



THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par *l'Institut National Polytechnique de Toulouse*
Discipline ou spécialité : *Chimie Organométallique et de Coordination*

Présentée et soutenue par *Mustapha OUBENALI*
Le 14 juillet 2011

Titre : *Synthèse par dépôt chimique en phase vapeur catalytique (C-CVD) de nanostructures de carbone et leurs applications en catalyse et pour des matériaux composites*

JURY

Mr. Mahfoud Ziyad, Professeur, Faculté des Sciences, Rabat, Maroc
Mme. Carmen Román Martínez, Professeur, Université d'Alicante, Espagne
Mr. Mostapha Bousmina, Professeur, Chancelier de l'Académie Hassan II des Sciences et Techniques, Rabat, Maroc
Mr. Philippe SERP, Professeur, INP de Toulouse, France
Mr. Mohammed Kacimi, Professeur, Faculté des Sciences, Rabat, Maroc

Ecole doctorale : *Science de la Matière*
Unité de recherche : *Laboratoire de Chimie de Coordination UPR 8241 CNRS*
Directeur(s) de Thèse : Philippe SERP/Mahfoud ZIYAD/Mohammed KACIMI
Rapporteurs : Mostapha Bousmina/Carmen Román Martínez

A la mémoire de mes grands parents...

A ma famille...

A mes amis...

et à toi qui lis ce manuscrit....

« il faut être patient avant de devenir docteur... »

Remerciements

Cette thèse entre dans le cadre du Laboratoire International Associé - Laboratoire de Chimie Moléculaire Marocco-Français (LIA/LCMMF) créé le 1^{er} janvier 2007.

Le présent travail a été réalisé, dans le cadre d'une thèse en cotutelle entre l'université Mohammed V de Rabat au Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux et Catalyse (LPCMC) et l'Institut National Polytechnique de Toulouse (INPT) à l'ENSIACET (Ecole Nationale Supérieure des Ingénieurs en Arts Chimiques et technologiques) au sein de l'équipe Catalyse et Chimie Fine du Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS, UPR 8241.

Je tiens à remercier Monsieur **Mahfoud Ziyad**, Professeur à l'université Mohammed V de Rabat, pour m'avoir soigneusement initié à la recherche et pour les conseils et les encouragements constants qu'il n'a cessé de me prodiguer tout au long de ce travail. C'est aussi un grand honneur qu'il me fait en acceptant de présider le jury de cette thèse.

Que Monsieur **Mohammed Kacimi**, Professeur à l'université Mohammed V de Rabat qui a codirigé mon travail, soit remercié pour les conseils qu'il m'a prodigués, pour l'expérience dont il a su me faire bénéficier, pour ses qualités scientifiques, humaines et pour sa disponibilité.

Je tiens à remercier vivement Monsieur **Philippe Serp**, Professeur à l'INPT non seulement pour avoir pris part à codiriger cette thèse, mais surtout pour sa rigueur scientifique et l'attention dont il a fait preuve à mon égard tout au long de ces travaux et de mon séjour à Toulouse.

J'adresse mes sincères remerciements aux Professeurs **Mostapha Bousmina**, Chancelier de l'Académie Hassan II des Sciences et Techniques à Rabat et **Carmen Román Martínez**, Professeur à l'Université d'Alicante en Espagne. Qu'ils sachent combien je suis honoré qu'ils aient accepté d'être rapporteurs de cette thèse et de juger la qualité de ce travail. Je les remercie pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail ainsi que pour leurs remarques et commentaires qui ont contribué à l'amélioration de ce manuscrit.

La pluridisciplinarité du sujet de cette thèse m'a permis de rencontrer des personnes possédant de grandes qualités scientifiques et humaines. Je tiens notamment à exprimer toute ma reconnaissance à Madame **Christèle Combes**, Professeur à l'INPT (ENSIACET), CIRIMAT, UMR 5085 et coordinatrice de l'équipe Phosphates-Pharmacotechnie-Biomatériaux, pour son aide, sa gentillesse et sa collaboration. Je tiens à remercier l'équipe du Laboratoire de Physique et Chimie des Nano-Objets (LPCNO), Mrs **Romuald Poteau**, **Iann Gerber**, **Franck Jolibois** et **Lionel Perrin**, pour leur travail réalisé en DFT, pour la richesse de leurs échanges et leur collaboration. Je remercie Mr **Joaquim Faria**, Professeur à l'Universidade do Porto (Laboratorio de Catalise e Materiais) pour m'avoir accueilli à Porto pour des études de caractérisations dans le cadre d'une mission scientifique financée par C'NanoGSO.

Je remercie profondément, pour leurs contributions scientifiques et techniques **Revathi Bacsa**, **Julien Beausoleil** et **Bruno Machado**.

J'adresse mes remerciements à tous les membres de l'équipe Catalyse et Chimie Fine, chercheurs, techniciens et secrétaire, pour leur gentillesse, le partage des connaissances scientifiques, collaboration, l'esprit d'équipe, l'accueil chaleureux et la joie de vivre rayonnant tout au long de ce travail.

J'adresse également mes remerciements à **Gérard Dechambre**, **Olivier Marsan** et **Cédric Charvillat** pour tout l'aide technique qu'ils m'ont apportée tout au long de l'étude des composites hydroxyapatite - nanotubes de carbone (HAP-CNTs). Qu'ils trouvent ici l'expression de ma reconnaissance.

Un grand merci à **Jean-François Meunier** pour les analyses thermiques et pour la spectroscopie Mössbauer et à **Laure Vendier** et **Sonia Ladeira** pour les analyses de diffraction des Rayons X et pour avoir répondu à toutes mes questions.

Un grand merci à **Vincent Collière** pour m'avoir formé au MET (JEOL JEM 1011) et pour les images MEB-FEG et à **Andrea Falqui** (Istituto Italiano Di Tecnologia) pour les images HREM et EDX.

Je tiens à remercier **Odile Dechy-Cabaret, Jérôme Durand, Martine Urrutigoity** et **M. Rosa Axet** pour leurs aides, soutien moral, merci pour les dernières répétitions et les bons conseils. Un grand merci ensoleillé à **Sylvie Pivato** pour son aide que ce soit à la réservation de logement ou visa (visa de Chine !!!!) et pour son rire.

Un grand merci à **Brigitte Richard** pour les corrections d'orthographe de la partie de cette thèse.

Je voudrais remercier tous mes amis et collègues : **Brahim Alibouch, Amandine Fabrello, Lucie Orsoni, Abdelhadi Makan, Najwa Takaroumt, Romain Adcock, Ganna Gogolieva, Kévin Fourmy, Delphine Crozet, Meltem Tunckol, Duc Hanh Nguyen, Noura Fahimi, Jamal El Karroumi, Trang Nguyen, Xiaojiang Li, Liping Zhang, Giuditta Vanucci**,... et tous ceux qui m'ont offert le bonheur de partager cette aventure.

Je tiens à remercier tous les personnels de l'ENSIACET, Faculté des Sciences de Rabat, INPT, le service informatique, les services techniques, le service de la reprographie et l'administration. Merci à eux pour avoir été toujours présents ces trois dernières années.

Je remercie le CNRST du Maroc, l'ambassade de France et projet LIA Franco-Marocain pour le soutien financier.

Enfin, je ne saurais terminer cette liste sans adresser un remerciement particulier à ceux qui m'ont soutenu dans l'ombre, mes parents, mes sœurs et mes frères, sans qui ce travail n'aurait jamais pu voir le jour. Je leur dédie ce travail en témoignage de ma profonde reconnaissance pour toute la patience et les sacrifices qu'ils ont consentis pour moi et dont je leur serai à jamais redevable. D'avoir porté ce travail à terme représente pour moi aujourd'hui la plus belle des récompenses.

Que tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin dans l'élaboration de ce travail trouvent ici l'expression de ma sincère gratitude.

Très bonne lecture.

Résumé :

Dans ce travail, nous décrivons les différentes formes, la structure, les propriétés et la croissance catalytique de nanotubes et nanofibres de carbone (**Chapitre I**). L'hydroxyapatite a été utilisée comme support de la phase active pour la synthèse de nanotubes de carbone multi-feuillets (MWCNTs) et de nanofibres de carbone (CNFs-H) par la technique de dépôt chimique en phase de vapeur catalytique (C-CVD) en lit fluidisé (**Chapitre II**). Après l'élimination du support par un simple lavage à l'acide chloridrique dilué, une étude théorique et expérimentale de l'oxydation de la surface de nanotubes de carbone par un traitement à l'acide nitrique a permis d'une part d'identifier et de quantifier les groupes formés à la surface de nanostructures carbonées et d'autre part de proposer un mécanisme pour la formation de ces groupes (**Chapitre III**). Les matériaux résultants après génération des fonctions carboxyliques de surface ont été utilisés comme support de catalyseur. L'hydrogénation du p-halogénonitrobenzène a été choisie comme réaction modèle pour comparer les performances catalytiques de catalyseurs à base de ruthénium en fonction de la nature du support utilisé, MWCNTs ou CNFs-H. L'influence de certains paramètres tels que la température, la nature du substrat et un traitement thermique du catalyseur (activation) est présentée. Une explication des performances catalytiques est proposée après caractérisation du catalyseur par MET, TPD, TPR et PZC (**Chapitre IV**). Les nanostructures carbonées produites et caractérisées ont été utilisées comme charge de renforcement d'hydroxyapatites connue comme biomatériaux. Nous avons étudié en particulier la capacité de germination du phosphate octocalcique par la méthode de croissance cristalline à composition constante (C4) (**Chapitre V**).

Mots clés :

Nanotubes de carbone, C-CVD, nanofibres de carbone, DFT, hydrogénation sélective, p-halogénonitrobenzènes, matériaux composites (CNTs/HAP), hydroxyapatite.

Abstract :

In this work, we describe the different forms, the catalytic growth, the structure and properties of carbon nanotubes and nanofibres (**Chapter I**). Hydroxyapatite was used as catalyst support for the synthesis of multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) and nanofibres (CNFs) by catalytic chemical vapour deposition (C-CVD) in a fluidized bed reactor (**Chapter II**). After support removal by washing with diluted hydrochloric acid, a theoretical and experimental study of surface oxidation of carbon nanotubes by nitric acid treatment has been performed. It allows to identify and quantify the groups formed on the surface of carbon nanostructures and also to propose a mechanism for the formation of these groups (**Chapter III**). The functionalized nanotubes and nanofibers have been used as supports for heterogeneous catalysis. The hydrogenation of p-halonitrobenzene was used as model reaction to compare the catalytic performances of ruthenium supported on MWCNTs or CNFs-H catalysts. The influence of experimental parameters such as temperature, nature of the substrate and prior heat treatment (activation) of the catalyst on the catalytic activity and selectivity is presented. The catalytic performances have been correlated to the structure of the catalyst as determined from TEM, TPD, TPR and PZC analysis (**Chapter IV**). The carbon nanostructures produced have also been used as reinforcement fillers for hydroxyapatite-nanotube composites. We have studied in particular, the germination of octacalcium phosphate crystals under conditions of constant solution composition on the surface of the composite (**Chapter V**).

Keywords :

Carbon nanotubes, C-CVD, carbon nanofibers, DFT, selective hydrogenation, p-halonitrobenzenes, composite materials (CNTs/HAP), hydroxyapatite.

Sommaire

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE	3
-----------------------------	---

Chapitre I : Synthèse bibliographique

I-1- INTRODUCTION	9
I-2- LES DIFFERENTES FORMES ALLOTROPIQUES DU CARBONE	10
I-2-1- LE GRAPHITE	11
I-2-2- LE DIAMANT	12
I-2-3- LES FULLERENES	13
I-3- LES DIFFERENTES FORMES DE CARBONE	14
I-3-1- LES NOIRS DE CARBONE	14
I-3-2- LE CHARBON ACTIF	17
I-3-3- LE GRAPHENE	18
I-3-4- OIGNON DE GRAPHITE	19
I-3-5- LES NANOCORNES DE CARBONE	19
I-3-6- LES NANOFIBRES DE CARBONE	21
I-3-7- LES NANOTUBES DE CARBONE	22
I-4- PROPRIETES DES NANOTUBES ET NANOFIBRES DE CARBONE	24
I-4-1- LES PROPRIETES MECANIQUES DES NANOTUBES ET NANOFIBRES DE CARBONE	25
I-4-2- LES PROPRIETES ELECTRONIQUES DES NANOTUBES ET NANOFIBRES DE CARBONE	27
I-4-3- ADSORPTION	28
I-4-4- LES PROPRIETES THERMIQUES	30
I-5- MECANISME DE CROISSANCE CATALYTIQUE DES NANOTUBES ET NANOFIBRES DE CARBONE	31
I-5-1- INTRODUCTION	31
I-5-2- CROISSANCE CATALYTIQUE DE NANOTUBES ET NANOFIBRES DE CARBONE	33
I-5-3- DEPOT CATALYTIQUE DE CARBONE	34
I-5-4- MECANISME DE CROISSANCE	36
I-6- CONCLUSION	51
I-7- REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	52

Chapitre II : Synthèse et caractérisation des systèmes catalytiques M/HAP (M = Fe, Ni, Co) et MM'/HAP (Fe-Ni, Fe-Co, Co-Ni) et leur mise en œuvre pour la synthèse de nanostructures carbonées

II-1- INTRODUCTION	65
II-2- PREPARATION ET CARACTERISATION DU SUPPORT ET DES SYSTEMES CATALYTIQUES	68
II-2-1- PREPARATION DU SUPPORT (HAP)	69
II-2-2- PREPARATION DES SYSTEMES CATALYTIQUES M/HAP (M= Fe, Ni ou Co)	70

<i>II-2-3- CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES DU SUPPORT ET DES SYSTEMES CATALYTIQUES</i>	71
<i>II-2-3-1- Isothermes d'adsorption de l'azote</i>	71
<i>II-2-3-2- Mesure des surfaces spécifiques et analyses chimiques</i>	73
<i>II-2-3-3- Diffraction des rayons X</i>	75
<i>II-2-3-4- Microscopie électronique à transmission et à balayage couplé à l'EDX</i>	78
<i>II-2-3-5- Spectroscopie d'absorption IR</i>	80
<i>II-2-3-6- Spectroscopie de photoélectrons</i>	82
<i>II-2-3-7- Mössbauer</i>	83
<i>II-2-3-8- Conclusion</i>	93
II-3- SYNTHÈSE DE NANOTUBES ET DE NANOFIBRES DE CARBONE	94
<i>II-3-1- LES SYSTEMES MONOMETALLIQUES</i>	96
<i>II-3-1-1 Influence du métal et des conditions opératoires sur l'activité</i>	96
<i>II-3-1-2 Influence du métal et des conditions opératoires sur la sélectivité</i>	99
<i>II-3-1-3 Etude paramétrique</i>	103
<i>II-3-1-4 Conclusion</i>	107
<i>II-3-2- LES SYSTEMES BIMETALLIQUES</i>	108
<i>II-3-2-1 Etat de l'art</i>	108
<i>II-3-2-2 Préparation des systèmes catalytiques MM'/HAP (Fe-Ni ; Ni-Co ; Fe-Co)</i>	112
<i>II-3-2-3 Caractérisations des systèmes bimétalliques</i>	112
<i>II-3-2-4 Influence du métal sur l'activité</i>	116
II-4- CONCLUSION	130
II-5- REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	131

Chapitre III : Etude théorique et expérimentale de l'oxydation de la surface de nanotubes de carbone par un traitement à l'acide nitrique

III-1- INTRODUCTION	145
III-2- RESULTATS	150
<i>III-2-1- ETUDE EXPERIMENTALE DE L'OXYDATION NITRIQUE DES CNTS</i>	150
<i>III-2-1-1- Effet de la durée de réaction</i>	151
<i>III-2-1-2- Effet de la température de réaction</i>	153
<i>III-2-2- CALCULS THEORIQUES D'UNE VOIE REACTIONNELLE MULTI-ETAPES</i>	163
<i>III-2-2-1- la méthode</i>	163
<i>III-2-2-2- Calculs moléculaires</i>	165
<i>III-2-2-3- Calculs PBC</i>	172
<i>III-2-2-4- Les effets de solvant</i>	174
III-3- DISCUSSION	175
III-4- CONCLUSION	179
III-5- REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	180

Chapitre IV : Application des nanostructures carbonées comme support en catalyse : hydrogénation sélective de p-halogénonitrobenzènes à partir de catalyseurs à base de ruthénium

IV-1- INTRODUCTION	189
IV-2- CARACTERISATION DES SUPPORTS ET DES CATALYSEURS	192
IV-2-1- CARACTERISATION DES SUPPORTS.....	192
IV-2-2- CARACTERISATION DES SYSTEMES CATALYTIQUES	199
IV-2-2-1- <i>Choix du précurseur du ruthénium</i>	199
IV-2-2-2- <i>Caractérisations</i>	199
IV-3- TESTS CATALYTIQUES.....	208
IV-3-1- CONDITIONS DOUCES	209
IV-3-2- CONDITIONS DURES	211
IV-3-3- DISCUSSION	212
IV-4- INFLUENCE DU SUPPORT	214
IV-5- INFLUENCE DE LA TEMPERATURE.....	220
IV-5-1- <i>DISCUSSION</i>	222
IV-6- INFLUENCE DU PRETRAITEMENT DU CATALYSEUR.....	222
IV-7- INFLUENCE DU SUBSTRAT	230
IV-8- CONCLUSION	232
IV-9- REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	233

Chapitre V : Etude de la croissance cristalline du phosphate octocalcique à la surface de composites CNTs/HAP

V-1- INTRODUCTION	239
V-2- GENERALITES SUR LES ORTHOPHOSPHATES DE CALCIUM.....	241
V-3- GENERALITES SUR LA CRISTALLISATION EN SOLUTION.....	242
V-3-1- LA SURSATURATION	242
V-3-2- LA NUCLEATION	244
V-3-2-1- <i>La nucléation primaire</i>	244
V-3-2-2- <i>La nucléation secondaire</i>	245
V-3-3- LA CROISSANCE CRISTALLINE	245
V-4- ETUDE DE LA CROISSANCE D'OCP SUR DES COMPOSITES CNTS/HAP	246
V-4-1- LA METHODE DE CROISSANCE CRISTALLINE A COMPOSITION CONSTANTE	246
V-4-1-1- <i>Principe de la méthode</i>	246
V-4-1-2- <i>Appareillage</i>	247
V-4-1-3- <i>Les paramètres cinétiques</i>	248
V-4-2- ETUDE DE CROISSANCE DE L'OCP A LA SURFACE DE COMPOSITES CNTS/HAP	250

V-4-2-1- <i>Elaboration des composites CNTs/HAP</i>	250
V-4-2-2- <i>Préparation des solutions de travail et titrantes</i>	251
V-4-2-3- <i>Mode opératoire</i>	251
V-4-2-4- <i>Résultats expérimentaux</i>	253
V-4-3- DISCUSSION ET CONCLUSION	269
V-5- REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	270
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....	275

Chapitre VI : Partie expérimentale

VI-1- REACTIFS.....	281
VI-1-1 GAZ.....	281
VI-1-2- SELS ET PRECURSEURS	281
VI-1-3- DIVERS.....	282
VI-2- PREPARATION DES SYSTEMES CATALYTIQUES	282
VI-2-1- IMPREGNATION LIQUIDE	283
VI-3- SYNTHÈSE DE NANOTUBES OU NANOFIBRES DE CARBONE.....	284
VI-3-1- PURIFICATION ET FONCTIONNALISATION DES NANOTUBES DE CARBONE	285
VI-4- METHODES DE CALCULS THEORIQUES	286
VI-4-1- CALCULS MOLECULAIRES.....	286
VI-4-2- CALCULS PBC.....	307
VI-5- TECHNIQUES DE CARACTERISATION	307
VI-5-1- IONISATION CHIMIQUE PAR PLASMA COUPLEE A LA SPECTROMETRIE DE MASSE (ICP-MS)	307
VI-5-2- MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE A EFFET DE CHAMP (MEB-FEG).....	307
VI-5-3- MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB)	308
VI-5-4- MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A TRANSMISSION HAUTE RESOLUTION (HRTEM ET ANALYSE STEM).	308
VI-5-6- MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A TRANSMISSION	308
VI-5-7- SPECTROSCOPIE MÖSSBAUER	309
VI-5-8- ANALYSES ESCA	309
VI-5-9- ANALYSES THERMO-GRAVIMETRIQUES (ATG)	309
VI-5-10- DIFFRACTION DES RAYONS X.....	310
VI-5-11- MESURES DE SURFACES SPECIFIQUES.....	310
VI-5-12- SPECTROSCOPIE RAMAN.....	311
VI-5-13- REDUCTION THERMO-PROGRAMMEE (TPR)	311
VI-5-14- DESORPTION THERMO-PROGRAMMEE (TPD)	311
VI-5-15- CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZ	313
VI-5-16- POINT DE ZERO CHARGE (PH _{pzc})	314
VI-6- REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	314

Introduction Générale

Introduction générale

Le Maroc est le troisième producteur mondial de minerai de phosphate avec 27,0 millions de tonnes (Chine : 30,7 ; États-Unis : 30,1) et le premier exportateur au monde. L'industrie chimique marocaine est une des plus performantes du continent africain, et reste dominée par la valorisation des phosphates. L'hydroxyapatite est une espèce minérale de la famille des phosphates qui peut être soit naturelle, soit synthétique. L'hydroxyapatite de calcium (HAP), $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, est un composé inorganique important dans la biologie (substance de remplissage pour remplacer un os amputé ou comme enduit pour favoriser la croissance à l'intérieur des implants prothétiques) et la chimie. Sa structure, ses propriétés d'échange ionique, son affinité d'adsorption, et sa facilité pour établir des liaisons avec les molécules organiques de tailles différentes, confèrent également à ce matériau des avantages certains pour une utilisation comme support de catalyseur.

Le but de ce travail de thèse est d'évaluer les performances de l'hydroxyapatite comme support de catalyseur pour la synthèse de nanostructures carbonées. Nous avons également étudié la possibilité d'utiliser les nanostructures carbonées ainsi produites pour deux applications distinctes : comme support de catalyseur et comme support pour la croissance de phosphate octocalcique. Pour l'application en catalyse, nous avons étudié la réaction d'hydrogénation sélective du para-chloronitrobenzène sur des catalyseurs à base de ruthénium déposés sur des nanotubes ou des nanofibres de carbone. Enfin, en ce qui concerne la croissance de phosphate octocalcique sur des composites hydroxyapatite - nanotubes de carbone produits une étude exploratoire a été réalisée ; les matériaux composites produits pourraient trouver une

application dans le domaine du biomédical. Le travail présenté se situe à l'intersection de la catalyse et des nanotechnologies.

Cette thèse a été réalisée dans le cadre du Laboratoire International Associé Franco-Marocain de Chimie Moléculaire. Il s'agit d'une thèse en cotutelle qui associe l'équipe française de « Catalyse et Chimie Fine » du Laboratoire de Chimie de Coordination (UPR 8241 CNRS), spécialisée en nanocatalyse et le Laboratoire marocain de Physico-chimie des Matériaux et Catalyse, spécialiste des hydroxyapatites et de la catalyse. Ce travail a également impliqué deux collaborations fortes. La première avec l'équipe « Modélisation Physique et Chimique » du Laboratoire de Physique et Chimie des Nano-Objets (UMR 5215, INSA Toulouse) pour des études théoriques sur la fonctionnalisation de surface des nanotubes de carbone. La deuxième avec l'équipe « Phosphates, Pharmacotechnie, Biomatériaux » du Centre Inter universitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux (UMR 5085) pour l'étude sur la croissance de phosphate octocalcique sur des composites hydroxyapatite - nanotubes de carbone.

Ce mémoire est composé de six chapitres distincts :

Le premier consiste en une analyse bibliographique sur l'état actuel des connaissances sur les mécanismes de croissance des nanotubes de carbone. Après une présentation des matériaux carbonés et des principales propriétés des nanotubes de carbone, nous analyserons les différentes phases de la croissance catalytique des nanotubes de carbone par dépôt chimique en phase vapeur (CVD pour Chemical Vapor Deposition) : décomposition du précurseur carboné, nucléation, croissance et empoisonnement du catalyseur.

Dans le deuxième chapitre, nous aborderons la préparation et la caractérisation de catalyseurs mono- et bimétalliques à base de fer, de cobalt et de nickel, déposés sur hydroxyapatite ; puis nous décrirons leur mise en œuvre pour la synthèse de nanostructures carbonées par CVD à partir d'éthylène comme source de carbone.

Le troisième chapitre est consacré à une étude expérimentale et théorique sur la fonctionnalisation des nanotubes de carbone par un traitement oxydant à l'acide nitrique. Cette étude nous a permis de proposer le premier mécanisme permettant à partir d'une lacune de former un groupe carboxylique en surface des nanotubes de carbone [1].

Le chapitre quatre est dédié à la préparation et la caractérisation de catalyseurs à base de ruthénium déposés sur des nanotubes ou des nanofibres de carbone, ainsi qu'à leur mise en œuvre dans la réaction d'hydrogénation sélective du p-chlorobenzène en p-chloroaniline. [2] L'étude de l'influence de différents paramètres tels que les conditions opératoires ou un prétraitement du catalyseur sur les performances catalytique est présentée.

Dans le cinquième chapitre, nous présentons une étude exploratoire sur l'utilisation des matériaux composites nanotubes de carbone – hydroxyapatite, produits dans l'étude présentée au deuxième chapitre, comme support pour la croissance de phosphate octocalcique, un matériau de composition proche de la composition minérale des os.

Le sixième et dernier chapitre contient la partie expérimentale où sont décrites les synthèses et les méthodes analytiques.

Bibliographie

[1] I. Gerber, M. Oubenali, R. Bacsa, J. Durand, A. Gonçalves, M. F. R. Pereira, F. Jolibois, L. Perrin, R. Poteau, P. Serp, Chem. Eur. J. 17 (2011) 11467.

[2] M. Oubenali, G. Vanucci, B. F. Machado, M. Kacimi, M. Ziyad, J. L. Faria, A. Raspolli-Galetti, P. Serp, ChemSusChem, 4 (2011) 950.

I) Synthèse bibliographique

I-1- Introduction

Le nom carbone vient du latin carbo, carbōnis signifiant « charbon ». Le carbone est un matériau découvert depuis la préhistoire qui a été connu par de nombreuses civilisations anciennes. Du carbone sous forme de diamant a été utilisé depuis 500 avant J.C. en Inde, et a été probablement connu dès 2500 avant J.C. en Chine. Le carbone est également le quatrième élément le plus abondant dans le système solaire, après l'hydrogène, l'hélium et l'oxygène. Il est présent sous forme de dioxyde de carbone (CO_2) qui est l'un des composants minoritaires de l'atmosphère terrestre, dans la biosphère sous forme organique (produit et métabolisé par les êtres vivants, biomasse), dans l'hydrosphère en faibles quantités sous forme d'acide carbonique (H_2CO_3), qui produit des ions carbonate (CO_3^{2-}) ou hydrogencarbonate (HCO_3^-) et dans la croûte terrestre sous forme de charbon et de pétrole, ainsi que beaucoup de minéraux sont des carbonates notamment les diverses formes de calcaire (calcite, craie, marbre, etc.).

Les deux formes du carbone organique et inorganique jouent un rôle important en catalyse. Le carbone est à la base d'une multitude de composés pouvant contenir un grand nombre d'atomes en association avec l'hydrogène, l'oxygène, l'azote, les halogènes, le phosphore, le soufre et les métaux, par liaisons simples, doubles ou triples. L'étude et la synthèse de ces composés constitue la chimie du carbone (organique et/ou organométallique). Ces différents composés à base de carbone sont largement utilisés en catalyse homogène, où le carbone est souvent le principal constituant des ligands organiques qui entourent le centre métallique. En catalyse enzymatique, il constitue un « site actif », c'est-à-dire des cavités dans lesquelles pointent les chaînes latérales des acides α -aminés qui participent à la catalyse. En

catalyse hétérogène, les matériaux carbonés sont des supports de catalyseur, permettant l'ancrage de la phase active, et peuvent aussi désactiver un système catalytique (empoisonnement du catalyseur par dépôts de coke).

Dans cette introduction bibliographique, nous commencerons par présenter les différentes formes allotropiques du carbone à savoir le graphite, le diamant et le fullerène. Nous présenterons également les nouvelles formes de carbone qui sont : le graphène, les nanotubes de carbone (CNTs) et les nanofibres de carbone (CNFs). Ensuite, nous discuterons quelques propriétés remarquables des nanotubes et des nanofibres de carbone, telles que leurs propriétés mécaniques, électroniques et d'adsorption. Dans un second temps, nous décrirons le rôle du catalyseur métallique au niveau du mécanisme de croissance des nanotubes et des nanofibres de carbone.

I-2- Les différentes formes allotropiques du carbone

Le carbone est l'un des éléments chimiques les plus abondants dans la nature, il appartient à la famille des cristallogènes qui correspond à la quatorzième colonne du tableau périodique des éléments : C, Si, Ge, Sn, Pb ; de symbole C, de numéro atomique 6 et de masse atomique 12,01. Son importance est liée au fait qu'il forme, avec d'autres éléments, divers composés pour donner soit des chaînes et/ou des cycles complexes. Il est présent dans la nature sous différentes formes. A la pression normale, le carbone est sous la forme de graphite, dans laquelle chaque atome est lié à trois autres dans une couche d'anneaux hexagonaux fusionnés, comme ceux des composés aromatiques hydrocarbonés (Figure I.1.). Dans le graphite, le carbone est hybridé sp^2 . A très haute pression, le carbone est sous forme de diamant dans lequel chaque atome est lié à quatre atomes voisins disposés au sommet d'un

tétraèdre régulier (Figure I.2.). Dans ce cas, le carbone est hybridé sp^3 . D'autres formes de carbone synthétique ont été découvertes récemment tels que les fullerènes [1], les nanofibres [2] et nanotubes de carbone [3]. Ces trois dernières formes constituent des matériaux particulièrement intéressants dans le domaine des nanotechnologies.

I-2-1- Le graphite

Le graphite constitue l'état le plus stable des composés carbonés. Le graphite existe sous deux formes cristallines, celle de structure hexagonale, empilement de type ABAB, et celle de structure rhomboédrique, empilement de type ABCABC (Figure I.1). Le graphite est le matériau qui est thermodynamiquement la forme la plus stable et la plus abondante du carbone. Il est exclusivement constitué de carbone hybridé sp^2 . Celui-ci, lié à trois atomes voisins, s'organise sous la forme de plans hexagonaux, appelés plans de graphène. La distance carbone - carbone dans une couche est de 1.42 Å. Ces plans, faiblement liés entre eux par des forces de Van der Waals, forment par empilement, la structure graphitique dont la distance inter-plan est de 3,35 Å. Le graphite se rencontre rarement sous la forme d'un monocristal, bien que la croissance de monocristaux macroscopiques soit possible. Le graphite courant, celui des mines de crayon, est un polycristal constitué de cristallites de graphites hexagonaux orientés de façon aléatoire.

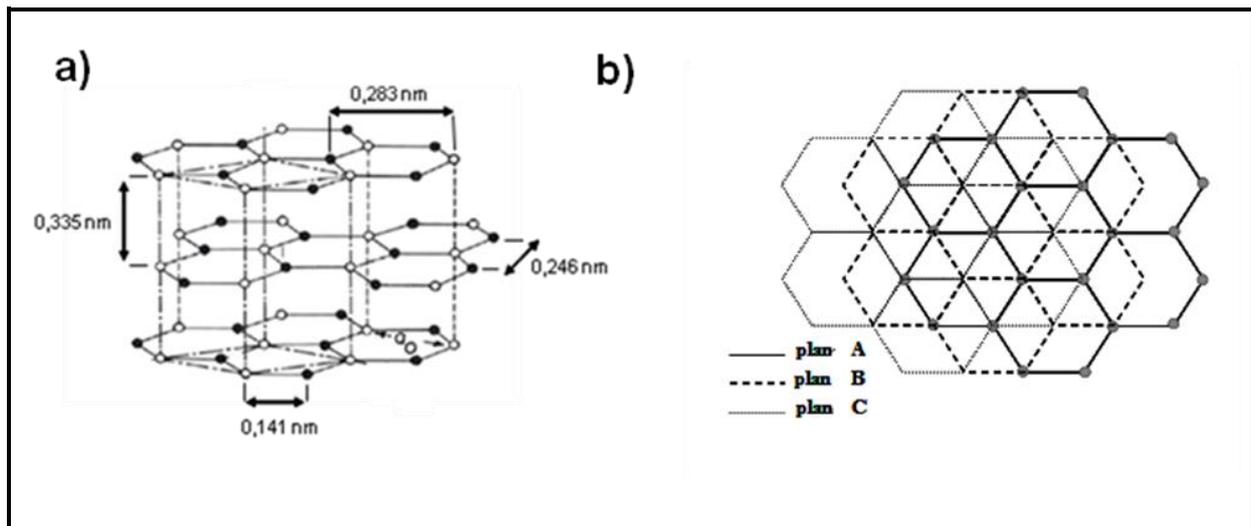


Figure 1.1 : Représentation schématique de la structure cristalline du graphite :
a) hexagonale et b) vue de dessus d'un cristal de graphite rhomboédrique.

I-2-2- Le diamant

Le diamant est une autre variété tridimensionnelle de carbone naturel [4], c'est un minéral composé de carbone (tout comme le graphite), dont il représente l'allotrope de haute pression, qui cristallise dans le système cristallin cubique. Dans son état naturel, le diamant (Figure 1.2) possède une structure dérivée de la structure cubique à faces centrées (cfc), appelée structure type diamant où en plus des atomes aux 4 coins du cube et au centre de chaque face, quatre des huit sites tétraédriques sont occupés, ce qui donne finalement huit atomes par maille élémentaire (contre 4 pour une structure cfc classique), et fait que chaque atome de carbone a quatre voisins [5]. C'est le plus dur (dureté Mohs de 10) de tous les matériaux naturels [6]. Le diamant est une forme métastable du carbone dans les conditions de température et de pression normales. Il brûle dès 500 °C dans un courant d'air, et s'il est maintenu à 1100°C sous atmosphère inerte, il se transforme en graphite.

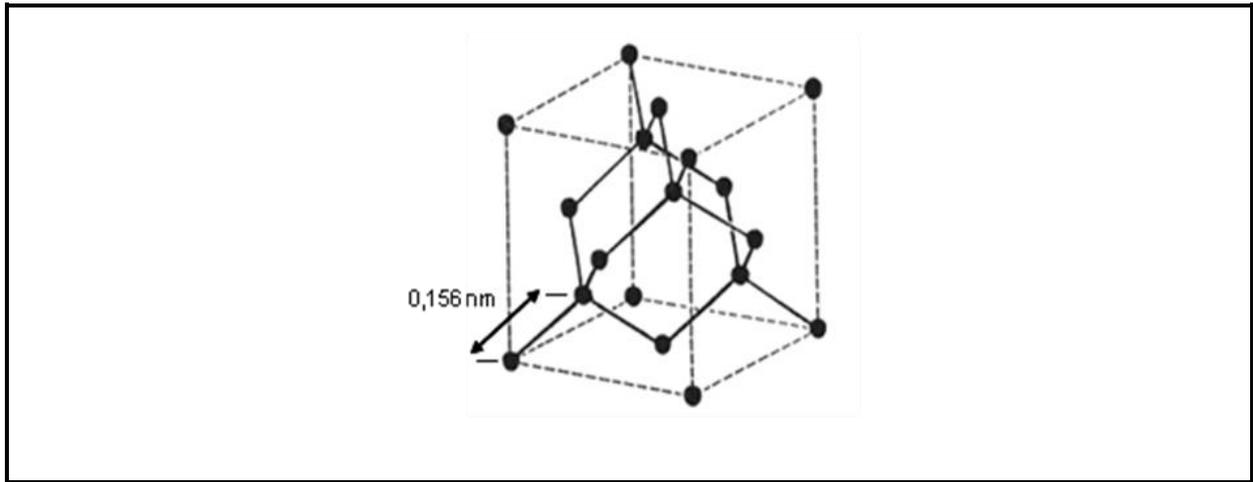


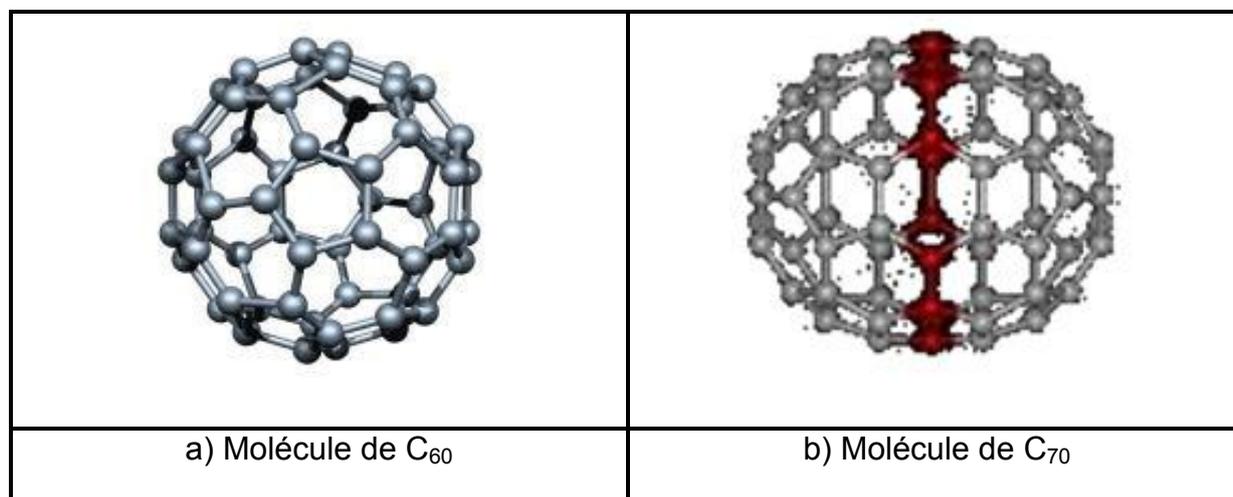
Figure I.2 : Représentation schématique de la structure du diamant.

Depuis que l'on sait que le diamant n'est qu'une forme particulière du carbone, les physiciens et chimistes ont essayé de le synthétiser. La première synthèse artificielle du diamant eut lieu en 1953 à Stockholm par l'inventeur Baltzar von Platen et le jeune ingénieur civil Anders Kämpe travaillant dans la compagnie suédoise ASEA [7]. En soumettant le carbone à une forte pression à une haute température pendant plusieurs heures, il est possible de réaliser un diamant de synthèse. Mais en raison de la petite taille des cristaux obtenus, ces derniers ne sont utilisés que dans l'industrie [8].

I-2-3- Les fullerènes

Le fullerène ou C_{60} a été découvert en 1985 conjointement par Harold Kroto (Université de Sussex, Royaume-Uni), Robert Curl et Richard Smalley (Université de Rice, Etats-Unis) en vaporisant un disque de graphite par ablation laser [1]. Cette découverte leur valut le prix Nobel de chimie en 1996. Cette molécule (Figure I.3), refermée sur elle-même comme une cage, a la forme d'un icosaèdre tronqué et est constituée de douze faces pentagonales, vingt faces hexagonales et soixante atomes de carbone. Elle fut nommée "buckminsterfullerène" ou fullerène par analogie

aux dômes géodésiques inventés par l'architecte Richard Buckminster Fuller. Or, depuis sa découverte, la famille moléculaire du C_{60} s'est passablement agrandie avec les modèles expérimentaux comme le C_{70} [9,10], le C_{76} , le C_{78} ou le C_{84} [10,11].



*Figure I.3 : Représentation schématique de la structure du fullerène :
Le passage de C_{60} à C_{70} se fait par l'introduction d'une rangée d'hexagones.*

I-3- Les différentes formes de carbone

Dans cette section, nous nous focalisons sur les formes du carbone pouvant être intéressantes en catalyse et en particulier les nanocarbones.

I-3-1- Les noirs de carbone

Le noir de carbone est du carbone finement divisé, il est utilisé notamment dans l'industrie des pneumatiques et est présent aussi dans une large gamme de produits tels que l'encre de chine, les piles, les élastomères, les peintures, etc. C'est une autre forme de carbone assez mal organisé. Il est constitué de nanoparticules sphériques de diamètres variant entre une dizaine et quelques centaines de nanomètres [12] (Figure I.4). Ces particules sont constituées de cristallites, de deux

à trois plans réticulaires d'épaisseur, d'une structure similaire à celle du graphite. Les cristallites sont liées entre eux par des atomes de carbone non engagés dans les plans cristallins, et forment une phase amorphe. Notons que le carbone amorphe est souvent majoritaire dans la structure carbonée. Les classes typiques de noir de carbone sont caractérisées par la distribution en taille des particules sphériques, le degré d'agglomération et la méthode de production. Les deux principaux types de noir de carbone sont produits soit par le procédé de combustion incomplète, où la source de carbone est oxydée dans un volume limité d'oxygène, ou la méthode de décomposition thermique en l'absence d'oxygène. Le tableau I.1 résume quelques propriétés principales des matériaux carbonés classiques.

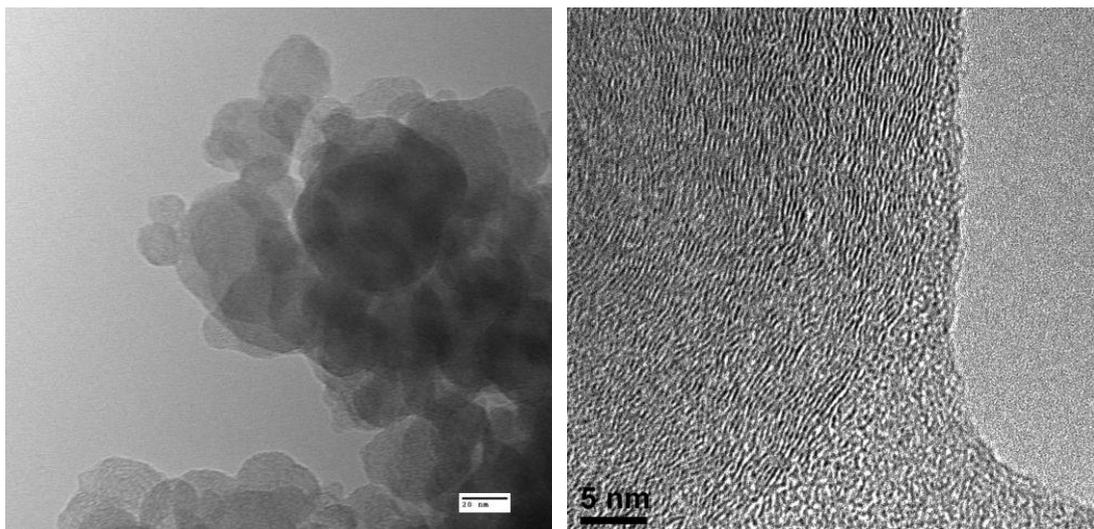


Figure I.4 : Représentation schématique du noir de carbone.

Propriétés	G	CP	FC	CA	NC
Densité apparente (g/cm ³)	2,268	> 2	< 2,2	< 2	< 2
Densité de particules (g/cm ³)	> 2	> 2	–	1,2 - 1,6	1,5 - 2
Densité en vrac (g/cm ³)	> 1	–	1,4 – 2,2	0,6 – 0,8	0,2 – 0,5
Espacement entre deux plans de base adjacente (nm) (*)	0,3354	0,34-0,36	0,34-0,36	> 0,344	0,35-0,36
Hauteur des cristallites (nm)	> 100	> 10	> 5	< 5	1 – 2,5
Largeur des cristallites (nm)	> 100	> 5	5 – 50	< 5	1 - 3
Chaleur spécifique (kJ/kg/K)**)	0,8				
Conductivité thermique (W/m/K)	–	–	–	–	0,02
Parallèle au plan de base (direction, ab)	400	190 - 390	8 - 1100		
Perpendiculaire au plan de base (direction, c)	< 80	1 - 3	–		
Résistivité électrique (Ω.m × 10 ⁶)	–	–	–	10 ³ - 10 ⁶	≈ 10 ²
Parallèle au plan de base (direction, ab)	0,4	4 - 5	2 - 20		
Perpendiculaire au plan de base (direction, c)	> 40	1000-3000			
Surface BET (m ² / g)	< 10	< 10	< 10	500 - 3000	20 - 2500

*G, graphite; CP, carbone pyrolytique; FC, fibre de carbone ; CA, charbon actif ;
NC, noir de carbone.*

() Le carbone dont la distance inter-plan supérieure à 0,34 nm est turbostratique.*

*(**) Si aucune valeur n'est fournie, la variabilité est considérée comme trop large pour une
moyenne valable.*

Tableau I.1 : Les valeurs typiques des principales propriétés des matériaux carbonés
d'après [13].

