



**HAL**  
open science

# Synthèse de nanotubes de carbone multi-parois sur supports pulvérulents et étude des mécanismes de croissance catalytique

Julien Beausoleil

► **To cite this version:**

Julien Beausoleil. Synthèse de nanotubes de carbone multi-parois sur supports pulvérulents et étude des mécanismes de croissance catalytique. Chimie de coordination. Institut National Polytechnique de Toulouse - INPT, 2010. Français. NNT : 2010INPT0007 . tel-04266691

**HAL Id: tel-04266691**

**<https://theses.hal.science/tel-04266691>**

Submitted on 31 Oct 2023

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

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



Université  
de Toulouse

# 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** *Julien BEAUSOLEIL*  
**Le** *28 Janvier 2010*

**Titre :** *Synthèse de nanotubes de carbone multi-parois sur supports pulvérulents et étude des mécanismes de croissance catalytique*

---

### JURY

*Philippe POULIN, Directeur de recherches CNRS, CRPP, Pessac*  
*Cuong PHAM-HUU, Directeur de recherches CNRS, LMSPC, Strasbourg*  
*Alain KIENNEMANN, Professeur, Faculté de Chimie de Strasbourg, Strasbourg*  
*Vincent JOURDAIN, Maître de Conférences, Polytech Montpellier, Montpellier*  
*Constantin VAHLAS, Directeur de recherches CNRS, CIRIMAT, Toulouse*  
*Patrice GAILLARD, Responsable Projet NTC, ARKEMA, Lacq*  
*Brigitte CAUSSAT, Maître de Conférences, ENSIACET/INPT, Toulouse*  
*Philippe SERP, Professeur, ENSIACET/INPT, Toulouse*

---

**Ecole doctorale :** *Science de la Matière*  
**Unité de recherche :** *Laboratoire de Chimie de Coordination, Toulouse*  
**Directeur de Thèse :** *Philippe SERP et Brigitte CAUSSAT*  
**Rapporteurs :** *Cuong PHAM-HUU et Alain KIENNEMANN*

## **Résumé**

Produire à grande échelle des nanotubes de carbone en maîtrisant les principaux paramètres de croissance et la morphologie de ces matériaux est un enjeu important en vue de leur exploitation industrielle dans de nombreux domaines tels que l'élaboration de composites ou le stockage de l'énergie. C'est dans ce contexte que s'inscrit ce travail, basé sur la technique de dépôt chimique à partir d'une phase vapeur (CVD) mise en œuvre dans un procédé faisant appel à un lit fluidisé de particules catalytiques (FB-CCVD).

Dans un premier temps, nous avons étudié le catalyseur mis au point par la société Arkema, de sa préparation à son utilisation en catalyse pour la croissance de nanotubes de carbone multi-parois. Nous avons ainsi mis en évidence que la phase active était principalement localisée à la surface du support sous la forme d'une gangue discontinue d'hématite. Lors de la synthèse, nous avons constaté deux régimes cinétiques différents que nous avons confrontés aux évolutions physico-chimiques du matériau au cours du dépôt.

Par la suite, nous avons préparé à partir du procédé Arkema différents catalyseurs bimétalliques afin d'augmenter le rendement de la synthèse de nanotubes de carbone et de diminuer leur diamètre. Un système à base de fer et de molybdène a montré une activité trois fois supérieure au catalyseur initial sous réserve de travailler à une température particulière.

Enfin, dans une dernière partie, nous avons tenté de proposer une explication sur le rôle joué par le molybdène lors de la croissance des nanotubes de carbone. Nos observations nous ont mené à la préparation de catalyseurs cœur-écorce à base de fer et de molybdène présentant des activités supérieures à un système homogène.

## **Mots clés**

Nanotubes de carbone multi-parois, catalyse bimétallique, dépôt chimique en phase vapeur (CVD), lit fluidisé, catalyseur cœur-écorce.

## **Abstract**

The large scale production of carbon nanotubes associated with control of the main growth parameters and of the morphology is a challenging aim for future industrial exploitation of these nanostructured materials in numerous fields like composite production and energy storage. This work based on the fluidized bed catalytic chemical vapour deposition technique (FB-CCVD) lies in this industrial framework.

At first, we have studied the catalyst produced by Arkema, from its synthesis to its use for carbon nanotubes growth. We have shown that the active phase is mainly located at the support surface in the form of a discontinuous film of hematite. During the synthesis, we have noticed two kinetic regimes that we analysed through characterisation of the material at different times of the reaction.

Then, we have prepared bimetallic catalysts using the Arkema process in order to improve the reaction yield and to decrease carbon nanotubes diameter. We have discovered that an iron and molybdenum based catalyst shows three times higher activity than the classic one, if we work at a specific temperature.

At last, we have tried to explain the role played by molybdenum in the growth of carbon nanotubes. Our findings have led us to develop core shell iron and molybdenum based catalysts presenting higher activity than the homogeneous system.

## **Keywords**

Multi-walled carbon nanotubes, bimetallic catalysis, chemical vapour deposition (CVD), fluidized bed, core shell catalyst.

# Sommaire

<b>Introduction générale</b>	p.1
<b>Chapitre 1 : Introduction bibliographique</b>	p.4
<b>1. <u>Généralités</u></b>	p.4
<b>1.1. Les formes allotropiques du carbone</b>	p.4
<b>1.2. Structure des nanotubes de carbone</b>	p.7
1.2.1. Nanotubes mono-paroi	p.7
1.2.2. Nanotubes multi-parois	p.8
<b>1.3. Propriétés remarquables des nanotubes de carbone</b>	p.10
1.3.1. Propriétés mécaniques	p.10
1.3.2. Propriétés électriques	p.11
1.3.3. Autres propriétés	p.12
<b>1.4. Toxicité des nanotubes de carbone</b>	p.13
<b>1.5. Principales applications potentielles des nanotubes de carbone</b>	p.15
<b>2. <u>Procédés de synthèse des nanotubes de carbone</u></b>	p.18
<b>2.1. Voies « hautes températures »</b>	p.19
<b>2.2. Voies « moyennes températures »</b>	p.20
<b>2.3. Les procédés CVD « grande échelle » pour la synthèse de nanotubes de carbone</b>	p.24
<b>3. <u>Les catalyseurs bimétalliques pour la synthèse de nanotubes multi-parois</u></b>	p.28
<b>3.1. Mécanisme supposé de croissance des nanotubes de carbone</b>	p.29
<b>3.2. Apport de la catalyse bimétallique à la croissance de nanotubes</b>	p.35

3.2.1. Les systèmes catalytiques Fe-Ni et Fe-Co	p.38
3.2.2. Les systèmes à base de métaux du groupe du platine	p.38
3.2.3. Les systèmes catalytiques à base de métaux de transition	p.39
3.2.4. Les systèmes catalytiques à base de métaux pauvres	p.40
3.2.5. Les systèmes catalytiques à base d'éléments non métalliques	p.41

#### **4. Conclusion et objectifs de travail** p.42

#### **5. Références bibliographiques** p.43

## **Chapitre 2 : Le catalyseur Arkema pour la synthèse de nanotubes de carbone** p.51

### **1. Préparation de catalyseurs supportés pour la synthèse de nanotubes de carbone** p.51

**1.1. Méthodes de préparation « voie humide »** p.51

**1.2. Méthodes de préparation « voie sèche »** p.53

**1.3. Le procédé Arkema** p.55

### **2. Etude du procédé Arkema pour la préparation de catalyseurs Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pour la synthèse de nanotubes de carbone** p.57

**2.1. Contexte de l'étude et résultats préliminaires** p.58

**2.2. Evolution de la granulométrie du catalyseur pendant le  
dépôt** p.60

**2.3. Localisation du dépôt et nature des espèces chimiques** p.64

**2.3.1. Localisation du dépôt** p.64

**2.3.2. Nature des espèces chimiques de la phase active** p.68

**2.4. Influence de l'étape de dénitrification** p.72

<b><u>3. Evolution du catalyseur et de sa phase active au cours de la croissance des nanotubes multi-parois</u></b>	p.78
<b>3.1. Contexte de l'étude</b>	p.78
<b>3.2. Caractérisations des MWNCTs synthétisés à partir du catalyseur Arkema</b>	p.81
3.2.1. Spectroscopie Raman	p.82
3.2.2. Analyse thermogravimétrique	p.84
3.2.3. Microscopie électronique à transmission	p.85
<b>3.3. Evolution de la morphologie du composite {MWCNT-catalyseur} lors de la croissance des MWCNTs</b>	p.86
3.3.1. Evolution de la granulométrie du composite {MWCNT-catalyseur}	p.86
3.3.2. Changement d'aspect de la surface du composite {MWCNT-catalyseur}	p.90
<b>3.4. Caractérisation des espèces chimiques du composite {MWCNT-catalyseur} au cours de la synthèse des MWCNTs</b>	p.92
3.4.1. Caractérisation du catalyseur après l'étape de chauffe	p.92
3.4.2. Caractérisation du catalyseur après l'étape de réduction	p.94
3.4.3. Caractérisation du catalyseur après une minute de dépôt	p.99
3.4.4. Caractérisation du catalyseur après 5 minutes de dépôt	p.101
3.4.5. Caractérisation du catalyseur après 10 minutes de dépôt	p.104
3.4.6. Caractérisation du catalyseur après 15 minutes de dépôt	p.107
3.4.7. Caractérisation du catalyseur après 30 minutes de dépôt	p.108
3.4.8. Caractérisation du catalyseur après 60 minutes de dépôt	p.110
<b><u>4. Références bibliographiques</u></b>	p.113

## **Chapitre 3 : Préparation de catalyseurs bimétalliques à partir du procédé Arkema**

p.116

### **1. Sélection des métaux pour le screening catalytique**

p.116

<b>1.1. Etude bibliographique</b>	p.117
<b>1.2. Contraintes expérimentales</b>	p.119
<b>2. <u>Performances des différents systèmes bimétalliques préparés</u></b>	p.120
<b>2.1. Le catalyseur Fe-K/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	p.120
<b>2.2. Le catalyseur Fe-S/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	p.125
<b>2.3. Le catalyseur Fe-Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	p.129
<b>2.4. Le catalyseur Fe-Mn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	p.134
<b>2.5. Le catalyseur Fe-Zn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	p.138
<b>2.6. Le catalyseur Fe-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	p.142
<b>2.7. Récapitulatif des différents résultats obtenus</b>	p.145
<b>3. <u>Optimisation du catalyseur Fe-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></u></b>	p.146
<b>3.1. Influence de la teneur en molybdène sur la productivité</b>	p.147
<b>3.2. Influence de la température de réaction</b>	p.148
<b>4. <u>Références bibliographiques</u></b>	p.152
<b>Chapitre 4 : Etude du fonctionnement du Catalyseur Fer-Molybdène</b>	p.155
<b>1. <u>Utilisation du molybdène dans la synthèse de nanotubes de carbone</u></b>	p.155
<b>1.1. Activité du Mo seul pour la synthèse de nanotubes de carbone</b>	p.155
<b>1.2. Apport du Mo en tant que co-catalyseur</b>	p.156
<b>1.3. Les catalyseurs Fe-Mo supporté sur alumine</b>	p.157



<b>2. <u>Etude du fonctionnement du catalyseur Fe-Mo</u></b>	p.159
<b>2.1. Evolution de la productivité au cours de la réaction</b>	p.160
<b>2.2. Evolution chimique du catalyseur au cours de la synthèse</b>	p.164
2.2.1. Catalyseur en sortie de préparation	p.164
2.2.2. Catalyseur après l'étape de réduction	p.168
2.2.3. Catalyseur après une minute de dépôt	p.173
2.2.4. Catalyseur après 5 minutes de dépôt	p.176
2.2.5. Catalyseur après 10 minutes de dépôt	p.177
2.2.6. Catalyseur après 15 minutes de dépôt	p.179
2.2.7. Catalyseur après 60 minutes	p.181
<b>2.3. Rôle supposé du molybdène dans le mécanisme de croissance des MWCNTs</b>	p.183
<b>3. <u>Le catalyseur Fe-Mo « bi-couche »</u></b>	p.185
<b>3.1. Préparation et caractérisation des catalyseurs « bi-couche »</b>	p.185
<b>3.2. Performances catalytiques des nouveaux systèmes</b>	p.188
<b>3.3. Evolution du système 32@2Mo au cours de la synthèse de nanotubes de carbone</b>	p.190
3.3.1. Caractérisation du catalyseur en sortie de préparation	p.190
3.3.2. Caractérisation du catalyseur après l'étape de réduction	p.191
3.3.3. Caractérisation du catalyseur 32Fe@2Mo à différents moments du dépôt	p.194
<b>4. <u>Références bibliographiques</u></b>	p.195
<b>Chapitre 5 : Partie Expérimentale</b>	p.198
<b>1. <u>Réactifs</u></b>	p.198
1.1. Gaz	p.198

<b>1.2. Alumine</b>	p.198
<b>1.3. Sels précurseurs métalliques</b>	p.198
<b>1.4. Divers</b>	p.199
<b>2. <u>Préparation des systèmes catalytiques</u></b>	p.199
<b>3. <u>Synthèse des nanotubes de carbone</u></b>	p.201
<b>4. <u>Techniques de caractérisation</u></b>	p.203
<b>4.1. Ionisation Chimique par Plasma couplée à la Spectrométrie de Masse (ICP-MS)</b>	p.203
<b>4.2. Microscopie Electronique à Balayage à effet de Champ (MEB-FEG)</b>	p.204
<b>4.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)</b>	p.204
<b>4.4. Microscopie électronique à transmission haute résolution</b>	p.204
<b>4.5. Microscopie électronique à transmission</b>	p.204
<b>4.6. Spectroscopie Mössbauer</b>	p.205
<b>4.7. Analyses ESCA</b>	p.205
<b>4.8. Analyses Thermo-Gravimétriques (ATG)</b>	p.205
<b>4.9. Diffraction des rayons X</b>	p.206
<b>4.10. Mesures de surfaces spécifiques</b>	p.206
<b>4.11. Spectroscopie Raman</b>	p.206
<b>4.12. Réduction thermo-programmée (TPR)</b>	p.207
<b>4.13. Granulométrie Laser</b>	p.207
<b>Conclusions générales et perspectives</b>	p.208

# **Introduction Générale**

## **Introduction générale**

Depuis leur mise en lumière en 1991, les nanotubes de carbone ont suscité un très grand intérêt dans la communauté scientifique et une recherche interdisciplinaire très intense est menée au niveau mondial. Les axes de recherche concernent aussi bien les techniques de production, les propriétés intrinsèques des nanotubes de carbone que les applications potentielles (support pour la catalyse, écran télé, capteurs de gaz...) à court et moyen terme de ces matériaux.

Un point clef pour pouvoir envisager une exploitation industrielle des nanotubes de carbone multi-parois est la mise au point d'une technique de production qui permette d'obtenir des grandes quantités de matériau à la morphologie contrôlée et à un prix compétitif, tout en maintenant une pureté élevée pour éviter d'éventuels problèmes de toxicité et d'écotoxicité. Plusieurs méthodes, tant physiques que chimiques, existent à ce jour et parmi celles-ci, le dépôt catalytique chimique en phase vapeur (Catalytic Chemical Vapor Deposition, C-CVD) semble être la mieux adaptée pour satisfaire les critères énoncés précédemment. Pour y parvenir, les deux exigences principales sont, d'une part, la définition d'un système catalytique très actif et très sélectif vis-à-vis de la production de nanotubes de carbone, et d'autre part, la maîtrise et le contrôle du procédé d'élaboration qui doivent être les meilleurs possibles afin de permettre des changements d'échelle rapides.

Le but de ce travail est la mise au point d'un système catalytique spécifique visant à une production massive de nanotubes de carbone multi-parois par dépôt chimique en phase vapeur catalytique en lit fluidisé. En s'appuyant sur le savoir-faire et les résultats obtenus depuis une quinzaine d'années dans l'équipe C du Laboratoire de Chimie de Coordination et dans l'équipe CVD du Laboratoire de Génie Chimique, nous avons contribué à l'étude du catalyseur à base de fer développé par Arkema ainsi qu'à son amélioration via la préparation de systèmes bimétalliques à base de fer.

Le manuscrit issu de ce travail est composé de cinq chapitres.

Dans le premier, nous présenterons une introduction générale au sujet des nanotubes de carbone. Après un positionnement historique, les propriétés spécifiques et les applications potentielles de ces matériaux seront abordées. Nous détaillerons par la suite les principaux procédés par lesquels les nanotubes de carbone peuvent être élaborés. Enfin, nous tenterons d'expliquer ce que la catalyse bimétallique peut apporter à la croissance des nanotubes de carbone.

Le deuxième chapitre traitera du catalyseur utilisé par la société Arkema pour la synthèse de nanotubes de carbone. Après une brève présentation de l'état de l'art en ce qui concerne la préparation de catalyseurs supportés pour la croissance de nanotubes de carbone, nous décrirons la technique mise au point par Arkema, en insistant en particulier sur l'évolution du système catalytique au cours de son élaboration. Nous terminerons enfin par une étude sur la synthèse de nanotubes de carbone multi-parois à partir du catalyseur ainsi préparé.

Le troisième chapitre sera consacré à l'élaboration de catalyseurs bimétalliques pour la synthèse de nanotubes de carbone à partir du procédé présenté dans le chapitre précédent. L'objectif est d'augmenter l'efficacité catalytique du procédé et de diminuer si possible le nombre de parois des nanotubes. Après avoir décrit nos critères de sélection pour le screening catalytique des métaux, nous présenterons les performances des différents catalyseurs bimétalliques préparés. Parmi eux, nous avons retenu un catalyseur à base de molybdène et de fer qui, une fois optimisé, a montré une activité deux fois supérieure au système monométallique de référence Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ce catalyseur est actuellement à l'origine d'une demande de brevet.

Le quatrième chapitre sera consacré à l'étude de ce nouveau système catalytique. Grâce aux diverses caractérisations effectuées sur le catalyseur et les nanotubes de carbone, nous arriverons à avoir des éléments pour comprendre le rôle joué par le molybdène dans la croissance des nanotubes de carbone. Ces observations nous ont permis de développer un nouveau catalyseur hétérobimétallique « cœur-coquille », en modifiant légèrement le procédé initial de

préparation du catalyseur. Ce nouveau système catalytique obtenu est actuellement à l'origine d'une demande de brevet.

Enfin, dans la cinquième et dernière partie, nous présenterons en détail les réactifs et les appareillages que nous avons utilisés ainsi que les modes opératoires qui ont été suivis pour préparer et caractériser les systèmes catalytiques et les échantillons de nanotubes de carbone présentés dans ce manuscrit.

# **Chapitre 1**

## **Introduction bibliographique**

# Chapitre 1 : Introduction bibliographique

Dans cette introduction bibliographique, après une présentation des nanotubes de carbone à travers leurs différentes structures, propriétés et applications potentielles, nous discuterons des principaux procédés catalytiques de synthèse actuels. Nous nous intéresserons ensuite aux catalyseurs et en particulier aux catalyseurs bimétalliques de synthèse des nanotubes de carbone en insistant en particulier sur le rôle du co-catalyseur au niveau du mécanisme de croissance.

## 1. Généralités

### 1.1. Les formes allotropiques du carbone

Jusqu'en 1985, on ne connaissait que deux formes allotropiques du carbone cristallin : celle tridimensionnelle du diamant où le carbone est hybridé  $sp^3$  et celle planaire du graphite, d'hybridation  $sp^2$  (Figure 1.1).

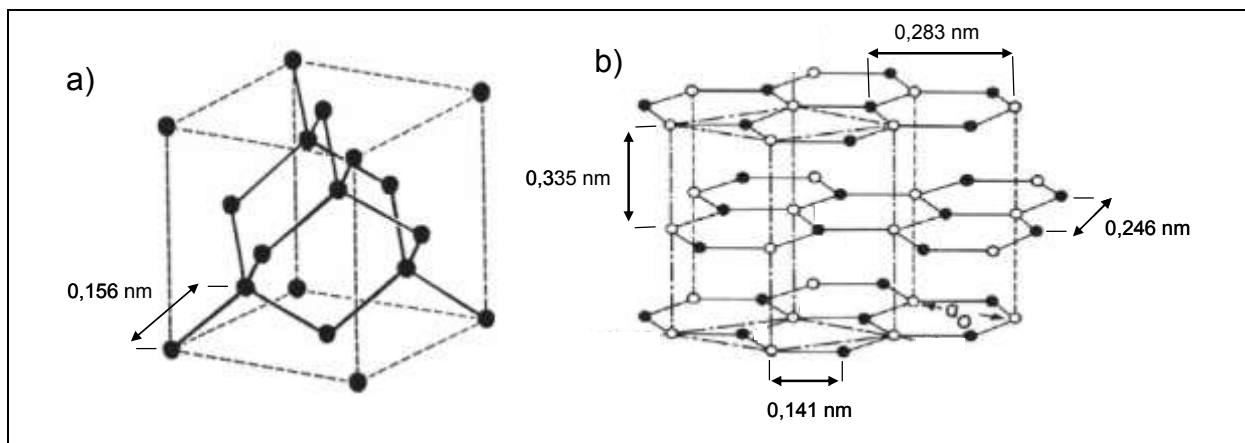


Figure 1.1 : Représentation schématique des structures cristallines du carbone connues avant 1985 : a) le diamant et b) le graphite

A ces deux formes naturelles se sont ajoutées deux formes synthétiques : tout d'abord les fullerènes, découverts en 1985 [1] par Kroto, Curl et Smalley, récompensés par le prix Nobel en 1996, puis les nanotubes de carbone. Bien qu'on en attribue la découverte à Iijima en 1991 lors de travaux sur les fullerènes [2], les



premières identifications de nanofibres de carbone possédant une structure creuse remontent aux années 1950 lors des travaux de deux scientifiques russes, Radushkevich et Lukyanovich, en 1952 [3] et de l'américain Hillert en 1958 [4]. De plus, nous pouvons même supposer que des nanotubes aient été synthétisés lors d'expériences datant de plus d'un siècle sur les premières croissances catalytiques en phase vapeur de fibres de carbone [5] mais les techniques de caractérisation de l'époque ne permettaient pas de les observer. Enfin, la découverte récente de nanotubes de carbone dans des épées de Damas datant du XVI<sup>ème</sup> siècle [6] montre que ces structures existaient déjà bien avant de pouvoir être observées pour la première fois.

Les fullerènes sont des structures tridimensionnelles constituées d'hexagones et de pentagones dont les sommets sont des atomes de carbone. Dans ces structures, la valence du carbone est en fait identique à celle qu'il a dans le graphite et l'hybridation est de type  $sp^2$ . On les nomme ainsi en l'honneur de l'architecte Richard Buckminster Fuller qui avait créé des dômes géodésiques de forme identique. Il existe plusieurs types de fullerènes caractérisés par le nombre d'atomes de carbone qu'ils possèdent. On peut citer par exemple le plus petit et le plus caractéristique : le  $C_{60}$  composé de 60 atomes de carbone (Figure 1.2).

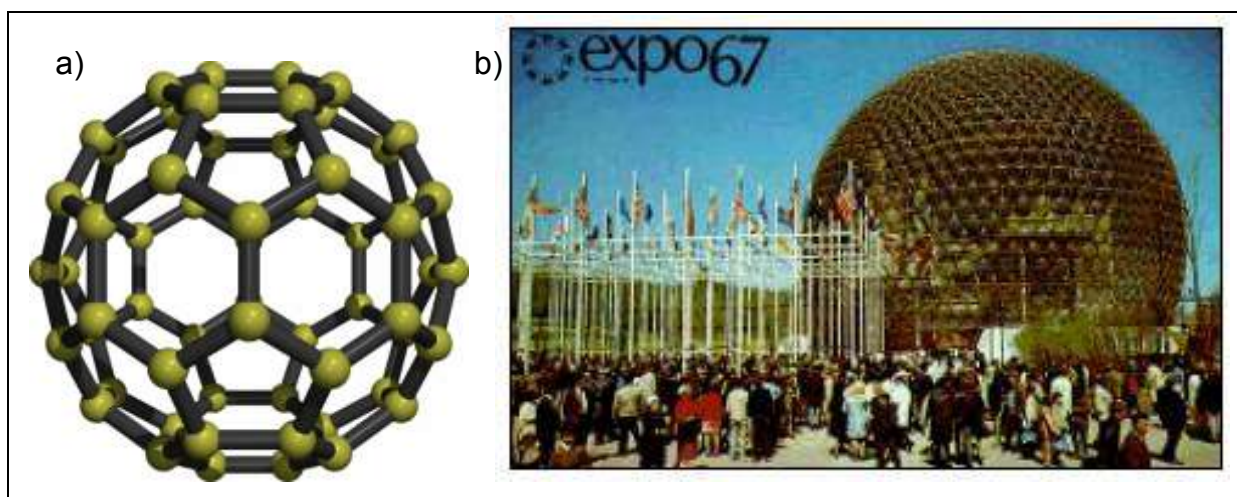


Figure 1.2 : a) Représentation schématique de la structure d'un fullerène  $C_{60}$  et b) Photographie d'un dôme géodésique de l'architecte Richard Buckminster Fuller

Les nanotubes de carbone (Figure 1.3) sont des structures cylindriques constituées d'un ou plusieurs plans de graphène où les atomes de carbone

présentent une hybridation de type  $sp^2$ . Il existe plusieurs types de nanotubes que l'on différencie par leurs dimensions et l'arrangement des plans de graphène qui les constituent. Habituellement, on les divise en trois catégories : les nanotubes mono-paroi (single walled carbon nanotubes ou SWCNTs), les nanotubes multi-parois (multi walled carbon nanotubes ou MWCNTs) et les nanofibres (carbon nanofibers ou CNFs).

On notera que les CNFs ne sont pas intrinsèquement des nanotubes car elles ne possèdent pas de cavité centrale mais leurs méthodes de synthèse similaires à celles des nanotubes font qu'elles ont souvent été étudiées en parallèle. On distingue trois types de CNFs selon la disposition du plan de graphène par rapport à l'axe de croissance : le type « ruban » (« ribbon like » ou CNF-R) pour lequel les plans de graphène sont parallèles à l'axe de croissance, le type « plateau » (« platelet like » ou CNF-P) où les plans de graphène sont perpendiculaires à l'axe de croissance et enfin le type « arrêtes de poisson » (« herringbones » ou CNF-H) parfois appelé aussi « chapeau chinois » (« chinese hat ») dans lequel les plans de graphène forment un angle compris entre 0 et  $90^\circ$  avec l'axe de croissance (Figure 1.4).

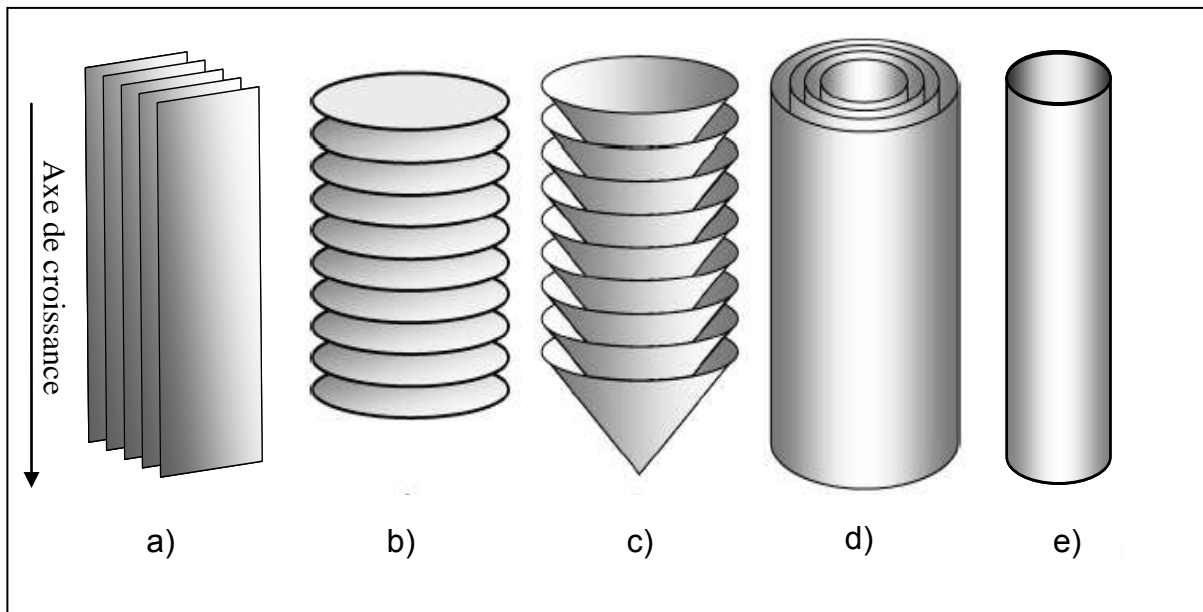


Figure 1.3 : Représentation schématique des principales formes de nanofibres et nanotubes de carbone : a) CNF-R, b) CNF-P, c) CNF-H, d) MWCNT et e) SWCNT

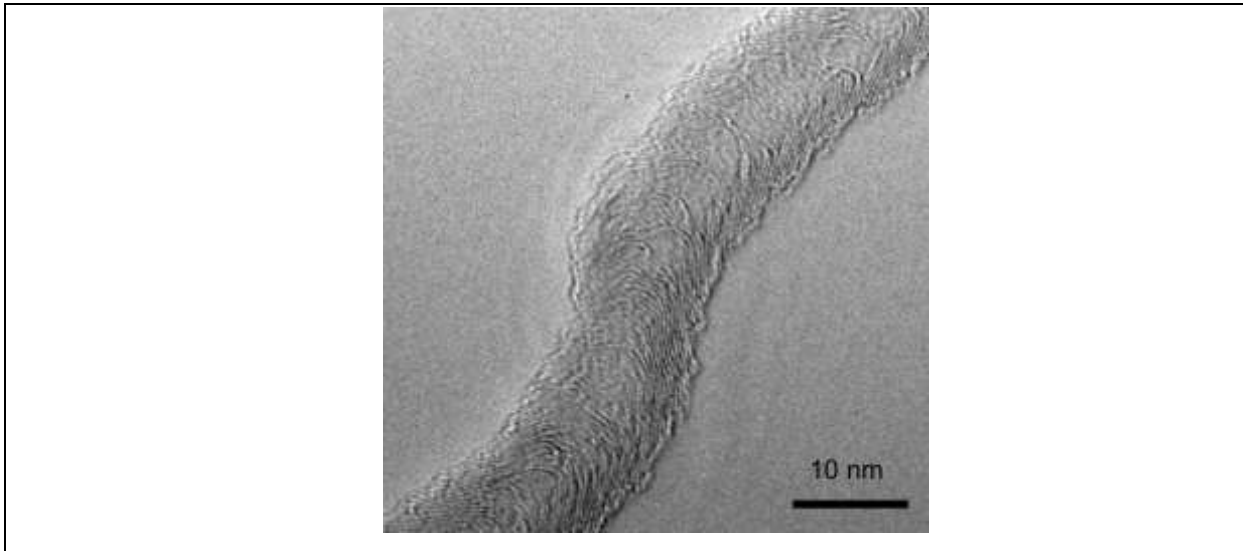


Figure 1.4 : Cliché de MET de CNF-H produit au laboratoire

## 1.2. Structure des nanotubes de carbone

### 1.2.1. Nanotubes mono-paroi

Comme leur nom l'indique, les nanotubes de carbone mono-paroi sont constitués d'un unique feuillet de graphène enroulé sur lui-même pour former un cylindre creux, fermé ou non à ses extrémités par un demi fullerène. La liaison entre deux atomes de carbone dans ces nano-structures est de 0,125 nm contre 0,141 nm pour le graphite [7]. Cette contraction de la liaison C-C est principalement due à l'enroulement du feuillet de graphène et à ses conséquences sur les propriétés électroniques et sur le nuage d'électrons  $\pi$ . On caractérise souvent les nanotubes mono-paroi par la façon dont est enroulé le feuillet de graphène sur lui-même : c'est ce qu'on appelle l'hélicité. Chaque enroulement peut être parfaitement défini par un vecteur  $\vec{R}$  (combinaison linéaire des vecteurs de base du plan de graphène  $\vec{a}_1$  et  $\vec{a}_2$  du type  $\vec{R} = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$ , avec n et m entiers) reliant les deux hexagones A et B du plan de graphène initial que l'on superpose pour obtenir le cylindre (construction schématisée sur la Figure 1.5). L'angle  $\theta$  que forme ce vecteur d'hélicité avec la ligne « armchair » est aussi un paramètre caractéristique de l'enroulement. Les nanotubes (n,m) tels que n=m et pour lesquels  $\theta=0^\circ$  sont qualifiés de type « chaise », les nanotubes (n,0) pour lesquels  $\theta=30^\circ$  sont qualifiés de type « zig-zag » tandis que tous les autres sont dits de type « chiral ». Les nanotubes mono-paroi présentent des

diamètres allant de 0,4 nm à 5 nm et des longueurs très variables allant jusqu'à plusieurs centimètres [8].

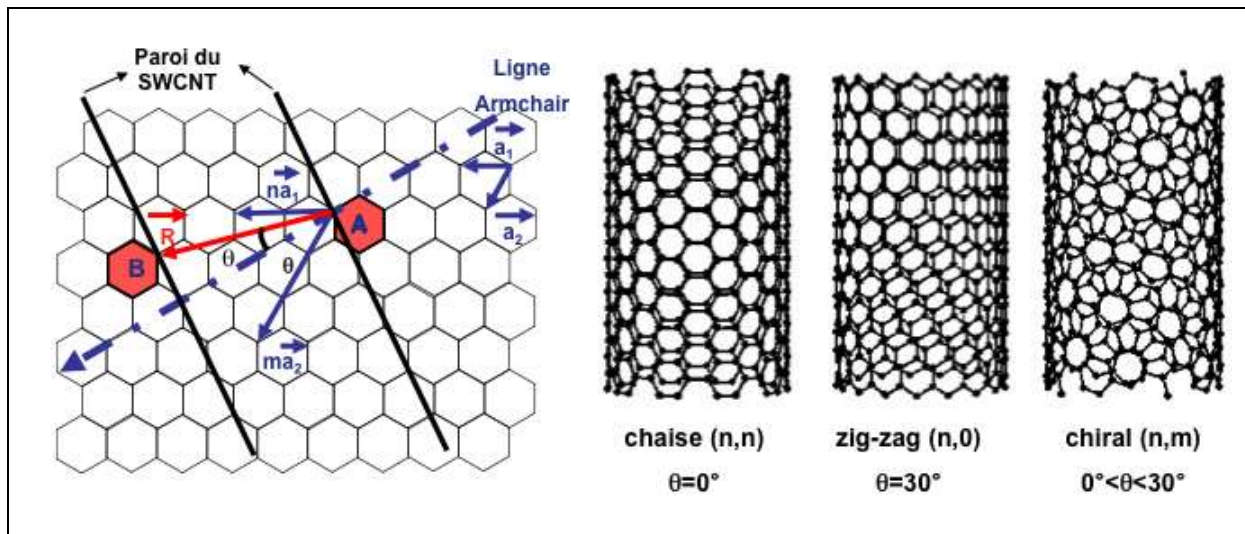


Figure 1.5 : Construction théorique d'un nanotube mono-paroi et types d'hélicité

Ces structures ont généralement tendance à se regrouper en « bundle » ou fagots sous l'effet de force de Van der Waals (Figure 1.6).

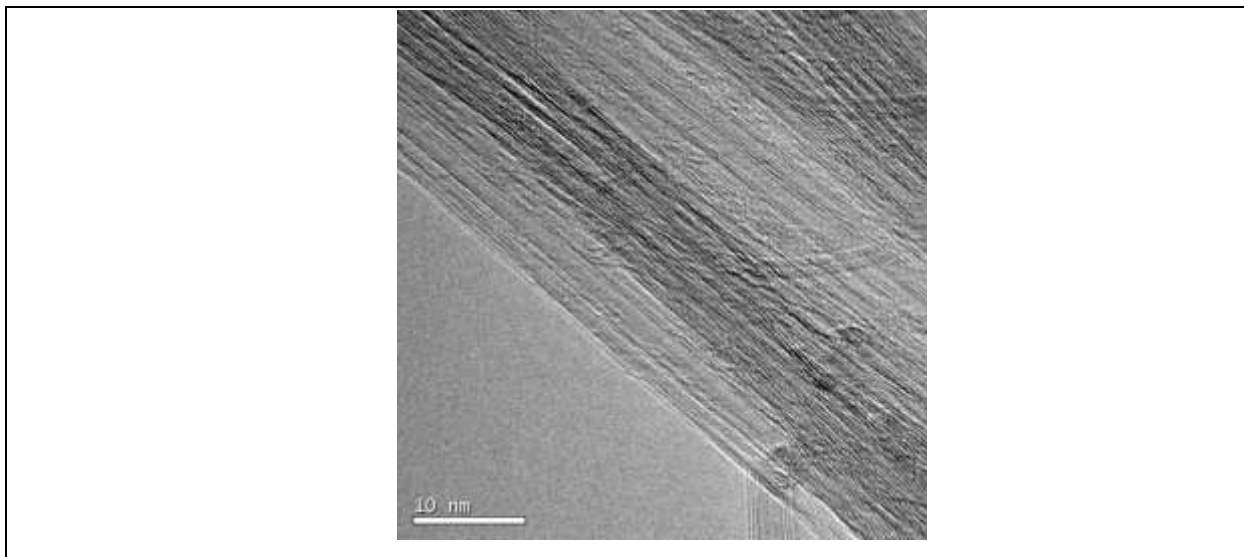


Figure 1.6 : Cliché de MET de « bundles » de SWCNTs produits au laboratoire

### 1.2.2. Nanotubes multi-parois

Les nanotubes de carbone multi-parois sont constitués d'au moins deux feuillets de graphène enroulés sur eux mêmes formant ainsi deux cylindres

concentriques parallèles à leur axe de croissance. La distance entre deux tubes consécutifs est légèrement supérieure à la distance entre deux plans de graphène (0,340 nm contre 0,335 nm). Cet écart est dû, comme dans le cas des nanotubes mono-paroi, à l'enroulement des feuillets de graphène. De plus, on distingue plusieurs cas particuliers de nanotubes multi-parois : les nanotubes « double-walled » ou « double parois » (Figure 1.7) dont les propriétés sont à l'interface entre mono- et multi-parois, les nanotubes « bamboo-like » ou de type bambou qui présentent une compartimentation due à la fermeture d'un ou plusieurs plans de graphène et ceci de façon répétée voire régulière et les nanotubes « coiled » ou « entortillés » qui ont une structure en forme d'hélice provenant de la présence d'heptagones ou de pentagones à intervalles réguliers dans les plans de graphène.

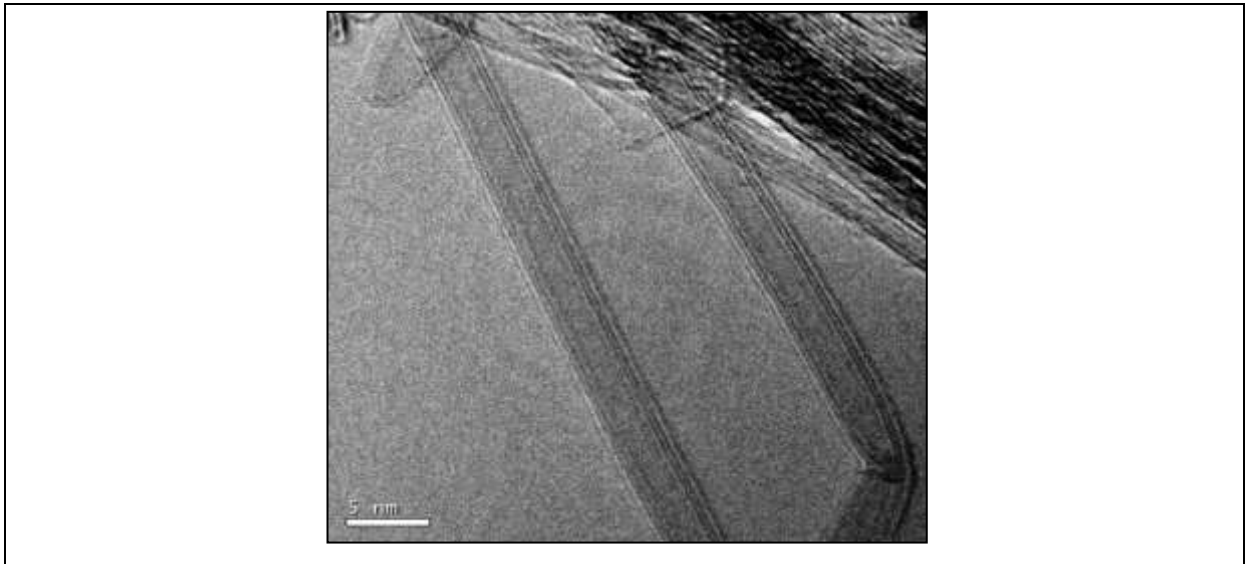


Figure 1.7 : Cliché de MET de DWCNTs produits au laboratoire

De façon générale, les diamètres internes des nanotubes multi-parois sont de l'ordre de 5 à 20 nm pour des diamètres externes allant de 10 à 50 nm (dans le cas des nanotubes double-parois, les diamètres externes sont plutôt de l'ordre de 1 à 3 nm [7]). Le nombre de parois varie de deux à plusieurs dizaines et les longueurs peuvent aller d'une centaine de nanomètres à plusieurs dizaines (voire centaines) de micromètres (Figure 1.8).

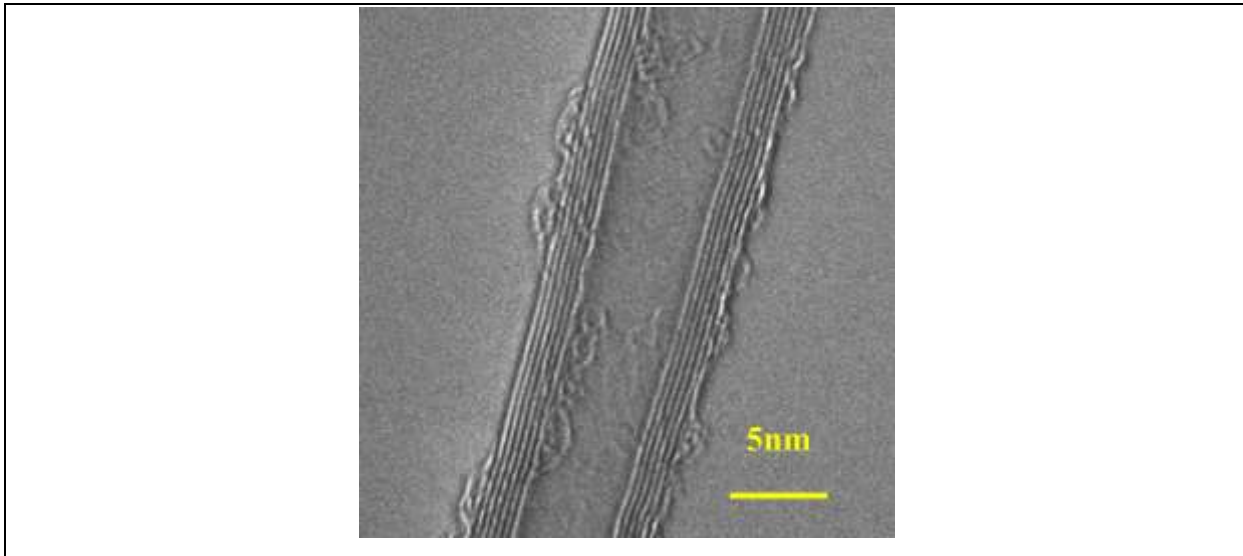


Figure 1.8 : Cliché de MET de MWCNT produit au laboratoire

### **1.3. Propriétés remarquables des nanotubes de carbone**

Les nanotubes de carbone ont beau posséder une structure proche du graphite, leurs propriétés intrinsèques sont bien différentes et parfois plus intéressantes. On met généralement en avant leur résistance mécanique et leur conductivité électrique mais leur réactivité chimique, leurs propriétés d'adsorption ou encore leur conductivité thermique sont elles aussi intéressantes en vue d'applications potentielles.

#### **1.3.1. Propriétés mécaniques**

La base des propriétés mécaniques extraordinaires des nanotubes vient de leur structure composée uniquement de liaisons covalentes C-C hybridées  $sp^2$  (l'une des plus fortes et des plus stables de la nature). Ces structures synthétiques présentent des modules de Young (de l'ordre de 1 TPa pour les SWCNTs [10] à 1,2 TPa pour les MWCNTs [11]) bien supérieurs à ceux par exemple des fibres de carbone (390 GPa). Quant à leur résistance à la traction, elle est aussi exceptionnelle (entre 30 et 150 GPa). Enfin, ils possèdent une capacité à se déformer de façon élastique sur une très grande gamme de pressions et de sollicitations [11]. Toutes ces propriétés font de ces matériaux d'excellents candidats pour l'élaboration de matériaux composites. Le Tableau 1.1 ci-dessous compare les

propriétés mécaniques des nanotubes à des matériaux commerciaux conventionnels.

<b>Matériau</b>	<b>Module de Young (GPa)</b>	<b>Résistance à la traction (GPa)</b>
<b>SWCNT</b>	1050-1300	45-50
<b>MWCNT</b>	600-1200	30-150
<b>CNF</b>	100-700	10-170
<b>Fibres de carbone</b>	200-600	1,7-5
<b>Acier</b>	208	0,4
<b>Kevlar</b>	186	3,44
<b>Résines époxy</b>	3,5	0,005
<b>Bois</b>	16	0,008

*Tableau 1.1 : Propriétés mécaniques des nanotubes de carbone et d'autres matériaux*

On notera que les valeurs réelles présentées ci-dessus sont bien plus basses que les valeurs déterminées théoriquement (qui vont jusqu'à 5 TPa pour les modules de Young [12]). Ceci s'explique par la présence de défauts structuraux dans les nanotubes de carbone. Cette remarque est d'ailleurs valable pour toutes les propriétés de ces matériaux mais n'enlève cependant rien à leur intérêt.

### 1.3.2. Propriétés électriques

Il a été montré que les propriétés électroniques des nanotubes mono-paroi dépendent fortement de leur hélicité [13]. Ainsi pour des SWCNTs tels que  $n-m=3q$  (avec  $n$ ,  $m$  et  $q$  entiers), on observera un comportement métallique du matériau (environ 1/3 des hélicités) tandis que pour tous les autres, on aura un comportement de semi-conducteur de type p (dopé à trous). La largeur de la bande interdite de ces semi-conducteurs dépend du diamètre, de l'hélicité mais aussi de la présence de défauts et d'impuretés dans le nanotube [13]. En ce qui concerne leur conductivité, on peut considérer ces matériaux comme des fils quantiques où les électrons restent confinés dans le canal central. Ils se comportent ainsi comme des conducteurs

ballistiques et peuvent conduire des électrons sans échauffement. Une conductivité de  $3 \cdot 10^4$  S/cm a été déterminée pour un faisceau de SWCNTs [14].

L'étude des propriétés électroniques pour les 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 [15] 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. Expérimentalement, on trouve que les nanotubes multi-parois se comportent comme des semi-conducteurs de type p et que leur conductivité oscille entre 80-1000 S/cm en fonction de la pureté des nanotubes et des conditions d'analyse.

### 1.3.3. Autres propriétés

Des études théoriques [16-18] et expérimentales [19] ont montré que les nanotubes de carbone présentent des propriétés d'adsorption très intéressantes avec, par comparaison au graphite, des énergies d'adsorption plus faibles et des liaisons adsorbat-nanotubes de 25 à 75% plus fortes. Ceci s'explique en partie par la modification du nuage d'électrons  $\pi$  (atomes de carbone de configuration  $sp^2$  non planaire) provenant de la courbure des nanotubes (Figure 1.9).

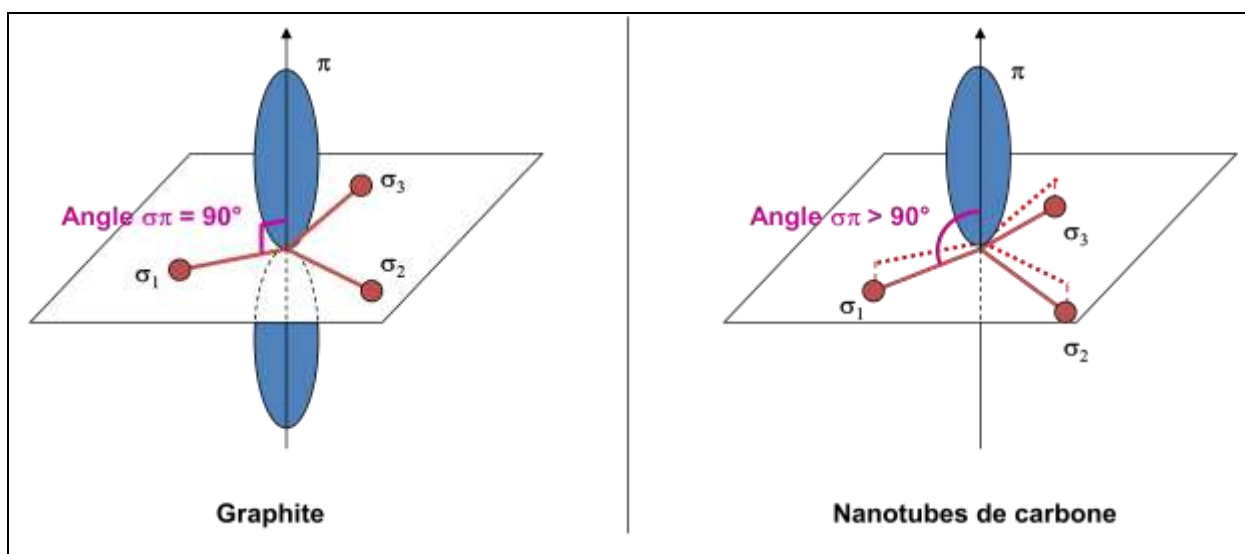


Figure 1.9 : Effet de la courbure sur le nuage d'électrons  $\pi$  des atomes de carbone



L'absence de liaison chimique ouverte rend la surface des nanotubes de carbone relativement inerte chimiquement. La fonctionnalisation chimique de ces matériaux n'est donc pas une chose aisée. Toutefois, la présence de défauts structuraux à la surface et aux extrémités permet d'envisager une chimie de surface au niveau de ces sites potentiellement plus réactifs. On pourra ainsi envisager de fonctionnaliser les nanotubes de carbone sans pour autant modifier leur structure [18] afin par exemple de les rendre compatibles avec un milieu donné. Des exemples illustrés sont présentés dans la Figure 1.10.

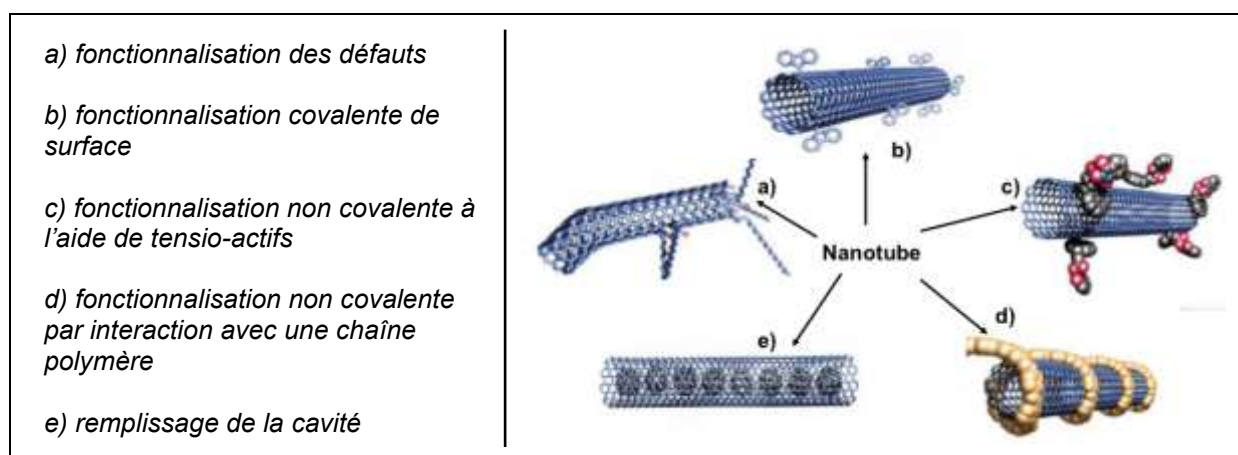


Figure 1.10 : Schéma de différentes fonctionnalisations de nanotubes (d'après [18])

Enfin nous mentionnerons pour terminer les bonnes propriétés thermiques des nanotubes. Outre leur très bonne stabilité [21-23], on notera que leur conductivité thermique, de l'ordre de  $3000 \text{ W.mK}^{-1}$  [24], est proche de celle du graphite. Des études théoriques [25] faites sur un SWCNT parfait et isolé font même état de valeur pouvant aller jusqu'à  $6600 \text{ W.mK}^{-1}$ , valeur comparable à celle du diamant.

#### 1.4. Toxicité des nanotubes de carbone

Plusieurs études in vitro [26-28] ont montré que les nanotubes de carbone seraient capables de traverser la membrane cellulaire pour pénétrer dans la cellule, s'y accumuler et provoquer une cytotoxicité. Sur ce dernier point, Jia et coll. [28] ont cherché à comparer la toxicité de différentes nanostructures carbonées : fullerènes ( $\text{C}_{60}$ ), SWCNTs et MWCNTs. Ils constatent tout d'abord que les fullerènes n'entraînent aucune inflammation des cellules aux contraires des nanotubes de

carbone, pour lesquels il semblerait qu'à concentration massique égale, les SWCNTs soient plus cytotoxiques.

In vivo [29], on constate que des SWCNTs administrés à des souris par voie intrapéritonéale se distribuent dans tout l'organisme, à l'exception du cerveau, et s'accumulent particulièrement dans les os. De plus, les auteurs ont noté qu'après 11 jours, 80% des nanotubes avaient été excrétés avec une distribution de 94% dans l'urine et 6% dans les fèces. Les études de toxicité in vivo chez l'animal sont faites généralement en fonction des trois voies d'exposition potentielles : l'inhalation, l'ingestion et le contact cutané. En ce qui concerne l'inhalation, toutes les études [30-32] montrent que les nanotubes ont une capacité à engendrer des inflammations pulmonaires ainsi qu'une fibrose pulmonaire. Les travaux de Lam [30] ont cependant montré que l'importance de cette toxicité pouvait dépendre des caractéristiques physico-chimiques des nanotubes. Ainsi, il a été montré que des nanotubes purifiés ne déclenchaient aucun signe clinique sur des souris en ayant inhalé contrairement à des matériaux bruts qui, eux, ont entraîné des signes de léthargie, d'hypothermie ou encore de perte de poids. Ceci montre l'importance de travailler avec des nanotubes les plus purs possibles, pour ne pas ajouter à leur toxicité éventuelle celle du catalyseur. Il n'existe pas de données relatives à ce jour sur la toxicité in vivo des nanotubes de carbone par ingestion. En ce qui concerne celle par contact cutanée, une expérience [33] menée sur des volontaires présentant des irritations et une susceptibilité allergique a montré qu'aucune réaction n'a été constatée après 4 jours d'application d'un patch saturé en SWCNTs.

Très peu de connaissances sont actuellement disponibles sur la toxicité pour l'homme des nanotubes de carbone. La plupart des données toxicologiques proviennent d'études réalisées in vitro ou in vivo chez l'animal. Ces travaux sont de surcroît de portée limitée (exposition unique de courte durée pour la détection rapide d'effets éventuels) et les caractéristiques physiques et chimiques des nanotubes utilisés y sont rarement précisées (types, granulométrie, présence de métaux, etc.). Or les propriétés toxicologiques des nanotubes de carbone sont directement corrélées à leurs caractéristiques physico-chimiques [34]. L'extrapolation des résultats de ces études, souvent contradictoires, à l'homme doit donc être faite avec précaution en tenant par ailleurs compte des multiples différences anatomiques,

biologiques et physiologiques entre l'homme et l'animal de laboratoire. Ainsi, en l'absence de résultats définitifs, seul le principe de précaution fait loi à l'heure actuelle.

### **1.5. Principales applications potentielles des nanotubes de carbone**

Du fait de leurs nombreuses propriétés remarquables, des recherches sont menées afin de développer et d'optimiser des applications des nanotubes de carbone. Nous allons brièvement présenter quelques unes d'entre elles.

Les excellentes propriétés mécaniques des nanotubes ainsi que leur faible densité font de ces matériaux, aussi bien les SWCNTs [35] que les MWCNTs [36], d'excellents candidats pour des fibres de renfort dans des composites de hautes performances. Cependant, tant qu'on ne maîtrisera pas la dispersion des nanotubes dans la matrice, il sera difficile d'envisager d'obtenir des performances optimales avec de tels matériaux. En effet, des matériaux inhomogènes et aux performances faibles sont obtenus quand les nanotubes sont mal dispersés [37], tandis que pour des dispersions plus homogènes [38-40], de très bonnes améliorations des propriétés mécaniques (élasticité, résistance à la traction, à la fracture et à l'indentation) sont déjà observées, même pour de faibles chargements (de l'ordre de 0,5% à 3%). A l'heure actuelle, 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 (Figure 1.11) ou les mâts de bateaux à voiles. Ils permettent d'améliorer significativement les propriétés mécaniques et la durabilité des matériaux tout en autorisant un allègement des structures.



Figure 1.11 : a) Cadre de vélo BMC en résine renforcée par des nanotubes et b) Tête de club de golf Wilson Staff renforcé par les nanotubes

Compte tenu de leurs propriétés de conduction électrique et de leur morphologie, les nanotubes sont aussi utilisés pour la confection de matériaux composites à base de polymères et de matériaux conducteurs, et ce, dès de très faibles chargements (0,5 % à 5% en masse [41]). On obtient alors de bonnes propriétés de dissipation électrostatique pour des taux d'incorporation très faibles par rapport aux charges utilisées habituellement. Ces nouveaux matériaux auront sûrement un avenir dans la peinture ou l'emballage pour l'évacuation des charges électrostatiques. On envisage en particulier de les utiliser dans le domaine de l'automobile, soit dans des pièces en contact avec les combustibles, soit dans des pièces de carrosserie où ils permettraient une application de la peinture par dépôt électrostatique. On peut également penser à des résines conductrices pour l'électronique ou le blindage électromagnétique [42].

Les propriétés électroniques d'émission de champ des nanotubes, phénomène illustré sur la Figure 1.12 qui correspond à l'émission d'électrons de la surface d'une phase condensée dans une autre phase – en général le vide – sous l'action d'un champ électrostatique, font de ces derniers une source d'électrons envisageable dans des instruments tels que des lampes de puissance ou des écrans plats [43]. On espère par exemple que les nanotubes permettront de diminuer la consommation électrique des appareils tout en garantissant au moins des performances identiques à celles des écrans LCD actuels [44]. Des industriels

comme Samsung et Motorola ont déjà présenté des prototypes d'écrans à base de nanotubes de carbone.

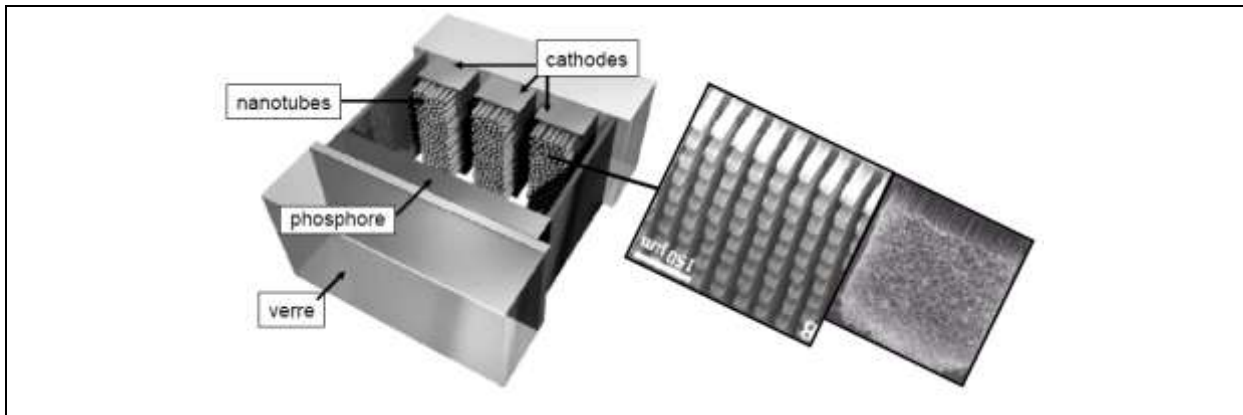


Figure 1.12 : Schéma simplifié de l'émission de champ à partir de nanotubes de carbone alignés [44]

Un bel avenir est aussi promis aux SWCNTs dans le domaine de l'électronique moléculaire pour la conception de fils, de mémoires et de transistors nanométriques [45]. Des transistors à base de nanotubes ont déjà vu le jour [46] et présentent des fréquences de coupure pouvant aller jusqu'à 30 GHz, ouvrant ainsi de réelles perspectives pour des applications nécessitant des fréquences de fonctionnement élevées. Des verrous technologiques importants freinent cependant encore ces applications, tels que le contrôle de l'hélicité des nanotubes ou la maîtrise de la croissance localisée, mais de gros investissements sont engagés, notamment par des industriels comme IBM [47], pour relever le défi de la miniaturisation permanente de l'informatique.

Beaucoup de travaux sont menés pour le développement de capteurs de gaz à base de nanotubes de carbone [48-50]. En effet, leurs propriétés étant très sensibles à leur environnement chimique, des molécules adsorbées peuvent créer des variations importantes de la conductivité électrique. Les premiers résultats obtenus sont très encourageants et montrent que les nanotubes possèdent une sensibilité accrue, ainsi que des temps de réponse très courts. Le MIT a par exemple réussi à développer un capteur ultra-sensible pour le gaz Sarin [51].

La grande capacité d'adsorption des nanotubes fait de ces matériaux un choix logique pour le stockage de gaz et en particulier de l'hydrogène [52]. Beaucoup de travaux ont ainsi été menés dans l'espoir de pouvoir stocker de façon réversible une quantité importante d'hydrogène (au moins 5 à 6% en masse). Cela en ferait alors un matériau idéal pour les piles à combustibles. Malheureusement, malgré des investissements conséquents et des efforts intenses, cette voie ne semble pas encore exploitable compte tenu des résultats controversés et souvent non reproductibles [53].

Enfin on peut envisager d'utiliser aussi les nanotubes de carbone en tant que supports de catalyseurs. Un avenir intéressant leur semble même promis et se traduit déjà par des performances remarquables grâce à la bonne affinité entre particules métalliques et nanotubes, à la suppression des limitations de transfert par l'absence de microporosité et au maintien d'une surface de contact élevée (grande surface spécifique) [54]. De nombreux résultats sont déjà publiés et font état d'améliorations d'activité catalytique et de sélectivité [55,56]. Quelques équipes se sont également intéressées à l'ouverture des nanotubes pour déposer des particules à l'intérieur de leur cavité [57] afin de profiter d'un effet de confinement. Nous pouvons enfin étendre le champ d'utilisation des nanotubes en catalyse à celui du stockage de l'énergie avec la réalisation d'électrodes pour piles à combustibles et supercapacités. Ils permettent de réduire la quantité de métal noble à incorporer (jusqu'à 50%) et de travailler dans une gamme de température plus large sans pour autant diminuer les performances. On citera par exemple le cas d'une électrode en SWCNTs purifiés présentant une capacité de  $166 \text{ mA.g}^{-1}$  pour un courant de  $100 \mu\text{A.cm}^{-2}$  [58].

## **2. Procédés de synthèse des nanotubes de carbone**

On sépare classiquement les procédés de synthèse des nanotubes en deux catégories : les voies physiques ou « hautes températures » et les voies chimiques ou « moyennes températures ».

## 2.1. Voies « hautes températures »

Le point commun des deux principales méthodes de synthèse par voie physique est la vaporisation de graphite à de hautes températures, entre 1000°C et 4000°C, puis la recondensation de ces atomes sous forme de nanotubes. Les différences résident principalement dans le moyen d'obtenir ces fortes températures nécessaires à ces réarrangements : l'une fait intervenir un arc électrique tandis que pour l'autre il s'agit d'un laser. Notons qu'il est aussi possible d'utiliser un four solaire [59] mais que cette méthode reste marginale.

L'ablation laser est une méthode qui servait à l'origine à l'obtention de clusters métalliques [60]. Elle a ensuite été modifiée par le groupe de Smalley afin de pouvoir obtenir des fullerènes et des nanotubes de carbone [61]. Le réacteur type (Figure 1.13a) est constitué d'un four avec une circulation de gaz – généralement de l'argon – d'une pompe à vide pour maintenir une pression réduite allant de 0,1 mPa à 0,1 MPa et d'une cible en graphite qui peut éventuellement être dopée par des catalyseurs métalliques [62]. La vaporisation se produit quand le laser est pointé sur la cible, provoquant alors des températures locales de 1000 à 2000°C. Le produit issu de la réorganisation de la vapeur de carbone est ensuite porté par le flux gazeux vers une zone froide où il est récupéré.

La méthode à arc électrique était déjà utilisée pour la préparation de fullerènes [63] et est historiquement la première méthode qui a permis de produire des nanotubes de carbone [2]. Les réacteurs sont constitués de deux électrodes de graphite positionnées dans une chambre sous pression réduite d'environ 0,6 MPa alimentée en gaz inerte. Lorsqu'une tension est appliquée et que les électrodes sont rapprochées, un arc électrique se produit et la température monte localement entre 3000 et 4000°C. La réaction se produit alors par la vaporisation de l'anode et la formation de produits carbonés au niveau de la cathode (Figure 1.13b). On peut, là encore, doper la source de carbone (l'anode) par des catalyseurs métalliques [64].

Chacune de ces méthodes permet de produire des nanotubes mono- ou multi-parois présentant peu de défauts mais avec des productivités et des sélectivités très faibles, du fait de la présence de particules encapsulées et de suies en quantités

importantes. De plus, le passage à grande échelle de ces techniques paraît difficile en particulier à cause de coûts énergétiques très importants.

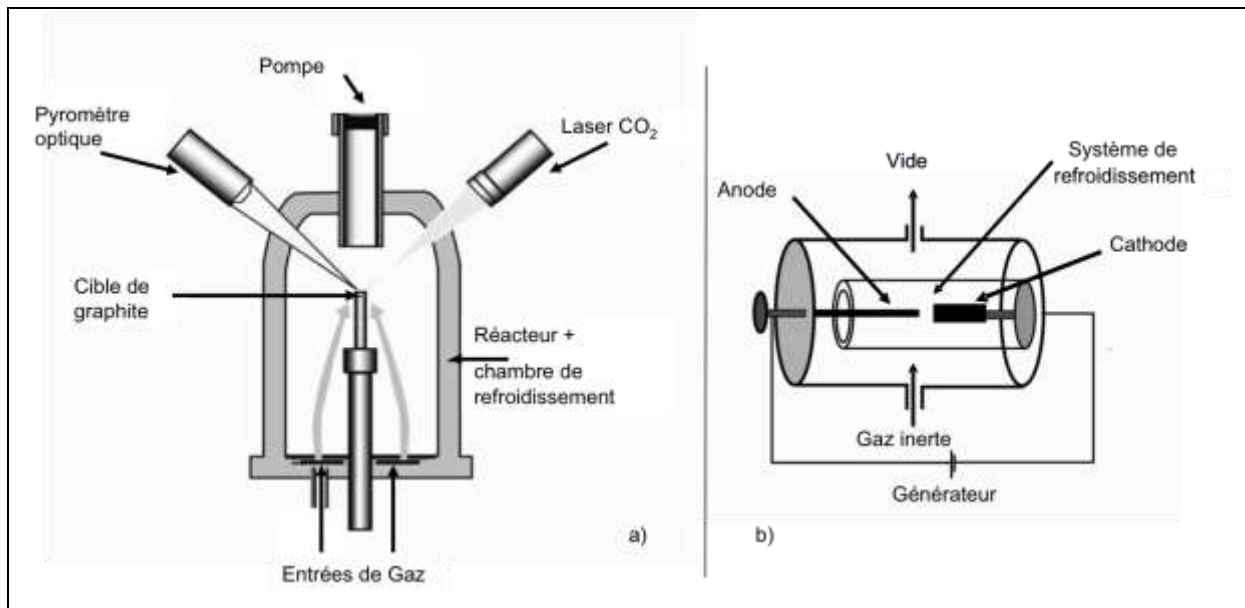


Figure 1.13 : Schémas simplifiés des deux principaux types de réacteurs de synthèse « haute température » de nanotubes de carbone :  
a) ablation laser et b) arc électrique

## 2.2. Voies « moyennes températures »

Le dépôt chimique en phase vapeur catalytique (C-CVD) est, à ce jour, la méthode la plus prometteuse pour pouvoir produire des nanotubes de carbone à une échelle industrielle et éventuellement de façon continue. Cette technique est en effet beaucoup moins coûteuse que les précédentes et facilement transposable à grande échelle. En effet, les réactions se déroulent à des températures bien plus faibles, de 600 à 1000°C, ainsi que, généralement, à la pression atmosphérique ou sous une pression de quelques bars tout au plus. Le principe général de la C-CVD consiste en la décomposition d'une source de carbone en phase gazeuse, en général un hydrocarbure (méthane, éthane, éthylène ou acétylène pour ne citer que les plus courants), du monoxyde de carbone [65] ou de l'éthanol [66] sur des particules de catalyseur métallique, généralement du fer, du cobalt ou du nickel. Cette méthode est de plus très flexible car elle permet en fonction du système catalytique utilisé et des conditions opératoires de produire soit des nanofibres soit des nanotubes de



carbone mono- ou multi-parois. De nombreux réacteurs peuvent être envisagés pour réaliser ces réactions qui se répartissent en deux grandes catégories : ceux où le catalyseur est préparé in situ lors de la croissance des tubes (phase homogène : Figure 1.14a) et ceux où le catalyseur est préparé dans une étape indépendante de la synthèse des nanotubes (phase hétérogène : Figure 1.14b). Dans chaque cas, on notera que le réacteur utilisé peut être vertical ou horizontal.

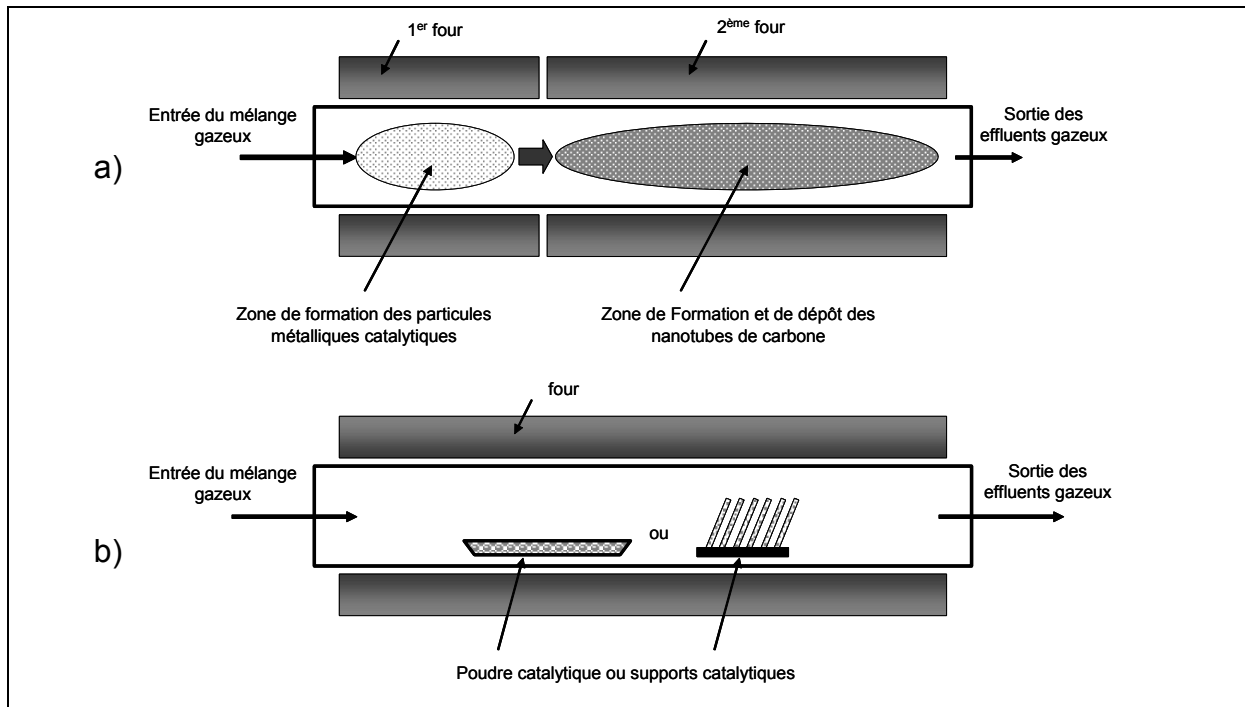


Figure 1.14 : Schéma simplifié des deux principaux types de réacteurs de synthèse « moyenne température » de nanotubes de carbone :  
 a) C-CVD homogène et b) C-CVD hétérogène

La C-CVD homogène est un procédé en flux continu qui implique le passage d'un mélange d'une source de carbone gazeuse et d'un précurseur de catalyseur gazeux ou d'une pulvérisation d'une solution colloïdale de nanoparticules à travers un four chaud. En se décomposant, le précurseur produit des particules métalliques qui serviront de sites de croissance pour les nanotubes. Trois variantes différentes existent : celles où un précurseur de catalyseur organométallique est utilisé, celles faisant intervenir la pulvérisation d'une solution colloïdale de nanoparticules et où le solvant sert alors de source de carbone et celles faisant intervenir une flamme (pyrolyse). Enfin, pour conclure sur la C-CVD homogène, il faut noter que la récupération des matériaux carbonés n'est pas totale puisque le dépôt se fait aussi

en partie sur les parois et les éléments du réacteur. Cela entraîne des étapes fastidieuses de nettoyage qui peuvent représenter un frein pour l'exploitation de ce type de procédé.

La C-CVD hétérogène passe par l'utilisation d'un système catalytique préparé lors d'une étape indépendante de la synthèse des nanotubes de carbone. L'avantage de cette méthode est de pouvoir permettre une étude approfondie du catalyseur et de son fonctionnement, ceci permettant de mieux maîtriser la synthèse ultérieure des nanotubes de carbone. Deux procédés assez simples peuvent être envisagés pour produire des nanotubes lorsque le catalyseur est sous forme de poudre : le lit fixe vertical « traversé » et le lit fixe horizontal « léché » (Figure 1.15). Ces procédés sont en général utilisés par les équipes de chercheurs travaillant sur la mise au point, l'optimisation et l'étude des catalyseurs mais restent cependant difficiles à mettre en place au niveau industriel. En effet, la présence de gradients thermiques, d'hétérogénéités de concentration de réactifs dans le lit ou des problèmes de prise en masse rendent leurs exploitations délicates.

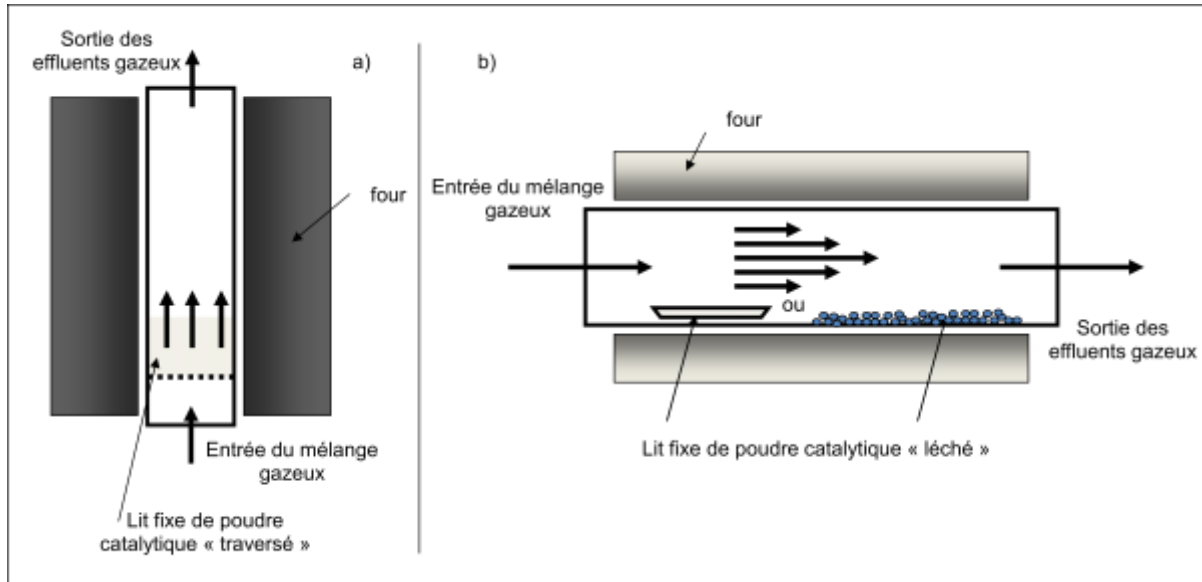


Figure 1.15 : Schéma de principe de réacteurs à lit fixe pour la synthèse de nanotubes de carbone par C-CVD hétérogène sur poudre :  
a) lit fixe « traversé » et b) lit fixe « léché »

On citera enfin le cas de la C-CVD hétérogène en lit fluidisé qui représente selon nous la méthode la plus avantageuse pour la synthèse de nanotubes de

carbone par CVD catalytique. En effet, cette technique présente de nombreux atouts par comparaison à un lit fixe, tels que l'absence de gradients thermiques dans le lit [67] ou un meilleur contact gaz-solide. La flexibilité de ce procédé en termes de conditions opératoires (catalyseur, mélange gazeux, exploitation en batch ou en continu) le rend très attractif pour une transposition à l'échelle industrielle. On notera d'ailleurs à ce propos que de grandes synthèses et réactions catalytiques se font déjà en lit fluidisé comme la production de polyéthylène [68] ou le cracking catalytique d'hydrocarbures [67]. En ce qui concerne les réacteurs utilisés, on en rencontre trois types différents (Figure 1.16). Le réacteur le plus employé et le plus simple [69] est constitué d'une colonne de fluidisation chauffée à l'aide d'un four électrique et munie d'un distributeur permettant de soutenir la poudre catalytique et d'avoir une répartition optimale du gaz servant à la fluidisation. Le second type de réacteur diffère du premier par le fait qu'il utilise deux zones de chauffe distinctes qui permettraient en théorie de mieux contrôler la décomposition de la source de carbone et la formation des nanotubes [70]. Enfin, le dernier type de réacteur fait intervenir un système de vibration [71] permettant d'améliorer la fluidisation et de casser d'éventuels agrégats formés pendant la synthèse.

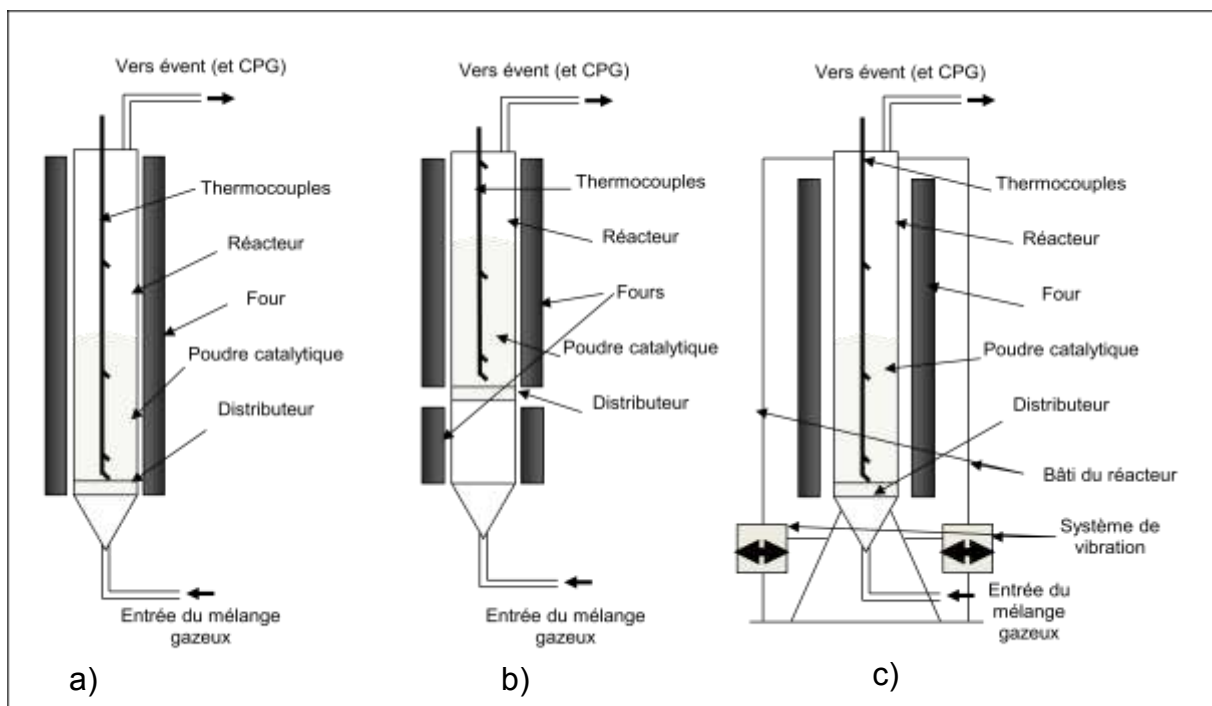


Figure 1.16 : Schéma de principe des trois principaux types de réacteur à lit fluidisé pour la synthèse par C-CVD de nanostructures carbonées : a) réacteur usuel, b) réacteur à deux zones de chauffe et c) réacteur à lit vibro-fluidisé

### 2.3. Les procédés CVD « grande échelle » pour la synthèse de nanotubes de carbone

Cette thèse s'étant déroulée en étroite collaboration avec la société Arkema, l'un des leaders mondiaux de la production de nanotubes de carbone, nous avons jugé intéressant de présenter brièvement les procédés utilisés à ce jour pour produire à une grande échelle des nanotubes de carbone. A ce jour, seule la voie « moyenne température » est utilisée pour les raisons que nous avons évoquées précédemment.

En ce qui concerne la C-CVD homogène, un seul procédé est utilisé à l'échelle industrielle : le procédé HiPCO [72] (haute pression de monoxyde de carbone) de production de nanotubes de carbone mono-paroi (Figure 1.17). Développé à l'université de Rice (USA) dans l'équipe du prix Nobel R.E Smalley, ce procédé utilise comme précurseur le fer pentacarbonyle  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$  qui est décomposé entre  $800^\circ\text{C}$  et  $1200^\circ\text{C}$  sous 1 à 10 atmosphères de monoxyde de carbone. La réaction de formation des SWCNTs utilise le déplacement de l'équilibre de Boudouard aux hautes températures et pressions :  $2 \text{CO} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$  (SWCNTs). A l'heure actuelle, la compagnie Unidyn aux Etats Unis, qui a fusionné avec la start-up Carbon Nanotechnology Inc du prix Nobel R.E Smalley, utilise ce procédé pour produire des SWCNTs. La pureté du produit brut est de 65% de carbone, mais des étapes de purification permettent d'obtenir des puretés allant jusqu'à 95%.

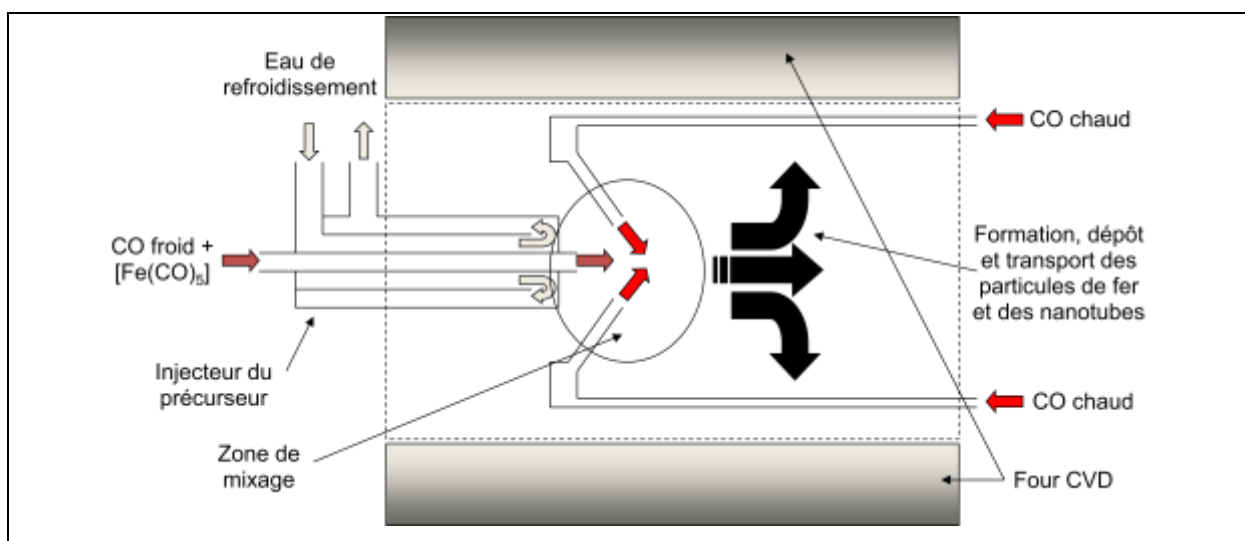


Figure 1.17 : Schéma de principe du réacteur HiPCO (d'après [72])

En ce qui concerne la C-CVD hétérogène, nous ferons une différence entre les procédés en lit fixe et ceux en lit fluidisé. Pour les premiers, leur facilité de mise en œuvre au niveau du laboratoire en a fait une technique de choix pour développer des productions à grande échelle. Sun Nanotech en Chine, par exemple, utilise une batterie de petits réacteurs horizontaux pour produire des MWCNTs à partir de GPL. La capacité de production actuelle est de 10 kg par jour mais l'objectif annoncé de l'entreprise est de passer à une production de 100 t par an. Le prix des nanotubes annoncé sur leur site internet est de l'ordre d'un dollar le gramme pour une pureté de l'ordre de 90%.

Le passage à plus grande échelle de tels réacteurs pose inévitablement deux problèmes : celui de l'homogénéité de température dans le réacteur et celui des gradients de concentrations en source de carbone. Pour s'affranchir de ces problèmes, Couteau et coll. ont mis au point un réacteur rotatif [73] qui permet d'apporter un brassage du catalyseur et un meilleur mélange de la source de carbone. La production s'en trouve alors homogénéisée ce qui permet ainsi de limiter les prises en masse. De plus en inclinant le réacteur (Figure 1.18), il est possible de réaliser une production en continue en introduisant du catalyseur frais par le haut du réacteur et en soutirant les nanotubes par le bas du réacteur.



Figure 1.18 : Photographie d'un réacteur tournant pour la production par C-CVD de MWCNTs (d'après [73])

Au niveau industriel et en collaboration avec ces universitaires, l'entreprise belge Nanocyl exploite ce procédé et développe un réacteur de dimension supérieure (Figure 1.19). La capacité de production annoncée est d'environ 40 tonnes par an pour des nanotubes de carbone multi-parois d'une pureté de 90%.



Figure 1.19 : Photo du pilote industriel de Nanocyl

Enfin, en ce qui concerne les procédés en lit fluidisé, plusieurs industriels en Asie, en Europe et aux Etats-Unis développent des réacteurs grande échelle pour synthétiser des nanotubes de carbone. Dans le cas des SWCNTs, deux industriels s'illustrent particulièrement : Thomas Swan qui les commercialise sous le nom d'Elicarb et Southwest Nanotechnology qui utilise le procédé CoMoCat du professeur D. E. Resasco [74] (Figure 1.20). Ce procédé met en jeu un catalyseur bimétallique faiblement chargé, composé de cobalt (0,5%) et de molybdène (1,5%), supporté sur de la silice. La synthèse se produit par la réaction de disproportionation du monoxyde de carbone sur ce catalyseur à une température comprise entre 700°C et 950°C sous une pression comprise entre 1 et 10 atmosphère. Cette synthèse permet d'obtenir de très bons rendements avec une sélectivité de 90% et une distribution de diamètre relativement étroite.

