

THESE

présentée en vue de l'obtention du

DOCTORAT

de l'Université Paul Sabatier de Toulouse
(arrêté ministériel du 30 mars 1992)

Spécialité : SCIENCE DES MATERIAUX

par

Emmanuel FLAHAUT

**SYNTHESE PAR VOIE CATALYTIQUE ET CARACTERISATION
DE COMPOSITES NANOTUBES DE CARBONE - METAL - OXYDE.
POUDRES ET MATERIAUX DENSES.**

Soutenue le 9 Décembre 1999 devant la Commission d'Examen :

Président	A. ROUSSET	Professeur à l'Université de Toulouse III
Rapporteurs	F. BEGUIN	Professeur à l'Université d'Orléans
	J. L. CHERMANT	Directeur de recherche CNRS, Caen
	P. GADELLE	Maître de Conférences à l'INP de Grenoble
Examineurs	P. MASCLET	Ingénieur à la DGA
	A. PEIGNEY	Maître de Conférences à l'Université de Toulouse III

NOTATIONS ET DEFINITIONS	1
INTRODUCTION	2

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1 - <u>Nanotubes de carbone</u>	3
I.1.1 - Introduction	3
I.1.2 - Structure des NTC.....	3
I.1.3 - Propriétés et applications des NTC.....	5
I.1.3.1 - Propriétés mécaniques	5
I.1.3.2 - Propriétés électriques.....	6
I.1.3.3 - Applications des nanotubes de carbone.....	6
I.1.4 - Méthodes de synthèse et mécanismes	8
I.1.4.1 - Introduction.....	8
I.1.4.2 - Décharge d'un arc électrique	8
I.1.4.3 - Ablation laser	9
I.1.4.4 - Méthodes catalytiques	9
I.1.5 - Extraction et purification des NTC	19
I.2 - <u>Poudres nanocomposites Métal-Oxyde et NTC-Métal-Oxyde</u>	23
I.2.1 - Introduction	23
I.2.2 - Poudres nanocomposites Métal-Oxyde.....	23
I.2.3 - Poudres nanocomposites NTC-Métal-Oxyde	23
I.3 - <u>Composites massifs</u>	27
I.3.1 - Composites massifs Métal-Oxyde	27
I.3.2 - Composites massifs incluant des nanotubes de carbone	28
I.3.2.1 - Introduction.....	28
I.3.2.2 - Composites à matrice métallique	29
I.3.2.3 - Composites à matrice polymère	30
I.3.2.4 - Composites à matrice céramique.....	32

CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

II.1 - <u>Méthodes d'élaboration</u>	33
II.1.1 - Synthèse des poudres nanocomposites	33
II.1.1.1 - Synthèse des solutions solides	33
II.1.1.1.1 - Synthèse des solutions solides $Al_{2-2x}Fe_{2x}O_3$	34

Définitions et notations utilisées dans ce mémoire

Définitions

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

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

Filament : Terme général désignant les formes carbonées unidimensionnelles.

Notations

%m : Pourcentage massique.

% mol. : Pourcentage molaire.

% cat. : Pourcentage cationique.

Cn : Teneur en carbone des poudres composites NTC-M-Oxyde (% m).

Sss : Surface spécifique de poudre de solution solide (m^2/g).

Sr : Surface spécifique de poudre composite NTC-M-Oxyde (m^2/g).

S_{to} : Surface spécifique de poudre composite après oxydation sous air à 900°C , 2h (m^2/g).

ΔS : Paramètre de quantité de NTC dans les poudres composites NTC-M-Oxyde.
($\Delta\text{S} = \text{S}_r - \text{S}_{to}$) (m^2/g) ; représente l'aire du carbone rapportée à 1g de poudre composite.

$\Delta\text{S}/\text{Cn}$: Paramètre de qualité du carbone dans les poudres composites NTC-M-Oxyde (m^2/g) ;
représente l'aire du carbone rapportée à 1g de carbone.

Ce : Teneur en carbone dans les produits d'extraction des poudres composites (% m).

Se : Surface spécifique des produits d'extraction des poudres composites (m^2/g).

Tr : Température maximale du cycle thermique de réduction ($^\circ\text{C}$).

t_r : Durée du palier de réduction.

(B) : Poudre broyée par attrition.

(NB) : Poudre non broyée - notation employée uniquement lors de comparaison avec des poudres broyées.

(CD) : Refroidissement sous H_2 (réduction).

(NCD) : Refroidissement sous $\text{H}_2\text{-CH}_4$ (réduction) - notation employée uniquement lors de comparaison avec des refroidissements sous H_2 .

Chapitre I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1 - Nanotubes de carbone

I.1.1 - Introduction

A la question "*Qu'est exactement un nanotube de carbone (noté CNT) ?*", Ebbesen [1] propose la réponse suivante : "*un fullerène, une fibre, un microcristal, un tube... peut-être un peu de chacun et plus encore*". Les NTC sont en effet à l'intersection de deux domaines, celui bien connu des fibres de carbone et celui, plus récent, des fullerènes [2].

Si des fibres de carbone creuses étaient déjà étudiées depuis de nombreuses années, c'est en 1991 qu'Iijima [3] rapportait le premier l'observation de tubes de carbone d'un diamètre de l'ordre du nanomètre et les mettait en relation avec les fullerènes récemment découverts. Depuis lors, de nombreux travaux tant expérimentaux que théoriques ont permis d'améliorer les méthodes de synthèse des NTC, de déterminer leur structure, de calculer et de mesurer leurs propriétés physiques.

La plupart des travaux théoriques concernent les nanotubes monofeuillets mais la mesure pratique des propriétés physiques de si petits objets s'est révélée être un défi très délicat à relever.

I.1.2 - Structure des NTC

Un nanotube de carbone monofeuillet consiste en un cylindre formé par l'enroulement sur lui même d'un plan de base du graphite (feuillelet de graphène, composé d'atomes de carbone hybridés sp^2 et arrangés de manière à former des hexagones). Chaque extrémité du tube peut être fermée par un couvercle contenant 6 pentagones, de sorte que les couvercles forment un fullerène s'ils sont regroupés [4]. Il existe différentes manière de construire un cylindre en enroulant un feuillelet de graphène. Deux seulement d'entre elles conduisent à des structures non chirales qui sont dénommées *armchair* et *zigzag* (Fig. I.1).

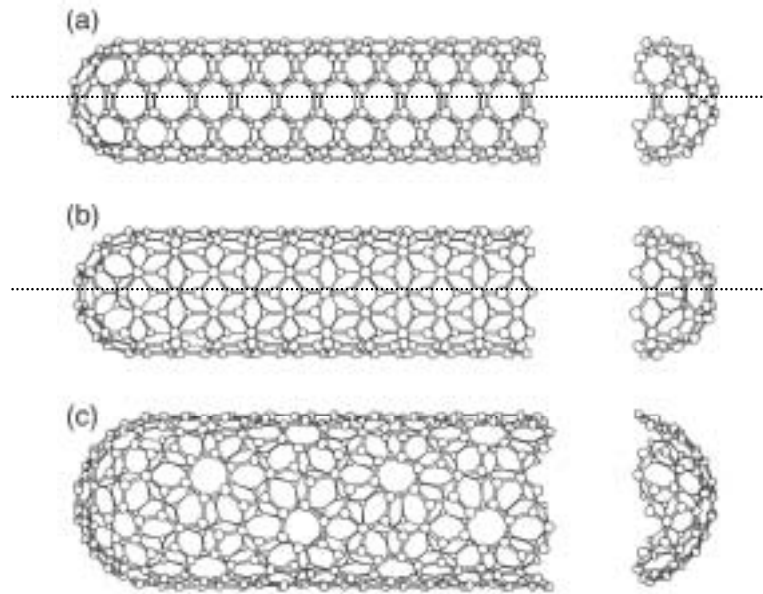


Figure I.1 : Structures des NTC armchair (a), zigzag (b) et hélicoïdal (c) [5].

L'enroulement d'un feuillet de graphène peut être représenté par un vecteur auquel correspondent deux indices entiers notés n et m . La notation (n, m) représente alors le point du réseau qui peut être utilisé pour déterminer le diamètre et l'hélicité du tube obtenu lorsque le feuillet de graphène est enroulé sur lui-même de telle sorte que les points d'origine $(0, 0)$ et (n, m) se superposent (Fig. I.2).

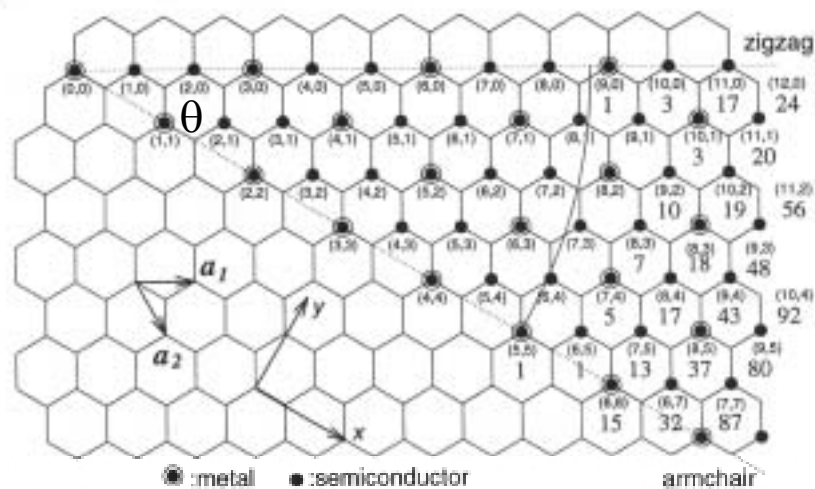


Figure I.2 : Enroulement d'un feuillet de graphène de manière à former un CNT. Le vecteur (n, m) permet de repérer chaque point du réseau. L'angle chirale est nul pour les tubes zigzag et vaut 30° pour les tubes armchair [6]

Les NTC peuvent être monofeuillets ou bien multi-feuillets s'ils sont composés de plusieurs tubes concentriques. Dans ce cas, Iijima [3] a montré par diffraction électronique que l'espacement entre deux feuillets est de 0,34 nm, soit un peu plus que la distance dans le graphite. ($d_{002} = 0.335$ nm). Endo et al. ont observé que l'espacement inter-feuillets diminue lorsque le diamètre du tube augmente [7]. Cette différence peut s'expliquer par une combinaison de l'effet de la courbure du tube, ainsi que par des interactions de type Van der Waals qui s'exercent entre les feuillets successifs.

La présence de défauts topologiques sur la partie cylindrique des tubes peut conduire à une modification de la direction de leur axe. La courbure de la surface peut être positive (vers l'intérieur) si l'on remplace un hexagone du réseau par un pentagone, ou négative (vers l'extérieur) si on le remplace par un heptagone.

I.1.3 - Propriétés et applications des NTC

I.1.3.1 - Propriétés mécaniques

Les études théoriques puis expérimentales ont montré que les NTC possèdent d'excellentes caractéristiques mécaniques.

Le module de Young d'un tube multi-feuillets a été calculé [8] comme étant jusqu'à 1,4 fois plus important que celui d'un whisker de graphite (environ 1 TPa) et des mesures ont été réalisées à partir de la fréquence de vibration thermique de NTC dans un microscope électronique en transmission, conduisant à des valeurs comprises entre 0,4 TPa et 3,7 TPa [9]. La valeur moyenne est de 1,8 TPa, ce qui est bien supérieur aux fibres de carbone commerciales (de l'ordre de 800 GPa). Une étude plus récente réalisée par Wong et al. [10] à l'aide d'un microscope à force atomique a permis de mesurer un module de Young moyen d'environ 1,28 TPa, indépendamment du diamètre du tube.

Malgré leur grande rigidité, les NTC se plient au-delà d'une certaine contrainte : l'observation directe en haute résolution au microscope électronique en transmission (MET) met immédiatement en évidence leur extraordinaire flexibilité [11, 12] ; la courbure semble en effet entièrement réversible jusqu'à un angle critique qui atteint 110° pour un tube monofeuillet [13].

I.1.3.2 - Propriétés électriques

Les études théoriques [4] suggèrent que tous les tubes armchair sont des conducteurs électroniques de type métallique, ainsi que les tubes zigzag pour lesquels l'indice n est un multiple de 3. Dans le cas général, il est prédit que seuls les tubes pour lesquels $\frac{m+2n}{3}$ prend une valeur entière peuvent être des conducteurs de type métallique. Dans le cas contraire, les tubes doivent posséder des propriétés semi-conductrices.

Les caractéristiques électriques des NTC ont été étudiées de manière théorique [14-18] et expérimentale [19-21]. La difficulté majeure consiste à travailler sur des tubes isolés et non sur des faisceaux de NTC, du fait du manque de reproductibilité des mesures sur ces derniers échantillons. Les mesures réalisées sur des tubes multi-feuillets isolés montrent que chaque tube possède ses propres caractéristiques électriques [17, 21] conduisant à un comportement métallique ou non. Les valeurs de résistivité à 300K (mesure à 4 pointes) sont comprises entre $1,2 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ et $5,1 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ [22].

Lee et al. [23] ont récemment montré qu'il est possible de diminuer jusqu'à un facteur 30 la résistivité à température ambiante des NTC en les dopant à l'aide de K ou de Br.

Les mesures les plus récentes concernent des tubes monofeuillets et montrent qu'ils se comportent comme des fils quantiques, dans lesquels la conduction semble se produire par saut d'énergie quantifiés, en bon accord avec les prédictions théoriques [24].

I.1.3.3 - Applications des nanotubes de carbone

La grande rigidité des NTC, ainsi que leur diamètre nanométrique et leur flexibilité a permis à Dai et al. [25] de réaliser dès 1996 une pointe pour microscopie à champ proche en collant un CNT sur une pointe de microscope à force atomique (AFM).