I-3-2- Le charbon actif

Le charbon actif est une forme du carbone solide non graphitisable : la disposition des domaines graphitiques (de très faible dimension) est entièrement aléatoire (Figure I.5) contrairement aux mines de crayons où les plaques de graphite sont parfaitement disposées de manière parallèle. Cette structure imparfaite est de fait très poreuse. Le charbon actif est donc composé de pores de tailles différentes : d'imperfections du domaine du visible jusqu'aux pores aux dimensions moléculaires. Le charbon actif est fabriqué par pyrolyse de différentes matières premières carbonées telles que la houille, le bois ou les coques de noix de coco. La nature du matériau a beaucoup d'influence sur les caractéristiques et les performances du charbon actif. Le charbon actif possède la plus grande force d'adsorption physique et le plus important volume d'adsorption de tous les matériaux naturels ou synthétiques connus. La surface du charbon actif peut être supérieure à $1000 \text{ m}^2/\text{g}$. Cela signifie que la surface développée par 3g de charbon actif couvre la surface d'un terrain de football [14].

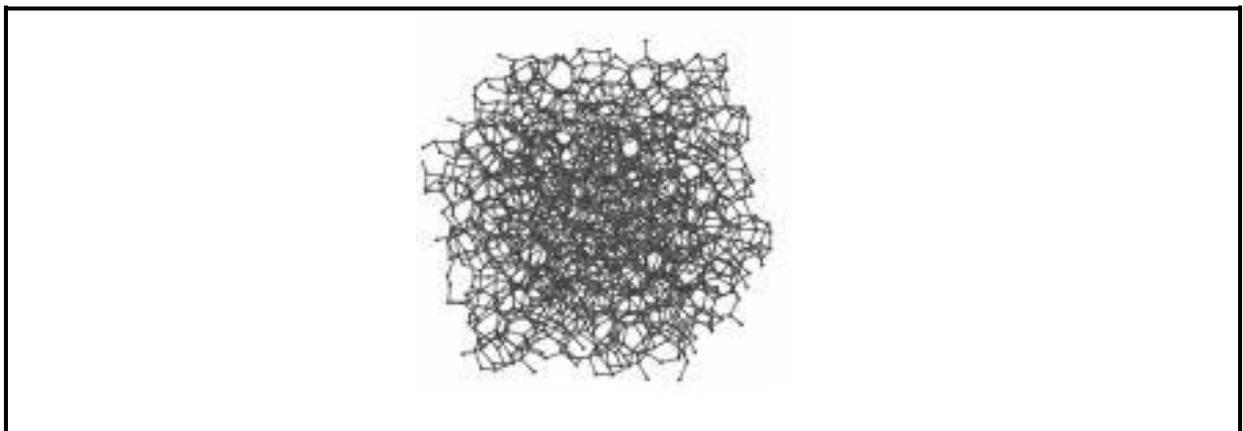


Figure I.5 : Représentation schématique du carbone amorphe.

I-3-3- Le graphène

Une autre forme importante du carbone est le graphène ; dont la découverte [15] a été récompensée par le prix Nobel de physique pour André Geim et Konstantin Novoselov en 2010. Le cristal de graphène est une couche infinie à deux dimensions (2D) constituée d'atomes de carbone hybridés sp^2 (Figure I.6), cette couche est constituée d'un pavage régulier d'hexagones en nid d'abeilles. Chaque atome de carbone est relié dans le plan des hexagones à trois atomes voisins par des liaisons faisant entre elles des angles de 120° . Ces liaisons planes sont fortes et caractérisées par une distance entre atomes de 0,142 nm. Le graphène a été initialement considéré comme un bloc de construction utilisé pour décrire le cristal de graphite, et pour étudier la formation de nanotubes de carbone (enroulement du feuillet de graphène sur lui même), afin de prédire leurs propriétés électroniques [16-20]. Le graphène peut être produit en utilisant différentes techniques telles que la CVD [21-25], la croissance épitaxiale de graphène sur des substrats [25], et l'exfoliation thermique et chimique de l'oxyde de graphite [26-28].

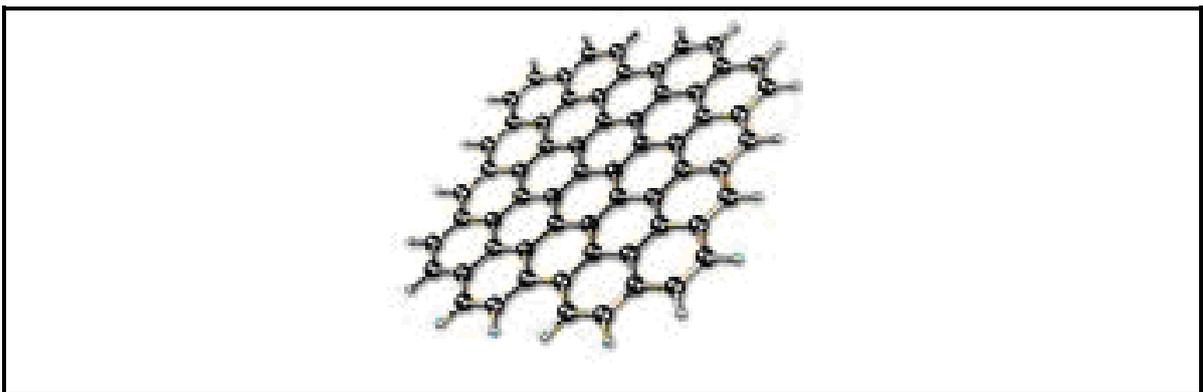


Figure I.6 : Représentation schématique de la couche de graphène.

I-3-4- Oignon de graphite

Les oignons sont aussi des fullerènes très stables à plusieurs couches, qui sont encapsulés les uns dans les autres comme des coquilles. Ils sont constitués de pseudo-sphères ou polyèdres de graphite concentriques (Figure I.7). Ils peuvent être creux ou pleins, dans ce dernier cas ils englobent parfois une particule métallique de catalyseur (Ni, Co,...) [16,17,29,30]. Le mode de croissance de ces oignons est encore mal connu. Ils sont fabriqués par différentes méthodes telles que l'ablation laser, la décomposition de suie de carbone [31], l'irradiation laser [32], la décharge d'arc [33], le dépôt chimique en phase vapeur catalytique [34,35], le bombardement électronique [36], et l'implantation d'ions de carbone dans des substrats polycristallins de cuivre ou d'argent portés à haute température. Cette dernière méthode semble être la plus prometteuse puisqu'elle permet d'obtenir des films minces d'oignons de carbone avec un certain contrôle de la taille et une distribution de la forme relativement étroite [37].

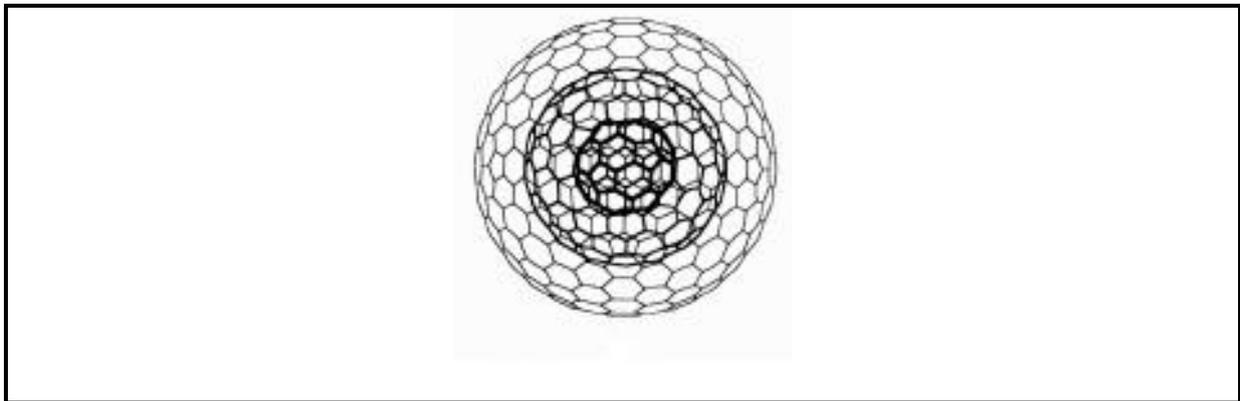


Figure I.7 : Représentation schématique d'oignon de carbone.

I-3-5- Les nanocornes de carbone

Les nanotubes et les nanofibres de carbone sont deux formes synthétiques à base de graphène largement étudiées. Une nouvelle molécule à base de carbone a été

identifié depuis 1998 et nommée « les nanocornes de carbone » en anglais, Single-Walled carbon NanoHorns (SWNHs) [38]. Les SWNHs ont une forme irrégulière et unique de graphène de diamètre de 2 à 5 nm et de longueur de 30 à 50 nm avec une pointe longue en forme de corne dont l'angle est d'environ 20° (Figure I.8) [38]. Les SWNHs sont synthétisées soit par décharge d'arc [39] soit par ablation laser de la cible de graphite sous atmosphère d'argon de 0,1MPa et à température ambiante sans présence du catalyseur métallique [40], avec un rendement de 1Kg/jour (après amélioration du processus de synthèse) et une pureté de 90 – 95% [41]. Ce type de molécules peut trouver des applications en vectorisation de médicaments (drug delivery) [42], en électrochimie [43-45], pour le stockage de l'hydrogène [46] et du méthane [47]. Notons que les propriétés d'adsorption dans le cas du méthane sont plus importante que pour l'hydrogène, avec une capacité de stockage, atteignant 160cm³/cm³ de nanocarbone à 3,5 MPa et à 30 °C. Les nanocornes de carbonnes sont utilisés également comme détecteurs de certains gaz comme l'ozone (O₃) et l'ammoniac (NH₃) [48,49].

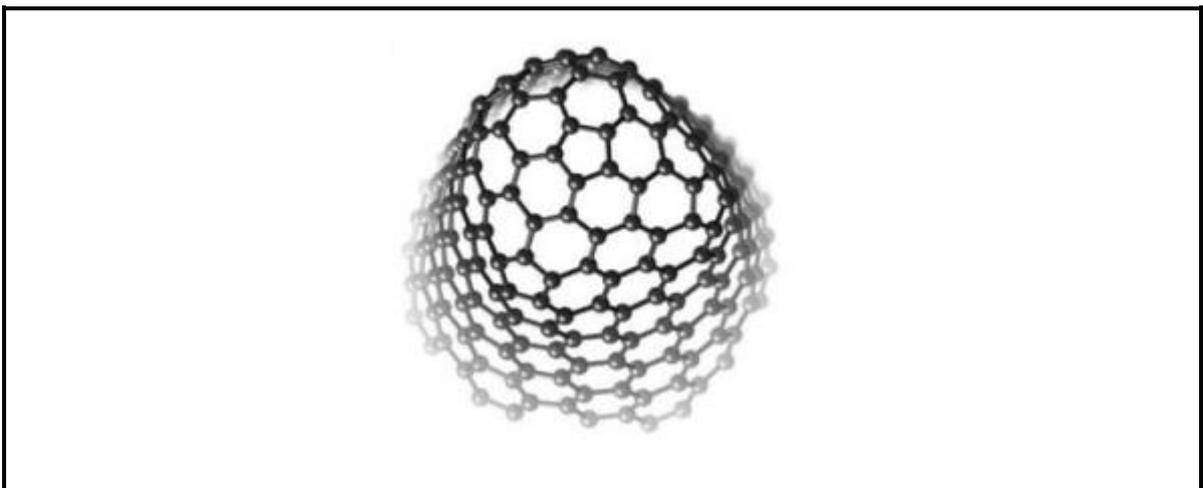


Figure I.8 : Représentation schématique d'un nanocorne de carbone.

I-3-6- Les nanofibres de carbone

De nombreuses structures sont appelées abusivement nanotubes de carbone alors que le terme de nanofibres de carbone serait plus approprié. Les nanofibres sont composées de plans de graphène disposés régulièrement avec des orientations différentes de celle de l'axe de croissance de la fibre. La production de nanofibres de carbone est ancienne et les premiers rapports datent de plus d'un siècle. Hughes et Chambers avaient déposé un brevet en 1889 sur la synthèse de filaments de carbone [50]. Dans les années 1970, des études plus approfondies dans ce domaine ont été effectuées dans le groupe de R.T.K. Baker aux Etats-Unis et ont été motivées par la nécessité d'empêcher la croissance des nanofibres de carbone en raison de la persistance de problèmes causés par l'accumulation de ce matériau dans divers procédés industriels comme le vapo-reformage [51].

Les nanotubes et les nanofibres se différencient donc par la présence ou non d'une cavité centrale. Les nanofibres de carbone ont été beaucoup étudiées essentiellement pour comprendre leur mécanisme de croissance. Les diamètres des nanofibres sont assez variables et peuvent atteindre 500 nm. Il existe plusieurs types de nanofibres de carbone qui se distinguent par la disposition des plans de graphène par rapport à l'axe de croissance catalytique [52]. On peut les regrouper en trois grandes familles (Figure I.9) :

- les nanofibres de type ruban (ribbon like: CNF-R), où les plans de graphène sont parallèles à l'axe de croissance,
- les nanofibres de type plateau (platelet like : CNF-P), où les plans de graphène sont disposés horizontalement par rapport à l'axe de croissance,
- les nanofibres en arêtes de poisson (herringbone : CNF-H), où les plans de graphène sont empilés obliquement par rapport à l'axe de croissance.

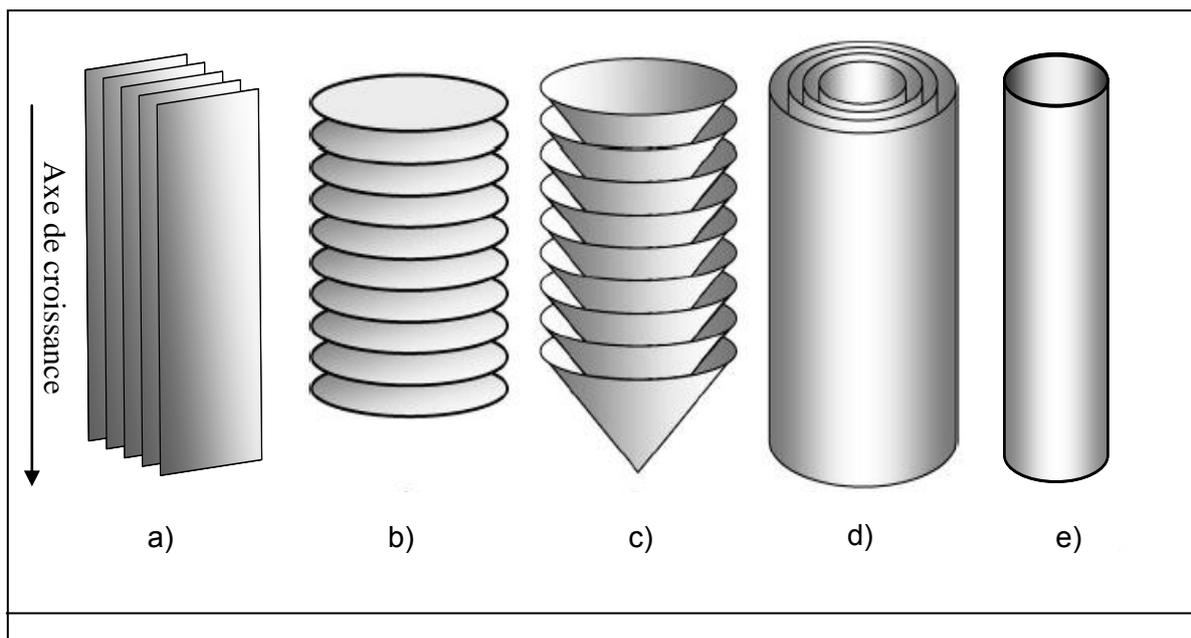


Figure 1.9 : Représentation schématique des principales formes de nanofibres et nanotubes de carbone : a) CNF-R, b) CNF-P, c) CNF-H, d) MWCNT et e) SWCNT.

I-3-7- Les nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone sont à l'intersection de deux structures, celle des nanofibres de carbone et celle des fullerènes [1]. Ils peuvent en effet être considérés comme des fullerènes allongés. Les premiers nanotubes de carbone synthétisés datent de 1958 [53]. Pour la première fois, en 1991 Sumio Iijima observe le premier la présence de tubes de carbone dans un sous produit de la synthèse de fullerène [3,54].

Il existe deux types de nanotubes de carbone : les nanotubes de carbone mono-feuillets, (en anglais Single-Walled Carbon Nanotubes, SWCNTs) ; et les nanotubes de carbone multi-feuillets, (en anglais Multi-Walled Carbon Nanotubes, MWCNTs). On parle aussi de nanotubes de carbone double-feuillets (en anglais Double-Walled Carbon Nanotubes, DWCNTs) qui constituent les MWCNTs les plus petits en diamètre.

Ces structures tubulaires sont jusqu'à mille fois plus longues que larges, formées de feuillets arrangés en cylindres concentriques (Figure I.9.d). En raison de leur symétrie et de la courbure en cylindre des plans de graphène, les nanotubes de carbone sont une forme intermédiaire entre le graphite et le diamant (hybridation sp^2/sp^3).

Un nanotube de carbone mono-feuillet comme son nom l'indique est constitué d'un seul feuillet de graphène, l'enroulement sur lui-même de ce feuillet aboutissant à la formation d'un cylindre creux exclusivement constitué d'atomes de carbone et à caractère unidimensionnel (1D).

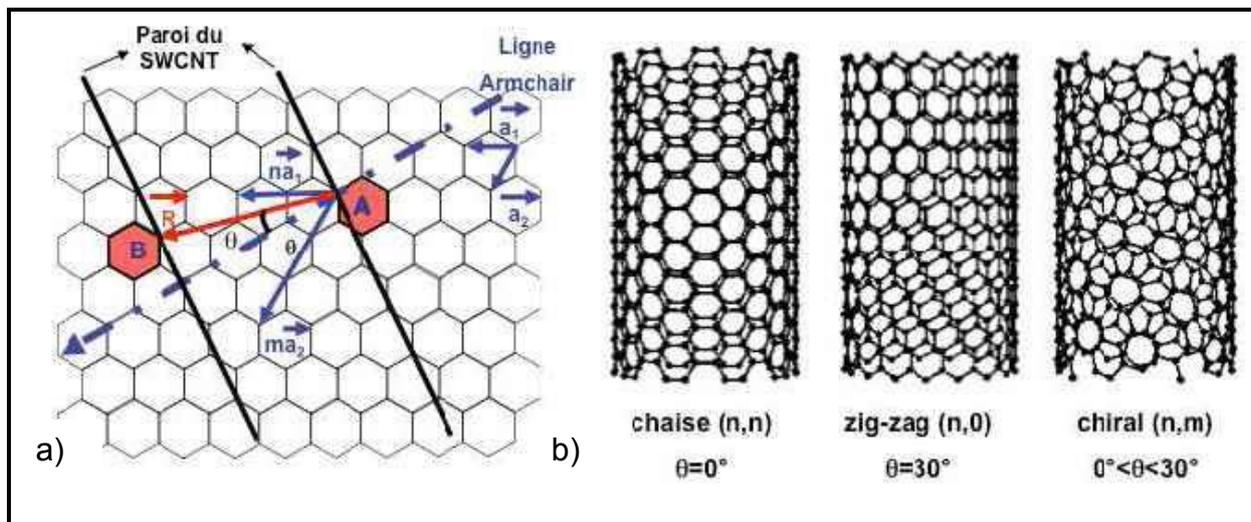


Figure I.10 : a) Représentation du vecteur chiral \vec{R} définissant l'enroulement du feuillet graphitique et b) types d'hélicité.

La façon dont laquelle le feuillet de graphène est enroulé permet de distinguer entre trois types d'arrangements de nanotubes (Figure I.10) selon le vecteur chiral \vec{R} (reliant les deux hexagones A et B du plan de graphène initial que l'on superpose pour obtenir le cylindre) du réseau de graphène et l'angle d'hélicité θ formé par ce vecteurs \vec{R} avec la ligne « armchair ».

Soient \vec{a}_1 et \vec{a}_2 les vecteurs unitaires du réseau du graphène, l'expression de \vec{R} est la suivante : $\vec{R} = n \vec{a}_1 + m \vec{a}_2$ avec (n,m), deux nombres entiers.

Selon les valeurs de n et m, 3 types d'enroulement sont possibles, donc trois types de nanotubes peuvent être obtenus:

- si $m=n$, soit $\theta = 0^\circ$ on dira que le nanotube a une structure de type « chaise »
- si $m=0$, soit $\theta = 30^\circ$ on dira que le nanotube a une structure de type « zig-zag »
- dans tous les autres cas, on dira que le nanotube est « chiral ».

Le diamètre des nanotubes mono-paroi (SWCNTs) peut varier entre 0,4 et 2,5 nm et leur longueur de quelques microns à plusieurs millimètres [55]. Les nanotubes de carbone multi-feuillets (MWCNTs) peuvent être considérés comme des SWCNTs concentriques disposés coaxialement. Le nombre de feuillet peut varier de deux (DWCNTs) à plusieurs dizaines, de sorte que le diamètre extérieur peut atteindre 100 nm. La distance entre les couches dans les MWCNTs est de l'ordre de 0,34 nm, ce qui est similaire à la distance inter-plans dans le graphite ($d_{002} = 0,335\text{nm}$).

I-4- Propriétés des nanotubes et nanofibres de carbone

Les propriétés des nanotubes de carbone résultent de leur filiation structurale avec le graphite. Ce sont les perturbations et les défauts apportés au plan de graphène notamment la courbure de la surface, la présence d'une cavité interne, le diamètre, l'hélicité et la réduction de la dimensionnalité qui sont à l'origine des propriétés particulières des CNTs [56-57]. Nous citerons dans ce paragraphe quelques unes des propriétés les plus remarquables des CNTs, à savoir leurs propriétés mécaniques, électroniques, thermiques et d'adsorption.

I-4-1- Les propriétés mécaniques des nanotubes et nanofibres de carbone

Depuis plusieurs années, plusieurs études ont montré que les nanotubes de carbone possèdent d'excellentes caractéristiques mécaniques [58-60] et de nombreux travaux théoriques ont prévu un module de Young (mesure de la résistance à la déformation) très élevé [61]. La stabilité élevée de la double liaison C=C au sein du système polyaromatique du graphène assure aux CNTs des propriétés mécaniques exceptionnelles (Tableau I.2) traduites par un module de Young dans la gamme du TPa [62,63]. De plus, les CNTs possèdent une grande flexibilité, qui se caractérise par la tolérance à des taux de déformation en traction élevés, de l'ordre de 250 GPa [64].

Pour les nanotubes de carbones MWCNTs, leur résistance à la déformation diminue lorsque le nombre de feuillets augmente [65]. En ce qui concerne les nanofibres de carbone, la plupart des auteurs affirment qu'elles présentent une résistance mécanique plus faible en raison de la disposition particulière des couches de graphène [61].

	SWCNTs	MWCNTs	CNFs
Diamètre ^a (nm)	0,5-2 (1-1,5)	5-200 (10-40)	10-500 (50-100)
Longueur	De quelques μm à 20 cm	Quelques centaines de μm	Quelques centaines de μm
d_{002} (Å)	—	3,39-3,48	3,36-3,44
Densité apparente (g/cm^3)	0,5-1 (film)	0,02-0,3	0,3-1,4
S_{BET} (m^2/g)	400-900	150-450	10-250
Porosité (cm^3/g)	Porosité micro $V_{\text{micro}} : 0,15-0,3$	Porosité de Meso $V_{\text{micro}} : 0,5-2$	Porosité de Meso $V_{\text{micro}} : 0,2-2$
Module de Young (TPa)	1,05-1,3	0,5-1,2	0,3-0,7
Résistance à la traction (GPa)	45 à 150	3-30 à 150 ^b	3-12
Résistivité électrique ($\Omega.\text{cm}$)	6.10^{-4}	$0,6-2.10^{-4}$	1,5-3
Conductivité électrique (S/cm)	550	80-1000	300
Conductivité thermique ^c ($\text{W}/\text{K.m}$)	1000-6000 ^d	300-3000	800-2000

(^a) Les valeurs typiques. ^bMWCNTs sans défaut. ^cConductivité thermique à température ambiante. ^dPour un seul faisceau de SWCNTs.

Tableau I.2 : Propriétés physiques des nanotubes et des nanofibres de carbone.

Une des applications des nanotubes [66-70] de carbone au vu de ses propriétés mécaniques est de les utiliser comme fibre de renfort pour les matériaux composites à hautes performances afin d'améliorer leurs propriétés mécaniques (résistance à la traction, à la fracture et à l'indentation). Les nanotubes de carbone sont ajoutés par exemple dans des composites époxy et trouvent des applications dans les raquettes de tennis, les battes de base-ball, les clubs de golf, les crosses de hockey, les skis,

les cadres et accessoires de vélo. Les nanotubes de carbone trouvent aussi une autre application comme pointe pour les microscopes à force atomique (AFM) et à effet tunnel (STM) pour accroître la résolution de ces appareils [71-73].

I-4-2- Les propriétés électroniques des nanotubes et nanofibres de carbone

Des études exhaustives portant sur les propriétés électroniques des nanotubes de carbone sont disponibles dans la littérature [74,75]. Il a été montré que les propriétés électroniques des nanotubes mono-paroi varient périodiquement de métallique (environ 1/3 des hélicités) à semi-conducteur (2/3 des hélicités possibles), en fonction de leur hélicité et de leur diamètre [76-80]. Les nanotubes de configuration dite « chaise » ont des propriétés électroniques comparables à celles des conducteurs métalliques, alors qu'une configuration « zig-zag » ou « chirale » engendre un comportement semi-conducteur avec des conductivités comprises entre $0,1 \text{ S.cm}^{-1}$ et 100 S.cm^{-1} . Il a été vérifié notamment que la largeur de la bande interdite des SWCNTs semi-conducteur était inversement proportionnelle au diamètre du nanotube et dépendait aussi de la présence de défauts et d'impuretés dans la structure du nanotube de carbone [77]. Les SWCNTs peuvent être considérés comme des fils quantiques purs dans lesquels les électrons sont confinés le long de l'axe du tube, se comportant comme des conducteurs balistiques pouvant ainsi conduire les électrons sans échauffement. Une conductivité de 3.10^4 S cm^{-1} a été déterminée pour un faisceau de SWCNTs [81].

L'étude des propriétés électroniques des nanotubes multi-parois est beaucoup plus complexe. En effet, chaque paroi ayant sa propre hélicité il est difficile de faire des calculs prédictifs. Cependant, il a été montré [82] qu'à haute température la

conductivité de ces matériaux se rapprochait des modèles semi-classiques utilisés pour le graphite et les fibres de carbone, tandis qu'à basse température ils se comportent comme des conducteurs quantiques 2D.

Pour les nanofibres de carbone, les CNF-R sont souvent considérés comme des matériaux conducteurs pouvant exercer des perturbations électroniques semblables à celles du graphite [56], par contre peu de données sont disponibles pour les CNF-H et les CNF-P cependant ils sont considérés comme étant moins conducteurs en raison de la disposition particulière des couches de graphène.

Compte tenu de leurs propriétés de conduction électrique et de leur morphologie, les nanotubes paraissent de bons candidats en tant que conducteurs unidimensionnels intégrés à de futurs composants électroniques [83-94] de taille nanométrique tels que pour l'élaboration de diodes, de transistors à effet de champ et de mémoires de stockage (RAM). Ces matériaux trouvent également des applications dans le domaine des matériaux composites conducteurs, et des peintures afin de bénéficier de l'élimination des charges électrostatiques [85,86].

I-4-3- Adsorption

L'interaction des nanotubes de carbone avec leur environnement, notamment avec des gaz ou des liquides adsorbés sur leurs surfaces internes ou externes, retient particulièrement l'attention en raison : a) de l'influence possible de l'adsorption sur les propriétés électroniques des nanotubes de carbone (par exemple pour des applications comme capteurs chimiques) ou de la possibilité d'utiliser ces matériaux pour le stockage des gaz [87]. Des études concernant l'adsorption d'azote par les nanotubes de carbone [88-90] ont mis en évidence la nature poreuse de ces matériaux. Pour les MWCNTs, les pores peuvent être répartis principalement dans

les cavités internes des tubes de petit diamètre (principalement de 3 à 10 nm) et les pores formés par l'interaction entre MWCNTs varient (de 20 à 100 nm).

Les traitements chimiques des nanotubes de carbone avec KOH ou NaOH peuvent créer des micropores et augmenter leurs surfaces spécifiques [91]. Les traitements de purification des nanotubes de carbone pour éliminer les particules de catalyseurs favorisent l'ouverture des extrémités des tubes [92]. Les CNFs présentent le même comportement que les MWCNTs, la seule différence étant que ces derniers possèdent des pores plus étroits en raison de la présence des cavités internes.

Pour les SWCNTs, l'adsorption a clairement mis en évidence la nature microporeuse de ces matériaux. L'adsorption de gaz dans un faisceau de SWCNTs peut se produire à l'intérieur des tubes, dans les canaux interstitiels triangulaires présents entre les tubes ou sur la surface extérieure des tubes. La plupart des expériences [93] montrent que la surface spécifique des SWCNTs est souvent plus grande que celle des MWCNTs ou des CNFs (Tableau I.2).

Des modèles d'études ont souligné que la surface convexe des nanotubes de carbone est plus réactive que la surface concave et que cette différence de réactivité augmente lorsque le diamètre du tube diminue [94]. Par rapport aux fullerènes qui sont fortement courbés, les CNTs ne sont que modérément cintrés et devraient donc être beaucoup moins réactifs.

En résumé, il semble que les nanotubes de carbone présentent des propriétés d'adsorption particulières si on les compare au graphite et au charbon actif, principalement en raison de leur morphologie. Les propriétés d'adsorption de ces matériaux carbonés dépendent de la présence de défauts dans la structure, de l'ouverture et la fermeture des tubes, de la nature des traitements chimiques subis, et

de la présence d'impuretés, ainsi que de la disposition des feuillets par rapport à l'axe de croissance dans le cas de CNFs.

I-4-4- Les propriétés thermiques

Les matériaux graphitiques et les fibres de carbone sont utilisés industriellement pour améliorer la conductivité thermique de certains composites. Les nanotubes pourraient les remplacer et faire, en outre, bénéficier les matériaux obtenus de leurs propriétés mécaniques. Les CNTs présentent une bonne stabilité thermique [95-97]. Des mesures de conductivité effectuées sur des SWCNTs [98,99] et MWCNTs [100] avancent respectivement des conductivités thermiques comprises entre 1750 et 6000 $W.K^{-1}.m^{-1}$ et plus de 3000 $W.K^{-1}.m^{-1}$ à température ambiante. Une valeur de 6600 $W.K^{-1}.m^{-1}$ est obtenue pour un nanotube (10,10) isolé à température ambiante, ce qui est comparable à la conductivité thermique d'un feuillet de graphène isolé [101].

La méthode la plus simple et la plus courante d'étudier la stabilité thermique des matériaux carbonés est la graphitisation ou traitement à des températures élevées qui peuvent atteindre jusqu'à 3000 °C. Leur caractérisation par différentes techniques physico-chimiques tels que la DRX, la MET, la RPE, l'ATG et la spectroscopie Raman [102-107] (Figure I.11) montrent que ce traitement a pour effet : a) l'élimination des particules métalliques du catalyseur ainsi que du carbone amorphe ; b) une augmentation de la taille des cristallites ce qui se traduit par une augmentation dans l'alignement axial ; c) une diminution de la distance inter-plans (d_{002}) ; et d) une amélioration de leur propriétés mécaniques, électroniques et d'adsorption.

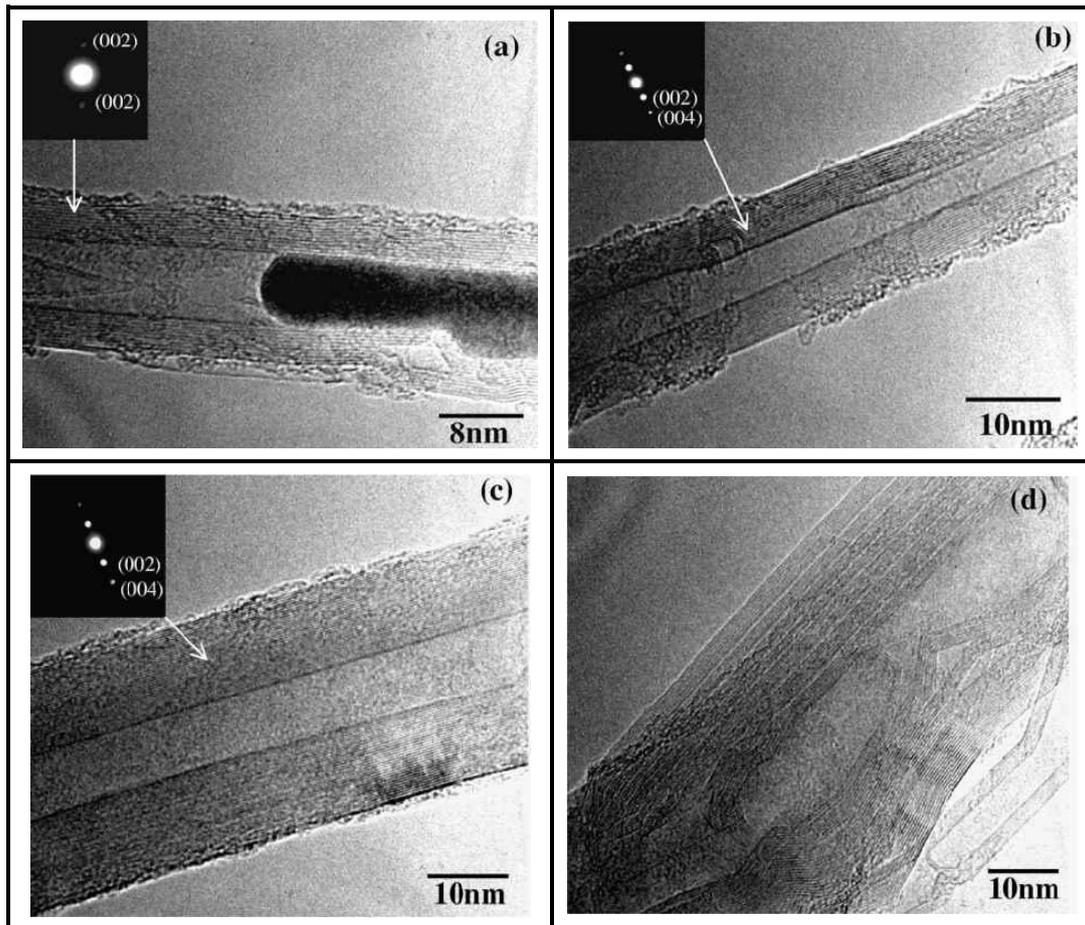


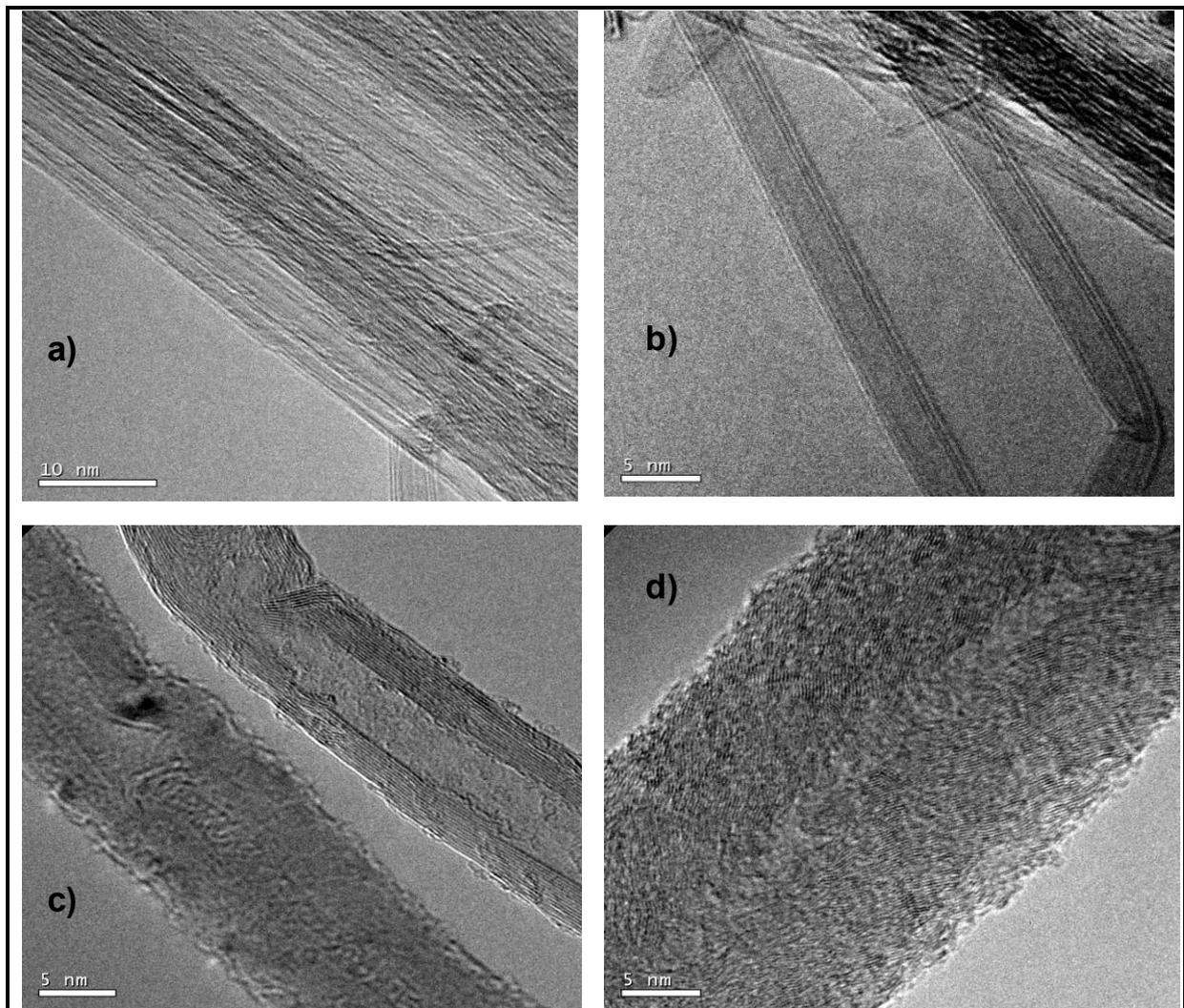
Figure I.11 : Clichés MET de CNTs produits par CVD à $T = 700^{\circ}\text{C}$ (a) et traités à différentes températures : $T = 2250^{\circ}\text{C}$ (b), $T = 3000^{\circ}\text{C}$ (c et d) d'après [102].

I-5- Mécanisme de croissance catalytique des nanotubes et nanofibres de carbone

I-5-1- Introduction

Les nanotubes de carbone, les nanofibres de carbone et les nanofibres de graphite sont des termes généraux largement utilisés pour se référer à des filaments de carbone. En effet, ces structures présentent une caractéristique commune, leur diamètre situé à l'échelle nanométrique ($\leq 100 \text{ nm}$). Comme nous l'avons déjà

présenté, ces matériaux peuvent être classés en deux grandes familles : les nanotubes et les nanofibres (Figure I.12).



*Figure I.12 : Clichés MET de nanomatériaux carbonés produits au laboratoire :
a) « bundles » de SWCNTs, b) DWCNTs, c) MWCNTs et d) CNF-H.*

Les travaux concernant la découverte de ces types de matériaux ont été rapportés par plusieurs auteurs [108,109]. Les filaments de carbone sont produits depuis un siècle par décomposition thermique d'hydrocarbures en phase gazeuse en présence d'un catalyseur [110-112]. L'utilisation du microscope électronique à transmission par Hillert et Lange en 1958 [53] a montré la présence d'une cavité interne dans ce type de filaments de carbone. Ensuite, les travaux d'Oberlin et Endo [113] et de Wiles et

Abrahamson [114], ont donné un meilleur aperçu de la structure de ces matériaux. Depuis leur identification en 1991 par le microscopiste japonais S. Iijima [3], les nanotubes de carbone font l'objet de recherches fondamentales et appliquées et sont actuellement un des fers de lance des nanotechnologies. Leurs applications industrielles dans différents domaines tels que l'électronique, le stockage de l'énergie, les matériaux composites et la catalyse sont très prometteuses [91]. Depuis plusieurs années, la communauté scientifique s'intéresse au mécanisme de formation de ces matériaux. Lors des réactions de reformages ces filaments de carbone se forment par décomposition thermique d'un gaz comme source de carbone. Il a été montré postérieurement que ce processus est le responsable de la dégradation des parois de réacteurs et de la désactivation des catalyseurs suite à la sursaturation en carbone de la surface des particules de métal. Les travaux de Barthélemy [115] et Rodriguez [92] ont décrit les mécanismes de formation de ces filaments de carbone à partir d'un catalyseur. Plus récemment, en raison de la possibilité de leur formation catalytique à grand échelle et de l'importance prise par le développement de systèmes catalytiques actifs et sélectifs, les nanotubes et les nanofibres de carbone retiennent particulièrement l'attention des chercheurs [116-117].

I-5-2- Croissance catalytique de nanotubes et nanofibres de carbone

La compréhension du mécanisme de croissance des nanotubes ou des nanofibres de carbone est une question cruciale, car elle contribue à l'amélioration des processus catalytiques de la synthèse.

I-5-3- Dépôt catalytique de carbone

La désactivation des catalyseurs métalliques supportés par un dépôt de carbone a été examinée par plusieurs auteurs [118,119]. Il est généralement admis que le carbone peut (1) être adsorbé fortement sur le métal pour former une monocouche, ou plusieurs couches, limitant ainsi l'accès des réactifs aux sites de surface du métal ; (2) encapsuler chaque particule de métal et donc désactiver complètement le catalyseur ; et (3) colmater les micropores et mésopores de sorte que l'accès des réactifs aux nombreux cristallites du métal à l'intérieur des pores est limité. Enfin, il peut arriver que, à la limite, les filaments de carbone s'accumulent dans les pores formés entre les grains de catalyseur ce qui rend le matériau supporté plus fragile et qui aboutit ultimement au recouvrement des parois de réacteur [120].

Le fer, le nickel, le cobalt et leurs alliages sont les métaux les plus étudiés pour la croissance catalytique des CNTs ou des CNFs. La préparation de ces catalyseurs pour produire des solutions solides métal-carbone et former des carbures métastables dans des gammes de température est un facteur important à prendre en compte pour la compréhension de leurs réactivités. Les différentes espèces de carbone formées en fonction des gammes de température utilisées dans le reformage des hydrocarbures sur des catalyseurs à base du nickel ont été présentées comme suit [118] :

- désactivation progressive des catalyseurs métalliques par formation de films à des températures inférieures à 500 °C par polymérisation de radicaux $C_nH_m^*$;
- formation des CNFs résultant de la diffusion du carbone à travers les particules de métal, à des températures supérieures à 450 °C (à noter que la

formation des CNFs ne provoque pas de désactivation du catalyseur et de ce fait les nanoparticules métalliques sont toujours accessibles aux réactifs) ;

- la pyrolyse du carbone résultant de la décomposition thermique des hydrocarbures à des températures supérieures à 600 °C, conduit à la désactivation complète du catalyseur par encapsulation des particules de métal.

Il est important de signaler que, dans une gamme de température relativement faible, a lieu une série complexe de réaction mettant en jeu des particules métalliques, des hydrocarbures, des radicaux $C_nH^*_m$ et des atomes de carbone. Les mécanismes de croissance des nanotubes ou des nanofibres de carbone constituent un problème de catalyse particulièrement complexe impliquant des réactions à hautes températures non seulement en surface mais encore dans la majeure partie des particules ainsi qu'à l'interface entre les particules. Les premières études orientées sur les mécanismes de formation des filaments de carbone concernent les CNFs, et des modèles pertinents ont largement décrit le mécanisme de croissance des CNTs. Ainsi, en diminuant la taille de la particule de métal à l'échelle nanométrique, il résulte une augmentation notable du rapport de surface des atomes. Les atomes de surface sont insaturés électroniquement, donc mobiles et plus réactifs ce qui entraîne des différences notables dans les propriétés physiques et chimiques par rapport au matériau massif. Ainsi, la taille de la particule peut affecter de façon significative les mécanismes de croissance catalytique. C'est une des raisons pour lesquelles (1) un mécanisme unifié qui combine la formation de ces nanomatériaux à partir d'une particule de catalyseur n'a pas encore été proposé ; et que (2) certains aspects du mécanisme restent encore mal connus.

