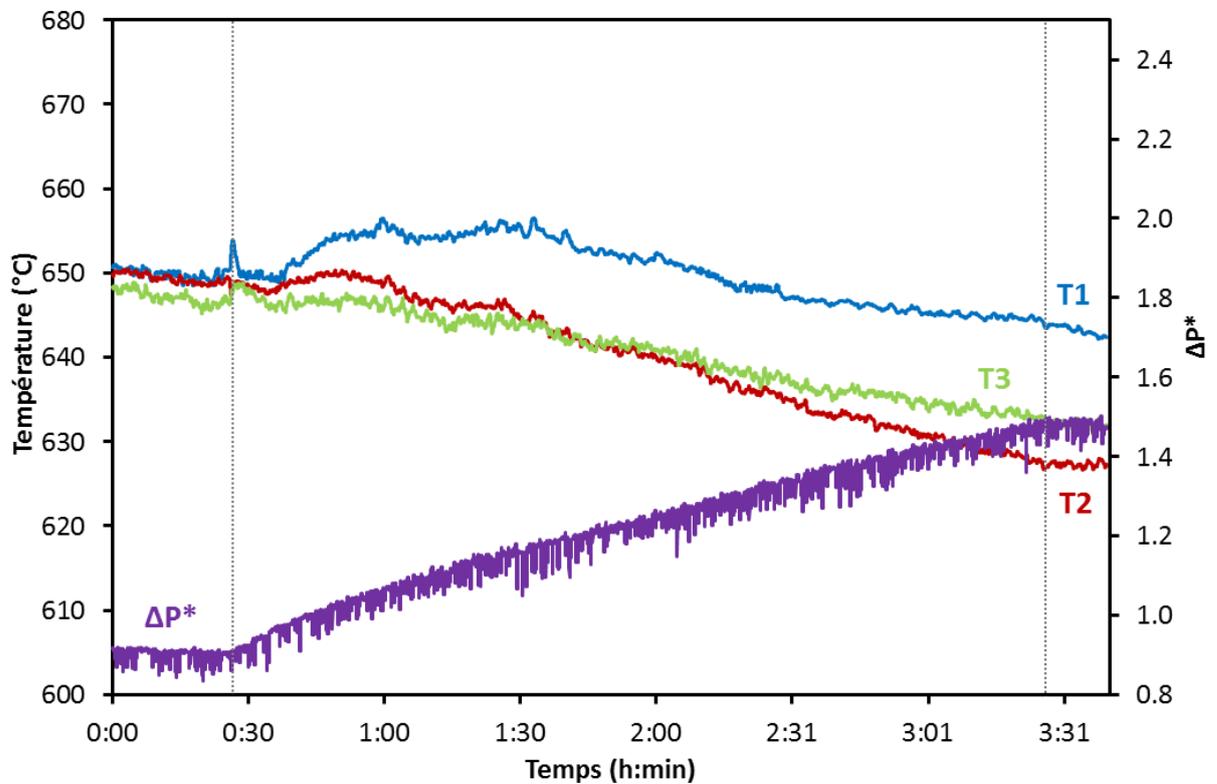


Figure D.2 : Expérience Fe3 ($T_D = 650^\circ\text{C}$ – Gaz = N_2 – support = O3A-20h)

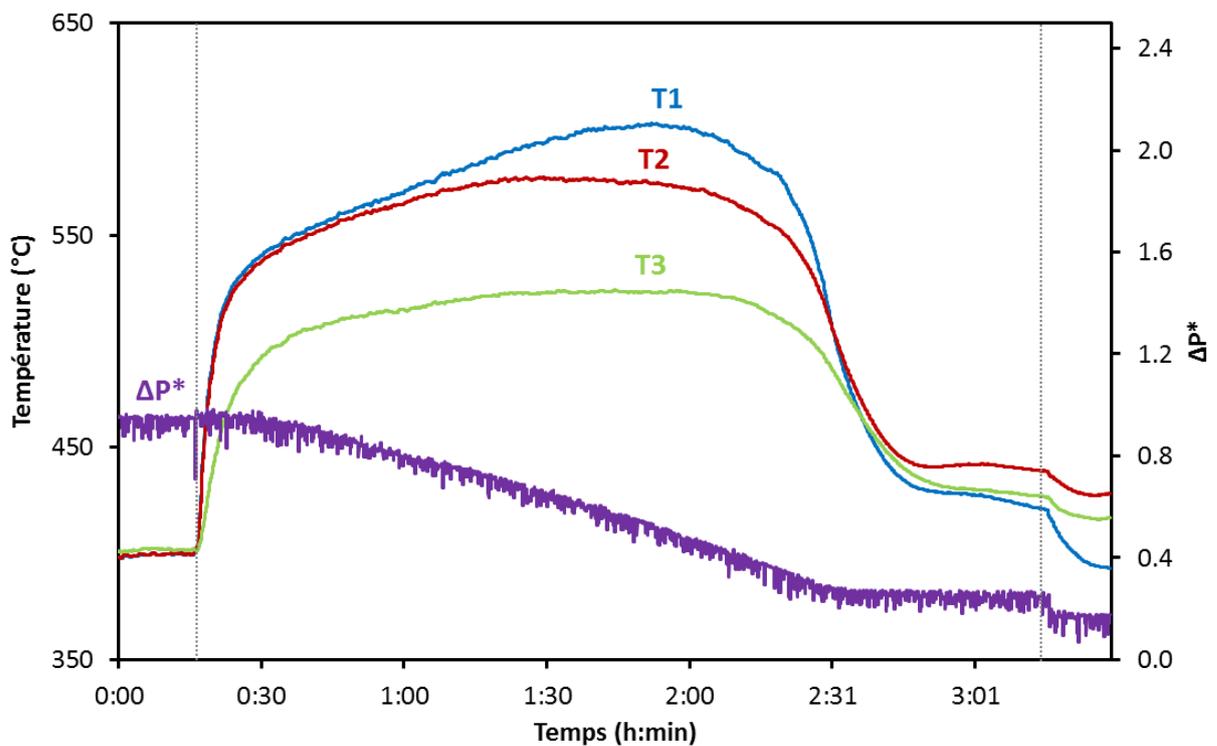


Figure D.3 : Expérience Fe4 ($T_D = 400^\circ\text{C}$ – Gaz = Air- N_2 – support = MWCNTs bruts)

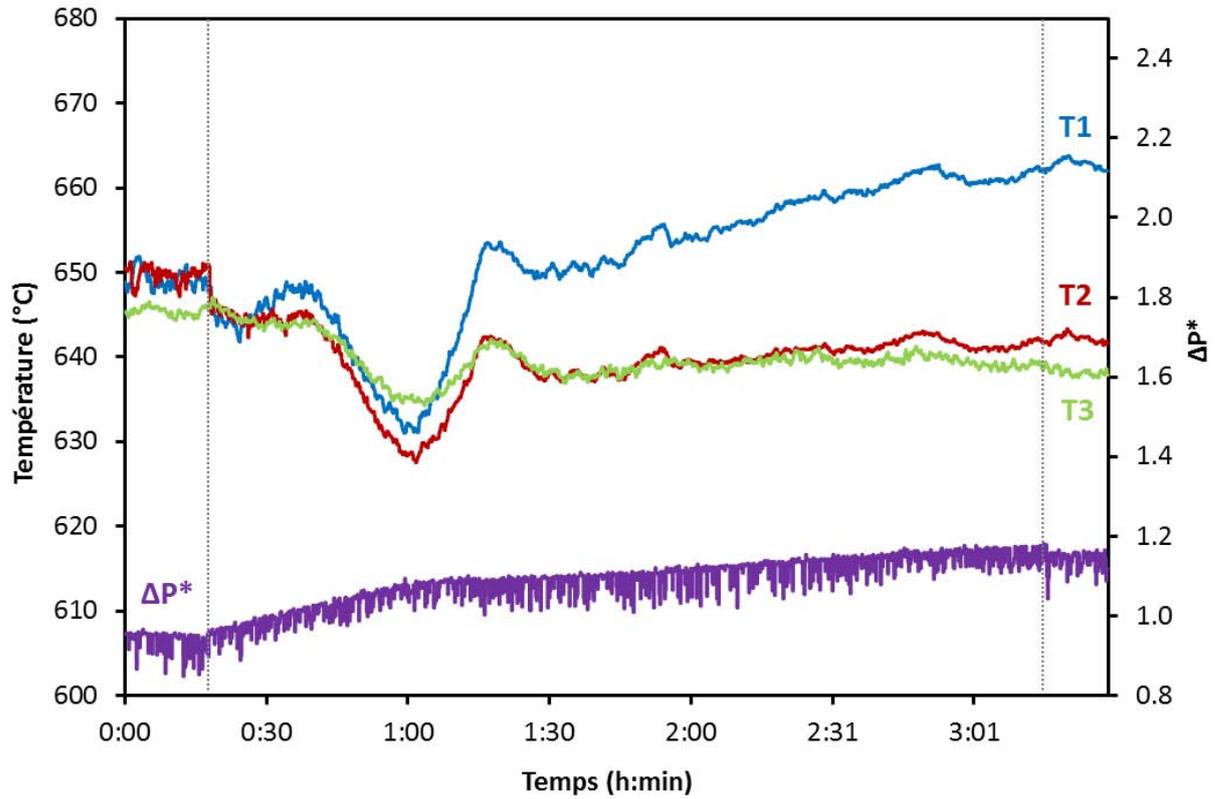


Figure D.4 : Expérience Fe5 ($T_D = 650^\circ\text{C}$ – Gaz = $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2$ – support = MWCNTs bruts)

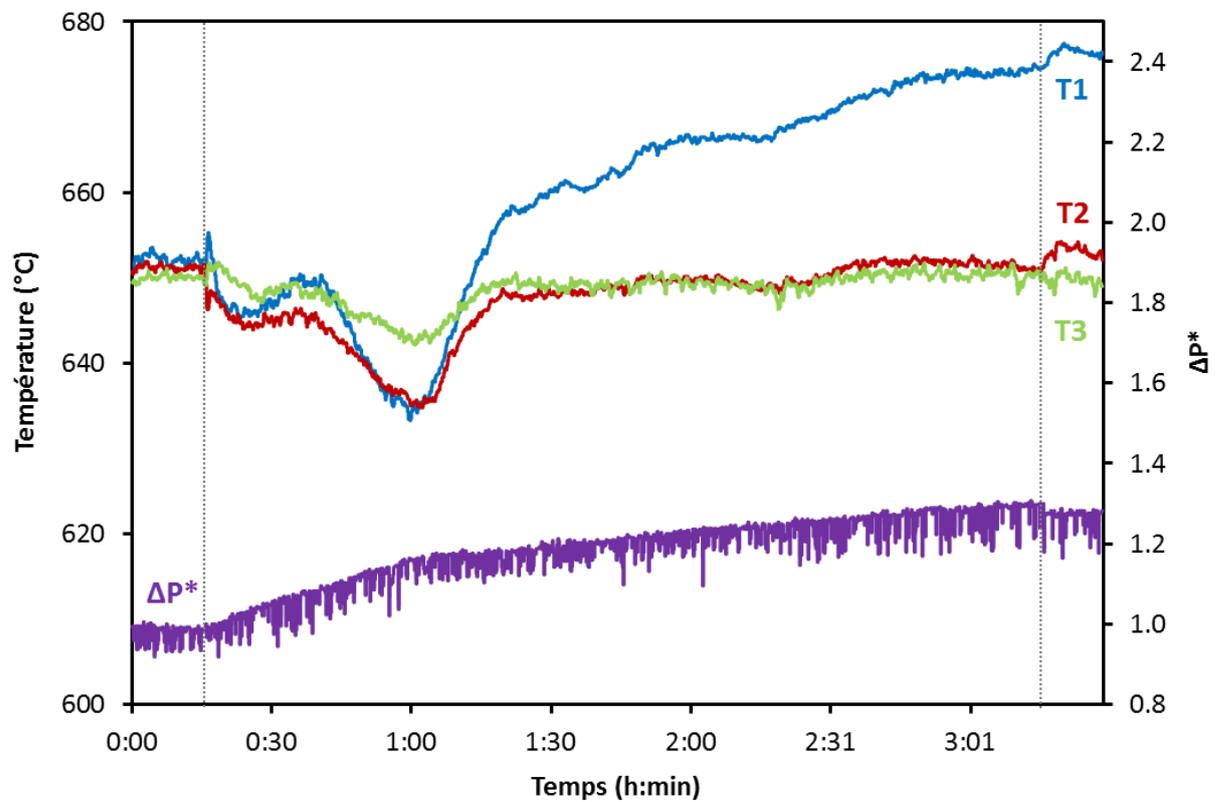


Figure D.5 : Expérience Fe6 ($T_D = 650^\circ\text{C}$ – Gaz = $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2$ – support = O3W-6h)

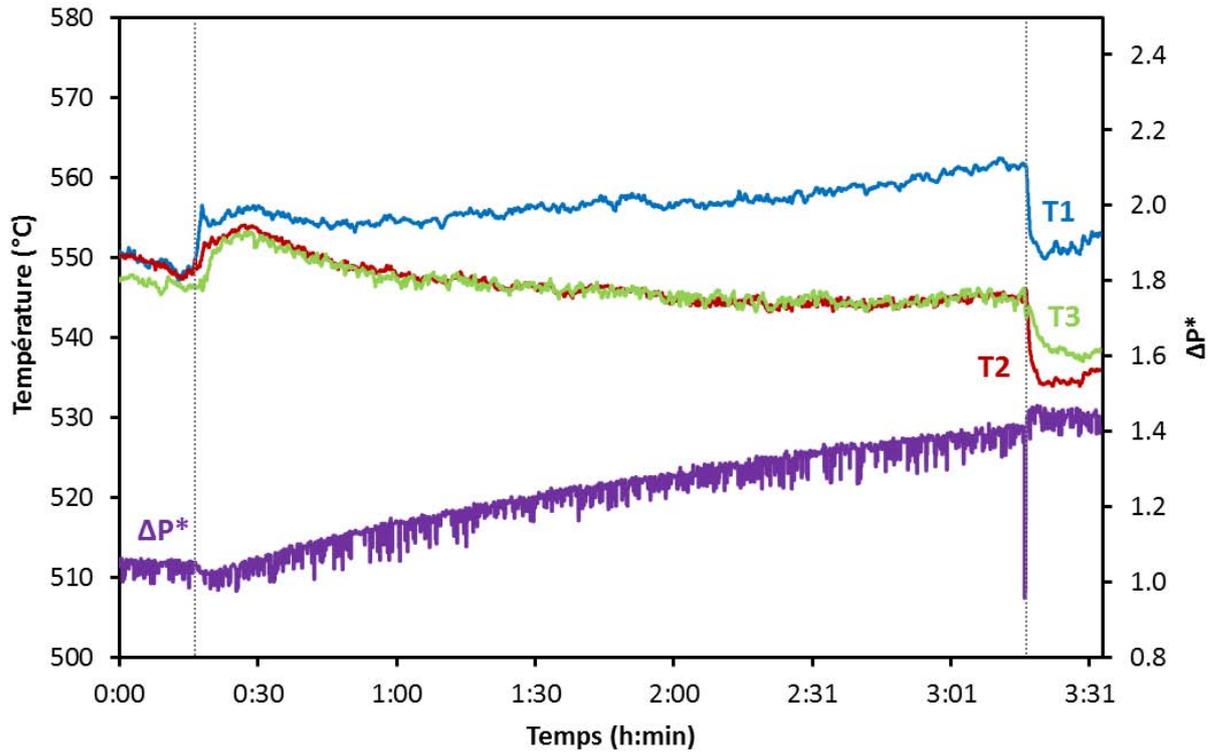


Figure D.6 : Expérience Fe7 ($T_D = 550^\circ\text{C}$ – Gaz = $\text{H}_2\text{-N}_2$ – support = O3-2-6h)

