



HAL
open science

Nanoalliages métalliques pour les contrôle de la structure des nanotubes de carbone pendant la croissance

Thomas Blin

► **To cite this version:**

Thomas Blin. Nanoalliages métalliques pour les contrôle de la structure des nanotubes de carbone pendant la croissance. Chimie-Physique [physics.chem-ph]. Université Paris-Saclay, 2023. Français. NNT : 2023UPASF052 . tel-04412126

HAL Id: tel-04412126

<https://theses.hal.science/tel-04412126>

Submitted on 23 Jan 2024

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.

Nanoalliages métalliques pour le contrôle de la structure des nanotubes de carbone pendant la croissance.

Nanoalloys for the in growth control of the structure of carbon nanotubes

Thèse de doctorat de l'université Paris-Saclay

École doctorale n° 571 sciences chimiques :
Molécules, matériaux, instrumentation et biosystèmes (2MIB)
Spécialité de doctorat : Chimie
Graduate School : Chimie. Référent : Faculté des sciences d'Orsay

Thèse préparée dans l'unité de recherche de l'**Institut de chimie moléculaire et des matériaux d'Orsay** (Université Paris-Saclay, CNRS), sous la direction de **Vincent HUC**, Directeur de recherche, la co-direction de **Annick LOISEAU**, Directrice de recherche, le co-encadrement de **Laure CATALA**, Professeur et **Armelle GIRARD**, Maître de conférences

Thèse soutenue à Paris-Saclay, le 21 septembre 2023, par

Thomas Blin

Composition du Jury

Membres du jury avec voix délibérative

Pierre MIALANE Professeur, MIM Université Versailles St- Quentin-en-Yveline	Président
Ovidiu ERSEN Professeur, IPCMS, Université de Strasbourg	Rapporteur & Examineur
Jayssen Nelayah Maître de conférence, HDR, MPQ, Université de Paris cité	Rapporteur & Examineur
Christophe BICHARA Directeur de recherche, CiNAM, CNRS, Université Aix Marseille	Examineur
Catherine JOURNET Professeur, LMI, Université de Lyon 1	Examinatrice

Remerciements

Cette thèse a été possible grâce la collaboration entre trois laboratoires qui m'ont accueilli pendant ces années : le laboratoire de chimie inorganique (LCI) de l'Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay (ICMMO), le laboratoire d'étude des microstructures (LEM) de l'office national d'études et de recherches aérospatiales (ONERA) et le Laboratoire de Physique des Interfaces et des Couches Minces (LPICM) de l'École Polytechnique. Je souhaite donc remercier ces laboratoires et leurs directeurs, Ally Aukauloo, Mathieu Fèvre et Yvan Bonnassieux, respectivement, de m'avoir permis de réaliser mes travaux de thèse dans les meilleures conditions possibles.

Je souhaite également remercier chaque membre de mon jury pour avoir accepté d'évaluer mon travail, pour leurs retours constructifs sur le manuscrit et la discussion enrichissante qui a suivi la présentation de mes travaux le jour de la soutenance. Mes deux rapporteurs, Ovidiu ERSEN et Jayssen NELAYAH, ainsi que Catherine JOURNET, Christophe BICHARA et Pierre MIALANE, qui a présidé mon jury.

Cette thèse a été encadrée par Armelle GIRARD, Laure CATALA, Annick LOISEAU et Vincent HUC. Je vous remercie sincèrement de la chance que vous m'avez donné en m'acceptant comme doctorant pour ce sujet de thèse. Vous m'avez accordé votre confiance et vous m'avez donné l'opportunité de m'améliorer en tant que scientifique et en tant que personne. J'ai énormément appris à vos côtés et j'espère pouvoir continuer à collaborer avec vous sur différents travaux à l'avenir. Armelle, je te remercie du fond du cœur pour ces innombrables heures que tu as passé à me soutenir, m'enseigner, me conseiller. Tu as toujours été à l'écoute que ce soit sur le plan professionnel ou personnel. Tu n'as pas économisé ton énergie pour aller au bout de cette thèse. Tu as souvent été là pour me recadrer quand je me dispersais, m'apprendre à approfondir davantage mes observations, à mieux travailler ma bibliographie. Tu m'as également appris à mieux me discipliner dans mon travail, à avoir une meilleure méthodologie, qu'il était important de raconter une histoire quand on présente notre travail. Tu as été le pivot de cette thèse, mon centre de référence du début à la fin. Annick, merci de m'avoir appris la rigueur et l'exigence de notre milieu. Tu m'as appris à être le plus précis possible sur des résultats, qu'il faut toujours être sûr de ce qu'on présente et qu'il ne faut pas hésiter à faire des analyses complémentaires pour appuyer nos conclusions. Vincent, je te remercie du soutien que tu m'as apporté durant ces années de thèse. Ta curiosité et ta passion de l'expérimentation ont été très communicatives. Tu m'as appris que toute idée pouvait déboucher sur de nouvelles manipulations et sur de nouvelles voies de réflexion. Tu nous encourages toujours à tester et à expérimenter nos idées sans aucune restriction, même si cela dépasse par moment nos sujets d'études. Merci pour ces nombreuses conversations sur des sujets toujours variés, dépassant le cadre de la chimie et de la science. Encore merci à tous les trois pour ces années de thèse. Vous m'avez

toujours traité avec une profonde bienveillance et beaucoup de patience pour m'apprendre les compétences nécessaires au milieu de la recherche. Vous m'avez toujours poussé en avant. Je ne vous remercierai jamais assez d'avoir accepté de me donner la chance de passer ce doctorat.

Ce manuscrit est le fruit du travail de nombreuses personnes avec qui j'ai eu la chance de collaborer et sans qui tout cela n'aura pas pu aller aussi loin. Merci Frédéric pour ces nombreuses heures (voir jours) passées au microscope à chercher des NPs, à approfondir mes connaissances en microscopie et pour toutes ces belles images. Sans oublier nos discussions autour du cinéma et des séries. Nous n'oublierons jamais que le Co-W est notre champion ! Merci Ileana. Merci pour ces séances de microscopie et de croissances in-situ. Merci d'avoir partagé tes connaissances dans la croissance des CNTs. Les tubes que nous avons obtenus au Nanomax sont le résultat de tes conseils et de ton expertise aux commandes du microscope. Merci à Michel, qui a commencé sa thèse en même temps que moi, qui a partagé ses connaissances des appareils CVD et sans qui les croissances de CNTs n'auraient pas été aussi accessibles. Merci aussi pour ces longues discussions autour de nos passions communes : les jeux et les mangas. Merci à Aurélie Pierret qui nous a gentiment invité dans le laboratoire de physique de l'École normale supérieure. Les expérimentations réalisées dans le four CVD que tu nous as mis à disposition nous ont permis de faire des grandes avancées dans notre travail. Merci à Nathalie Guillou, qui nous a apporté son expertise dans les analyses DRX de nos composés et qui nous a permis de proposer des structures cristallographiques de nos précurseurs.

Au-delà des rencontres professionnelles, ce sont aussi des belles rencontres humaines que cette thèse m'a permis de vivre, c'est pourquoi je voudrais remercier les personnes qui m'ont accompagné au quotidien durant ces dernières années et qui ont partagé leur bonne humeur. Dans le laboratoire du LEM je remercie : Amandine pour sa bonne humeur constante et son aide en salle blanche, Laure qui a commencé sa thèse avec moi, Sébastien pour juste être Sébastien, une source de rire inépuisable. Jean-Seb pour son aide au laboratoire. Juba, Etienne, Luis, Catherine, Mathieu, Armand et tout les membre du LEM qui ont participé à rendre cette thèse agréable au quotidien. Au laboratoire du LCI, je souhaite remercier Kevin avec qui j'ai partagé des nombreuses discussions autour de nos passions communes, les jeux vidéo et les mangas. Nous partagerons encore des games ensemble. Merci, à Abdoul, ta franchise, ton honnêteté et ta bonne humeur ont égayé mes visites à l'ICMMO. Tu seras un grand chercheur. Merci à Roxanne pour les discussions qui m'ont aidé à décompresser pendant mes visites durant la rédaction. Merci à ceux avec qui j'ai débuté cette thèse, Sophie et Arthur. Merci à Gregory, Idriss, Riya, Laura, Nicolo, Nathalie, Julien, Cyril, Zak, Flora et toutes les personnes que j'ai rencontrées dans le laboratoire, vous avez tous participé à rendre cette thèse agréable à vivre.

Merci à Clément qui prend la relève des nanotubes et qui a été d'une grande aide en cette fin de thèse, particulièrement pour le jour de la soutenance. Merci de m'avoir souvent raccompagné, m'évitant les joies des transports en commun. Je suis impatient de venir t'écouter soutenir à ton tour.

Je souhaite faire un remerciement particulier pour Cora. Dès mon arrivée, tu as pris sur ton temps pour me conseiller afin de survivre en thèse et m'apprendre ce que tu savais au sujet de nos travaux en commun. Tu t'es toujours montrée disponible, même durant ta fin de thèse. Plus qu'une collègue, tu as été une amie avec qui j'ai souvent pu relâcher la pression à travers nos discussions et qui a su me soutenir moralement dans les passages difficiles de la thèse. Tu as aussi été un modèle dans ta façon de travailler et dans ton enthousiasme à faire de la science. Ton manuscrit a été mon livre de chevet pendant des longues semaines. Merci pour ta gentillesse et reste comme tu es.

Pour finir, je voudrais remercier mes proches, qui m'ont soutenue moralement au cours de ma thèse. Je voudrais remercier mes amis les plus proches pour leur soutien quotidien et pour m'avoir supporté tout ce temps. Yohan, plus qu'un ami, tu es un frère, tu as passé des années à me relire et à me soutenir. Je te remercie sincèrement d'être dans ma vie. Nicou, Guillaume, Stefan (ça y est ton nom apparaît dans le manuscrit.) et Kevin, vous êtes mon cercle d'amis le plus proche et vous m'avez soutenu et encouragé dans mes choix. Sans vous, ma vie serait radicalement différente. Je pourrai écrire des pages pour chacun d'entre vous tant vous m'apportez de bonheur. Merci de faire partie de ma vie. Juliiiie ! Merci d'avoir supporté mes baisses de moral et d'être toujours un aussi bon public pour mes blagues. Tu as aussi été d'un grand soutien au cours de cette thèse. Merci à Elisabeth, Edward, Louise, Volana, Loan, Sidonie, Nathan, Paul. Mes amis, vous m'avez tous soutenu à un moment ou un autre dans cette aventure.

Je vais conclure sur les remerciements les plus importants à mes yeux. Je remercie mes parents. Ils sont un pilier de ma vie sans qui je ne serai jamais arrivé jusqu'ici. Ils m'ont laissé suivre ma voie, m'ont encouragé et m'ont apporté un soutien indéfectible au cours de ces longues années d'étude. Ils m'ont apporté leur aide dans les moments les plus durs, ont eu confiance dans mes choix et se sont montré infiniment compréhensifs lors de ma reprise d'études.

Merci Xavier d'avoir été là dans les moments de galère, de m'avoir apporté le soutien d'un père et de me porter une affection inconditionnelle. Tu as plus que largement participé à faire de moi l'homme que je suis devenu.

Maman, trouver des mots à ta hauteur n'est pas chose aisée et je ne saurai décrire en quelques lignes l'infinie reconnaissance et l'immense gratitude que j'éprouve à ton égard. Nous savons tous les deux que nous revenons de loin. Tu m'as soutenue, tu as toujours su être à l'écoute de mes états d'âme et compréhensive

envers mes choix et mes erreurs. Tu n'as jamais cherché à me décourager, quel que soit les chemins empruntés, quel que soit les difficultés.

Je ne peux qu'espérer, un jour, pouvoir te rendre autant que tout ce que tu m'as donné. À chaque étape de ma vie, tu portais sur moi un regard empli de fierté, heureuse du chemin déjà parcouru. Plus que la satisfaction d'avoir réussi à aller bien plus loin qu'on ne l'aurait escompté, mon plus grand bonheur est toujours ton regard et ta fierté. Aujourd'hui, je ne finis pas mes études, je termine ce que tu as commencé il y a des années. Ce doctorat, cet accomplissement, il est autant le tien que le mien. Merci.

Je voudrais également exprimer, plus que des remerciements, une profonde gratitude à ma compagne Tatiana. À nouveau, mes mots ne sauront rendre justice à l'immense amour que j'ai pour toi. Il n'est pas exagéré que sans toi, je ne serai pas arrivé où j'en suis. Tu as cru en moi, m'as encouragé à reprendre mes études et m'a soutenue dans ce parcours. Ces trois dernières années ont été dures pour nous deux, et malgré tes propres épreuves, tu n'as jamais défailli dans ton soutien. Tu as toujours été présente, à l'écoute et compréhensive. Tu as été là tous les jours et pas à un seul moment, tu n'as perdu patience, à m'apaiser et me faire rire. Cette thèse n'est qu'un chapitre dans notre histoire, mais il est permis les plus importants. Avec le début de ta propre thèse de recherche, je vais pouvoir te rendre le soutien que tu m'as apporté. Merci. Je remercie aussi grandement tes parents, Murielle et Jean-Pierre, qui m'ont également soutenue, aidé et encouragé au cours de mon doctorat. A vous deux, un profond merci.

A toutes ces rencontres, à toutes ces personnes, merci.

Table des matières

INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1 : ÉTAT DE L'ART	5
1. NANOTUBES DE CARBONE.....	5
1.1. De leurs découvertes aux applications actuelles	5
1.2. Structure des nanotubes de carbone	7
1.3. Propriétés électroniques de nanotubes de carbone mono-paroi.....	9
1.4. Synthèse sélective des nanotubes de carbone	11
1.4.1. Synthèse par dépôt chimique en phase vapeur (CVD)	12
1.4.1.1. La CCVD (Catalytic Chemical Vapor Deposition)	12
1.4.1.2. La PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition)	12
1.4.1.3. La FCCVD (Floating Catalytic Chemical Vapor Deposition)	13
1.4.1.4. La HFCVD (Hot Filament Chemical Vapor Deposition)	13
1.4.2. Paramètres d'influence durant la croissance en CVD	14
1.4.2.1. Les nanoparticules catalytiques	14
1.4.2.2. Température.....	17
1.4.2.3. Gaz carboné.....	19
1.4.2.4. Le substrat	19
1.4.2.5. La pression.....	20
1.5. Mécanismes de croissance	21
1.5.1. Modèle VLS et VSS.....	22
1.5.2. Observations expérimentales du début de croissance de tubes	23
1.5.3. Simulation de croissance	25
1.5.3.1. Croissance de nanotubes par épitaxie.....	26
1.5.3.2. Modèle thermodynamique et cinétique de croissance de tubes	26
1.5.3.3. Nano-catalyseurs et énergies d'interface	30
2. LES NANOPARTICULES	32
2.1. Propriétés des nanoparticules	33
2.2. Synthèse de nanoparticules.	35
2.2.1. Voies physiques	35
2.2.1.1. L'évaporation thermique	35
2.2.1.2. La pulvérisation cathodique	36
2.2.1.3. Le dépôt par faisceau d'électrons	36
2.2.2. Voies chimiques	37
2.2.2.1. L'imprégnation	38
2.2.2.2. La synthèse colloïdale	38
2.2.2.3. Réaction de co-précipitation	39
2.3. Les réseaux d'hexacyanométallates	40
2.3.1. Bleu de Prusse (PB pour <i>Prussian Blue</i>).....	40
2.3.2. Analogues de bleu de Prusse (<i>Prussian Blue Analogues</i> PBA)	41

2.3.3.	Décomposition thermique de Bleu de Prusse (BP) et Analogue de bleu de Prusse (PBA)	42
2.3.3.1.	Recuit sous atmosphère oxygénée.	43
2.3.3.2.	Recuit sous hydrogène H ₂ .	44
2.3.3.3.	Recuit sous atmosphère inerte	44
2.4.	Les réseaux d'octacyanométallates.	46
2.4.1.	Présentation des réseaux d'octacyanométallates.	46
2.4.2.	Décomposition thermique des réseaux d'octacyanométallates (OCM)	47
2.5.	Synthèse de carbure bimétallique	47
3.	CONCLUSION	48
CHAPITRE 2 : TECHNIQUES EXPERIMENTALES		51
1.	SYNTHESES ET CARACTERISATION DES NANOPARTICULES PRECURSEURS	51
1.1.	Synthèse des Octacyanométallates (OCM)	51
1.2.	Synthèse de particules précurseurs	53
1.2.1.	Synthèse de réseaux hexacyanométallates monométalliques.	54
1.2.2.	Synthèses des réseaux d'octacyanométallates bimétalliques.	54
1.2.3.	Synthèses des réseaux d'octacyanométallates trimétalliques.	55
1.2.4.	Traitement thermique des OCMs	56
1.3.	Caractérisation des nanoparticules	56
1.3.1.	Analyse thermogravimétrique ATG	56
1.3.2.	Diffraction de rayons X sur poudre (DRX)	57
1.3.3.	Analyse par microscopie électronique en transmission (MET)	59
2.	SYNTHESE ET CARACTERISATION DES NANOTUBES DE CARBONE	61
2.1.	Synthèse du silane et préparation des wafers	61
2.1.1.	Synthèse du silane	61
2.1.2.	Préparation des substrats de SiO ₂ .	62
2.2.	Synthèse des nanotubes de carbone par CCVD (Dépôts chimiques en phase vapeur)	63
2.2.1.	CVD « classique » ou APCVD (atmospheric pressure) du LPENS	64
2.2.2.	HFCVD (Hot Filament Chemical Vapor Deposition) à pression réduite du LPICM	65
2.2.3.	HFCVD de la plateforme Fenix du LPICM	66
2.2.4.	CVD in-situ dans NanoMax (MET environnemental)	67
2.3.	Caractérisation des nanotubes de carbone	68
2.3.1.	Spectrométrie Raman	68
3.	MICROSCOPIE ELECTRONIQUE	72
3.1.	Interaction électrons-matière	73
3.1.1.	Diffusion élastique	73
3.1.2.	Diffusion inélastique	74
3.2.	Microscope électronique à balayage (MEB)	75

3.3. Microscope électronique en transmission (MET) conventionnelle	77
3.3.1. Transfert d'échantillon sur wafer vers grille MET	77
3.3.2. Exploration du réseau réciproque.....	78
3.3.3. Différents types d'imagerie en MET	82
3.4. Microscope électronique en transmission (MET) mode Balayage (STEM)	83
3.4.1. Le mode STEM-fonctionnement	83
3.4.2. Le mode STEM – HAADF.....	84
4. SPECTROSCOPIE EDX (ENERGY-DISPERSIVE X-RAY SPECTROSCOPY)	86
5. CARACTERISTIQUES DES MICROSCOPES UTILISES DANS CE TRAVAIL	88
CHAPITRE 3 : SYNTHÈSE DES NANOPARTICULES CATALYTIQUES	91
1. RESEAU D'OCTACYANOMETALLATES (OCMS)	91
1.1. Synthèse	91
1.2. Structure cristalline	92
1.3. Composition chimique des OCMs	97
1.4. Vieillessement des nanoparticules de précurseur.....	98
1.5. Synthèse et caractérisation de nanoparticules de précurseur trimétalliques Cs-Co-Mo-W. 100	
2. SYNTHÈSES ET CARACTÉRISATIONS DES H-CARBURES.....	102
2.1. Synthèses de nanoparticules par dégradation thermique des OCMs.....	102
2.2. Caractérisation des nanoparticules obtenues après pyrolyse du précurseur Cs-Co-Mo 106	
2.2.1. Caractérisation des carbures monométalliques de molybdène	107
2.2.2. Caractérisation des particules Janus	108
2.2.3. Caractérisation des particules η-carbures.....	109
2.3. Caractérisation des nanoparticules obtenues après pyrolyse du précurseur Cs-Co-W 112	
2.3.1. Caractérisation des carbures monométalliques de tungstène WC	113
2.3.2. Caractérisation des particules Janus	113
2.3.3. Caractérisation des particules η-carbures.....	114
2.4. Caractérisation des nanoparticules obtenues après pyrolyse du précurseur trimétallique Cs-Co-W-Mo	117
3. CONCLUSION	118
CHAPITRE 4 : ACTION CATALYTIQUE DANS LA CROISSANCE DE NANOTUBES DE CARBONE	121
1. ACTION CATALYTIQUE DES CARBURES C-CO-M'	121

1.1. Les différentes CVD	121
1.1.1. Synthèse CCVD à pression atmosphérique	121
1.1.2 La CCVD à pression réduite du LPICM	122
1.1.3 La CCVD à très basse pression « FENIX » du LPICM.....	123
1.1. Croissances catalysées par C-Co-Mo	124
1.2.1. Analyse des croissances par spectrographie Raman.....	124
1.2.2. Analyse des croissances par microscopie en transmission.....	128
1.2. Croissances catalysées par C-Co-W.....	129
1.2.1. Analyse des croissances par spectrographie Raman.....	129
1.3.2. Analyse des croissances par microscopie en transmission.....	132
1.3. Récapitulatif de l'action catalytique de C-Co-Mo et C-Co-W	133
2. CROISSANCE EN TEM IN-SITU « NANOMAX »	134
2.1. Activité des catalyseurs	135
2.1.1. C-Co-Co	135
2.1.2. C-Co-Mo	137
2.1.3. C-Co-W.....	138
2.2. Analyse des particules carbures après croissances	139
2.2.1. C-Co-Co	140
2.2.2. C-Co-Mo	142
2.2.3. C-Co-W.....	143
2.2.4. Récapitulatif des croissances Nanomax.....	144
3. ÉTUDE DU LIEN NANOPARTICULES-NANOTUBE DE CARBONE : VERS UNE DETERMINATION DU MECANISME DE CROISSANCE DES NANOTUBES.	145
3.1. C-Co-Mo	145
3.2. C-Co-W	146
3.3. Formation des feuillets de carbone à partir des nano-catalyseurs.....	151
3.4. Liens entre nanoparticule-nanotube de carbone.....	157
4. CONCLUSION	159
CONCLUSION ET PERSPECTIVE.....	161
ANNEXE A : SYNTHÈSE DE RESEAUX D'OCTACYANOMETALLATE A BASE DE NI.	165
ANNEXE B : CONDITIONS DE SYNTHÈSES DES CNTS DANS NANOMAX.....	171
RÉFÉRENCES.....	173

Introduction

L'infiniment grand comme l'infiniment petit sont des objets d'étude qui fascinent le scientifique. L'observation des astres est probablement l'une des plus anciennes sciences tandis que l'exploration de l'infiniment petit n'a pu commencer qu'en développant des instruments d'observations donnant accès à ce monde. Le premier microscope date du XVII^{ème} siècle et a permis de découvrir le monde des bactéries. Nos appareils les plus récents nous permettent d'observer les atomes et nous pouvons même étudier le monde subatomique grâce à la construction de projets pharaoniques tels que le LHC (Large Hardon Collider) du CERN permettant la détection de particules élémentaires.

Dès les années 1950 les propriétés particulièrement intéressantes des nano-objets ont éveillé la curiosité de la communauté scientifique. Parmi eux, les nanotubes de carbone (CNTs) font l'objet d'un intérêt majeur depuis leur découverte en 1991. Dotés de propriétés mécaniques, électroniques et optiques remarquables, les nanotubes de carbone, et plus particulièrement les nanotubes de carbone mono-paroi¹ (SWCNTs) sont aujourd'hui plus particulièrement étudiés pour la nanoélectronique. Les SWCNTs, de façon intrinsèque, peuvent être soit métalliques soit semi-conducteurs avec une énergie de gap dépendant de leur diamètre et de leur chiralité. Ces propriétés de semi-conducteurs, couplées à leurs faibles dimensions, en font des candidats de choix pour réussir un véritable changement d'échelle dans les dispositifs électroniques. L'enjeu est d'autant plus important, d'un point de vue scientifique et économique, que l'on sait que les technologies autour du silicium arrivent à leurs limites de miniaturisation. Les SWCNTs se présentent donc comme une alternative de choix. Un prototype de processeurs 16 bits fait de nanotubes de carbone a d'ailleurs été réalisé par l'équipe de M. Shulaker en 2019 [1]. Celui-ci est fonctionnel et peut afficher le message « hello world ». Cependant, la construction de ce type de dispositif nécessite de trier les SWCNTs une fois synthétisés pour s'assurer de la présence d'une seule famille de semi-conducteurs (très faible dispersion en diamètres) et surtout pour ôter tous les tubes métalliques. Ces étapes supplémentaires sont longues et peu efficaces ce qui compromet l'industrialisation de ces transistors.

Pour s'affranchir de cette étape de tri, la communauté scientifique cherche alors à effectuer des synthèses sélectives. Une population aléatoire de nanotubes de carbone compte 2/3 de tubes semi-conducteurs et 1/3 de tubes métalliques et c'est ce que produit de façon générale une synthèse. L'enjeu crucial est donc de trouver le moyen d'avoir une sélectivité efficace sur la chiralité et le diamètre des SWCNTs obtenus.

¹ Nous pouvons imaginer un nanotube de carbone comme un ruban de graphène, composé d'hexagones, enroulé sur lui-même. De façon rapide, on peut dire que l'angle qui existe entre les hexagones et l'axe d'enroulement de la feuille, appelée angle chiral, caractérise la structure électronique du nanotube. De plus, le diamètre du nanotube joue également sur ses propriétés électroniques.

Il existe plusieurs méthodes pour synthétiser des nanotubes de carbone, mais celle qui a montré la plus grande sélectivité est le dépôt chimique en phase vapeur (CVD). Cette technique utilise des nanoparticules métalliques qui servent à la fois de support et de catalyseur pour cette synthèse. Leur action première, en les exposant à une source de carbone comme CH_4 , C_2H_2 ou CO , est de dissocier le gaz. Le carbone ainsi libéré va être absorbé puis relâché par les nanoparticules pour former les CNTs. Cette méthode permet de faire varier un grand nombre de paramètres durant la croissance comme la pression, la température, la nature de la source de carbone et la nature du catalyseur. Il a été démontré que la composition chimique, le diamètre et la morphologie des nanoparticules sont des facteurs clés dans la genèse des nanotubes. En fait, l'ensemble de ces paramètres influence de façon significative la croissance des nanotubes et les structures obtenues. Par conséquent, cela multiplie les voies de recherche à approfondir. Chaque équipe utilise des catalyseurs de natures différentes, obtenus par différents procédés, utilise des conditions de croissance (température, nature du gaz carboné, pression de gaz *etc.*) différentes. C'est pourquoi, malgré une recherche intensive depuis vingt-cinq ans, la compréhension des mécanismes de croissance des tubes est encore trop lacunaire pour arriver à synthétiser, de façon sélective, des SWCNTs comme souhaité pour les applications industrielles.

Dans le but de mieux comprendre les corrélations entre tubes et particules, points clés pour la croissance sélective de nanotubes, il est nécessaire de suivre les interactions entre le catalyseur et le carbone. L'équipe *nano* du LEM poursuit deux approches, l'une théorique (en collaboration avec le CINaM) et l'autre expérimentale (en collaboration avec l'ICMMO). Ce travail de thèse s'inscrit au sein de cette seconde approche.

Il est bien acquis maintenant, tant d'un point de vue numérique qu'expérimental que durant le processus de formation des CNTs, la nanoparticule solubilise le carbone avant de le relâcher et initier ainsi la croissance d'un nanotube. Comme l'attestent différentes publications, durant cette solubilisation, la nanoparticule va passer par un état intermédiaire de carbure que celui-ci soit stable ou métastable [2][3][4]. Ces carbures jouent donc un rôle dans la croissance. Il s'agit-là, peut-être, d'un nouveau levier utilisable dans la recherche de la sélectivité. Une étude de l'équipe de Maruyama en 2019 [5] a montré une sélectivité intéressante avec l'utilisation de carbure bimétallique $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$. D'un point de vue numérique, la communauté de théoriciens définit, par des calculs d'énergies d'adhésion et de liaison entre tube et particule, une zone « boucle d'or », zone de croissance préférentielle de tubes via certains éléments du tableau périodique [6][7]. Par ailleurs, grâce à des modélisations thermodynamiques reliant les énergies d'interface tube-catalyseur, les chercheurs du CINaM [8] ont pu calculer un diagramme reliant température de croissance et chiralité du tube permettant de rendre compte de résultats expérimentaux.

En nous appuyant sur ces différents calculs et résultats expérimentaux, nous avons choisi la famille de catalyseurs, objet de ce travail. Dans le cadre de l'ANR GIANT, cette thèse se propose d'explorer deux axes de recherche. Le premier est

la synthèse de catalyseurs carbures répondant aux critères de taille et de composition chimique définis pour la croissance des CNTs. Pour pouvoir agir sur la teneur en carbone au sein des particules, nous avons choisi de synthétiser des NPs de carbure bimétallique, η -carbure, avec un diamètre situé entre 3 et 5 nm. Parmi les voies de synthèse possibles pour obtenir ces NPs, le choix a été fait de s'orienter vers la décomposition thermique de précurseurs de réseaux d'octacyanométallates. Le laboratoire avait déjà l'expérience des réseaux d'hexacyanométallates (Bleu de Prusse et Analogue de Bleu de Prusse) utilisés lors de thèses précédentes [9][10] pour obtenir des NPs bimétalliques et permettant de catalyser avec succès la croissance de CNTs. Cette méthode de synthèse offre une grande flexibilité et sa versatilité permet un large choix dans la composition chimique des NPs. Nous avons ainsi pu choisir des éléments de la zone « boucle d'or » (Co, Mo, W) pour former les carbures-catalyseurs. Enfin, il s'agit d'une voie de synthèse chimique très simple à mettre en œuvre, reproductible et efficace. La caractérisation du catalyseur à la source des nanotubes étant souvent peu décrite dans la littérature, un accent particulier a été porté pour réaliser une étude approfondie sur l'état du catalyseur avant (sous sa forme de réseau puis de carbure), pendant et après la synthèse des nanotubes.

Pour la croissance des nanotubes, nous nous sommes assurés, dans un premier temps, de la bonne activité catalytique des particules avant de faire le choix de tirer parti des possibilités offertes par NanoMax, un microscope en transmission environnemental (ETEM) de dernière génération qui permet de reproduire *in situ* des synthèses de type CVD, avec l'avantage de pouvoir suivre en temps réel la croissance des tubes et l'état du catalyseur dans les conditions de synthèse. Cependant, les conditions accessibles dans le microscope ETEM sont éloignées des conditions réelles d'un réacteur. C'est pourquoi une stratégie de recherche de conditions favorables de croissance a été mise en place en nous rapprochant progressivement des conditions expérimentales de pression compatibles avec l'observation *in-situ*. Avec la collaboration de laboratoires extérieurs (laboratoire de physique de l'ENS et le laboratoire de physique des interfaces couche mince à l'École Polytechnique), nous avons pu avoir accès à différents réacteurs CVD.