I-5-4- Mécanisme de croissance

Lobo et al. [121] et Baker et al. [122] ont étudié les mécanismes de croissance des CNFs. Ces travaux, basés sur deux techniques différentes, permettent de contrôler en permanence le processus à l'aide d'un réacteur à microbalance [121] ou par un microscope électronique sous atmosphère contrôlée [122]. Ainsi ont pu être faites des mesures cinétiques et un mécanisme a pu être proposé qui décrit le détachement de la particule de métal de la surface du support en raison de la décomposition de la source de carbone. Les observations de Baker ont clairement confirmé ce mécanisme. D'autres auteurs [121-124] se référant à la décomposition des hydrocarbures libérant le dihydrogène ont décrit un processus en trois étapes : (1) dissolution du carbone grâce aux particules de métal, (2) diffusion du carbone à l'intérieur du métal (on ne peut pas exclure également une diffusion à la surface des particules) et (3) formation des nanofibres de carbone par expulsion de la particule loin de la surface en raison de la précipitation des atomes de carbone à l'interface métal-support (Figure I.13). Des études récentes [125-127] ont confirmé ces résultats pour les nanotubes de carbone multi-parois et pour les nanofibres de carbone : la diffusion (ou la précipitation) du carbone constitue une étape déterminante dans le mécanisme de croissance des filaments de carbone.

D'autres travaux décrivent de façon plus approfondie le mécanisme de nucléation des CNFs et proposent l'implication de la surface des carbures métastables dans cette étape. Hoogenraad a utilisé des mesures magnétiques pour déterminer la présence de nickel non ferromagnétique au début du processus de croissance [128]. Alstrup [129] a suggéré que pendant le processus de nucléation des CNFs les faces Ni (110) et Ni (100) du nickel sont plus actives et plus accessibles au gaz alors que la décomposition du carbone se produisant à la surface du Ni (111) conduit à l'épitaxie

de graphite. C'est cette particularité de la particule de Ni qui induit la morphologie particulière des CNFs [130].

Un modèle pour la nucléation et la croissance des CNFs sur des catalyseurs de nickel a été proposé [131] et est constitué des six étapes suivantes :

1. le méthane se décompose sur le catalyseur au Ni pour donner des atomes de carbone et de l'hydrogène, cette décomposition se produisant préférentiellement sur certains faces de la particule (111).
2. l'hydrogène se libère et le carbone se dissout et réagit pour former en surface des carbures de Ni.
3. les carbures de Ni métastables se décomposent en Ni métallique et en carbone graphitique qui entourent les nanoparticules de Ni.
4. la particule de métal se détache suite à la formation d'une couche de graphite à l'interface métal-support face Ni (110) et (100) sous l'effet de l'augmentation considérable de pression.
5. dès que les particules de catalyseur sont expulsées, la surface libérée est exposée à nouveau à la source de carbone et la croissance des CNFs se produit par dissolution, diffusion à travers la particule ou sur la surface puis précipitation du carbone. La taille et la surface des particules métalliques affectent directement la cinétique de décomposition du carbone et la morphologie des structures nanocarbonées formées durant le processus de croissance.
6. enfin, un état d'équilibre est atteint avec une croissance par pulse ou continue de la fibre.

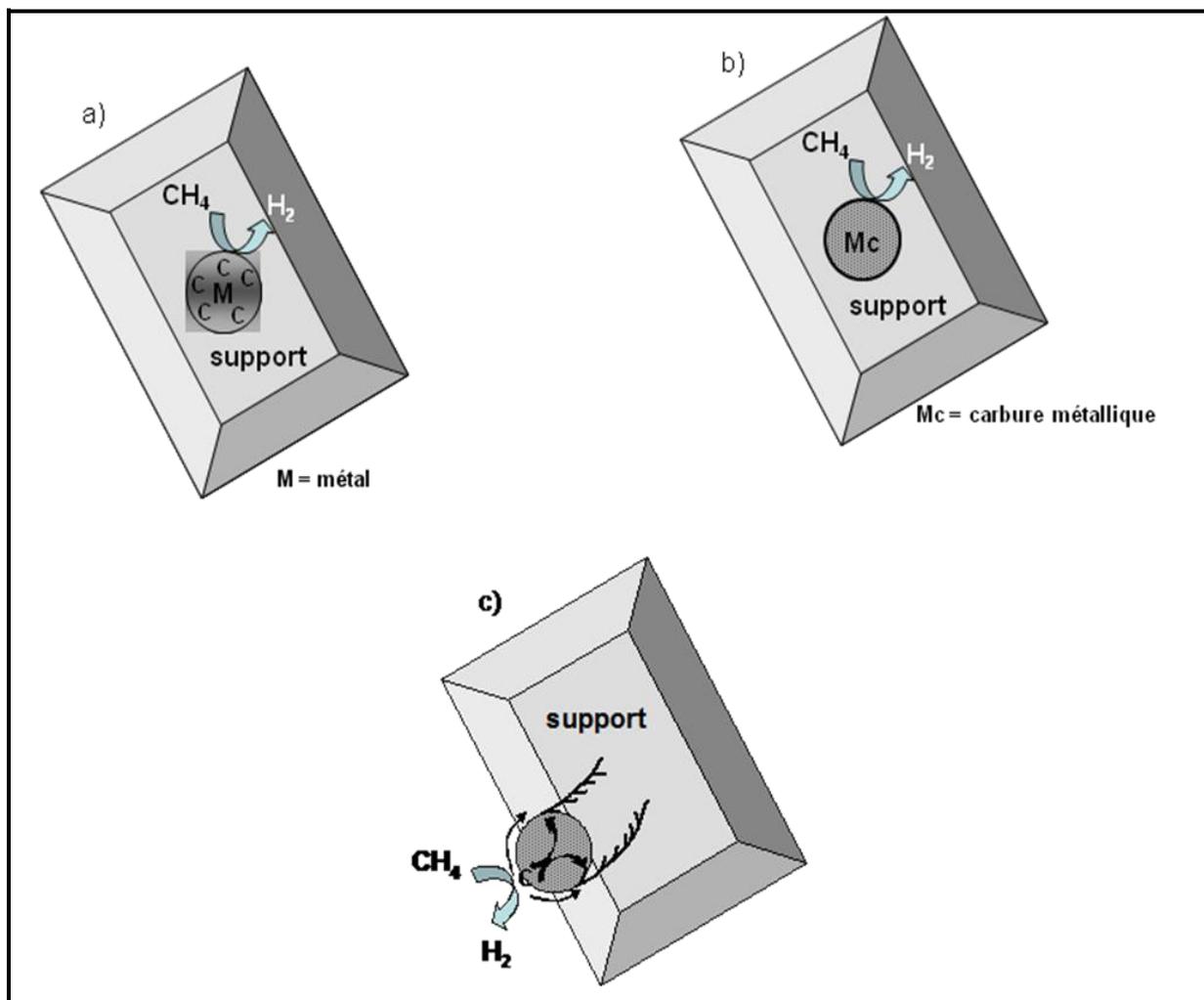


Figure I.13 : Les trois étapes du mécanisme de croissance des CNFs :
 a) dissolution du carbone grâce à des particules de métal; b) diffusion du carbone dans le métal; c) précipitations des atomes de carbone et éjection des particules du support.

La chimisorption dissociative et la décomposition du gaz réactif sont les premières étapes dans ce mécanisme réactionnel. L'orientation des plans cristallographiques des particules de métal pourrait jouer un rôle important dans la formation des liaisons métal-carbone et l'interaction gaz-solide, de manière à contrôler à la fois la sélectivité et l'activité catalytique. La nature des faces des particules monocristallines dans les filaments formés sur le nickel, le cobalt, ou l' α -fer par décomposition du méthane à 700 °C a été mise en évidence [132]. En général, les particules de nickel sont facettées, induisant la formation de CNFs par croissance épitaxiale. Bien sur, la

nature chimique du précurseur carboné, la présence d'Hydrogène, la nature du catalyseur (mono ou bimétallique) ont une influence fondamentale sur l'activité catalytique globale [118] et sous certaines conditions les particules métalliques peuvent avoir une forme géométrique unique sur laquelle se forment les nanofibres de carbone. Si le système catalytique est formé d'un film mince et si l'activité du carbone est $a_C > 1$ (pour mémoire en équilibre avec le graphite $a_C = 1$), la destruction du film métallique donne un mélange de poussière de graphite et de fines particules métalliques. Ce phénomène est connu en métallurgie sous le nom de « dusting », il se produit à des températures comprises entre 400 et 600°C et est à l'origine de la dégradation du fer et de ses alliages faiblement liés [133-135]. La poussière métallique se produit lors de l'utilisation d'hydrocarbures et de gaz de synthèse. Le mécanisme de formation de la poussière métallique a été étudié depuis de nombreuses années (Figure I.14). Dans le cas du fer ou du nickel, il s'agit (1) de la sursaturation ($a_C > 1$) du métal par transfert d'atomes de carbone [Figure I.14 (a)] ; (2) de la formation de carbures à sa surface ce qui empêche le dépôt de carbone [Figure I.14 (b)] ; (3) du dépôt de graphite sur la couche de cémentite à l'interface $a_C = 1$ [Figure I.14 (c)] ; (4) de la précipitation du graphite $M_3C \rightarrow C + 3M$, les atomes de carbone étant incorporés dans le graphite ; les atomes de métal eux diffusant à travers le graphite et s'agglomérant sous forme de nanoparticules [Figure I.14 (d)] ; et (5) de l'activité catalytique de ces nanoparticules (< 20 nm) qui donnent d'avantage de dépôt de carbone par exemple et moins de CNTs et/ou CNFs. Ceci peut expliquer la croissance des CNTs et CNFs à partir de films métalliques, quoique devrait être pris en compte un effet d'échelle c'est-à-dire la production de CNTs de petit diamètre en présence de particules de grand diamètre. Si l'énergie d'activation de la décomposition de l'hydrocarbure sur le métal est supérieure à l'énergie

d'activation de la diffusion du carbone à travers la particule, c'est la première étape qui devient l'étape déterminante.

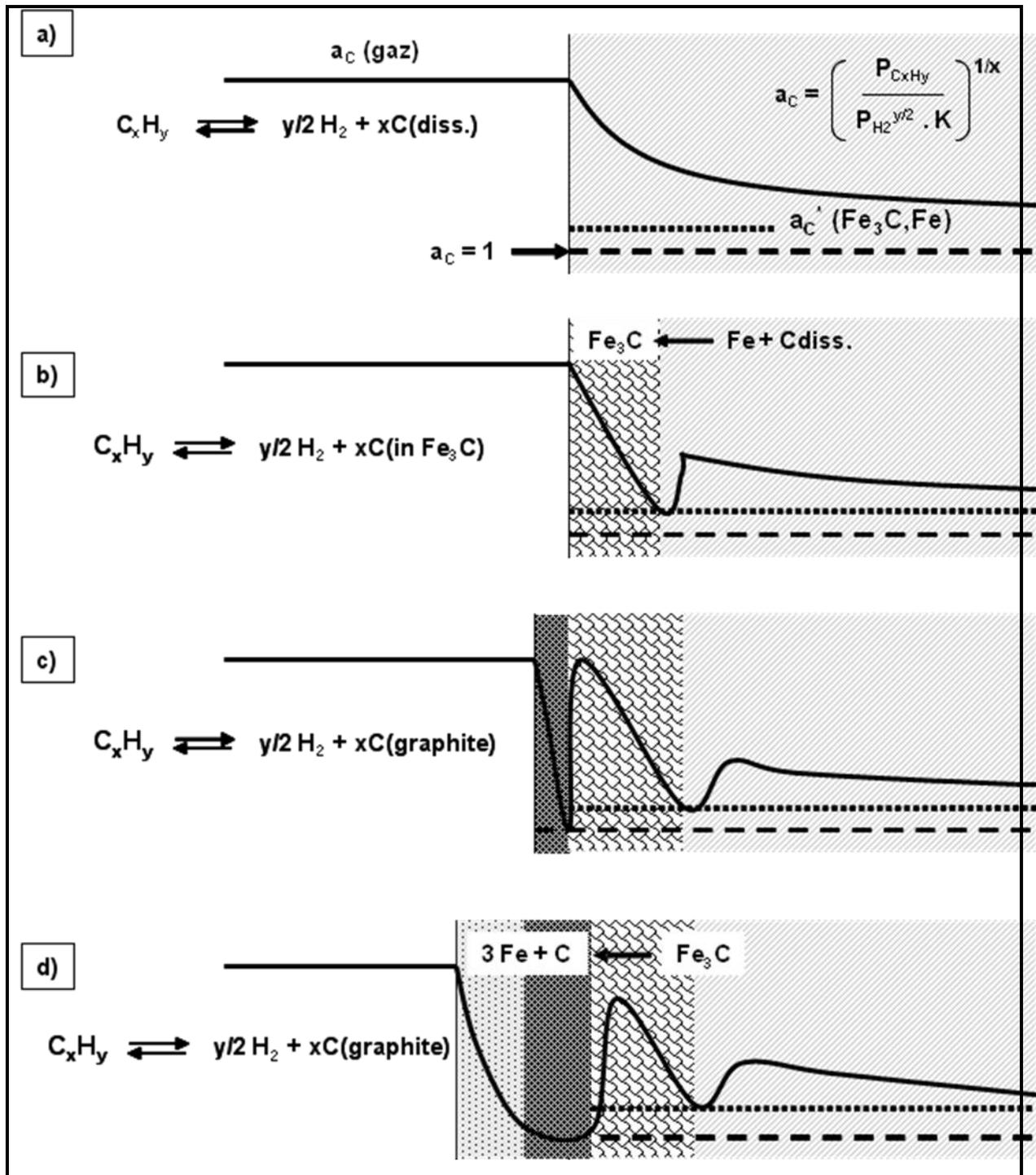


Figure 1.14 : Mécanisme de formation de poussière métallique :

(a) sursaturation du métal; (b) formation de carbures de surface; (c) dépôt de graphite sur les couche de cémentite; (d) précipitation du graphite.

En ce qui concerne la participation des carbures métastables, plusieurs études ont montré, après analyse de nanoparticules de catalyseur après réaction, la présence de carbures. Ainsi, la possibilité de formation des carbures lors de la diminution de température ne peut pas être ignorée. Dans le cas du fer, plusieurs études ont montré la coexistence de carbures de fer (Fe_3C , Fe_5C_2), et d' α -Fe et γ -Fe dans les particules observées après croissance des MWCNTs [118,136-138]. Bien que la cémentite de haute pureté ne soit pas un catalyseur actif dans la synthèse des CNTs et des CNFs [139], la possibilité d'implication de carbures comme intermédiaires dans la nucléation des nanotubes et des nanofibres est attrayante. Rodriguez et al [140] ont utilisé la technique de diffraction des électrons *in situ* pour étudier la décomposition de l'éthylène à des températures supérieures à 750 °C sur des particules d'alliage Cu-Ni, sans détecter les carbures au cours de l'expérimentation. En outre, en ce qui concerne la décomposition du butadiène sur le fer, il a été montré que l'énergie d'activation de décomposition du carbure (197 kJ/mol) est significativement plus élevée que l'énergie d'activation du dépôt de carbone (96 kJ/mol). L'énergie d'activation pour la formation du carbure étant égale à 88 kJ/mol [141] (Figure I.15).

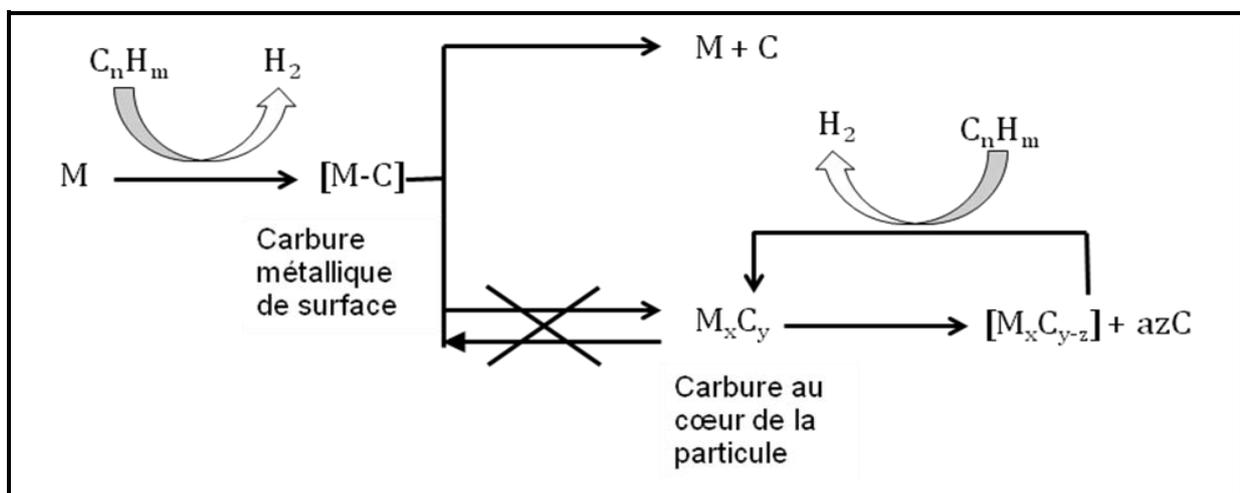


Figure I.15 : Schéma de décomposition des carbures.

Selon les conditions opératoires (par exemple la température de la réaction, la nature de la source de carbone, la présence ou non d'hydrogène, etc.), la nature du catalyseur, et la taille des particules métalliques, c'est une de ces deux voies de réaction qui prédominent, ce qui conduit bien sur, à la formation de matériaux carbonés différents. La décomposition du carbure des espèces métalliques à la surface induit (1) le processus d'enrichissement en carbone de la particule de métal à l'état liquide ou solide selon sa taille ; (2) la formation d'une solution métal-carbone à l'état liquide, du fait que la sursaturation du métal en carbone provoque une diminution significative du point de fusion **[142]** ; et (3) le fait que la précipitation de carbone solide est atteinte après un haut degré de saturation des particules métalliques en carbone. Ainsi l'analyse des diagrammes de phase binaires métal-carbone, qui peut donner des informations précieuses sur la solubilité du carbone dans les solutions solides et sur la présence ou l'absence des carbures en phase stable, pourrait être utile pour proposer un mécanisme de croissance des nanotubes de carbone **[143]**.

En raison de la décomposition du carbure de surface sur une face de la particule de catalyseur, le processus de diffusion est responsable du transfert de carbone élémentaire vers l'autre face de la particule. Ce transfert peut se produire par diffusion en surface même si la diffusion interne est généralement considérée comme voie dominante dans la croissance des nanotubes de carbone **[144]**. On suppose que l'origine de la force motrice de la diffusion du carbone à travers la particule de catalyseur est le gradient de température **[122]** qui existe entre le site où a lieu la décomposition du précurseur carboné et l'autre face de la particule. Ainsi, le processus de décomposition de l'acétylène est exothermique ; mais, un hydrocarbure comme le méthane, dont la décomposition est endothermique permet également la

croissance des filaments de carbone. Une autre explication pourrait être due à l'existence d'un gradient de concentration interne d'avantage basé sur la sursaturation de la particule de métal que sur le flux de diffusion interne. En effet, le carbone d'un côté et de l'autre de la particule métallique est dans des états différents caractérisés par des potentiels chimiques différents. La décomposition des carbures instables à la surface de la particule conduit à une sursaturation en carbone conduisant à la formation d'une phase graphitique. Les concentrations de sursaturation en carbone sur les sites de la particule sont d'une importance capitale, ce qui rend le gradient de concentration nécessaire pour la diffusion [141]. Il est à noter que la particule de catalyseur responsable de la croissance des CNTs peut être à l'état fondu. Pour les petites particules la sursaturation dépend à la fois de la température de la réaction et de la température de l'eutectique métal-carbone. Il s'agit d'un point important car il en résulte une solubilité plus élevée du carbone [145] et un taux de diffusion différent. Pour la croissance des CNFs sur le nickel, bien que les résultats de Baker et al. mettent l'accent sur le processus de diffusion interne, avec une bonne corrélation entre l'énergie d'activation de croissance des CNFs et l'énergie d'activation de la diffusion du carbone dans les cristallites de nickel, des résultats récents basés sur des calculs DFT suggèrent que le transport des atomes de carbone est à la fois dépendant d'une diffusion de surface et d'une diffusion subsurfacique (la diffusion à l'intérieur d'un mono crystal de Ni étant limitée par une très haute barrière de diffusion) [146,147]. D'autres résultats récents basés sur des calculs DFT ainsi que des observations en microscopie électronique à transmission de haute résolution (HRMET) *in situ* de la croissance des CNFs à partir du méthane sur des particules monocristallines de Ni fournissent une interprétation

cohérente suggérant l'implication de la surface du Ni dans le mécanisme de croissance des couches de graphène [148].

En ce qui concerne le processus de diffusion du carbone, la formation de clusters de carbone par précipitation du carbone à la surface des particules métalliques est une étape cruciale, de plus la stabilité de ces clusters est étroitement liée à leur taille. Les clusters présentant un rayon inférieur au rayon critique (r_{rc}) sont instables et se dissolvent rapidement dans la majeure partie de la particule métallique, alors que les clusters dont le rayon est supérieur à r_{rc} peuvent continuer à croître permettant ainsi au rayon (diamètre) des nanotubes de carbone et des CNFs de devenir plus grand que ceux présentant un rayon inférieur au rayon critique. Ces clusters peuvent être considérés comme des particules sphériques composées d'un fragment de plan de graphène lié chimiquement aux atomes de carbone à la surface du métal, le cluster étant en contact avec la surface métallique pas ses pourtours [75–77]. Des observations *in situ* ont montré que la stabilisation des clusters et la croissance des CNTs impliquaient la dynamique de déformation/remodelage (réorganisation) de la particule de catalyseur de nickel, cette particule étant finalement arrachée du support [77]. Un schéma bidimensionnel (Figure I.16) représente le noyau de carbone à la surface de la particule de catalyseur, notons que le noyau des cristallites de Ni ne bouge pas tout au long de la formation des clusters de carbone. La moitié du fragment de graphène est lié au métal sursaturé par les forces de Van der Waals [78], des pentagones de carbone pouvant exister sur les bords du noyau afin de stabiliser sa surface déformée [78]. Cette étape doit être à l'origine de la formation des courbures de carbone sp^2 . Des calculs théoriques ont montré que le réseau de graphite interagit plus fortement avec les atomes de cobalt qu'avec les atomes de

fer, et cette différence peut refléter la capacité du cobalt d'agir comme catalyseur dans le processus de formation des SWCNTs [79].

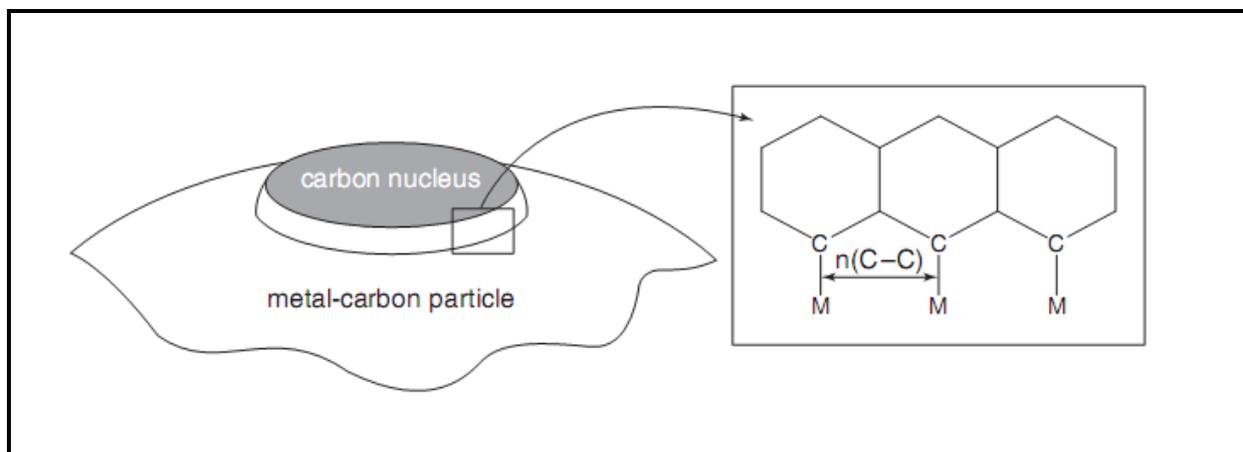


Figure I.16 : Schéma bidimensionnel représentant le noyau de carbone à la surface de catalyseur métallique.

La réaction se produit par polymérisation des unités C_2 , conduisant à la formation de couches de graphène par polymérisation des espèces C_n avec $n \geq 2$. Un apport régulier et constant de carbone élémentaire est nécessaire pour permettre la croissance des clusters de carbone [149], on suppose que cette étape de nucléation du carbone détermine la morphologie du dépôt de carbone à la surface du métal [150]. Une analyse thermodynamique de la nucléation du carbone ne tenant pas compte de la présence du support a montré que la température de réaction, le degré de sursaturation du métal en carbone et l'adhésion du métal à la surface du graphite exercent tous un effet remarquable sur le rayon critique r_{rc} . L'effet de la taille critique du noyau sur la morphologie du dépôt de graphite a déjà été discuté [150] et c'est à partir de cela qu'ont été proposées les différentes étapes de la formation du noyau et de la croissance :

- ❖ Lorsque la taille critique du noyau est grande, $r_{rc} > 10$ à 20 nm, la couche de carbone encapsulerait les particules de métal ce qui conduirait à la formation de CNF caractérisés par un contact important entre les particules de métal et les plans de graphène (croissance « épitaxiale » en arrêtes de poisson ou en CNF-H « chapeau chinois »).
- ❖ La formation de petits clusters, dont $0,35 < r_{rc} < 1,5$ nm, serait elle favorable à la croissance des SWCNTs.
- ❖ Lorsque la taille critique du noyau est intermédiaire, la formation de tubes concentriques (MWCNTs) est typique. Le diamètre intérieur des nanotubes ne peut pas être inférieur à la taille critique du noyau de carbone, tandis que le diamètre externe en général correspond au diamètre des particules du catalyseur.

Un autre modèle thermodynamique, qui ne tient pas compte de la présence du support, a été développé pour décrire la croissance des CNTs à partir d'une particule métallique sous forme d'une goutte fondue et sursaturée en carbone, et les calculs ainsi réalisés permettent la construction d'un diagramme de phase montrant que le type de CNT dépend de la sursaturation en carbone fondu dans la particule métallique ainsi que du rayon des gouttelettes [151]. Les SWCNTs se produisent à des sursaturations élevées, à de faibles sursaturations il y a encapsulation de la particule de catalyseur, les MWCNTs se formant dans les régions intermédiaires. La température également est un paramètre sensible pour déterminer la taille du noyau, et un modèle a été proposé pour expliquer la morphologie des filaments du carbone ainsi produits [152]. A des températures plus basses la nucléation du carbone est lente et les atomes de carbone précipitent sur l'ensemble de l'interface métal-support conduisant à la formation de CNF, alors qu'à des températures plus élevées, la

nucléation commence en phase gazeuse et les CNTs sont produits avant le recouvrement de l'ensemble métal-support par les atomes de carbone.

Effectivement, la présence du support en stabilisant les particules de catalyseur peut avoir une influence directe sur le mécanisme réactionnel. Ainsi, si l'interaction métal-support est plus faible que l'interaction métal-carbone, alors la particule de métal ou une partie de celle-ci, si elle est à l'état liquide, se décolle, du support et se localise à l'extrémité des CNTs (croissance par la tête dite « tip growth »). Dans le cas contraire la particule reste accrochée au support (croissance par la base dite « base growth ») [153]. Dans la pratique, il est difficile de déterminer exactement quel type de croissance a lieu car certaines particules que l'on retrouve dans les tubes peuvent provenir d'une partie de la particule liquide qui s'est détachée et qui est remontée dans le nanotube par capillarité. De manière générale, les nanofibres de carbone poussent à partir de particules situées à leur extrémité dans le cas des catalyseurs supportés, ou par mode bi- ou multi-directionnel à partir des faces de la particule pour les catalyseurs non supportés [131]. Généralement, il est également admis que la composition du catalyseur et l'interaction métal-support sont des facteurs clés qui contrôlent la formation de la structure désirée des CNFs (disposition des couches de graphène par rapport à l'axe de croissance). Pour les CNTs, la croissance par la base ou par l'extrémité peut se produire. Dans des conditions idéales, les MWCNTs contiennent des feuillets de graphène parallèles à l'axe du tube (croissance droite). Dans la pratique, la présence de défauts (pentagones ou heptagones) fait plier les nanotubes au cours de la croissance et dans le cas extrême on parle de croissance hélicoïdale. Une extrusion non uniforme de carbone pourrait fournir une explication à ces structures particulières [154]. Un autre point de digression par rapport à la croissance idéale résulte des variations cycliques de sursaturation en carbone aux

alentours de la valeur de formation du rayon critique du noyau, ce qui provoque la présence de couches de graphène en forme de compartiments perpendiculaires aux parois des tubes [155]. Dans la pratique les observations au MET *in situ* des CNTs de type «bamboo» à partir de nanoparticules de Ni ont montré que (1) la forme de la particule change constamment, cependant elle reste métallique et cristalline durant tout le processus de croissance, et (2) les plans de graphène du nanotube nucléent sur les défauts de l'interface Ni-graphite ou point où le graphène touche la particule métallique [156]. La figure I.17 montre une représentation schématique de l'ensemble des étapes de croissance des CNTs et des CNFs.

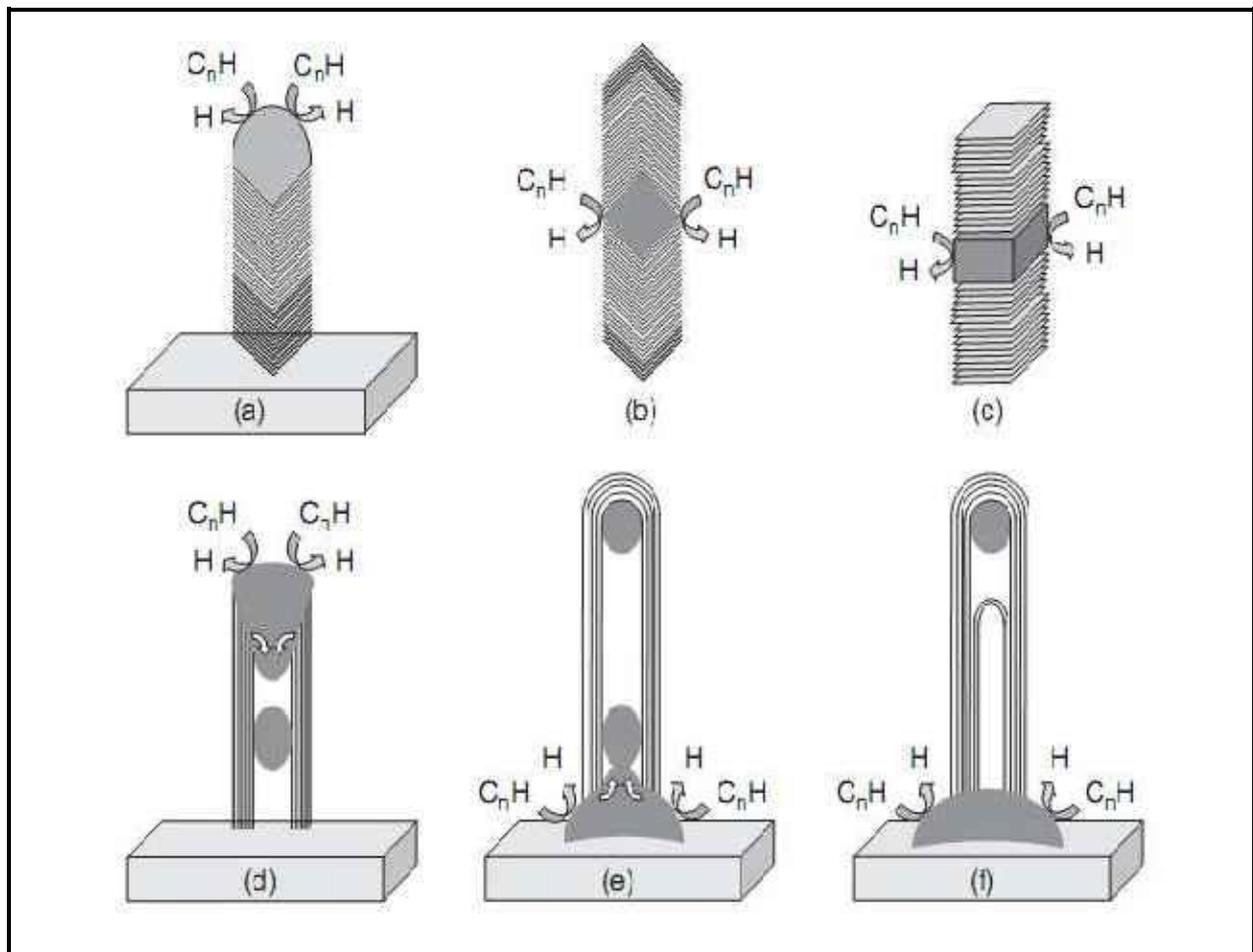


Figure I.17 Représentation schématique du mécanisme de croissance de CNT et CNF :

(a) croissance par l'extrémité de CNF-H (arrêts de poisson); (b) croissance bidimensionnelle de CNF-H; (c) croissance bidimensionnelle de CNF-P; (d) croissance par l'extrémité de MWCNT; (e) croissance par la base de MWCNTs ; (f) formation et croissance par la base des compartiments dans MWCNT « type bambou ».

Il est généralement admis que la taille de la particule de catalyseur est le paramètre le plus important puisque plusieurs études présentent une corrélation entre la taille des nanoparticules de catalyseur et le diamètre des SWCNTs. Le diamètre optimal varie de 1 à 5 nm et des fortes températures sont nécessaires à la croissance des SWCNTs par dépôt chimique en phase vapeur catalytique (C-CVD), généralement entre 800 et 900 °C. À ces températures, les particules de catalyseur sont probablement à l'état liquide. En outre, des précurseurs à haute teneur en carbone et de faibles pressions partielles en H₂ sont des conditions optimales et sélectives à la croissance des SWCNTs [157]. Une réaction de courte durée est également souhaitable pour limiter la diffusion de la source de carbone dans les matériaux composites catalyseur-SWCNTs. En effet, pour cette réaction il a été proposé qu'aux températures élevées requises, la diffusion du carbone dans les pores des grains de catalyseur serait si importante que seules les nanoparticules les plus accessibles, donc celles de surface, seraient actives dans la réaction [117]. Des études théoriques et expérimentales récentes ont suggéré que la croissance des SWCNTs dépend fortement de l'origine des nanoparticules métalliques [158,159], et Little [149] propose un mécanisme de croissance des nanotubes très détaillé en 12 étapes, basé sur des effets non classiques. Ce mécanisme prend en compte les phénomènes de transfert de masse et d'énergie. Les six premières étapes sont rapides, impliquant des phénomènes de transfert d'énergie, et les six étapes suivantes sont lentes et impliquent des phénomènes de transfert de masse. Toutes

ces étapes sont réversibles et cycliques et se composent (1) de la vaporisation du carbone à partir d'un précurseur carboné; (2) de l'expansion des atomes de carbone à partir de sites de vaporisation dans la solution réactive carbone-métal; (3) de l'hybridation des atomes de carbone présents dans la solution; (4) du confinement du carbone dans la solution réactive pour éviter tout empoisonnement du catalyseur; (5) du refroidissement de la solution réactive (6) d'un répit énergétique de la solution réactive; (7) de la formation de clusters de carbone; (8) de la croissance des clusters de carbone; (9) de la nucléation des CNTs; (10) de la croissance des CNTs; (11) de la formation et de la reconstruction des nanoparticules métalliques, et finalement (12) de la fin de la croissance des CNTs.

La dernière étape de la croissance des filaments de carbone est mal connue et moins étudiée. La raison de la désactivation du catalyseur serait la reconstruction de la surface de la particule métallique, sur laquelle se produit la décomposition des précurseurs au cours du processus de dépôt de carbone [141] ce qui provoquerait l'encapsulation des particules. Une autre possibilité pourrait être due à la perte de particules actives au cours du dépôt catalytique de carbone, en raison (1) soit de la désintégration (fragmentation) des particules, (2) soit de l'encapsulation des particules à l'intérieur des tubes par un phénomène de capillarité, (3) soit de la formation de complexes volatils quand le monoxyde de carbone est utilisé comme précurseur [160], et enfin (4) de la sublimation du métal dans le cas des petites particules à des températures élevées.

I-6- Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit les différentes formes allotropiques du carbone et quelques propriétés remarquables des CNTs et des CNFs. Les nanotubes et les nanofibres de carbone sont considérés comme appartenant à une forme allotropique du carbone différente du diamant et du graphite. Lorsque nous avons décrit la structure des CNTs et des CNFs nous sommes partis du graphène parce que les CNTs peuvent être considérés comme des cylindres concentriques de graphène.

La production industrielle à grande échelle de nanotubes et de nanofibres de carbone est en cours de progression : Arkema en France, Nanocyl en Belgique, Bayer en Allemagne, et CoMocat HIPCO aux Etats-Unis en sont des exemples. Les méthodes de synthèses sont de plus en plus contrôlées, cependant il est encore difficile de maintenir l'homogénéité des matériaux produits (pureté, structure, diamètre, nombre de paroi, etc.). Ceci ne pourra être réalisé qu'après une bonne compréhension du mécanisme de croissance des CNTs et des CNFs. Actuellement, le choix d'un système catalytique actif et sélectif reste le facteur limitatif financier du procédé de synthèse.

I-7- Références bibliographiques

- [1] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature* 318 (1985) 162.
- [2] T. V. Hughes, C. R. Chambers, US Patent N°. 405, 480, 1889.
- [3] S. Iijima, *Nature* 354 (1991) 56.
- [4] <http://magma.nationalgeographic.com>
- [5] <http://ist-socrates.berkeley.edu/~eps2/wisc/Lect6.html>
- [6] <http://fr.wikipedia.org/wiki/Diamant>
- [7] H. Liander, *ASEA Journal*, 28 (1955) 97.
- [8] C. Benndorf, P. Joeris, R. Kroger, *Pure Appl. Chem.* 66 (1994) 1195.
- [9] W. Kratschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, *Nature* 347 (1990) 354.
- [10] W. E. Billups, M. A. Ciufolini, *Buckminsterfullerenes*, VCH Press (1993).
- [11] F. Diederich, R. Ettl, Y. Rubin, R. L. Whetten, R. Beck, M. Alvarez, S. Anz, D. Sensharma, F. Wudl, K. C. Khemani, A. Koch, *Science* 252 (1991) 548.
- [12] <http://www.cancarbo.com/thermax1.html>.
- [13] L. Radovic, Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis, in *Carbon Materials for Catalysis*, P. Serp, & J.L. Figueiredo (eds), J. Wiley & Sons, Hoboken (NJ) 2009, p 6.
- [14] <http://www.lecarbone.com/>
- [15] http://nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2010/
- [16] C. Berger, Z. Song, X. Li, X. Wu, N. Brown, C. Naud, D. Mayou, T. Li, J. Hass, A. N. Marchenkov, E. H. Conrad, P. N. First, W. A. de Heer, *Science* 312 (2006) 1191.

- [17] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, *Science* 306 (2004) 666.
- [18] A. K. Geim, K. S. Novoselov, *Nat. Mater.* 6 (2007) 183.
- [19] C. Berger, Z. Song, T. Li, X. Li, A. Y. Ogbazghi, R. Feng, Z. Dai, A. N. Marchenkov, E. H. Conrad, P. N. First, W. A. de Heer, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 19912.
- [20] M. Ishigami, J. H. Chen, W. G. Cullen, M. S. Fuhrer, E. D. Williams, *Nano Lett.* 7 (2007) 1643.
- [21] P. R. Somani, S. P. Somani, M. Umeno, *Chem. Phys. Lett.* 430 (2006) 56.
- [22] A. N. Obraztsov, E. A. Obraztsova, A. V. Tyurnina, A. A. Zolotukhin, *Carbon* 45 (2007) 2017.
- [23] X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S. K. Banerjee, L. Colombo, R. S. Ruoff, *Science* 324 (2009) 1312.
- [24] A. Reina, S. Thiele, X. Jia, S. Bhaviripudi, M. S. Dresselhaus, J. A. Schaefer, J. Kong, *Nano Res.* 2 (2009) 509.
- [25] A. Reina, X. Jia, J. Ho, D. Nezich, H. Son, V. Bulovic, M. S. Dresselhaus, J. Kong, *Nano Lett.* 9 (2009) 30.
- [26] S. Park, R. S. Ruoff, *Nat. Nanotechnol.* 4 (2009) 217.
- [27] S. Stankovich, D. A. Dikin, R. D. Piner, K. A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S. T. Nguyen, R. S. Ruoff, *Carbon* 45 (2007) 1558.
- [28] V. C. Tung, M. J. Allen, Y. Yang, R. B. Kaner, *Nat. Nanotechnol.* 4 (2009) 25.
- [29] <http://www.mssmat.ecp.fr/Les-differentes-structures>,1081.
- [30] R. Anton, *Carbon* 47 (2009) 858.
- [31] G. Radhakrishnan, P. M. Adams, L. S. Bernstein, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2007) 7651.

- [32] S. Hu, P. Bai, F. Tian, S. Cao, J. Sun, Carbon 47 (2009) 876.
- [33] N. Sano, H. Wang, M. Chhowalla, I. Alexandrou, G. A. J. Amaratunga, Nature 414 (2001) 506.
- [34] N. Zhao, Q. Cui, C. He, C. Shi, J. Li, H. Li, X. Du, Mater. Sci. Eng., A 460-461 (2007) 255.
- [35] C. He, N. Zhao, C. Shi, X. Du, J. Li, Mater. Chem. Phys. 97 (2006) 109.
- [36] T. Oku, I. Narita, A. Nishiwaki, Diamond Relat. Mater. 13 (2004) 1337.
- [37] <http://www.techno-science.net/?onglet=glossaire&definition=8166>
- [38] S. Iijima, M. Yudasaka, R. Yamada, S. Bandow, K. Suenaga, F. Kokai, K. Takahashi, Chem. Phys. Lett., 309 (1999) 165.
- [39] H. Wang, M Chhowalla, N Sano, S Jia, G A J Amaratunga, Nanotechnology 15 (2004) 546.
- [40] F. Kokai, K. Takahashi, D. Kasuya, M. Yudasaka, S. Iijima, Appl.Surf.Sci. 197–198 (2002) 650.
- [41] T. Azami, D. Kasuya, R. Yuge, M. Yudasaka, S. Iijima, T. Yoshitake, Y. Kubo, J. Phys. Chem. C 112 (2008) 1330.
- [42] J. Xu, M. Yudasaka, S. Kouraba, M. Sekido, Y. Yamamoto, S. Iijima, Chem. Phys. Lett. 461 (2008) 189.
- [43] X. Liu, H. Li, F. Wang, S. Zhu, Y. Wang, G. Xu, Biosens. Bioelectron.. 25 (2010) 2194.
- [44] T. Yoshitake,, Y. Shimakawa, S. Kuroshima, H. Kimura, T. Ichihashi, Y. Kubo, D. Kasuya, K. Takahashi, F. Kokai, M. Yudasaka, S. Iijima, Physica B 323 (2002) 124.
- [45] N. Sano, S. Ukita, Mater. Chem. Phys. 99 (2006) 447.
- [46] K. Murata, K. Kaneko, H. Kanoh, D. Kasuya, K. Takahashi, F. Kokai, M. Yudasaka, S. Iijima, J. Phys. Chem. B, 106 (2002) 11132.