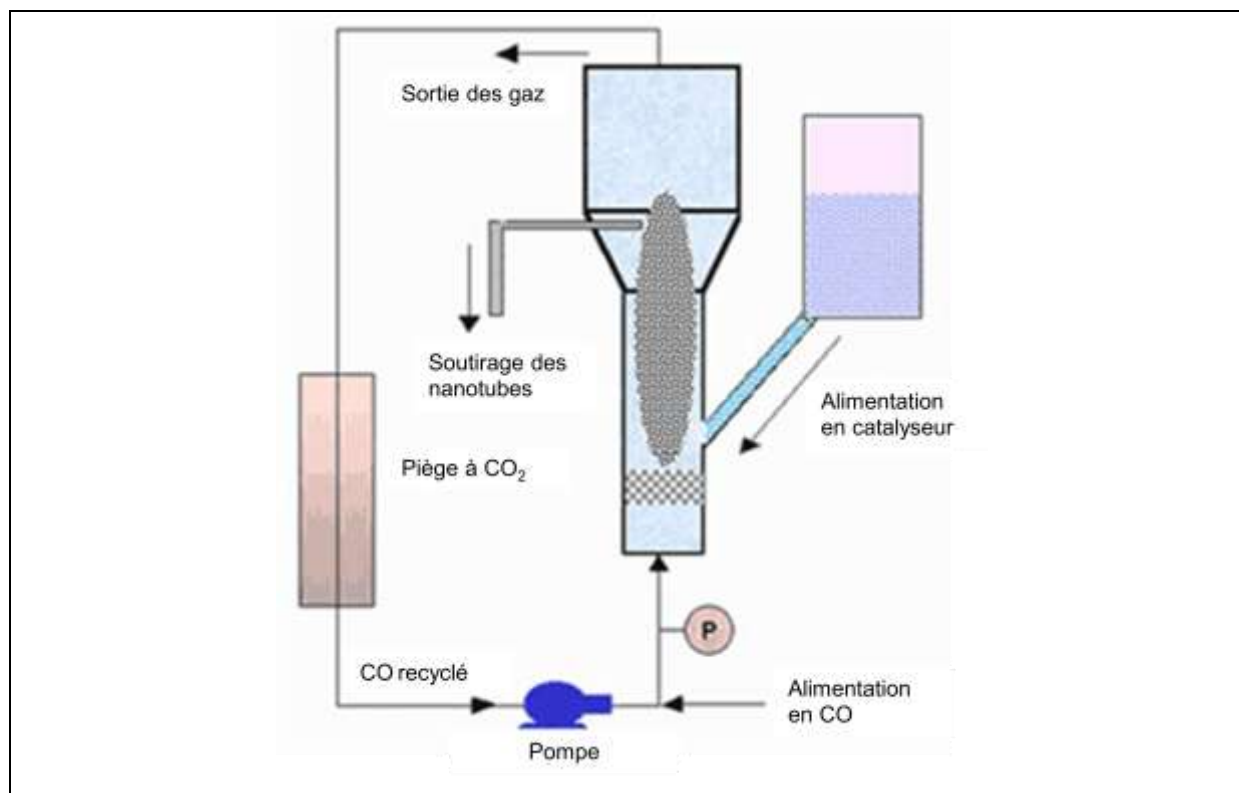


Figure 1.20 : Schéma de principe du procédé CoMoCat d'après [75]

Concernant la synthèse de nanotubes multi-parois en lit fluidisé, plusieurs unités de production à l'échelle industrielle et pilote se développent en particulier en Europe où deux grands industriels, Arkema et Bayer, ont lancé la construction de réacteurs à gros tonnages. Ces synthèses s'effectuent pour la plupart dans des réacteurs conventionnels de fluidisation (comme illustrés sur la Figure 1.16a) que l'on modifie légèrement pour pouvoir produire en continu des nanotubes. Arkema, qui commercialise ses nanotubes sous la marque Graphistrength (pureté du produit brut de l'ordre de 90%), peut produire actuellement jusqu'à 20 tonnes par an de nanotubes multi-parois à l'aide d'un catalyseur à base de fer et en utilisant de l'éthanol agricole comme source de carbone (Figure 1.21a). En Septembre 2009, Arkema a annoncé la construction d'un pilote industriel pouvant produire jusqu'à 400 tonnes par an qui devrait être prêt début 2011. Bayer, quant à lui, commercialise ses nanotubes sous la marque Baytubes (pureté du produit brut de l'ordre de 95%) et annonce actuellement une production de 60 tonnes par an via deux réacteurs de 30 tonnes chacun (Figure 1.21b et 1.21c). Bayer projette le développement dans un futur proche d'un réacteur de 200 tonnes par an et réfléchit d'ores et déjà à la conception d'un réacteur de 3000 tonnes par an.

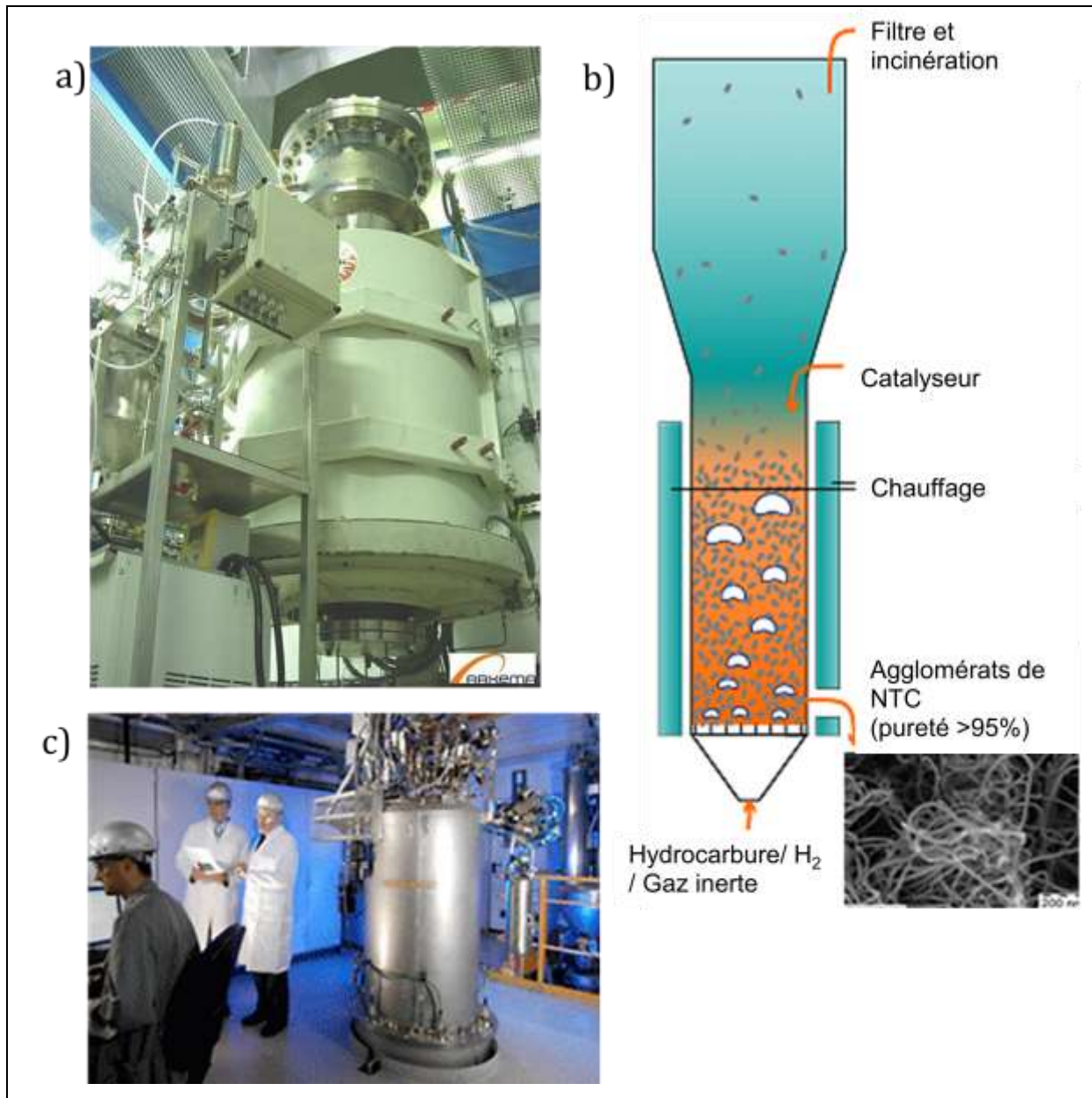


Figure 1.21 : a) Photo du réacteur pilote Arkema (20 t/an), b) Schéma de principe du procédé Bayer et c) Photo du double réacteur Bayer (60 t/an)

### **3. Les catalyseurs bimétalliques pour la synthèse de nanotubes multi-parois**

Après un rappel du mécanisme admis de croissance des nanotubes de carbone, nous montrerons ce que la catalyse bimétallique peut apporter à la synthèse des nanotubes en s'attardant particulièrement sur le rôle et l'influence des métaux choisis sur la quantité et la qualité des matériaux produits.



### 3.1. Mécanisme supposé de croissance des nanotubes de carbone

Bien que de nombreuses études [76-79] sur le mécanisme de croissance des CNFs et des nanotubes existent, aucune conclusion définitive n'existe à ce jour sur le mécanisme réel. On retrouve cependant des concepts et des tendances générales qui sont plusieurs fois évoquées. En effet, il est communément accepté qu'une condition nécessaire à la synthèse des nanotubes de carbone soit d'avoir des nanoparticules métalliques [80,81] qui puissent soit dissoudre le carbone, soit former des carbures métastables [76] pour donner ensuite lieu à une série d'étapes décrites dans le modèle V-L-S (Vapour-Liquid-Solid) [82]. Ce modèle, qui présente la particularité de faire intervenir des particules à l'état liquide se décompose en trois étapes :

- 1) Les nanoparticules métalliques fondues adsorbent et décomposent catalytiquement en surface la source de carbone gazeuse (Figure 1.22a).
- 2) Ces nanoparticules agissent ensuite comme un solvant pour le carbone adsorbé permettant sa dissolution et sa diffusion dans la masse (Figure 1.22b)
- 3) Enfin, ces nanoparticules saturées en carbone servent de « gabarit » à la nucléation et à la croissance de nanotubes lorsqu'elles expulsent une partie du carbone dissout (Figure 1.14c).

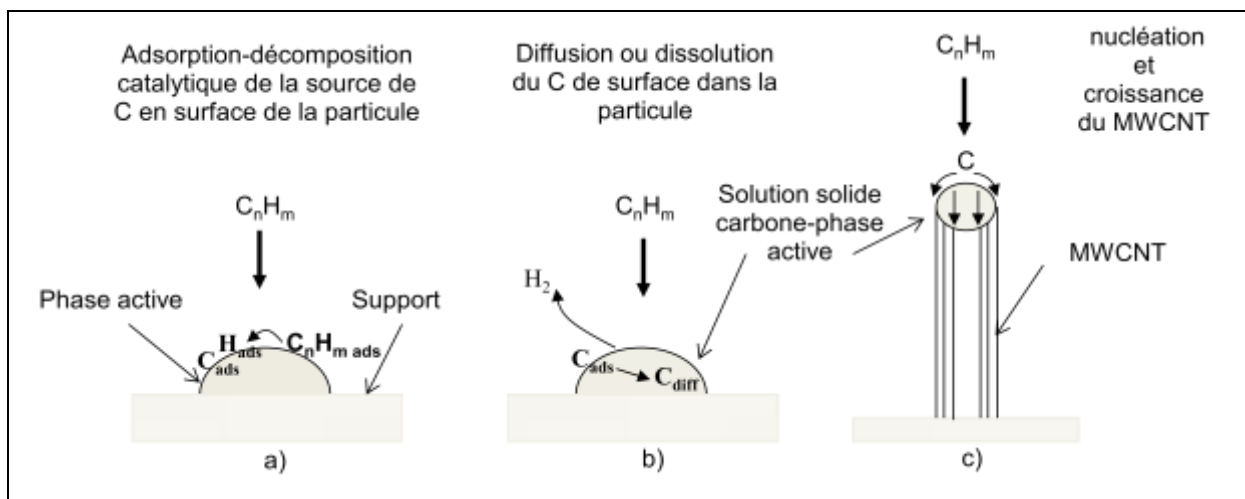


Figure 1.22 : Représentation schématique du modèle de croissance classique d'un MWCNT par C-CVD à partir d'un hydrocarbure : a) adsorption-décomposition du gaz en surface, b) diffusion du carbone de la surface vers l'intérieur de la particule et c) saturation en carbone, nucléation et croissance du MWCNT par poursuite des trois étapes.

Dans ce modèle, la diffusion du carbone se fait dans toute la particule liquide. On notera qu'il a été vérifié [83, 84] que cette étape constituait l'étape limitante de la croissance des nanotubes de carbone avec une énergie d'activation de 43 à 69  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  pour le fer, de 145  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  pour le cobalt et de 138 à 146  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  pour le nickel. Cependant, il arrive quelquefois que ce soit le clivage catalytique de la liaison carbone-hydrogène de l'hydrocarbure qui limite le processus de décomposition et de croissance des nanotubes [85]. D'autres modèles proposent que la diffusion du carbone se fasse dans la couche de surface et non pas sur la totalité de la nanoparticule [86-89]. Dans ce cas, la particule est considérée comme à l'état solide et les couches de diffusion sont soit des carbures du métal correspondant, soit des solutions solides métal-carbone. Deux explications sont avancées pour expliquer la force motrice qui permet la diffusion du carbone vers les sites de précipitation. Dans un cas, il s'agit de gradients locaux de température (Figure 1.23a) tandis que dans l'autre il s'agit de gradients locaux de concentration (Figure 1.23b) existant au niveau de la particule [90].

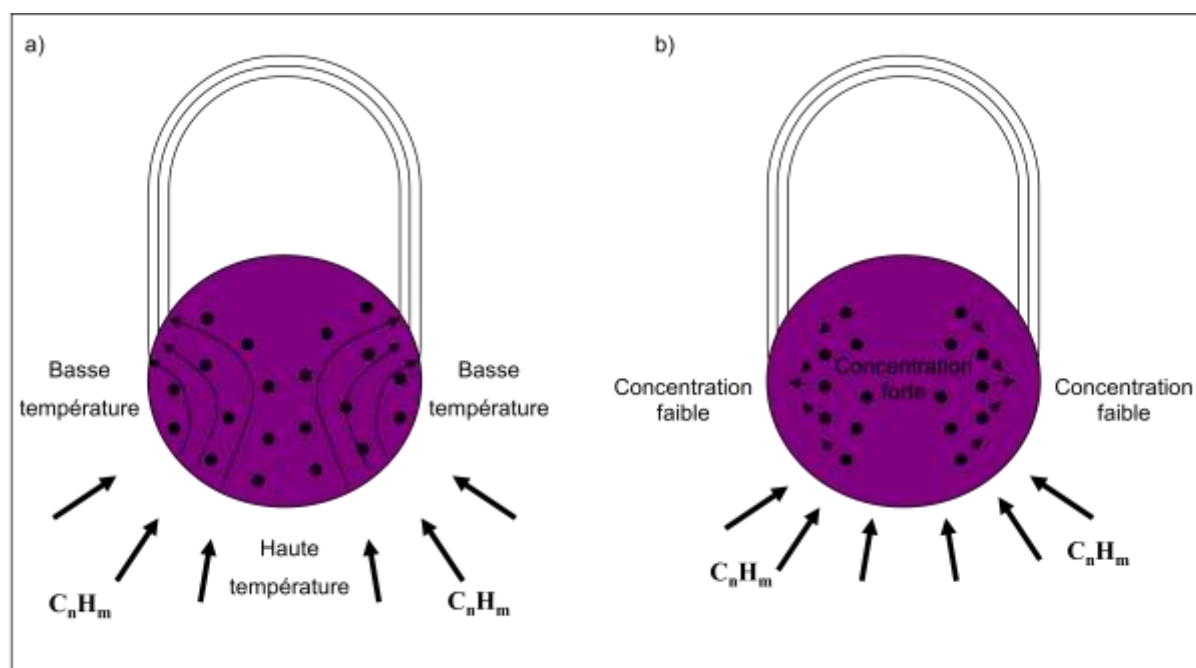


Figure 1.23 : Schéma de croissance régée par a) le gradient de température et b) le gradient de concentration en carbone dans la particule (d'après [90])

L'évolution du système dépend ensuite fortement du métal de transition utilisé [91, 92]. Little [93] propose un mécanisme de croissance des nanotubes très détaillé

en 12 étapes, où il s'intéresse en particulier à l'évolution du système en fonction du carbure métallique. Il distingue ainsi trois voies possibles :

- ☒ Formation d'un carbure stable (par exemple Al, Si, W) : la diffusion du carbone ne se produit pas et il n'y a donc pas formation de nanotubes.
- ☒ Formation d'un carbure instable (Pt, Pd, Cu) : la diffusion du carbone à travers la particule est isotrope, la nanoparticule est préférentiellement encapsulée par du carbone.
- ☒ Formation d'un carbure métastable (Fe, Ni, Co) : l'anisotropie de la diffusion du carbone conduit à la formation de nanotubes tout en évitant l'encapsulation de la nanoparticule.

Dans les deux derniers cas, la précipitation du carbone se fait alors par décomposition du carbure une fois la particule suffisamment saturée en carbone. Il a été proposé [94] dans le cas de la synthèse de nanotubes que la formation de carbone soit due à la décomposition des carbures métalliques de surface, plus réactifs, plutôt qu'à celle des carbures de cœur de la particule comme cela peut être le cas pour d'autres espèces carbonées (Figure 1.24).

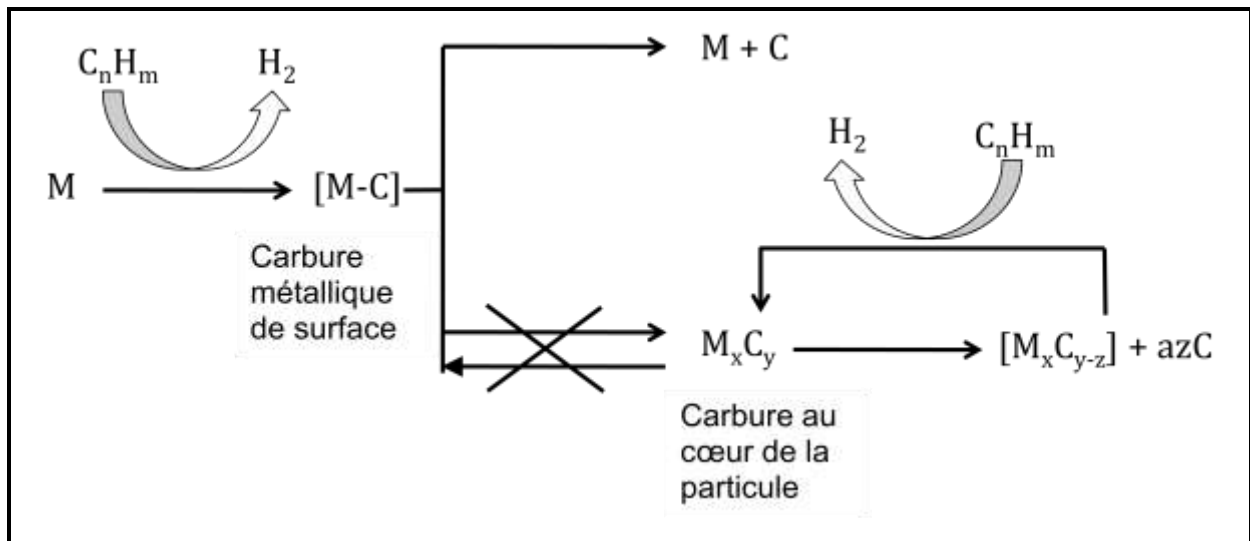


Figure 1.24 : Schéma de décomposition des carbures menant à la formation de carbone élémentaire (d'après [54])

L'accumulation de carbone élémentaire localement grâce aux phénomènes de diffusion permet la nucléation de clusters de carbone à la surface de la particule par polymérisation d'espèces  $C_2$ , conduisant ainsi à la formation d'un feuillet de graphène par ajout de pentagones, cycles et chaînes carbonées. La croissance des clusters est assurée par un apport constant de carbone élémentaire grâce aux phénomènes de diffusion. La croissance des nanotubes de carbone se fait suivant deux modèles (Figure 1.25). Dans un cas, la particule reste accrochée au support (croissance par la base dite « base growth »), tandis que dans l'autre la croissance se fait en la décollant du support (croissance par la tête dite « tip growth »). La détermination du mode de croissance majoritaire est réglée par l'interaction entre le support et le métal. En effet, dans le cas d'une interaction faible entre le support et le métal, la particule aura plutôt tendance à se détacher pour donner lieu à une croissance par l'extrémité alors que dans le cas d'une interaction plus forte, celle-ci restera ancrée sur le support et la croissance des tubes se fera par la base [82]. 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 proviennent d'une partie de la particule liquide qui s'est détachée et qui est remontée dans le nanotube par capillarité (Figure 1.26).

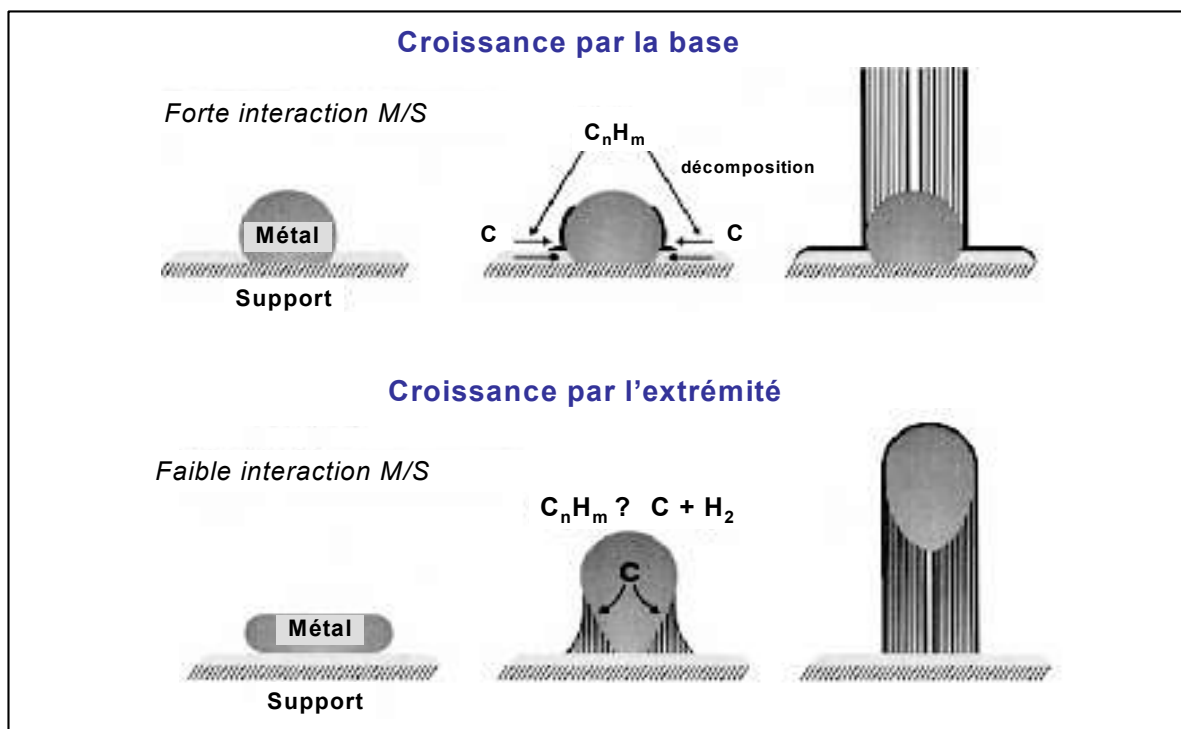


Figure 1.25 : Modèles de croissance de MWCNTs prenant en compte la force de l'interaction métal-support

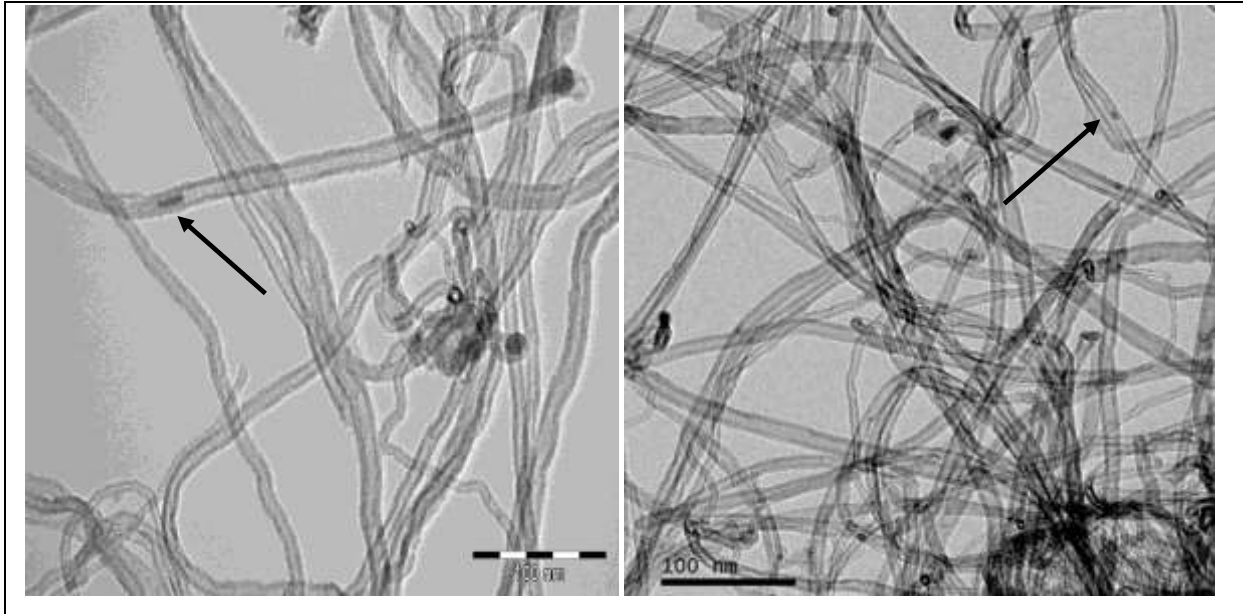


Figure 1.26 : Clichés de MET de particules remontées par capillarité dans les nanotubes

Enfin, il est généralement admis que le diamètre des nanotubes de carbone est lié à la taille de la nanoparticule active à partir de laquelle se fait la croissance. Cette théorie, régulièrement vérifiée pour des SWCNTs et des MWCNTs de petites tailles [83] (Figure 1.27), ne suffit cependant pas à expliquer la grande diversité des diamètres observés pour les MWCNTs (Figure 1.28), pour lesquels on ne maîtrise pas toujours la taille des particules du catalyseur.

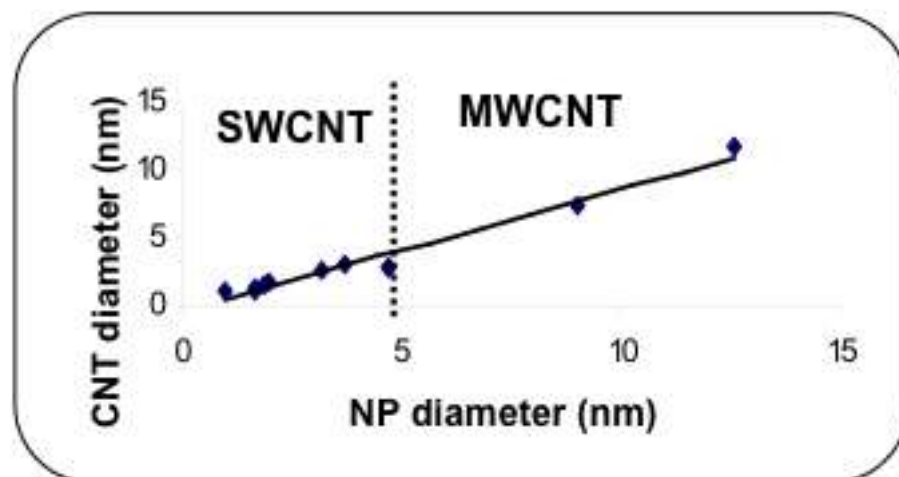


Figure 1.27 : Relation entre la taille des nanoparticules actives et le diamètre des nanotubes de carbone (d'après [83])

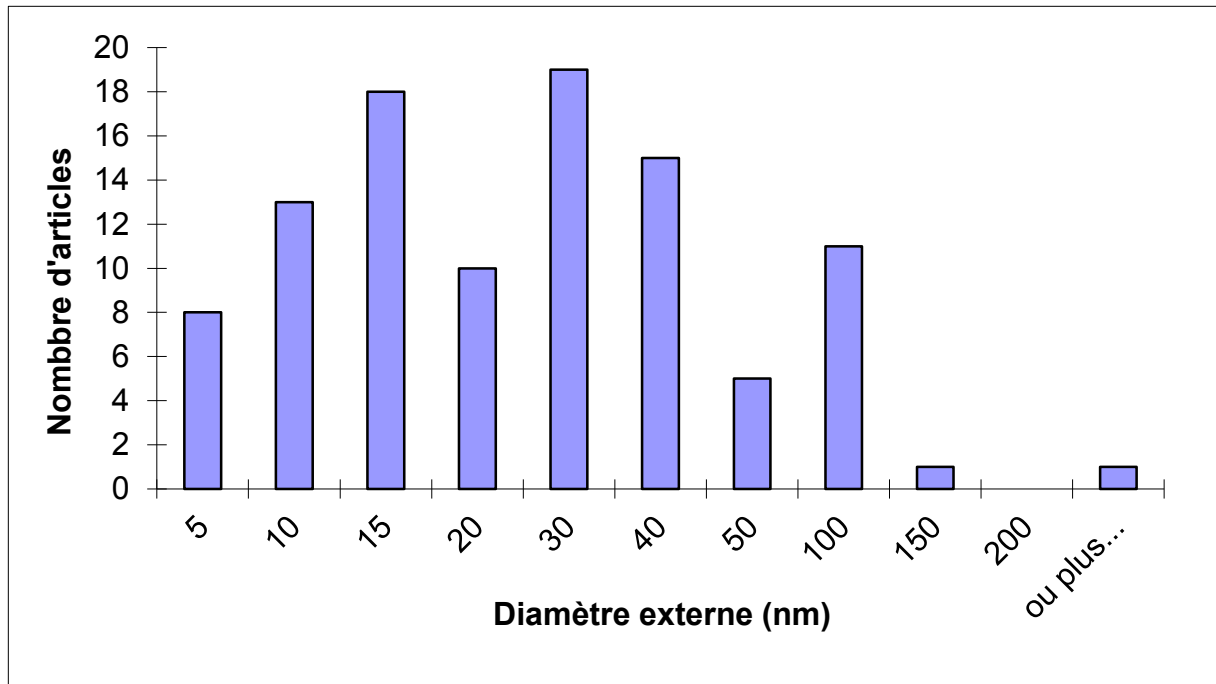


Figure 1.28 : Histogramme des différents diamètres de MWCNTs rencontrés dans la littérature

Afin de rendre compte de cette diversité dans les diamètres, indépendamment de la taille des particules, quelques auteurs présentent des modèles de croissance à partir de grosses particules qui se fragmentent sous l'influence de la source de carbone [84, 96, 97] pour expliquer notamment les différences observées entre le diamètre des particules initiales et celui des nanotubes ou nanofilaments produits (Figure 1.29). Ce phénomène, connu en métallurgie sous le nom de « dusting », se déroule généralement dans des atmosphères carburisantes à de hautes températures et constitue généralement la cause principale de dégradation des aciers [98, 99]. Il pourrait expliquer la formation de nanotubes de carbone à partir d'un film métallique ou bien la production de nanotubes de petits diamètres à partir de particules de tailles supérieures.

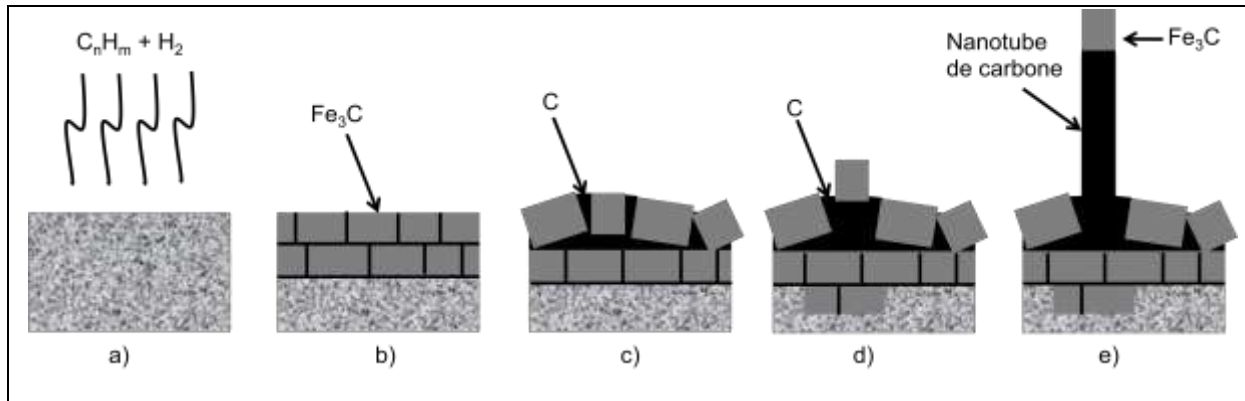


Figure 1.29 : Principe du « dusting » appliqué

à la croissance de nanotubes de carbone (d'après [97])

- a) Saturation du métal en carbone
- b) Dissolution du carbone et formation de carbure de fer à la surface du métal. Des défauts apparaissent suite à l'augmentation du volume (environ 10%) à cause des carbures.
- c) Diffusion du carbone à travers les carbures et précipitation du carbone au niveau des défauts. Son accumulation au niveau des défauts entraîne la séparation des particules de carbure.
- d) Le gaz peut désormais pénétrer à l'intérieur de la particule via les différentes fissures du film ce qui entraîne la formation de nouveaux carbures de fer.
- e) Le carbone continue de précipiter et les nanotubes commencent à se former.

### 3.2. Apport de la catalyse bi-métallique à la croissance de nanotubes

Comme dans tout procédé catalytique, le catalyseur représente l'élément essentiel dans la synthèse des nanotubes de carbone. Dans la partie précédente, 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 [90,91]. 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 structures carbonées. Des recherches récentes font cependant état de croissance de nanotubes de carbone et de nanofibres avec des systèmes à base de germanium et de palladium [100] voire même sans aucun métal [101,102]. Tout ceci montre qu'il ne faut pas restreindre la synthèse de nanotubes à la seule catalyse monométallique

par le fer, le cobalt et le nickel et que l'utilisation d'autres métaux en tant que co-catalyseur peut apporter des changements intéressants à un procédé déjà bien rôdé. 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. L'objectif de cette partie est de présenter brièvement un tour d'horizon des différentes possibilités de catalyse bimétallique en se concentrant en particulier sur la synthèse de nanotubes multi-parois à l'aide de système à base de fer.

Le Tableau 1.2 résume les différents systèmes catalytiques étudiés.

Métal	Catalyseur	% <sub>mass</sub> métal	Produits	Effets	Ref.
Ni	Fe-Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	50-65 Fe 5-10 Ni	MWCNTs	Augmentation du rendement	[104]
Ni	Fe-Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	47Fe/5Ni	MWCNTs	Augmentation du rendement	[105]
Ni	Fe-Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20Fe/20Ni	MWCNTs	Augmentation du rendement Diminution du diamètre	[106]
Ni	Fe-Ni/Zéolite	5 (Fe+Ni)	MWCNTs	Augmentation du rendement	[107]
Ni	Fe-Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20Fe/20Ni	MWCNTs	Diminution du diamètre	[108]
Co	Fe-Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5 (Fe+Co)	MWCNTs	Augmentation du rendement	[109]
Co	Fe-Co/SiO <sub>2</sub>	1 (Fe+Co)	SWCNTs	Diminution du diamètre	[110]
Pt	Fe-Pt/Verre	3-5Fe/1Pt (atomique)	MWCNTs	Baisse de la température de réaction	[111]
Pd	Ni-Pd/SiO <sub>2</sub>	?	MWCNTs	Augmentation du rendement	[112]
Pt	Fe-Pt/SiO <sub>2</sub>	5Fe/1Pt (at.)	SWCNTs	Augmentation du rendement	[113]
Zn	Co-Zn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	90 (Co+Zn)	MWCNTs	Changement de morphologie des NTC « octopus »	[114]
Zn	Fe-Zn/Zeolite	3Fe/1Zn (at.)	SWCNTs	Augmentation du rendement	[115]
Cu	Fe-Cu	7Fe/3Cu (at.)	CNFs	Changement de structure	[116]
Cu	Fe-Cu	7Fe/3Cu (at.)	CNFs	Changement de structure	[117]



Métal	Catalyseur	% <sub>mass</sub> métal	Produits	Effets	Ref.
Y	Ni-Y	5Ni/1Y (at.)	SWCNTs	Diminution du diamètre	[118]
V	Co-V/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5 (Co+V)	MWCNTs	Diminution du diamètre	[119]
Mo	Ni-Mo/MgO	0,1Ni/1,2Mo (at.)	MWCNTs	Augmentation du rendement	[120]
Mo	Fe-Mo/MgO	1Fe/12Mo (at.)	MWCNTs	Augmentation du rendement	[121]
Mo	Fe-Mo/MgO	12Fe/5Mo	MWCNTs	Augmentation du rendement	[122]
Mo	Fe-Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	42-53 Fe 3-25 Mo	MWCNTs	Augmentation du rendement	[123]
W	Fe-W	7,5 (Fe+W)	MWCNTs	Joue sur la sélectivité	[125]
Cr	Fe-Cr/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12Fe-1,4Cr	MWCNTs	Augmentation du rendement	[126]
Mn	Fe-Mn /MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18Fe/18Mn	MWCNTs	Augmentation du rendement	[127]
Ti	Ti-Co/Si	1Co/0,05Ti (at.)	MWCNTs	Augmentation du rendement	[128]
Sn	Fe-Sn	?	MWCNTs	Changement de structure, formation de NTC « entortillés »	[129]
Sn	Fe-In-Sn	1Fe/0,3In/ 0,03Sn (at.)	MWCNTs	Changement de structure, formation de NTC « entortillés »	[131]
S	Fe-S	1Fe/0,05S (at.)	SWCNTs	Diminution du diamètre	[132]
S	Fe-S	?	SWCNTs	Diminution du diamètre	[133]
S	Fe-S	?	SWCNTs	Diminution du diamètre	[134]
P	Fe-Ni-P	45Ni/28Fe/ 27P (at.)	MWCNTs	Changement de structure, NTC séquencés	[135]
K	Fe-Co- K/CaCO <sub>3</sub>	?	MWCNTs	Augmentation du rendement	[136]
K	Ni-K/SiO <sub>2</sub>	9,4Ni-4,8K	CNFs	Changement de structure	[137]

Tableau 1.2 : Récapitulatif de différents systèmes bimétalliques pour la synthèse de nanotubes de carbone

### 3.2.1. Les systèmes catalytiques Fe-Ni et Fe-Co

Pour commencer, 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, on puisse dépasser les performances d'un système monométallique. Pour les catalyseurs Fe-Ni, deux tendances générales sont observées par rapport au fer seul : une augmentation du rendement de la réaction [104-107] ainsi qu'une diminution du diamètre des nanotubes [106-108] voire un changement de structure des tubes [105]. Les auteurs se rejoignent à chaque fois pour expliquer que l'association du fer et du nickel entraîne un réarrangement avantageux de la structure cristalline de la particule qui permet d'obtenir des particules plus petites (20-50 nm pour un système Fe-Ni ou Fe-Co contre 20-80 nm pour un système Fe seul [104]), mieux dispersées et donc plus réactives. Cette nouvelle structure confinerait le nickel au cœur de la particule limitant son influence au niveau de la diffusion du carbone au profit du fer qui possède un meilleur coefficient de diffusion [105]. En ce qui concerne les catalyses Fe-Co, on observe surtout une augmentation de la productivité de la réaction [104, 109, 110] qu'on attribue à la formation de particules Fe-Co plus petites comme dans le cas du nickel. On notera que dans le cas particulier de la croissance de SWCNTs avec un système Fe-Co supporté sur silice [110], ce n'est pas l'alliage Fe-Co qui est responsable de la croissance des tubes mais de petites particules de Co obtenues grâce au fer qui permet d'éviter leur agglomération.

### 3.2.2. Les systèmes à base de métaux du groupe du platine

Les métaux de transition étant déjà très souvent utilisés en catalyse, qu'elle soit homogène ou hétérogène, ils ont suscité rapidement un intérêt comme co-catalyseur pour la synthèse de nanotubes de carbone. Parmi eux, les métaux du groupe du platine semblent offrir des opportunités intéressantes. En effet en associant du platine à du fer [111], il a été possible de diminuer la température optimale de la réaction de plus de 100 °C, tandis qu'un mélange de fer et ruthénium (ou platine) permet de doubler la quantité de SWCNTs produits [112]. De même, une amélioration de la productivité est aussi observée pour un catalyseur Ni-Pd, même

si, en contrepartie, celle-ci est assortie d'une baisse de la qualité des nanotubes multi-parois [113]. Dans chacun de ces cas, les auteurs mettent en avant la capacité du métal à décomposer facilement la source de carbone ce qui permet d'influer directement sur la première étape du mécanisme de croissance. Pour le catalyseur Fe/Pt [114], la baisse de température de réaction s'explique par le fait que la décomposition de l'acétylène (réaction exothermique) entraîne une augmentation locale de la température suffisante pour que le carbone se solubilise dans la particule. Les propriétés des métaux du groupe du platine étant assez proches, il est vraisemblablement possible d'observer des résultats identiques avec le rhodium, l'iridium, l'osmium ou le rhénium même si à notre connaissance aucune étude n'a porté sur le sujet.

### 3.2.3. Les systèmes catalytiques à base de métaux de transition

Il est beaucoup plus difficile de trouver des tendances pour le reste des métaux de transition. En effet, il existe très peu d'articles à ce jour pour pouvoir faire des corrélations. Il a été par exemple observé que l'ajout de zinc à un catalyseur au cobalt diminuait l'activité de ce dernier et changeait la structure des MWCNTs [114]. Les auteurs avancent que cette association entraîne une diminution de la température de fusion de l'alliage ce qui mène à la formation de nouvelles structures tubulaires remplies de métal. Il a également été observé qu'une association du zinc avec le fer pouvait permettre d'améliorer légèrement le rendement de la réaction de synthèse de SWCNTs [115]. Dans ce cas, aucune proposition n'est faite pour expliquer un tel résultat. Le cas du cuivre est assez semblable dans le sens où associé au fer, il permet de jouer sur la structure du dépôt carboné [116]. En effet suivant la quantité de cuivre du catalyseur, la croissance se fera dans une seule direction ou de part et d'autres de la particule. L'explication proposée par les auteurs serait que le cuivre introduirait des éléments d'asymétrie dans le réseau cristallin qui entraineraient des chemins préférentiels pour la diffusion du carbone et donc des sites particuliers pour sa précipitation [117]. Des changements de diamètre des nanotubes ont aussi été remarqués avec des catalyseurs à l'yttrium [118] ou au vanadium [119] mais, là encore, les auteurs ne cherchent pas à expliquer les résultats obtenus.

Parmi les métaux de transition, le molybdène est un des co-catalyseurs le plus utilisé pour augmenter la productivité de la synthèse de MWCNTs [120,121] et les rendements obtenus sont très bons atteignant des valeurs allant jusqu'à 30 g<sub>C</sub>/g<sub>cat</sub> [122]. Plusieurs explications sont proposées pour expliquer ces bons résultats. Tout d'abord, le molybdène pourrait agir comme un pré-catalyseur permettant une décomposition de la source de carbone plus rapide [123]. Ensuite, il semblerait également que le molybdène puisse accélérer la diffusion du carbone dans la particule par un effet de synergie entre le nickel et le molybdène [120]. Enfin dans le cas où le catalyseur serait supporté sur de l'oxyde de magnésium [121, 122], cette excellente productivité pourrait provenir également de la formation d'une espèce MgMoO<sub>4</sub> connue pour être active pour la synthèse des nanotubes de carbone [124] et dont la productivité s'ajouterait alors à celle du métal déjà présent. Des résultats encourageants ont aussi été obtenus avec des métaux de la colonne du molybdène. Ainsi, il a été observé une augmentation de la sélectivité avec des systèmes Fe-W [125] tandis qu'une augmentation de l'activité catalytique a été constatée avec un système Fe-Cr [126].

D'autres métaux de transition sont également utilisés pour la synthèse de catalyseurs bimétalliques. On citera en particulier le manganèse utilisé par Bayer dans son catalyseur industriel [127] et le titane qui, associé au cobalt, permet d'améliorer la croissance de nanotubes multi-parois [128]. Les auteurs se servent du diagramme ternaire Co – Ti – C pour expliquer ce bon résultat en insistant sur le fait que l'alliage titane-cobalt permet de dissoudre une quantité plus importante de carbone que pour une particule de cobalt.

#### 3.2.4. Les systèmes catalytiques à base de métaux pauvres

La catalyse bimétallique avec des métaux pauvres (éléments métalliques du groupe p) a aussi été étudiée en particulier pour l'étain qui a tendance à former des nanotubes « coiled » ou entortillés [129-131]. Pour expliquer un tel résultat, les auteurs expliquent que l'étain ne serait pas réparti de façon homogène au sein de la particule active et que cela entraînerait des différences au niveau des vitesses locales de croissance des tubes [131]. Enfin, en ce qui concerne les métaux pauvres, on notera que l'indium semble améliorer le rendement de la réaction dans

le cas d'une catalyse trimétallique Fe-In-Sn. Il se forme pendant la synthèse deux types de carbure,  $\text{Fe}_3\text{In}_{1-m}\text{Sn}_m\text{C}$  et  $\text{Fe}_3\text{C}$ , dont la taille et la cristallinité semblent fortement influencées par la quantité d'indium [131]. Ainsi en choisissant une quantité d'indium adéquate, on pourra former des petites particules plus actives.

### 3.2.5. Les systèmes catalytiques à base d'éléments non métalliques

Enfin, même s'il ne s'agit pas à proprement parler de catalyse bimétallique, on citera les résultats intéressants obtenus avec le soufre [132-134], le phosphore [135] et le potassium [136-137]. Pour le soufre, les exemples probants dont on dispose sont surtout ceux de synthèse de SWCNTs/DWCNTs où il semblerait que la quantité de S puisse jouer sur le diamètre des tubes. Deux explications sont formulées pour expliquer ces résultats dont l'idée principale est que le soufre limite la croissance des tubes à une zone particulière de la particule active. Pour certains auteurs [134], cela pourrait venir d'un empoisonnement au soufre du catalyseur, tandis que pour d'autres [132] cela serait dû à la formation locale d'un eutectique FeS-Fe pour lequel la croissance serait énergétiquement plus favorable que pour le fer seul. Pour le phosphore, les auteurs observent en l'utilisant dans un catalyseur Ni-Fe sur alumine la formation de nanotubes de carbone contenant des compartiments, répétés de façon régulière et délimités par des particules métalliques. Les auteurs supposent que ce résultat proviendrait d'un empoisonnement partiel du catalyseur par le phosphore. Celui-ci ralentirait les étapes d'adsorption, de décomposition et de dissolution du précurseur et mènerait ainsi à de telles structures. Enfin, en ce qui concerne le potassium, même si on remarque une légère augmentation du rendement [137], celle-ci reste très modeste, de l'ordre de 30%. Il semblerait cependant que l'oxyde de potassium puisse augmenter l'ordre structurel de CNFs [136]. Les auteurs attribuent alors cet effet à la donation d'électrons du potassium au carbone en formation qui faciliterait un procédé de polymérisation conduisant à une structure plus ordonnée.

## **4. Conclusion et objectifs de travail**

Les nanotubes de carbone, nanomatériaux carbonés constitués d'un ou plusieurs tubes concentriques de graphène, ont déclenché un formidable engouement de la part de la communauté scientifique et industrielle. Ceci se justifie par leurs multiples propriétés et applications potentielles, dans des domaines aussi variés que les matériaux de structure, l'électronique ou la chimie. Parallèlement à l'étude des propriétés et la mise au point d'applications de ces matériaux, de gros efforts de recherche sont réalisés sur l'optimisation, le contrôle et la compréhension de leur synthèse. Deux grandes familles de procédés existent : les procédés « hautes températures » comprenant entre autres les méthodes de synthèse par laser et arc électrique, et les procédés catalytiques de C-CVD homogène ou hétérogène. Ces méthodes appelées aussi voies « moyennes températures » représentent actuellement les seules méthodes viables pour la production à grande échelle de nanotubes.

Notre intérêt s'est ensuite porté sur le mécanisme de croissance des nanotubes de carbone et en particulier sur les étapes limitantes de la réaction. Nous avons ainsi mis en avant qu'il y avait trois étapes essentielles : la décomposition catalytique du précurseur carboné à la surface de la nanoparticule, la solubilisation du carbone puis sa diffusion dans cette même particule. Nous nous sommes par la suite intéressés aux catalyseurs bimétalliques pour la synthèse de nanotubes de carbone, en insistant, quand cela était possible, sur le rôle joué par le co-catalyseur dans le mécanisme de croissance des tubes.

Dans un contexte de forte concurrence internationale où chacun est désormais capable de produire en masse des nanotubes de carbone, l'enjeu primordial est de proposer des nanotubes de carbone les plus réguliers (diamètre, longueur, défauts) et les moins chers possible. Grâce aux efforts conjugués depuis plusieurs années d'Arkema, de l'équipe CVD du Laboratoire de Génie Chimique et de l'équipe C du Laboratoire de Chimie de Coordination, un procédé de production à grande échelle de nanotubes de carbone multi-parois a été développé. Dans ce dernier, les nanotubes sont produits par dépôt chimique catalytique en phase vapeur

en lit fluidisé et à pression atmosphérique grâce à un catalyseur fer sur alumine et un courant gazeux composé d'azote, d'hydrogène et d'éthylène. Actuellement, le catalyseur reste le principal coût dans le procédé et augmenter la productivité de la réaction permettrait d'une part de diminuer son importance dans le coût global du matériau et d'autre part de produire un matériau plus pur. Ce travail de thèse s'inscrit dans cet effort commun de recherche et de développement d'un outil industriel de production de nanotubes de carbone et s'articule autour de 3 axes principaux :

- ☞ Le premier concerne l'étude du système catalytique fer sur alumine mis au point par Arkema, de son élaboration à son fonctionnement pendant la synthèse.
  
- ☞ Le second axe de recherche consiste à préparer de nouveaux catalyseurs par ajout d'un second métal au système catalytique précédent dans le but d'augmenter la productivité de la réaction.
  
- ☞ Le dernier axe portera lui sur l'étude d'un de ces catalyseurs bimétalliques. Nous chercherons en particulier à comprendre ce qu'apporte le co-catalyseur à la synthèse des nanotubes.

## **5. Références bibliographiques**

- [1] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature*, **1985**, 318, 162.
- [2] S. Iijima, *Nature*, **1991**, 354, 56.
- [3] L. V. Radushkevich, V. M. Lukyanovich, *Zurn. Fisic. Chim.*, **1952**, 26, 88.
- [4] M. Hillert, N. Lange, *Zeitschr. Kristall.*, **1958**, 111, 24.
- [5] P. Schützenberger, L. Schützenberger, *C. R. Acad. Sci. Paris*, **1890**, 111, 774.
- [6] *Le Monde*, **2006**, 21 Novembre.
- [7] C. Q. Sun, H. L. Bai, B. K. Tay, S. Li, E. Y. Jiang, *J. Phys. Chem. B*, **2003**, 107, 7544.
- [8] H. Zhu, B. Jiang, C. Xu, D. Wu, *Chem. Commun.*, **2002**, 1858.

- [9] R. Bacsa, Ch. Laurent, A. Peigney, W. S. Bacsa, Th. Vaugien, A. Rousset, *Chem. Phys. Lett.*, **2000**, 323, 566.
- [10] A. Krishnan, E. Dujardin, T. W. Ebbesen, P. N. Yianilos, M. M. J. Treacy, *Phys. Rev. B.*, **1998**, 58, 14013.
- [11] E. W. Wong, P. E. Sheehan, C. M. Lieber, *Science*, **1997**, 277, 1971.
- [12] M. M. J. Treacy, T. W. Ebbesen, J. M. Gibson, *Nature*, **1996**, 381, 678.
- [13] D. S. Bethune, C. H. Klang, M. S. D. Vries, J. Gorman, *Nature*, **1993**, 363, 605.
- [14] T. White, T. N. Todorov, *Nature*, **1998**, 393, 240.
- [15] M. Ouyang, J-L. Huang, C. M. Lieber, *Acc. Chem. Res.*, **2002**, 35, 1018.
- [16] H. Ulbricht, G. Moos, T. Hertel, *Phys. Rev. B*, **2002**, 66, 75404.
- [17] H. Ulbricht, G. Kriebel, G. Moos, T. Hertel, *Chem. Phys. Lett.*, **2002**, 363, 252.
- [18] K. Masenelli-Varlot, E. MacRae, N. Dupont-Pavlovsky, *Appl. Surf. Sci.*, **2002**, 196, 209.
- [19] S. Talapatra, A. Z. Zambano, S. E. Weber, A. D. Migone, *Phys. Rev. Lett.*, **2000**, 85, 138.
- [20] A. Hirsch, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, 41, 1853.
- [21] J. M. Moon, K. H. An, Y. H. Lee, Y. S. Park, D. J. Bae, G-S. Park, *J. Phys. Chem. B*, **2001**, 105, 5677.
- [22] Y.A. Kim, H. Muramatsu, T. Hayashi, M. Endo, M. Terrones, M.S. Dresselhaus *Chem. Phys. Lett.*, **2004**, 398, 87.
- [23] C. Park, R. T. K. Baker, *J. Phys. Chem. B*, **1999**, 103, 2453.
- [24] P. Kim, L. Shi, A. Majumdar, P. L. MacEuen, *Phys. Rev. Lett.*, **2001**, 87, 215502.
- [25] S. Berber, Y. K. Kwon, D. Tomanek, *Phys. Rev. Lett.*, **2000**, 84, 4613.
- [26] N. A. Monteiro-Rivière, R. J. Nemanich, A. O. Inman, Y. Y. Wang, J. E. Rivière, *Toxicol. Lett.*, **2005**, 155, 377.
- [27] D. Pantatorro, J. P. Briand, M. Prato, A. Bianco, *Chem. Comm.*, **2004**, 16.
- [28] G. Jia, H. Wang, L. Yan, X. Wang, R. Pei, T. Yan, Y. Zhao, X. Guo, *Environ. Sci. Technol.*, **2005**, 39, 1378.
- [29] H. Wang, J. Wang, X. Deng, H. Sun, Z. Shi, Z. Gu, Y. Liu, Y. Zhaoc, *J. Nanosci. Nanotech.*, **2004**, 4, 1019.
- [30] C. W. Lam, J. T. James, R. McCluskey, R. L. Hunter, *Toxicol. Sci.*, 2004, 77, 126.
- [31] D. B. Warheit, B. R. Laurence, K. L. Reed, D. H. Roach, G. A. Reynolds, T. R. Weebs, *Toxicol. Sci.*, **2004**, 77, 117.



- [32] J. Müller, F. Huaux, N. Moreau, P. Misson, J. F. Heillier, M. Delos, M. Arras, A. Fonseca, J. B. Nagy, D. Lison, *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, **2005**, 207, 221.
- [33] A. Huczko, H. Lange, *Full. Sci. Technol.*, **2001**, 9, 247.
- [34] K. Donaldson, R. Aitken, L. Tran, V. Stone, R. Duffin, G. Forrest, A. Alexander, *Toxicol. Sci.*, **2006**, 92, 5.
- [35] H. Zhang, T. Liu, T. Sreekumar, S. Kumar, V. Moore, R. Hauge, R. E. Smalley, *Nano Lett.*, **2003**, 3, 285.
- [36] 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.*, **2004**, 14, 791.
- [37] E. T. Thostenson, Z. Ren, T. W. Chow, *Compos. Sci. Technol.*, **2001**, 61, 1899.
- [38] 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.*, **2004**, 4, 353.
- [39] M. Cadek, J. N. Coleman, V. Barron, K. Heidecke, W. J. Blau, *Appl. Phys. Lett.*, **2002**, 81, 2503.
- [40] D. Qian, E. Dickey, R. Andrews, T. Rantell, *Appl. Phys. Lett.*, **2000**, 76, 2868.
- [41] Hyperion Catalysis international, [www.fibrils.com](http://www.fibrils.com).
- [42] P. Glatowski, U. S. Patent 6 265 466, **2001**.
- [43] Y. S. Choi, J. H. Kang, Y. J. Park, W. B. Choi, C. J. Lee, S. H. Jo, C. G. Lee, J. H. You, J. E. Jung, N. S. Lee, J. M. Kim, *Diamond and Relat. Mater.* **2001**, 10, 265.
- [44] R. H. Baughman, A. A. Zakhidov, W. A. De Heer, *Science*, **2002**, 297, 787.
- [45] P. C. Collins, M. S. Arnold, P. Avouris, *Science*, **2001**, 292, 706.
- [46] A. Le Louarn, F. Kapche, J.-M. Bethoux, H. Happy, G. Dambrine, V. Derycke, P. Chenevier, N. Iazard, M. F. Goffman, J.-P. Bourgoin, *Appl. Phys. Lett.*, **2007**, 90, 233108.
- [47] *New York Times*, **2002**, 20 mai.
- [48] J. Kong, N. Franklin, *Science*, **2002**, 287, 622.
- [49] H. Dai, *Surface Science*, **2002**, 500, 218.
- [50] J. Suehiro, G. Zhou, H. Imakiire, W. Ding, M. Hara, *Sensors and Actuators B: Chemicals*, **2005**, 398-403.
- [51] A. Trafton, <http://web.mit.edu/newsoffice/2008/nanotube-0605.html>, **2008**.
- [52] F. L. Dakrim, P. Malbrunot, G. P. Tartaglia, *Int. J. Hydrogen Energy*, **2002**, 27, 193.
- [53] Q. Wang, J. K. Johnson, *J. Phys. Chem. B*, **1999**, 103, 277.

- [54] P. Serp dans P. Serp et L. Figueiredo (Ed.), *Carbon Materials for Catalysis*, Wiley, 2009.
- [55] P. Serp, M. Corrias, P. Kalck, *Appl. Catal. A*, 1998, 173, 175.
- [56] L. Rodriguez-Perez, E. Teuma, A. Falqui, M. Gomez, P. Serp, *Chem. Commun.*, 2008, 4201.
- [57] E. Castillejos, P.-J. Debouttière, L. Roiban, A. Solhy, V. Martinez, Y. Kihn, O. Ersen, K. Philippot, B. Chaudret, P. Serp, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, 48, 2529.
- [58] R. P. Raffaele, B. J. Landi, J. D. Harris, S. G. Bailey, A. F. Hepp, *Mat. Sci. Eng. B*, 2005, 113, 233.
- [59] D. Laplaze, P. Bernier, W. K. Maser, G. Flamant, T. Guillard and A. Loiseau, *Carbon*, 1998, 36, 685.
- [60] A. M. Morales, C. M. Lieber, *Science*, 1998, 279, 208.
- [61] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y. H. Lee, S. G. Kim, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, G. E. Scuseria, D. Tomanek, J. E. Fischer, R. E. Smalley, *Science*, 1996, 273, 483.
- [62] M. Yudasaka, M. Zhang, S. Iijima, *Chem. Phys. Lett.*, 2000, 323, 549.
- [63] W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, *Nature*, 1990, 347, 354.
- [64] S. Iijima, T. Ichihashi, *Nature*, 1993, 363, 603.
- [65] R. E. Smalley, J. H. Hafner, D. T. Colbert, K. Smith, US patent US 19980601010903.
- [66] Y. Murakami, S. Chiashi, Y. Miyauchi, M. Hu, M. Ogura, T. Okubo, S. Maruyama, *Chem. Phys. Lett.*, 2004, 385, 298.
- [67] D. Kunii, O. Levenspiel, *Fluidization Engineering 2nd edition*, 1991, Reed Publishing
- [68] T. Xie, K. B. McAuley, J. C. C. Hsu, D. W. Bacon, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1994, 33, 449.
- [69] W. Qian, F. Wei, T. Liu, Z. W. Wang, H. Yu, G. Luo, L. Xiang, X. Deng, *AIChE J.*, 2003, 49, 619.
- [70] W. Qian, L. Tang, W. Zhanwen, W. Fei, L. Zhifei, L. Guohua, L. Yongdan, *App. Catal. A : Gen.*, 2004, 260, 223.
- [71] M. A. Ermakova, D. Y. Ermakov, G. G. Kuvnishov, L. M. Plyasova, *J. Catal.*, 1999, 187, 77.

- [72] P. Nikolaev, M. J. Bronikowski, R. K. Bradley, F. Rohmnd, D. T. Colbert, K. A. Smith, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.*, **1999**, 313, 91.
- [73] E. Couteau, K. Hernadi, J. W. Seo, L. Thien-Nga, Cs. Miko, R. Gaal, L. Forro, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, 378, 9.
- [74] S. M. Bachilo, L. Balzano, J. E. Herrera, F. Pompeo, D. E. Resasco, B. Weisman, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 11186
- [75] Southwest Nanotechnologie, <http://www.swentnano.com>
- [76] K. P. De Jong, J.W. Geus, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **2000**, 42, 481.
- [77] R. T. K. Baker, *J. Catal.*, **1973**, 30, 86.
- [78] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, dans P. Avouris (Ed.). *Carbon nanotubes : Synthesis, structure, properties and application*. Springer-Verlag. **2001**.
- [79] C. H. Bartholemew, *Appl. Catal.*, **2000**, 212, 17.
- [80] H. Dai, A. G. Rinzler, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert, R.E. Smalley. *Chem. Phys. Lett.*, **1996**, 260, 471.
- [81] A. Oberlin, M. Endo, T. Koyama. *Carbon*, **1976**, 14, 133.
- [82] R. S. Wagner, dans P. Levit (Ed.). *VLS mechanisms of crystal growth*. Wiley, New York, **1970**.
- [83] R. T. K. Baker, *Carbon*, **1989**, 27, 315.
- [84] R. T. K. Baker, P. S. Harris, R. B. Thomas, R. J. Waite, *J. Catal.*, **1973**, 30, 86.
- [85] S. Hussein, S. Zein, A. R. Mohamed, P. Sesha, T. Sai, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2004**, 43, 4864.
- [86] H. Ago, T. Komatsu, S. Ohshima, Y. Kuriki, M. Yumura, *Appl. Phys. Lett*, **2000**, 77, 79.
- [87] F. Larouche, O. Smiljanic, X. Sun, B. L. Stansfield, *Carbon*, **2005**, 43, 986.
- [88] F. Ding, A. Rosen, K. Bolton, *Carbon*, **2005**, 43, 2215.
- [89] M. Perez Cabero, E. Romeo, C. Royo, A. Monzon, A. Guerrero-Ruiz, I. Rodriguez-Ramos, *J. Catal.*, **2004**, 224, 197.
- [90] F. Ding, A. Rosen, K. Bolton, *Chem. Phys. Lett.*, **2004**, 393, 309.
- [91] S. Esconjauregui, C. M. Whelan, K. Maex, *Carbon*, **2009**, 47, 659.
- [92] C. P. Deck, K. Vecchio, *Carbon*, **2006**, 44, 267.
- [93] R. B. Little, *J. Clust. Sci.*, **2003**, 14, 135.
- [94] R.T. Yang, J.P. Chen, *J. Catal.*, **1989**, 115, 52.
- [95] E. Lamouroux, P. Serp, P. Kalck, *Cat. Reviews*, **2007**, 49, 341.
- [96] C. Ducati, I. Alexandrou, M. Chlowalla, *J. Appl. Phys.*, **2002**, 92, 3299.

- [97] Z. Zeng, K. Natesan, *Chem. Mater.*, **2005**, *17*, 3794.
- [98] H. Kim, W. Sigmund, *Carbon*, **2005**, *43*, 1743.
- [99] R. T. K. Baker, J. R. Alonzo, J. A. Dumesic, D. J. C. Yates, *J. Catal.*, **1982**, *77*, 74.
- [100] R. A. Segura, A. Tello, P. Häberle, *Phys. Stat. Sol A*, **2007**, *6*, 1781.
- [101] A. Hirsch, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, *48*, 5403.
- [102] M. L. Terranova, V. Sessa, M. Rossi, *Chem. Vap. Deposition*, **2006**, *12*, 315.
- [103] B. Liu, W. Ren, L. Gao, S. Li, S. Pei, C. Liu, S. Jiang, H.-M. Cheng, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 2082.
- [104] 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*, **2004**, *270*, 87.
- [105] W. Qian, T. Liu, Z. Wang, H. Yu, Z. Li, F. Wei, G. Luo, *Carbon*, **2003**, *41*, 2487.
- [106] A. K. M. Fazle Kibria, Y. H. Mo, K. S. Nahm, M. J. Kim, *Carbon*, **2002**, *40*, 1241.
- [107] V. Z. Mordkovich, E. A. Dolgova, A. R. Karaeva, D. N. Kharitonov, I. A. Maslov, A. A. Kamenev, V. F. Tretjakov, *Carbon*, **2007**, *45*, 62.
- [108] A. K. M. Fazle Kibria, Y. H. Mo, K. S. Nahm, *Cat. Letters*, **2001**, *71*, 229.
- [109] Z. Konya, I. Vesselenyi, K. Lazar, J. Kiss, I. Kiricsi, *IEEE Transactions on nanotechnology*, **2004**, *3*, 73.
- [110] T. Murakami, K. Mitikami, S. Ishigaki, K. Matsumoto, K. Nishio, T. Isshiki, H. Harima, *J. Appl. Phys.*, **2006**, *100*, 94303.
- [111] S. Huang, A. W. H. Mau, *J. Phys. Chem. B*, **2003**, *107*, 8285.
- [112] X. Wang, W. Yue, M. He, M. Liu, J. Zhang, Z. Liu, *Chem. Mater.*, **2004**, *16*, 799.
- [113] A. Reyhani, S. Z. Mortazavi, O. Akhavan, A. Z. Moshfegh, S. Lahooti, *Appl. Surf. Sc.*, **2007**, *253*, 8458.
- [114] V. V. Chesnokov, R. A. Buyanov, I. V. Mishakov, V. I. Zaikovskii, *Kinetics and Catalysis*, **2006**, *47*, 445.
- [115] R. Atchudan, A. Pandurangan, T. Somanathan, *J. Mol. Cat. A : Chemical*, **2009**, *309*, 146.
- [116] N. M. Rodriguez, A. Chambers, R. T. K. Baker, *Langmuir*, **1995**, *11*, 3862.
- [117] N. Krishnankutty, C. Park, N. M. Rodriguez, R. T. K. Baker, *Catalysis Today*, **1997**, *37*, 295.

- [118] M. Takizawa, S. bandow, M. Yudasaka, Y. Ando, H. Shimoyama, S. Iijima, *Chem. Phys. Lett.*, **2000**, 326, 351.
- [119] I. Willems, Z. Konya, J.-F. Colomer, G. Van Tendeloo, N. Nagaraju, A. Fonseca, J. B. Nagy, *Chem. Phys. Lett.*, **2000**, 317, 71.
- [120] 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*, **2005**, 43, 295.
- [121] J. M. Xu, X. B. Zhang, Y. Li, X. Y. Tao, F. Chen, T. Li, Y. Bao, H. J Geise, *Diamonds & Related Materials*, **2004**, 13, 1807.
- [122] H. J. Jeong, K. K. Kim, S. Y. Jeong, M. H. Park, C. W. Yang, Y. H. Lee, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, 46, 17695.
- [123] V. V. Chesnokov, V. I. Zaikovskii, A. S. Chichkan, R. A. Buyanov, *Appl. Cat. A*, **2009**, 363, 86.
- [124] Y. Li, X. B. Zhang, X. Y. Tao, J. M. Xu, F. Chen, L. H. Shen, X. F. Yang, F. Liu, G. Van Tendeloo, H. J. Geise, *Carbon*, **2005**, 43, 1317.
- [125] M. S. Mohlala, X.-Y. Liu, J. M. Robinson, N. J. Coville, *Organometallics*, **2005**, 24, 972.
- [126] W. H. Mandeville, L. K. Truesdale, H. Tennent, US Patent, US2001/0036549 A1.
- [127] S. Buchholz, V. Michele, Leslaw, C. Munnich, R. Rudolf, A. Wolf, US Patent, US2008/0003169 A1.
- [128] S. Sato, A. Kawabata, D. Kondo, M. Nihei, Y. Awano, *Chem. Phys. Letters*, **2005**, 402, 149.
- [129] K. Hernadi, A. Fonseca, J. B. Nagy, A. Fudala, D. Bernaerts, I. Kiricsi, *Appl. Cat. A*, **2002**, 228, 103.
- [130] M. Zhang, Y. Nakayama, L. Pan, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **2000**, 39, 1242.
- [131] N. Okazaki, S. Hosokawa, T. Goto, Y. Nakayama, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, 109, 17366.
- [132] 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*, **2007**, 45, 2152.
- [133] A. Barreiro, C. Kramberger, M. H. Rummeli, A. Grüneis, D. Grimm, S. Hampel, T. Gemming, B. Büchner, A. Bachtold, T. Pichler, *Carbon*, **2007**, 45, 55.
- [134] 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. Letters*, **2002**, 359, 63.

**[135]** V. Jourdain, O. Stéphan, M. Castignolles, A. Loiseau, P. Bernier, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 447.

**[136]** Z. Balogh, G. Halasi, B. Korbely, K. Hernadi, *Appl. Cat. A*, **2008**, *344*, 191.

**[137]** C. Park, M. A. Keane, *ChemPhysChem*, **2001**, *2*, 733.

# **Chapitre 2**

## **Le catalyseur Arkema pour la synthèse de nanotubes de carbone**

## Chapitre 2 : Le catalyseur Arkema pour la synthèse de nanotubes de carbone

Parmi les techniques de production de nanotubes de carbone évoquées dans le premier chapitre, nous avons vu que la C-CVD hétérogène semblait être la technique la plus prometteuse pour un développement industriel. La réussite et le bon fonctionnement d'un tel procédé dépendent fortement du système catalytique employé. Après une brève présentation de l'état de l'art en ce qui concerne la préparation de catalyseurs supportés pour la croissance de nanotubes de carbone, nous décrivons la technique mise au point par Arkema en insistant en particulier sur l'évolution du système catalytique au cours de son élaboration. L'objectif est de mieux comprendre les mécanismes en jeu, afin de tenter d'améliorer par la suite l'efficacité du catalyseur. Nous terminerons enfin par une étude sur la synthèse de nanotubes de carbone multi-parois à partir du catalyseur ainsi préparé.

### **1. Préparation de catalyseurs supportés pour la synthèse de nanotubes de carbone**

L'objectif de cette partie n'est pas de proposer une synthèse bibliographique exhaustive sur le sujet tant la littérature est importante et variée mais plutôt de présenter de façon synthétique les principales techniques d'élaboration existantes [1]. Nous ferons une distinction entre les méthodes dites par « voie humide » et celles par « voie sèche » avant de présenter le procédé Arkema de préparation d'un catalyseur Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pour la synthèse de nanotubes de carbone [2].

#### **1.1. Méthodes de préparation « voie humide »**

On qualifie d' « humide » toutes méthodes de préparation de catalyseur qui nécessitent l'utilisation d'un solvant. A ce jour, trois techniques sont principalement employées.



L'imprégnation liquide est une méthode simple largement utilisée [3-5] qui consiste en la mise en contact d'une solution d'une espèce précurseur de la phase active – principalement les nitrates [3] et acétates métalliques [4] mais il peut aussi s'agir de nanoparticules colloïdales, préalablement préparées, stabilisées par des tensio-actifs [5] – et d'un support. Les ions métalliques dissous ou les colloïdes stabilisés pénètrent alors la porosité du support lors de l'étape d'imprégnation. Deux sortes de technique existent : celles sous agitation où le solvant est largement en excès et celles où le volume employé correspond à celui de la porosité du support. Une fois cette étape effectuée, des phases de séchage, de calcination et de réduction sont nécessaires pour l'obtention du produit final.

Dans la méthode sol-gel, autre technique en voie humide couramment employée à l'échelle du laboratoire [6-8], le catalyseur supporté est obtenu grâce à la formation d'un gel. Au départ, une solution de précurseur du support, c'est à dire un agent texturant permettant la formation du gel – souvent le tris(sec-butoxy)aluminium comme précurseur d'alumine [6] ou le tétraéthoxysilane comme précurseur de silice [7] – et une solution de précurseur du ou des métaux désirés sont mélangées dans des proportions déterminées afin d'obtenir le chargement requis par l'utilisateur. La combinaison de ces deux solutions provoque la formation d'un gel qu'on laisse « vieillir » plusieurs heures avant de le sécher dans des conditions supercritiques d'éthanol (14 bar, 260°C) ou de dioxyde de carbone (72 bar, 31°C). S'en suivent alors des étapes de calcination et de réduction pour obtenir le produit final. L'intérêt de cette méthode réside dans l'obtention de catalyseurs possédant de grandes surfaces spécifiques et une taille de pores particulière obtenue en jouant sur les conditions opératoires de la formation du gel. Des agents dispersants tels que l'acide citrique ou le polyéthylèneglycol (PEG 200 ou 2000) [8] peuvent être ajoutés pour éviter la précipitation des matériaux au cours de la préparation.

La troisième méthode, elle aussi régulièrement présentée dans la littérature, est la co-précipitation [9-11]. Cette technique consiste en la formation de solutions solides d'oxydes intimement liés comprenant un oxyde de la phase active et un oxyde support de catalyseur. Pour ce faire, un sel précurseur de la phase active et un sel précurseur du support, là aussi souvent des nitrates ou des acétates, sont mis

en solution, sous agitation, dans de l'eau ou de l'éthanol avec un composé, comme l'acide citrique par exemple, permettant de contrôler le pH et de le maintenir dans la zone acide. Ceci permet l'obtention d'une solution homogène des deux ions précurseurs. On ajoute alors un agent précipitant basique – nitrate d'ammonium dans le cas des précurseurs nitrates ou acétate de sodium dans le cas de précurseurs acétates – qui entraîne l'augmentation du pH de la solution et la précipitation d'hydroxydes neutres intimement liés. Le produit final est obtenu après filtration, séchage, calcination et réduction. Cette méthode est souvent utilisée pour obtenir des systèmes catalytiques très chargés avec une dispersion de la phase active dans toute la masse. Cette technique présente un potentiel industriel intéressant et Bayer l'utilise pour l'élaboration de son catalyseur pour la synthèse de nanotubes [12]. Le procédé mis au point consiste à ajouter en continu une solution d'un sel métallique à une solution d'un précurseur de support dans des conditions menant à sa précipitation puis à soutirer toujours en continu le produit ainsi formé.

L'inconvénient de toutes ces méthodes de préparation, même si elles restent relativement simples à mettre en œuvre au laboratoire, est de faire intervenir un solvant. Ceci implique des étapes inévitables de séchage, de calcination et de réduction qui engendrent des incertitudes quant à la reproductibilité du catalyseur final. De plus, l'emploi des solvants autre que l'eau ou l'éthanol implique des contraintes environnementales et un coût pour le traitement éventuel des déchets de la réaction.

## **1.2. Méthodes de préparation « voie sèche »**

Curieusement, on s'aperçoit en parcourant la littérature que les méthodes de préparation par « voie sèche » sont peu utilisées pour préparer des catalyseurs supportés de nanotubes de carbone bien qu'elles présentent l'avantage d'une synthèse en un minimum d'étapes et sans utilisation de solvant. On compte principalement deux techniques utilisées à ce jour.

Le co-broyage mécanique en voie sèche consiste en un broyage mécanique simultané d'un précurseur de phase active et d'un support. Cette méthode est généralement utilisée pour la préparation de poudres nano-composites [13-15], mais

certains auteurs ont choisi de l'utiliser pour la préparation de catalyseurs supportés pour la croissance de nanomatériaux structurés [16,17]. Le broyage peut être plus ou moins long et est habituellement suivi d'une étape d'activation de la phase active (souvent une réduction).

La deuxième méthode « voie sèche » utilisée est la décomposition d'un précurseur organométallique par CVD (OM-CVD). Cette dernière est déjà largement répandue pour la préparation de catalyseurs hétérogènes [18] et il n'est donc pas étonnant de la voir aussi reprise pour la synthèse de catalyseurs pour la synthèse de nanotubes de carbone. Le principe de cette technique est relativement simple : il consiste à déposer la phase active sur un support, qui est une poudre d'un solide poreux, à partir de la vapeur d'un précurseur. Celle-ci se trouve alors simultanément adsorbée et décomposée lorsqu'elle rencontre le support chaud. Le contrôle de la nucléation et de la croissance s'opère par l'intermédiaire de la pression partielle du précurseur et de la température. L'avantage de cette méthode est sa réalisation en une seule étape (suppression du séchage et de l'activation) et en l'absence de solvant, tandis que ses principaux inconvénients sont l'emploi de précurseurs pouvant être souvent toxiques et la sensibilité des caractéristiques et des performances du catalyseur à de petites variations des paramètres expérimentaux. La version en lit fluidisé de cette technique (FB-OM-CVD) est développée au laboratoire depuis plusieurs années [19,20], et a mené à une collaboration fructueuse avec Arkema [21] pour l'élaboration d'un catalyseur de synthèse de nanotubes de carbone multi-parois alignés. Historiquement, le premier système catalytique était préparé à partir de fer pentacarbonyl et d'alumine [20] mais sa grande toxicité a mené les recherches à utiliser le ferrocène comme autre précurseur [21]. Malheureusement, les activités catalytiques obtenues en partant du ferrocène restaient trop faibles pour une exploitation industrielle et Arkema a développé en parallèle sa propre méthode de préparation de catalyseur qui lui a donné entière satisfaction.

### **1.3. Le procédé Arkema [2]**

Le procédé Arkema est un compromis entre les méthodes de préparation en « voie humide » et celles en « voie sèche ». L'objectif est de pouvoir combiner les

avantages de chaque technique et de préparer un catalyseur chargé en un minimum d'étapes. Cette méthode que nous qualifierons d'imprégnation en voie sèche en lit fluidisé consiste en une imprégnation de particules d'alumine en lit fluidisé agité par un goutte à goutte d'une solution de nitrate de fer. La température de la réaction est ajustée de sorte à avoir une évaporation continue du solvant afin d'obtenir les particules les plus sèches possibles. A la fin de l'imprégnation, il est éventuellement possible de procéder à une calcination in-situ du catalyseur en modifiant légèrement les conditions opératoires.

Un tel procédé est généralement utilisé pour l'enrobage de particules non poreuses [22] et il n'existe qu'une seule équipe, à notre connaissance, travaillant sur cette technique pour des applications catalytiques [23,24]. Leurs études menées en lit fluidisé s'intéressent en particulier à l'influence des différents paramètres de la réaction sur la localisation du dépôt. Il a été montré qu'il était possible, avec des conditions opératoires judicieusement choisies, de déposer la phase active préférentiellement à la surface du grain ou de façon homogène à l'intérieur de la particule. Deux phénomènes sont en fait en concurrence lors de la synthèse : d'un côté l'étalement du liquide à la surface du solide et sa pénétration dans les pores et d'un autre l'évaporation du solvant. Pour déterminer où le dépôt se fera, il faut savoir lequel des deux prédomine. Pour cela, on définit le rapport  $t_{\text{sec}}/t_{\text{cap}}$  ou Module d'Imprégnation (IM) à partir de deux temps caractéristiques :

- ☞  $t_{\text{cap}}$  : temps d'imbibition par pénétration capillaire qui représente le temps nécessaire pour qu'un capillaire, dont le diamètre est égal au diamètre moyen des pores et la longueur au rayon équivalent de la particule, soit totalement rempli de liquide.
- ☞  $t_{\text{sec}}$  : temps de séchage défini comme le temps nécessaire pour qu'une particule imbibée de solvant se transforme en particule sèche dans les conditions (température et humidité) identiques à celles du lit fluidisé.

Ces deux paramètres dépendent des caractéristiques du support, de la solution d'imprégnation et des conditions opératoires de réaction. En s'appuyant sur les résultats expérimentaux, il est alors possible de mettre en relation le lieu de dépôt avec les conditions opératoires utilisées, autrement dit à des valeurs de IM

correspondantes. On peut alors distinguer trois zones de fonctionnement à partir de l'évolution du rapport IM en fonction de la température du lit (Figure 2.1) :

- ☞ la première zone, dite «zone instable», est caractérisée par une chute brutale de la valeur de IM. Le séchage est très lent et le contrôle de la stabilité du système est délicat. Une faible augmentation du débit de liquide ou une légère diminution de la température d'entrée peut conduire à la défluidisation humide du lit (prise en masse du système).
- ☞ la deuxième zone, dite «zone de fonctionnement», est caractérisée par une valeur du rapport  $IM \leq 10$ . La pénétration par capillarité est prépondérante devant le séchage et on observera donc un dépôt à l'intérieur du solide.
- ☞ la troisième zone, dite «zone de séchage rapide», est caractérisée par de fortes valeurs de la température du lit et un rapport  $IM \geq 10$ . Le dépôt est cette fois-ci localisé à la surface du grain.

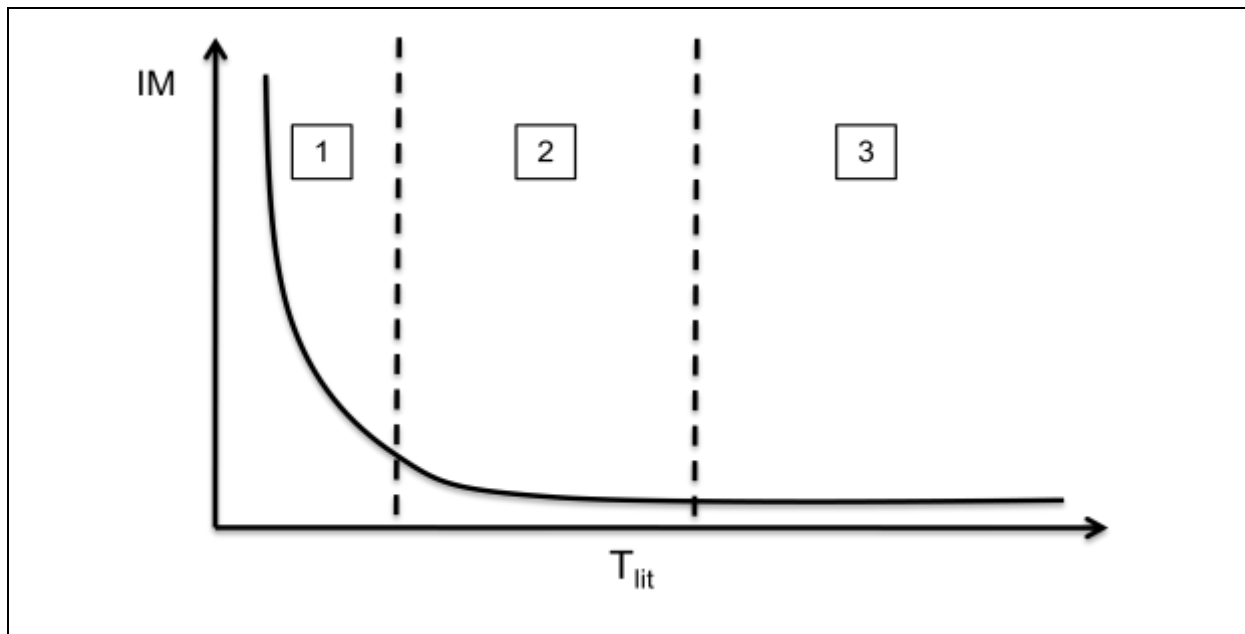


Figure 2.1 : Schématisation de l'évolution du rapport  $t_{sec}/t_{cap}$  en fonction de la température du lit

On notera que la valeur limite de IM a été déterminée dans le cas de grosses particules d'alumines (2 à 3 mm) [23]. Pour un support présentant un diamètre moyen de l'ordre d'une centaine de microns, la séparation entre la zone 2 et la zone

3 est beaucoup moins nette et se fait aux alentours d'un rapport compris entre 20 et 30 [24].

## **2. Etude du procédé Arkema pour la préparation de catalyseurs Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pour la synthèse de nanotubes de carbone**

Dans la partie précédente, nous avons présenté brièvement le principe de la synthèse du catalyseur Arkema. Celle-ci se décompose en deux étapes que nous allons détailler un peu plus :

- ☞ L'imprégnation en lit fluidisé agité de particules d'alumine par une solution de nitrate de fer nonahydraté à 10% en masse de fer, de sorte à avoir un rapport massique théorique Fe/Alumine de 35/65. Celle-ci se fait à une température de 120°C et prend environ 30 heures.
- ☞ Un post traitement thermique servant principalement à la dénitrification du support. Celui-ci se fait en deux étapes, une première sous 220°C en lit fluidisé (le réacteur de synthèse présenté Figure 2.2) et une deuxième à 400°C dans un four à moufle. Chacune de ces étapes prend 8 heures, ce qui porte la durée totale de la synthèse du catalyseur à 46 heures.

L'objectif de cette partie n'est pas de présenter une étude des paramètres influençant la synthèse du catalyseur Arkema, celle-ci ayant déjà été réalisée lors de la mise au point du procédé. Il s'agira plutôt ici d'étudier les transformations subies par le catalyseur au cours de sa préparation en vue de mieux comprendre les phénomènes en jeu. On commencera tout d'abord par définir la stratégie employée pour étudier l'évolution du système catalytique au cours du dépôt puis nous déterminerons ensuite quelles sont la répartition et la nature des espèces chimiques présentes. Nous montrerons en particulier que le dépôt se fait principalement à la surface de l'alumine. Enfin, nous terminerons par une étude du post traitement thermique du catalyseur servant à la dénitrification de ce dernier.