3. PROFILS THERMIQUES ET DE ΔP^* DES DEPOTS A PARTIR DE $\text{Cu}(\text{acac})_2$

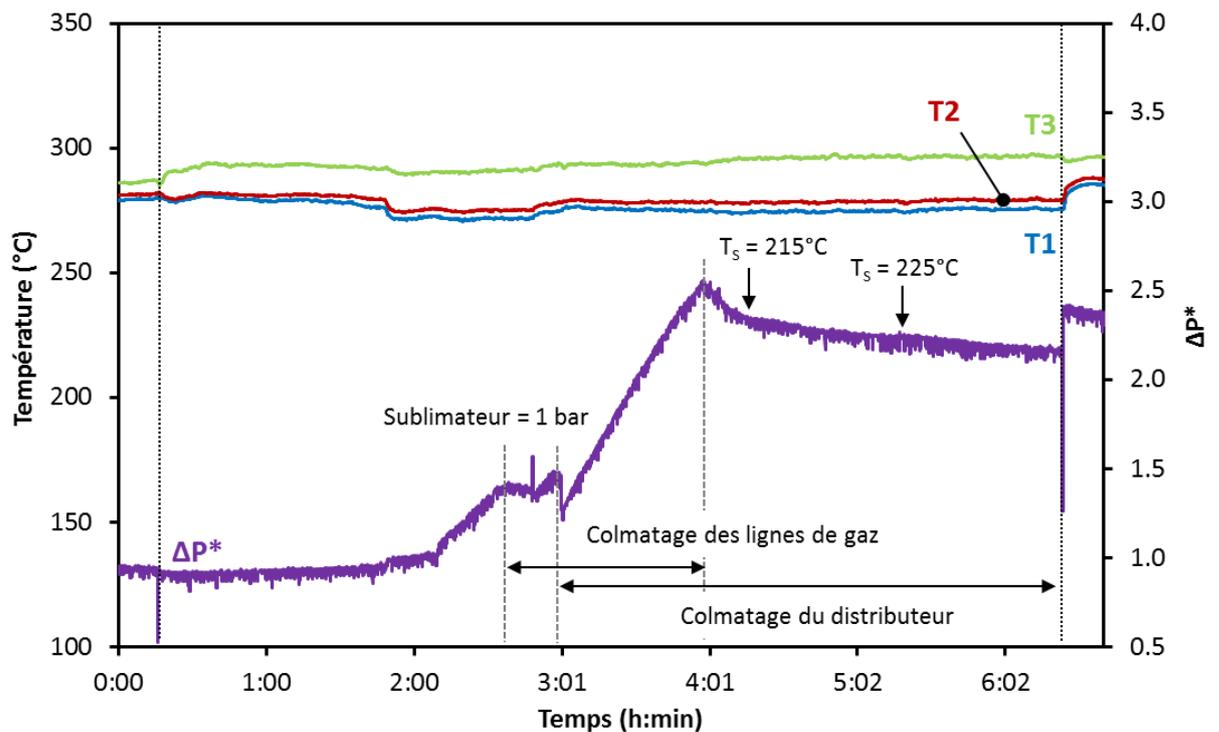


Figure D.7 : Expérience Cu1 ($T_D = 280^\circ\text{C}$ – $t_D = 6\text{ h}$ – support = MWCNTS bruts)

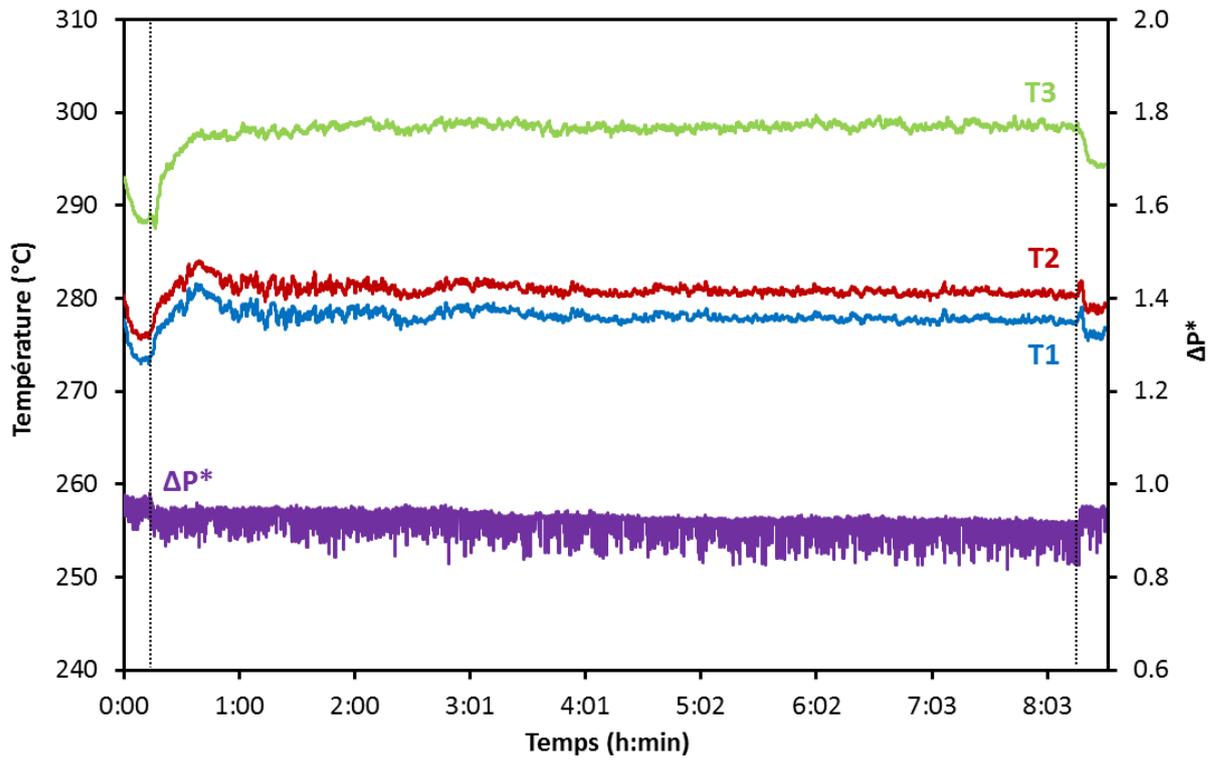


Figure D.8 : Expérience Cu3 ($T_D = 280^{\circ}\text{C} - t_D = 8 \text{ h} - \text{support} = \text{MWCNTS oxydés}$)

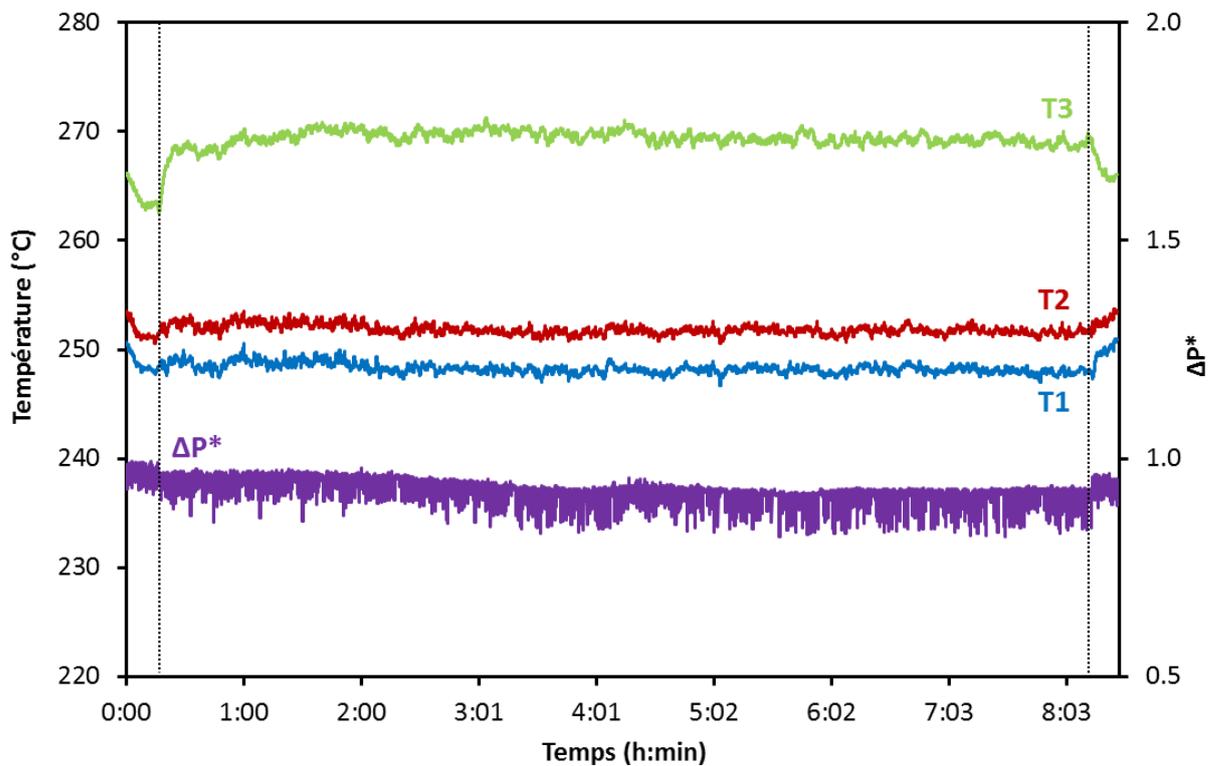


Figure D.9 : Expérience Cu4 ($T_D = 250^{\circ}\text{C} - t_D = 8 \text{ h} - \text{support} = \text{MWCNTS oxydés}$)

ANNEXE E. Préparation, mise en forme et analyses des mélanges composites à base de PEEK

1. PREPARATION DES MELANGES

Le **Tableau E.1** récapitule tous les mélanges composites à base de PEEK réalisés. Le procédé de mélange est différent en fonction de la quantité finale de composite. Précisons qu'avant toute mise en œuvre, le PEEK est séché pendant 24 h à 140°C pour éviter la présence de vapeur d'eau, qui entrainerait des porosités dans les mélanges réalisés.

Tableau E.1 : Récapitulatif des mélanges composites nanotubes de carbone/PEEK réalisés

Nom des échantillons	Nature de la nano-charge	Taux massique de charge (%)	Quantité de composite préparé (g)	Procédé de mélangeage
Bruts-0.5	MWCNTs bruts	0,5	50	Co-malaxeur
Bruts-1	MWCNTs bruts	1	50	Co-malaxeur
Bruts-2	MWCNTs bruts	2	50	Co-malaxeur
Oxydés-0.5	O-MWCNTs	0,5	50	Co-malaxeur
Oxydés-1	O-MWCNTs	1	50	Co-malaxeur
Oxydés-2	O-MWCNTs	2	50	Co-malaxeur
Bruts-B-0,5	MWCNTs bruts	0,5	8000	Buss + bi-vis
Bruts-B-1	MWCNTs bruts	1	8000	Buss + bi-vis
Bruts-B-3	MWCNTs bruts	3	8000	Buss + bi-vis
Bruts-B-4	MWCNTs bruts	4	8000	Buss + bi-vis
Bruts-B-10	MWCNTs bruts	10	7000	Buss
Fer-B-0,5	Fe ₃ C-MWCNTs	0,5	8000	Buss + bi-vis
Fer-B-1	Fe ₃ C-MWCNTs	1	8000	Buss + bi-vis
Fer-B-3	Fe ₃ C-MWCNTs	3	8000	Buss + bi-vis
Fer-B-10	Fe ₃ C-MWCNTs	10	7000	Buss

Les mélanges de 50 g sont réalisés avec un co-malaxeur Rheomix 600 P (HAAKE™). La **Figure E.1** montre une vue en coupe de la chambre du mélangeur. Celle-ci est indiquée en rouge sur la figure et est constituée de deux rotors contrarotatifs (vitesses variant entre 5 et 100 tr.min⁻¹). Les granulés de PEEK et la poudre de MWCNTs correspondante sont introduits dans la chambre par la trémie à l'aide d'un piston suivant le protocole présenté en **Figure E.2**.

Pour les mélanges de plus grande quantité (entre 7 et 8 kg) les MWCNTs ont été mélangés avec le polymère PEEK suivant deux étapes. La première étape consiste en la préparation de mélanges maîtres chargés à 10 %mass. de MWCNTs à l'aide d'un co-malaxeur MKS 30 (BUSS AG®). Un schéma de fonctionnement de l'appareil est donné en **Figure E.3**. Les granulés de PEEK sont versés dans l'appareil par la trémie principale. Il s'agit d'une extrudeuse mono-vis animée à la fois d'un mouvement de rotation et de translation. Plusieurs picots, appelés doigts de malaxage, sont fixés à l'intérieur du fourreau. La poudre de PEEK est versée dans l'appareil par la trémie principale et chauffée à 400°C. La charge de MWCNTs est incorporée par le doseur pondéral (*side-feeder* sur la **Figure E.3**). La vitesse de la vis est fixée à 280 tr.min⁻¹. Un dôme de dégazage relié à une pompe à vide permet d'éliminer les effluents gazeux prisonniers (monomères résiduels) lors de la mise en œuvre. Le mélange est ensuite récupéré via une extrudeuse mono-vis de décharge (30 tr.min⁻¹) et mis en forme de granulés.

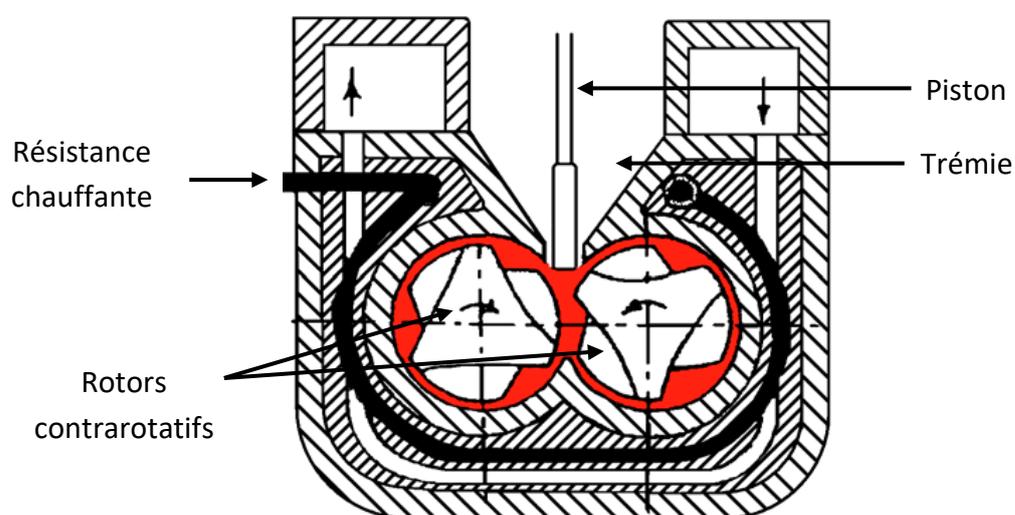


Figure E.1 : Vue en coupe de la chambre de mélange du co-malaxeur pour la réalisation des matériaux composites de masse faible (50 g)

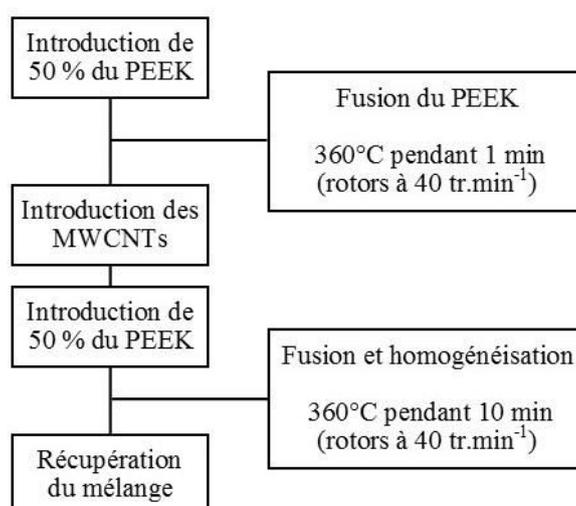


Figure E.2 : Schéma d'introduction des constituants pour la réalisation des mélanges par co-malaxage

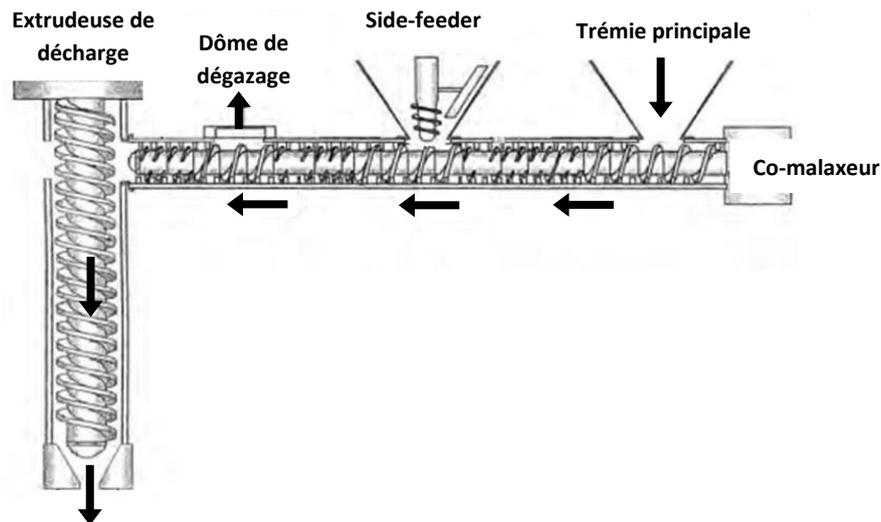


Figure E.3 : Schéma d'un co-malaxeur couplé à une extrudeuse mono-vis de décharge

A partir de ces mélanges maîtres à 10 %mass. sont réalisés d'autres mélanges avec des taux de charge de 0,5, 1, 3 et 4 %mass.. Des granulés de mélanges maîtres sont d'abord mélangés manuellement à des granulés de PEEK pur jusqu'à obtenir la concentration en MWCNTs souhaitée. Le mélange de granulés ainsi obtenu est introduit dans un doseur volumétrique alimentant à $8 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$ une extrudeuse bi-vis LTF 26-40 (Labtech®). La vitesse de rotation de ces deux vis contrarotatives est fixée à $300 \text{ tr}\cdot\text{min}^{-1}$. La température de mélange est de 400°C .