Wong et al. [26] ont développé une méthode permettant de réaliser de l'imagerie avec un contraste chimique en collant un CNT fonctionnalisé sur une pointe d'AFM commerciale.

Plus récemment, Hafner et al. [27] sont parvenus à faire croître par CVD des NTC directement sur une pointe d'AFM en Si. Le procédé (imprégnation) est rapide et peu coûteux ; il permet d'obtenir des images de haute résolution d'une qualité exceptionnelle.

L'émission de champ par les NTC est peut-être à l'heure actuelle leur application la plus prometteuse. De nombreux auteurs [28-32] ont étudié le phénomène et Saito et al. [33] (Samsung, Corée) ont réalisé des dispositifs comportant une cathode de NTC et un écran phosphorescent, capables d'émettre dans le visible avec une brillance excellente. Ces dispositifs consomment très peu d'énergie et sont d'un coût de fabrication concurrentiel. Il s'agit de la première application industrielle utilisant des NTC.

L'application des NTC en électronique moléculaire est aussi à signaler [34, 35]. Récemment, Tans et al. [36] ont réalisé le premier prototype de composant électronique moléculaire, un transistor à effet de champ constitué d'un seul CNT monofeuillet.

La jonction entre deux NTC de caractéristiques différentes (semi-conducteur ou métallique) à l'aide de défauts topologiques (pentagones, heptagones) pourrait conduire à des hétéro-jonctions dont une application possible serait la réalisation de diodes rectifiantes [37]. Plusieurs auteurs se sont intéressés à ce type de jonctions [38-40].

L'exploration spatiale fait aussi partie des nombreux domaines d'application envisagés pour les NTC, notamment pour l'allègement des véhicules spatiaux en les employant dans des composites, actuellement à l'étude par Files et al. [41] à la NASA. Toujours à la NASA, Globus et al. [42] ont imaginé des machines moléculaires (articulations diverses, ressorts, moteurs...) qui ne fonctionnent qu'à l'état de simulation à l'heure actuelle mais dont la réalisation pratique, si elle voit le jour, pourrait ouvrir la voie à des applications en nanomécanique.

Baughman et al. [43] (Allied Signal) ont très récemment réalisé et fait fonctionner les premiers nano-actionneurs à base de films de NTC monofeuillets collés sur un support isolant. Quelques volts suffisent à provoquer un fléchissement du support lorsque celui-ci est immergé dans une solution aqueuse de NaCl (électrolyte).

Enfin, les NTC peuvent aussi être utilisés pour le stockage de l'énergie [44], notamment pour des applications électrochimiques en vue de la réalisation d'accumulateurs (insertion de Li [45, 46]) ou de piles à combustible (insertion de H₂ [47]). Ye et al. [48] sont parvenus récemment à adsorber plus de 8% m de H₂ sur des faisceaux de NTC monofeuillets.

I.1.4 - Méthodes de synthèse et mécanismes

I.1.4.1 - Introduction

Les NTC peuvent être préparés par différentes méthodes. Si la synthèse par décharge d'un arc électrique entre deux électrodes de graphite [49] est historiquement la plus répandue, d'autres procédés tels que l'ablation Laser [50] ou la décomposition catalytique de molécules contenant du carbone [51] sont disponibles. Les NTC peuvent aussi être obtenus par voie électrochimique à l'aide d'électrodes de graphite en milieu sels fondus [52, 53], par vaporisation - condensation de graphite dopé (Co, Ni) à l'aide de l'énergie solaire [54, 55], par pyrolyse de polymères organiques [56].

I.1.4.2 - Décharge d'un arc électrique

L'appareillage utilisé pour la synthèse des NTC par décharge d'un arc électrique est semblable à celui mis en œuvre pour la préparation de fullerènes. Iijima [3], Ebbesen et Ajayan [57] ont proposé des améliorations en vue de la synthèse à grande échelle de NTC. Si les NTC multi-feuillets peuvent être synthétisés sans l'aide d'un catalyseur métallique (les diamètres sont généralement compris entre 2 et 30 nm [16, 58, 59], ce dernier est nécessaire à l'obtention de NTC monofeuillets. Les NTC alors obtenus possèdent un diamètre généralement compris entre 0,7 nm et 5 nm selon le catalyseur utilisé [60-63] et leur longueur n'excède pas quelques μm [49].

Les échantillons obtenus ne contiennent pas uniquement des NTC mais aussi des nanoparticules, des fullerènes, et beaucoup de carbone amorphe. La purification par traitement thermique permet d'aboutir à des tubes monofeuillets purs, mais le rendement en masse est très faible et avoisine 1% [64].

La quantité et la qualité des NTC obtenus dépend des nombreux paramètres expérimentaux inhérents au procédé mais surtout du mélange catalyseur-graphite utilisé. De nombreux métaux, purs ou alliés, ont été testés par différents auteurs et les résultats obtenus varient de façon significative [49].

I.1.4.3 - Ablation Laser

Guo et al. [65] ont proposé une méthode de synthèse de NTC monofeuillets basée sur la vaporisation d'un mélange de carbone et de métal de transition par un faisceau laser. Les NTC sont obtenus avec un rendement compris entre 70% et 90% et sont de meilleure qualité (pas de dépôts de carbone amorphe) que ceux obtenus par la méthode de l'arc électrique. Leur diamètre est compris entre 1 nm et 1,6 nm [66] et ils se regroupent en faisceaux dont la longueur peut atteindre 100 μm [67]. Contrairement à la méthode de l'arc électrique, le procédé peut fonctionner en continu. Parmi les catalyseurs utilisés, Ni conduit au meilleur rendement, suivi de Co. Pt donne peu de NTC alors que Cu et Nb n'en donnent aucun. Les alliages binaires Co-Ni et Co-Pt permettent d'augmenter le rendement en NTC monofeuillets d'un facteur 10 à 100 par comparaison avec les métaux non alliés. Un mécanisme de croissance dit du "*scooter*" [67] est proposé, dans lequel quelques atomes métalliques (voire un seul) se trouvent chimisorbés à l'extrémité ouverte du tube en formation et stabilisent les liaisons pendantes des atomes de carbone qui s'y trouvent en se déplaçant sur la circonférence du tube. Ce faisant, la vapeur de carbone qui entre en contact avec le métal diffuse dans ce dernier puis de nouveaux atomes de carbone viennent s'ajouter à l'extrémité ouverte du tube, permettant ainsi son allongement.

I.1.4.4 - Méthodes catalytiques

Les méthodes catalytiques visent à décomposer un flux gazeux contenant un hydrocarbure (principalement CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 et C_6H_6 , généralement en mélange avec H_2) ou du CO sur de petites particules d'un métal de transition. La formation de fibres de carbone par décomposition catalytique de gaz carbonés sur des particules métalliques est connue depuis longtemps [68] et les différents mécanismes de croissance proposés sont débattus depuis de nombreuses années.

De nombreux paramètres, dont la température et la durée du traitement, la composition et le débit du mélange gazeux, la nature et la taille des particules catalytiques, jouent sur la nature des espèces carbonées qui sont produites. Il peut s'agir de carbone amorphe, de particules de carbone reliées ou non aux particules de métal ou de carbure (le cas échéant), de

fibres de carbone ou encore de divers types de formes tubulaires parmi lesquelles des NTC au sens d'Iijima.

Rodriguez [69] et Laurent et al. [51] ont passé en revue les avancées les plus marquantes dans la synthèse de ces nanostructures, notamment à la lumière des progrès réalisés en microscopie électronique. Il semble que les espèces actives pour la synthèse des filaments de carbone et des NTC sont les métaux ou des alliages métal-carbone, et non les carbures correspondants (le cas échéant). Le diamètre des tubes est relié à celui des particules catalytiques et il est donc nécessaire que ces dernières soient de taille nanométrique à la température de synthèse des NTC. La taille des particules dépend de la méthode employée pour les produire [51].

Il est intéressant de noter que les NTC obtenus par les méthodes catalytiques sont généralement plus longs (de quelques dizaines de μm à quelques centaines de μm) que ceux obtenus par la méthode de décharge d'un arc électrique, mais du même ordre de grandeur que ceux produits par ablation laser [67].

Les méthodes passées en revue [51, 69] font généralement appel à des supports catalytiques préparés par imprégnation d'un substrat (graphite, alumine, silice, ou encore fibres de carbone) avec un sel du métal choisi. Un traitement de réduction ultérieur permet d'obtenir les particules métalliques catalytiques, mais leur distribution de taille est généralement si large (entre 2 et plus de 20 nm [70] selon les méthodes de préparation et les métaux employés) que ces méthodes manquent singulièrement de sélectivité pour la synthèse de NTC (mono et multi-feuillets) et conduisent souvent à la formation de fibres de carbone, creuses ou non.

Oberlin et al. [71] se sont intéressés à la préparation de fibres de carbone par pyrolyse d'un mélange $\text{H}_2\text{-C}_6\text{H}_6$ sur Fe. Ils rapportent que les filaments obtenus possèdent des formes variées et qu'un tube creux dont le diamètre varie entre 2 nm et plus de 50 nm est observé. Ils supposent que la partie interne se forme dans un premier temps puis qu'un épaissement pyrolytique intervient ensuite. L'épaisseur de ce dépôt diminue lorsque la teneur en C_6H_6 diminue dans le mélange ou que la durée du traitement diminue. Très peu de particules de cémentite ont été observées au sommet du cylindre central de chaque fibre. Ces auteurs proposent un modèle de croissance basé sur la diffusion de surface d'espèces carbonées sur la

particule catalytique [Fig. 1.3 (a)], supposée dans un état quasi-liquide. L'entité "métal-carbone" ainsi formée peut se dissocier au niveau de l'interface métal-support et former ainsi le commencement d'un feuillet de carbone. Cette étape se reproduit et des feuillets de carbone se développent par croissance latérale [Fig. 1.3 (b)] jusqu'à ce que la force exercée sur le support soit suffisamment importante pour provoquer le décrochement de la particule catalytique. Celle-ci se soulève au-dessus de son support [Fig. 1.3 (c)] et la croissance continue. Le canal central reste vide car aucune espèce carbonée ne peut atteindre la partie arrière de la particule. La croissance s'arrête du fait du piégeage progressif du métal entre les feuillets de carbone.

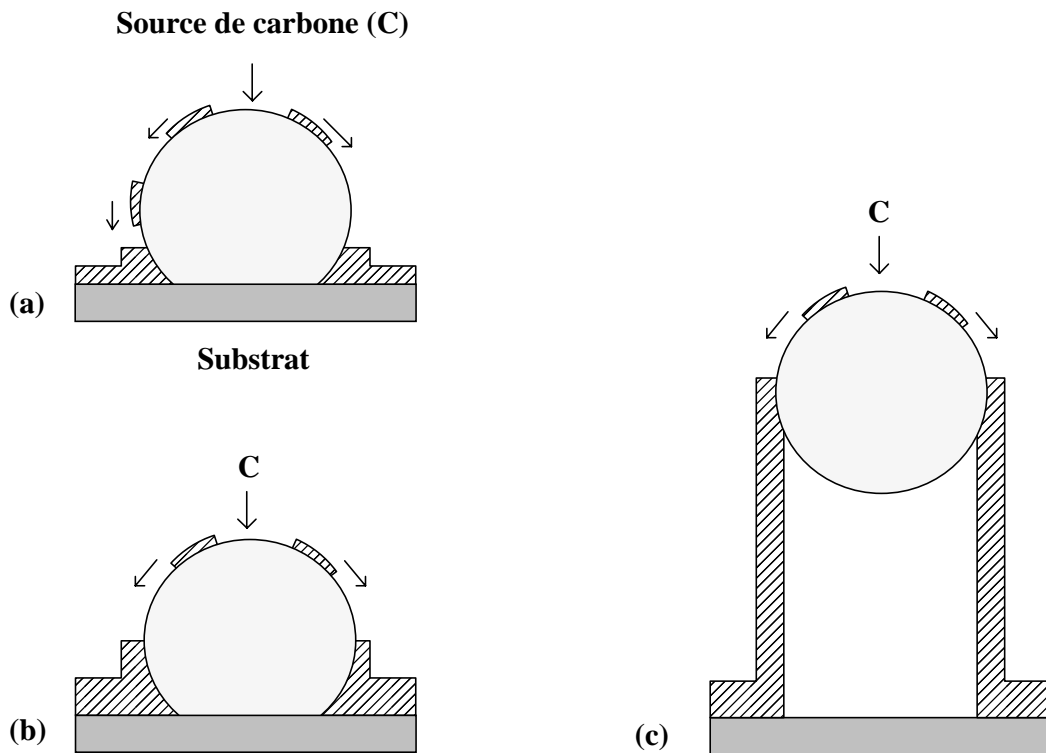


Figure 1.3 : Illustration schématique du mécanisme de formation d'un filament de carbone tubulaire (adapté de [71]).

Le modèle pour la morphologie des filaments de carbone proposé par Tibbetts [72] suppose que la décomposition des molécules gazeuses et la dissolution des espèces carbonées ainsi obtenues se déroulent sur une même face de la particule. Celle-ci devient sursaturée en carbone et le gradient de potentiel chimique qui en résulte provoque la diffusion du carbone

vers l'arrière de la particule où la précipitation se produit (Fig. I.4). Du fait de l'anisotropie d'énergie de surface du graphite, l'énergie requise pour la croissance du filament est minimale si les parois cylindriques du filament correspondent à des plans de base du graphite, qui précipitent parallèlement aux plans extérieurs en conservant un canal central creux.

Tibbetts signale que les diamètres internes calculés à l'aide de ce modèle sont en bon accord avec les observations réalisées au MET.