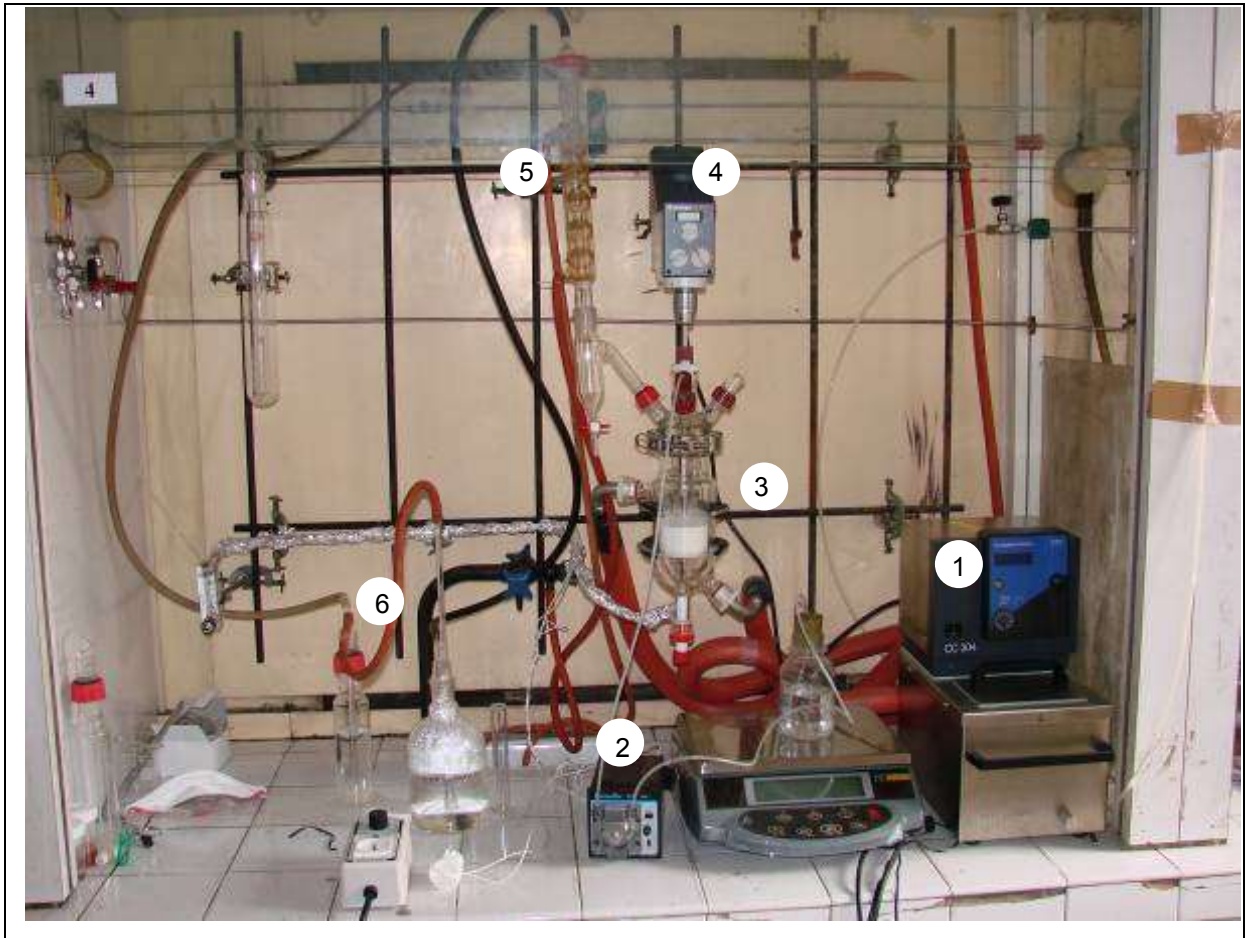


Figure 2.2 : Réacteur de synthèse du catalyseur Arkema :

- 1) bain thermostaté, 2) pompe péristaltique, 3) réacteur double enveloppe, 4) agitateur, 5) système de condensation des vapeurs et
- 6) système de neutralisation des vapeurs acides

## 2.1. Contexte de l'étude et résultats préliminaires

Pour procéder à l'observation du catalyseur, nous comparerons le support de départ à cinq prélèvements effectués pendant le dépôt par imprégnation (Tableau 2.1).

Référence	Observations	Temps (h)	% <sup>mass</sup> Fe <sup>a)</sup>	% <sup>mass</sup> Al <sup>a)</sup>
CataP0	Alumine	-	0	53
CataP1	Prélèvement n°1	2,7	4,1	40,3
CataP2	Prélèvement n°2	6,3	8,3	34,5
CataP3	Prélèvement n°3	9,3	10,7	31,7
CataP4	Prélèvement n°4	19	19,8	30,2
CataP5	Prélèvement n°5	29,2	26,1	27

Tableau 2.1 : Echantillons prélevés lors de la préparation du catalyseur

a) Dosé par ICP-MS

A partir des dosages effectués pour chaque échantillon par ICP-MS, on trace l'évolution de la quantité de fer en fonction de l'avancement de la réaction que l'on compare à la courbe théorique (Figure 2.3). Cette dernière est calculée à partir des conditions opératoires (débit de la pompe péristaltique, concentration en fer dans la solution, masse d'alumine) en supposant que tout le fer de l'échantillon est sous forme d'hématite  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  et qu'il n'y a plus de nitrates ou d'eau dans le catalyseur. Selon la littérature [25-27], cette hypothèse revient à dire que l'on a décomposé le nitrate de fer du catalyseur à une température supérieure à 400°C. La courbe expérimentale a donc été tracée à partir des pourcentages massiques de fer déterminés par ICP-MS sur des échantillons calcinés à 600°C, afin d'être dans les mêmes conditions que la courbe théorique (ni eau, ni nitrates et le fer sous la forme d'hématite).

Cette courbe montre que la quantité de fer déposée à un instant donné de la réaction correspond pratiquement à la quantité de fer envoyée. Les pertes de métal observées correspondent en fait à des particules fines entraînées lors de la fluidisation. Un dosage du fer contenu dans les vapeurs d'eau condensées en sortie de réaction et dans les solutions de neutralisation du gaz montre en effet qu'il y a de 2 à 3% massique de fer dans ces solutions. Ce premier résultat sur le procédé est très intéressant, en particulier pour des applications industrielles où l'on vise un maximum d'efficacité.



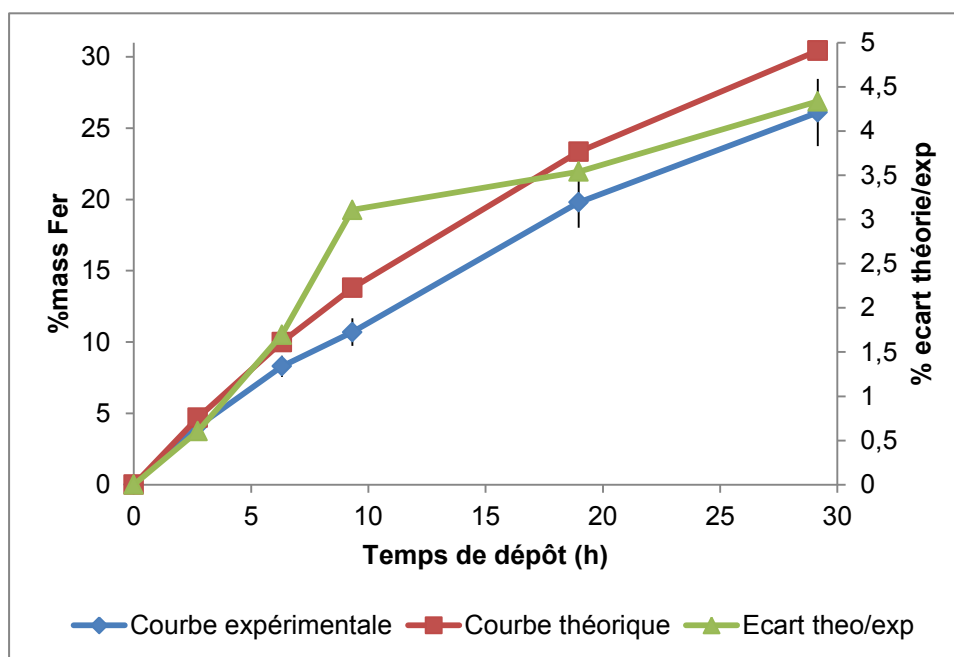


Figure 2.3 : Evolution théorique et expérimentale du pourcentage massique de fer du catalyseur en fonction de l'avancement de la réaction

## 2.2. Evolution de la granulométrie du catalyseur pendant le dépôt

Même si l'on évacue une quantité d'eau et de nitrates importante pendant la synthèse, les particules de catalyseur restent humides et ont tendance à s'agglomérer légèrement entre elles. Ce phénomène reste toutefois limité par l'agitation mécanique et il est donc rare de voir de gros agrégats de poudre (de l'ordre du centimètre) se former lors de la synthèse. L'observation par MEB des différents échantillons (Figure 2.4) nous permet de confirmer ce bon comportement.

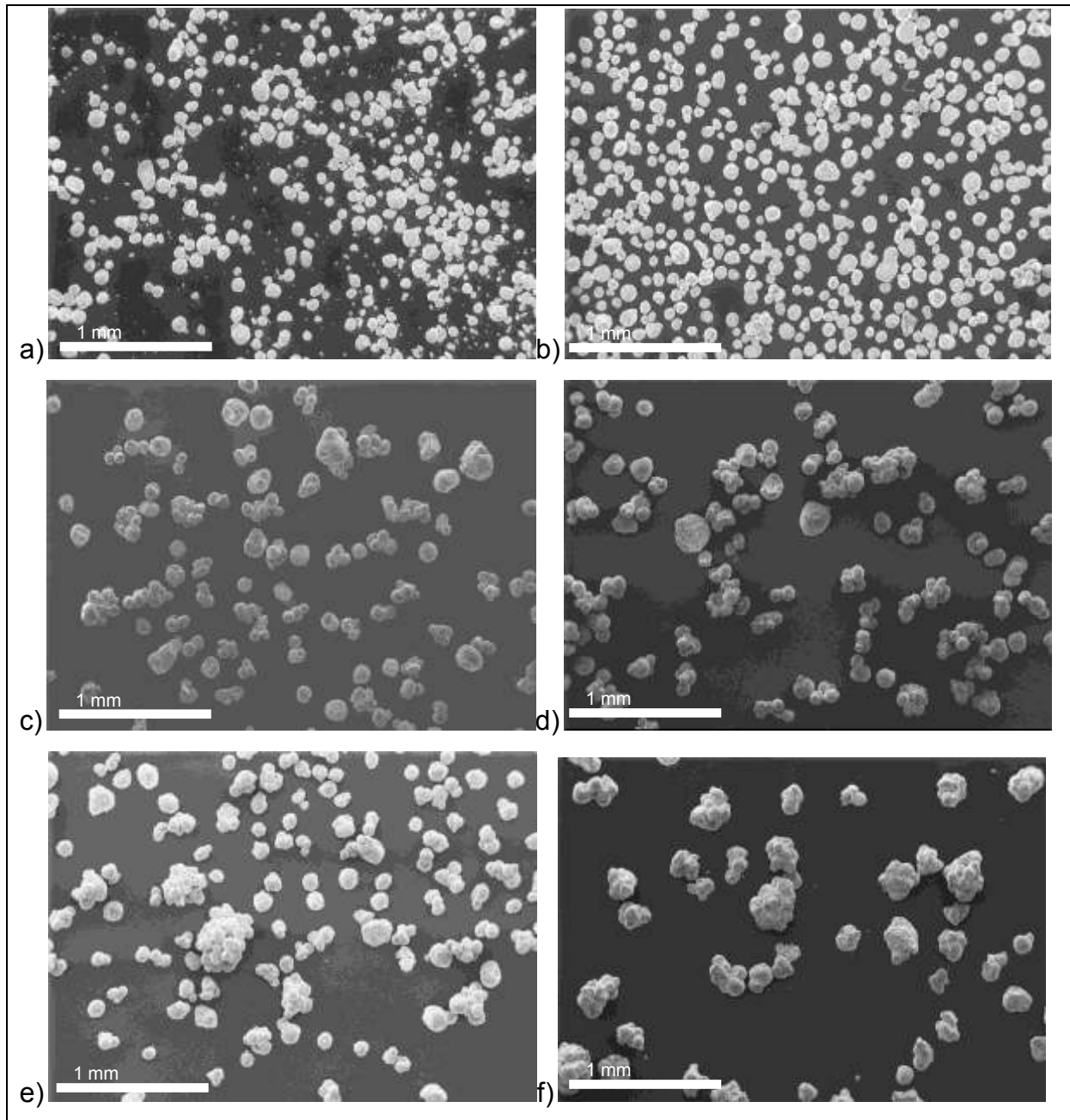


Figure 2.4 : Clichés de MEB d'ensemble des différents échantillons

a) CATAP0, b) CATAP1, c) CATAP2, d) CATAP3, e) CATAP4 et f) CATAP5

Des clichés individuels de ces agglomérats (Figure 2.5) montrent que les particules de catalyseur sont composées d'une dizaine de grains d'alumine en moyenne pour un diamètre de l'ordre de 250  $\mu\text{m}$ . De plus, on notera qu'une fois les particules agglomérées, il se forme une couche autour des grains dont l'épaisseur semble grossir au fur et à mesure du dépôt. Ceci signifie donc qu'une bonne partie du métal déposé doit se retrouver en surface du catalyseur.

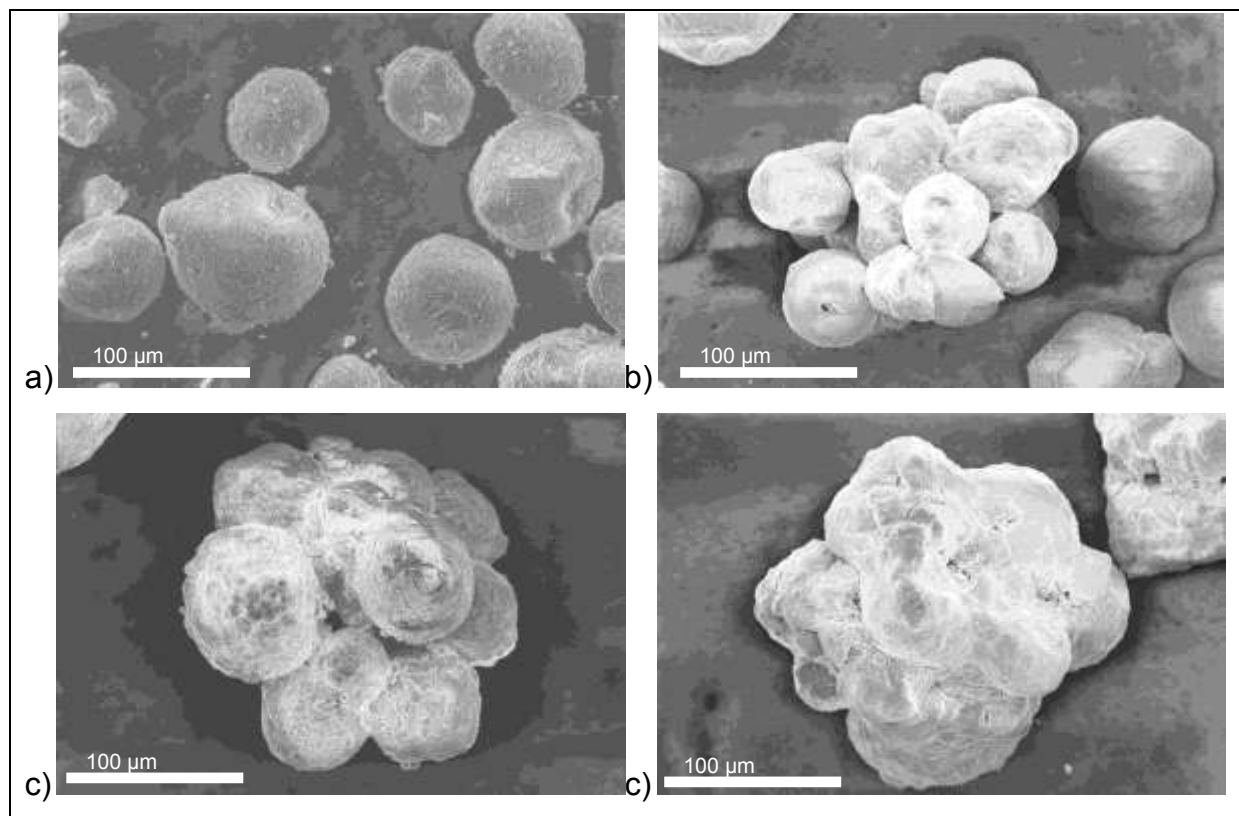


Figure 2.5 : Clichés de MEB des grains pour différents échantillons

a) CATAP0, b) CATAP1, c) CATAP3 et d) CATAP5

Afin de confirmer ces observations faites à l'échelle microscopique, nous avons procédé à des mesures du diamètre moyen en volume  $d_{50}$  par granulométrie laser en voie sèche sous une pression d'air de 2 bar (Tableau 2.2).

Référence	Observations	Temps (h)	$d_{50}$ ( $\mu\text{m}$ )
CATAP0	Alumine	-	86,2715
CATAP1	Prélèvement n°1	2,7	94,104
CATAP2	Prélèvement n°2	6,3	95,544
CATAP3	Prélèvement n°3	9,3	97,366
CATAP4	Prélèvement n°4	19	92,353
CATAP5	Prélèvement n°5	29,2	98,351

Tableau 2.2 : Evolution du  $d_{50}$  du catalyseur

Les résultats présentés dans ce tableau sont très surprenants et ne vont pas dans le sens des observations faites en microscopie. En effet, le diamètre moyen des particules n'augmente que très légèrement et ne traduit pas le phénomène d'agglomération que nous avons mis en avant précédemment. Comme le seul critère du  $d_{50}$  semble insuffisant, nous avons décidé d'observer les distributions granulométriques obtenues pour chaque échantillon (Figure 2.6).

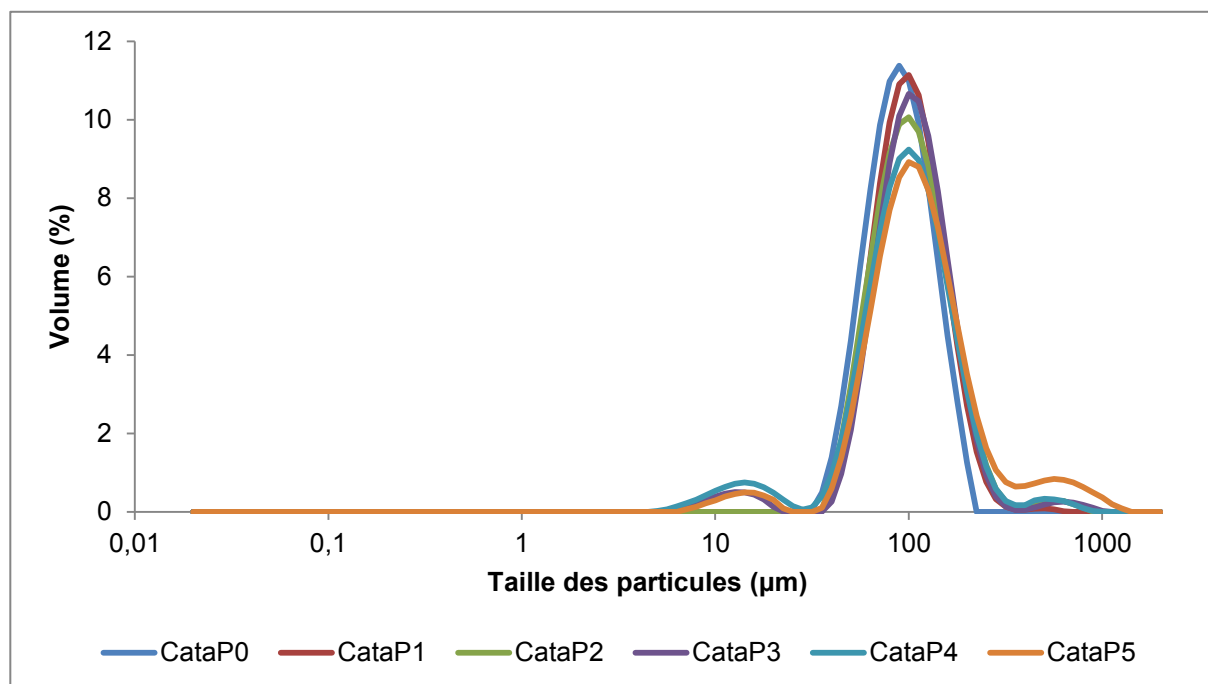


Figure 2.6 : Evolution de la distribution granulométrique en volume

En observant l'évolution des distributions de chaque échantillon, on a tout d'abord la confirmation que le diamètre moyen du catalyseur n'évolue que très peu au cours de la synthèse. On voit aussi apparaître deux pics satellites de part et d'autre du pic principal, respectivement centrés sur environ 15  $\mu\text{m}$  et 500  $\mu\text{m}$ . En ce qui concerne celui correspondant aux plus grosses tailles de grains, on remarque que son volume devient plus important au fur et à mesure du temps. Il pourrait donc correspondre au phénomène d'agglomération des grains que nous avons décrit plus haut. La quantité de ces particules reste cependant faible par rapport à nos observations en MEB, environ 15% tout au plus. Cette différence pourrait venir de l'analyse en voie sèche qui aurait tendance à éclater les agrégats sous l'effet de la pression d'analyse et/ou de la vibration de la trémie. Nous avons essayé de faire des mesures en voie humide pour nous affranchir de ces problèmes mais les résultats ne

sont pas satisfaisants. En effet, la couche de nitrates entourant le catalyseur se dissout en solution, ce qui entraîne la désolidarisation des grains d'alumine et donc l'impossibilité d'observer le phénomène souhaité. En ce qui concerne le pic correspondant aux petites particules, nous supposons qu'il s'agit de morceaux d'alumine et/ou de la couche entourant les grains qui ont été brisés par l'agitation. Pour confirmer cette hypothèse, nous avons réalisé une réaction témoin sans déposer de solution pour voir l'effet de l'agitation sur la granulométrie de l'alumine. Cette expérience montre bien qu'il y a une légère attrition de l'alumine sous l'effet de l'agitation (Figure 2.7).

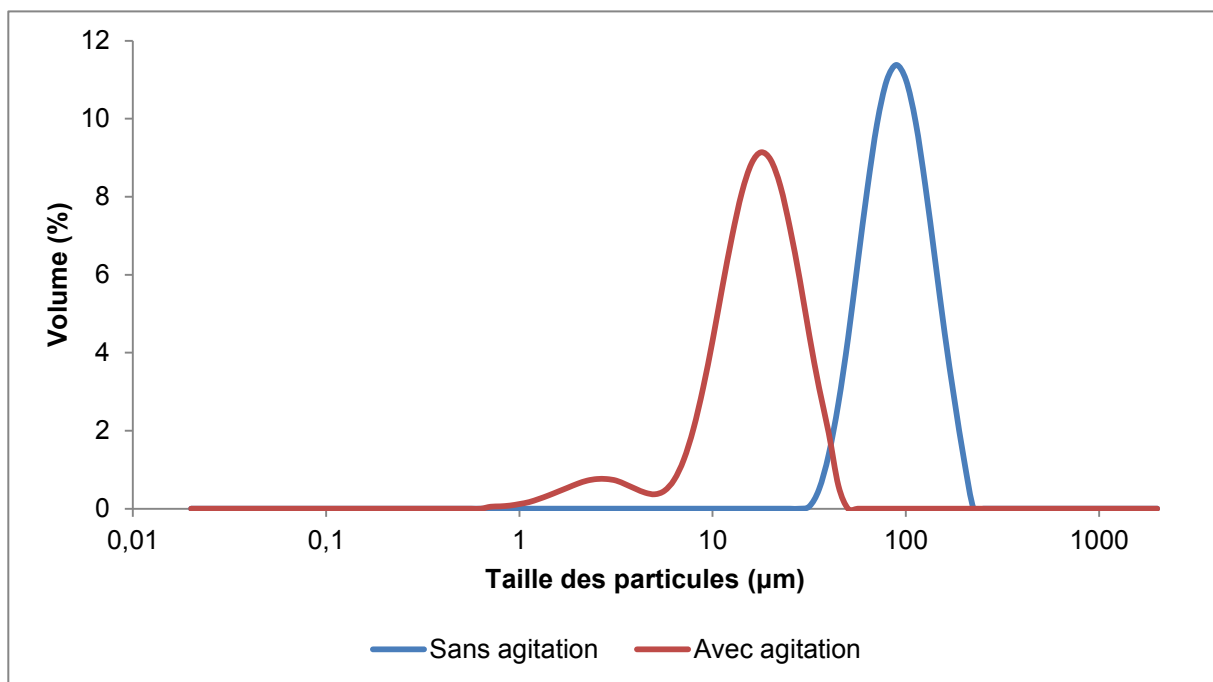


Figure 2.7 : Effet de l'agitation sur la granulométrie de l'alumine sans dépôt

## 2.3. Localisation du dépôt et nature des espèces chimiques

### 2.3.1. Localisation du dépôt

Lors d'une imprégnation en voie humide, le métal se répartit de façon homogène dans le support. Comme nous l'avons vu dans l'introduction bibliographique de ce chapitre [23,24], il est en théorie possible dans le cas de notre procédé de préparation du catalyseur de favoriser un dépôt en surface. Pour obtenir

un tel résultat, il faut utiliser des conditions opératoires favorisant le phénomène de séchage de la particule par rapport à celui de l'imprégnation. Intuitivement, on se doute que c'est le cas pour notre procédé où l'on travaille avec une température de lit fluidisé supérieure à la température d'ébullition de l'eau (120°C contre 100°C) et que le dépôt devrait donc se faire préférentiellement à la surface de l'alumine. Afin de confirmer cette hypothèse, nous avons tout d'abord réalisé des caractérisations de chaque échantillon par XPS afin de suivre l'évolution du rapport atomique Fe/Al au cours de l'imprégnation du support (Figure 2.8). La profondeur d'analyse de cette technique étant très faible, quelques nanomètres seulement, nous nous assurons ainsi de ne doser que les éléments en surface des grains de catalyseur.

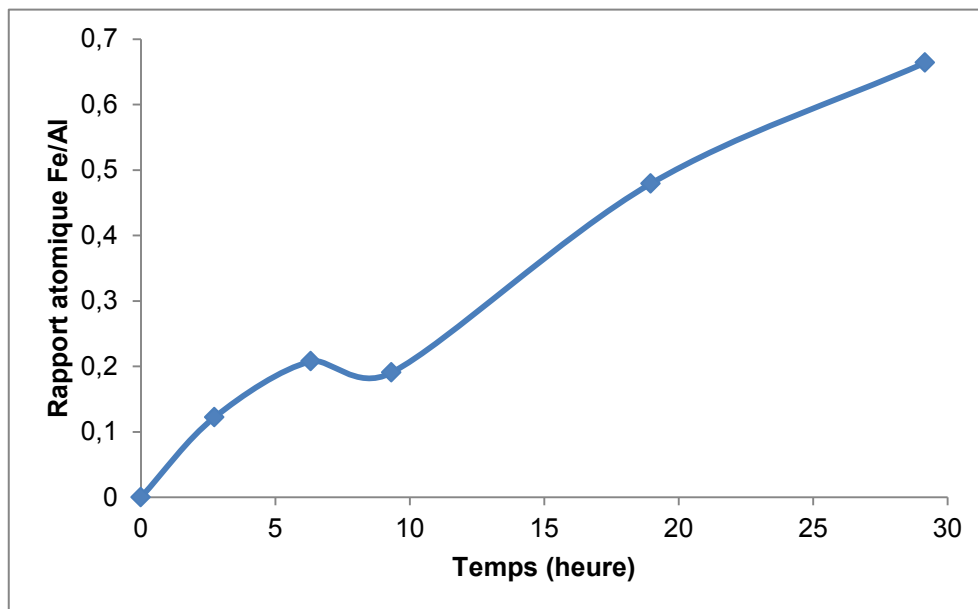


Figure 2.8 : Evolution du rapport atomique Fe/Al (déterminé par XPS)

L'augmentation du rapport atomique Fe/Al de manière quasi linéaire au cours du dépôt traduit un enrichissement de la surface du catalyseur en fer au fur et à mesure de l'imprégnation mais ne confirme pas pour autant notre hypothèse d'un dépôt de métal en surface du catalyseur. En effet, la teneur globale en fer du système augmente elle aussi au cours de la synthèse et il est donc impossible de trancher en s'appuyant uniquement sur cette analyse. Afin d'obtenir des résultats supplémentaires, nous avons réalisé des analyses EDX par MEB sur des grains de catalyseur soigneusement brisés. Les premières observations (Figure 2.9) nous montrent qu'il y a bien une couche entourant partiellement chaque particule de

catalyseur. Cette gangue, d'environ 2  $\mu\text{m}$  d'épaisseur pour un catalyseur à 35% de fer, est discontinue à plus d'un titre : elle ne recouvre pas la totalité du grain d'alumine et possède ensuite de nombreuses petites fissures. Enfin, il semblerait que cette écorce soit en faible interaction avec la surface et qu'un broyage léger suffise à en enlever des morceaux entiers. Cela pourrait expliquer les discontinuités observées.

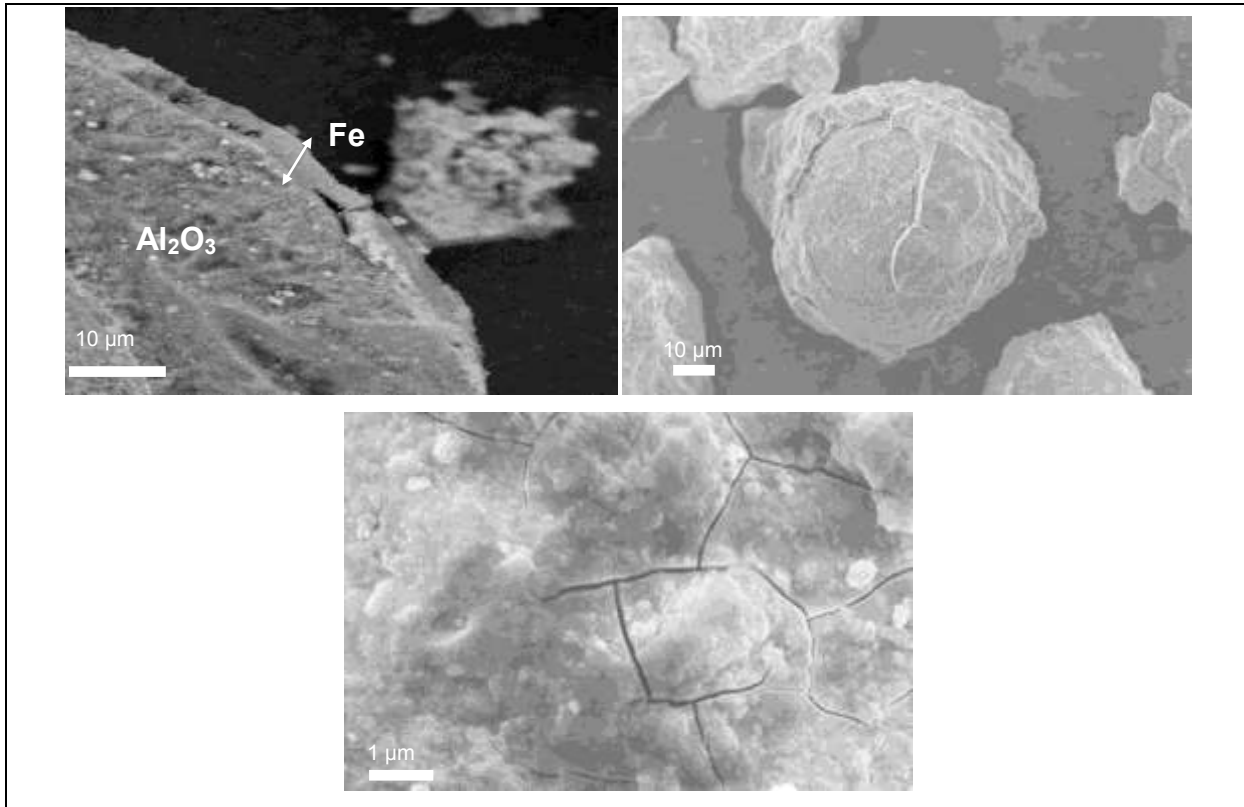


Figure 2.9 : Clichés de MEB de l'échantillon CATAP5

La présence d'une couche entourant les grains étant clairement mise en évidence, nous avons cherché à quantifier la proportion de fer en surface par rapport à celle se trouvant au cœur du grain. Pour cela, nous avons réalisé des lignes de profil pour l'élément fer sur des morceaux broyés de l'échantillon CATAP5 (Figure 2.10). Cette technique consiste en fait à regarder l'évolution du signal EDX pour un élément le long d'une ligne tracée par l'utilisateur.

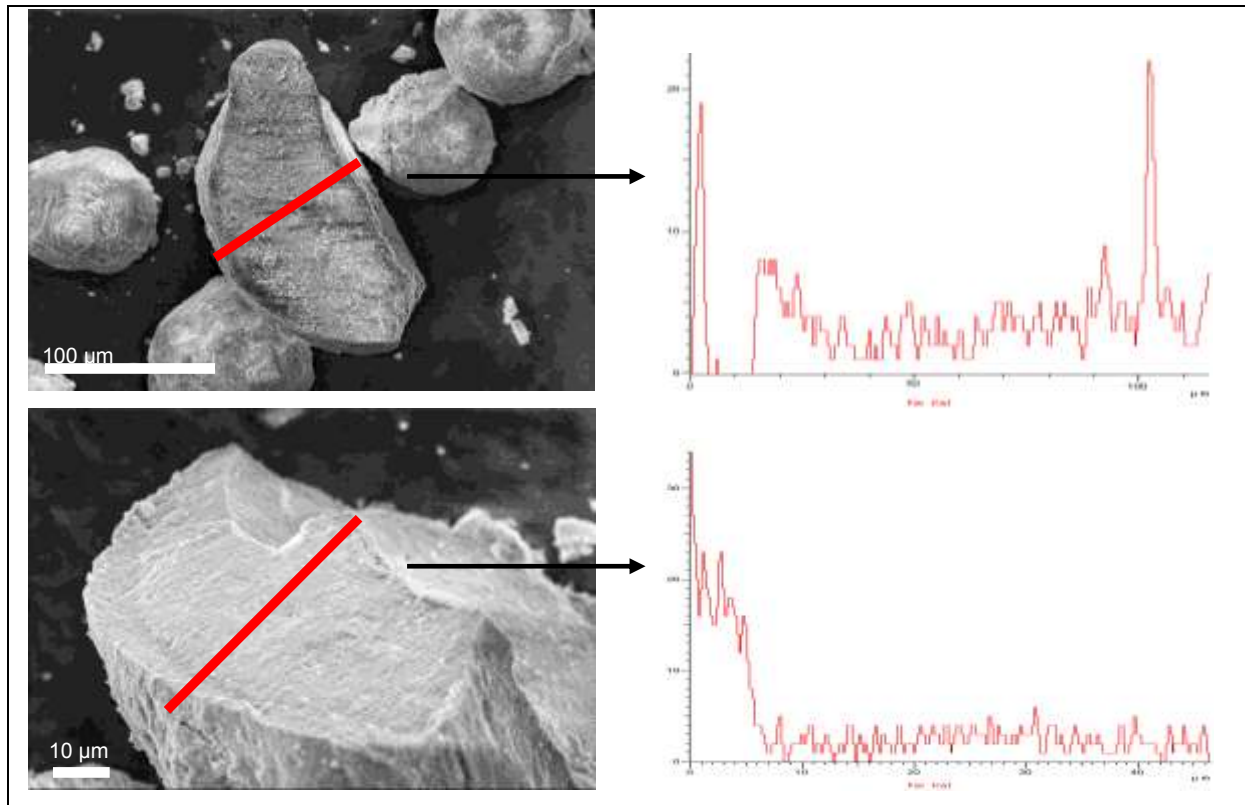


Figure 2.10 : Ligne de profil pour le fer pour l'échantillon CATAP5 broyé

Ces analyses nous montrent que le fer se situe principalement à la surface du catalyseur sur une épaisseur d'environ 5 µm ce qui est cohérent avec les micrographes MEB. Au delà de cette couche, il semble réparti de façon homogène à l'intérieur du grain. Nous avons cherché à déterminer quel était le rapport entre le fer en surface  $Fe^{surf}$  et celui contenu au cœur du catalyseur  $Fe^{coeur}$  en supposant, pour simplifier les calculs, que la concentration en métal actif était homogène dans chaque couche (Figure 2.11). Nous avons ensuite estimé, à partir de plusieurs analyses EDX (15 par zone), le rapport moyen atomique  $Fe^{surf}/Al$  (valeur=6,13) et  $Fe^{coeur}/Al$  (valeur=0,42). Le rapport atomique  $Fe^{surf}/Fe^{coeur}$  est alors calculé en divisant les quantités de fer correspondantes à chaque zone. On trouve ainsi que plus de 90% du fer se trouve à la surface du grain.



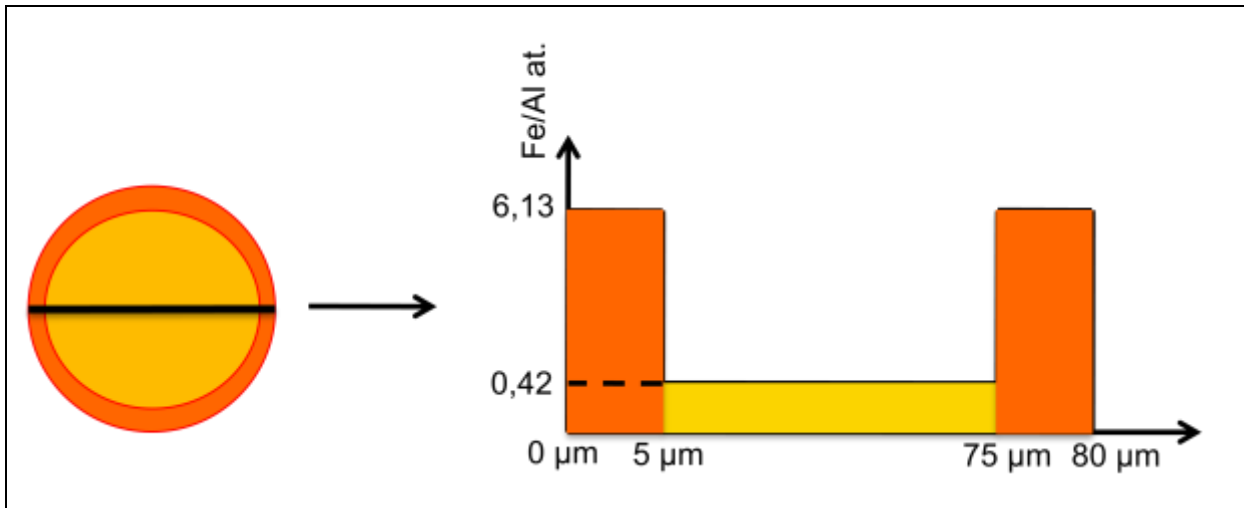


Figure 2.11 : Représentation schématique de la localisation du fer pour un grain de catalyseur de 80 µm diamètre

### 2.3.2. Nature des espèces chimiques de la phase active

Le procédé Arkema tel que nous l'avons présenté consiste à déposer une solution de nitrate de fer sur de l'alumine. Sous l'effet de la chaleur, une partie de l'eau et des nitrates est évaporée pour donner lieu à la formation d'espèces chimiques que nous avons essayées d'identifier. La spectroscopie infrarouge réalisée sur l'échantillon CATAP5 (Figure 2.12) présente 2 bandes intenses et fines à 1350 et 1380  $\text{cm}^{-1}$  caractéristiques des vibrations de la liaison N-O des nitrates ainsi que plusieurs bandes de vibration de la liaison Fe-O. On identifie en particulier très bien les vibrations de l'hématite  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  à 568  $\text{cm}^{-1}$  et de la goëthite  $\text{FeO(OH)}$  à 903  $\text{cm}^{-1}$  [28,29]. En ce qui concerne le cation associé aux nitrates, des études sur la décomposition du nitrate de fer [25] laissent penser qu'ils sont associés au fer sous la forme d'espèces de type  $\text{Fe(OH)(NO}_3)_2$  et  $\text{Fe(OH)}_2(\text{NO}_3)$ .

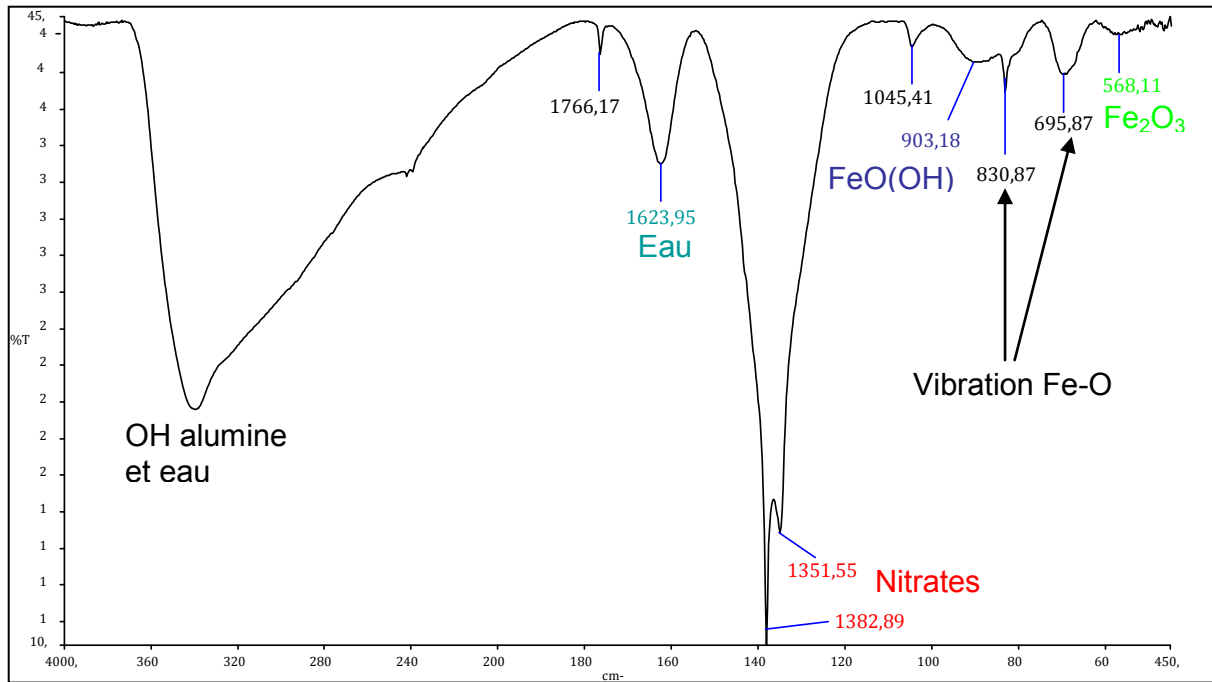


Figure 2.12 : Spectre infrarouge de CATAP5

Afin d'affiner notre caractérisation de la phase déposée, nous avons réalisé le spectre Mössbauer à 80 K du catalyseur avant dénitrification (Figure 2.13).

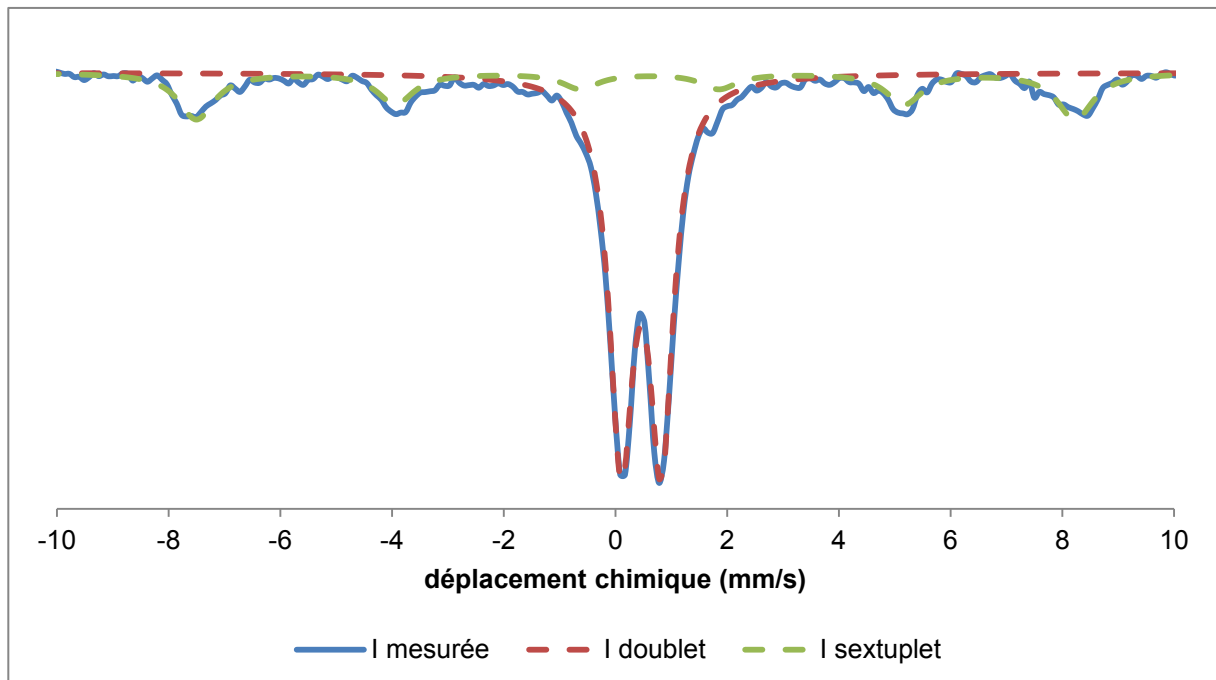


Figure 2.13 : Spectre Mössbauer de l'échantillon CATAP5

On observe deux signaux différents en spectroscopie Mössbauer. Le premier correspond à un doublet possédant un déplacement chimique de 0,46 mm/s et un éclatement quadripolaire de 0,7 mm/s que l'on attribuera à du Fe (III). Dans le contexte de notre réaction, ces caractéristiques peuvent être assimilées à des particules de goethite [28] et vraisemblablement aussi à des espèces de type  $\text{Fe(OH)}_{x+1}(\text{NO}_3)_{2-x}$ , de structure assez proche de l'oxyde, mais pour lesquelles nous n'avons pas trouvé de données de spectroscopie Mössbauer. L'autre signal sur le spectre est un sextuplé présentant un déplacement chimique de 0,49 mm/s ainsi qu'un champ coercitif de 487 kOe. On l'assimile à du fer (III) issu de grosses particules de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [30,31]. Les différents paramètres évoqués sont récapitulés dans le Tableau 2.3. La présence de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  à la température de synthèse du catalyseur peut paraître surprenante mais il a été montré [28] qu'il était possible d'obtenir en partie de l'hématite à partir de goethite par un phénomène de dissolution/reprécipitation de celle-ci.

Signaux	$\delta$ (mm/s)	$\Delta$ (mm/s)	H (kOe)	R (%)	Attribution
Doublet	0,4634	0,7172	0	72,26	Goethite $\text{Fe(OH)}_{x+1}(\text{NO}_3)_{2-x}$
Sextuplet	0,49	-0,125	487,8	27,7	Hématite

Tableau 2.3 : Paramètres Mössbauer du catalyseur avant dénitrification

Le diffractogramme X du catalyseur avant dénitrification (Figure 2.14) est difficilement exploitable à cause d'une mauvaise ligne de base probablement due à la très faible cristallinité des espèces chimiques du fer. On arrive toutefois à identifier les pics caractéristiques de l'alumine et de l'hématite mais aucune raie de diffraction associée à la goethite. Cela peut provenir du fait qu'elle soit en trop faible quantité pour donner des pics suffisamment intenses. En effet, on dose 6% en masse d'azote dans le catalyseur soit à peu près un atome de fer pour un d'azote. En considérant qu'un tiers du fer est sous forme d'hématite et que tout l'azote est complexé sous forme d'espèces de type  $\text{Fe(OH)}_{x+1}(\text{NO}_3)_{2-x}$ , cela signifie que l'on a au mieux 15% du fer sous forme de  $\text{FeO(OH)}$  dans notre catalyseur, ce qui expliquerait alors pourquoi on ne le voit pas en diffraction des rayons X (DRX). Une autre hypothèse pour expliquer l'absence de raies de diffraction de la goethite, pourtant majoritaire d'après

la spectroscopie Mössbauer, viendrait du fait que celle-ci doit être amorphe contrairement à l'hématite, minoritaire, qui serait elle sous forme cristalline.

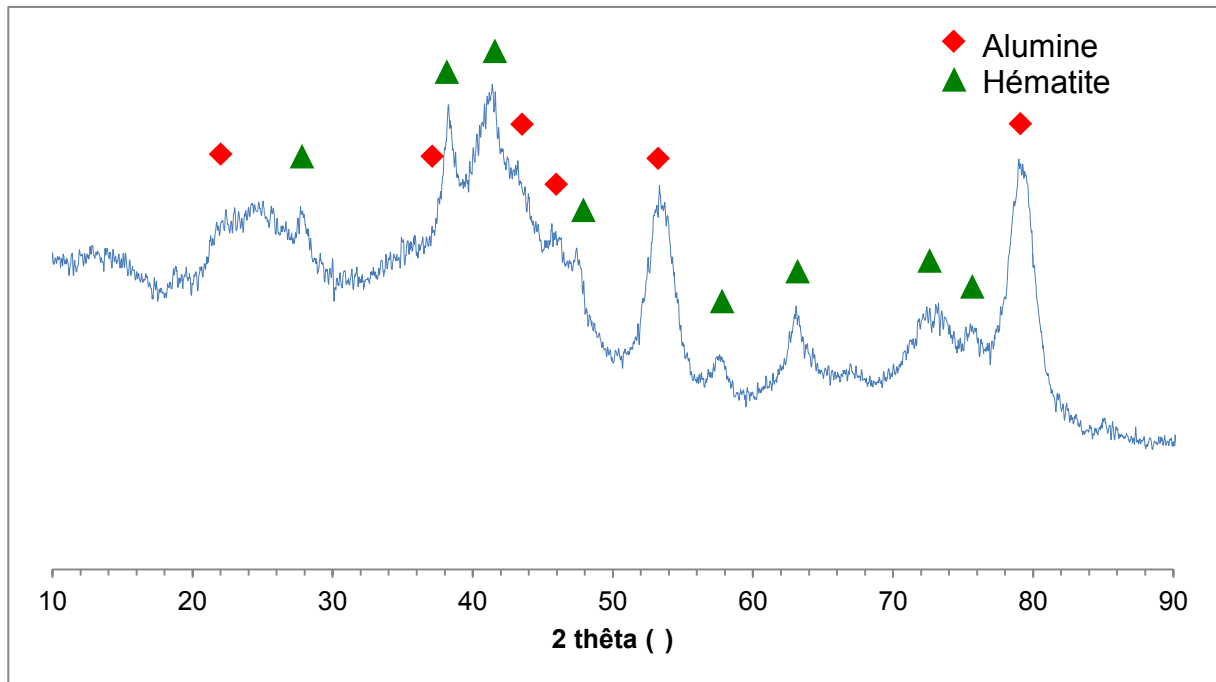


Figure 2.14 : Diffractogramme X de l'échantillon CATAP5

L'ensemble de ces observations nous permet de schématiser le processus d'imprégnation sèche en lit fluidisé agité (Figure 2.15).

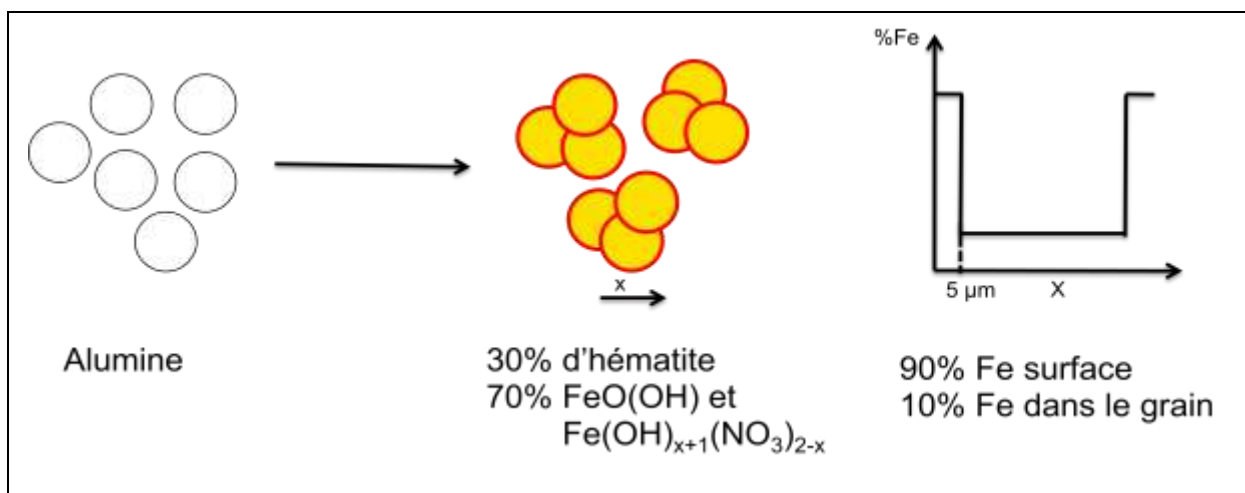


Figure 2.15 : Schéma du processus d'imprégnation sèche en lit fluidisé agité (%at.)

## 2.4. Influence de l'étape de dénitrification

Dans le cas de la préparation d'un catalyseur, il est en général nécessaire de procéder à une ou plusieurs étapes supplémentaires après le dépôt pour obtenir le catalyseur final. Certaines de ces étapes, en particulier la réduction, peuvent même être réalisées directement dans le réacteur de synthèse de nanotubes. Le but de ces étapes est de former une espèce active et c'est pourquoi il est courant que l'aspect du catalyseur soit différent avant et après traitement.

Dans le cas du procédé Arkema, il n'est pas possible d'utiliser le catalyseur tel quel dans le réacteur de synthèse de nanotubes de carbone car, vu les températures de réaction mises en jeu, il y aurait décomposition des espèces  $\text{Fe}(\text{OH})_{x+1}(\text{NO}_3)_{2-x}$  sous forme de vapeurs acides et de  $\text{NO}_x$  qui risqueraient alors d'endommager le réacteur. On procède donc à un traitement thermique afin de dénitrifier le catalyseur et de pouvoir l'utiliser sans problème. Cette étape supplémentaire entraîne des changements dans la structure du catalyseur que nous allons étudier.

L'observation en MEB du catalyseur dénitrifié (Figure 2.16) montre que le traitement thermique a entraîné un éclatement des agrégats formés pendant le dépôt de nitrate de fer.

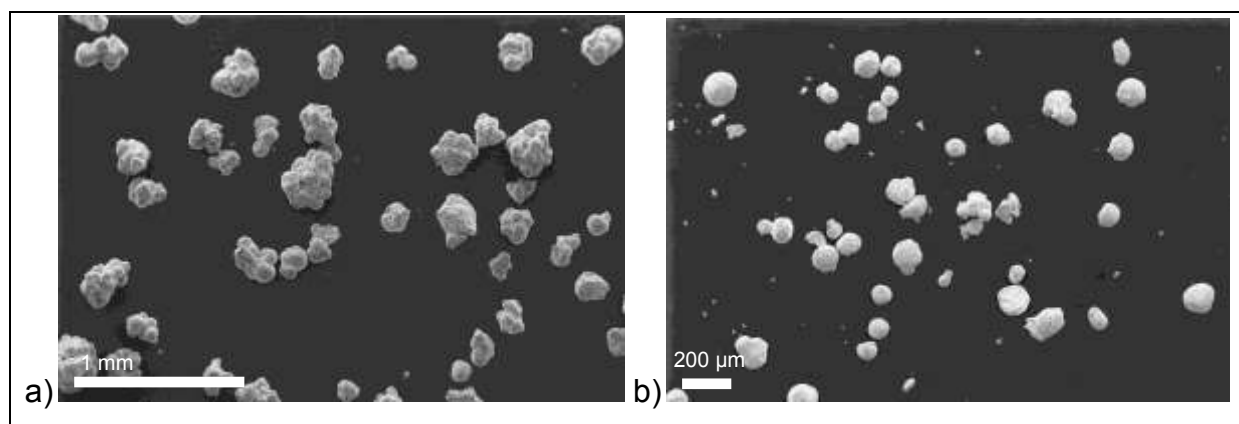


Figure 2.16 : Clichés de MEB

a) Catalyseur avant dénitrification et b) Catalyseur dénitrifié

Au niveau de la granulométrie (Figure 2.17), on note une diminution du  $d_{50}$  entre le catalyseur dénitrifié et l'échantillon CATAP5 (73,97  $\mu\text{m}$  contre 98,35  $\mu\text{m}$ ) mais aussi la disparition du pic à 500  $\mu\text{m}$  correspondant aux agglomérats. Ce phénomène s'explique par l'éclatement de la couche entourant les grains lors de sa restructuration en hématite pendant le traitement thermique.

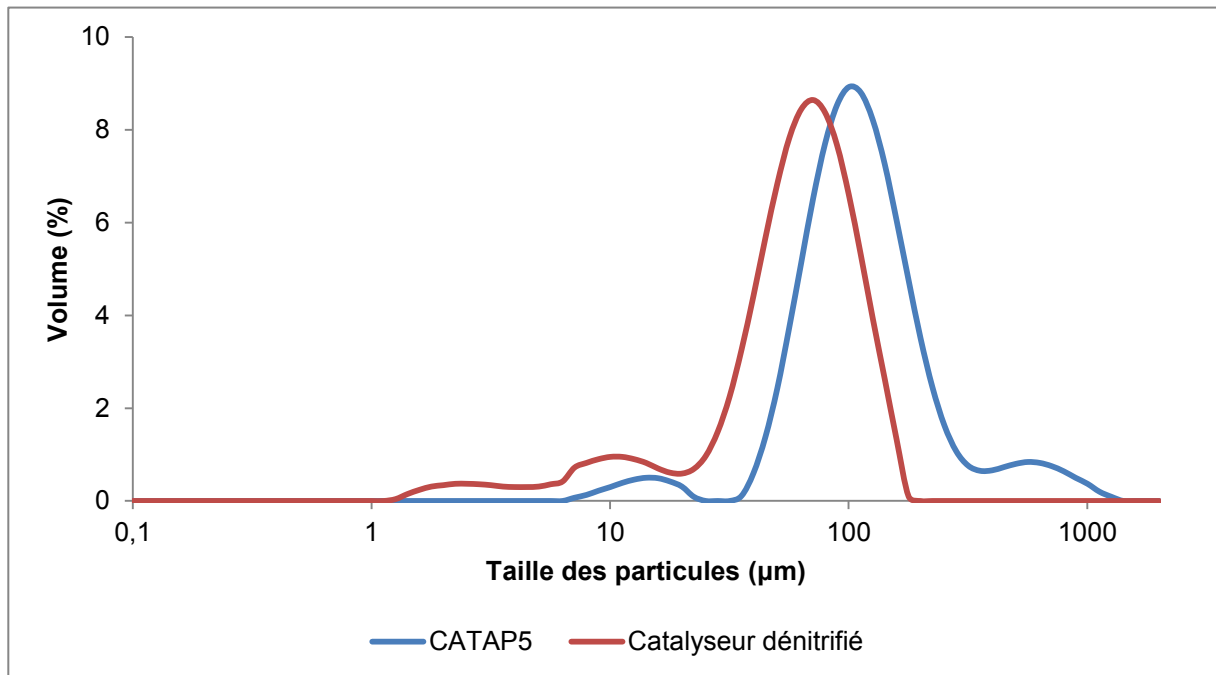


Figure 2.17 : Comparaison des distributions granulométriques du catalyseur en fin de dépôt et du catalyseur dénitrifié

Cette hypothèse est confirmée par l'apparition de particules de diamètre compris en 1 et 5  $\mu\text{m}$ , identifiées en MEB par EDX comme des morceaux issus de l'explosion de cette gangue (Figure 2.18).

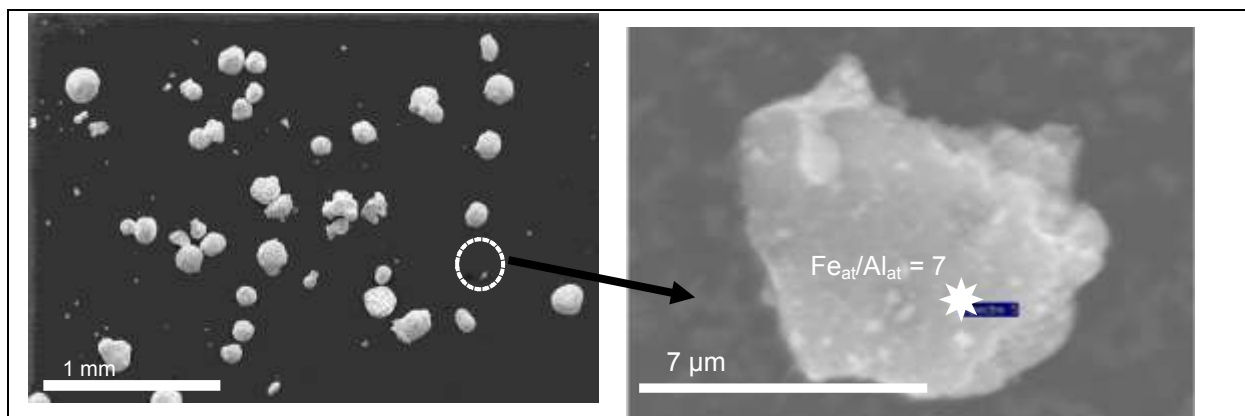


Figure 2.18 : Observations de MEB/EDX d'un morceau de couche détaché du grain

En ce qui concerne la localisation du fer, on ne constate aucun changement par rapport au catalyseur brut. Les lignes de profil (Figure 2.19) montrent toujours que le fer se situe en majorité à la surface du grain alors qu'on aurait pu s'attendre à une diffusion de celui-ci dans la particule sous l'effet de la chaleur. Le rapport  $Fe^{surf}/Fe^{coeur}$ , calculé de la même manière que précédemment, vaudra 5,6 ce qui correspond à 85% du fer en surface du catalyseur.

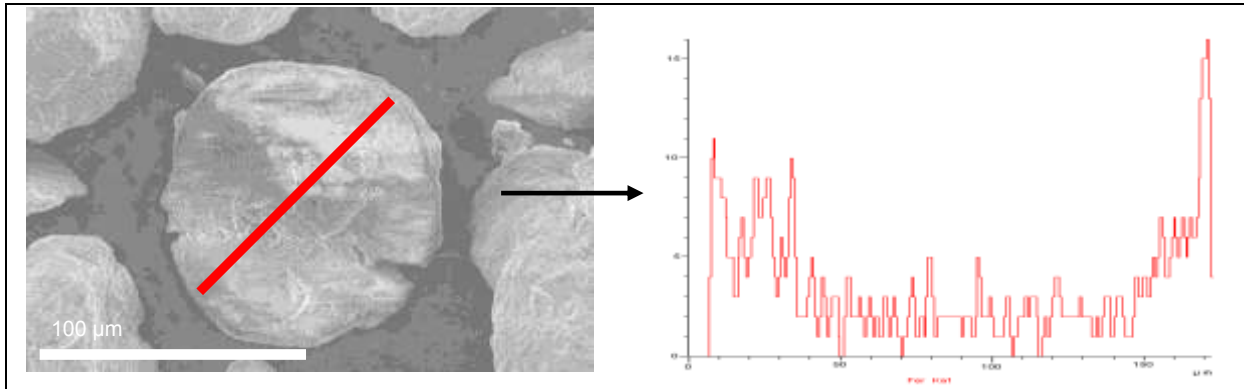


Figure 2.19 : Ligne de profil pour le fer sur le catalyseur dénitrifié

On observe toutefois en MEB des changements dans l'aspect de surface de la gangue (Figure 2.20). Cette dernière semble en effet plus granuleuse vraisemblablement à cause de l'apparition d'une multitude de petits cristallites agglomérés.

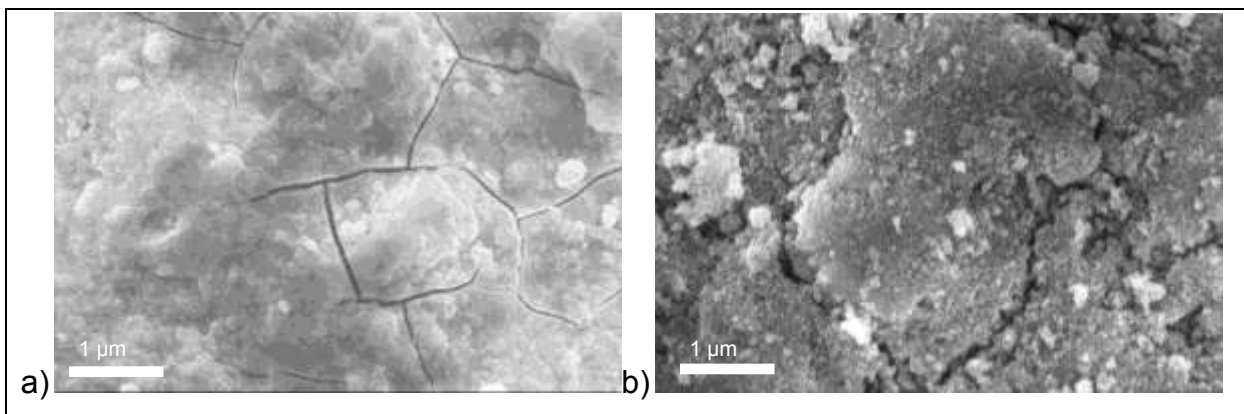


Figure 2.20 : Clichés de MEB du catalyseur  
a) avant dénitrification et b) après dénitrification

L'analyse BET (Tableau 2.4) réalisée sur le catalyseur dénitrifié nous donne une surface spécifique de  $152 \text{ m}^2/\text{g}$ , un volume microporeux de  $0,0482 \text{ mL/g}$  et une

taille moyenne de pore de 7,4 nm. Le support ayant une surface spécifique de 148 m<sup>2</sup>/g, un volume microporeux de 0,0526 mL/g et une taille moyenne de pore de 12,8 nm, nous pouvons émettre l'hypothèse que le dépôt présent à l'intérieur du support n'obstrue que très légèrement l'accès à la porosité.

	Alumine	Catalyseur Fe/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> dénitrifié
BET (m <sup>2</sup> /g)	148	152
Volume microporeux (mL/g)	0,0526	0,0482
Taille moyenne des pores (nm)	12,8	7,4

*Tableau 2.4 : Résumé des analyses BET effectuées sur l'alumine et le catalyseur dénitrifié Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*

En ce qui concerne les espèces chimiques, on s'attend à n'avoir que de l'hématite et de l'alumine comme le prévoit la littérature sur la décomposition des nitrates [25-27]. Le spectre Mössbauer de l'échantillon (Figure 2.21) présente à nouveau un doublet et un sextuplet. Pour ce dernier, les paramètres du signal (Tableau 2.5) sont similaires à ceux observés pour le catalyseur dénitrifié et nous l'attribuerons donc à nouveau à l'hématite. En ce qui concerne le doublet, il possède un déplacement chimique de 0,473 mm/s et un éclatement quadripolaire de 0,941 mm/s caractéristique du Fe (III) superparamagnétique en forte interaction avec le support (Fe-Al-O) [30] et/ou sous forme de petites particules de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (<10 nm) [31].



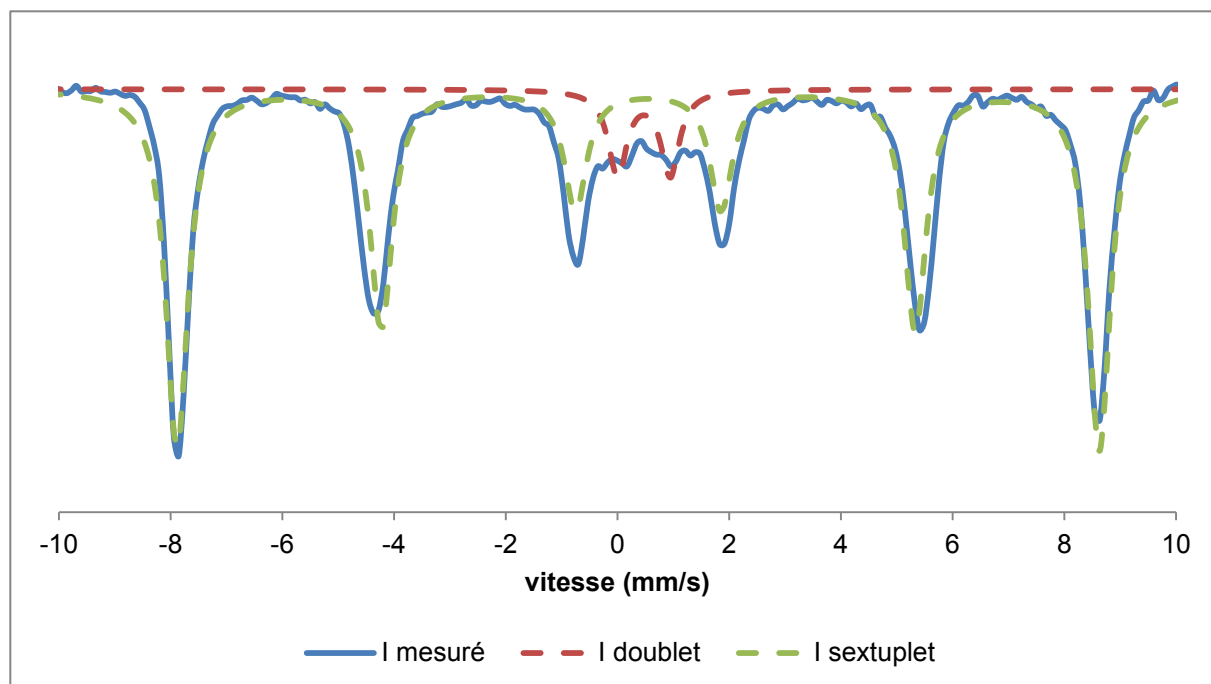


Figure 2.21 : Spectre Mössbauer du catalyseur dénitrifié à 80 K

Signaux	$\delta$ (mm/s)	$\Delta$ (mm/s)	H (kOe)	R (%)	Attribution
Doublet	0,473	0,941	0	18,64	Fe-Al-O $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (<10 nm)
Sextet	0,49	-0.125	487,8	81,32	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

Tableau 2.5 : Paramètres Mössbauer du catalyseur dénitrifié

Si l'on compare les proportions de chaque site de fer (Tableau 2.5) à la répartition de la phase active dans le catalyseur, il semblerait alors assez logique de penser que le Fe (III) superparamagnétique se situe au cœur du grain tandis que l'hématite « bulk » serait elle dans la couche de surface. Le ratio atomique  $Fe^{Surf}/Fe^{cœur}$  ainsi obtenu (80/20) serait alors assez proche de notre estimation (90/10) faite dans la partie précédente.

Le diffractogramme X (Figure 2.22) est en accord avec les observations tirées de l'analyse du spectre Mössbauer, puisque nous retrouvons les raies de diffraction correspondantes à l'hématite ainsi que celle de l'alumine.

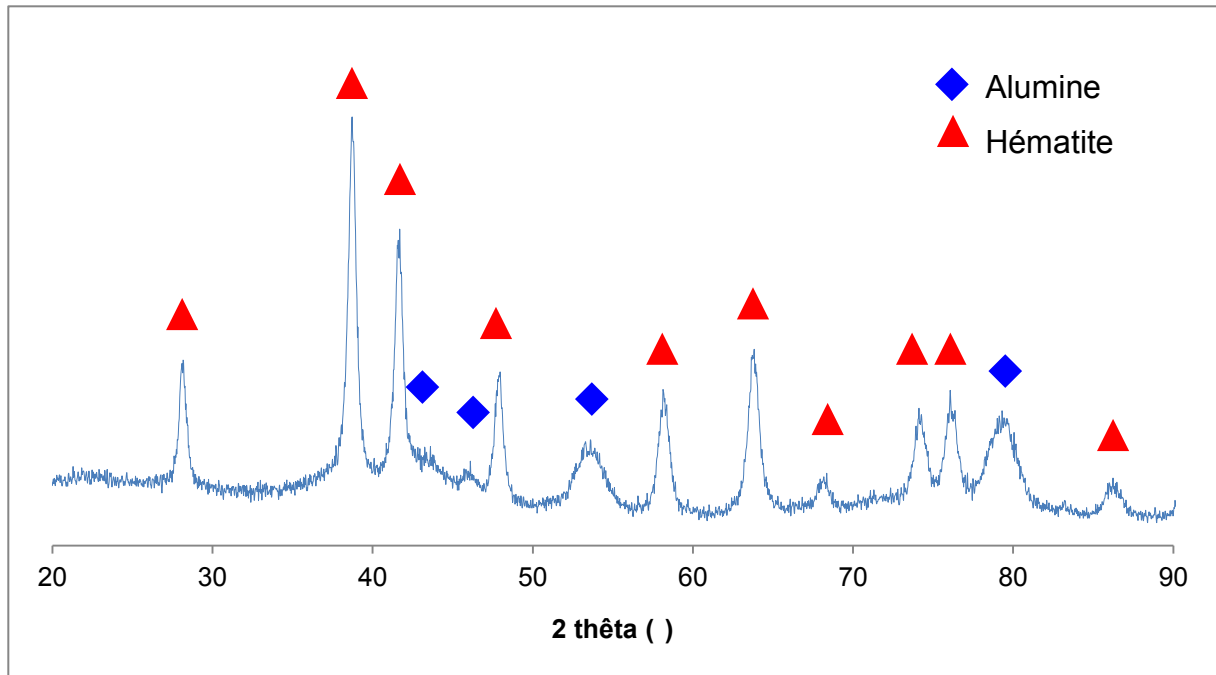


Figure 2.22 : Diffractogramme X du catalyseur dénitrifié

L'ensemble de ces observations nous permet de schématiser le processus de dénitrification du catalyseur sur la Figure 2.23.

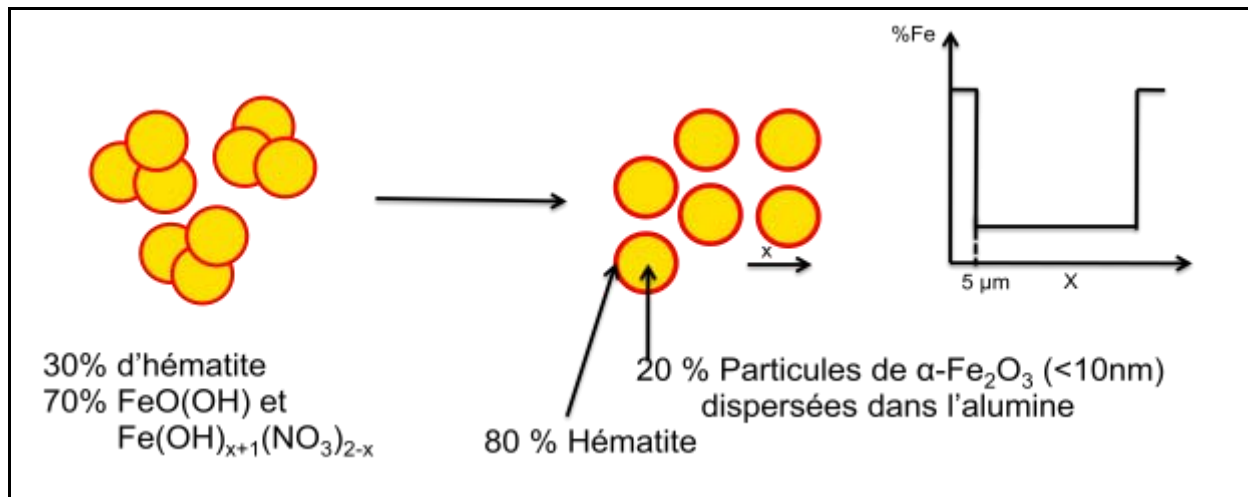


Figure 2.23 : Schématisation du processus de dénitrification du catalyseur

### **3. Evolution du catalyseur et de sa phase active au cours de la croissance des nanotubes multi-parois**

Comme auparavant pour la préparation du catalyseur, le procédé INPT/Arkema de synthèse des nanotubes de carbone multi-parois par dépôt chimique en phase vapeur catalytique en lit fluidisé est déjà bien rôdé et utilisé depuis longtemps pour la production de MWCNTs. Une étude cinétique et d'optimisation des conditions opératoires ayant déjà été réalisée, l'objectif de cette partie consistera donc à étudier l'évolution du catalyseur et de sa phase active au cours de la synthèse. Pour cela, après avoir défini le contexte de l'étude, on se concentrera sur l'évolution des nanotubes puis du composite {MWCNT-catalyseur} et enfin des espèces chimiques de la phase active.

#### **3.1. Contexte de l'étude**

La procédure pour la synthèse « standard » de nanotubes de carbone à partir du catalyseur Arkema se déroule en trois temps :

- ☞ Une étape de mise en régime consistant à chauffer le catalyseur jusqu'à 650°C sous 2,66 slm de N<sub>2</sub>. La puissance des coquilles chauffantes est ajustée de sorte à ce que cette étape dure 30 minutes.
- ☞ Une réduction du catalyseur pendant 30 minutes à 650°C sous 2 slm de N<sub>2</sub> et 0,66 slm de H<sub>2</sub>.
- ☞ La croissance des nanotubes toujours à 650°C pendant 60 minutes sous 2 slm de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> et 0,66 slm de H<sub>2</sub>.

De plus amples informations sur le protocole opératoire sont données dans le dernier chapitre de ce manuscrit. Dans le cas de notre étude, nous avons préparé plusieurs échantillons correspondant à différents moments de la réaction (Figure 2.24 et Tableau 2.6). Pour cela, nous avons arrêté la synthèse à un instant donné et refroidit le milieu réactionnel le plus rapidement possible. Comme le catalyseur Arkema est très actif nous avons été obligé d'utiliser deux réacteurs différents : un de

2,5 cm de diamètre pour les temps de réaction courts (<15min) et pour lequel il est possible de « quencher » la réaction, et un autre de 5 cm de diamètre pour les temps longs (>15 min) mais pour lequel il est impossible de refroidir rapidement le milieu réactionnel. Dans ce dernier cas, on supposera que la réaction est suffisamment avancée pour que les modifications physico-chimiques du composite {MWCNT-catalyseur} dues à l'inertie de la réaction soient minimales.

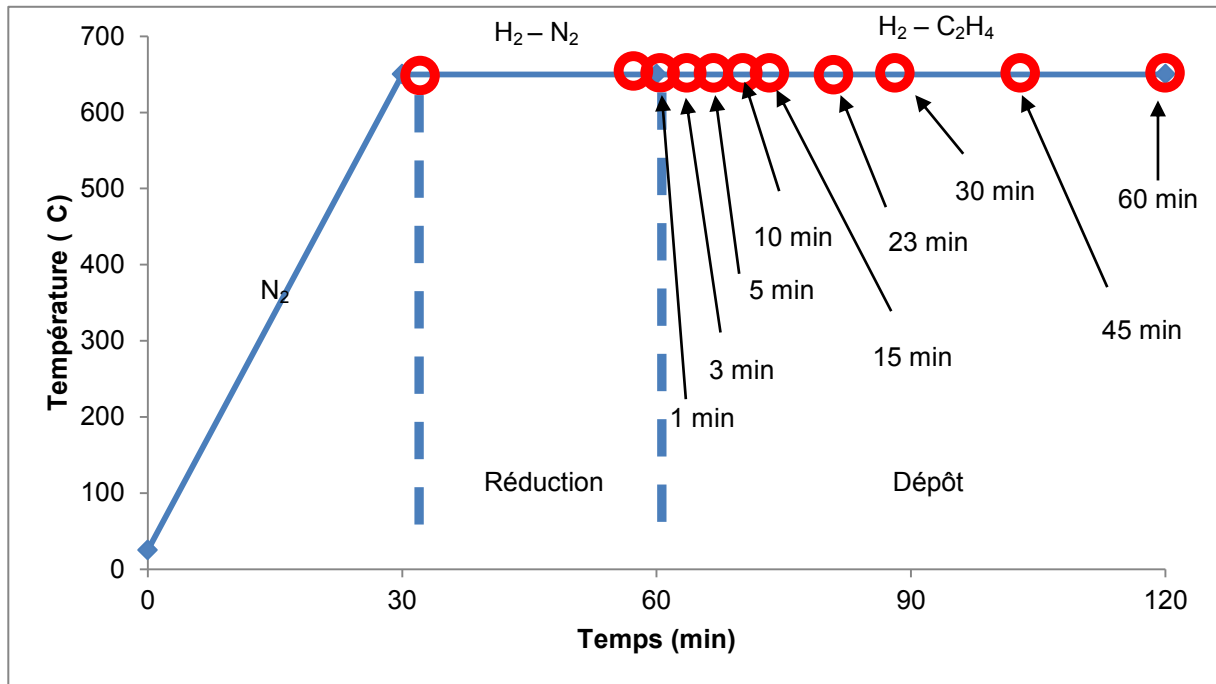


Figure 2.24 : Essai type de croissance de MWCNTs en lit fluidisé et résumé des échantillons analysés (en rouge)

On définit le facteur X comme la masse de carbone déposée pour un gramme de catalyseur. Le X représente en quelque sorte le rendement de la réaction en nanotubes de carbone et constitue un bon indicateur de la performance d'un système catalytique. On le détermine en général en mesurant la quantité de cendres restantes après combustion totale d'une masse donnée de nanotubes. Les valeurs obtenues pour chaque échantillon sont présentées dans le Tableau 2.6 et permettent ainsi de tracer l'évolution de la quantité de carbone déposée en fonction du temps (Figure 2.25).

Références	Observations	Réacteur	X (g <sub>C</sub> /g <sub>cat</sub> )
NTC01	Après la chauffe	2,5 cm	-
NTC02	Après la réduction	2,5 cm	-
NTC03	1 min de dépôt	2,5 cm	0,05
NTC04	3 min de dépôt	2,5 cm	0,8
NTC05	5 min de dépôt	2,5 cm	2,2
NTC06	10 min de dépôt	2,5 cm	3,2
NTC07	15 min de dépôt	2,5 cm	6,1
NTC07	23 min de dépôt	5 cm	8,9
NTC08	30 min de dépôt	5 cm	11,5
NTC09	45 min de dépôt	5 cm	12,2
NTC10	60 min de dépôt	5 cm	12,8

Tableau 2.6 : Résumé des différents tests effectués pour l'étude de la croissance des NTC

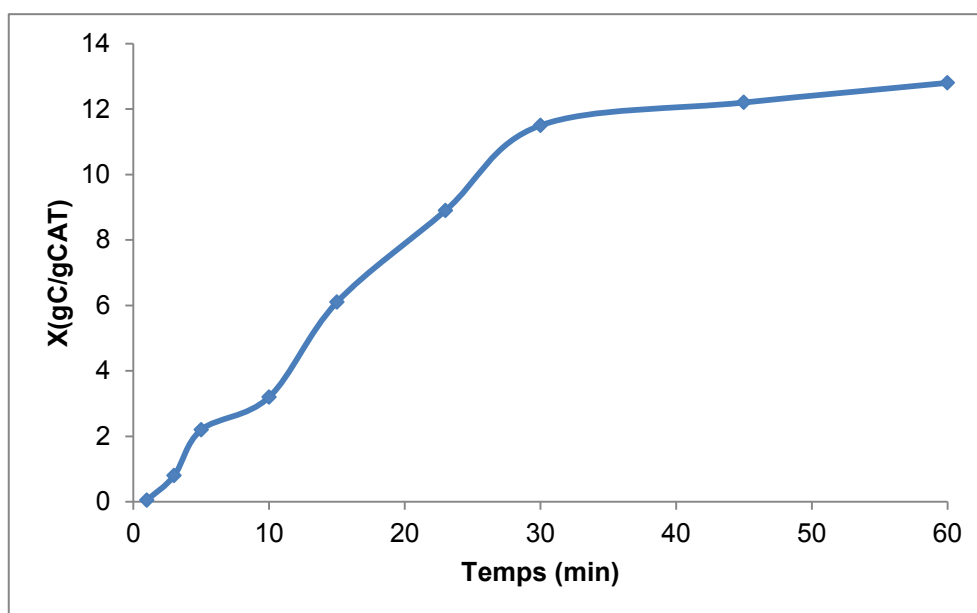


Figure 2.25 : Evolution du facteur X en fonction du temps de dépôt

On peut distinguer deux cinétiques différentes au niveau de la réaction. Pour des durées de dépôts inférieures à 30 minutes, on observe une croissance rapide des nanotubes de carbone de l'ordre de  $0,4 \text{ gC/g}_{\text{cat}}$  par minute, tandis que pour des temps de réaction plus longs, on aura une vitesse plus lente de  $0,05 \text{ gC/g}_{\text{cat}}$  par minute. Enfin, on notera une diminution ponctuelle de la vitesse de croissance des nanotubes aux environs de 10 minutes. Ce phénomène est encore plus flagrant sur la courbe d'évolution de l'activité catalytique (quantité de carbone déposée par gramme de métal actif par minute) en fonction du temps (Figure 2.26) où l'on distingue 4 régimes différents dans la synthèse : de 0 à 7 minutes, on observe une forte augmentation de l'activité catalytique suivie d'une chute importante de celle-ci entre 7 et 13 minutes ; enfin, entre 15 et 40 minutes, il y a une désactivation progressive du catalyseur jusqu'à une activité presque nulle pour des temps de réaction supérieurs à 45 minutes. La suite de notre travail consistera à essayer d'expliquer les phénomènes associés à chacune de ces étapes.

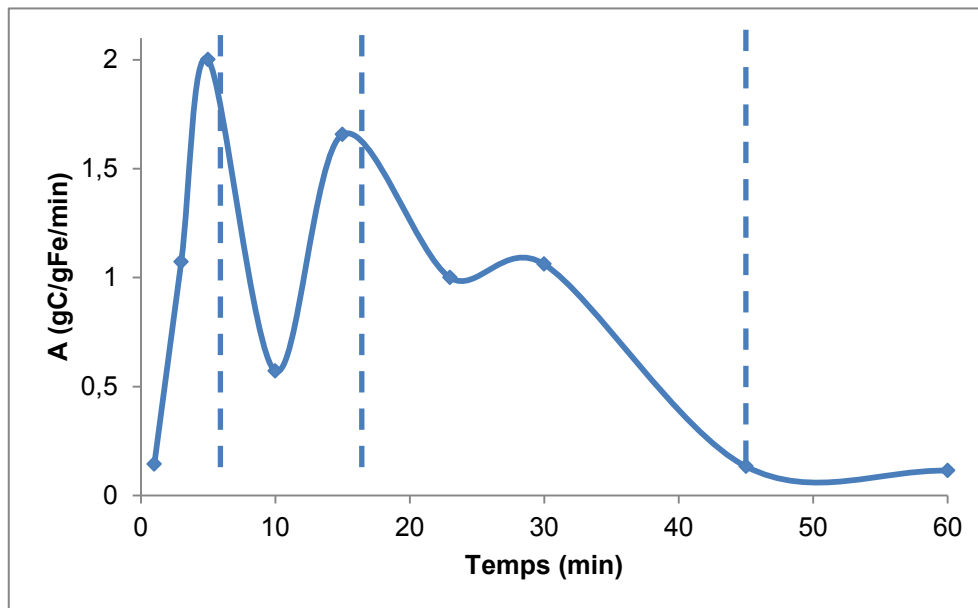


Figure 2.26 : Evolution de l'activité catalytique en fonction du temps de dépôt

### 3.2. Caractérisations des MWNCTs synthétisés à partir du catalyseur Arkema

Avant de s'intéresser au composite {MWCNT-catalyseur}, nous avons caractérisé les nanotubes produits à partir de spectroscopie Raman, d'analyse

thermogravimétrique et de microscopie électronique en transmission (MET). Pour chaque technique, nous nous sommes intéressés à l'échantillon NTC10, obtenu après 60 minutes de réaction.

### 3.2.1. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique largement répandue dans le domaine des nanotubes de carbone [34] et en particulier pour ce qui concerne les SWCNTs. Leur spectre Raman est composé de trois zones distinctes :

- ☞ la première zone se situe entre  $100$  et  $300\text{ cm}^{-1}$  et correspond aux vibrations qu'on appelle « RBM » pour radial breathing mode. Elles sont particulièrement intéressantes dans le cas des nanotubes mono-paroi car elles permettent d'obtenir une estimation de leur diamètre.
- ☞ la seconde zone est en fait un pic large se situant aux environs de  $1330\text{ cm}^{-1}$ . On l'appelle « bande D » comme diamant et correspond aux vibrations du carbone hybridé  $sp^3$  des nanotubes. Elle représente en quelque sorte la quantité de défauts présents dans les nanotubes.
- ☞ la troisième zone, appelée « bande G » comme graphite, se situe aux environs de  $1650\text{ cm}^{-1}$ , elle correspond aux vibrations du carbone hybridé  $sp^2$ .

Ainsi, on utilise habituellement le rapport  $I_D/I_G$  de l'intensité de la bande D par l'intensité de la bande G pour quantifier la qualité des nanotubes de carbone. On trouve pour l'échantillon NTC10 un rapport de 1,45 (Figure 2.27) ce qui signifie que les MWCNTs préparés présentent une quantité notable de défauts structuraux.