2. MISE EN FORME DE PLAQUETTE

Les différents mélanges du matériau composite obtenus sont ensuite mis en forme de plaques avant d'être caractérisés. Deux moules de dimensions différentes ($150\times 150\times 2 \text{ mm}$ et $90\times 30\times 2 \text{ mm}$) sont remplis de granulés et placés dans une presse à plateaux chauffants Lab 800P (Pinette Emidecau) (Figure E.4). Ils sont préchauffés à 300°C pendant 10 min puis portés à 360°C (rampe de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$). A cette température les granulés fondent. Une force de fermeture comprise entre 50 et 160 kN est alors appliquée. Elle est adaptée aux dimensions des différents moules afin d'appliquer une contrainte constante (1,5 MPa) pour la réalisation des plaques. La température est ensuite abaissée à 200°C (échantillon toujours sous pression) suivant une vitesse de refroidissement de $4^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Une fois à 200°C , la plaque est démoulée puis de nouveau positionnée entre les plateaux de la presse. La plaque est ensuite amenée au contact du plateau supérieur sans appliquer de pression puis chauffée à 200°C pendant 10 min. Cette opération permet de corriger la planéité. Le refroidissement est effectué à l'air libre en position verticale pour éviter le phénomène de tuilage (ondulation de la plaque).

3. TECHNIQUES D'ANALYSES DES COMPOSITES

L'analyse par microscopie électronique à transmission a été réalisée par l'Institut des Nanosciences d'Aragon (Espagne) sur un microscope S-Twin Tecnai G2-F30 (FAI Company™). Les plaquettes-échantillons ont été préalablement découpées au moyen d'une sonde ionique focalisée (*Focused Ion Beam* – FIB).

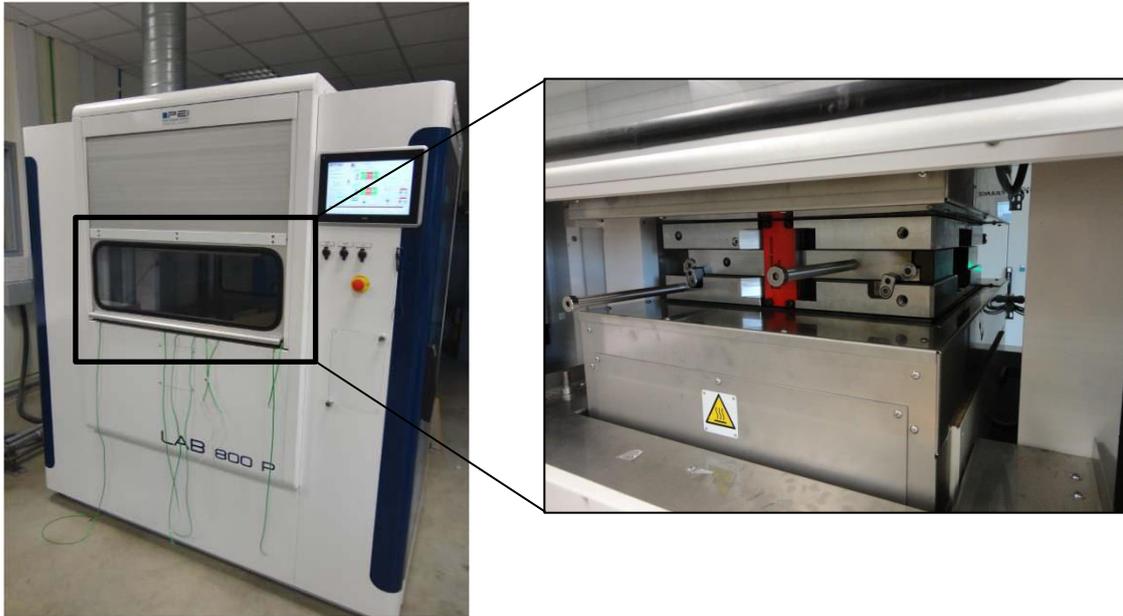


Figure E.4 : Photographie de la presse à plateaux chauffants avec une vue rapprochée des plateaux en position fermée

L'analyse par microscopie électronique à balayage a été réalisée directement à l'ENIT par T. Merian sur un microscope EVO HD 15 LS (Zeiss). Les échantillons, plaques fracturées à température ambiante, sont installés verticalement sur le porte-échantillon pour l'observation. La tension d'accélération du faisceau est de 15 kV.

La conductivité et la diffusivité thermiques ont été mesurées par un testeur thermique TPS 2500 (Hot Disk Instruments). Deux plaques d'échantillons sont placées de chaque côté d'une sonde en nickel qui délivre une puissance constante pour une durée donnée, induisant par conséquent une augmentation de la température, mesurée par la variation de la résistance de la sonde. 5 mesures sont réalisées à température ambiante sur différents points des plaques. Celle-ci sont séchées pendant 5 h à 130°C avant chaque mesure.

Des analyses thermomécaniques (ATM) ont été réalisées sur un TMA7 (Perkin Elmer) pour mesurer le coefficient d'expansion thermique (CTE). Une représentation schématique de l'appareil utilisé est donnée en **Figure E.5**. L'échantillon analysé (7x7x2 mm) est préalablement séché à 130°C pendant 5 h. Il est ensuite positionné sous une sonde tubulaire en quartz qui le maintient en place en appliquant une force de 20 mN. Un cycle de température est ensuite programmé : 30-240-30°C avec une vitesse de chauffe de 3°C.min⁻¹ sous hélium. Les mesures sont réalisées lors du refroidissement.

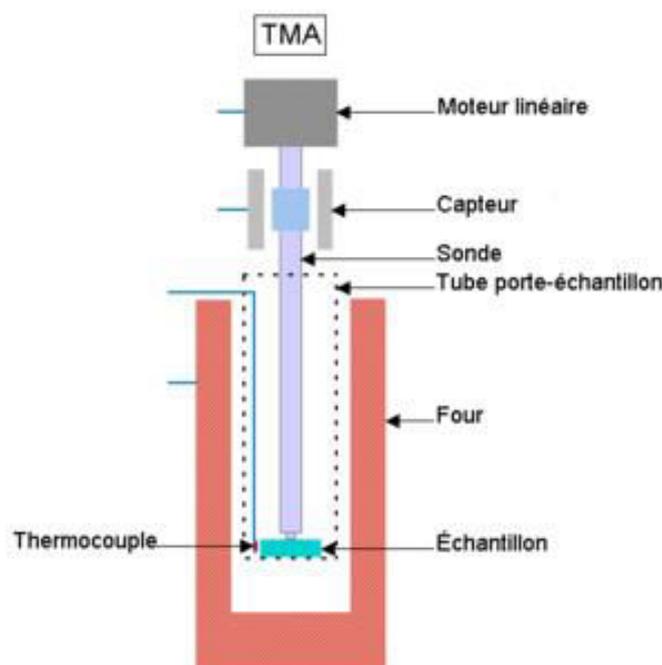


Figure E.5 : Schéma de l'analyseur thermomécanique

Les propriétés thermomécaniques des composites ont été étudiées avec un rhéomètre à déformation imposée ARES (Rheometrics Scientific). Les échantillons ont été dimensionnés suivant plusieurs géométries en fonction de la plage de température :

- Torsion rectangulaire (**Figure E.6.a**) : les éprouvettes parallélépipédiques de 45x10x2 mm ont été découpées au moyen d'un disque diamant. Celles-ci sont ensuite polies puis séchées à 130°C pendant 5 h. Ces éprouvettes sont ensuite fixées dans le four de l'appareil à l'aide de mors et subissent une montée en température de 30 à 340°C (vitesse de chauffe de 3°C.min⁻¹) sous air.
- Cisaillement Plan/Plan (**Figure E.6.b**) : les éprouvettes sont des pastilles circulaires de 25 mm de diamètre et de 2 mm d'épaisseur. Elles sont découpées à froid à l'aide d'un emporte-pièce et d'une presse hydraulique, puis étuvées à 130°C pendant 5 h. Les échantillons sont ensuite positionnés entre deux plateaux parallèles à 340°C dans l'appareil de mesure, puis subissent une montée en température jusqu'à 410°C (vitesse de chauffe de 3°C.min⁻¹) sous air.

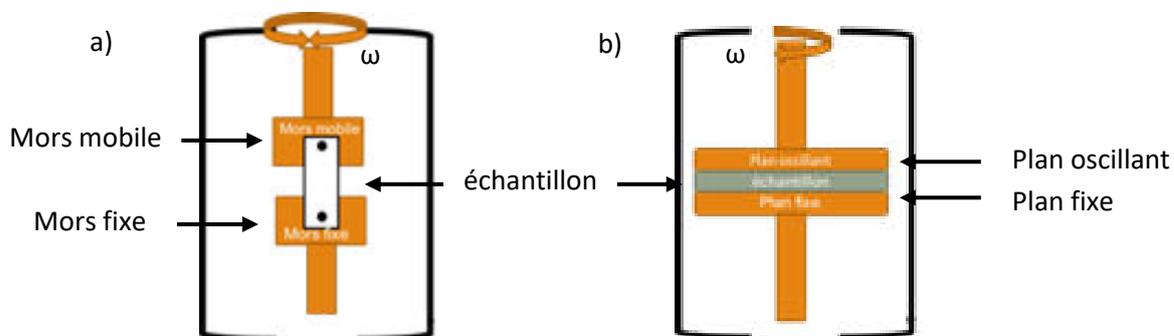


Figure E.6 : Analyse thermomécanique par (a) torsion rectangulaire et (b) cisaillement plan/plan

Les essais consistent à appliquer une sollicitation oscillatoire dans le domaine de viscoélasticité linéaire. Cela signifie que les conditions de fréquence et déformation sont choisies telles que les sollicitations n'engendrent pas de modification morphologique ou structurale. Ainsi, la fréquence angulaire est fixée à 1 rad.s^{-1} et la déformation à 0,1 % pour les essais de torsion rectangulaire et 1 % pour les essais de cisaillement plans parallèles.

ANNEXE F. Températures de consignes des fours pour les expériences de dépôts

Tableau F.1 : Températures de consignes des fours pour les expériences de dépôts à partir de ferrocène

Expérience	Température de dépôt T_D visée (°C)	Température de consigne du four bas $T_{F,B}$ (°C)	Température de consigne du four haut $T_{F,H}$ (°C)	Ecart entre les températures de consigne (°C)
Fe2	650	724	587	137
Fe3	650	724	571	153
Fe4	400	458	341	117
Fe5	650	721	569	152
Fe6	650	710	569	141
Fe7	550	614	477	137

Tableau F-2 : Températures de consignes des fours pour les expériences de dépôts à partir de $Cu(acac)_2$

Expérience	Température de dépôt T_D visée (°C)	Température de consigne du four bas $T_{F,B}$ (°C)	Température de consigne du four haut $T_{F,H}$ (°C)	Ecart entre les températures de consigne (°C)
Cu1	280	309	262	47
Cu2	280	309	274	35
Cu3	280	314	270	44
Cu4	250	269	243	26

ANNEXE G. Courbes d'analyses thermogravimétriques

Analyses réalisées sous flux d'air suivant une rampe thermique de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ de la température ambiante jusqu'à 800°C .

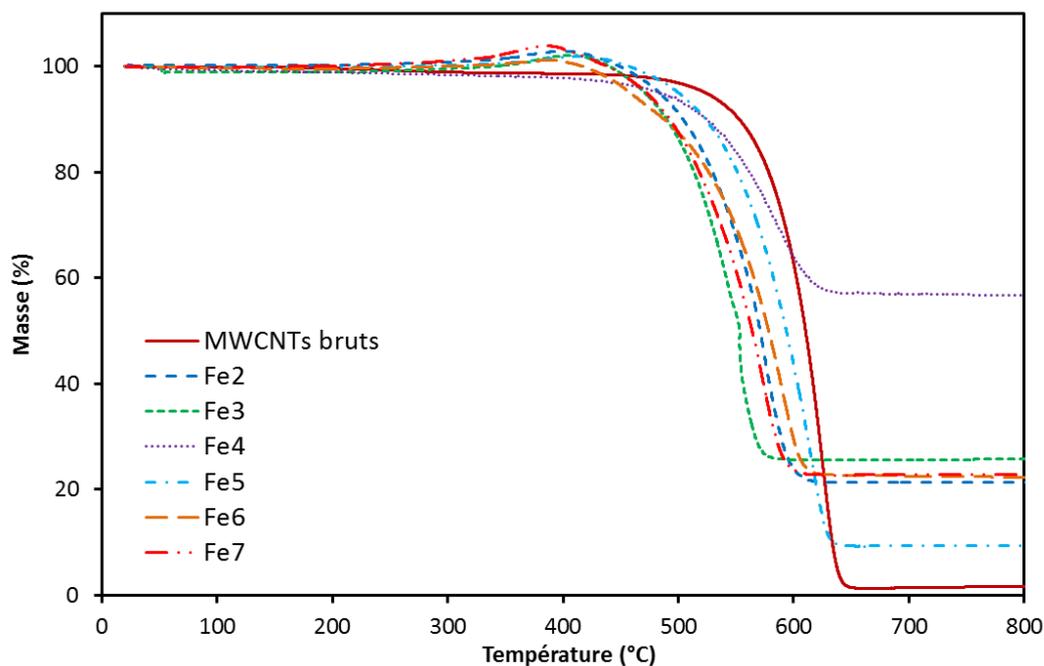


Figure G.1 : Courbes ATG des MWCNTs des expériences de dépôts à partir de ferrocène

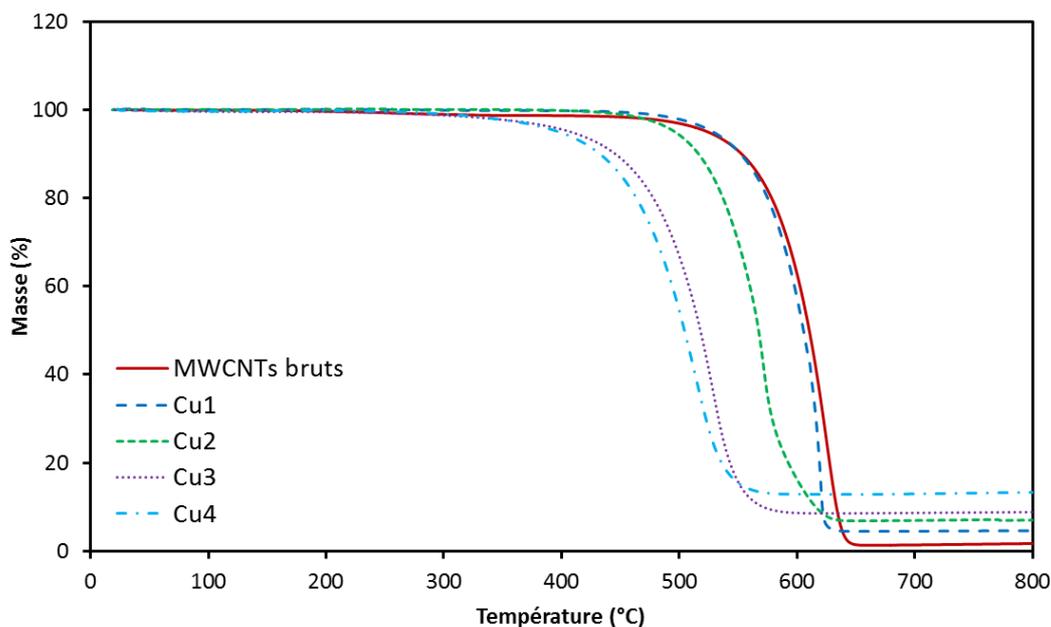


Figure G.2 : Courbes ATG des MWCNTs des expériences de dépôts à partir de $\text{Cu}(\text{acac})_2$