Ce manuscrit de thèse est divisé en 4 chapitres. Le premier chapitre est dédié à un état de l'art sur les nanotubes de carbone, leur synthèse ainsi que les recherches expérimentales et théoriques visant la compréhension des grandeurs régissant leur synthèse. Une seconde partie est consacrée aux nanoparticules, à leur synthèse, aux connaissances actuelles sur les réseaux d'hexacyanométallates et d'octacyanométallates et à leur décomposition thermique. Le second chapitre détaille les différents protocoles de synthèse, décrit l'ensemble des techniques et matériels ayant servi au cours de ces travaux. Le chapitre 3 est consacré au processus de synthèse des réseaux d'octacyanométallates puis des nanoparticules carbures destinées à être utilisées comme catalyseur ainsi qu'à la caractérisation fine de tous ces nano-objets. Nous montrerons la versatilité de la méthode de synthèse choisie qui permet de synthétiser facilement des carbures métalliques allant jusqu'à 3 éléments métalliques en solution solide. Le dernier

chapitre, quant à lui, est consacré aux croissances des nanotubes de carbone avec une première partie validant l'action des nano-catalyseurs carbures pour la croissance de nanotubes et une seconde partie centrée sur l'observation du lien particule/tube, que ce soit sur des échantillons post-mortem ou dans les conditions in-situ. Enfin, nous concluons en quelques mots ce travail et ses perspectives.

Chapitre 1 : État de l'art

Ce chapitre est organisé en deux parties. A la suite d'une description de la structure des nanotubes de carbone, la première partie se concentrera sur le défi que représente le contrôle direct et déterministe de cette structure pendant la synthèse et qui conditionne la mise en pratique d'applications à l'échelle industrielle. Les différentes méthodes de synthèse seront décrites ainsi que les paramètres qui permettent d'agir sur les conditions de synthèse. Un état des connaissances des mécanismes de formation à partir de nanocatalyseurs métalliques et de leur modélisation par des méthodes de simulation numérique sera détaillé qui permettra de poser la démarche suivie dans ce travail pour ingénierer une nouvelle famille de nanocatalyseurs. La seconde partie se concentrera sur les nanoparticules support de catalyse. Elle introduira les différentes méthodes de synthèse par voies physique et chimique et se concentrera sur la voie chimique à la base de la stratégie de synthèse développée dans ce travail.

1. Nanotubes de carbone

1.1. De leurs découvertes aux applications actuelles

Le carbone est un élément crucial sur bien des plans. Il est l'élément fondamental à la vie (telle que connue à ce jour). Il est également l'élément indispensable à la chimie organique sous toutes ses formes. C'est également un élément clé en minéralogie ou encore en science des matériaux. On retrouve des études sur le carbone et les matériaux carbonés dès 1789 réalisées par A. Lavoisier [11].

Le carbone à l'état solide peut prendre plusieurs formes que l'on nomme des formes allotropiques² (Figure 1.1). Nous retrouvons parmi elles les 3 structures cristallines polymorphiques naturelles : le diamant [12], [13] de structure cristalline cubique, la lonsdaléite [14], structure plus rare, apparentée au diamant mais de symétrie hexagonale, découverte dans le cratère d'impact d'une météorite [15] et le graphite [16][17] qui est une superposition de couches de symétrie hexagonale nommé graphène. Les autres formes allotropiques connues du carbone sont les fullerènes [18], molécules sphériques carbonées, le carbone amorphe [19][20] et enfin les nanotubes de carbone [21], [22].

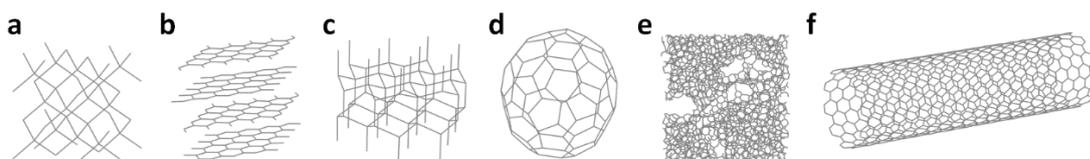


Figure 1.1. Formes allotropiques du carbone à l'état solide (a) diamant, (b) graphite, (c) lonsdaléite, (d) fullerène, (e) structure amorphe et (f) nanotube de carbone [23]

² L'allotropie se réfère à toutes les structures d'un élément dans un même état physique.

L'attribution de la découverte des nanotubes de carbone est un sujet complexe, qui peut remonter à l'observation des filaments de carbone [24]. Radushkevich et Lukyaovich [25] sont les premiers, en 1952, à montrer par microscopie électronique des nanotubes de carbone multiparois (MWCNTs pour *multi-walled carbon nanotubes*). Cependant, la communication étant en russe, elle ne fut que peu lue par la communauté scientifique. En 1985, des molécules de carbone, sous forme de cage, sont observées par Kroto *et al* [26] lors d'expériences de vaporisation de graphite par laser. C'est leur découverte des fullerènes qui sera récompensée par le prix Nobel de chimie en 1996.

En 1991, Sumio Iijima [27] identifie des nanotubes de carbone, présents comme sous-produits lors de la synthèse de fullerènes. Ces découvertes ont donné lieu à un effort scientifique considérable pour étudier les structures des nanotubes de carbone (CNTs), leurs propriétés et leurs synthèses, ouvrant la voie à de nouveaux domaines de recherche et à de nombreuses applications potentielles. Deux voies de recherches principales sont alors poursuivies : la première portant sur la synthèse de nanotubes de carbone mono-paroi (Figure 1.2), notamment portée par Iijima [28] et Bethune [29], la seconde consistant à établir des méthodes de synthèses de nanotubes de carbone en grande quantité [30] puis de les purifier [31] afin d'obtenir les structures souhaitées.

Les nanotubes de carbone (CNTs) deviennent des matériaux parmi les plus étudiés, en chimie et en physique, au cours de ces trois dernières décennies (8930 articles et 1067 brevets en 2010) [32]. La recherche et le développement des applications des CNTs ne cessent de s'étendre, couvrant, entre autres, la modification des propriétés mécaniques dans les matériaux [33], leur utilisation comme capteur [34], comme membrane de filtration [35], l'électronique à travers la miniaturisation des dispositifs électroniques, la fabrication de transistors pour microprocesseurs [36] ou encore le stockage de qbit [37]. Nombre de ces applications sont dues aux propriétés exceptionnelles des nanotubes de carbone mono-paroi (SWCNT pour *Single Wall Carbon Nanotube*).

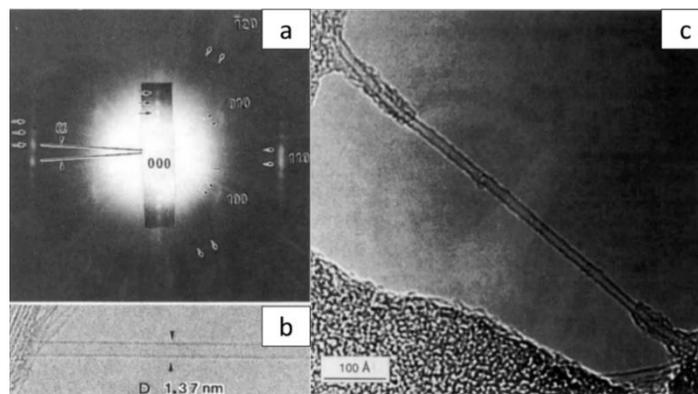


Figure 1.2. Nanotube de carbone mono-paroi synthétisé par (a, b) Iijima [28] et (c) Bethune [29]

Au cours de ce chapitre, nous nous intéresserons exclusivement à la synthèse de SWCNTs. Pour mieux en comprendre les enjeux, nous présenterons la structure des CNTs et, très rapidement, les propriétés électroniques qui en découlent puis nous insisterons sur leur synthèse. En effet, la préparation de SWCNTs ciblés en termes de diamètre et de chiralité, reste sans aucun doute l'un des défis les plus importants de ce domaine.

1.2. Structure des nanotubes de carbone

Un nanotube est un objet de dimension nanométrique que l'on peut, géométriquement, assimiler à une feuille de graphène, enroulée sur elle-même (Figure 1.3). Les atomes de carbone sont en hybridation sp^2 pour former une structure hexagonale plus communément appelée *structure en nid d'abeille*. Cette structure est assurée par les liaisons σ du carbone. Les électrons π , hors du plan, déterminent les propriétés électroniques du tube. Le graphène a un réseau de Bravais hexagonal dont le motif est composé de 2 atomes séparés par la distance $a_{cc} = 1.42 \text{ \AA}$ [16]

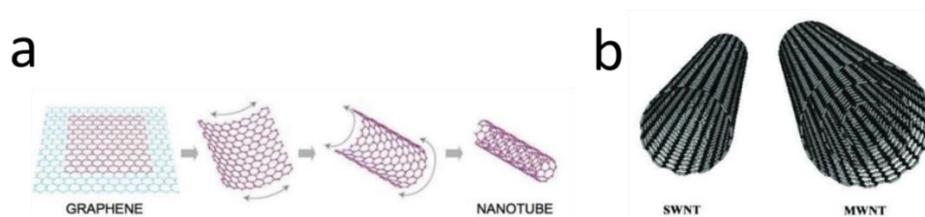


Figure 1.3 (a) schéma d'une feuille de graphène s'enroulant sur elle-même pour former un nanotube de carbone [38]. Le diamètre d'un nanotube de carbone peut aller de 0.7 nm à quelques dizaines de nm tandis que sa longueur est comprise entre quelques nanomètres et plusieurs dizaines de centimètres (b) Nanotube de carbone mono-paroi (SWCNT) à gauche, et nanotube de carbone multi-parois (MWNT) à droite. Les MWNTs sont composés d'une succession de tubes SWCNT imbriqués les uns dans les autres à l'image d'une poupée russe avec une distance entre chaque tube de 3.44 \AA [39] qui correspond à la distance inter-feuillet du graphite.

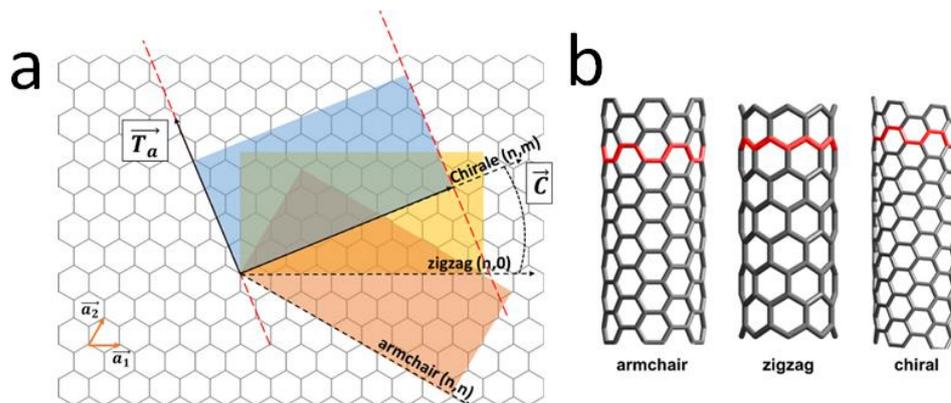


Figure 1.4. Géométrie de construction des mailles élémentaires de différents nanotubes à partir d'une feuille de graphène. (a) Définition des vecteurs \vec{C} et \vec{T}_a . En bleu est représentée la maille d'un nanotube (6, 3), en jaune la maille d'un nanotube (8, 0), en orange la maille d'un nanotube (5,5). (b) Schéma des trois types de structure de SWCNTs : armchair (n,n), zigzag (n, 0) et chirale (n, m).

Les vecteurs \vec{a}_1 et \vec{a}_2 (Figure 1.4) sont les vecteurs de base du réseau et permettent, par combinaison linéaire, la construction du vecteur d'enroulement \vec{C} dont les entiers relatifs n et m , nécessaires à sa description dans la base (\vec{a}_1, \vec{a}_2) sont appelés « indices de Hamada » :

$$\vec{C} = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \quad (1)$$

Perpendiculairement au vecteur \vec{C} , on retrouve le vecteur de translation \vec{T}_a défini comme le vecteur directeur de l'axe d'enroulement :

$$\vec{T}_a = t_1\vec{a}_1 + t_2\vec{a}_2 = \frac{(2m+n)}{d_r}\vec{a}_1 - \frac{(2n+m)}{d_r}\vec{a}_2 \quad (2)$$

d_r représente le plus petit diviseur commun entre $(2m + n)$ et $(2n + m)$.

En introduisant le nombre d , plus petit diviseur entre les indices de Hamada, d_r prend deux valeurs distinctes :

$$d_r \begin{cases} d & \text{si } n - m \text{ n'est pas un multiple de } 3d \\ 3d & \text{si } n - m \text{ est un multiple de } 3d \end{cases}$$

Les vecteurs \vec{C} et \vec{T}_a définissent la maille élémentaire du nanotube de carbone. Il suffit de relier les deux droites parallèles au vecteur \vec{T}_a du plan de graphène (représentées en pointillés rouges sur la Figure 1.4a) ce qui revient à enrouler la feuille de graphène perpendiculairement au vecteur \vec{C} pour obtenir le nanotube de carbone. Décrire un CNT équivaut donc à décrire la façon dont s'enroule(nt) la (les) feuille(s) de graphène autour d'un axe qui est caractérisé par un vecteur directeur \vec{T}_a .

Avec cette description du nanotube, les indices de Hamada permettent de caractériser simplement l'enroulement (la chiralité) du tube. Expérimentalement, on caractérise parfaitement un nanotube par son diamètre et l'angle d'enroulement de la feuille de graphène appelé *angle chiral* θ . Celui-ci est défini comme l'angle entre le vecteur d'enroulement \vec{C} et le vecteur de base \vec{a}_1 :

$$\theta = \arctan \frac{\sqrt{3}m}{2n+m} \quad (3)$$

Expression dans laquelle on retrouve les indices de Hamada tandis que la norme du vecteur d'enroulement \vec{C} correspond à la circonférence du tube construit. Il est donc possible de relier le diamètre du tube aux indices n et m :

$$d = \frac{|\vec{C}|}{\pi} = \frac{a}{\pi} \sqrt{n^2 + m^2 + nm} \quad (4)$$

Les indices de Hamada sont appelés *indices chiraux* et sont comparables à la carte d'identité d'un nanotube.

Les nanotubes peuvent être regroupés en 3 familles (Figure 1.4b) : (i) la configuration *zigzag* d'indices de type $(n,0)$, l'angle chiral associé étant $\theta = 0^\circ$, (ii) la configuration *armchair* où les indices d'Hamada sont égaux ($n = m$) et l'angle chiral $\theta = 30^\circ$, enfin (iii) la configuration *chirale* correspondant à toutes les combinaisons entre indices n et m en dehors de $m = 0$, $n = 0$ ou $m = n$.

1.3. Propriétés électroniques de nanotubes de carbone mono-paroi.

La feuille de graphène peut s'enrouler sur elle-même de différentes façons ce qui permet d'obtenir différentes structures géométriques de nanotubes et détermine aussi leurs propriétés électroniques et optiques.

En effet, comme le montre la cartographie de la figure 1.5, les nanotubes peuvent présenter un caractère métallique ou semi-conducteur selon leurs indices (n,m) [40]. Les tubes métalliques sont tels que $n-m$ est un multiple de 3 et semi-conducteurs dans les autres cas. On compte ainsi 2/3 de configurations de type semi-conducteurs et 1/3 de tubes métalliques, dont tous les tubes de type armchair. Par ailleurs, en première approximation, la largeur de la bande qui sépare bande de conduction et bande de valence varie comme l'inverse du diamètre des tubes et est deux fois plus large pour les tubes métalliques que semi-conducteur à diamètre égal. L'ordre de grandeur de cette largeur est de 1eV pour un tube de 1nm de diamètre.

Les SWCNTs sont considérés comme des matériaux alternatifs prometteurs pour l'électronique à venir, en raison de leurs structures de bande, liées à celle très particulière du graphène [41], et de la faible diffusion des porteurs de charge. Le premier transistor à base de tubes semi-conducteurs (s-SWCNTs) a été réalisé en 1998 [42], la première radio en 2007 [43], le premier ordinateur composé de processeurs en SWCNTs est théorisé en 2013 [44] et un microprocesseur moderne à base de s-SWCNTs a été réalisé en 2019 [1]. Ces tubes sont aussi particulièrement intéressants, sous leur forme métallique (m-SWCNTs), pour la fabrication de films conducteurs transparents qui peuvent être utilisés dans le domaine photovoltaïque comme dans de nombreux dispositifs électroniques ou optoélectroniques [45][46][47].

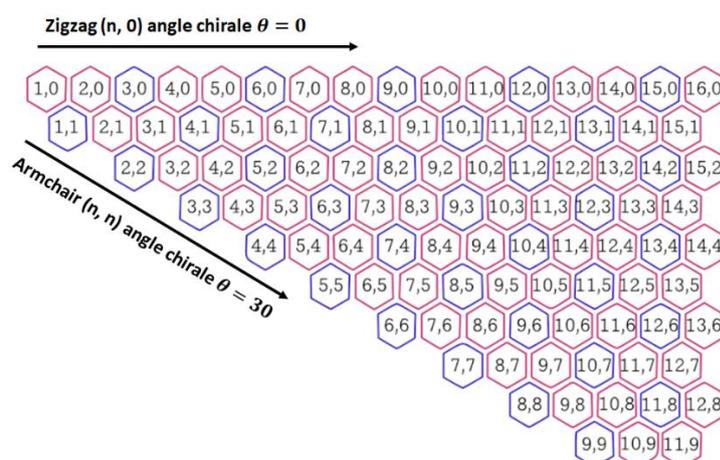


Figure 1.5. Représentation du caractère électronique des SWCNTs en fonction de leurs indices n et m . En rose les nanotubes à caractère semi-conducteur et en bleu les nanotubes à caractère métallique [4]. Le comportement électronique peut être déterminé directement à partir des indices (n, m)

Pourtant, il n'est pas si facile d'utiliser de façon industrielle les CNTs. Il faut pour cela pouvoir disposer d'une population sélectionnée de tubes adaptée à

l'application visée. Par exemple, la réalisation d'un microprocesseur exige au moins 99 % de s-SWCNTs afin d'assurer son bon fonctionnement. Or une synthèse standard de tubes mono-paroi montre des ratios de population autour de 2/3 de tubes semi-conducteurs et 1/3 de tubes métalliques soit une absence de sélectivité presque complète. Il faut donc être en mesure de séparer les tubes de type semi-conducteur de ceux de type métallique. *Résoudre ce problème reste après 30 ans de recherche le plus grand défi du domaine et le graal à atteindre. Il est au cœur de ce travail de thèse.*

Deux stratégies sont possibles. La première consiste à purifier et à trier les nanotubes après synthèse afin d'enlever, pour des applications électroniques, tous les tubes métalliques [48][49][50]. C'est la stratégie la plus utilisée. La séparation post-croissance, fondée sur des techniques de tri en solution ou d'élimination sélective des métalliques déjà intégrés au sein de composants électroniques, s'est avérée être une voie fiable pour obtenir des espèces de SWCNTs de *haute pureté électronique* mais avec différents indices (n,m).

La seconde méthode consiste à synthétiser directement le type de nanotube souhaité. C'est la *synthèse sélective*. La croissance de SWCNTs, de même chiralité, présente l'avantage de fournir directement des produits de très haute qualité avec une structure bien graphitisée, sans défauts, en grande quantité. De gros progrès dans ce domaine sont observés depuis une dizaine d'années (Figure 1.6) et les améliorations sont constantes.

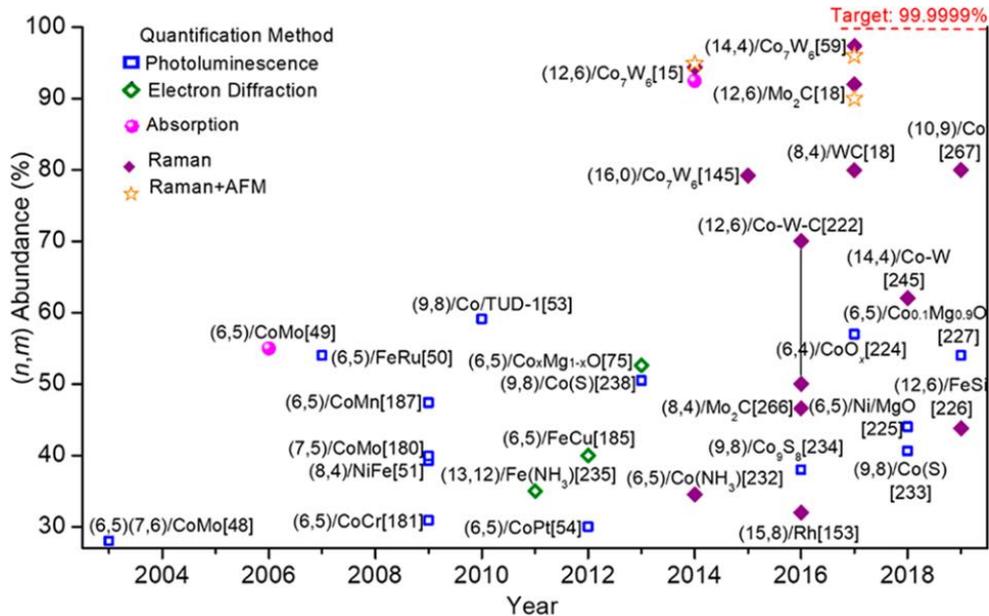


Figure 1.6. Sélectivité sur la chiralité des SWCNTs synthétisés à partir de catalyseurs. Données compilées par Yang et al [51], inspirées du travail de Nandi et al [52]. Les différents points (couleur et forme) sont à relier aux différentes techniques d'analyse des synthèses de CNTs.

Pour nourrir ce travail de thèse, nous allons nous concentrer sur les voies de synthèse ayant montré les meilleures sélectivités et nous nous intéresserons à l'état des connaissances quant à la compréhension des mécanismes de croissance des nanotubes et l'identification des paramètres de synthèse à même de pouvoir amener à cette sélectivité.

1.4. Synthèse sélective des nanotubes de carbone

Depuis leur découverte, plusieurs procédés de synthèse de CNTs ont été développés. Ces méthodes peuvent être classées en deux catégories, les méthodes *hautes températures* (arc électrique[30]³, ablation laser[53]⁴) et les *dépôts chimiques en phase vapeur* (CVD).

Les deux méthodes hautes températures consistent à vaporiser le carbone à partir d'une source et à le refroidir dans un fort gradient thermique. Elles permettent d'obtenir une grande quantité de nanotubes d'excellente qualité et ont donc été très utilisées. Cependant, comme présenté dans le Tableau 1.1, elles présentent deux inconvénients majeurs : (i) la production, sans distinction, de nombreuses formes allotropiques du carbone et (ii) l'impossibilité de contrôler la chiralité des tubes synthétisés et donc leur caractère semi-conducteur ou métallique [54].

Tableau 1.1 Comparaison non exhaustive des méthodes de croissance de CNTs. Tableau réalisé à partir de Wang et al [55]

Méthode de croissance	Arc électrique		Ablation laser		CVD	
température	4000°C		25°C-1000°C		200°C-1200°C	
gaz	gaz vecteur (Ar, N ₂ ou He)		gaz vecteur Ar		gaz carboné (CH ₄ , C ₂ H ₂ , CO) + H ₂ gaz vecteur varié	
Catalyseur	non	oui [28], [29], [56]	non	oui	non	oui [57][58]
Produit	<p>SWCNTs</p> <p>MWCNTs</p> <p>Produit de faible pureté</p>	<p>SWCNTs</p> <p>Tubes courts allant de 0.6 à 1.4 nm. Méthode optimisée et donne une grande qualité cristalline[59]</p> <p>MWCNTs</p> <p>Tubes courts de diamètre intérieur de 1 à 3nm et de diamètre extérieur d'environ 10 nm</p>	/	<p>SWCNTs :</p> <p>Si le catalyseur est Ni ou Co, le diamètre sera important (~6 nm)[60]</p> <p>Diamètre plus petit avec Rh/Pd (1.0-1.5 nm) [61]</p> <p>Formation de faisceaux de longs tubes</p> <p>MWCNTs</p> <p>également</p>	<p>MWCNTs [62]</p>	<p>SWCNTs</p> <p>Tubes longs allant de 0.6 à 4 nm de diamètre</p> <p>MWCNTs</p> <p>Tubes longs de 10 à 240 nm de diamètre</p>
Rendement	Faible	Faible	Faible	Faible	Moyen	Élevé

³ L'arc électrique est la première méthode ayant permis de synthétiser des tubes [30]. La technique consiste à créer une différence de potentiel entre deux électrodes de graphite en présence d'un gaz inerte (hélium ou argon). Lorsque les électrodes sont suffisamment proches, un arc électrique se forme et s'en suit une montée en température à plusieurs milliers de degrés. Cette montée en température provoque une vaporisation du carbone présent sur l'anode. Puis lors du refroidissement du système, le carbone va reprendre une forme solide sous différentes formes allotropiques sur la cathode : graphite, fullerènes, nanotubes de carbone [50] où les MWCNTs dominent [51].

⁴Le principe de l'ablation laser consiste à focaliser un laser sur une cible carbonée dans un four sous atmosphère inerte et vaporiser le carbone qui va être entraîné vers un piège refroidi et va cristalliser et former des nanotubes de carbone. Dès 1995 Guo *et al.*[53] obtiennent ainsi les premiers tubes.

La croissance de tubes par CVD⁵ (*Chemical Vapor Deposition* ou dépôt chimique en phase vapeur) est la meilleure approche pour obtenir à la fois un bon rendement et de la sélectivité (Tableau 1.1), sur laquelle se concentrent tous les efforts de recherche depuis les années 2000. En 2020, F. Yang *et al* [51] rapportent, dans la littérature, une sélectivité incroyable de 97 % de tubes (14,4) avec un catalyseur Co-W. *C'est cette technique que nous avons utilisée dans la thèse.*

Néanmoins, la CVD nécessite de jouer sur de multiples paramètres expérimentaux ajustables, comme le choix des catalyseurs, des substrats, du gaz carboné, des conditions de croissance (température, pression, pression partielle de gaz, flux, etc...) ce qui multiplie les degrés de liberté. Nous introduisons dans la suite ses différentes variantes.

1.4.1. Synthèse par dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

Ce procédé permet la fabrication de couches minces de grande pureté. Lorsque le gaz précurseur est source de carbone (méthane, éthylène, acétylène, éthanol, CO, etc.), la CVD peut être utilisée pour synthétiser des objets constitués de carbone comme le graphène [63], les nanofibres de carbone [64] et dans le cadre de cette thèse, des nanotubes de carbone. La synthèse de nanotubes de carbone se fait entre 400°C et 1200°C, en présence de nanoparticules de catalyseurs qui sont déposées sur un substrat ou tombent le long d'un four CVD vertical par méthode aérosol (catalyseur flottant) [65]. Le gaz carboné va venir nourrir le catalyseur en carbone et permettre la mise en place du mécanisme de formation des nanotubes comme nous le verrons dans la suite du texte. Il existe plusieurs types de CVD que nous allons rapidement présenter.

1.4.1.1. La CCVD (Catalytic Chemical Vapor Deposition)

C'est une CVD dans laquelle le catalyseur utilisé est synthétisé in-situ. Le précurseur utilisé pour former le catalyseur peut être soit injecté dans le réacteur en même temps que le gaz porteur ou préalablement placé sur un substrat dans le réacteur avant le début de la croissance. On retrouve, par exemple, parmi les catalyseurs utilisés, les ferrocènes [66], le pentacarbonyle de fer [54] ou encore des polymères inorganiques issus des Analogues de Bleu de Prusse [67]. C'est l'une des techniques les plus utilisées et qui a fait ses preuves lors de la croissance de SWCNTs. Nous l'utiliserons au cours de ce travail.

1.4.1.2. La PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition)

C'est une CVD dans laquelle un plasma est utilisé pour activer la dissociation du gaz carboné sous forme de radicaux libres [68][69] très réactifs. La température de croissance peut être, par conséquent, assez basse [68][69][70] ce qui limite les

⁵ Technique, développée au § suivant, permettant de réaliser des couches minces par diffusion d'un gaz composé de précurseurs se déposant ou réagissant avec une surface à l'intérieur d'une enceinte chauffée.

phénomènes de mûrissement des nanoparticules catalytiques et favorise la formation de SWCNTs de faible diamètre. Cette technique, cependant, nécessite un bon contrôle de l'énergie du plasma pour que les ions présents ne dégradent pas les nanotubes de carbone durant leur synthèse. C'est une technique qui est aussi très utilisée et qui conduit souvent à des croissances sélectives [71].

1.4.1.3. La FCCVD (Floating Catalytic Chemical Vapor Deposition)

C'est une méthode de synthèse par aérosol c'est à dire qu'on utilise des catalyseurs flottants. Dans cette méthode (Figure 1.7), le four CVD est placé à la verticale [72]. Les catalyseurs ou précurseurs de catalyseurs sont dilués dans un solvant jouant le rôle, ou non, de source de carbone. Cette matière première liquide est introduite au sommet du four CVD. Après vaporisation du liquide, les particules sont transportées par le gaz porteur (N_2 et H_2), enrichi ou pas en carbone, au sein du tube en quartz. Un écoulement laminaire s'installe dans le réacteur. Les CNTs se forment au fur et à mesure de la chute des nanoparticules le long du tube en quartz sous l'effet de la gravité. Ils sont collectés sur un filtre situé à la sortie du four. C'est l'une des techniques essentielles pour la synthèse de nanotubes de carbone de haute qualité à parois simples, doubles ou multiples.

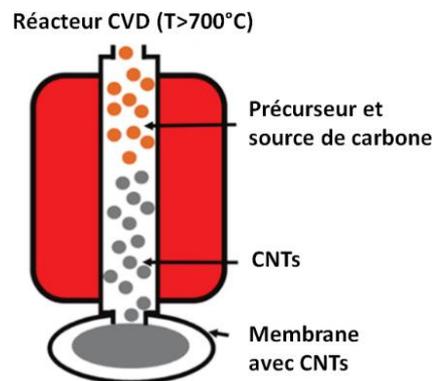


Figure 1.7 Schéma de principe de la croissance de CNTs par FCCVD, les catalyseurs sont introduits par le haut du four et les CNTs sont collectés à la sortie grâce à un filtre. [47]

1.4.1.4. La HFCVD (Hot Filament Chemical Vapor Deposition)

C'est une CVD qui permet de pré-décomposer le gaz carboné à l'entrée du réacteur grâce à un filament chaud de tungstène. Les molécules carbonées forment alors des radicaux libres très réactifs [57][58]. Cette technique, développée plus longuement au chapitre 2, permet de contrôler avec précision de nombreux paramètres de croissance notamment la quantité de carbone actif lors de la synthèse de tubes.