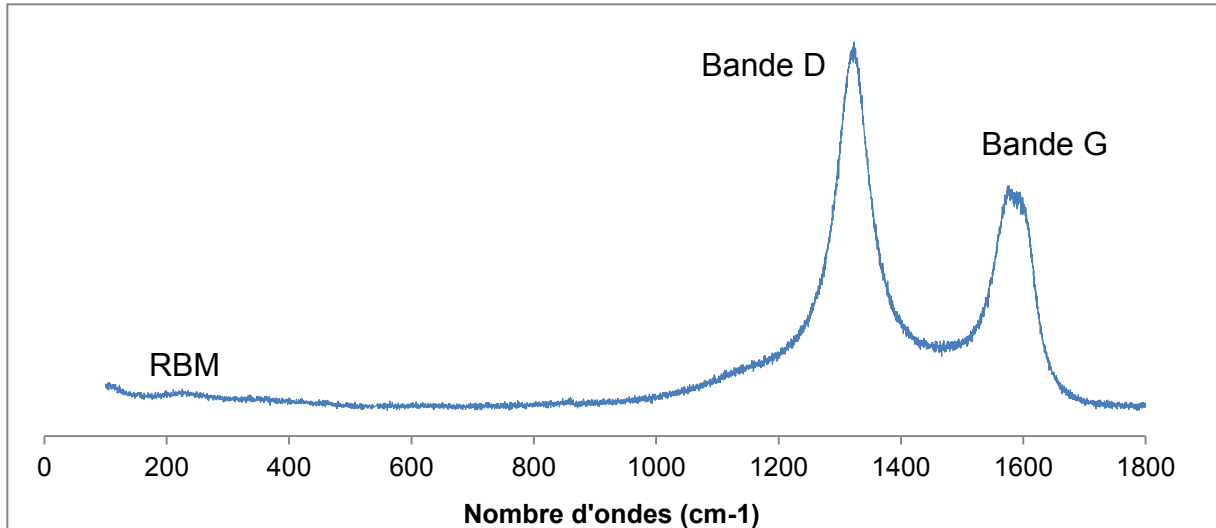


Figure 2.27 : Spectre Raman de l'échantillon NTC10

Nous nous sommes également penchés sur l'évolution du rapport  $I_D/I_G$  au cours de la réaction (Figure 2.28). On constate que la valeur finale est atteinte en un peu plus de dix minutes de réaction et qu'elle reste ensuite stable tout au long de la synthèse. En revanche, les structures formées dans les premières minutes possèdent un haut degré de désordre. Ceci peut s'expliquer par le refroidissement brusque de la réaction qui entraîne un relargage du carbone contenu dans les particules sous forme non structurées. Ce carbone est en quantité plus importante en début de réaction que le carbone graphitique des nanotubes, ce qui expliquerait pourquoi le rapport  $I_D/I_G$  est important.

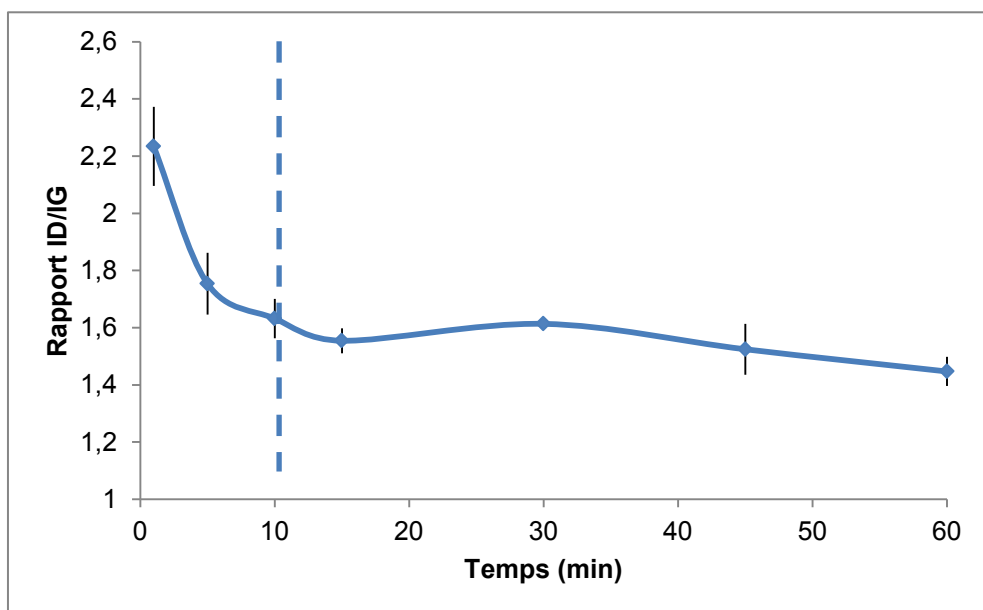


Figure 2.28 : Evolution du rapport  $I_D/I_G$  en fonction du temps de dépôt



### 3.2.2. Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est généralement utilisée pour vérifier si le catalyseur est sélectif pour la production de nanotubes. En effet, chaque espèce carbonée possédant une température de décomposition particulière, on observera alors plusieurs pics de décomposition pour les matériaux formés par un procédé non sélectif. Dans notre cas (Figure 2.29), on trouve une unique température de décomposition à 650°C ce qui signifie donc que le catalyseur Arkema produit de façon sélective des nanotubes de carbone.

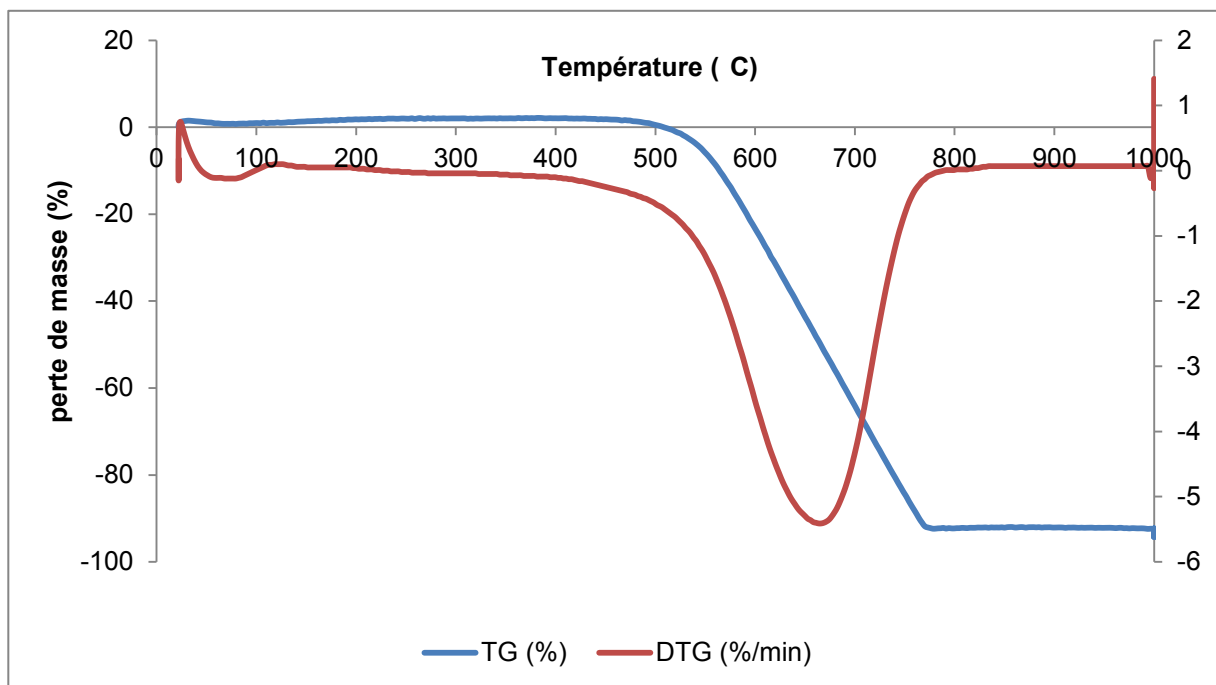


Figure 2.29 : ATG de l'échantillon NTC10

Comme pour la spectroscopie Raman, nous avons tracé l'évolution de la température de décomposition au cours de la réaction (Figure 2.30) que l'on peut séparer en deux zones : avant 10 minutes, nous aurons une température de décomposition de 580°C tandis qu'après elle sera de l'ordre de 640°C. Cette différence entre temps court et temps long s'explique tout d'abord par le fait qu'à temps court, où l'on a un rapport Fe/C important, la gazéification du carbone sera catalysée par le fer qui abaissera alors l'énergie nécessaire à la réaction. Ensuite, cela viendra de la présence de carbone désordonné en début de réaction qui se

décompose plus facilement que le carbone graphitique des nanotubes, présent lui majoritairement après plusieurs minutes de réaction.

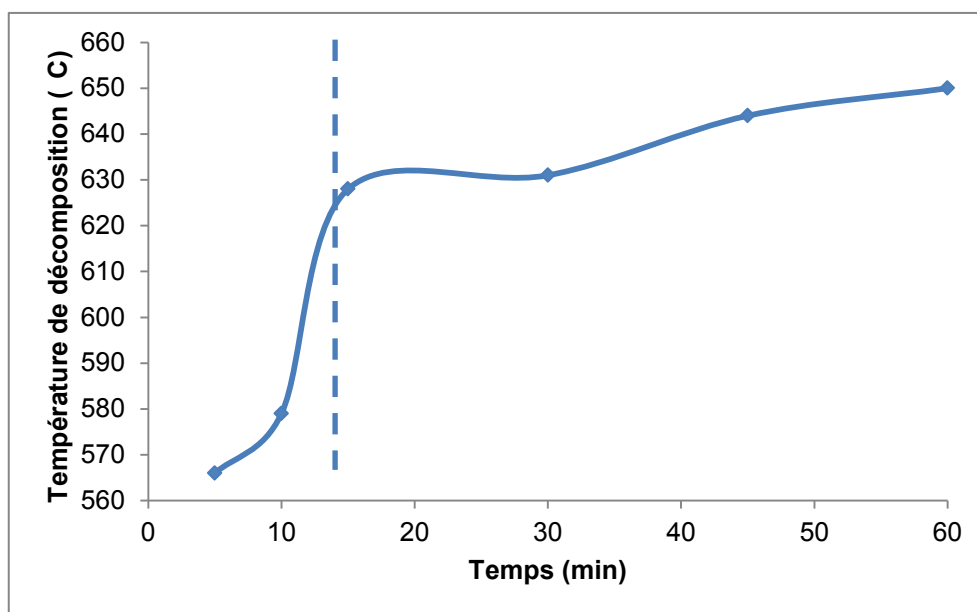


Figure 2.30 : Evolution de la température de décomposition (ATG) des nanotubes de carbone au cours de leur synthèse

### 3.2.3. Microscopie électronique à transmission

Nous avons observé tout d'abord en MET conventionnel l'échantillon NTC10 (Figure 2.31) et déterminé à partir de plusieurs clichés un diamètre moyen externe des MWCNTs de 10,1 nm. Pour compléter cette valeur, des mesures ont aussi été réalisées en MET haute résolution ce qui nous a permis d'évaluer le diamètre interne des nanotubes de carbone et d'en déduire ainsi le nombre de parois (Tableau 2.7). On notera que même s'il existe un écart entre les valeurs obtenues, principalement à cause de la différence de résolution des appareils, l'expérience nous a montré que, lorsqu'on comparait des MWCNTs, les tendances (diminution/augmentation du diamètre externe moyen) étaient les mêmes quelque soit la méthode utilisée.

Diamètre externe moyen	Diamètre interne moyen	Nombre moyen de parois
11,7 nm	5,7 nm	8,7

Tableau 2.7 : Résumé des mesures effectuées en HR-MET de NTC10

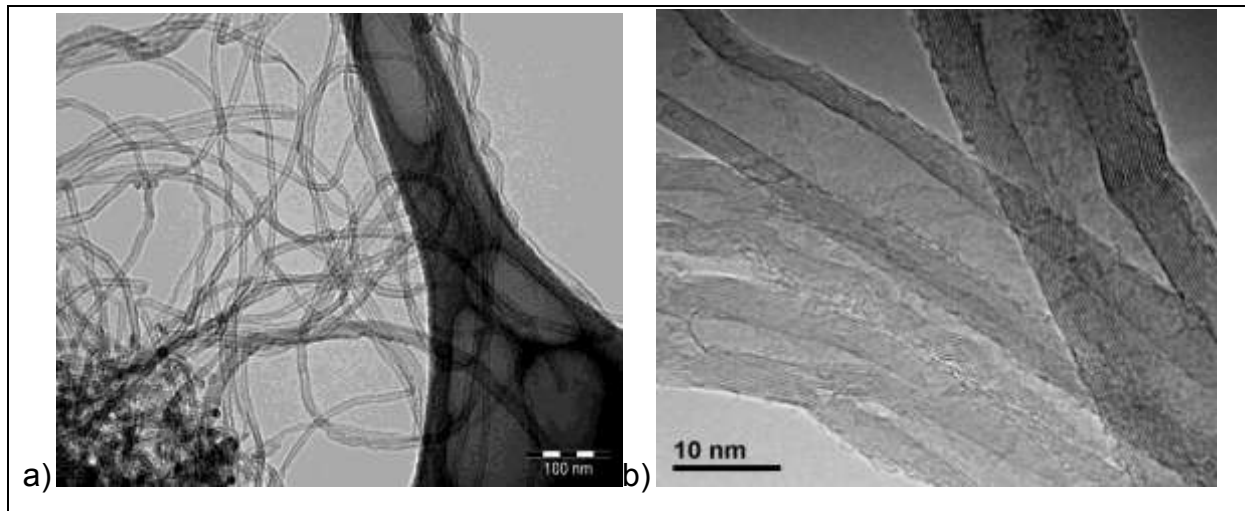


Figure 2.31 : a) Cliché de MET de NTC10 et b) Cliché de HR-MET de NTC10

### **3.3. Evolution de la morphologie du composite {MWCNT-catalyseur} lors de la croissance des MWCNTs**

#### **3.3.1. Evolution de la granulométrie du composite {MWCNT-catalyseur}**

L'étude sur la morphologie du composite {MWCNT-catalyseur} et de son évolution pendant la synthèse peuvent apporter des renseignements importants sur un mode de croissance particulier des nanotubes de carbone (alignés ou en faisceau par exemple), ou bien sur un éclatement éventuel des grains de composite. Ce dernier point est en particulier important dans le cas d'un procédé en lit fluidisé où un tel phénomène pourrait mener à une défluidisation du lit.

Afin de répondre à cette question, nous avons comparé l'évolution du  $d_{50}$  du composite au cours de la réaction à celle du facteur X (Figure 2.32). On constate alors que les différentes vitesses de croissance observées lors de la synthèse se répercutent directement sur la taille du composite. On remarquera toutefois qu'en fin de réaction la taille du grain cesse de grandir avant que l'activité ne se mette à stagner. Ceci traduit vraisemblablement une augmentation de la densité des nanotubes dans le volume du grain et empêche d'envisager une croissance alignée des MWCNTs à partir de cet instant. On notera enfin qu'il n'y a pas de chute brutale

du diamètre moyen du composite, donc a priori pas d'éclatement des grains pendant la synthèse.

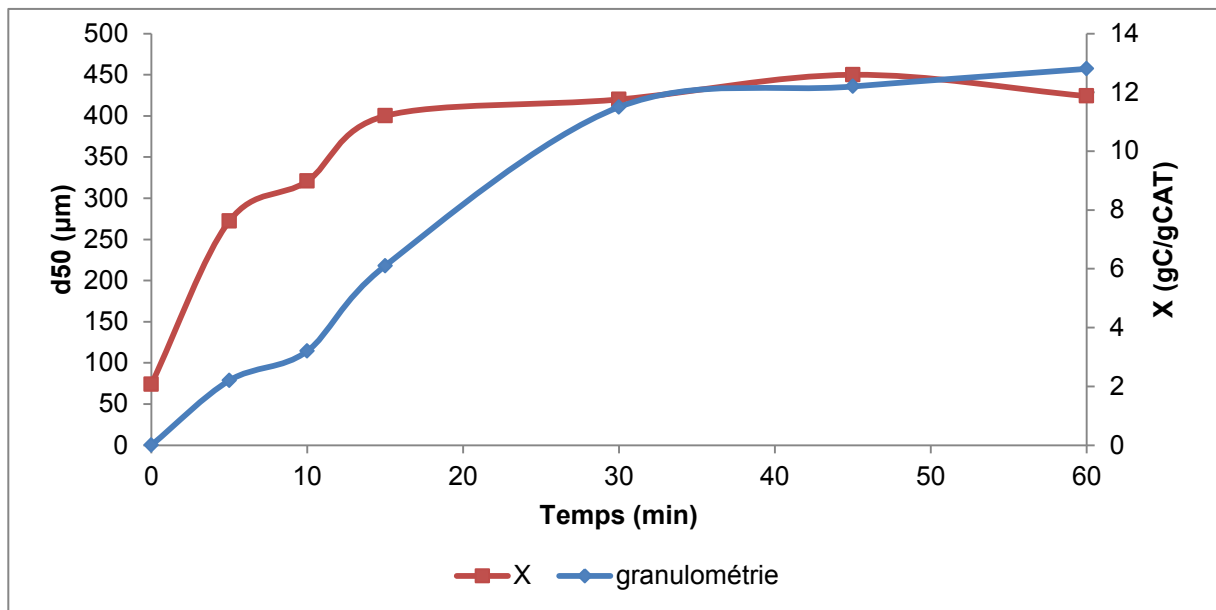


Figure 2.32 : Evolution du  $d_{50}$  du composite {MWCNT-catalyseur} au cours de la synthèse

L'observation des distributions granulométriques de chaque échantillon étudié (Figure 2.33) présente un pic satellite aux alentours de 50  $\mu\text{m}$  représentant environ 5% en volume de l'échantillon.

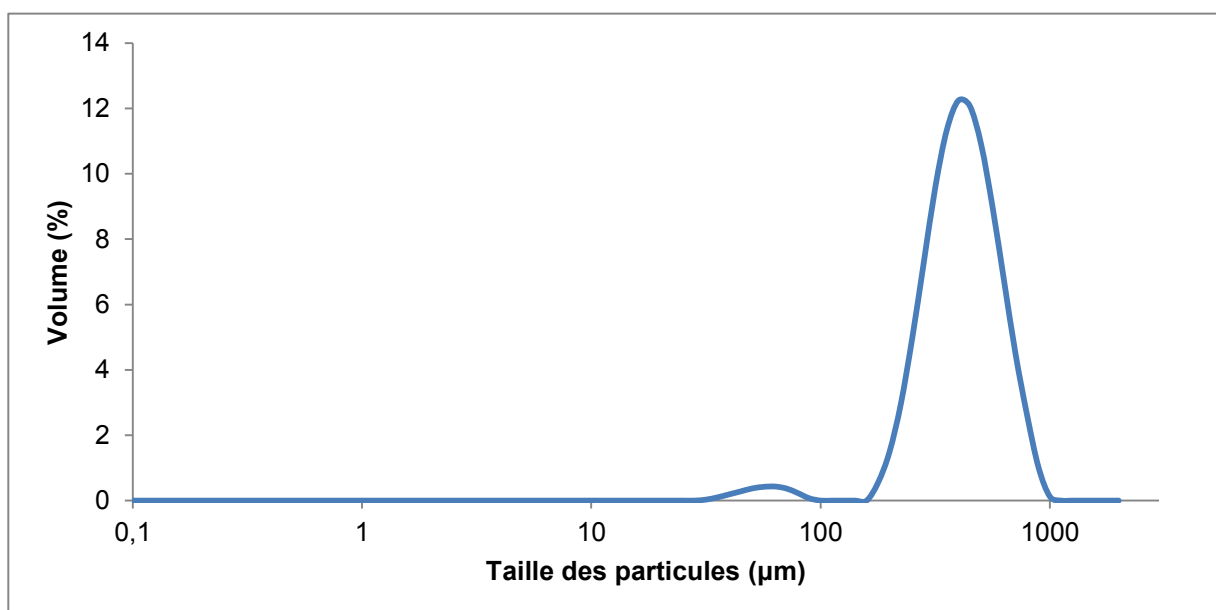


Figure 2.33 : Distribution granulométrique de l'échantillon NTC10

Comme précédemment pour le catalyseur, on pourrait penser que ces particules proviennent de l'effritement du grain lors de l'analyse granulométrique en voie sèche. Toutefois, le fait de trouver aussi des fragments de composite en MEB (Figure 2.34) nous laisse penser que le pic satellite observé correspond à des morceaux qui se seraient détachés lors de la synthèse.

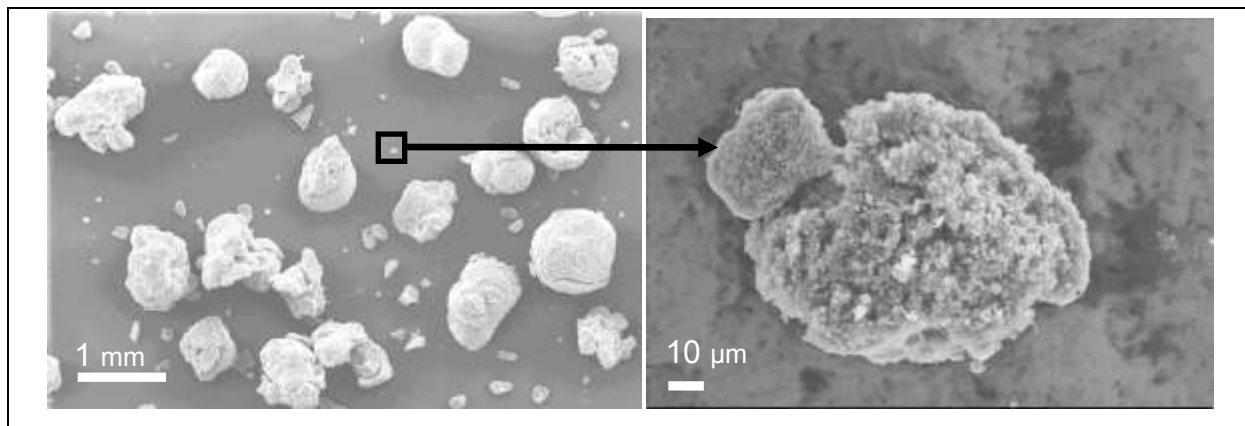


Figure 2.34 : Clichés de MEB de l'échantillon NTC10

On constate qu'en plus de ces petits bouts de composite, il y a aussi des fragments beaucoup plus importants, comme si la couche de nanotubes n'était pas totalement adhérente au support. On s'attend donc à observer des grains où l'on verrait le support partiellement apparent. Pourtant même en broyant légèrement la poudre pour provoquer l'effritement du composite, nous n'avons pas trouvé de trace de grain d'alumine en MEB et on se demande donc ce qu'il est advenu du support catalytique pendant la synthèse. Pour répondre à cette question, nous avons effectué les calcinations des échantillons NTC03 à NTC10 à 800°C sous air, puis analysé les cendres récupérées en granulométrie en voie sèche. L'évolution du  $d_{50}$  de cette poudre au cours de la réaction (Figure 2.35) montre un éclatement rapide du support entre 5 et 10 minutes de réaction en de petites particules de 5 µm.

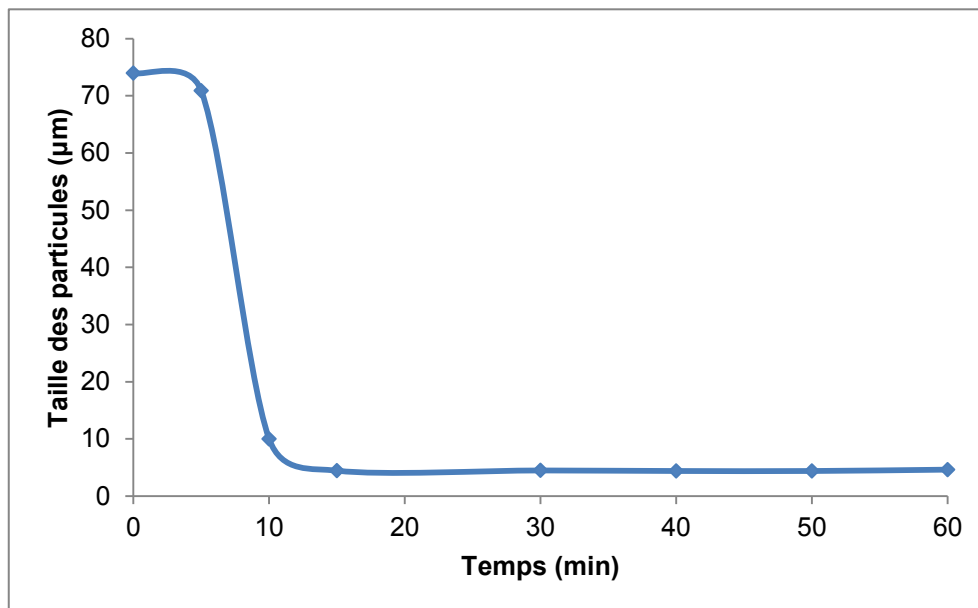


Figure 2.35 : Evolution du  $d_{50}$  des cendres des échantillons NTC03 à NTC10

Afin de confirmer ce résultat, nous avons repris nos observations en MEB (Figure 2.36) en nous concentrant cette fois-ci sur la surface des fragments obtenus. On trouve alors plusieurs petites particules de quelques micromètres que nous identifions par EDX comme composées principalement d'aluminium.

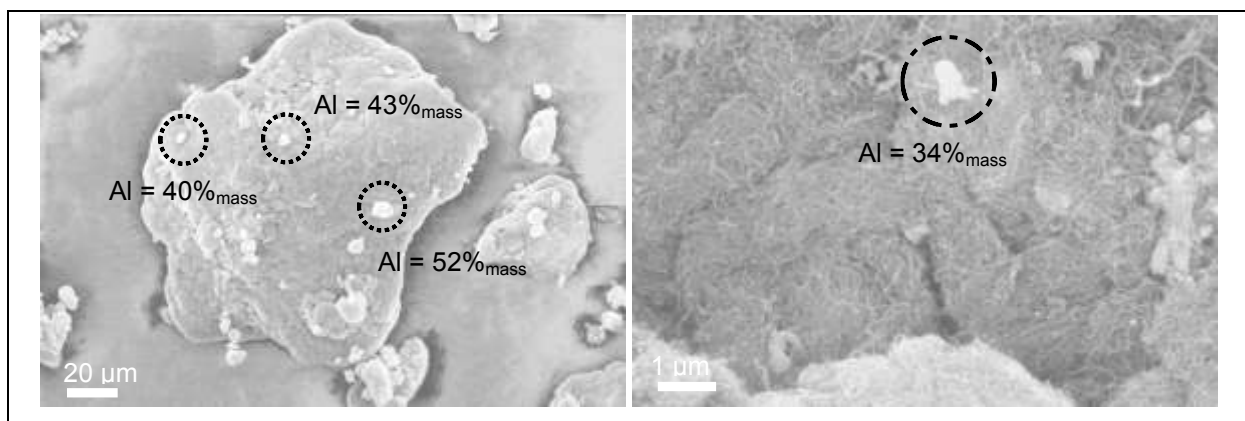


Figure 2.36 : Clichés de MEB/EDX de l'échantillon NTC08 broyé

En regroupant ces informations avec celles obtenues pour le diamètre moyen du composite, on peut schématiser l'évolution du catalyseur au cours de la synthèse en trois étapes (Figure 2.37).

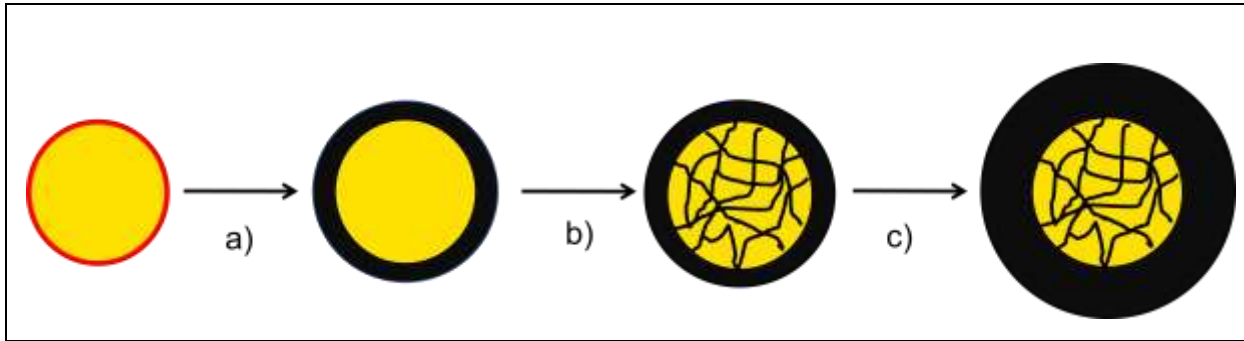


Figure 2.37 : Schématisation de l'évolution du catalyseur pendant le dépôt

- a) Croissance des nanotubes de carbone de façon concentrique autour du support dans les premières minutes de la synthèse
- b) Eclatement du support entre 5 et 10 minutes de réaction en particules d'alumine de quelques micromètres. Ces dernières restent confinées à l'intérieur d'une sphère de nanotubes
- c) Croissance des nanotubes de carbone, les fragments d'alumine restent toujours à l'intérieur du grain

### 3.3.2. Changement d'aspect de la surface du composite {MWCNT-catalyseur}

Nous nous sommes intéressés à l'évolution de la surface du catalyseur en début de réaction. Pour cela, nous avons réalisé des clichés MEB-FEG de la surface du catalyseur après réduction, à 1, 3 et 5 minutes de réaction (Figure 2.38).

Après une minute de réaction, on constate que la gangue métallique entourant les grains a éclaté en de petites particules de plusieurs centaines de nanomètres. Ce phénomène de « dusting », bien connu en corrosion des aciers et déjà mentionné dans l'introduction bibliographique de ce manuscrit comme étant source de petites particules pour la croissance de filaments carbonés, se produit sous l'effet d'une atmosphère fortement carburisante et réductrice, dans une gamme de température identique à celle que nous utilisons. Enfin, on s'aperçoit que l'on peut observer des nanotubes dès la première minute de réaction ce qui montre que l'on a de la nucléation et une croissance de MWCNTs dès les premiers instants de la réaction. De plus, on remarque bien sur les clichés de MEB-FEG de la Figure 2.38 que la longueur des nanotubes augmente au fur et à mesure de l'avancement de la réaction.

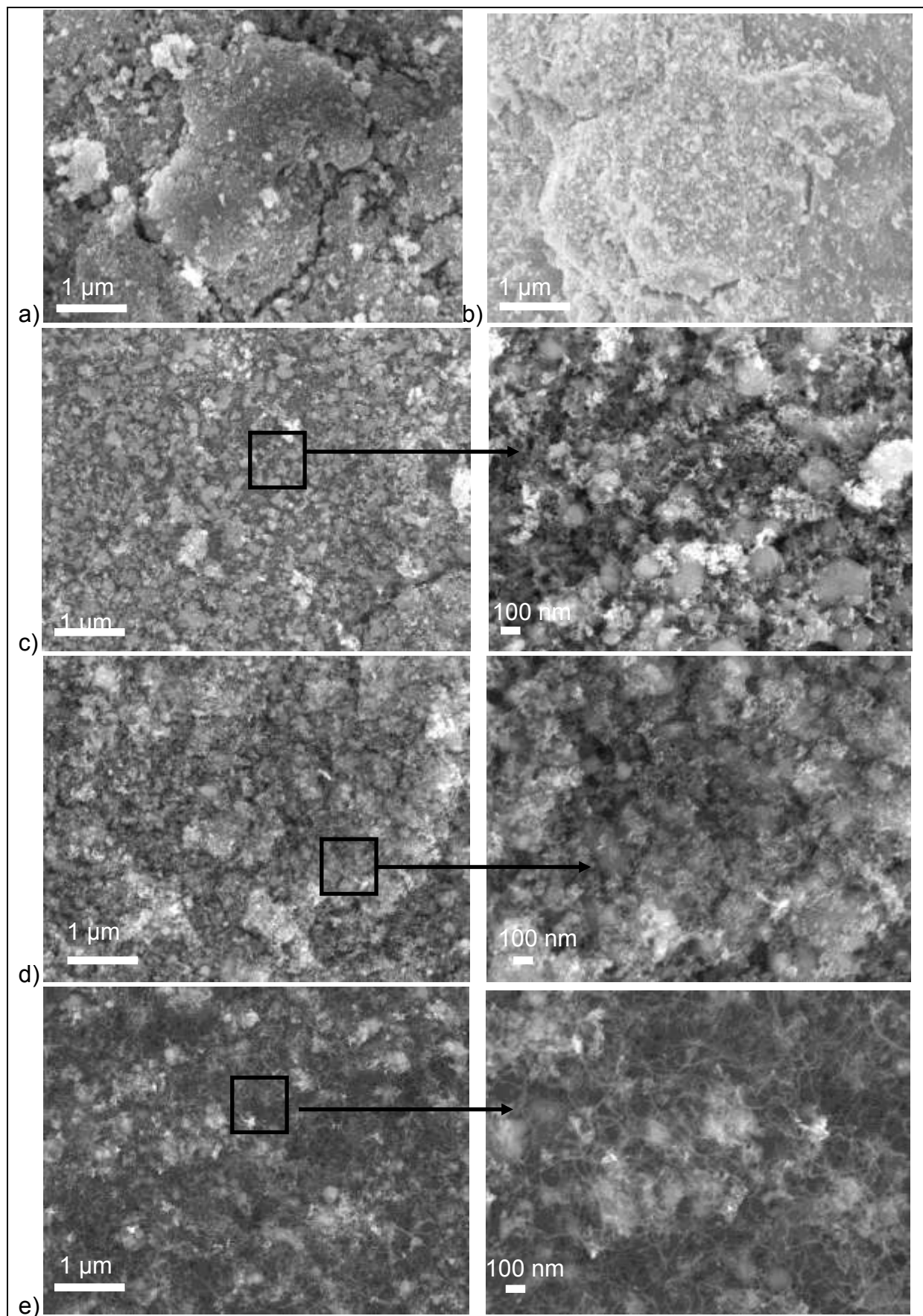


Figure 2.38 : Clichés de MEB FEG de a) Catalyseur Dénitrifié  
b) NTC02 (réduit) c) NTC03 (1 min) d) NTC04 (3 min) et e) NTC05 (5 min)



### 3.4. Caractérisation des espèces chimiques du composite {MWCNT-catalyseur} au cours de la synthèse des MWCNTs

#### 3.4.1. Caractérisation du catalyseur après l'étape de chauffe

La première étape de la synthèse consiste à chauffer le catalyseur sous gaz inerte, dans notre cas l'azote, jusqu'à 650°C. La puissance de chauffe du four thermique est ajustée de sorte à ce que cette étape dure une trentaine de minutes. Chimiquement les seules réactions envisageables sont des interactions entre le support et l'oxyde de fer qui ne semblent pas avoir lieu comme le confirme le diffractogramme X de l'échantillon NTC01, identique à celui du catalyseur dénitrifié (Figure 2.39).

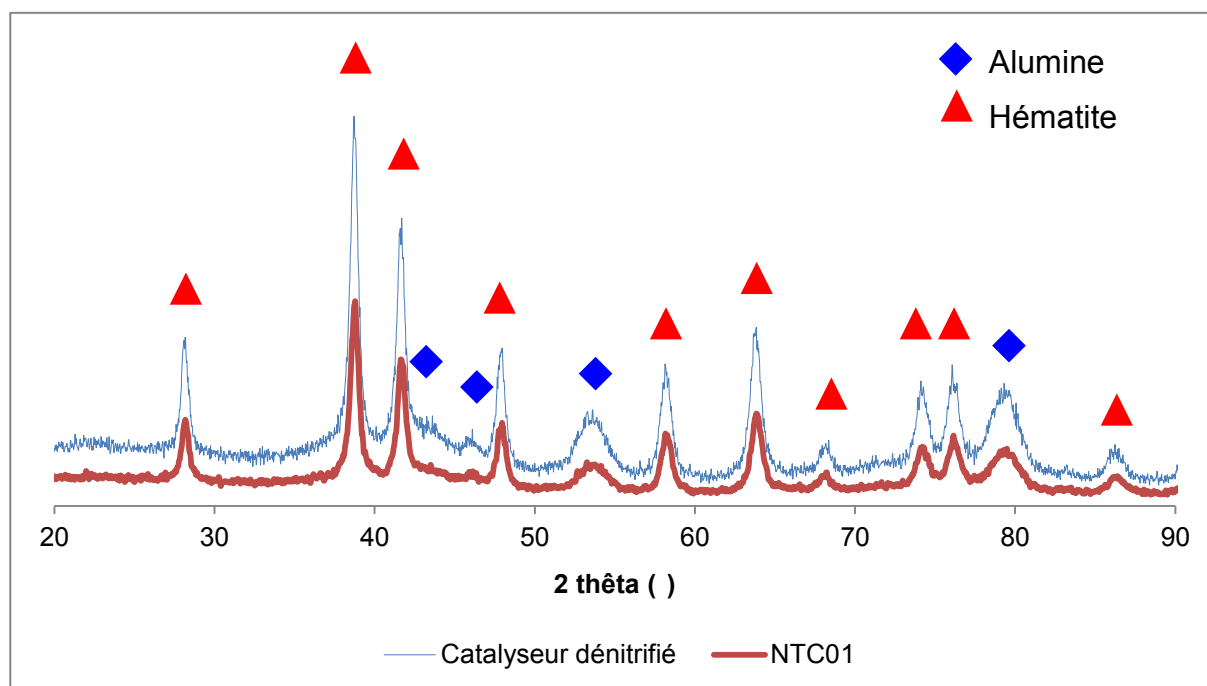


Figure 2.39 : Comparaison des diffractogrammes X du catalyseur dénitrifié et du catalyseur après l'étape de chauffe (NTC01)

La spectroscopie Mössbauer de l'échantillon NTC01 (Figure 2.40 et Tableau 2.8) comporte deux signaux comme pour le catalyseur dénitrifié : un doublet possédant un déplacement chimique de 0,42 mm/s et un éclatement quadripolaire de 0,997 mm/s attribué à du Fe (III) superparamagnétique en forte interaction avec le

support et/ou sous formes de petites particules de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  et un sextuplet avec un déplacement chimique de 0,47 mm/s et un champ coercitif de 513 kOe correspondant lui à de grosses particules d'hématite. Enfin les proportions de chaque signal sont globalement équivalentes à celles du catalyseur dénitrifié, ce qui tend à montrer que l'étape de chauffe ne modifie pas la structure chimique du catalyseur.

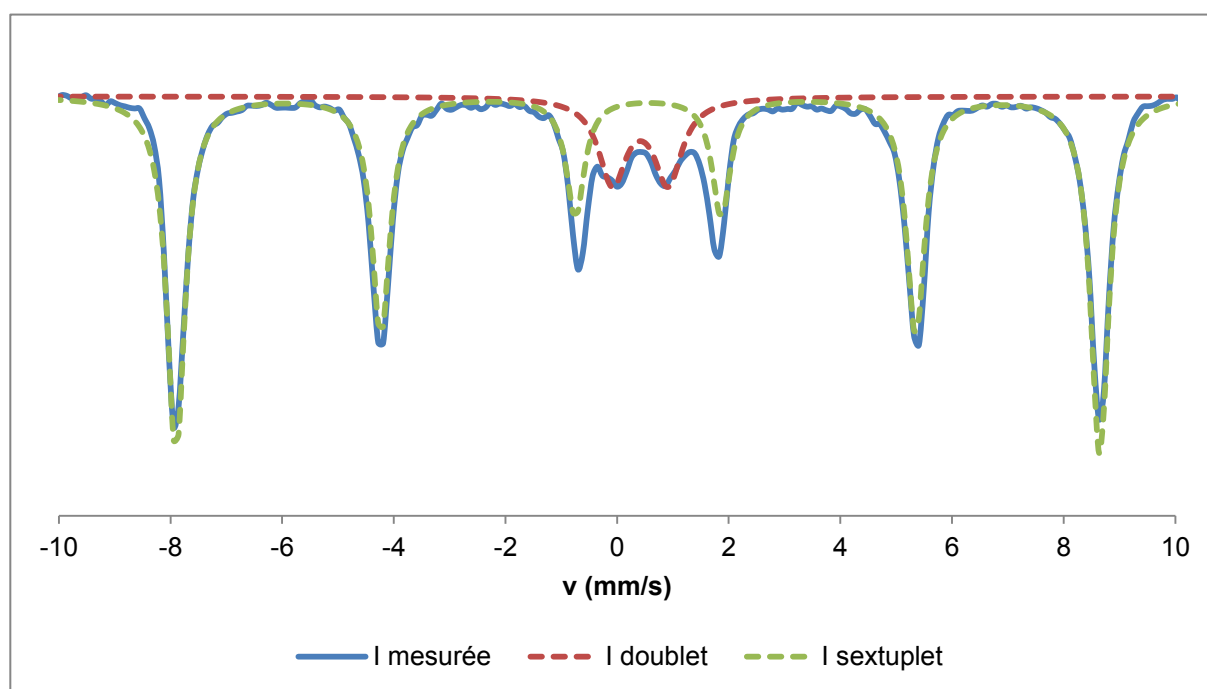


Figure 2.40 : Spectre Mössbauer du catalyseur après l'étape de chauffe

Signaux	$\delta$ (mm/s)	$\Delta$ (mm/s)	H (kOe)	R (%)	Attribution
Doublet	0,42	0,997	0	20,6	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (<10 nm) Fe-Al-O
Sextet	0,47	-0.093	513,2	79,3	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Tableau 2.8 : Paramètres Mössbauer du catalyseur après l'étape de chauffe

Des clichés de MEB montrent que la granulométrie ainsi que l'aspect de surface du grain est identique à celui du catalyseur dénitrifié (Figure 2.41). En résumé, l'étape de chauffe ne modifie pas les caractéristiques du système catalytique.

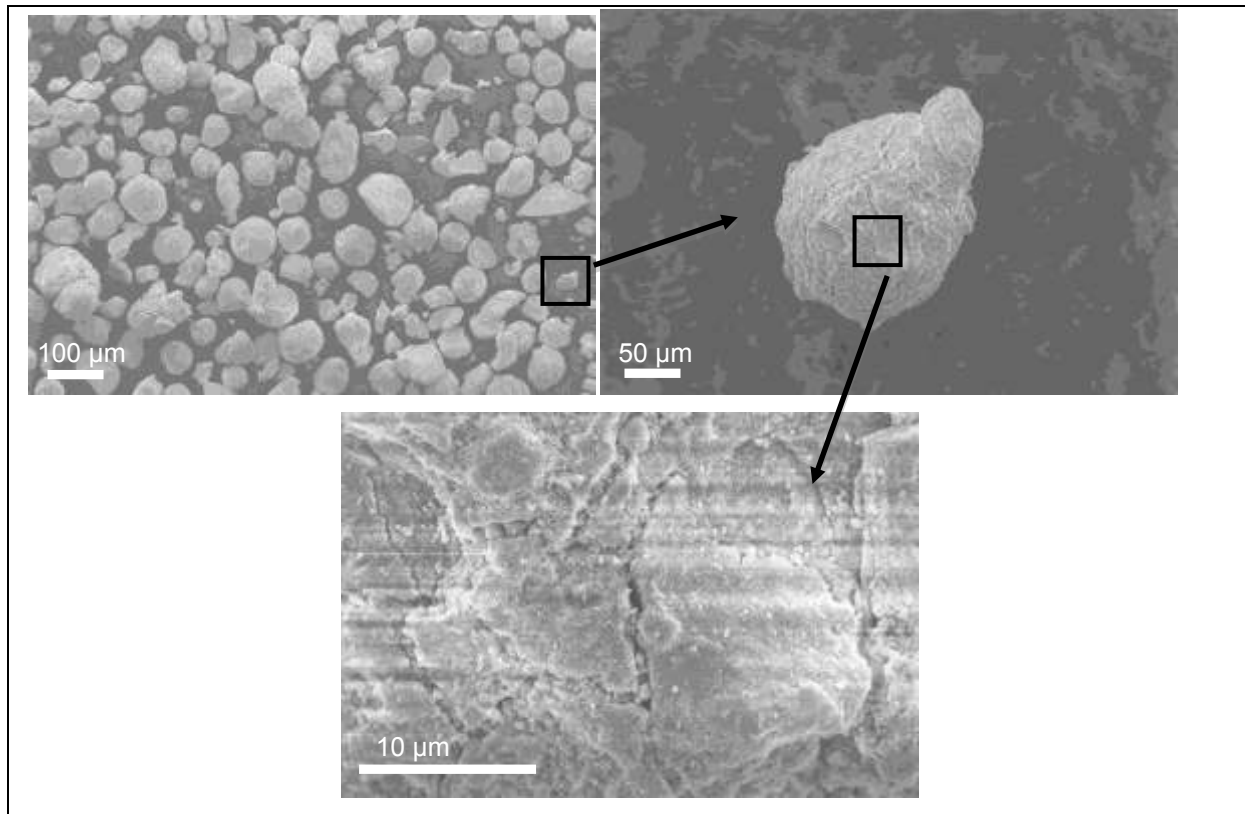
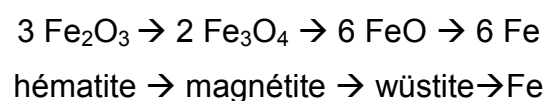


Figure 2.41 : Clichés de MEB de l'échantillon NTC01

### 3.4.2. Caractérisation du catalyseur après l'étape de réduction

La seconde étape de la synthèse consiste en une réduction du catalyseur pendant 30 minutes sous une atmosphère de  $N_2$  et  $H_2$  en proportion 3:1, toujours à  $650^\circ C$ . L'analyse par réduction thermo-programmée (TPR) effectuée sur notre catalyseur (Figure 2.42) nous laisse penser que notre catalyseur ne sera que partiellement réduit lors de cette étape. En effet, nous observons sur la courbe de consommation d'hydrogène que la réaction se déroule en trois étapes distinctes : la première entre  $300$  et  $480^\circ C$ , une seconde entre  $500$  et  $820^\circ C$  et une dernière au delà de  $820^\circ C$ . La réduction des oxydes de fer, supportés ou non, a largement été étudiée dans la littérature [36,37] et celle de l'hématite massif suit généralement un mécanisme en trois étapes :



La température de chacune de ces transformations dépend fortement des conditions opératoires et de la nature de l'oxyde mais on peut toutefois estimer que la formation de la magnétite se fait généralement aux environs de 400°C et celle de FeO et du fer à 600°C. On notera de plus que l'on observe rarement la wüstite car celle-ci n'est pas stable thermodynamiquement et a tendance à se dismuter en Fe et Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

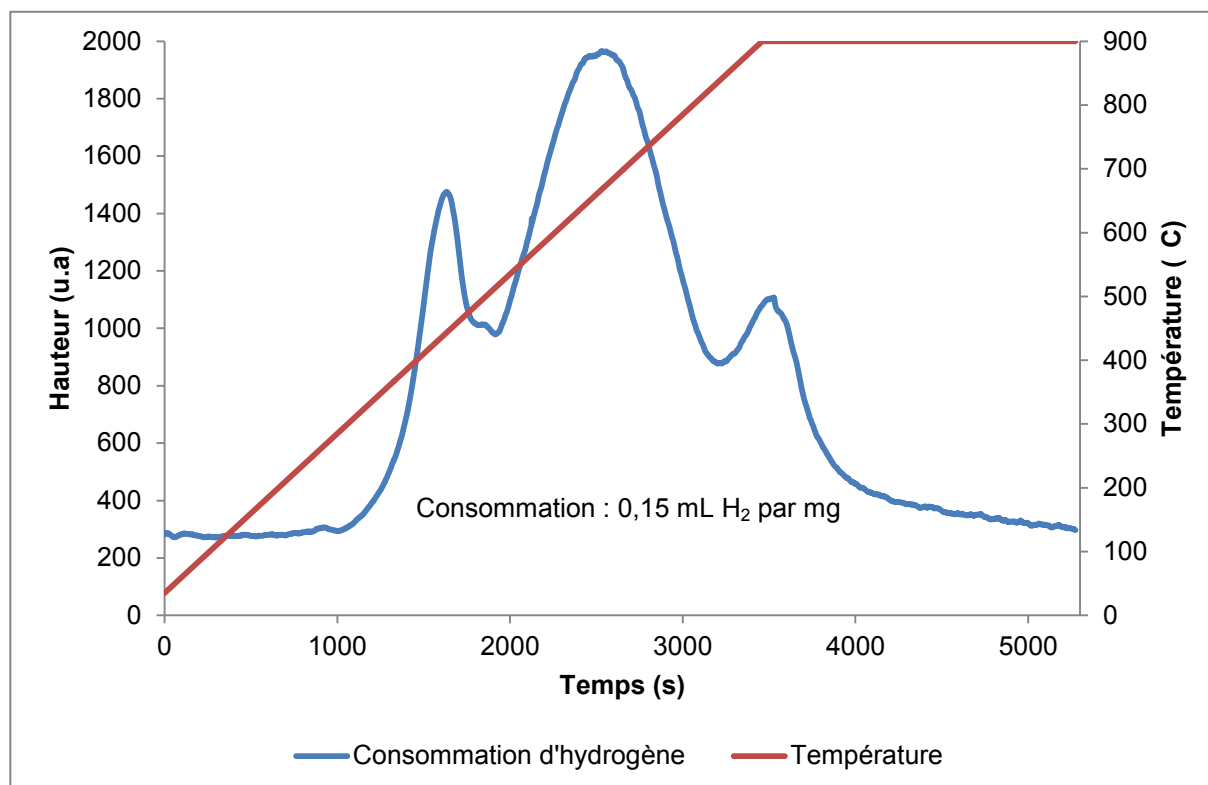


Figure 2.42 : TPR du catalyseur dénitrifié

Pour l'attribution de chaque pic, nous avons considéré la répartition du fer suivante : 80% du fer sous forme de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en surface du catalyseur et 20% sous forme de petites particules de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dispersées dans le support. En supposant que ces dernières soient plus difficiles à réduire à cause de leur petite taille et d'une forte interaction avec le support, il est alors possible de calculer l'aire théorique en TPR correspondant à chaque réaction et de la comparer aux valeurs expérimentales (Tableau 2.9).

Pic	Attribution	A <sub>th</sub> (%)	A <sub>exp</sub> (%)
300°C-480°C	3 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (surface) → 2 Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	9	14
500°C-820°C	2 Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> → 6 FeO et 6 FeO → 6 Fe	71	72
820°C et plus	3 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (support) (→ 2 Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> → 6 FeO) → 6 Fe	20	14

Tableau 2.9 : Comparaison des aires théoriques et expérimentales pour la TPR du catalyseur dénitrifié

La bonne concordance entre valeurs théoriques et expérimentales nous encourage à penser que nos hypothèses formulées sur la répartition du fer et sur la réductibilité des oxydes sont correctes. On déduit donc de ces interprétations que nous aurons une réduction incomplète du catalyseur à notre température de réaction. Ce résultat est confirmé par spectroscopie Mössbauer (Figure 2.43) où l'on observe 4 signaux différents (2 doublets et 2 sextets), dont deux sont facilement attribuables.

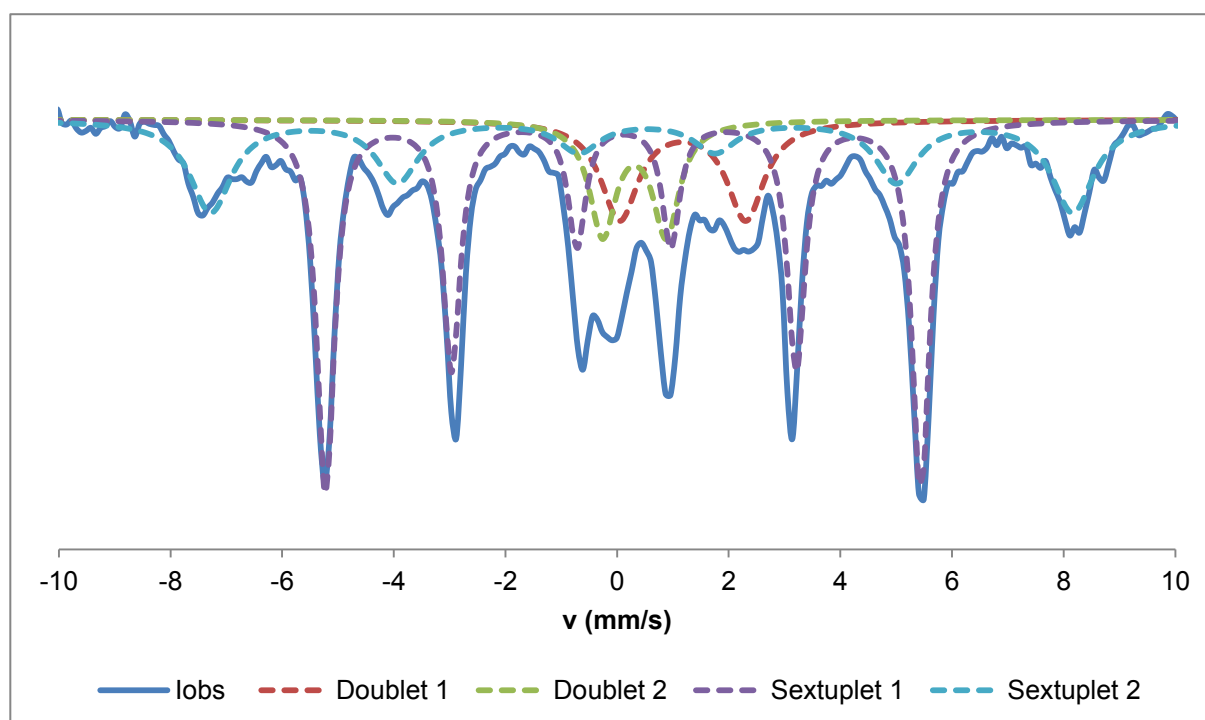


Figure 2.43 : Spectre Mössbauer du catalyseur réduit

Le sextuplet 1 possède un déplacement chimique de 0,116 mm/s et un champ coercitif de 330 kOe (Tableau 2.10). Il correspond parfaitement au signal de référence du fer métallique [38] et représente près de 50% des sites de l'échantillon.

Le doublet 2, quant à lui, compte pour 10% du signal et possède des caractéristiques identiques à celles observées pour celui du catalyseur après l'étape de chauffe. Il correspond à du fer (III) superparamagnétique sous forme de petites particules  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  qui, de part leur localisation et l'interaction métal/support s'avèrent plus difficile à réduire [30], comme nous l'avions supposé précédemment.

Signaux	$\delta$ (mm/s)	$\Delta$ (mm/s)	H (kOe)	R (%)	Attribution
Doublet 1	1,175	2,26	0	13,4	FeO ou $\text{FeAl}_2\text{O}_4$
Doublet 2	0,311	1,136	0	10,9	$\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ (<10 nm) Fe-Al-O
Sextuplet 1	0,116	-0,0061	330,65	47,7	Fe (0)
Sextuplet 2	0,489	-0,047	513,24	28,1	Maghémite $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$

Tableau 2.10 : Paramètres Mössbauer du catalyseur réduit

L'attribution des deux signaux restant est beaucoup plus délicate. En effet, les paramètres du deuxième sextuplet correspondent à du fer (III) tandis que le doublet 1 possède un déplacement chimique et un éclatement quadripolaire de 2,26 mm/s typiques du Fe (II) [39]. Si l'on prête attention aux proportions de chaque signal, c'est à dire deux Fe (III) pour un Fe (II), il semblerait alors logique de penser qu'ils appartiennent à  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Malheureusement, l'analyse par diffraction des rayons X du catalyseur réduit (Figure 2.44) semble contredire cette hypothèse car les raies présentes, en plus de celles du fer et de l'alumine, ne correspondent pas à la magnétite mais à la maghémite de formule  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Cette espèce possède une composition chimique identique à celle de l'hématite  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , qui est la forme thermodynamiquement stable habituellement rencontrée. Elle possède une structure spinelle semblable à  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  et est généralement synthétisée par oxydation de la magnétite [40] mais il est possible de l'obtenir directement à partir d'hématite à l'aide d'un fort broyage à l'air [41]. Dans notre cas, nous supposons que l'oxydation a dû se produire lors de l'échantillonnage, car il semblerait que  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  puisse se transformer rapidement en  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  à des températures aussi basses que 100°C en présence d'air [42].

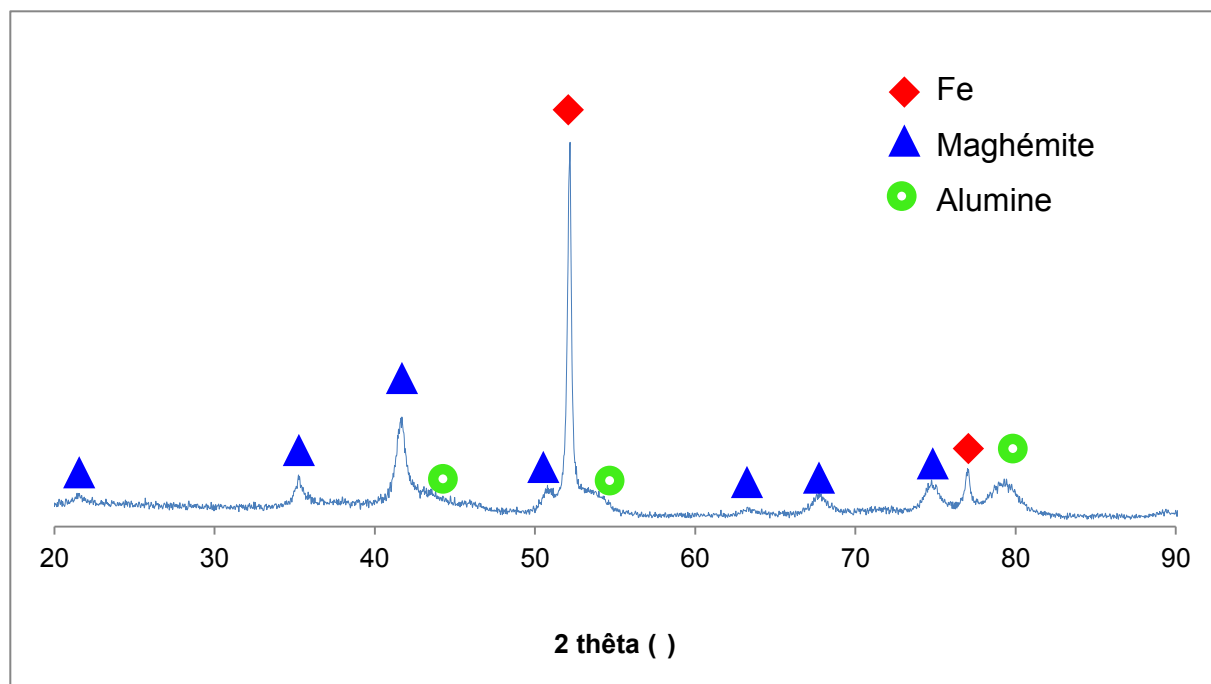


Figure 2.44 : Diffractogramme X du catalyseur réduit

La diffraction des rayons X nous amène donc à modifier notre attribution des signaux obtenus en spectroscopie Mössbauer. Le sextuplet 2 correspondrait alors à de la maghémite [41] tandis que le doublet serait attribué, lui, soit à FeO que l'on formerait grâce à une stabilisation de l'espèce par interaction avec le support [37] ou bien à une espèce mixte aluminium-fer, l'hercynite  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$  [30]. L'absence de raies de diffraction pour ces espèces du Fe (II) en DRX peut s'expliquer par la taille trop petite de ces particules ou bien par la méthode d'analyse employée. En effet, celle-ci a été effectuée avec une cathode en cuivre qui, dans le cas du fer, conduit à un phénomène de fluorescence X venant perturber les analyses et n'entraînant une analyse que sur une couche de l'ordre de 3 à 10  $\mu\text{m}$  de l'échantillon.

Si l'on somme la contribution de chacun des doublets observés en Mössbauer, on retrouve à peu de chose près la quantité de Fe (III) superparamagnétique du catalyseur après l'étape de chauffe. Cela signifierait donc qu'une partie de l'hématite au cœur du grain a tout de même été partiellement réduite. En ce qui concerne la maghémite, nous pensons qu'elle se situe en surface du catalyseur tandis que le film métallique autour de chaque grain sera constitué de Fe (0). Les informations obtenues sont récapitulées dans la Figure 2.45.

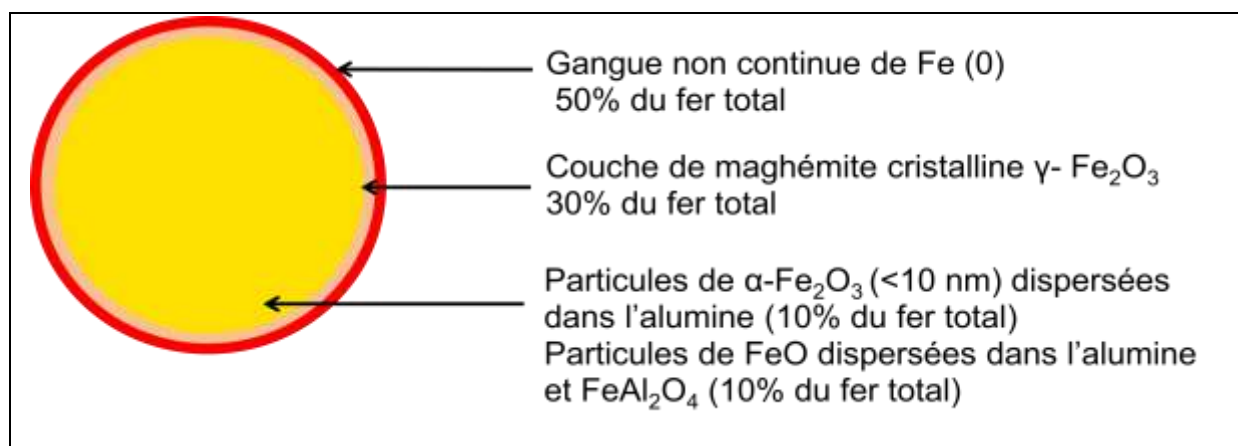


Figure 2.45 : Schéma de la structure du catalyseur après l'étape de réduction

### 3.4.3. Caractérisation du catalyseur après une minute de dépôt

Après 60 secondes d'exposition à l'atmosphère de synthèse composée de 75% d'éthylène et de 25% d'hydrogène, le catalyseur est brusquement refroidi sous azote puis caractérisé par spectroscopie Mössbauer (Figure 2.46).

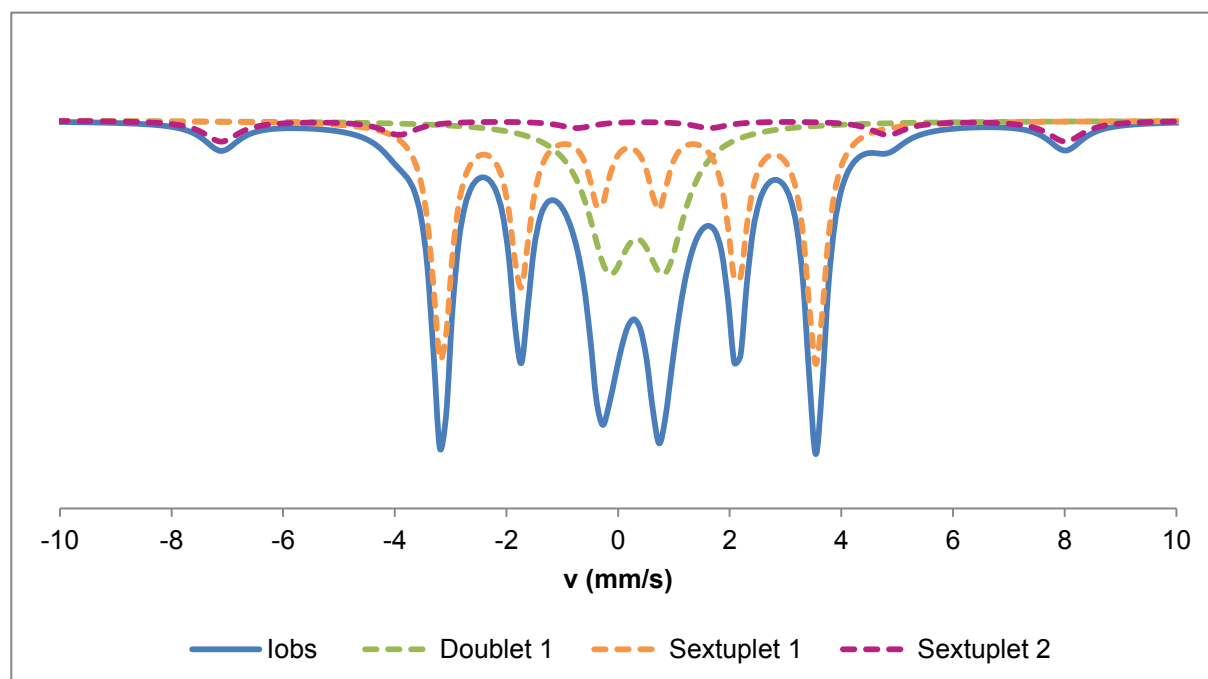


Figure 2.46 : Spectre Mössbauer du matériau obtenu après une minute de dépôt

Le champ coercitif que nous observons pour le sextuplet 1 (Tableau 2.11) est caractéristique du carbure de fer [42]. La proportion de 55% montre que tout le fer métallique a été converti en 1 minute en carbure, ce qui signifie que le phénomène



est très rapide. Les paramètres associés au second sextuplet sont, quant à eux, identiques à ceux observés pour la maghémite. Toutefois, la teneur en oxyde est légèrement plus faible que pour le catalyseur réduit. Cette diminution correspond en fait à la réduction d'une petite quantité de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  qui s'est transformée ensuite en carbure de fer. C'est d'ailleurs pour cette raison que la quantité de  $\text{Fe}_3\text{C}$  est légèrement supérieure à celle du fer métallique du catalyseur réduit.

Signaux	$\delta$ (mm/s)	$\Delta$ (mm/s)	H (kOe)	R (%)	Attribution
Doublet	0,396	1,089	0	21,12	Fe (III) superparamagnétique
Sextuplet 1	0,3043	0,0081	245,89	55,46	$\text{Fe}_3\text{C}$
Sextuplet 2	0,508	0	495,91	23,43	Maghemite

Tableau 2.11 : Paramètres Mössbauer du matériau obtenu après une minute de dépôt

L'attribution de l'espèce correspondant au doublet est plus délicate. En effet, le déplacement chimique et l'éclatement quadripolaire du signal font à nouveau penser à du fer (III) en forte interaction avec le support ou sous forme de petites particules de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Cela signifierait alors que l'on a oxydé la wüstite pour reformer de l'hématite. Nous pensons que cette réaction se produit lors du refroidissement de l'échantillon sous azote, probablement par interaction du fer avec les fonctions hydroxyles du support. Nous n'avons pas observé ce phénomène lors de l'analyse du catalyseur réduit, car nous avons refroidi sous un mélange  $\text{H}_2/\text{N}_2$  qui permet d'éviter une réoxydation du fer.

Le diffractogramme X (Figure 2.47) est en accord avec les observations tirées de l'analyse du spectre Mössbauer, puisque nous retrouvons les raies de diffraction correspondantes au carbure de fer  $\text{Fe}_3\text{C}$  ainsi que celles de la maghémite. On notera de plus qu'il n'y a pour le moment aucun pic de diffraction associé au graphite, ce qui tend à prouver que pour le moment les espèces formées ne sont pas ou très peu graphitiques et en faible quantité.

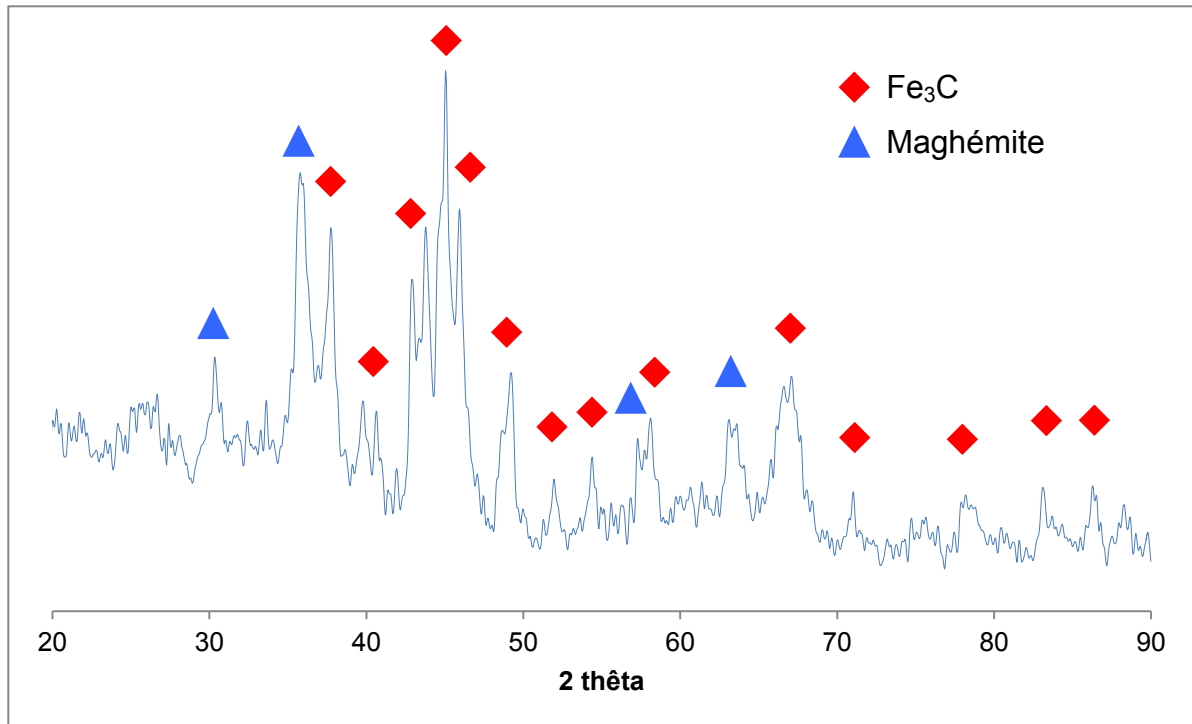


Figure 2.47 : Diffractogramme X du matériau obtenu après une minute de dépôt (seuls les pics principaux ont été indexés)

Nous pouvons, comme pour l'étape de réduction, synthétiser les caractérisations et les observations effectuées dans un schéma. Celui-ci est présenté sur la Figure 2.48.

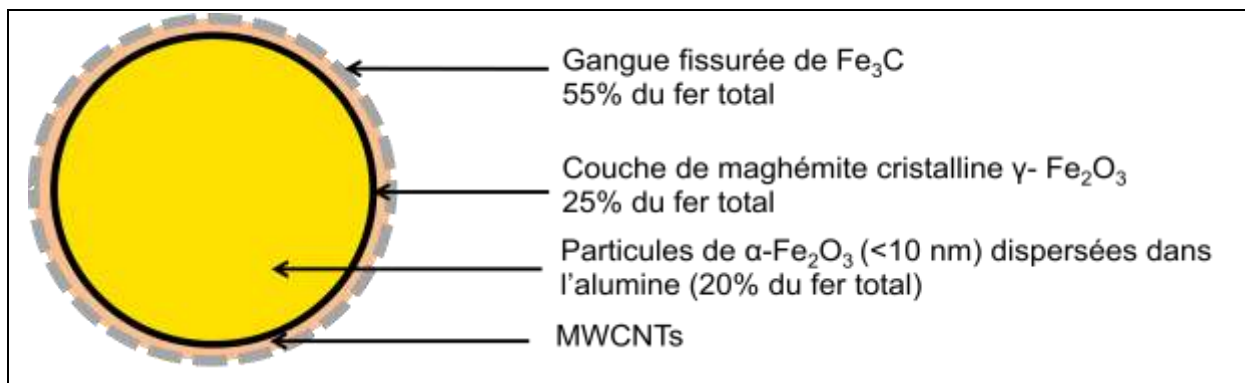


Figure 2.48 : Structure du matériau composite après une minute de dépôt

#### 3.4.4. Caractérisation du catalyseur après 5 minutes de dépôt

Après 5 minutes de dépôt, la quantité de carbone produite est déjà de 2,2 gC/g<sub>Cat</sub> et on distingue clairement des nanotubes de carbone en MET (Figure 2.49) et en MEB.

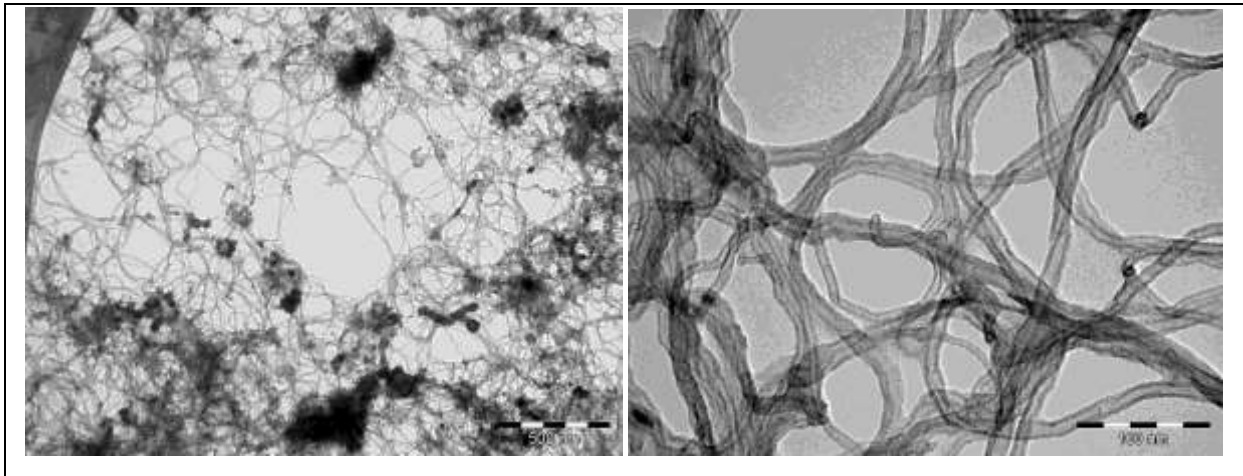


Figure 2.49 : Clichés de MET du matériau obtenu après 5 minutes de réaction

Au niveau de la diffraction des rayons X (Figure 2.50), on distingue désormais le pic de diffraction  $d_{002}$  du graphite pour  $2\theta=25^\circ$  tandis que les raies de diffraction associées à la maghémite ont disparu.

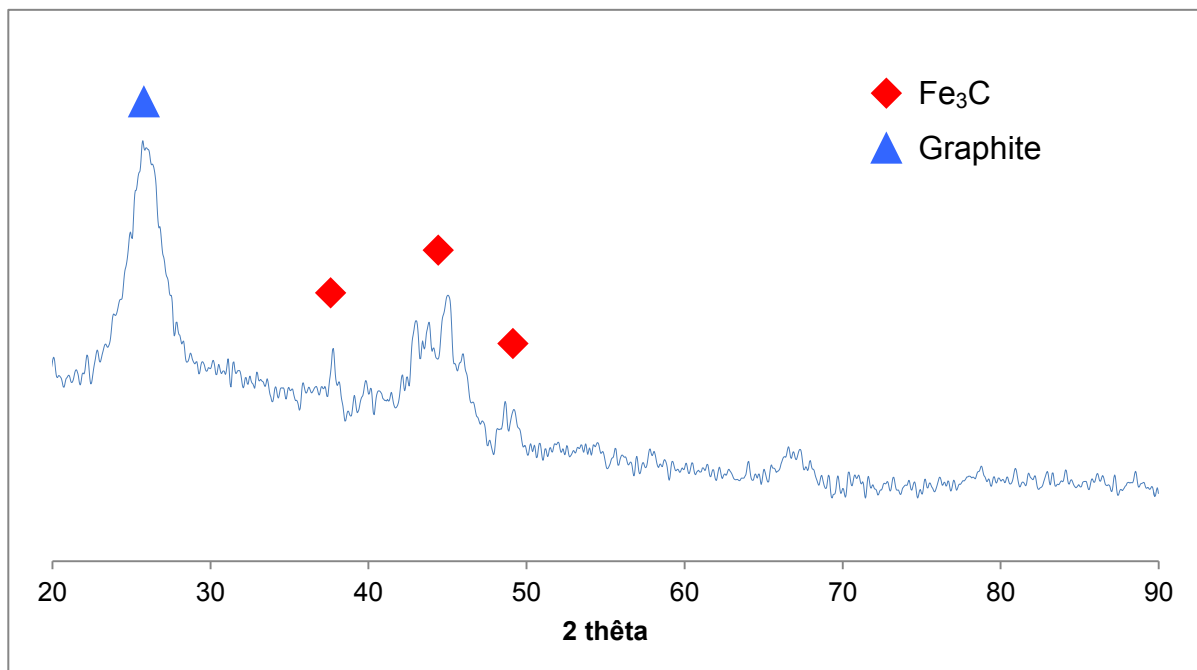


Figure 2.50 : Diffractogramme X du matériau obtenu après cinq minutes de dépôt (seuls les pics principaux ont été indexés)

Un résultat identique est obtenu sur le spectre Mössbauer de l'échantillon (Figure 2.51 et Tableau 2.12), où on n'observe plus le sextuplet correspondant à la maghémite. La disparition de l'oxyde contribue à augmenter la proportion du signal associée au carbure de fer suivant le même mécanisme proposé pour le catalyseur après une minute de dépôt. Enfin, on constate que le doublet associé aux particules de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  dispersées dans le support n'évolue pas.

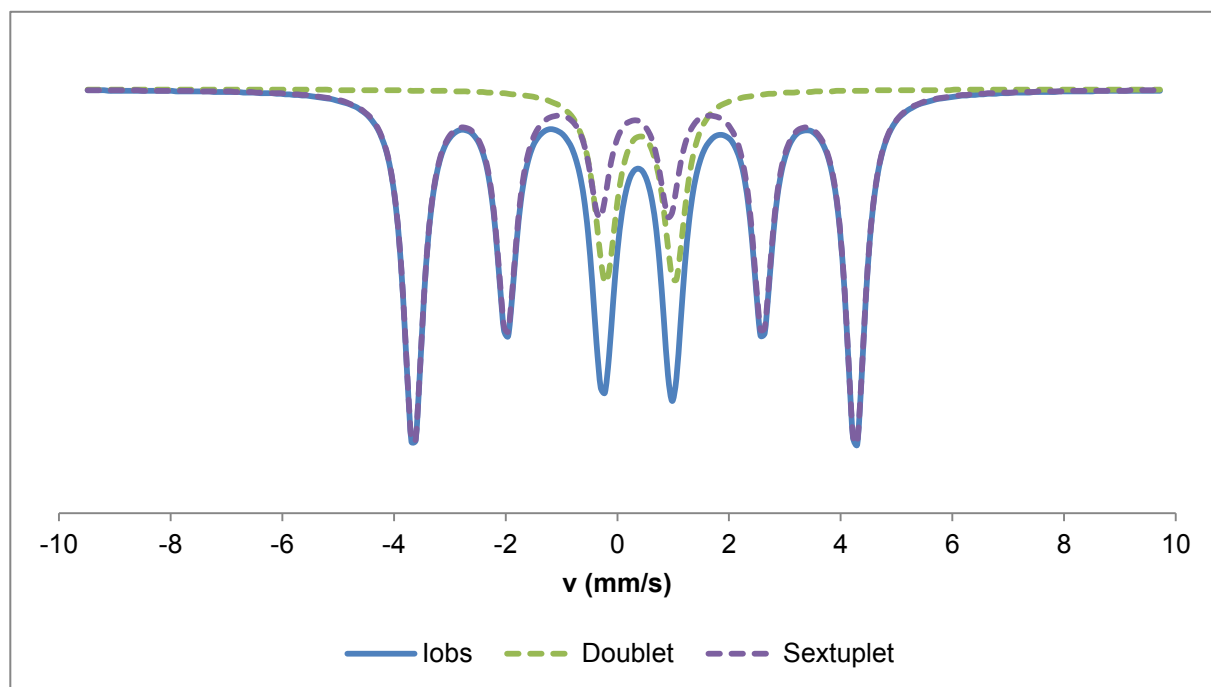


Figure 2.51 : Spectre Mössbauer du matériau après cinq minutes de dépôt

Signaux	$\delta$ (mm/s)	$\Delta$ (mm/s)	H (kOe)	R (%)	Attribution
Doublet	0,407	1,23	0	22	Fe (III) superparamanétique
Sextuplet	0,307	0	245,4	78	$\text{Fe}_3\text{C}$

Tableau 2.12 : Paramètres Mössbauer du matériau après cinq minutes de dépôt

L'ensemble des caractérisations effectuées sur cet échantillon nous permet de proposer un schéma (Figure 2.52) de la structure des grains de composite {MWCNT-catalyseur} après cinq minutes de dépôt.

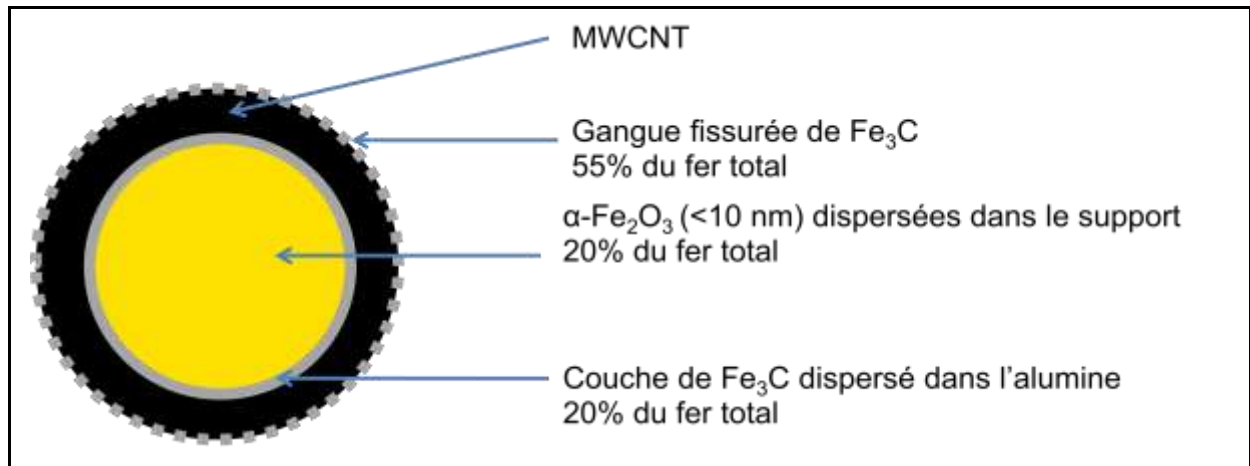


Figure 2.52 : Schéma de la structure du composite après cinq minutes de dépôt

### 3.4.5. Caractérisation du catalyseur après 10 minutes de dépôt

L'étude du composite {MWCNT-catalyseur} après 10 minutes de dépôt a montré que le support avait éclaté à l'intérieur de la pelote de nanotubes. En pratique, cela signifie que le fer dispersé dans l'alumine devrait être théoriquement plus accessible qu'auparavant.

Le diffractogramme X du matériau obtenu après dix minutes de dépôt (Figure 2.53) est identique à celui observé pour le composite {MWCNT-catalyseur} après 5 minutes de dépôt. L'interprétation en est donc la même.

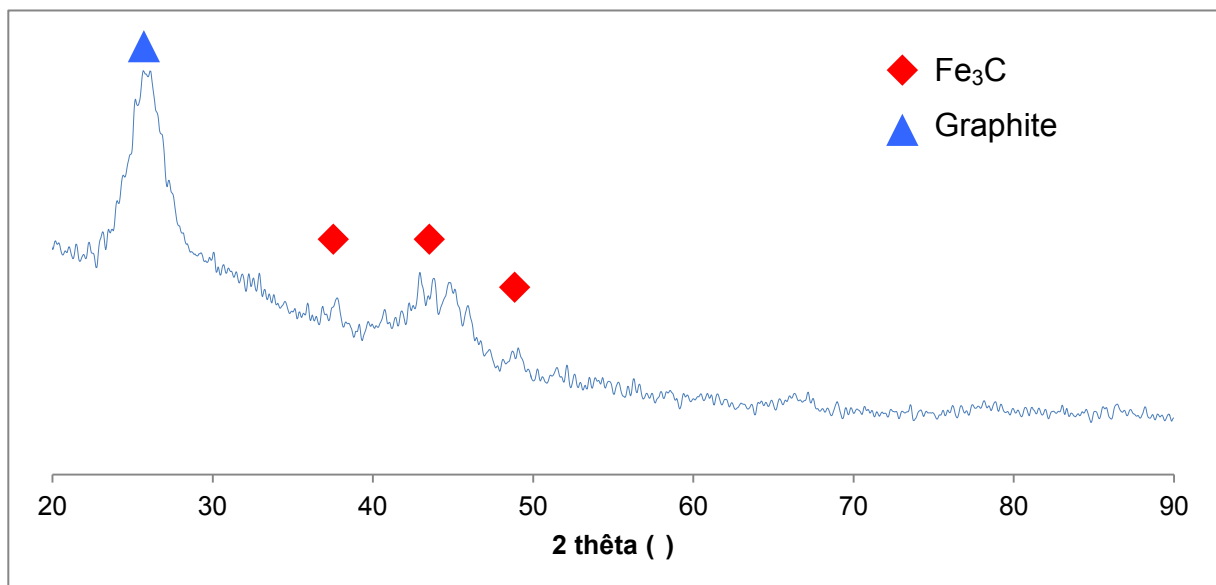


Figure 2.53 : Diffractogramme X du matériau après dix minutes de réaction

Le spectre Mössbauer de l'échantillon (Figure 2.54 et Tableau 2.13) ne présente plus qu'un seul signal, le sextuplet associé au carbure de fer.