ANNEXE H. Etude de la décomposition de $\text{Cu}(\text{acac})_2$ par spectrométrie de masse

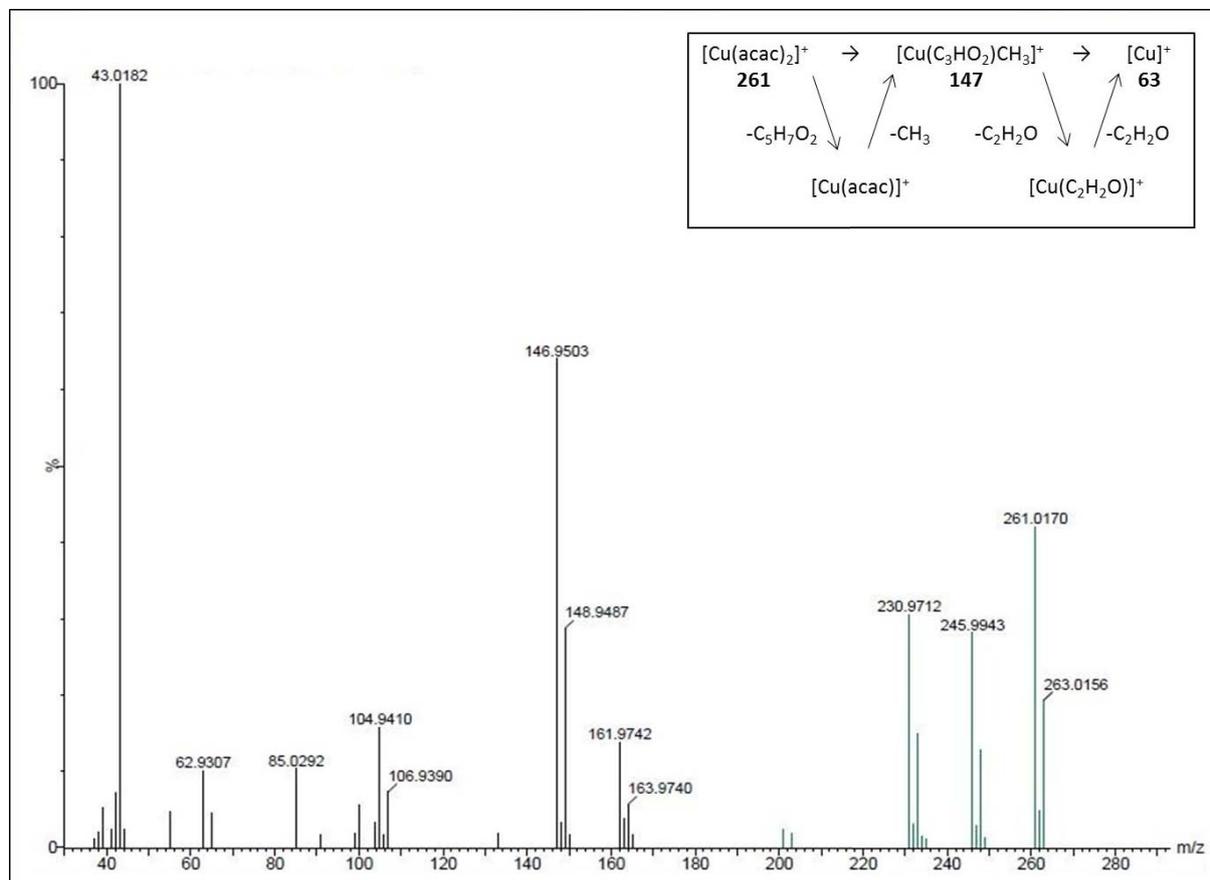
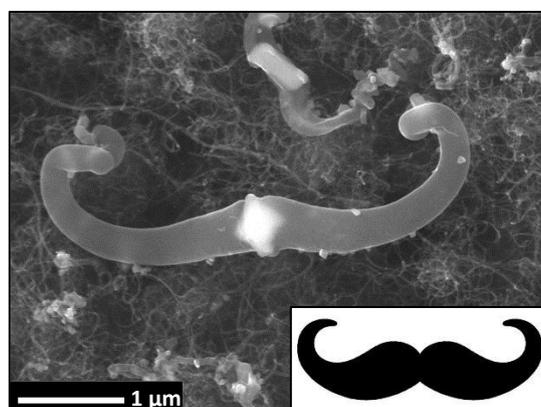
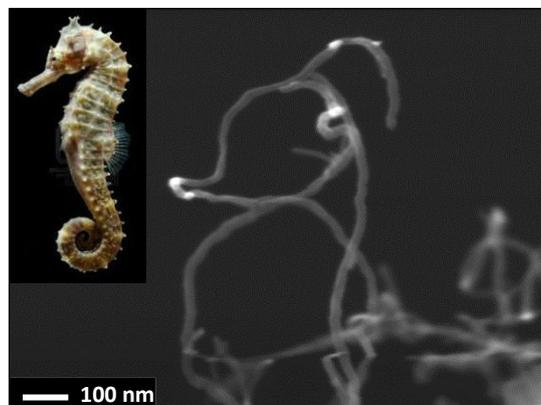
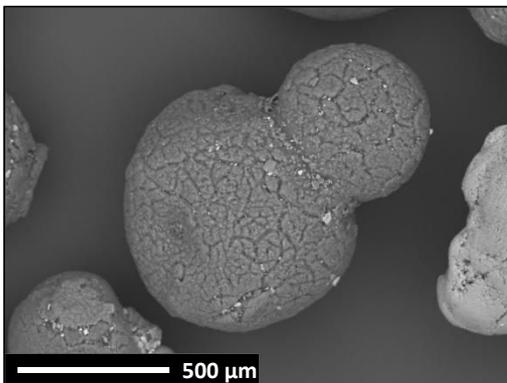
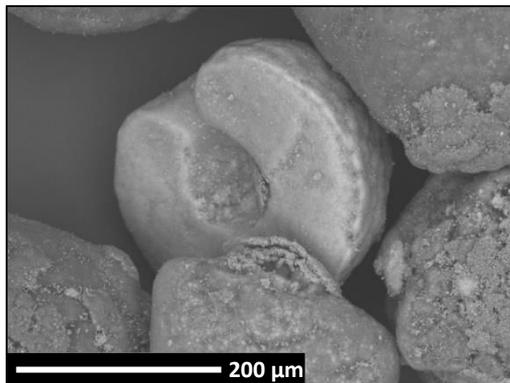


Figure H.1 : Spectre de masse et mécanisme de décomposition proposés de $\text{Cu}(\text{acac})_2$

Le spectre de masse de l'acétylacétonate de cuivre (II) est donné en **Figure H.1**. Son mécanisme de décomposition est complexe. La perte d'un ligand acétylacétonate ($-\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2$, pic à $m/z = 162$) n'est qu'une étape intermédiaire et est directement suivie de la perte d'un groupement méthyle ($-\text{CH}_3$, pic à $m/z = 147$). S'ensuit la perte successive de fragments $-\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$ à $m/z = 105$ et 63 et l'obtention de cuivre seul ($m/z = 63$). L'absence de pics à $m/z = 79$ (CuO) et 142 (Cu_2O) confirme cette observation. Le dépôt est donc du cuivre pur. Enfin, les pics à $m/z = 246$ et 231 correspondent à la perte de deux groupements méthyles de la molécule originelle et le pic à $m/z = 85$ représente le fragment $-\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2$ issu de sa séparation avec l'atome Cu (valant 63 pour un total $m/z = 147$) et se décomposant immédiatement en $-\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$ (pic à $m/z = 43$)

ANNEXE I. Bonus



LISTE DES FIGURES

Chapitre 1

Figure 1.1 : Structure chimique du PEEK – du site http://www.miltonplastics.com/index.php/Picture/show/10.html	22
Figure 1.2 : Structures (a) du fullerène (b) d'un nanotube de carbone mono-paroi et (c) du graphène – d'après [20]	24
Figure 1.3 : Evolution dans la recherche et la production de nanotubes de carbone avec quelques exemples d'application – d'après [58]	28
Figure 1.4 : Micrographies FIB du composite MWCNTs/PEEK avec un taux de charge de 15 %mass. en MWCNTs – d'après [10]	29
Figure 1.5 : Micrographies MET du composite MWCNTs/PEEK avec un taux de charge de (a) 0,5 %mass. et (b) 5 %mass. – d'après [8], [71]	30
Figure 1.6 : Evolution de la conductivité électrique en fonction de cycles chauffe-refroidissement pour un composite MWCNTs/PEEK avec un taux de charge de 10 %mass. en MWCNTs – d'après [72]	31
Figure 1.7 : Principales étapes lors d'un dépôt CVD – d'après [76]	33
Figure 1.8 : Ressemblances observables entre un lit de particules fluidisé et un fluide (ici un liquide) – U est la vitesse superficielle de gaz – d'après [88]	34
Figure 1.9 : Régimes de fluidisation en fonction de la vitesse de gaz U – d'après [88]	35
Figure 1.10 : Evolution des pertes de charges subies par le gaz à la traversée du lit en fonction de la vitesse superficielle de gaz U – d'après [88]	35
Figure 1.11 : Classement des particules selon Geldart – d'après [88]	37
Figure 1.12 : Détermination de U_{mf} par la méthode (a) de Davidson et Harrison [76] et (b) de l'expansion du lit de particules [94]	37
Figure 1.13 : Diversité des fonctions oxygénées qu'il est possible de greffer sur une surface graphitique – d'après [108]	42
Figure 1.14 : Micrographies MET de nanotubes de carbone traités sous oxygène montrant l'ouverture des extrémités et les parois pelées – d'après (a) [112] (b) [113] et (c) [4]	43
Figure 1.15 : Micrographies MEB des MWCNTs (a) bruts, (b) oxydés 1 h et (c) oxydés 3 h	45
Figure 1.16 : Titration Boehm – évolution de la fraction de fonctions oxygénées avec le temps de traitement	46
Figure 1.17 : Micrographies METHR des MWCNTs (a) bruts, (a) oxydés 3 h et (c) oxydés 9 h ..	46
Figure 1.18 : Micrographies METHR d'un MWCNT (a) brut et (b) oxydé 1 h 30 (les flèches rouge indiquent des trous dans les parois externes)	47
Figure 1.19 : Evolution du rapport d'intensité IR I_{1720}/I_{1580} en fonction du temps de traitement – le pic à 1720 cm^{-1} représente les liaisons C=O et le pic à 1580 cm^{-1} représente les liaisons C=C	48

Figure 1.20 : Micrographies METHR de MWCNTs oxydés 2 h au mélange O ₂ -O ₃ (a) sans et (b) avec présence de vapeur d'H ₂ O	48
Figure 1.21 : Dispersion de nanotubes de carbone traités à l'ozone dans de l'eau suivant plusieurs temps de traitement – d'après [73]	49
Figure 1.22 : Schéma du processus d'oxydation par O ₃ d'un nanotube de carbone – en jaune les zones oxydées – d'après [116]	50
Figure 1.23 : (a) Morphologie et couleur du film sur Si (T _D = 750°C, H ₂ O/Fe(Cp) ₂ = 4) et (b) diagramme de phase théorique du système H ₂ O/Fe(Cp) ₂	54
Figure 1.24 : Micrographies MEB pour les dépôts à partir de ferrocène selon les couples support/gaz (a) alumine/eau+azote, (b) alumine/air+azote et (c) silice/eau+azote	55
Figure 1.25 : Profils 2D selon les axes x-z à 600°C de (a) la concentration en ferrocène C _f et (b) la concentration en NPs de Fe ₂ O ₃	56
Figure 1.25 : Structures chimiques de quelques précurseurs de cuivre de Cu(II) – d'après [152] – le cadre rouge indique la famille des bis(β-dicétonates)	59
Figure 1.26 : Morphologie de films de Cu déposés à 225°C pendant 30 min sous (a) H ₂ -Ar (1:1) et (b) sous H ₂ seul	62
Figure 1.27 : (a) Morphologie d'un film de Cu et (b) évolution de la vitesse de dépôt en fonction de T _D sous H ₂ -N ₂ (1:1)	62

Chapitre 2

Figure 2.1 : Dispositif expérimental d'étude de la fluidisation des MWCNTs à température ambiante et pression atmosphérique	67
Figure 2.2 : Dispositif expérimental d'étude de l'oxydation des MWCNTs à température ambiante et pression atmosphérique	69
Figure 2.3 : Dispositif expérimental pour la production de CNTs oxydés à température ambiante et pression atmosphérique	70
Figure 2.4 : Dispositif expérimental pour le dépôt de fer à pression atmosphérique	71
Figure 2.5 : Dispositif expérimental pour le dépôt de cuivre à pression atmosphérique	73
Figure 2.6 : Différentes radiations émises lors de l'interaction entre l'échantillon et le faisceau d'électrons – issue du site internet http://www.mssmat.ecp.fr/	77
Figure 2.7 : Principe et exemple de diffraction des rayons X dans le cas d'un plan atomique (100) – images issues du site internet neel.cnrs.fr	81
Figure 2.8 : Exemple d'isotherme d'adsorption-désorption [4]	82

Chapitre 3

Figure 3.1 : Micrographies MEB-FEG des MWCNTs Graphistrength®C100 bruts	86
Figure 3.2 : Micrographie MEB-FEG de la vue en coupe d'une pelote mise en résine	87
Figure 3.3 : Micrographies METHR des MWCNTs Graphistrength®C100 bruts	87
Figure 3.4 : Micrographies MEB-FEG-EDX du catalyseur de synthèse des MWCNTS Graphistrength®C100 constitué (a) d'Al ₂ O ₃ et (b) de fer	88
Figure 3.5 : Micrographies MEB-FEG des différents types de pelotes observés (a) lisse (b) rugueuse (gauche) et boursoufflée (droite) (c) agrandissement sur une cavité d'une pelote rugueuse et (d) massive	89
Figure 3.6 : Distribution granulométrique des MWCNTs Graphistrength®C100 bruts mesurée par granulométrie en voie sèche	89
Figure 3.7 : Courbes ATG des MWCNTs Graphistrength®C100 bruts sous azote – rampe thermique de 10°C.min ⁻¹	91
Figure 3.8 : Courbes ATG des MWCNTs Graphistrength®C100 sous air – rampe thermique de 10°C.min ⁻¹	92
Figure 3.9 : Spectre DRX des MWCNTs Graphistrength®C100 bruts	93
Figure 3.10 : Spectres XPS (a) C1s et (b) O1s des MWCNTs Graphistrength®C100 bruts	94
Figure 3.11 : Spectre IRTF des MWCNTs Graphistrength®C100 bruts	95
Figure 3.12 : Evolution de la perte de charge normalisée ΔP^* du lit de MWCNTs en fonction de la vitesse superficielle de gaz U à température et pression ambiantes	97
Figure 3.13 : Evolution de l'expansion normalisée H* du lit de MWCNTs en fonction de la vitesse superficielle de gaz U à température et pression ambiantes	98
Figure 3.14 : Profils thermiques et de ΔP^* de l'expérience O3-1 (98,3 %vol. O ₂ – 1,7 %vol. O ₃)	100
Figure 3.15 : Profils thermiques et de ΔP^* de l'expérience O3-2 (99,8 %vol. O ₂ – 0,2 %vol. O ₃)	100
Figure 3.16 : Profils thermiques et de ΔP^* de l'expérience O3W (97,3 %vol. O ₂ – 0,2 %vol. O ₃ – 2,5 %vol. H ₂ O)	102
Figure 3.17 : Evolution du signal XPS O1s pour l'expérience O3W en fonction du temps de traitement	106
Figure 3.18 : Rapport d'intensité $I_{C=O}/I_{C-O}$ des spectres XPS O1s pour l'expérience O3W en fonction du temps de traitement	107
Figure 3.19 : Spectres XPS O1s pour les expériences O3-2 (sans eau) et O3W (avec eau) pour un temps de traitement de 20 h	108
Figure 3.20 : Spectres IRTF moyens pour l'expérience O3W – évolution avec le temps de traitement	109
Figure 3.21 : Spectres IRTF moyens pour l'expérience O3-2 – évolution avec le temps de traitement	111