Dans ce travail, nous avons été amenés à utiliser les configurations CCVD et HFCVD avec des paramétrages des conditions de synthèse adaptés à ces configurations. Nous examinons dans la suite les rôles de ces différents paramètres qui sont la température de croissance, la pression (pression de l'enceinte du four, flux du gaz

carboné), le substrat utilisé sans oublier les nanoparticules catalytiques sur lesquelles les nanotubes de carbone vont croître.

1.4.2. Paramètres d'influence durant la croissance en CVD

1.4.2.1. Les nanoparticules catalytiques

Les nanoparticules de catalyseur jouent un rôle déterminant lors des premières étapes de nucléation pour imposer au tube son diamètre et sa chiralité. Ce sont de véritables nano-réacteurs qui pilotent les synthèses.

La taille des nano-catalyseurs est le premier élément critique. Il est acquis par la communauté qu'une particule de grand diamètre va initier une croissance de MWCNTs tandis que pour synthétiser des SWCNTs, il est nécessaire d'utiliser des nanoparticules de petit diamètre (< 5 nm) [73][74]. Les travaux de l'équipe de Y. Homma [75][76] sur la croissance de SWCNTs à partir de particules d'or montrent que le diamètre des nanoparticules a bien une influence sur celui des SWCNTs synthétisés (Figure 1.8) : les tubes ont un diamètre inférieur ou égal au diamètre de la nanoparticule. Takagi *et al* [77] complètent cette étude en montrant que, dans les mêmes conditions de croissance, les nanoparticules de diamètre de l'ordre de 10 nm synthétisent des nanofibres de carbone.

La composition chimique des catalyseurs est également un paramètre primordial. Du fait de leur capacité à facilement solubiliser les atomes de carbone, Fe [78][79], Co [58], [80] et Ni [58][80] sont les trois catalyseurs les plus utilisés. Toutefois, beaucoup d'autres métaux sont de bons catalyseurs pour la croissance de mono-paroi. Parmi eux, on trouve d'autres métaux de transition (Cu [79], Mn [79], Cd [81], Cr [79], Ru [82], Mo [83][84], Pt [79], Pd [79], Os [85]), des métaux noble (Ag [86], Au [86], [87]), et même des Lanthanides [84].

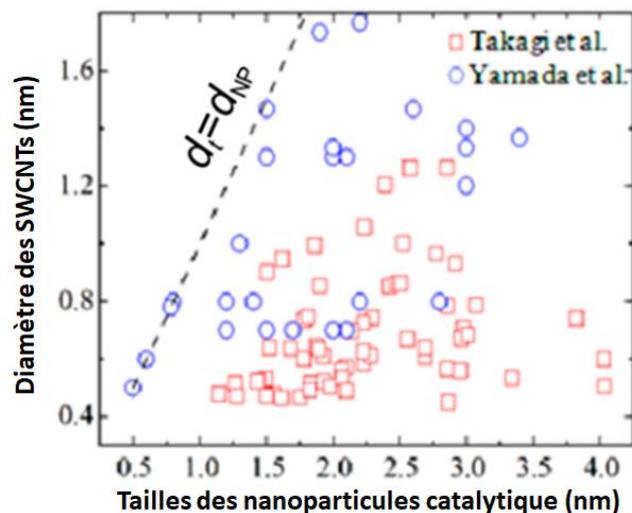


Figure 1.8. Corrélation entre les tailles des nanoparticules d'Or utilisées comme catalyseur et le diamètre des nanotubes de carbone monoparoi ayant poussé dessus. Réalisé par Homma [75] à partir des résultats de Takagi et al [88] et Yamada et al [76].

Des simulations atomistiques prenant en compte les interactions atomiques entre les différentes espèces chimiques ont permis de comprendre que la teneur en carbone d'une nanoparticule affecte sa mouillabilité par un plan de carbone hybridé sp^2 , ce qui agit directement sur le mode de croissance des CNTs [89][90]. On peut donc espérer agir sur le type de croissance en jouant sur la solubilité du carbone dans le catalyseur.

Une approche pour mettre en place, de façon expérimentale, ce jeu sur la solubilité du carbone, est de considérer des systèmes bimétalliques, dont les éléments présentent des solubilités en carbone différentes. Plusieurs systèmes bimétalliques ont été testés pour la croissance sélective de nanotubes (Tableau 1.2 et Figure 1.6). L'un des systèmes les plus connus est l'alliage Co-Mo, appelé CoMoCAT pour *Cobalt Molybdenum CATalyst*, développé par Resasco *et al* dès 2000 [91]. Ce catalyseur permet d'obtenir une majorité de tubes (6, 5). Yang *et al*. [92] ont, quant à eux, démontré une croissance extrêmement sélective (plus de 92 % de tubes (12,6)) grâce à des nano-catalyseurs bimétalliques Co-W.

Tableau 1.2. Liste de catalyseurs bimétalliques pour la croissance de SWCNTs ainsi que leur sélectivité sur la chiralité des tubes obtenus. Les chiralités (6,5), (7,5) ou (7, 6) se retrouvent régulièrement

Catalyseur	Gaz carboné	Température	SWCNT		référence
			(n,m) et % de sélectivité		
Co₇W₆	EtOH	1030°C	(12,6)	94.4%	[92]
Co-W	EtOH	1030°C	(14, 4)	62%	[93]
Co-Pt	EtOH	800°C	(6, 5)	30%	[94]
		850°C	[(6, 5), (7, 5), (7, 6)]	60%	
WC	EtOH	850°C	(8,4)	80%	[95]
Mo₂C	EtOH	850°C	(12,6)	90%	[95]
Ni_xFe_{x-1}	C ₂ H ₂	600°C	(8,4)	40%	[96]
Fe-Cu	CO	600°C	(6,5)	40%	[97]
Co-Cr	CO	800°C	(6,5)	31%, (7,5) 25%	[98]
Co-Mn	CO	700°C	(6,5)	47%, (7,5) 25%	[99]
CoMo	CO	700°C	(6, 5)	54%	[100]

Les nanoparticules passent par un état carbure, au cours de la synthèse. Cela commence à être bien admis par la communauté scientifique, (Figure 1.9 et tableau 1.3). Cet état est stable ou métastable [2]. Plusieurs études de croissance *in situ* dans un microscope électronique en transmission [101][102] montrent la formation d'un carbure, qu'il soit ou non transitoire, en surface ou en sub-surface de la particule, au moment de la nucléation des tubes. Des simulations de chapeau graphitique à partir de nanoparticules carbonées avec différents

rapports Ni/C, réalisées par Yang *et al* [103], mettent en avant le rôle joué par les phases carbures dans la croissance de tubes.

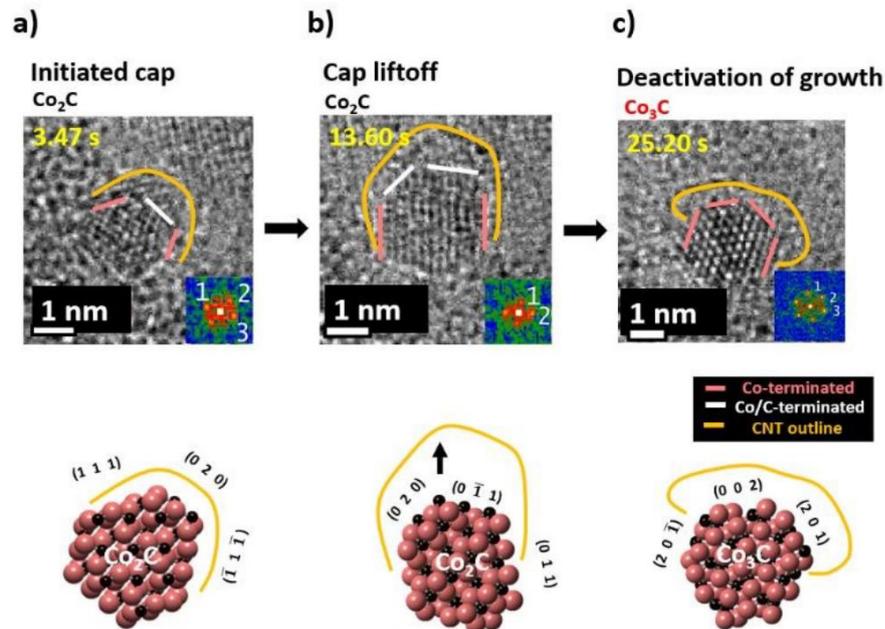


Figure 1.9. Processus de désactivation des nanoparticules de Co après formation d'un carbure lors de la croissance de nanotubes de carbone. Le processus passe par (a) la formation du chapeau graphitique sur Co_2C puis (b) la croissance d'un tube tandis que (c) dès qu'il y a formation de Co_3C la croissance du tube s'arrête [3].

En 2020, Chao *et al.* [3] démontrent une activité catalytique des nanoparticules carburées en fonction de la phase carbure présente dans le système (Figure 1.9) : une grande activité catalytique est observée pour Co_2C tandis que les particules de Co_3C ne permettent pas la croissance de nanotubes.

Malgré tout, les carbures en tant que catalyseurs sont peu étudiés pour la croissance de CNTs et la littérature se résume souvent à l'observation de présence des phases carbonées dans le catalyseur après croissance de nanotubes. Parmi les carbures référencés on retrouve TiC [104] qui permet une croissance semi-sélective de SWCNTs, préférentiellement (12,6), Fe_3C [105], Ni_3C [106][107], Mo_2C [108] avec 85% de SWCNTs entre 1.0-1.3 nm de diamètre et WC [95] qui permet une sélectivité allant jusqu'à 80% de (8, 4) en utilisant le saphir comme substrat.

En 2014, An *et al* ont travaillé sur le système ternaire $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ [5] (Figure 1.10). Cette étude est initiée à la suite du travail fait sur le catalyseur Co_7W_6 à l'origine d'une grande proportion de SWCNTs (12,6) [92]. Elle avance une sélectivité dans la croissance de tubes jusqu'à 92% de tubes (12,6) grâce aux carbures bimétalliques.

Tableau 1.3 Résumé des espèces actives dans le cas de catalyse par le Cobalt pour la croissance des CNTs. Issu de [52]

Catalyseurs	Forme actives	CNTs Obtenues	Gaz carboné	Températures	ETEM pression	Ref
Co/MgO	Co	SWCNTs	CO	600°C	630 Pa	[109]
Co/MgO	Co ₃ C	SWCNTs	CO	700°C	530-760 Pa	[110]
Co/SiO ₂	Co+Co ₃ C	MWCNTs	C ₂ H ₃	550°C	3 Pa	[111]
CoMo/MgO	Co ₂ C	SWCNTs	C ₂ H ₂	625°C	0.005 Pa	[102]
CoMo/MgO	Co+Co ₂ C	SWCNTs	C ₂ H ₂	650°C	0.01 Pa	[112]

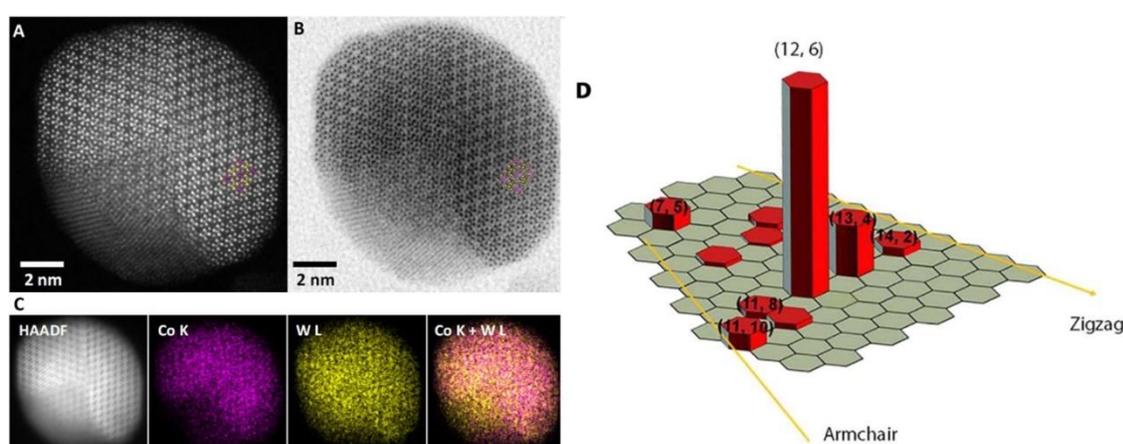


Figure 1.10. Image (A) HAADF (high-angle annular dark field) - STEM et (B) ABF (annular bright field) - STEM d'une nanoparticule de Co₆W₆C. (C) Cartographie chimique par analyse EDX de cette nanoparticule. (D) Sélectivité apparente de ce catalyseur lors de croissance de nanotubes de carbone par CVD. [An H. et al, 2019[5]

1.4.2.2. Température

La température est également un paramètre stratégique lors de la croissance de nanotubes de carbone. Elle participe, dans un premier temps, à l'activation du gaz carboné en dissociant les molécules du gaz, en modifiant la diffusion du carbone au niveau des nanoparticules et en jouant sur la cinétique de réactions. Une forte température augmente les cinétiques de dissociation des précurseurs carbonés, augmente les cinétiques de réaction au niveau du catalyseur et surtout permet de synthétiser des tubes mono-paroi, comme décrit dans l'étude de Kumar *et al* [113]: avec le catalyseur Fe-Co, les SWCNTs ne sont observés qu'à partir de 850°C, et deviennent très nombreux à 900°C. D'après Paillet *et al* [114], la température agit aussi sur le diamètre des SWCNTs. Les auteurs montrent qu'une augmentation de la température de 750°C à 850°C permet une diminution du diamètre des SWCNTs observés.

Malheureusement, plus la température augmente, plus la probabilité de coalescence des nanoparticules métalliques augmente (mûrissement) et donc moins on peut garantir des nanoparticules de faible diamètre. Dans leur étude de

2010, Loebick *et al* [115] ont montré que des nanoparticules Co-Mn avaient des diamètres plus petits en moyenne de 0.45 nm quand elles étaient utilisées à 600°C plutôt qu'à 800°C. Cet accroissement du diamètre de la nanoparticule, peut avoir, on l'a vu, un effet sur le diamètre des tubes. Les résultats de Peng *et al* [116] (Figure 1.11) illustrent cet effet avec le système Fe-Mo comme catalyseur. Les nanoparticules passent de (0.73 ± 0.21) nm à 920 °C à (1.28 ± 0.52) nm à 970°C. Le diamètre moyen des SWNTs, obtenus avec de l'EtOH comme source de carbone, passe de (0.86 ± 0.37) nm à (1.53 ± 0.55) nm.

Cette influence de la température sur plusieurs paramètres de croissance explique sans doute la difficulté à faire une revue de la littérature cohérente. On peut relever facilement des données contradictoires comme l'augmentation [117] ou la diminution [118] du diamètre des tubes avec la température. Il est donc difficile de s'appuyer sur la littérature pour trouver une température optimale de rendement ou de sélectivité lors des synthèses de tubes sachant que chaque CVD a ses propres caractéristiques, ce qui complexifie encore davantage les choses.

En plus de l'effet sur le tube, la température affecte également les catalyseurs. La figure 1.11 montre également que l'augmentation de la température de croissance entraîne l'augmentation de la taille moyenne des nanoparticules catalyseur Fe-Mo. elles passent de 0.73 ± 0.21 nm pour 920 °C à 1.28 ± 0.52 nm pour 970°C. Le diamètre des catalyseurs influençant la taille des CNTs obtenues, cela participe à leur augmentation de diamètre.

Dans leur étude de 2010, Loebick et al [115] ont montré que des nanoparticules Co-Mn avaient des diamètres 0.45 nm plus petits en moyenne quand elles étaient utilisées à 600°C plutôt qu'à 800°C.

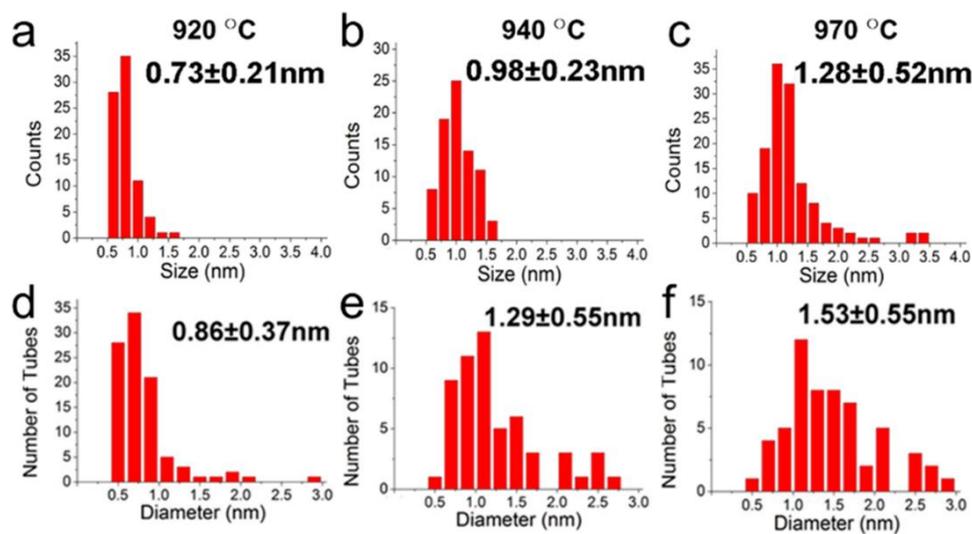


Figure 1.11. Évolution des tailles (a-c) des nanoparticules Fe-Mo utilisées pour la croissance de SWCNTs. Les Figures (d-f) présentent les diamètres des SWCNTs obtenus à ces températures. Figure extraite de Yang *et al* [51] réalisée à partir des données de Peng *et al* [116].

Cette influence de la température sur plusieurs paramètres explique sans doute les contradictions que l'on peut relever dans la littérature comme l'augmentation

du diamètre des tubes avec la température [117] ou la diminution de ce dernier [118]. C'est une des raisons de la difficulté de trouver une température optimale de rendement ou de sélectivité des CNTs lors des synthèses, car elle est finalement dépendante de plusieurs facteurs.

1.4.2.3. Gaz carboné

La croissance de nanotubes nécessite de nourrir les catalyseurs avec du carbone. On peut classer les gaz carbonés en 2 groupes. Les hydrocarbures C_xH_y (la croissance se fait en milieu réducteur) et les composés contenant de l'oxygène comme le CO ou les alcools (la croissance se fait en milieu plutôt oxydant). Un gaz d'hydrocarbure est habituellement associé à H_2 [119] lors de la croissance. L'hydrogène permet d'activer le catalyseur, d'éliminer le « trop plein » de carbone dans l'enceinte du four ainsi que le carbone amorphe pouvant se former au cours de la croissance [120].

Les gaz les plus fréquents utilisés dans la synthèse des CNTs par CVD sont CH_4 [120][121][122], C_2H_4 [72], C_2H_2 [120]. L'utilisation d'autres gaz, comme le benzène (C_6H_6) [123] ou le xylène (C_8H_{10}) [124], est aussi décrite dans la littérature. Les gaz oxydants les plus exploités sont EtOH [120][125], MeOH [120] ou bien sûr CO [120].

Wang *et al* [120] ont comparé la croissance de nanotubes à partir de plusieurs types de gaz carbonés (CO, C_2H_5OH , CH_3OH et C_2H_2). Toutes les croissances ont été réalisées dans des conditions comparables à l'aide d'un catalyseur Co-Mo. L'analyse par photoluminescence des synthèses montre que CO produit principalement des SWCNTs (7,6), (7,5) et (8,4). C_2H_5OH et CH_3OH produisent, en plus des (7,6), une quantité importante de (8,6), (9,5) et (8,7). Le gaz réducteur C_2H_2 produit une concentration importante de (8,4), (7,6) et (7,5). On observe un net déplacement vers des tubes de grand diamètre lorsque des hydrocarbures sont utilisés à la place du CO ce qui est cohérent avec le fait que l'hydrogène produit lors de l'utilisation d'un hydrocarbure comme précurseur et/ou ajouté au gaz source affecte le taux de réduction des particules du catalyseur qui restent actives plus longtemps [100]. Du point de vue des propriétés électroniques, il a été montré que la présence d'oxygène dans les gaz-sources (alcools, CO, eau...), conduit à une élimination des nanotubes métalliques, plus sensibles chimiquement, et donc à un enrichissement en nanotubes semiconducteurs

1.4.2.4. Le substrat

En dehors de la FCVD, les croissances de tubes se font à l'aide de catalyseurs déposés sur un substrat. Le choix du substrat se fait en fonction :

- de sa stabilité thermique et chimique pendant la synthèse [126], de la qualité de sa surface (cristallinité, porosité) [127]. De nombreux auteurs ont observé une croissance des CNTs orientées en fonction de la cristallinité du support [73][128][129][130]

- des possibles interactions physiques (Van der Waals ou électrostatique) ou chimiques entre le substrat et le catalyseur utilisé [131]. Une interaction forte, entre particules et substrat, limite la coalescence des nanoparticules ancrées [67][126] en réduisant les phénomènes de diffusion des particules catalytiques sous l'effet de la température.

Parmi les substrats utilisés, on retrouve le plus souvent le dioxyde de silicium (SiO_2) [67], [132][133], l'oxyde de magnésium (MgO) [109][107][134][135], l'oxyde d'aluminium (Al_2O_3)[136][137] ou encore le Quartz [58].

Dans leur étude de 2003, Ward *et al* [138] ont réalisé des tests de croissance de tubes à partir de méthane et de nano-catalyseurs de Fe déposés sur un grand nombre de substrats. Plusieurs variables semblent influencer la croissance des tubes : (i) les substrats avec un très haut taux de porosité sous forme d'aérogels, de silice ou d'alumine qui favorisent tous la formation pratiquement exclusive de MWCNTs sans doute parce que la dispersion des catalyseurs se fait mal ; (ii) les substrats cristallins qui permettent d'obtenir à la fois des SWCNTs et des MWCNTs et finalement (iii) un substrat recouvert d'un film d'alumine a permis d'obtenir uniquement des SWCNTs. Lolli *et al.*[100] ont utilisé des particules de Co-Mo disposés sur deux matériaux différents, SiO_2 et MgO , pour faire croître des SWCNT dans des conditions similaires. La distribution de la chiralité était plus large lorsque MgO était utilisé comme support, ce que les auteurs expliquent par une différence dans l'interaction particule-substrat qui se traduit, notamment, par un changement dans la morphologie des nano- catalyseurs.

1.4.2.5. La pression

Bien que jouant un rôle non négligeable, l'influence de la pression de l'enceinte de croissance et/ou du débit de gaz entrant (exprimée en *SCCM standard cubic centimeters per minute*) ne sont pas les paramètres les plus étudiés. Cela peut se comprendre car les pressions utilisables dans une enceinte de CVD, où les débits de gaz carbonés entrants, dépendent, en grande partie, du matériel à disposition. Par exemple, une croissance dans un réacteur de PECVD se fait, à cause des contraintes techniques de l'utilisation d'un plasma, dans une enceinte à très faible pression. Il en est de même pour les croissances in-situ dans un microscope électronique en transmission environnemental où la pression varie entre 10^{-3} et 10^{-5} mbar au niveau de la lentille objectif.

La littérature scientifique est riche en croissances de nanotubes de carbone dans diverses conditions de pression au niveau de l'enceinte du réacteur. Elles varient de la pression atmosphérique [94][139] à de basses pressions (200 mbar [140], 8 mbar [141]), voire à de très basses pressions [142]. Néanmoins, peu de travaux font mention de l'influence de la pression au sein d'un même dispositif de CVD avec un même catalyseur et un même gaz précurseur. En 2001, Li *et al* [143] réalisent des croissances de CNTs à 750°C à l'aide de particules de Fe et de C_2H_2

comme source de carbone, en faisant varier la pression de 0.8 mbar à 1013 mbar. Augmenter la pression de 0.8 mbar à 800 mbar fait croître l'efficacité de la croissance de +633% alors que passer de 800 mbar à 1013 mbar fait baisser le rendement de -355%. Il existe donc une pression optimale pour la croissance de CNTs.

En 2013, Inoue *et al* [144] ont étudié l'influence de la pression du gaz précurseur sur la croissance de SWCNTs en CCVD. Les substrats utilisés sont en quartz, le gaz carboné est de l'alcool, le catalyseur utilisé est du Fe. La pression totale dans l'enceinte du four est de 13 mbar. La pression partielle d'éthanol, qui varie, est complétée par un mélange de Ar/H₂ pour conserver une pression totale constante dans le réacteur. Les auteurs ont montré qu'une augmentation de la pression partielle d'EtOH de 0.6 mbar à 13 mbar entraîne une diminution de la densité de CNTs, ainsi qu'une augmentation du diamètre moyen de (1,47±0,39) nm à (1,76±0,53) nm. Enfin, en 2016, Maruyama *et al* [142] présentent également l'optimisation de la pression partielle d'EtOH pour la croissance de nanotubes à très basses pressions (10⁻¹ Pa à 10⁻⁶ Pa) dans un réacteur PECVD à 700°C. Le catalyseur choisi est le Pt. Les auteurs concluent à un rendement optimal de SWCNTs à une pression partielle de 10⁻³ Pa. Li *et al* [143] et Maruyama *et al* [142], bien qu'utilisant des réacteurs très différents, obtiennent des résultats similaires : il existe une pression partielle optimale du gaz carboné pour la croissance de nanotubes. En revanche, les résultats de Inoue *et al* [144] sont difficilement comparables aux deux autres car le substrat, le catalyseur et la source de carbone sont différents.

L'examen de la littérature révèle l'imbrication des différents paramètres expérimentaux influençant la croissance des tubes. Pour essayer de mieux comprendre le rôle de ces différentes variables, il est important de chercher à expliciter les mécanismes de croissance des SWCNTs en essayant d'y rattacher, dans la mesure du possible, le type de paramètre expérimental jouant un rôle.

1.5. Mécanismes de croissance

La compréhension des mécanismes de croissance des SWCNTs est un domaine de recherche qui réunit un grand champ de compétences et demande des échanges permanents entre expérimentateurs, théoriciens, physiciens et chimistes. C'est un débat qui mobilise une grande variété de techniques scientifiques, car, pour se rapprocher des mécanismes réels de formation des nanotubes de carbone, il faut multiplier les données sur les croissances, continuer à tester des variations parmi les paramètres que nous avons vu précédemment (les catalyseurs, les sources de carbone, les paramètres physiques de réaction comme la température ou la pression, la nature des substrats). La littérature fournit déjà une quantité impressionnante de données sur les croissances et la question des mécanismes de réaction reste l'un des sujets clés de la synthèse des nanotubes de carbone.

1.5.1. Modèle VLS et VSS

De façon générale, la littérature fait état de deux types de modèles de croissance de tubes : un mécanisme appelé VLS (vapeur-liquide-solide) [145] et un mécanisme VSS (Vapeur-Solide-Solide).

Le modèle VLS consiste en une absorption et une décomposition du gaz carboné à la surface de la nanoparticule catalytique. Une fois le gaz dissocié, le carbone diffuse dans la nanoparticule qui est, à cause d'une température de croissance élevée ($> 800\text{ }^{\circ}\text{C}$), totalement ou partiellement (au moins en surface) liquide. Une fois que la nanoparticule est arrivée à saturation de carbone, ce dernier ségrège à la surface de la nanoparticule. C'est à ce moment que peut se former le nanotube (Figure 1.12a).

Le modèle VSS a vu le jour à la suite d'études théoriques [146][147] ainsi qu'après de nombreuses observations expérimentales [102], [109][148] mettant en évidence des croissances de SWCNTs soit à des températures inférieures à $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ soit à l'aide de nano-catalyseurs composés d'éléments réfractaires à la chaleur et restant solides durant toute la synthèse. Le modèle propose alors une diffusion du carbone à la surface du catalyseur plutôt que dans sa masse. Des simulations de croissances ont été réalisées qui ont validé ces mécanismes (modèle VLS [149][150], modèle VSS [151]). Dans le cas de catalyseurs déposés sur un substrat, l'interaction entre particule et support joue un rôle essentiel dans le mode de croissance du tube de carbone : une forte interaction métal-substrat peut ancrer le catalyseur sur son support, le CNT croit alors en s'éloignant du substrat. Un tel mode de croissance est appelé croissance *tip-growth* [152][153] (Figure 1.12b). En revanche, quand il existe une interaction faible entre le catalyseur et le substrat une croissance *root-growth* est observée [152][154] (Figure 1.12b).

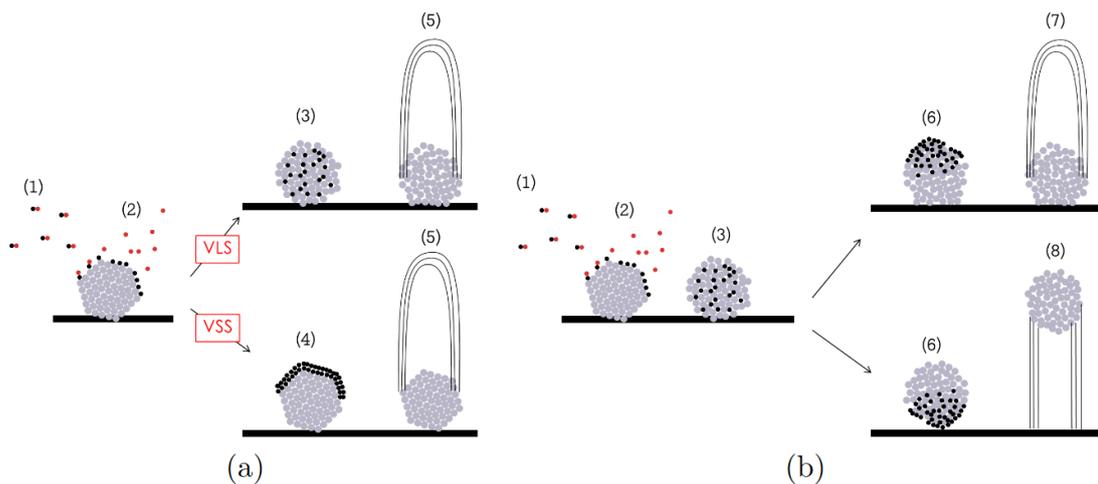


Figure 1.12. (a) Comparaison entre les mécanismes Vapeur-Liquide-Solide (VLS) et (b) Vapeur-Solide-Solide (VSS) avec pour le mécanisme VLS : (1) arrivée du gaz carboné (ici CO), (2) dissociation des CO. A partir de cette étape, le mécanisme peut prendre deux chemins, soit (3) diffusion des atomes de C dans la particule, soit (4) diffusion des atomes de carbone en surface de la particule puis (5) croissance d'un CNT. Pour le mécanisme (VSS) on a : (6) limite de solubilité du catalyseur et ségrégation du carbone en sub-surface et/ou en surface puis (7) croissance de CNT en *tip-growth* ou (8) croissance de CNT en *root-growth* [4]

1.5.2. Observations expérimentales du début de croissance de tubes

Lorsque la particule arrive à saturation de carbone, quel que soit le mécanisme suivi, on observe que la formation des tubes est initiée par celle d'un chapeau graphitique en surface de la particule qu'il y ait diffusion en surface/ sub-surface ou dans la masse. Cette formation a été démontrée sans ambiguïté par plusieurs études MET *in situ* (Figure 1.13) [102][155]. Alimenté en continu en carbone par le gaz source, à l'interface avec la particule, le chapeau devient progressivement un nanotube de carbone.