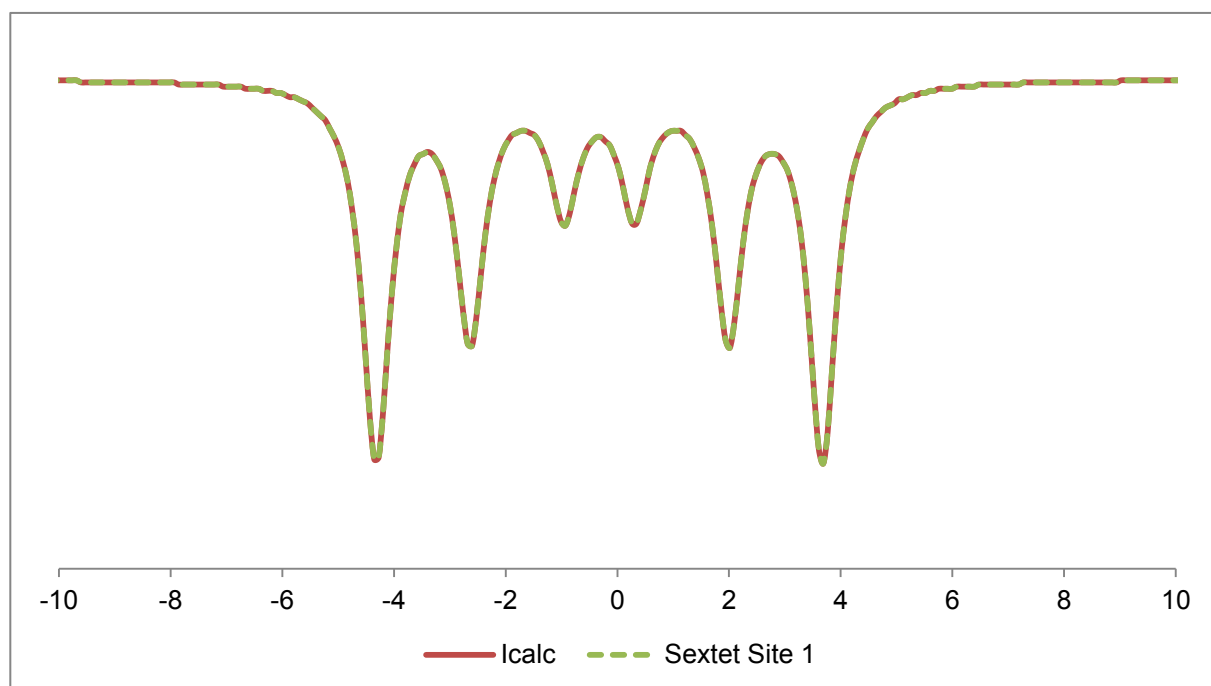


Figure 2.54 : Spectre Mössbauer du matériau après dix minutes de dépôt

Signaux	$\delta$ (mm/s)	$\Delta$ (mm/s)	H (kOe)	R (%)	Attribution
Sextuplet	0,311	0	245,47	100	Fe <sub>3</sub> C

Tableau 2.13 : Paramètres Mössbauer du matériau après dix minutes de dépôt

Pour que tout le fer du catalyseur soit passé sous forme de carbure, il est nécessaire d'avoir réduit les particules de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> qui étaient dispersées dans le support. Ce résultat est surprenant étant donné que, comme nous l'avons vu, il faut de fortes températures (environ 900°C), bien supérieures à celle de la réaction, pour espérer réduire ces particules. Néanmoins, on peut supposer que suite à l'éclatement du support, l'interaction entre l'hématite et l'alumine s'est affaiblie et que la croissance des MWCNTs permet d'élever localement la température pour arriver à réduire ces particules. On comprend ainsi désormais pourquoi on observe une légère désactivation du catalyseur aux environs de dix minutes. Celle-ci correspond en fait à une consommation des réactifs pour initier la réduction et la carburation de ce fer, et non pas pour la croissance des nanotubes de carbone.

Afin d'expliquer l'explosion des grains, il faut considérer la structure du catalyseur après 5 minutes de dépôt (Figure 2.55). Nous avons estimé qu'une partie du carbure de fer se trouvait dans une couche de quelques microns se trouvant à la surface de l'alumine. La croissance de MWCNTs à partir de ces sites de nucléation entraîne localement un éclatement du grain ainsi qu'une élévation de la température suffisante pour permettre la réduction des particules en interaction avec le support, qui à leur tour se carburisent et donnent lieu à une croissance de nanotubes de carbone. L'éclatement se propage alors progressivement dans le support jusqu'à ce que tout le fer soit carburisé. Cette croissance secondaire est vraisemblablement beaucoup plus lente et ne suffit pas à provoquer l'éclatement global du composite {MWCNT-catalyseur} pendant la synthèse. Il faudrait probablement travailler avec des temps de réaction plus longs pour l'observer.

La Figure 2.55 récapitule, sous forme d'un schéma, la structure et l'évolution du composite entre 5 et 10 minutes de réaction.

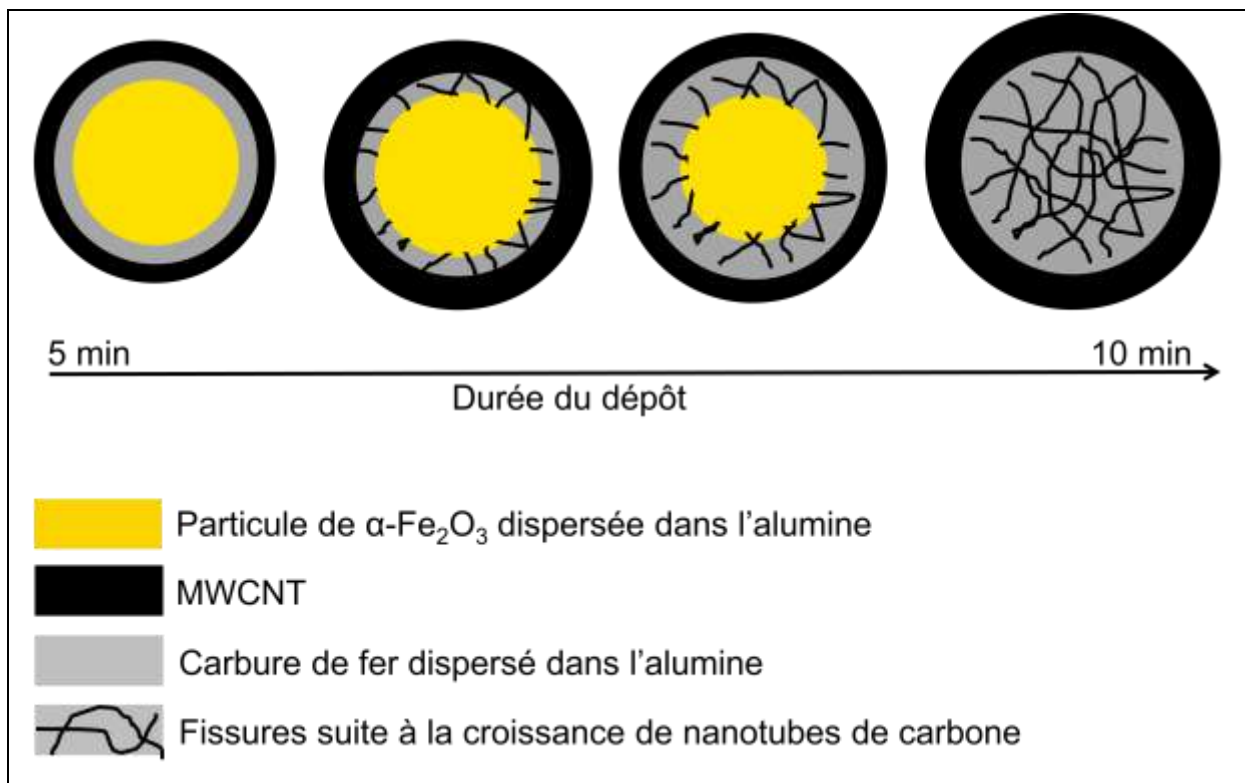


Figure 2.55 : Schéma simplifié de l'évolution du composite entre 5 et 10 minutes de réaction

### 3.4.6. Caractérisation du catalyseur après 15 minutes de dépôt

A ce stade de la synthèse, les propriétés des nanotubes (rapport  $I_D/I_G$  en Raman, température de décomposition) sont désormais identiques à celles du matériau final et seul le diamètre moyen du matériau composite continue encore à augmenter.

Le spectre Mössbauer de l'échantillon (Figure 2.56) présente deux signaux : le sextuplet attribué au carbure de fer et un doublet dont le déplacement chimique de 0,166 mm/s et l'éclatement quadripolaire de 0,47 mm/s correspondent au carbure de fer superparamagnétique [43,44] observé en général pour des particules de petites tailles (environ 10 nm). Au regard de la proportion du signal (Tableau 2.14), il doit vraisemblablement s'agir de carbures dispersés à l'intérieur du support, ou du moins dans ces fragments. Nous pensons que ce doublet est observé car, dans ce cas, la partie de l'échantillon analysée doit contenir vraisemblablement un peu plus d'alumine que l'échantillon dans sa totalité.

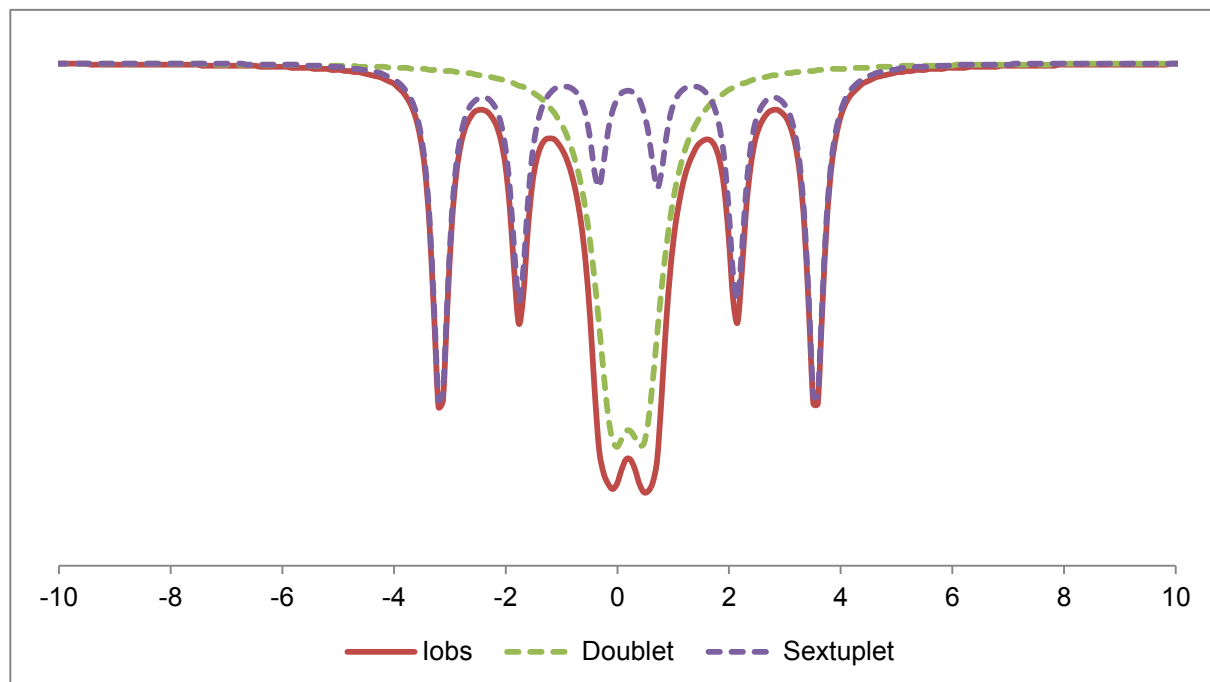


Figure 2.56 : Spectre Mössbauer du matériau après 15 minutes de dépôt



Signaux	$\delta$ (mm/s)	$\Delta$ (mm/s)	H (kOe)	R (%)	Attribution
Doublet	0,166	0,47	0	25,4	Fe <sub>3</sub> C superparamagnétique
Sextuplet	0,307	0	245,4	74,6	Fe <sub>3</sub> C

Tableau 2.14 : Paramètres Mössbauer du matériau après 15 minutes de dépôt

Le diffractogramme X (Figure 2.57) reste inchangé par rapport à celui obtenu après 10 minutes de réaction.

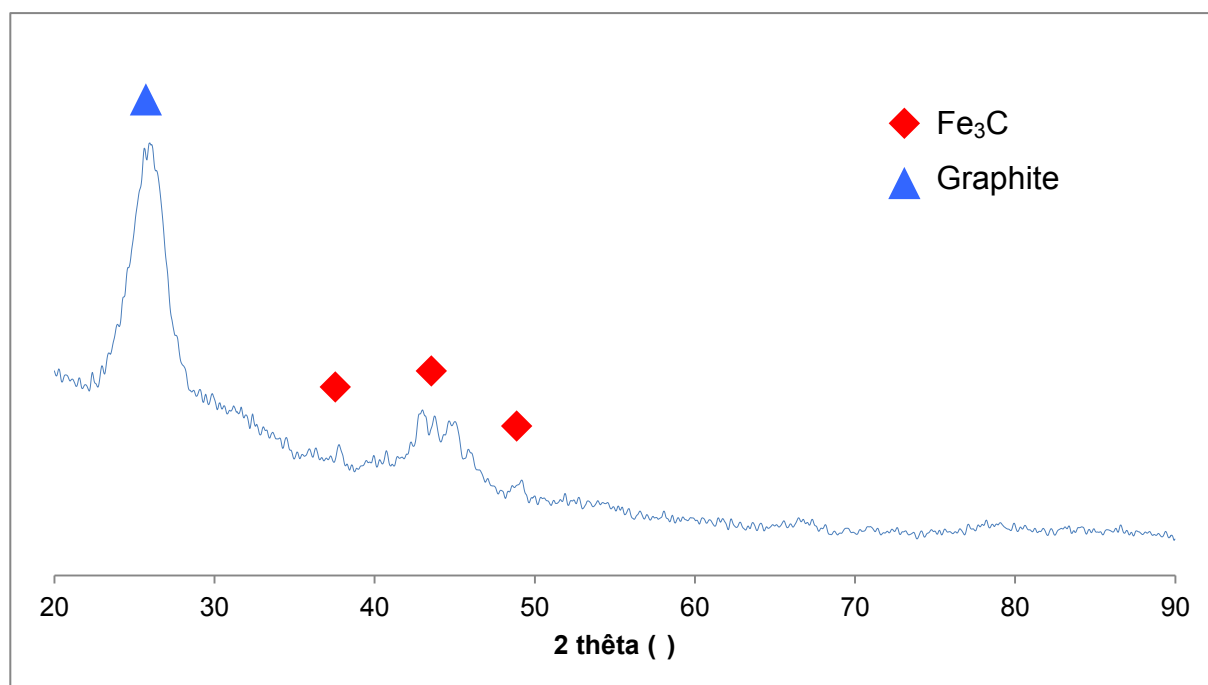


Figure 2.57 : Diffractogramme X du matériau après 15 minutes de dépôt

### 3.4.7. Caractérisation du catalyseur après 30 minutes de dépôt

La quantité de carbone déposée au bout de 30 minutes est de 11,5 g<sub>C</sub>/g<sub>cat</sub> et la majorité des grains a désormais atteint la taille maximale. Il n'y aura plus maintenant qu'une croissance très faible et les propriétés du composite resteront stables.

En ce qui concerne les espèces chimiques, on ne note aucun changement au niveau de la diffraction des rayons X (Figure 2.58), où l'on retrouve les raies associées au carbure de fer et le pic de diffraction  $d_{002}$  du graphite.

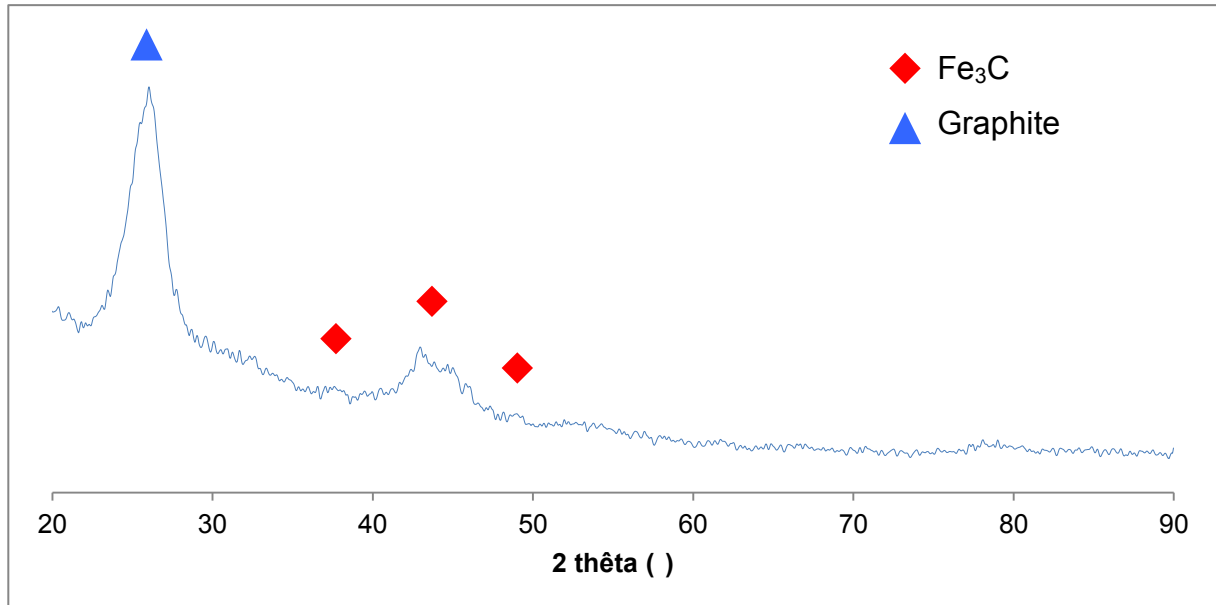


Figure 2.58 : Diffractogramme X du matériau après 30 minutes

En spectroscopie Mössbauer (Figure 2.59 et Tableau 2.15), on ne retrouve qu'un seul signal, le sextuplet classique de Fe<sub>3</sub>C.

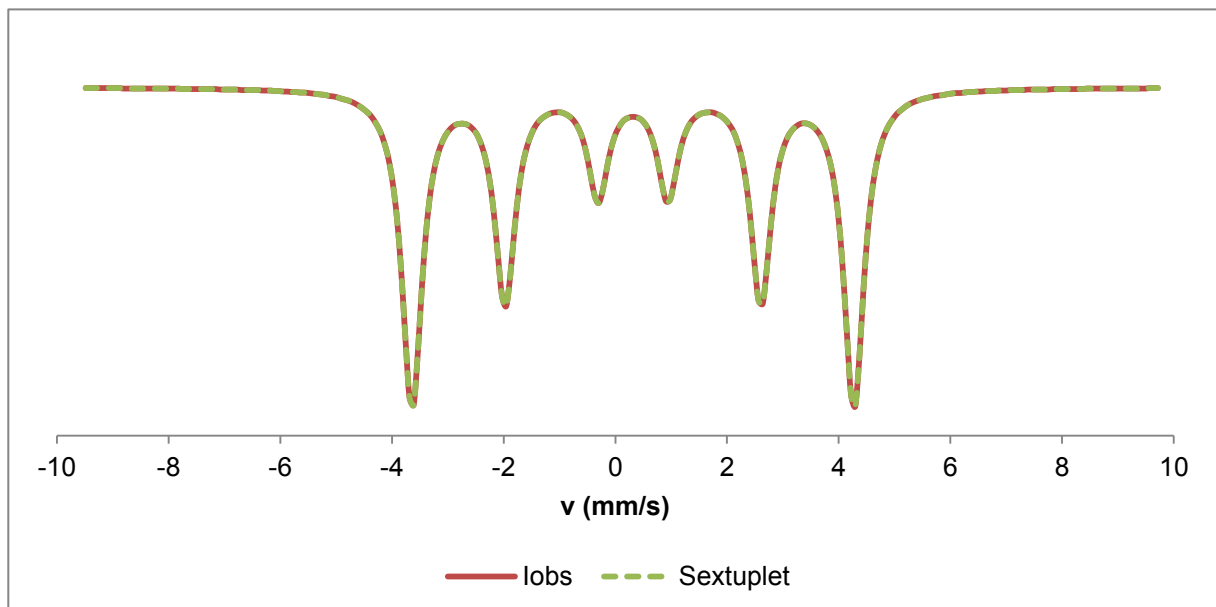


Figure 2.59 : Spectre Mössbauer du matériau obtenu après 30 minutes de dépôt

Signaux	$\delta$ (mm/s)	$\Delta$ (mm/s)	H (kOe)	R (%)	Attribution
Sextuplet	0,311	0	245,47	100	Fe <sub>3</sub> C

Tableau 2.15 : Paramètres Mössbauer du matériau après trente minutes de dépôt

### 3.4.8. Caractérisation du catalyseur après 60 minutes de dépôt

La quantité de carbone n'a que très peu évoluée en 30 minutes de réaction supplémentaire. Au niveau des espèces chimiques, on retrouve les mêmes valeurs que pour l'échantillon à 30 minutes.

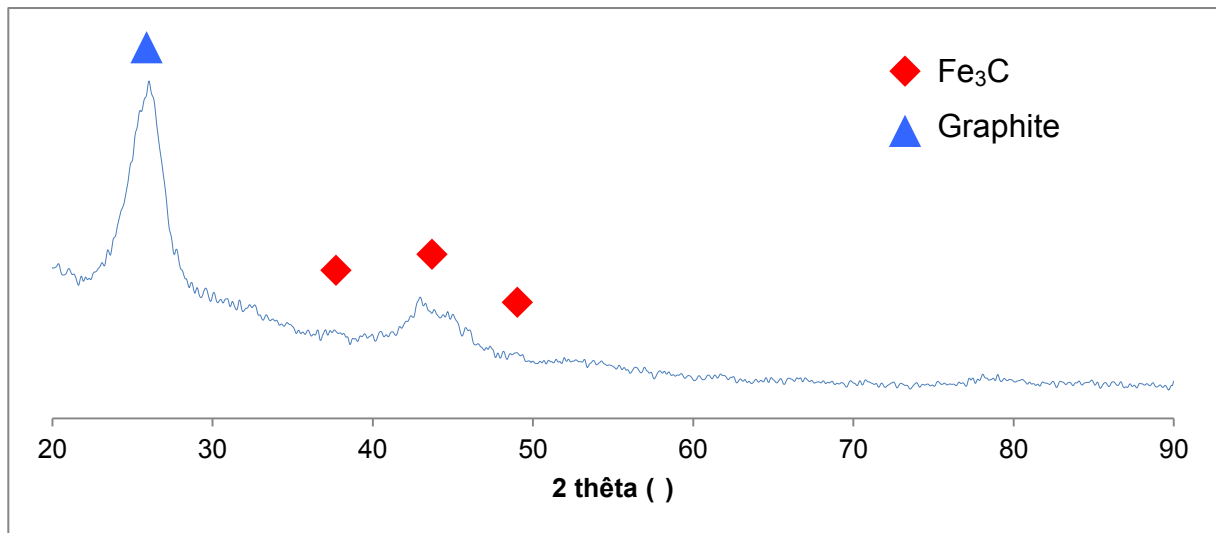


Figure 2.60 : Diffractogramme X du matériau après 60 minutes

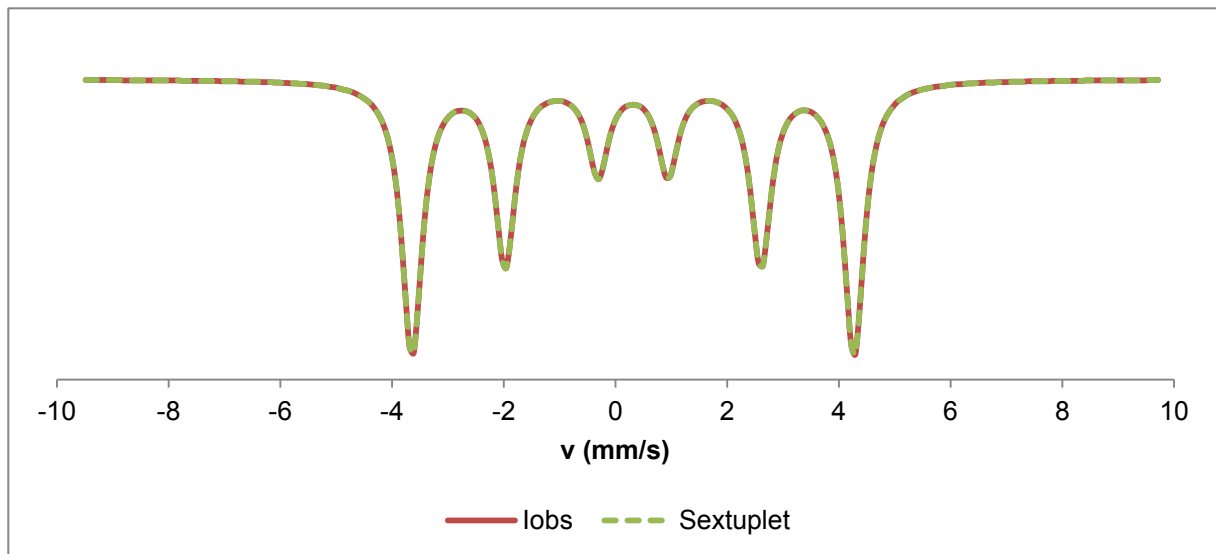


Figure 2.61 : Spectre Mössbauer du matériau obtenu après 60 minutes de dépôt

Signaux	$\delta$ (mm/s)	$\Delta$ (mm/s)	H (kOe)	R (%)	Attribution
Sextuplet	0,323	0	247,8	100	Fe <sub>3</sub> C

Tableau 2.16 : Paramètres Mössbauer du matériau après 60 minutes de dépôt

L'évolution des proportions du fer contenu dans les différentes phases oxydes, métal et carbure ainsi que les différentes étapes de la croissance des nanotubes de carbone sont présentées sur la Figure 2.62. On définit les étapes de réaction suivante :

- a) Catalyseur après l'étape de chauffe de structure et de composition identique au catalyseur dénitrifié.
- b) Catalyseur après l'étape de réduction : le film de surface a été réduit en fer tandis que la couche de surface de l'alumine est désormais composée de maghémite. Une réduction partielle des particules d'hématite en FeO est observée.
- c) Après une minute de réaction, le film métallique a explosé en de petites particules de plusieurs centaines de nanomètres de carbure de fer. On distingue les premiers MWCNTs entre le support et la gangue.
- d) Au bout de 5 minutes de réaction, la maghémite en surface de l'alumine s'est transformée en carbure de fer. La croissance des nanotubes de carbone se fait en soulevant et en consommant le film métallique.
- e) La croissance « secondaire » des nanotubes débute dans la couche de surface de l'alumine qui commence à se fragmenter (environ à 7 minutes de réaction).
- f) Sous l'effet de l'éclatement du grain, les petites particules d'hématite sont réduites puis carburisées entraînant à leur tour une croissance « secondaire » des nanotubes ainsi que la progression de l'éclatement du support (environ à 13 minutes de réaction).
- g) L'alumine a éclaté en plusieurs fragments qui restent enfermés dans un cocon de MWCNTs malgré la croissance secondaire. La croissance des nanotubes continue fortement jusqu'à 30 minutes puis ralentit fortement

(divisée par 10) au delà. On peut ainsi conclure que le temps de séjour idéal du catalyseur dans le réacteur est de 30 minutes.

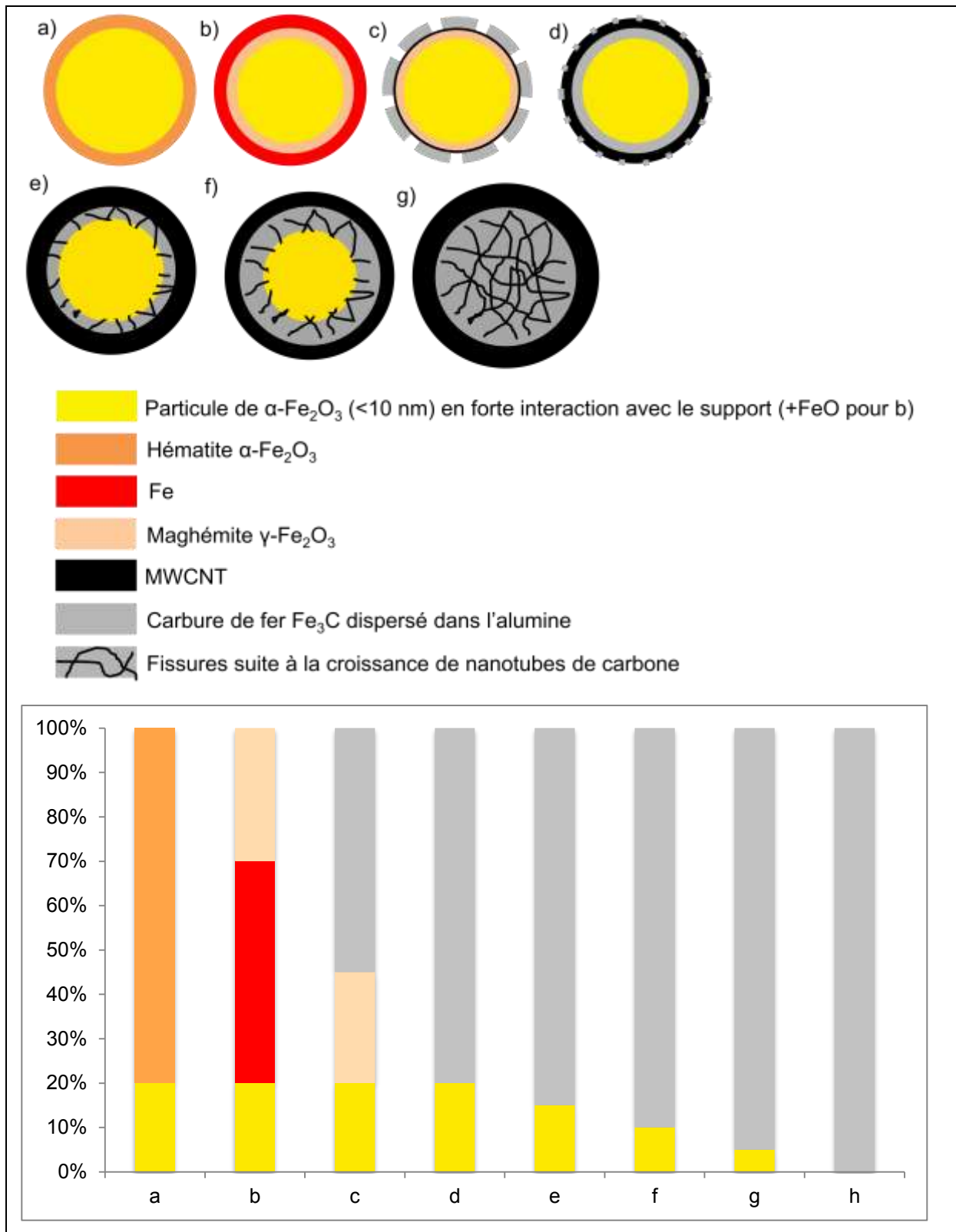


Figure 2.62 : Evolution du catalyseur et des espèces chimiques au cours de la synthèse de nanotubes de carbone

### **Principales conclusions du chapitre :**

- ☒ Le procédé Arkema d'imprégnation en voie sèche en lit fluidisé agité permet de déposer préférentiellement le fer à la surface du catalyseur (rapport atomique  $Fe^{surf}/Fe^{coeur}$  de 5,6).
- ☒ Après un traitement thermique, le fer se trouve sous forme d'un film discontinue d'hématite à la surface du catalyseur ainsi que dispersée dans le support sous forme de petites particules de  $\alpha-Fe_2O_3$ .
- ☒ On observe une croissance rapide des MWCNTs pendant les 30 premières minutes de la réaction et une désactivation progressive du catalyseur pour les temps plus longs.
- ☒ Tout le fer du catalyseur est transformé en carbure au bout de 10 minutes de réaction ce qui signifie que tout le fer est utilisé pour la croissance des MWCNTs.
- ☒ On observe un éclatement du support au bout de 10 minutes de réaction suite à une croissance « secondaire », sans pour autant que la pelote éclate. L'alumine restera confinée à l'intérieur du grain pendant la synthèse.

## **4. Références bibliographiques**

[1] A.-C. Dupuis, *Progr. Mater. Sci.*, **2005**, 50, 929.

[2] S. Bordere, D. Cochard, E. Dutilh, P. Gaillard, D. Plee, *World Patent*, WO2006/082325 A1.

- [3] A. K. M. Fazle Kibria, Y. H. Mo, K. S. Nahm, M. J. Kim, *Carbon*, **2002**, 40, 1241.
- [4] N. Nagaraju, A. Fonseca, Z. Konya, J. B. Nagy, *J. Mol. Catal. A*, **2002**, 181, 57.
- [5] H. Ago, K. Nakamura, S. Imamura, M. Tsuji, *Chem. Phys. Lett.*, **2004**, 391, 308.
- [6] A. Kukovecz, Z. Konya, N. Nagaraju, I. Willems, A. Tamasi, A. Fonseca, J. B. Nagy, I. Kiricsi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2000**, 2, 3071.
- [7] A. M. Valiente, P. N. Lopez, I. R. Ramos, A. G. Ruiz, C. Li, Q. Xin, *Carbon*, **2000**, 38, 2003.
- [8] L. Shen, X. Zhang, Y. Li, X. Yang, J. Luo, G. Xu, *Nanotechnology*, **2004**, 15, 337.
- [9] L. B. Avdeeva, D. I. Kochubey, Sh. K. Shaikhutdinov, *Appl. Catal. A*, **1999**, 177, 43.
- [10] A. Meier, V. A. Kirillov, G. G. Kuvnishov, Yu. I. Mogilnykh, A. Reller, A. Steinfeld, A. Weidenkaff, *Chem. Eng. Sci.*, **1999**, 54, 3341.
- [11] A. Peigney, C. Laurent, A. Rousset, *J. Mater. Chem.*, **1999**, 9, 1167.
- [12] S. Buchholz, V. Michele, Leslaw, C. Munnich, R. Rudolf, A. Wolf, *U.S Patent*, US2008/0003169A1
- [13] K. L. Choy, *Progress Mater. Sci.*, **2003**, 48, 57.
- [14] K. Mukai, N. Ohtsuka, M. Sugawara, *Jpn. J. of Appl. Phys.*, **1996**, 35, 2.
- [15] E. L. Lakomaa, *Appl. Surf. Sci.*, **1994**, 75, 185.
- [16] M. Utriainen, S. Lehto, L. Niinisto, C. Ducso, N. Q. Khanh, Z. E. Horvath, *Thin Solid Films*, **1997**, 297, 39.
- [17] K. Hernadi, A. Fonseca, J. B. Nagy, A. Fudala, D. Bernaerts, I. Kiricsi, *Appl. Catal. A*, **2002**, 228, 103
- [18] P. Serp, P. Kalck, R. Feurer, *Chem. Rev.*, **2002**, 102, 3085.
- [19] D. Venegoni, P. Serp, R. Feurer, Y. Kihn, C. Vahlas, P. Kalck, *Carbon*, **2002**, 40, 1799.
- [20] P. Kalck, P. Serp, M. Corrias, *French Patent*, FR0406804.
- [21] D. Plee, R. Philippe, B. Caussat, P. Kalck, P. Serp, *French Patent*, FR0752711.
- [22] B. Guignon, A. Duquenoy, E. Dumoulin, *Industries alimentaires et agricoles*, **2000**, 117, 29.
- [23] S. Desporte, *Thèse INPT*, Toulouse, France, **2005**.
- [24] L. Barthe, *Thèse INPT*, Toulouse, France, **2007**.
- [25] K. Wieczorek-Ciurowa, A. J. Kozak, *J. Therm. Anal. Cal.*, **1999**, 58, 647.
- [26] M. A. A. Elmasry, A. Gaber, E. M. H. Khater, *J. Therm. Anal.*, **1998**, 52, 489.
- [27] A. H. Gadalla, H.-F. Yu, *J. Mater. Res.*, **1990**, 5, 1233.

- [28] S. Music, G. P. Santana, G. Smit, V. K. Garg, *Croatica Chem. Acta*, **1999**, 1, 87.
- [29] L. Duraes, B. F. O. Costa, J. Vasques, J. Campos, A. Portugal, *Mat. Lett.*, **2005**, 59, 859.
- [30] A. Pattek-Janczyk, B. Miczko, A. Waldemar Morawski, *Appl. Cat. A : General*, **1996**, 141, 1.
- [31] A. Peigney, P. Coquay, E. Flahaut, R. E. Vandengerghé, E. De Grave, C. Laurent, *J. Phys. Chem. B*, **2001**, 105, 9699.
- [32] M. Corrias, *Thèse INPT*, Toulouse, France, **2005**.
- [33] R. Philippe, *Thèse INPT*, Toulouse, France, **2006**.
- [34] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, A. Jorio, *Phys. Rep.*, **2005**, 409, 47.
- [35] R. Philippe, B. Caussat, A. Falqui, Y. Kihn, P. Kalck, S. Bordere, D. Plee, P. Gaillard, D. Bernard, P. Serp, *J. Catal.*, **2009**, 263, 345.
- [36] W. K. Jozwiak, E. Kaczmarek, T. P. Maniecki, W. Ignaczak, W. Maniukiewicz, *Appl. Cat. A.*, **2007**, 326, 17.
- [37] X. Gao, J. Shen, Y. Hsia, Y. Chen, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1993**, 89, 1079.
- [38] I. V. Murin, V. M. Smirnov, G. P. Voronkov, V. G. Semenov, V. G. Povarov, B. M. Sinel'nikov, *Solid State Ionics*, **2000**, 133, 203.
- [39] N. He, Y. Kuang, Q. Dai, Y. Miao, A. Zhang, X. Wang, K. Song, Z. Lu, C. Yuan, *Mater. Sci. Eng.*, **1999**, 9, 151.
- [40] E. Matijevic, M. Borkovec, *Surface and colloid science vol. 17*, Kluwer Academic/Plenum Publisher, New York, **2004**.
- [41] N. Randrianantoandro, A. M. Mercier, M. Hervieu, J. M. Grenèche, *Materials Letters*, **2001**, 47, 150.
- [42] Z. Y. Zhong, T. Prozorov, I. Felner, A. Gedanken, *J. Phys. Chem. B.*, **1999**, 103, 947.
- [43] H. J. Grabke, *Mater. And Corr.*, **1998**, 49, 303.
- [44] J. F. Bengoa, A. M. Alvarez, M. V. Cagnoli, N. G. Gallegos, S. G. Marchetti, *Appl. Cat. A : General*, **2007**, 325, 68.
- [45] L. M. Eshelman, W. N. Delgass, *Cat. Today*, **1994**, 21, 229.



# **Chapitre 3**

## **Préparation de catalyseurs bimétalliques à partir du procédé Arkema**

## Chapitre 3 : Préparation de catalyseurs bimétalliques à partir du procédé Arkema

Dans le chapitre précédent, nous avons étudié la préparation du catalyseur à partir du procédé Arkema et la synthèse des nanotubes de carbone, afin de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu et de pouvoir tenter d'améliorer l'efficacité du catalyseur. Ainsi, nous avons choisi de nous concentrer sur l'élaboration de catalyseurs bimétalliques à partir du procédé Arkema, qui n'a été utilisé, jusqu'alors, que pour des systèmes monométalliques à base de fer. L'objectif est de trouver de nouveaux catalyseurs permettant d'augmenter le rendement du procédé et si possible de diminuer le nombre de parois des nanotubes formés. Nous pensons que cela permettrait de disperser plus de nanotubes dans les matrices polymères, tout en travaillant avec un chargement identique.

Après avoir décrit nos critères de sélection pour le screening catalytique des métaux, nous présenterons les performances des différents catalyseurs bimétalliques préparés. Parmi eux, nous avons retenu un catalyseur à base de molybdène et de fer qui, une fois optimisé, a montré une activité deux fois supérieure au système monométallique de référence à base de fer. Ce système catalytique est actuellement l'objet d'une demande de brevet.

### **1. Sélection des métaux pour le screening catalytique**

Comme nous l'avons vu, la préparation de catalyseur à partir du procédé Arkema comprend plusieurs étapes ; en pratique, à l'échelle du laboratoire, il faudra compter une semaine pour élaborer un système catalytique car, pour des raisons de sécurité, nous sommes obligés d'interrompre chaque soir la synthèse. Cette contrainte de temps, nous empêche de multiplier les expériences et nous oblige ainsi à faire une sélection des métaux pour le screening métallique et à nous limiter à une seule teneur en co-catalyseur. Nous avons bien envisagé d'utiliser des méthodes de préparation plus rapides (imprégnation, précipitation), mais les catalyseurs obtenus sont tellement éloignés chimiquement et structurellement de notre système que nous

avons préféré écarter cette possibilité car les résultats ne seraient vraisemblablement pas transposables d'une technique à l'autre.

Pour effectuer notre sélection des co-catalyseurs, nous nous sommes appuyés sur une étude bibliographique afin de dresser un tableau des métaux pouvant améliorer le rendement de la synthèse et/ou diminuer le diamètre des nanotubes de carbone. Cette liste a ensuite été ajustée en fonction des différentes contraintes expérimentales.

### **1.1. Etude bibliographique**

Nous avons détaillé dans la première partie de ce manuscrit le mécanisme supposé de croissance des nanotubes de carbone. Ce dernier peut être vu comme une succession de 8 étapes :

1. la diffusion du réactif à travers la phase gaz entourant les grains et dans les pores du catalyseur
2. l'adsorption du réactif sur la surface du catalyseur
3. la décomposition du précurseur carboné
4. la dissolution des atomes de carbone
5. la diffusion à travers ou en surface de la particule de catalyseur
6. la précipitation du carbone au niveau du site de croissance
7. la formation de la structure carbonée
8. la désactivation du catalyseur

La plupart des ces étapes peuvent être influencées par la composition chimique du catalyseur mais seules les étapes 3 et 5 jouent sur la cinétique de la réaction. En s'appuyant sur le travail effectué dans l'introduction bibliographique, nous avons ainsi sélectionné des éléments capables de jouer sur la vitesse d'au moins une de ces deux étapes (Tableau 3.1). En associant dans notre cas un de ces co-catalyseurs au fer, on devrait améliorer l'activité catalytique par rapport au système monométallique.

Comme nous l'avons vu dans le premier chapitre, il est généralement admis que le diamètre des nanotubes de carbone est lié à la taille des particules leur

donnant naissance. Il est ainsi envisageable de contrôler le diamètre de ces structures carbonées en déposant des nanoparticules de la taille désirée à la surface du support [1-3]. Dans notre cas, il n'est toutefois pas possible de procéder de la sorte car, comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, la phase active est déposée sous forme d'un film discontinu à la surface de l'alumine. D'autres méthodes peuvent être alors employées pour maîtriser le diamètre des nanotubes : réaliser une étape de prétraitement sur le catalyseur, généralement sous atmosphère de NH<sub>3</sub>, qui permet de former des particules [4,5], jouer sur les conditions opératoires de synthèse et en particulier sur la quantité de carbone envoyé pour des synthèses par pyrolyse de spray [6,7] ou bien, ce qui nous intéresse dans notre cas, jouer sur la composition chimique du catalyseur [7-10].

Le Tableau 3.1 présente, d'après notre étude bibliographique, les co-catalyseurs ayant un effet sur le rendement de la synthèse des nanotubes de carbone ou bien sur le diamètre des nanostructures obtenues.

<b>Métal</b>	<b>Effet</b>	<b>Ref</b>
Ni	Augmentation du X	[11-14]
	Diminution du diamètre des MWCNTs	[13-15]
Co	Augmentation du X	[11,16,17]
Groupe du platine	Augmentation du X	[18-20]
Zn	Augmentation du X	[21]
Mo	Augmentation du X	[22-25]
Mn	Augmentation du X	[26]
In	Augmentation du X	[27]
Ti	Augmentation du X	[28]
S	Diminution du diamètre des SWCNTs	[29-31]
K	Augmentation du X	[32]
Y	Diminution du diamètre des SWCNTs	[33]
V	Diminution du diamètre des MWCNTs	[10]
Cr	Augmentation du X	[34]

*Tableau 3.1 : Liste de co-catalyseurs suggérés par notre étude bibliographique*

## 1.2. Contraintes expérimentales

Afin de pouvoir être utilisé avec le procédé Arkema, le précurseur du co-catalyseur devra être suffisamment soluble dans une solution aqueuse de nitrate de fer concentrée afin que l'on puisse avoir des teneurs théoriques en co-catalyseur de l'ordre de 2 à 3% massique du produit final. Cette valeur a été choisie en accord avec Arkema, de sorte à respecter le plus possible leur démarche consistant à utiliser un catalyseur « propre » à base de fer. Idéalement, on cherchera à utiliser des nitrates comme précurseur. De plus, nous écarterons les précurseurs trop chers afin que le prix du catalyseur reste raisonnable. En effet, nous envisageons d'utiliser ces nouveaux systèmes à l'échelle industrielle et leur coût pourrait être un frein à leur développement. Enfin, on ne prendra pas non plus des précurseurs dont la décomposition thermique pourrait donner des produits dangereux ( $\text{Cl}_2$  par exemple). Le Tableau 3.2 reprend les co-catalyseurs suggérés par la littérature et présente leur compatibilité avec les critères expérimentaux que nous venons de présenter.

Métal	Précurseur soluble	Prix (€/g) <sup>a)</sup>
Ni	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 - 6 \text{H}_2\text{O}$	0,09
Co	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 - 6 \text{H}_2\text{O}$	0,33
Groupe du platine	$\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 - 2 \text{H}_2\text{O}$	75
Zn	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 - 6 \text{H}_2\text{O}$	0,01
Mo	$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} - 4 \text{H}_2\text{O}$	0,25
Mn	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 - 4 \text{H}_2\text{O}$	0,12
Ti	Non trouvé	
In	$\text{In}(\text{NO}_3)_3 - x \text{H}_2\text{O}$	5,6
S	$\text{Fe}(\text{SO}_4) - 7 \text{H}_2\text{O}$	0,03
K	$\text{K}(\text{NO}_3)$	0,02
Y	$\text{Y}(\text{NO}_3)_6 - 6 \text{H}_2\text{O}$	0,95
V	Non trouvé	
Cr	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 - 9 \text{H}_2\text{O}$	0,28

Tableau 3.2 : Compatibilité des critères expérimentaux avec les co-catalyseurs, en vert les métaux remplissant les contraintes expérimentales, en rouge ceux ne les remplissant pas, <sup>a)</sup> calculé à partir du catalogue Sigma Aldrich

La liste des co-catalyseurs possible se restreint donc au cobalt, au nickel, au zinc, au molybdène, au manganèse, au soufre, au potassium et au chrome. Parmi ces 8 éléments, nous avons décidé d'écarter le cobalt, le nickel et le chrome. Pour les deux premiers, ce choix nous a été dicté par un souci d'innovation, ces deux métaux ayant en effet été déjà largement décrits. Enfin, pour le chrome, nous sommes sceptiques sur sa capacité à augmenter le X car ses carbures sont en général très stables. Nous avons donc préféré nous concentrer sur d'autres éléments. Au final, nous avons donc choisi de préparer 6 systèmes : Fe-Zn, Fe-Mo, Fe-Mn, Fe-S, Fe-K et Fe-Al. Nous expliquerons ce dernier choix dans la seconde partie de ce chapitre.

## **2. Performances des différents systèmes bimétalliques préparés**

Au cours de cette partie, nous allons détailler un à un les systèmes bimétalliques que nous avons préparés. Après une caractérisation sommaire des catalyseurs, nous nous intéresserons à leurs performances catalytiques pour la synthèse de nanotubes de carbone et nous caractériserons les nanostructures obtenues. Les conditions de synthèse (température, durée d'imprégnation, débits de liquide et de gaz, masse d'alumine) resteront inchangées par rapport au catalyseur de référence Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### **2.1. Le catalyseur Fe-K/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Afin d'introduire de l'oxyde de potassium dans la composition de la phase active du catalyseur, nous avons ajouté du nitrate de potassium à la solution de nitrate de fer de sorte à avoir un pourcentage théorique de fer et de potassium de 31% et 2% massique respectivement. Le produit obtenu après l'imprégnation sèche du support est ensuite dénitrifié à 200°C puis 400°C et sa composition chimique (Tableau 3.3) est alors déterminée par analyse élémentaire, pour l'azote, et dosage ICP-MS pour les métaux, le pourcentage d'oxygène étant lui déduit à partir de ces résultats. La température de décomposition du nitrate de potassium étant très supérieure à celle du nitrate de fer (1113 K [35] contre 523 K [36]), cela pourrait

expliquer pourquoi on trouve plus d'azote dans le catalyseur Fe-K/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que dans Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Catalyseur	%Fe	%Al	%O	%K	%N
Fe/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	33,4	36,6	29,7	-	0,3
Fe-K/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	29,8	35,4	32,6	1,4	0,8

Tableau 3.3 : Composition du catalyseur Fe-K/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dénitrifié

Le diamètre moyen en volume du catalyseur Fe-K/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, mesuré par granulométrie laser en voie sèche, est identique à celui obtenu pour le système monométallique à base de fer. De plus, on constate en MEB (Figure 3.1) que la structure des grains est aussi identique. La phase active, composée de fer et d'oxyde de potassium, est ainsi principalement localisée à la surface du support comme le montre le pointé EDX de la Figure 3.1

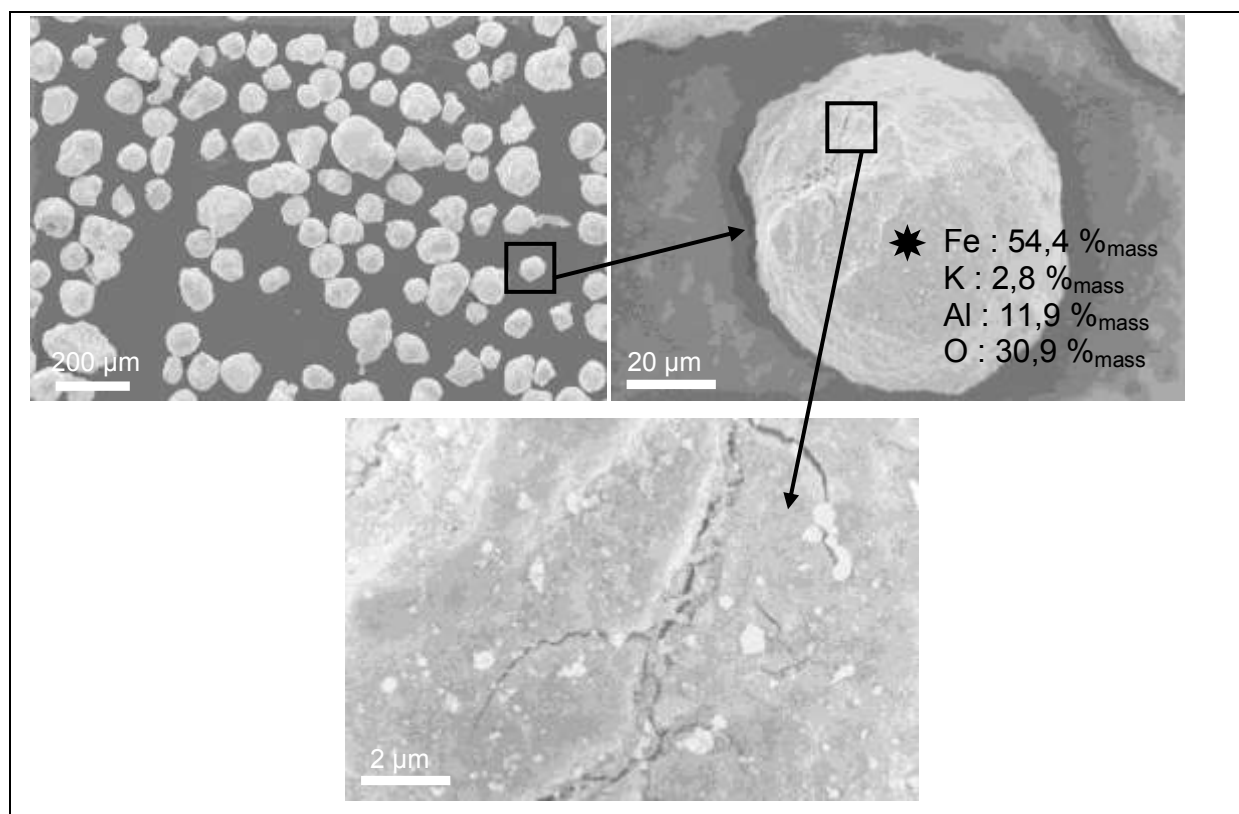


Figure 3.1 : Clichés de MEB du catalyseur Fe-K/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

L'analyse de l'échantillon par diffraction des rayons X (Figure 3.2) ne présente aucune différence par rapport au catalyseur de référence. On retrouve ainsi les raies

de diffraction associées à l'alumine et à l'hématite. En ce qui concerne l'oxyde de potassium, il est fort probable qu'il soit sous forme amorphe comme le précurseur n'est pas totalement décomposé à la température de réaction. Ceci expliquerait alors pourquoi on ne trouve aucun pic associé à une de ces espèces.

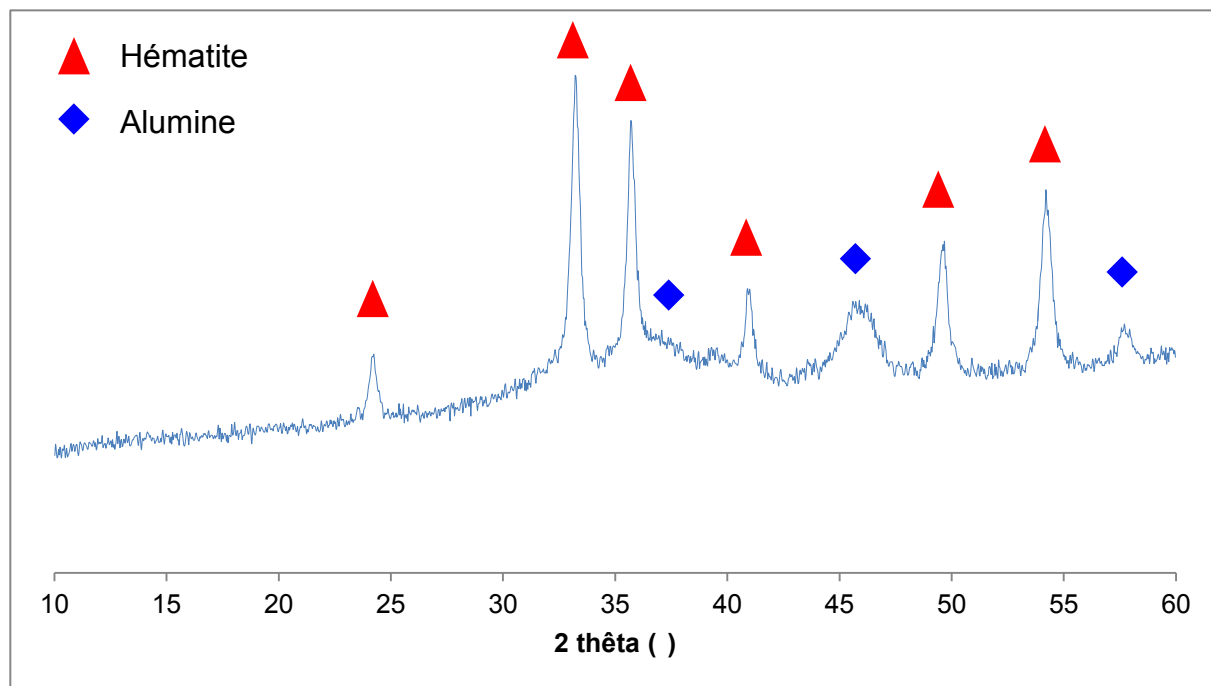


Figure 3.2 : Diffractogramme X du catalyseur Fe-K/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Le test standard de synthèse de nanotubes de carbone, présenté dans la partie précédente, a été utilisé pour évaluer les performances catalytiques du système Fe-K. La comparaison avec le catalyseur Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Tableau 3.4) montre une très forte perte d'activité pour le système contenant de l'oxyde de potassium. Ce résultat est en contradiction avec ceux de la littérature [32], où l'on observe plutôt une légère augmentation du rendement, et tend à montrer que la synergie entre les deux éléments dépend aussi de la méthode de préparation du catalyseur.

Catalyseur	X (g <sub>C</sub> /g <sub>cat</sub> )	A (g <sub>C</sub> /g <sub>Fe</sub> /h)
Fe/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,3	45,8
Fe-K/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,6	18,8

Tableau 3.4 : Performances du catalyseur Fe-K/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pour la synthèse de MWCNT



Le matériau obtenu a ensuite été caractérisé par analyse thermogravimétrique (Figure 3.3). Celle-ci montre que le système catalytique produit de façon sélective des nanotubes de carbone dont la température de décomposition est légèrement plus basse que pour un catalyseur Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (610°C contre 650°C). Cette variation peut venir du fait que la réaction d'oxydation des nanotubes de carbone est catalysée par le fer, qui est en quantité plus importante dans le cas des MWCNTs produits à partir de ce système.

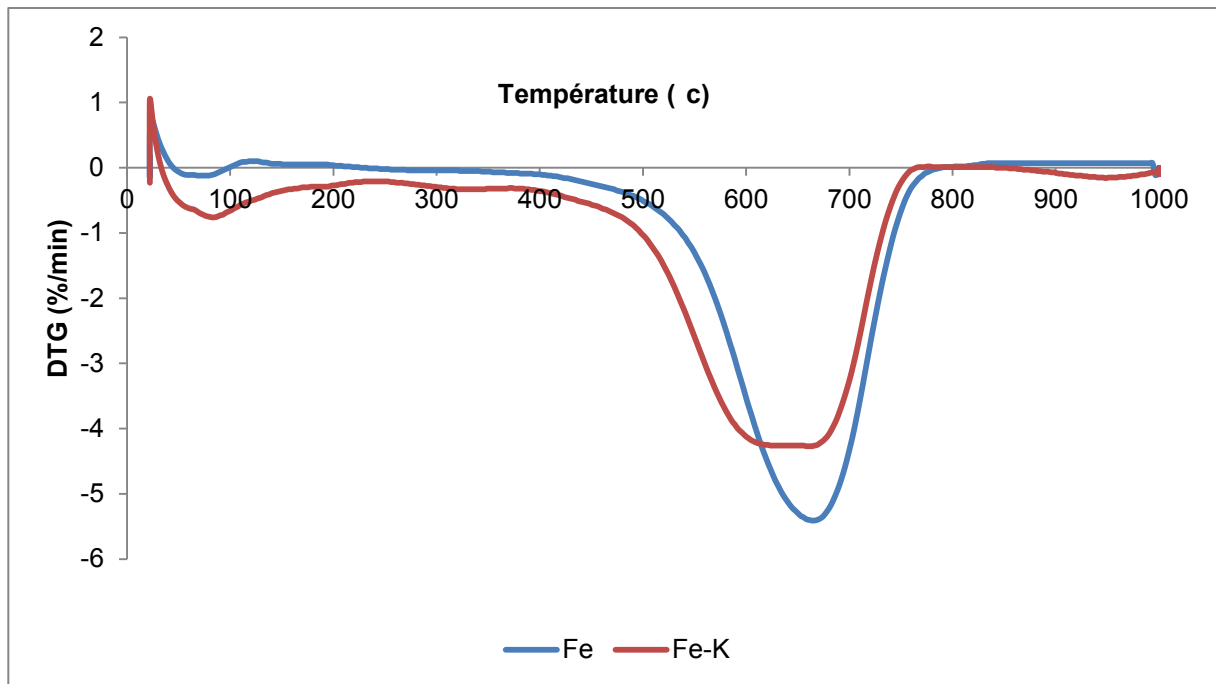


Figure 3.3 : ATG des MWCNTs produits à partir d'un catalyseur Fe-K/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

En spectroscopie Raman, on a là aussi beaucoup de similitude. Le rapport I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> vaut 1,42 contre 1,45 pour des MWCNTs produits à partir du système monométallique.

En revanche, des différences sont observées en MET (Figure 3.4) où l'on constate que le diamètre externe des MWCNTs est plus fin (diamètre moyen de 8,6 nm contre 10,1 nm). Afin de quantifier exactement le phénomène, nous avons réalisé des clichés HR-MET pour mesurer le diamètre interne auquel nous n'avons pas accès en MET conventionnel. Tout d'abord, même si les valeurs sont légèrement différentes à cause d'une meilleure résolution, on a toujours la même tendance de

diminution des diamètres externes avec le co-catalyseur potassium (Figure 3.5). Les mesures des diamètres internes, quant à elles, montrent que l'on a aussi une baisse de la taille du canal central des nanotubes (4,7 nm contre 6,9 nm). Le nombre moyen de parois de 8,6 étant identique pour chaque échantillon, on peut donc en conclure que le potassium du catalyseur doit diminuer la taille des particules servant à la croissance des MWCNTs.

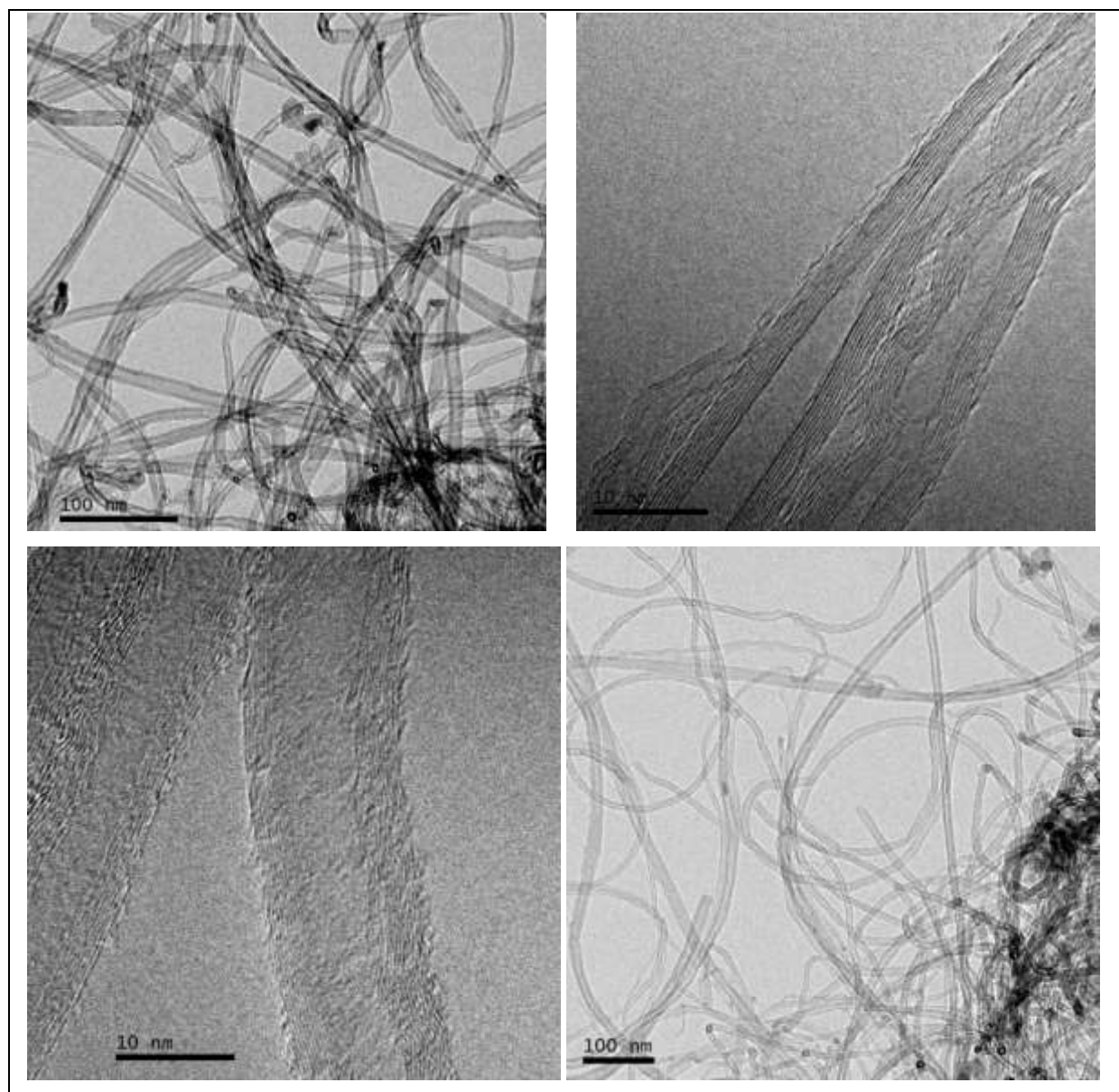


Figure 3.4 : Clichés de MET et de HR-MET de MWCNTs produits à partir d'un catalyseur Fe-K/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

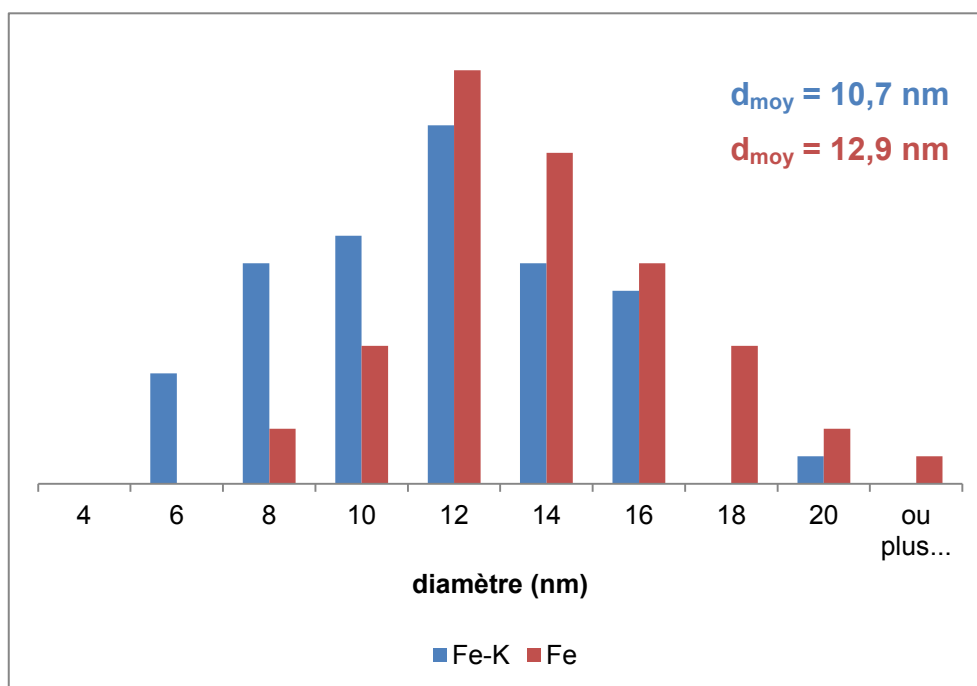


Figure 3.5 : Distribution des diamètres externes (HR-MET) des MWCNTs produits à partir d'un catalyseur Fe-K/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

## 2.2. Le catalyseur Fe-S/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Le soufre est généralement utilisé comme co-catalyseur dans la synthèse des nanotubes de carbone pour sa capacité à jouer sur le diamètre et le nombre de parois de ces structures carbonées [29-31]. Deux explications sont formulées pour expliquer ces résultats dont l'idée principale est que le soufre limite la croissance des tubes à une zone particulière de la particule active. Pour certains auteurs [31], cela pourrait venir d'un empoisonnement au soufre du catalyseur tandis que pour d'autres [29] cela serait dû à la formation locale d'un eutectique FeS-Fe pour lequel la croissance serait énergétiquement plus favorable que pour le fer seul. Afin d'introduire du soufre dans la composition de la phase active, nous avons remplacé un tiers du nitrate de fer par du sulfate de fer. Sa température de décomposition étant supérieure à 600°C [37,38], il restera du soufre du sulfate dans le catalyseur après les différents traitements thermiques qui fera office de co-catalyseur. La composition chimique du système (Tableau 3.5) a été déterminée sur le catalyseur dénitrifié par analyse élémentaire et dosage ICP-MS.

Catalyseur	%Fe	%Al	%O	%S	%N
Fe/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	33,4	36,6	29,7	-	0,3
Fe-S/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	28,9	24,6	41,8	4,3	0,4

Tableau 3.5 : Composition du catalyseur Fe-S/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dénitrifié

Le diamètre moyen des grains de catalyseur est beaucoup plus élevé que pour le système de référence. Le  $d_{50}$  de la poudre est de l'ordre de 500  $\mu\text{m}$ , contre 100  $\mu\text{m}$  pour le catalyseur Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. L'observation en MEB de l'échantillon (Figure 3.6) montre que plusieurs grains de support sont agglomérés entre eux. Normalement, la couche entourant chaque grain aurait dû éclater pendant le traitement thermique à 400°C mais la stabilité du sulfate de fer a permis de conserver cette cohésion. On remarque également que la surface, composée de plusieurs globules coalescés, est totalement différente de celle du catalyseur de référence, probablement à cause de la dénitrification qui doit se dérouler différemment.

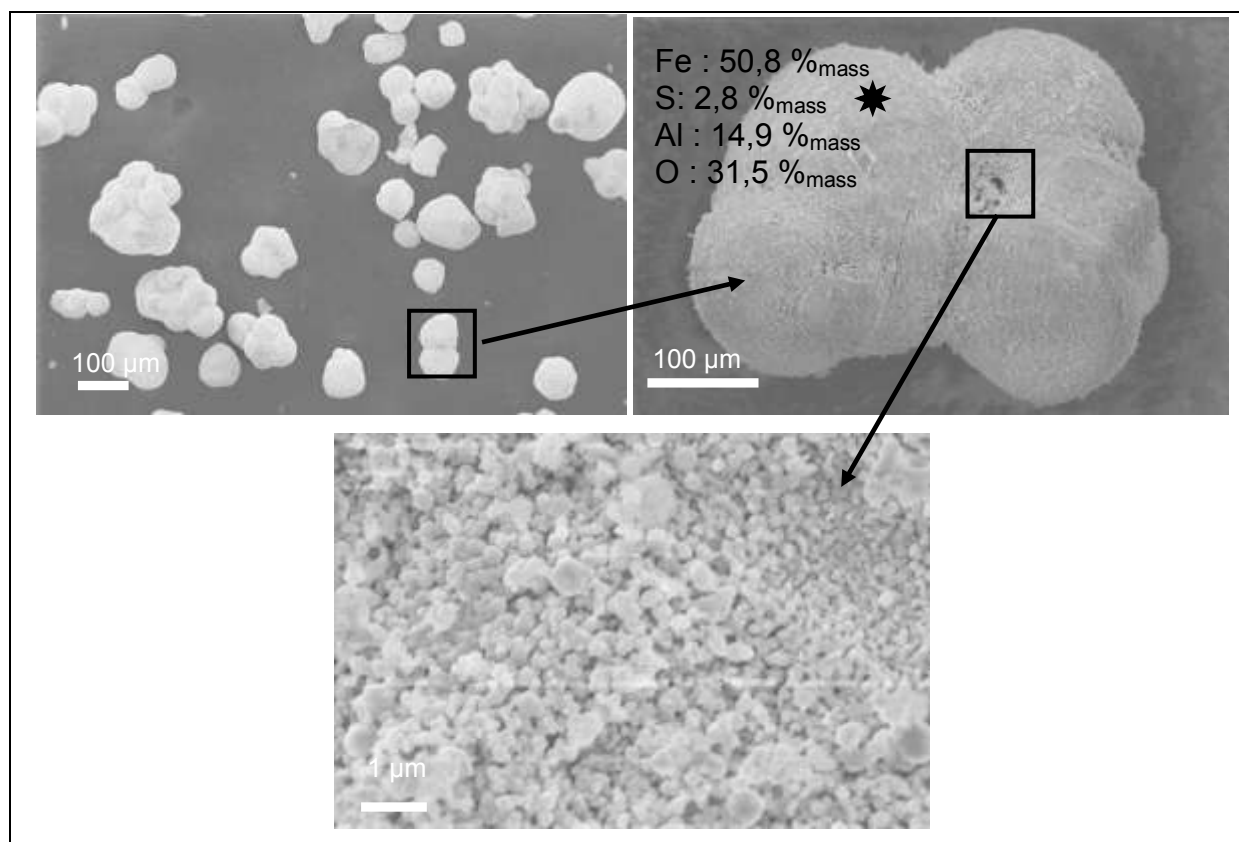


Figure 3.6 : Clichés de MEB du catalyseur Fe-S/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

On constate un élargissement des raies de diffraction de l'alumine et de l'hématite sur le diffractogramme X du catalyseur Fe-S/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Figure 3.7). Ce phénomène s'explique peut être par la présence de soufre qui empêcherait la cristallisation d'une partie de la phase active.

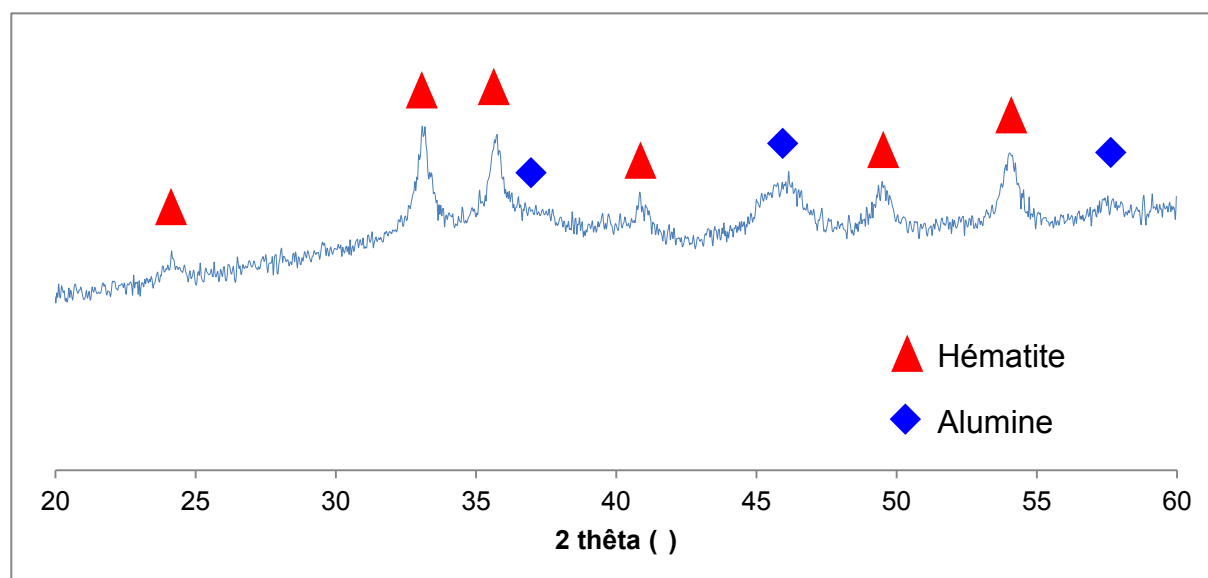


Figure 3.7 : Diffractogramme X du catalyseur Fe-S/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

L'efficacité du système Fe-S, évaluée à partir du test standard, est légèrement en deçà de celle obtenue avec le catalyseur de référence (Tableau 3.6). Il est probable qu'avec des diamètres de grain aussi forts, la fluidisation ait été de moins bonne qualité qu'avec le catalyseur monométallique à base de fer. En revanche, on constate que la poudre obtenue possède une densité non tassée beaucoup plus importante que celle observée habituellement pour des MWCNTs. Ce résultat est intéressant car il permettrait de réduire les volumes de stockage des nanotubes et de faire ainsi de précieuses économies.

Catalyseur	X (gC/g <sub>cat</sub> )	A (gC/g <sub>Fe</sub> /h)	Densité non tassée (g/ml)
Fe/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,3	45,8	0,11
Fe-S/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,5	36,3	0,23

Tableau 3.6 : Performances catalytiques du système Fe-S

Les clichés de MET de l'échantillon (Figure 3.8) montrent que nous avons produit des fibres de carbone de diamètre relativement important (centaine de nanomètres). Le catalyseur n'est donc pas actif pour la synthèse de MWCNTs, probablement à cause du dopage au soufre qui doit modifier les propriétés de la particule catalytique et favoriser une croissance d'autres structures carbonées.

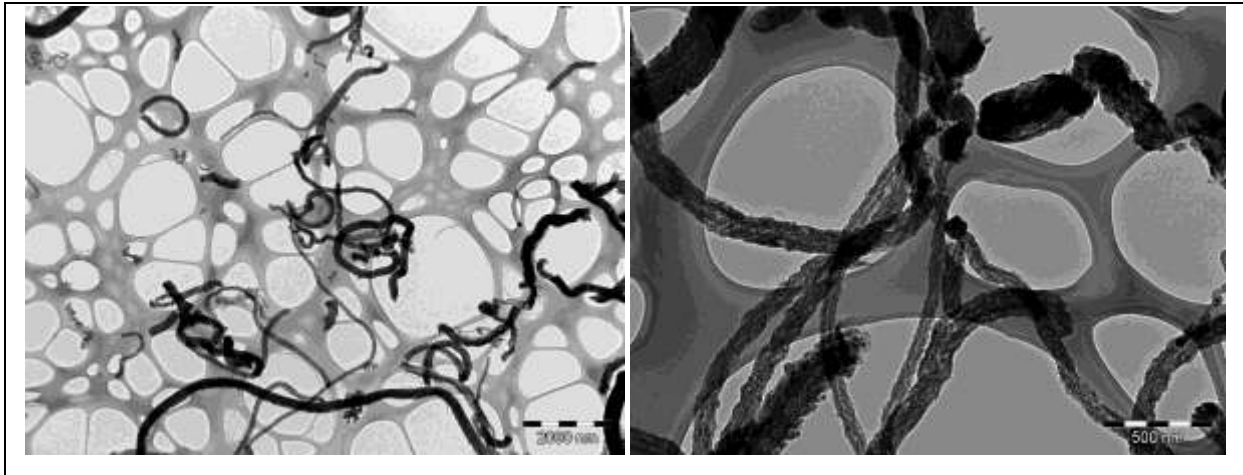


Figure 3.8 : Clichés de MET des CNFs produites à partir du catalyseur Fe-S/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

La spectroscopie Raman nous apprend que ces structures possèdent un faible degré de graphitisation, avec un rapport  $I_D/I_G$  de 1,9. En ATG (Figure 3.9), la température associée à la gazéification du carbone (560°C) est assez proche de celle observée généralement pour des CNFs.

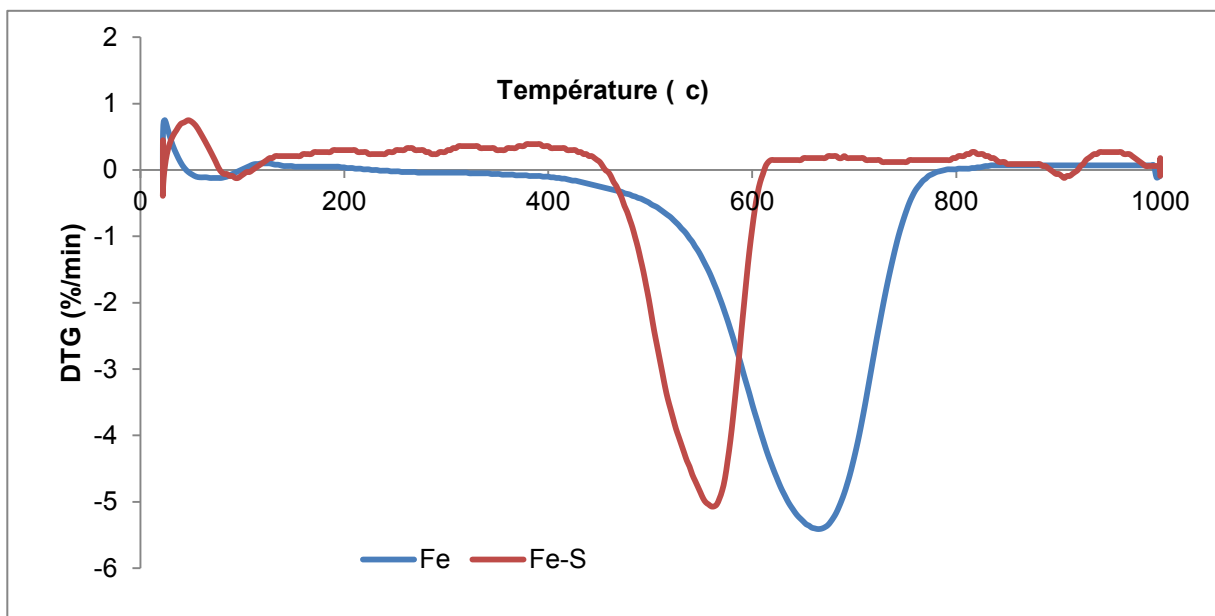


Figure 3.9 : ATG du matériau produit à partir du catalyseur Fe-S/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Ces premiers tests avec le soufre montrent que cet élément joue un rôle actif dans le mécanisme de croissance des nanotubes de carbone. Même si les résultats obtenus sont éloignés de nos espérances, il ne faut pas l'écarter pour autant. En effet, nous n'avons travaillé qu'avec une seule teneur en soufre et peut être que des valeurs plus faibles (1% massique), comme celles utilisées dans la littérature [29-31], nous donneraient des résultats plus probants.

### 2.3. Le catalyseur Fe-Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

L'idée d'utiliser de l'aluminium comme co-catalyseur nous est venue en observant le mécanisme de croissance des nanotubes de carbone. Dans le chapitre précédent, nous avons montré que, dès les premiers instants de la réaction, la gangue métallique explose en plusieurs fragments. Ce phénomène, bien connu dans la métallurgie sous le nom de « dusting », se produit vraisemblablement au niveau des joints de grain et il est généralement avancé pour expliquer la formation de nanotubes de carbone à partir de films ou de grosses particules (Figure 3.10) [39]. Nous pensons que l'introduction d'alumine dans la couche métallique devrait augmenter la concentration en joints de grain et permettre, lors de l'éclatement du film, de former de plus petites particules. Les nanotubes de carbone ainsi préparés devraient avoir alors un diamètre plus fin que ceux élaborés à partir du catalyseur standard.

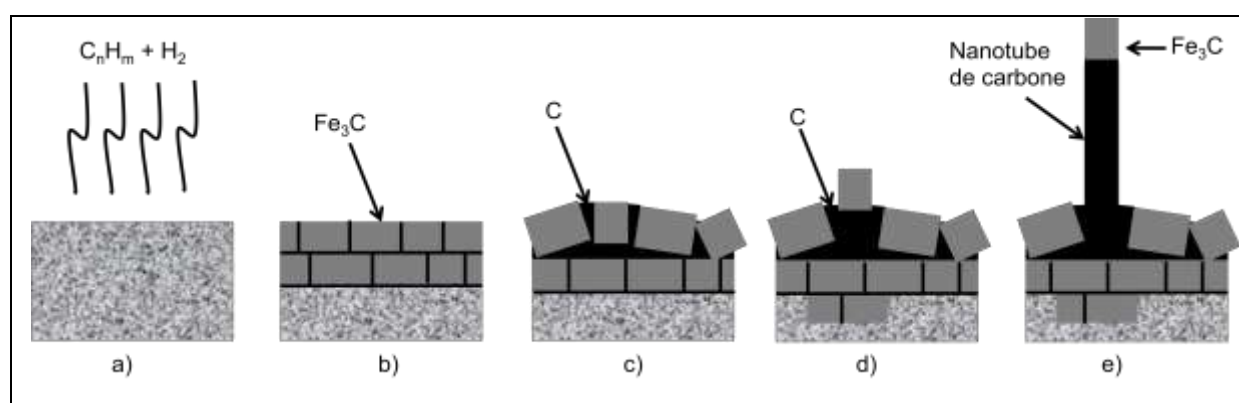


Figure 3.10 : Principe du « dusting » appliqué à la croissance de nanotubes de carbone (d'après [39])

- a) Saturation du métal en carbone
- b) Dissolution du carbone et formation de carbure de fer à la surface du métal. Des défauts apparaissent suite à l'augmentation du volume (environ 10%) à cause des carbures.
- c) Diffusion du carbone à travers les carbures et précipitation du carbone au niveau des défauts. Son accumulation au niveau des défauts entraîne la séparation des particules de carbure.
- d) Le gaz peut désormais pénétrer à l'intérieur de la particule via les différentes fissures du film ce qui entraîne la formation de nouveaux carbures de fer.
- e) Le carbone continue de précipiter et les nanotubes commencent à se former.

Pour préparer un tel catalyseur, nous avons ajouté du nitrate d'aluminium à la solution aqueuse de nitrate de fer de sorte que l'aluminium apporté par le nitrate représente 5% de la masse totale du catalyseur. La composition chimique du catalyseur (Tableau 3.7) a été déterminée après le traitement thermique à 400°C par ICP-MS et analyse élémentaire.

Catalyseur	%Fe	%Al	%O	%N
Fe/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	33,4	36,6	29,7	0,3
Fe-Al/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30,3	33,8	35,5	0,4

Tableau 3.7 : Composition du catalyseur Fe-Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

L'observation en MEB des grains de catalyseur (Figure 3.11) ne présente aucune différence par rapport à un système monométallique à base de fer. On retrouve une gangue métallique discontinue autour de chaque grain qui constitue l'essentiel de la phase active. Le diamètre moyen en volume déterminé par granulométrie laser en voie sèche est quant à lui légèrement supérieur (114 µm contre 98 µm).



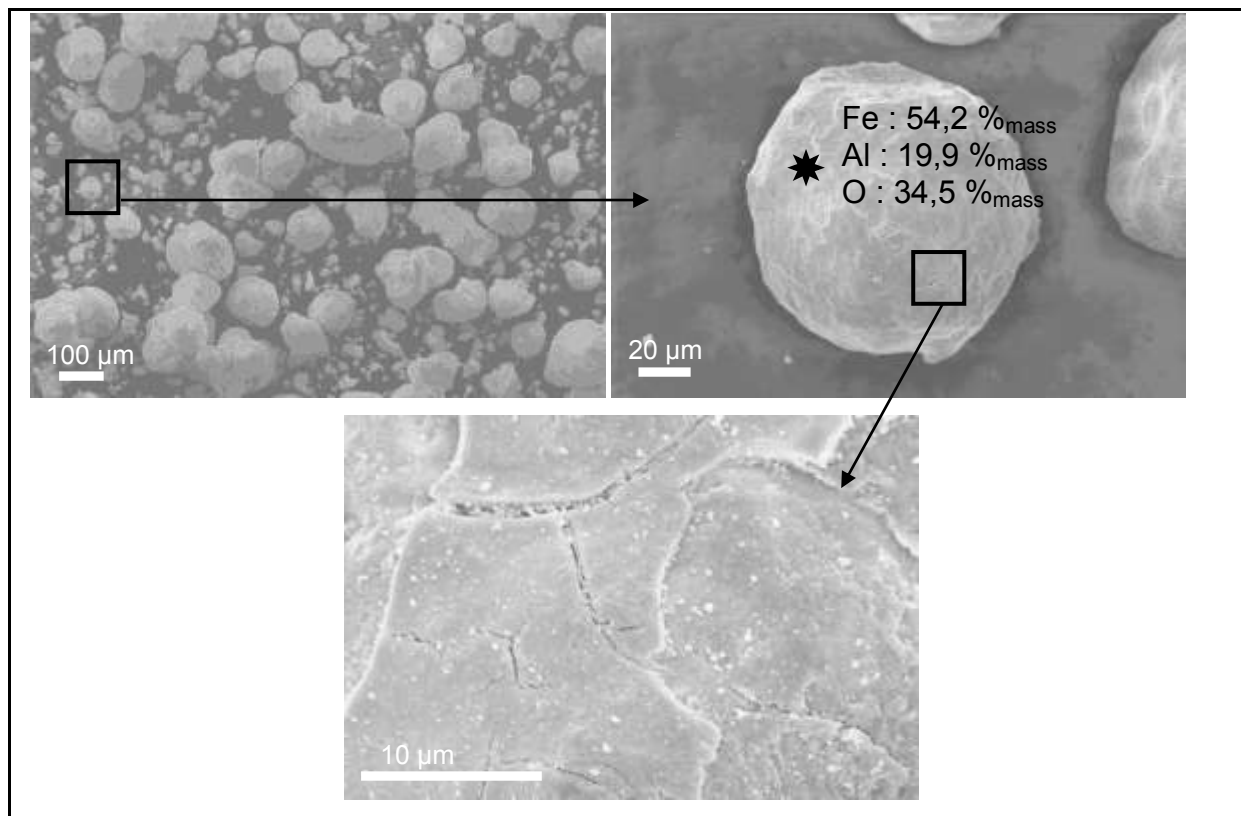


Figure 3.11 : Clichés de MEB du catalyseur Fe-Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Le diffractogramme X (Figure 3.12) est lui aussi identique à celui du catalyseur Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

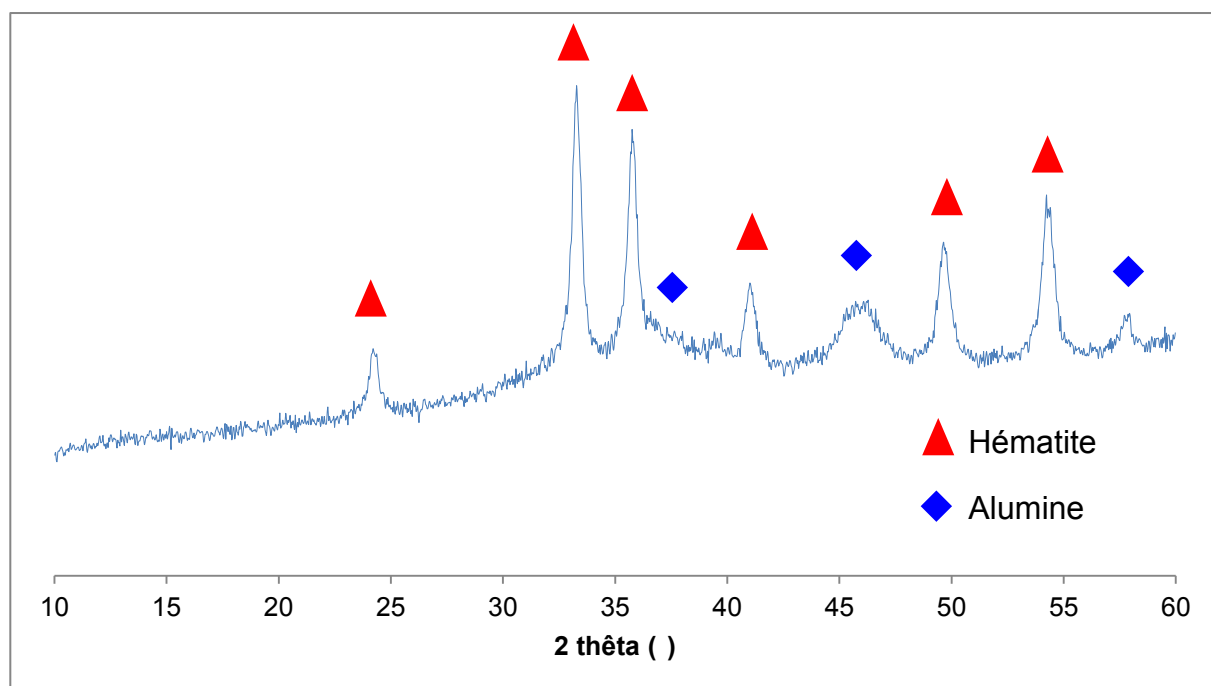


Figure 3.12 : Diffractogramme X du catalyseur Fe-Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

On utilise à nouveau le test standard pour évaluer les performances du nouveau catalyseur. On note une augmentation, assez surprenante, de l'activité par rapport au système de référence (Tableau 3.8). Il semblerait ainsi que l'alumine puisse jouer un rôle positif, pour notre catalyseur, dans la croissance des nanotubes de carbone.