Figure 3.22 : Spectres IRTF moyens pour l'expérience O3-1 – évolution avec le temps de traitement	112
Figure 3.23 : Micrographies METHR des nanotubes de carbone après les traitements oxydants O3-1, O3-2 et O3W – les flèches indiquent les défauts de surface issus de l'oxydation	114
Figure 3.24 : Micrographies METHR de nano-débris carbonés issus de la destruction des parois de l'extrémité des MWCNTs pour l'expérience O3W après 20 h	115
Figure 3.25 : Micrographies MET montrant le phénomène d'agglomération des MWCNTs à l'issue des traitements oxydants pour des temps opératoires allant de 1 h à 20 h	116
Figure 3.26 : Photographies de suspensions de MWCNTs bruts et soumis jusqu'à 20 h au mélange O3W dans de l'eau distillée – Clichés obtenus 48 h après sonication	117
Figure 3.27 : Courbes ATG des MWCNTs bruts et issus des expériences O3-1, O3-2 et O3W après 6 h de traitement – réalisées sous N ₂ avec une rampe thermique de 10°C.min ⁻¹	118
Figure 3.28 : Micrographies MET et METHR des composites MWCNTs/PEEK et O-MWCNTs/PEEK chargés à 1 %mass.	123
Figure 3.29 : Evolution de la conductivité, de la diffusivité et de la capacité thermiques du composite MWCNTs/PEEK en fonction du taux de charge	124
Figure 3.30 : Evolution du CTE pour les composites MWCNTs/PEEK et O-MWCNTs/PEEK selon deux rampes de températures en fonction du taux de charge	125
Figure 3.31 : Evolution des modules de conservation G' et de perte G'' du PEEK en fonction de la température	126
Figure 3.32 : Evolution du module de conservation G' en fonction du taux de charge pour les composites MWCNTs/PEEK et O-MWCNTs/PEEK	127
Figure 3.33 : Evolution des modules de conservation G' et de perte G'' des échantillons composites Bruts-1 et Oxydés-1 en fonction de la température	128

Chapitre 4

Figure 4.1 : Profils de températures et de ΔP^* pour l'expérience Fe2 ($T_D = 650^\circ\text{C}$ – Gaz = N ₂ – support = MWCNTs bruts)	139
Figure 4.2 : Etude de reproductibilité - Evolution de la vitesse de sublimation et de la masse gagnée par le lit suivant les trois bilans matières pour le dépôt sur MWCNTs à partir de ferrocène	142
Figure 4.3 : Spectres DRX des expériences de dépôts à partir de ferrocène sur MWCNTs	143
Figure 4.4 : Micrographies MEB-FEG des expériences de dépôt Fe2 et Fe3 et cartographies EDX de l'élément Fe correspondantes	144
Figure 4.5 : Micrographies MEB-FEG des expériences de dépôt Fe5, Fe6 et Fe7 et cartographies EDX de l'élément Fe correspondantes	145
Figure 4.6 : Micrographies MEB-FEG des pelotes après l'expérience Fe4 – vignette A : cartographie EDX de l'élément Fe pour de la pelote correspondante – vignette B : vue rapprochée des cristallites triangulaires	146

Figure 4.7 : Micrographies MEB-FEG de l'intérieur et de l'extérieur des pelotes pour les expériences Fe2 et Fe3	147
Figure 4.8 : Micrographies MEB-FEG de l'intérieur et de l'extérieur des pelotes pour les expériences Fe5, Fe6 et Fe7	148
Figure 4.9 : Micrographies METHR des dépôts obtenus à la suite des expériences de dépôt à partir de ferrocène	150
Figure 4.10 : Profil de perte de charge normalisée ΔP^* après l'expérience Fe2 à vitesse superficielle U décroissante	153
Figure 4.11 : Evolution de l'expansion normalisée H^* du lit après l'expérience Fe2 à vitesse superficielle U décroissante	154
Figure 4.12 : Masses volumiques de squelette et non tassée pour les expériences de dépôts à partir de ferrocène	155
Figure 4.13 : Micrographies MEB de la zone fracturée d'une plaque de mélange Fe_3C -MWCNTs/PEEK à 10 % mass.	156
Figure 4.14 : Evolution de la conductivité et de la diffusivité thermiques du composite Fe_3C -MWCNTs/PEEK en fonction du taux de charge	157
Figure 4.15 : Evolution de la capacité thermique du composite Fe_3C -MWCNTs/PEEK en fonction du taux de charge	157

Chapitre 5

Figure 5.1 : Distributeur recouvert de cuivre à la suite d'un dépôt CVD	164
Figure 5.2 : Profils thermique et de ΔP^* pour l'expérience Cu2 ($T_D = 280^\circ C - t_D = 8 h - support = MWCNTS$ bruts)	165
Figure 5.3 : Etude de reproductibilité - Evolution de la vitesse de sublimation et de la masse suivant deux bilans matières pour le dépôt de Cu sur MWCNTs	167
Figure 5.4 : Spectres DRX des expériences de dépôts à partir de $Cu(acac)_2$ sur MWCNTs	168
Figure 5.5 : (a,b,e et f) Micrographies MEB-FEG de l'expérience Cu1 et (b et d) cartographies EDX de l'élément Cu correspondantes	169
Figure 5.6 : Micrographie MEB-FEG d'une vue d'ensemble de l'échantillon issu de l'expérience Cu2 et cartographie EDX de l'élément Cu correspondante	170
Figure 5.7 : Micrographies MEB-FEG (a) de la surface d'une pelote fortement concentrée en Cu, (b) de la surface d'une pelote faiblement concentrée en Cu et (c et d) de l'intérieur des pelotes à la suite de l'expérience Cu2	171
Figure 5.8 : Profil d'intensité de présence de Cu selon la ligne EDX tracée sur la micrographie d'une pelote issue de l'expérience Cu2	171

Figure 5.9 : Micrographies MEB-FEG des expériences Cu3 et Cu4 et cartographies EDX de l'élément Cu correspondantes – les cercles indiquent les pelotes ouvertes	172
Figure 5.10 : Profil d'intensité de présence de Cu selon la ligne EDX tracée sur la micrographie d'une pelote issue de l'expérience Cu3	173
Figure 5.11 : Micrographies MEB-FEG des expériences Cu3 et Cu4 – (a) vue de la surface, (b) vue de la coupe, (c et d) intérieur des pelotes, (e et f) mise en évidence d'amas de nanoparticules et (g et h) vue rapprochée d'un nanotube de carbone décoré de NPs de cuivre	174
Figure 5.12 : Micrographies MET et METHR de l'expérience Cu3	175
Figure 5.13 : Micrographie MET et lignes de profil des éléments Cu, C et O réalisées sur une nanoparticule de l'expérience Cu3	175

Annexes

Figure D.1 : Diagramme de perte de charge ΔP_D du distributeur (plaque perforée recouverte d'une toile en acier) en fonction de la vitesse superficielle de gaz U	204
Figure D.2 : Expérience Fe3 ($T_D = 650^\circ\text{C}$ – Gaz = N_2 – support = O3A-20h)	205
Figure D.3 : Expérience Fe4 ($T_D = 400^\circ\text{C}$ – Gaz = Air- N_2 – support = MWCNTs bruts)	205
Figure D.4 : Expérience Fe5 ($T_D = 650^\circ\text{C}$ – Gaz = $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2$ – support = MWCNTs bruts)	206
Figure D.5 : Expérience Fe6 ($T_D = 650^\circ\text{C}$ – Gaz = $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2$ – support = O3W-6h)	206
Figure D.6 : Expérience Fe7 ($T_D = 550^\circ\text{C}$ – Gaz = H_2-N_2 – support = O3-2-6h)	207
Figure D.7 : Expérience Cu1 ($T_D = 280^\circ\text{C}$ – $t_D = 6$ h – support = MWCNTS bruts)	207
Figure D.8 : Expérience Cu3 ($T_D = 280^\circ\text{C}$ – $t_D = 8$ h – support = MWCNTS oxydés)	208
Figure D.9 : Expérience Cu4 ($T_D = 250^\circ\text{C}$ – $t_D = 8$ h – support = MWCNTS oxydés)	208
Figure E.1 : Vue en coupe de la chambre de mélange du co-malaxeur pour la réalisation des matériaux composites de masse faible (50 g)	210
Figure E.2 : Schéma d'introduction des constituants pour la réalisation des mélanges par co-malaxage	210
Figure E.3 : Schéma d'un co-malaxeur couplé à une extrudeuse mono-vis de décharge	211
Figure E.4 : Photographie de la presse à plateaux chauffants avec une vue rapprochée des plateaux en position fermée	212
Figure E.5 : Schéma de l'analyseur thermomécanique	212
Figure E.6 : Analyse thermomécanique par (a) torsion rectangulaire et (b) cisaillement plan/plan	212
Figure G.1 : Courbes ATG des MWCNTs des expériences de dépôts à partir de ferrocène	216
Figure G.2 : Courbes ATG des MWCNTs des expériences de dépôts à partir de $\text{Cu}(\text{acac})_2$	216
Figure H.1 : Spectre de masse et mécanisme de décomposition proposés de $\text{Cu}(\text{acac})_2$	217

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre 1

Tableau 1.1 : Principaux projets industriels portant sur l'allègement des packagings des systèmes embarqués – liste non-exhaustive issue du site internet d'Aerospace Valley (http://www.aerospace-valley.com/les-projets) et des annexes techniques du projet WASPE	20
Tableau 1.2 : Propriétés physiques des matériaux d'intérêt dans le cadre du projet WASPE	22
Tableau 1.3 : Principales propriétés électriques, mécaniques et thermiques du PEEK – valeurs de σ , G, G' et G'' obtenues à température ambiante	23
Tableau 1.4 : Evolution des propriétés mécaniques d'un composite MWCNTs/PEEK en fonction du taux de charge en MWCNTs – d'après [10]	31
Tableau 1.5 : Synthèse bibliographique sur l'oxydation en voie sèche des MWCNTs avec de l'ozone à température ambiante	45
Tableau 1.6 : Quelques propriétés physiques du ferrocène	53
Tableau 1.7 : Synthèse bibliographique sur les dépôts de Fe par MOCVD à partir de ferrocène ..	54
Tableau 1.8 : Quelques propriétés physiques de l'acétylacétonate de cuivre (II)	60
Tableau 1.9 : Synthèse bibliographique sur les dépôts de Cu par MOCVD à partir de Cu(acac) ₂ ..	62

Chapitre 3

Tableau 3.1 : Diamètres caractéristiques des pelotes de MWCNTs Graphistrength®C100 bruts ..	89
Tableau 3.2 : Autres caractéristiques des MWCNTs Graphistrength®C100 bruts	90
Tableau 3.3 : Températures initiale (T ₉₅) et maximale (T _{MAX}) d'oxydation des MWCNTs et masse résiduelle déterminées par ATG	92
Tableau 3.4 : Conditions opératoires pour le traitement oxydant des MWCNTs	100
Tableau 3.5 : Bilans matières, masses éluées et prélevées et évolution de la hauteur du lit pour les expériences de traitement oxydant des MWCNTs	103
Tableau 3.6 : Valeurs moyennes des bilans matières, de la masse éluée et de l'évolution de la hauteur du lit lors de l'étude de la reproductibilité du traitement oxydant des MWCNTs	104
Tableau 3.7 : Surface spécifique et masse volumique de squelette mesurées pour les expériences O3-1, O3-2 et O3W pour un temps d'oxydation de 12 h	113

Tableau 3.8 : Pourcentage massique perdu sous azote pour 4 températures d'après les courbes ATG des expériences O3-1, O3-2 et O3W pour différents temps de traitement – pourcentage massique perdu par les MWCNTs bruts soustrait	119
Tableau 3.9 : Températures de décomposition des groupements oxygénés greffés en surface de matériaux carbonés sous azote et sous hydrogène [104], [196], [201], [202]	120
Tableau 3.10 : Récapitulatif des résultats obtenus pour le traitement oxydant des MWCNTs	121
Tableau 3.11 : Propriétés thermiques des différents mélanges composites MWCNTs/PEEK	124

Chapitre 4

Tableau 4.1 : Conditions opératoires des expériences de dépôt sur MWCNTs à partir de ferrocène	133
Tableau 4.2 : Bilans matières, vitesses de sublimation et de dépôt, taux de conversion du ferrocène et masse de Fe mesurées par ATG et ICP-MS	136
Tableau 4.3 : Différence de températures initiale et finale entre les thermocouples T1 et T3 et hauteur finale Hf du lit	138
Tableau 4.4 : Vitesses de dépôt estimées des profils de ΔP^* pour les expériences de dépôt à partir de ferrocène	141
Tableau 4.5 : Caractéristiques des nanoparticules de Fe_3C à l'échelle nanométrique pour les expériences de dépôt à partir de ferrocène	149
Tableau 4.6 : Energies de liaison, de cohésion, de diffusion, superficielle et interfaciale de métaux et du silicium à la surface de nanotubes de carbone	152
Tableau 4.7 : Vitesse et expansion du lit au minimum de fluidisation et rapport U/U_{mf} avant et après l'expérience Fe2	153
Tableau 4.8 : Masses volumiques de squelette et non tassée pour les expériences de dépôts à partir de ferrocène	154
Tableau 4.9 : Propriétés thermiques des différents mélanges composites Fe_3C -MWCNTs/PEEK	156

Chapitre 5

Tableau 5.1 : Conditions opératoires des expériences de dépôt sur MWCNTs à partir de $Cu(acac)_2$	162
Tableau 5.2 : Bilans matières, vitesses de sublimation et de dépôt, taux de conversion de $Cu(acac)_2$ et masse de Cu déterminées par ATG et ICP-MS	163
Tableau 5.3 : Différence de température initiale et finale entre les thermocouples T1 et T3 et hauteur finale du lit pour les dépôts à partir de $Cu(acac)_2$	164

Tableau 5.4 : Valeur moyenne et différence de température entre les thermocouples T1 et T2 au cours des dépôts à partir de $\text{Cu}(\text{acac})_2$ 166

Tableau 5.5 : Masse volumique de squelette mesurée et calculée et surface spécifique des MWCNTS après les expériences de dépôt de cuivre 176

Annexes

Tableau E.1 : Récapitulatif des mélanges composites nanotubes de carbone/PEEK réalisés 209

Tableau F.1 : Températures de consignes des fours pour les expériences de dépôts à partir de ferrocène 215

Tableau F-2 : Températures de consignes des fours pour les expériences de dépôts à partir de $\text{Cu}(\text{acac})_2$ 215

BIBLIOGRAPHIE

- [1] “London Metal Exchange.” [Online]. Available: <https://www.lme.com/>. [Accessed: 19-Oct-2016].
- [2] M. T. Fenske, J. L. Barth, J. R. Didion, and P. Mulé, “The development of lightweight electronics enclosures for space applications,” NASA Goddard Space Flight Center, Etats-Unis, 1999.
- [3] H. Katajisto, T. Brander, and M. Wallin, “Structural and Thermal Analysis of Carbon Composite Electronics Housing for a Satellite,” Séminaire NAFEMS, Suède, 2005.
- [4] N. Coppey, “Nanotubes de carbone décorés par CVD en lit fluidisé : application en batterie lithium-ion,” Ph.D, Institut National Polytechnique de Toulouse, France, 2013.
- [5] R. N. Johnson, A. G. Farnham, R. A. Clendinning, W. F. Hale, and C. N. Merriam, “Poly(aryl ethers) by nucleophilic aromatic substitution. I. Synthesis and properties,” *J. Polym. Sci. [A1]*, vol. 5, pp. 2375–2398, 1967.
- [6] V. Mittal, *Polymer nanotubes nanocomposites: synthesis, properties and applications*, 1 vols. Etats-Unis: John Wiley & Sons, 2014.
- [7] Victrex, “Materials Properties Guide: PEEK.” Victrex, 2016.
- [8] D. S. Bangarusampath, H. Ruckdäschel, V. Altstädt, J. K. W. Sandler, D. Garray, and M. S. P. Shaffer, “Rheology and properties of melt-processed poly(ether ether ketone)/multi-wall carbon nanotube composites,” *Polymer*, vol. 50, pp. 5803–5811, 2009.
- [9] F. Deng, T. Osagarawa, and N. Takeda, “Experimental characterization of poly (ether ether ketone)/multi-wall carbon nanotube composites,” *Key Eng. Mater.*, vol. 334–335, pp. 721–724, 2007.
- [10] T. Ogasawara, T. Tsuda, and N. Takeda, “Stress–strain behavior of multi-walled carbon nanotube/PEEK composites,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 71, pp. 73–78, 2011.
- [11] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O’Brien, R. F. Curl, and R. E. Smalley, “C60: buckminsterfullerene,” *Nature*, vol. 318, pp. 162–163, 1985.
- [12] K. S. Novoselov *et al.*, “Electric field effect in atomically thin carbon films,” *Science*, vol. 306, pp. 666–669, 2004.
- [13] H. P. Boehm, “The first observation of carbon nanotubes,” *Carbon*, vol. 35, pp. 581–584, 1997.
- [14] M. Monthioux and V. L. Kuznetsov, “Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes?,” *Carbon*, vol. 44, pp. 1621–1623, 2006.
- [15] S. Iijima, “Helical microtubules of graphitic carbon,” *Nature*, vol. 354, pp. 56–58, 1991.
- [16] S. Iijima and T. Ichihashi, “Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter,” *Nature*, vol. 363, pp. 603–605, 1993.
- [17] D. S. Bethune *et al.*, “Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls,” *Nature*, vol. 363, pp. 605–607, 1993.
- [18] M. Hillert and N. Lange, “The structure of graphite filaments,” *Z. Für Krist.*, vol. 111, pp. 24–34, 1958.
- [19] T. V. Hughes and C. R. Chambers, “US Patent 405480 A,” US 405480 A, 1889.
- [20] L. Ma, A. H. C. Hart, S. Ozden, R. Vajtai, and P. A. Ajayan, “Spiers Memorial Lecture Advances of carbon nanomaterials,” *Faraday Discuss.*, vol. 173, pp. 9–46, 2014.
- [21] M. Monthioux, *Carbon meta-nanotubes: synthesis, properties and applications*, 1 vols. France: John Wiley & Sons Ltd., 2011.