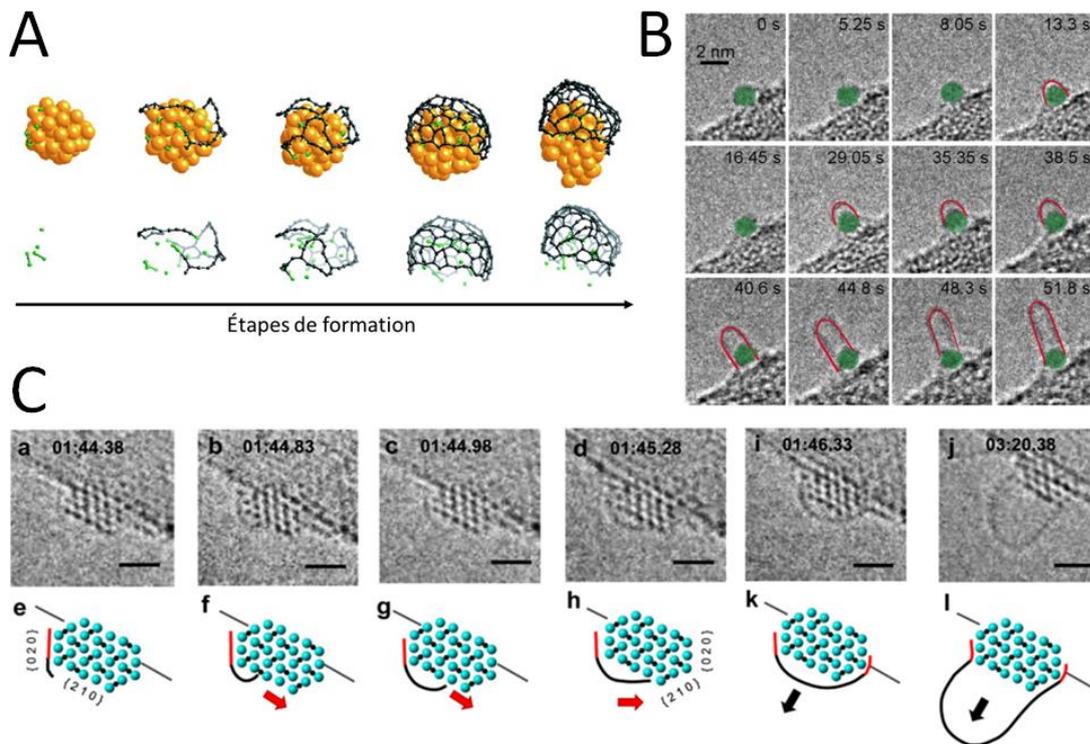


Figure 1.13. (A) Formation du chapeau graphitique simulé par calcul Monte Carlo sur une nanoparticule de 50 atomes de Ni à 727°C [155] (B) Croissance *in-situ* d'un nanotube mono-paroi (rouge) observé sur une nanoparticule de carbure de fer (Vert).[156].(C) Observation *in-situ* de la nucléation et de la croissance des SWCNTs. (a, b, c, d, i, j) grâce à une nanoparticule initialement identifiée comme du Co_2C . (e, f, g, h, k, l) Modèles atomiques correspondants. Les surfaces actives du catalyseur sont identifiées comme étant $\{020\}$ et $\{210\}$. Les lignes rouges matérialisent l'adhésion forte entre le graphène et le Co_2C $\{020\}$ tandis que la ligne noire représente le graphène légèrement soulevé de la surface $\{210\}$. Ce décollage se propage et entraîne la formation d'un chapeau puis la croissance du SWCNT. Les flèches rouges et noires indiquent les directions de croissance [102].

Au sein d'une réaction de CVD, les nanotubes se forment donc via un processus de diffusion - ségrégation de carbone à la surface ou en sub-surface des particules métalliques.

Par des observations MET post-croissance, Fiawoo *et al.* [154] ont montré que deux types de croissance pouvaient se produire : le mode tangentiel et le mode perpendiculaire. Le mode tangentiel se traduit par un diamètre de tube très proche du diamètre de la particule, cette dernière sert de moule au tube, en quelque sorte. Dans le mode perpendiculaire, le diamètre du SWCNT et le diamètre du catalyseur ne sont pas corrélés. On définit alors le mode de

croissance à travers la grandeur $d_{\text{SWCNT}} / d_{\text{NP}}$: si $d_{\text{SWCNT}} / d_{\text{NP}} < 0.75$, c'est préférentiellement une croissance en mode perpendiculaire (Figure 1.14a) qui est observée tandis que si $d_{\text{SWCNT}} / d_{\text{NP}} \geq 0.75$ c'est le mode tangentiel (Figure 1.14b) qui a prévalu.

La question de la corrélation entre le diamètre du catalyseur et du SWCNT en croissance CVD n'est donc pas toujours évidente. Elle semble également dépendre du gaz carboné utilisé pour faire croître un tube. He *et al.* [157] ont mis en évidence une variation du diamètre du tube suivant le gaz employé (CO et CH_4) au cours de la synthèse sur des particules de fer.

La modélisation atomique de l'interface tube/catalyseur a permis d'analyser les images de microscopie et de montrer que, finalement, le mode de croissance dépend de la fraction de carbone solubilisé à l'intérieur du catalyseur. Grâce à des calculs d'isothermes d'adsorption du carbone par un agrégat de Ni, Diarra *et al.* [89] ont montré que les agrégats de Ni enrichis en carbone ont tendance à ne pas mouiller la paroi d'un tube alors que si la particule est pauvre en carbone elle cherchera à maximiser son contact avec le tube. Avec le monoxyde de carbone comme gaz source, les nanoparticules sont fortement enrichies en carbone et ont, par conséquent, tendance à démoquer le tube ce qui se traduit par un mode de croissance perpendiculaire (Figure 1.15 a et c). A l'inverse, quand le taux de carbone est faible, le métal a tendance à *mouiller* la cavité intérieure du tube ce qui correspond au mode tangentiel (Figure 1.15 b et d). Cet effet de mouillage - démoillage en fonction de la teneur en carbone dans le catalyseur permet de bien rendre compte des modifications de morphologie observées lors d'expériences *in-situ* dans un MET des nanoparticules lorsqu'elles se chargent en carbone comme l'ont montré Helveg *et al.* [158], Hofmann *et al.* [159] et Cora Moreira da Silva au cours de sa thèse [4] pour des catalyseurs de Ni (Figure 1.16).

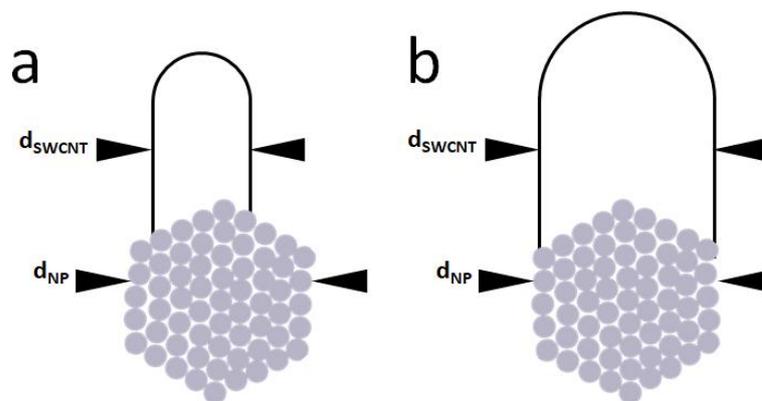


Figure 1.14 Schéma de la croissance de nanotube de carbone en mode (a) perpendiculaire ou (b) tangentiel

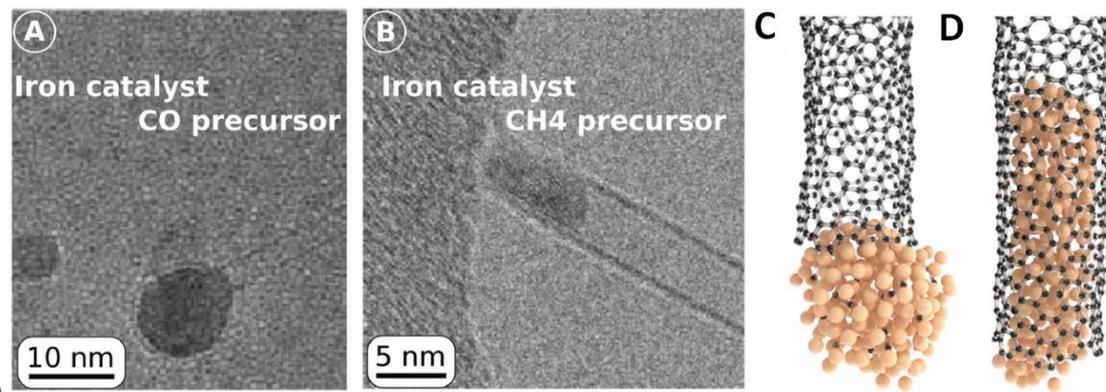


Figure 1.15 Image MET de la croissance de CNTs en mode (a) perpendiculaire et (b) tangentiel à la suite de l'utilisation d'une source de carbone différente. Croissances de tubes représentées à partir d'une simulation Monte-Carlo avec (c) nanoparticule ayant solubilisé beaucoup de carbone en sub-surface et (d) nanoparticule pauvre en C [157].

On peut également suivre la modification chimique des particules induite par le gaz source avec formation d'un état de carbure instable dans le cas du ruthénium (Bahri *et al* [2]), situé plutôt en surface, ou stable, plutôt en volume, dans le cas du cobalt (Sharma *et al* [102], Wang *et al* [160] et Gomez-Ballesteros *et al* [161]).

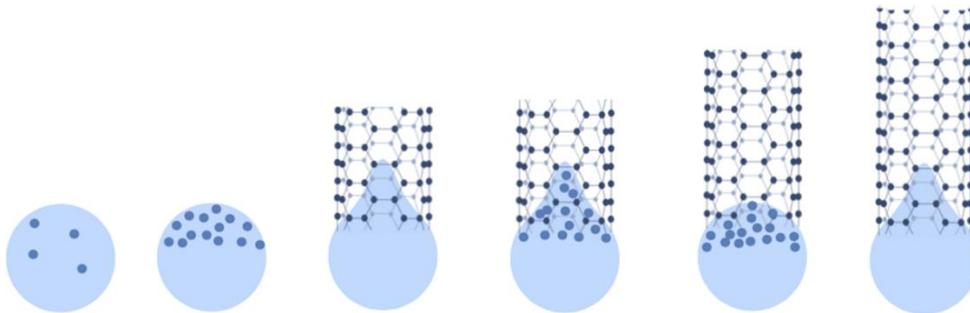


Figure 1.16 Effet de mouillage - démouillage d'une NPs lors d'une croissance de CNTs. Dans un premier temps, les nanoparticules se chargent en carbone, les atomes de carbone réagissent ensemble en sub-surface des catalyseurs pour, enfin, être rejetés lorsque les catalyseurs atteignent leur limite de solubilité. Les particules alors appauvries en carbone mouillent l'intérieur du CNT comme l'ont montré Diarra *et al* [89]. À l'arrivée des nouveaux atomes de carbone, les nanoparticules s'enrichissent en carbone et cherchent alors à diminuer leurs interactions avec les parois du CNT, ressortent du tube pour ensuite refaire ségréger ces atomes de carbone en surface et ainsi de suite.

Les observations expérimentales de la synthèse de nanotubes de carbone mettent en évidence l'importance de l'interaction entre le tube en croissance et la nanoparticule de catalyseur à partir de laquelle il croît. Pour mieux comprendre la genèse de cette interaction, il est intéressant de se tourner vers les simulations numériques de ce phénomène.

1.5.3. Simulation de croissance

Les simulations de la synthèse de SWCNTs fournissent des informations sur la nucléation ou sur les mécanismes de croissance des SWCNTs par CCVD et peuvent permettre d'éclairer certains résultats expérimentaux [162].

1.5.3.1. Croissance de nanotubes par épitaxie

En 2006, Reich *et al.* ont proposé un modèle de croissance épitaxiale prédisant une croissance sélective des SWCNTs en contrôlant le type de capuchons qui se forment sur le catalyseur au stade de la nucléation[163]. Par des calculs ab-initio les auteurs montrent que les germes en relation d'épitaxie avec le réseau cristallin du catalyseur⁶ sont plus stables que les structures de germes quelconque i.e. sans relation d'épitaxie avec le nano-catalyseur. Par conséquent, certaines orientations de germes seraient favorisées. Une fois que ces derniers sont formés, il n'y a aucun avantage énergétique à modifier leur chiralité et ils se développent en nanotubes sans modification de la chiralité. Ainsi, les auteurs justifient que certaines chiralités soient favorisées dans les échantillons obtenus par dépôt chimique en phase vapeur à basse température (il faut s'assurer de la cristallinité de la surface de la particule tout au long de la croissance). En 2008, Zhu *et al.*[164] à partir de l'analyse d'une micrographie en TEM Haute Résolution permettant d'explorer la corrélation structurelle entre les catalyseurs et les nanotubes, proposent eux aussi un modèle de croissance épitaxiale de nanotubes sur catalyseur Co. Cette croissance est pilotée par l'angle entre le plan (111) de la particule et la direction de croissance du nanotube. Enfin, en 2012, Dutta *et al.* [165] reprennent le modèle de nucléation épitaxiale pour la croissance des nanotubes de carbone et l'appliquent à des surfaces de catalyseurs bimétalliques Ni_xFe_{1-x} . Ils montrent ainsi que la composition en surface du catalyseur joue un rôle essentiel dans la chiralité du capuchon et donc du tube.

Ces modèles de croissance par épitaxie ne prennent pas en compte l'effet de la température et reposent sur deux hypothèses. La première est que la chiralité du germe de CNT est conservée lorsqu'il se transforme en tube. La deuxième hypothèse est que les nano-catalyseurs conservent leur structure cristalline au cours du processus de CVD. En 2011, les travaux de Gomez-Gualdrón *et al.*[166], par des calculs en DFT puis en Dynamique Moléculaire, renforcent cette idée en montrant qu'une forte interaction entre le catalyseur et le substrat peut contribuer à améliorer/préserver la cristallinité du catalyseur en température. Ainsi confirment-ils la possibilité d'avoir un catalyseur cristallin à la température de synthèse des tubes.

Néanmoins, dans la plupart des simulations comme dans la plupart des observations expérimentales, la surface de la nanoparticule en contact avec le tube apparaît désordonnée, même si son cœur peut rester cristallin [167], [168]. Il est alors important de se tourner vers d'autres grandeurs susceptibles de piloter la germination puis la croissance de tubes.

1.5.3.2. Modèle thermodynamique et cinétique de croissance de tubes

Les modèles analytiques basés sur des arguments thermodynamiques constituent une approche très intéressante pour identifier les processus mis en jeu lors de la nucléation des CNTs et évaluer leurs contributions énergétiques respectives. Dans

⁶ Les simulations sont faites avec du Ni

la croissance catalytique, la chiralité d'un tube est déterminée par la forme du capuchon du CNT pendant la nucléation. D'un point de vue topologique, cette coiffe doit comporter exactement six pentagones[169]. Un tube d'un type donné (n,m) peut être issu de plusieurs types de capuchons, mais un capuchon donné ne peut produire qu'un seul CNT de chiralité spécifique [170]. Sachant cela, la communauté de théoriciens s'accorde sur le fait que la variation de l'énergie libre de Gibbs pour la formation du germe d'un tube comprend quatre contributions : l'énergie libre de précipitation des atomes de carbone de la particule⁷, l'énergie libre associée aux surfaces du germe, l'énergie libre associée aux bords du germe et l'énergie de déformation résultant de la flexion de la couche de graphène. Le modèle de Kuznetsov *et al* [171] prédit que le rayon critique de formation du germe diminue avec l'augmentation de la température, l'augmentation de la saturation de la solution métal-carbone et la diminution de l'énergie libre spécifique des bords. Le modèle développé par Kanzow *et al* [172] met en avant les conditions thermodynamiques pour former un germe de CNT. La formation d'un capuchon sera privilégiée si l'énergie thermique disponible est supérieure au travail d'adhésion à l'interface graphène/particules (décollement possible de la coiffe) auquel on ajoute l'énergie de déformation associée à sa création. Le travail d'adhésion dépend du métal et diminue quand le taux de carbone dans la particule augmente, tandis que l'énergie de déformation par unité de surface diminue avec l'augmentation de la taille de la feuille de graphène.

Magnin, Y. *et al* [8] ont développé un modèle qui relie les énergies d'interface tube-catalyseur, la température et la chiralité du tube qui en résulte. Ils montrent que l'entropie de configuration des bords de tubes (de taille nanométrique) est une grandeur essentielle. Elle peut expliquer les évolutions, en température, des distributions chirales observées expérimentalement. Pour développer leur modèle s'appuyant sur la stabilité thermodynamique du système tube-nanoparticule, les auteurs se sont placés dans le cadre d'une croissance perpendiculaire⁸ de telle sorte que l'interface entre le tube et la nanoparticule de catalyseur (NP) est limitée à une ligne. Les nano-catalyseurs, métaux ou carbures, ont un nombre total d'atomes constant. Leur surface est supposée lisse et plane c'est à dire que la structure atomique de la nanoparticule est négligée contrairement au modèle épitaxial. L'interface est alors une simple boucle fermée avec les atomes de contact soit en « armchair » avec une énergie d'interface E_{int}^A ou en « zigzag » avec une énergie d'interface E_{int}^Z . Les auteurs, sans se focaliser sur un système catalytique particulier, ont étudié les propriétés générales reliant les indices (n, m) d'un SWCNT à trois paramètres particuliers (température et 2 énergies d'interface) caractérisant les conditions de croissance par CVD. L'énergie totale du système se compose d'une énergie d'interface tube/particule E_{int} , d'une

⁷ Comme nous l'avons vue, les propriétés de mouillage de la nanoparticule, par rapport à la paroi en carbone sp^2 du tube, jouent un rôle important en contrôlant les modes de croissance perpendiculaires ou tangentiels.

⁸ Pour des catalyseurs spécifiques et des conditions de croissance favorisant le mode perpendiculaire, une sélectivité prononcée proche de l'armchair peut être observée [157]

énergie de courbure du germe et d'une énergie E_0 incluant toutes les énergies indépendantes de la chiralité du tube. Ils ont ainsi calculé les états fondamentaux des germes à partir d'une minimisation de l'énergie libre et ont tracé les diagrammes permettant de repérer les zones de stabilité des tubes (n, m) à différentes températures (figure 1.17). La nature chimique du catalyseur intervient par le biais des énergies d'interface lorsque les auteurs construisent les cartes structurales et les diagrammes de phase.

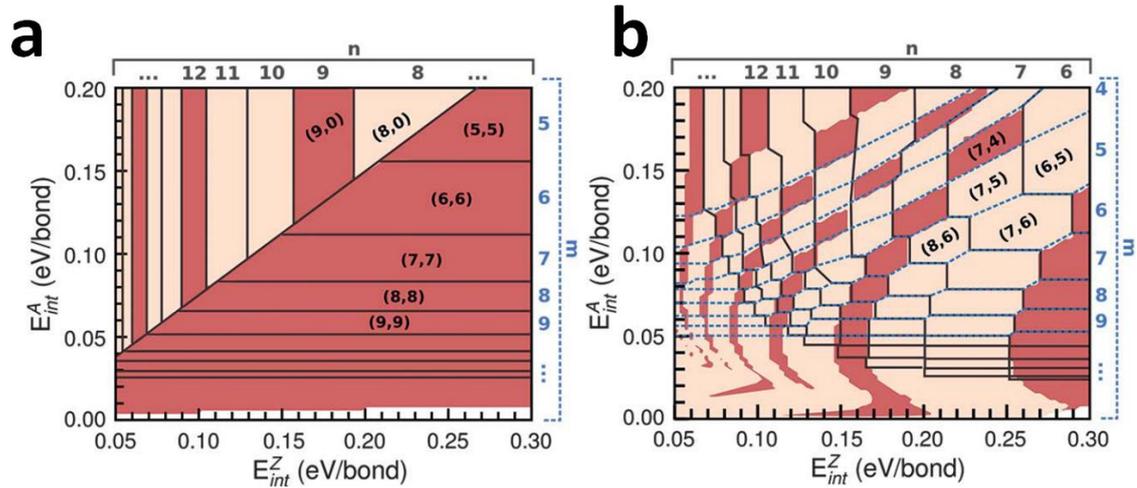


Figure 1.17 Cartes structurales. (a) Carte des états fondamentaux (entropie de configuration nulle) avec des tubes en armchair dans le coin inférieur droit et des tubes en zigzag dans le coin supérieur gauche, séparés par une ligne d'énergie d'interface $E_{int}^Z = \frac{4}{3} E_{int}^A$. (b) Carte de chiralité à 1000 K. Les tubes évoluent avec l'augmentation de la température et deviennent chiraux. Les valeurs iso- n (resp. iso- m) sont délimitées par des lignes noires pleines (resp. pointillés bleus). Les tubes métalliques, pour lesquels $(n - m)$ est un multiple de 3, sont représentés en rouge brique, et les tubes semi-conducteurs sont de couleur chair. Diagrammes issus de Magnin et al [8]

Comme le soulignent les auteurs, ce modèle rend compte des résultats expérimentaux, telle que la sélectivité préférentielle des tubes proches armchair, et donne la bonne tendance des chiralités en fonction de la température (figure 1.18). L'énergie interfaciale entre un tube et le catalyseur est le facteur thermodynamique dominant pendant la nucléation [170] mais il faut aussi tenir compte de l'alimentation en carbone, du taux de croissance, de l'insertion du carbone dans le tube et du maintien de la chiralité lors de la croissance qui sont des facteurs cinétiques [173][174][175].

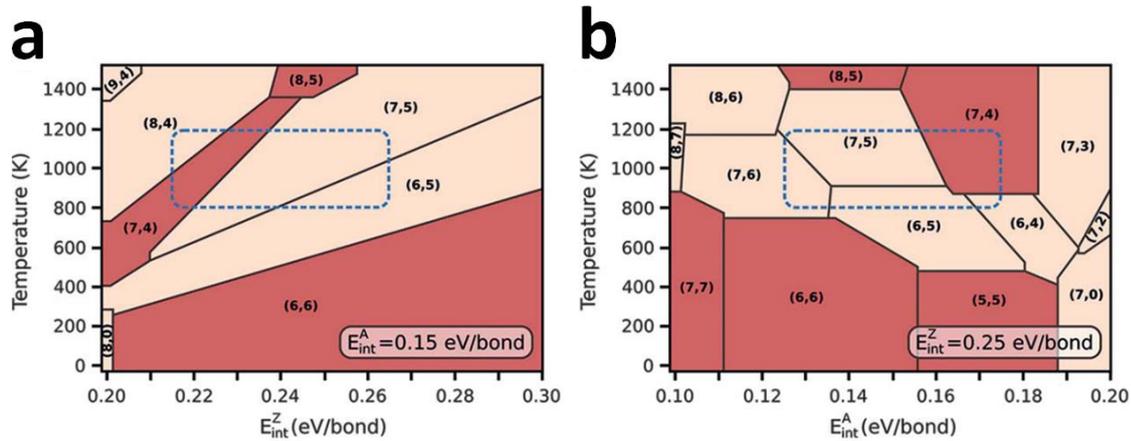


Figure 1.18 Diagrammes de phase de la chiralité calculés pour des valeurs constantes de E_{int}^A . Le rectangle bleu en pointillés indique les plages de paramètres correspondant à l'analyse des produits de croissance par He *et al.* [176], basée sur une analyse par photoluminescence des tubes en utilisant un catalyseur Fe-Cu. Les tubes (6,5) sont considérés comme stables jusqu'à 1023 K, (7,5) et (8,4) deviennent dominants à 1023 K, et (7,6) à 1073 K. Diagrammes issus de Magnin *et al.* [8]

Dans leur article de 2009, Ding *et al.* [174] font l'hypothèse que tout nanotube peut être considéré comme une dislocation vis dont le taux de croissance est proportionnel au « vecteur de Burgers » de cette dislocation et donc à l'angle chiral du tube. A travers ce modèle, ils arrivent à corroborer par des calculs d'énergie ab initio des résultats expérimentaux : plus l'angle chiral est grand, plus les tubes croissent avec abondance [177]. Cela s'explique par le fait que c'est le nombre de sites armchair au cours de la croissance des nanotubes qui sert de sites d'insertion du carbone actif (figure 1.19).

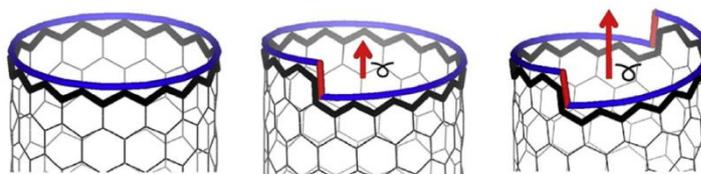


Figure 1.19 : Structures schématiques de nanotubes $(n,0)$, $(n,1)$ et $(n,2)$ montrant que le nombre de sites armchair est proportionnel à l'angle chiral. Les flèches rouges indiquent les vecteurs de Burgers décrivant la dislocation vis associée à chaque tube. Schéma issu de [168] adapté de [174]

Q. Yuan *et al.* [173] confortent ce résultat à travers une étude théorique sur la croissance de SWCNTs zigzag s'appuyant sur cette théorie de la croissance de type « dislocations vis » : les nanotubes, pour croître, doivent intégrer à chaque fois un anneau plutôt qu'un carbone par site actif. Les auteurs ont montré qu'en raison de la barrière énergétique élevée pour initier un nouvel anneau de carbone sur le bord d'un tube zigzag, leur taux de croissance, proportionnel à leur

diamètre, est très significativement plus lent⁹ que celui des autres CNT, c'est pourquoi ils ne sont pas ou peu observés expérimentalement.

Certains théoriciens ont tenté de combiner les aspects thermodynamiques et cinétiques de la croissance des tubes pour comprendre les origines de la chiralité. Artyukhov *et al* [178] expliquent que la cinétique de croissance est facilitée par les *kinks* au bord du tube et favorise donc les tubes de type chiraux, proportionnellement à leur angle de chiralité. D'un autre côté, l'énergie de nucléation d'un tube, sur un catalyseur solide, est plus faible pour les bords sans *kinks* des tubes achiraux (zigzag et armchair). Leurs calculs les conduisent à conclure que pour de « faibles » températures de croissance et un catalyseur solide¹⁰, les tubes armchair sont favorisés tandis que pour des températures plus élevées et un catalyseur liquide¹¹, la nucléation de divers types chiraux de germes est tout aussi probable et l'abondance est alors presque proportionnelle à l'angle chiral du tube. Plus l'angle chiral θ est grand, plus la croissance est favorable.

En résumé, la cinétique a une réelle importance dans la compréhension globale du processus de croissance des SWCNTs. Elle intervient dans le choix des germes qui pourront se développer en conservant leur chiralité lors de l'augmentation de la longueur de SWCNTs, liée à leur vitesse de croissance. La thermodynamique, à travers les énergies d'interface coiffe/catalyseur reste le facteur dominant lors de la nucléation [170]. D'un point de vue cinétique, Luo *et al.* expliquent qu'il est possible d'ajuster la valeur de l'énergie de nucléation en sélectionnant les sources de carbone et ainsi obtenir la chiralité souhaitée. Cette possibilité de contrôle est néanmoins limitée.

1.5.3.3. Nano-catalyseurs et énergies d'interface

La croissance de tubes se produit à l'interface de la particule catalytique et du germe. Leurs bords se lient avec les atomes de la nanoparticule : les bords des structures graphitiques ont des liaisons chimiques nanoparticule-carbone, tandis que l'intérieur du tube est lié au métal par physisorption, comme le graphène sur les surfaces métalliques [179]. L'ajout d'atomes de carbone sur les bords du fragment de nanotube en formation exerce une contrainte qui finit par rompre la physisorption entre le métal et les atomes de carbone sp^2 à l'intérieur du tube et ce dernier peut alors continuer de croître. Par conséquent, pour qu'un métal soit catalytiquement actif, il doit être capable de vérifier trois paramètres clés : (i) décomposer le gaz source de carbone, (ii) former des germes graphitiques à sa surface et (iii) maintenir la structure des NTC « ouverte » en stabilisant l'extrémité en croissance en lien avec la particule [150]. Ce dernier critère suit le principe "Boucles d'or" ou *Goldilocks principle* introduit par Silvearv *et al* en 2015 [7] selon lequel les liaisons métal-carbone doivent être suffisamment fortes pour maintenir le lien entre la particule métallique catalytique et le NTC (ce qui est le cas pour le Fe, le Co et le Ni) mais pas trop fortes pour permettre la formation de carbures

⁹ Croissance 10 à 1000 fois plus lente

¹⁰ Il s'agit du modèle de croissance VSS

¹¹ Il s'agit du modèle de croissance VLS

métalliques (ce qui se produit pour le Mo et le W). Des liaisons métal-carbone trop faibles ne peuvent pas stabiliser la structure creuse des tubes (ce qui est le cas pour Cu, Au et Pd)[150]. Du coup, l'alliage présente un intérêt propre car il permet d'adapter les propriétés du cluster de manière à contrôler la qualité de la croissance de tubes, comme l'ont montré, en 2014, Yang *et al* [92] dans WCo.