Catalyseur	X (gC/g <sub>cat</sub> )	A (gC/g <sub>Fe</sub> /h)
Fe/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,3	45,8
Fe-Al/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,9	59,1

Tableau 3.8 : Performances catalytiques du système Fe-Al

Une autre possibilité qui pourrait expliquer ce résultat consisterait à dire qu'il existe une teneur en fer optimale. On serait alors, dans le cas de notre catalyseur Fe-Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, plus près de cette valeur que pour le système monométallique, trop riche en fer. Afin d'explorer cette hypothèse, nous avons préparé plusieurs catalyseurs avec différentes concentrations massiques en métal que nous avons soumis au test standard. Le résultat de cette étude, présenté sur la Figure 3.13, montre que les meilleures productivités seront observées pour des teneurs en fer supérieures à 30% et qu'il n'existe donc pas de teneur en fer optimale dans le sens où nous l'entendons.

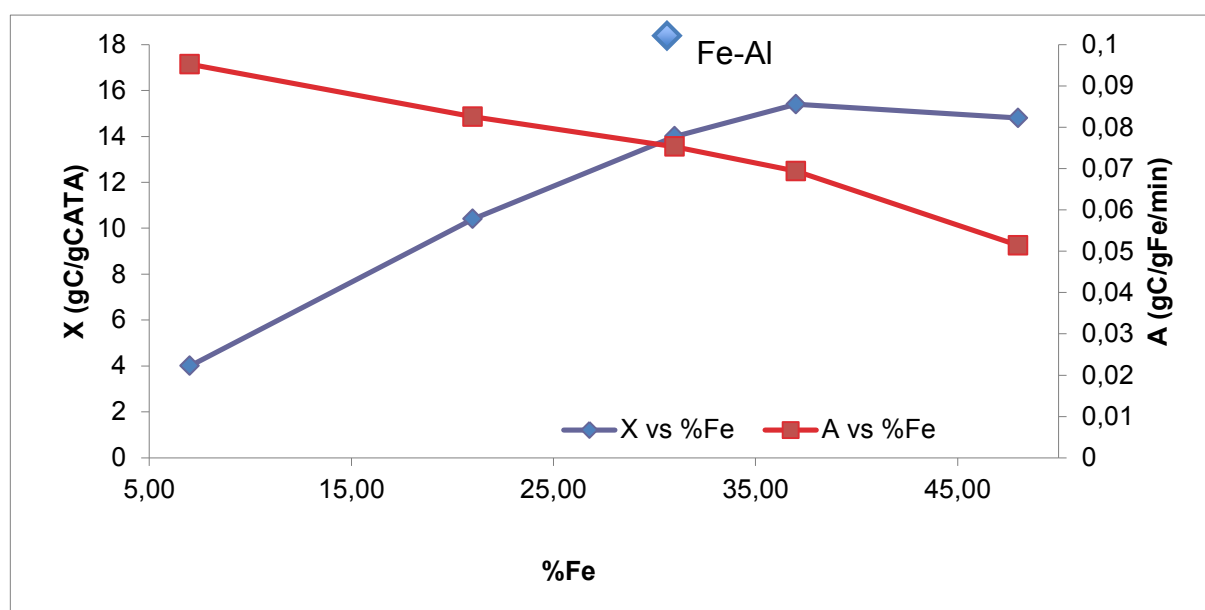


Figure 3.13 : Evolution du X et de l'activité en fonction de la teneur en fer du catalyseur Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

En ce qui concerne l'observation en MET des MWCNTs (Figure 3.14), nous constatons une diminution du diamètre externe (9,1 nm contre 10,1 nm pour des MWCNTs classiques). En considérant une incertitude maximale de l'ordre de 0,4 nm sur nos mesures, on peut affirmer que l'insertion d'alumine dans la couche métallique a bien permis de diminuer légèrement le diamètre externe des MWCNTs. Il faudrait compléter ces résultats avec du HR-MET pour voir si c'est le diamètre interne ou le nombre de parois qui a diminué.

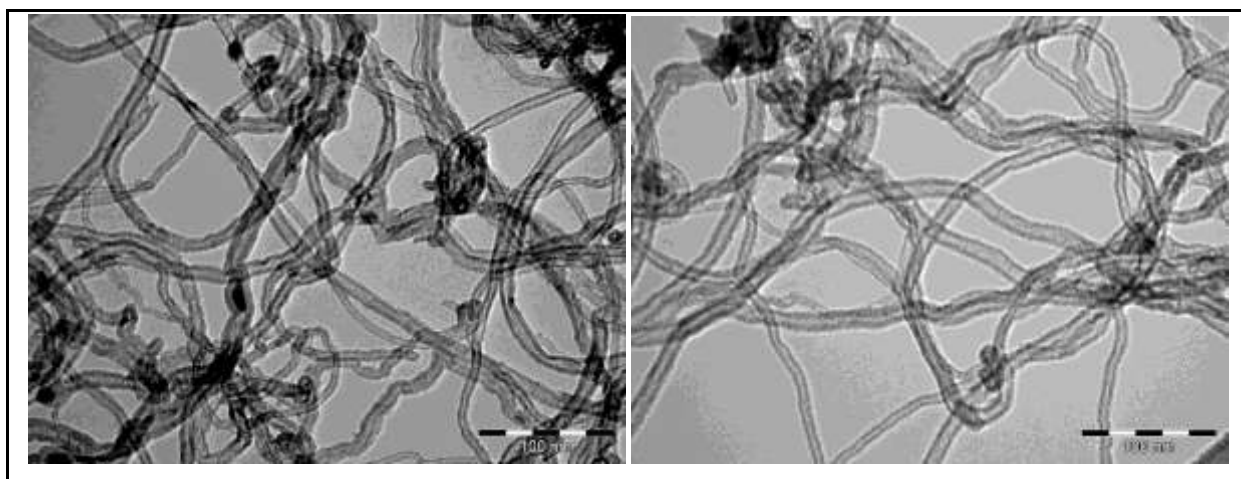


Figure 3.14 : Clichés de MET des MWCNTs produits à partir du catalyseur Fe-Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

La spectroscopie Raman (rapport  $I_D/I_G=1,46$ ) et l'analyse thermogravimétrique (Figure 3.15) n'apportent pas d'informations supplémentaires. La courbe obtenue est très proche de celle observée pour le matériau préparé à partir du système catalytique de référence.

On retiendra donc qu'en plus d'avoir, comme prévu, diminué le diamètre des MWCNTs en introduisant de l'alumine dans le film métallique, nous avons aussi réussi à augmenter l'activité catalytique du système. L'alumine étant inactive pour la croissance de nanotubes de carbone, nous pensons que nous devons former plus de sites actifs que pour le système de référence. En effet, si le film métallique éclate bien en de plus petits fragments, on aura alors plus de particules disponibles par unité de surface pour former des sites actifs, ce qui permettra alors d'augmenter le rendement de la réaction.

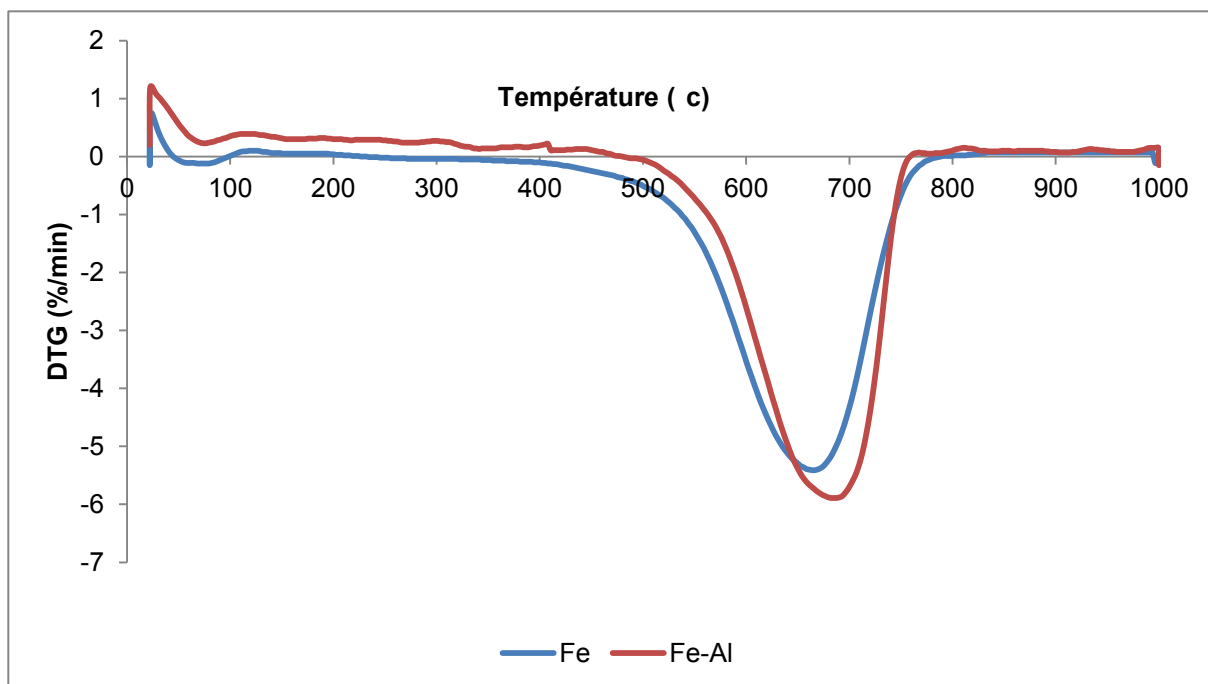


Figure 3.15 : ATG du matériau obtenu à partir du catalyseur Fe-Al/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  et Fe/ $\text{Al}_2\text{O}_3$

#### 2.4. Le catalyseur Fe-Mn/ $\text{Al}_2\text{O}_3$

Le choix du manganèse en tant que co-catalyseur peut sembler discutable. En effet, il n'existe, à notre connaissance, qu'un seul exemple d'utilisation fructueuse - le X est doublé par rapport au catalyseur monométallique - de ce métal dans la littérature [26]. Cependant, nous pensons qu'il serait judicieux de ne pas l'écarter pour autant car il est utilisé par Bayer dans un catalyseur Mn-Co/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -MgO pour produire ses nanotubes de carbone et nous pourrions alors passer à côté d'un résultat intéressant. Le système catalytique Fe-Mn a été préparé par imprégnation en voie sèche de l'alumine par une solution de nitrate de fer et de nitrate de manganèse, de sorte à avoir une teneur théorique en Fe et en Mn de 31% et 2% respectivement. La température de décomposition des deux nitrates étant assez proche (480 K pour le Mn [35] et 523 K pour le Fe), la teneur en azote dans le catalyseur devrait être sensiblement la même que pour le système monométallique à base de fer. La composition du système Fe-Mn, après dénitrification, est donnée dans le Tableau 3.9 ci-dessous.

Catalyseur	%Fe	%Al	%O	%Mn	%N
Fe/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	33,4	36,6	29,7	-	0,3
Fe-Mn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	26,4	34,6	36,5	2	0,5

Tableau 3.9 : Composition du catalyseur Fe-Mn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

La diffraction des rayons X (Figure 3.16) ne nous permet pas de savoir sous quelle forme se trouve le manganèse. En effet, on ne trouve aucune raie de diffraction associée à une espèce de ce métal, probablement car la teneur en manganèse est trop faible pour donner des pics suffisamment intenses. On peut néanmoins supposer que le manganèse sera sous forme de MnO<sub>2</sub>, le produit obtenu après la décomposition thermique du nitrate.

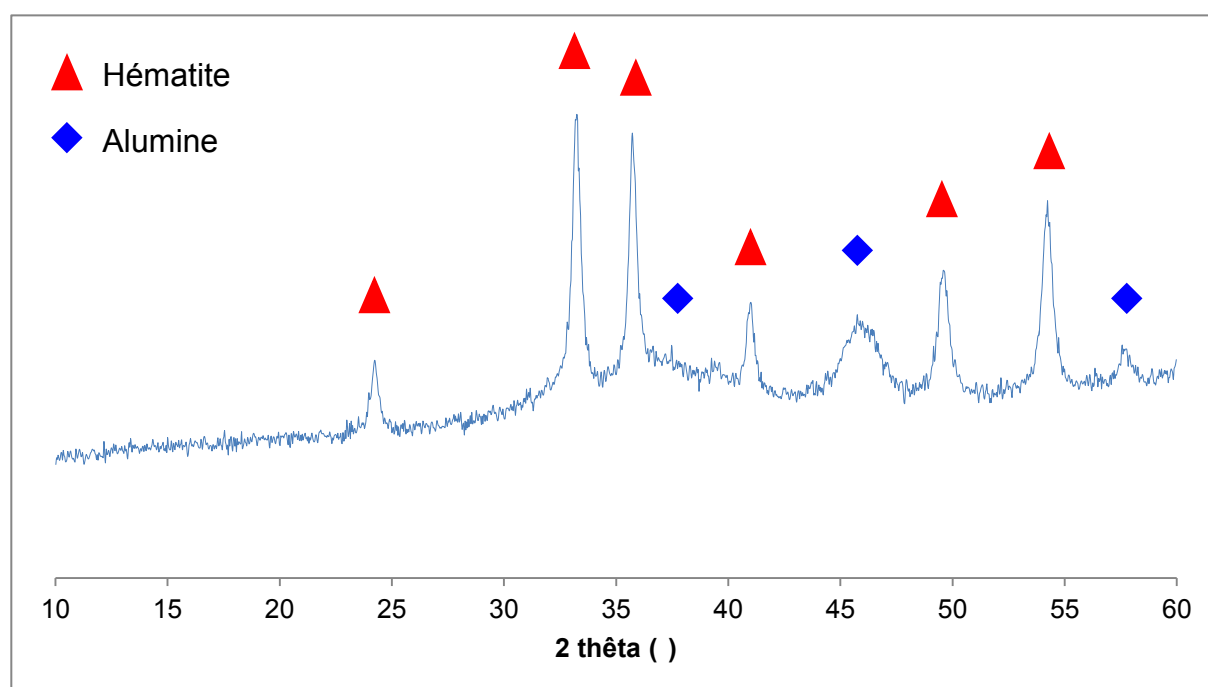


Figure 3.16 : Diffractogramme X du catalyseur Fe-Mn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Enfin le manganèse ne semble avoir aucun effet sur la structure du catalyseur. Le diamètre moyen de la poudre (120 µm), déterminé par granulométrie laser en voie sèche, reste pratiquement inchangé et les observations en MEB (Figure 3.17) montrent que le dépôt est localisé principalement à la surface du support, sous forme de film.

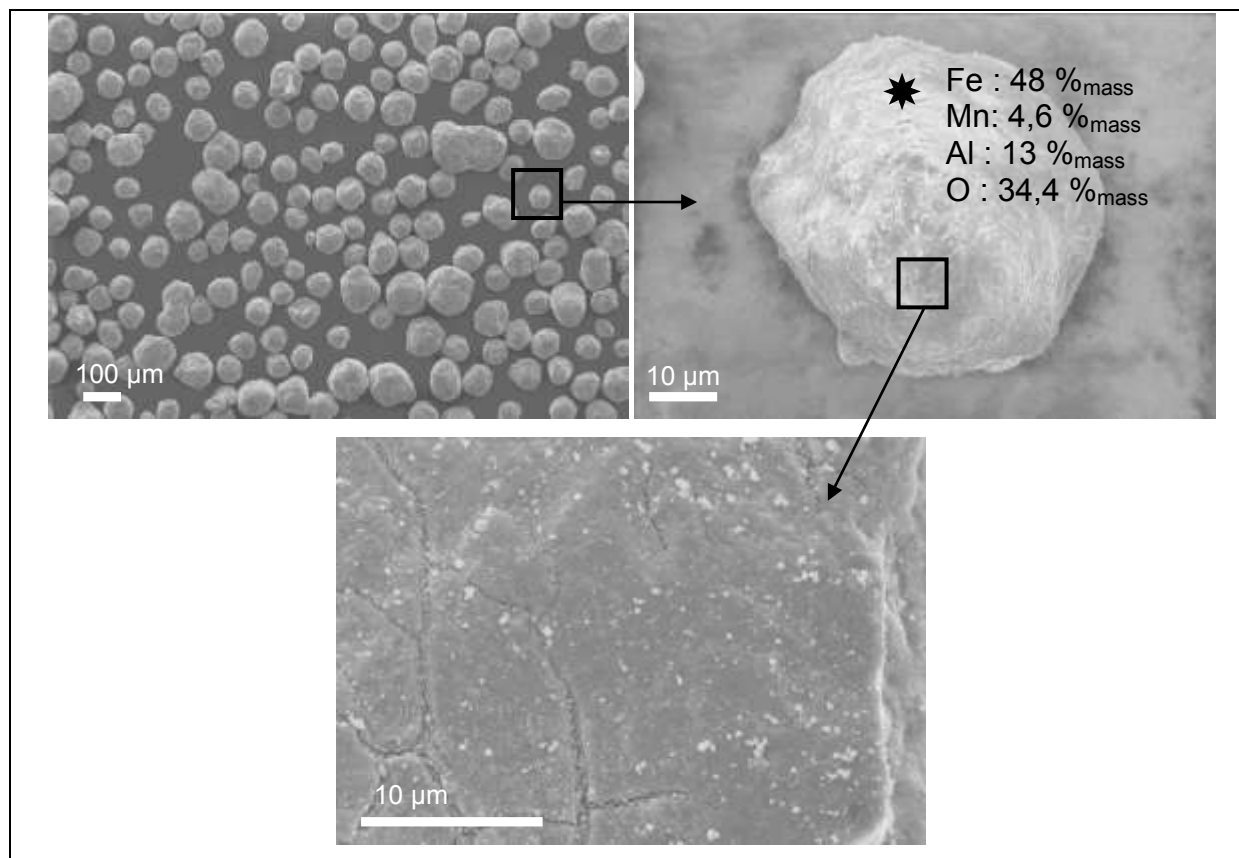


Figure 3.17 : Clichés de MEB du catalyseur Fe-Mn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Les performances du catalyseur Fe-Mn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ont été évaluées à partir du test standard de synthèse de nanotubes de carbone (Tableau 3.10). On ne constate aucune amélioration de l'activité pour le catalyseur dopé au manganèse. Il faudrait peut être travailler avec des teneurs plus importantes pour observer un effet positif sur la croissance de nanotubes de carbone.

Catalyseur	X (g <sub>C</sub> /g <sub>Cat</sub> )	A (g <sub>C</sub> /g <sub>Fe</sub> /h)
Fe/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,3	45,8
Fe-Mn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,1	42,0

Tableau 3.10 : Performances catalytiques du système Fe-Mn

Le matériau a été caractérisé par spectroscopie Raman (Figure 3.18). Le rapport I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> est nettement inférieur à ceux observés jusqu'à présent et la bande G est même légèrement plus intense que la bande D. Ce résultat signifie que ces

MWCNTs présentent beaucoup moins de défauts structuraux que ceux préparés à partir du catalyseur Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

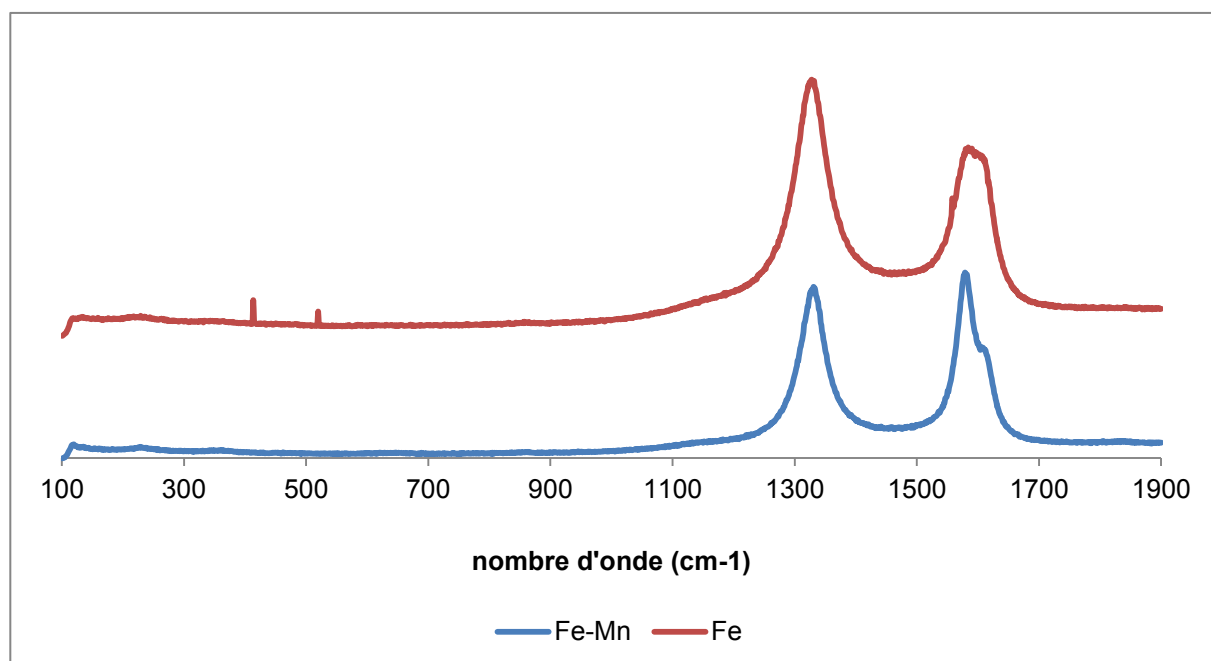


Figure 3.18 : Spectre Raman du matériau obtenu à partir de Fe-Mn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Les nanotubes observés en MET (Figure 3.19) ne présentent pas de différences significatives avec les MWCNTs habituellement produits. Le diamètre moyen externe mesuré est de 9,8 nm.

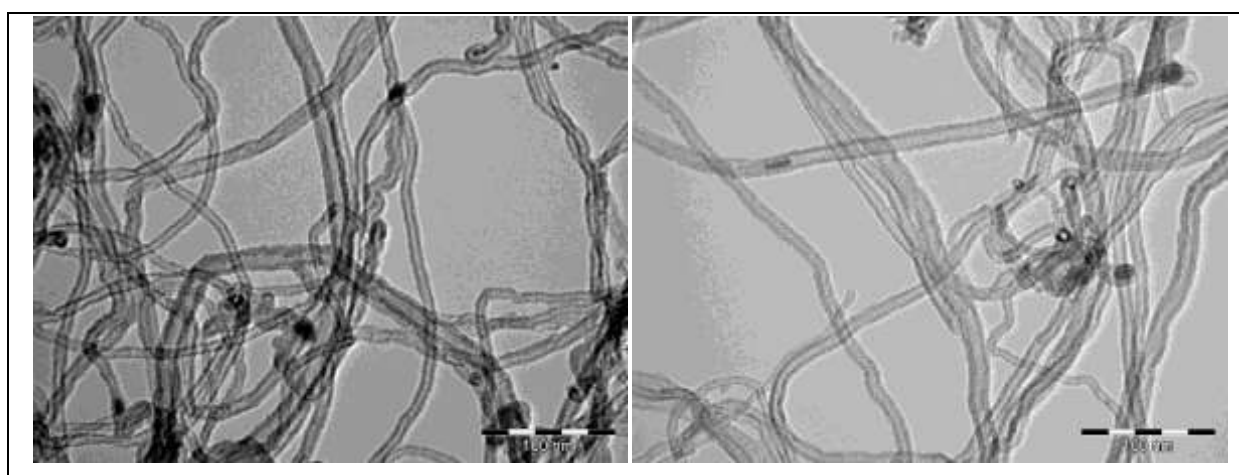


Figure 3.19 : Clichés de MET des MWCNTs produits à partir de Fe-Mn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

L'analyse thermogravimétrique (Figure 3.20) présente une température d'oxydation des nanotubes (600°C) différente de celle obtenue pour des MWCNTs

produits avec le catalyseur monométallique (650°C). On peut supposer que la réaction de combustion des nanotubes est catalysée plus efficacement avec un système Fe-Mn qu'avec un catalyseur à base de fer uniquement..

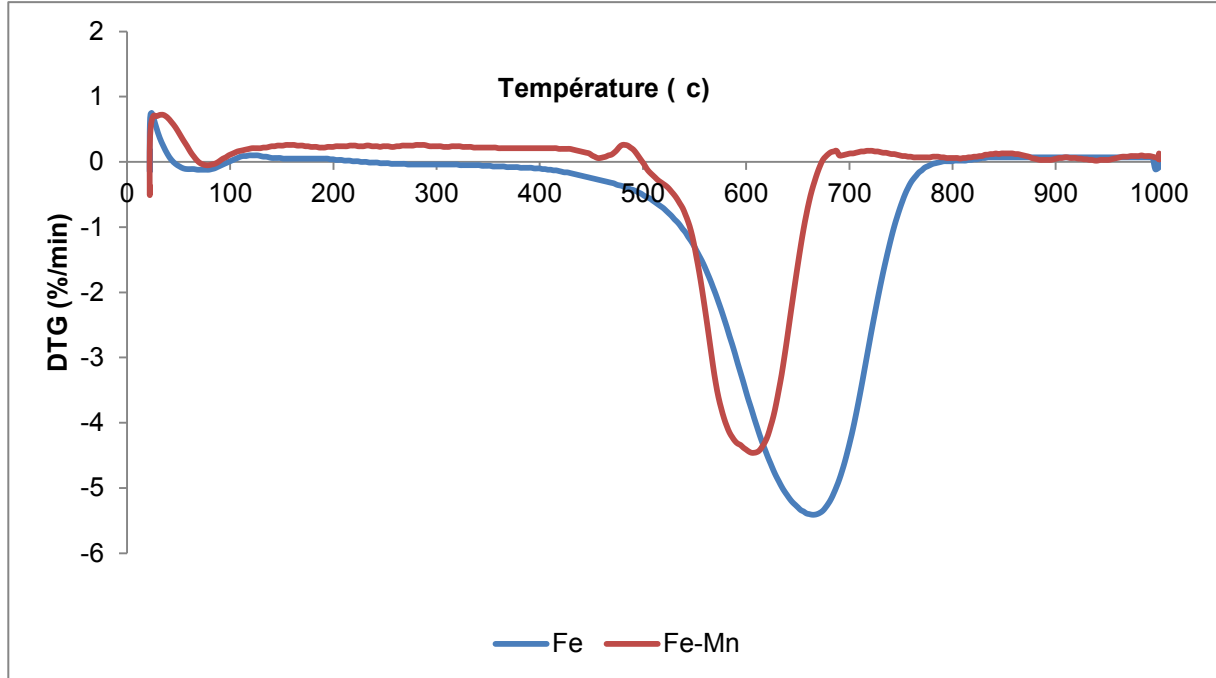


Figure 3.20 : ATG du matériau produit à partir du catalyseur Fe-Mn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

## 2.5. Le catalyseur Fe-Zn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Nous n'avons trouvé qu'un seul exemple d'utilisation du zinc dans la littérature [21]. Il semblerait qu'il permette, du moins dans le cas du cobalt, de diminuer la température de fusion du métal actif, ce qui permettrait alors d'augmenter la vitesse de réaction [40]. Toutefois, ce métal étant très bon marché et faiblement toxique, nous pensons qu'il pourrait être très intéressant pour un développement au niveau industriel si les résultats suivent et c'est pourquoi nous avons décidé de l'utiliser. Le catalyseur Fe-Zn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est préparé à partir d'une solution de nitrate de fer et de nitrate de zinc de sorte à avoir une teneur de 31 et 2% en fer et en zinc respectivement. La composition chimique du système Fe-Zn, obtenue après les deux traitements thermiques à 200°C et 400°C, est présentée dans le Tableau 3.11. On notera que, contrairement aux autres préparations de catalyseurs bimétalliques, seule la moitié du zinc a été déposée.



Catalyseur	%Fe	%Al	%O	%Zn	%N
Fe/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	33,4	36,6	29,7	-	0,3
Fe-Zn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	27,3	35,4	35,9	1,1	0,3

Tableau 3.11 : Composition du catalyseur Fe-Zn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

La diffraction des rayons X (Figure 3.21) ne nous donne pas d'information sur les formes du zinc. Nous pensons que comme pour le manganèse, il est présent en trop faible quantité pour donner des pics de diffraction suffisamment intenses. On peut néanmoins supposer, d'après son mécanisme de décomposition thermique [35], qu'il doit être sous forme de ZnO. On retrouve en revanche toujours les pics de l'hématite et de l'alumine.

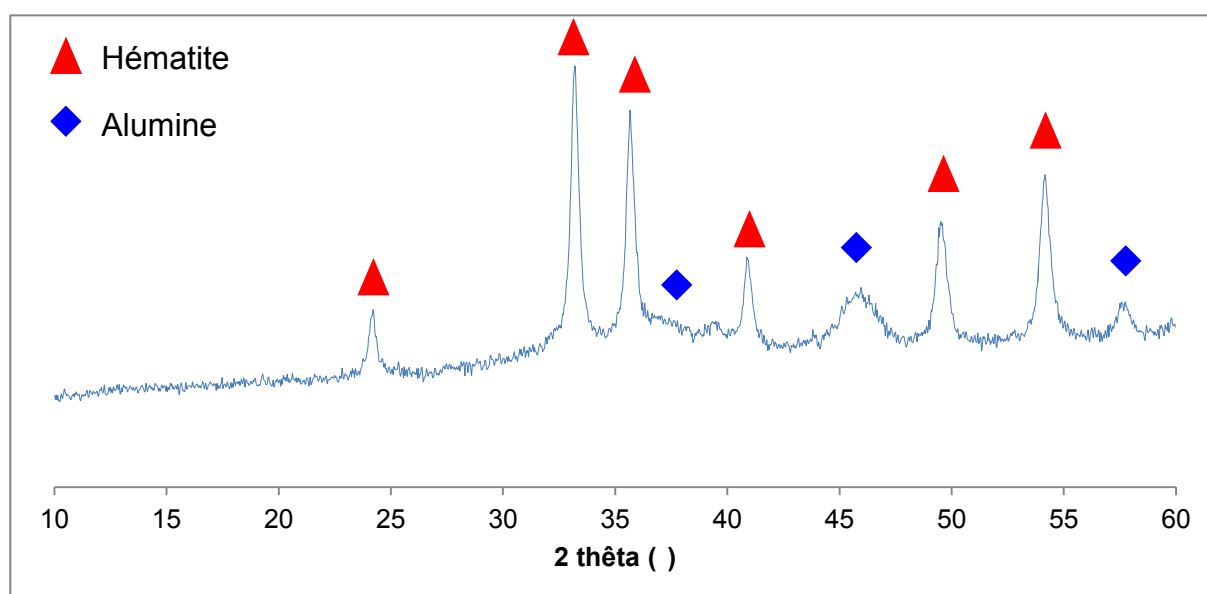


Figure 3.21 : Diffractogramme X du catalyseur Fe-Zn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

En MEB (Figure 3.22), on retrouve des résultats similaires au catalyseur de référence Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> avec une localisation du dépôt en surface du catalyseur et des grains de l'ordre de la centaine de micromètre. La détermination par granulométrie laser donne un d<sub>50</sub> de 106 µm, soit proche du catalyseur à base de fer seul.

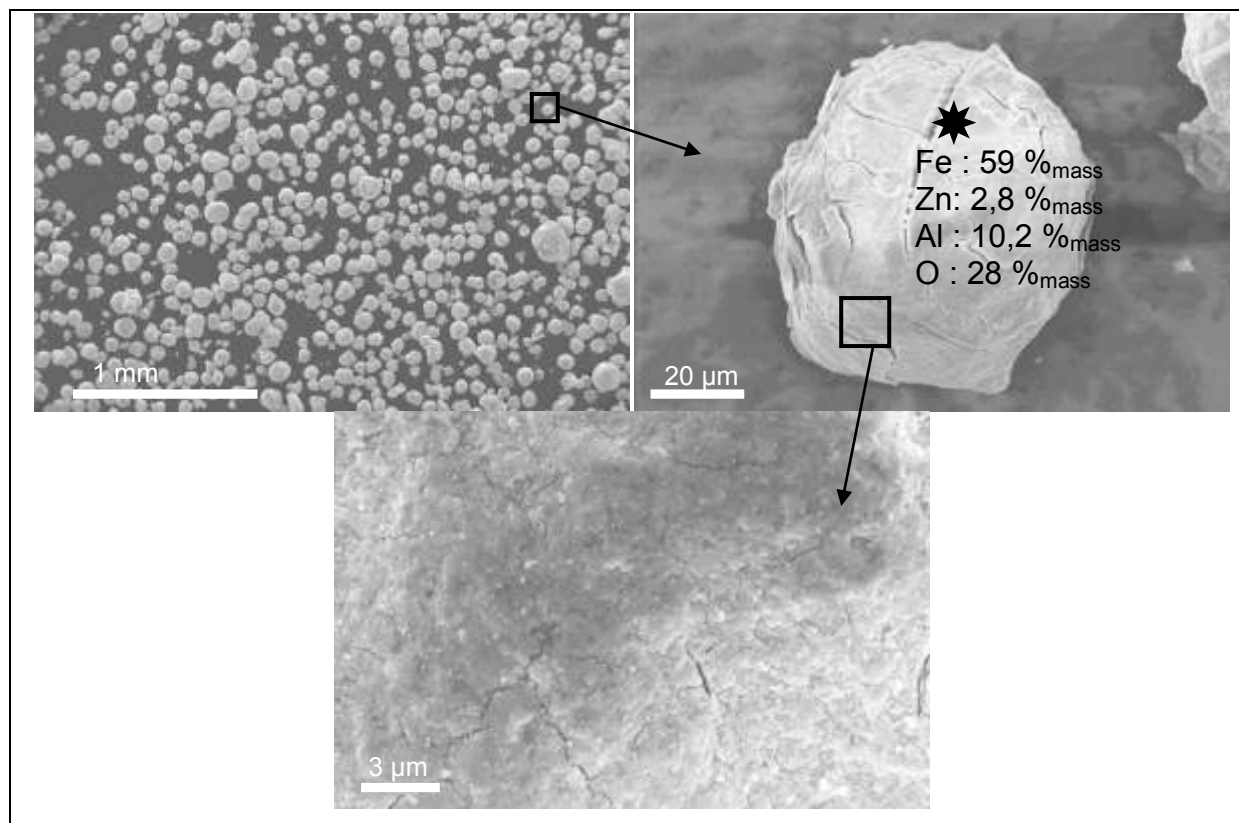


Figure 3.22 : Clichés de MEB du catalyseur Fe-Zn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

L'activité du catalyseur a été évaluée (Tableau 3.12), comme précédemment, à partir du test standard et ne semble pas modifiée malgré le dopage au zinc du catalyseur.

Catalyseur	X (g <sub>C</sub> /g <sub>Cat</sub> )	A (g <sub>C</sub> /g <sub>Fe</sub> /h)
Fe/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,3	45,8
Fe-Zn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,8	46,9

Tableau 3.12 : Performances catalytiques du système Fe-Zn

On trouve en spectroscopie Raman un rapport I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> de 1,48 pour le matériau, identique à celui obtenu pour des MWCNTs produits à partir du catalyseur monométallique. En ce qui concerne l'ATG (Figure 3.23), on observe une différence au niveau des températures de décomposition des nanotubes de l'ordre d'une trentaine de degré que l'on peut attribuer, comme pour le manganèse, à une différence de composition chimique du catalyseur.

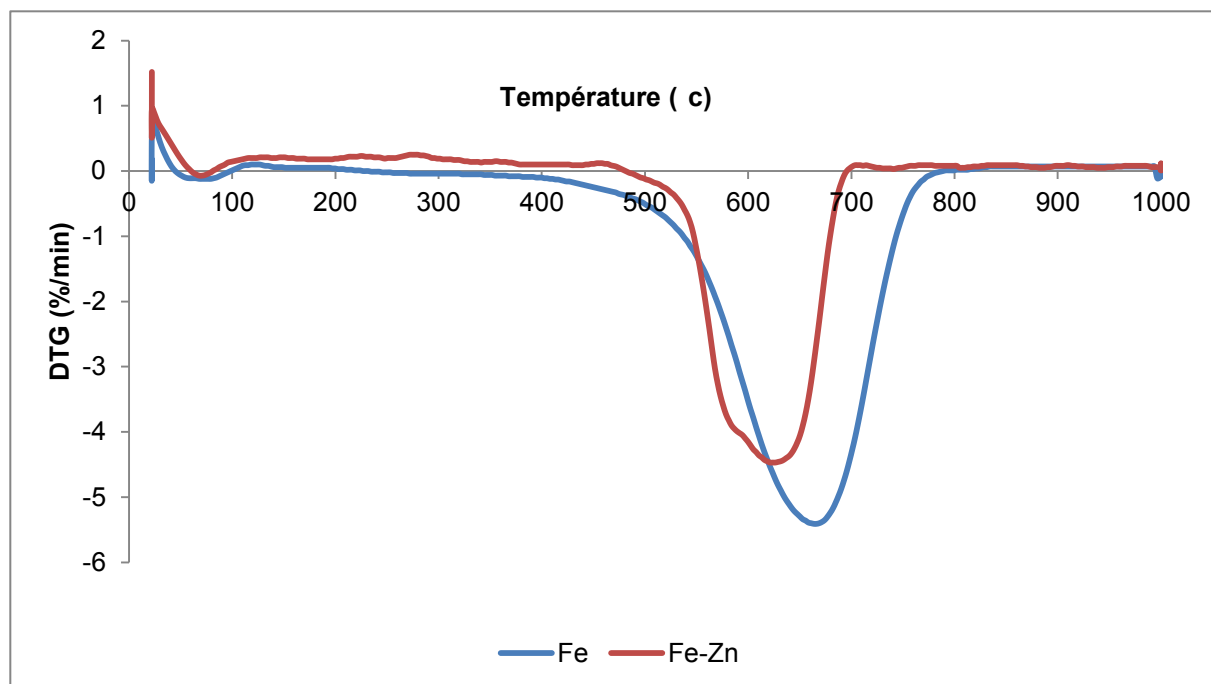


Figure 3.23 : ATG du matériau obtenu à partir du catalyseur Fe-Zn/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  et Fe/ $\text{Al}_2\text{O}_3$

En revanche, il semblerait que le diamètre externe moyen mesuré à partir des différents clichés MET (Figure 3.24) soit légèrement plus fin que ceux des MWCNTs standards (9,2 nm contre 10,1 nm). Comme dans le cas de l'aluminium, il faudrait confirmer cette mesure en HR-MET et analyser les micrographies pour savoir si le nombre de parois ou le diamètre interne a diminué.

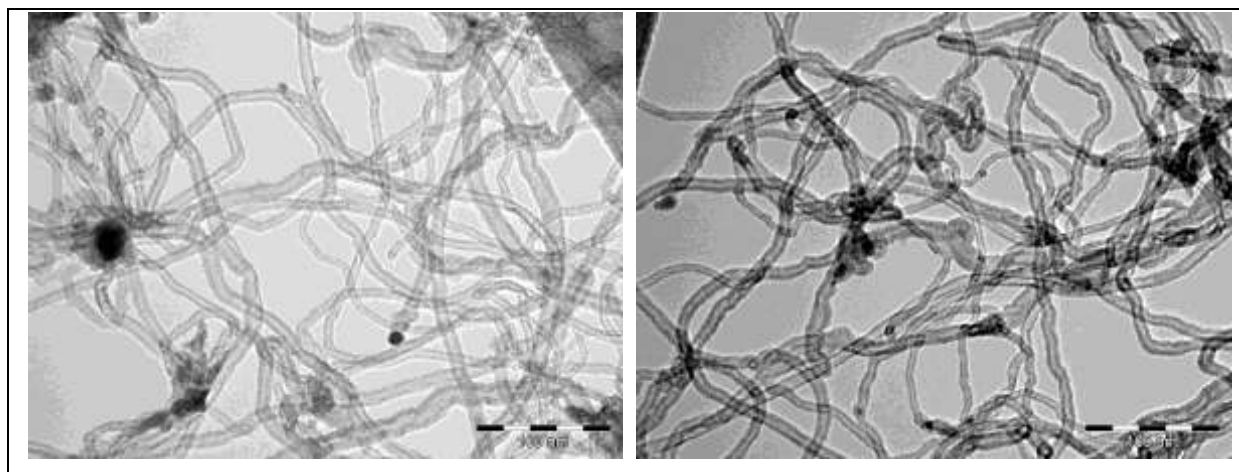


Figure 3.24 : Clichés de MET des MWCNTs produits à partir du catalyseur Fe-Zn/ $\text{Al}_2\text{O}_3$

On retiendra donc que l'ajout de zinc au catalyseur nous a permis de jouer sur le diamètre des MWCNTs sans pour autant perdre en activité du catalyseur.

## 2.6. Le catalyseur Fe-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Le molybdène est couramment utilisé comme co-catalyseur pour la synthèse de nanotubes de carbone, en particulier pour les SWCNTs, où il donne généralement de très bons résultats en terme de productivité. Cet élément n'existant pas sous forme de nitrates métalliques, nous avons choisi d'utiliser le molybdate d'ammonium tétrahydraté de formule (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub> · 4 H<sub>2</sub>O comme précurseur de molybdène. La littérature sur sa décomposition thermique [41,42] montre que le molybdate d'ammonium est entièrement transformé en trioxyde de molybdène MoO<sub>3</sub> à partir de 300°C, ce qui nous permet de ne faire aucun changement dans le procédé au niveau des post traitements thermiques. Le catalyseur est préparé de sorte à avoir une teneur en molybdène de 3% en masse et de 31% pour le fer. Les teneurs réelles obtenues après dénitrification du catalyseur sont présentées dans le Tableau 3.13.

Catalyseur	%Fe	%Al	%O	%Mo	%N
Fe/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	33,4	36,6	29,7	-	0,3
Fe-Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	27,4	28,2	42,1	1,8	0,5

Tableau 3.13 : Composition du catalyseur Fe-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Les grains du catalyseur Fe-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> présentent un diamètre moyen en volume de 233 μm, plus de deux fois supérieur à celui du système catalytique Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. L'observation en MEB de la poudre (Figure 3.25) montre en effet une légère agglomération des grains probablement à cause de l'étape de dénitrification qui doit se dérouler légèrement différemment en présence d'ammonium et de molybdène. Le dépôt reste toujours principalement localisé en surface du support comme le montrent les différents pointés EDX effectués.

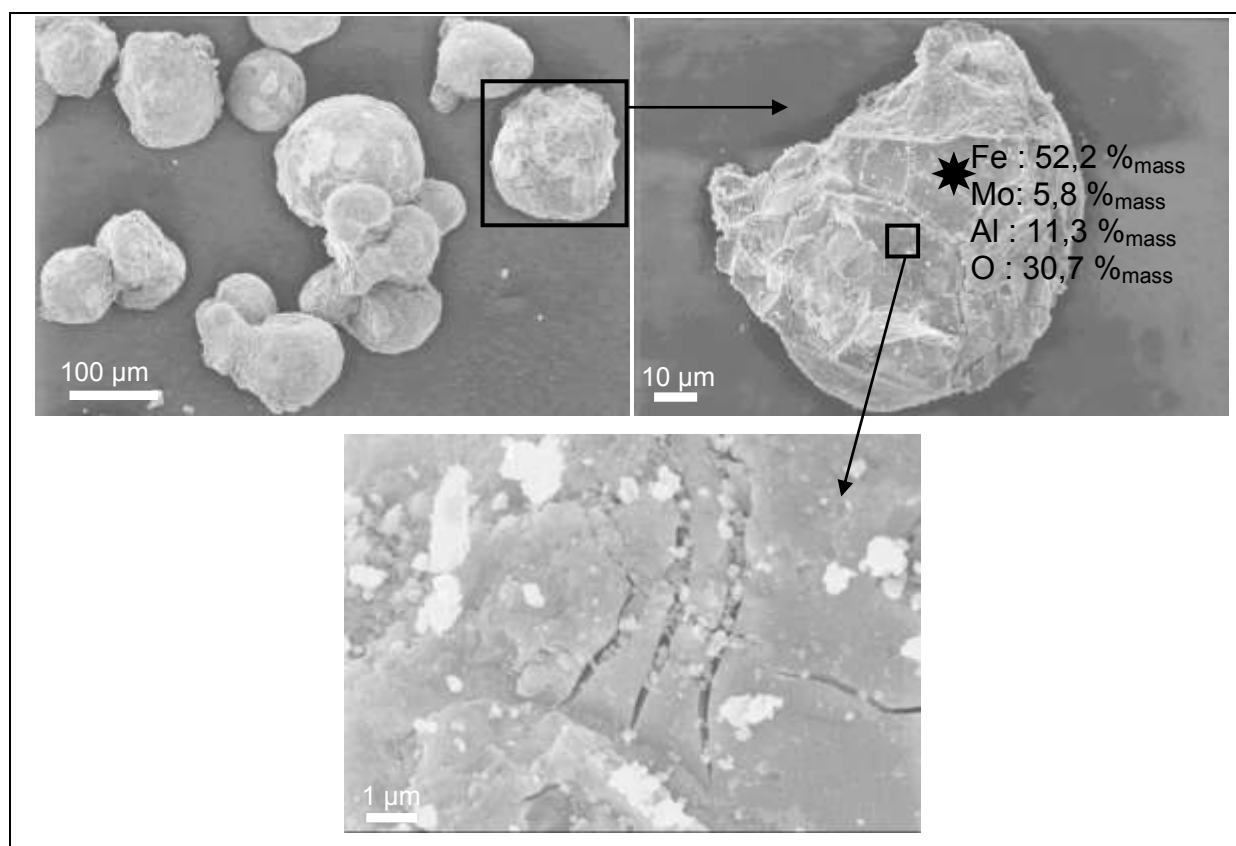


Figure 3.25 : Clichés de MEB du catalyseur Fe-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Les performances catalytiques du système Fe-Mo (Tableau 3.14) sont excellentes. En effet, le dopage au molybdène a permis d'augmenter l'activité de plus de 50%, ce qui représente le meilleur résultat obtenu jusqu'à présent pour nos travaux. De plus, on constate que la récupération de la poudre obtenue est beaucoup plus aisée. On la récupère en une seule étape sans y trouver d'agglomérats contrairement aux autres synthèses, pour lesquelles le dépotage du réacteur est plus délicat avec la nécessité de gratter les parois et la présence de blocs. Il est donc possible que la fluidisation de ce catalyseur soit de meilleure qualité tout au long de la synthèse et produise un matériau composite de meilleure coulabilité.

Catalyseur	X (g <sub>C</sub> /g <sub>Cat</sub> )	A (g <sub>C</sub> /g <sub>Fe</sub> /h)
Fe/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,3	45,8
Fe-Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21,4	78,1

Tableau 3.14 : Performances catalytiques du système Fe-Mo

Les différents clichés de MET réalisés (Figure 3.26) montrent des MWCNTs dont le diamètre moyen externe de 9,5 nm est pratiquement identique à celui des nanotubes de référence.

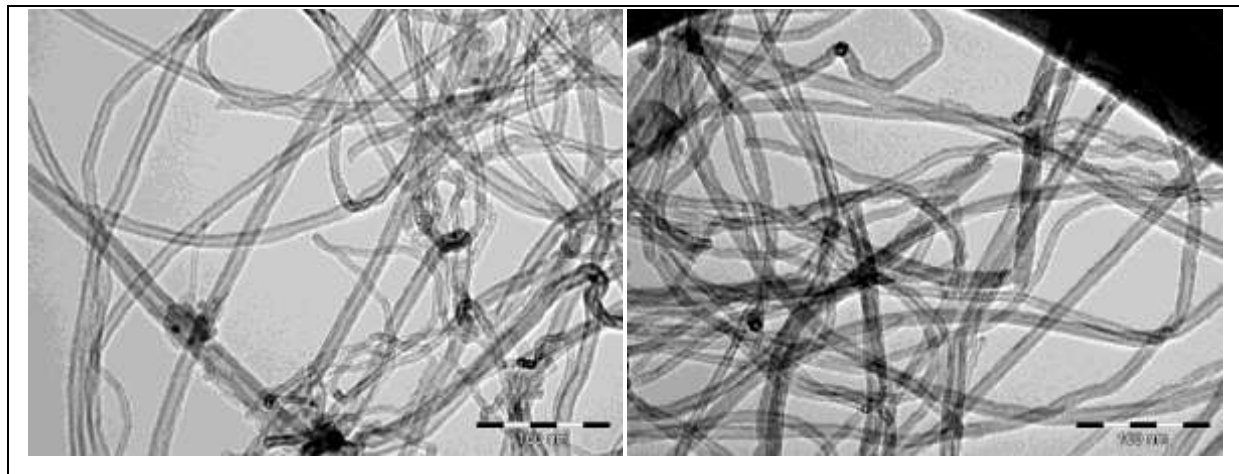


Figure 3.26 : Clichés de MET des MWCNTs produits à partir du catalyseur Fe-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

En spectroscopie Raman, le rapport I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> est légèrement inférieur à celui des nanotubes de référence (1,28 contre 1,52), tandis qu'en ATG (Figure 3.27), on note une légère augmentation de la température de décomposition des nanotubes (675°C contre 650°C). Ces différences ne sont pas suffisamment marquées pour pouvoir conclure clairement à une modification du matériau.

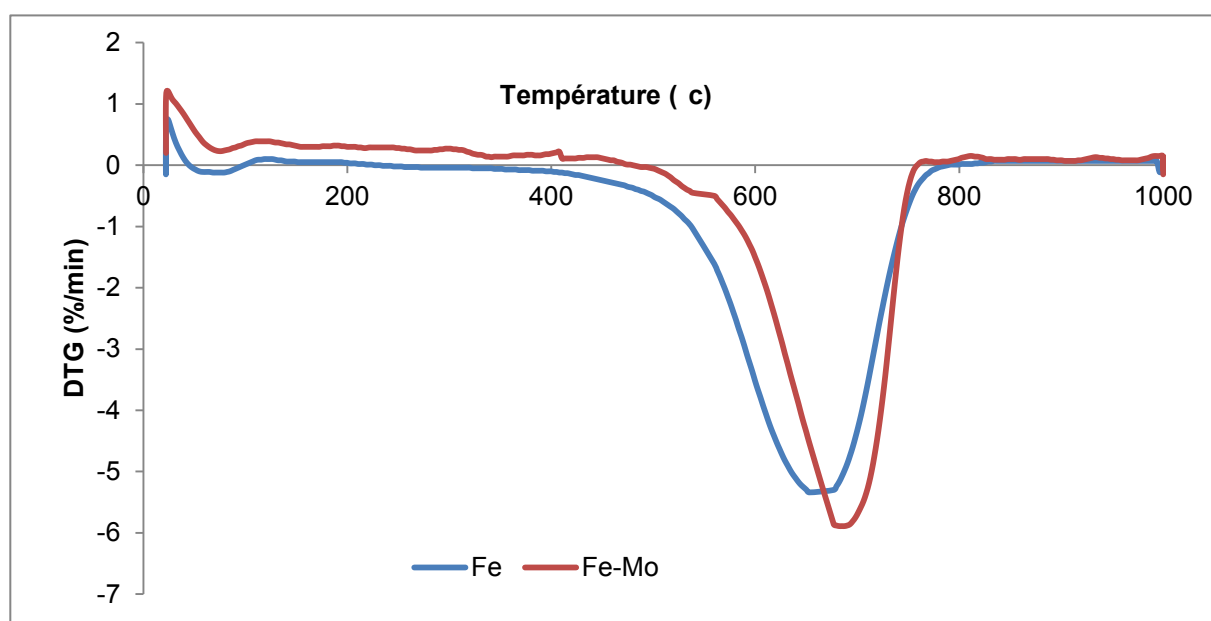


Figure 3.27 : ATG du matériau produit à partir du catalyseur Fe-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

## 2.7. Récapitulatif des différents résultats obtenus

Le résumé des productivités obtenues pour chacun des catalyseurs préparés est présenté Figure 3.28. Deux systèmes sortent du lot, le Fe-Al et le Fe-Mo. Pour le catalyseur Fe-Al/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , nous pensons que l'introduction d'alumine dans la gangue métallique a permis de former plus de sites actifs dans les premiers instants de la réaction, lors de l'éclatement du film sous l'effet de l'atmosphère carburisante. En ce qui concerne le système Fe-Mo, le plus actif de tous, la littérature propose plusieurs explications que nous détaillerons dans le prochain chapitre.

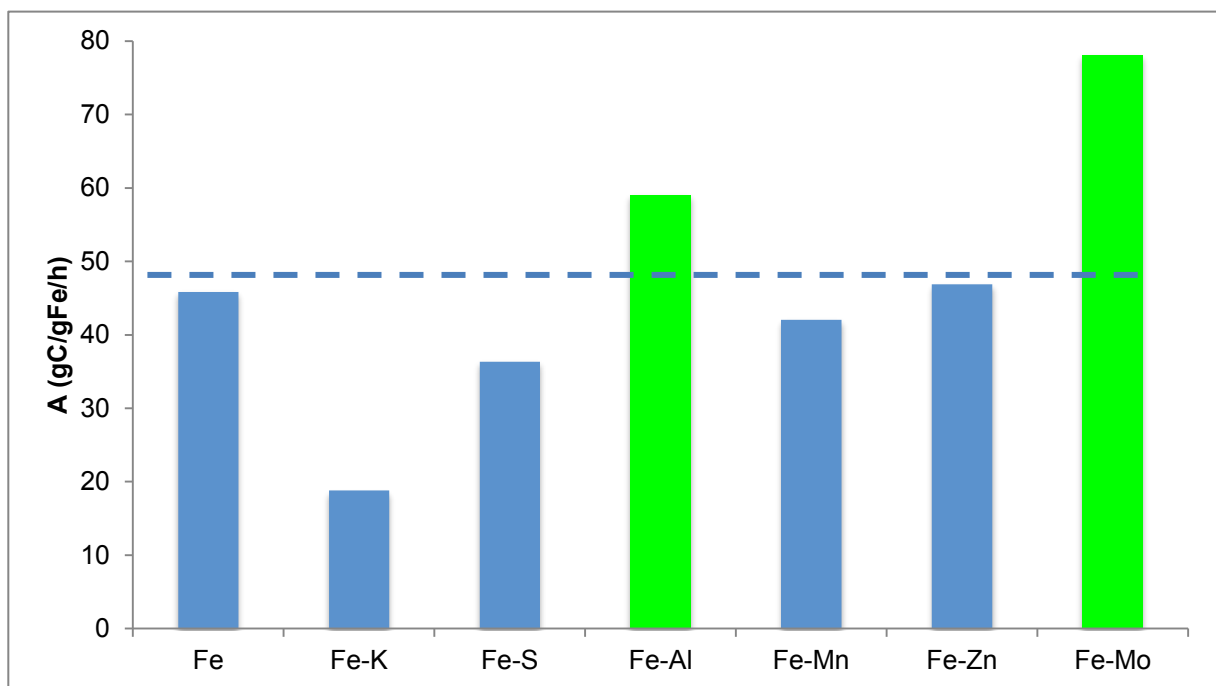


Figure 3.28 : Comparaison des productivités obtenues lors du test standard pour les différents systèmes catalytiques

La Figure 3.29 présente un histogramme des différents diamètres externes obtenus pour les MWCNTs en fonction du catalyseur. Trois systèmes nous sont apparus particulièrement intéressants : le Fe-Al, le Fe-Zn et le Fe-K. Pour les deux premiers, les mesures n'ont été effectuées qu'en MET conventionnelle et il est donc impossible de savoir si la diminution du diamètre provient d'une réduction du nombre de parois ou bien du diamètre interne des nanotubes. En revanche, pour le système Fe-K, on note que le nombre de parois des nanotubes reste constant et que, par conséquent, c'est la diminution du canal central des nanotubes qui est responsable

de la baisse du diamètre externe. Ces changements seraient dus à des variations de la taille des particules actives, vraisemblablement pour des raisons chimiques pour le zinc et le potassium et mécaniques pour l'aluminium.

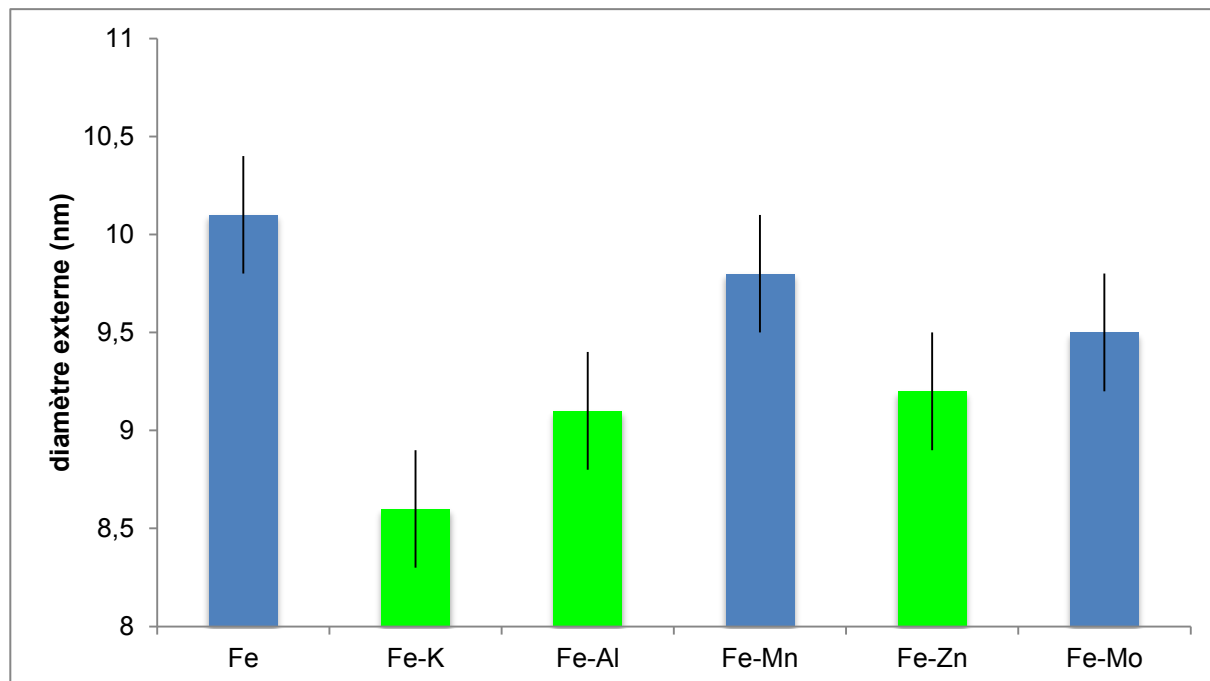


Figure 3.29 : Comparaison des diamètres des MWCNTs produits à partir de différents catalyseurs

Conformément aux objectifs que nous nous étions fixés, nous avons réussi à préparer de nouveaux systèmes catalytiques plus performants ou formant des MWCNTs plus fins. Chaque système mériterait d'être optimisé, en particulier au niveau de la teneur en co-catalyseur. Cependant, pour des raisons de temps, nous avons choisi, en accord avec Arkema, de nous concentrer sur le catalyseur Fe-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> qui semble le plus prometteur en terme d'activité.

### **3. Optimisation du catalyseur Fe-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

De nombreux paramètres pourraient être optimisés lors de la préparation du catalyseur et de la synthèse des nanotubes. Pour n'en citer que quelques uns, il y aurait pour le catalyseur la teneur en molybdène, le débit de la solution d'imprégnation, la température du dépôt, la durée et la température de réduction du système, etc. tandis que pour la synthèse de nanotubes on aurait par exemple le



rapport C/Fe, la température de réaction, etc. Nous avons décidé de nous concentrer sur deux paramètres très importants et facilement contrôlables : la teneur en molybdène du catalyseur et la température de synthèse des nanotubes.

### 3.1. Influence de la teneur en molybdène sur la productivité

Une étude très récente sur un catalyseur Fe-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> préparé par co-précipitation [25], ainsi qu'un brevet d'Hyperion sur des systèmes Fe-Mo préparés par imprégnation [34], ont montré que les performances catalytiques dépendaient de la teneur en molybdène et qu'il existait une concentration massique optimale pour laquelle on observait les meilleures productivités.

Afin d'étudier ce qu'il en est dans notre cas, nous avons élaboré deux nouveaux catalyseurs avec des teneurs théoriques en molybdène de 6 et 12%. L'efficacité de chaque système a été évaluée grâce au test standard et les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 3.15.

Catalyseur	%Al	%Fe	%Mo	X (g <sub>C</sub> /g <sub>cat</sub> )	A (g <sub>C</sub> /g <sub>Fe</sub> /h)
Fe/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	36,6	33,4	-	15,3	45,8
Fe-Mo (3%)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	28,2	27,4	1,8	21,4	78,1
Fe-Mo (6%)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24,4	24,9	3,6	24,2	97,2
Fe-Mo (12%)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	27,2	29,4	11,3	31	105,4

Tableau 3.15 : Performances des catalyseurs Fe-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
en fonction de la teneur massique en molybdène

A partir de ces résultats, on peut tracer l'évolution du facteur X en fonction de la teneur en molybdène du catalyseur (Figure 3.30). On constate que la quantité de MWCNTs augmente de façon quasi linéaire en fonction de la concentration massique de molybdène. Ce résultat est en contradiction avec ce que l'on peut observer dans la littérature où une telle courbe possède toujours un optimum. Dans notre cas, on peut imaginer que celui-ci pourrait être atteint pour des teneurs en molybdène beaucoup plus importantes. Nous n'avons pas validé cette hypothèse

car, au delà de 10% en molybdène, le prix du catalyseur ainsi que sa toxicité seraient problématiques pour un développement industriel.

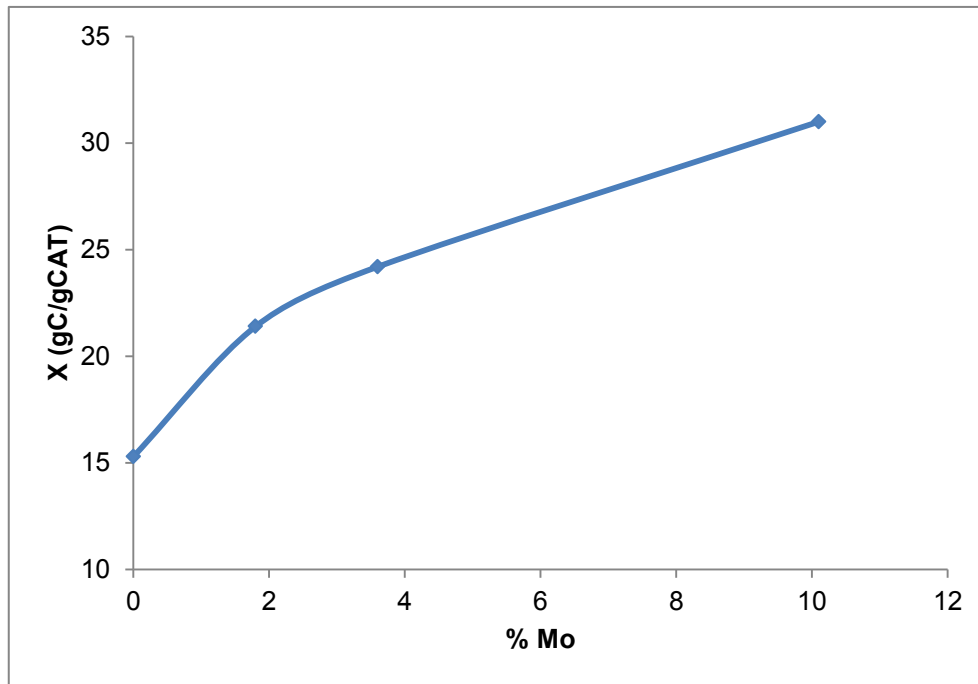


Figure 3.30 : Evolution du X en fonction de la teneur en molybdène du catalyseur

En l'absence de teneur en Mo optimale sur le domaine de concentration massique étudié, nous chercherons la température optimale de synthèse des nanotubes pour le catalyseur Fe-Mo (12%)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### 3.2. Influence de la température de réaction

Nous avons étudié le X obtenu pour trois températures de réaction différentes : 600°C, 650°C et 700°C. Pour chacune de ces expériences, on constate par MET (Figure 3.30) que l'on a bien formé de façon sélective des MWCNTs, même pour l'échantillon correspondant à la synthèse faite à 600°C pour laquelle nous n'observons pas de produits secondaires tel que des particules de métal encapsulées ou du carbone amorphe.

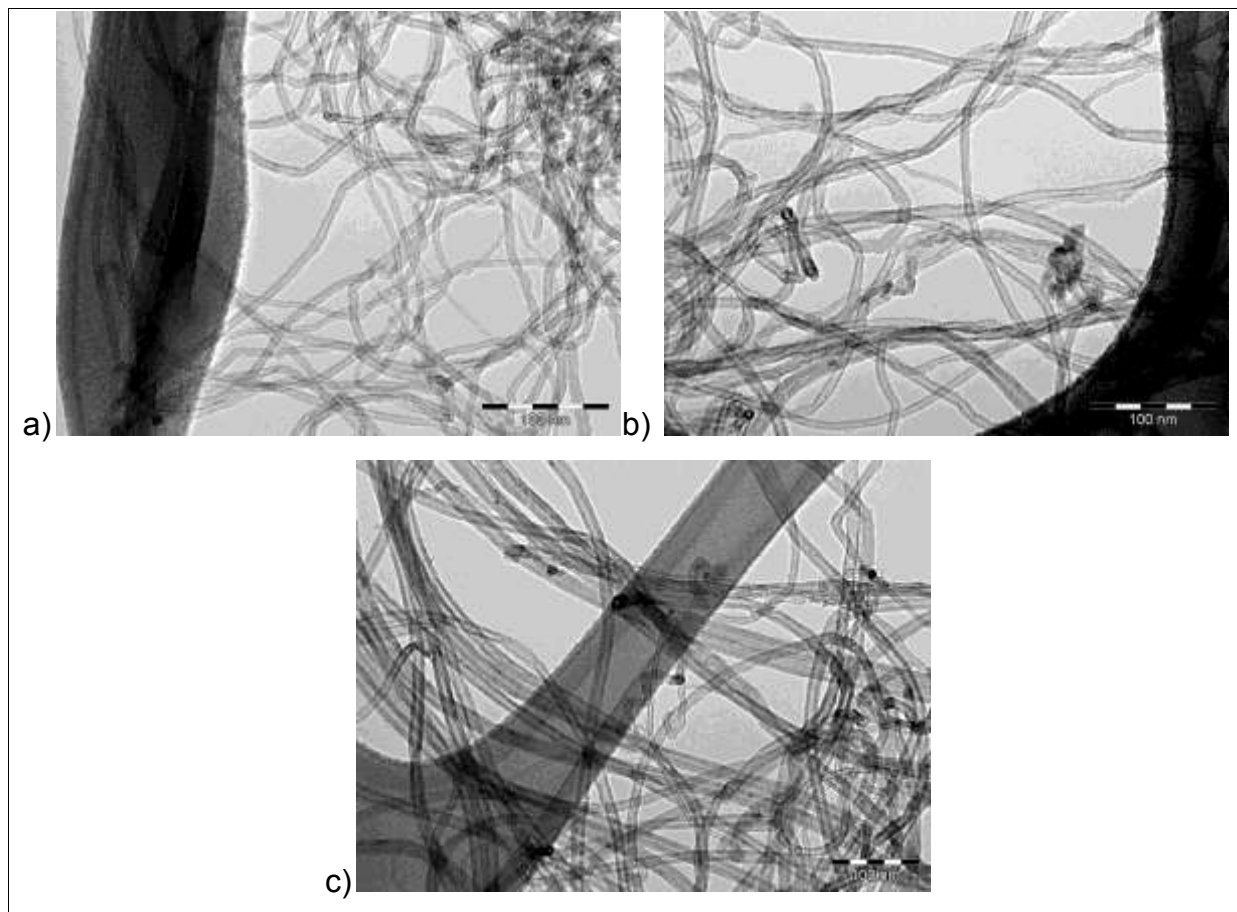


Figure 3.30 : Clichés MET des MWCNTs produits avec le catalyseur Fe-Mo (12%)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à a) 600°C, b) 650°C et c) 700°C

La Figure 3.31 présente l'évolution de la productivité en fonction de la température de la réaction. Les réactions ont été réalisées dans des conditions identiques au test standard de synthèse des nanotubes en faisant varier la température.

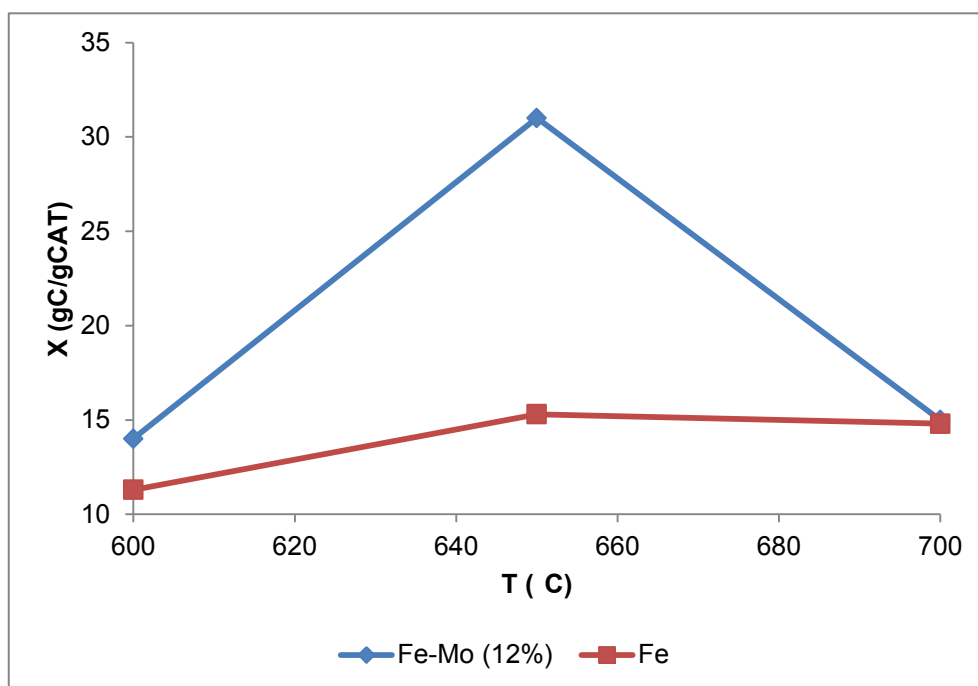


Figure 3.31 : Influence de la température de réaction sur la productivité

On constate que la quantité de carbone déposée est fortement dépendante de la température de la réaction, contrairement à ce que l'on observe avec le système monométallique où la variation est très faible voire pratiquement nulle entre 650°C et 700°C. On remarque également que le X obtenu à 700°C est le même que ce soit pour le catalyseur monométallique ou bimétallique, comme si l'oxyde de molybdène avait été vaporisé et que l'on n'avait plus que du fer dans notre système Fe-Mo à 700°C. Cette hypothèse semble d'autant plus cohérente que la température de sublimation de l'oxyde de molybdène est inférieure à 800°C et que l'on peut observer ce phénomène à partir de 730°C [43,44]. Afin de valider cette supposition, nous avons procédé à un dosage ICP-MS du molybdène sur le catalyseur Fe-Mo (12%)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> après une calcination à 400°C et à 800°C (Tableau 3.16).

Catalyseur	%Mo
Catalyseur Fe-Mo (12%)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> calciné à 400°C	11,3
Catalyseur Fe-Mo (12%)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> calciné à 800°C	9,8

Tableau 3.16 : Comparaison de la teneur en molybdène avant et après calcination

On constate que la perte de molybdène entre les deux catalyseurs est minime et en considérant les incertitudes de mesure, on peut même considérer que les valeurs sont identiques. Il semblerait donc que la sublimation de  $\text{MoO}_3$  à la température de la réaction n'est pas responsable de la baisse d'activité observée. Ces résultats restent toutefois à prendre avec précaution car l'atmosphère de réaction (réductrice) n'est pas la même que celle d'une calcination (oxydante).

Pour compléter ces résultats, nous avons dosé les métaux dans les nanotubes de carbone produits à  $650^\circ\text{C}$  à partir du catalyseur Fe-Mo(12%)/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Tableau 3.17). On constate que la teneur en molybdène est dix fois moins importante que ce que l'on devrait avoir en théorie, ce qui laisse penser que l'on a bien évaporation de l'oxyde de molybdène dans les conditions de la réaction (atmosphère et température). Il faudrait reproduire cette analyse sur des MWCNTs produits à  $700^\circ\text{C}$  pour voir si la sublimation est totale à cette température ce qui expliquerait la chute d'activité.

Élément	% massique théorique	% massique réel
Al	0,87	0,89
Fe	0,8	0,72
Mo	0,3	0,045

Tableau 3.17 : Dosage des métaux contenus dans les MWCNTs produits à partir de Fe-Mo (12%)/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  par ICP-MS

Cette forte dépendance à la température des performances catalytiques d'un catalyseur n'a, à notre connaissance, jamais été reportée dans la littérature. Un brevet a donc été déposé afin de valoriser ce résultat ainsi que le système Fe-Mo qui permet d'obtenir des quantités deux fois plus importantes de MWCNTs à partir d'une légère modification du procédé Arkema.

### **Principales conclusions du chapitre :**

- ☞ Le système Fe-K permet de diminuer le diamètre externe moyen des MWCNTs de 2 nm mais au détriment de la productivité qui se trouve divisée par 2.
- ☞ En introduisant de l'alumine dans le film métallique autour de chaque grain, nous avons augmenté de 40% l'activité du catalyseur et diminué de 1 nm le diamètre externe moyen des MWCNTs.
- ☞ En choisissant une concentration massique en molybdène de 12%, on peut préparer jusqu'à 31 g de nanotubes pour 1 g de catalyseur. Pour des valeurs inférieures, la productivité restera très satisfaisante et nettement supérieure au catalyseur de référence Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
- ☞ On constate qu'il y a une forte dépendance de l'activité catalytique à la température de synthèse pour le système Fe-Mo. On suppose qu'à trop haute température (700°C), on sublime une grande partie de l'oxyde de molybdène ce qui expliquerait alors pourquoi l'activité chute au niveau de celle observée pour le système monométallique à base de fer.

## **4. Références bibliographiques**

- [1] C. L. Cheung, A. Kurtz, H. Park, C. M. Lieber, *J. Phys. Chem. B*, **2002**, 106, 2429-2433.
- [2] M. Yamada, M. Kanawa, M. Miyake, *Appl. Cat. A. General*, **2006**, 302, 201.
- [3] H. Zhang, Y. Chen, G. Zeng, H. Huang, Z. Xie, X. Jie, *Mat. Sci. Eng. A*, **2007**, 464, 17.

- [4] A. Reyhani, S. Z. Mortazavi, O. Akhavan, A. Z. Moshfegh, S. Lahooti, *Appl. Surf. Sci.*, **2007**, 253, 8458.
- [5] M. Cantoro, S. Hofman, S. Pisana, C. Ducati, A ; Parvez, A. C. Ferrari, J. Robertson, *Diamond & Related Materials*, **2006**, 15, 1029.
- [6] L. Wang, C. Li, Q. Zhou, F. Gu, L. Zhang, *Physica B*, **2007**, 398, 18.
- [7] L. Tapasztó, K. Kertész, Z. Vertesy, Z.E Horvath, A. A. Koos, Z. Osvath, Z. Sarkozi, A. Darabont, L. P. Biro, *Carbon*, **2005**, 43, 970.
- [8] H. Li, C. Shi, X. Du, C. He, J. Li, N. Zhao, *Mat. Lett.*, **2008**, 62, 1472.
- [9] E. Dervishi, Z. Li, A. R. Biris, D. Lupu, S. Trigwell, A. S. Biris, *Chem. Mater.*, **2007**, 19, 179.
- [10] I. Willems, Z. Konya, J. F. Colomer, G. Van Tendeloo, N. Nagaraju, A. Fonseca, J. B. Nagy, *Chem. Phys. Lett.*, **2000**, 317, 71.
- [11] 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*, **2004**, 270, 87.
- [12] W. Qian, T. Liu, Z. Wang, H. Yu, Z. Li, F. Wei, G. Luo, *Carbon*, **2003**, 41, 2487.
- [13] A. K. M. Fazle Kibria, Y. H. Mo, K. S. Nahm, M. J. Kim, *Carbon*, **2002**, 40, 1241.
- [14] V. Z. Mordkovich, E. A. Dolgova, A. R. Karaeva, D. N. Kharitonov, I. A. Maslov, A. A. Kamenev, V. F. Tretjakov, *Carbon*, **2007**, 45, 62.
- [15] A. K. M. Fazle Kibria, Y. H. Mo, K. S. Nahm, *Catal. Lett.*, **2001**, 71, 229.
- [16] Z. Konya, I. Vesselenyi, K. Lazar, J. Kiss, I. Kiricsi, *IEEE Transactions on nanotechnology*, **2004**, 3, 73.
- [17] T. Murakami, K. Mitikami, S. Ishigaki, K. Matsumoto, K. Nishio, T. Isshiki, H. Harima, *J. Appl. Phys.*, **2006**, 100, 94303.
- [18] S. Huang, A. W. H. Mau, *J. Phys. Chem. B*, **2003**, 107, 8285.
- [19] X. Wang, W. Yue, M. He, M. Liu, J. Zhang, Z. Liu, *Chem. Mater.*, **2004**, 16, 799.
- [20] A. Reyhani, S. Z. Mortazavi, O. Akhavan, A. Z. Moshfegh, S. Lahooti, *Appl. Surf. Sc.*, **2007**, 253, 8458.
- [21] X. Wang, W. Yue, M. He, M. Liu, J. Zhang, Z. Liu, *Chem. Mater.*, **2004**, 16, 799.
- [22] 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*, **2005**, 43, 295.
- [23] J. M. Xu, X. B. Zhang, Y. Li, X. Y. Tao, F. Chen, T. Li, Y. Bao, H. J Geise, *Diamonds & Related Materials*, **2004**, 13, 1807.

- [24] H. J. Jeong, K. K. Kim, S. Y. Jeong, M. H. Park, C. W. Yang, Y. H. Lee, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, *46*, 17695.
- [25] V. V. Chesnokov, V. I. Zaikovskii, A. S. Chichkan, R. A. Buyanov, *Appl. Cat. A*, **2009**, *363*, 86.
- [26] S. Buchholz, V. Michele, Leslaw, C. Munnich, R. Rudolf, A. Wolf, US Patent, US2008/0003169 A1.
- [27] S. Sato, A. Kawabata, D. Kondo, M. Nihei, Y. Awano, *Chem. Phys. Lett.*, **2005**, *402*, 149.
- [28] N. Okazaki, S. Hosokawa, T. Goto, Y. Nakayama, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109*, 17366.
- [29] 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*, **2007**, *45*, 2152.
- [30] A. Barreiro, C. Kramberger, M. H. Rümmele, A. Grüneis, D. Grimm, S. Hampel, T. Gemming, B. Büchner, A. Bachtold, T. Pichler, *Carbon*, **2007**, *45*, 55.
- [31] 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.*, **2002**, *359*, 63.
- [32] Z. Balogh, G. Halasi, B. Korbely, K. Hernadi, *Appl. Cat. A*, **2008**, *344*, 191.
- [33] M. Takizawa, S. Bandow, M. Yudasaka, Y. Ando, H. Shimoyama, S. Iijima, *Chem. Phys. Lett.*, **2000**, *326*, 351.
- [34] W. H. Mandeville, L. K. Truesdale, H. Tennent, *US Patent*, US2001/0036549 A1.
- [35] S. Yuvaraj, L. Fan Yuan, C. Tsong-Huei, Y. Chuin-Tih, *J. Phys. Chem. B*, **2003**, *107*, 1044.
- [36] M. A. A. Elmasry, A. Gaber, E. M. H. Khater, *J. Therm. Anal.*, **1998**, *52*, 489.
- [37] M. S. R. Swamy, T. P. Prasad, B. R. Sant, *J. Therm. Anal.*, **1979**, *16*, 471.
- [38] P. Masset, J. Y. Poinso, J. C. Poignet, *J. Therm. Anal. Cal.*, **2006**, *83*, 457.
- [39] Z. Zeng, K. Natesan, *Chem. Mater.*, **2005**, *17*, 3794.
- [40] V. V. Chesnokov, R. A. Buyanov, I. V. Mishakov, V. I. Zaikovskii, *Kinetics and Catalysis*, **2006**, *43*, 454.
- [41] R. S. Mann, K. C. Khulbe, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **1975**, *48*, 1021.
- [42] C. Li, H. Zhang, K. Wang, Y. Mao, Q. Xin, *Appl. Spect.*, **1993**, *47*, 56.
- [43] A. A. Ibrahim, G. A. El-Shobaky, *Thermochimica Acta*, **1989**, *147*, 175.
- [42] R. F. de Farias, *J. Phys. Chem. Sol.*, **2003**, *64*, 1241.



# **Chapitre 4**

## **Etude du catalyseur Fer-Molybdène**

## Chapitre 4 : Etude du fonctionnement du catalyseur Fe-Mo

L'efficacité d'un système bimétallique pour la synthèse des nanotubes de carbone ne dépend pas uniquement de l'association judicieuse de deux métaux. De nombreux autres paramètres entre en compte tels que la composition du catalyseur (teneur en métal, nature du support), la technique de préparation ou bien la dispersion de la phase active. Ainsi, il sera nécessaire d'étudier spécifiquement le fonctionnement de notre catalyseur pour comprendre comment interagissent le fer et le molybdène.

Après une introduction bibliographique sur l'utilisation du molybdène pour la synthèse de nanotubes de carbone, nous tenterons de proposer une explication sur son rôle dans le mécanisme de croissance catalytique en s'appuyant sur des caractérisations du système à différents instants de la synthèse. Nous montrerons enfin comment, à partir de nos interprétations, nous avons modifié avantageusement et de façon originale le protocole de préparation du catalyseur pour obtenir un système hétérobimétallique « cœur-coquille » Fe@Mo tout aussi performant que le système bimétallique Fe-Mo, mais possédant des teneurs en molybdène quatre fois moins importantes. Ces nouveaux systèmes catalytiques permettent de diminuer le coût de revient du matériau ainsi que d'éventuels problèmes de toxicité dus au molybdène. Ce nouveau système catalytique est actuellement à l'origine d'une demande de brevet.

### **1. Utilisation du molybdène pour la synthèse de nanotubes de carbone**

#### ***1.1. Activité du Mo seul pour la synthèse de nanotubes de carbone***

L'utilisation d'un système monométallique à base de molybdène pour la synthèse de nanotubes de carbone est a priori défavorable. En effet, il est connu que ce métal forme en présence d'une source de carbone un carbure stable [2], Mo<sub>2</sub>C,

qui ne devrait pas évoluer vers la formation de structures carbonées. C'est le cas par exemple pour des catalyseurs Mo/SiO<sub>2</sub> [3] et Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [4] qui sont inactifs pour la croissance de nanotubes de carbone. Il est quand même toutefois possible d'observer des nanotubes de carbone à partir de système Mo/MgO mais les résultats obtenus proviennent de l'interaction entre le métal et le support qui forme une espèce mixte MgMoO<sub>4</sub> très active, en particulier pour la synthèse de « bundles » ou fagots de MWCNTs [5,6].

## **1.2. Apport du Mo en tant que co-catalyseur**

L'apport du molybdène en tant que co-catalyseur pour la croissance de nanotubes de carbone, en particulier mono-paroi, est reconnu depuis longtemps et de nombreux systèmes ont su se développer autour de son utilisation. Le plus connu est sûrement le catalyseur CoMoCat de l'équipe de Resasco [3,7,8] qui a donné lieu au dépôt d'un brevet [9] exploité aujourd'hui par SouthWest Nanotechnologie. Il s'agit d'un catalyseur composé de cobalt et de molybdène déposé sur différents supports et très actif pour la production de SWCNTs à partir de la disproportionation du monoxyde de carbone. Cette synthèse sélective présente de bons rendements grâce à l'effet conjugué des deux métaux : ils forment un oxyde mixte qui résiste à la réduction et permet de stabiliser et de garder dispersée l'espèce Co<sup>2+</sup> qui engendre l'espèce active. Dès l'injection de l'espèce carbonée à la température élevée du procédé, l'oxyde mixte réagit pour donner logiquement un carbure de molybdène et libérer l'espèce active pour initier directement la croissance. L'avantage de cette stabilisation par formation d'un oxyde mixte est l'élimination de toute coalescence, très probable à cette température sans stabilisation, ce qui permet de donner l'espèce active sous une forme et une taille adaptées dès l'introduction de l'espèce carbonée. La présence d'oxyde de cobalt en excès (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) est source au final de sous produits (nanotubes multiparois, particules encapsulées, nanofibres) car ces particules n'étant pas stabilisées, elles sont susceptibles de coalescer au cours du processus. Ce mode d'action particulier du catalyseur est illustré par un schéma sur la Figure 4.1.