-
- [22] R. R. Bacsa, C. Laurent, A. Peigney, W. S. Bacsa, T. Vaugien, and A. Rousset, "High specific surface area carbon nanotubes from catalytic chemical vapor deposition process," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 323, pp. 566–571, 2000.
- [23] M. Monthieux, *Carbon meta-nanotubes: synthesis, properties and applications*, John Wiley & Sons Ltd., 1 vols. 2011.
- [24] B. Kozinsky and N. Marzari, "Static dielectric properties of carbon nanotubes from first principles," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 96, pp. 166801-1-166801-4, 2006.
- [25] B. Marinho, M. Ghislandi, E. Tkalya, C. E. Koning, and G. de With, "Electrical conductivity of compacts of graphene, multi-wall carbon nanotubes, carbon black, and graphite powder," *Powder Technol.*, vol. 221, pp. 351–358, 2012.
- [26] M. M. J. Treacy, T. W. Ebbesen, and J. M. Gibson, "Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes," *Nature*, vol. 381, pp. 678–680, 1996.
- [27] J.-P. Salvetat *et al.*, "Mechanical properties of carbon nanotubes," *Appl. Phys. A*, vol. 69, pp. 255–260, 1999.
- [28] M.-F. Yu, O. Lourie, M. J. Dyer, K. Moloni, T. F. Kelly, and R. S. Ruoff, "Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load," *Science*, vol. 287, no. 5453, 2000.
- [29] V. N. Popov, "Carbon nanotubes: properties and application," *Mater. Sci. Eng. R Rep.*, vol. 43, pp. 61–102, 2004.
- [30] S. Iijima, C. Brabec, A. Maiti, and J. Bernholc, "Structural flexibility of carbon nanotubes," *J. Chem. Phys.*, vol. 104, pp. 2089–2092, 1996.
- [31] 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, pp. 1899–1912, 2001.
- [32] P. Kim, L. Shi, A. Majumdar, and P. L. McEuen, "Thermal transport measurements of individual multiwalled nanotubes," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 87, p. 215502, 2001.
- [33] T. Y. Choi, D. Poulikakos, J. Tharian, and U. Sennhauser, "Measurement of thermal conductivity of individual multiwalled carbon nanotubes by the 3- ω method," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 87, pp. 13108-1-13108-3, 2005.
- [34] M. Gaillard *et al.*, "Electrical and thermal characterization of carbon nanotube films," *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 29, p. 41805, 2011.
- [35] N. A. Monteiro-Riviere, R. J. Nemanich, A. O. Inman, Y. Y. Wang, and J. E. Riviere, "Multi-walled carbon nanotube interactions with human epidermal keratinocytes," *Toxicol. Lett.*, vol. 155, pp. 377–384, 2005.
- [36] G. Jia *et al.*, "Cytotoxicity of carbon nanomaterials: single-wall nanotube, multi-wall nanotube, and fullerene," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 39, pp. 1378–1383, 2005.
- [37] K. F. Soto, A. Carrasco, T. G. Powell, K. M. Garza, and L. E. Murr, "Comparative in vitro cytotoxicity assessment of some manufacturednanoparticulate materials characterized by transmissionelectron microscopy," *J. Nanoparticle Res.*, vol. 7, pp. 145–169, 2005.
- [38] J. Muller *et al.*, "Respiratory toxicity of multi-wall carbon nanotubes," *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, vol. 207, pp. 221–231, 2005.
- [39] D. W. Porter *et al.*, "Mouse pulmonary dose- and time course-responses induced by exposure to multi-walled carbon nanotubes," *Toxicology*, vol. 269, pp. 136–147, 2010.
- [40] A. Huczko and H. Lange, "Carbon nanotubes: experimental evidence for a null risk of skin irritation and allergy," *Fuller. Sci. Technol.*, vol. 9, pp. 247–250, 2001.

- [41] J. Chlopek, B. Czajkowska, B. Szaraniec, E. Frackowiak, K. Szostak, and F. Béguin, "In vitro studies of carbon nanotubes biocompatibility," *Carbon*, vol. 44, pp. 1106–1111, 2006.
- [42] M. Ricaud, D. Lafon, and F. Roos, "Les nanotubes de carbone: quels risques, quelle prévention?," *Cah. Notes Doc.*, pp. 43–57, 2008.
- [43] NIOSH, "Occupational Exposure to Carbon Nanotubes and Nanofibers," *Current Intelligence Bulletin*, Etats-Unis, p. 184, 2013.
- [44] D. Laplaze, L. Alvarez, T. Guillard, J. M. Badie, and G. Flamant, "Carbon nanotubes: dynamics of synthesis processes," *Carbon*, vol. 40, pp. 1621–1634, 2002.
- [45] S. Bordere, P. Gaillard, and C. Baddour, "Method for synthesis of carbon nanotubes," US 20090134363 A1, 2009.
- [46] R. Sen, A. Govindaraj, and C. N. R. Rao, "Carbon nanotubes by the metallocene route," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 267, pp. 276–280, 1997.
- [47] R. Bhatia and V. Prasad, "Synthesis of multiwall carbon nanotubes by chemical vapor deposition of ferrocene alone," *Solid State Commun.*, vol. 150, pp. 311–315, 2010.
- [48] A. G. Osorio and C. P. Bergmann, "Effect of surface area of substrates aiming the optimization of carbon nanotube production from ferrocene," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 264, pp. 794–800, 2013.
- [49] Q. Liu *et al.*, "Synthesis of different magnetic carbon nanostructures by the pyrolysis of ferrocene at different sublimation temperatures," *Carbon*, vol. 46, pp. 1892–1902, 2008.
- [50] R. Philippe, "Synthèse de nanotubes de carbone multi-parois par dépôt chimique en phase vapeur catalytique en lit fluidisé: nouvelle classe de catalyseurs, étude cinétique et modélisation," Ph.D, Institut National Polytechnique de Toulouse, France, 2006.
- [51] K. Hernadi, A. Fonseca, J. B. Nagy, D. Bernaerts, and A. A. Lucas, "Fe-catalyzed carbon nanotube formation," *Carbon*, vol. 34, pp. 1249–1257, 1996.
- [52] R. Xue, Z. Sun, L. Su, and X. Zhang, "Large-scale synthesis of nitrogen-doped carbon nanotubes by chemical vapor deposition using a Co-based catalyst from layered double hydroxides," *Catal. Lett.*, vol. 135, pp. 312–320, 2010.
- [53] G. Wang, H. Wang, Z. Tang, W. Li, and J. Bai, "Simultaneous production of hydrogen and multi-walled carbon nanotubes by ethanol decomposition over Ni/Al₂O₃ catalysts," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 88, pp. 142–151, 2009.
- [54] S.-M. Tan, S.-P. Chai, W.-W. Liu, and A. R. Mohamed, "Effects of FeOx, CoOx, and NiO catalysts and calcination temperatures on the synthesis of single-walled carbon nanotubes through chemical vapor deposition of methane," *J. Alloys Compd.*, vol. 477, pp. 785–788, 2009.
- [55] K. Dasgupta, J. B. Joshi, and S. Banerjee, "Fluidized bed synthesis of carbon nanotubes – a review," *Chem. Eng. J.*, vol. 171, pp. 841–869, 2011.
- [56] A. Moranças *et al.*, "A parametric study of the large scale production of multi-walled carbon nanotubes by fluidized bed catalytic chemical vapor deposition," *Carbon*, vol. 45, pp. 624–635, 2007.
- [57] R. H. Baughman, A. A. Zakhidov, and W. A. de Heer, "Carbon nanotubes - the route toward applications," *Science*, vol. 297, pp. 787–792, 2002.
- [58] M. F. L. de Volder, S. H. Tawfick, R. H. Baughman, and A. J. Hart, "Carbon nanotubes: present and future commercial applications," *Science*, vol. 339, pp. 535–539, 2013.
- [59] S. Abdalla, F. Al-Marzouki, A. A. Al-Ghamdi, and A. Abdel-Daiem, "Different technical applications of carbon nanotubes," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 10, p. 358, 2015.
- [60] X.-L. Xie, Y.-W. Mai, and X.-P. Zhou, "Dispersion and alignment of carbon nanotubes in polymer matrix: a review," *Mater. Sci. Eng. R*, vol. 49, pp. 89–112, 2005.

-
- [61] Z. Spitalsky, D. Tasis, K. Papagelis, and C. Galiotis, "Carbon nanotube–polymer composites: chemistry, processing, mechanical and electrical properties," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 35, pp. 357–401, 2010.
- [62] M. C. Hermant, M. Verhulst, A. V. Kyrilyuk, B. Klumperman, and C. E. Koning, "The incorporation of single-walled carbon nanotubes into polymerized high internal phase emulsions to create conductive foams with a low percolation threshold," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 69, pp. 656–662, 2009.
- [63] A. Mierczynska, M. Mayne-L’Hermite, G. Boiteux, and J. K. Jeszka, "Electrical and mechanical properties of carbon nanotube/ultrahigh-molecular-weight polyethylene composites prepared by a filler prelocalization method," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 105, pp. 158–168, 2007.
- [64] M. Olek *et al.*, "Layer-by-layer assembled composites from multiwall carbon nanotubes with different morphologies," *Nano Lett.*, vol. 4, pp. 1889–1895, 2004.
- [65] A. R. Bhattacharyya, P. Pötschke, L. Häußler, and D. Fischer, "Reactive compatibilization of melt mixed PA6/SWNT composites: mechanical properties and morphology," *Macromol. Chem. Phys.*, vol. 206, pp. 2084–2095, 2005.
- [66] J. Sandler, P. Werner, M. S. P. Shaffer, V. Demchuk, V. Altstädt, and A. H. Windle, "Carbon-nanofibre-reinforced poly(ether ether ketone) composites," *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.*, vol. 33, pp. 1033–1039, 2002.
- [67] J. Sandler, A. H. Windle, P. Werner, V. Altstädt, M. V. Es, and M. S. P. Shaffer, "Carbon-nanofibre-reinforced poly(ether ether ketone) fibres," *J. Mater. Sci.*, vol. 38, pp. 2135–2141, 2003.
- [68] L. Song, H. Zhang, Z. Zhang, and S. Xie, "Processing and performance improvements of SWNT paper reinforced PEEK nanocomposites," *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.*, vol. 38, pp. 388–392, 2007.
- [69] A. M. Díez-Pascual *et al.*, "The influence of a compatibilizer on the thermal and dynamic mechanical properties of PEEK/carbon nanotube composites," *Nanotechnology*, vol. 20, pp. 315707–315722, 2009.
- [70] A. M. Díez-Pascual *et al.*, "Development and characterization of PEEK/carbon nanotube composites," *Carbon*, vol. 47, pp. 3079–3090, 2009.
- [71] D. S. Bangarusampanth, H. Ruckdäschel, V. Altstädt, J. K. W. Sandler, D. Garray, and M. S. P. Shaffer, "Rheological and electrical percolation in melt-processed poly(ether ether ketone)/multi-wall carbon nanotube composites," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 482, pp. 105–109, 2009.
- [72] M. Mohiuddin and S. V. Hoa, "Temperature dependent electrical conductivity of CNT–PEEK composites," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 72, pp. 21–27, 2011.
- [73] K. Jung-Hwan and M. B. Gil, "Functionalization of multi-walled carbon nanotube by treatment with dry ozone gas for the enhanced dispersion and adhesion in polymeric composites," *Carbon Lett.*, vol. 11, pp. 298–303, 2010.
- [74] K. L. Choy, "Chemical vapour deposition of coatings," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 48, pp. 57–170, 2003.
- [75] T. Belmonte, "Dépôts chimiques à partir d’une phase vapeur," *Tech. Ing.*, vol. M1660v2, p. 12, 2010.
- [76] F. Vanni, "Etude du procédé de CVD en lit fluidisé en vue de revêtir des particules denses pour applications nucléaires," Ph.D, Institut National Polytechnique de Toulouse, France, 2015.
- [77] P. Tran Dinh, "Synthèse et caractérisation de précurseurs de cuivre, or et iridium et études des dépôts de films métalliques correspondants par CVD pour des applications en

- microélectronique,” Ph.D, Université de Paris-Sud. Faculté des Sciences d’Orsay (Essonne), France, 2007.
- [78] C. Vahlas, B. Caussat, P. Serp, and G. N. Angelopoulos, “Principles and applications of CVD powder technology,” *Mater. Sci. Eng. R Rep.*, vol. 53, pp. 1–72, 2006.
- [79] M. Corrias, “Nouvelle classe de catalyseurs pour la production massive en lit fluidisé de nanotubes de carbone multi-parois,” Ph.D, Institut National Polytechnique de Toulouse, France, 2008.
- [80] P. Serp, R. Feurer, C. Vahlas, and P. J. Kalck, “Procédé de fabrication sélective de nanotubes de carbone ordonné en lit fluidisé,” WO 2003002456 A2, 2001.
- [81] R. Philippe *et al.*, “Catalytic production of carbon nanotubes by fluidized-bed CVD,” *Chem. Vap. Depos.*, vol. 13, pp. 447–457, 2007.
- [82] R. Philippe *et al.*, “An original growth mode of MWCNTs on alumina supported iron catalysts,” *J. Catal.*, vol. 263, pp. 345–358, 2009.
- [83] J. Beausoleil, “Synthèse de nanotubes de carbone multi-parois sur supports pulvérulents et étude des mécanismes de croissance catalytique,” Ph.D, Institut National Polytechnique de Toulouse, France, 2010.
- [84] T. Furusawa, T. Kojima, and H. Hiroha, “Chemical vapor deposition and homogeneous nucleation in monosilane pyrolysis within interparticle spaces -application of fines formation analysis to fluidized bed CVD-,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 43, pp. 2037–2042, 1988.
- [85] L. G. Gibilaro, I. Hossain, and P. U. Foscolo, “Aggregate behaviour of liquid fluidised beds,” *Can. J. Chem. Eng.*, vol. 64, pp. 931–938, 1986.
- [86] D. Kunii and O. Levenspiel, *Fluidization engineering*, 2e éd., 1 vols. Etats-Unis: Butterworth-Heinemann, 1991.
- [87] C. K. Gupta and D. Sathiyamoorthy, *Fluid bed technology in materials processing*, 1 vols. Etats-Unis: CRC Press, 1998.
- [88] M. Leturia and K. Saleh, “Fluidisation gaz-solide - bases et théorie,” *Tech. Ing.*, vol. J4100, p. 30, 2014.
- [89] M. Houdé, “Conception d’un réacteur triphasé à fluidisation gaz-liquide-solide - application à la synthèse en continu des magnésiens d’halogénures gazeux,” Ph.D, Université de Technologie de Compiègne, France, 1990.
- [90] W. Yao, G. Guangsheng, W. Fei, and W. Jun, “Fluidization and agglomerate structure of SiO₂ nanoparticles,” *Powder Technol.*, vol. 124, pp. 152–159, 2002.
- [91] K. Shakourzadeh, “Techniques de fluidisation,” *Tech. Ing.*, vol. J3390, p. 24, 2002.
- [92] D. Geldart, “Types of gas fluidization,” *Powder Technol.*, vol. 7, pp. 285–292, 1973.
- [93] J.-F. Davidson and D. Harrison, *Fluidized Particles*, 1 vols. Etats-Unis: Cambridge University Press, 1963.
- [94] Q. J. Guo, Y. Xu, and X. Yue, “Fluidization characteristics in micro-fluidized beds of various inner diameters,” *Chem. Eng. Technol.*, vol. 32, pp. 1992–1999, 2009.
- [95] S. Ergun, “Fluid flow through packed columns,” *Chem. Eng. Prog.*, vol. 48, pp. 89–94, 1952.
- [96] J. Visser, “Van der Waals and other cohesive forces affecting powder fluidization,” *Powder Technol.*, vol. 58, pp. 1–10, 1989.
- [97] H. Yu, Q. Zhang, G. Gu, Y. Wang, G. Luo, and F. Wei, “Hydrodynamics and gas mixing in a carbon nanotube agglomerate fluidized bed,” *AIChE J.*, vol. 52, pp. 4110–4123, 2006.
- [98] Y. Wang, F. Wei, G. Luo, H. Yu, and G. Gu, “The large-scale production of carbon nanotubes in a nano-agglomerate fluidized-bed reactor,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 364, pp. 568–572, 2002.