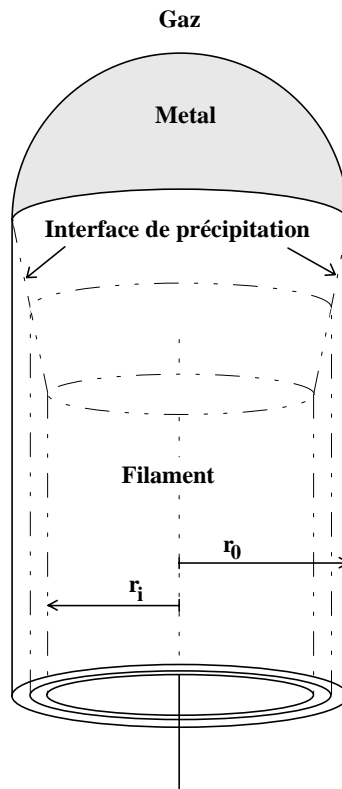


Figure I.4 : Modèle de formation de filaments tubulaires, montrant les diamètres interne et externe ainsi que l'interface de précipitation (adapté de [72]).

Bénissad et al. [73-76], puis récemment Le et al. [77] se sont intéressés à la décomposition de mélanges H_2-CH_4 sur des feuilles de graphite imprégnées de sels de Fe (nitrate, sulfate). Leurs résultats confirment en général les conclusions d'Oberlin et al. [71], Tibbetts [72], et Baker et al. [78, 79]. Ces auteurs [73-77] proposent que la nanoparticule active pour la croissance des nanotubes est à l'état liquide et supposent que l'allongement des tubes est très rapide (quelques secondes). Yacaman et al. [80] signalent eux aussi la synthèse de NTC multi-feuillets par décomposition de C_2H_2 sur du graphite imprégné de sels de Fe.

Baker et Rodriguez [78] ont préparé des filaments de carbone et des NTC par chauffage respectivement de poudre de Fe ou de nanoparticules de Fe supportées par du carbone, dans un mélange C_2H_4 -CO-He à 600°C. Ils signalent que les filaments ne se sont formés que sur les nanoparticules de Fe supportées sur le graphite (< 20 nm) et que les particules de Fe composant la poudre utilisée dans l'autre expérience, de plus grande taille (> 20 nm) n'ont donné naissance qu'à des nanofibres de carbone. Les particules de catalyseur sont situées à l'extrémité des tubes et aucun dépôt de carbone amorphe n'est observé du fait de la faible température de travail. Les travaux précédents du groupe de Baker [79] ont montré que le taux de croissance des filaments linéaires varie de façon inversement proportionnelle avec le diamètre de la particule catalytique.

Ces auteurs proposent un mécanisme de formation des filaments de carbone impliquant 4 étapes différentes :

- Adsorption du gaz sur la surface du métal puis décomposition conduisant à l'obtention d'espèces chimisorbées,
- Dissolution des espèces carbonées puis diffusion au travers de la particule jusqu'aux zones actives pour la croissance,
- Précipitation des espèces carbonées pour former le corps du filament,
- Migration des espèces carbonées restant en surface jusqu'à enrobage complet de la particule métallique.

Ce mécanisme se base sur l'observation que le carbone précipite sur la face arrière de la particule métallique et l'entraîne au-dessus de la surface qui lui servait de support.

L'arrangement cristallographique de la particule métallique va déterminer la direction dans laquelle le carbone va précipiter : parallèlement à la direction de croissance [Fig. I.5 (a)], en adoptant la structure dite "en arrêtes de poisson" (fibre creuse) [Fig. I.5 (b)], ou encore perpendiculairement à la direction de croissance [Fig. I.5 (c)].

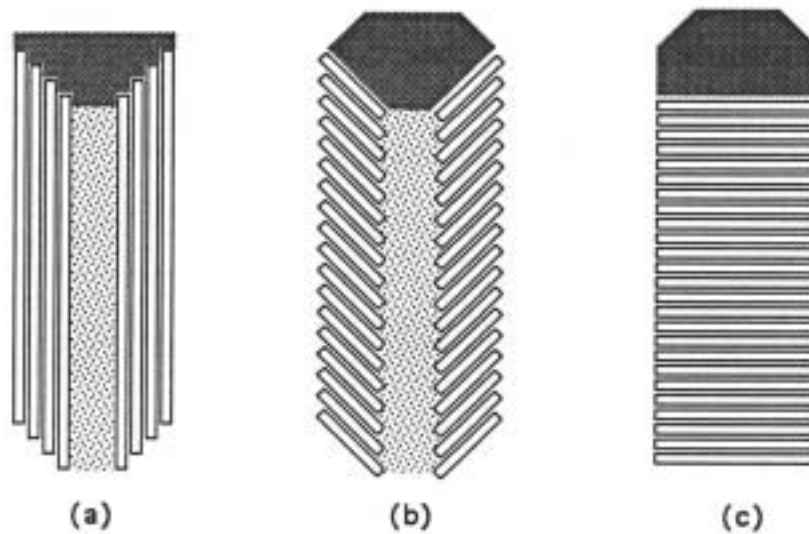


Figure 1.5 : Représentation schématique des différents arrangements possibles des parois graphitiques dans les NTC (a) ou les nanofibres de carbone (b, c). D'après [81].

La plupart des travaux évoqués précédemment ont été réalisés avant la découverte des fullerènes et des NTC ; les auteurs ne se sont pas attachés à améliorer les conditions de synthèse afin de les orienter vers la synthèse de NTC. Des études plus récentes se sont intéressées à ce problème.

Ivanov et al. [82] ont préparé des NTC par décomposition de C_2H_2 (et 1:4 $H_2:C_2H_2$) sur des particules de métal (Fe, Co, Ni, Cu) bien dispersées et solidement adsorbées sur divers supports (copeaux de graphite, silice). En utilisant Fe ou Co comme catalyseur, la plupart des filaments obtenus sont graphitiques et quelquefois recouverts d'un dépôt de carbone amorphe, alors que l'utilisation de Ni ou de Cu conduit à une quantité plus importante de produit amorphe. L'association Co-SiO₂, a conduit aux meilleurs résultats pour la synthèse de NTC multi-feuillets. Les NTC obtenus sont rectilignes ou bien hélicoïdaux, avec un diamètre interne compris entre 3 nm et 7 nm, et un diamètre externe compris entre 15 et 20 nm. Ils atteignent jusqu'à 30 μm de long. Le diamètre externe et l'épaisseur des tubes dépendent du diamètre de la particule métallique. Cependant, aucune particule métallique n'est observée à l'extrémité des NTC, indiquant que le mécanisme de croissance est différent de ceux précédemment décrits [71-79].

Ces chercheurs [82] ont optimisé la méthode de préparation du catalyseur, ainsi que les conditions de synthèse ; ils ont mis au point une méthode d'échange ionique - précipitation qui permet d'obtenir une meilleure dispersion des métaux sur la silice qu'avec la technique d'imprégnation classique. En outre, ils signalent qu'une diminution de la température de réaction (de 700°C à 600°C) conduit à une diminution importante de la proportion de carbone amorphe, accompagnée d'une moins bonne cristallisation des NTC. Une diminution de la durée de réaction (pour une température donnée) limite la formation de carbone amorphe. L'allongement des NTC a aussi été corrélé à la durée du traitement, en accord avec Yacaman et al. [80]. Cependant, il est rapporté que les tubes les plus longs sont aussi les plus épais.

Des travaux plus récents du même groupe d'auteurs [83-85] mettent en avant la meilleure sélectivité et les rendements plus importants offerts par les méthodes catalytiques par comparaison avec la méthode de l'arc électrique en matière de synthèse de NTC multi-feuillets. Une amélioration a encore été proposée par ces auteurs [84, 85], qui consiste à utiliser comme catalyseur du Co supporté par une zéolite, ce qui conduit à une répartition très homogène de particules métalliques de diamètre compris entre 1 nm et 50 nm. Il s'agit du seul support catalytique avec lequel ces auteurs ont pu observer la formation de NTC très fins (4 nm) avec généralement 2 ou trois feuillets seulement. La quantité obtenue est toutefois très faible.

Il est proposé [84] qu'un carbure de Co, et non le Co, soit l'espèce catalytiquement active pour la formation des NTC. Ce groupe a proposé des mécanismes de croissance pour les NTC hélicoïdaux [86, 87]. Ils ont aussi proposé un mécanisme permettant d'expliquer l'observation de NTC multi-feuillets dans lesquels la particule catalytique n'est pas à l'extrémité, mais à l'intérieur du tube (Fig. I.6).

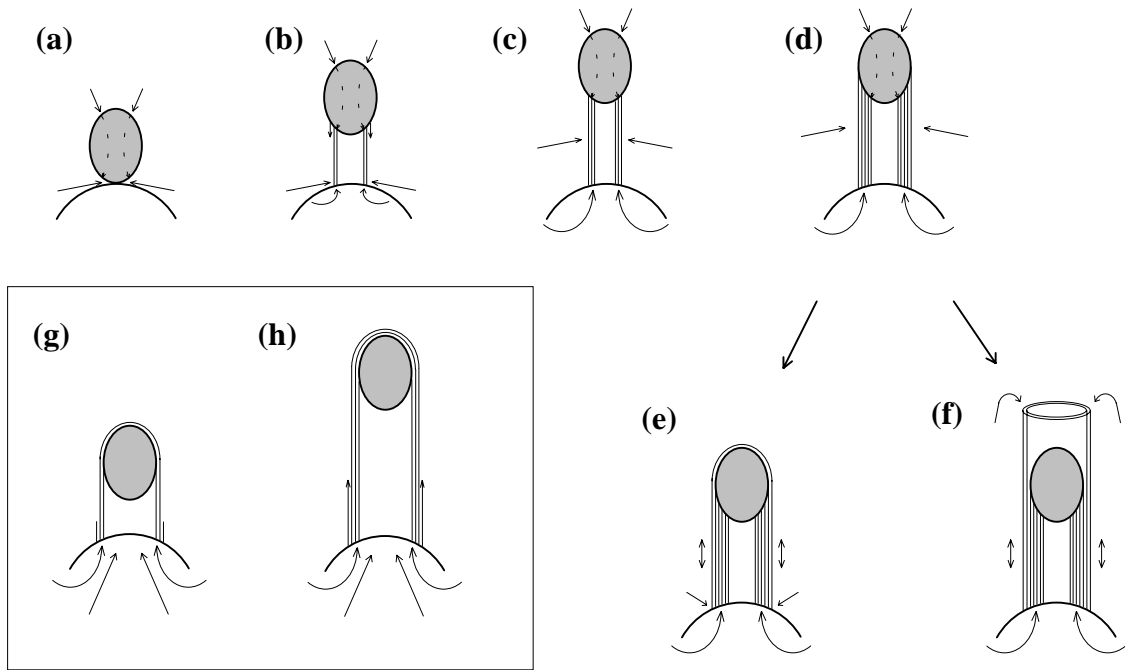


Figure I.6 : Modèle de croissance de NTC multi-feuillets proposé par Amelinckx et al. [87].

Une petite particule métallique repose sur une autre, plus grosse, qui lui sert de support [Fig. I.6 (a)] ; la petite particule est soulevée de son support par la formation de feuillets de graphène, issus de la diffusion du carbone au travers de la particule et de son support [Fig. I.6 (b, c)]. Le diamètre externe du tube finit par être égal à celui de la petite particule catalytique [Fig. I.6 (d)]. Une couche de graphite recouvre la petite particule en empêche toute croissance ultérieure par l'extrémité du tube [Fig. I.6 (e)]. Par contre, de nouveaux feuillets issus de la particule qui servait initialement de support peuvent toujours se former et englober la petite particule [Fig. I.6 (f)]. L'encadré [Fig. I.6 (g, h)] représente le cas où la petite particule est recouverte par du graphite dès le départ. Dans ce cas, la croissance a lieu par extrusion depuis la particule servant de support et diffusion le long des parois déjà formées.

Colomer et al. [88] ont préparé très récemment des NTC monofeuillets par décomposition catalytique de C_2H_4 sur Fe, Co, Ni ou leurs alliages (particules supportées sur Al_2O_3 ou SiO_2). Les NTC monofeuillets observés isolément ont un diamètre compris entre 1,6 et 5 nm ; ceux qui sont regroupés en faisceaux ont un diamètre de 0,7 nm. Lorsque le support est SiO_2 , les nanotubes sont recouverts d'un épais dépôt de carbone amorphe.

Kong et al. [89] ont synthétisé des NTC par décomposition catalytique de CH_4 sur différents oxydes (Fe_2O_3 , CoO, NiO, CoO/NiO) supportés sur Al_2O_3 ou SiO_2 . Dans le cas de

Fe_2O_3 , ils obtiennent des NTC monofeuillets de diamètre compris entre 1 et 6 nm, ainsi que des tubes bi-feuillets. Les nanotubes observés apparaissent exempts de carbone amorphe. Les auteurs n'observent pas de particules métalliques à l'extrémité des NTC. Ils soulignent que des mesures quantitatives font défaut à leur résultats.

Cassel et al. [90] sont récemment parvenus, en s'inspirant des travaux de Hafner et al. [91], à préparer des NTC monofeuillets en quantité de l'ordre du gramme. Ces derniers sont obtenus par décomposition catalytique de CH_4 sur des particules de Fe/Mo supportées sur un mélange $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Dans les meilleures conditions, le produit contient 42% m de NTC monofeuillets, exempts de carbone amorphe. L'aspect purification des NTC (élimination du support catalytique) n'est pas abordé.

Herreyre [92] a préparé des filaments et des NTC par dismutation de CO sur Fe, Co ou Fe-Co (50:50). Les tubes les plus fins (6 à 7 nm) sont obtenus avec le cobalt. L'ajout de H_2 , même en très faible proportion, favorise le dépôt de carbone mais ne modifie cependant pas la morphologie des filaments.

Hafner et al. [91] ont décomposé CO et C_2H_4 respectivement sur des particules de Mo ou Fe-Mo (9:1). Ils obtiennent essentiellement des NTC monofeuillets et bi-feuillets. Ils proposent que la croissance des NTC est limitée par la diffusion des gaz jusqu'aux particules catalytiques. Un calcul théorique basé sur des considérations énergétiques indique que la taille limite de particule pour produire des NTC se situe vers 3 nm. Au-delà, l'encapsulation est favorisée.