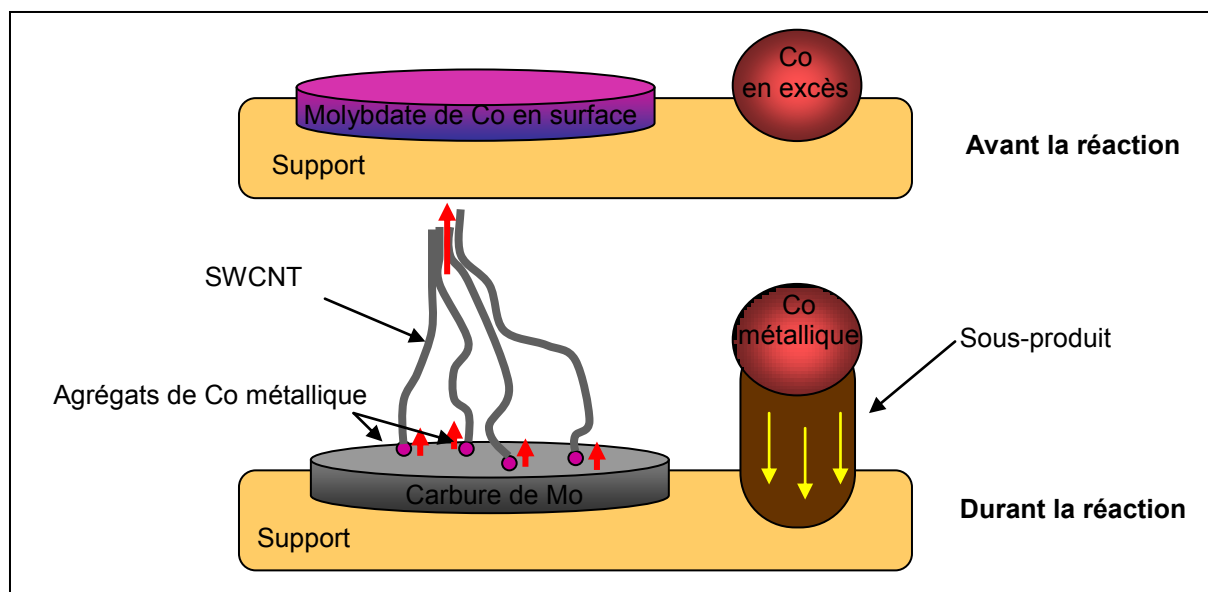


Figure 4.1 : Schéma de principe de l'action du catalyseur CoMo/SiO<sub>2</sub>

Parmi les autres systèmes catalytiques utilisant du molybdène, beaucoup utilisent l'oxyde de magnésium comme support. Des résultats convaincants pour les MWCNTs ont ainsi été obtenus avec des catalyseurs Ni-Mo/MgO pour lesquels des productivités de 45 g<sub>C</sub>/g<sub>cat</sub> ont pu être observées [10,11], des catalyseurs Co-Mo/MgO avec des rendements pouvant aller jusqu'à 15 g<sub>C</sub>/g<sub>cat</sub> [12,13], des systèmes Fe-Mo/MgO présentant des X de 30 [14,15] et même des systèmes Fe-Ni-Mo/MgO atteignant une productivité exceptionnelle de 80 g<sub>C</sub>/g<sub>cat</sub> [16]. Plusieurs hypothèses se dégagent en ce qui concerne le rôle joué par le molybdène dans ces résultats : il éviterait l'agrégation à haute température des particules de métal ce qui permettrait d'avoir une meilleure dispersion de la phase active [11], il favoriserait la formation de cycles aromatiques à partir de méthane ce qui permettrait d'obtenir des espèces plus réactives et par conséquent d'augmenter la vitesse de l'étape, parfois limitante, de décomposition de l'hydrocarbure [12] ou accélérerait la diffusion du carbone dans la particule [10]. Enfin, il est fort probable dans certain cas qu'une partie de la productivité observée soit attribuable à l'espèce active MgMoO<sub>4</sub> [14].

### 1.3. Les catalyseurs Fe-Mo supportés sur alumine

Le système Fe-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est connu pour être actif pour la synthèse de SWCNTs [4,17-20]. La plupart du temps les catalyseurs sont préparés par

imprégnation de l'alumine par une solution de nitrate de fer et une solution aqueuse de Mo dans l'eau [17-20], mais on trouve aussi des catalyseurs préparés par OMCVD [4]. Les SWCNTs sont produits par CVD avec comme source de carbone le méthane [4,17,19,20] ou l'acétylène [18]. On observe en général une augmentation de la productivité que certains auteurs expliquent à nouveau par la capacité du molybdène à créer des cycles aromatiques à partir du méthane [17]. Dans le cas de systèmes préparés par OMCVD [4], les auteurs ont constaté un mécanisme similaire à celui du catalyseur CoMoCat mettant en jeu un oxyde mixte  $\text{FeMoO}_4$  qui se réduit en des nanoparticules actives pour la formation de SWCNTs.

En ce qui concerne la production de MWCNTs à partir de catalyseurs Fe-Mo/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , la littérature est plus éparse. Dans un article de Xu [21], des catalyseurs Fe-Mo/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  sont préparés par FB-OMCVD de  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$  et  $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$  puis utilisés pour la synthèse de nanotubes de carbone par FB-CVD à partir d'acétylène. Bien que le rendement de la réaction reste faible (10 à 60%), les auteurs ont remarqué un effet positif du Mo en tant que dopant : en effet, la productivité du catalyseur Fe-Mo/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  est très légèrement supérieure à celle d'un système monométallique Fe/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ . L'équipe de Fei en Chine, qui travaille depuis quelques années sur la synthèse de nanotubes de carbone par FB-CVD, a préparé des MWCNTs à partir d'un catalyseur Fe-Mo/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  préparé par co-précipitation et à partir de propylène [22], d'éthylène [23] ou de gaz de pétrole liquéfié [24]. Les X obtenus sont de l'ordre de  $8 \text{ g}_C/\text{g}_{\text{cat}}$ , mais les auteurs n'ont pas explicité un quelconque rôle du molybdène. On citera enfin une étude réalisée sur un catalyseur Fe-Mo préparé par co-précipitation [25] où l'on obtient une productivité maximale de  $80 \text{ g}_C/\text{g}_{\text{cat}}$ . Cet article est particulièrement intéressant car il se concentre particulièrement sur le rôle du molybdène et met en avant deux résultats : l'existence d'un optimum pour la teneur en Mo du catalyseur et la formation d'un alliage Fe-Mo qui entraîne une baisse de la vitesse de croissance en début de réaction mais une meilleure stabilité du système catalytique dans le temps.

On retrouve également quelques exemples de systèmes Fe-Mo/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  en particulier dans les brevets de Bayer [1] et d'Hyperion [26]. Dans le cas du brevet Bayer, le catalyseur préparé par co-précipitation présente une activité trois fois supérieure à un catalyseur Fe/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Pour le brevet Hyperion, le même constat est

réalisé : le catalyseur Fe-Mo, préparé par imprégnation en voie humide, est pratiquement deux fois plus actif que le système monométallique.

Le Tableau 4.1 résume les différents résultats rencontrés pour la synthèse de MWCNTs à partir de catalyseurs utilisant du Mo et les compare à notre propre système catalytique.

Réf	Catalyseur	% <sub>mass.</sub> métal	Méthode de préparation	Mélange gazeux	T (°C)	Méthode de synthèse	X (g <sub>NT</sub> /g <sub>cata</sub> )	A (g <sub>NT</sub> /g <sub>Métal</sub> /h)
	Fe-Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30-12	Arkema	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , H <sub>2</sub>	650	FB-CVD	31	78,5
1	Fe-Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	32-6	Co-précipitation	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , H <sub>2</sub>	650	FB-CVD	24,8	32,6
10	Ni-Mo/MgO	4-52	Sol Gel	CH <sub>4</sub> , H <sub>2</sub>	1000	CVD	47,6	85
12	Co-Mo/MgO	?	Co-précipitation	CH <sub>4</sub> , H <sub>2</sub>	1000	CVD	15	
13	Co-Mo/MgO	20-20	Imprégnation	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , H <sub>2</sub>	800	CVD	5,76	28,8
14	Fe-Mo/MgO	12-5	Co-précipitation	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , CH <sub>4</sub> , H <sub>2</sub>	900	CVD	30	88
15	Fe-Mo/MgO	4-79	Co-précipitation	CH <sub>4</sub> , H <sub>2</sub>	1000	CVD	30	72,3
16	Fe-Ni- Mo/MgO	2-4-77	Co-précipitation	CH <sub>4</sub> , H <sub>2</sub>	900	CVD	80	16
21	Fe-Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,1-3,7	FB-CVD	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , H <sub>2</sub>	650	FB-CVD	0,18	7,1
22	Fe-Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	?	Co-précipitation	Propylène	650	FB-CVD	?	?
23	Fe-Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	41-14	Co-précipitation	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	600	FB-CVD	?	?
24	Fe-Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	45-9	Co-précipitation	GPL	650	FB-CVD	8	4,9
25	Fe-Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	52-6,5	Co-précipitation	Butadiène, H <sub>2</sub>	700	CVD	70	59, 8
26	Fe-Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10-1	Imprégnation	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , H <sub>2</sub>	650	CVD	11	200

Tableau 4.1 : Catalyseurs bimétalliques à base de Mo pour la synthèse de MWCNTs

## 2. Etude du fonctionnement du catalyseur Fe-Mo

Afin de comprendre le rôle joué par le molybdène dans la croissance des nanotubes de carbone, nous avons décidé de suivre la même démarche employée pour caractériser le système monométallique Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Pour cela, nous procéderons

à des caractérisations ex situ du composite {MWCNT-catalyseur} à différents temps de la réaction. Toute l'étude sera effectuée sur le catalyseur Fe-Mo (12%) de sorte à avoir une quantité suffisante de co-catalyseur pour espérer voir des nuances dans les différentes caractérisations.

## 2.1. Evolution de la productivité au cours de la réaction

Dans un premier temps, nous avons étudié l'évolution du facteur X dans les premiers instants de la réaction (0-15 min) dans les conditions opératoires du test de référence que l'on a effectué sur le réacteur de 2 cm de diamètre, déjà utilisé dans le chapitre 2 du manuscrit. La Figure 4.2 présente les résultats obtenus et les compare au catalyseur monométallique Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

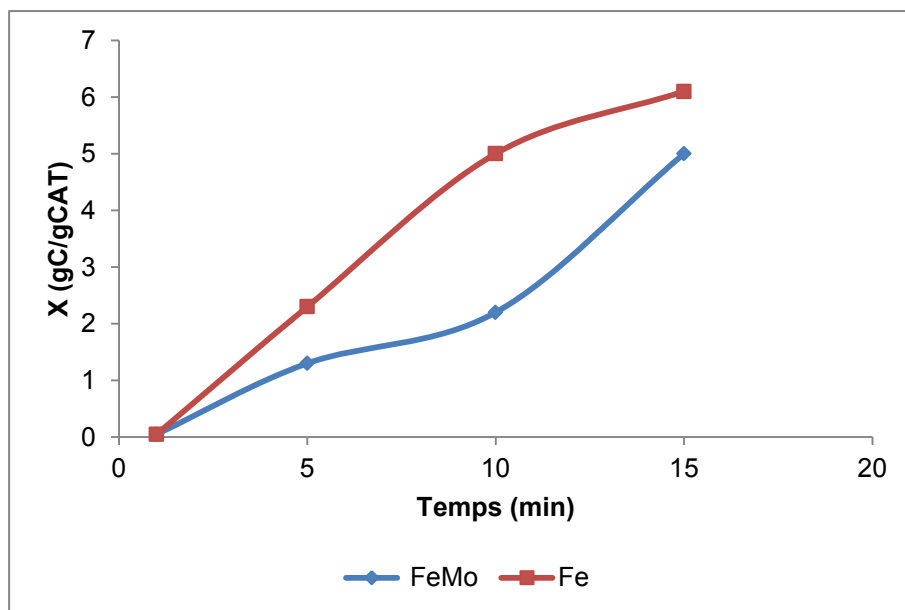


Figure 4.2 : Evolution du X au cours des premiers instants de la réaction

Dès le début de la réaction, on constate déjà que le comportement des deux catalyseurs est différent. En effet, on remarque que la vitesse de croissance est beaucoup plus faible lors des premières minutes de la réaction pour le catalyseur Fe-Mo (0,22 g<sub>C</sub>/min contre 0,5 g<sub>C</sub>/min). Néanmoins, il semblerait qu'au delà de 10 minutes de dépôt, la vitesse atteint une valeur assez proche de celle observée pour le système monométallique en début de synthèse.

Pour l'évolution du X pour les temps plus longs, nous avons choisi de profiter de l'opportunité qu'Arkema nous offrait de suivre la réaction en continu grâce à une chromatographie en phase gazeuse placée à la sortie du réacteur. Le dispositif utilisé est décrit plus en détail dans la partie expérimentale de ce manuscrit. L'appareil n'étant pas étalonné, les courbes présentées sur la Figure 4.3 ne sont que des indications et les résultats obtenus devront être pris avec précaution.

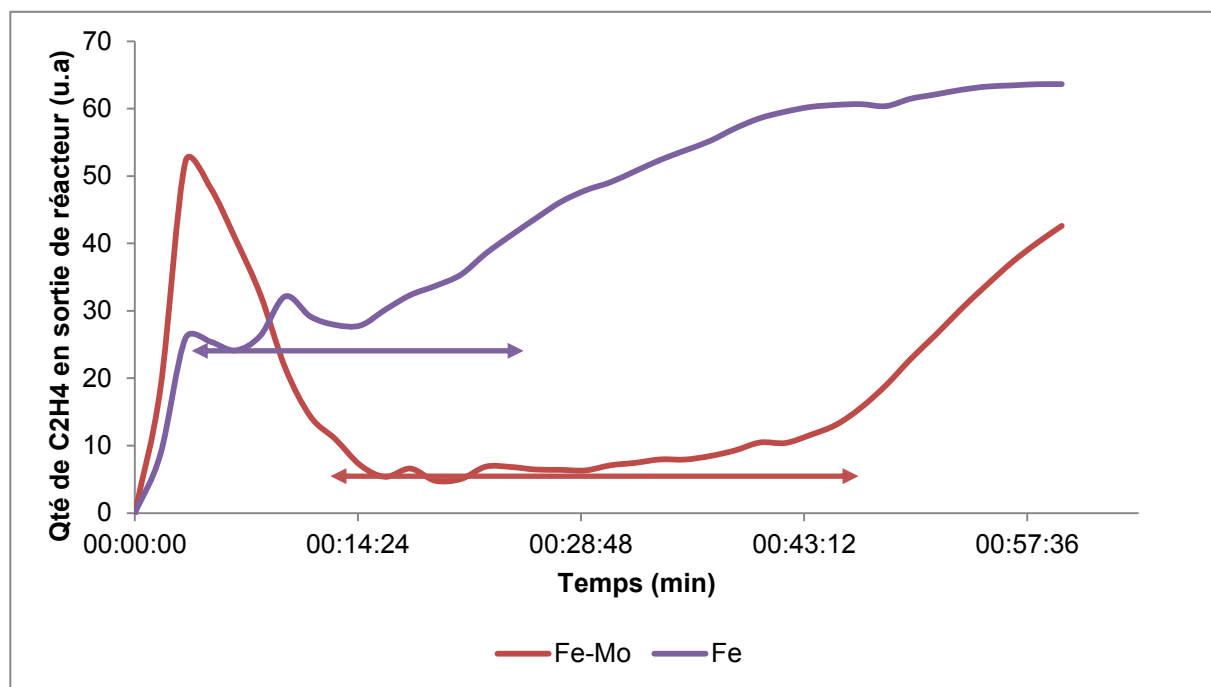


Figure 4.3 : Suivi de la quantité d'éthylène en sortie de réacteur par CPG

Ces deux courbes nous permettent déjà de valider le résultat obtenu lors des premiers instants de la réaction. En effet, on s'aperçoit qu'il y a un décalage d'une dizaine de minutes entre les deux « plateaux » de chaque courbe, représentés sur la Figure 4.3 par les doubles flèches. On assimile cette période de consommation stable de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> à une vitesse de croissance importante des nanotubes de carbone, en opposition avec une croissance lente caractérisée par une augmentation progressive de la quantité d'éthylène en sortie de réacteur. Ainsi, il y aurait une période d'induction avant que le catalyseur Fe-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> atteigne sa vitesse de croissance optimale.

De plus, il semblerait également que le système bimétallique Fe-Mo soit plus stable que le catalyseur de référence monométallique à base de fer. En effet, on



constate en chromatographie que le « plateau » du catalyseur Fe-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dure environ 10 minutes de plus que celui du catalyseur Arkema. C'est vraisemblablement grâce à cette stabilité accrue que l'on produit plus de MWCNTs en maintenant la croissance rapide des nanotubes quelques minutes de plus avant la désactivation du catalyseur (Figure 4.4).

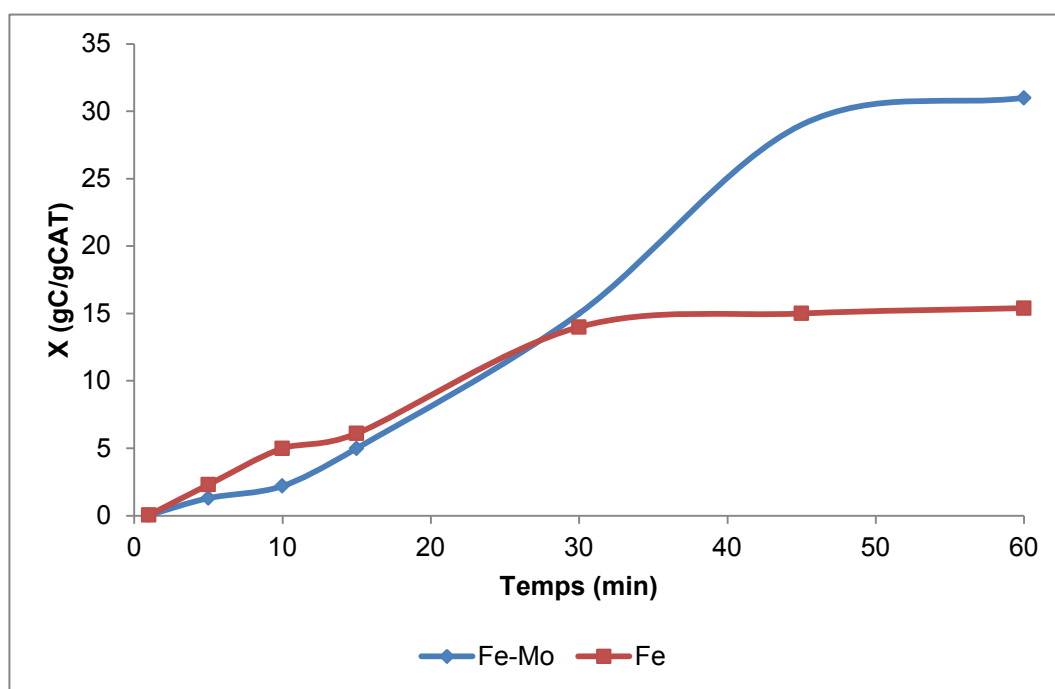


Figure 4.4 : Evolution de la productivité pour le système Fe-Mo d'après les résultats obtenus en chromatographie

Ces deux résultats rejoignent les observations faites par Cheskonov [25] pour un catalyseur Fe-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> préparé par co-précipitation. En effet, ce dernier constate à la fois une activité catalytique moins importante pour le système Fe-Mo en début de réaction et une stabilité accrue dans le temps. Il attribue ces résultats à la formation d'un alliage Fe-Mo qu'il a caractérisé à l'aide d'une analyse EDX des particules se trouvant à l'intérieur des nanotubes. Afin de voir ce qu'il en est pour notre catalyseur, nous avons à notre tour analysé une dizaine de particules se trouvant dans les nanotubes à l'aide de HR-MET et d'EDX (Figure 4.5). Toutefois en l'absence de mesures quantitatives, on ne peut pas connaître exactement le pourcentage atomique de molybdène à l'intérieur des particules. Néanmoins, on peut estimer grossièrement qu'il doit être de l'ordre de quelques pourcents tout au plus, comme pour les particules dans les nanotubes de l'article de Chesnokov [25]. Ces

valeurs restent très inférieures au pourcentage théorique attendu pour le système Fe-Mo (12%) de 18,3%<sup>at</sup> de Mo et 81,7%<sup>at</sup> de Fe.

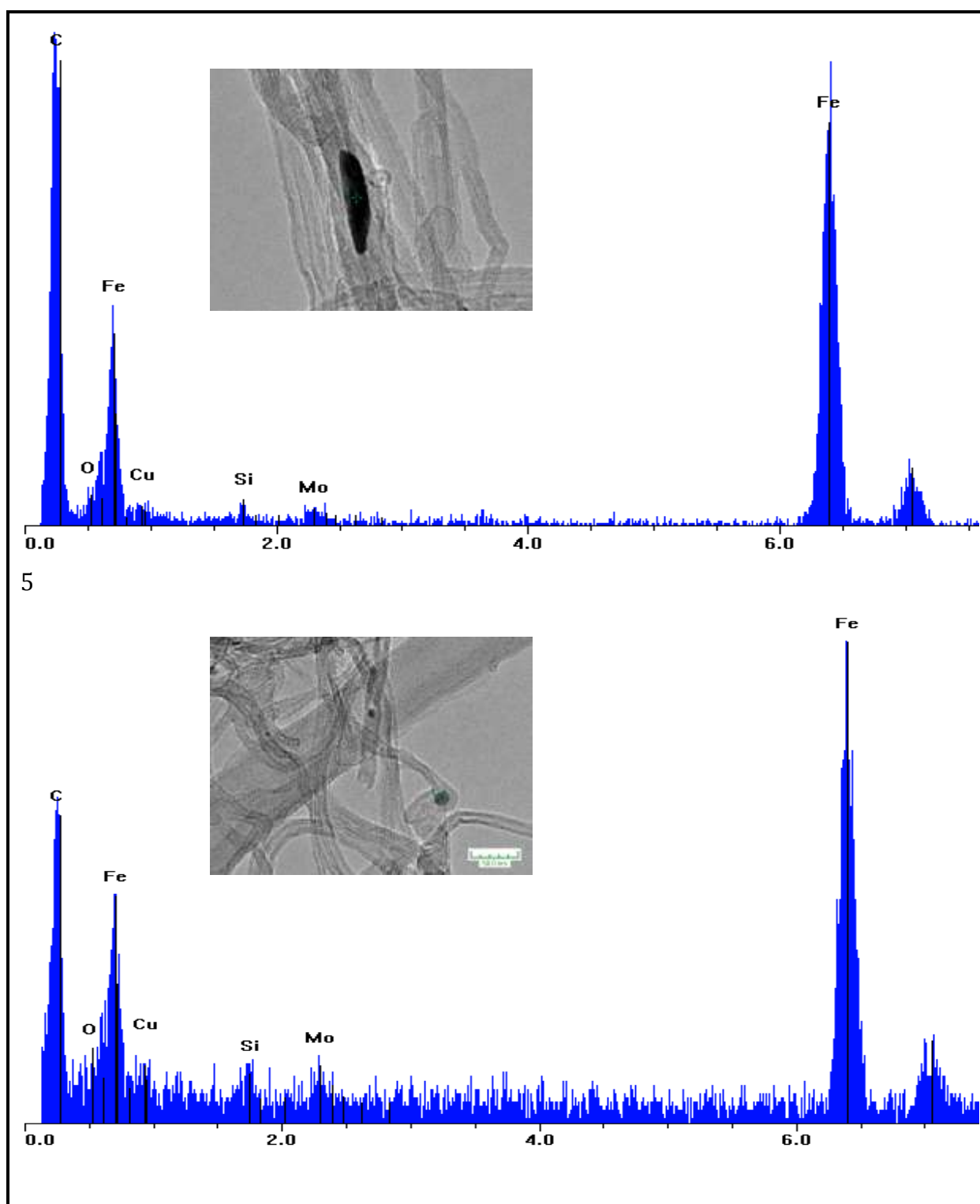


Figure 4.5 : EDX de nanoparticules à l'intérieur d'un MWCNT produit à partir du catalyseur Fe-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

## 2.2. Evolution chimique du catalyseur au cours de la synthèse

### 2.2.1. Catalyseur en sortie de préparation

Les grains du catalyseur Fe-Mo (12%) ont été caractérisés par MEB (Figure 4.6). On retrouve des résultats identiques à ceux obtenus pour le catalyseur ayant une teneur en molybdène de 3% massique de la partie précédente et nous ne détaillerons pas plus les résultats. Le diamètre moyen en volume de la poudre, mesuré par granulométrie laser en voie sèche, est de 256  $\mu\text{m}$  ce qui signifie que l'on aura un léger phénomène d'agglomération lors de la synthèse qui ne disparaît, comme pour le catalyseur monométallique, que lors de l'étape de dénitrification.

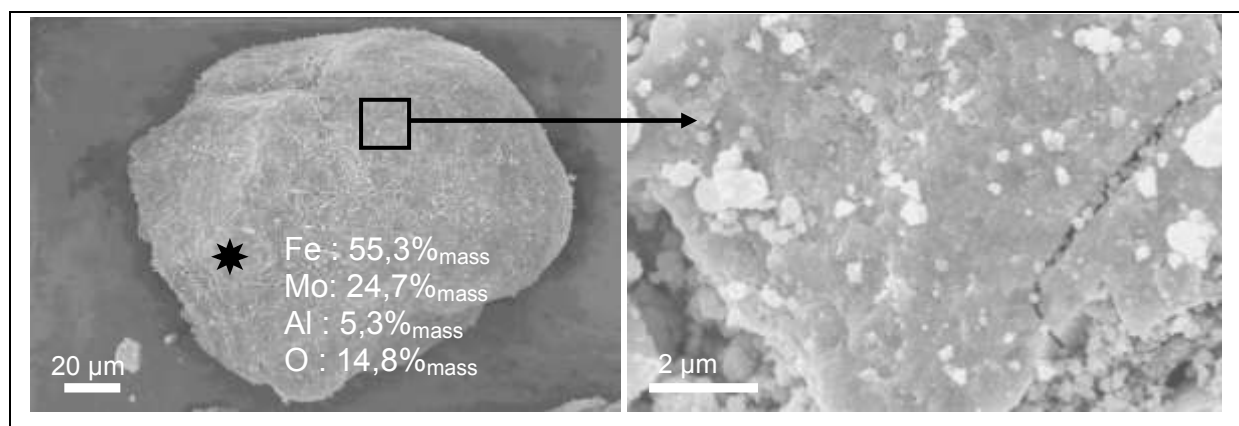


Figure 4.6 : Clichés de MEB du catalyseur Fe-Mo (12%)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Plusieurs pointés EDX ont été réalisés sur des grains brisés (Figure 4.7) afin de voir comment se répartissait le molybdène dans le catalyseur. La tendance générale qui se dégage est une répartition du co-catalyseur identique à celle du fer, c'est à dire un dépôt de Mo principalement à la surface du catalyseur.

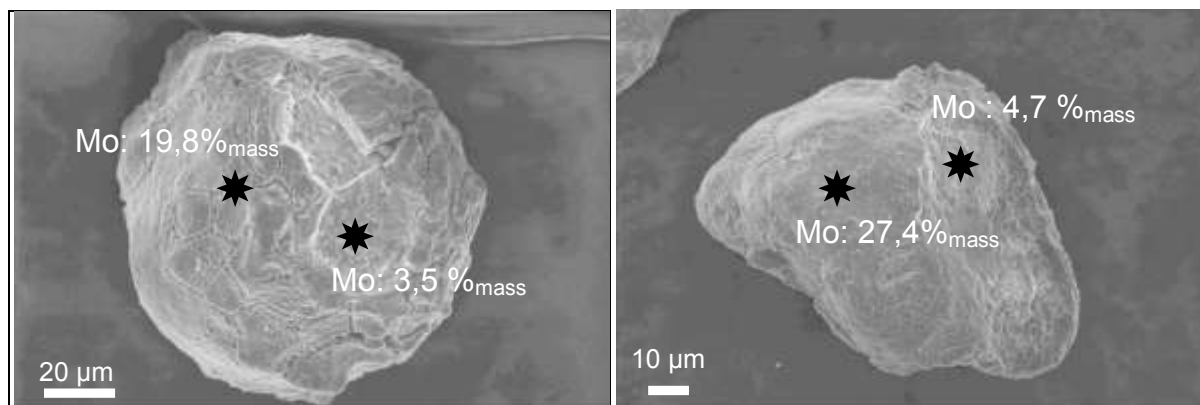


Figure 4.7 : Comparatif des %<sub>mass</sub> de molybdène en surface et dans le grain

La diffractogramme X (Figure 4.8) ne présente aucune raie de diffraction et les différentes tentatives d'identification de phase ont échoué. Ce résultat montre que l'ajout de molybdène entraîne une amorphisation de l'hématite du catalyseur. Chesnokov observe le même résultat pour ses catalyseurs co-précipités et attribue cette perte de cristallinité à la substitution d'ion  $\text{Fe}^{3+}$  de l'hématite par des ions  $\text{Mo}^{6+}$  et  $\text{Al}^{3+}$ .

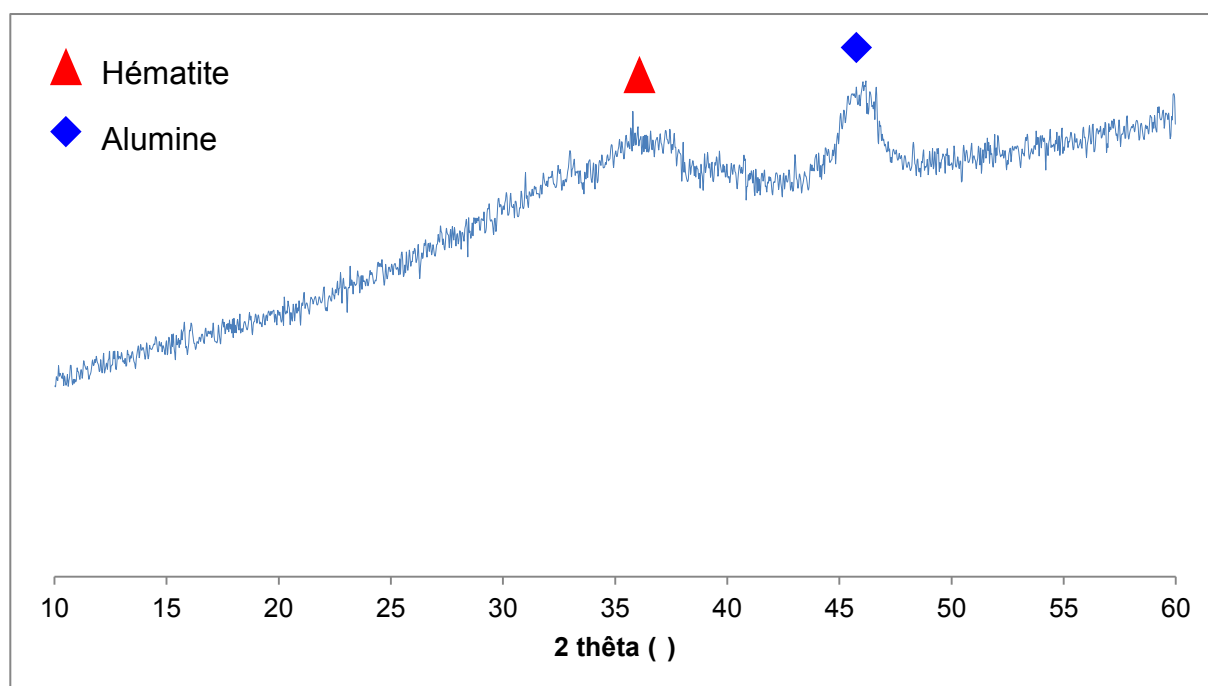


Figure 4.8 : Diffractogramme X du catalyseur Fe-Mo (12%)/ $\text{Al}_2\text{O}_3$

Afin de compléter nos observations faites en diffraction des rayons X, nous avons réalisé le spectre Mössbauer de l'échantillon à 293 K (Figure 4.9). A cette

température, on ne trouve qu'un seul signal, un doublet ayant les caractéristiques du Fe (III) superparamagnétique. Ce résultat, en accord avec la diffraction des rayons X, confirme l'absence d'hématite cristalline, qui serait représentée ici par un sextuplet, au profit d'un réseau cristallin désorganisé et/ou des particules de petites tailles.

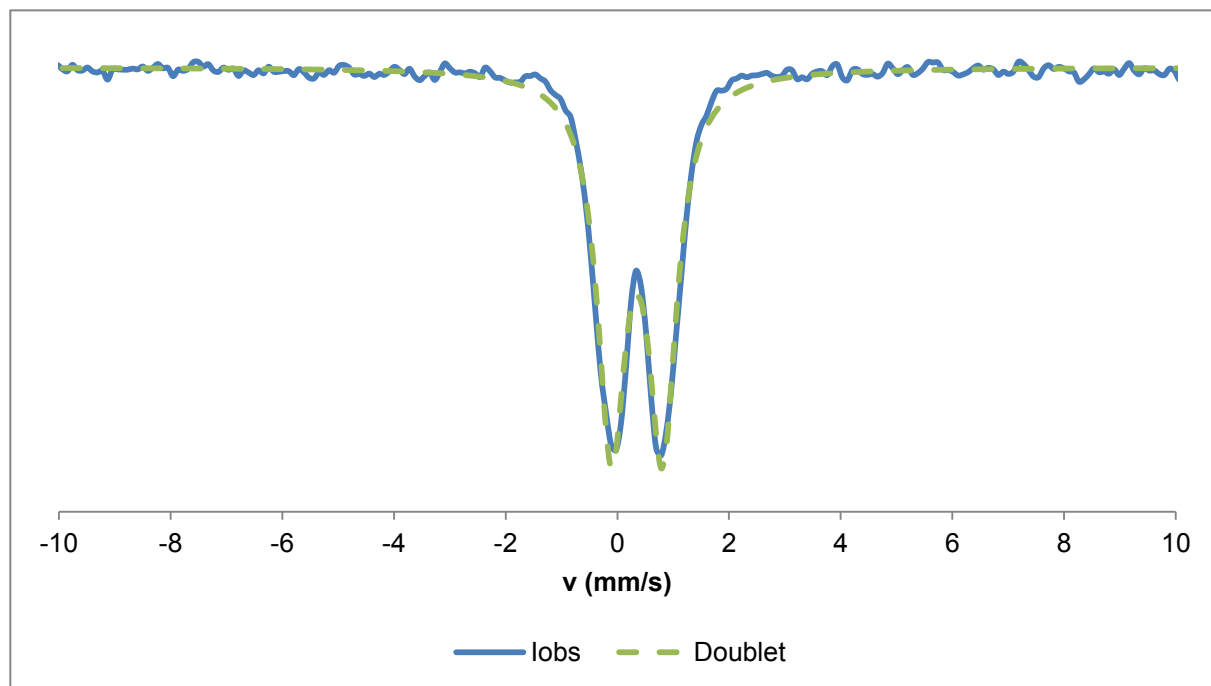


Figure 4.9 : Spectre Mössbauer du catalyseur Fe-Mo (12%)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à 293 K

Afin d'essayer de résoudre un peu mieux la structure du catalyseur en sortie de préparation, nous avons réalisé la spectroscopie Mössbauer du catalyseur (Figure 4.10) mais cette fois-ci à 80 K. Le signal se compose d'un singulet assez large possédant un déplacement chimique de 0,56 mm/s et d'un doublet dont le déplacement chimique de 0,46 mm/s et l'éclatement quadripolaire de 0,98 mm/s est caractéristique du Fe (III) superparamagnétique appartenant à des particules d'hématite de petites tailles (< 10 nm) [27]. L'espèce correspondant au singulet pourrait être une espèce mixte Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> [28-30] mais la stœchiométrie de l'oxyde ne correspond pas à la composition de notre catalyseur (3 Fe pour 1 Mo). Pour décrire cette espèce que nous appellerons Fe<sub>3</sub>MoO<sub>x</sub>, on peut imaginer soit qu'il s'agit d'une hématite pour laquelle certains ions Fe<sup>3+</sup> ont été substitués par Mo<sup>6+</sup> [25] ou bien s'inspirer du modèle de Huang [31] qui propose un système cœur-coquille contenant à la fois de l'hématite et du molybdate ferrique (Figure 4.11). Une analyse

Mössbauer à 4 K permettrait vraisemblablement d'obtenir des informations supplémentaires pour conclure.

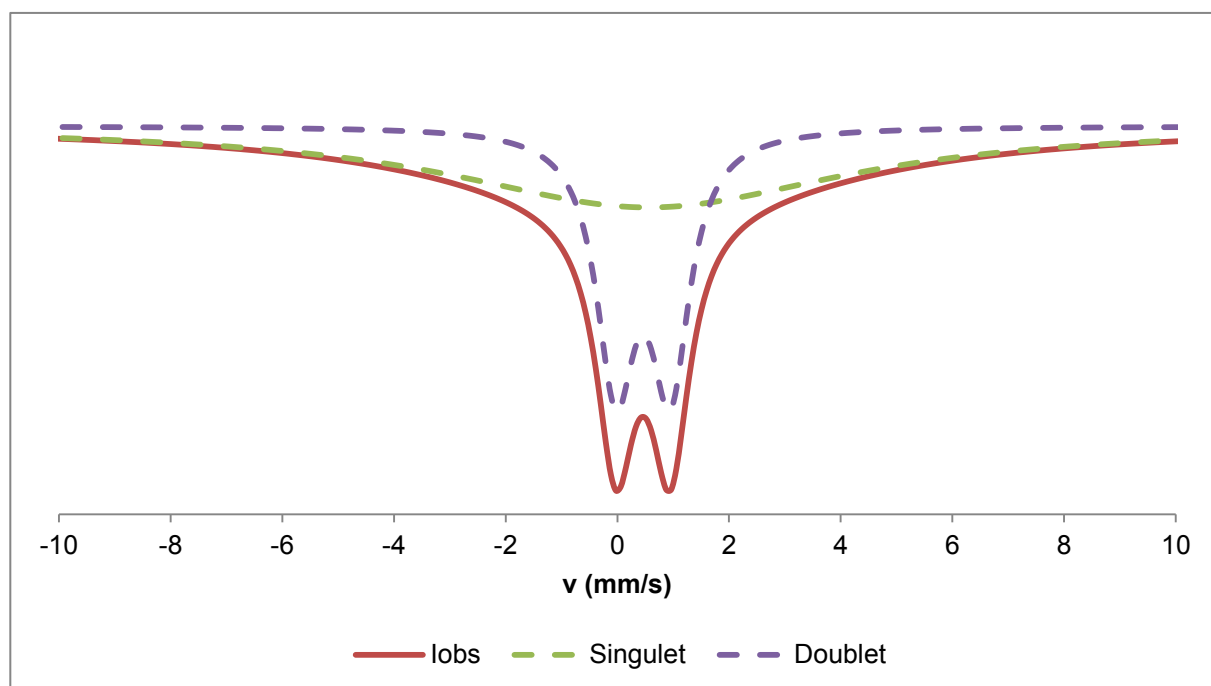


Figure 4.10 : Spectre Mössbauer du catalyseur Fe-Mo (12%)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à 80 K

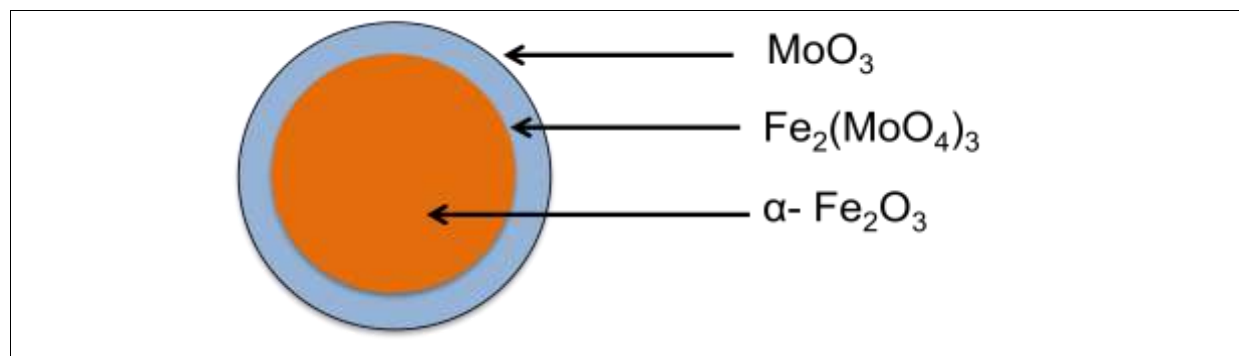


Figure 4.11 : Proposition de structure pour l'espèce associée au singulet en spectroscopie Mössbauer (d'après [31])

En ce qui concerne la localisation des différentes espèces, étant donné la structure gangue du catalyseur et la proportion de chaque signal (Tableau 4.2), nous pensons que le doublet correspondrait au fer dispersé dans le support tandis que le singulet coïnciderait avec le fer se trouvant dans le film métallique à la surface du catalyseur. On aurait ainsi un rapport  $Fe^{surf}/Fe^{coeur}$  plus faible que pour le catalyseur monométallique (60/40 contre 80/20). Nous supposons que cette différence peut

s'expliquer soit par la présence du molybdène qui permettrait alors au fer de pénétrer un peu plus dans le grain lors du dépôt ou alors par le fait que notre protocole opératoire de synthèse n'est pas strictement le même que celui utilisé par Arkema pour faire son catalyseur étudié dans la première partie (arrêt de la réaction, débit de solution légèrement différent...). Pour savoir quelle hypothèse est la bonne, il faudrait étudier la répartition  $Fe^{surf}/Fe^{coeur}$  pour un catalyseur Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> préparé par nos soins.

Signaux	$\delta$ (mm/s)	$\Delta$ (mm/s)	H (kOe)	R (%)	Attribution
Singulet	0,56	0	0	63	Fe <sub>3</sub> MoO <sub>x</sub>
Doublet	0,46	0,976	0	37	$\alpha$ - Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (< 10 nm)

Tableau 4.2 : Paramètres Mossbauer du catalyseur Fe-Mo (12%)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Enfin, même si nous ne l'avons pas caractérisé, on peut penser qu'une partie du molybdène se trouve aussi sous forme d'oxyde MoO<sub>3</sub> suite à la décomposition thermique du molybdate d'ammonium. La Figure 4.12 résume les différents résultats obtenus et propose une représentation schématique du catalyseur Fe-Mo (12%) en sortie de préparation.

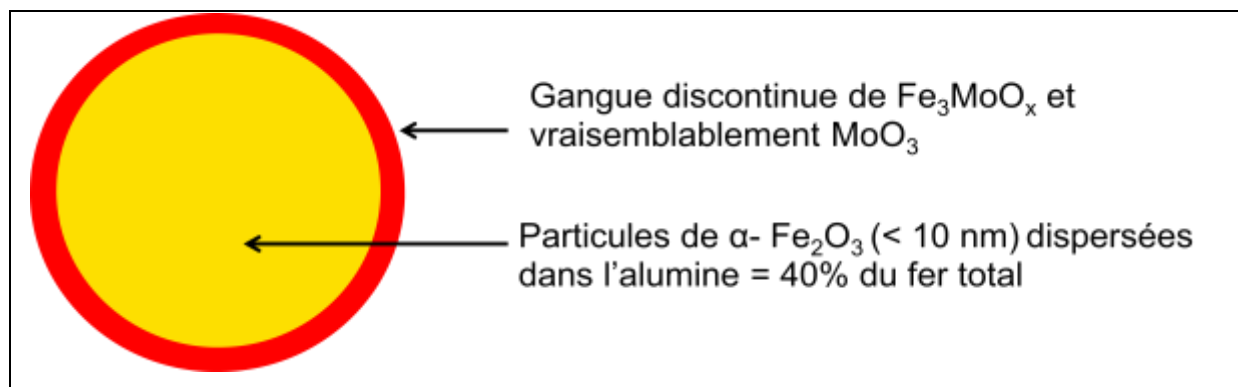


Figure 4.12 Représentation schématique de la composition du catalyseur Fe-Mo (12%)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en sortie de préparation

### 2.2.2. Catalyseur après l'étape de réduction

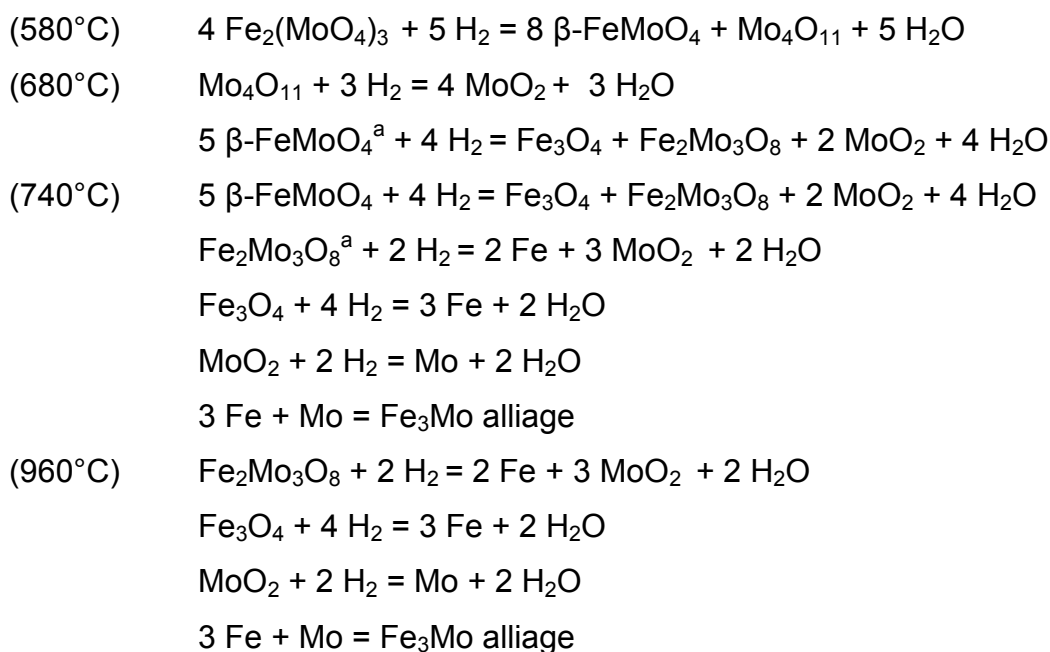
Etant donné la nature des espèces chimiques du catalyseur en sortie de préparation, on pourrait observer jusqu'à quatre réductions d'espèces lors de la

première étape de la synthèse des nanotubes de carbone : celle de l'hématite, celle du trioxyde de molybdène ( $\text{MoO}_3$ ), celle de l'espèce mixte  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  et enfin celle de  $\text{Fe}_3\text{MoO}_x$  dont nous ne connaissons pas le mécanisme.

En revanche, en ce qui concerne l'hématite, nous l'avons décrit dans le deuxième chapitre de ce manuscrit. Nous donnons à titre de rappel les réactions généralement mises en jeu :  $3 \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow 2 \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow 6 \text{FeO} \rightarrow 6 \text{Fe}$ .

La réduction du trioxyde de molybdène se déroule généralement en deux étapes permettant de transformer le Mo (VI) en Mo (IV) puis Mo (0) suivant l'enchaînement de réactions suivant **[28,30]** :  $\text{MoO}_3 \rightarrow \text{MoO}_2 \rightarrow \text{Mo}$ . En pratique, on observera parfois en TPR en plus de ces deux pics principaux, des pics secondaires appartenant à des espèces intermédiaires métastables telles que  $\text{Mo}_9\text{O}_{26}$  ou  $\text{Mo}_8\text{O}_{23}$ . En ce qui concerne les réactions principales, le premier pic se situera aux alentours de  $700^\circ\text{C}$  avec une intensité relative de 33% et le second, aux alentours de  $1000^\circ\text{C}$ , avec une intensité relative de 66%.

Enfin, le mécanisme de réduction du molybdate ferrique est plus complexe et fait intervenir plusieurs étapes, certaines s'étalant sur une gamme de température assez large **[28,30]**. Nous présentons ci-dessous une proposition de mécanisme d'après une étude TPR couplée à de la DRX et de la spectroscopie Mössbauer **[28]**.



(<sup>a</sup> seulement une partie de l'oxyde participe à la réaction)



En ce qui concerne la TPR du catalyseur Fe-Mo (12%) (Figure 4.13), on observe 4 pics d'intensité 18:11:26:45. Si l'on compare ces résultats à ceux obtenus pour le système monométallique (Figure 4.14), on a l'impression que les deux pics sont les mêmes pour chaque catalyseur, à la différence de température près qu'on peut expliquer par la présence de molybdène qui rend la réduction plus difficile [32].

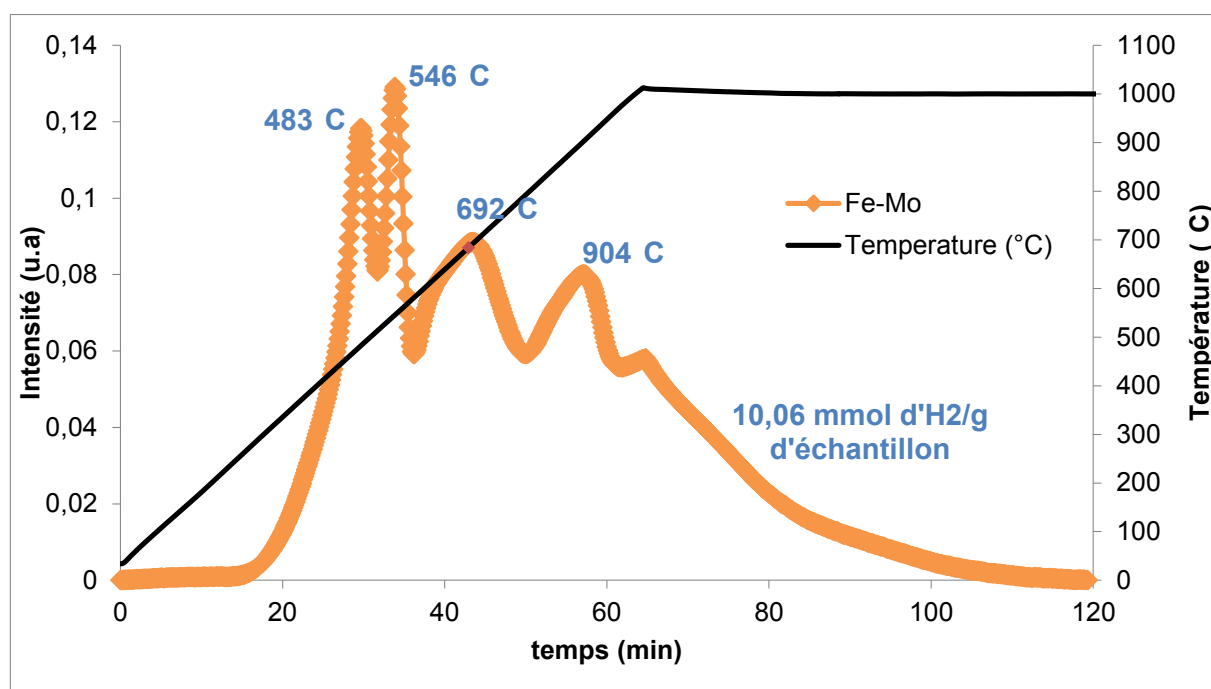


Figure 4.13 : TPR du catalyseur Fe-Mo (12%)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

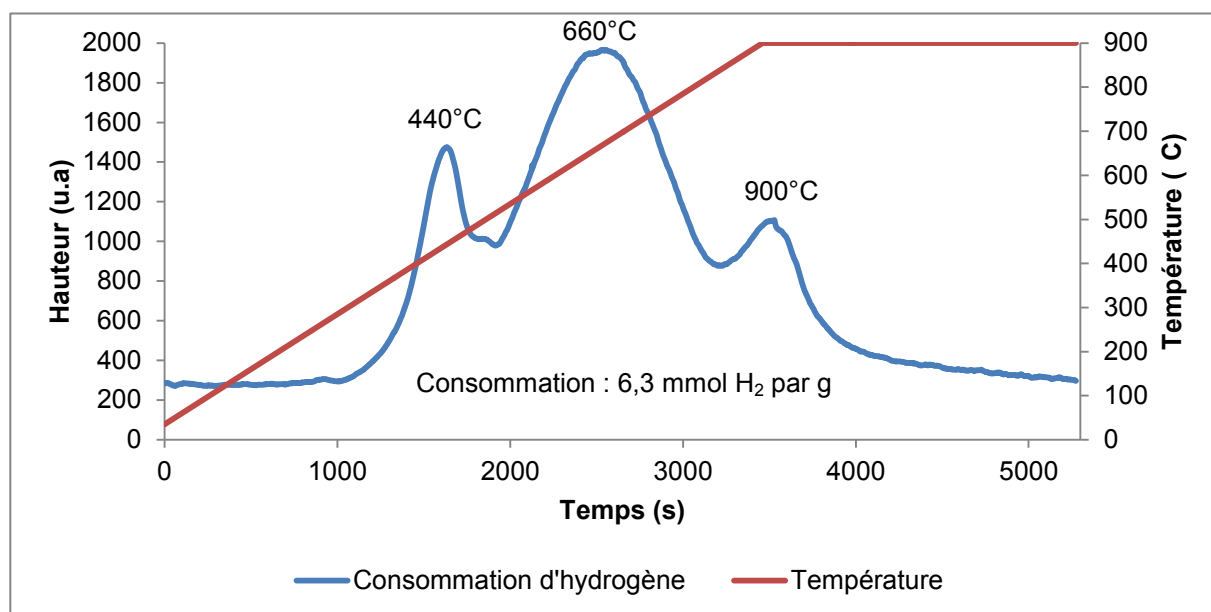


Figure 4.14 : TPR du catalyseur Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Ainsi, cela signifierait que le pic de TPR à 900°C correspondrait à la réduction de l'hématite en forte interaction avec le support et par conséquent toujours aussi difficile à réduire. Afin que l'aire du pic soit cohérente avec les quantités déterminées en spectroscopie Mössbauer, il faut considérer que le pic englobe aussi la réduction de l'oxyde de molybdène MoO<sub>2</sub> en Mo. De même, le second pic ne doit pas correspondre uniquement à la réduction de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> en Fe mais doit aussi avoir une contribution à la réduction à 700°C de MoO<sub>3</sub> en MoO<sub>2</sub>. Enfin, les deux pics restant correspondraient à la réduction de la couche de surface de Fe<sub>3</sub>MoO<sub>x</sub> en Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> et MoO<sub>3</sub> dont nous ne connaissons pas le mécanisme. Le Tableau 4.3 compare ces hypothèses aux valeurs expérimentales déterminées par TPR.

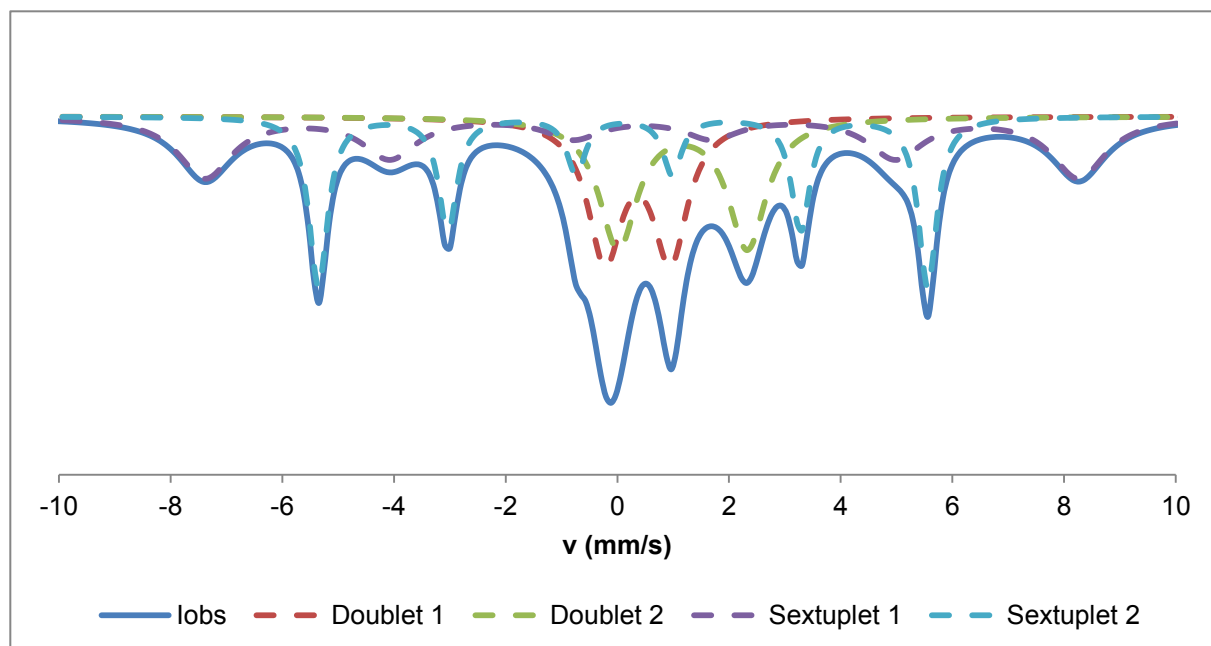
Pic	Réaction	A <sub>th</sub> (%)	A <sub>exp</sub> (%)
483°C	$x \text{Fe}_3^{\text{III}}\text{MoO}_x \rightarrow y \text{Fe}_3\text{O}_4 + z \text{MoO}_3$	?	18
546°C			11
692°C	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> → Fe	A	26
	MoO <sub>3</sub> → MoO <sub>2</sub>		
904°C	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (support) → Fe	A	45
	MoO <sub>2</sub> → Mo		

Tableau 4.3 : Comparaison des aires théoriques et expérimentales

pour la TPR du catalyseur Fe-Mo (12%)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

(les intensités des deux derniers pics devraient être en théorie identiques)

Nous avons réalisé la spectroscopie Mössbauer du catalyseur Fe-Mo (12%)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> réduit à 650°C pendant 30 minutes (Figure 4.15) qui peut être vu comme la somme de 4 signaux dont les caractéristiques sont très proches de celles observées pour le spectre Mössbauer du catalyseur monométallique réduit dans les mêmes conditions (Tableau 4.4). Ce résultat confirme en partie l'hypothèse, formulée d'après la TPR, d'une réduction du système catalytique très proche de celle du catalyseur monométallique. On notera également que l'on ne trouve aucun signal qui pourrait correspondre à des espèces issues de la réduction de Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>) telles que β-FeMoO<sub>4</sub> ou Fe<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O. Ce résultat renforce notre vision de la gangue comme une hématite où certains ions Fe<sup>3+</sup> ont été substitués par Mo<sup>6+</sup>.


 Figure 4.15 : Spectre Mössbauer du catalyseur Fe-Mo (12%)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> réduit

Signaux	$\delta$ (mm/s)	$\Delta$ (mm/s)	H (kOe)	R (%)	Attribution
Doublet 1	0,364 (0,311)	1,169 (1,136)	0	21 (10,9)	$\alpha$ Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (<10 nm)
Doublet 2	1,170 (1,175)	2,31 (2,26)	0	21,9 (13,4)	FeO
Sextuplet 1	0,447 (0,489)	-0,006 (-0,047)	485 (513,2)	29,3 (28,1)	Maghémite $\gamma$ Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Sextuplet 2	0,112 (0,116)	-0,0105 (-0,006)	338 (330,7)	27,9 (47,7)	Fe (0)

 Tableau 4.4 : Paramètres Mössbauer du catalyseur Fe-Mo (12%)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> réduit  
(en rouge les valeurs pour le catalyseur Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> réduit)

Si l'on somme les proportions des deux doublets, on retrouve la valeur obtenue pour les particules d'hématite en forte interaction avec le support pour le catalyseur Fe-Mo (12%)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> après dénitrification. De plus, les intensités relatives de chacun des signaux (1:1) sont les mêmes que pour le catalyseur Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ce qui montre que le fer dispersé dans le support réagit de la même façon pour les deux systèmes catalytiques. En ce qui concerne les deux sextuplets, on notera également que la contribution des deux signaux est équivalente à celle du singulet pour le

système Fe-Mo (12%) en sortie de préparation. Par conséquent, la maghémite et le fer métallique seront les espèces obtenues lors de la réduction du film de surface. Toutefois, on constate que l'on a proportionnellement moins réduit la gangue que pour le catalyseur Arkema ce qui confirme que le molybdène rend la réduction plus difficile [32]. Le corollaire de ce résultat serait que l'on a très peu de molybdène dans la particule car la réduction du Fe (III) dans le support se déroule de la même manière (température de réduction en TPR, proportions des espèces obtenues) quelque soit le catalyseur étudié.

La Figure 4.16 représente schématiquement les résultats obtenus en spectroscopie Mössbauer.

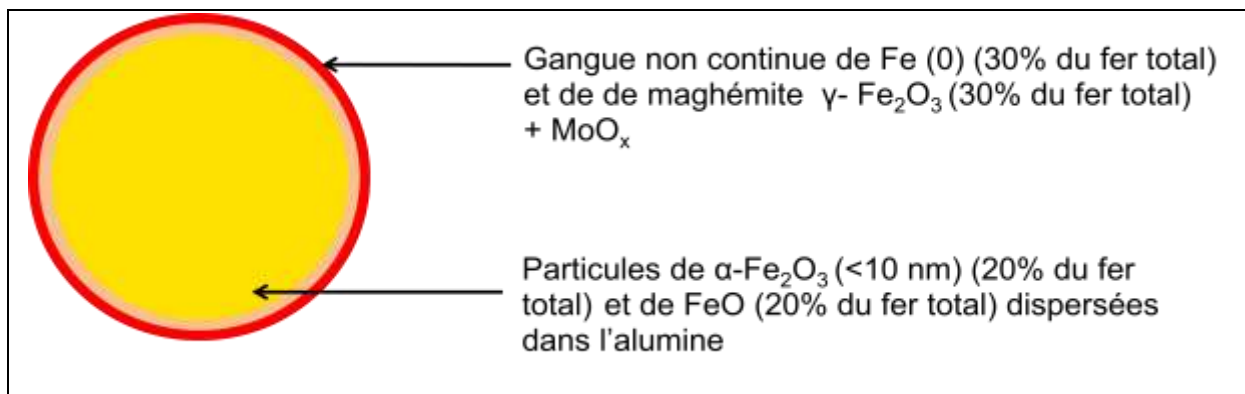


Figure 4.16 : Représentation schématique du catalyseur Fe-Mo (12%)/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  réduit

### 2.2.3. Catalyseur après une minute de dépôt

La quantité de carbone déposée après une minute de dépôt est presque nulle (0,08  $\text{g}_C/\text{g}_{\text{cat}}$ ) mais on arrive néanmoins à distinguer les premiers nanotubes de carbone en MET (Figure 4.17).

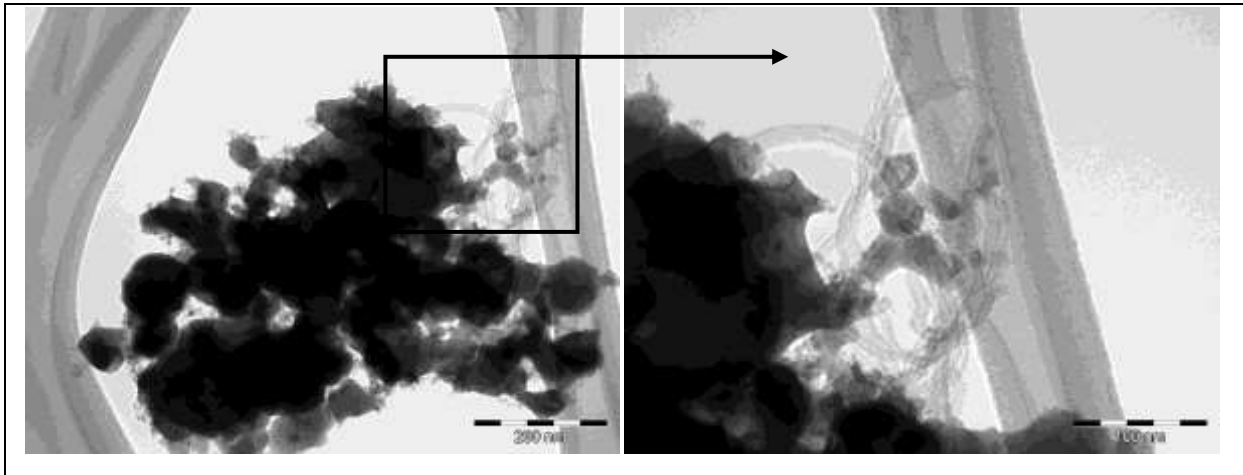


Figure 4.17 : Clichés de MET du catalyseur Fe-Mo (12%)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> après une minute de dépôt

Le spectre Mössbauer (Figure 4.18) de l'échantillon se décompose en 4 signaux, deux doublets et deux sextuplets. L'attribution est identique à celle réalisée pour le catalyseur réduit hormis pour le sextuplet 2 dont les caractéristiques correspondent à du carbure de fer.

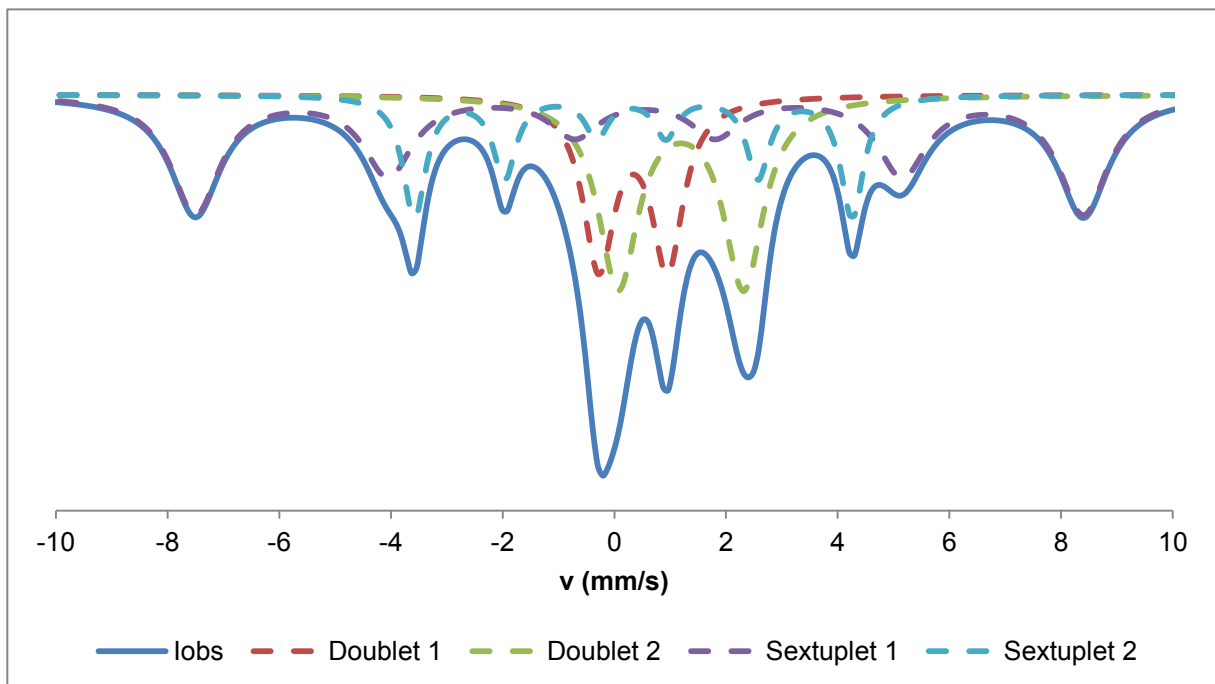


Figure 4.18 : Spectre Mössbauer du catalyseur FeMo (12%)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> après une minute de dépôt

Les variations des populations de chaque site de fer entre le catalyseur réduit et après une minute de dépôt (Tableau 4.5) proviennent du fait que l'étape de réduction n'est jamais totalement reproductible. On peut néanmoins affirmer raisonnablement qu'en une minute de réaction, tout le Fe (0) s'est transformé en carbure de fer. Ce résultat est identique à ce que nous avons observé pour le catalyseur monométallique.

Signaux	$\delta$ (mm/s)	$\Delta$ (mm/s)	H (kOe)	R (%)	Attribution
Doublet 1	0,337	1,228	0	17,7	$\alpha$ Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (<10 nm)
Doublet 2	1,192	2,247	0	25,1	FeO
Sextuplet 1	0,499	-0,05	493,1	33,8	$\gamma$ Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Sextuplet 2	0,320	0,018	243,1	23,5	Fe <sub>3</sub> C

Tableau 4.5 : Paramètres Mössbauer du catalyseur Fe-Mo (12%)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> après une minute de dépôt

Les caractérisations effectuées permettent de représenter schématiquement le catalyseur après une minute de dépôt (Figure 4.19). Nous n'avons aucune information sur l'état du molybdène mais on peut estimer que l'oxyde n'aura pas évolué et que s'il y avait du molybdène métallique, il devrait se trouver sous forme de carbure Mo<sub>2</sub>C [25]. Enfin, nous n'avons pas de cliché de MEB de la surface du catalyseur après une minute de dépôt mais nous pensons que la structure du catalyseur étant la même que pour le système Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, on observera aussi le phénomène de « dusting » qui entraîne l'éclatement du film métallique.

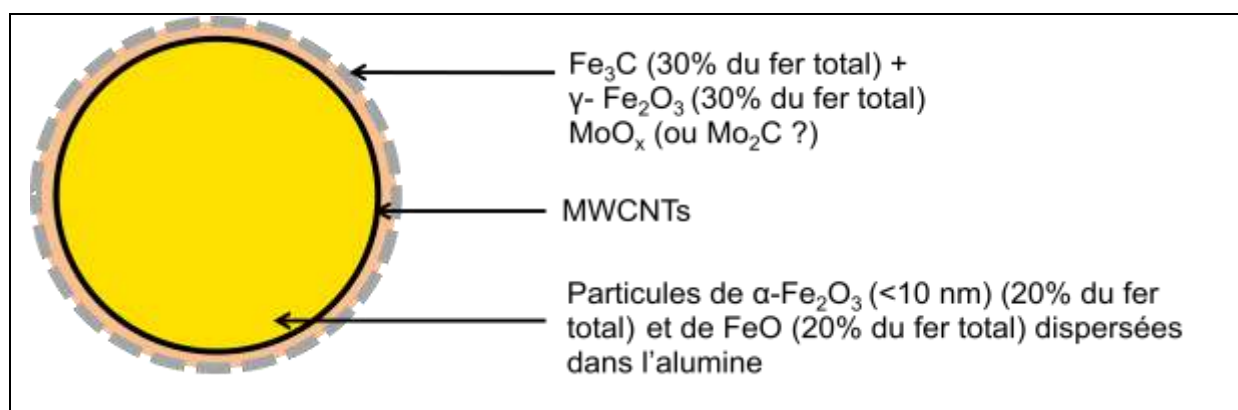


Figure 4.19 : Représentation schématique du catalyseur après une minute de dépôt

2.2.4. Catalyseur après 5 minutes de dépôt

La quantité de carbone déposée après 5 minutes de réaction est de 1,3 g<sub>C</sub>/g<sub>cat</sub> et est inférieure à ce que l'on observe habituellement pour le catalyseur monométallique. On observe désormais nettement des MWCNTs en MET (Figure 4.20).

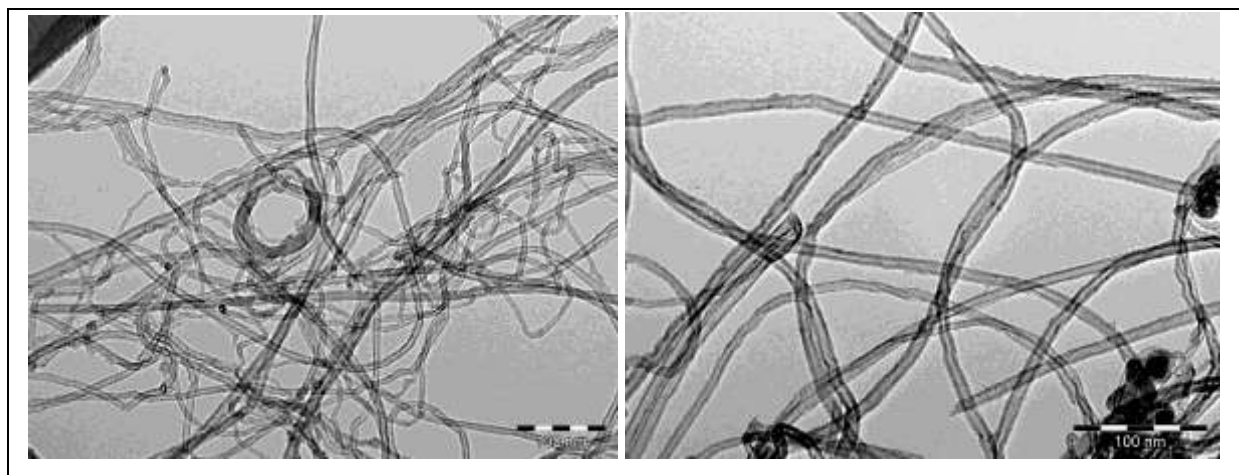


Figure 4.20 : Clichés de MET des MWCNTs produits après 5 minutes de dépôt

Le spectre Mössbauer obtenu pour le catalyseur après 5 minutes de dépôt (Figure 4.21) présente 2 doublets et un sextuplet.

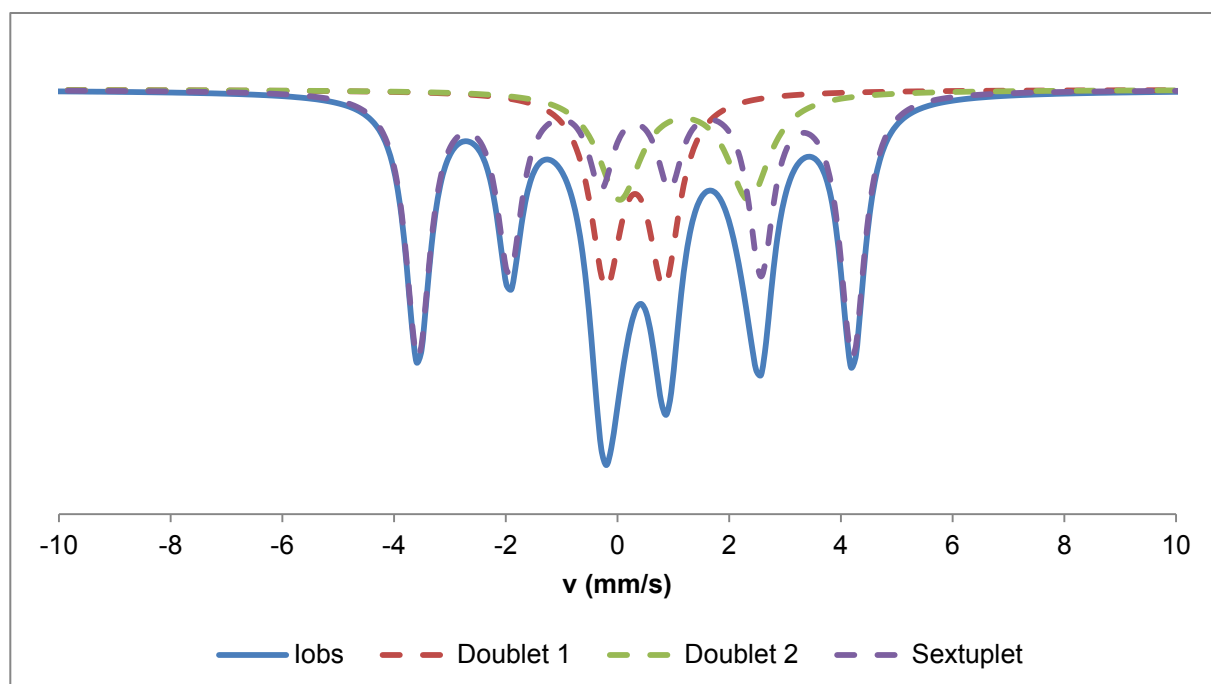


Figure 4.21 : Spectre Mössbauer du catalyseur Fe-Mo (12%)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> après 5 min de dépôt

Les caractéristiques des deux doublets (Tableau 4.6) restent inchangées et correspondent toujours au Fe(II) et Fe(III) dispersés dans le support. Le sextuplet lui correspondra au carbure de fer, ce qui implique que toute la maghémite a été réduite en fer puis carburisée lors de ces cinq premières minutes de réaction. Là encore, ce résultat est semblable à ce que l'on observe pour le catalyseur Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Signaux	$\delta$ (mm/s)	$\Delta$ (mm/s)	H (kOe)	R (%)	Attribution
Doublet 1	0,315	1,044	0	24,3	$\alpha$ Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (<10 nm)
Doublet 2	1,19	2,313	0	19,6	FeO
Sextuplet 2	0,318	0	241,3	56,1	Fe <sub>3</sub> C

Tableau 4.6 : Paramètres Mössbauer du catalyseur Fe-Mo (12%)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> après cinq minutes de dépôt

Comme précédemment, nous n'avons aucune information sur l'évolution du molybdène, nous n'en ferons donc plus mention à l'avenir sur les représentations schématiques du catalyseur (Figure 4.22).

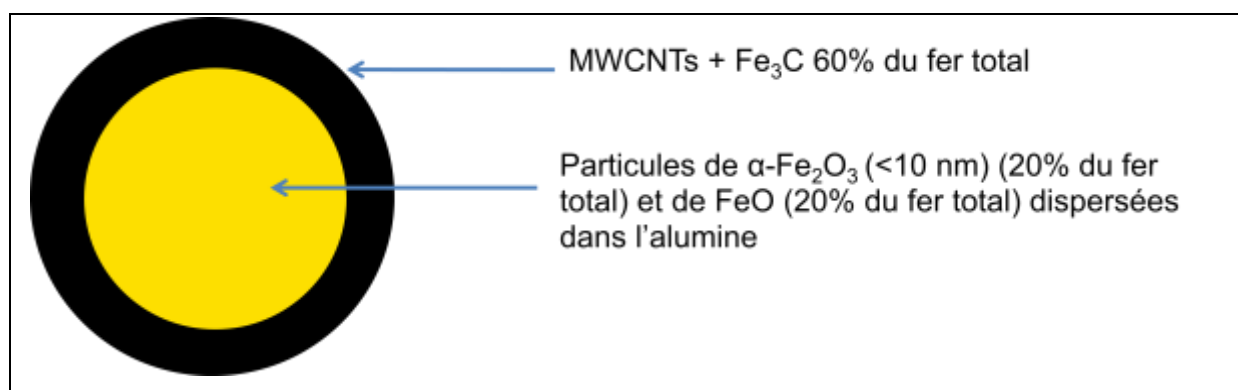


Figure 4.22 : Représentation schématique du catalyseur après cinq minutes de dépôt

#### 2.2.5. Catalyseur après 10 minutes de dépôt

Le composite {MWCNT-catalyseur} après 10 minutes de réaction a été caractérisé par spectroscopie Mössbauer (Figure 4.23). Le signal observé peut se décomposer en un doublet possédant un déplacement chimique de 0,289 mm/s avec



un éclatement quadripolaire de 0,74 mm/s et un sextuplet dont le champ coercitif de 242,8 kOe est caractéristique du carbure de fer.

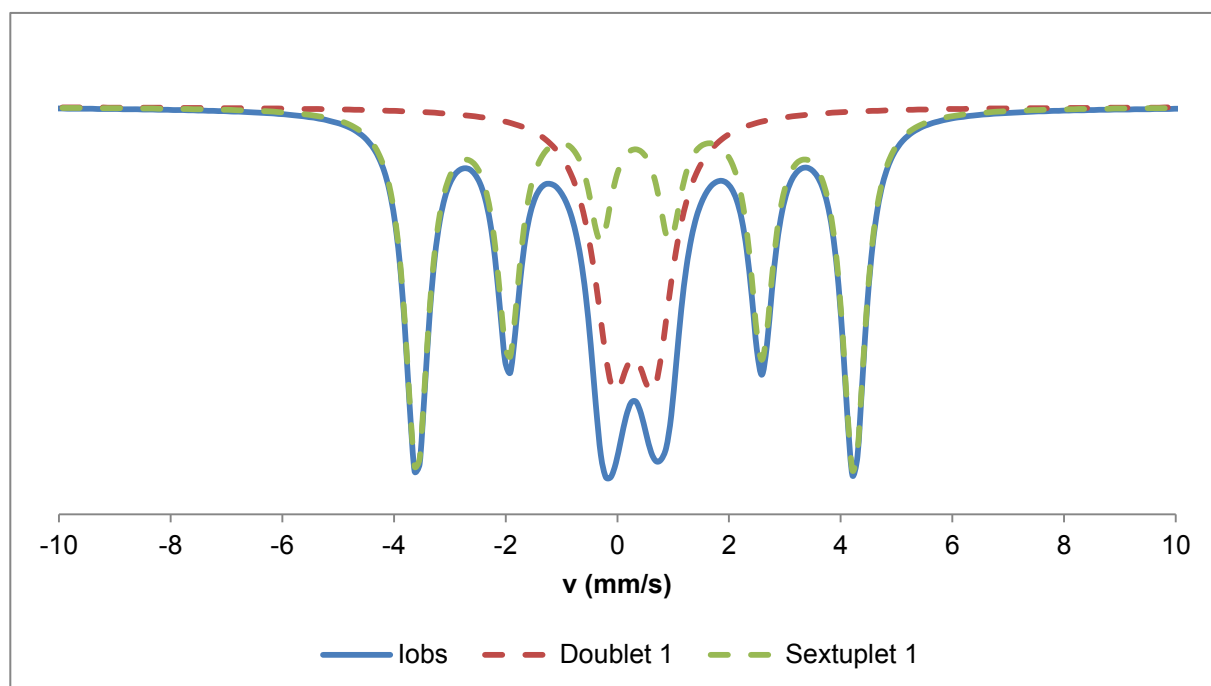


Figure 4.23 : Spectre Mössbauer du catalyseur après 10 minutes de dépôt

L'attribution du doublet est délicate. Les caractéristiques du signal (tableau 4.7) pourraient correspondre soit à du carbure de fer superparamagnétique soit toujours aux petites particules d'hématite dispersées dans le support. Dans le premier cas, cela signifierait que l'on a réduit et carburisé le fer à l'intérieur du grain tandis que pour le second, cela voudrait dire le contraire et représenterait alors une différence entre le système mono- et bimétallique. Toutefois, quelque soit l'hypothèse, ces espèces correspondent à des particules de petites tailles en interaction avec le support.

Signaux	$\delta$ (mm/s)	$\Delta$ (mm/s)	H (kOe)	R (%)	Attribution
Doublet 1	0,289	0,55	0	35	$\alpha$ Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (<10 nm) ou Fe <sub>3</sub> C (10nm)
Sextuplet 2	0,320	0,001	242,4	65	Carbure de fer

Tableau 4.7 : Paramètres Mössbauer du catalyseur Fe-Mo (12%)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> après 10 minutes de synthèse

La Figure 4.24 représente schématiquement le composite {MWCNT-Catalyseur} après 10 minutes de dépôt en tenant compte des deux possibilités envisagées.

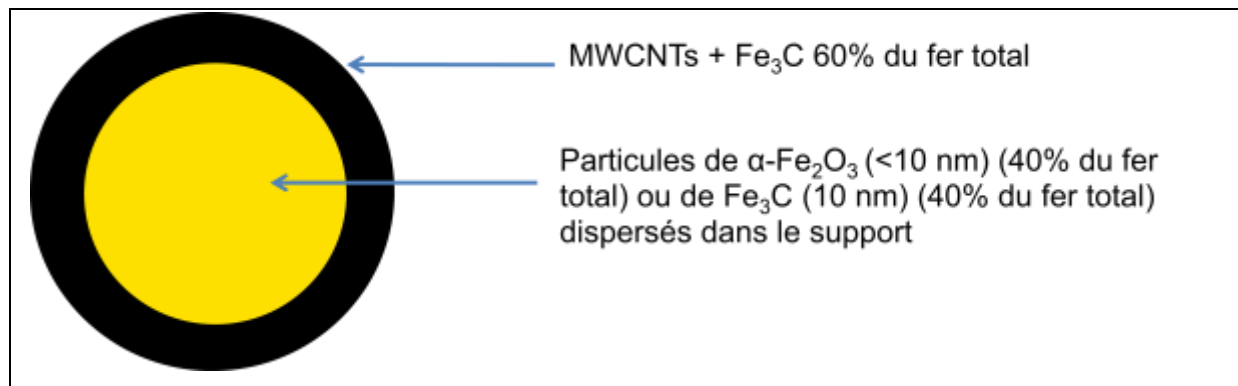


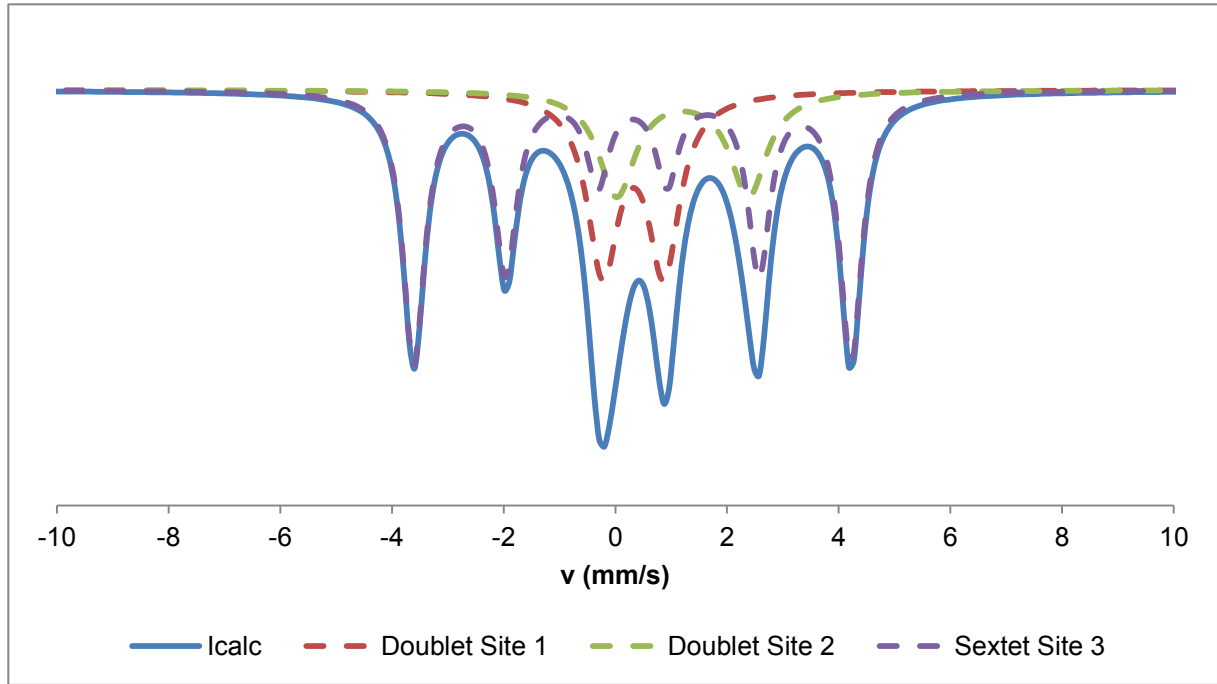
Figure 4.24 : Représentation schématique du catalyseur après 10 minutes de dépôt

#### 2.2.6. Catalyseur après 15 minutes de dépôt

Le spectre Mössbauer du composite {MWCNT-Catalyseur} après 15 minutes de dépôt (Figure 4.25) permet de conclure sur la nature du doublet observé pour le catalyseur après 10 minutes de dépôt. En effet, le signal obtenu se décompose à nouveau en deux doublets et un sextuplet comme pour le catalyseur après 5 minutes de réaction, ce qui signifie qu'après 15 minutes de réaction tout le fer ne s'est pas transformé sous forme de carbure, contrairement à ce que l'on observe pour le catalyseur monométallique. De plus, si l'on observe les proportions respectives de chaque signal (Tableau 4.8), on s'aperçoit qu'elles sont sensiblement les mêmes que celles observées pour le catalyseur après 5 minutes de réaction, ce qui signifie que l'on a uniquement de la croissance de MWCNTs à partir de ce moment là de la synthèse pour le catalyseur Fe-Mo (12%)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Signaux	$\delta$ (mm/s)	$\Delta$ (mm/s)	H (kOe)	R (%)	Attribution
Doublet 1	0,323	1,092	0	25,9	$\alpha$ Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (<10 nm)
Doublet 2	1,205	2,357	0	18,1	FeO
Sextuplet 2	0,318	0	241,3	56	Fe <sub>3</sub> C

Tableau 4.8 : Paramètres Mössbauer du catalyseur Fe-Mo (12%)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> après 15 minutes de dépôt



*Figure 4.25 : Spectre Mössbauer du catalyseur Fe-Mo (12%)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> après 15 minutes de dépôt*

La Figure 4.26 résume les évolutions des différentes espèces chimiques du fer du catalyseur en sortie de préparation au composite obtenu après 15 minutes de dépôt. On voit ainsi clairement que la composition chimique du système n'évolue plus au delà de 5 minutes de réaction. Il faudrait compléter ces analyses avec des caractérisations du composite pour des temps plus longs, en particulier pour savoir si le fer dispersé dans le support se réduit ou non.