- [99] S. W. Jeong, J. H. Lee, J. Kim, and D. H. Lee, "Fluidization behaviors of different types of multi-walled carbon nanotubes in gas–solid fluidized beds," *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 35, pp. 217–223, 2016.
- [100] E. Garrido, "Fonctionnalisation de nanotubes de carbone pour leur incorporation dans des matrices métalliques," Ph.D, Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, France, 2010.
- [101] J. Zhang *et al.*, "Effect of chemical oxidation on the structure of single-walled carbon nanotubes," *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, pp. 3712–3718, 2003.
- [102] T. I. T. Okpalugo, P. Papakonstantinou, H. Murphy, J. McLaughlin, and N. M. D. Brown, "High resolution XPS characterization of chemical functionalised MWCNTs and SWCNTs," *Carbon*, vol. 43, pp. 153–161, 2005.
- [103] Y. Peng and H. Liu, "Effects of oxidation by hydrogen peroxide on the structures of multiwalled carbon nanotubes," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 45, pp. 6483–6488, 2006.
- [104] V. Datsyuk *et al.*, "Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes," *Carbon*, vol. 46, pp. 833–840, 2008.
- [105] R. Tian *et al.*, "An efficient route to functionalize single-walled carbon nanotubes using alcohols," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 255, pp. 3294–3299, 2008.
- [106] B. Scheibe, E. Borowiak-Palen, and R. J. Kalenczuk, "Oxidation and reduction of multiwalled carbon nanotubes — preparation and characterization," *Mater. Charact.*, vol. 61, pp. 185–191, 2010.
- [107] W. Xia *et al.*, "Visualization and functions of surface defects on carbon nanotubes created by catalytic etching," *Carbon*, vol. 49, pp. 299–305, 2011.
- [108] S. Kundu, Y. Wang, W. Xia, and M. Muhler, "Thermal stability and reducibility of oxygen-containing functional groups on multiwalled carbon nanotube surfaces: a quantitative high-resolution XPS and TPD/TPR study," *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, pp. 16869–16878, 2008.
- [109] W. Xia, C. Jin, S. Kundu, and M. Muhler, "A highly efficient gas-phase route for the oxygen functionalization of carbon nanotubes based on nitric acid vapor," *Carbon*, vol. 47, pp. 919–922, 2009.
- [110] C. Li, A. Zhao, W. Xia, C. Liang, and M. Muhler, "Quantitative studies on the oxygen and nitrogen functionalization of carbon nanotubes performed in the gas phase," *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, pp. 20930–20936, 2012.
- [111] H. Rong, Z. Liu, Q. Wu, and Y.-H. Lee, "A facile and efficient gas phase process for purifying single-walled carbon nanotubes," *Curr. Appl. Phys.*, vol. 10, pp. 1231–1235, 2010.
- [112] P. M. Ajayan, T. W. Ebbesen, T. Ichihashi, S. Iijima, K. Tanigaki, and H. Hiura, "Opening carbon nanotubes with oxygen and implications for filling," *Nature*, vol. 362, pp. 522–525, 1993.
- [113] M. Q. Tran, C. Tridech, A. Alfrey, A. Bismarck, and M. S. P. Shaffer, "Thermal oxidative cutting of multi-walled carbon nanotubes," *Carbon*, vol. 45, pp. 2341–2350, 2007.
- [114] INRS, "Fiche toxicologique FT-43 Ozone," 2013. [Online]. Available: http://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_43. [Accessed: 17-Oct-2016].
- [115] E. Najafi, J.-Y. Kim, S.-H. Han, and K. Shin, "UV-ozone treatment of multi-walled carbon nanotubes for enhanced organic solvent dispersion," *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 284–285, pp. 373–378, 2006.
- [116] H. Xia, Y. Zhang, C. Chen, W. Wu, K. Yao, and J. Zhang, "Ozone-mediated functionalization of multi-walled carbon nanotubes and their activities for oxygen reduction reaction," *J. Mater. Sci. Technol.*, vol. 32, pp. 533–538, 2016.

- [117] F. Morales-Lara *et al.*, “Functionalization of multiwall carbon nanotubes by ozone at basic pH. Comparison with oxygen plasma and ozone in gas phase,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, pp. 11647–11655, 2013.
- [118] D. C. Vennerberg, R. L. Quirino, Y. Jang, and M. R. Kessler, “Oxidation behavior of multiwalled carbon nanotubes fluidized with ozone,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 6, pp. 1835–1842, 2014.
- [119] K. Peng, L.-Q. Liu, H. Li, H. Meyer, and Z. Zhang, “Room temperature functionalization of carbon nanotubes using an ozone/water vapor mixture,” *Carbon*, vol. 49, pp. 70–76, 2011.
- [120] L.-C. Tang, H. Zhang, J.-H. Han, X.-P. Wu, and Z. Zhang, “Fracture mechanisms of epoxy filled with ozone functionalized multi-wall carbon nanotubes,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 72, pp. 7–13, 2011.
- [121] R. M. Lago, S. C. Tsang, K. L. Lu, Y. K. Chen, and M. L. H. Green, “Filling carbon nanotubes with small palladium metal crystallites: the effect of surface acid groups,” *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, vol. 13, pp. 1355–1356, 1995.
- [122] Y. Li, F. P. Hu, X. Wang, and P. K. Shen, “Anchoring metal nanoparticles on hydrofluoric acid treated multiwalled carbon nanotubes as stable electrocatalysts,” *Electrochem. Commun.*, vol. 10, pp. 1101–1104, 2008.
- [123] F. Wang, S. Arai, and M. Endo, “Metallization of multi-walled carbon nanotubes with copper by an electroless deposition process,” *Electrochem. Commun.*, vol. 6, pp. 1042–1044, 2004.
- [124] M. V. Landau *et al.*, “Decoration of multiwall carbon nanotubes with nickel nanoparticles: effect of deposition strategy on metal dispersion and performance in the hydrogenation of p-chloroacetophenone,” *Mendeleev Commun.*, vol. 21, pp. 125–128, 2011.
- [125] P. Martis, B. R. Venugopal, J. Delhalle, and Z. Mekhalif, “Selective decoration of nickel and nickel oxide nanocrystals on multiwalled carbon nanotubes,” *J. Solid State Chem.*, vol. 184, pp. 1245–1250, 2011.
- [126] A. Martínez-Ruiz and G. Alonso-Nuñez, “New synthesis of Cu₂O and Cu nanoparticles on multi-wall carbon nanotubes,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 43, pp. 1492–1496, 2008.
- [127] C. Xu, G. Wu, Z. Liu, D. Wu, T. T. Meek, and Q. Han, “Preparation of copper nanoparticles on carbon nanotubes by electroless plating method,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 39, pp. 1499–1505, 2004.
- [128] C. Bittencourt *et al.*, “Metallic nanoparticles on plasma treated carbon nanotubes: Nano2hybrids,” *Surf. Sci.*, vol. 601, pp. 2800–2804, 2007.
- [129] A. Felten *et al.*, “Electronic structure of Pd nanoparticles on carbon nanotubes,” *Micron*, vol. 40, pp. 74–79, 2009.
- [130] C. Bittencourt *et al.*, “Platinum–carbon nanotube interaction,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 462, pp. 260–264, 2008.
- [131] I. Suarez-Martinez *et al.*, “Study of the interface between rhodium and carbon nanotubes,” *ACS Nano*, vol. 4, pp. 1680–1686, 2010.
- [132] I. Suarez-Martinez *et al.*, “Probing the interaction between gold nanoparticles and oxygen functionalized carbon nanotubes,” *Carbon*, vol. 47, pp. 1549–1554, 2009.
- [133] M. Feng and R. J. Puddephatt, “Chemical vapor deposition of nickel-group metals on multiwall carbon nanotubes,” *Can. J. Chem.*, vol. 85, pp. 645–650, 2007.
- [134] A. Z. Sadek *et al.*, “Facile, size-controlled deposition of highly dispersed gold nanoparticles on nitrogen carbon nanotubes for hydrogen sensing,” *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 160, pp. 1034–1042, 2011.

- [135] S. Orlanducci, V. Sessa, M. L. Terranova, G. A. Battiston, S. Battiston, and R. Gerbasi, "Nanocrystalline TiO₂ on single walled carbon nanotube arrays: towards the assembly of organized C/TiO₂ nanosystems," *Carbon*, vol. 44, pp. 2839–2843, 2006.
- [136] G. T. Stauf, D. C. Driscoll, P. A. Dowben, S. Barfuss, and M. Grade, "Iron and nickel thin film deposition via metallocene decomposition," *Thin Solid Films*, vol. 153, pp. 421–430, 1987.
- [137] F. Senocq, F.-D. Duminica, F. Maury, T. Delsol, and C. Vahlas, "Iron thin films from Fe(CO)₅ and FeCp₂ / H₂O under atmospheric pressure," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 153, pp. G1025–G1031, 2006.
- [138] B. Pal and M. Sharon, "Preparation of iron oxide thin film by metal organic deposition from Fe(III)-acetylacetonate: a study of photocatalytic properties," *Thin Solid Films*, vol. 379, pp. 83–88, 2000.
- [139] N. Takahashi, Y. Toda, A. Ishibashi, and T. Nakamura, "Growth mechanism of FeN films by means of an atmospheric pressure halide chemical vapor deposition," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 65, pp. 113–116, 2000.
- [140] G. J. M. Dormans, "OMCVD of transition metals and their silicides using metallocenes and (di)silane or silicon tetra-bromide," *J. Cryst. Growth*, vol. 108, pp. 806–816, 1991.
- [141] M. Lubej and I. Plazl, "Theoretical and experimental study of iron catalyst preparation by chemical vapor deposition of ferrocene in air," *Chem. Eng. J.*, vol. 242, pp. 306–312, 2014.
- [142] K. Kuwana, H. Endo, K. Saito, D. Qian, R. Andrews, and E. A. Grulke, "Catalyst deactivation in CVD synthesis of carbon nanotubes," *Carbon*, vol. 43, pp. 253–260, 2005.
- [143] A. Bhattacharjee, A. Rooj, D. Roy, and M. Roy, "Thermal decomposition study of ferrocene [(C₅H₅)₂Fe]," *J. Exp. Phys.*, vol. 2014, p. 8, 2014.
- [144] K. Kuwana and K. Saito, "Modeling ferrocene reactions and iron nanoparticle formation: Application to CVD synthesis of carbon nanotubes," *Proc. Combust. Inst.*, vol. 31, pp. 1857–1864, 2007.
- [145] D. Qian, E. C. Dickey, R. Andrews, and D. Jacques, "Kinetics of carbon nanotube growth by pyrolysis of ferrocene/xylene," *Carbon*, vol. 1, pp. 1117–1119, 2001.
- [146] H. Hou, A. K. Schaper, F. Weller, and A. Greiner, "Carbon nanotubes and spheres produced by modified ferrocene pyrolysis," *Chem. Mater.*, vol. 14, pp. 3990–3994, 2002.
- [147] B. Liu, L. Wei, Q. Ding, and J. Yao, "Synthesis and magnetic study for Fe-doped carbon nanotubes (CNTs)," *J. Cryst. Growth*, vol. 277, pp. 293–297, 2005.
- [148] V. O. Nyamori, S. D. Mhlanga, and N. J. Coville, "The use of organometallic transition metal complexes in the synthesis of shaped carbon nanomaterials," *J. Organomet. Chem.*, vol. 693, pp. 2205–2222, 2008.
- [149] W. Wasel, K. Kuwana, P. T. A. Reilly, and K. Saito, "Experimental characterization of the role of hydrogen in CVD synthesis of MWCNTs," *Carbon*, vol. 45, pp. 833–838, 2007.
- [150] P. Doppelt, "Why is coordination chemistry stretching the limits of micro-electronics technology?," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 178–180, pp. 1785–1809, 1998.
- [151] J. Rickerby and J. H. G. Steinke, "Current trends in patterning with copper," *Chem. Rev.*, vol. 102, pp. 1525–1550, 2002.
- [152] P. G. Gordon, A. Kurek, and S. T. Barry, "Trends in copper precursor development for CVD and ALD applications," *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, vol. 4, pp. N3188–N3197, 2015.
- [153] R. L. van Hemert, L. B. Spendlove, and R. E. Sievers, "Vapor deposition of metals by hydrogen reduction of metal chelates," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 112, pp. 1123–1126, 1965.

- [154] A. E. Kaloyeros *et al.*, “Low-temperature metal-organic chemical vapor deposition (LTMOCVD) of device-quality copper films for microelectronic applications,” *J. Electron. Mater.*, vol. 19, pp. 271–276, 1990.
- [155] D. Temple and A. Reisman, “Chemical vapor deposition of copper from copper (II) hexafluoroacetylacetonate,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 136, pp. 3525–3529, 1989.
- [156] N. Awaya and Y. Arita, “Double-level copper interconnections using selective copper CVD,” *J. Electron. Mater.*, vol. 21, pp. 959–964, 1992.
- [157] H. Miura, K. Oki, H. Ochiai, H. Higuchi, M. Terasaka, and T. Matsuda, “Preparation of Cu thin films by the decomposition of copper acetylacetonate on catalytically active substrate surfaces,” *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, vol. 65, pp. 892–896, 1992.
- [158] Y. Pauleau and A. Y. Fasasi, “Kinetics of sublimation of copper(II) acetylacetonate complex used for chemical vapor deposition of copper films,” *Chem. Mater.*, vol. 3, pp. 45–50, 1991.
- [159] T. Maruyama and T. Shirai, “Copper thin films prepared by chemical vapour deposition from copper (II) acetylacetonate,” *J. Mater. Sci.*, vol. 30, pp. 5551–5553, 1995.
- [160] A. G. Nasibulin, E. I. Kauppinen, D. P. Brown, and J. K. Jokiniemi, “Nanoparticle formation via copper (II) acetylacetonate vapor decomposition in the presence of hydrogen and water,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 105, pp. 11067–11075, 2001.
- [161] A. G. Nasibulin, P. P. Ahonen, O. Richard, E. I. Kauppinen, and I. S. Altman, “Copper and copper oxide nanoparticle formation by chemical vapor nucleation from copper (II) acetylacetonate,” *J. Nanoparticle Res.*, vol. 3, pp. 383–398, 2001.
- [162] A. G. Nasibulin, L. I. Shurygina, and E. I. Kauppinen, “Synthesis of nanoparticles using vapor-phase decomposition of copper(II) acetylacetonate,” *Colloid J.*, vol. 67, pp. 1–20, 2005.
- [163] A. Koshio *et al.*, “Modification of carbon nanotubes by laser ablation of copper,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 396, pp. 410–414, 2004.
- [164] C. Täschner, K. Biedermann, A. Leonhardt, B. Büchner, T. Gemming, and K. Wetzig, “Decorating of multiwalled carbon nanotubes by copper particles using MOCVD,” *Electrochem. Soc. Proc.*, vol. 9, pp. 396–402, 2005.
- [165] H. A. Marzouk, J. S. Kim, P. J. Reucroft, R. J. Jacob, J. D. Robertson, and C. Eloi, “Evaluation of copper Chemical-Vapor-Deposition films on glass and Si(100) substrates,” *Appl. Phys. A*, vol. 58, pp. 607–613, 1994.
- [166] H. A. Marzouk *et al.*, “Non-selective copper film growth on Kapton (polyimide) by MOCVD,” *Thin Solid Films*, vol. 249, no. 1, pp. 22–27, Sep. 1994.
- [167] Z. Hammadi, B. Lecohier, and H. Dallaporta, “Chemical-vapor deposition of metallic copper film in the presence of oxygen,” *J. Appl. Phys.*, vol. 73, pp. 5213–5215, 1993.
- [168] D. Bernard *et al.*, “Guide de bonnes pratiques - nanomatériaux et HSE,” Union des Industries Chimiques, 2009.
- [169] M. Ricaud *et al.*, “Nanomatériaux - prévention des risques dans les laboratoires,” Institut National de Recherche et de Sécurité, 2012.
- [170] J. Ruste, “Microscopie électronique à balayage - principe et équipement,” *Tech. Ing.*, vol. P 865v3, p. 21, 2013.
- [171] K. Saleh and P. Guigon, “Caractérisation et analyse des poudres - propriétés physiques des solides divisés,” *Tech. Ing.*, vol. J 2 251, p. 14, 2009.
- [172] P. Kippax, “Appraisal of the laser diffraction particle-sizing technique,” *Pharm. Technol.*, pp. 88–92, 2005.
- [173] R. Philippe *et al.*, “An original growth mode of MWCNTs on alumina supported iron catalysts,” *J. Catal.*, vol. 263, pp. 345–358, 2009.