Dans sa thèse, D. Hedman [6] calcule, par DFT, les énergies d'adhésion métal-carbone et les énergies de liaison relatives entre les liaisons carbone-carbone et les liaisons pendantes de carbone pour définir la *Goldilocks zone* (figure 1.20) qui permet d'identifier les particules les plus à même de produire des tubes (armchair ou zigzag).

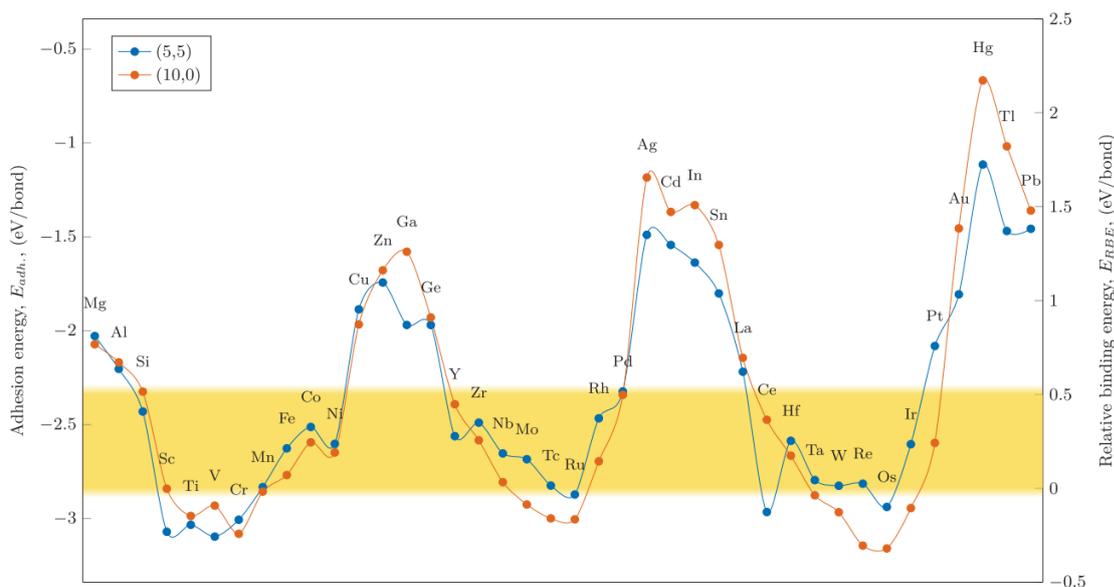


Figure 1.20 Définition de la zone « Boucles d'or » où les énergies (énergie d'adhésion et énergie de liaison) sont suffisantes pour permettre la croissance de tubes pour les 40 éléments chimiques. Les calculs sont conduits pour des chiralités armchair (5,5) et zigzag (10,0) [6]

Malgré tout, bien que les études théoriques soient toujours plus nombreuses, elles restent encore éloignées des conditions rencontrées expérimentalement. De plus, l'une des difficultés de l'expérimentateur pour se nourrir de l'analyse de la littérature tient à ce que les données sont très fragmentaires, dépendantes des nano-catalyseurs utilisés, des gaz sources, des conditions de croissance pas toujours rapportées et des techniques de caractérisation des tubes. En particulier les techniques de spectroscopies optiques sont largement utilisées pour leur facilité d'analyse d'échantillons macroscopiques, mais ne permettent pas d'avoir une observation complète de la population de CNTs d'un échantillon. On peut néanmoins s'appuyer sur le fait que les données expérimentales et théoriques suggèrent qu'un mécanisme de croissance sélective est dicté par un modèle à deux paramètres dans lequel le diamètre des tubes produits est principalement régi par la nature de la particule de catalyseur, en particulier sa taille et sa capacité à solubiliser du carbone, tandis que la chiralité du tube est régie par la stabilité

énergétique relative au diamètre en question, ce qui indique un degré élevé de contrôle thermodynamique au stade initial de la croissance.

Il ressort de cette analyse qu'une approche expérimentale fertile nécessite de pouvoir corrélérer très finement la structure et la composition des nanoparticules à celle des tubes qui en sont issus et de pouvoir faire cette corrélation directement lors des étapes de nucléation et croissance pour capturer l'état actif des particules de catalyseurs ainsi que la dynamique de la croissance. Cette approche peut se réaliser en conduisant des observations et des mesures in situ combinant imagerie et diagnostics spectroscopiques. Plusieurs équipes dont celle de V. Jourdain [180][181] ont par exemple développé une approche utilisant des mesures en spectroscopie Raman in situ pour étudier la cinétique de croissance en fonction de la nature des tubes. L'analyse bibliographique présentée plus haut a bien mis en relief l'intérêt des expériences de croissance in situ en TEM qui ont pu être réalisées ces dernières années grâce aux progrès des machines de TEM environnemental pour identifier le mode de nucléation et de croissance. *C'est cette seconde approche que nous nous sommes attachés à suivre avec pour objectif de suivre l'état du catalyseur aux différentes étapes de la synthèse et de le relier à la structure des tubes.*

2. Les nanoparticules

Après un rappel rapide de ce qu'est une nanoparticule et les différentes façons de les synthétiser, *nous nous intéresserons particulièrement aux nanoparticules issues de polymères inorganiques et comment, à partir de ces objets, il est possible d'obtenir des nano-catalyseurs de carbures métalliques qui sont les catalyseurs visés dans ce travail.*

Les nanoparticules font partie de ces matériaux dont on retrouve la trace dès l'antiquité. L'un des exemples les plus connus et les plus cités est la coupe de Lycurgue datant du IV^{ème} siècle après J.C. (Figure 1.21). Elle a la particularité de contenir des nanoparticules d'or et d'argent d'environ 50 nm de diamètre, qui lui confèrent une propriété optique particulière : le dichroïsme. La coupe prend une couleur différente suivant la provenance de la lumière. Si elle provient de l'extérieur (réfléchi sur la surface), la coupe est verte et opaque. Si la coupe est éclairée de l'intérieur, elle est rouge et translucide.

C'est à partir de 1942, grâce à la microscopie électronique en transmission (MET), que les premières observations de nanoparticules ont été réalisées par Ernst Ruska et Knoll (Prix Nobel de Physique 1986). En quelques années, les nanomatériaux sont devenus un nouveau centre d'intérêt pour une large communauté de chercheurs [182]–[184].



Figure 1.21. Coupe de Lycurgue : coupe romaine représentant Lycurgue, Roi des Traces, puni par les dieux de son attitude colérique. A gauche la coupe éclairée de l'extérieur, tandis qu'à droite la coupe est éclairée de l'intérieur.

On parle de nanoparticule, dans le cadre de la norme ISO TS/27697, quand les trois dimensions du matériau sont nanométriques et que deux d'entre elles sont inférieures à 100 nm. Sinon le matériau est considéré comme massif.

Au cours de ce travail, nous nous intéresserons particulièrement aux nanoparticules métalliques dont la taille est en deçà de 20 nm.

2.1. Propriétés des nanoparticules

Les nanoparticules métalliques présentent des propriétés différentes voire très éloignées de leurs équivalents massifs. On l'explique principalement par l'importance de leur surface par rapport à leur volume et par l'effet quantique induit par leur dimension *i.e.* par la discrétisation de leurs niveaux d'énergie. Dans une nanoparticule, dont le diamètre est inférieur à 5nm, on s'aperçoit que la plupart des atomes sont exposés en surface (Tableau 1.4).

Tableau 1.4. Exemple de la variation du nombre d'atomes en surface versus en volume pour différentes tailles de nanoparticules.[185]

					
Nombre d'atomes dans la particule	13	55	147	309	561
Pourcentage d'atomes de surface (%)	92	76	63	52	45

Un atome situé au centre d'un volume a un environnement homogène, comparable à tous les atomes au sein de ce même volume. En revanche, un atome situé en surface voit certaines de ses liaisons rompues. Suivant sa place sur la

surface (terrasse, arête, coin), le nombre de liaisons rompues n'est pas le même. On a donc, en surface, des atomes dont l'environnement est hétérogène et dont l'énergie de surface varie en fonction de leur localisation. Or, à surface prépondérante, énergie de surface dominante. C'est cette variation d'énergie de surface, plus vraiment pondérée par le volume, qui explique la modification de plusieurs propriétés de la nanoparticule, comme l'abaissement de la température de fusion [186] ou la modification de la morphologie cristalline.

Conséquence de ce poids important de la surface, les atomes de surface, qui présentent des lacunes électroniques de coordination, génèrent une grande réactivité de la nanoparticule [187] [188]. Les nanoparticules de petites tailles sont des candidats de choix pour la chimie catalytique notamment.

Pour illustrer ces changements de propriétés entre le massif et la nanoparticule, l'exemple le plus simple est celui de l'or. L'or est connu sous sa forme massive pour une certaine inertie chimique. En revanche, sous forme de nanoparticule, il devient très réactif et devient un catalyseur de choix pour les réactions d'hydrogénation [189] par exemple.

De plus, suivant la taille de la nanoparticule et sa morphologie, les propriétés optiques des solutions dans lesquelles les nanoparticules sont en suspension ainsi que les propriétés optiques changent complètement [190] comme l'illustre la Figure 1.22.

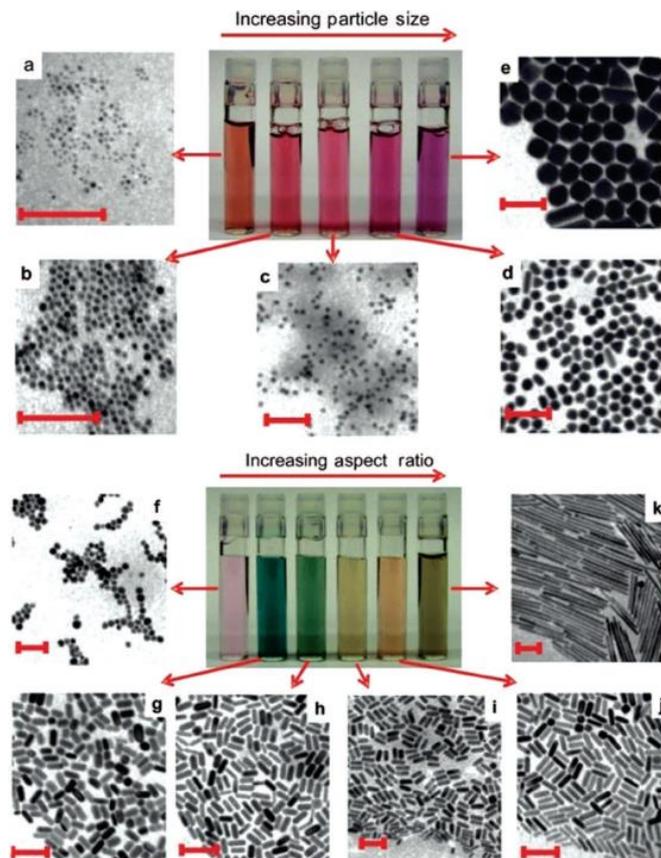


Figure 1.22 Variation des diamètres (lot de solutions de gauche) et des morphologie (longueur des nano-bâtonnets) (lot de solutions droite) des nanoparticules d'or influençant les propriétés optiques de celles-ci (toute les barres d'échelle sont à 100 nm) [191].

2.2. Synthèse de nanoparticules.

Les méthodes de synthèse de nanoparticules sont très nombreuses et permettent d'obtenir des nanoparticules d'une grande variété de morphologies et de compositions chimiques. Elles peuvent se classer en 2 stratégies de synthèse différentes (Figure 1.23).

- la voie ascendante appelé *bottom-up* qui consiste à partir d'éléments simples (atomes, molécules), à former les nanoparticules. C'est la principale stratégie des voies de synthèse chimique ou des synthèses élaborées en solution.
- la voie descendante appelé *top-down*. Elle consiste à fractionner un matériau jusqu'à obtenir un objet de taille nanométrique. C'est la stratégie principale des voies de synthèse physique.

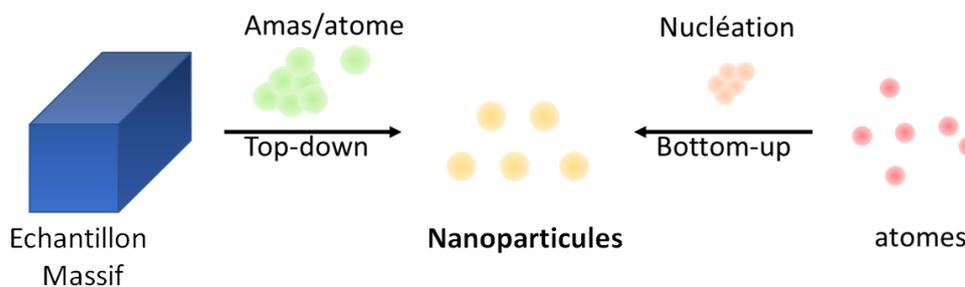


Figure 1.23. Les deux stratégies de synthèse de nanoparticule : le *bottom-up* ou ascendante et le *top-down* ou descendante.

Notons qu'il existe une stratégie de synthèse supplémentaire par rapport à celles présentées dans ce manuscrit qui est la synthèse par voie biologique. Elle ne sera cependant pas abordée pour des raisons de pertinence avec le sujet de ce travail.

2.2.1. Voies physiques

Les voies de synthèse physique sont des méthodes qui dégradent un matériau massif afin d'obtenir les nanoparticules voulues. Elles sont toutes fondées sur la production de vapeur d'atomes métalliques, dans une enceinte sous vide et sous atmosphère contrôlée, qui va se condenser sur la surface d'un substrat.

Dans le cadre de croissance de nanotubes de carbone, trois grandes voies se démarquent.

2.2.1.1. L'évaporation thermique

L'évaporation thermique permet d'obtenir des nanoparticules métalliques d'une grande pureté avec un très faible diamètre [192]. Le métal cible choisi est chauffé et évaporé par effet Joule. La vapeur métallique se dépose sur un substrat en

formant une couche mince d'épaisseur contrôlée. Le dépôt obtenu est ensuite porté à haute température. Il se produit alors un phénomène de démouillage : la couche mince se transforme en nanoparticules métalliques comme illustré sur la Figure 1.24. Le diamètre de ces nanoparticules est corrélé à l'épaisseur de la couche mince leur ayant donné naissance ainsi que la température de recuit [193]. Dans le cas d'une croissance CVD, cette étape de démouillage a lieu dans le réacteur avant le début de la croissance. Il est possible de réaliser des systèmes bimétalliques en réalisant deux couches successives des métaux souhaités.

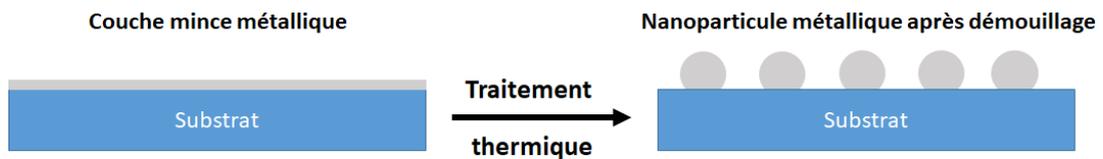


Figure 1.24 Schéma de principe de la formation de nanoparticules métalliques par démouillage.

2.2.1.2. La pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique est analogue à celle de l'arc électrique. Elle implique une anode et une cathode. Sur l'anode est placé le substrat qui reçoit l'espèce métallique dont seront formées les nanoparticules. Un plasma est généré à partir d'un gaz neutre, souvent de l'argon. Les ions Ar^+ sont accélérés et propulsés sur la cathode où se trouve le métal cible. La collision éjecte des atomes métalliques de la cathode qui, attirés par l'anode, se posent sur le substrat et formeront une couche mince. Par la suite, les nanoparticules seront obtenues par traitement thermique comme dans le cas de l'évaporation thermique.

2.2.1.3. Le dépôt par faisceau d'électrons

Dans cette méthode, c'est un faisceau d'électrons qui frappe la cible (figure 1.25). Éjectés, les atomes métalliques sont piégés sur un substrat et forment une couche mince [194]. L'utilisation d'un faisceau d'électrons nécessite que l'enceinte soit placée sous un bon vide secondaire. Une fois la couche mince obtenue, un recuit permet la formation de nanoparticules.

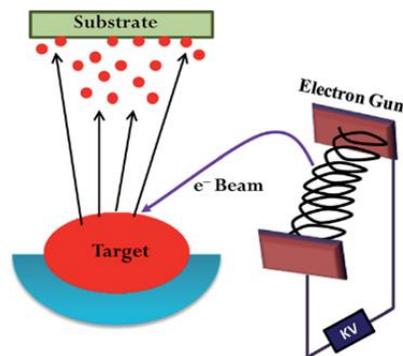


Figure 1.25 Schéma de principe du dépôt par faisceau d'électrons [194]

2.2.2. Voies chimiques

La voie chimique pour la fabrication de nanoparticules est une voie de synthèse en solution. Les nanoparticules jouant un rôle important en chimie catalytique, il n'est pas étonnant de référencer de nombreuses méthodes de synthèse, les chimistes fabriquant leurs propres catalyseurs pour répondre aux besoins spécifiques de leurs études.

La formation des nanoparticules passe par différentes étapes d'écrites par Victor K. La Mer [195] comme illustré par la Figure 1.26

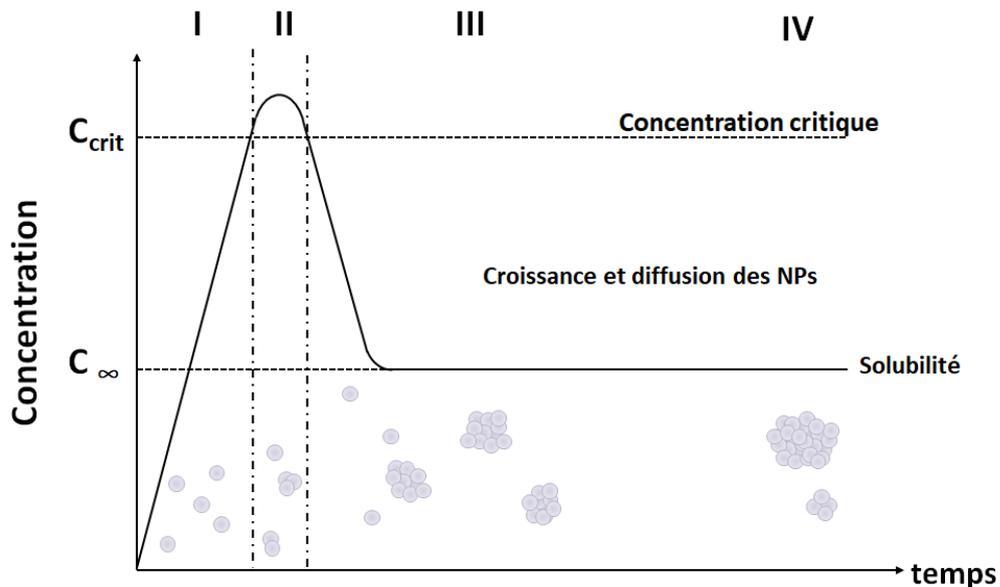


Figure 1.26 Mécanisme de formation des nanoparticules proposé par LaMer avec : (I) décomposition des monomères, et libération des atomes métalliques, et augmentation de leur concentration en solution jusqu'à atteindre la sursaturation et nucléation, (II) Nucléation : début de regroupement de monomères et formation des germes qui donneront les Nps (III) Croissance : grossissement des germes jusqu'à formation des Nps et (IV) Mûrissement : grossissement des Nps par absorption des autres Nps et par mûrissement d'Ostwald.

Il y a quatre étapes pour expliquer comment, à partir d'un monomère en solution, se forment les nanoparticules. La première étape (I) est une période durant laquelle les monomères vont se décomposer en atome métallique et augmenter leur concentration jusqu'à saturation pour initier la nucléation. C'est une étape où les espèces en solution sont instables. La seconde étape (II) est celle de la nucléation de germes lorsque la solution arrive à saturation en monomères (on parle alors de concentration critique). Ces germes croissent jusqu'à atteindre un rayon critique. Ce rayon critique dépassé, la phase solide devient plus stable que la phase liquide et la nanoparticule continue sa croissance pour minimiser son énergie totale (diminution de l'énergie de surface par rapport à l'énergie de volume). C'est la troisième étape (III). La dernière étape est appelée le mûrissement (IV) et débute quand la croissance des nanoparticules à partir des monomères en solution n'est plus possible car ces derniers ne sont plus disponibles. On assiste à l'augmentation de la taille des nanoparticules les plus grosses au détriment des plus petites. Deux mécanismes sont connus lors de cette étape. Le premier est le *mûrissement d'Ostwald* [196]. Il se traduit par un gradient

de matière des petites nanoparticules vers les grosses en raison d'une plus grande solubilité des nanoparticules de faibles dimensions et d'une plus grande stabilité des grosses particules. Le second mécanisme de mûrissement est *la coalescence*. Elle se produit quand deux nanoparticules sont suffisamment proches pour créer un canal de matière entre elles deux et fusionner pour ne former qu'une seule particule de plus grande dimension.

2.2.2.1. L'imprégnation

L'imprégnation est l'une des méthodes de synthèse les plus utilisées car très simple à mettre en place [197][198][199]. Elle consiste à déposer un composé, souvent un complexe métallique, sur une matrice, comme la silice [200], les MOFs [201], le graphène [202] ou encore Al_2O_3 [203]. Les précurseurs sont mis en solution avec une concentration bien définie. Cette solution est mise en contact avec la matrice et va l'imprégner car elle a plus d'affinité¹² avec la matrice qu'avec le solvant de la solution. Il suffit ensuite d'enlever le solvant par évaporation. Les nanoparticules sont formées par recuit, ce qui élimine les groupements organiques, réduit les ions métalliques et permet la diffusion des atomes pour la nucléation des particules.

Le gros avantage de cette méthode est qu'un contrôle de la porosité de la matrice permet un contrôle de la taille des nanoparticules. L'inconvénient est qu'il ne faut pas que les nanoparticules soient sensibles à l'oxydation. D'autres difficultés peuvent être rencontrées lorsqu'il faut être en mesure de séparer facilement la matrice des nanoparticules.

L'imprégnation est l'une des méthodes de synthèse des catalyseurs CoMoCAT [204][205].

2.2.2.2. La synthèse colloïdale

Un colloïde, ou suspension colloïdale, est une solution composée de particules en suspension dans un milieu suspensif [206][207][208]. Ces particules peuvent aller d'une taille nanométrique à micrométrique au plus. Pour synthétiser des nanoparticules via cette voie de synthèse, il faut dans un premier temps un précurseur métallique capable de libérer des atomes métalliques au degré d'oxydation zéro dans les conditions utilisées pour la synthèse. Il peut l'être initialement ou avoir besoin d'être réduit au préalable. Une fois le métal au bon degré d'oxydation, il peut y avoir nucléation et, quand les germes atteignent un rayon critique, croissance des nanoparticules. L'utilisation de surfactants (ou tensio-actifs) à la surface des nanoparticules permet de contrôler leur taille¹³ et

¹² Les précurseurs se fixent sur la matrice par le biais d'interactions électrostatiques ou par des phénomènes d'hydrophobicité ou d'hydrophilie.

¹³ En effet, la présence de ligands sur la surface de la nanoparticule permet de diminuer le nombre de liaisons rompues des atomes de surface, diminuant du même coup l'énergie de surface, pour stabiliser le système à une taille donnée.

leur forme. En jouant sur la cinétique de la réaction, on peut aussi contrôler la composition chimique des nanoparticules [209]. Très versatile et flexible, cette technique permet ainsi de synthétiser une très grande gamme de nanoalliages métalliques qui peuvent faire intervenir jusqu'à 5 éléments différents [209]. En jouant sur les surfactants, on les protège, dans le temps, contre tout phénomène d'oxydation. L'inconvénient de cette synthèse est la présence de ligands à la surface qu'il peut être nécessaire d'enlever sans modifier les particules.

2.2.2.3. Réaction de co-précipitation

La co-précipitation est une réaction entre des espèces ioniques solubles dans un solvant qui aboutit à une nouvelle espèce chimique non soluble dans le solvant utilisé. La croissance de nanoparticules par co-précipitation peut être pilotée par le contrôle de la concentration des ions présents en solution [210] ou par la température [211] et ainsi permettre d'avoir une certaine maîtrise de la taille des nanoparticules synthétisées.

Les réseaux de cyanométallates, dont sont issus les réseaux d'octacyanométallates utilisés dans cette thèse, suivent ce mécanisme de formation. Ces réseaux sont constitués d'ions métalliques reliés les uns aux autres par des ligands bidentes $-C\equiv N-$ (notés CN par la suite), capable de se lier à deux ions métalliques M et M' pour former des enchaînements du type $M-C\equiv N-M'$. Ils sont synthétisés à partir de composés nommés cyanométallates, c'est-à-dire des complexes de type $[M'(CN)_x]$ où x correspond au nombre de ligands CN lié au métal M'. Par exemple les hexacyanométallates sont des cyanométallates dont le complexe comporte 6 ligands CN. Les octacyanométallates sont des cyanométallates dont le complexe comporte 8 CN (figure 1.27). Ces derniers composés sont ceux auxquels nous nous intéresserons particulièrement au cours de ce travail.

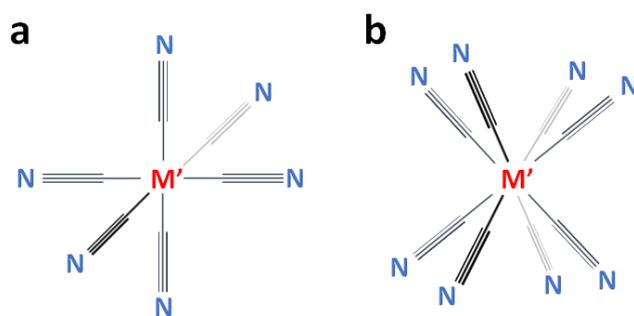


Figure 1.27. (a) Représentation d'un composé d'hexacyanométallates et (b) d'octacyanométallate.

Les réseaux de cyanométallates sont synthétisés en faisant réagir les cyanométallates avec des ions métalliques (qui peuvent être identiques ou différents du métal apporté par le complexe cyanométallate) qui se lient au ligand CN des complexes précédents pour former un réseau étendu.

2.3. Les réseaux d'hexacyanométallates

Avant d'aborder le sujet des réseaux d'octacyanométallates, nous allons décrire rapidement une autre famille de réseaux de coordination, très proche chimiquement des réseaux d'octacyanométallates, qui sont les réseaux d'hexacyanométallates appelés encore Bleu de Prusse ou Analogues de Bleu de Prusse (ABP ou PBA en anglais) suivant le(s) métal(aux) qui compose(nt) le(s) cyanométallate(s) précurseurs. Bien sûr, le nombre plus important de liaisons CN des octacyanométallates implique un changement de composition chimique des réseaux et un changement de leur structure cristalline. Néanmoins, comme les PBA sont des composés fort bien documentés dans la littérature, nous nous attacherons à comprendre leurs synthèses et structures cristallines avant d'aborder les réseaux d'octacyanométallates, objets de notre étude.

2.3.1. Bleu de Prusse (PB pour *Prussian Blue*)

Le Bleu de Prusse ou PB est un polymère inorganique découvert entre 1704 et 1707 par le chimiste Dippel à Berlin [212]. On retrouve ce pigment (couleur bleu foncé caractéristique ¹⁴) comme teinture des uniformes de l'armée prussienne. Ce composé est aussi utilisé comme pigment en art, encore aujourd'hui. Parmi les œuvres utilisant le PB on trouve *La grande vague de Kanagawa* célèbre estampe de Hokusai publiée en 1830. En dehors de son utilisation comme pigment, le PB a été largement étudié pour ses propriétés électrochimiques pouvant être exploitées dans des biocapteurs et des dispositifs électro-chromiques [213] ou encore comme catalyseurs [214], [215]

Ce polymère de coordination est considéré comme le premier composé de coordination synthétique. Sa formule développée est $K_x Fe^{III} [Fe^{II} (CN)_6]_{(3+x)/4}$ [216] (Figure 1.28b). La présence d'un cation K^+ dans les sites tétraédriques de la structure cristalline est nécessaire pour assurer la solubilité de ce polymère dans son principal solvant, l'eau. La présence de l'alcalin participe également à l'électroneutralité de la structure en contrebalançant les charges négatives apportées par les ligands CN. Le nombre d'ions alcalins insérés dans les sites tétraédriques fait varier la stœchiométrie du motif hexacyanometallate intégré à la structure de $[Fe^{II} (CN)_6]_{3/4}$ (pour $x=0$) à $[Fe^{II} (CN)_6]$ (pour $x=1$) pour équilibrer les charges.

C'est en 1936, avec l'émergence de la diffraction des RX, que Keggin *et al* [217] proposent une première structure cristalline du Bleu de Prusse. Buser *et al* [218], en 1977, en résolvent parfaitement la structure. Par souci de simplification, on considère que le PB cristallise dans le système cubique face centrée (CFC) avec un jeu de lacunes réparties aléatoirement (paramètre de maille $a = 10,17 \text{ \AA}$) [218]. En réalité, le groupe d'espace de ce polymère est $Pm3m$ [219]. Le motif de la maille

¹⁴ La couleur est caractéristique (bande d'absorption dans le rouge à 700nm) d'où son nom de *Bleu de Prusse*. Elle provient du transfert de charge entre le Fe^{III} (haut spin) et le Fe^{II} (bas spin).

se compose d'une alternance de Fe^{III} et Fe^{II} reliés par des ponts cyanure CN. Les ponts CN sont des ligands bidentes c'est-à-dire des ligands capables de faire une liaison de coordination avec deux atomes permettant ainsi de lier, avec un espace non négligeable entre eux, les deux métaux Fe^{III} et Fe^{II} . On retrouve donc dans la maille 4 structures de $\text{Fe}^{\text{III}}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{Fe}^{\text{II}}$. Enfin, des molécules d'eau sont présentes dans la structure pour combler les nombreuses lacunes métalliques de la maille (Figure 1.28b).