- [47] E. Bekyarova, K. Murata, M. Yudasaka, D. Kasuya, S. Iijima, *J. Phys. Chem. B*, 107 (2003) 4682.
- [48] N. Sano, F. Ohtsuki, *J. Electrostat.* 65 (2007) 263.
- [49] N. Sano, M. Kinugasa, F. Ohtsuki, J. Suehiro, *Adv. Powder Tech.* 18 (2007) 455.
- [50] T. V. Hughes, C. R. Chambers, US Patent N°. 405, 480, 1889.
- [51] M. S. Kim, N. M. Rodriguez, R. T. K. Baker, *J. Catal.* 134 (1992) 253.
- [52] P. Serp, M. Corrias, P. Kalck, *Appl. Catal., A.*, 253 (2003) 337.
- [53] M. Hillert, N. Lange, *Zeitschr. Kristall.* 111 (1958) 24.
- [54] S. Iijima, T. Ichihashi, *Nature* 363 (1993) 603.
- [55] H. Zhu, B. Jiang, C. Xu, D. Wu, *Chem. Commun.* (2002) 1858.
- [56] C. A. Bessel, K. Laubernds, N. M. Rodriguez, R. T. K. Baker, *J. Phys. Chem.* 105 (2001) 1115.
- [57] Ph. Lambin, A. Fonseca, J. P. Vigneron, J. B. Nagy, A. A. Lucas, *Chem. Phys. Lett.* 245 (1995) 85.
- [58] S. Iijima, C. Brabec, A. Maiti, J. Bernholc, *J. Chem. Phys.* 104 (1996) 2089.
- [59] B. I. Yakobson, C. J. Brabec, J. Bernholc, *Phys. Rev. Lett.* 76 (1996) 2511.
- [60] M. B. Nardelli, J. L. Fattebert, D. Orlikowski, C. Roland, Q. Zhao, J. Bernholc, *Carbon* 38 (2000) 1703.
- [61] J. H. Bitter, in D. Y. Murzin, Ed., *Nanocatalysis*, Research Signpost, Kerala, India 2006, p 99.
- [62] R. Pagani, *C&EN.* 1 (1999) 31.
- [63] A. Krishnan, E. Dujardin, T. W. Ebbesen, P. N. Yianilos, M. M. J. Treacy, *Phys. Rev. B* 58 (1998) 14013.
- [64] M. M. J. Treacy, T. W. Ebbesen, J. M. Gibson, *Nature* 381 (1996) 678.

- [65] M. F. Yu, O. Lourie, M. J. Dyer, K. Moloni, T. F. Keley, R. S. Ruoff, *Science* 287 (2000) 637.
- [66] H. Zhang, T. Liu, T. Sreekumar, S. Kumar, V. Moore, R. Hauge, R. E. Smalley, *Nano Lett.* 3 (2003) 285.
- [67] J. N. Coleman, M. Cadek, R. Blake, K. P. Ryan, V. Nicolosi, A. Fonseca, J. B. Nagy, C. Belton, W. J. Blau, *Adv. Funct. Mater.* 14 (2004) 791.
- [68] E. T. Thostenson, Z. Ren, T. W. Chow, *Compos. Sci. Technol.* 61 (2001) 1899.
- [69] M. Cadek, J. N. Coleman, K. P. Ryan, V. Nicolosi, G. Bister, A. Fonseca, J. B. Nagy, K. Szostak, F. Beguin, W. J. Blau, *Nano Lett.* 4 (2004) 353.
- [70] M. Cadek, J. N. Coleman, V. Barron, K. Heidecke, W. J. Blau, *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002) 2503.
- [71] Wong, S. S.; Harper, J. D.; Lansbury, P. T.; Lieber, C. M. *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 603.
- [72] J. H. Hafner, C. L. Cheung, C. M. Lieber, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 9750.
- [73] J. H. Hafner, C. L. Cheung, C. M. Lieber, *Nature* 398 (1999) 761.
- [74] J. E. Fischer, A. T. Johnson, C. Opin, *Solid State Mater. Sci.* 4 (1999) 28.
- [75] J. P. Issi, J. C. Charlier, in K. Tanaka, T. Yamabe, K. Fukui, Ed., *The Science and Technology of Carbon Nanotubes*, Elsevier, Amsterdam, 1999, p. 107.
- [76] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Appl. Phys. Lett.* 60 (1992) 2204.
- [77] D. S. Bethune, C. H. Klang, M. S. D. Vries, J. Gorman, *Nature*, 363 (1993) 605.
- [78] J. W. Mintmire, B. I. Dunlap, C. T. White, *Phys. Rev. Lett.* 68 (1992) 631.
- [79] N. Hamada, S. Sawada, A. Oshiyama, *Phys. Rev. Lett.* 68 (1992) 1579.
- [80] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* 45 (1992) 6234.

- [81] T. White, T. N. Todorov, *Nature*, 393 (1998) 240.
- [82] M. Ouyang, J. L. Huang, C. M. Lieber, *Acc. Chem. Res.*, 35 (2002) 1018.
- [83] P. C. Collins, M. S. Arnold, P. Avouris, *Science* 292 (2001) 706.
- [84] A. L. Louarn, F. Kapche, J. M. Bethoux, H. Happy, G. Dambrine, V. Derycke, P. Chenevier, N. Izard, M. F. Goffman, J. P. Bourgoin, *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007) 233108.
- [85] Hyperion Catalysis international, www.fibrils.com.
- [86] P. Glatowski, U. S. Patent 6 265 466, 2001
- [87] M. Monthieux, P. Serp, E. Flahaut, C. Laurent, A. Peigney, M. Razafinimanana, W. Bacsa, J. M. Broto, in B. Bhushan, Ed., *Springer Handbook of Nanotechnology*, 2nd rev. extend. Ed., Springer-Verlag, Heidelberg, Germany, 2007, pp. 43–112.
- [88] Q. H. Yang, P. X. Hou, S. Bai, M. Z. Wang, H. M. Cheng, *Chem. Phys. Lett.* 345 (2001) 18.
- [89] S. Inoue, N. Ichikuni, T. Suzuki, T. Uematsu, K. Kaneko, *J. Phys. Chem.* 102 (1998) 4689.
- [90] M. Eswaramoorthy, R. Sen, C.N.R. Rao, *Chem. Phys. Lett.* 304 (1999) 207.
- [91] E. Raymundo-Piñero, P. Azaïs, T. Cacciaguerra, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, F. Béguin, *Carbon* 43 (2005) 786.
- [92] E. Raymundo-Piñero, T. Cacciaguerra, P. Simon, F. Béguin, *Chem. Phys. Lett.* 412 (2005) 184.
- [93] N. M. Rodriguez, *J. Mater. Sci.* 8 (1993) 3233.
- [94] Z. Chen, W. Thiel, A. Hirsch, *ChemPhysChem* 1 (2003) 93.
- [95] J. M. Moon, K. H. An, Y. H. Lee, Y. S. Park, D. J. Bae, G. S. Park, *J. Phys. Chem. B*, 105 (2001) 5677.

- [96] Y. A. Kim, H. Muramatsu, T. Hayashi, M. Endo, M. Terrones, M.S. Dresselhaus
Chem. Phys. Lett., 398 (2004) 87.
- [97] C. Park, R. T. K. Baker, J. Phys. Chem. B, 103 (1999) 2453.
- [98] J. Hone, M. Whitney, A. Zettl, Synth. Met., 103 (1999) 2498.
- [99] J. Hone, M. Whitney, C. Piskoti, A. Zettl, Phys. Rev. B.59 (1999) R2514.
- [100] P. Kim, L. Shi, A. Majumdar, P. L. McEuen. Phys. Rev. Lett. 87 (2001) 215502.
- [101] S. Berber, Y. K. Kwon, D. Tomanek, Phys. Rev. Lett. 84 (2000) 4613.
- [102] R. Andrews, D. Jacques, D. Qian, E.C. Dickey, Carbon 39 (2001) 1681.
- [103] A. Hamwi, H. Alvergnat, S. Bonnamy, F. Béguin, Carbon 35 (1997) 723.
- [104] M. Sevilla, A. B. Fuertes, Carbon 44 (2006) 468.
- [105] W. Huang, Y. Wang , G. Luo, F. Wei, Carbon 41 (2003) 2585.
- [106] J. Chen, J. Y. Shan, T. Tsukada, F. Munekane, A. Kuno, M. Matsuo, T. Hayashi, Y.A. Kim, M. Endo, Carbon 45 (2007) 274.
- [107] D. Bom, R. Andrews, D. Jacques, J. Anthony, B. Chen, M. S. Meier, J. P. Selegue, Nano Lett. 2 (2002) 615.
- [108] H. P. Boehm, Carbon 35 (1997) 581.
- [109] M. Monthieux, V. L. Kuznetsov, Carbon 44 (2006) 1621.
- [110] T. V. Hughes, C. R. Chambers, U.S. patent 405,480, 1889.
- [111] P. Schützenberger, L. Schützenberger, C. R. Acad. Sci. Paris 111 (1890) 774.
- [112] C. Pelabon, H. Pelabon, C. R. Acad. Sci. Paris 137 (1903) 706.
- [113] A. Oberlin, M. Endo, J. Cryst. Growth 32 (1976) 335.
- [114] P. G. Wiles, J. Abrahamson, Carbon 16 (1978) 341.
- [115] C. H. Bartholomew, Catal. Rev. Sci. Eng. 16 (1982) 67.
- [116] A. C. Dupuis, Prog. Mater. Sci. 50 (2005) 929.
- [117] E. Lamouroux, P. Serp, P. Kalck, Catal. Rev. Sci. Eng. 49 (2007) 341.

- [118] R. J. Farrauto, C. H. Bartholomew, in *Fundamentals of Industrial Catalytic Processes*, Chapman and Hall, **1997**.
- [119] J. L. Figueiredo, in *Progress in Catalyst Deactivation*, NATO Advanced Study Institute Series E, No. 54, M. Nijhoff, Boston, **1982**.
- [120] G. F. Froment, *Rev. Chem. Eng.* 6 (**1990**) 293.
- [121] L. S. Lobo, D. L. Trimm, J. L. Figueiredo, in J.W. Hightower, Ed., *Proceedings of the 5th International Congress on Catalysis Miami Beach, FL, 1972*, Vol. 2, North-Holland, Amsterdam, **1973**, p. 1125.
- [122] R. T. K. Baker, M. A. Barber, R. J. Waite, P. S. Harris, F. S. Feates, *J. Catal.* 26 (**1972**) 51.
- [123] D. L. Trimm, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 16 (**1977**) 155.
- [124] R. T. K. Baker, P. S. Harris, in *Chemistry and Physics of Carbon*, Marcel Dekker, New York, **1978**.
- [125] R. Philippe, A. Morançais, M. Corrias, B. Causat, Y. Kihn, P. Kalck, D. Plee, P. Gaillard, D. Bernard, P. Serp, *Chem. Vapor Depos.* 13 (**2007**) 447.
- [126] K. Liu, K. Jiang, C. Feng, Z. Chen, S. Fan, *Carbon* 43 (**2005**) 2850.
- [127] K. E. Kim, K. J. Kim, W. S. Jung, S. Y. Bae, J. Park, J. Choi, *Chem. Phys. Lett.* 401 (**2005**) 459.
- [128] M. S. Hoogenraad, Ph.D. dissertation, Utrecht University, The Netherlands, **1995**.
- [129] I. Alstrup, *J. Catal.* 109 (**1988**) 241.
- [130] J. R. Nielsen, D. L. Trimm, *J. Catal.* 48 (**1977**) 155.
- [131] K. P. de Jong, J. W. Geus, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 42 (**2000**) 481.
- [132] R. T. Yang, J. P. Chen, *J. Catal.* 115 (**1989**) 52.
- [133] H. J. Grabke, *Mater. Corros.* 49 (**1998**) 303.

- [134] P. Szakalos, *Mater. Corros.* 54 (2003) 752.
- [135] Z. Zeng, K. Natesan, *Chem. Mater.* 17 (2005) 3794.
- [136] C. Prados, P. Crespo, J. M. Gonzalez, A. Hernando, J. F. Marco, R. Gancedo N. Grobert, M. Terrones, H. W. Kroto, *Phys. Rev. B* 65 (2002) 113405.
- [137] H. Kim, W. Sigmund, *Carbon* 43 (2005) 1743.
- [138] H. Kim, W. Sigmund, *J. Cryst. Growth* 276 (2005) 594.
- [139] R. T. K. Baker, J. R. Alonzo, J. A. Dumesic, D. J. C. Yates, *J. Catal.* 77 (1982) 74.
- [140] N. M. Rodriguez, M. S. Kim, R. T. K. Baker, *J. Catal.* 140 (1993) 16.
- [141] V. V. Chesnokov, R. A. Buyanov, *Russ. Chem. Rev.* 69 (2000) 623.
- [142] A. R. Harutyunyan, T. Tokune, E. Mora, *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005) 153113.
- [143] C. P. Deck, K. Vecchio, *Carbon* 44 (2006) 267.
- [144] M. J. Height, J. B. Howard, J. W. Tester, J. B. Vander Sande, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 12337.
- [145] A. Moisala, A. G. Nasibulin, E. I. Kauppinen, *J. Phys. Condens. Matter* 15 (2003) S3011.
- [146] F. Abild-Pedersen, J. K. Nørskov, J. R. Rostrup-Nielsen, J. Sehested, S. Helveg, *Phys. Rev. B* 73 (2006) 115419.
- [147] Y. A. Zhu, Y. C. Dai, D. Chen, W. K. Yuan, *Surf. Sci.* 601 (2007) 1319.
- [148] S. Helveg, C. Lopez-Cartes, J. Sehested, P. L. Hansen, B. S. Clausen, J. R. Rostrup Nielsen, F. Abid-Pedersen, J. K. Nørskov, *Nature* 427 (2004) 426.
- [149] R. B. Little, *J. Clust. Sci.* 14 (2003) 135.
- [150] S. Hofmann, R. Sharma, C. Ducati, G. Du, C. Mattevi, C. Cepek, M. Cantoro, S. Pisana, A. Parvez, F. C. Sodi, A. C. Ferrari, R. D. Borkowski, S. Lizzit, L. Petaccia, A. Goldoni, J. Robertson, *Nano Lett.* 7 (2007) 602.

- [151] N. I. Alekseev, Tech. Phys. 49 (2004) 1166.
- [152] J. W. Snoeck, G. F. Froment, M. Fowles, J. Catal. 169 (1997) 240.
- [153] R. S. Wagner, dans P. Levit (Ed.). VLS mechanisms of crystal growth. Wiley, New York, 1970.
- [154] S. Amelinckx, X. B. Zhang, D. Bernaerts, X. F. Zhang, V. Ivanov, J. B. Nagy, Science 265 (1994) 635.
- [155] V. L. Kuznetsov, in S. Guceri, Ed., Nanoengineered Nanofibrous Materials: Proceedings of the Nato ASI on Nanoengineered and Nanofibrous Materials, Kluwer Academic, Dordrecht, The Netherlands, 2004, p. 19.
- [156] M. Lin, J. P.Y. Tan, C. Boothroyd, K. P. Loh, E. S. Tok, Y. L. Foo, Nano Lett. 7 (2007) 2234.
- [157] K. B. K. Teo, C. Singh, M. Chhowalla, W. I. Milne, in H.S. Nalwa, Ed., Encyclopedia of Nanotechnology, Vol. 1, American Scientific Publishers, Valencia, CA, 2003, p. 665.
- [158] J. Y. Raty, F. Gygi, G. Galli, Phys. Rev. Lett. 95 (2005) 096103.
- [159] T. Iwasaki, G. Zhong, T. Aikawa, T. Yoshida, H. Kawarada, J. Phys. Chem. B 109 (2005) 19556.
- [160] S. H. Lee, E. Ruckenstein, J. Catal. 107 (1998) 23.

II) Synthèse et caractérisation des systèmes catalytiques M/HAP (M = Fe, Ni, Co) et MM'/HAP (Fe-Ni, Fe-Co, Co-Ni) et leur mise en œuvre pour la synthèse de nanostructures carbonées.

II-1- Introduction

Depuis la découverte des fullerènes en 1985 [1] et l'identification des nanotubes de carbone mono et multi-feuillets [2,3], ces matériaux ont suscité un très grand intérêt dans la communauté scientifique et une recherche interdisciplinaire très intense est menée au niveau mondial du fait de leurs nombreux et très prometteurs domaines d'applications tels que : l'électronique [4,5], le stockage de l'énergie [6-9], les matériaux composites [10-14] et la catalyse [15-24]. Récemment le secteur biomédical s'y est intéressé pour des applications en vectorisation de médicaments (drug delivery) [25]. Cependant la production des CNTs à grande échelle reste toujours un défi pour la communauté scientifique et les industriels. De nombreuses méthodes sont utilisées : l'ablation laser [26], la décharge d'arc électrique [2,27] et le dépôt catalytique en phase vapeur (CVD) [28,29]. Il est généralement reconnu que l'utilisation de la fluidisation [30-34] dans la synthèse des nanotubes de carbone (synthèse par CVD en lit fluidisé) peut améliorer considérablement le rendement de production des CNTs, et permet de réduire la présence de défauts dans la structure des matériaux produits et donc d'augmenter la pureté des matériaux et de diminuer le coût global de production [35,36].

La nature de la phase active et le support jouent un rôle important dans le processus de synthèse des CNTs. De nombreux supports ont été utilisés, tels que : l'alumine [30,37-40], la silice [41,42], la magnésie [43], les zéolites [44], le verre [45,46], le quartz [47], le carbonate de calcium [48], le noir de carbone [49], les fibres de carbone [44,50], les nanotubes de carbone [51], ainsi que d'autres oxydes tels que CeO_2 , SnO_2 [52,53] et plus récemment l'hydroxyapatite ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ - HAP) [54].

La synthèse des nanotubes de carbone nécessite toujours la présence d'une particule catalytique de type métal de transition (Fe, Co, Ni ...) ou leurs alliages sous forme de particules nanométriques ou d'agrégats. Cette exigence est satisfaite dans le cas de catalyseurs à base d'hydroxapatite imprégnée par des métaux de transition : ainsi la préparation de composites matrices catalytique-CNTs par catalyse est actuellement la voie la plus viable. Cette méthode de synthèse est attrayante car elle utilise des hydrocarbures dont la valorisation fait actuellement l'objet d'importantes recherches. Avant de pouvoir utiliser les nanotubes de carbone, il est nécessaire de les purifier, quelle que soit la méthode de synthèse employée. En effet les nanomatériaux produits contiennent toujours des particules métalliques, voir du carbone amorphe. Une des méthodes de purification couramment utilisée est un traitement acide [55], soit à l'acide nitrique (HNO_3) [56], à l'acide sulfurique (H_2SO_4) [57], ou à l'acide fluorhydrique (HF) - suivi d'une oxydation sous air à 500 °C [58] ; soit avec un mélange d'acides [59,60]. Certains auteurs utilisent aussi des traitements basiques - KOH ou NaOH [60,61] pour dissoudre la silice ou bien des traitements thermiques [62]. Certains de ces traitements ont aussi pour effet d'ouvrir des nanotubes et d'introduire des défauts dans leur structure sous forme de groupes chimiques comme des groupes carboxyliques, phénols, lactones, etc. (voir chapitre III).

Le choix des apatites comme support du catalyseur pour cette réaction est justifié par plusieurs raisons : a) leur facilité de synthèse ; b) leurs propriétés acido-basiques modulables à volonté par optimisation de leur composition ; c) leur capacité à échanger aisément un cation de leur structure avec des métaux de transition tels que le Fe, le Ni, et le Co ; d) leurs nombreuses applications en catalyse ; et e) leur

possibilité d'être éliminer facilement du composite CNT-catalyseur par un simple lavage à l'acide chloridrique dilué.

Nous commencerons par décrire l'hydroxyapatite comme support utilisé dans ce travail pour la synthèse de nanotubes de carbone multi-feuillets et de nanofibres de carbone (CNFs-H).

Les apatites constituent une famille de minéraux définie par la formule chimique suivante $Me_{10}(XO_4)_6(Y)_2$ dans laquelle Me représente généralement un cation bivalent, XO_4 un groupement anionique trivalent et Y un anion monovalent. Le composé type est l'apatite phosphocalcique hydroxylée ou hydroxyapatite de calcium : $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ (HAP).

Parmi les composés phosphatés l'hydroxyapatite est la plus importante. Elle est de plus en plus étudiée et largement utilisée dans les domaines de la chimie, des matériaux et en catalyse [63-67]. Sa structure est stable et tolère de grands écarts à la stœchiométrie. Ainsi la chimie des phosphates est devenue une science à part entière, qui trouve des applications industrielles importantes [68].

La plus part des apatites cristallisent dans le système hexagonal et appartiennent au groupe spatial $P6_3/m$ [69-71]. J. C. Elliott a montré que l'hydroxyapatite peut aussi cristalliser dans le système monoclinique $P2_1/b$. L'apatite monoclinique n'a suscité que peu d'intérêt, sa transformation en structure hexagonale s'effectue à des températures comprises entre 200 et 210 °C [72,73].

L'hydroxyapatite admet de nombreuses substitutions. Le tableau II.1 présente de manière non exhaustive les ions ou groupements ioniques susceptibles d'être acceptés sur les sites Me, XO_4 et Y. La substitution des ions Ca^{2+} , PO_4^{3-} et OH^- par des ions de valences identiques peut être totale, alors que l'incorporation d'ions de

valences différentes est limitée et nécessite une compensation de charges afin de conserver l'électroneutralité de la structure.

Me^{2+}	XO_4^{3-}	Y^-
Ca^{2+}		
Sr^{2+}	PO_4^{3-}	OH^-
Pb^{2+}	CO_3F^{3-}	F^-
Mg^{2+}	AsO_4^{3-}	Cl^-
Ba^{2+}	VO_4^{3-}	I^-
Zn^{2+}	SiO_4^{4-}	Br^-
Fe^{2+}	SO_4^{2-}	CO_3^{2-}
Na^+	HPO_4^{2-}	S_2^{2-}
Cu^{2+}	CO_3^{2-}	O^{2-}
Cd^{2+}	CrO_4^{2-}	H_2O
K^+	MnO_4^-	□
□
...		

Tableau II.1: Exemples de substitutions possibles dans la structure apatitique.

II-2- Préparation et caractérisation du support et des systèmes catalytiques

Les méthodes de préparation de l'hydroxyapatite sont nombreuses et variées allant des réactions à l'état solide aux méthodes sol – gel [74-79]. Parmi elles, nous

citerons la méthode par double décomposition, perfectionnée essentiellement par Trombe [80], et la méthode de neutralisation [81,82].

- * La méthode par double décomposition [80,83-87] consiste à ajouter de façon contrôlée une solution du sel de cation Me dans une solution du sel de l'anion XO_4^{3-} . Le précipité est ensuite lavé et séché. Cette technique permet également d'obtenir des apatites mixtes (contenant deux cations différents) avec une maîtrise du rapport Me_1/Me_2 . Les cations sont introduits simultanément dans le réacteur avec le rapport Me_1/Me_2 désiré, cela permet d'éviter une ségrégation lors de la précipitation. Les principaux inconvénients de cette méthode viennent de sa mise en œuvre qui nécessite beaucoup de matériel et de sa lourdeur de synthèse.
- * La méthode par neutralisation consiste à neutraliser une solution de lait de chaux en y ajoutant une solution d'acide phosphorique. Cette réaction permet d'obtenir rapidement de grandes quantités d'hydroxyapatite phosphocalcique avec peu de matériel [80,88].

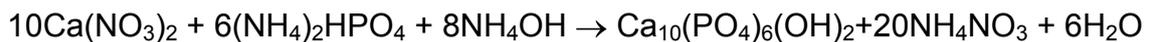
Nous allons présenter dans cette partie le protocole adopté pour la synthèse du support, la préparation par imprégnation des systèmes catalytiques mono et bimétalliques ainsi que leur caractérisation par les différentes techniques physico-chimiques utilisées dans ce travail.

II-2-1- Préparation du support (HAP)

L'élaboration de l'apatite utilisée comme support dans ce travail a été faite en utilisant la méthode de double décomposition. Cette méthode de synthèse permet de préparer une hydroxyapatite stœchiométrique par une précipitation lente en milieu

basique, entre une solution de nitrate de calcium et une solution d'hydrogénophosphate d'ammonium.

La composition des solutions est choisie à partir des coefficients stœchiométriques correspondant à l'équilibre de l'équation de la réaction : (rapport atomique Ca/P = 10/6).



Cette méthode consiste à ajouter goutte à goutte et à chaud une solution de nitrate de calcium (1M) à une solution de phosphate bi-ammoniacal (0,6M). Le mélange obtenu est maintenu sous agitation à 80 °C pendant 24 heures puis filtré et lavé à chaud avant d'être séché à 110 °C à l'étuve et calciné ensuite à 550 °C pendant 12h.

II-2-2- Préparation des systèmes catalytiques M/HAP (M= Fe, Ni ou Co)

La préparation des systèmes catalytiques monométalliques se fait par imprégnation par voie humide. L'imprégnation de l'hydroxyapatite avec le métal (M) est effectuée à température ambiante en introduisant le support dans une solution de nitrate de fer $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$, de nickel $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ ou de cobalt $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$. Le mélange est chauffé jusqu'à évaporation totale. Le solide obtenu est séché à l'étuve à 110 °C puis calciné à 550 °C pendant 12h. Des échantillons avec différentes teneurs en M (1,25 ; 2,5 ; 5 ; 7,5 et 10 % en poids) ainsi ont été préparés. Ils seront désignés par M(x)/HAP où x indique le pourcentage en poids de la phase active.

II-2-3- Caractérisations physico-chimiques du support et des systèmes catalytiques

II-2-3-1- Isothermes d'adsorption de l'azote

Les isothermes d'adsorption d'azote à (-196 °C), ont été enregistrés pour la détermination des surfaces spécifiques et la caractérisation des textures poreuses du support HAP et des systèmes M/HAP (M = Fe, Co, Ni). Selon la classification IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) [89], on distingue 6 types d'isothermes classés de I à VI. le changement d'une forme d'isotherme à une autre dépend des conditions opératoires telles que la nature de l'adsorbat, celle de l'adsorbant et des paramètres thermodynamiques. La figure II.1.a représente l'isotherme du support utilisé dans ce travail.

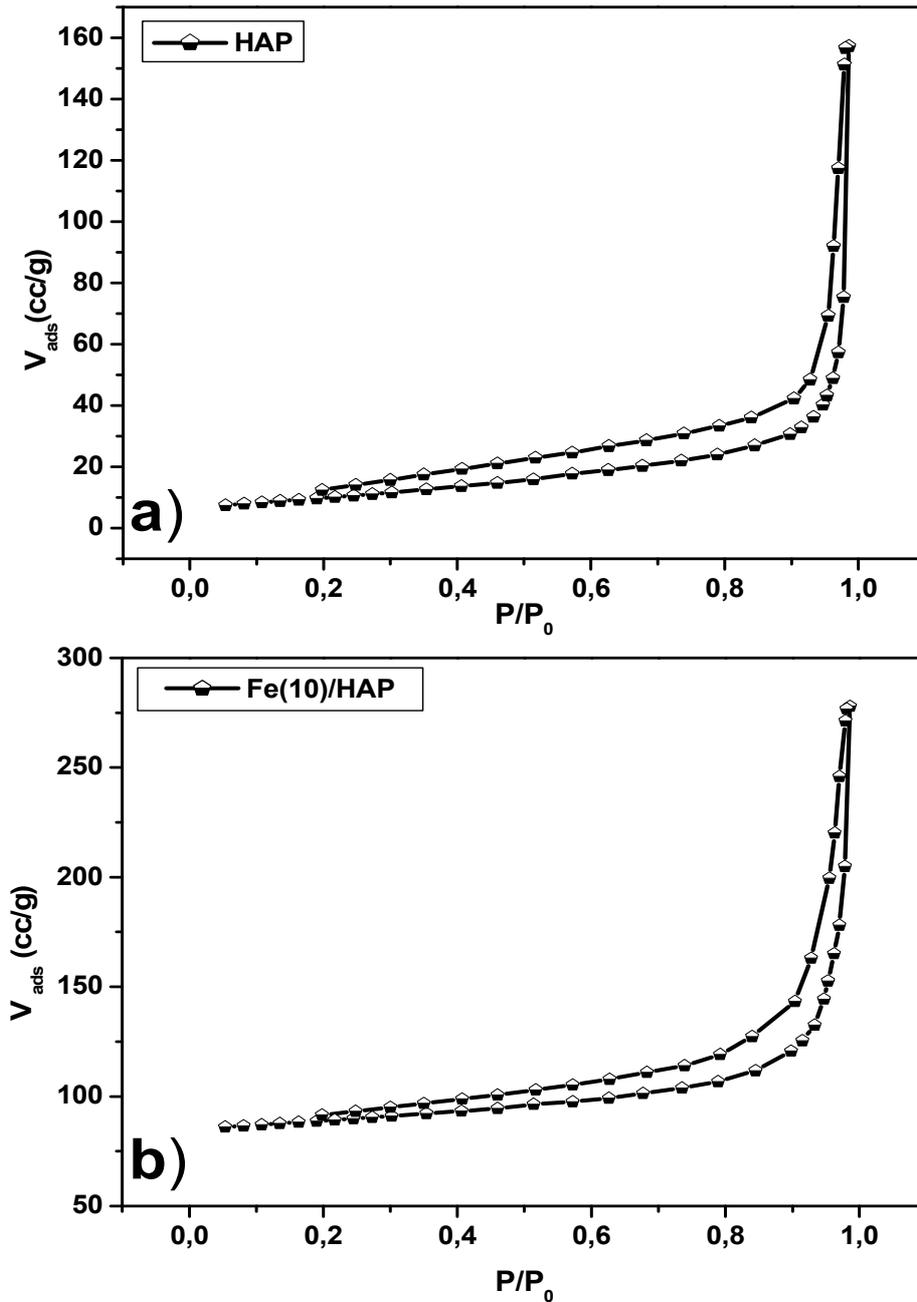


Figure II.1 : Isothermes d'adsorption/désorption de l'azote : a) du support apatitique et b) du Fe(10)/HAP.

L'isotherme d'adsorption du support étudié est de type II (milieu est non poreux ou macroporeux, cette isotherme est caractéristique d'une adsorption multimoléculaire). À une relative basse pression, le processus dominant est la formation d'une monocouche de molécules de l'adsorbat, alors qu'à haute pression, on assiste à une

condensation en multicouches. Pour un rapport ($P/P_0=0,98$), le volume d'azote adsorbé est de 157cc/g. Notons que les supports étudiés après l'ajout du métal (M = Fe, Co, Ni) gardent le même type d'isotherme d'adsorption, même en ajoutant des teneurs progressives jusqu'à 10% massique (Figure II.1.b). On remarque aussi que les isothermes d'adsorption et de désorption d'azote présentent des cycles d'hystérésis du type H3 (condensation capillaire s'effectuant dans une texture rigide) [89].

II-2-3-2- Mesure des surfaces spécifiques et analyses chimiques

Les résultats des analyses chimiques et les valeurs des surfaces spécifiques et volume poreux des échantillons préparés sont présentés dans le tableau II.2. On remarque que les pourcentages massiques théoriques sont proches de ceux déterminés expérimentalement. La surface spécifique de l'hydroxyapatite est équivalente à 36 m²/g. Il est intéressant de noter que l'ajout de fer augmente la surface spécifique des systèmes catalytiques de 36 à 40 m²/g, contrairement à l'ajout de nickel ou de cobalt, qui dans ces deux cas contribue à une diminution de la surface spécifique de 34 à 32 m²/g respectivement. Notons que l'ajout de métal ; que ce soit du fer, du nickel ou du cobalt, ne modifie que très légèrement la surface spécifique des systèmes catalytiques préparés.

Echantillons	Ca(%)	P(%)	M(%)	S _{BET} (m ² /g)	Rayon des pores* (Å)	Volume des pores* (cc/g)
HAP	40,86	21,03	–	36	17,391	0,233
Fe(1,25)/HAP	–	–	–	40	17,369	0,144

Fe(2,5)/HAP	-	-	2,6	40	19,766	0,138
Fe(5)/HAP	38,8	17,1	4,6	38	19,506	0,142
Fe(7,5)/HAP	37,8	16,6	7,2	36	17,362	0,138
Fe(10)/HAP	36,7	15,9	9,72	42	15,447	0,308
Ni(1,25)/HAP	-	-	-	35	19,482	0,111
Ni(2,5)/HAP	-	-	2,9	35	17,181	0,106
Ni(5)/HAP	41,1	18	4,48	34	17,170	0,102
Ni(7,5)/HAP	38,9	17	6,83	34	17,512	0,114
Ni(10)/HAP	39	17	9,57	34	17,387	0,191
Co(1,25)/HAP	-	-	-	32	15,354	0,206
Co(2,5)/HAP	-	-	-	33	19,520	0,255
Co(5)/HAP	41,1	17,9	4,41	32	19,526	0,204
Co(7,5)/HAP	39,9	17,3	6,76	30	15,491	0,198
Co(10)/HAP	39,8	17,3	7,74	32	17,356	0,216

** calculés par la méthode de BJH*

Tableau II.2 : Analyses chimiques et structural du support et des systèmes catalytiques.

II-2-3-3- Diffraction des rayons X

L'étude du diagramme de diffraction des rayons X (Figure II.2.a) de l'hydroxyapatite phosphocalcique (HAP) nous montre qu'elle cristallise dans le système hexagonal (groupe spatial $P6_3/m$) avec les paramètres cristallographiques suivants :

$$a = b = 9,4081 \text{ \AA} \quad c = 6,8887 \text{ \AA} \quad \alpha = \gamma = 90^\circ, \beta = 120^\circ$$

Le diffractogramme de l' HAP est indexé à 100% par une fiche ICDD [01-089-6437].

Les distances inter-réticulaires et les intensités des principales raies de diffraction des rayons X sont indiquées dans le Tableau II.3.

h k l	d [Å]	2 Theta [deg]	Intensité [%]
0 0 2	3,44440	25,846	35,7
2 1 1	2,81140	31,804	100,0
1 1 2	2,77900	32,185	51,3
3 0 0	2,71590	32,953	58,6
2 0 2	2,63020	34,059	20,3
1 3 0	2,25980	39,860	21,3
2 2 2	1,94240	46,728	27,9
2 3 0	1,86920	48,674	3,8

Tableau II.3 : Distances inter-réticulaires et intensités des principales raies de diffraction de l'HAP [ICDD 01-089-6437].

L'examen des diagrammes de diffraction des rayons X des catalyseurs Fe(x)/HAP (Figure II.2.b) montre qu'ils ne semblent pas être affectés par l'ajout de fer. Ils sont analogues au diffractogramme du support HAP. Les raies de diffraction du fer, ou de son oxyde ne sont pas visibles. Un échange des ions calcium par des ions fer est peu probable vu l'évolution du rapport Ca/P. Le fait d'avoir utilisé l'imprégnation

comme méthode de préparation des catalyseurs peut induire à la formation d'oxyde de fer amorphe ou sous forme de petites particules avec une grande dispersion. Après réduction à 650 °C sous un flux d'hydrogène et d'argon nous notons la formation du fer métallique [ICDD 01-071-3763] à $2\theta = 44,67$ (110) et 65° (200) (Figure II.2.c). D'après Zhang et al [90] les raies de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ apparaissent aux alentours de $30,2$; $35,7$; et $43,6^\circ$ et celles de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ à $24,1$; $33,1$; $35,6$; $40,8$; $54,1$ et $63,9^\circ$. Par contre sur les diffractogrammes des deux systèmes catalytiques Co(x)/HAP et Ni(x)/HAP (Figure II.2.d-e), on distingue les raies caractéristiques de l'oxyde de nickel (NiO) [ICDD 01-089-3080] à $2\theta = 37,2$ et 43° et de l'oxyde de cobalt (Co_3O_4) [ICDD 01-076-1802] à $2\theta = 36,86^\circ$. L'intensité des raies de ces oxydes métalliques augmente logiquement en fonction de la charge en poids du métal.

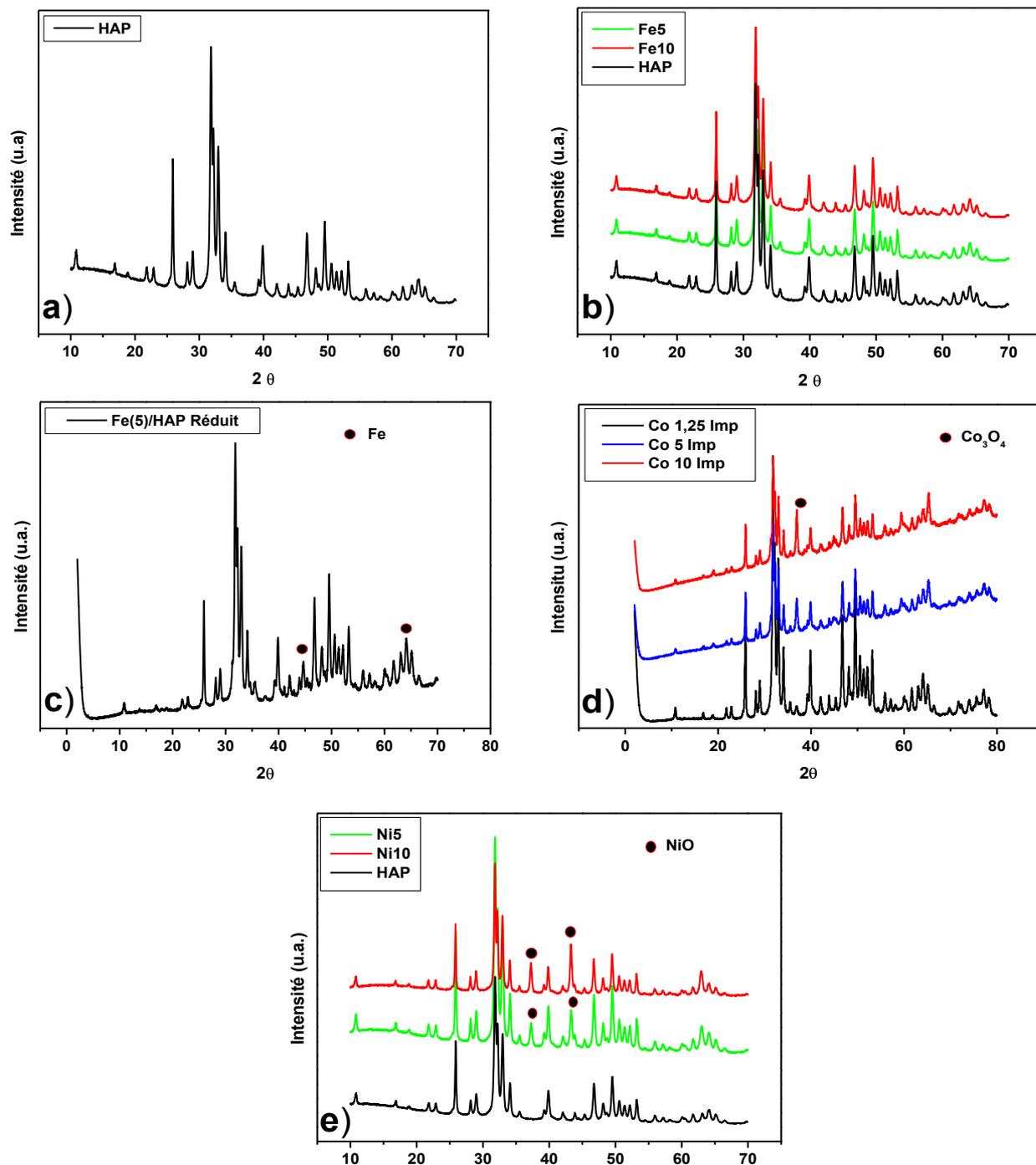


Figure II.2 : Diagrammes de diffraction des rayons X : a) du support HAP calciné à 550 °C ; b) des systèmes Fe(x)/HAP calcinés à 550 °C ; c) du système Fe(5)/HAP réduit à 650 °C ; d) des systèmes Co(x)/HAP calcinés à 550 °C ; et e) des systèmes Ni(x)/HAP calcinés à 550 °C.

II-2-3-4- Microscopie électronique à transmission et à balayage couplé à l'EDX.

* Microscopie électronique à transmission (MET)

L'observation au MET du support et des catalyseurs M(10)/HAP (M = Fe, Co, Ni) montre, quelque soit l'échantillon, la présence des bâtonnets de l'HAP. Ces analyses ne nous permettent pas de visualiser les particules métalliques sur le support imprégné et ce même après réduction sous un flux d'hydrogène et d'argon (Figure II.3.a-d).

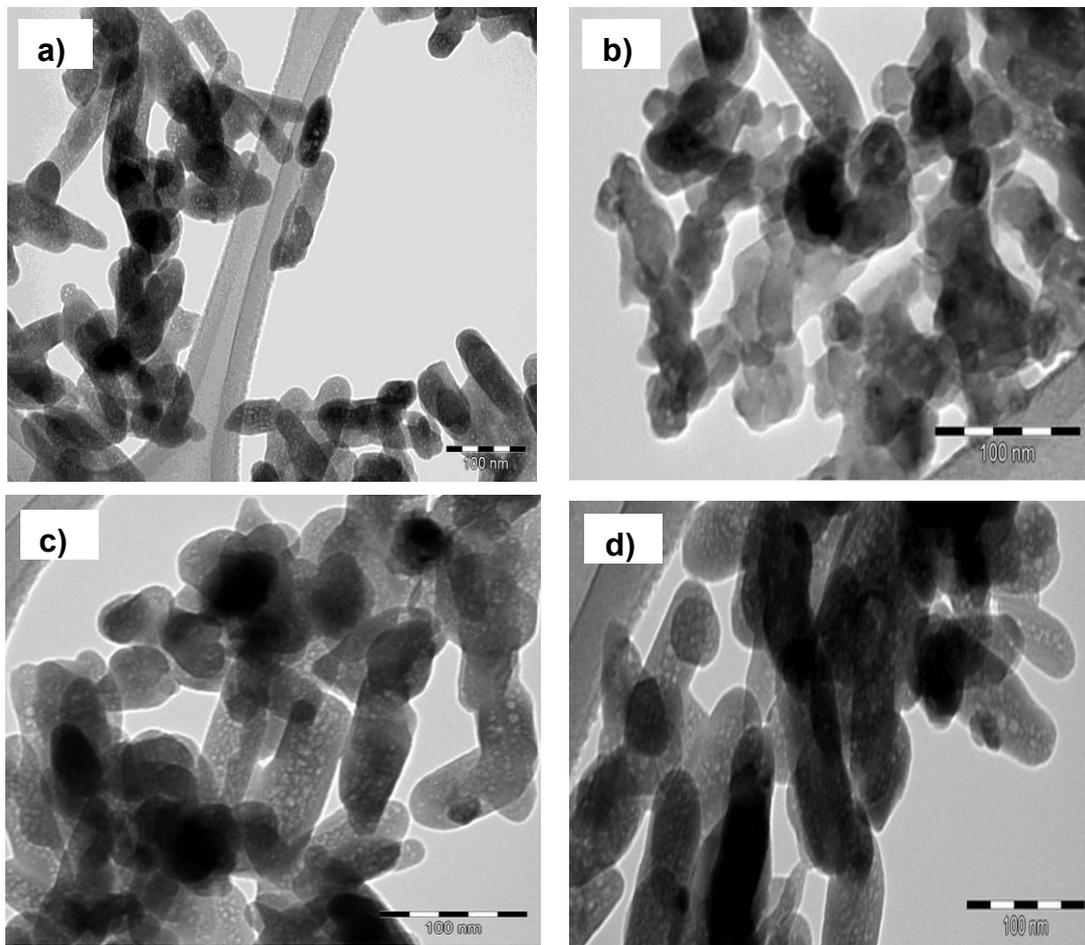


Figure II.3. Clichés MET du support HAP et des systèmes catalytiques à 10 % en poids du métal : a) du support HAP calciné à 550 °C ; b-d) des catalyseurs à base de fer, cobalt et nickel calcinés à 550 °C après réduction sous H₂ et Ar (20/80 sccm) respectivement.

*** Microscopie électronique à balayage (MEB-FEG)**

L'étude par microscopie à balayage du support apatitique et des systèmes catalytiques à base de fer, cobalt et nickel montre que l'ajout du métal ne change pas la morphologie des catalyseurs. Dans le cas du nickel, on a une augmentation de la taille des particules du support (Figure II.4.).

Les diverses observations des échantillons ont été suivies d'une analyse EDX d'un certain nombre de particules sur des zones différentes. L'analyse a montré que la phase active est présente sur l'ensemble des particules des catalyseurs avec une dispersion homogène du métal sur l'ensemble des grains analysés. Ces observations montrent la présence des éléments cibles tels que le calcium, le phosphore et la phase métallique (Figure II.4.a-d).