- [174] S. Bordere *et al.*, “Industrial production and applications of carbon nanotubes.” Arkema.
- [175] C. M. White, R. Banks, I. Hamerton, and J. F. Watts, “Characterisation of commercially CVD grown multi-walled carbon nanotubes for paint applications,” *Prog. Org. Coat.*, vol. 90, pp. 44–53, 2016.
- [176] J. H. Lehman, M. Terrones, E. Mansfield, K. E. Hurst, and V. Meunier, “Evaluating the characteristics of multiwall carbon nanotubes,” *Carbon*, vol. 49, pp. 2581–2602, 2011.
- [177] K. Behler, S. Osswald, H. Ye, S. Dimovski, and Y. Gogotsi, “Effect of thermal treatment on the structure of multi-walled carbon nanotubes,” *J. Nanoparticle Res.*, vol. 8, pp. 615–625, 2006.
- [178] D. Y. Kim *et al.*, “Characterization of thin multi-walled carbon nanotubes synthesized by catalytic chemical vapor deposition,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 413, pp. 135–141, 2005.
- [179] G. S. B. McKee, C. P. Deck, and K. S. Vecchio, “Dimensional control of multi-walled carbon nanotubes in floating-catalyst CVD synthesis,” *Carbon*, vol. 47, pp. 2085–2094, 2009.
- [180] G.-W. Lee *et al.*, “Structural characterization of carboxylated multi-walled carbon nanotubes,” *Thin Solid Films*, vol. 516, pp. 5781–5784, 2008.
- [181] A. Cao, C. Xu, J. Liang, D. Wu, and B. Wei, “X-ray diffraction characterization on the alignment degree of carbon nanotubes,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 344, no. 1–2, 2001.
- [182] R. Philippe, “Synthèse de nanotubes de carbone multi-parois par dépôt chimique en phase vapeur catalytique en lit fluidisé: nouvelle classe de catalyseur, étude cinétique et modélisation,” phd, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2006.
- [183] W. Li *et al.*, “Effect of hydroxyl radical on the structure of multi-walled carbon nanotubes,” *Synth. Met.*, vol. 155, pp. 509–515, 2005.
- [184] J. M. Simmons *et al.*, “Effect of ozone oxidation on single-walled carbon nanotubes,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, pp. 7113–7118, 2006.
- [185] P. C. Ma, J.-K. Kim, and B. Z. Tang, “Functionalization of carbon nanotubes using a silane coupling agent,” *Carbon*, vol. 44, pp. 3232–3238, 2006.
- [186] M. J. Rahman and T. Mieno, “Water-dispersible multiwalled carbon nanotubes obtained from citric-acid-assisted oxygen plasma functionalization,” *J. Nanomater.*, vol. 2014, p. 9, 2014.
- [187] D. Mawhinney, V. Naumenko, A. Kuznetsova, J. T. Yates, J. Liu, and R. E. Smalley, “Infrared spectral evidence for the etching of carbon nanotubes: ozone oxidation at 298 K,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 122, pp. 2383–2384, 2000.
- [188] Centre de Développement Informatique Enseignement Chimie (CDIEC), “Tables de Spectroscopie Infra-Rouge.” [Online]. Available: http://www.unice.fr/cdiec/animations/spectroscopie/infra_rouge/infra_rouge.htm. [Accessed: 30-May-2016].
- [189] P. N. Loezos, P. Costamagna, and S. Sundaresan, “The role of contact stresses and wall friction on fluidization,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 57, pp. 5123–5141, 2002.
- [190] X. S. Wang, F. Rahman, and M. J. Rhodes, “Nanoparticle fluidization and Geldart’s classification,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 62, pp. 3455–3461, 2007.
- [191] B. E. Poling, J. M. Prausnitz, and J. P. O’Connell, *Properties of gases and liquids*, 5e éd., 1 vols. Etats-Unis: McGraw-Hill Education, 2001.
- [192] A. R. Barron, *Physical methods in chemistry and nano science*, 1 vols. Etats-Unis: Rice University, 2012.
- [193] M. Ran, W. Sun, Y. Liu, W. Chu, and C. Jiang, “Functionalization of multi-walled carbon nanotubes using water-assisted chemical vapor deposition,” *J. Solid State Chem.*, vol. 197, pp. 517–522, 2013.

- [194] A. Suri and K. S. Coleman, "The superiority of air oxidation over liquid-phase oxidative treatment in the purification of carbon nanotubes," *Carbon*, vol. 49, pp. 3031–3038, 2011.
- [195] K. A. Wepasnick, B. A. Smith, J. L. Bitter, and D. H. Fairbrother, "Chemical and structural characterization of carbon nanotube surfaces," *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 396, pp. 1003–1014, 2010.
- [196] J. L. Figueiredo, M. F. R. Pereira, M. M. A. Freitas, and J. J. M. Órfão, "Modification of the surface chemistry of activated carbons," *Carbon*, vol. 37, pp. 1379–1389, 1999.
- [197] M. V. Naseh, A. A. Khodadadi, Y. Mortazavi, F. Pourfayaz, O. Alizadeh, and M. Maghrebi, "Fast and clean functionalization of carbon nanotubes by dielectric barrier discharge plasma in air compared to acid treatment," *Carbon*, vol. 48, pp. 1369–1379, 2010.
- [198] R. Verdejo, S. Lamoriniere, B. Cottam, A. Bismarck, and M. Shaffer, "Removal of oxidation debris from multi-walled carbon nanotubes," *Chem. Commun.*, vol. 2007, pp. 513–515, 2007.
- [199] N. Yao *et al.*, "Structure and oxidation patterns of carbon nanotubes," *J. Mater. Res.*, vol. 13, pp. 2432–2437, 1998.
- [200] E. Heister *et al.*, "Higher dispersion efficacy of functionalized carbon nanotubes in chemical and biological environments," *ACS Nano*, vol. 4, pp. 2615–2626, 2010.
- [201] S. Kundu, Y. Wang, W. Xia, and M. Muhler, "Thermal stability and reducibility of oxygen-containing functional groups on multiwalled carbon nanotube surfaces: a quantitative high-resolution XPS and TPD/TPR study," *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, no. 43, pp. 16869–16878, Oct. 2008.
- [202] R. W. Gosselink, R. Van den Berg, W. Xia, M. Muhler, K. P. De Jong, and J. H. Bitter, "Gas phase oxidation as a tool to introduce oxygen containing groups on metal-loaded carbon nanofibers," *Carbon*, vol. 50, no. 12, pp. 4424–4431, 2012.
- [203] S.-W. Ha, R. Hauert, K.-H. Ernst, and E. Wintermantel, "Surface analysis of chemically-etched and plasma-treated polyetheretherketone (PEEK) for biomedical applications," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 96, pp. 293–299, 1997.
- [204] P. Rodriguez, B. Caussat, C. Ablitzer, X. Iltis, and M. Brothier, "Fluidization and coating of very dense powders by Fluidized Bed Chemical Vapour Deposition," *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 91, pp. 2477–2483, 2013.
- [205] V. N. Emel'yanenko, S. P. Verevkin, O. V. Krol, R. M. Varushchenko, and N. V. Chelovskaya, "Vapour pressures and enthalpies of vaporization of a series of the ferrocene derivatives," *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 39, pp. 594–601, 2007.
- [206] C. Huiqun, Z. Meifang, and L. Yaogang, "Decoration of carbon nanotubes with iron oxide," *J. Solid State Chem.*, vol. 179, pp. 1208–1213, 2006.
- [207] L. Moro *et al.*, "Silicon carbide formation by annealing C60 films on silicon," *J. Appl. Phys.*, vol. 81, pp. 6141–6146, 1997.
- [208] E. Durgun, S. Dag, S. Ciraci, and O. Gülseren, "Energetics and electronic structures of individual atoms adsorbed on carbon nanotubes," *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, pp. 575–582, 2004.
- [209] J. Tersoff, "New empirical model for the structural properties of silicon," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 56, pp. 632–635, 1986.
- [210] Y. He, J. Zhang, Y. Wang, and Z. Yu, "Coating geometries of metals on single-walled carbon nanotubes," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 96, p. 63108, 2010.
- [211] D. Holmgren, "Review of thermal conductivity of cast iron," *Int. J. Cast Met. Res.*, vol. 18, pp. 331–345, 2005.

-
- [212] A. J. Bullen, K. E. O'Hara, D. G. Cahill, O. Monteiro, and A. von Keudell, "Thermal conductivity of amorphous carbon thin films," *J. Appl. Phys.*, vol. 88, pp. 6317–6326, 2000.
- [213] M. A. Siddiqi, R. A. Siddiqui, and B. Atakan, "Thermal stability, sublimation pressures, and diffusion coefficients of anthracene, pyrene, and some metal β -diketonates," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 54, pp. 2795–2802, 2009.
- [214] A. Chapelle, "Élaboration et caractérisation de films minces nanocomposites obtenus par pulvérisation cathodique radiofréquence en vue de leur application dans le domaine des capteurs de CO₂," Ph.D, Université Toulouse III Paul Sabatier, France, 2012.
- [215] M. Salavati-Niasari and F. Davar, "Synthesis of copper and copper(I) oxide nanoparticles by thermal decomposition of a new precursor," *Mater. Lett.*, vol. 63, pp. 441–443, 2009.
- [216] R. Etefagh, E. Azhir, and N. Shahtahmasebi, "Synthesis of CuO nanoparticles and fabrication of nanostructural layer biosensors for detecting *Aspergillus niger* fungi," *Sci. Iran.*, vol. 20, pp. 1055–1058, 2013.
- [217] C. R. Crick, "The chemistry and CVD of hydrophobic surfaces," Ph.D, University College London, Royaume-Uni, 2011.
- [218] C. R. Crick and I. P. Parkin, "CVD of copper and copper oxide thin films via the in situ reduction of copper(II) nitrate - a route to conformal superhydrophobic coatings," *J. Mater. Chem.*, vol. 21, pp. 14712–14716, 2011.

Oxydation en lit fluidisé et dépôt de métaux par CVD en lit fluidisé sur nanotubes de carbone multi-parois – Application à l'industrie aéronautique

Cette thèse s'inscrit dans le cadre du développement de nouveaux matériaux composites multi-fonctionnels, permettant de remplacer l'aluminium en tant qu'élément constituant le packaging de l'électronique embarquée dans les avions, afin de rendre ces derniers plus légers. L'association d'un polymère mécaniquement résistant avec des nano-charges conductrices est une alternative prometteuse. Cette thèse concerne l'étude du procédé de Dépôt Chimique à partir d'une phase Vapeur (CVD) en lit fluidisé pour déposer des métaux conducteurs, tels que le fer et le cuivre, à la surface de nanotubes de carbone multi-parois (MWCNTs) produits industriellement (Arkema Graphistrength®C100), enchevêtrés en pelotes poreuses de 388 µm de diamètre. Tout d'abord, afin d'augmenter la réactivité de surface des nanotubes, un procédé d'oxydation en lit fluidisé a été étudié à température ambiante, à partir de plusieurs mélanges gazeux à base d'ozone. Les diverses analyses réalisées (MET, spectroscopie IR, XPS,...) montrent que des groupements chimiques de type hydroxyl, acide carboxylique, éther, ... sont greffés de façon uniforme sur toute la surface externe des MWCNTs et que leurs parois externes sont aussi gravées de façon modérée et localisée. Au final, il apparaît que les défauts créés et les fonctions oxygénées greffées ont permis d'accroître le nombre de sites de nucléation sur la surface des nanotubes et donc la masse de métal déposé. Le dépôt de fer à partir de ferrocène $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ a été étudié à haute température (entre 400 et 650°C), sous différentes ambiances gazeuses (azote, hydrogène, air, vapeur d'eau). Les analyses réalisées (MEB-FEG, DRX, MET, ICP-MS, ...) montrent un dépôt uniforme du bord jusqu'au cœur des pelotes, de nanoparticules à base de carbure de fer Fe_3C prisonnières de l'enchevêtrement des nanotubes. La présence d'hydrogène a permis de minimiser la formation parasite de nano-objets (tubes et fibres). Le dépôt de cuivre à partir d'acétylacétonate de cuivre (II) $\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ a été étudié entre 250 et 280°C sous hydrogène. Les caractérisations réalisées indiquent que des nanoparticules de Cu pur ont été déposées sur l'ensemble des parois externes des MWCNTs, du bord au cœur des pelotes. L'ensemble des résultats obtenus démontre que le procédé de CVD en lit fluidisé est capable de déposer de façon uniforme des métaux à la surface de nanotubes de carbone enchevêtrés en pelotes poreuses, pour des conditions opératoires spécifiquement choisies.

***MOTS CLES :** Nanotubes de carbone multi-parois, Dépôt chimique à partir d'une phase vapeur (CVD), Fluidisation, Oxydation, Fer, Cuivre.*

Oxidation in fluidized bed and metal deposition by fluidized-bed CVD on multi-walled carbon nanotubes – Application to the aeronautic industry

This Ph.D project is part of the development of new composite multi-functional materials allowing replacing aluminum in the on-board electronic packaging of airplanes, to make them lighter. The combination of a polymer mechanically resistant with conductive nano-fillers is a promising alternative. The thesis concerns the study of the Fluidized Bed Chemical Vapor Deposition (CVD) process of conductive metals, such as iron and copper, on the surface of industrial multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs, Arkema Graphistrength®C100) tangled in porous balls of 388 µm in diameter. First, in order to increase the surface reactivity of nanotubes, an oxidation process in fluidized bed has been studied at room temperature, from several gaseous mixtures containing ozone. The various analyses (TEM, IR spectroscopy, XPS, ...) show that hydroxyl, carboxylic acid, ether, ... chemical bonds are grafted uniformly on all the outer surface of MWCNTs and that their outer walls are locally and moderately etched. At the end, it appears that the created defects and the oxygen containing bonds have allowed to increase the number of nucleation sites on the nanotubes surface and then the weight of the deposited metal. The iron deposit from ferrocene $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ has been studied at high temperature (between 400 and 650°C) under different gaseous atmospheres (nitrogen, hydrogen, air, water vapor). The analyses (FEG SEM, XRD, TEM, ICP-MS, ...) show a uniform deposit from the outer part to the center of the balls, of nanoparticles containing iron carbide Fe_3C . The presence of hydrogen has allowed minimizing the parasitic formation of nano-objects (tubes and fibers). The copper deposition from copper (II) acetylacetonate $\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ has been studied at 250-280°C under hydrogen. The characterizations indicate that nanoparticles of pure copper have been deposited on all the MWCNT outer walls, from the outer part to the center of the balls. The whole results obtained prove that the Fluidized Bed CVD process is able to deposit uniformly metals on the outer surface of MWCNTs tangled in porous balls, for specifically chosen operating conditions.

***KEY WORDS:** Multi-walled carbon nanotubes, Chemical vapor deposition (CVD), Fluidization, Oxidation, Iron, Copper.*