Dai et al. [93] ont préparé des NTC monofeuillets isolés par dismutation de CO catalysée par des particules de Mo de quelques nm de diamètre. Le diamètre des NTC obtenus est compris entre 1 nm et 5 nm ; il correspond au diamètre des particules catalytiques. Ces auteurs proposent un mécanisme de croissance nommé mécanisme du Yarmulke (calotte de carbone). La figure I.6 illustre ce mécanisme, qui s'applique aussi bien aux tubes monofeuillets qu'aux tubes multi-feuillets. Une particule métallique de taille nanométrique [Fig. I.7 (a)] contient une très grande proportion d'atomes de surface. La présence d'un capuchon de graphène [Fig. I.7 (b)], dont les bords sont solidement chimisorbés sur la particule catalytique, peut minimiser l'énergie de surface des atomes métalliques du fait de la

faible énergie de surface du plan de base du graphite. Le carbone qui continue de se déposer à la surface de la particule peut se positionner de trois façons différentes. Il peut s'ajouter à la section cylindrique du tube qui croît [Fig. I.7 (c)], ou bien contribuer à la formation d'une nouvelle calotte [Fig. I.7 (d)], sous la couche la plus interne. Les parois concentriques forment un cylindre, recouvert par la particule catalytique chimisorbée à son extrémité [Fig. I.7 (e)]. Enfin, la surface d'origine peut aussi continuer de croître autour de la particule [Fig. I.7 (f)] jusqu'à l'entourer complètement et la désactiver.

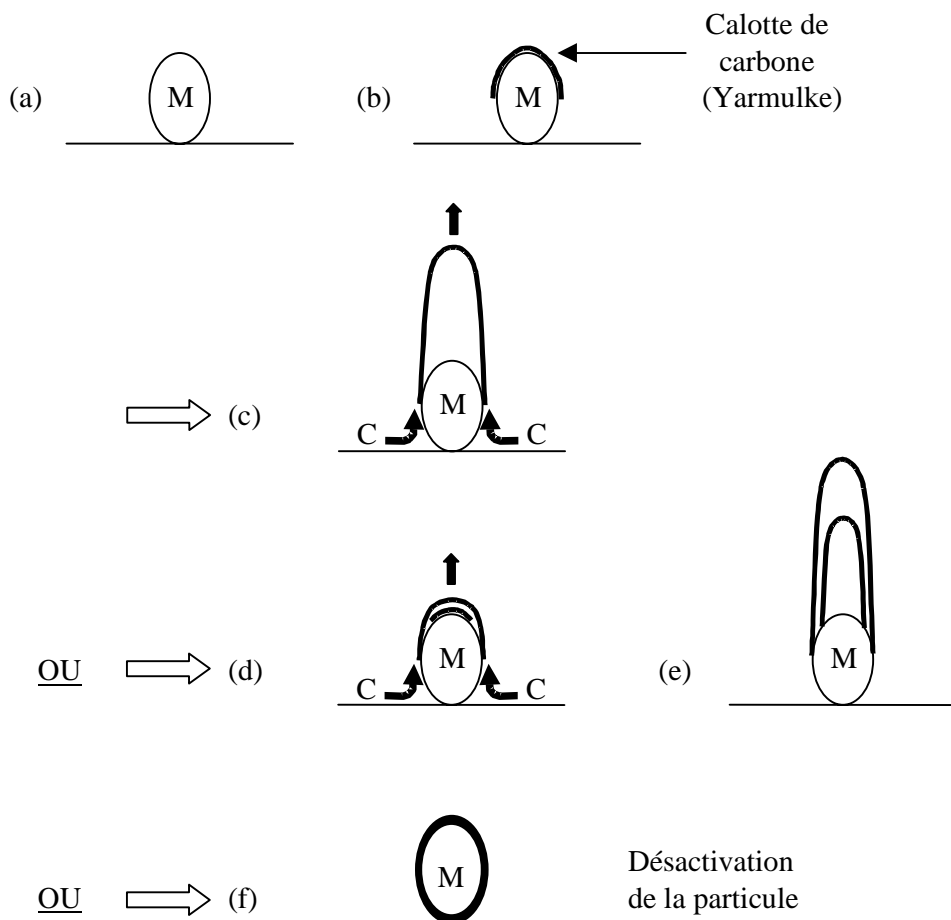


Figure I.7 : Schéma de principe du mécanisme du Yarmulke, réalisé d'après les descriptions de Dai et al. [93].

Cheng et al. [94] ont préparé des faisceaux de NTC de 1,2 à 2 nm de diamètre par décomposition thermique de ferrocène dans un mélange de thiophène, de benzène et d'hydrogène. Rao et al. [95] ont aussi utilisé le ferrocène pur (qui contient alors à la fois le catalyseur et la source de carbone) ou en en mélange avec C_2H_2 . Dans le premier cas, ils

obtiennent essentiellement des nanofils de Fe recouverts de carbone. Dans le second cas, les NTC sont nombreux et alignés (le diamètre est voisin de 20 nm et la longueur est comprise entre 5 μm et 10 μm).

Enfin, le Laboratoire de Chimie des Matériaux Inorganiques (LCMI) a proposé une méthode originale permettant de produire des nanoparticules métalliques de taille compatible avec la formation de NTC au sens d'Iijima. Celle-ci sera décrite plus loin dans ce chapitre.

I.1.5 - Extraction et purification des NTC

La synthèse des NTC nécessite généralement l'utilisation d'un catalyseur métallique. Selon les conditions opératoires, les NTC ne sont pas les seuls produits de réaction et d'autres formes carbonées peuvent être présentes, notamment du carbone amorphe et des fibres de carbone. Le catalyseur se trouve souvent encapsulé dans des couches de graphène. Dans le cas de catalyseurs supportés, l'élimination du support doit aussi être envisagée. HF est utilisé pour éliminer différents supports tels que l'alumine [96], la silice [84] ou encore des zéolites [97]. La durée de traitement est le plus souvent supérieure à 48 heures. Les méthodes de purification combinent souvent une étape d'oxydation (à l'air ou en solution) et une étape physique (centrifugation, utilisation d'ultrasons, filtration). L'élimination du métal par sublimation est aussi employée [46].

L'oxydation sous air est la méthode la plus employée, seule ou combinée à d'autres procédés. Ajayan et al. [98] indiquent que la perte de masse associée à l'oxydation sous air des NTC est sensible à partir de 700°C. Les zones concernées par l'oxydation sont celles qui présentent des défauts ou bien une courbure importante (due à la présence de pentagones notamment, dans lesquels le caractère sp^3 des atomes de carbone est plus marqué). En conséquence, les extrémités des NTC et les nanoparticules sont les entités les plus touchées par l'oxydation. Ebbesen et al. [64] proposent que l'extrémité des NTC est la plus sensible et va s'oxyder très rapidement. Ensuite, l'oxydation de la partie purement cylindrique est beaucoup plus lente et s'effectue probablement feuillet par feuillet. En ce qui concerne les nanoparticules, par contre, la courbure est à peu près identique en première approximation pour toutes les couches et l'oxydation doit alors se poursuivre à vitesse constante. Il s'ensuit

qu'il existe une durée de traitement au-delà de laquelle toutes les nanoparticules doivent être oxydées alors qu'il reste encore des NTC. En fait, jusqu'à 85% de perte de masse, les auteurs ne discernent aucun effet de purification et le rendement est inférieur à 1% si l'on souhaite aboutir à des NTC purs, mais cependant endommagés.

Yao et al. [99] ont observé que les NTC sont déjà en partie ouverts après un traitement sous air de 10 minutes à 470°C.

Bacsa et al. [58] ont signalé l'élimination sélective des nanoparticules par rapport aux NTC (partiellement ouverts) après un traitement thermique sous air de 15 minutes à 650°C.

Morishita et al. [100] ont utilisé un mélange contenant 1% en volume de O₂ dans un gaz vecteur inerte et remarquent qu'à 550°C, les nanoparticules et les NTC s'oxydent de façon comparable. Par contre, à 750°C, les nanoparticules se consomment plus rapidement que les NTC et la purification est alors possible.

Des méthodes chimiques faisant appel à des oxydants puissants en solution sont aussi employées. La plupart permettent de remplir les NTC au cours de l'étape d'ouverture.

Cook et al. [101] ont utilisé HNO₃ concentré à reflux pendant 10 heures puis ont ajouté RhCl₃ en solution aqueuse. Après séchage et réduction sous H₂ à 550°C pendant plusieurs heures, environ 70% des NTC ont été ouverts et sont remplis de Rh.

Hernadi et al. [83] ont traité des NTC par HNO₃ 30% pendant 4 heures. Après dispersion du produit à l'aide d'ultra-sons dans un mélange 1:1:1 de n-hexane, acétone et iso-propanol pendant 10 minutes, la suspension sédimente 20 minutes ; la procédure est répétée 5 fois avant séchage et le rendement final en NTC (contenant cependant encore du carbone amorphe) est inférieur à 1%*m*. Un traitement ultérieur sous H₂ à 900°C pendant 4 heures est nécessaire pour éliminer le restant de carbone amorphe, mais 25% de la masse restante disparaît encore au cours de cette étape.

Esumi et al. [102] ont traité des NTC par un mélange HNO₃:H₂SO₄ (1:3) à reflux à 140°C dans le but de créer des groupements fonctionnels acides en surface des tubes, ce qui facilite leur dispersion ultérieure.

Colomer et al. [97] ont comparé l'effet d'une oxydation sous air à 500°C pendant 3h30 (le rendement en NTC purs est de 27%) à celui d'une attaque par un mélange de H₂SO₄ 0,5 M et de KMnO₄ 3,3.10⁻³ M à 80°C pendant plus d'une heure. Après filtration et lavage à l'acide pour éliminer MnO₂, le produit est rincé et séché. Le rendement en NTC purifiés est voisin, dans ce cas, de 40%. Avec les deux procédés, les extrémités des NTC sont abîmées. Ces méthodes ne fonctionnent que sur des NTC obtenus par voie catalytique et ne donnent aucun résultat significatif sur des NTC préparés par la méthode de l'arc électrique.

Ivanov et al. [82] ont traité des NTC à l'aide d'un mélange N₂:H₂ (10% H₂) à 600°C afin d'éliminer le carbone amorphe présent dans des échantillons de NTC produits par décomposition de C₂H₂.

L'emploi d'ultrasons permet de disperser les NTC, mais n'est pas suffisant pour les décrocher de leur support catalytique, le cas échéant [84], bien que des dégâts puissent être occasionnés sur les NTC au cours de l'opération [103]. Par contre, les ultrasons permettent de maintenir en suspension les mélanges à purifier lorsqu'une filtration est réalisée [104-107] et évite la formation d'un gâteau qui serait néfaste. Shelimov et al. [104] ont filtré sous ultra-sons pendant 4 heures sur une membrane (taille de pores de 0,8 µm) puis ont effectué un lavage acide afin d'éliminer une partie du catalyseur. Ils ont obtenu un produit pur à plus de 90% avec un rendement compris entre 30% et 70%.

Bonard et al. [105] ont ajouté un surfactant (SDS, sodium dodécyl-sulfate) avant de filtrer sous ultra-sons sur une membrane de 0,4 µm de porosité. Le SDS s'élimine assez simplement par lavage à l'eau et la méthode permet une bonne séparation des nanoparticules et des NTC malgré 25% de pertes au cours des différentes étapes.

Liu et al. [106] ont traité des NTC par HNO₃ 2,6 M pendant 45 heures avant de mettre le produit en suspension aqueuse (tamponnée à pH = 10) à l'aide de triton X100. Les nanoparticules sont ensuite séparées des NTC par filtration tangentielle. Vaccarini et al. [107] se sont inspirés de cette méthode et rapportent qu'après 15 heures de filtration, la plupart des nanoparticules sont éliminées. Pourtant, suite au traitement acide (HNO₃) préalable à la filtration, les NTC sont en partie endommagés.

D'autres méthodes sont encore utilisées comme le traitement hydrothermal par Tohji et al. [108] : des suies produites par la méthode de l'arc électrique sont portées à ébullition pendant 12 heures dans de l'eau, après quoi le produit subit successivement une filtration, un séchage de 12 heures à 60 °C, une extraction par du toluène pour éliminer les traces de fullerènes, une oxydation sous air de 20 minutes à 470°C (élimination du carbone amorphe) et enfin un lavage avec HCl 6M (dissolution du catalyseur). Le produit obtenu contient 95% de carbone et le rendement est de 20%. L'analyse par spectroscopie Raman indique que tout le carbone n'est pas sous forme de NTC.

Parmi les méthodes purement physiques, la chromatographie d'exclusion stérique (CES) a été employée avec succès par Duesberg et al. [109]. Une suspension aqueuse de NTC contenant 1% m de SDS est dispersée 2 minutes à l'aide d'ultra-sons, puis sédimentée 10 minutes avant que le liquide soit chromatographié sur une colonne en verre dans la taille des pores est de 300 nm. Certaines fractions intermédiaires contiennent des NTC très purs.

Des méthodes chimiques faisant appel à l'insertion d'éléments entre les plans de base du graphite ont aussi été testées. Chen et al. [110] ont mélangé du Br liquide à l'échantillon à purifier. Après 10 jours de chauffage à 55°C, la majeure partie du Br est éliminée par chauffage sous vide à 100°C, suivi d'un nettoyage à l'aide de CCl₄, ce qui ramène la proportion de Br à environ 5% m. Seules les particules de graphite peuvent insérer du Br et l'oxydation à 530°C (grâce à un mélange O₂-He contenant 4% de O₂) du produit d'insertion ainsi formé permet d'éliminer la plupart des particules de graphite sans toucher aux NTC.