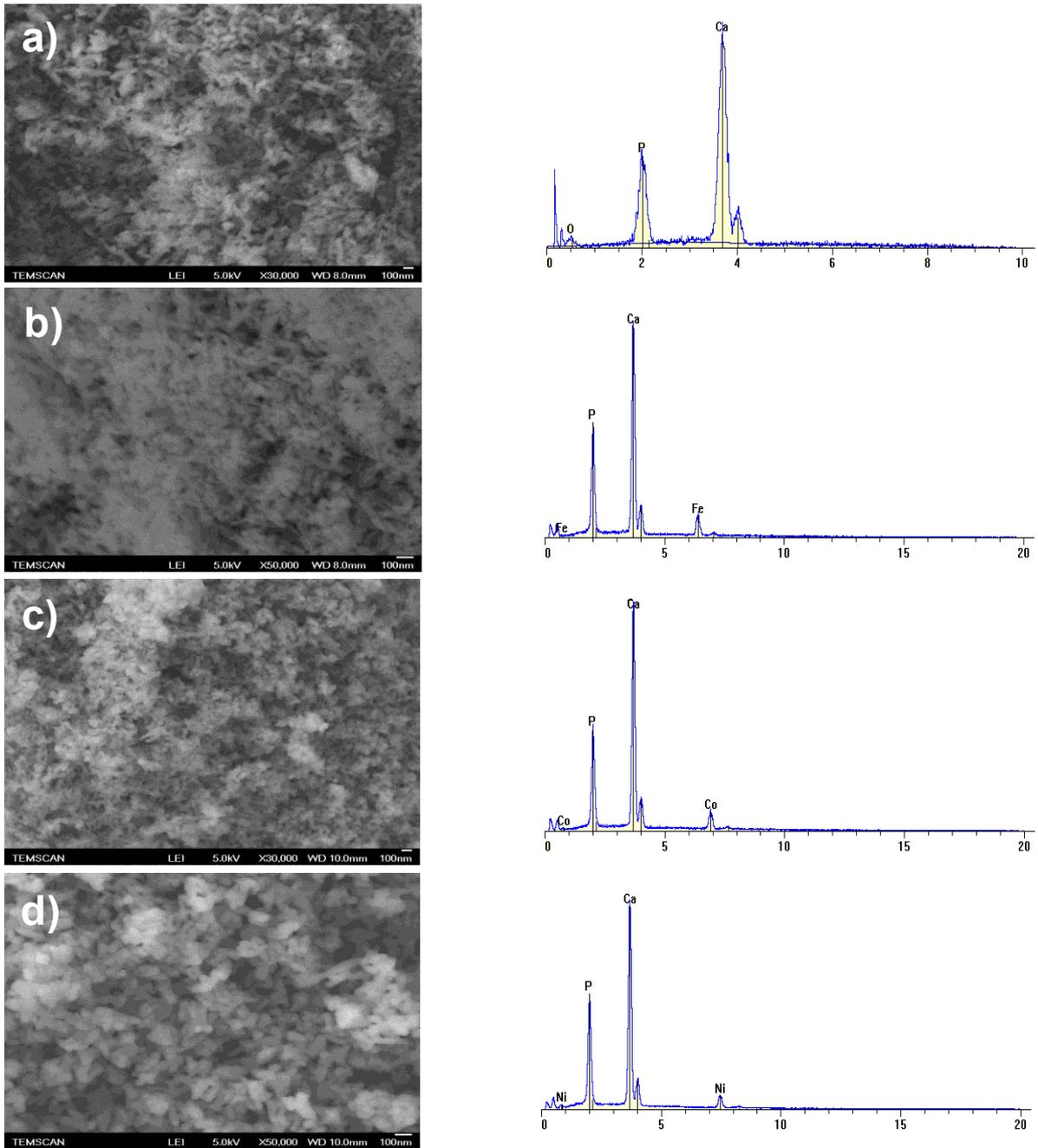


Figure II.4 : Clichés MEB et analyse EDX du support et des systèmes catalytiques à 10 % en poids du métal : a) du support HAP calciné à 550 °C ; b-d) Des catalyseurs à base de fer, cobalt et nickel calcinés à 550 °C, respectivement.

II-2-3-5- Spectroscopie d'absorption IR

Le spectre Infrarouge de l'hydroxyapatite (HAP) est présenté Figure II.5.a. Les bandes à 1389 et 1444 cm^{-1} sont attribuables aux carbonates provenant des

molécules de CO₂ adsorbées sur l'apatite [91], la bande à 875 cm⁻¹ est associée aux ions hydrogénophosphate (HPO₄²⁻) [92] et celles situées à 1639 et 3454 cm⁻¹ sont dues aux vibrations de valence des molécules d'eau (la bande à 1639 cm⁻¹ est une harmonique de l'une des bandes du massif aux environs de 3400 cm⁻¹). Le tableau II.4 présente les nombres d'ondes et les intensités des bandes associées aux groupements PO₄³⁻ et OH⁻. [93,99]. D'après Joris et Amberg la largeur de la bande de valence O-H dans la région de 3550-3200 cm⁻¹ est due à des liaisons hydrogène entre H₂O adsorbée et le groupe OH⁻ de l'apatite [94].

Nombre d'ondes (cm ⁻¹)	Intensité	Attribution
621	Moyenne	OH ⁻
3574	Moyenne	(v _s) OH ⁻
472	Moyenne	(v ₂) PO ₄ ³⁻
565	Forte	(v ₄) PO ₄ ³⁻
593	Forte	(v ₄) PO ₄ ³⁻
963	Forte	(v ₁) PO ₄ ³⁻
1046	Très forte	(v ₃) PO ₄ ³⁻
1093	forte	(v ₃) PO ₄ ³⁻

Tableau II.4 : Positions et intensités des bandes IR de l'HAP.

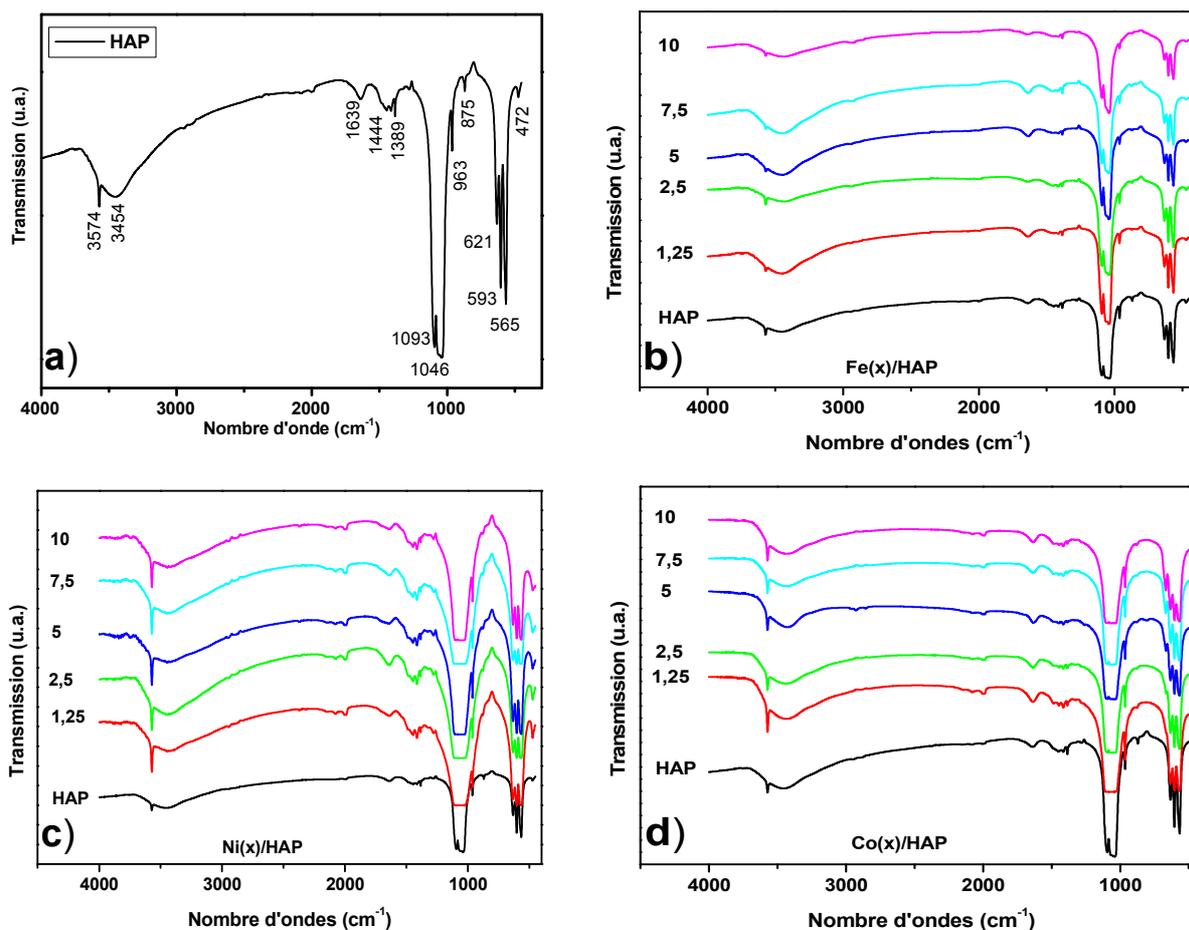


Figure II.5 : Spectres d'absorption IR : a) du support HAP calciné à 550 °C ; b) des systèmes Fe(x)/HAP calcinés à 550 °C ; c) des systèmes Ni(x)/HAP calcinés à 550 °C ; et d) des systèmes Co(x)/HAP calcinés à 550 °C.

Les spectres IR des systèmes catalytiques Fe(x)/HAP, Co(x)/HAP et Ni(x)/HAP ne sont pas affectés après ajout de métal : en effet on ne retrouve aucune modification par rapport au spectre IR du support HAP. La phase active n'altère pas les vibrations moléculaires des groupements existants dans le réseau de l'hydroxyapatite (Figure II.5.b-d).

II-2-3-6- Spectroscopie de photoélectrons

L'étude de la composition chimique des premières couches des catalyseurs M(10)/HAP a été effectuée par XPS. Les données ne sont pas présentées ici car les

signaux sont de faible intensités. Les spectres de Fe-2p^{3/2}, Ni-2p^{3/2} et Co-2p^{3/2} ont été enregistrés. L'analyse des résultats permet d'identifier l'état des éléments chimiques en se basant sur l'énergie de liaison. D'après [95], les énergies de liaison 711,7; 857,2 et 782,7 eV correspondent respectivement aux oxydes Fe₂O₃, NiO et Co₃O₄.

II-2-3-7- Mössbauer

La spectrométrie Mössbauer est une technique très sensible et largement utilisée pour préciser l'état chimique du fer [96-98]. Le système fer sur alumine a été particulièrement étudié. Les paramètres tels que : le déplacement isomérique (CS), l'écart quadrupolaire (Δ), ou le champ magnétique hyperfin (H) du spectre Mössbauer de l'oxyde de fer supporté sur alumine sont variables en raison de la polyvalence du fer et de la dépendance de ces différents paramètres à la nature du support (surface spécifique, groupes de surface, et nombre de sites lacunaires). Cela rend délicat la comparaison des valeurs des paramètres (CS, Δ et H) avec celles citées dans la littérature. Les ions Fe³⁺ peuvent facilement occuper les sites vacants ou même remplacer les ions Al³⁺ dans le réseau γ -Alumine, ceci étant dû à de fortes interactions et à une haute similitude chimique [98-103]. Selon la théorie de base de la spectroscopie Mössbauer pour Fe₂O₃ supporté sur γ -Al₂O₃, si les cations Fe³⁺ sont incorporés dans des sites vacants de la surface du support et existent en tant qu'ions Fe³⁺ isolés, alors les ions fer existent comme des cations Fe³⁺ paramagnétiques, donnant un doublet quadrupolaire comme paramètre de spectre Mössbauer [98-103].

Par ailleurs, il est connu que pour un oxyde dispersé sur un support, il y a un seuil de capacité de dispersion [100] qui dépend de la surface, du chargement, du nombre de

sites vacants et de la force d'interaction entre le support et les oxydes supportés. Lorsque les ions Fe^{3+} commencent à se regrouper et à former des nanoparticules de cristallites d'oxyde de fer, de nombreuses possibilités peuvent se présenter en fonction de l'état d'oxydation, de l'état cristallin, de la taille des particules et de la température de l'échantillon **[104]** :

L'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) est paramagnétique à une température supérieure à sa température de Curie ($T_C = 683 \text{ }^\circ\text{C}$). À température ambiante, il est faiblement ferromagnétique et subit une transition de phase (la température de Morin, T_M) à l'état antiferromagnétique à $-13 \text{ }^\circ\text{C}$. La température de Morin de l'hématite diminue si la taille des particules diminue et en fonction des substitutions de l'alumine et tend à disparaître pour des particules inférieures à 8-20 nm. Le fer est à l'état d'oxydation Fe(III).

La magnétite (Fe_3O_4) a une température de Curie de $577 \text{ }^\circ\text{C}$ et est ferrimagnétique à température ambiante, le fer existant à la fois dans les états d'oxydations Fe (III) et Fe(II).

La maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) est ferrimagnétique à température ambiante et instable à haute température, avec début de cristallisation en hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) à 400°C . Le fer est à l'état d'oxydation Fe (III). L'aggrégation de particules de maghémite ultrafines (supposées être superparamagnétiques) conduit parfois à un couplage magnétique entre les particules et l'ordre du moment magnétique, qu'on appelle « superferromagnétisme » **[104]**.

En résumé, et en se basant sur les observations précédentes, les conclusions de la spectroscopie Mössbauer doivent être tirées en comparant les spectres à différentes températures, dans notre cas à 20 et $-193 \text{ }^\circ\text{C}$.

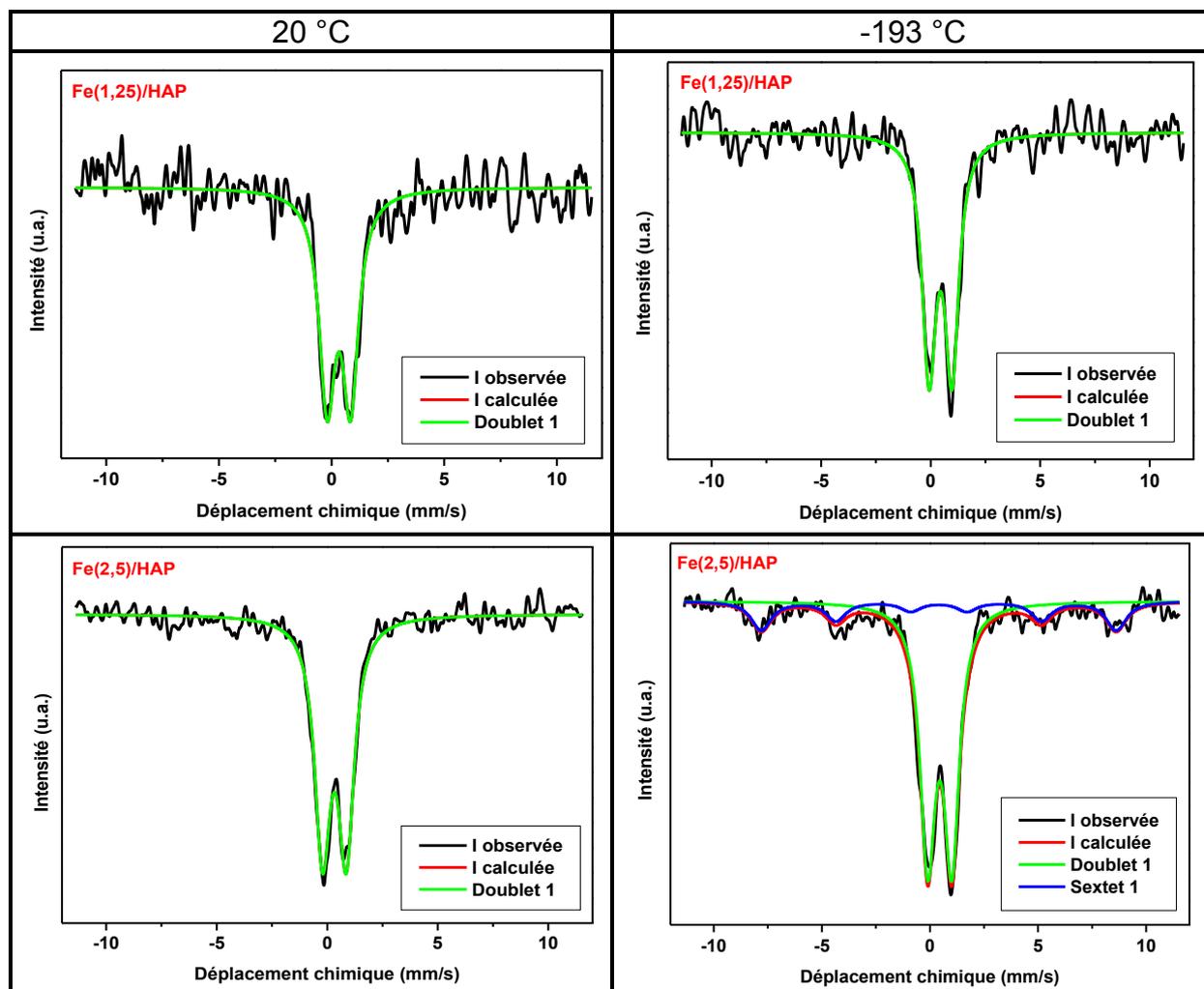
La littérature décrit dans les travaux que nous venons de citer l'état chimique ou le degré d'oxydation du fer supporté sur l'alumine. Par contre, peu d'études ont été réalisées sur Fe/HAP [105-109], mais les méthodes de préparation des systèmes catalytiques et du support étant différentes des nôtres cela rend la aussi les résultats difficiles à interpréter. Quelques références peuvent être utiles pour l'interprétation de nos résultats [110-113].

La technique de spectrométrie Mössbauer nous a permis de clarifier la différence entre les catalyseurs à base du fer réduits et non réduits, et d'identifier les espèces actives pour la synthèse des nanotubes de carbone. Les spectres Mössbauer des systèmes catalytiques Fe(x)/HAP ont été enregistrés à des températures de 20 °C et -193 °C avant et après réduction à 600 °C (Figure II.7 et II.9).

* **Catalyseurs non réduit :**

Dans un premier temps on va étudier les catalyseurs non réduits dont la charge en poids du métal varie de 1,25 à 10%. On remarque qu'à 20 °C les spectres présentent un doublet (Doublet 1) avec un déplacement chimique (CS) de 0,32 (\pm 0,1) mm/s et un éclatement quadripolaire (Δ) de 1,03 (\pm 0,3)mm/s, ces caractéristiques sont attribuables au fer(III) dans un environnement de type Fe₂O₃ amorphe [114]. Le diffractogramme X est en accord avec les observations tirées de l'analyse du spectre Mössbauer, puisque nous ne retrouvons pas les raies de diffraction correspondantes aux oxydes de fer (Figure II.2.b). On remarque également la présence d'un autre signal (Sextet 1) à partir d'une charge de 5% présentant un déplacement chimique de 0,27mm/s et un champ coercitif (H) de 450 KOe à une température d'analyse de 20 °C (509,1 KOe pour une charge de 2,5% à une température de -193 °C). Ce signal est attribué au fer(III) issu de Fe₂O₃ superparamagnétique en forte interaction avec le support et/ou sous forme de petites particules. A 5% de fer et ce quelque soit

la température d'analyse on remarque donc l'existence de deux signaux indiquant que le fer est présent dans deux phases différentes, une amorphe (Doublet 1) et l'autre cristalline (Sextet 1), sous forme des nanoparticules de cristallites Fe_2O_3 . Le tableau II.5 regroupe les paramètres indiqués, ainsi que les proportions de chaque signal en fonction de la teneur en métal. Ces premiers résultats sont en accord avec les conditions de préparation des systèmes catalytiques, puisque traités à $550\text{ }^\circ\text{C}$ sous air ce qui favorise la formation de Fe_2O_3 .



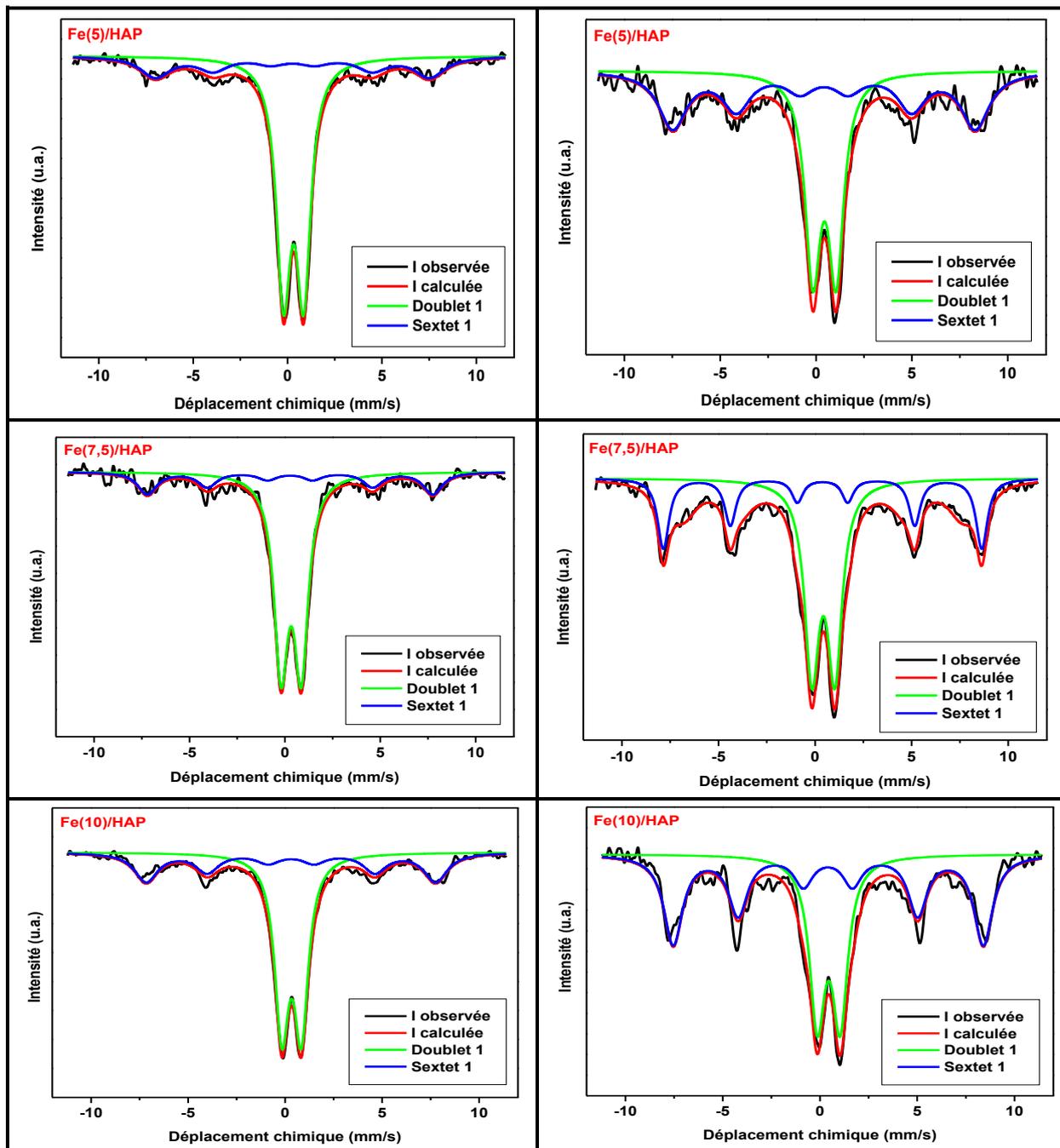


Figure II.7 : Spectre Mössbauer des systèmes catalytiques $Fe(x)/HAP$ avant la réduction.

catalyseurs	Signaux	CS (mm/s)	Δ (mm/s)	H (kOe)	R (%)	Attribution	
Fe(1,25)/HAP (20 °C)	Doublet 1	0,32	1,03	0	100	Fe(III)	
	(-193 °C)	Doublet 1	0,44	1,04	0	100	Fe(III)
Fe(2,5)/HAP (20 °C)	Doublet 1	0,32	1,07	0	100	Fe(III)	
	(-193 °C)	Doublet 1	0,45	1,11	0	76,2	Fe(III)
		Sextet 1	0,41	0	509,1	24	Fe(III)*
Fe(5)/HAP (20 °C)	Doublet 1	0,31	1,06	0	71,9	Fe(III)	
		Sextet 1	0,27	0	450,9	28,1	Fe(III)*
	(-193 °C)	Doublet 1	0,44	1,21	0	48,7	Fe(III)
		Sextet 1	0,41	0	489,3	51,3	Fe(III)*
Fe(7,5)/HAP (20 °C)	Doublet 1	0,32	1,05	0	75,5	Fe(III)	
		Sextet 1	0,27	0	464,2	24,5	Fe(III)*
	(-193 °C)	Doublet 1	0,42	1,18	0	45,2	Fe(III)
		Sextet 1	0,38	0	511,2	54,8	Fe(III)*
Fe(10)/HAP (20 °C)	Doublet 1	0,33	1	0	63,76	Fe(III)	
		Sextet 1	0,30	-0,003	462,8	36,2	Fe(III)*
	(-193 °C)	Doublet 1	0,44	1,17	0	42,3	Fe(III)
		Sextet 1	0,41	0,009	494,3	57,7	Fe(III)*

(*) signal attribué au Fe_2O_3 superparamagnétique < 10 nm.

Tableau II.5 : Paramètres Mössbauer du fer présent dans les catalyseurs Fe(x)/HAP avant l'étape de réduction.

* **Catalyseurs réduit :**

L'étape de réduction que nous avons fait subir aux systèmes catalytiques, se déroule, sous une atmosphère composée d'hydrogène et d'argon, en lit fluidisé durant 1h à 600 °C. Le tableau II.6 regroupe les paramètres Mössbauer obtenus pour les différentes charges en métal. Tout d'abord on remarque que la réduction de Fe_2O_3 est incomplète, du fait de la présence des signaux suivants : un doublet, un sextet et un singulet, ces signaux sont attribués au Fe_2O_3 amorphe, au FeO et au $\gamma\text{-Fe(0)}$, respectivement. Il s'agit des espèces classiquement obtenues lors de la réduction de Fe_2O_3 en Fe(0) [115]. Sur les catalyseurs calcinés dont la charge est < 5%, Fe_2O_3 est en forte interaction avec le support et donc difficile à réduire. Quand la charge est supérieure à 5%, Fe_2O_3 est sous forme de grosses particules qui se réduisent plus facilement, car l'interaction avec le support est faible. La figure II.8 montre la distribution des différents états chimiques du fer après analyse par Mössbauer. D'après ces résultats, on peut conclure que la formation de fer métallique à la surface de l'hydroxyapatite dépend en particulier de la charge en métal, et qu'à de faibles charges en métal, ce dernier forme des fortes interactions avec le support. Donc la méthode d'imprégnation de l'hydroxyapatite par les nitrates de fer en voie humide ne permet pas d'échanger les ions de calcium par ceux de fer. Les analyses DRX sont en accord avec celles de Mössbauer ; sur les catalyseurs calcinés Fe_2O_3 est amorphe et sous forme de cristallite de petites tailles avec une grande dispersion. Après l'étape de réduction le fer métallique est identifié sur le diffractogramme.

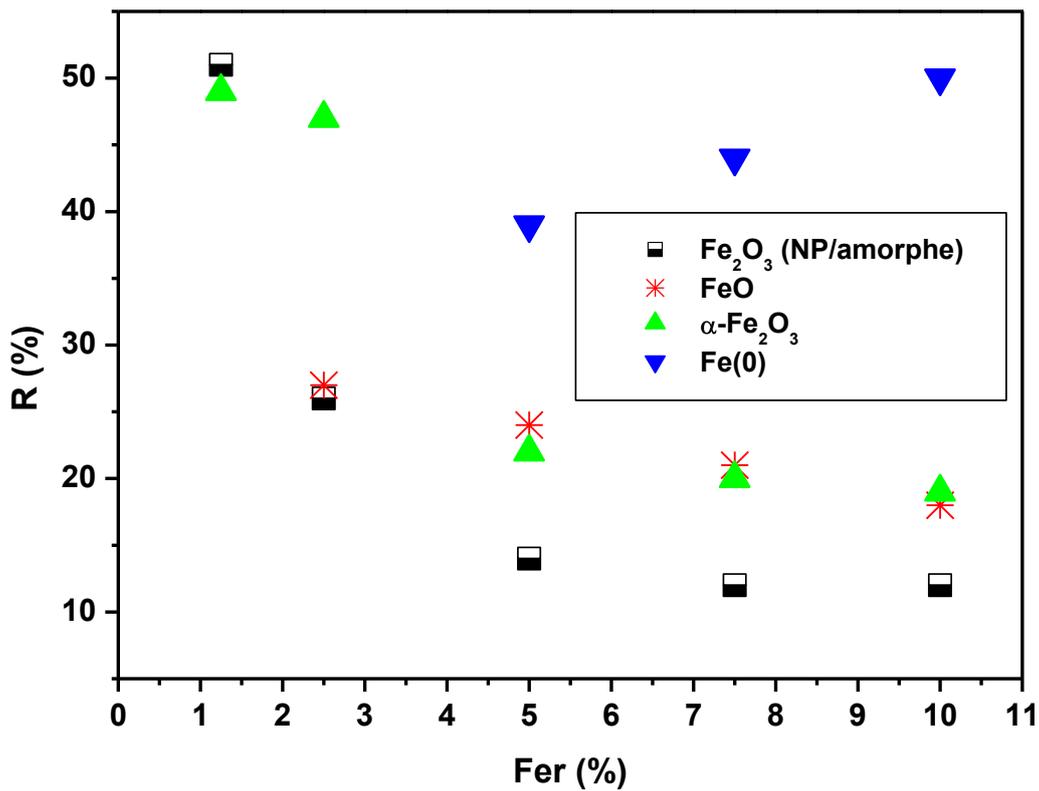
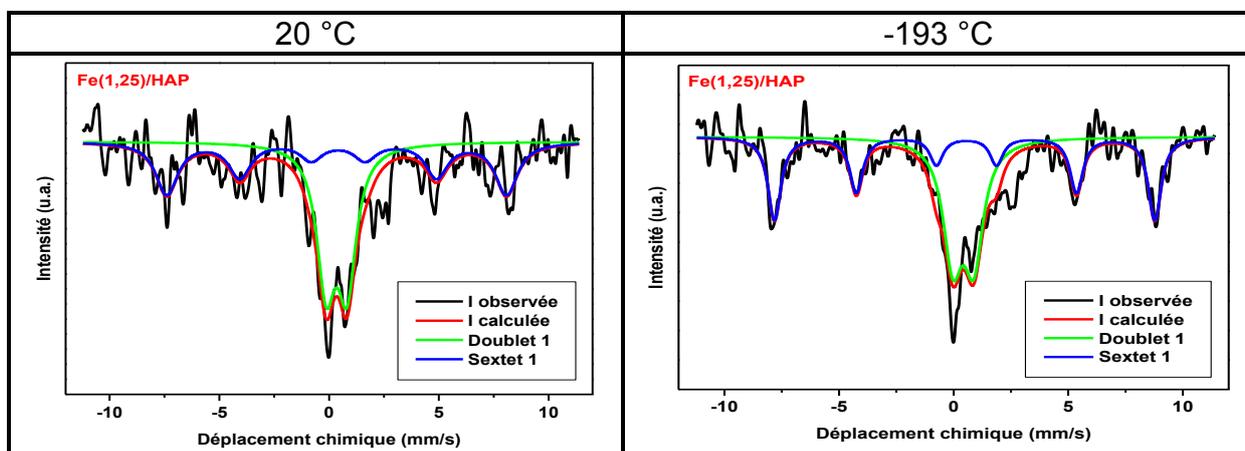


Figure II.8: Repartition des états chimiques de fer en fonction de la charge après analyse Mossbauer.



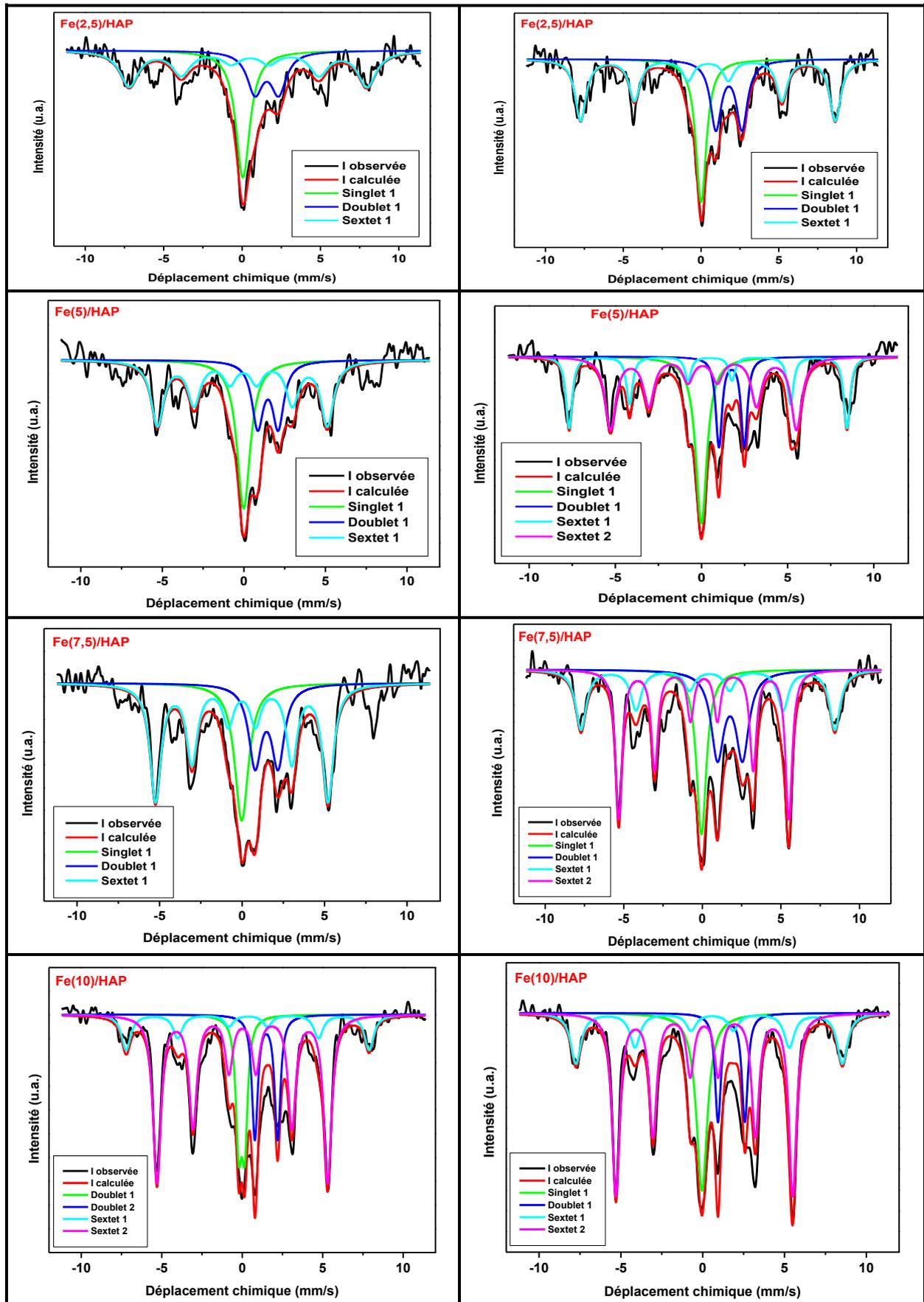


Figure II.9 : Spectre Mössbauer des systèmes catalytiques Fe(x)/HAP après réduction.

catalyseurs	Signaux	CS (mm/s)	Δ (mm/s)	H (kOe)	R (%)	Attribution
Fe(1,25)/HAP (20 °C)	Doublet 1	0,34	0,95	0	52,1	Fe(III)
	Sextet 1	0,38	-0,04	480	48	Fe(III)*
(-193 °C)	Doublet 1	0,42	0,91	0	51	Fe(III)
	Sextet 1	0,51	-0,04	514,5	49	Fe(III)*
Fe(2,5)/HAP (20 °C)	Singlet 1	0,057	0	0	31,7	γ -Fe(0)
	Doublet 1	1,58	1,51	0	22,4	Fe(III)
	Sextet 1	0,45	-0,06	470,4	46	Fe(III)*
(-193 °C)	Singlet 1	0,006	0	0	26,6	FeO
	Doublet 1	1,79	1,68	0	26,3	Fe(III)
	Sextet 1	0,45	-0,01	507,5	47	Fe(III)*
Fe(5)/HAP (20 °C)	Singlet 1	-0,014	0	0	29,5	γ -Fe(0)
	Doublet 1	1,47	1,26	0	21,9	Fe(III)
	Sextet 1	-0,069	-0,026	322,9	48,6	γ -Fe(0)
(-193 °C)	Singlet 1	-0,006	0	0	24,1	FeO
	Doublet 1	1,74	1,47	0	14	Fe(III)
	Sextet 1	0,43	-0,057	500	22,5	Fe(III)*
	Sextet 2	0,092	0,023	334,8	39,4	Fe(0)
Fe(7,5)/HAP (20 °C)	Singlet 1	-0,055	0	0	12,5	γ -Fe(0)
	Doublet 1	1,76	1,59	0	22,2	Fe(III)
	Sextet 1	0,40	-0,052	501,1	21,3	Fe(III)*
	Sextet 2	0,09	-0,005	335,67	44	Fe(0)

(-193 °C)	Singlet 1	-0,02	0	0	21,1	γ -Fe(0)
	Doublet 1	1,48	1,39	0	22,4	Fe(III)
	Sextet 1	-0,014	-0,005	324,2	56,5	Fe(III)*
Fe(10)/HAP (20 °C)	Doublet 1	-0,031	0,36	0	14,95	Fe(III)
	Doublet 2	1,49	1,41	0	15,25	Fe(II)
	Sextet 1	0,35	-0,015	468	14	Fe(III)*
	Sextet 2	0,009	-0,004	328,79	55,8	Fe(0)
(-193 °C)	Singlet 1	-0,046	0	0	18,35	γ -Fe(0)
	Doublet 1	1,75	1,63	0	11,71	Fe(III)
	Sextet 1	0,48	-0,092	504,8	19,5	Fe(III)*
	Sextet 2	0,095	0,0038	334,97	50,5	Fe(0)

(*) signal attribué au Fe_2O_3 superparamagnétique < 10 nm.

Tableau II.6 : Paramètres Mössbauer du fer présent dans les catalyseurs $Fe(x)/HAP$ après l'étape de réduction.

II-2-3-8- Conclusion

Les systèmes catalytiques $M(x)/HAP$ avec $M = Fe, Co, Ni$ ont été préparés par imprégnation voie humide en utilisant comme précurseur les nitrates de fer, de cobalt et de nickel. Après un traitement thermique à 550 °C sous air, ils ont été caractérisés par différentes techniques physico-chimiques :

BET : l'isotherme d'absorption d'azote du support HAP est de type II. Pour un rapport $P/P_0 = 0,98$ le volume adsorbé est de 157 cc/g, la surface spécifique est de 36 m²/g. L'isotherme garde toujours la même allure après ajout du métal.

DRX : l'examen par DRX a montré que le support HAP cristallise dans le système hexagonal ($P6_3/m$). Après ajout du fer, les raies de diffraction de ce dernier ou de son

oxyde ne sont pas visibles du fait du caractère amorphe et de la dispersion. Après réduction, le fer métallique est détecté sur le diffractogramme. Pour les systèmes à base de cobalt et de nickel, les raies des oxydes correspondant sont bien visibles sur les diffractogrammes.

Microscopie : l'observation au MET nous a montré que le support est formé de particules en forme de bâtonnets. Les particules métalliques ont pu être observées. L'analyse au MEB couplé à l'EDX nous montre la présence des phases actives et leurs dispersion homogène et dans les systèmes catalytiques.

IR : la spectroscopie d'absorption IR nous montre que la phase active n'altère pas les vibrations moléculaires des groupements existants dans le réseau de l'hydroxyapatite.

Mössbauer : la spectroscopie Mössbauer sur les catalyseurs réduits montre la présence du fer sous différentes phases : Fe_2O_3 , FeO et fer(0).

II-3- Synthèse de nanotubes et de nanofibres de carbone

On distingue deux types de méthodes pour la synthèse des nanotubes de carbone. Tout d'abord, un procédé de synthèse à haute température (voie physique), puis le second à température moyenne (voie chimique). Les procédés à hautes températures sont caractérisés par une vaporisation du précurseur carboné à hautes températures, entre 1000 et 4000 °C. Les procédés à moyenne température, utilisent des températures inférieures à 1000 °C, et résultent de la décomposition catalytique du précurseur source de carbone (éthylène, méthane, acétylène, CO, etc.) La différence entre ces procédés provient essentiellement de l'existence d'un gradient de température dans le procédé à haute température du à un phénomène

d'écoulement alors que les conditions de synthèses sont relativement homogènes dans les méthodes à moyennes températures. Ces modèles diffèrent également sur l'étape de nucléation qui se produit respectivement soit à haute température soit à moyenne température. Le dépôt chimique en phase vapeur catalytique (C-CVD) est, à ce jour, la méthode la plus prometteuse pour produire des nanotubes de carbone à une échelle industrielle. Il s'agit en effet d'une technique qui opère à des températures assez basses (400 à 1000 °C) et donc est moins coûteuse que les méthodes physiques opérant à des températures plus élevées. Cette méthode est également transposable du laboratoire à l'échelle industrielle.

Le principe de la CVD (Figure II.10) consiste à décomposer une source de carbone en phase gazeuse, en général un hydrocarbure (le plus souvent du méthane, de l'éthylène ou de l'acétylène) ou du monoxyde de carbone sur des particules de catalyseur métallique (généralement du fer, du cobalt ou du nickel). Ceci conduit à la formation de nanotubes de carbone mono, ou multi-parois où de nanofibres en fonction du système catalytique utilisé et des conditions opératoires. Dans notre cas la source du carbone est l'éthylène et les catalyseurs mis en jeu seront à base de Fe, Co et Ni, ou leurs alliages binaires (Fe-Co, Fe-Ni et Ni-Co).

Dans un premier temps, nous avons étudié la synthèse des CNTs à partir des catalyseurs monométalliques comportant du fer, du cobalt et du nickel en proportions variables de 1,25 à 10% afin de déterminer l'influence du métal. Dans un second temps, nous avons étudié l'influence de certains paramètres, et en particulier la température.

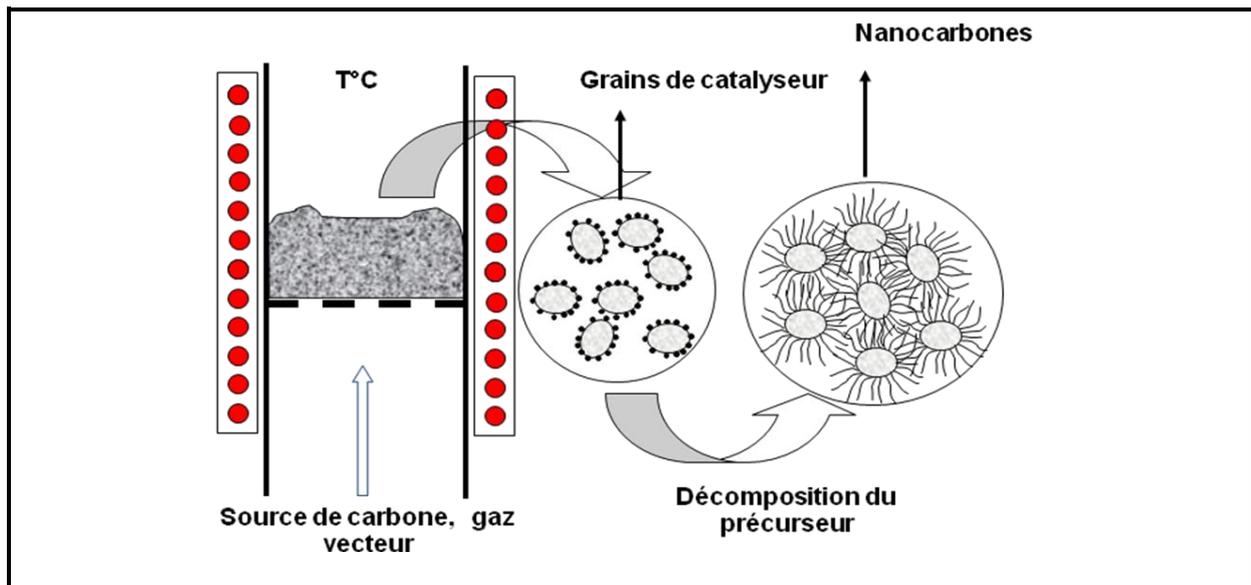


Figure II.10 : Schéma montrant la technique CVD.