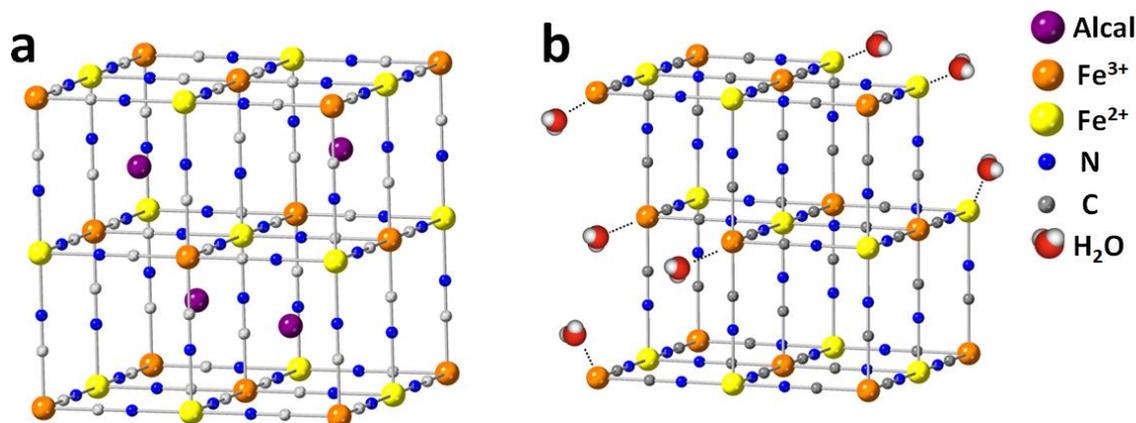


Figure 1.28 : Structure du Bleu de Prusse (a) avec un alcalin (ici du K) dans les sites interstitiels tétraédriques (b) avec de l'eau comblant les lacunes métalliques de la maille [220].

2.3.2. Analogues de bleu de Prusse (*Prussian Blue Analogues PBA*)

Les Analogues de Bleu de Prusse représentent un large éventail de réseaux d'hexacyanométallates, bi-métalliques ou pas, dont la formule brute est $A_x M^{\text{II}}_4 [M^{\text{III}} (\text{CN})_6]_{\frac{8+x}{3}}$, avec A un atome, souvent alcalin, servant à contre balancer les charges négatives induites par les ligands CN^- que les cations métalliques ne peuvent pas compenser. En jouant simplement sur le choix des métaux M et M', une très large gamme de composés dotés de différentes propriétés peut être imaginée. Par exemple, de façon non exhaustive, on retrouve dans la littérature les couples Zn-Fe [221], Co-Fe [222], Ni-Cr [223], Ni-Fe [224], Co-Co [225], Cu-W [226], Cu-Pt [227], Fe-Pt [228].

Les électrochimistes ont été les premiers à étudier de nombreux PBA sous forme de films "minces" (micrométriques) pour leurs propriétés redox et/ou d'électrochromisme [229][230] intéressantes, utiles pour les écrans et les capteurs. Afin d'étudier l'évolution de leurs excellentes propriétés magnétiques[221][222] à l'échelle nanométrique, différents groupes de recherche ont développé des méthodes très efficaces de synthèse de nanoparticules contrôlées en taille et en composition chimique. Le tableau 1.5 présente une liste de voies de synthèse utilisées avec différents choix de métaux M et M'.

Tableau 1.5 : Liste de différentes méthodes de synthèse des Analogues de Bleu de Prusse de différentes compositions ainsi que leur taille. Tableau repris de l'article Zakaria et al [231] et Catala et al [210]

Méthode	Composition chimique	Taille moyenne des nanoparticules	Référence
Microémulsion	Fe-Fe	16 nm	[232]
Assisté par polymère	Fe-Fe	5-20 nm	[233]
Sonochimie	Fe-Fe	250-500 nm	[234]
Assisté par polymère	Co-Fe	200 nm	[222]
Co-précipitation	Co-Co	200 nm	[223]
	Ni-Cr	80 nm	
Croissance cristalline contrôlée	Co-Mn	468 nm	[235]
Croissance cristalline contrôlée	Ni-Fe	20-500nm	[236]
Co-précipitation	Ni-Cr	4 nm	[237]
Auto-assemblage	Zn-Fe	53-173 nm	[238]

2.3.3. Décomposition thermique de Bleu de Prusse (BP) et Analogue de bleu de Prusse (PBA)

Le recuit des nanoparticules de PBA permet d'obtenir des nanoparticules métalliques de très petit diamètre. Dans un premier temps, l'eau présente dans la maille est éliminée. Puis ce sont les ponts CN reliant les métaux qui sont dégradés. Ces derniers se transforment en gaz cyanogène (CN)₂ et en N₂. Le retrait des ponts CN provoque un effondrement de la structure sur elle-même : les métaux présents forment alors une nanoparticule cristallisée comme schématisé sur la Figure 1.29.

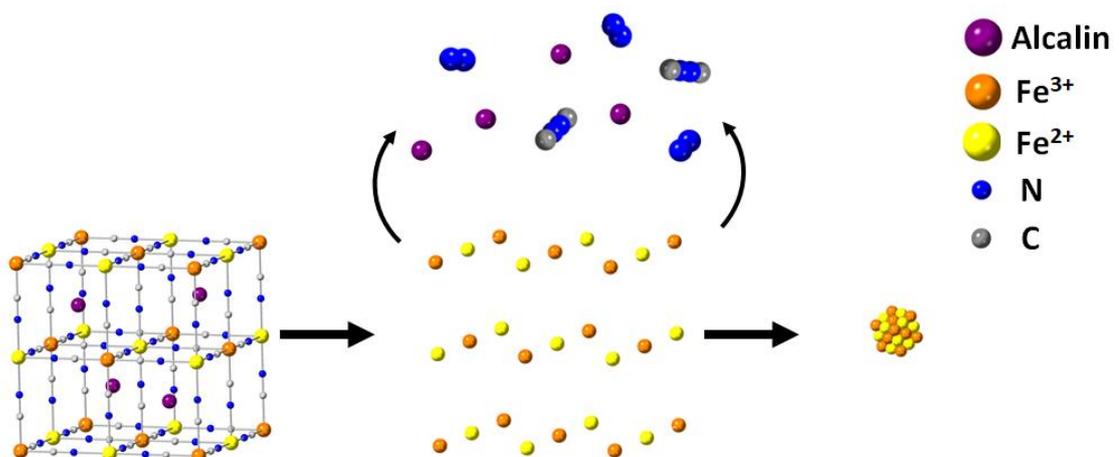


Figure 1.29 Schéma général représentant la décomposition thermique des ABP : départ des ponts CN et de l'atome alcalin au cours du traitement thermique avec effondrement de la structure pour former une nanoparticule métallique. L'ensemble se déroule simultanément.

Le traitement thermique des PBA nous apporte donc la possibilité de réaliser des nanoparticules métalliques de la composition de notre choix. Toutefois, les conditions de réalisation du traitement thermique vont influencer la nature des NPS obtenues à la suite de ce traitement. La composition atmosphérique va grandement jouer un rôle sur la composition chimique des NPs. Si on réalise cette étape sous une atmosphère composée d'oxygène, nous allons former des oxydes, sous atmosphère réductrice (H_2) nous aurons des nanoparticules purement métalliques et sous atmosphère neutre, nous formerons des carbures.

2.3.3.1. Recuit sous atmosphère oxygénée.

Le traitement thermique réalisé sous une atmosphère contenant de l'oxygène conduit à une grande variété d'oxydes métalliques, du type M_xO_y/M'_xO_y . Par exemple, la Figure 1.30 présente le traitement thermique réalisé par Pang *et al* [239] sur les nanocubes $Mn_3[Co(CN)_6]_2 \cdot n H_2O$. Les nanoparticules obtenues sont encore des nanocubes qui cette fois sont poreux et constitués d'un mélange d'oxydes Mn_3O et Co_3O_4 . De la même façon, des nanocubes poreux Fe_2O_3 sont obtenus à l'issue du recuit du PB $Fe_4^{III}[Fe^{II}(CN)_6]_3 \cdot xH_2O$ [240]. Cette technique permet aussi la production de nanocages, telles que celles présentées par Hu *et al* [241] à partir de PBA Co-Co dont le recuit conduit à une enveloppe creuse de Co_3O_4 [238].

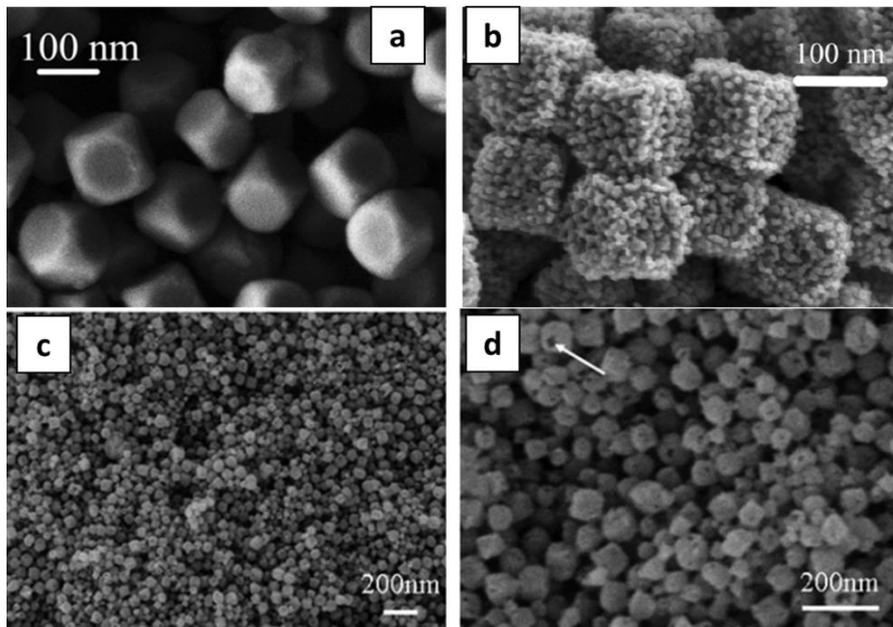


Figure 1.30 Images MEB des nanocubes de PBA $Mn_3[Co(CN)_6]_2 \cdot n H_2O$ (a) avant traitement thermique et (b) après un traitement thermique à $450^\circ C$ durant 30 min sous atmosphère oxydante [239] (c) Images MEB du composé $Co_3[Co(CN)_6]_2 \cdot n H_2O$ et (d) images MEB des nanocages constituées de Co_3O_4 .

2.3.3.2. Recuit sous hydrogène H₂

Le traitement thermique sous atmosphère réductrice (H₂) permet de retirer les ponts CN dans leur totalité sans ajouter d'autres éléments à la structure. Nous obtenons alors des NPs constituées uniquement de métaux présents dans les PB ou PBA. C'est une méthode qui a été utilisée préalablement dans nos laboratoires par S. Forel et A. Castan pour étudier l'effet de la composition chimique de catalyseurs bimétalliques. À partir de PBA de plusieurs compositions (Fe-Ru, Co-Ru, Ni-Ru) [242] des nanoparticules de même composition métallique ont été obtenues. La figure 1.31 montre des image EDX-STEM des compositions chimique des nanoparticules obtenues après ces traitements thermiques.

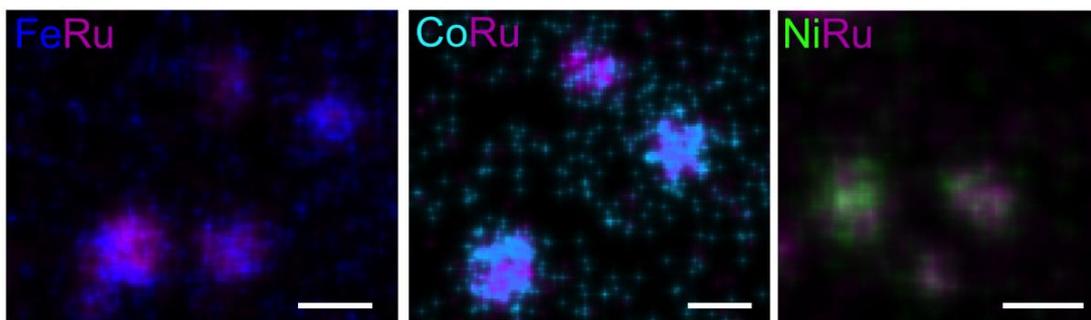
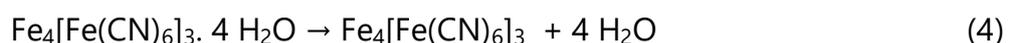


Figure 1.31 : Image EDX-STEM des nanoparticules issues de PBA après traitement thermique (échelle à 3 nm) [10]

2.3.3.3. Recuit sous atmosphère inerte

Les traitements thermiques réalisés sous gaz neutre (Ar, He ou N₂) produisent des carbures métalliques [243]. A ce titre, la dégradation thermique du Bleu de Prusse est l'une des mieux documentées. Aparicio *et al* [244] l'ont suivie sous Ar, par analyse thermogravimétrique (ATG) et analyse thermique différentielle (ATD) comme le présente la Figure 1.32. Cette dégradation se décompose en quatre étapes :

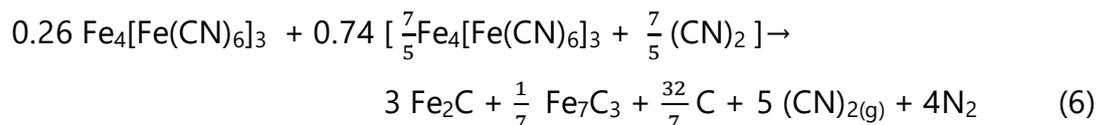
- La première étape est décrite comme étant celle de la perte de l'eau présente dans le réseau.



- L'étape II, entre 262°C et 377°C, marque le début de l'élimination des ponts CN et la formation de cyanogène (CN)₂ :



- L'étape III, entre 377°C et 707°C, voit la suite de l'élimination des ponts CN par formation de cyanogène (CN)₂ et le départ de l'azote sous forme de N₂. Le carbone restant permet la formation des carbures de fer Fe₇C₃ et Fe₂C. A la fin de cette étape, 45,39% de la masse du PB a disparu.



- La dernière étape (étape IV) se situe entre 707°C et 1000°C. À ces températures, les carbures de fer Fe_7C_3 et Fe_2C ne sont plus détectés. La décomposition des premiers carbures est donnée dans les équations (8), (9) et (10). On retrouve, en fin de calcination, les carbures Fe_3C ainsi que du Fer métallique (équation (7)).

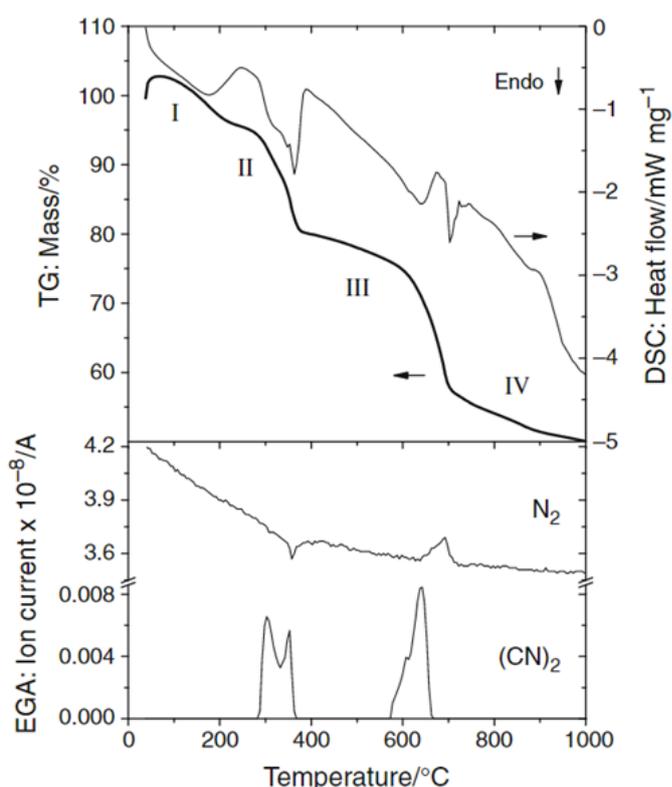
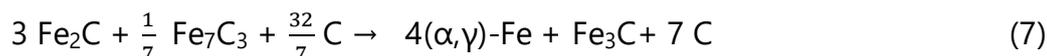


Figure 1.32 Suivi ATG (lign e noire épaisse) et ATD (lign e noire fine) ainsi qu'EGA (analyse de gaz évolué) de la dégradation thermique du Bleu de Prusse. Les chiffres romains indiquent les étapes de décomposition.[244]

Par conséquent, la décomposition thermique du bleu de Prusse sous argon permet la synthèse de carbures de Fer. Le choix de la température finale du traitement rend possible le choix des carbures synthétisés. Si le recuit ne dépasse pas 707°C, les composés Fe_2C et Fe_7C_3 sont observés. Si le recuit se poursuit jusqu'à 1000°C, les espèces observées sont du Fe_α et γ ainsi que des carbures Fe_3C .

Le tableau 1.6 regroupe d'autres exemples de carburation de PBA sous atmosphère inerte.

Tableau 1.6 : Exemple de carbures obtenus par recuit de PBA

Carbure obtenu	PBA précurseur	Atmosphère	Température max (en °C)	Références
Ni ₃ C	Ni-Ni	Azote	450	[243]
NiFeC	Ni-Fe	Azote	450	[245], [246]
Co ₃ C/Fe ₃ C	Fe-Co	Argon	700	[247]
Co ₃ ZnC	Co-Zn	Azote	600	[246]

Nous avons montré qu'il était possible de faire des Analogues de Bleu de Prusse en remplaçant les Fe dans la maille du Bleu de Prusse par des métaux permettant la formation de 6 liaisons avec les ligands CN. Pour élargir le champ des possibles, nous allons maintenant nous intéresser aux réseaux d'octacyanométallates, qui à la différence des PBA, sont obtenus à partir d'octacyanométallates, donc de précurseurs cyanométallates ayant 8 ligands CN.

2.4. Les réseaux d'octacyanométallates

2.4.1. Présentation des réseaux d'octacyanométallates.

Plusieurs publications ont documenté la synthèse de ces composés à partir du réactif $[M(CN)_8]^{3-/4-}$ (M = Mo, W, Nb) [248] [249][250]. Aujourd'hui la synthèse la plus utilisée pour la préparation de ce premier réactif est celle issue du protocole de Barth *et al* [251] :



Ce composé est ensuite oxydé en $[M(CN)_8]^{3-}$ [252]. C'est ce composé qui est la brique de construction des réseaux d'octacyanométallates. Pour obtenir ces réseaux, $[M(CN)_8]^{3-}$ est mis en contact avec d'autres ions métalliques d'intérêt comme Mn [253], Co [254][255], Cu [256] ou Ni [257].

Une grande majorité des dérivés d'octacyanométallates que l'on retrouve dans la littérature sont des structures contenant des entités discrétisées (c-a-d des complexes métalliques bien définis), comportant d'autres ligands que les ponts CN. On peut par exemple citer $[Cu(L)]_2[W(CN)_8] \cdot 4H_2O$ avec comme ligand L le 3,10-diethanol-1,3,5,8,10,12-hexaaza-cyclotetradecane [258]. Ces structures sont très étudiées, d'un point de vue expérimental [259]–[261] ou théorique [262] pour leurs propriétés (photo)magnétiques. S'intéressant particulièrement à ces dernières, J. M. Herrera *et al* [263] ont, de plus, parfaitement résolu la structure des réseaux d'octacyanométallates $[W^{IV}\{(\mu-CN)_4-Co^{II}(H_2O)_2\}_2 \cdot 4H_2O]_n$ et $[W^V(CN)_2\{(\mu-CN)_4Co^{II}(H_2O)_2\}_3 \cdot 4H_2O]_n$ comme étant quadratique (I4/m) pour la première et orthorhombique (Cmca) pour la seconde. F. Tuna *et al* [264] et Imoto *et al* [265] identifient, de même, un quadratique (I4/m) pour le réseaux $[Co(H_2O)_2]_2Mo(CN)_8 \cdot 4H_2O$ et $Co_2[Nb(CN)_8] \cdot 8H_2O$ respectivement.

Nous nous sommes particulièrement intéressés au travail d'Ohkoshi *et al* [266], sur le réseau d'octacyanométallate $\text{Cu}^{\text{II}}_2[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, ainsi qu'au travail de Hozumi *et al* [267] qui ont caractérisé la structure cristalline $\text{Cs}^{\text{I}}_2\text{Cu}^{\text{II}}_7[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8]_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ comme étant une structure tétragonale ($I4/mmm$) avec comme paramètre de maille $a = 7.244 \text{ \AA}$ et $c = 28.417 \text{ \AA}$.

2.4.2. Décomposition thermique des réseaux d'octacyanométallates (OCM)

Peu de publications décrivent le traitement thermique des octacyanométallates et encore moins pour des composés contenant exclusivement des ponts CN comme ligands. Nakabayashi *et al* [250], travaillant sur les propriétés magnétiques de $\text{Cs}_4\text{Co}^{\text{II}}[\text{Mo}^{\text{V}}(\text{CN})_8]\text{Cl}_3$, ont fait un recuit à 523 K. Ils rapportent, dans cette étude, une perte de masse des composés au-dessus de 500K principalement liée aux pertes d'eau du réseau ou de solvants encore présents dans le milieu (Analyse ATG).

A notre connaissance, aucune étude de la conversion des octacyanométallates en carbures n'est présente dans la littérature.

2.5. Synthèse de carbure bimétallique

Les systèmes de carbures mono et bimétallique présentent un grand intérêt dans le milieu de la catalyse. Ils sont d'excellents candidats pour remplacer les métaux nobles en tant que catalyseur, notamment dans les réactions HER (hydrogen evolution reaction), où des composés comme le Mo_2C [268], WC [269] ou encore W_2C [270] ou encore $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ [271] sont des candidats pour substituer le Pt, catalyseur classique de ce type de réaction.

Les synthèses de carbures sont des procédés qui, en général, demandent beaucoup d'énergie. Il est commun de passer par des températures de traitement très élevées pouvant être supérieures à 1000°C. Des conditions de température aussi élevées entraînent des phénomènes d'agglomération des carbures [272] ou ou bien de séparation de phase conduisant à la formation de carbures cémentés, comme dans le cas du CW-Co, composé principalement utilisé dans le milieu industriel pour ses propriétés mécaniques.

Afin de pallier ces phénomènes d'agglomération ou de séparation de phase, des voies de synthèse complexes sont mises en place afin d'obtenir des nanoparticules de faible dimension. Par exemple dans la synthèse proposée par Hunt [269], l'obtention de NPs de WC passe par l'enrobage de précurseurs d'oxyde de tungstène dans d'un composé céramique afin d'obtenir après plusieurs étapes des WC de 1 à 5 nm de diamètre. Un autre exemple nous est proposé par Chen [273] qui synthétise des NPs de WC de 2 nm de diamètre à l'aide de nanocages qui vont emprisonner les précurseurs.

Il existe plusieurs études portant sur la synthèse de carbures bimétalliques à base de W ou de Mo que ce soit sous forme de massive [274] ou de particules avec des diamètres de l'ordre du micromètre [275].

L'obtention de carbures bimétalliques (ou mono métallique) sous forme de nanoparticules telles que visées pour catalyser la synthèse des nanotubes est donc difficile car liée à plusieurs contraintes durant le procédé (température, agglomération, dimension...).

3. Conclusion

Les nanotubes de carbone ont été longuement étudiés depuis 30 ans et restent encore aujourd'hui un sujet de recherche très vivant.

Les propriétés électroniques des SWCNTs dépendent directement de leur chiralité et de leur diamètre. Or, ces paramètres sont définis pendant leur synthèse qui implique un processus de nucléation-croissance à la surface de nanoparticules catalytiques qui jouent le rôle de nano-réacteur. Néanmoins, malgré de réelles avancées, contrôler le diamètre et la chiralité des tubes reste extrêmement difficile en l'état actuel des connaissances sur les mécanismes de croissance, ce qui rend impossible aujourd'hui la production de SWCNTs de manière industrielle pour les intégrer dans les objets technologiques de pointe.

Plusieurs équipes de recherche travaillent à la compréhension des mécanismes de croissance, que ce soit de manière expérimentale ou théorique. Cependant, il est très difficile de faire une comparaison efficace entre les différentes publications car elles n'utilisent en général pas de conditions de croissance comparables (méthode d'élaboration des catalyseurs, type de catalyseurs, agencement du four CVD, conditions de température, nature et pression de gaz carboné etc.). Souvent les informations sur le lien entre catalyseur (forme, taille, composition chimique) et tube produit (diamètre, chiralité) sont manquantes. Néanmoins, nous avons vu que la communauté scientifique s'accorde à penser que l'interaction particule/tube se traduit par la formation d'un carbure, que ce carbure soit stable ou métastable, et ce, quel que soit le catalyseur et quelles que soient les conditions de croissance. Ce constat constitue le point de départ du présent travail de thèse qui s'inscrit dans le contexte collaboratif du projet ANR GIANT coordonné par C. Bichara (CINAM) et impliquant l'ICMMO, le LEM et le LPICM. Il est centré sur l'ingénierie des catalyseurs pour une synthèse sélective de nanotubes.

Le premier objectif de ce travail de thèse a été de développer une voie de synthèse de nano-catalyseurs qui puissent être préparés sous forme des carbures métalliques dans leur état initial et qui permettent de jouer sur une composition d'alliage métallique. Cette démarche nous a conduit à sélectionner une voie de synthèse en solution chimique et plus particulièrement une famille de précurseurs, les réseaux d'octacyanométallates, proches des analogues de bleu de Prusse (ABP) déjà étudiés à l'ICMMO. En effet, ces composés, nous l'avons vu, sont synthétisés à partir de complexes de type $[M(CN)_x]$ où x correspond au nombre de ligands CN liés au métal M. Que ce soit pour les bleus de Prusse ou les analogues de bleu de Prusse ($x=6$), leur décomposition thermique sous atmosphère neutre conduit à la formation de particules de carbures grâce à la co-

précipitation des atomes métalliques et du carbone présents dans la maille. Pour avoir un plus grand choix de composés de coordination, nous avons choisi de travailler avec des octacyanométallates ($x=8$). Ils devraient, de même, grâce à leur maille riche en carbone, conduire à la formation de particules carbures suite à leur décomposition thermique. Le choix des octacyanométallates comme composés de départ se justifie aussi par le caractère extrêmement réfractaire des carbures formés par décomposition thermique, ce qui est de nature à favoriser la croissance de structures bien définies.

L'analyse de la littérature en fonction i) des métaux utilisés comme catalyseur dans la synthèse des nanotubes, ii) de leur capacité à conduire à une sélectivité de chiralité et de leur interaction avec le carbone nous a amenés à sélectionner deux familles d'alliages Co-Mo et Co-W. En effet, ces deux familles ont déjà fait leurs preuves, que ce soit Co-Mo, avec les CoMoCATs, ou Co-W, avec l'utilisation de Co_7W_6 . Si on se réfère aux études théoriques, les éléments Co, Mo et W sont présents dans la Goldilocks zone (figure 1.20) : ce sont des métaux qui sont reconnus pour aider la décomposition du gaz source, pour permettre la formation de germes de tubes tout en stabilisant la paroi du tube sur la particule. Enfin, les résultats qui existent quant à la sélectivité du carbure $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ pour les SWCNTs (12,6) sont encourageants.

Nous avons donc fait le choix de développer, pour les deux systèmes de catalyseurs carbures C-Co-Mo et C-Co-W, la voie de synthèse par voie colloïdale facile à mettre en œuvre. Une première étape de co-précipitation en solution permet l'obtention d'un précurseur (comportant les éléments souhaités dans des proportions bien définies). Puis une deuxième étape de dégradation thermique aboutit à des nanoparticules de carbures bimétalliques de composition et de taille contrôlées. Cette voie de synthèse est identique pour les deux familles Co/Mo et Co/W, condition nécessaire à leur comparaison. Notons que le passage de l'état de particules précurseur à celui de nanoparticules de carbure peut être réalisé, juste avant les synthèses de tubes, dans le réacteur de croissance, sans contrainte de pression et pour des températures compatibles avec la croissance des CNTs. Cela permet la mise en place d'un protocole simple sans interruption intermédiaire, sans mise à l'air des catalyseurs synthétisés.

Le second objectif de ce travail a été de comprendre les conditions de croissance de tubes au sein d'une CVD à partir de nos catalyseurs. Nous avons alors entrepris de travailler sur différentes CVD permettant ainsi de jouer sur la pression de l'enceinte du four et donc sur la pression de gaz source présenté aux nano-réacteurs. Nous avons, enfin, pu tester la capacité de nos catalyseurs à activer la formation de nanotubes in-situ, dans un MET environnemental afin de pouvoir identifier l'état du catalyseur aux différentes étapes de nucléation et croissance. Le manuscrit est organisé comme suit. Les techniques expérimentales utilisées pour la synthèse et la caractérisation des tubes et des particules sont exposées au chapitre 2. Le chapitre 3 est consacré à la synthèse et la caractérisation des carbures bimétalliques et le chapitre 4 aux synthèses des nanotubes de carbone à partir de ces catalyseurs. Enfin, nous concluons sur ce travail.

Chapitre 2 : Techniques expérimentales

Ce chapitre a pour objectif de décrire les méthodes de synthèses et de caractérisations utilisées dans le cadre de ce travail de thèse. Il est divisé en 3 parties. La première détaille les différents types de synthèses effectuées lors de cette étude, les protocoles suivis ainsi que les caractérisations mises en place. Nous abordons ensuite les techniques de croissance de nanotubes de carbone ainsi que leur caractérisation. Enfin la dernière partie présente le large panel de techniques accessibles par microscopie électronique à balayage (MEB) et en transmission (MET).

1. Synthèses et caractérisation des nanoparticules précurseurs

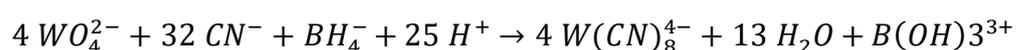
Notre objectif, tel qu'annoncé au chapitre 1, est de préparer deux types de carbures bi métalliques à base de Co-Mo d'une part et Co-W d'autre part. La stratégie de synthèse utilisée repose sur la décomposition thermique de nanoparticules d'un pré-catalyseur, obtenu par voie colloïdale en solution aqueuse. Ces pré-catalyseurs (désignés sous le terme de précurseur dans la suite de ce mémoire), sont ensuite soumis à un traitement thermique qui va les transformer en nanoparticules de carbures, qui vont être les espèces actives pour catalyser la croissance des nanotubes. Cette section décrit les différentes étapes nécessaires à la synthèse de ces précurseurs.

1.1. Synthèse des Octacyanométallates (OCM)

La première étape dans l'obtention des NPs de carbures bimétalliques est la synthèse de sels d'octacyanométallates à base de Mo et de W sous forme des composés $K_4Mo(CN)_8$ et $K_4W(CN)_8$ (tableau 2.1). Ceux-ci servent ensuite de réactif pour obtenir les *réseaux d'octacyanométallates* à base de Co-Mo et Co-W et qui sont ensuite transformés en carbures par traitement thermique.