Dans la même optique, Ikazaki et al. [111] ont préparé un composé d'insertion du graphite contenant du CuCl₂ en s'inspirant des travaux de Baker [112]. Après réduction sous H₂ à 500°C pendant 1 heure, ils ont obtenu un composé d'insertion Cu-graphite qui est détruit par oxydation à 550°C sous air, puis attaque acide (dissolution de l'oxyde de Cu). Les NTC ne forment pas de composé d'intercalation et sont ici encore épargnés par ce traitement. Le carbone amorphe a disparu mais il reste du Cu.

I.2 - Poudres nanocomposites Métal-Oxyde et NTC-Métal-Oxyde.

I.2.1 - Introduction

La notion de nanocomposite a été proposée par Roy [113] qui en a donné la définition suivante : "toute combinaison de deux phases ou plus dont l'une au moins est nanométrique dans au moins une dimension". Cette définition, très générale, regroupe toutes les associations entre métaux, céramiques et polymères.

I.2.2 - Poudres nanocomposites Métal-Oxyde

Le LCMI a mis au point une technique permettant d'élaborer des nanocomposites Métal-Oxyde par réduction sélective d'une solution solide d'oxydes obtenue par décomposition d'un sel organométallique coprécipité [114-116]. Devaux [114] a préparé des composites M-Al₂O₃ (M = Fe, Cr ou Fe-Cr 8:2) et a montré que la taille des nanoparticules métalliques était directement liée à la surface spécifique de la solution solide oxyde précurseur d'une part, et à l'homogénéité de la solution solide d'autre part. La majeure partie des particules métalliques, dont la taille est inférieure à 10 nm, est dispersée de façon homogène à l'intérieur des grains cristallisés de Al₂O₃. De ce fait, ces particules nanométriques sont peu sensibles à la coalescence.

Laurent [117] a complété l'étude de composites M-Al₂O₃ (M = Fe, Cr ou un alliage) préparés de la même manière. Carles [118] a élaboré des nanocomposites M-MgO (M = Fe, Fe/Ni ou Fe/Co/Ni) par une méthode semblable. Quénard [119] a préparé par la méthode de combustion [120, 121] le spinelle MgAl₂O₄ ainsi que des solutions solides de formule Mg_{1-x-y-z}Fe_xCo_yNi_zAl₂O₄. La réduction sélective de ces poudres conduit aux nanocomposites M-MgAl₂O₄ (M = Fe, Co, Ni et leurs alliages).

I.2.3 - Poudres nanocomposites NTC-Métal-Oxyde

Si l'intérêt s'est tout d'abord porté vers les particules métalliques en position intragranulaire dans les grains d'oxyde, il a été montré [122, 123] que les particules

métalliques qui se forment en surface des grains peuvent être actives pour la formation des NTC lorsque la réduction est effectuée sous atmosphère H_2-CH_4 . Les deux variantes de la méthode de réduction des solutions solides d'oxydes sont schématisées sur la figure I.8 :

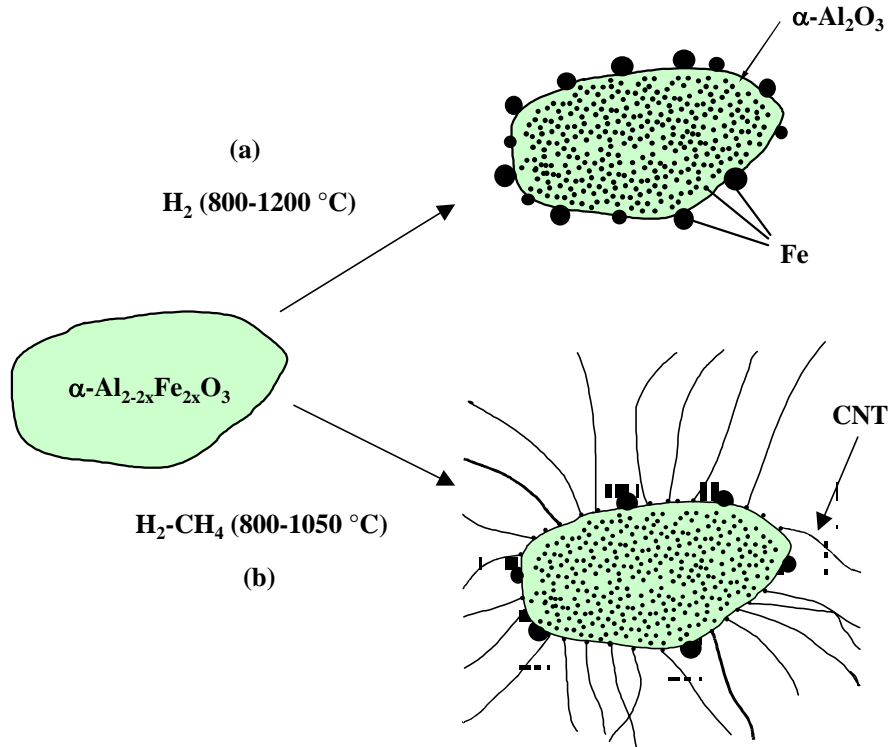


Figure I.8 : Représentations schématiques comparées de la formation des poudres composites $Fe-Al_2O_3$ (a) et $NTC-Fe-Al_2O_3$ (b).

Peigney et al. [123] ont montré que lorsqu'une solution solide $\alpha-Al_{1,9}Fe_{0,1}O_3$ est réduite à l'aide d'un mélange H_2-CH_4 contenant 18% mol. de CH_4 au lieu de H_2 pur, les nanoparticules de Fe qui se forment par réduction des ions Fe^{3+} répartis de façon très homogène en surface des grains d'oxyde sont actives dès qu'elles atteignent une taille adéquate pour la formation de NTC. La poudre nanocomposite $NTC-Fe-Al_2O_3$ ainsi obtenue contient une quantité importante de tubes monofeuillets et de tubes multi-feuillets avec des diamètres compris entre 1,5 nm et 15 nm. La plupart des tubes multi-feuillets ne semblent posséder que 2 ou 3 parois. Les NTC sont regroupés en faisceaux de diamètre inférieur à 100 nm et dont la longueur peut atteindre 100 μm . Les faisceaux apparaissent comme étant très flexibles. Une méthode de caractérisation globale des poudres nanocomposites contenant des NTC a été proposée [123], basée sur des analyses chimiques et des mesures de surfaces spécifiques. Elle

permet de se faire une idée globale de la quantité de NTC dans la poudre composite ainsi que de la qualité globale du carbone qu'elle contient. Le paramètre de qualité correspond à la surface spécifique du carbone dans la poudre composite. Une valeur élevée du paramètre de qualité correspond à un faible diamètre moyen des NTC et / ou à une proportion plus importante de carbone sous forme tubulaire dans la poudre nanocomposite. Il a été calculé à l'aide d'un modèle simple que la longueur totale des faisceaux contenus dans un gramme de poudre, mis bout à bout, dépasse les 100 000 km [123]. Les grains de composite Fe-Al₂O₃ sont uniformément entourés par un réseau dense de faisceaux de NTC et la poudre est tellement agglomérée qu'elle conserve la forme du récipient dans lequel elle a été préparée.

Les travaux de Peigney et al. [124] ont montré qu'il est plus intéressant de partir d'une solution solide Al_{2-2x}Fe_{2x}O₃ que d'un mélange d'oxydes (Al₂O₃, Fe₂O₃). L'observation du diagramme d'équilibre des phases du système (hématite - alumine) (Fig. I.9) [125] permet de distinguer 2 domaines de composition. Pour des teneurs en fer inférieures à environ 10% m, la calcination de la solution solide amorphe alumine - hématite conduit à un oxyde monphasé de structure corindon. Les travaux de Rousset [126] ont montré que la microstructure, et notamment l'état de division, joue un rôle prépondérant sur la solubilisation du fer dans la solution solide. Plus la solution solide est divisée, et plus elle peut contenir de fer, l'état de division diminuant avec la température de calcination.

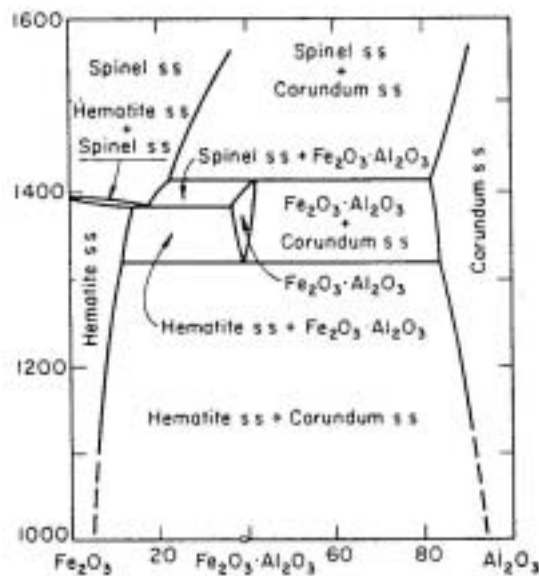


Figure I.9 - Diagramme de phases du système hématite - alumine α
Tracé pour $p(O_2) = 0,2 \text{ atm}$. [125]. L'axe des abscisses est gradué en %m.

D'une part, des travaux ultérieurs [124, 127] sur le système Fe-Al₂O₃ ont confirmé que seules les plus petites particules de surface (probablement inférieures à 5 nm) résultant de la réduction d'une solution solide riche en α -Al_{2-2x}Fe_{2x}O₃, $0 < x \leq 0,1$) sont actives pour la formation de NTC du type décrit par Iijima [3]. En opposition, les particules plus grosses, formées par réduction d'une solution solide riche en α -Fe₂O₃, donnent naissance à des fibres de carbone épaisses. Elles ont tendance à former des carbures (Fe₃C, Fe₅C₂), inactifs pour la catalyse des NTC, ou à être encapsulées par des couches de carbone graphitique.

D'autre part, une étude de la teneur en fer [124] a montré que la quantité de NTC la plus importante est obtenue en réduisant une solution solide contenant 10% cat. de Fe, bien que le facteur de qualité du carbone maximal soit obtenue avec seulement 5% cat. de Fe dans la solution solide initiale. Pour une teneur en Fe initiale $\leq 10\%$ cat. dans la solution solide, l'augmentation de la température de réduction (T_r) augmente la quantité de NTC du fait de l'accroissement du taux de sursaturation en CH₄ dans l'atmosphère réductrice, mais provoque simultanément une diminution de la qualité du carbone [127].

D'autres travaux sur les poudres composites NTC-Fe-Al₂O₃ [127] indiquent que la forme cristallisée stable α - Al_{2-2x}Fe_{2x}O₃ conduit aux meilleurs résultats en ce qui concerne la qualité du carbone. En effet, le fait de travailler avec une solution solide amorphe ou cristallisée sous la forme η conduit à la formation d'une quantité importante de carbone non tubulaire. De plus, une partie du carbone est emprisonné entre les grains d'oxyde au cours de leur cristallisation sous la forme stable α , si la température de réduction est suffisante.

La surface spécifique de la solution solide diminue quand la température de calcination augmente (frittage des grains) et il faut donc déterminer la température optimale permettant d'obtenir une solution solide α - Al_{2-2x}Fe_{2x}O₃, tout en conservant la surface spécifique la plus importante possible. Cette température optimale de calcination sous air des solutions solides amorphes alumine - hématite dépend de leur teneur en fer. L'influence de la surface spécifique des solutions solides α - Al_{1,8}Fe_{0,2}O₃ a fait l'objet d'études récentes [128] qui confirment l'intérêt de travailler avec une solution solide de la plus grande surface spécifique possible.

Une étude de l'influence de la teneur en CH_4 a été réalisée [129] et a montré, d'une part que la quantité de NTC n'augmente plus au-delà de 20% mol. de CH_4 dans le mélange H_2 - CH_4 et d'autre part que la meilleure qualité du carbone est obtenue entre 10% et 20% mol. de CH_4 .

Des poudres composites NTC-M- MgAl_2O_4 (M = Fe, Co, ou Ni) ont aussi été préparées au LCMi par Laurent et al. [130] par réduction de la solution solide $\text{Mg}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{Al}_2\text{O}_4$ (M = Fe, Co ou Ni) correspondante à 1050°C pendant une heure à l'aide d'un mélange H_2 - CH_4 contenant 12% mol. des CH_4 .

I.3 - Composites massifs

I.3.1 - Composites massifs Métal-Oxyde

Devaux [114] a préparé par frittage sous charge des composites Fe- Al_2O_3 et Fe/Cr- Al_2O_3 . La distribution des particules métalliques est bimodale. Les particules intragranulaires de métal dans les poudres composites sont retrouvées en position intragranulaire dans le matériau densifié (taille des particules inférieure à 30 nm). Les particules qui se trouvaient en surface des grains dans la poudre composite se situent aux joints de grains et aux jonctions multiples du matériau densifié. Leur taille est supérieure ou égale à 200 nm et la proportion de ces particules augmente avec la teneur en métal. Les propriétés mécaniques (charge à la rupture et ténacité) des composites denses Fe/Cr- Al_2O_3 sont nettement supérieures à celles de l'alumine. Laurent [117] a mis en évidence deux modes de renforcement. Le premier est dû aux particules intragranulaires. Ce mode de renforcement apporte l'essentiel du gain observé par rapport à l'alumine (environ un facteur 2), même lorsque la proportion de métal est très faible (2% m). Le second mode de renforcement est dû aux particules présentes aux joints de grains ; celles-ci n'apportent un complément de renforcement que si leur taille est limitée (inférieure ou égale à 1 μm) et leur dispersion bien contrôlée.

Devaux [114] a signalé que la dureté des composites massifs diminue avec la teneur en métal. Laurent [117] a indiqué que l'oxydation sous air de ces composites est négligeable jusqu'à 1000°C .