II-3-1- Les systèmes monométalliques

II-3-1-1 Influence du métal et des conditions opératoires sur l'activité

Comme nous l'avons vu dans le chapitre I (partie mécanisme de croissance catalytique), les métaux les plus utilisés pour la croissance catalytique de nanotubes et de nanofibres de carbone sont le fer [116], le nickel [117], le cobalt [118] ou leurs alliages bimétalliques [119]. Toutefois certains autres métaux ont pu être utilisés comme : a) le vanadium [120] afin d'améliorer la productivité et le contrôle de la distribution du diamètre externe, ou b) le cuivre [121] ou le palladium [122] qui ont également permis de produire des nanotubes intéressants pour certaines applications en électronique, compte tenu du contact particulier existant entre ces métaux et un nanotube.

Parmi les trois métaux le fer, le cobalt et le nickel, il est difficile de déterminer celui qui est le plus actif. Des résultats contrastés sont présentés par diverses équipes qui ont effectué des études comparatives de ces trois métaux [122-124] sans apporter

une réponse nette. Ces résultats s'expliquent par l'emploi de conditions opératoires non comparables pour la synthèse des nanotubes et par des méthodes de préparation des catalyseurs différentes.

Dans notre travail les trois systèmes catalytiques à base de fer, de nickel et de cobalt supportés sur l'hydroxyapatite (HAP) ont été testés dans la synthèse des nanostructures de carbone. La figure II.11 regroupe les résultats obtenus.

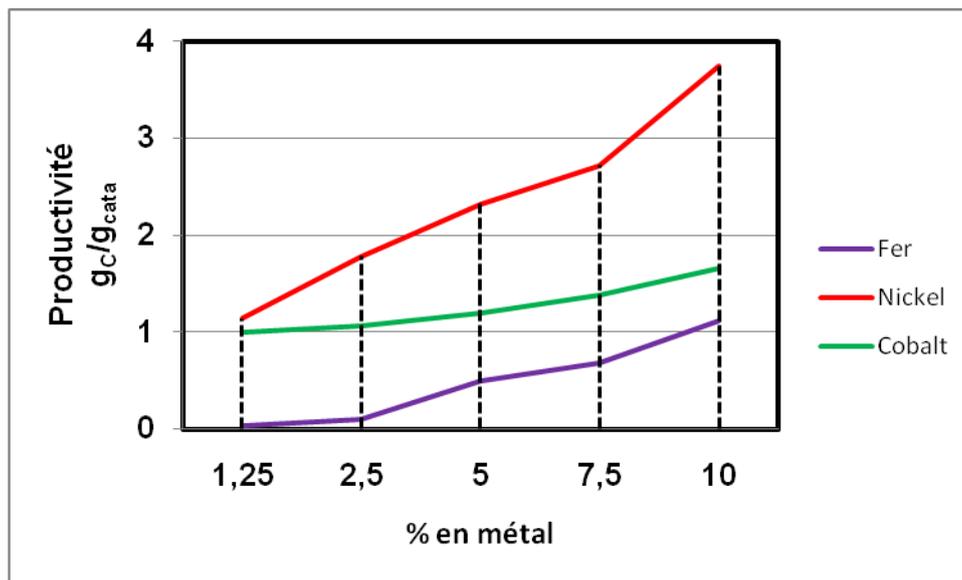


Figure II.11 : Productivité des tests catalytiques de $Fe(x)$, $Co(x)$ et $Ni(x)$ supportés sur l'hydroxyapatite.

Conditions 1 : C_2H_4 (60sccm), H_2 (120sccm) et Ar (160sccm), température de la réaction $600^\circ C$, temps du dépôt 1h, $m_{cata} = 0,5$ g.

A partir de ce premier test on peut noter les fait suivante : a) la productivité des systèmes catalytiques exprimée en g_C/g_{cata} est proportionnelle à la teneur en métal ; b) en terme d'activité exprimée en $g_C/g_{Me}/h$ on peut classer les systèmes catalytiques dans l'ordre croissant suivant $Ni \gg Co \gg Fe$.

Dans le but d'améliorer la productivité des systèmes catalytiques étudiés, les catalyseurs chargés à 10% ont été mis en jeu dans les conditions riche en éthylène. La figure II.12 montre les résultats obtenus.

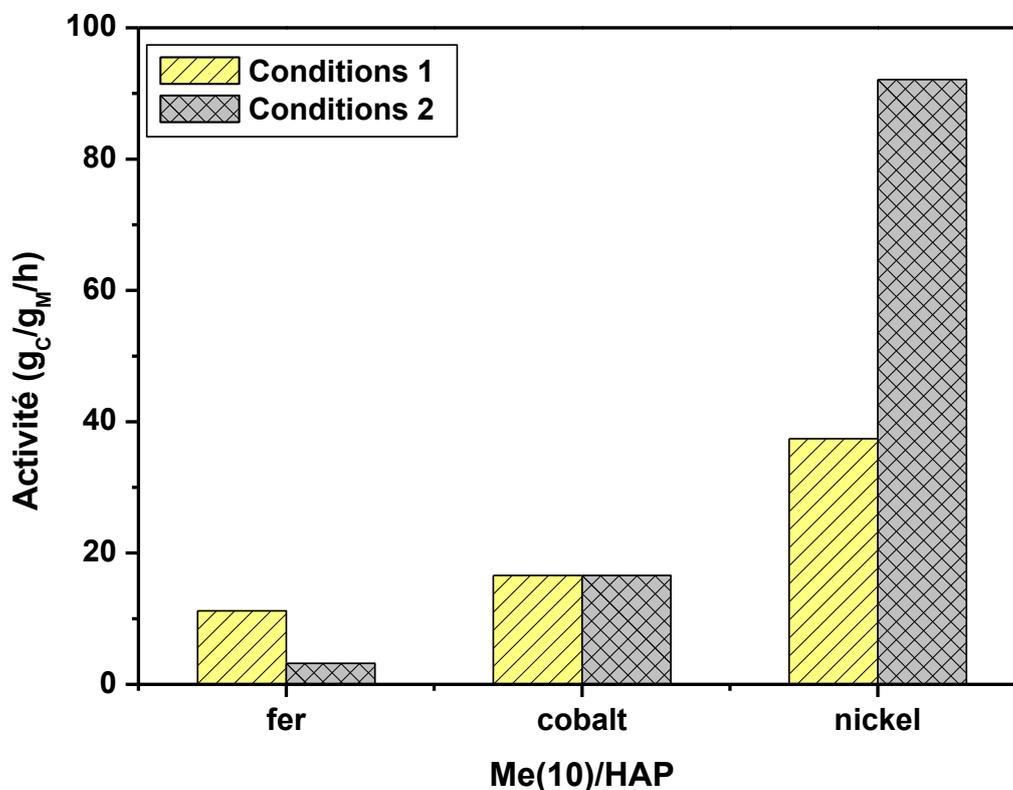


Figure II.12 : Activité des tests catalytiques de Fe(x), Co(x) et Ni(x) supportés sur l'hydroxyapatite avec x=10%w.

Conditions 1 : C₂H₄ (60sccm), H₂ (120sccm) et Ar (160sccm) ; Conditions 2 : C₂H₄ (200sccm), H₂ (100sccm) et Ar (200sccm) ; température de la réaction 600 °C, temps du dépôt 1h, m_{cata} = 0,5 g.

Les résultats des tests catalytiques dans les conditions 1 et 2 montrent que les performances catalytiques sont influencées par la teneur en métal mais aussi par les conditions opératoires. Pour une expérience « type » dans les conditions 1 (réacteur Ø 2,5cm – 0,5g catalyseur à 10% - 60min – 600 °C - 3,6g_C envoyé à partir d'éthylène), des activités de 11,2g_C/g_{Fe}/h, 16,6g_C/g_{Co}/h et de 37,4 g_C/g_{Ni}/h ont été obtenues respectivement pour le fer, le cobalt et le nickel. Par contre, en augmentant la teneur

en éthylène envoyé au moment de la réaction de 3,6g à 12g (conditions 2) on remarque une diminution notable de l'activité dans le cas du fer, une activité qui elle reste constante dans le cas du cobalt, et qui est significativement augmentée dans le cas du nickel : de 37,4 à 92,1 $g_C/g_{Ni}/h$ à une température de réaction de 600 °C

II-3-1-2 Influence du métal et des conditions opératoires sur la sélectivité

Pour déterminer la nature des structures carbonées produites après ces tests catalytiques, nous avons procédé à une caractérisation par MET, ATG et spectroscopie Raman.

La figure II.13 présente les ATG/ATD des produits obtenus après les tests réalisés sur les systèmes catalytiques dans des conditions 2. Dans le cas du fer (Figure II.13.a) et du cobalt (Figure II.13.b), on remarque une perte unique de masse respectivement à 582°C et à 495°C pour le fer et cobalt. Par contre, dans le cas du nickel (Figure II.13.c), on distingue deux pertes de masse successives, la première à 534°C et la deuxième à 578 °C compatible avec la coexistence d'au moins deux espèces carbonées différentes dans le matériau produit. Les analyses thermogravimétriques sont employées pour étudier la stabilité et la pureté des matériaux produits, ces analyses nous montrent que la teneur en carbone n'est pas la même pour les différents systèmes testés, elle est de l'ordre de 65%, 41% et 91% pour le fer, le cobalt et le nickel, respectivement. La différence de la température d'oxydation de carbone (courbes ATG/DTG) peut être expliquée par le degré de pureté (présence de résidus de catalyseur), le nombre des feuillets et la disposition des feuillets de graphène par rapport à l'axe de croissance [30,48,125,126].

La spectroscopie Raman permet d'évaluer la cristallinité des structures carbonées produites (Figure II.13.d-f). Pour chaque échantillon, trois zones différentes ont été

choisies et ces analyses montrent la présence de deux bandes, une relative aux défauts (bande D) et l'autre relative à la vibration C-C dans les plans de graphène (bande G). Le rapport d'intensité des bandes D et G (I_D/I_G) du spectre Raman donne une idée de la perfection des produits, plus ce rapport est grand plus il y a de défauts dans les structures carbonées. Dans notre cas il est de 1,57, 1,60 et 1,61 pour les matériaux produits sur les systèmes catalytiques à base de fer, cobalt et nickel, respectivement.

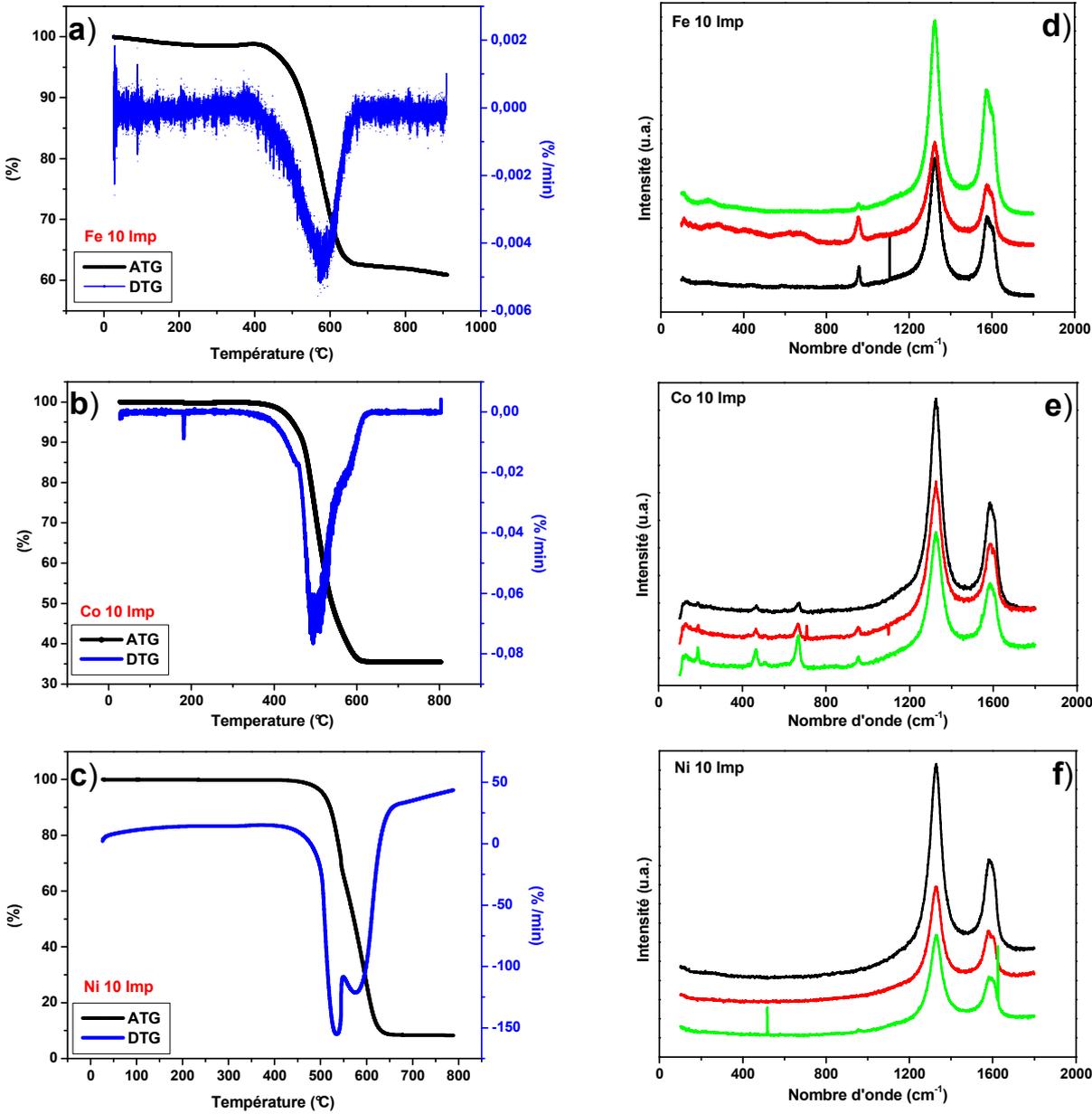


Figure II.13 : Analyses thermo-gravimétriques des produits obtenus avec a) Fe(10), b) Co(10) et c) Ni(10) supportés sur HAP.

Spectre Raman ($\lambda = 632,82 \text{ nm}$) des produits obtenus avec d) Fe(10), e) Co(10) et f) Ni(10) supportés sur HAP.

Après ces analyses (ATG/DTG et spectroscopie Raman) on a effectué une étude au microscope électronique afin de confirmer la nature et la structure des matériaux produits après les tests catalytiques (Figure II.14.a-c). Ces clichés de MET confirment qu'il s'agit vraiment de CNTs multi-feuillets dans le cas du fer et du cobalt avec une distribution de diamètre externe de 18 et 16 nm respectivement (Figure II.14.d-e), par contre dans le cas du nickel on remarque que les matériaux produits sont des nanofibres de carbone (CNF-H) avec un diamètre externe moyen de 23 nm (Figure II.14.f). On remarque que la distribution des diamètres externes est relativement étroite de (10 à 40 nm) dans le cas du fer et cobalt, tandis que la distribution est bimodale et plus large pour le nickel, elle est de 4 à 35 nm et de 40 à 200 nm. Tous ces résultats sont en accord avec les analyses thermogravimétriques sur le plan de la sélectivité. Dans le cas du nickel, on peut à partir de l'ATG et en supposant les CNFs de faible diamètre plus réactives à l'oxydation fausser une quantification des deux populations de CNFs : ~ 20 % en masse de CNFs sont de faible diamètre et 80 % de CNFs de fort diamètre. Les particules de métal qui présentent après la synthèse sont indiquées par des flèches sur les clichés de MET (Figure II.14). Quelques clichés de HRMET de CNF-H et MWCNTs sont représentés sur la figure II.15 qui permettent de confirmer la structure tube ou fibre des matériaux produits. Dans le cas des tubes la particule de métal mesure 20 nm de longueur et 6 nm en largeur et le nombre des parois varie de 10 à 30 (Figure II.15.b).

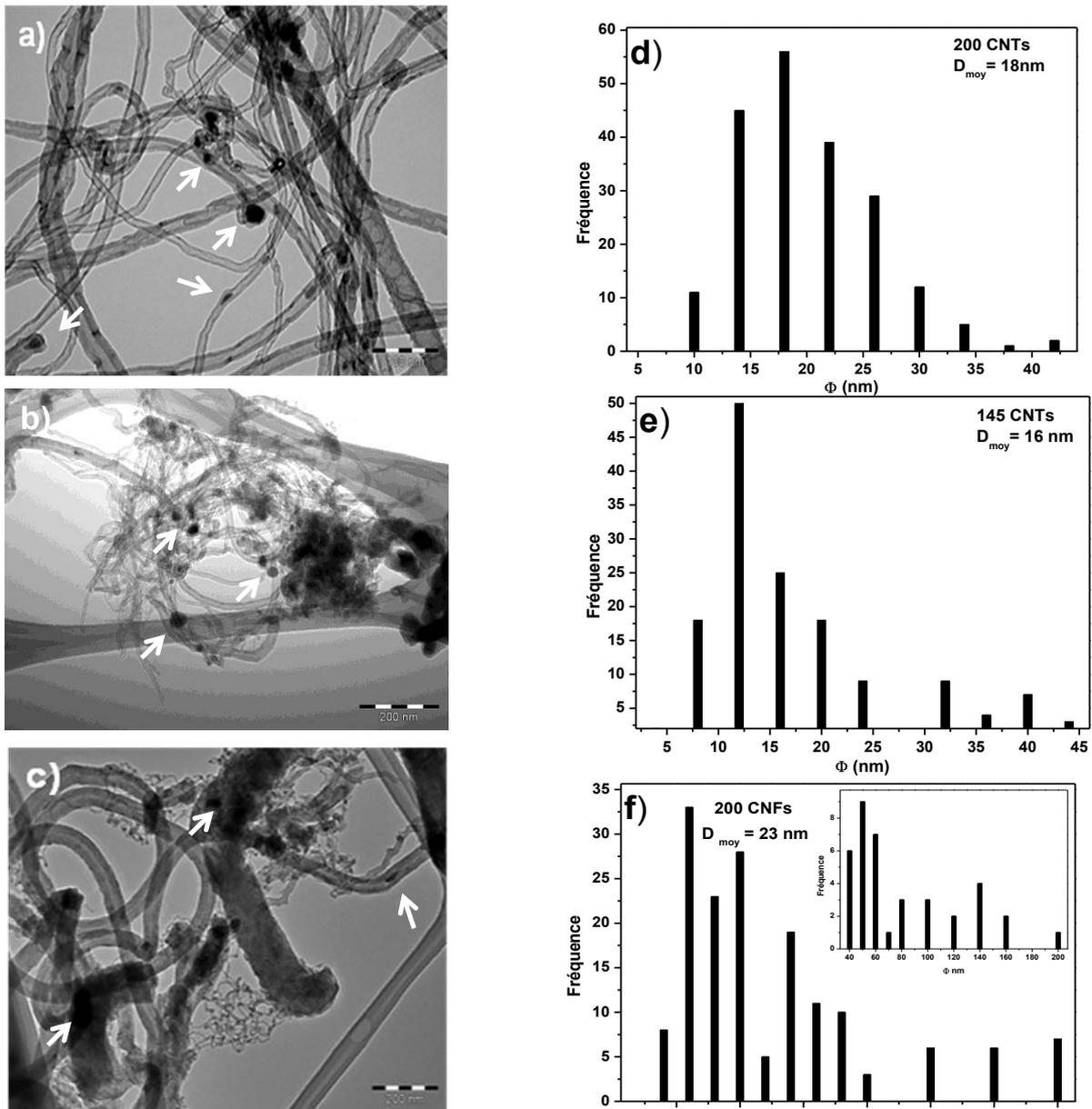


Figure II.14 : Clichés de MET des structures carbonées obtenues avec les trois systèmes catalytiques à base de : a) fer, b) cobalt et c) nickel- teneur théorique en métal > 10%_{mass}.

Distribution du diamètre externe des structures carbonées obtenues avec les trois systèmes catalytiques à base de : d) fer, e) cobalt et f) nickel.

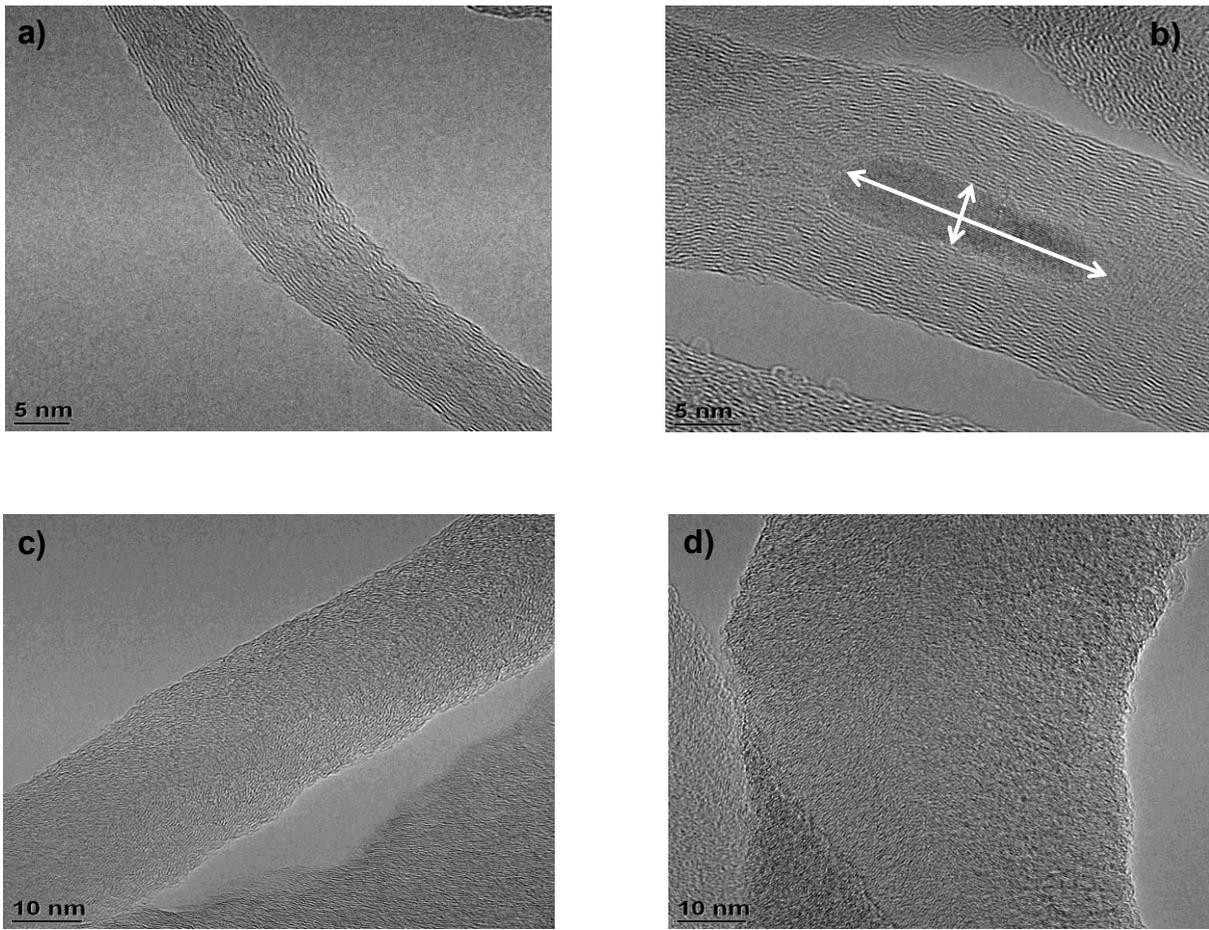


Figure II.15 : Clichés HRMET des MWCNTs (a-b) et de CNFs-H (c-d).

II-3-1-3 Etude paramétrique

Les tests catalytiques effectués dans les conditions 1 et 2 sur ces différents systèmes à base de fer, de cobalt et de nickel supportés sur HAP ainsi qu'à des charges en métal allant jusqu'à 10%w montrent que le système Ni(x)/HAP est le plus actif avec une activité de 92 g_C/g_{Ni}/h à une température de 600 °C. Les clichés de MET nous ont aussi montré que ce catalyseur n'est pas sélectif dans la synthèse de nanofibres de carbone puisqu'il y a deux distributions du diamètre externe. C'est pour ces raisons que nous avons décidé de continuer les tests catalytiques afin d'étudier l'influence de nouveaux paramètres tels que la température et la composition du mélange réactionnel.

* Effet de la température

Les trois systèmes catalytiques ont été testés dans la condition 1 et 2, c'est-à-dire en fonction de la teneur en carbone envoyé au moment de la réaction et à des températures différentes allant de 400 à 650 °C. Les résultats obtenus sont regroupés dans la figure II.16. Cette étude paramétrique, nous a permis de déterminer la température pour laquelle chaque système est le plus actif. Pour le fer elle correspond à 600 °C par contre le cobalt et le nickel eux sont actifs dès 400 °C. La productivité exprimée en g_C/g_{CATA} pour chaque système est de 2,68 ; 2,92 et 12,23 respectivement pour le fer, le cobalt et le nickel.

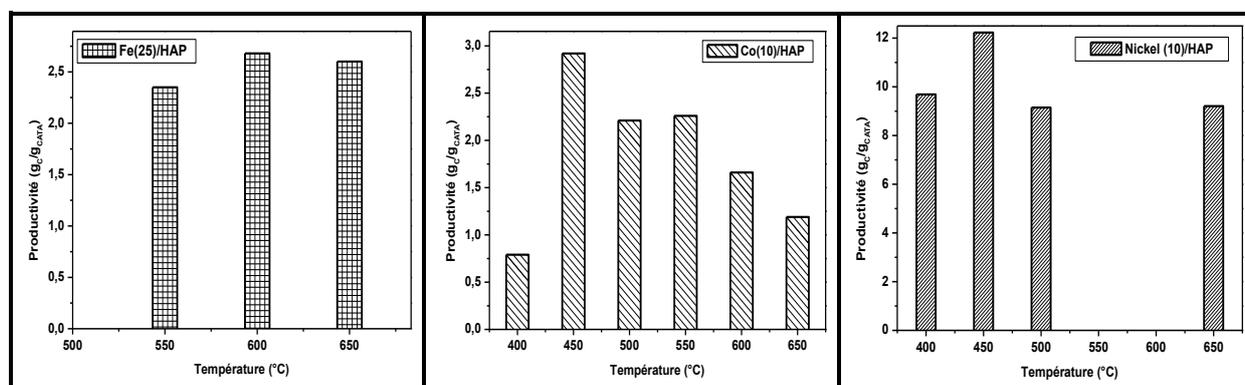


Figure II.16 : L'effet de la température dans la synthèse de nanotubes et de nanofibres de carbone. a) Fe(25)/HAP, b) Co(10)/HAP et c) Ni(10)/HAP.

Fer : $m_{cata} = 0,25$ g, testé dans les conditions 1, temps de dépôt 1h.

Cobalt : $m_{cata} = 0,5$ g, testé dans les conditions 1, temps de dépôt 1h.

Nickel : $m_{cata} = 0,5$ g, testé dans les conditions 2, temps de dépôt 1h.

L'utilisation de l'hydroxyapatite comme support dans la synthèse de nanotubes et nanofibres de carbone et les métaux de transition (Fe, Co et Ni) comme phases actives donnent des rendements importants à des températures plus basses avec une activité de 12 ; 30 et 120 $g_C/g_M/h$ pour le fer, le cobalt et le nickel respectivement à 450 °C. Ce qui correspond à deux fois les rendements reportés par Romero et al.

[127] aux catalyseurs au Nickel sur des supports zéolithes à une température de 550°C.

* **Influence du rapport Ar/H₂**

D'après les résultats décrit précédemment, on note que la teneur en carbone et le rapport du mélange réactionnel (Ar/H₂) (Figure II.17) peuvent avoir un effet non négligeable sur la productivité du système catalytique Ni(x)/HAP. D'après ces tests catalytiques, on peut conclure que le Ni(10)/HAP est plus actif dans les conditions suivantes : C₂H₄ (200sccm), H₂ (100sccm) et Ar (200sccm) et à une température de 450 °C avec une activité de 120 g_C/g_{Ni}/h.

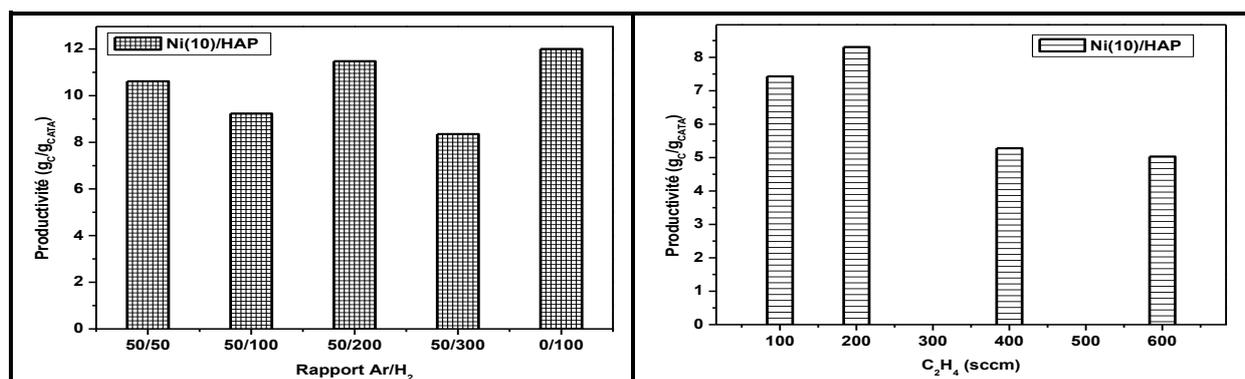


Figure II.17 : Etude paramétrique du système Ni(10)/HAP ($m_{CATA} = 250$ mg) en fonction de la teneur en C₂H₄ et du rapport Ar/H₂.

Les clichés MEB-FEG des structures carbonées produites en fonction du rapport Ar/H₂ sont présentés dans la figure II.18.

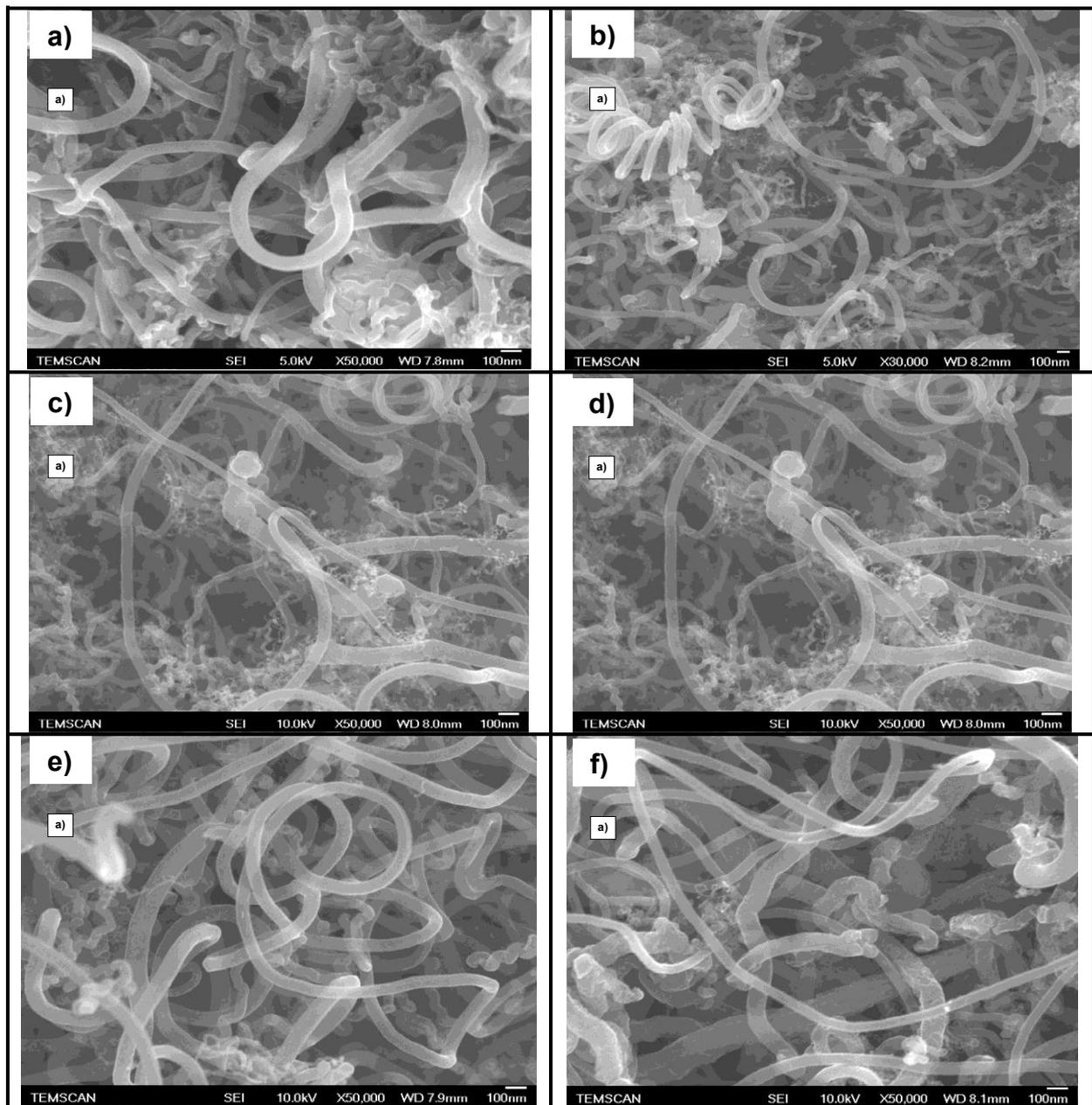


Figure II.18 : Clichés MEB-FEG des structures carbonées : système Ni(10)/HAP obtenues en fonction du rapport Ar/H₂ : a) 100/0, b) 50/50, c) 0/100, d) 50/200, e) 50/300 et f) 50/100.

L'observation au MEB-FEG des nanostructures produites nous montre que le rapport Ar/H₂ n'a pas d'effet remarquable sur la sélectivité. La distribution du diamètre externe est toujours hétérogène. Donc, aucun des paramètres que nous avons

étudié (température, quantité de carbone envoyée et rapport Ar/H₂) n'a d'influence sur la distribution de diamètre, par contre leur effet sur l'activité est remarquable.

II-3-1-4 Conclusion

D'après cette étude de la synthèse des CNTs et CNFs sur des catalyseurs à base de fer, cobalt et nickel, on peut conclure que les systèmes Fe(x) et Co(x) sont les plus intéressants sur le plan de la sélectivité. Sur le plan de l'activité, il apparaît que le système Ni(x) semble plus attractif dans la synthèse des CNFs (Tableau II.6).

Catalyseur 10 %w	Conditions du test	Productivité (g _c /g _{cata})	Activité catalytique (g _c /g _M /h)	Sélectivité : (MET)	Température D'oxydation (ATG) (°C)	I _D /I _G (Raman)	Distribution Φ _{ext} ^{*)} (nm)
Fe	Conditions 1	1,12	11,2	MWCNTs	581	1,57	18
Co	Conditions 1	2,92	29	MWCNTs	494	1,60	16
Ni	Conditions 2	12,23	122	CNFs-H	534 578	1,61	23

*) Φ_{ext} moyen, m_{cata} = 0,5 g.

Conditions 1 : C₂H₄ (60sccm), H₂ (120sccm) et Ar (160sccm).

Conditions 2 : C₂H₄ (200sccm), H₂ (100sccm) et Ar (200sccm).

Température de la réaction 450 °C pour le Ni et Co, 600 °C pour le Fe.

Tableau II.6 : Résultats récapitulatifs des tests catalytiques des systèmes monométalliques à base de fer, de cobalt et de nickel supportés sur l'hydroxyapatite.

L'utilisation de systèmes monométallique à base de fer, de cobalt et de nickel supportés sur de l'hydroxyapatite permet de produire des nanostructures de carbone par la technique C-CVD avec un rendement élevé et une bonne sélectivité en terme

de nanotubes (Co et Fe), et de nanofibres de carbone (Ni). Il faut signaler aussi que les systèmes à base de Ni et de Co sont plus actifs à des températures assez basses (450 °C). Pour les futures applications des nanostructures de carbone, il est nécessaire de les purifié pour éliminer le support, dans notre cas un simple lavage par HCl dilué permet d'éliminer le support HAP, contrairement au cas de l'alumine qui nécessite l'utilisation d'acides concentrés à des températures élevées.

II-3-2- Les systèmes bimétalliques

II-3-2-1 Etat de l'art

Dans cette partie nous montrerons ce que la catalyse bimétallique peut apporter à la synthèse des nanotubes en s'attardant particulièrement au rôle et l'influence des métaux choisis ainsi qu'à la qualité des matériaux produits. Le tableau II.7 présente les différents systèmes bimétalliques utilisés pour la synthèse des nanotubes de carbone ainsi que les références bibliographiques s'y reportant (étude non exhaustive).

Catalyseur	% _{mass} métal	Produits	Effets	Ref.
Fe-Ni/Al ₂ O ₃	50-65 Fe 5-10 Ni	MWCNTs	Augmentation du rendement	[128]
Fe-Ni/Al ₂ O ₃	47Fe/5Ni	MWCNTs	Augmentation du rendement	[129]
Fe-Ni/Al ₂ O ₃	20Fe/20Ni	MWCNTs	Augmentation du rendement Diminution du diamètre	[130]
Fe-Ni/Zéolite	5 (Fe+Ni)	MWCNTs	Augmentation du rendement	[131]
Fe-Ni/Al ₂ O ₃	20Fe/20Ni	MWCNTs	Diminution du diamètre	[132]

Fe-Co/Al ₂ O ₃	5 (Fe+Co)	MWCNTs	Augmentation du rendement	[133]
Fe-Co/SiO ₂	1 (Fe+Co)	SWCNTs	Diminution du diamètre	[134]
Fe-Pt/Verre	3-5Fe/1Pt (atomique)	MWCNTs	Baisse de la température de réaction	[135]
Ni-Pd/SiO ₂	?	MWCNTs	Augmentation du rendement	[136]
Fe-Pt/SiO ₂	5Fe/1Pt (at.)	SWCNTs	Augmentation du rendement	[137]
Co-Zn/Al ₂ O ₃	90 (Co+Zn)	MWCNTs	Changement de morphologie des NTC « octopus »	[138]
Fe-Zn/Zeolite	3Fe/1Zn (at.)	SWCNTs	Augmentation du rendement	[139]
Fe-Cu	7Fe/3Cu (at.)	CNFs	Changement de structure	[140]
Fe-Cu	7Fe/3Cu (at.)	CNFs	Changement de structure	[141]
Ni-Y	5Ni/1Y (at.)	SWCNTs	Diminution du diamètre	[142]
Co-V/Al ₂ O ₃	5 (Co+V)	MWCNTs	Diminution du diamètre	[143]
Ni-Mo/MgO	0,1Ni/1,2Mo (at.)	MWCNTs	Augmentation du rendement	[144]
Fe-Mo/MgO	1Fe/12Mo (at.)	MWCNTs	Augmentation du rendement	[145]
Fe-Mo/MgO	12Fe/5Mo	MWCNTs	Augmentation du rendement	[146]
Fe-Mo/Al ₂ O ₃	42-53 Fe 3-25 Mo	MWCNTs	Augmentation du rendement	[147]
Fe-W	7,5 (Fe+W)	MWCNTs	Joue sur la sélectivité	[148]
Fe-Cr/Al ₂ O ₃	12Fe-1,4Cr	MWCNTs	Augmentation du rendement	[149]
Fe-Mn /MgO-Al ₂ O ₃	18Fe/18Mn	MWCNTs	Augmentation du rendement	[150]

Ti-Co/Si	1Co/0,05Ti (at.)	MWCNTs	Augmentation du rendement	[151]
Fe-Sn	?	MWCNTs	Changement de structure, formation de NTC « entortillés »	[152]
Fe-In-Sn	1Fe/0,3In/ 0,03Sn (at.)	MWCNTs	Changement de structure, formation de NTC « entortillés »	[153]
Fe-S	1Fe/0,05S (at.)	SWCNTs	Diminution du diamètre	[154]
Fe-S	?	SWCNTs	Diminution du diamètre	[155]
Fe-S	?	SWCNTs	Diminution du diamètre	[156]
Fe-Ni-P	45Ni/28Fe/ 27P (at.)	MWCNTs	Changement de structure, NTC séquencés	[157]
Fe-Co- K/CaCO ₃	?	MWCNTs	Augmentation du rendement	[158]
Ni-K/SiO ₂	9,4Ni-4,8K	CNFs	Changement de structure	[159]
Fe- Co/CaCO ₃	5(Fe+Co)	MWCNTs	Sélectivité Excellente reproductibilité Contrôle du diamètre	[160]
Co-Mo/SiO ₂	(1Co2Mo) (at)	MWCNTs	Changement de la morphologie	[161]
Fe-Co/Al ₂ O ₃	1,95Fe2,06C °	MWCNTs (+ C A)	Diminution de la sélectivité Baisse de la productibilité	[162]
Fe-Mo/MgO	(0 à 1) FexMoy	MWCNTs CNFs	Amélioration de la sélectivité	[163]

Ni-V/ZSM-5	2,5Ni2,5V	MWCNTs	Amélioration de la structure	[164]
Fe _x Co _{5-x} /CaCO ₃	2,5Fe2,5Co	MWCNTs	Contrôle du diamètre	[165]
Co-X, /zeolithe ou Al ₂ O	(1 à 5) Co _x X _y X= Mo, Fe ou V	MWCNTs	Augmentation du rendement Contrôle du diamètre	[166]

Tableau II.7 : Récapitulatif de différents systèmes bimétalliques utilisés pour la synthèse de nanotubes de carbone.

Comme dans tout procédé catalytique, le catalyseur représente l'élément essentiel dans la synthèse des nanostructures de carbone. Dans cette étude bibliographique, nous avons vu que sa composition chimique était importante et que tous les métaux ne pouvaient pas donner lieu à la formation de nanotubes de carbone [167,168]. C'est seulement dans le cas du cobalt, du fer et du nickel où l'on forme des carbures métastables et où l'on a une bonne solubilité du carbone que l'on observera des nanostructures carbonées. Dans ce cas, le second métal peut être utilisé pour modifier les propriétés du catalyseur (augmentation de la solubilité du carbone, changement de la structure cristallographique de la nanoparticule par exemple) ou bien pour accélérer la cinétique d'une étape du mécanisme de croissance telle que par exemple la décomposition du précurseur carboné. En plus des propriétés que nous venons de citer, le second métal peut avoir un effet aussi sur la sélectivité, le contrôle du diamètre, ou la température de réaction. Dans la suite de notre travail, nous avons testé les systèmes bimétalliques MM'/HAP (Fe-Ni ; Ni-Co ; Fe-Co) supportés sur l'hydroxyapatite dans la synthèse de nanostructures de carbone.

II-3-2-2 Préparation des systèmes catalytiques MM'/HAP (Fe-Ni ; Ni-Co ; Fe-Co)

La préparation des systèmes catalytiques bimétalliques a été faite par co-imprégnation de l'hydroxyapatite avec un mélange des précurseurs métalliques à température ambiante en introduisant le support dans une solution de nitrate de fer $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$, de nickel $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ ou de cobalt $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ selon le système catalytique désiré FexNiy , FexCoy ou CoxNiy . Le mélange est chauffé jusqu'à évaporation totale. Le solide obtenu est séché à l'étuve à 100 °C, puis calciné à 550 °C pendant 12h. Les échantillons avec différentes teneurs en MM' seront désignés par MxM'y/HAP où x et y indiquent les pourcentages en poids du métal. (1-9 ; 2-8 ; 3-7 ; 5-5 et 7-3).

II-3-2-3 Caractérisations des systèmes bimétalliques

*** Microscopie électronique à balayage (MEB-FEG)**

L'étude par microscopie électronique à balayage des trois combinaisons des systèmes catalytiques à base de fer, cobalt et nickel montre que l'ajout du métal, ne modifie pas la morphologie des catalyseurs vis-à-vis du support apatitique (Figure II.20 et II.4.a).