La synthèse des sels d'octacyanométallate, utilisée au cours de cette thèse, suit le protocole proposé par Barth *et al* [251]. La figure 2.1 présente le montage réalisé. Durant toute la réaction le système est balayé par un flux constant d'argon.

Le borohydrure de potassium KBH_4 (33 mmol), le cyanure de potassium KCN (300 mmol) et le tungstate de sodium Na_2WO_4 (15 mmol) sont mélangés dans 30 mL d'eau dans un tricol. Le mélange est porté à 40°C sous agitation magnétique. 15 mL d'acide acétique à 99% sont ajoutés, goutte à goutte, très lentement pendant 1h30. La réaction de synthèse va avoir lieu dans le milieu acide présent lors de l'ajout de l'acide, colorant la solution en jaune. La réaction de formation de l'octocynaometallate peut s'écrire :



Il est important de mentionner que le KCN, présent en excès dans le milieu réactionnel, va capter une partie des H⁺ apportés par l'acide et former du HCN, un gaz très toxique nécessitant la mise en place de pièges. Ces pièges sont composés d'un bulleur contenant de l'eau de Javel et d'un deuxième flacon laveur contenant du carbonate de cuivre CuCO₃. Ce dernier va capter les éventuels résidus de HCN par formation de complexes type [Cu(CN)₂]_n, très stables.

Tableau 2.1 – réactifs pour la synthèse de l'octacyanotungstate

Produit	CAS	MM (g.mol ⁻¹)	Quantité de matière (mmol)	Quantité introduite (g)
KBH ₄	13762-51-1	53.94	33	1.8
Na ₂ WO ₄ , 2H ₂ O	7790-60-5	329.85	15	4.9
KCN	151-50-8	65.12	300	19.5

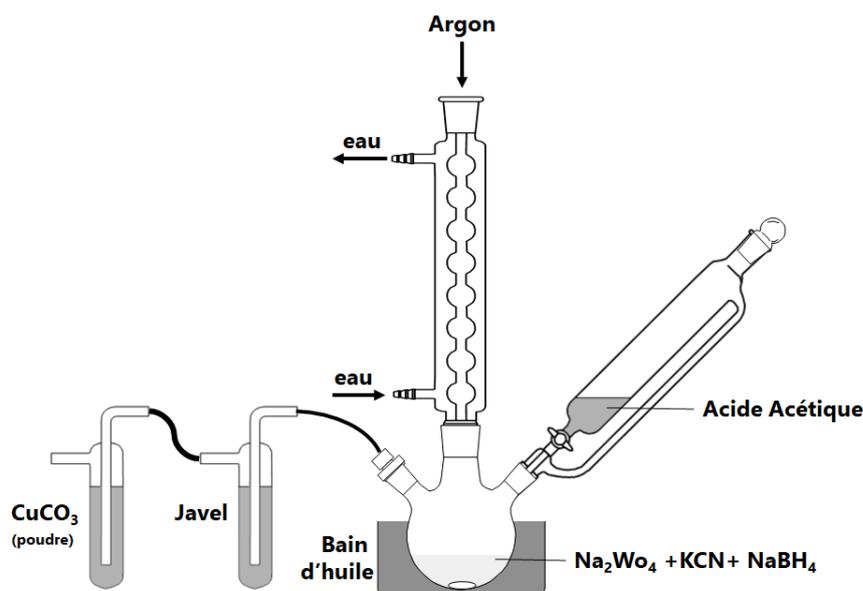


Figure 2.1 Schéma du montage utilisé lors de la synthèse de l'octacyanometallate $K_4M(CN)_8$ (M = Mo ou W).

Le milieu réactionnel est maintenu sous agitation à 40°C durant 20 min après la fin du goutte à goutte. Un précipité brun se forme dans le fond du tricol. Le mélange est refroidi à température ambiante puis laissé sous agitation durant une nuit. 100ml d'éthanol sont ensuite ajoutés au tricol. Il y a formation d'un précipité gris contenant le $K_4M(CN)_8$ (M = Mo ou W). Le mélange est filtré et le précipité lavé avec de l'éthanol puis dissous dans 10ml d'eau avec du carbone actif. L'ensemble est porté à ébullition durant 10 minutes puis filtré sur de la dicalite. Le filtrat jaune est dilué dans 50 ml d'éthanol pour former un précipité jaune. Le mélange est à nouveau filtré et un solide jaune est récupéré, constitué de $K_4M(CN)_8$ (M = Mo ou W) purifié.

1.2. Synthèse de particules précurseurs

La synthèse de réseaux d'octacyanométallates est très fortement inspirée de la synthèse des Analogues de Bleu de Prusse (PBA) établie par Catala *et al* [210][237].

Avant toute synthèse, par précaution, la verrerie est nettoyée à l'eau régale (un mélange d'acide nitrique et d'acide chlorhydrique 1:3 respectivement) pendant 12 heures pour dissoudre toute contamination métallique éventuelle. Elle est ensuite rincée dans un grand volume d'eau.

Pour synthétiser des nanoparticules de précurseur Cs-Co-M (M= Mo ou W), objets de notre étude, nous sommes partis de deux solutions aqueuses de 20 ml: une première solution contenant du chlorure de cobalt (II) hexahydrate ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) à 4 mM et du chlorure de césium (CsCl) à 8 mM. La seconde solution contient le sel d'octacyanométallate $\text{K}_4\text{M}(\text{CN})_8$ (M= Mo ou W) à la même concentration. Ces deux solutions sont mélangées sous vive agitation pendant 30 min à température ambiante. Un changement de couleur (variable selon la composition métallique des NPs) se produit alors immédiatement après le mélange des deux solutions. La solution finale obtenue contient les nanoparticules de réseaux d'octacyanométallates en suspension dans l'eau. Le produit doit être conservé à l'abri de la lumière afin d'éviter une potentielle dégradation des ponts CN entre les métaux dans le réseau d'octacyanométallates.

Les nanoparticules ainsi synthétisées peuvent être récupérées sous forme de poudre si nécessaire. L'addition d'une solution de chlorure de calcium (CaCl_2) à une concentration de 2M permet la précipitation des particules. Le précipité obtenu est récupéré par centrifugation (20 min à 10 000 tours/min), nettoyé à l'eau et séché sous vide. Le solide obtenu est ensuite broyé au mortier afin d'obtenir la poudre la plus fine possible (figure 2.2).

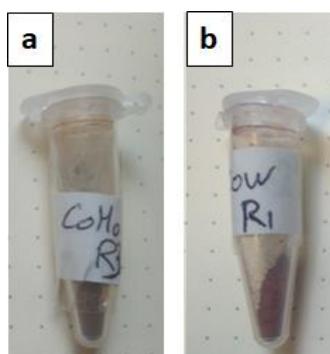


Figure 2.2 (a) poudre de nanoparticules de réseaux d'octacyanomolybdates précipités à l'aide d'une solution de CaCl_2 , de couleur brune (b) Poudre de nanoparticules de réseaux d'octacyanotungstenates précipités à l'aide d'une solution de CaCl_2 , de couleur rouge.

1.2.1. Synthèse de réseaux hexacyanométallates monométalliques.

Nous avons souhaité synthétiser, dans un premier temps, des nanoparticules de précurseur Cs-Co-Co de manière à avoir des particules monométalliques de type cyanométallates, issues d'une voie de synthèse identique aux autres particules faisant l'objet de nos travaux. Il s'agirait ici de comparer, si nécessaire, l'influence de la voie de synthèse sur la croissance des nanotubes de carbone. A la différence des systèmes Cs-Co-Mo et Cs-Co-W, le système Cs-Co-Co n'est pas un réseaux d'octacyanométallates, mais bien un PBA, en raison de l'utilisation de sels d'hexacyanométallates $\text{Co}(\text{CN})_6$.

Deux solutions sont préparées (tableau 2.2). La première est une solution aqueuse de 20 ml contenant du chlorure de cobalt hexahydraté ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) à 2 mmol.l^{-1} et du chlorure de césium (CsCl) 4 mmol.l^{-1} . La seconde est également une solution aqueuse de 20 ml contenant l'hexacyanocobaltate de potassium $\text{K}_4[\text{Co}(\text{CN})_6]$ à 2 mmol.l^{-1} . Les deux solutions sont portées à 2°C puis mélangées l'une à l'autre sous vive agitation pendant 30 min. La solution obtenue est rose pâle. Les PBA du système Cs-Co-Co, sous forme de nanoparticules en suspension dans l'eau, sont conservés à 2°C à l'abri de la lumière.

Tableau 2.2 – Conditions de synthèses de nanoparticules précurseurs Cs-Co-Co à partir de solutions de 20 ml

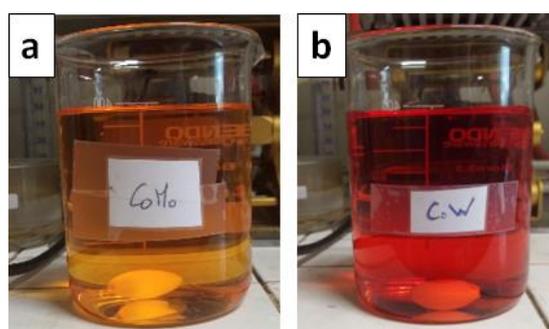
Produit	CAS	MM (g.mol^{-1})	Concentration (mmol.L^{-1})	Quantité introduite (mg)
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	7791-13-1	237.93	2	9
CsCl	7674-17-8	168.36	4	13
$\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$	13963-58-1	332.33	2	13

1.2.2. Synthèses des réseaux d'octacyanométallates bimétalliques.

La synthèse des réseaux d'octacyanométallates bimétalliques suit le même protocole que pour les réseaux d'hexacyanométallates. Les différences dans le protocole sont dans les concentrations des solutions (tableau 2.3). La première solution aqueuse de 20 ml de chlorure de cobalt hexahydraté ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) passe à 4 mmol.l^{-1} et le chlorure de césium (CsCl) à 8 mmol.l^{-1} . La seconde solution de l'octacyanométallate de potassium $\text{K}_4[\text{M}'(\text{CN})_8]$ passe à 4 mmol.l^{-1} ($\text{M}' = \text{Mo}$ ou W). De plus, le mélange des deux solutions se déroule à température ambiante durant les 30 min d'agitation. La solution finale des NPs en suspension, conservée à 2°C et à l'abri de la lumière, est orangée dans le cas de Cs-Co-Mo et rouge dans le cas de Cs-Co-W.

Tableau 2.3 – Conditions de synthèses de nanoparticules précurseurs Cs-Co-Mo ou Cs-Co-W à partir de solutions de 20mL

Produit	CAS	MM (g.mol ⁻¹)	Concentration (mmol.l ⁻¹)	Quantité introduite (mg)
CoCl ₂ .6H ₂ O	7791-13-1	237.93	4	19
CsCl	7647-17-8	168.36	8	27
K ₄ [Mo(CN) ₈]	17457-89-5	495.94	4	40
K ₄ [W(CN) ₈]	CB32148967 ¹⁵	548.37	4	44

**Figure 2.3** Solutions de nanoparticules de précurseurs (a) Cs-Co-Mo et (b) Cs-Co-W en suspension dans de l'eau de formule Cs₂Co₇[M'(CN)₈]₄.6H₂O avec M' = Mo ou W.

1.2.3. Synthèses des réseaux d'octacyanométallates trimétalliques.

Le protocole de synthèse de particules trimétalliques est le même que celui suivi pour la synthèse des bimétalliques à la différence que les deux octacyanométallates de K₄[M'(CN)₈] concentrés à 2 mmol.l⁻¹ sont introduits en même temps dans la solution aqueuse de 20 ml contenant du chlorure de cobalt hexahydraté (tableau 2.4). Mis à part ce rajout de réactif, le reste du protocole est inchangé. La solution de nanoparticules en suspension est plutôt rouge, comme dans le cas du système Cs-Co-W.

Tableau 2.4 – Conditions de synthèses de nanoparticules précurseurs Cs-Co-Mo-W à partir de solutions de 20mL

Produit	CAS	MM (g.mol ⁻¹)	Concentration (mmol.l ⁻¹)	Quantité introduite
CoCl ₂ .6H ₂ O	7791-13-1	237.93	4	19
CsCl	7647-17-8	168.36	8	27
K ₄ [Mo(CN) ₆]	17457-89-5	495.94	2	20
K ₄ [W(CN) ₆]	CB32148967 ¹⁵	548.37	2	22

¹⁵ Ne possède pas de numéro CAS mais un CB number qui est une autre nomenclature.

1.2.4. Traitement thermique des OCMs

Les réseaux d'octacyanométallates bimétalliques sous forme de nanoparticules sont, nous l'avons vu, les précurseurs des carbures bimétalliques $\text{Co}_x\text{W}_y\text{C}$ qui vont servir de nano-catalyseurs lors des croissances de nanotubes de carbone.

La transformation des OCMs en η -carbures se fait par dégradation thermique sous atmosphère inerte (N_2 ou Ar) en s'inspirant de la méthode établie par d'Aparicio *et al* [244] (Ch.1 §2.3.3) sur les PBA. Ces traitements thermiques, se font, dans le cadre de cette thèse, directement dans les fours CVD utilisés pour les croissances des CNTs (§ 2.2 de ce chapitre).

La figure 2.4 résume l'ensemble de la voie de synthèse utilisée pour obtenir les catalyseurs souhaités, depuis l'oxyde métallique, jusqu'à l'étape de dégradation thermique.

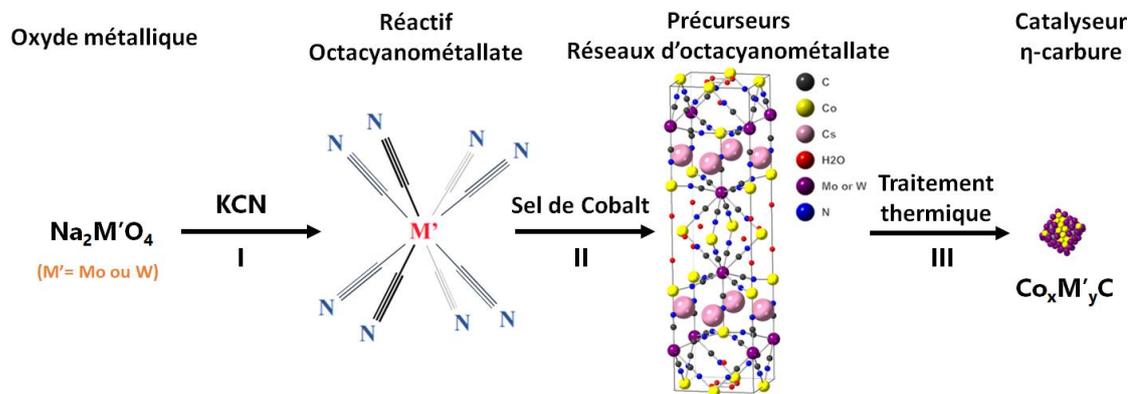


Figure 2.4 Schéma de l'ensemble des étapes de la synthèse des η -carbures. L'étape I permet la conversion d'un oxyde métallique, en présence de cyanure, en octacyanométallate. Durant l'étape II, celui-ci va, en contact avec le Co, former des nanoparticules du réseau d'octacyanométallate (OCMs) appelées aussi nanoparticules de précurseur. Pour finir, le traitement thermique de l'étape III va induire, sous atmosphère neutre, la dégradation de l'OCM en nanoparticules de η -carbures $\text{Co}_x\text{M}'_y\text{C}$.

1.3. Caractérisation des nanoparticules

La caractérisation des nanoparticules se fait de différentes façons suivant les informations recherchées. Nous avons utilisé, successivement l'analyse par thermogravimétrie (ATG) pour les nanoparticules précurseurs, la diffraction des rayons X (DRX) et de la microscopie électronique en transmission (TEM) pour toutes les nanoparticules synthétisées au cours de ce travail.

1.3.1. Analyse thermogravimétrique ATG

L'analyse thermogravimétrique (figure 2.5) est une technique d'analyse permettant de mesurer la variation de masse d'un échantillon en fonction du temps pour une température ou un profil de température donné.

L'appareil ATG dispose d'une balance de grande précision permettant de réaliser des mesures sur des échantillons de quelques dizaines de milligrammes. Cette mesure permet par exemple de caractériser la stabilité d'un matériau en température, le début de réactions chimiques, d'évaporation, de sublimation, la cinétique de réduction ou d'oxydation.

Dans notre cas, l'emploi de cette technique nous permet d'avoir un suivi sur les transformations subies par les OCMs au cours de leur dégradation thermique : (i) températures associées au départ de matière (ii) masse perdue à ces températures. Nous avons utilisé cette analyse pour déterminer la température à laquelle la conversion des OCMs en nanoparticules de catalyseur carbures peut être considérée comme terminée comme cela sera détaillé au chapitre 3.

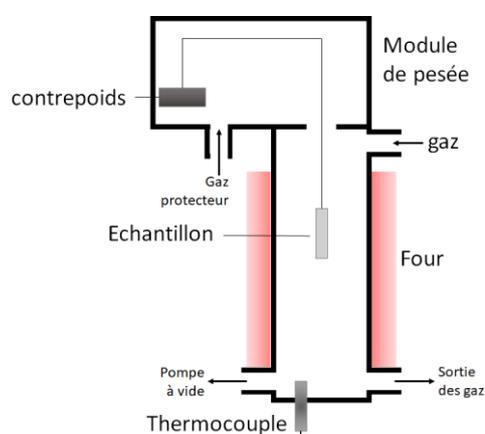


Figure 2.5. Schéma de principe d'un appareil ATG, l'échantillon est placé dans un creuset suspendu et relié à un contrepoids. L'entrée des gaz peut être destinée à un gaz de réaction ou un gaz neutre.

Les analyses ATG ont été réalisées sur un appareil *SETSYS Evolution* de chez Setaram avec une canne ATG/ATD. Les profils de température ont suivi une rampe de 5°C/min jusqu'à la température désirée avec un balayage d'argon à 20 ml/min. Une dizaine de milligrammes de nos composés a été introduite dans l'appareil pour réaliser les analyses. La dégradation thermique des réseaux d'octacyanométallates produit des cyanogènes (CN)₂ sous forme de gaz. Ce composé étant toxique, l'évacuation des gaz a été reliée à l'extérieur du bâtiment bien que les quantités de gaz produites soient très faibles.

1.3.2. Diffraction de rayons X sur poudre (DRX)

Diffraction de rayons X

Découverts en 1895 par le physicien allemand Röntgen (1845-1923), les rayons X sont à la base de différentes techniques d'analyse comme certaines spectroscopies ou la diffractométrie. Cette dernière est une technique fondée sur la diffraction de photons X qui correspond à un phénomène de diffusion

élastique, c'est-à-dire sans perte d'énergie (longueurs d'onde des photons inchangées après interaction avec la matière). Ces interactions entre la matière et le rayonnement X ne peut avoir lieu que si le rayonnement incident a une longueur d'onde du même ordre de grandeur que les grandeurs caractéristiques de la structure explorée et que cette dernière est cristallisée c'est à dire que son organisation atomique présente un ordre à longue distance.

Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives (pics de diffraction) sont identifiées par la loi de Bragg :

$$2d_{hkl}\sin\theta_b = n\lambda$$

avec d_{hkl} la distance inter-réticulaire de la famille de plans $\{hkl\}$ diffractant, θ_B l'angle de Bragg, n l'ordre de réflexion et λ la longueur d'onde de l'onde incidente. Ainsi, la loi de Bragg relie les angles auxquels sont observés les pics et les distances entre plans atomiques.

Puisque les plans cristallographiques peuvent être repérés par les indices de Miller, il est possible d'indexer les pics de diffraction selon ces indices k, h, l . Le faisceau de rayons X peut être polychromatique (méthode de Laue) ou, comme dans cette étude, monochromatique (méthode de Debye-Scherrer). Dans notre cas, il est produit grâce à une anticathode de cuivre. Le rayonnement émis est défini par un système de fentes et de fenêtres situées avant et après l'échantillon. Ce dernier est étalé sous forme de poudre (une dizaine de mg) qui tourne d'un mouvement uniforme autour d'un axe situé dans son plan permettant ainsi d'augmenter le nombre d'orientations possibles des plans réticulaires (figure 2.6). Les cristallites étant orientées au hasard, il y aura toujours une famille de plans donnant lieu à de la diffraction, de telle sorte que l'on obtiendra simultanément tous les faisceaux susceptibles de diffracter : ces faisceaux forment des cônes de demi-angle au sommet 2θ .

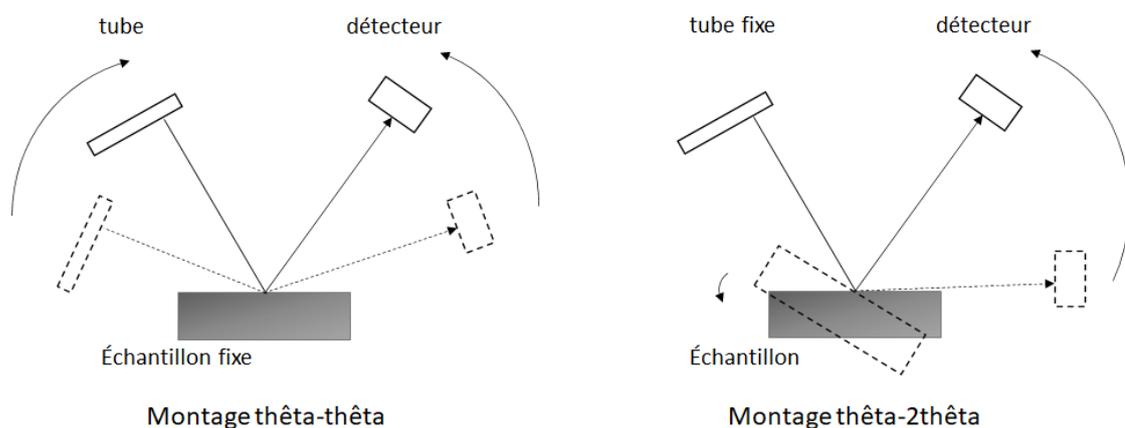


Figure 2.6. Balayage des échantillons en DRX avec deux types de montage. Le montage thêta-thêta où l'échantillon reste fixe et l'angle θ est balayé par le déplacement de la source et du détecteur. Le montage thêta-2thêta qui garde la source fixe alors que l'angle de balayage est modifié par le mouvement de l'échantillon et du détecteur. La configuration utilisée au cours de nos analyses DRX est la thêta-2thêta.

Le signal est collecté par un détecteur puis est tracé sous forme de courbe (figure 2.7) qui présente des pics à des angles bien spécifiques de diffraction. La position de ces pics est une véritable signature de l'arrangement des atomes à l'intérieur du cristal. Ce diffractogramme permet de caractériser sans ambiguïté l'échantillon : nous pouvons remonter à son système cristallin ainsi qu'à ses paramètres de maille. A partir de la largeur des pics on accède aux tailles et formes des cristallites ; à partir de l'intensité des pics, il est possible d'estimer la composition chimique du motif. Notre difficulté pour exploiter au mieux les diagrammes de diffraction a été la très petite taille des objets diffractant qui élargit chaque pic et le peu de matière solide disponible.

L'appareil de diffraction des rayons X utilisé est un *Brüker D8 Advance* avec une géométrie Debye Scherrer, un balayage de 2θ allant de 4° à 80° par pas de 0.0404° . L'appareil est équipé d'un monochromateur Ge (111). La longueur d'onde utilisée est celle de la raie $K_{\alpha 1}$ du cuivre ($\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$). Le détecteur est un *LynxEye*. Le dépouillement des diagrammes de diffraction a été fait à l'Institut Lavoisier de Versailles (ILV) à partir du logiciel TOPAS [276].

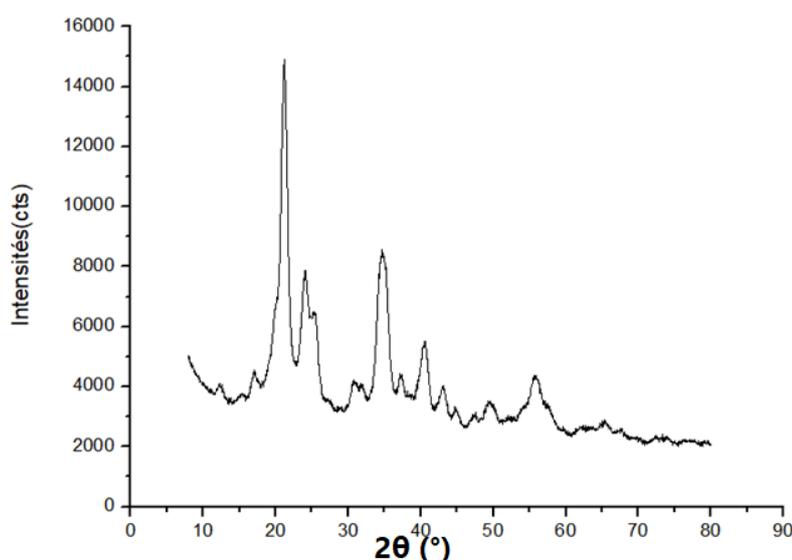


Figure 2.7 : Résultat de la DRX pour les réseaux Cs-Co-Mo. Le diffractogramme est assez complexe et possède de nombreux pics d'intensités différentes.

1.3.3. Analyse par microscopie électronique en transmission (MET)

Une fois les nanoparticules de précurseurs synthétisées, il faut les déposer sur différents supports soit pour les caractériser, soit pour effectuer les traitements thermiques permettant de synthétiser les carbures bimétalliques. L'utilisation et/ou la caractérisation de tous ces nano-objets nécessite de pouvoir les déposer de manière uniforme de telle sorte qu'il n'y ait que peu de risque de coalescence lors des montées en température mais qu'il y ait suffisamment de matière pour permettre d'en faire une analyse statistique représentative.

Dépôt de nanoparticules de précurseur sur grilles

Grilles de MET classique

L'observation des nanoparticules de précurseur se fait sur des grilles de Microscopie Electronique en Transmission (MET) en or ou en cuivre, recouvertes d'une peau de carbone (figure 2.8). Ce film peut être continu, troué à intervalles réguliers (quantifoil) ou troué de manière irrégulière avec une fraction surfacique trou/film faible (holey) ou élevée (lacey).

La peau de carbone possède des propriétés hydrophobes, ce qui affecte la répartition des nanoparticules puisque les réseaux d'octacyanométallates sont en suspension dans l'eau. L'eau, repoussée par cette surface hydrophobe, entraîne avec elle les nano-objets ce qui crée des agglomérats sur la grille. Afin d'améliorer cette répartition, les grilles MET sont placées 2 minutes dans un plasma d'argon et d'oxygène (75% Ar et 25 % d'O₂) : sous le bombardement ionique, des liaisons sont rompues en surface du carbone pour créer des radicaux très réactifs, prompts à interagir avec les molécules environnantes. Une goutte de solution préparée en 2.1 contenant les nanoparticules de précurseur est ensuite déposée sur la grille MET.

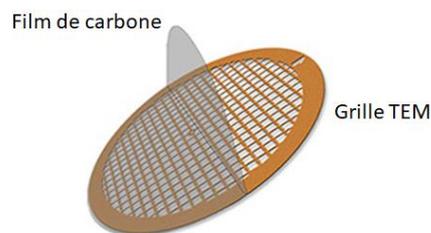


Figure 2.8. Exemple de grille utilisée en MET avec un film de carbone plein recouvrant le support métallique. C'est sur ce film de carbone que les échantillons sont déposés [277].

Grilles de MET E-chips

La croissance de nanotubes de carbone in-situ, dans un microscope environnemental, nécessite des grilles en silicium recouvertes d'un film de carbone avec des contacts électriques en or permettant de contrôler la montée en température de la lame mince (figure 2.9). En plus du passage au plasma cleaner dans les mêmes conditions que les grilles « classiques », un dépôt d'Al₂O₃ de 7 nm d'épaisseur est réalisé dans le but d'isoler le film de carbone des nanoparticules. Cette séparation est nécessaire afin de s'assurer que les nanoparticules catalyseurs ne puissent pas dans le film de carbone, le carbone nécessaire à la croissance des nanotubes. Une fois le dépôt d'alumine fait, ces Protochips sont placées 2 minutes dans un plasma d'argon et d'oxygène (75% Ar et 25 % d'O₂)

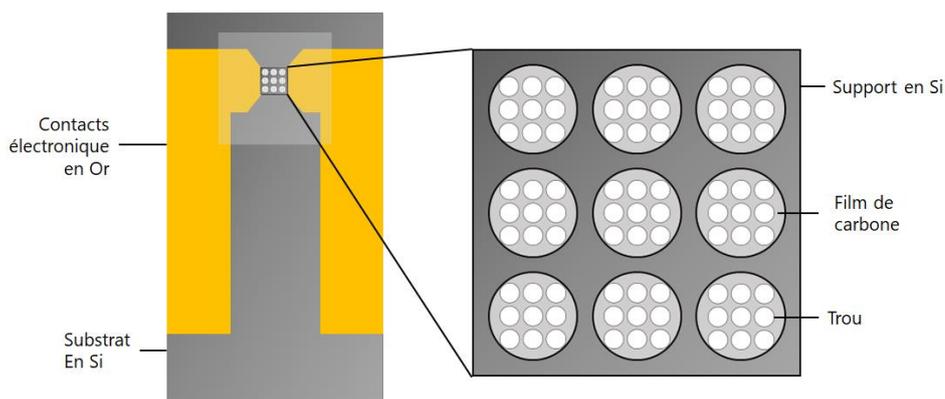


Figure 2.9. Schéma de principe d'une E-Chip de type Protochip semblable à celles utilisées dans cette thèse. Les contacts électriques en or vont permettre de chauffer l'échantillon présent sur le film de carbone pendant les expérimentations *in-situ*.

Ces grilles, E-chips Protochip, peuvent être placées, après croissance de tubes *in-situ*, dans le MET *FEI Titan 3 G2* pour des analyses poussées (imagerie STEM (BF, DF et HAADF) ainsi que la possibilité de réaliser un mapping EDX des échantillons) sans qu'il y ait de manipulations mettant en danger le contenu des grilles. L'analyse post-croissance est donc fidèle à l'expérience.

2. Synthèse et caractérisation des nanotubes de carbone

Avant de présenter la synthèse des nanotubes de carbone, il est nécessaire de s'intéresser aux substrats sur lesquels se feront ces croissances et à la façon dont les nanoparticules de précurseurs (c'est-à-dire les réseaux d'OCM) sont déposées sur les wafers.