Carles [118] a préparé des composites massifs M-MgO (M = Fe, Fe-Ni et Fe-Co-Ni) de type nano-nano par frittage sous charge de poudres composites, elles aussi de type nano-nano. Dans le cas des composites massifs Fe/Ni- et Fe/Co/Ni-MgO, Carles [118] a montré que la composition des particules métalliques est identique à celle obtenue dans les poudres nanocomposites, proche de la composition souhaitée ($\text{Fe}_{0,65}\text{Ni}_{0,35}$ et $\text{Fe}_{0,47}\text{Ni}_{0,22}\text{Ni}_{0,31}$).

Quénard [119] s'est intéressé à la préparation de composites massifs à matrice MgAl_2O_4 . Des composites M- MgAl_2O_4 (M = Fe, Co, Ni) ont été préparés par frittage sous charge. Ils sont constitués d'une dispersion bimodale de particules métalliques. Une minorité, de très petite taille (inférieure à quelques dizaines de nm) pourrait être localisée à l'intérieur des grains de matrice, alors qu'une majorité d'entre elles est de plus grande taille (> 100 nm) et semble être dispersée le long des joints de grains et aux joints multiples. Pour des conditions d'élaboration similaires, il semble que la présence de particules métalliques permettent une meilleure densification des composites. Les matériaux obtenus présentent des propriétés mécaniques (charge à la rupture, ténacité) légèrement supérieures à celles du spinelle massif pur. Ce renforcement mécanique, en partie attribué à la présence des particules dispersées de manière homogène aux joints de grains de la matrice oxyde, est d'autant plus important que la proportion en phase métallique augmente dans le composite. Les composites possèdent une dureté supérieure à celle de la matrice pure et indépendante de la nature du métal.

I.3.2 - Composites massifs incluant des nanotubes de carbone

I.3.2.1 - Introduction

La préparation de composites massifs contenant des NTC a été étudiée dans le but d'augmenter la résistance mécanique de la matrice dans laquelle ils sont incorporés, ou encore de modifier la conductivité électrique de celle-ci. Ruoff et Lorents [131] ont décrit les propriétés mécaniques et thermiques de NTC et ont proposé que les composites faisant intervenir des NTC monofeuillets sont les plus à même de tirer avantage de la grande résistance mécanique des NTC. Ils ont rappelé quelques règles de base développées pour la préparation de composites "fibre - matrice" (A. Kelly, *"Strong Solids"*, Cambridge University Press, 1966), qui peuvent être appliquées aux composites comportant des NTC. Ils ont rappelé notamment l'existence d'une fraction volumique critique de fibres dans le composite en deçà de laquelle aucun effet de renforcement mécanique n'est constaté ; de même, l'interface fibres-

matrice est un des points clefs et la modification chimique de la surface des fibres peut s'avérer nécessaire pour améliorer leur accrochage avec la matrice. La répartition homogène des fibres fait aussi partie des paramètres importants et permet de profiter au mieux de l'interaction avec la matrice. Ruoff propose que les règles applicables aux composites fibres-matrice pourraient probablement être transposées aux composites NTC-matrice.

Les résultats de Lourie et Wagner [132] apportent une confirmation expérimentale aux suppositions de Ruoff [131] puisque ces auteurs ont mis en évidence dans les composites NTC-époxy un bon transfert des contraintes de la matrice vers les CNT. Ceci leur permet de supposer une interaction forte entre les NTC et la matrice. Ils concluent que malgré la différence de facteur de forme importante entre les NTC et les fibres de carbone, les concepts s'appliquant aux composites fibres-matrice conservent une certaine validité pour les composites NTC-matrice.

Plusieurs types de matrices ont été testées (métalliques, polymères ou minérales), mais peu de résultats ont été publiés concernant les composites massifs incluant des NTC. La plupart des composites massifs préparés sont à matrice polymère.

I.3.2.2 - Composites à matrice métallique

Kuzumaki et al. [133] ont préparé des composites NTC-Al par frittage sous charge (600°C, une heure sous vide, à 100 MPa) et par extrusion à chaud (500°C, sous vide, à 1 cm par minute). Les nanotubes utilisés sont multi-feuillets et synthétisés par arc électrique ; ils ont au plus 15 parois et leur diamètre varie entre 20 et 30 nm. L'observation au MET des profils de fracture des composites préparés permet de constater que les NTC n'ont pas été endommagés au cours de la densification du composite et que la réactivité à l'interface NTC - Al est nulle puisque aucun carbure d'aluminium n'est mis en évidence. Le composite NTC - Al présente une résistance à la rupture en traction comparable à celle de l'aluminium pur, mais celle-ci ne se dégrade pas avec le chauffage, contrairement à celle du métal pur, qui chute régulièrement avec l'augmentation de la durée d'un traitement thermique de recuit. Les auteurs ont signalé aussi un effet d'alignement des NTC du fait de l'extrusion.

Xu et al. [134] se sont intéressés aux propriétés électriques de composites NTC-Al préparés par frittage sous charge à 520°C (charge de 25 MPa pendant plus de 30 minutes) d'un

mélange de poudres des deux composants. Les NTC sont multi-feuillets et obtenus par décomposition catalytique. Les auteurs rapportent que la résistivité augmente avec la température et qu'un saut brutal est observé à 80K vers une résistance nulle, ce qui ressemble à une transition vers un état supraconducteur.

Li et al. [135] ont réalisé des composites NTC- $\text{Fe}_{82}\text{P}_{18}$ à matrice en verre métallique par solidification rapide de mélanges en fusion. Les NTC sont multi-feuillets et obtenus par décomposition catalytique. Les auteurs signalent la bonne dispersion des NTC dans la matrice.

I.3.2.3 - Composites à matrice polymère

Ajayan et al. [136] ont préparé des composites NTC-époxy en mélangeant des NTC à une résine liquide de type époxy qui est ensuite durcie. Les NTC sont multi-feuillets et préparés par arc électrique. Aucune mention n'est faite des propriétés mécaniques du composite obtenu, mais les auteurs signalent que le fait de découper en tranches le composite (tranches de 50 nm à 1 μm d'épaisseur) permet d'aligner les NTC dans chaque tranche, dans la direction de la découpe. La plupart des NTC sont alignés, d'autant mieux que leur diamètre est faible. Certains tubes sont déformés (écrasés, tordus), mais très peu sont cassés.

Sandler et al. [137] ont mis au point un procédé permettant de préparer des composites NTC-époxy homogènes. Les NTC employés sont multi-feuillets et obtenus par décomposition catalytique d'hydrocarbures (Hyperion Catalysis International). La méthode, basée sur une agitation énergique de la suspension alcoolique de NTC avec la résine avant durcissement, permet de rendre conducteur le composite en utilisant une fraction volumique de NTC aussi faible que 0,1%, suffisante pour atteindre le seuil de percolation dans le matériau ; la conductivité du composite atteint ainsi $0,01 \text{ S.m}^{-1}$.

Files [41] s'est intéressé lui aussi à des composites NTC-époxy. L'observation de profils de fracture a permis de conclure à un bon accrochage NTC-matrice puisque les faisceaux de NTC sont cassés et non pas déchaussés de la matrice époxy. Un alignement des NTC est visible dans le sens de la fracture.

Schandler et al. [138] ont observé que, dans des composites NTC-époxy (tubes multi-feuillets), le module d'Young en traction est inférieur au module de compression. Ils proposent qu'en traction, seul le feuillet le plus externe est mis à contribution, alors que tous les feuillets entrent en jeu lors de la compression.

Fan et al. [139] ont préparé des composites conducteurs à matrice polymère par polymérisation *in situ* de pyrrole avec des NTC multi-feuillets (obtenus par décomposition catalytique, de diamètre voisin de 70 nm). Le matériau présente une conductivité environ 5 fois supérieure à celle du polypyrrole pur (respectivement 16 S.cm^{-1} et 3 S.cm^{-1}).

Musa et al. [140] ont obtenu par coulage des composites NTC-polythiophène (les NTC, multi-feuillets, sont préparés par arc électrique) et ont signalé une augmentation de conductivité allant jusqu'à 5 ordres de grandeur par rapport au polymère non dopé.

Curran et al. [141] ont préparé des composites contenant des NTC (mono multi-feuillets, préparés par arc électrique) avec un polymère conjugué luminescent comme matrice et ont rapporté un gain de conductivité de 6 ordres de grandeur. Ils ont indiqué que la stabilité à l'air du composite est plus importante que celle du polymère non dopé.

Bower et al. [142] ont aligné les NTC (multi-feuillets) d'un composite à matrice polymère thermoplastique en étirant le composite à une température supérieure à celle de la transition vitreuse puis en le refroidissant. L'observation des profils de fracture du composite indique que les NTC ont été bien mouillés par le polymère, mais le déchaussement d'une partie des NTC a aussi été mis en évidence.

Lourie et Wagner [143] ont déterminé par spectroscopie Raman le module d'Young de NTC (monofeuillets produits par ablation laser ou multi-feuillets) inclus dans une matrice époxy. Les valeurs obtenues sont en bon accord avec celles de Treacy et al. [9], mesurées sur des NTC isolés.

I.3.2.4 - Composites à matrice céramique

Ma et al. [144] ont préparé des composites NTC-(nano-SiC) en mélangeant les composants sous forme de poudres maintenues en suspension dans de l'alcool butylique à l'aide d'ultra-sons. Les NTC (multi-feuillets) ont un diamètre moyen de l'ordre de 30-40 nm et sont plus vraisemblablement des nanofibres que des nanotubes de carbone. Après séchage, le mélange est pastillé, puis fritté sous charge (25 MPa) à 2000°C. La densification atteint 95% et les performances en résistance à la flexion 3 points et ténacité sont améliorées respectivement de 6% et 13% par rapport au SiC monolithique obtenu selon le même procédé. Une si faible différence ne nous paraît cependant pas très significative ; le cas échéant, il peut s'agir d'une légère différence de microstructure. Par ailleurs, la dispersion des nanofibres dans la poudre ne paraissait pas suffisante puisque de gros amas de nanofibres étaient mis en évidence dans le composite massif.

Enfin, le frittage sous charge des poudres composites NTC-Fe-Al₂O₃ préparées au LCMI [124] a conduit à des composites denses [145] dont les propriétés mécaniques (résistance à rupture en flexion 3 points, ténacité) ont été mesurées. Si les composites Fe-Al₂O₃ présentent des caractéristiques mécaniques améliorées par rapport à celles de l'alumine pure [146, 147], il n'a jusqu'ici pas été démontré que les NTC améliorent les caractéristiques mécaniques du composite. La charge à la rupture des composites NTC-Fe-Al₂O₃ est comparable à celle des composites Fe-Al₂O₃, mais la ténacité est plus faible et se rapproche de celle de Al₂O₃. Cependant, les images de MEB de fractures laissent penser qu'une partie des NTC absorbent de l'énergie au cours de la propagation des fissures (tubes cassés au voisinage de la surface de fracture).

L'avantage essentiel du procédé de synthèse développé au LCMI [124] réside dans le fait que la dispersion des NTC entre les grains de composite Métal-Oxyde est extrêmement homogène et qu'aucune opération de mélange n'est nécessaire, contrairement aux procédés de préparation de composites massifs incluant des NTC décrits précédemment.

**REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES**

- [1] T. W. Ebbesen, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 24, (1994), 235-264
- [2] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature (London)*, 318, (1985), 162-163
- [3] S. Iijima, *Nature (London)*, 354, (1991), 56-58
- [4] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. C. Eklund, *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, Academic Press, San Diego, (1995)
- [5] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, *Carbon*, 33, (1995), 883-891
- [6] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, *Phys. Rev. B*, 45, (1992), 6234-6242
- [7] M. Endo, K. Takeushi, T. Hiraoka, T. Furuta, T. Kasai, X. Sun, C. H. Kiang, M. S. Dresselhaus, *J. Phys. Chem. Solids*, 58, (1997), 1707-1712
- [8] S. B. Sinnott, C. T. White, D. W. Brenner, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 359, (1995), 241-246
- [9] M. M. J. Treacy, T. W. Ebbesen, J. M. Gibson, *Nature (London)*, 381, (1996), 678-680
- [10] E. W. Wong, P. E. Sheehan, C. M. Lieber, *Science*, 277, (1997), 1971-1975
- [11] J. F. Després, E. Daguerre, K. Lafdi, *Carbon*, 33, (1995), 87-92
- [12] M. R. Falvo, G. J. Clary, R. M. Taylor III, V. Chi, F. P. Brooks Jr, S. Washburn, R. Superfine, *Nature (London)*, 389, (1997), 582-584
- [13] S. Iijima, Ch. Brabec, A. Maiti, J. Bernholc, *J. Phys. Chem.*, 104, (1996), 2089-2092
- [14] S. J. Tans, M. H. Devoret, H. Dai, A. Thess, R. E. Smalley, L. J. Geerligs, C. Dekker, *Nature (London)*, 386, (1997), 474-477
- [15] A. Y. Kasumov, I. I. Khodos, P. M. Ajayan, C. Colliex, *Europhys. Lett.*, 34, (1996), 429-434
- [16] Ph. Lambin, A. A. Lucas, J. C. Charlier, *J. Phys. Chem. Solids*, 58, (1997), 1833-1837
- [17] H. Dai, E. W. Wong, C. M. Lieber, *Science*, 272, (1996), 523-526
- [18] L. Langer, L. Stockman, J. P. Heremans, V. Bayot, C. H. Olk, C. Van Haesendonck, Y. Bruynserade, J. P. Issi, *J. Mater. Res.*, 9, (1994), 927-932
- [19] N. Hamada, S. Sawada, A. Oshiyama, *Phys. Rev. Lett.*, 68, (1992), 1579-1581
- [20] J. W. Mintmire, B. I. Dunlap, C. T. White, *Phys. Rev. Lett.*, 68, (1992), 631-634
- [21] T. W. Ebbesen, H. J. Lezec, H. Hiura, J. W. Bennett, H. F. Ghaemi, T. Thio, *Nature (London)*, 382, (1996), 54-56
- [22] X. Blase, A. Rubio, S. G. Louie, M. L. Cohen, *Europhys. Lett.*, 28, (1994), 335-340
- [23] R. S. Lee, H. H. Kim, J. E. Fisher, A. Thess, R. E. Smalley, *Nature (London)*, 388, (1997), 255-256
- [24] J. W. G. Wildöer, L. C. Venema, A. G. Rinzler, R. E. Smalley, C. Dekker, *Nature (London)*, 391, (1998), 59-61
- [25] H. Dai, J. H. Hafner, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, R. E. Smalley, *Nature (London)*, 384, (1996), 147-150
- [26] S. Wong, E. Joselevich, A. Wooley, C. L. Cheung, C. M. Lieber, *Nature (London)*, 394, (1998), 52-55
- [27] J. H. Hafner, C. L. Cheung, C. M. Lieber, *Nature (London)*, 398, (1999), 761-762
- [28] W. A. De Heer, A. Chatelain, D. Ugarte, *Science*, 270, (1995), 1179-1180
- [29] A. G. Rinzler, J. H. Hafner, P. Nikolaev, L. Lou, S. G. Kim, D. Tomanek, P. Nordlander, D. T. Colbert, R. E. Smalley, *Science*, 269, (1995), 1550-1553
- [30] P. G. Collins, A. Zettl, *Appl. Phys. Lett.*, 69, (1996), 1969-1971