Nous avons pu effectuer une analyse EDX d'un certain nombre de particules de ces échantillons choisies dans des zones différentes. L'analyse a montré que les phases actives sont présentes sur l'ensemble des particules de catalyseurs avec une dispersion homogène des métaux sur l'ensemble des échantillons analysés dans un rapport approximatif 50:50. Ces observations montrent la présence des éléments cibles tels que le calcium, le phosphore et les phases métalliques (Figure II.20).

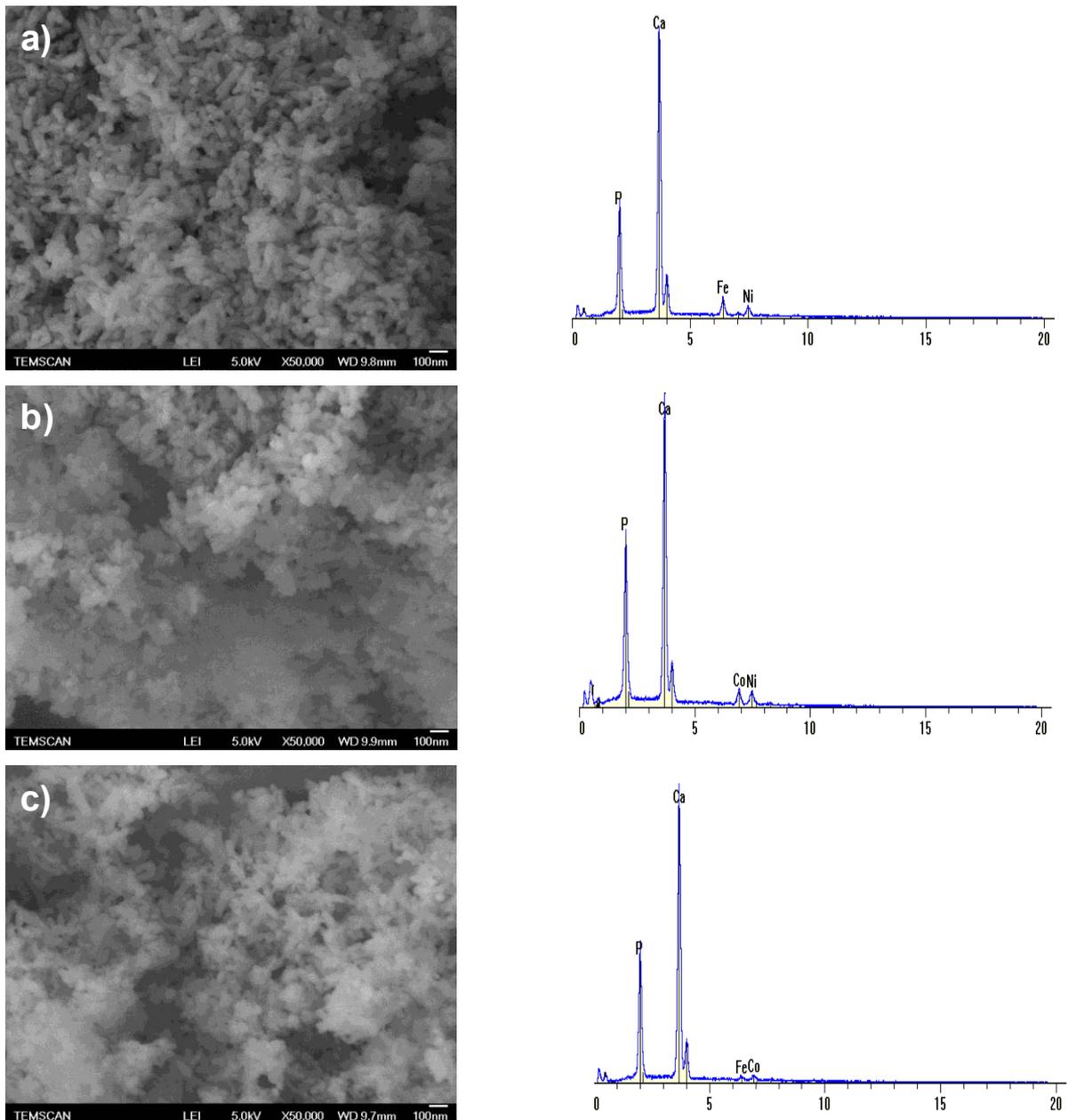


Figure II.20 : Clichés MEB et analyse EDX du support et des systèmes catalytiques $M_5M'_5/HAP$: a) Fe_5Ni_5 , b) Co_5Ni_5 et c) Fe_5Co_5 supportés sur HAP et calcinés à $550^\circ C$.

* Diffraction des rayons X

L'analyse par DRX des 3 systèmes catalytiques de charge 50:50 supportés sur l'hydroxyapatite nous permet d'identifier les phases métalliques sous leurs formes oxydées après un traitement thermique à $550^\circ C$ sous air (Figure II.21).

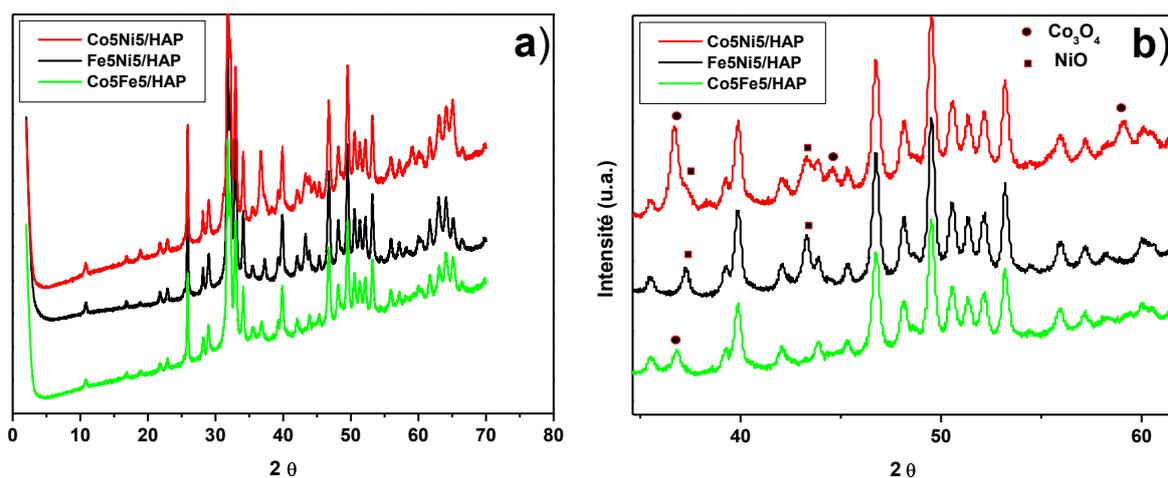


Figure II.21 : DRX des systèmes bimétalliques : a) Co5Ni5, Fe5Ni5 et Co5Fe5 ; et b) Zoom sur 2θ (35 à 62°).

Le tableau II.8 regroupe les phases identifiées et leur attribution. (Pour l'oxyde de nickel (NiO) [ICDD 01-089-5881] et pour l'oxyde de cobalt (Co_3O_4) [ICDD 00-009-0418]).

Catalyseurs MM'/HAP	$2\theta^\circ$ (hkl)				
	Co5Ni5	36,70	37,26	43,30	44,61
Fe5Ni5	–	37,26	43,30	–	–
Co5Fe5	36,70	–	–	–	59,12
attribution	Co_3O_4 (311)	NiO (222)	NiO (400)	Co_3O_4 (400)	Co_3O_4 (511)

Tableau II.8 : Phases identifiées par DRX des systèmes bimétalliques $M_5M'_5/\text{HAP}$.

L'analyse par DRX nous montre que, comme nous l'avons signalé au paravent dans le cas des catalyseurs monométalliques (Figure II.2.b), que l'oxyde de fer n'est pas identifié dans ce cas des systèmes bimétalliques.

* Spectroscopie d'absorption IR

Les spectres IR des échantillons $M_5M'_5/HAP$ préparés par co-imprégnation sont analogues à celui du support HAP ; ils sont rassemblés sur la figure II.22. L'ajout des phases métalliques sur le support n'altère pas le spectre IR du support.

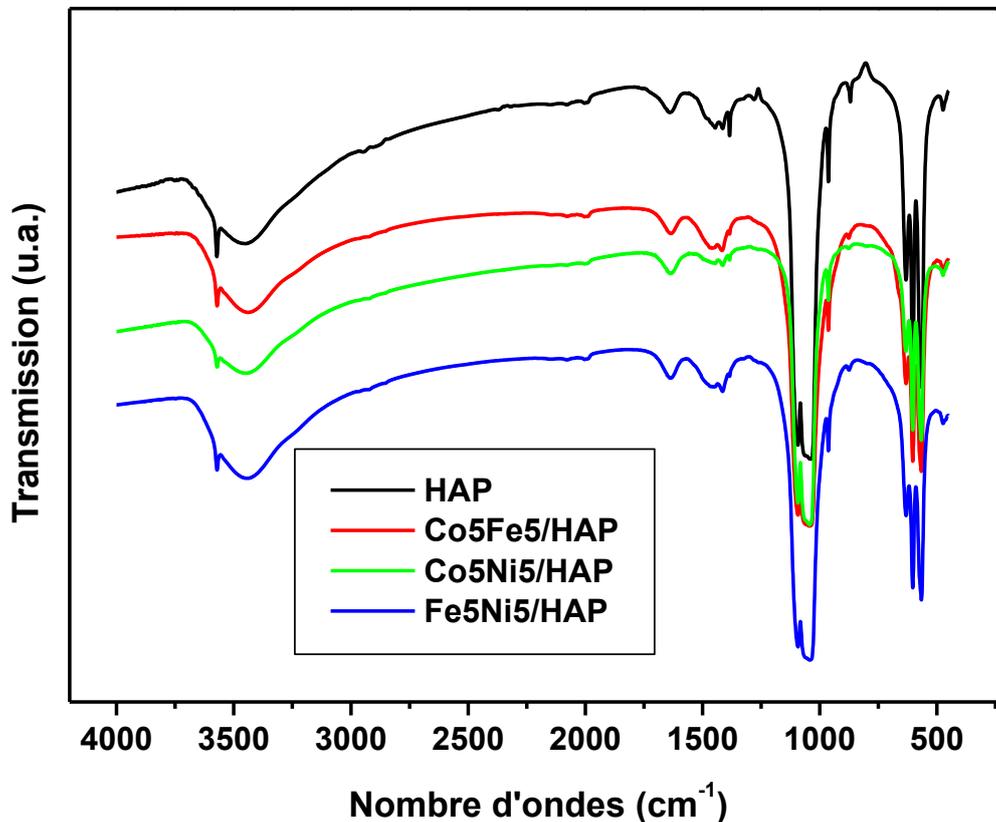


Figure II.22 : Spectre IR du support HAP et des systèmes bimétalliques Co5Fe5, Co5Ni5 et Fe5Ni5 supportés sur HAP.

Pour commencer les tests catalytiques, nous nous sommes intéressés aux combinaisons les plus évidentes, c'est à dire celles entre le fer, le cobalt et le nickel. En effet, il semble logique qu'en combinant deux de ces trois métaux essentiels à la synthèse de nanotubes (Tableau II.7), on puisse dépasser les performances d'un système monométallique.

II-3-2-4 Influence du métal sur l'activité

* Le système catalytique Fe-Ni

Le test catalytique sur le système Fe-Ni supporté sur HAP a été effectué sur une série d'échantillons présentant des pourcentages en métal dont la charge totale en masse est 10%. Nous avons préparé 5 séries de catalyseurs de formule Fe_xNi_y/HAP avec x et y variant entre 1 et 10 par exemple Fe_7Ni_3 , Fe_5Ni_5 , Fe_3Ni_7 , Fe_2Ni_8 et Fe_1Ni_9 . D'après les résultats des tests catalytiques, on peut distinguer deux familles de catalyseurs : l'une présentant une faible activité (Fe_7Ni_3 , Fe_5Ni_5), l'autre une activité modérée (Fe_3Ni_7 , Fe_2Ni_8 et Fe_1Ni_9). Donc l'ajout du fer au nickel diminue l'activité catalytique du système Ni. (Figure II.23).

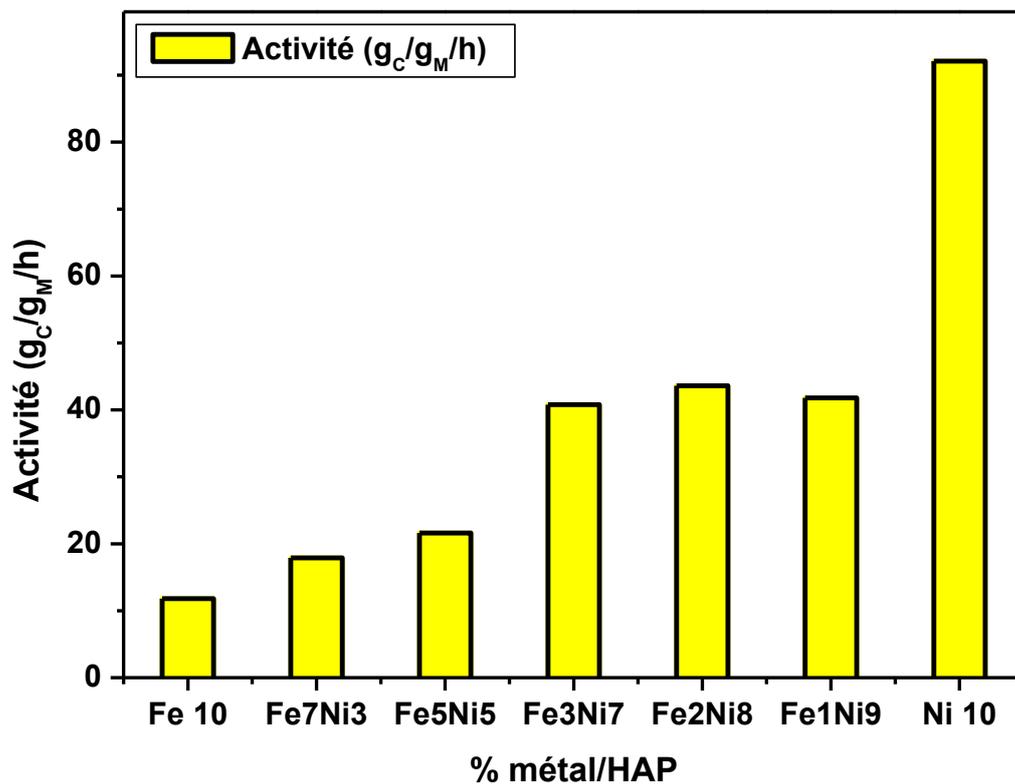


Figure II.23. : Activité et productivité des systèmes Fe_xNi_y/HAP testés à 600 °C et dans les conditions 2.

Les analyses thermogravimétriques montrent que les pertes de masse varient en fonction de la teneur en nickel dans les différents systèmes catalytiques Fe_xNi_y/HAP . Dans le cas de Fe_7Ni_3 , on notera la présence nette de deux types de structures carbonées qui se décomposent respectivement à 519 °C et 565 °C (Figure II.24).

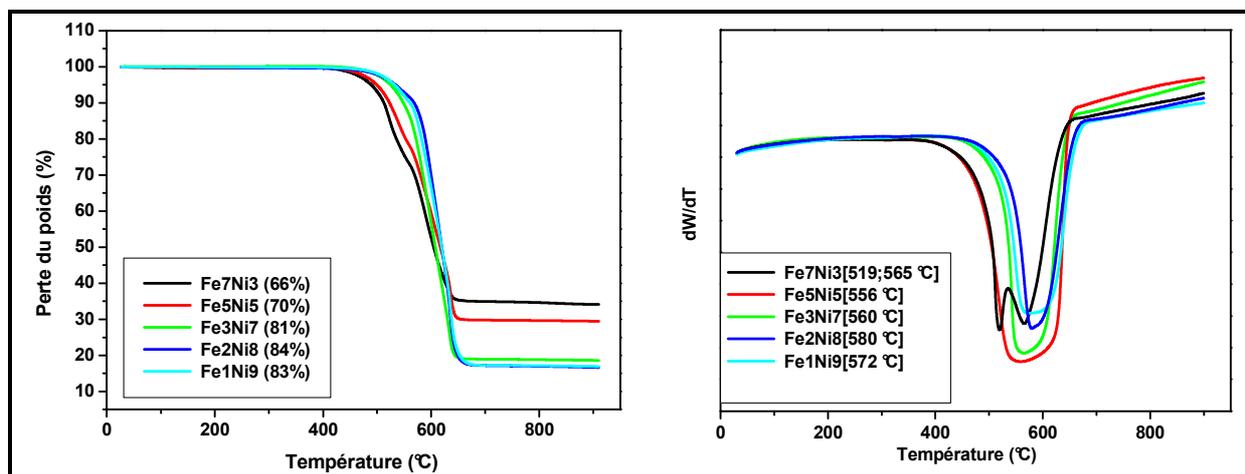


Figure II.24 : Analyses thermo-gravimétriques des produits obtenus avec des systèmes Fe_xNi_y/HAP testés à 600 °C et dans les conditions 2.

Le spectre Raman montre deux bandes de vibration principales la première vers 1328 cm^{-1} (bande de défauts D) et la deuxième vers 1583 cm^{-1} (bande graphite G) (Figure II.25). Le calcul du rapport d'intensité I_D/I_G pour le Fe (10) et Ni(10) est de 1,50 et 1,68 respectivement. En comparaison avec les systèmes bimétalliques Fe-Ni, on remarque que l'ajout du nickel aux systèmes catalytiques à base de fer se reflète sur la structure et la cristallinité des matériaux produits. Le rapport I_D/I_G grandit avec la teneur en nickel, ce qui se traduit par la présence de défauts dans la structure des matériaux produits (Figure II.26).

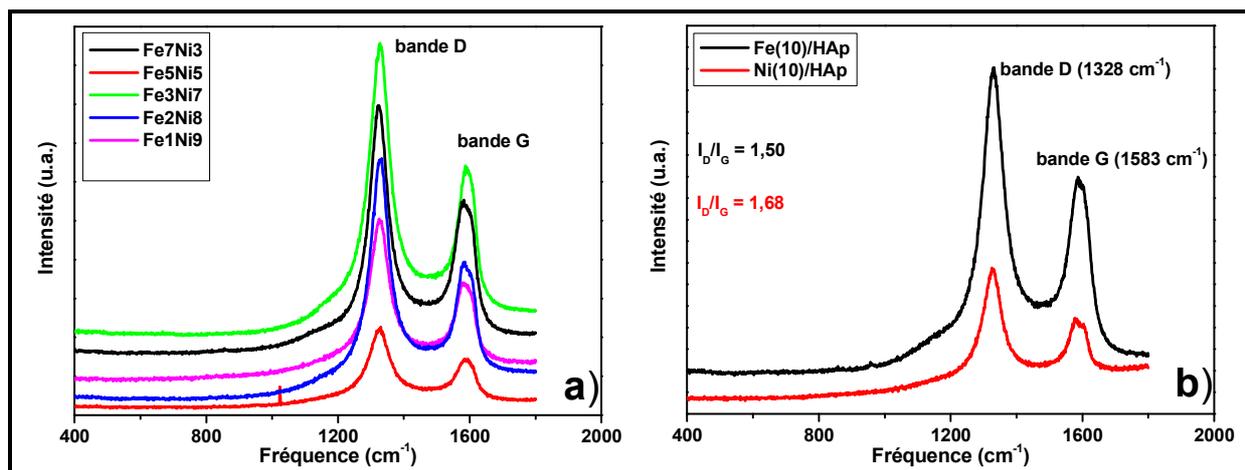


Figure II.25 : Spectres Raman ($\lambda = 632,82 \text{ nm}$) des échantillons produits pour a) des systèmes $\text{Fe}_x\text{Ni}_y/\text{HAP}$ et b) pour le système $\text{Fe}(10)/\text{HAP}$ et $\text{Ni}(10)/\text{HAP}$.

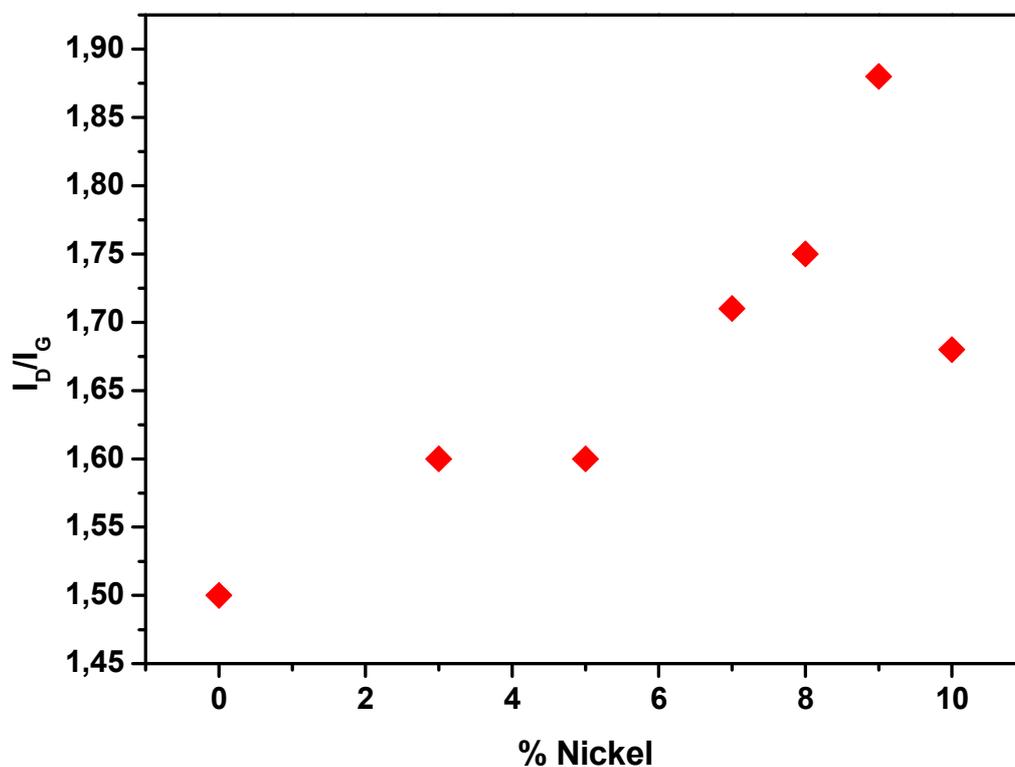
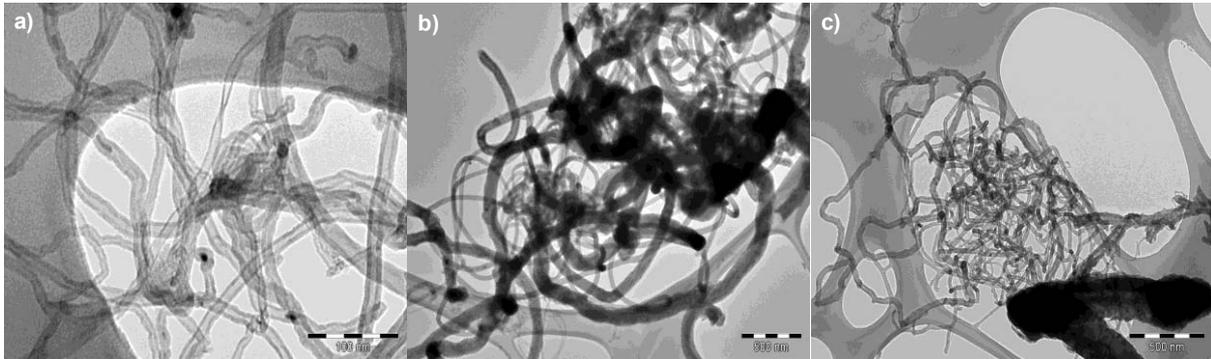


Figure II.26 : Rapport I_D/I_G des systèmes $\text{Fe}_x\text{Ni}_y/\text{HAP}$ (x et y variant entre 1 et 10).

Les clichés du MET (Figure II.27) des matériaux produits dans les trois systèmes catalytiques sélectionnés nous permettent de confirmer, dans le cas du catalyseur Fe_3Ni_7 , la présence de CNTs et de CNFs en raison de la teneur non négligeable en

fer. On peut conclure que l'ajout du métal Fe au Ni permet d'améliorer la sélectivité des CNTs avec une diminution remarquable de l'activité de 91 à 43 $g_C/g_M/h$ sur le catalyseur Fe1Ni9. L'activité des systèmes décroît dans le sens : Ni10 > Ni8Fe2 > Fe10.



*Figure II.27 : Clichés de MET des structures carbonées produits par 3 catalyseurs à base de fer et nickel supportés sur HAP.
a) Fe7Ni3, b) Fe5Ni5 et c) Fe3Ni7.*

Les clichés du MET nous montrent que le système Fe_xNi_y/HAP n'est pas sélectif dans la synthèse de nanostructures carbonées. L'ajout du Ni en faible quantité permet d'améliorer l'activité de catalyseur (Fe7Ni3) comme il a été reporté dans le cas de Fe :Ni=10 :1 sur alumine.[129]. La distribution du diamètre est de 4,6 à 18 nm, 4 à 132 nm et 3,9 à 250 nm avec un diamètre moyen de 10, 35 et 29 nm pour le Fe7Ni3, Fe5Ni5 et Fe3Ni7, respectivement.

* Le système catalytique Fe-Co

Le deuxième système catalytique bimétallique est à base de Fe-Co et est étudié avec la même série de pourcentages que précédemment. L'activité catalytique dans ce cas devient importante surtout pour les deux systèmes Co7Fe3 et Co2Fe8 : il y a un effet synergique entre les deux phases métalliques ce qui entraîne une

augmentation de la productivité par un facteur de 2 après ajout de cobalt en comparaison au fer seul (Figure II.28).

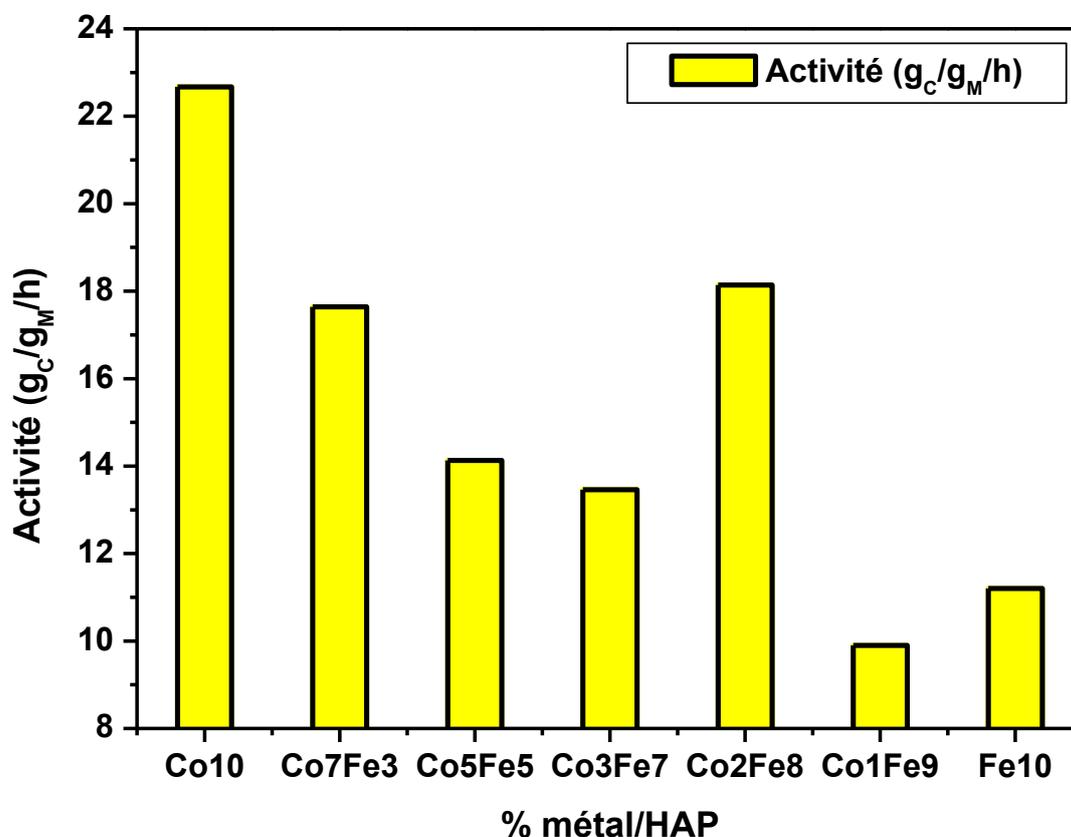


Figure II.28 : Activité et productivité des systèmes Fe_xCo_y/HAP testés à 550 °C et dans les conditions 1.

Les analyses thermogravimétriques montrent que les pertes de masse varient de 45 à 70% en fonction de la teneur en cobalt dans la composition des systèmes catalytiques Fe_xCo_y/HAP . Dans le cas de Fe_5Co_5 on note la présence de deux types de structures carbonées qui se décomposent à 495 °C et 537 °C respectivement (Figure II.29). Cela signifie que le matériau produit n'est pas homogène.

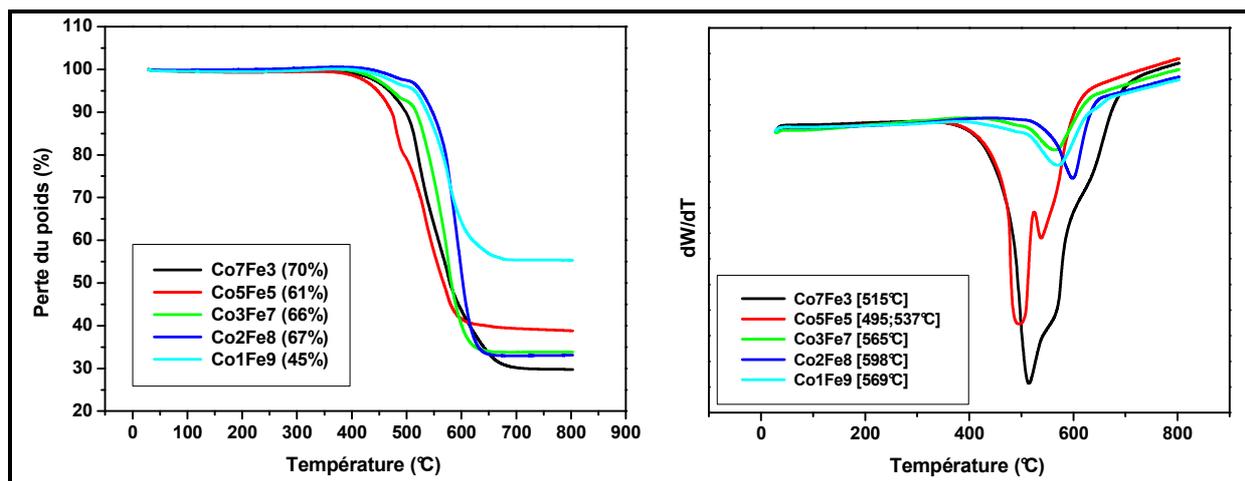


Figure II.29 : Analyses thermo-gravimétriques des produits obtenus avec des systèmes Fe_xCo_y/HAP testés à 550 °C et dans les conditions 1.

La spectroscopie Raman montre deux bandes de vibration principales la première vers 1306 cm^{-1} (bande de défauts D) et la deuxième vers 1591 cm^{-1} (bande graphite G) (Figure II.30). Le calcul du rapport d'intensité I_D/I_G pour le Fe (10) et Co(10) est respectivement de 1,50 et 1,58. En comparaison avec les systèmes monométalliques, on remarque que l'ajout du cobalt aux systèmes catalytiques à base de fer se reflète sur la structure et la cristallinité des matériaux produits : le rapport I_D/I_G grandit avec la teneur en cobalt. (Figure II.31).

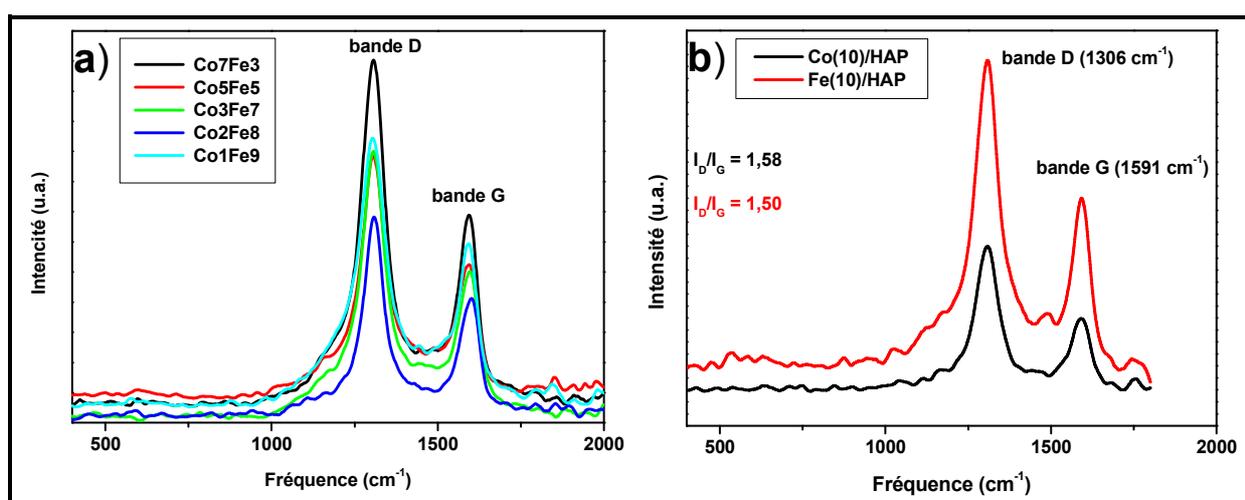


Figure II.30 : spectres Raman ($\lambda = 785\text{ nm}$) des échantillons produits par a) des systèmes Fe_xCo_y/HAP et b) par le système $Fe(10)/HAP$ et $Co(10)/HAP$.

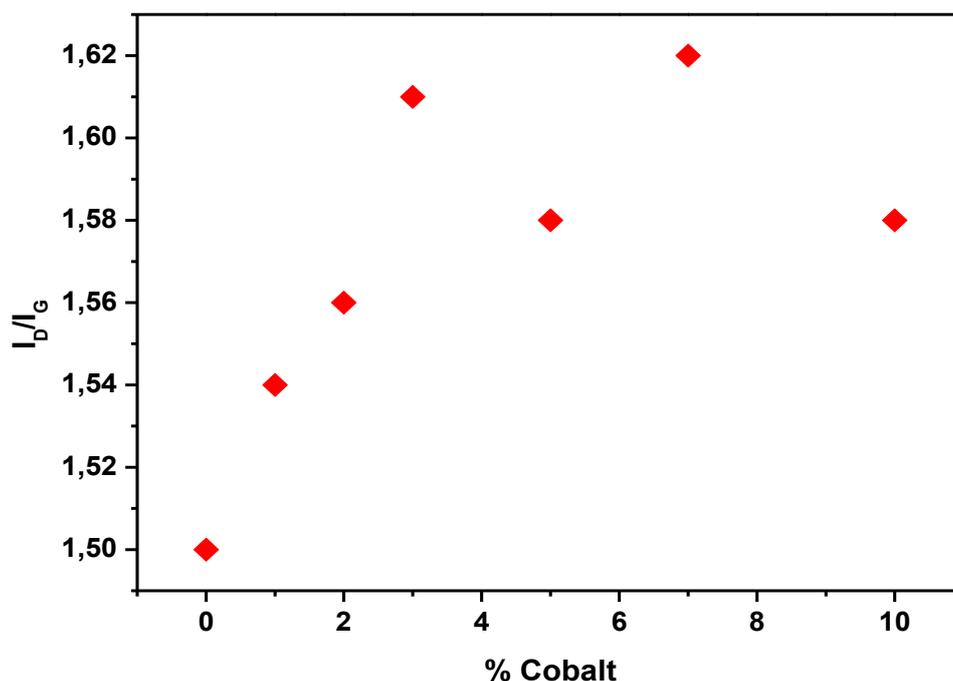


Figure II.31 : le rapport I_D/I_G des systèmes Fe_xCo_y/HAP (x et y variant entre 1 et 10).

L'analyse des clichés MET (Figure II.32) nous permet de confirmer la présence de nanotubes de carbone multi-feuillets. Donc les deux phases sont sélectives dans la réaction de synthèse des MWCNTs. L'activité catalytique décroît dans le sens suivant : $Co_{10} > Fe_8Co_2 > Fe_{10}$ contrairement au cas des systèmes bimétalliques à base du Fe-Ni qui eux ne sont pas sélectifs dans le cas des CNTs.

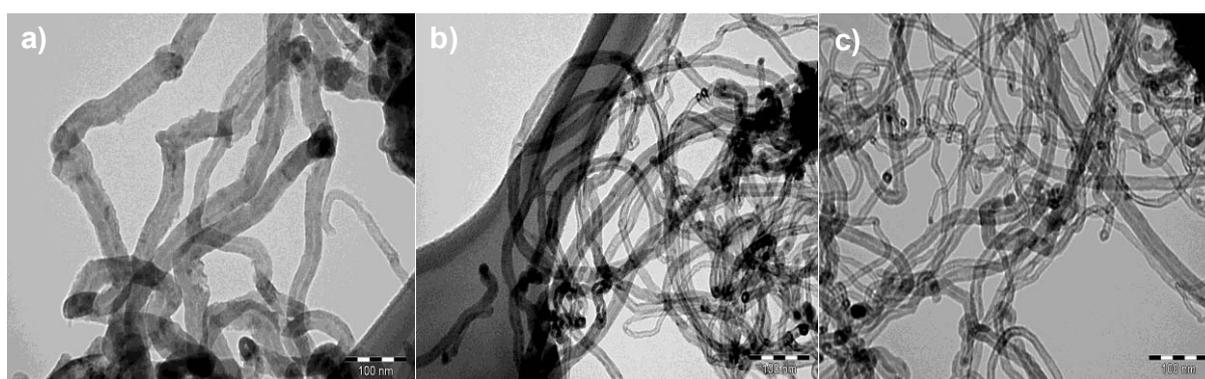


Figure II.32 : Clichés de MET des structures carbonées produits par 3 catalyseurs à base du fer et cobalt supportés sur HAP.

a) Co_7Fe_3 , b) Co_5Fe_5 et c) Co_3Fe_7 .

Les clichés de MET nous montre que le système FexCoy/HAP est sélectif dans la synthèse de nanotubes de carbone. L'ajout du Co en faible quantité permet d'améliorer l'activité du catalyseur. La distribution du diamètre externe moyen de trois échantillons analysés, varie de 14 à 28 nm en fonction de la composition du catalyseur (Figure II.33). L'ajout du cobalt entraîne une diminution du diamètre externe.

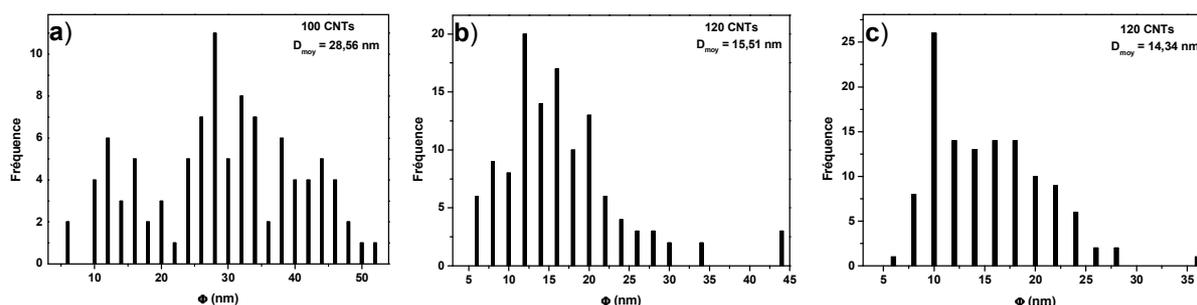


Figure II.33 : Distribution du diamètre externe des systèmes Co_xFe_7/HAP .

a) Co_7Fe_3 , b) Co_5Fe_5 et c) Co_3Fe_7 .

* Le système catalytique Ni-Co

Le troisième système catalytique à base de Ni-Co a été testé à la température de 450° C, afin de voir l'influence de l'ajout de cobalt sur l'activité catalytique du système au Ni. Le catalyseur Co_2Ni_8 est légèrement plus actif que les catalyseurs $Ni(x)/HAP$, cela pourrait s'expliquer par le fait que le cobalt favorise la diffusion du carbone sur les particules du nickel. L'activité catalytique décroît dans le sens $Ni_8Co_2 > Ni \gg Co$ (Figure II.34).

* Le système bimétallique Co5Ni5

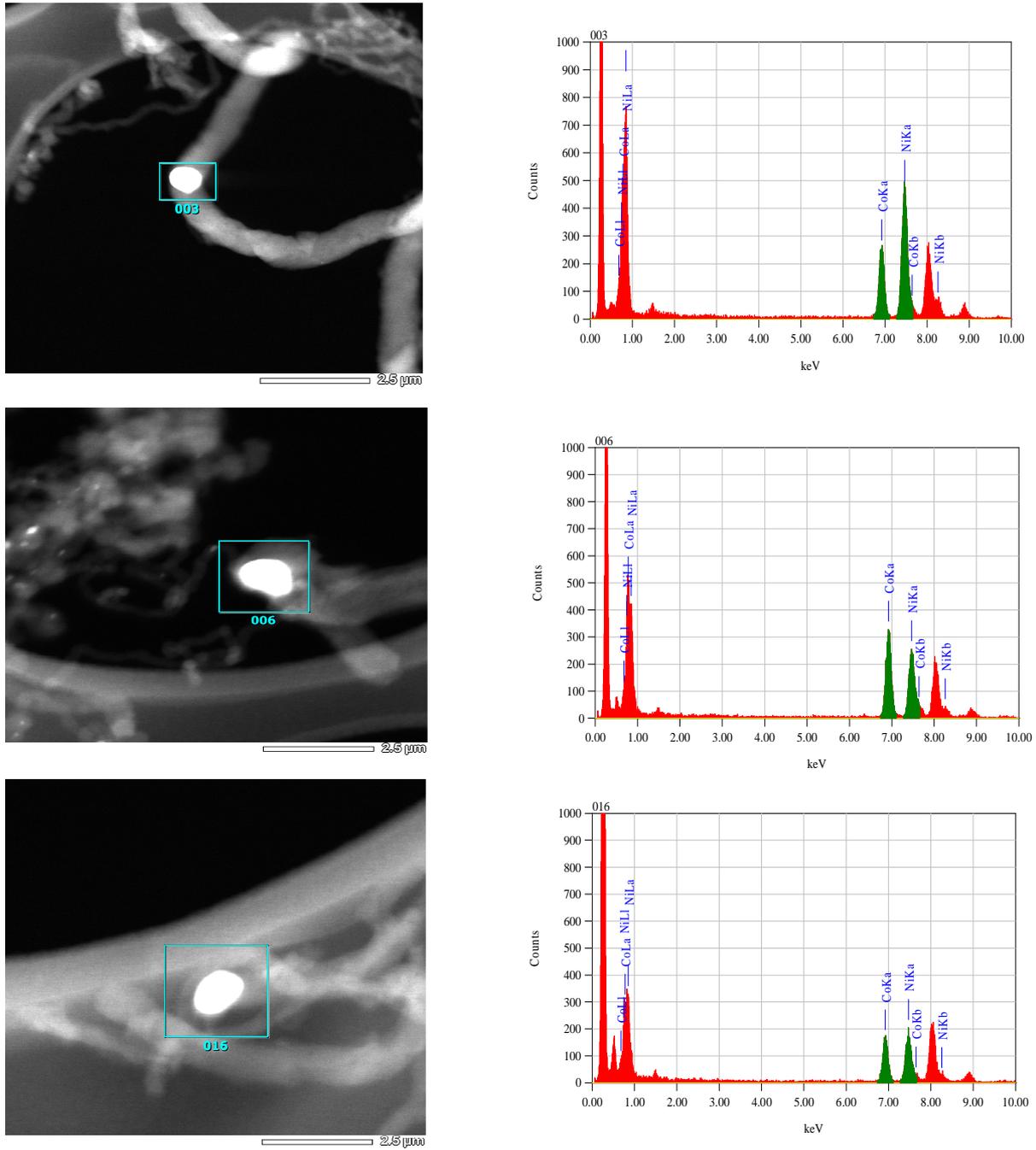


Figure II.40 : Clichés HRTEM couplé à l'EDX du système bimétallique Co₅Ni₅.