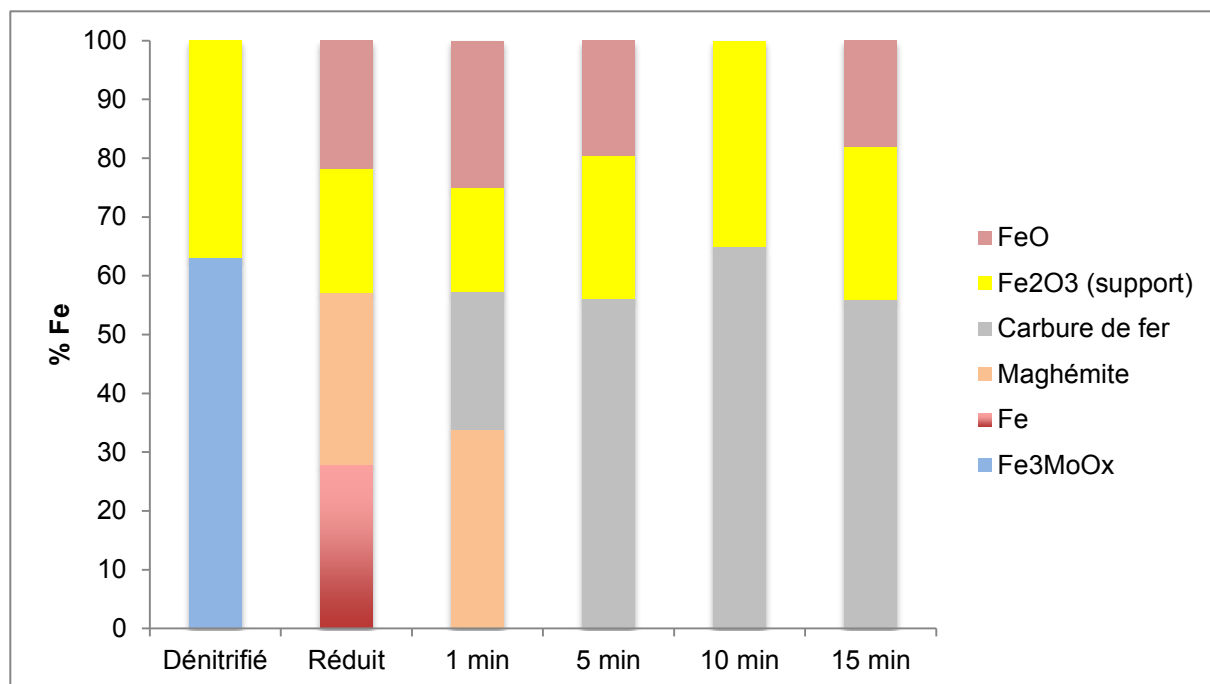


Figure 4.26 : Evolution des espèces du fer du catalyseur Fe-Mo (12%)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lors des 15 premières minutes de réaction

### 2.2.7. Catalyseur après 60 minutes de dépôt

Des clichés de MEB ont été réalisés sur la composite obtenu après 60 minutes de réaction (figure 4.27). On constate que la poudre est composée en grande partie de grains sphériques de nanotubes, ce qui tend à prouver que ce catalyseur n'éclate pas. De plus, le diamètre moyen en volume de 900  $\mu\text{m}$ , mesuré par granulométrie laser, est totalement incompatible avec un éclatement des grains pendant la synthèse des nanotubes de carbone.

Comme précédemment avec le catalyseur monométallique, nous avons recherché des grains d'alumine dans de la poudre soigneusement broyée pour voir si l'on avait un éclatement du support qui resterait confiné à l'intérieur du grain ou si, avec le molybdène, le support restait intact. Nous n'avons trouvé aucun grain entier d'alumine. De plus, le  $d_{50}$  de la poudre obtenue après calcination à 800°C à l'air des MWCNTs est très faible (4,7  $\mu\text{m}$ ) ce qui nous laisse penser que l'on doit observer le même phénomène d'éclatement du support pour le système Fe-Mo (12%) que pour le catalyseur monométallique Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

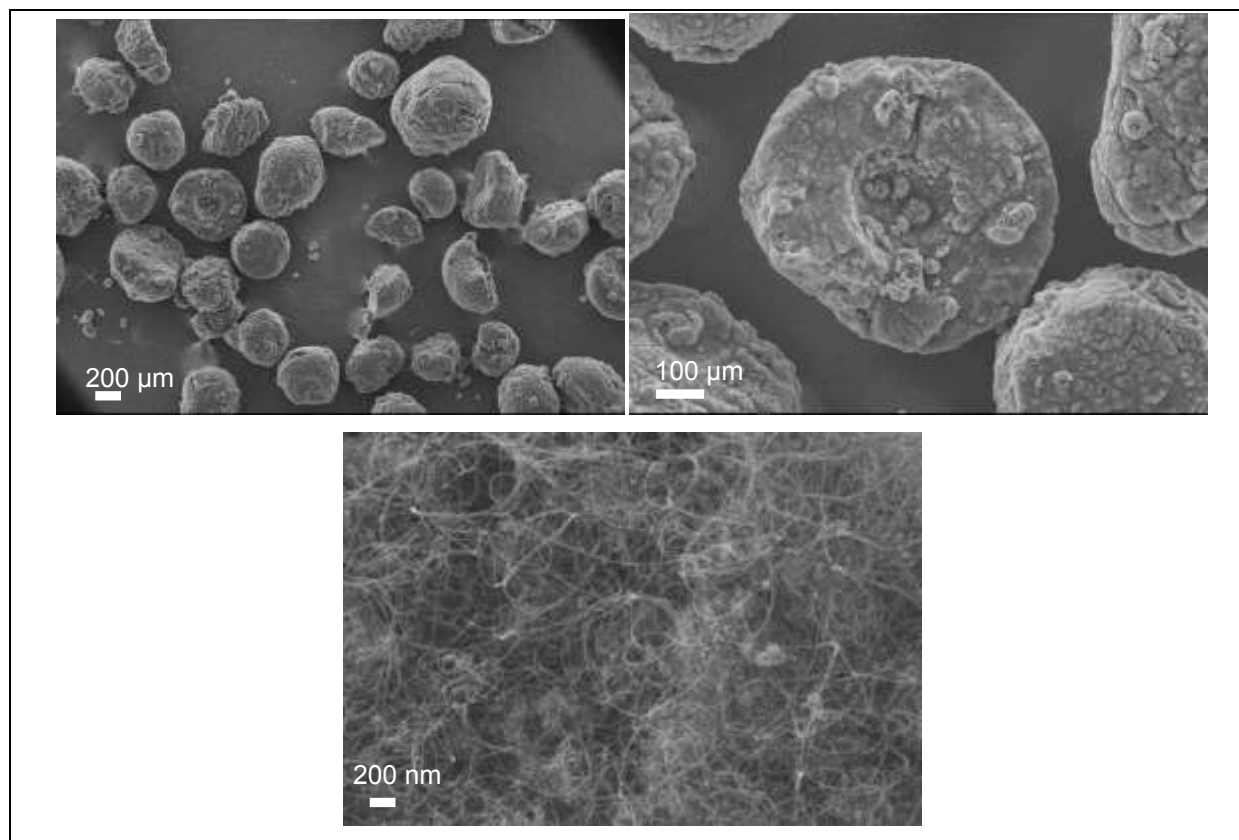


Figure 4.27 : Clichés de MEB du composite {MWCNT-Catalyseur} obtenu après 60 minutes de dépôt

Les propriétés des MWCNTs produits à partir du catalyseur Fe-Mo (12%) sont les mêmes que celles observées pour les nanotubes produits à partir d'un catalyseur moins chargé en molybdène Fe-Mo (3%). Pour cette raison, nous ne détaillerons pas ces résultats et nous vous renvoyons au chapitre précédent pour plus de détails.

Aucune caractérisation des espèces chimiques n'a été faite sur le catalyseur après 60 minutes de dépôt. Cette absence d'analyse est assez problématique car elle ne permet pas de savoir clairement si tout le fer de la réaction se trouve sous la forme de carbure, comme pour le catalyseur monométallique. On peut estimer néanmoins qu'étant donné que le support éclate, on aura accès au fer dispersé dans le support pour le réduire et le transformer sous forme de carbure. Cela reste cependant à confirmer.

Une représentation schématique du composite {MWCNT-catalyseur} après 60 minutes de réaction est donnée sur la Figure 4.28

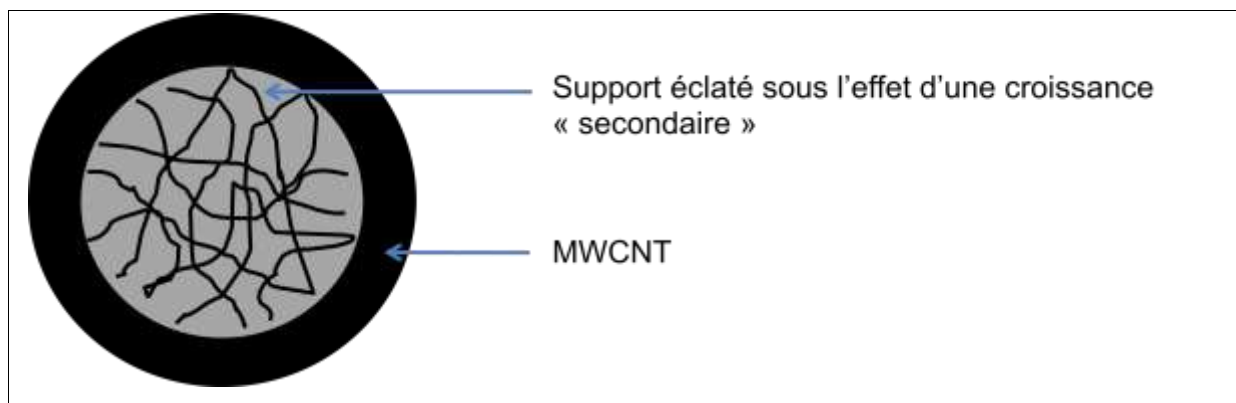


Figure 4.28 : Représentation schématique du composite après 60 minutes de réaction

### 2.3. Rôle supposé du molybdène dans le mécanisme de croissance des MWCNTs

Les différentes observations faites actuellement sur le catalyseur Fe-Mo (12%) à différents instants du dépôt, même si elles restent légèrement incomplètes, permettent d'obtenir une vue d'ensemble du rôle joué par le molybdène dans le mécanisme de croissance des MWCNTs avec le catalyseur Fe-Mo.

Tout d'abord, nous avons retravaillé les courbes d'évolution de la productivité en fonction du temps de dépôt pour chacun des catalyseurs en tenant compte de la quantité de fer actif disponible à chaque instant de la réaction (Figure 4.29). Nous avons ainsi tracé l'évolution de la productivité « réelle », la quantité de carbone produite par gramme de fer actif (carbure) que l'on détermine par spectroscopie Mössbauer, en fonction de l'avancement de la réaction. Pour les temps de dépôt supérieurs à 15 minutes pour le système bimétallique, nous avons suivi l'évolution proposée dans la Figure 4.4 et considéré qu'à partir de 30 minutes, 80% du fer se trouvait sous forme de carbure et qu'à partir de 45 minutes, tout le fer avait été transformé en  $Fe_3C$ . En plus de retrouver le résultat sur la stabilité du système, on constate également que le catalyseur Fe-Mo (12%)/ $Al_2O_3$  n'est pas moins actif que le système monométallique lors des premières minutes de réaction.

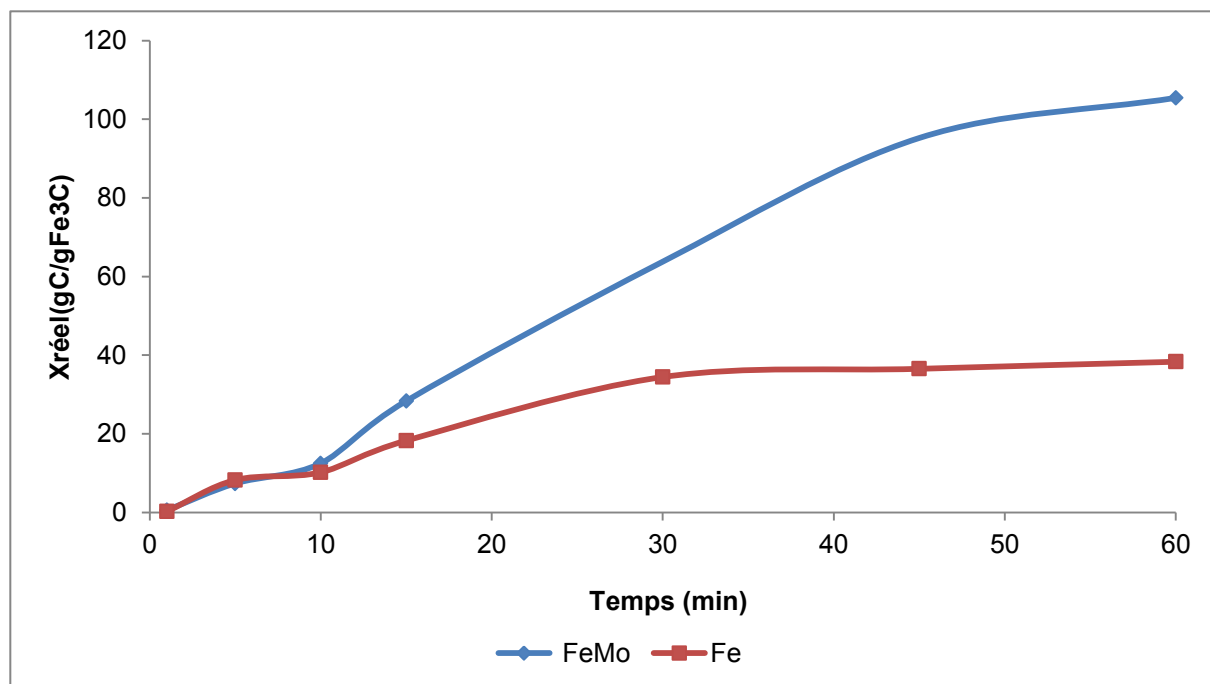


Figure 4.29 : Evolution de la productivité « réelle » en fonction du temps de dépôt

Si l'on reprend le raisonnement mis en place dans le chapitre 3 de ce manuscrit, pour observer une augmentation de l'activité du système, il faudrait que le molybdène permette de jouer sur la diffusion du carbone dans la particule active ou bien sur la vitesse de décomposition de l'éthylène. Dans la littérature, les deux hypothèses sont proposées. Le molybdène peut agir comme un réservoir de carbone qui permettrait de contrôler son apport à la particule active et ainsi de jouer sur la vitesse de diffusion [34]. De plus, le molybdène est également connu pour faire de l'aromatisation à partir d'hydrocarbure, en particulier dans des cavités de zéolithe. On peut alors imaginer que cette réaction puisse également se produire dans les cavités des nanotubes de carbone et ainsi permettre la synthèse d'espèces plus réactives. Ceci augmenterait alors la cinétique de l'étape de décomposition de la source de carbone et donc l'activité du système dans le cas où celle-ci serait l'étape lente de la réaction.

Au regard des différents résultats, nous ne pouvons pas pour le moment privilégier l'une ou l'autre de ces hypothèses. Des analyses supplémentaires seraient nécessaires pour pouvoir conclure sur le rôle du molybdène dans le mécanisme de croissance des MWCNTs.

### **3. Le catalyseur Fe-Mo « bi-couche »**

Cette partie s'appuie sur le constat suivant : puisqu'il y a très peu de molybdène dans les particules actives, il n'est peut être pas nécessaire d'en mettre autant que dans le système Fe-Mo (12%) pour avoir de bonnes activités catalytiques. Si on arrivait à le concentrer dans la zone où la réaction s'initie, il serait alors possible en théorie d'obtenir des productivités identiques avec des teneurs en molybdène plus faibles.

#### ***3.1. Préparation et caractérisation des catalyseurs « bi-couches »***

En général, il est souvent délicat de maîtriser la localisation de la phase active dans la préparation de catalyseurs. Nous avons vu dans le chapitre 2 que le procédé d'imprégnation en voie sèche en lit fluidisé utilisé par Arkema permet de déposer principalement le métal en surface du catalyseur sous forme d'une gangue métallique discontinue. De plus, nous avons remarqué que ce film devenait de plus en plus épais au cours de la synthèse. En d'autres termes, ce que l'on dépose au début de la réaction se trouve à la surface de l'alumine tandis que ce qui est déposé à la fin de la réaction se trouvera en haut de la couche de phase active.

Ainsi, en pratique, si l'on souhaite préparer un catalyseur de type Fe@Fe-Mo, c'est à dire un catalyseur dont la couche supérieure sera composée uniquement de fer et dont la couche inférieure en contact avec l'alumine sera elle constituée de fer et de molybdène, on utilisera deux solutions différentes, une de nitrate de fer et de molybdate d'ammonium et une autre de nitrate de fer, que l'on déposera successivement sur l'alumine (Figure 4.30).



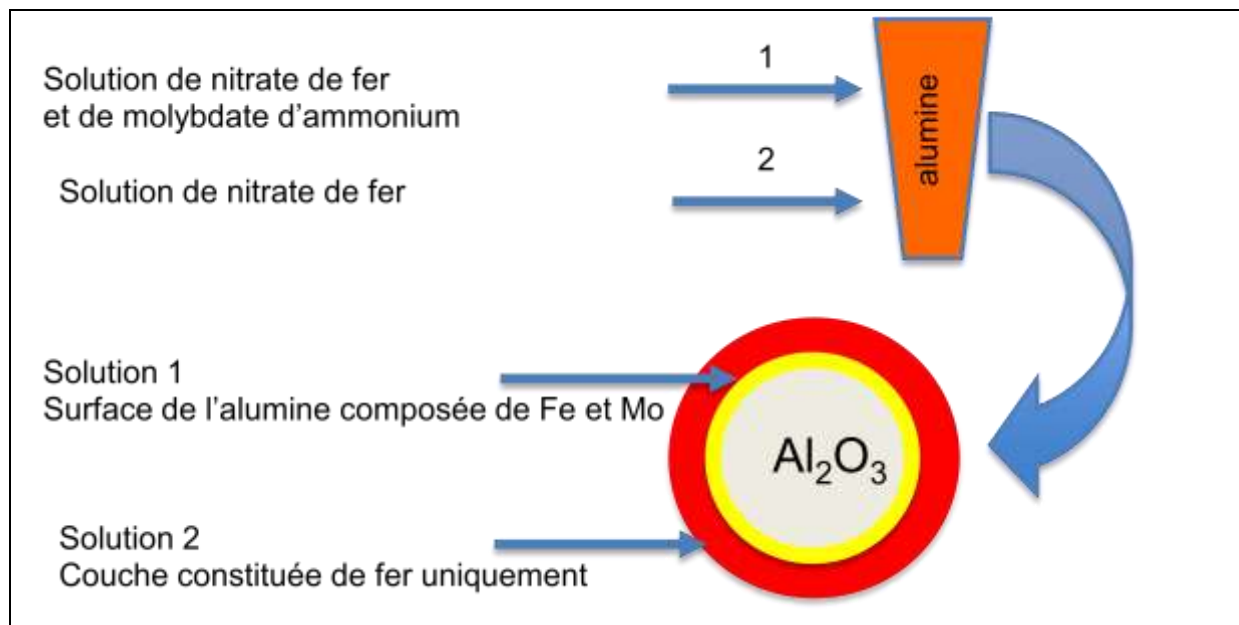


Figure 4.30 : Principe de préparation du catalyseur Fe@Fe-Mo

On procèdera de même pour préparer un catalyseur Fe-Mo@Fe mais en inversant l'ordre de dépôt des solutions (Figure 4.31).

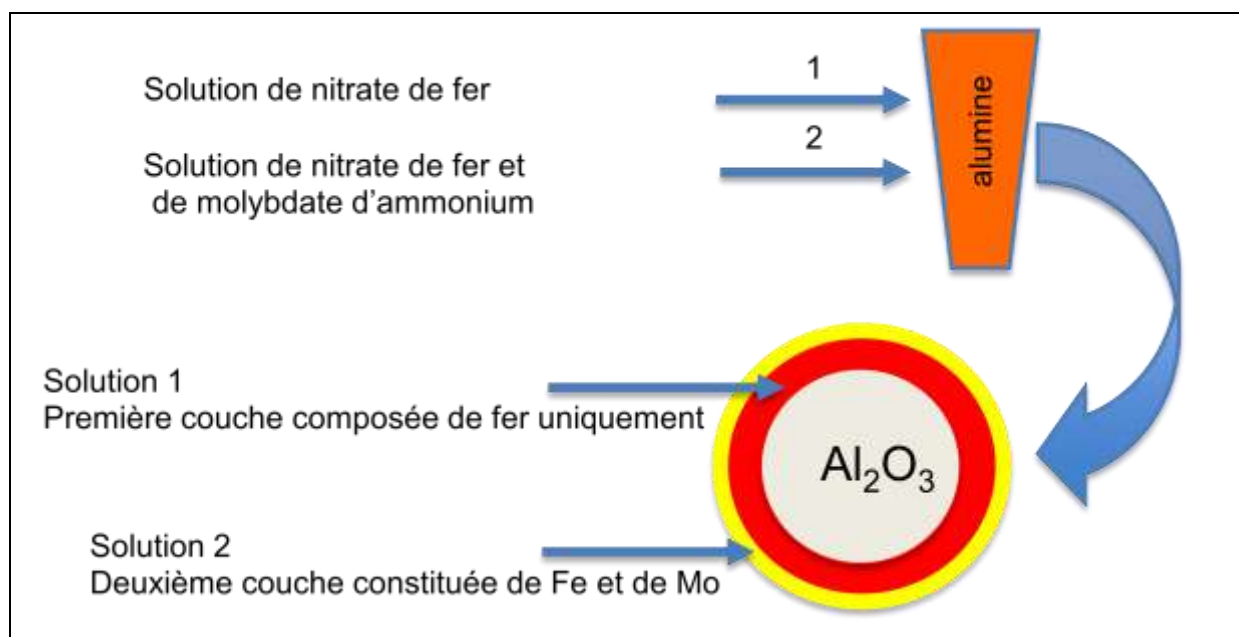


Figure 4.31 : Principe de préparation du catalyseur Fe-Mo@Fe

Deux catalyseurs différents ont été préparés en suivant les méthodes décrites ci-dessus : un catalyseur 25Fe@7Fe3Mo, c'est à dire avec 25% du fer dans la couche supérieure et 7% de fer et 3% de molybdène dans la couche inférieure, et un catalyseur 7Fe3Mo@25Fe. On testera ces catalyseurs pour la synthèse de

nanotubes de carbone afin de voir si la localisation du molybdène dans le film métallique a une influence sur l'activité du catalyseur. Le dosage des métaux par ICP-MS pour chacun des catalyseurs est présenté dans le Tableau 4.9.

Catalyseur	% Fe	% Mo	% Al
25Fe@7Fe3Mo	27,3	1,8	26,9
7Fe3Mo@25Fe	27,2	1,9	27

Tableau 4.9 : Dosage des métaux par ICP-MS des catalyseurs bi-couches

Afin de vérifier que l'on a bien réussi à déposer le molybdène à la surface ou sous le film métallique, nous avons procédé à des analyses ESCA pour avoir le ratio atomique Fe/Mo en surface des grains que nous avons comparé à celui obtenu pour des catalyseurs monocouches Fe-Mo précédemment préparés (Figure 4.32 et Tableau 4.10). Ces résultats montrent qu'on a bien concentré ou dilué la teneur de molybdène en surface du catalyseur en fonction du protocole opératoire utilisé. On notera que le rapport atomique Fe/Mo pour le catalyseur 7Fe3Mo@25Fe correspondrait à un catalyseur monocouche ayant une teneur massique en molybdène de 5%.

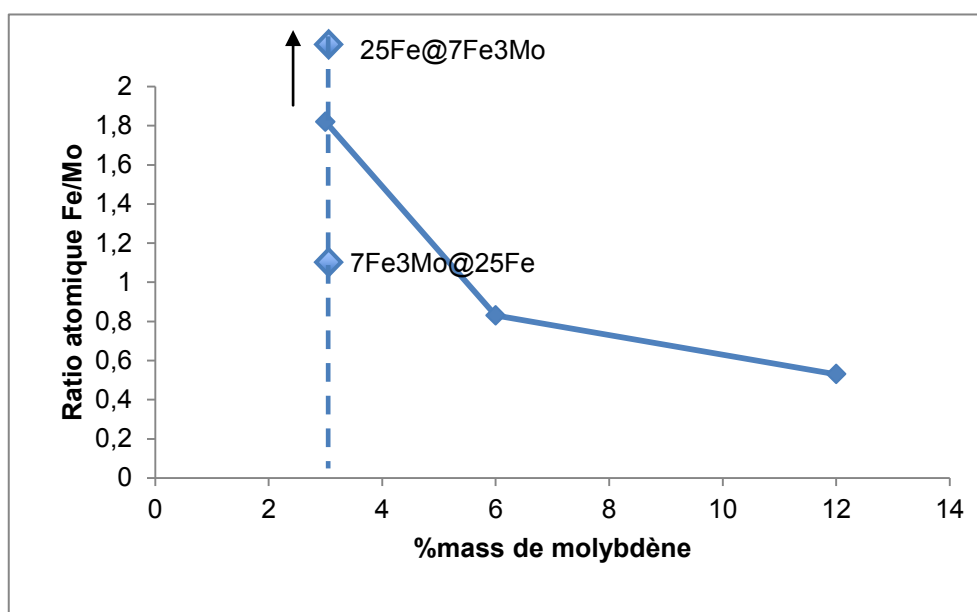


Figure 4.32 : Evolution du ration atomique (par XPS) en fonction de la teneur en Mo pour différents catalyseurs monocouches

Catalyseur	Fe/Mo théorique (at.)	Fe/Mo par XPS (at.)
25Fe@7Fe3Mo	0	4,78
7Fe3Mo@25Fe	4	1,01

Tableau 4.10 : Rapports atomiques Fe/Mo (par XPS) pour les catalyseurs bi-couches

On notera que la quantité de Mo en surface du catalyseur pour le système FeMo@Fe est beaucoup plus importante que celle attendue en théorie ce qui signifie que l'on a eu vraisemblablement une forte migration du molybdène en surface du catalyseur lors du traitement thermique de dénitrification.

### 3.2. Performances catalytiques des nouveaux systèmes

L'efficacité des deux catalyseurs a été évaluée à partir du test standard de synthèse des nanotubes de carbone. Les résultats sont donnés dans le tableau 4.11 et comparés à ceux obtenus avec différents systèmes monocouches.

Catalyseur	Productivité (g <sub>C</sub> /g <sub>CAT</sub> )	Activité (g <sub>C</sub> /g <sub>Fe</sub> /h)
Fe/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,3	45,8
32Fe12Mo (12%)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	31	105,4
32Fe6Mo (6%)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24,2	97,2
32Fe3Mo (3%)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21,4	78,1
25Fe@3Mo7Fe/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	29	106,2
3Mo7Fe@25Fe/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17	62,5

Tableau 4.11 : Comparaison des activités des catalyseurs « bi-couches » aux activités de catalyseurs monocouche

Le résultat est assez marquant. On perd l'effet positif du molybdène sur l'activité du catalyseur, si on le dépose à la surface du film métallique tandis que l'on observe le système le plus actif, catalyseur monocouche compris, lorsque ce dernier est déposé à l'interface entre l'alumine et la gangue. Ce résultat valide l'hypothèse

développée au début de cette partie et montre tout d'abord qu'il n'y a pas besoin de grandes quantités de molybdène pour avoir un catalyseur actif. Ensuite, il semblerait qu'il soit nécessaire d'avoir la combinaison Fe/Mo/Al/C en début de réaction pour observer une croissance importante des nanotubes de carbone. Ainsi, dans le cas du catalyseur « bi-couche » Fe@FeMo, l'activité obtenue est aussi bonne que celle du système Fe-Mo (12%) car nous devons avoir à l'interface de l'alumine des teneurs en fer et en molybdène identiques dans les deux cas. Ce résultat laisse penser que la croissance doit être initiée à la base du film métallique, ce qui a déjà été observé au laboratoire dans le cas de la croissance de nanotubes de carbone alignés à partir d'un catalyseur préparé par OMCVD[33].

Jusqu'à présent, nous avons utilisé un mélange de nitrate de fer et de molybdate d'ammonium pour préparer une des couches du catalyseur. Expérimentalement, cette solution demande à être chauffée à 80°C pendant environ une heure afin de s'assurer de solubiliser un précipité jaune, non identifié, qui se forme lors du mélange des deux sels métalliques dans l'eau. Afin d'éliminer cette étape fastidieuse et peu envisageable au niveau industriel, nous avons voulu vérifier si une couche uniquement composée de molybdène pouvait elle aussi donner satisfaction. Nous avons donc préparé un catalyseur 32Fe@2Mo en utilisant tout d'abord une solution de molybdate d'ammonium et ensuite une solution de nitrate de fer. La composition chimique du catalyseur déterminée par ICP-MS ainsi que l'activité catalytique pour la synthèse de nanotubes de carbone de ce catalyseur sont présentées dans le Tableau 4.12. L'activité obtenue est identique à celle du catalyseur ayant une couche mixte fer-molybdène.

Catalyseur	% Al	% Fe	% Mo	X (gC/g <sub>cat</sub> )	A (gC/g <sub>Fe</sub> /h)
Fe	36,6	33,4	-	15,3	45,8
Fe-Mo (12%)	27,2	29,4	11,3	31	105,4
25Fe@7Fe3Mo	26,9	27,3	1,8	29	106,2
32Fe@2Mo	36	24,4	1,8	25,5	104,5

Tableau 4.12 : Composition chimique et activité du catalyseur 32Fe@2Mo

Ces nouveaux systèmes catalytiques font actuellement l'objet d'une demande de brevet. De plus, cette nouvelle approche dans la conception de catalyseurs ouvre de nouvelles perspectives pour la préparation de systèmes bimétalliques où désormais, on cherchera à concentrer le co-catalyseur à l'interface de l'alumine et du film métallique.

### 3.3. Evolution du système $^{32}\text{Fe}@2\text{Mo}$ au cours de la synthèse de nanotubes de carbone

#### 3.3.1. Caractérisation du catalyseur en sortie de préparation

Le catalyseur « bi-couche » en sortie de préparation ressemblera fortement au catalyseur monométallique Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En effet, la quantité de molybdène est tellement faible qu'elle n'aura que très peu d'influence sur la structure du catalyseur. Ainsi en spectroscopie Mössbauer (Figure 4.33), on retrouvera une composition chimique identique à celle du catalyseur Arkema avec des particules d'hématite dispersées dans le support (doublet) et de l'hématite « bulk » correspondant au sextuplet. En revanche, on notera que le rapport  $\text{Fe}^{\text{surf}}/\text{Fe}^{\text{coeur}}$  est le même que pour le catalyseur bimétallique Fe-Mo, soit 60/40.

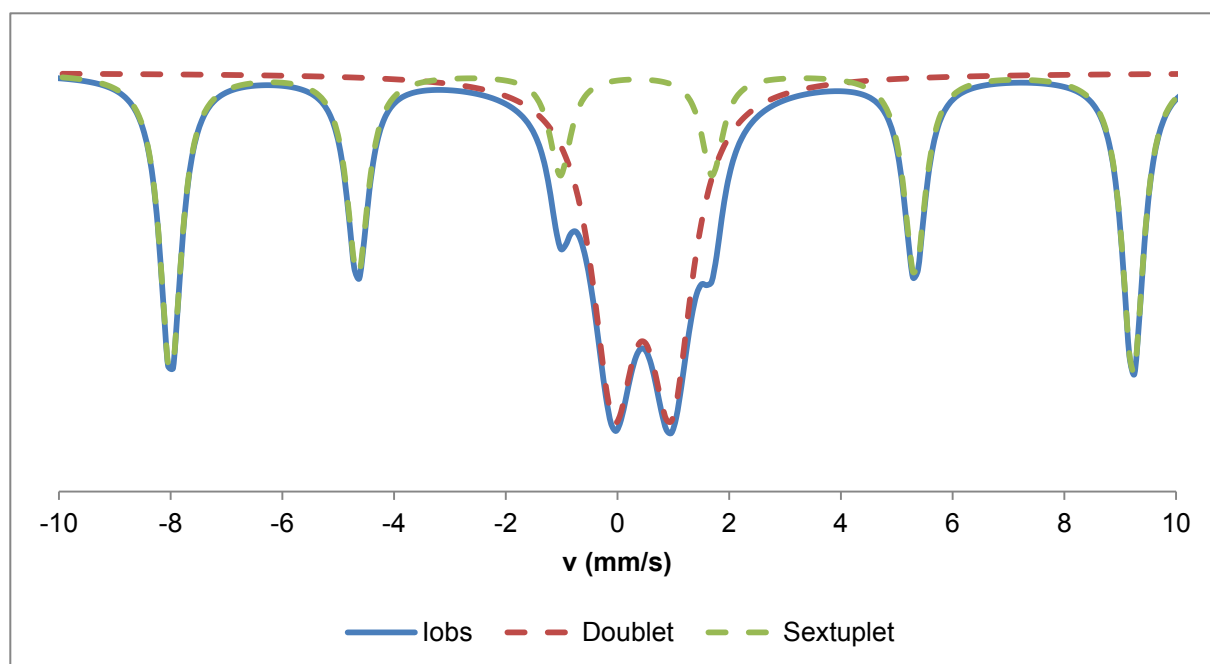


Figure 4.33 : Spectre Mössbauer du catalyseur  $^{32}\text{Fe}@2\text{Mo}$  en sortie de préparation

Le diffractogramme des rayons X (Figure 4.34) est lui aussi pratiquement identique à celui observé pour le catalyseur monométallique. On constate néanmoins comme pour le catalyseur bimétallique, une légère amorphisation du catalyseur mais qui n'empêche cependant pas de déterminer les différentes phases. Ceci montre que le molybdène même en faible quantité reste en interaction avec le fer.

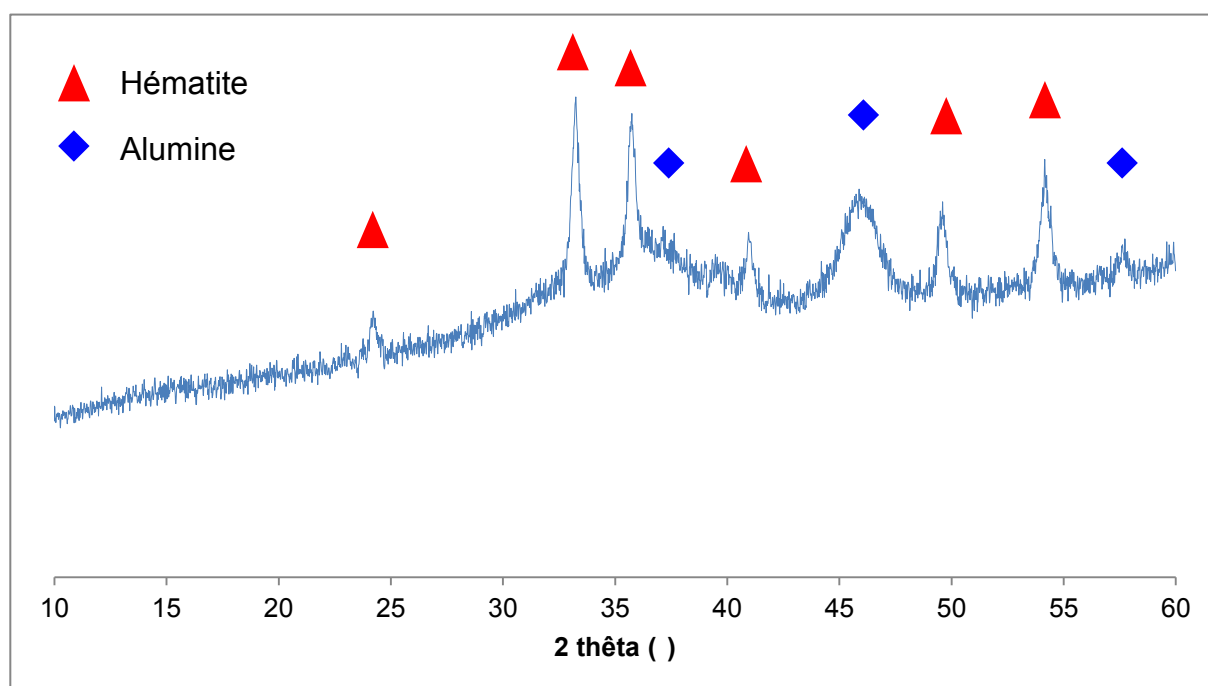


Figure 4.34 : Diffractogramme X du catalyseur 32Fe@2Mo en sortie de préparation

### 3.3.2. Caractérisation du catalyseur après l'étape de réduction

La TPR du catalyseur 32Fe@2Mo (Figure 4.35) possède le même profil que celui observé pour le catalyseur monométallique Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Figure 4.14), mais les intensités relatives de chaque pic sont néanmoins différentes et ne correspondent pas exactement aux mécanismes de réduction que nous avons proposé pour un catalyseur Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Tableau 4.13). Afin de mieux coïncider avec les valeurs expérimentales, une partie de la magnétite Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> doit se réduire à plus basse température que pour le catalyseur Arkema.

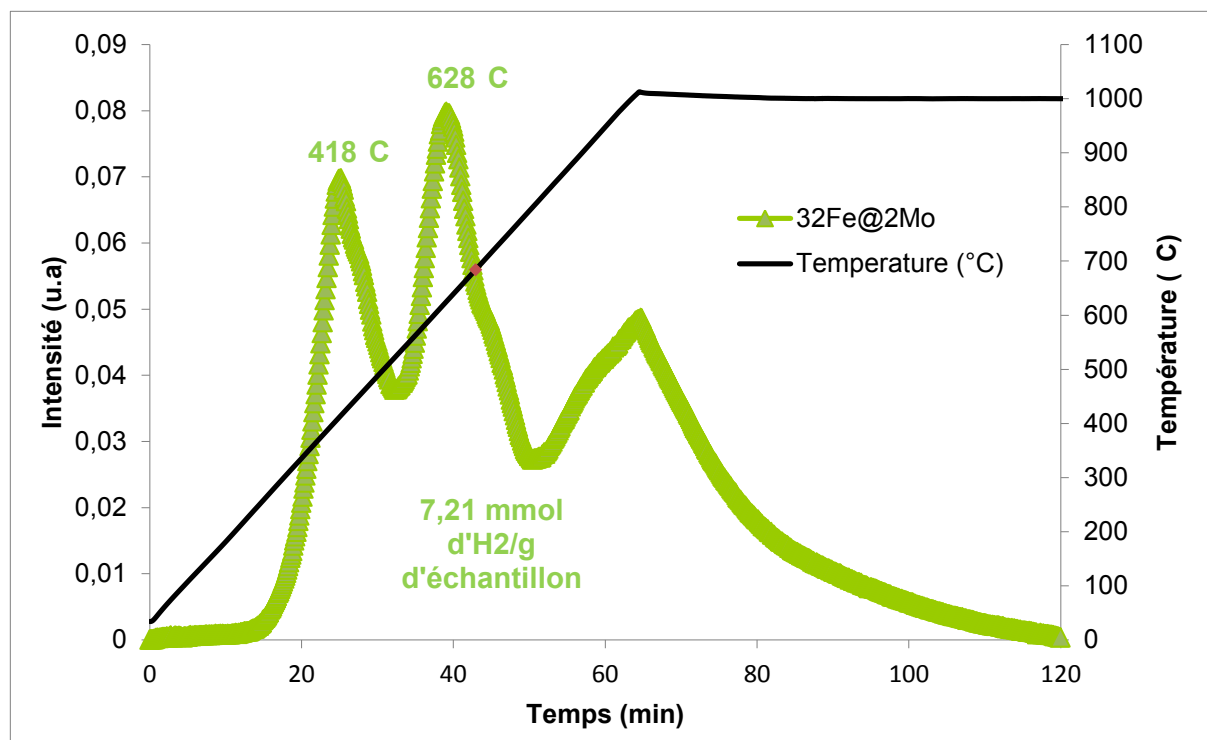


Figure 4.35 : TPR du catalyseur 32Fe@2Mo

Catalyseur Fe/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Catalyseur Fe@Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			
Pic	A (%)	Pic	Réaction	A <sub>th</sub> (%)	A <sub>exp</sub> (%)
440°C	14	418°C	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> → Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	6	23
660°C	72	628°C	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> → Fe	49	33
900°C	14	1004°C	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (support) → Fe MoO <sub>3</sub> → Mo	45	44

 Tableau 4.13 : Comparaison des TPR du catalyseur Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Fe@Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

En ce qui concerne le spectre Mössbauer (Figure 4.36), on ne constate aucune différence par rapport au catalyseur réduit Fe-Mo (12%)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. On retrouve ainsi 2 doublets correspondant au Fe (II) et au Fe (III) dispersés tous les deux dans le support et représentant 40% du fer total de l'échantillon (20% chacun). Les deux sextuplets correspondent quant à eux à la maghémite (20% du fer) et au Fe (0) (40% du fer) issu de la réduction du film métallique entourant chaque grain de catalyseur. On notera que la quantité de Fe (0) est plus importante dans le catalyseur « bi-

couche » que celle dans système Fe-Mo (12%), vraisemblablement car le molybdène n'intervient plus dans la réduction du catalyseur [31].

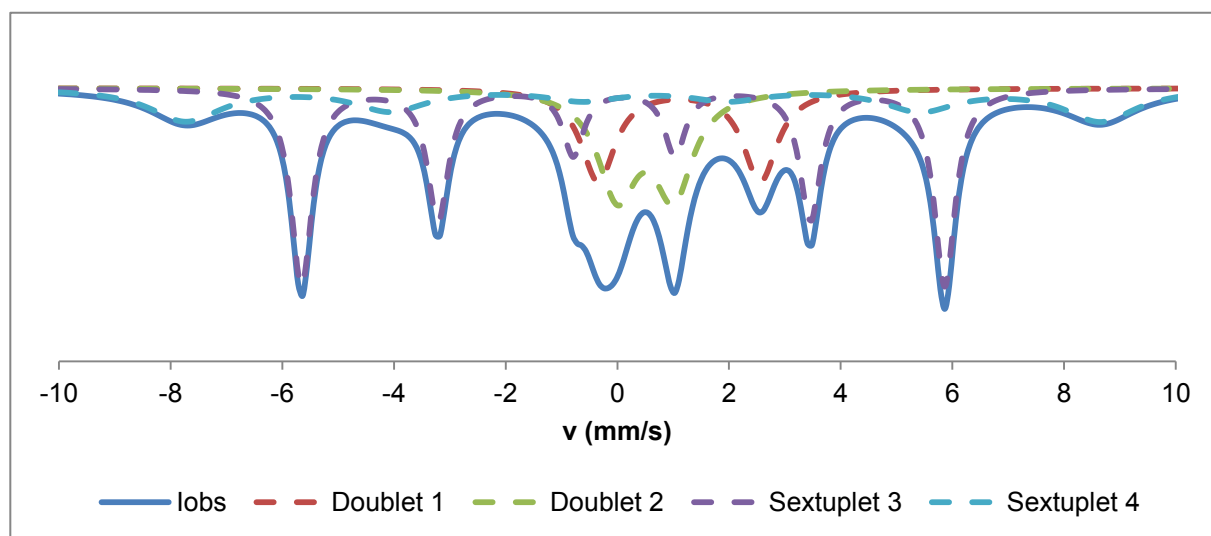


Figure 4.36 : Spectre Mossbauer du catalyseur  $^{32}\text{Fe}@2\text{Mo}$  réduit

En diffraction des rayons X (Figure 4.37), sur l'amplitude d'angle analysée, on ne voit que le Fe (0) et l'alumine ce qui est conforme avec les résultats de la spectroscopie Mössbauer et qui tend à montrer que le catalyseur  $^{32}\text{Fe}@2\text{Mo}$  se réduit aussi bien et de façon identique au système Fe-Mo (12%) ou au catalyseur Arkema. Il semblerait également que la phase active soit désormais beaucoup plus cristalline, ce qui pourrait aussi bien venir de l'élévation de la température que des changements d'espèces du catalyseur. Il faudrait réaliser un diffractogramme X sur le catalyseur chauffé à  $650^\circ\text{C}$  pour voir ce qu'il en est exactement.

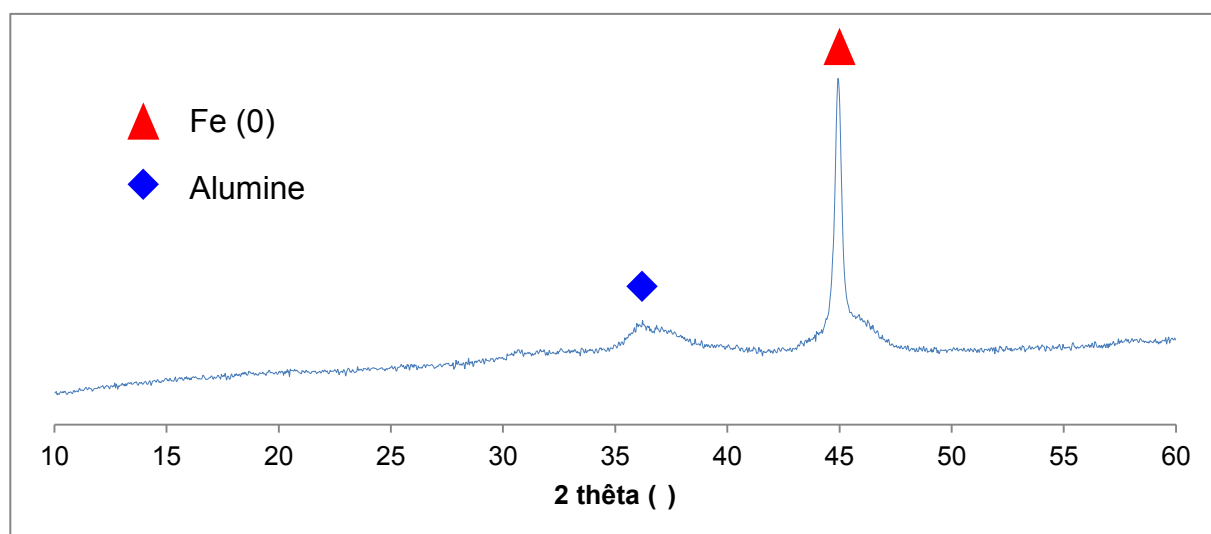


Figure 4.37 : Diffractogramme X du catalyseur  $^{32}\text{Fe}@2\text{Mo}$  réduit



### 3.3.3. Caractérisation du catalyseur $^{32}\text{Fe}@2\text{Mo}$ à différents moments du dépôt

Nous avons caractérisé le catalyseur  $^{32}\text{Fe}@2\text{Mo}$  par spectroscopie Mössbauer pour différents temps de dépôt. Les spectres obtenus ressemblent à ceux observés pour le système catalytique Fe-Mo (12%) et seules les proportions de chaque signal sont différentes, les attributions restant quant à elle toujours identiques. Nous ne détaillerons donc pas un à un les spectres. En revanche, nous avons résumé dans le Figure 4.38 les évolutions respectives du pourcentage de chaque espèce.

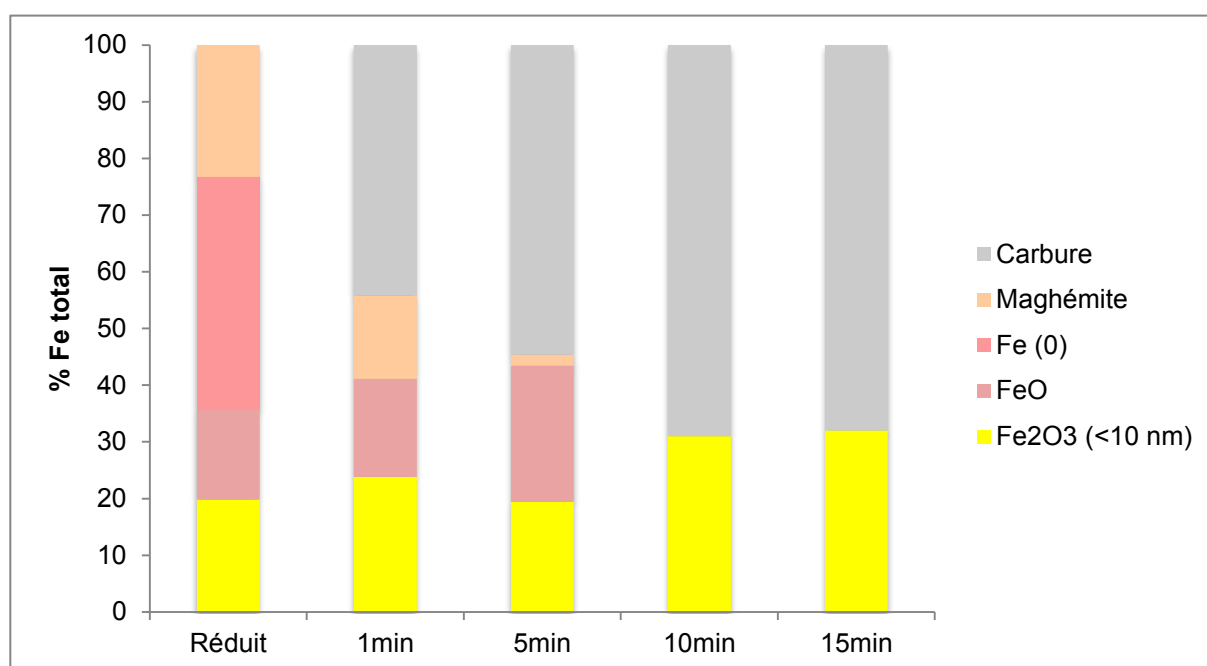


Figure 4.38 : Evolution des différentes espèces chimiques du fer lors de la synthèse de nanotubes de carbone à partir du catalyseur  $^{32}\text{Fe}@2\text{Mo}$

On remarque tout d'abord une transformation progressive du film de surface (maghémite et Fe (0)) en carbure de fer, phénomène commun à chaque catalyseur. En revanche, le fait que tout le fer ne soit pas sous forme de  $\text{Fe}_3\text{C}$  au bout de dix minutes de réaction ferait plutôt penser que le système « bi-couche » suit un mécanisme de croissance assez semblable à celui du catalyseur Fe-Mo(12%). En l'état actuel de nos analyses, il est impossible d'en dire plus.

En conclusion, nous avons posé les bases d'une étude sur le mode de fonctionnement des catalyseurs bimétalliques à base de fer et de molybdène qui ne demande qu'à être développée. Les résultats obtenus pourraient peut être alors permettre à nouveau d'améliorer l'efficacité du système catalytique grâce à la compréhension exacte de l'apport du molybdène au mécanisme de croissance des nanotubes de carbone.

### **Principales conclusions du chapitre :**

- ☞ Le molybdène semble jouer deux rôles dans la synthèse des nanotubes de carbone. Tout d'abord, il stabilisera la particule active et ensuite, il augmentera l'activité catalytique en accélérant la vitesse de décomposition de l'éthylène. Pour ce dernier point, il y aurait une étape d'activation du molybdène pendant les 10 premières minutes de la réaction.
  
- ☞ En déposant en premier le molybdène à la surface de l'alumine, il est possible de préparer des catalyseurs « bi-couches » aussi actifs que le système Fe-Mo (12%) mais contenant jusqu'à 5 fois moins de co-catalyseur. En revanche, avec la démarche inverse, l'activité catalytique sera la même que pour le système monométallique à base de fer.

## **4. Références bibliographiques**

- [1] S. Buchholz, V. Michele, Leslaw, C. Munnich, R. Rudolf, A. Wolf, US Patent, US2008/0003169 A1.
- [2] S. Esconjauregui, C. M. Whelan, K. Maex, *Carbon*, **2009**, 47, 659-669.
- [3] D. E. Resasco, A. Borgna, B. Kitiyanan, W. E Alvarez, *Carbon*, **2001**, 39, 547-558.

- [4] E. Lammouroux, P. Serp, Y. Kihn, P. Kalck, *Appl. Cat. A : General*, **2007**, 323, 162-173.
- [5] Y. Li, X. B. Zhang, X. Y. Tao, J. M. Xu, F. Chen, L. H. Shen, X. F. Yang, F. Liu, G. Van Tendeloo, H. J. Geise, *Carbon*, **2005**, 43, 1317.
- [6] Z. Shang, S. Huang, X. Xu, J. Chen, *Mat. Chem. Phys.*, **2009**, 114, 173.
- [7] B. Kitiyanan, W. E. Alvarez, J. H. Harwell, D. E. Resasco, *Chem. Phys. Lett.*, **2000**, 317, 497.
- [8] J. E. Herrera, L. Balzano, A. Borgna, W. E. Alvarez, D. E. Resasco, *J. Catal.*, **2001**, 204, 129.
- [9] D. E. Resasco, B. Kitiyanan, J. H. Harwell, W. Alvarez, D. Jang, World Patent, WO00/73205 A1.
- [10] 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*, **2005**, 43, 295.
- [11] Q. Zhang, Y. Liu, W. Z. Qian, G.-H. Luo, F. Wei, *New Carbon Mat.*, **2008**, 23, 319.
- [12] Y. Ning, X. Zhang, Y. Wang, Y. Sun, L. Shen, X. Yang, G. Van Tendeloo, *Chem. Phys. Lett.*, **2002**, 366, 555.
- [13] M. Shajahan, Y. H. Mo, A. K. M. Fazle Kibria, M. J. Kim, K. S. Nahm, *Carbon*, **2004**, 42, 2245.
- [14] H. J. Jeong, K. K. Kim, S. Y. Jeong, M. H. Park, C. W. Yang, Y. H. Lee, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, 46, 17695.
- [15] J. M. Xu, X. B. Zhang, Y. Li, X. Y. Tao, F. Chen, T. Li, Y. Bao, H. J. Geise, *Diamond & Related Materials*, **2004**, 13, 1807.
- [16] Y. Cui, X. Wu, H. Wu, Y. Tian, Y. Chen, *Mat. Lett.*, **2008**, 62, 3878.
- [17] A. M. Cassell, J. A. Raymakers, J. Kong, H. Dai, *J. Phys. Chem. B.*, **1999**, 103, 6484-6492.
- [18] S. C. Lyu, B. C. Liu, T. J. Lee, Z. Y. Liu, C. W. Yang, C. Y. Park, C. J. Lee *Chem. Commun.*, **2003**, 734-735.
- [19] B. C. Liu, S. C. Lyu, T. J. Lee, S. K. Choi, S. J. Eum, C. W. Yang, C. Y. Park, C. J. Lee, *Chem. Phys. Lett.*, **2003**, 373, 475-479.
- [20] L. Jodin, A.-C. Dupuis, E. Rouvire, P. Reiss, *J. Phys. Chem. B.*, **2006**, 110, 7328-7333.
- [21] C. Xu, J. Zhu, *Nanotechnology*, **2004**, 15, 1671.
- [22] Y. Hao, Z. Qunfeng, W. Fei, Q. Weizhong, L. Guohua, *Carbon*, **2001**, 41, 2855.

- [23] W. Qian, F. Wei, T. Liu, Z. W. Wang, *Solid State Comm.*, **2003**, 126, 365-367.
- [24] W. Qian, H. Yu, F. Wei, Q. Zhang, Z. Wang, *Carbon*, **2002**, 40, 2961-2973.
- [25] V. V. Chesnokov, V. I. Zaikovskii, A. S. Chichkan, R. A. Buyanov, *Appl. Cat. A*, **2009**, 363, 86.
- [26] W. H. Mandeville, L. K. Truesdale, H. Tennent, *US Patent*, US2001/0036549 A1.
- [27] A. Peigney, P. Coquay, E. Flahaut, R. E. Vandengergh, E. De Grave, C. Laurent, *J. Phys. Chem. B*, **2001**, 105, 9699.
- [28] H. Zhang, J. Shen, X. Ge, *J. Sol. State Chem.*, **1995**, 117, 127.
- [29] W. Quang dans P. Somasundaran (Ed.), *Encyclopedia of surface and colloid science*, Taylor&Francis, **2006**.
- [30] W. Kuang, Y. Fan, Y. Chen, *Langmuir*, **2000**, 16, 5205.
- [31] Y. Huang, L. Cong, J. Yu, P. Elloy, P. Ruiz, *J. Mol. Cat. A : Chemical*, **2009**, 302, 48.
- [32] S. Qin, C. Zhang, J. Xu, B. Wu, H. Xiang, Y. Li, *J. Mol. Cat. A : Chemical*, **2009**, 304, 128.
- [33] R. Philippe, B. Caussat, A. Falqui, Y. Kihn, P. Kalck, S. Bordere, D. Plee, P. Gaillard, D. Bernard, P. Serp, *J. Catal.*, **2009**, 263, 345.

# **Chapitre 5**

## **Partie expérimentale**

## Chapitre 5 : Partie expérimentale

### 1. Réactifs

#### 1.1. Gaz

Les gaz employés sont commercialisés par Air Liquide. Ils ont été utilisés sans aucune purification préalable. Leur composition chimique est la suivante :

*Hydrogène Alphagaz 2* : 99,9999% H<sub>2</sub>, contenant au maximum 0,5 ppm de H<sub>2</sub>O, 0,1 ppm de O<sub>2</sub>, 0,1 ppm de CO, 0,1 ppm de CO<sub>2</sub>, 0,1 ppm d'hydrocarbures et 0,1 ppm de N<sub>2</sub>.

*Azote Alphagaz 1* : 99,9999 N<sub>2</sub>, contenant au maximum 3 ppm de H<sub>2</sub>O, 2 ppm de O<sub>2</sub> et 0,5 ppm d'hydrocarbures.

*Ethylène N35* : 99,95% C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, contenant au maximum 5 ppm de H<sub>2</sub>O, 10 ppm de O<sub>2</sub>, 5 ppm de CO<sub>2</sub>, 40 ppm de N<sub>2</sub>, 430 ppm d'hydrocarbures et 10 ppm de H<sub>2</sub>.

#### 1.2. Alumine

Nous avons utilisé une alumine gamma poreuse (référence Puralox SCCa-5/150) provenant de Sasol et fournie par Arkema. Elle a été employée sans aucun traitement préliminaire et utilisée dans le cadre de la préparation de catalyseurs par le procédé Arkema.

#### 1.3. Sels précurseurs métalliques

Pour la préparation des différentes solutions aqueuses servant à imprégner l'alumine, nous avons utilisé du nitrate de fer nonahydraté (Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 9H<sub>2</sub>O), du nitrate de potassium (KNO<sub>3</sub>), du sulfate de fer heptahydraté (FeSO<sub>4</sub>, 7H<sub>2</sub>O), du nitrate d'aluminium nonahydraté (Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 9H<sub>2</sub>O), du nitrate de manganèse

hexahydraté ( $\text{Mn}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), du nitrate de zinc hexahydraté ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) et du molybdate d'ammonium tétrahydraté ( $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) purs à 98% et provenant de Sigma Aldrich. Ces produits sont irritants et pour la plupart hygroscopiques.

#### **1.4. Divers**

*Eau permutée.*

*Ethanol absolu.*

## **2. Préparation des systèmes catalytiques**

Le réacteur utilisé pour la synthèse de catalyseurs (Figure 5.1) mesure 6 cm de diamètre pour une hauteur de 20 cm. Il possède une double enveloppe thermostatée par un bain d'huile ainsi qu'un fritté en verre servant à supporter la masse d'alumine et à répartir correctement le gaz entrant. L'agitation mécanique est assurée par une tige inox munie d'une pale d'agitation en forme d'hélice. La partie haute du réacteur est maintenue au bas du réacteur par un collier métallique et reliée à un système de condensation des gaz. Les gaz restants barbotent dans deux solutions de potasse avant d'être envoyés à l'évent. La solution d'imprégnation est injectée par le haut du réacteur à l'aide d'une pompe péristaltique dont le débit massique est régulé à l'aide d'une balance. Enfin, l'air comprimé, préalablement nettoyé sur une série de filtres, est envoyé par le bas du réacteur à l'aide d'un débitmètre à bille.

Après avoir placé la masse d'alumine désirée sur le fritté, on prépare la solution d'imprégnation en dissolvant la quantité adéquate de nitrate de fer dans un volume d'eau pour que la concentration massique en fer soit de 10%. Le réacteur est ensuite amené à la température désirée sous un débit d'air nécessaire à la fluidisation de la poudre et on fixe l'agitation mécanique à la vitesse désirée. On imprègne ensuite l'alumine avec la solution préparée que l'on envoie dans le réacteur via une pompe péristaltique. Les traitements thermiques à une température inférieure à 250°C pourront se faire à l'intérieur du réacteur dans les mêmes

conditions d'agitation et de fluidisation que pour le dépôt. Pour les traitements nécessitant des températures supérieures, on utilisera un four à moufle.

Pour la préparation de catalyseurs bimétalliques, on suivra le même protocole sauf pour la préparation de la (ou des) solution(s) d'imprégnation où l'on ajoutera la quantité désirée du deuxième précurseur à la solution de nitrate de fer, préparée de la même manière que précédemment.

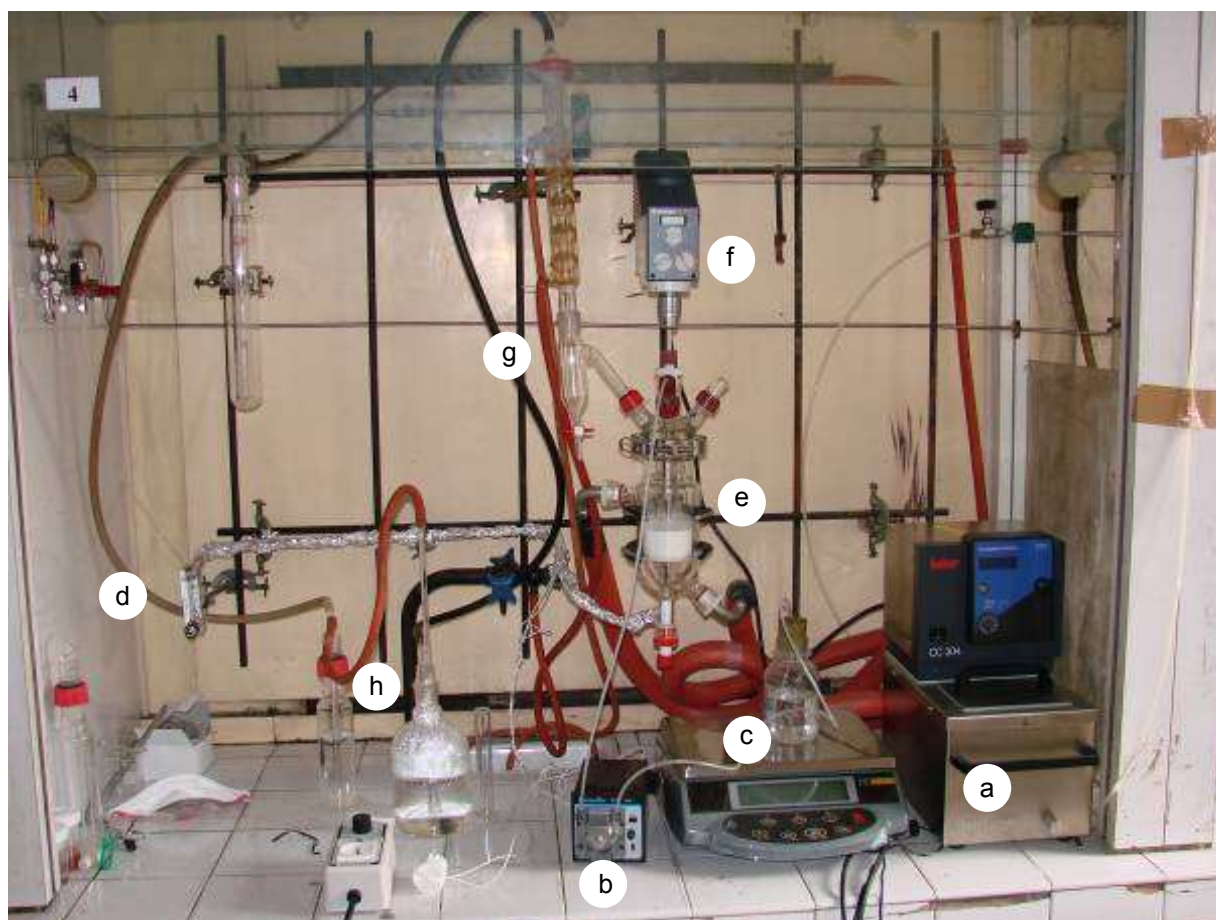


Figure 5.1 : Photo du réacteur pour la production de catalyseur : a) bain thermostaté – b) pompe péristaltique – c) balance de contrôle du débit massique – d) débitmètre à bille – e) réacteur en verre double enveloppe – f) agitation mécanique – g) système de condensation de type « dean stark » – h) solution de neutralisation des gaz



### 3. Synthèse des nanotubes de carbone

La synthèse des nanotubes de carbone consiste en un dépôt chimique en phase vapeur catalytique en lit fluidisé (FB-C-CVD). Trois réacteurs de croissance ont été utilisés.

Le plus petit (Figure 5.2), situé au LCC et utilisé pour les synthèses courtes, est composé d'une colonne de fluidisation en quartz de 2,5 cm de diamètre interne, de 1 m de longueur et dotée en son milieu d'une plaque distributrice (fritté en quartz), sur laquelle on place la quantité souhaitée de poudre catalytique. La colonne est portée à la température désirée et contrôlée par un thermocouple à l'aide d'un four extérieur qui peut coulisser verticalement le long de la colonne de fluidisation. Le mélange gazeux réactif, contenant de l'azote, de l'hydrogène et la source de carbone, est envoyé dans la colonne de fluidisation par le bas, à l'aide de débitmètres massiques. La partie haute de la colonne de fluidisation est raccordée de façon étanche à un piège destiné à collecter d'éventuelles particules fines entraînées par le débit de gaz, qui, en sortie, est envoyé à l'évent.

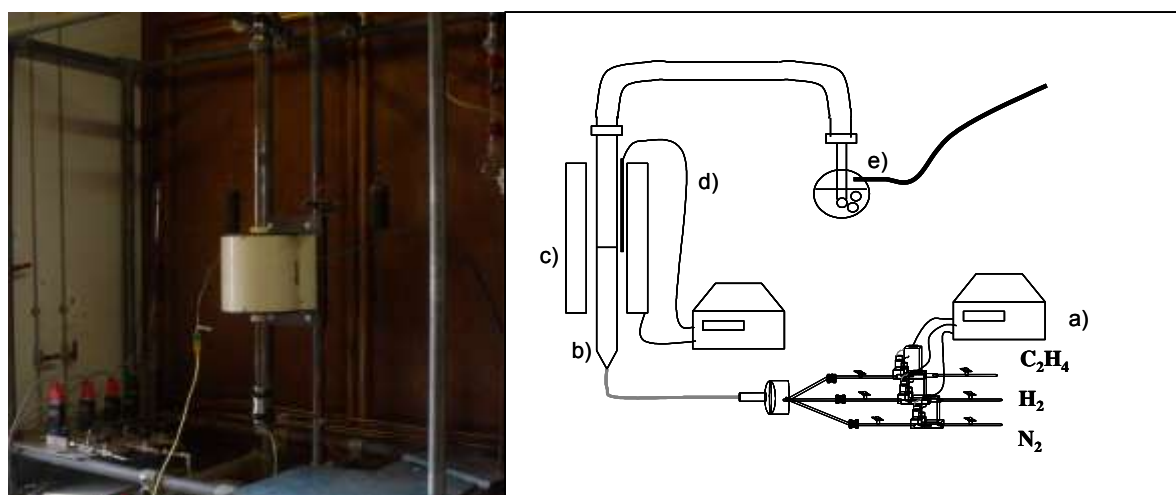


Figure 5.2 : Photo et schéma du réacteur de  $\varnothing=2,5$  cm pour la production de nanotubes de carbone par CVD catalytique en lit fluidisé :

- a) débitmètres massiques et lignes de gaz – b) réacteur en quartz de 2,5 cm de diamètre avec fritté à mi-hauteur – c) four électrique thermo-régulé (PID) –
- d) thermocouple type K – e) piège à particules et évacuation des gaz

Le deuxième réacteur (Figure 5.3), situé au LGC, est un réacteur en acier inoxydable de 5 cm de diamètre interne et de 1,2 m de long. Il est doté d'une plaque distributrice perforée en acier recouverte d'une grille métallique permettant de supporter la masse appropriée de catalyseur et de répartir correctement le gaz entrant. Le réacteur est amené à la température désirée par deux éléments chauffants contrôlés par des thermocouples fixés sur la paroi extérieure du réacteur. La température intérieure du réacteur est contrôlée par trois thermocouples placés à 3 cm, 10 cm et 45 cm du distributeur. Le mélange gazeux réactif et permettant la fluidisation, contenant de l'azote, de l'hydrogène et la source de carbone, est contrôlé et envoyé dans la colonne de fluidisation par le bas, à l'aide de débitmètres massiques. La partie haute du réacteur est raccordée de façon étanche à l'évent.

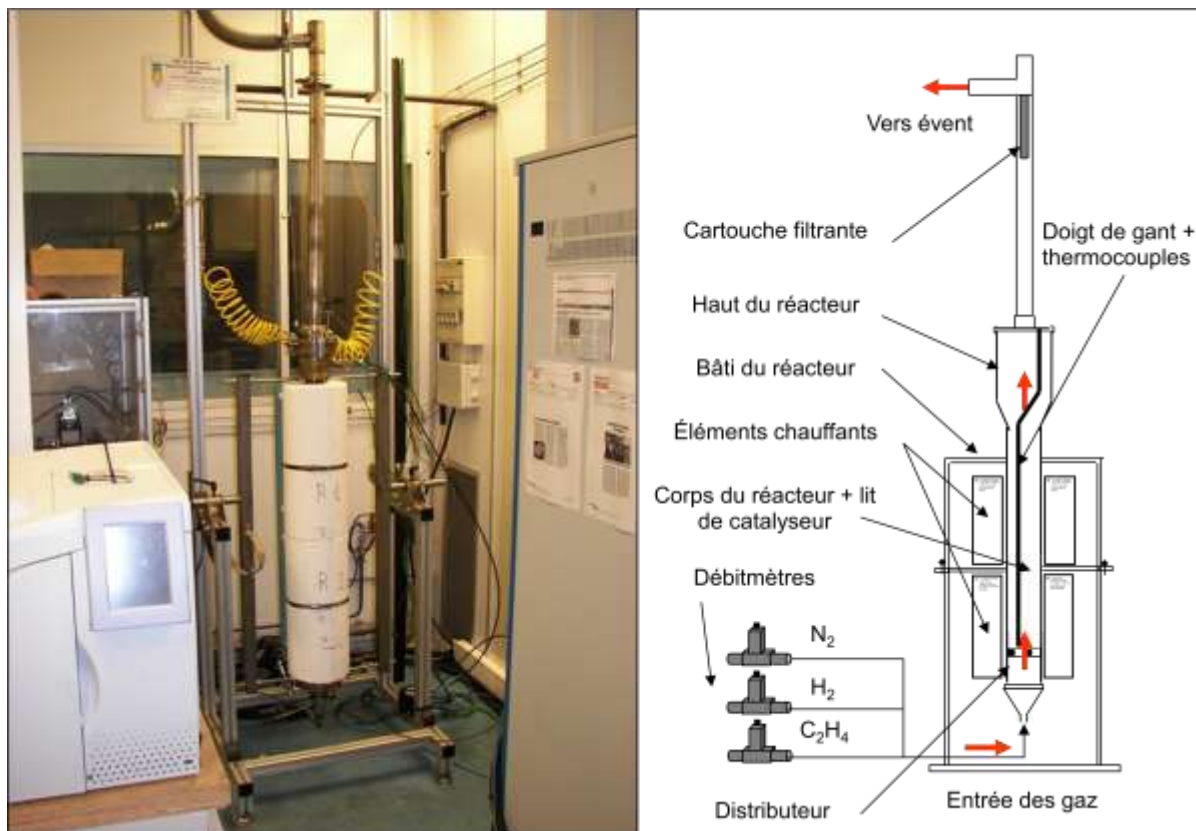


Figure 5.4 : Photo et schéma du réacteur de  $\varnothing=5$  cm pour la production de nanotubes de carbone par CVD catalytique en lit fluidisé

Le troisième réacteur, situé au Groupement de Recherche de Lacq (GRL), est une copie améliorée du deuxième réacteur. Il a été utilisé pour réaliser le suivi

chromatographique présenté dans le chapitre 4. Un piquage est réalisé en sortie de réacteur à l'aide d'une pompe et est envoyé vers un chromatographe en phase gazeuse.

Le protocole pour la production de nanotubes de carbone par C-CVD en lit fluidisé que nous avons suivi est sensiblement le même pour les trois réacteurs précédents : une masse de catalyseur est introduite dans la colonne de fluidisation qui est alors fermée. Après avoir contrôlé l'étanchéité du réacteur, le four est allumé et la température de la colonne de fluidisation est amenée à la valeur désirée sous atmosphère d'azote. Lorsque cette température est atteinte et stable dans le lit, on procède à une étape de réduction sous atmosphère d'azote et d'hydrogène puis ensuite, la source de carbone, l'hydrogène et un complément de gaz neutre (l'azote) sont introduits dans le réacteur à un débit connu et contrôlé qui assure au lit un régime de fluidisation satisfaisant. A partir de ce moment, la croissance des nanotubes de carbone multi-parois commence. A la fin de la croissance, le système de chauffage est arrêté, les débits d'hydrogène et de la source de carbone sont stoppés et le réacteur est refroidi naturellement sous atmosphère d'azote. Une fois le système revenu à température ambiante, le réacteur est démonté et le matériau obtenu est récupéré et stocké pour être caractérisé.

## **4. Techniques de caractérisation**

### ***4.1. Ionisation Chimique par Plasma couplée à la Spectrométrie de Masse (ICP-MS)***

Les analyses par ionisation chimique par plasma couplées à la spectrométrie de masse ont été réalisées par la société « Antellis géochimie et environnement » de Toulouse et le service analyse du GRL. Après une étape de dissolution appropriée de l'échantillon, le dosage est effectué sur un appareil Perkin Elmer Elan 6000. Ces analyses nous permettent d'obtenir le pourcentage massique en phase active des catalyseurs.

#### **4.2. Microscopie Electronique à Balayage à effet de Champ (MEB-FEG)**

Les analyses MEB-FEG ont été réalisées sur un appareil JEOL JSM 6700 F auprès du Service Commun de Microscopie Electronique de l'Université Paul Sabatier (TEMSCAN) avec l'aide précieuse de M. Vincent Collière. Les échantillons à observer sont préparés en posant quelques milligrammes de catalyseur sur du scotch double face au carbone qui est ensuite placé sur le porte objet.

#### **4.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)**

Les clichés ont été obtenus sur un microscope LEO-435. Les échantillons à observer sont préparés en posant quelques milligrammes de produit (broyé ou non suivant les cas) sur du scotch double face qui est ensuite placé sur le porte objet. Ces analyses ont été réalisées au Laboratoire de Génie Chimique (LGC) à Toulouse avec l'aide précieuse de Mme Marie-Line De Solan.

#### **4.4. Microscopie électronique à transmission haute résolution**

Les analyses ont été réalisées en étroite collaboration avec Mme Yolande Kihn du Centre d'Elaboration des Matériaux et d'Etudes Structurales (CEMES) de Toulouse. Les clichés ont été obtenus sur un microscope Philips CM-12 caractérisé par une tension accélératrice de 120 kV et un pouvoir séparateur de 0,30 nm. Les échantillons de nanotubes bruts ou purifiés à observer ont été préparés en trempant une grille TEM en cuivre recouverte par un film de carbone amorphe dans de l'éthanol absolu contenant les nanotubes. Ces solutions ont préalablement été soniquées afin d'obtenir une bonne dispersion des nanotubes.

#### **4.5. Microscopie électronique à transmission**

Les clichés ont été obtenus sur un microscope JEOL JEM 1011 caractérisé par une tension accélératrice de 100 kV et une résolution en routine de 4,5 Å. Les échantillons de nanotubes bruts ou purifiés à observer ont été préparés en trempant

une grille TEM en cuivre recouverte par un film de carbone amorphe dans de l'éthanol absolu contenant les nanotubes. Ces solutions ont préalablement été soniquées afin d'obtenir une bonne dispersion des nanotubes.

#### **4.6. Spectroscopie Mössbauer**

Les spectres Mössbauer ont été réalisés sur un spectromètre à accélération constante avec une source de 25 mCi de  $^{57}\text{Co}$  dans une matrice de rhodium à une température constante de  $-190^\circ\text{C}$ . L'adsorbent est l'échantillon catalytique finement broyé et déposé sur du scotch double face collé dans une pastille en plexiglass. Les spectres obtenus ont été déconvolués à l'aide d'un logiciel pour en extraire les paramètres Mössbauer. Les analyses ont été réalisées au Service de Mesures Magnétiques au Laboratoire de Chimie de Coordination (LCC) à Toulouse par M. Jean François Meunier.

#### **4.7. Analyses ESCA**

Les analyses ESCA ont été réalisées sur un appareil Escalab MKII de Vacuum Generators. Les échantillons à observer sont obtenus en posant quelques milligrammes de produit sur du scotch double face qui est ensuite placé sur le porte objet. Les analyses ESCA ont été faites au service ESCA du CIRIMAT de Toulouse par M. Gérard Châtaigner.

#### **4.8. Analyses Thermo-Gravimétriques (ATG)**

Pour les nanotubes de carbone, les analyses ont été réalisées sur un thermogravimètre SETARAM 92-16.18. Une quantité connue de matériau à analyser (de l'ordre de 5 à 15 mg) est déposée dans un creuset en platine. Celui-ci est ensuite posé sur une microbalance sensible au  $\mu\text{g}$  installée dans une chambre thermorégulée et étanche permettant un balayage gazeux. Nos tests ont été conduits sous air avec des rampes thermiques de  $10^\circ\text{C}/\text{minute}$  allant de 20 à  $1000^\circ\text{C}$  suivies par un palier de 30 minutes à cette température. Cette analyse nous permet de suivre la perte de masse de l'échantillon en fonction du temps, ce qui, au final,

permet de calculer le taux de conversion de l'éthylène en carbone grâce à l'oxydation complète du carbone de l'échantillon en dioxyde de carbone. De plus, la courbe représentant la dérivée de la perte de masse donne une information sur la sélectivité avec la présence ou non de plusieurs paliers de décomposition sous-entendant plusieurs matériaux carbonés différents, avec des réactivités différentes vis-à-vis de l'oxydation à l'air.

#### **4.9. Diffraction des rayons X**

Les mesures de diffraction des rayons X ont été réalisées sur un spectromètre SEIFERT XRD 3000T équipé d'une anticathode en cuivre avec une radiation  $K\alpha$  ayant une longueur d'onde de 0,15418 nm pour le catalyseur Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Le solide à analyser est déposé en fine couche uniforme sur une plaque de verre qui est placée sur le porte-échantillon. Les positions et les intensités des raies de diffraction sont comparées à celles données par les fiches de référence JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards). Les mesures ont été réalisées par M. Cédric Charvillat du CIRIMAT de Toulouse et Mme Laure Vendier du LCC.

#### **4.10. Mesures de surfaces spécifiques**

Les mesures de surfaces spécifiques ont été réalisées au service d'analyse du GRL sur un analyseur de porosité à gaz ASAP 2010 M Micromeritics. Après une étape de dégazage à 200°C, une quantité connue de matériau (de l'ordre de 100 mg) est introduite dans l'appareil où il est exposé à de l'azote à la température de -196°C. Les surfaces spécifiques sont ensuite automatiquement calculées en utilisant le modèle de Brunauer, Emmett et Teller (BET).

#### **4.11. Spectroscopie Raman**

Les spectres Raman ont été obtenus sur un spectromètre Una Labram HR800 de Jobin et Yvon avec une longueur d'onde excitatrice de 632,82 cm<sup>-1</sup>. Quelques milligrammes de produit ont été posés directement sur le porte-échantillon. Ces

analyses ont été réalisées par Mme Corinne Routaboul du Service commun de spectroscopie Infra-rouge et Raman de l'université Paul Sabatier de Toulouse

#### **4.12. Réduction thermo-programmée (TPR)**

Les analyses par TPR ont été conduites au Laboratoire des Matériaux, Surfaces et Procédés pour la Catalyse de l'Ecole Européenne de Chimie, Polymères et Matériaux de Strasbourg. Cette technique d'analyse consiste à chauffer l'échantillon selon un programme de température prédéfini tout en le balayant par un courant gazeux comportant de l'hydrogène à un débit connu. Une partie de ce courant gazeux est envoyé vers un catharomètre avant et après son passage sur l'échantillon afin de déterminer, par différence, la quantité d'hydrogène consommée pour réduire l'échantillon. Cette analyse permet donc d'obtenir des informations sur le nombre d'étape et les températures auxquelles ont lieu la ou les réductions successives de l'échantillon. Dans notre cas, les analyses ont été effectuées avec une rampe de montée en température de 15°C/minute permettant de balayer la zone 25°C-900°C sous un flux gazeux en entrée composé de 3,6 mL/minute d'hydrogène et de 45 mL/minute d'argon.

#### **4.13. Granulométrie Laser**

Les analyses par granulométrie laser ont été conduites au Laboratoire de Génie Chimique de Toulouse sur un granulomètre 2600 C de Malvern Instruments équipé d'un échantillonneur en voie sèche « Sirocco 2000 » qui permet la mise en suspension et en circulation des particules par de l'air dans un circuit fermé comportant la cellule d'analyse en verre. Le principe de la mesure est basé sur les différences de diffraction de la lumière laser observées lorsque le rayon laser traverse la chambre d'analyse et rencontre les grains à analyser. En effet, en fonction de la taille, de la forme et de la nature chimique du matériau, cette interaction est différente et donc des raies de diffractions différentes sont émises, captées et analysées par l'appareil. Le logiciel « Mastersizer 2000 V5.12 » permet de contrôler l'appareil et de traiter les résultats obtenus.

# **Conclusion générale et Perspectives**



## Conclusion générale et perspectives

Dans le but d'obtenir des nanotubes de carbone à grande échelle, nous nous sommes intéressés à la préparation de systèmes bimétalliques supportés à partir d'un procédé de préparation de catalyseurs développé par Arkema.

Ce procédé consiste à imprégner à chaud, à l'aide d'une solution de nitrate de fer, des grains d'alumine se trouvant dans un lit fluidisé et agité de sorte qu'à tout moment de la réaction le catalyseur soit sous forme de poudre sèche. Nous avons constaté que cette technique permettait de déposer préférentiellement le métal à la surface du support sous forme d'un film discontinu. La forme finale du catalyseur est obtenue après une étape d'activation à 400°C permettant de dénitrifier le support et de transformer les différentes espèces du fer en hématite  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Nous avons ensuite étudié le mécanisme de croissance des nanotubes de carbone à partir de ce système catalytique en portant une attention particulière à l'évolution physico-chimique du catalyseur. Deux phénomènes ont ainsi pu être mis en évidence, tout d'abord une désactivation du système au bout de 30 minutes de réaction, et ensuite, un mode d'éclatement particulier du support qui reste confiné à l'intérieur du grain de composite sans que celui-ci n'explose.

Afin d'améliorer ce système catalytique, nous avons envisagé de préparer plusieurs catalyseurs bimétalliques avec pour objectif d'augmenter la productivité de la réaction ou bien de diminuer le nombre de parois des nanotubes de carbone. Trois catalyseurs se sont montrés particulièrement intéressants, un système Fe-K qui a permis de réduire de 2 nm le diamètre moyen externe des MWCNTs, un système Fe-Al pour lequel nous avons observé une augmentation de l'activité de 40% ainsi qu'une diminution du diamètre externe de 1 nm, et enfin un catalyseur Fe-Mo qui s'est montré le plus performant des trois avec une activité pratiquement deux fois plus importante que pour le système monométallique. Nous avons également constaté une forte dépendance à la température des performances du catalyseur, qui chutent de moitié lorsqu'on ne travaille pas à 650°C. Ce catalyseur Fe-Mo fait actuellement l'objet d'une demande de brevet.

Nous avons enfin caractérisé ce matériau avant et au cours de la synthèse des nanotubes de carbone, de manière à comprendre comment fonctionnait ce nouveau système. On a ainsi pu remarquer qu'il existait une période d'induction du système, environ 10 minutes, pendant laquelle la croissance était assez faible. Cette perte de productivité est compensée par une stabilité accrue du catalyseur qui permet d'augmenter la quantité obtenue de MWCNTs. Aucune de nos caractérisations ne nous a permis de comprendre ce phénomène. En revanche, nous avons noté que le molybdène permettait de faciliter la décomposition de l'éthylène et par conséquent d'augmenter l'activité catalytique du système pour la production de nanotubes de carbone. En s'appuyant sur ce constat, nous avons eu l'idée d'élaborer des systèmes hétérobimétalliques de type « cœur-coquille » afin de concentrer le molybdène dans la zone où la réaction s'initie. Ces nouveaux systèmes ont montré que la réaction se faisait à la base du film métallique et présentent des activités supérieures à tous les systèmes monocouches préparés au cours de la thèse. Ils font également l'objet d'une demande de brevet.

Finalement, ces résultats variés et souvent originaux ouvrent un certain nombre de perspectives de travail. Trois axes principaux se dessinent : l'augmentation de la productivité, la diminution du nombre de parois et le changement de la morphologie des pelotes de nanotubes.

Tout d'abord, nous n'avons exploré qu'une seule voie possible pour augmenter l'efficacité du catalyseur Arkema Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. D'autres possibilités pourraient être étudiées telles que l'optimisation de la réduction du catalyseur. Cela pourrait permettre d'éviter la légère désactivation du système observée aux alentours de 10 minutes de réaction et ainsi produire quelques grammes de MWCNTs supplémentaires.

En ce qui concerne la préparation de systèmes bimétalliques, on pourrait continuer notre screening en reprenant les métaux mis de côté et en y ajoutant ceux de la colonne du molybdène. Il pourrait aussi être intéressant de faire légèrement varier la concentration des co-catalyseurs pour voir si les résultats ne seraient pas meilleurs. Enfin, le système Fe-Al mérite toute notre attention car il pourrait permettre d'augmenter la productivité sans changer la composition chimique du catalyseur, ce

qui peut représenter un avantage d'un point de vue de la toxicité des MWCNTs produits. On pourra aussi chercher à utiliser deux co-catalyseurs pour combiner leurs effets. Par exemple, un catalyseur Fe-Mo-K pourrait réduire le diamètre externe des nanotubes de carbone tout en produisant plus que le système monométallique.

Il serait également intéressant d'approfondir l'étude commencée sur le catalyseur Fe-Mo. En effet, il reste encore de nombreuses zones d'ombre, en particulier sur le rôle joué par la température ainsi que l'effet stabilisant du molybdène. De plus, il serait également intéressant d'étudier l'aspect optimisation du procédé de synthèse des nanotubes de carbone pour un tel catalyseur, notamment par une étude cinétique et par une modélisation numérique du procédé.

Enfin, un axe de travail non évoqué jusqu'à présent concerne la forme macroscopique et microscopique des nanotubes de carbone. En gardant toujours l'approche bimétallique, on pourrait par exemple envisager d'associer au fer des co-catalyseurs permettant d'obtenir des croissances de nanotubes en fagot. Ces nouvelles structures pourraient présenter des propriétés mécaniques et électriques différentes par rapport à nos grains sphériques.