- [31] J. M. Bonard, F. Maier, T. Stockli, A. Chatelain, W. A. De Heer, J. P. Salvetat, L. Forro, *Ultramicroscopy*, 73, (1998), 7-15
- [32] Q. H. Wang, T. D. Corrigan, J. Y. Dai, R. P. H. Chang, A. R. Krauss, *Appl. Phys. Lett.*, 70, (1997), 3308-3310
- [33] Y. Saito, K. Hamaguchi, S. Uemura, K. Uchida, Y. Tasaka, F. Ikazaki, M. Yumura, A. Kasuya, Y. Nishina, *Appl. Phys. A*, 67, (1998), 95-100
- [34] S. Roth, M. Burghard, G. Leising, *Curr. Op. Sol. St. Mat. Sci.*, 3, (1998), 209-215
- [35] Ph. Avouris, T. Hertel, R. Martel, T. Schmidt, H. R. Shea, R. E. Walkup, *Appl. Surf. Sci.*, 141, (1999), 201-209
- [36] S. J. Tans, A. R. M. Vershueren, C. Dekker, *Nature (London)*, 398, (1998), 49-52
- [37] C. Dekker, *Physics Today*, (may 1999), 22-28
- [38] L. Chico, V. H. Crespi, L. X. Benedict, S. G. Louie, M. L. Cohen, *Phys. Rev. Lett.*, 76, (1996), 971-974
- [39] R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B*, 53, (1996), 2044-2050
- [40] Ph. Lambin, A. Fonseca, J. P. Vigneron, J. B. Nagy, A. A. Lucas, *Chem. Phys. Lett.*, 245, (1995), 85-89
- [41] B. S. Files, *Proc. Conf. on Integrated Nano / Microtechnology for Space Applications*, Johnson Space Center, Houston, Nov.1-6, 1998
- [42] A. Globus, C. Bauschlicher, J. Han, R. Jaffe, C. Levit, D. Srivastava, *Electrochem. Soc. Proc.*, 97, (1997), 733-749
- [43] R. H. Baughman, Changxing Cui, A. A. Zakhidov, Z. Iqbal, J. N. Barisci, G. M. Spinks, G. G. Wallace, A. Mazzoldi, D. De Rossi, A. G. Rinzler, O. Jaschinski, S. Roth, M. Kertesz, *Science*, 284, (1999), 1340-1344
- [44] G. Che, B. B. Lakshmi, E. R. Fisher, C. R. Martin, *Nature (London)*, 393, (1998), 346-349
- [45] M. Freemantle, *Chem. Eng. News*, 74, (1996), 62-66
- [46] E. Frackoviak, S. Gautier, H. Gaucher, S. Bonnamy, F. Beguin, *Carbon*, 37, (1999), 61-69
- [47] A. C. Dillon, K. M. Jones, T. A. Bekkedahl, C. H. Kiang, D. S. Bethune, M. J. Hebben, *Nature (London)*, 386, (1997), 377-379
- [48] Y. Ye, C. C. Ahn, C. Witham, B. Fulz, J. Liu, A. G. Rinzler, D. Colbert, K. A. Smith, R. E. Smalley, *Appl. Phys. Lett.*, 74, (1999), 2307-2309
- [49] C. Journet, P. Bernier, *Appl. Phys. A*, 67, (1998), 1-9
- [50] T. Guo, P. Nikolaev, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, R. E. Smalley, D. Tomaneck, *J. Phys. Chem.*, 99, (1995), 10694-10697
- [51] Ch. Laurent, E. Flahaut, A. Peigney, A. Rousset, *New J. Chem.*, (1998), 1229-1237
- [52] W. K. Hsu, J. P. Hare, M. Terrones, P. F. J. Harris, H. W. Kroto, D. R. M. Walton, *Nature (London)*, 377, (1995), 687
- [53] W. K. Hsu, M. Terrones, J. P. Hare, P. F. J. Harris, H. W. Kroto, D. R. M. Walton, *Chem. Phys. Lett.*, 262, (1996), 161-166
- [54] C. L. Fields, R. J. Pitts, D. Mischler, C. Bingham, A. Lewandowski, D. L. Schulz, T. A. Bekkedahl, K. M. Jones, M. J. Heben, *Proc. Int. Symp. on Solar Thermal Concentrating Technologies* (Köln, Germany : October 6-11, 1996)

- [55] D. Laplaze, P. Bernier, W. M. Maser, G. Flamand, T. Guillard, A. Loiseau, *Carbon*, 36, (1998), 685-688
- [56] W. S. Cho, E. Hamada, Y. Kondo, K. Takayanagani, *Appl. Phys. Lett.*, 69, (1996), 278-279
- [57] T. W. Ebbesen, P. M. Ajayan, *Nature (London)*, 358, (1992), 220-222
- [58] W. S. Bacsa, D. Ugarte, A. Chatelain, W. De Heer, *Phys. Rev. B*, 50, (1994), 15473-15476
- [59] C. Clinard, J. N. Rouzaud, S. Delpeux, F. Béguin, J. Conard, *J. Phys. Chem. Solids*, 55, (1994), 651
- [60] S. Iijima, T. Ichihashi, *Nature (London)*, 363 (1993), 603-605
- [61] C. H. Kiang, W. A. Goddard, R. Beyers, D. Bethune, *Carbon*, 33, (1995), 903-914
- [62] C. H. Kiang, W. A. Goddard, R. Beyers, J.R. Salem, D. Bethune, *J. Phys. Chem. Solids*, 57, (1996), 35-39
- [63] S. Seraphin, D. Zhou, *Appl. Phys. Lett.*, 64, (1994), 2087-2089
- [64] T. W. Ebbesen, P. M. Ajayan, H. Hiura, K. Tanigaki, *Nature (London)*, 367, (1992), 519
- [65] T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.*, 243, (1995), 49-54
- [66] P. Nikolaev, A. Thess, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.*, 266, (1997), 422-426
- [67] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, D. T. Colbert, C. Xu, Y. H. Lee, S. G. Kim, A. G. Rinzler, G. E. Scuseria, D. Tomanek, J. E. Fisher, R. E. Smalley, *Science*, 273, (1996), 483-487
- [68] P. Schützenberger, L. Schützenberger, *C. R. Séances Acad. Sci.*, (Paris), 111, (1890), 774
- [69] N. M. Rodriguez, *J. Mater. Res.*, 8, 12, (1993), 3233-3250
- [70] N. M. Rodriguez, M. S. Kim, R. T. K. Baker, *J. Phys. Chem.*, 98, (1994), 13108-13111
- [71] A. Oberlin, M. Endo, T. Koyama, *J. Crystal Growth*, 32, (1976), 335-349
- [72] G. G. Tibbetts, *J. Crystal Growth*, 66, (1984), 632-638
- [73] F. Benissad, P. Gadelle, M. Coulon, L. Bonnetain, *Carbon*, 26, (1988), 61-69
- [74] F. Benissad, P. Gadelle, M. Coulon, L. Bonnetain, *Carbon*, 26, (1988), 425-432
- [75] F. Benissad, P. Gadelle, M. Coulon, L. Bonnetain, *Carbon*, 27, (1989), 585-592
- [76] F. Benissad, P. Gadelle, *Carbon*, 31, (1993), 21-27
- [77] Q. T. Le, M. C. Schouler, J. Garden, P. Gadelle, *Carbon*, 37, (1999), 505-514
- [78] R. T. K. Baker, N. M. Rodriguez, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 349, (1994), 251-256
- [79] R. T. K. Baker, P. S. Harris, R. B. Thomas, R. J. Waite, *J. Catal.*, 30, (1973), 86-95
- [80] M. José-Yacaman, M. Miki-Yoshida, L. Rendon, J. G. Santiesteban, *Appl. Phys. Lett.*, 62, (1993), 657-660
- [81] W. B. Downs, R. T. K. Baker, *J. Mater. Res.*, 10, (1995), 625-633
- [82] V. Ivanov, J. B. Nagy, Ph. Lambin, A. Lucas, X. B. Zhang, X. F. Zhang, D. Bernaerts, G. Van Tendeloo, S. Amelinckx, J. Van Landuyt, *Chem. Phys. Lett.*, 223, (1994), 329-335
- [83] K. Hernadi, A. Fonseca, J. B. Nagy, D. Bernaerts, J. Riga, A. Lucas, *Synthetic Metals*, 77, (1996), 31-34
- [84] V. Ivanov, A. Fonseca, J. B. Nagy, A. Lucas, Ph. Lambin, D. Bernaerts, X. B. Zhang, *Carbon*, 33, (1995), 1727-1738
- [85] K. Hernadi, A. Fonseca, J. B. Nagy, D. Bernaerts, A. Fudala, A. A. Lucas, *Zeolites*, 17, (1996), 416-423

- [86] A. Fonseca, K. Hernadi, J. B. Nagy, Ph. Lambin, A. A. Lucas, *Synthetic Metals*, 77, (1996), 235-242
- [87] S. Amelinckx, X. B. Zhang, D. Bernaerts, X. F. Zhang, V. Ivanov, J. B. Nagy, *Science*, 265, (1995), 635-639
- [88] J. F. Colomer, G. Bister, I. Willems, Z. Konya, A. Fonseca, G. Van Tendeloo, J. B. Nagy, *Chem. Commun.*, (1999), 1343-1344
- [89] J. Kong, A. M. Cassel, H. Dai, *Chem. Phys. Lett.*, 292, (1998), 567-574
- [90] A. M. Cassel, J. A. Raymakers, J. Kong, H. Dai, *J. Phys. Chem. B*, 109, (1999), 6484-6492
- [91] J. H. Hafner, M. J. Bronikowski, B. R. Azamian, P. Nikolaev, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, K. A. Smith, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.*, 296, (1998), 195-202
- [92] S. Herreyre, *thèse de Doctorat ès Sciences*, Grenoble, (1995), 240 p.
- [93] H. Dai, A. G. Rinzler, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.*, 260, (1996), 471-475
- [94] H. M. Cheng, F. Li, X. Sun, S. D. M. Brown, M. A. Pimenta, A. Marucci, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Chem. Phys. Lett.*, 289, (1998), 602-610
- [95] C. N. R. Rao, R. Sen, B. C. Satishkumar, A. Govindaraj, *Chem. Commun.*, (1998), 1525-1526
- [96] G. Che, B. B. Lakshmi, E. R. Fisher, C. R. Martin, *Nature (London)*, 393, (1998), 346-349
- [97] J. F. Colomer, P. Piedigrosso, I. Willems, C. Journet, P. Bernier, G. Van Tendeloo, A. Fonseca, J. B. Nagy, *Chem. Soc., Faraday Trans.*, 94, (1998), 3753-3758
- [98] P. M. Ajayan, T. W. Ebbesen, T. Ichihashi, S. Iijima, K. Tanigaki, H. Hiura, *Nature (London)*, 362, (1993), 522-525
- [99] N. Yao, V. Lordi, S. X. C. Ma, E. Dujardin, A. Krishnan, M. M. J Treacy, T. W. Ebbesen, *J. Mater. Res.*, 13, (1998), 2432-2437
- [100] K. Morishita, T. Takarada, *Carbon*, 35, (1997), 977-981
- [101] J. Cook, J. Sloan, A. Chu, R. J. R. Heesom, M. L. H. Green, J. L. Hutchinson, M. Kawasaki, *JEOL News*, 32E, 1, (1996), 2-5
- [102] K. Esumi, M. Ishigami, A. Nakajima, K. Sawada, H. Honda, *Carbon*, 34, (1995), 279-281
- [103] K. L. Lu, R. M. Lago, Y. K. Chen, M. L. H. Green, P. J. F. Harris, S. C. Tsang, *Carbon*, 34, (1996), 814-816
- [104] K. B. Shelimov, R. O. Esenaliev, A. G. Rinzler, C. B. Huffman, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.*, 282, (1998), 429-434
- [105] J. M. Bonard, T. Sora, J. P. Salvetat, F. Maier, T. Stockli, C. Duschl, L. Forro, W. A. De Heer, A. Chatelain, *Adv. Mater.*, 9, (1997), 827-831
- [106] J. Liu, A. G. Rinzler, H. Dai, J. H. Hafner, R. K. Bradley, P. J. Boul, A. Lu, T. Iverson, K. Shelimov, C. B. Huffman, F. Rodriguez-Macias, Y. S. Shon, T. R. Lee, D. T. Colbert, R. E. Smalley, *Science*, 280, (1998), 1253-1256
- [107] L. Vaccarini, C. Goze, R. Aznar, V. Micholet, C. Journet, P. Bernier, *Synth. Met.*, 103, (1999), 2492-2493
- [108] K. Tohji, T. Goto, H. Takahashi, Y. Shinoda, N. Shimizu, B. Jeyadevan, I. Matsuoka, Y. Saito, A. Kasuya, T. Ohsuna, K. Hiraga, Y. Nishina, *Nature (London)*, 383, (1996), 679
- [109] G. S. Duesberg, J. Muster, V. Krstic, M. Burghard, S. Roth, *Appl. Phys. A*, 67, (1998), 117-119
- [110] B. Y. K. Chen, M. L. H. Green, J. L. Griffin, J. Hammer, R. M. Lago, S. C. Tsang, *Adv. Mater.*, 8, (1996), 1012-1015