La spectroscopie Raman montre deux bandes de vibration principales la première vers 1306 cm^{-1} (bande de défauts D) et la deuxième vers 1591 cm^{-1} (bande graphite G) (Figure II.36). Le calcul du rapport d'intensité I_D/I_G pour le Ni (10) et Co(10) est respectivement de 1,68 et 1,58. En comparant avec les systèmes monométalliques, on remarque que l'ajout du cobalt aux systèmes catalytiques à base de nickel se reflète sur la structure et la cristallinité des matériaux produits. Le rapport I_D/I_G diminue avec les faibles teneurs de cobalt, puis présente une légère augmentation. Cela signifie qu'il y a de fortes interactions entre les phases quand il s'agit des mêmes charges en masse (Figure II.37).

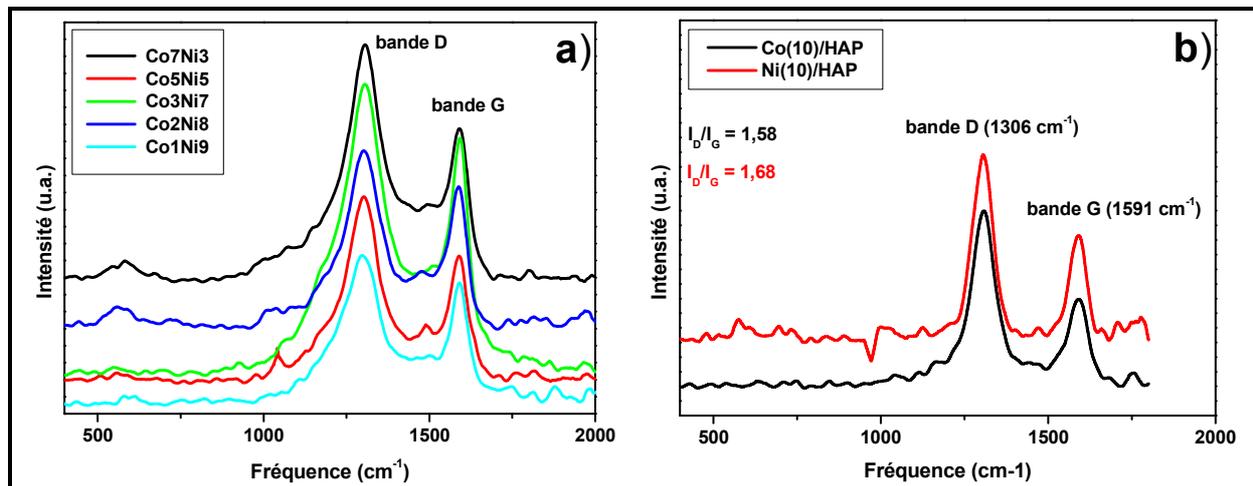


Figure II.36 : Spectres Raman ($\lambda = 785\text{ nm}$) des échantillons produits par a) des systèmes $\text{Ni}_x\text{Co}_y/\text{HAP}$ et b) par le système $\text{Ni}(10)/\text{HAP}$ et $\text{Co}(10)/\text{HAP}$.

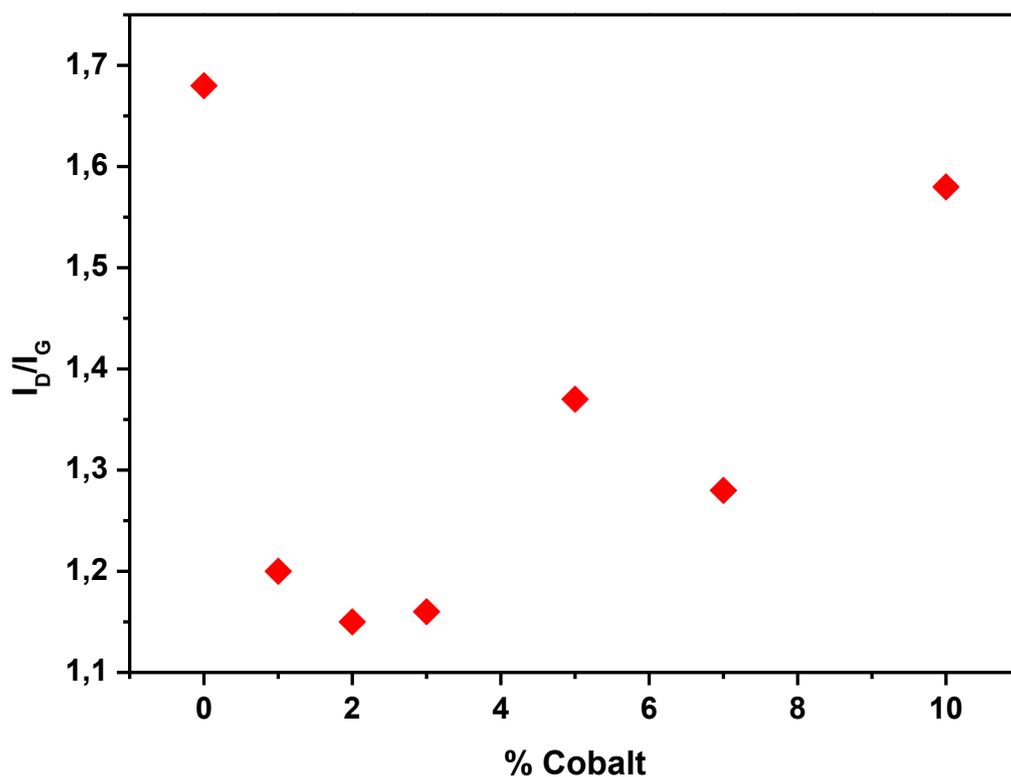


Figure II.37 : le rapport I_D/I_G des systèmes $NixCoy/HAP$ (x et y variant entre 1 et 10).

L'analyse de clichés MET (Figure II.38) nous permet de visualiser les nouvelles structures nanocarbonees produites. On remarque l'apparition de nanotubes de forme hélicoïdale. Donc le système bimétallique Ni-Co n'est pas sélectif dans la synthèse de nanostructures de carbone. Au contraire il favorise la croissance de nouvelles structures. L'activité catalytique décroît dans le sens suivant : $Ni_8Co_2 > Ni_{10} > Co_{10}$ sens opposé à celui du système bimétallique à base du Fe-Ni (non sélectif dans le cas des CNTs).

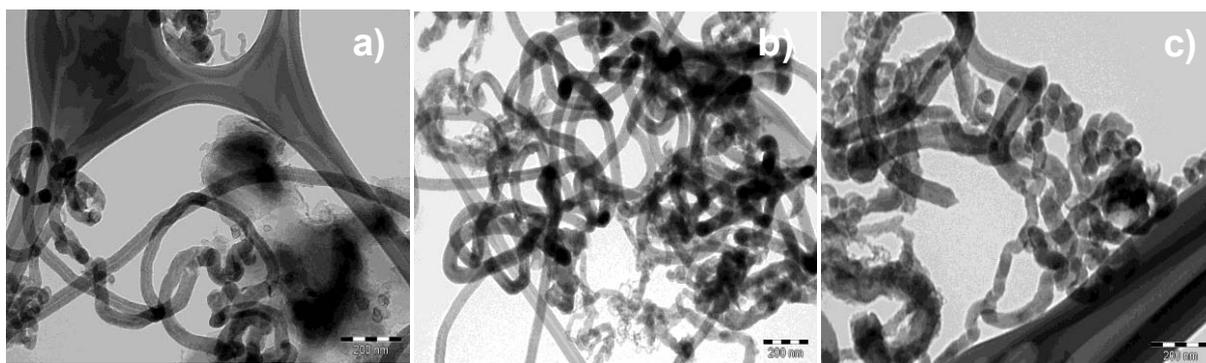


Figure II.38 : Clichés de MET des structures carbonées produits par 3 catalyseurs à base de nickel et cobalt supportés sur HAP : a) Co7Ni3, b) Co5Ni5 et c) Co3Ni7.

Les clichés de MET nous montre que le système CoxNiy/HAP est sélectif dans la synthèse de nanofibres de carbone. L'ajout du Co en faible quantité permet d'améliorer l'activité de catalyseur (Ni8Co2). La distribution du diamètre est de 3 à 91 nm, 3 à 75 nm et 3 à 123 nm avec un diamètre moyen de 34, 19 et 32 nm pour le Co7Ni3, Co5Ni5 et Co3Ni7, respectivement.

Après les tests d'activité sur les systèmes bimétalliques, nous avons décidé de faire une étude par microscopie électronique à haute résolution afin d'étudier la nature des particules métalliques formées lors de la synthèse des nanotubes de carbone. Deux échantillons ont été sélectionnés, il s'agit de Co5Ni5 et Co5Fe5. Cette étude nous a confirmé que les particules formées après l'ajout des deux précurseurs pour un catalyseur désiré sont bimétalliques et l'analyse EDX montre que la particule bimétallique sélectionnée est formée du même pourcentage pour chaque phase active introduite, nous avons sélectionné trois clichés couplés à l'EDX de trois zones différentes (extrémité des tubes, à l'intérieur des tubes, etc.) pour chacun des deux systèmes catalytiques (Figure II.39 et II.40).

* Le système bimétallique Co5Fe5

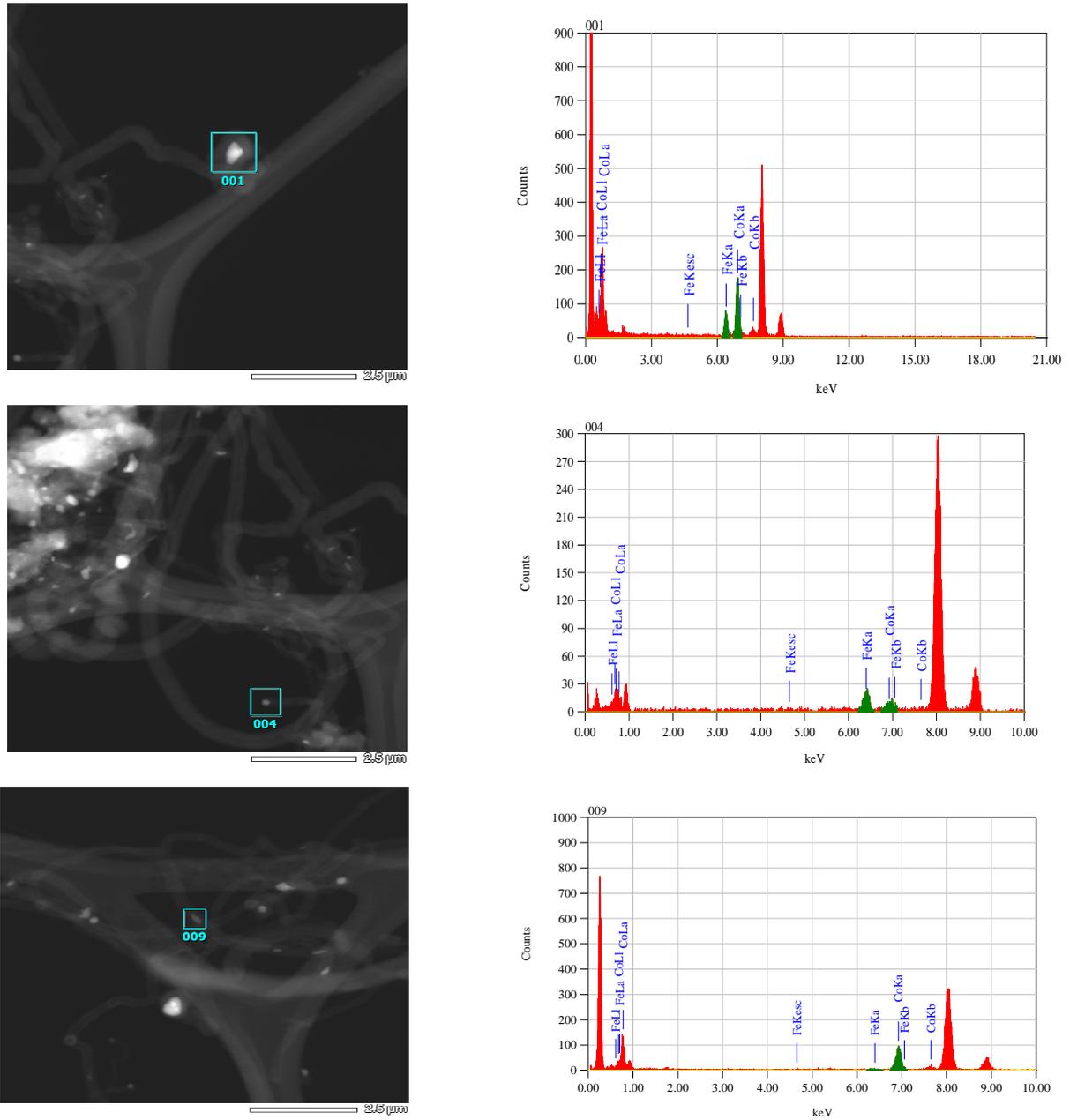


Figure II.39 : Clichés HRTEM couplé à l'EDX du système bimétallique Co₅Fe₅.

* Le système bimétallique Co5Ni5

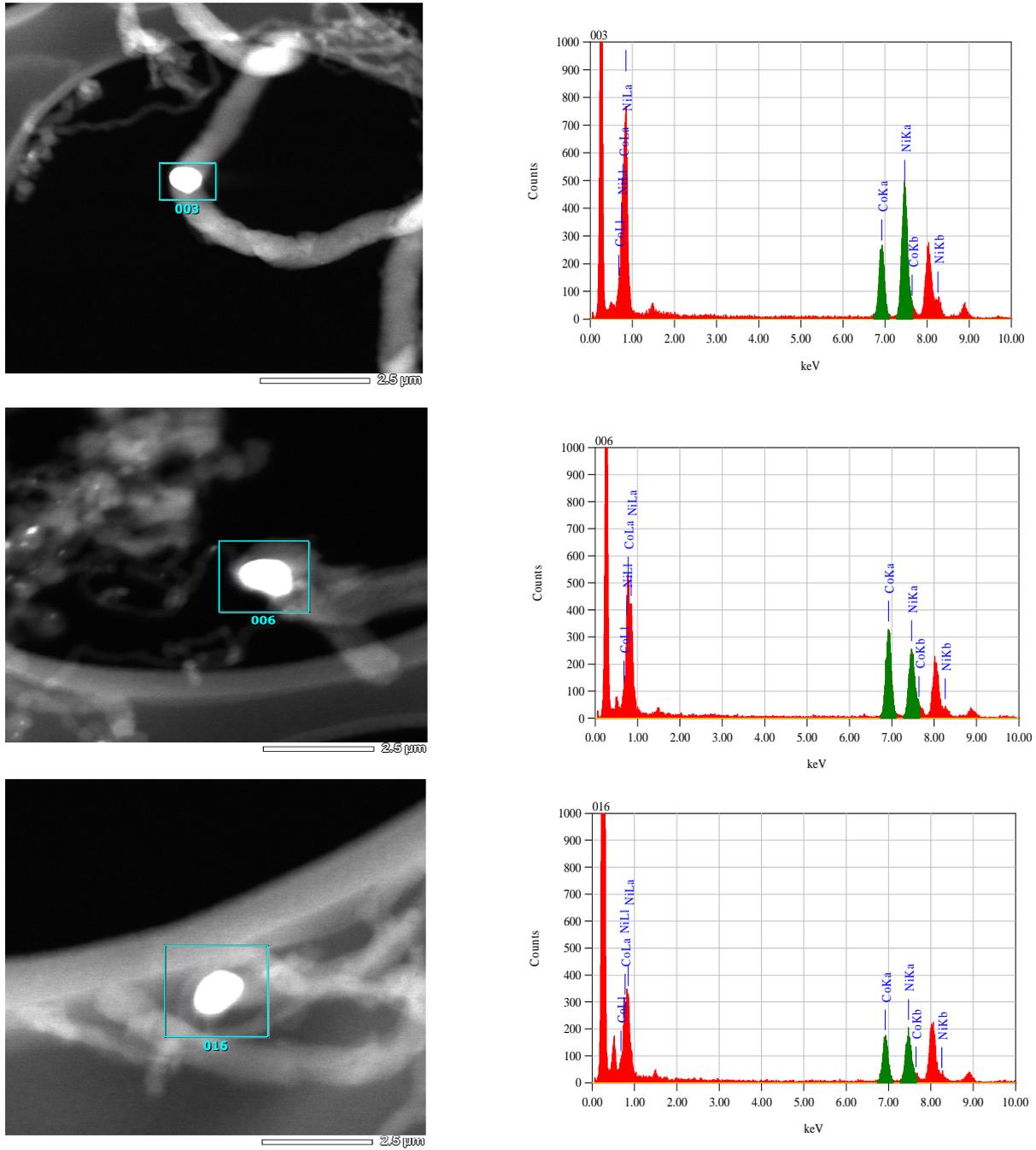


Figure II.40 : Clichés HRTEM couplé à l'EDX du système bimétallique Co₅Ni₅.

II-4- Conclusion

Dans ce chapitre nous avons préparé des systèmes catalytiques à base de métaux de transition supportés sur de l'hydroxyapatite par imprégnation en voie humide, et nous avons étudié leur caractéristiques avec différentes techniques physico-chimiques (IR, DRX, Mossbauer, MET, MEB, etc.). La synthèse des nanostructures de carbone a été effectuée par décomposition de l'éthylène comme source de carbone en présence de dihydrogène par la méthode C-CVD (dépôt chimique en phase vapeur catalytique). Les tests catalytiques de ces systèmes dans la réaction de synthèse de nanotubes de carbone ont donné des résultats encourageants. Les meilleurs résultats en termes d'homogénéité de synthèse ont été obtenus par les catalyseurs Fe(x)/HAP et Co(x)/HAP, alors que le meilleur rendement est obtenu avec le catalyseur à base de Ni(x)/HAP avec une activité de 120 g_C/g_M/h pour une charge de 10 %wt et à une température relativement basse de 450°C.

Pour les systèmes bimétalliques testés dans la réaction de synthèse de nanotubes de carbone on peut tirer des conclusions suivantes :

Ni-Fe : ce système n'est pas sélectif dans la synthèse de nanostructures carbonées. L'ajout du Ni en faible quantité au Fe (Ni₂Fe₈) permet d'atteindre une activité de 44 g_C/g_M/h.

Co-Fe : ce système est sélectif dans la synthèse de nanotubes de carbone (MWCNTs). On remarque qu'il ya eu un effet synergique entre les deux phases actives. L'ajout du cobalt en faible quantité au fer (Co₂Fe₈) permet d'atteindre une activité de 19 g_C/g_M/h, ce qui est deux fois l'activité obtenue à 10% en fer seul.

Ni–Co : ce système est sélectif dans la synthèse de nanofibres de carbone. L'effet marquant c'est que l'ajout du cobalt en faible quantité au nickel (Ni₈Co₂) permet d'atteindre une activité de 130 g_C/g_M/h.

Enfin, l'étude détaillée au microscope électronique à haute résolution couplé à l'EDX nous a confirmé que les particules formées sont à la base des deux phases actives introduites au départ lors de la préparation des catalyseurs. Ceci est en accord avec les clichés qui montrent un mélange de tubes et de fibres dans le cas des catalyseurs bimétalliques.

II-5- Références bibliographiques

- [1]** H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature* 318 (1985) 162.
- [2]** S. Iijima, *Nature* 354 (1991) 56.
- [3]** S. Iijima, T. Ichihashi, *Nature (London)* 363 (1993) 603.
- [4]** P. C. Collins, M. S. Arnold, P. Avouris, *Science* 292 (2001) 706.
- [5]** Z. Chen, W. Thiel, A. Hirsch, *ChemPhysChem* 1 (2003) 93.
- [6]** A. C. Dillon, K. M. Jones, T. A. Bekkedahl, C. H. Kiang, D. S. Bethune, M. J. Heben, *Nature* 386 (1997) 377.
- [7]** L. Schlapbach, A. Züttel, *Nature* 414 (2001) 353.
- [8]** K. Shen, H. Xu, Y. Jiang, T. Pietraß, *Carbon* 42 (2004) 2315.
- [9]** R. B. Rakhi, K. Sethupathi, S. Ramaprabhu, *Int. J. Hydrogen Energy* 33 (2008) 381.
- [10]** H. Zhang, T. Liu, T. Sreekumar, S. Kumar, V. Moore, R. Hauge, R. E. Smalley, *Nano Lett.* 3 (2003) 285.

- [11] J. N. Coleman, M. Cadek, R. Blake, K. P. Ryan, V. Nicolosi, A. Fonseca, J. B. Nagy, C. Belton, W. J. Blau, *Adv. Funct. Mater.* 14 (2004) 791.
- [12] E. T. Thostenson, Z. Ren, T. W. Chow, *Compos. Sci. Technol.* 61 (2001) 1899.
- [13] M. Cadek, J. N. Coleman, K. P. Ryan, V. Nicolosi, G. Bister, A. Fonseca, J. B. Nagy, K. Szostak, F. Beguin, W. J. Blau, *Nano Lett.* 4 (2004) 353.
- [14] M. Cadek, J. N. Coleman, V. Barron, K. Heidecke, W. J. Blau, *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002) 2503.
- [15] P. Serp, M. Corrias, P. Kalck, *Appl. Catal., A* 253 (2003) 337.
- [16] H. Vu, F. Gonçalves, R. Philippe, E. Lamouroux, M. Corrias, Y. Kihn, D. Plee, P. Kalck, P. Serp, *J. Catal.* 240 (2006) 18.
- [17] J. Garcia, H. T. Gomes, P. Serp, P. Kalck, J. L. Figueiredo, J. L. Faria, *Carbon* 44 (2006) 2384.
- [18] M. F. R. Pereira, J. L. Figueiredo, J. J. M. Órfao, P. Serp, P. Kalck, Y. Kihn, *Carbon* 42 (2004) 2807.
- [19] J. Teddy, A. Falqui, A. Corrias, D. Carta, P. Lecante, I. Gerber, P. Serp, *J. Catal.* 278 (2011) 59.
- [20] V. Bambagioni, C. Bianchini, A. Marchionni, J. Filippi, F. Vizza, J. Teddy, P. Serp, M. Zhiani, *J. Power Sources*. 190 (2009) 241.
- [21] W. Wang, P. Serp, P. Kalck, J. L. Faria, *Appl. Catal., B* 56 (2005) 305.
- [22] J. Garcia, H.T. Gomes, P. Serp, P. Kalck, J. L. Figueiredo, J. L. Faria, *Catal. Today* 102–103 (2005) 101.
- [23] W. Wang, P. Serp, P. Kalck, J. L. Faria, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 235 (2005) 194.
- [24] W. Wang, P. Serp, P. Kalck, C. G. Silva, J. L. Faria, *Mater. Res. Bull.* 43 (2008) 958.

- [25]** M. Dirk, Carbon nanotubes and Related Structures, M. Dirk & N. Martin (eds), J. Wiley & Co. KGaA, pp 199-232.
- [26]** A. M. Morales, C. M. Lieber, Science 279 (1998) 208.
- [27]** W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, Nature 347 (1990) 354.
- [28]** R. E. Smalley, J. H. Hafner, D. T. Colbert, K. Smith, US patent US 19980601010903.
- [29]** Y. Murakami, S. Chiashi, Y. Miyauchi, M. Hu, M. Ogura, T. Okubo, S. Maruyama, Chem. Phys. Lett. 385 (2004) 298.
- [30]** C. T. Hsieh, Y. T. Lin, W.Y. Chen, J. L. Wei, Powder Technol. 192 (2009) 16.
- [31]** D. Kunii, O. Levenspiel, Fluidization Engineering 2nd edition, 1991, Reed Publishing.
- [32]** W. Qian, F. Wei, T. Liu, Z. W. Wang, H. Yu, G. Luo, L. Xiang, X. Deng, AIChE J. 49 (2003) 619.
- [33]** W. Qian, L. Tang, W. Zhanwen, W. Fei, L. Zhifei, L. Guohua, L. Yongdan, Appl. Catal., A 260 (2004) 223.
- [34]** M. A. Ermakova, D. Y. Ermakov, G. G. Kuvnishov, L. M. Plyasova, J. Catal. 187 (1999) 77.
- [35]** K. Y. Tran, B. Heinrichs, J. F. Colomer, J. P. Pirard, S. Lambert, Appl. Catal., A 318 (2007) 63.
- [36]** M. Pérez-Cabero, I. Rodríguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz, J. Catal. 215 (2003) 305.
- [37]** P. Régis, B. Caussat, A. Falqui, Y. Kihn, P. Kalck, S. Bordère, D. Plee, P. Gaillard, D. Bernard, P. Serp, J. Catal. 263 (2009) 345.

- [38] H. Li, N. Zhao, C. Hea, C. Shi, X. Du, J. Li, Q. Cui, *Mater. Sci. Eng., A* 476 (2008) 230
- [39] Y. H. Mo, A. K. M. F. Kibria, K. S. Nahm, *Synth. Met.* 122 (2001) 443.
- [40] S. P. Chai, S. H. S. Zein, A. R. Mohamed, *Mater. Lett.* 61 (2007) 3519.
- [41] M. Escobar, M. S. Moreno, R. J. Candal, M. C. Marchi, A. Caso, P. I. Polosecki, G. H. Rubiolo, S. Goyanes, *Appl. Surf. Sci.* 254 (2007) 251.
- [42] Y. Zhu, T. Lin, Q. Liu, Y. Chen, G. Zhang, H. Xiong, H. Zhang, *Mater. Sci. Eng., B* 127 (2006) 198.
- [43] P. Mauron, C. Emmenegger, P. Sudan, P. Wenger, S. Rentsch, A. Züttel, *Diamond Relat. Mater.* 12 (2003) 780.
- [44] A. Romero, A. Garrido, A. N. Márquez, A. R. de la Osa, A. de Lucas, J. L. Valverde, *Appl. Catal., A* 319 (2007) 246.
- [45] S. Huang, A. W. H. Mau, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 8285.
- [46] Z. F. Ren, Z. P. Huang, J. W. Xu, J. H. Wang, P. Bush, M. P. Siegal, P. N. Provencio, *Science* 282 (1998) 1105.
- [47] W. D. Zhang, Y. Wen., S. M. Liu, W. C. Tjui, G. Q. Xu, L. M. Gan, *Carbon* 40 (2002) 1981.
- [48] C. T. Hsieh, Y. T. Lin, J. Y. Lin, J. L. Wei, *Mater. Chem. Phys.* 114 (2009) 702.
- [49] K. Dasgupta, R. Venugopalan, D. Sathiyamoorthy, *Mater. Lett.* 61 (2007) 4496.
- [50] S. P. Sharma, C. Lakkads, *Surf. Coat. Technol.* 203 (2009) 1329.
- [51] J. Cheng, X. Zhang, Y. Ye, *J. Solid State Chem.* 179 (2006) 91.
- [52] S. P. Chai, S. H. S. Zein, A. R. Mohamed, *Diamond Relat. Mater.* 16 (2007) 1656.
- [53] X. Qi, Y. Deng, W. Zhong, Y. Yang, C. Qin, C. Au, Y. Du, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 808.

- [54] H. Li, L. Wang, C. Liang, Z. Wang, W. Zhao, *Mater. Sci. Eng., B* 166 (2010) 19.
- [55] K. MacKenzie, O. Dunens, A. T. Harris, *Sep. Purif. Technol.* 66 (2009) 209.
- [56] L. Stobinski, B. Lesiak, L. Kövér, J. Tóth, S. Biniak, G. Trykowski, J. Judek, *J. Alloys Compd.* 501 (2010) 77.
- [57] Y. Shao, G. Yin, J. Zhang, Y. Gao, *Electrochim. Acta* 51 (2006) 5853.
- [58] J.-F. Colomer, P. Piedigrosso, A. Fonseca, J.B. Nagy, *Synth. Met.* 103 (1999) 2482.
- [59] S. H. Su, W. T. Chiang, C. C. Lin, M. Yokoyama, *Physica E* 40 (2008) 2322.
- [60] S. Porroa, S. Musso, M. Vinante, L. Vanzetti, M. Anderle, F. Trotta, A. Tagliaferro, *Physica E* 37 (2007) 58.
- [61] E. R. Piñero, P. Azaïs, T. Cacciaguerra, D. C. Amorós, A. L. Solano, F. Béguin, *Carbon* 43 (2005) 786.
- [62] R. Andrews, D. Jacques, D. Qian, E.C. Dickey, *Carbon* 39 (2001) 1681.
- [63] M. Khachani, M. Kacimi, A. Ensuque, J. Y. Piquemal, C. Connan, F.B. Verduraz, M. Ziyad, *Appl. Catal., A* 388 (2010) 113.
- [64] C. Boucetta, M. Kacimi, A. Ensuque, J. Y. Piquemal, F. B. Verduraz, M. Ziyad, *Appl. Catal., A* 356 (2009) 201.
- [65] Z. Boukha, M. Kacimi, M. Ziyad, A. Ensuque, F.B. Verduraz, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 270 (2007) 205.
- [66] Z. Boukha, M. Kacimi, M. F. R. Pereira, J. L. Faria, J. L. Figueiredo, M. Ziyad, *Appl. Catal., A* 317 (2007) 299.
- [67] K. Elkabouss, M. Kacimi, M. Ziyad, S. Ammar, F.B. Verduraz, *J. Catal.* 228 (2004) 264.
- [68] E. Weisang, P. A. Engeihad, "Colloque international sur les phosphates minéraux" Société chimique de France, ed., Paris, 165 16-20 Mai (1968).

- [69] A. S. Posner, A. Perloff, A.F. Diorio, *Acta Crystallogr.* 11 (1958) 308.
- [70] C. B. Beevers, D. B. Mc Intyre, *Miner. Mag.* 27 (1946) 254.
- [71] K. Sudarsnan, P. E. Mackie, R. A. Young, *Mater. Res. Bull.* 7 (1972) 1331.
- [72] H. Suda, M. Kakihana, M. Yoshimura, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 6752.
- [73] J. C. Elliott, *Nature* 230 (1971) 72.
- [74] T. Ishikawa, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 99 (1996) 301.
- [75] M. A Fanovich, J. M. P. Lopez, *J. Mater. Sci. - Mater. Med.* 9 (1998). 53.
- [76] A. Jillavenkatesa, S. R. Condrate, *J. Mater. Sci.* 33 (1998) 4111.
- [77] D. M. Liu, T. Troczynski, W. J. Tseng, *Biomater.* 22 (2001) 1721.
- [78] Y. Han, S. Li, X. Wang, X. Chen, *Mater. Res. Bull.* 39 (2004) 25.
- [79] S. K. Padmanabhan, A. Balakrishnan, M. C. Chu, Y. J. Lee, T. N. Kim, S. J. Cho, *Particuology* 7 (2009) 466.
- [80] J. C Trombe, Thèse, I.N.P Toulouse (1973).
- [81] C. Li, F. Meng, *Electrochim. Acta* 51 (2006) 5853.
- [82] P. Maestro, P. Dougier, *L'actualité chimique (june-july)* 15 (1982).
- [83] B. Sallek Thèse, INP Toulouse 1993.
- [84] E. Hayek., H. Newesely, *Inorg. Syntheses* 7 (1963) 63.
- [85] J. Arends, J. Christoffersen, M. R. Christoffersen, H. Eckert, B. O. Fowler, J. C. Heughebaert, G. H. Nancollas, J. P. Yesinowski, S. J. Zawacki, *J. Cryst. Growth* 84 (1987) 515.
- [86] G. Bonel, J. C. Heughebaert, M. Heughebaert, J. L. Lacout, A. Lebugle, *Bioceramics* 523 (1988) 115.
- [87] J. G. Morales, J. T. Burgues, T. Boix, J. Fraile, R. R. Clemente, *Crys. Res. Technol.* 36 (2001) 15.

- [88] A. Osaka, Y. Miura, K. Takeuchi, M. Asada, K. Takahashi, *J. Mater. Sci. - Mater. Med.* 2(1991) 51.
- [89]. K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, *Pure Appl. Chem.* 57 (1985). 603.
- [90] Y. Zhang, Z. Li, W. Sun, C. Xia, *Catal. Commun.* 10 (2008) 237.
- [91] G. Montel, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1993 (1968).
- [92] H. Tanaka, M. Chikazawa, K. Kandori, T. Ishikawa, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2 (2000) 2647.
- [93] B. O. Fowler, *Inorg. Chem.*, 13 (1974) 194.
- [94] S. J. Joris, C. H. Amberg, *J. Phys. Chem.* 75 (1971) 3172.
- [95] <http://lasurface.com/xps/index.php>.
- [96] X. Gao, J. Shen, Y. Hsia, Y. Chen, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 89 (1993) 1079.
- [97] T. Ren-Yuan, Z. Su, W. Chengyu, L. Dongbai, L. Liwu, *J. Catal.* 106 (1987) 440.
- [98] M. Petrera, G. Gubitosa, A. Gennaro, N. Burriesci, *Gazz. Chim. Ital.* 110 (1980) 465.
- [99] K. Chen, L. Dong, Q. Yan, Y. Chen, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 93 (1997) 2203.
- [100] Y. Xie, X. Xu, B. Zhao, Y. Tang, *Catal. Lett.* 13 (1992) 239.
- [101] M. C. Hobson, H. M. Gager, *J. Catal.* 16 (1970) 254.
- [102] T. C. Huang, H. H. Wei, *Hyperfine Interactions* 28 (1986) 887.
- [103] M. Carbuicchio, *J. Chem. Phys.* 70 (1979) 784.
- [104] A. S. Teja, P. Y. Koh, *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* 55 (2009) 22.
- [105] G. Salviulo, M. Bettinelli, U. Russo, A. Speghini, L. Nodari, *J. Mater. Sci.* 46 (2011) 46.

- [106] C. C Silva, I. F Vasconcelos, A. S. B Sombra, M. A Valente, Phys. Scr. 80 (2009) 055706.
- [107] C. C Silva, M. P. F. Graça, M. A. Valente, A. S. B. Sombra, Phys. Scr. 79 (2009) 055601.
- [108] M. Jiang, J. Terra, A. M. Rossi, M. A. Morales, E. M. B. Saitovitch, D. E. Ellis, Phys. Rev. B 66 (2002) 224107-1.
- [109] K. Mori, S. Kanai, T. Hara, T. Mizugaki, K. Ebitani, K. Jitsukawa, K. Kaneda, Chem. Mater. 19 (2007) 1249.
- [110] D. Holland, A. Mekki, I. A. Gee, C. F. McConville, J. A. Johnson, C. E. Johnson, P. Appleyard, M. Thomas, J. Non Cryst. Sol. 253 (1999) 192.
- [111] B. O. Mysen, Geochim. Cosmochim. Acta 70 (2006) 3121.
- [112] C. Albon, D. Muresan, R. E. Vanderberghe, S. Simon, J. Non Cryst. Sol. 354 (2008) 4603.
- [113] R. L. McCormick, G. O. Alptekin, Catal. Today 55 (2000) 269.
- [114] S. Herreyre, P. Gadelle, P. Moral, J. M. M. Millet, J. Phys. Chem. Solids 58 (1997) 1539.
- [115] I. V. Murin, V. M. Smirnov, G. P. Voronkov, V. G. Semenov, V. G. Povarov, B. M. Sinel'nikov, Solid State Ionics 133 (2000) 203.
- [116] Y. C. Choi, D. T. Bae, Y. H. Lee, B. S. Lee, I. T. Han, W. B. Choi, N. S. Lee, J. M. Kim, Synth. Met. 108 (2000) 159.
- [117] K. Hernadi, A. Fonseca, J. B. Nagy, D. Bernaerts, J. Riga, A. A. Lucas, Synth. Met. 77 (1996) 31.
- [118] S. K. Shaikhutdinov, L. B. Avdeeva, B. N. Novgorodov, V. I. Zorkowsky, D. I. Kochubey, Catal. Lett. 47 (1997) 35.
- [119] Y. H. Mo, M. Shajahan, A. K. M. F. Kibria, K. S. Nahm, Carbon 42 (2004) 2245.

- [120] I. Willems, Z. Konya, J. F. Colomer, G. Van Tendeloo, N. Nagaraju, A. Fonseca, J. B. Nagy, Chem. Phys. Lett. 317 (2000) 71.
- [121] P. E. Anderson, N. M. Rodriguez, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 593 (2000) 45.
- [122] M. Andersson, P. A. Henning, K. Jansson, M. Nygren, J. Mater. Res. 15 (2000) 1822.
- [123] J. Kong, A. M. Cassel, H. Dai, Chem. Phys. Lett. 292 (1998) 567.
- [124] K. Hernadi, A. Fonseca, J. B. Nagy, A. Siska, I. Kiricsi, Appl. Catal. A, 199 (2000) 245.
- [125] J. Cheng, X. Zhang, Z. Luo, F. Liu, Y. Ye, W. Yin, W. Liu, Y. Han, Mater. Chem. Phys. 95 (2006) 5.
- [126] C. W. Huang, H. C. Wu, W. H. Lin, Y. Y. Li, Carbon 47 (2009) 795.
- [127] A. Romero, A. Garrido, A. N. Márquez, P. Sánchez, A. de Lucas, J. L. Valverde, Microp. Mesop. Mater. 110 (2008) 318.
- [128] T. V. Reshetenko, L. B. Avdeeva, V. A. Ushakov, E. M. Moroz, A. N. Shmakov, V. V. Kriventsov, D. I. Kochubey, Yu. T. Pavlyukhin, A. L. Chuvilin, Z. R. Ismagilov, Appl. Cat. A, 270 (2004) 87.
- [129] W. Qian, T. Liu, Z. Wang, H. Yu, Z. Li, F. Wei, G. Luo, Carbon 41 (2003) 2487.
- [130] A. K. M. Fazle Kibria, Y. H. Mo, K. S. Nahm, M. J. Kim, Carbon 40 (2002) 1241.
- [131] V. Z. Mordkovich, E. A. Dolgova, A. R. Karaeva, D. N. Kharitonov, I. A. Maslov, A. A. Kamenev, V. F. Tretjakov, Carbon 45 (2007) 62.
- [132] A. K. M. Fazle Kibria, Y. H. Mo, K. S. Nahm, Cat. Lett. 71 (2001) 229.
- [133] Z. Konya, I. Vesselenyi, K. Lazar, J. Kiss, I. Kiricsi, IEEE Trans. Nanotechnol. 3 (2004) 73.

- [134] T. Murakami, K. Mitikami, S. Ishigaki, K. Matsumoto, K. Nishio, T. Isshiki, H. Harima, *J. Appl. Phys.* 100 (2006) 94303.
- [135] S. Huang, A. W. H. Mau, *J. Phys. Chem. B*, 107 (2003) 8285.
- [136] X. Wang, W. Yue, M. He, M. Liu, J. Zhang, Z. Liu, *Chem. Mater.* 16 (2004) 799.
- [137] A. Reyhani, S. Z. Mortazavi, O. Akhavan, A. Z. Moshfegh, S. Lahooti, *Appl. Surf. Sc.* 253 (2007) 8458.
- [138] V. V. Chesnokov, R. A. Buyanov, I. V. Mishakov, V. I. Zaikovskii, *Kinet. Catal.* 47 (2006) 445.
- [139] R. Atchudan, A. Pandurangan, T. Somanathan, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 309 (2009) 146.
- [140] N. M. Rodriguez, A. Chambers, R. T. K. Baker, *Langmuir* 11 (1995) 3862.
- [141] N. Krishnankutty, C. Park, N. M. Rodriguez, R. T. K. Baker, *Catal. Today* 37 (1997) 295.
- [142] M. Takizawa, S. bandow, M. Yudasaka, Y. Ando, H. Shimoyama, S. Iijima, *Chem. Phys. Lett.* 326 (2000) 351.
- [143] I. Willems, Z. Konya, J.-F. Colomer, G. Van Tendeloo, N. Nagaraju, A. Fonseca, J. B. Nagy, *Chem. Phys. Lett.* 317 (2000) 71.
- [144] Y. Li, X. B. Zhang, X. Y. Tao, J. M. Xu, W. Z. Huang, J. H. Luo, Z. Q. Luo, T. Li, F. Liu, Y. Bao, H. J. Geise, *Carbon* 43 (2005) 295.
- [145] J. M. Xu, X. B. Zhang, Y. Li, X. Y. Tao, F. Chen, T. Li, Y. Bao, H. J Geise, *Diamond Relat. Mater.* 13 (2004) 1807.
- [146] H. J. Jeong, K. K. Kim, S. Y. Jeong, M. H. Park, C. W. Yang, Y. H. Lee, *J. Phys. Chem. B*, 46 (2004) 17695.
- [147] V. V. Chesnokov, V. I. Zaikovskii, A. S. Chichkan, R. A. Buyanov, *Appl. Cat. A*, 363 (2009) 86.

- [148] M. S. Mohlala, X.-Y. Liu, J. M. Robinson, N. J. Coville, *Organometallics* 24 (2005) 972.
- [149] W. H. Mandeville, L. K. Truesdale, H. Tennent, US Patent, US2001/0036549 A1.
- [150] S. Buchholz, V. Michele, Leslaw, C. Munnich, R. Rudolf, A. Wolf, US Patent, US2008/0003169 A1.
- [151] S. Sato, A. Kawabata, D. Kondo, M. Nihei, Y. Awano, *Chem. Phys. Lett.* 402 (2005) 149.
- [152] K. Hernadi, A. Fonseca, J. B. Nagy, A. Fudala, D. Bernaerts, I. Kiricsi, *Appl. Catal., A* 228 (2002) 103.
- [153] N. Okazaki, S. Hosokawa, T. Goto, Y. Nakayama, *J. Phys. Chem. B*, 109 (2005) 17366.
- [154] J. Wei, H. Zhu, Y. jia, Q. Shu, C. Li, K. Wang, B. Wei, Y. Zhu, Z. Wang, J. Luo, W. Liu, D. Wu, *Carbon* 45 (2007) 2152.
- [155] A. Barreiro, C. Kramberger, M. H. Rummeli, A. Grüneis, D. Grimm, S. Hampel, T. Gemming, B. Büchner, A. Bachtold, T. Pichler, *Carbon* 45 (2007) 55.
- [156] L. Ci, Z. Rao, Z. Zhou, D. Tang, X. Yan, Y. Liang, D. Liu, H. Yuan, W. Zhou, G. Wang, W. Liu, S. Xie, *Chem. Phys. Lett.* 359 (2002) 63.
- [157] V. Jourdain, O. Stéphan, M. Castignolles, A. Loiseau, P. Bernier, *Adv. Mater.* 16 (2004) 447.
- [158] Z. Balogh, G. Halasi, B. Korbely, K. Hernadi, *Appl. Cat. A*, 344 (2008) 191.
- [159] C. Park, M. A. Keane, *ChemPhysChem* 2 (2001) 733.
- [160] S. D. Mhlanga, N. J. Coville, *Diamond Relat. Mater.* 17 (2008) 1489.
- [161] A. Serquis, X. Z. Liao, J. Y. huang, Q. X. Jia, D. E. Peterson, Y. T. Zhu, *Carbon* 41 (2003) 2635.

- [162] K. Y. Tran, B. Heinrichs, J. F. Colomer, J. P. Pirard, S. Lambert, *Appl. Catal. A*, 318 (2007) 63.
- [163] B. K. Singh, S. W. Cho, K. S. Bartwal, N. D. Hoa, H. Ryu, *Solid State Commun.* 144 (2007) 498.
- [164] Z. Kónya, I. Vesselényi, J. Kiss, A. Farkas, A. Oszkó, I. Kiricsi, *Appl. Catal., A* 260 (2004) 55.
- [165] Z. Li, R. Little, E. Dervishi, V. Saini, Y. Xu, A. R. Biris, D. Lupu, S. Trigwell, D. Saini, A. S. Biris, *Chem. Phys.* 353 (2008) 25.
- [166] I. Willems, Z. Kónya, J. F. Colomer, G. V. Tendeloo, N. Nagaraju, A. Fonseca, J. B. Nagy, *Chem. Phys. Lett.* 317 (2000) 71.
- [167] F. Ding, A. Rosen, K. Bolton, *Chem. Phys. Lett.* 393 (2004) 309.
- [168] S. Esconjauregui, C. M. Whelan, K. Maex, *Carbon* 47 (2009) 659.

Lire
la seconde partie
de la thèse