- [111] F. Ikazaki, S. Ohshima, K. Uchida, Y. Kuriki, H. Hayakawa, M. Yumura, K. Takahashi, K. Tojima, *Carbon*, 32, (1994), 1539-1542
- [112] R. T. K. Baker, *Carbon*, 24, (1986), 715
- [113] R. Roy, *Mat. Res. Symp. Proc.*, 286, (1993), 241-250
- [114] X. Devaux, *Thèse de Doctorat ès Sciences*, Toulouse, (1991), 166 p.
- [115] A. Rousset, X. Devaux, *Brevet Français n° 90 0970*, 24-07-90 (CNRS)
- [116] X. Devaux, Ch. Laurent, A. Rousset, *Nanostruct. Mater.*, 2, (1993), 339-346
- [117] Ch. Laurent, *Thèse de Doctorat ès Sciences*, Toulouse, (1994), 210 p.
- [118] V. Carles, *Thèse de Doctorat ès Sciences*, Toulouse, (1995), 248 p.
- [119] O. Quénard, *Thèse de Doctorat ès Sciences*, Toulouse, (1997), 283p.
- [120] K. C. Patil, *Bull. Mater. Sci.*, 16, (1993), 533-541
- [121] J. J. Kingsley, K. C. Patil, *Materials Letters*, 6, (1988), 427-432
- [122] Ch. Blaszczyk, D. E. A., Toulouse, 44p.
- [123] A. Peigney, Ch. Laurent, F. Dobigeon, A. Rousset, *J. Mater. Res.*, 12, 3, (1997), 613-615
- [124] A. Peigney, Ch. Laurent, O. Dumortier, A. Rousset, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 18, (1998), 1995-2004
- [125] A. Muan, *Am. J. Sci.*, 256, (1958), 413-422
- [126] A. Rousset, *Thèse de Doctorat ès Sciences*, Lyon, (1969), 235p.
- [127] Ch. Laurent, A. Peigney, A. Rousset, *J. Mater. Chem.*, 8, (1998), 1263-1272
- [128] Ch. Laurent, A. Peigney, E. Flahaut, A. Rousset, *Mater. Res. Bull.*, (2000), acceptée.
- [129] A. Peigney, Ch. Laurent, A. Rousset, *J. Mater. Chem.*, 9, (1999), 1167-1177
- [130] Ch. Laurent, A. Peigney, O. Quénard, A. Rousset, *Key Eng. Mat.*, 132-136, (1997), 157-160
- [131] R. S. Ruoff, D. C. Lorents, *Carbon*, 33, (1995), 925-930
- [132] O. Lourie, H. D. Wagner, *Composites Science and Technology*, 59, (1999), 975-977
- [133] T. Kuzumaki, K. Mikazawa, H. Ichinose, K. Ito, *J. Mater. Res.*, 13, (1998), 2445-2449
- [134] C. L. Xu, B. Q. Wei, R. Z. Ma, J. Liang, X. K. Ma, D. H. Wu, *Carbon*, 37, (1999), 855-858
- [135] Y. B. Li, Q. Ya, B. Q. Wei, J. Liang, D. H. Wu, *J. Mater. Sci. Lett.*, 17, (1998), 607-609
- [136] P. M. Ajayan, O. Stephan, C. Colliex, D. Trauth, *Science*, 265, (1994), 1212-1214
- [137] J. Sandler, M. S. P. Shaffer, T. Prasse, W. Bauhofer, K. Schulte, A. H. Windle, *Polymer*, 40, (1999), 5967-5971
- [138] L. S. Schandler, S. C. Giannaris, P. M. Ajayan, *Appl. Phys. Lett.*, 73, (1998), 3842-3844
- [139] J. Fan, M. Wan, D. Zhu, B. Zhang, Z. Pan, S. Xie, *Synth. Met.*, 102, (1999), 1266-1267
- [140] I. Musa, M. Baxendale, G. A. J. Amaratunga, W. Eccleston, *Synth. Met.*, 102, (1999), 1250
- [141] S. A. Curran, P. M. Ajayan, W. J. Blau, D. L. Carroll, J. N. Coleman, A. B. Dalton, A. P. Davey, A. Drury, B. McCarthney, S. Maier, A. Strevens, *Adv. Mater.*, 10, (1998), 1091-1093
- [142] C. Bower, R. Rosen, L. Jin, J. Han, O. Zhou, *Appl. Phys. Lett.*, 74, (1999), 3317-3319
- [143] O. Lourie, H. D. Wagner, *J. Mater. Res.*, 13, (1998), 2418-2422
- [144] R. Z. Ma, J. Wu, B. Q. Wei, J. Liang, D. H. Wu, *J. Mater. Sci.*, 33, (1998), 5243-5246
- [145] Ch. Laurent, A. Peigney, O. Dumortier, A. Rousset, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 18, (1998), 2005-2013
- [146] A. Rousset, *J. Sol. State. Chem.*, 111, (1994), 164-171
- [147] X. Devaux, Ch. Laurent, M. Brieu, A. Rousset, *C. R. Acad. Sci.*, Paris, 312, série II, (1991), 1425-1430

- [148] M. C. Kerr, J. S. Reed, *Am. Ceram. Bull.*, 71, (1992), 1809-1816
- [149] B. J. Kellet, C. Carry, A. Mocellin, *J. Am. Ceram. Soc.*, 73, (1990), 1922-1927
- [150] M. I. Mendelson, *J. Am. Ceram. Soc.*, 52, (1969), 443-446
- [151] J. E. Srawley, W. F. Brown, *ASTM Spec. Tech. Pub.*, 381, (1965), Philadelphia, PA, USA, 133-198
- [152] W. F. Brown, J. E. Srawley, *ASTM Spec. Tech. Pub.*, 410, (1966), Philadelphia, PA, USA, 1466
- [153] C. Raffetin, *D.E.S.U.*, Toulouse, (1999), 92p.
- [154] D. D. Wagmann J. E. Kilpatrick, W. J. Taylor, K. S. Pitzer, F. D. Rossini, *J. Res. Nat. Bureau Standards*, 34, (1945), 143-161
- [155] D. W. Goodman, R. D. Kelly, T. E. Madey, J. T. Yates, Jr., *J. Catal.*, 63, (1980), 226
- [156] O. Quénard, E. De Grave, Ch. Laurent, A. Rousset, *J. Mater. Chem.*, 7, (1997), 2457-2467
- [157] O. Quénard, Ch. Laurent, M. Brieu, A. Rousset, *NanoStruct. Mater.*, 7, (1996), 497-507
- [158] R. Seshadri, A. Govindaraj, H. N. Aiyer, R. Sen, G. N. Subbanna, A. R. Raju, C. N. R. Rao, *Current Science*, 66, (1994), 839-847
- [159] G. A. Jablonski, F. W. Geurts, A. Sacco, Jr., and R. R. Biederman, *Carbon*, 30, (1992), 87-98
- [160] S. Iijima, P. M. Ajayan, T. Ichihashi, *Phys. Rev. Lett.*, 69, (1992), 3100-3103
- [161] A. Govindaraj, E. Flahaut, Ch. Laurent, A. Peigney, A. Rousset, C. N. R. Rao, *J. Mater. Res.*, 14, (1999), 2567-2576
- [162] M. Audier, *Thèse de Doctorat ès Sciences*, Grenoble, (1980)
- [163] E. Flahaut, A. Govindaraj, A. Peigney, Ch. Laurent, C. N. R. Rao, *Chem. Phys. Lett.*, 300, (1999), 236-242
- [164] P. Chen, H. B. Zhang, G. D. Lin, Q. Hong, K. R. Tsai, *Carbon*, 35, (1997), 1495-1501
- [165] H. V. Wartenberg, E. Prophet, *Z. anorg. Allgem. Chem.*, 208, (1932), 379
- [166] J. Robin, *Ann. Chim.*, (Paris), 10, (1955), 397
- [167] R. Kannan, A. S. Pavlovic, M. S. Seehra, *J. Phys. C*, 19, (1986), L747-L751
- [168] W. C. Hahn Jr, A. Muan, *Trans. Metall. Soc. Of AIME*, 224, (1962), 416-420
- [169] A. Peigney, Ch. Laurent, E. Flahaut, A. Rousset, *Proc. CIMTEC'98*, 15, (1999), 593-604
P. Vincenzini (Editeur), © Techna 1999
- [170] C. Baudin, R. Martinez, P. Pena, *J. Am. Ceram. Soc.*, 78, (1995), 1857-1862
- [171] L. Stewart, R. C. Bradt, *J. Am. Ceram. Soc.*, 63, (1980), 619-623
- [172] K. H. White, G. P. Kelkar, *J. Am. Ceram. Soc.*, 74, (1991), 1732-1734

RÉSUMÉ

Les nanotubes de carbone (NTC) ont été découverts en 1991 par Iijima. La réduction sélective de solutions solides d'oxydes ($\text{Al}_{2-2x}\text{Fe}_{2x}\text{O}_3$, $\text{Mg}_{1-y}\text{M}_y\text{Al}_2\text{O}_4$ et $\text{Mg}_{1-z}\text{M}_z\text{O}$ avec $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ou alliages) par des mélanges $\text{H}_2\text{-CH}_4$ nous a permis d'obtenir des particules métalliques nanométriques à température élevée sur lesquelles la décomposition catalytique de CH_4 permet la formation de NTC. Des poudres composites NTC-M-Oxyde sont ainsi préparées.

L'étude des paramètres de synthèse est basée sur une caractérisation macroscopique s'appuyant sur des mesures de surfaces spécifiques, corrélée à des observations en microscopie électronique. Nous avons montré que les NTC se forment lors de la montée en température, à partir de 850°C . Les NTC préparés sont pour la plupart mono ou bi-feuillets et leurs diamètres internes sont compris entre 0,8 et 6 nm. Seules les particules suffisamment petites (≤ 6 nm) conduisent à des NTC. Ceux-ci sont généralement regroupés en faisceaux dont le diamètre est inférieur à 50 nm et dont la longueur peut dépasser 100 μm .

Des NTC isolés ont été obtenus par traitement acide de la poudre NTC-Co-MgO mais une partie des particules de cobalt subsiste, encapsulées dans des couches de graphène. L'oxydation ménagée de la poudre, préalablement au traitement acide, permet d'augmenter la teneur en carbone jusqu'à 94% at.

Des composites massifs ont été préparés par frittage sous charge, et par extrusion à chaud dans le but d'aligner les NTC. L'extrusion est facilitée par la présence de métal, et plus encore par la présence conjointe de métal et de NTC. Ces derniers confèrent aux composites une conductivité électrique de l'ordre de $1 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. L'effet d'alignement des NTC dans les échantillons extrudés est vérifié par une anisotropie de conductivité électrique. Les caractéristiques mécaniques (charge à la rupture et ténacité) des composites incluant des NTC sont comparables à celles des composites n'en contenant pas, bien que leur densification soit jusqu'à 10% plus faible.

Mots-clés : nanotubes de carbone, nanocomposites, décomposition catalytique, solutions solides d'oxydes, extraction de nanotubes, extrusion à chaud.

ABSTRACT

Carbon nanotubes (NTC) have been discovered in 1991 by Iijima. The selective reduction of oxide solid solutions ($\text{Al}_{2-2x}\text{Fe}_{2x}\text{O}_3$, $\text{Mg}_{1-y}\text{M}_y\text{Al}_2\text{O}_4$ and $\text{Mg}_{1-z}\text{M}_z\text{O}$ with $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ or an alloy) in $\text{H}_2\text{-CH}_4$ mixtures leads to metal particles that are nanometric even at high temperatures, thereby allowing the formation of NTC by catalytic decomposition of CH_4 . Composite powders NTC-Metal-Oxide are thus obtained.

The study of the synthesis parameters is based on a macroscopic method involving specific surface area measurements, correlated with electron microscopy observations. We have shown that the NTC grow during the temperature ramp, above 850°C . The NTC are mostly single or double-walled and their internal diameters range from 0.8 to 6 nm, showing that only catalyst particles that are smaller than 6 nm lead to NTC. The NTC are generally present as bundles of diameter lower than 50 nm and their length can exceed 100 μm .

Isolated NTC are obtained by an acidic treatment of the NTC-Co-MgO powder which entirely dissolves the oxide matrix but some of the cobalt particles, encapsulated in graphene layers, are not dissolved. A mild oxidation of the composite powder, prior to the acidic treatment, allows to increase the carbon content up to 94 at.%.

Dense composites have been prepared by hot-pressing, and by hot-extrusion in order to align the NTC. Hot-extrusion is made easier in the presence of metal, and is facilitated by the simultaneous presence of the metal and NTC. The electrical conductivity of composites containing NTC is of the order of $1 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. An electrical conduction anisotropy is measured in the case of the extruded composites, verifying the lining-up effect. The mechanical characteristics (fracture strength and fracture toughness) of the NTC-containing composites are comparable with those of the composites without NTC, although their densification is up to 10% lower.

Keywords : carbon nanotubes, nanocomposites, catalytic decomposition, oxides solid solutions, nanotubes extraction, hot extrusion.