2.1. Synthèse du silane et préparation des wafers

2.1.1. Synthèse du silane

Un silane est utilisé pour créer une couche mince auto assemblée à la surface de l'oxyde de silicium SiO_2 . L'utilisation de cette couche mince a été mise en place afin de garantir une répartition uniforme des nanoparticules d'OCMs sur sa surface. La terminaison pyridine du silane va former des ponts de coordination avec les nanoparticules d'OCMs et ainsi les fixer sur la surface.

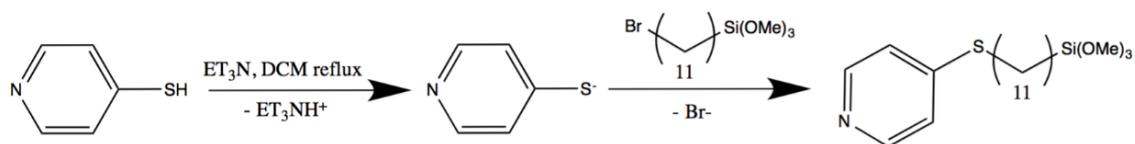


Figure 2.10. Réaction de substitution nucléophile pour former le silane.

La synthèse mise en œuvre pour obtenir le silane est une substitution nucléophile (figure 2.10). 1 ml triéthylamine séchée sur CaH_2 , 780 mg de mercaptopyridine et 2 ml 11-bromoundecyl triméthoxysilane (tableau 2.5) sont placés dans un tube Schlenk séché à l'étuve et portés à reflux à 40°C dans 20 ml de dichlorométhane distillé, sous atmosphère d'argon durant 24 heures.

Tableau 2.5 – Liste des produits utilisés lors de la synthèse du Silane et conditions de synthèse

Produits	CAS	Quantité
Triéthylamine sec	121-44-8	1 ml
Mercaptopyridine	2637-34-5	780 mg (1.1 eq.)
11-bromoundecyl triméthoxysilane	17947-99-8	2 ml (1 eq.)
Dichlorométhane	75-09-2	20ml
Ether diéthylique	60-29-7	200 ml
Pentane	109-66-0	200 ml

Une fois la réaction refroidie à température ambiante, 200 ml d'éther diéthylique (C_2H_5)₂O sont ajoutés au milieu réactionnel. Il se forme un précipité blanc qui est filtré et lavé avec du (C_2H_5)₂O. Le filtrat est récupéré et passé à l'évaporateur rotatif afin d'éliminer le solvant.

Le solide obtenu est ensuite mélangé à 200 ml de pentane pendant 1 heure. Le surnageant de pentane est recueilli et éliminé à l'évaporateur rotatif, donnant une huile jaune constituée du silane qui doit être conservée sous atmosphère inerte et à basse température afin d'éviter une séquence hydrolyse/polymérisation du produit au contact de l'eau. Au moment de réaliser le dépôt sur les wafers, le silane est solubilisé dans le toluène distillé pour obtenir une solution concentrée à 10^{-3} M.

2.1.2. Préparation des substrats de SiO_2

Les nanotubes de carbone sont synthétisés, dans notre cas, pour des applications en électronique, plus précisément pour la fabrication de transistors. Pour faciliter les mesures électriques potentielles, ces nanotubes sont directement synthétisés sur des substrats de silicium recouverts d'une couche d'oxyde SiO_2 épaissie de 100 nm. Ces wafers sont également recouverts d'un dépôt d' Al_2O_3 de 7 nm d'épaisseur. Avant d'y déposer les particules, les wafers sont nettoyés dans une succession de bains à ultrasons : 5 min dans l'eau distillée, 5 min dans l'isopropanol, 5 min dans l'acétone et 15 min dans le dichlorométhane distillé. Ils sont ensuite séchés avec un flux d'air sec puis placés dans un plasma cleaner et exposés 10 min à un plasma argon/oxygène 3:1.

Dépôt du silane sur wafer

Une fois sorti du plasma cleaner, le wafer est placé, durant 12 heures, dans une solution de silane concentré à 10^{-3} M solubilisé dans le toluène distillé. Il est ensuite rincé au toluène distillé puis au dichlorométhane et séché avec un flux d'azote. Après 2h à 100°C , le wafer est immergé dans une solution de nanoparticules de précurseur durant une heure, puis rincé à l'eau distillée pour ôter le surplus de particules et séché sous flux d'azote.

Dépôt sur wafer sans silane

La procédure est la même que celle du dépôt avec silane jusqu'à l'étape de nettoyage au plasma cleaner. Le wafer est ensuite placé directement dans la solution de nanoparticules de réseaux d'octacyanométallates durant une heure. Il est lavé à l'eau pour enlever le surplus de particules et séché sous un flux d'azote.

2.2. Synthèse des nanotubes de carbone par CCVD (Dépôts chimiques en phase vapeur)

Ce paragraphe est consacré à la description des différents réacteurs de CVD utilisés pour la croissance de nanotubes de carbone au cours de ce travail. Nous n'avons utilisé comme précurseur de carbone que du méthane CH_4 à une exception près. Nous avons choisi de jouer sur la pression de l'enceinte du four lors des différentes croissances ce qui a conditionné le choix des configurations CVD. En effet, les pressions faibles tendent à réduire les réactions indésirables en phase gazeuse et surtout augmentent l'uniformité des réactions sur la surface du substrat. Ces conditions seront donc privilégiées lorsqu'il s'agira d'obtenir des nanotubes individuels pour des observations en TEM. En revanche, travailler à pression atmosphérique permet d'obtenir plus facilement des croissances et de valider ainsi le rôle de catalyseur des particules formées.

Nous avons utilisé plusieurs types de bâtis : (i) la CVD du laboratoire de physique de l'ENS (LPENS) qui est une CVD fonctionnant à pression atmosphérique (CVD classique), (ii) les HFCVD (Hot Filament Chemical Vapor Deposition) du LPICM de l'École Polytechnique qui sont des CVD fonctionnant à basse et très basse pression (plateforme FENIX) et finalement (iii) la CVD in-situ du microscope NanoMax (LPICM) (dont le gaz précurseur est de l'acétylène C_2H_2) et travaillant là encore à très basse pression.

Quelle que soit la CVD utilisée, le processus de synthèse est toujours constitué de deux étapes : une première étape de transformation des réseaux d'OCM déposé sur les wafers en carbures métalliques par traitement thermique sous atmosphère neutre et une deuxième étape (qui est la synthèse des nanotubes proprement dite) qui consiste à exposer les particules de carbure au gaz carboné.

2.2.1. CVD « classique » ou APCVD (atmospheric pressure) du LPENS

On entend par « classique » un réacteur composé d'un tube en quartz placé à l'intérieur d'un four fonctionnant à pression atmosphérique. De façon très usuelle, l'arrivée des gaz se fait par l'une des extrémités du tube en quartz.

Les échantillons sont placés à l'intérieur du tube sur un support en quartz comme présenté figure 2.11. Le tube est enfermé dans un chauffage tubulaire. L'échantillon est placé directement dans la zone chauffante du tube.

La première étape consiste à purger le tube de tout gaz à l'aide d'un flux composé d'Ar, d'H₂ et du précurseur de carbone (CH₄) durant une dizaine de minutes pour s'assurer, notamment, de la désorption de l'eau présente naturellement dans l'air. Une fois la purge terminée, les flux de CH₄ et H₂ sont coupés pour ne laisser qu'un flux d'argon. Le réacteur ainsi que l'échantillon sont montés à la température de croissance souhaitée. Une fois la consigne de température atteinte, les nanoparticules de précurseur restent encore 5 min sous flux d'argon pour s'assurer que leur transformation d'OCM en carbures est complète et que les nanoparticules catalytiques désirées sont synthétisées. L'argon est ensuite coupé pour faire entrer du CH₄ et du H₂ (Flux de gaz entrant détaillé dans le chapitre 4) afin d'initier la croissance des nanotubes de carbone. Le rôle de l'hydrogène, ici, est de graver en continu le carbone amorphe qui se forme sur les parois du réacteur pendant la croissance [278].

L'étape de croissance dure 10 minutes. La température du four et l'arrivée de CH₄ sont ensuite coupées. Seuls persistent dans le tube en quartz un flux d'Ar (1300 sccm) et de H₂ (flux en fonction de la croissance) jusqu'à atteindre une température entre 150 et 200°C. L'arrivée de H₂ est ensuite coupée pour ne laisser qu'un flux d'argon (1300 sccm) jusqu'au refroidissement total du réacteur (entre 3 et 4 h de refroidissement au total) et récupération des échantillons.

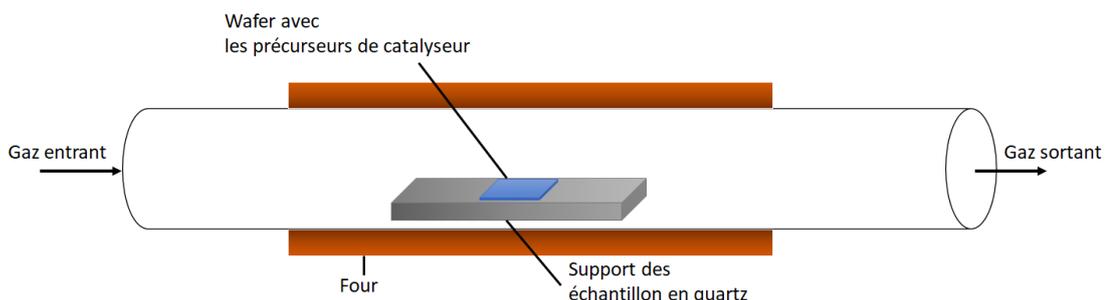


Figure 2.11. Schéma de principe d'un appareil CVD classique tel que celui utilisé au Laboratoire de Physique de l'ENS, GH201.

2.2.2. HFCVD (Hot Filament Chemical Vapor Deposition) à pression réduite du LPICM

Le réacteur de HFCVD du LPICM, est composé d'un tube cylindrique en quartz enfermé dans un chauffage tubulaire de 80 mm de large avec environ 250 mm de chauffage uniforme. Le tube est divisé en deux parties : une zone froide se trouvant hors du four et une zone chaude à l'intérieur du four (figure 2.12).

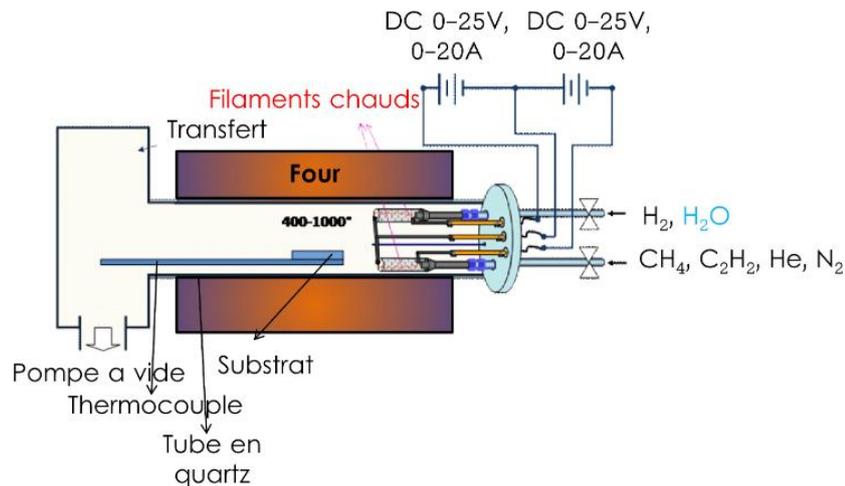


Figure 2.12. Schéma de principe de la HFCVD utilisée durant cette thèse, au LPICM (Ecole Polytechnique).

Avant toute croissance, l'échantillon est placé dans la zone froide du réacteur sous basse pression (10^{-6} mbar, sans entrée de gaz) ce qui permet la désorption des molécules d'eau.

Le réacteur de cette CVD est équipé, à son extrémité, de deux entrées de gaz, chacune ayant son propre filament chauffant de tantale de 0.4 mm d'épaisseur, soumis à une puissance de 500 W durant les croissances. Alors que la première entrée est utilisée pour l'introduction du précurseur de carbone - le méthane (CH₄) - la seconde est utilisée pour l'introduction de l'hydrogène (H₂). Les filaments sont à une distance fixe de l'échantillon, et, une fois chauffés, favorisent la décomposition locale du précurseur de carbone et la formation d'hydrogène atomique avant le contact avec l'échantillon. La puissance de chaque filament peut être contrôlée indépendamment. Cela laisse plus de place à l'optimisation et permet de contrôler la quantité d'hydrogène activée et de radicaux de carbone formés.

Le four est mis sous tension pour parvenir à la température de croissance choisie tandis que l'échantillon est maintenu dans la zone froide. Une fois la température atteinte dans la zone chaude, l'argon est introduit dans l'enceinte avec un débit de 100 sccm et le réacteur est placé à 90 mbar. Quand la pression est stabilisée, l'échantillon est introduit dans la zone chaude où la dégradation thermique des octacyanométallates a lieu durant 5 minutes. L'arrivée d'argon est ensuite interrompue puis remplacée par un flux de CH₄ et de H₂ avec des débits ajustés

au besoin de la croissance (c.f. chapitre 4). La pression dans le réacteur au moment de la croissance est de 10 mbar.

La croissance des CNTs a lieu pendant 30 minutes. A la fin de la croissance, l'échantillon est replacé dans la zone froide, les entrées de gaz sont fermées, la chambre est pompée, les filaments et le chauffage éteints. Lorsque la chambre atteint la température ambiante, l'échantillon peut être sorti du réacteur pour être caractérisé.

2.2.3. HFCVD de la plateforme Fenix du LPICM

La plateforme FENIX (figure 2.13) contient un réacteur HFCVD pouvant réaliser des croissances dans des conditions proches de celles du microscope ETEM NanoMax, c'est-à-dire à très faible pression (entre 10^{-3} et 10^{-8} mbar). Parce que l'on souhaite garder un vide secondaire, les flux de gaz introduits sont très faibles (de l'ordre de 5 sccm). Leurs arrivées se font au-dessus des échantillons pour une meilleure efficacité.

Le réacteur est constitué d'une enceinte métallique. La montée en température est assurée par le porte échantillon lui-même qui est traversé par un courant électrique. La puissance est de l'ordre de 1500 W. L'échantillon, comme dans la CVD à pression atmosphérique du LPENS, suit le même profil de température que celui du four.

Le reste du protocole de croissance est comparable aux croissances décrites précédemment : un prétraitement sous argon à $5 \cdot 10^{-3}$ mbar (0.6 sccm) durant 5 min après avoir atteint la température de croissance - une croissance de tubes à partir de CH_4 activé par filament chaud en présence de H_2 également activé. La pression et les débits sont ajustés en fonction des besoins des croissances.

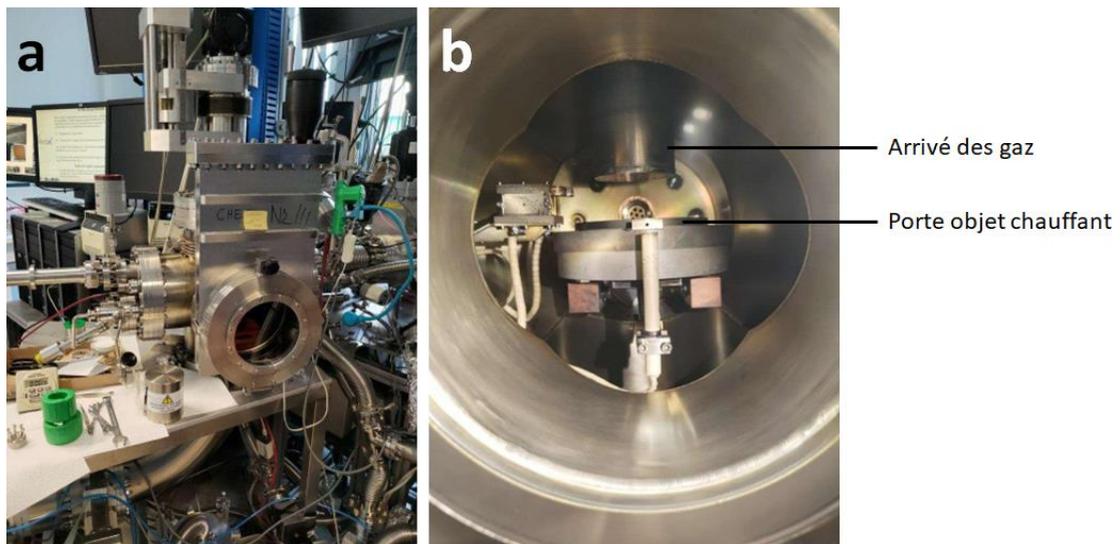


Figure 2.13. Plateforme FENIX du LPICM (École Polytechnique) avec son (a) réacteur CVD. (b) Zoom de l'intérieur du réacteur.

2.2.4. CVD in-situ dans NanoMax (MET environnemental)

Toutes nos expériences de croissance des CNTs *in-situ* ont été réalisées à l'aide d'un microscope électronique à transmission environnemental modifié (Titan ETEM 60-300ST) fonctionnant à 80 kV. Les espèces actives pour les croissances peuvent être générées sous forme de faisceaux d'atomes individuels, de molécules gazeuses ou de radicaux gazeux suivant les synthèses désirées (MBE ou CVD). La gamme de pression résiduelle au niveau de l'échantillon varie de 8×10^{-8} mbar à 1×10^{-3} mbar. Nous avons utilisé le montage avec des injecteurs de gaz permettant le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) sans faire fonctionner le craquage thermique pour produire des radicaux gazeux en début de croissance. Deux cellules CVD ont été installées et connectées au système de pompage différentiel externe. À l'intérieur du microscope, la cellule CVD est conçue de manière que le collimateur soit dirigé vers le porte-échantillon, à 3 mm de la zone de croissance. A l'extérieur du microscope, la cellule est connectée à une ligne de distribution de gaz (H_2 , O_2 , C_2H_2 , CH_4). La cellule peut fonctionner à différentes températures de croissance et différentes pressions allant de l'ultra-vide à environ 20 mbars. La pression de base dans la chambre de l'objet sans les cellules montées est de 10^{-7} mbar, valeur qui n'est pas affectée lorsque la cellule CVD est installée. Pour toutes les expériences, nous avons utilisé des membranes chauffantes SiC (carbure de silicium) avec différents revêtements fournis avec le porte-échantillon. La température est contrôlée par le porte-échantillon et toutes les températures indiquées sont basées sur les étalonnages fournis par l'entreprise. Une représentation schématique du microscope modifié et du porte-échantillon est présentée sur la figure 2.14.

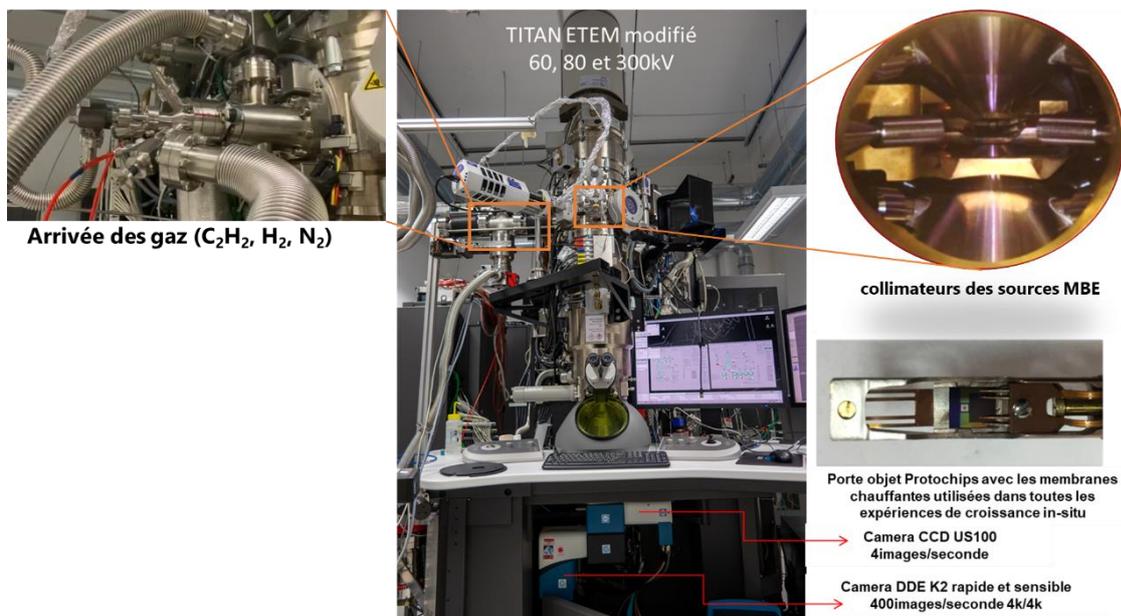


Figure 2.14. Microscope électronique à transmission environnemental modifié Titan ETEM 60-300ST, 80 keV « NanoMax », permettant de réaliser des réactions *in-situ*, notamment des synthèses CVD de nanotubes de carbone.

Durant toutes nos expériences nous avons utilisé comme précurseur de carbone un mélange $C_2H_2 - H_2$ pour contrôler le taux de carbone amorphe. L'étape de carburation des réseaux d'octacyanométallates s'est effectuée sous N_2 .

2.3. Caractérisation des nanotubes de carbone

Les échantillons de nanotubes ont été caractérisés par spectroscopie Raman et microscopie électronique (MEB et MET).

2.3.1. Spectrométrie Raman

Parmi les techniques de caractérisation des nanotubes de carbone mono-paroi, la spectrométrie Raman est la plus utilisée. Elle présente de nombreux avantages: elle permet d'avoir rapidement confirmation de la présence de SWCNTs sur un échantillon, elle peut couvrir une grande surface d'analyse et elle permet d'estimer les diamètres des SWCNTs présents sur l'échantillon.

Mise au point de manière simultanée par Raman [279] dans un milieu liquide et par Mandelstam [280] dans un cristal, la spectroscopie Raman repose sur la diffusion inélastique de la lumière lorsqu'elle rencontre de la matière et interagit avec les électrons de cette dernière. Cette interaction peut se traduire par l'excitation d'électrons, résultat de l'absorption de l'énergie des photons incidents $h\nu_0$. Les électrons reviennent rapidement à l'état fondamental en émettant des photons de même énergie $h\nu_0$, c'est la diffusion de Rayleigh (figure 2.15.a), ou des photons d'énergie différente de celle des photons incidents. Ces décalages en fréquences, ou *shift*, sont mesurables et correspondent à l'*effet Raman*.

La différence d'énergie entre les photons incidents et re-émis s'explique par la création ou l'annihilation d'un phonon. Si le matériau absorbe de l'énergie, le photon diffusé a moins d'énergie que le photon incident ($E = h(\nu_0 - \nu_1)$). C'est la diffusion Stokes (figure 2.15.b). Si, au contraire, le milieu perd de l'énergie, cela correspond à un gain d'énergie des photons $E = h(\nu_0 + \nu_1)$. C'est la diffusion Anti-Stokes (figure 2.15.c). Le signal de la diffusion Anti-Stokes est bien moins intense que celui de la diffusion Stokes qui est celui mesuré au cours des analyses en spectrométrie Raman.

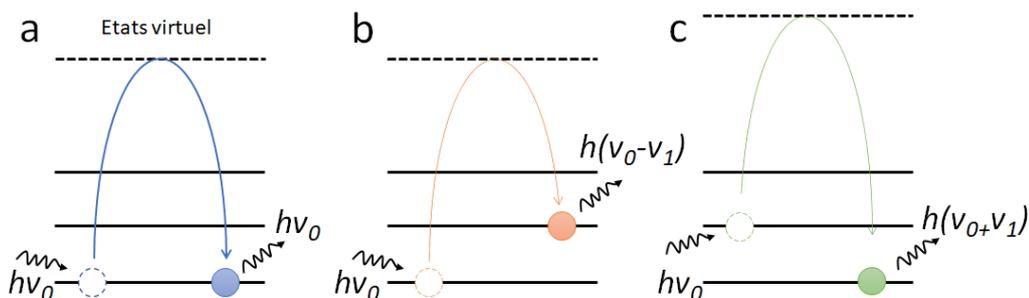


Figure 2.15. Les différents processus de diffusion de l'effet Raman (a) la diffusion Rayleigh, les énergies du photon incident et du photon diffusé sont identiques. (b) Le photon diffusé perd de l'énergie par rapport au photon incident, c'est la diffusion Stokes. (c) Au cours de la diffusion anti-Stokes, le photon réémis a plus d'énergie que le photon incident.

La spectrométrie Raman consiste donc à éclairer avec un faisceau monochromatique un échantillon. La lumière diffusée est ensuite collectée. La composante de Rayleigh est filtrée tandis que la diffusion Stokes est collectée par un détecteur CCD. L'intensité du signal diffusé est tracée en fonction du décalage en fréquence $h(\nu_0 - \nu_1)$.

Lorsque la valeur de la longueur d'onde du faisceau incident est proche d'une transition optique dans le matériau exploré, on observe un effet de résonance qui amplifie l'intensité du signal Raman d'un facteur 10^3 [281]. C'est cet effet de résonance qui est en jeu quand on fait de la spectroscopie Raman sur les SWCNTs. Dans un échantillon, seuls les tubes mono-paroi en résonance avec l'énergie du laser utilisé contribueront fortement au spectre Raman. Pour un nanotube de carbone mono-paroi, différents signaux sont des *signatures* en spectrométrie Raman : les modes RBM, G et D (figure 2.16).

Le mode G (de 1590 et 1570 cm^{-1}) est constitué de plusieurs composantes dont les plus intenses sont les pics G^+ et G^- qui sont associés, respectivement, aux déplacements atomiques le long de l'axe du tube et le long de la circonférence du tube.

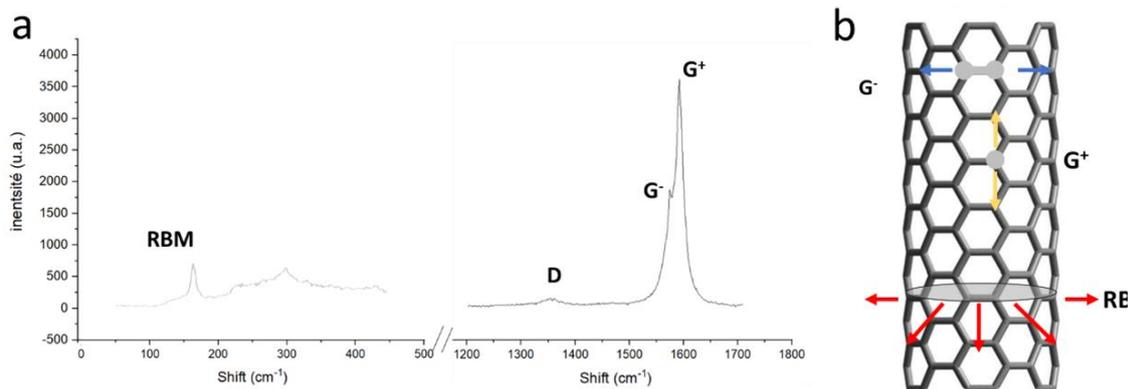


Figure 2.16. (a) Spectre Raman montrant les modes de résonance RBM, D et G. (b) Représentation des différents modes de vibration d'un SWCNT.

Le mode D, proche de 1350 cm^{-1} , traduit la diffusion élastique d'un électron (i) par des défauts structurels de surface, (ii) par la présence de carbone amorphe et (iii) par des défauts structurels du tube. Ainsi, la qualité d'une croissance est souvent quantifiée par le rapport d'intensité de la bande G sur celle de la bande D. Le mode RBM (radial breathing mode : entre 50 cm^{-1} et 500 cm^{-1}) correspond à la vibration cohérente de tous les atomes de carbone dans une direction radiale. L'intensité de cette contribution est inversement proportionnelle au diamètre du tube. Araujo *et al* [282] proposent une expression empirique de la fréquence de résonance RBM :

$$\omega_{RBM} = \frac{227}{d_t} \sqrt{1 + C_e d_t^2}$$

avec C_e une constante d'ajustement tenant compte des effets du milieu environnant le tube et d_t son diamètre.

Néanmoins, dans la littérature, la relation la plus utilisée est :

$$\omega_{RBM} = \frac{A}{d_t} + B$$

avec A et B (cm^{-1}) des constantes déterminées de façon expérimentale (tableau 2.6).

Tableau 2.6. Exemples de valeurs des constantes A et B issu de [282]

Méthode de croissance de SWCNTs	A	B
CVD avec alcool comme source de carbone [283]	217	15
CVD avec présence d'eau [284]	227	0
Ablation laser [285]	232	0
Croissance sur SiO_2 (catalyseur Fe) [286]	248	0
SWCNTs suspendu [287]	204	27
Croissance CVD sur SiO_2 (catalyseurs Fe, Ni, Co-W)[288]	235.9	5.5

Ces différentes relations permettent de remonter à une valeur du diamètre du nanotube ayant résonné à la fréquence RBM. Par ailleurs l'énergie du laser est dans la fenêtre de résonance d'une transition optique qui dépend des indices (n,m) du tube. Il est donc possible de déterminer complètement la structure des SWCNTs résonnants, à condition de connaître les énergies des transitions optiques en fonction des indices (n,m).

Pour ce faire, des abaques ont été établies, dont la première par Kataura (figure 2.17)[289] qui relie les énergies de transition optique permises E_{ii} des nanotubes de carbone en fonction de leur diamètre et leurs indices (n,m). Les énergies des transitions étant de valeurs très différentes pour les tubes métalliques et semi-conducteurs de même diamètre, ces abaques présentent des familles de points qui permettent de distinguer les tubes métalliques (en rouge) des tubes semi-conducteurs (en noir). Ce diagramme permet ainsi de lire directement la nature électronique du tube qui résonne.

L'utilisation de plusieurs lasers pour un même échantillon est nécessaire pour pouvoir balayer au mieux la dispersion des diamètres de tubes rencontrés lors d'une croissance CVD car leur décompte est fortement tributaire du nombre de longueurs d'onde différentes utilisées puisque seuls les SWCNTs qui entrent en résonance, ou en quasi-résonance, sont détectés.

A. Castan *et al* [290] ont montré dans leur article qu'une vraie différence existe dans la distribution de diamètres de SWCNTs réalisée à partir d'analyse MET et à partir de la spectrométrie Raman (3 longueurs d'onde). La spectrométrie Raman, bien que simple à mettre en œuvre, reste une technique d'analyse qu'il faut coupler à d'autres techniques pour pouvoir décrire de façon quantitative une croissance.

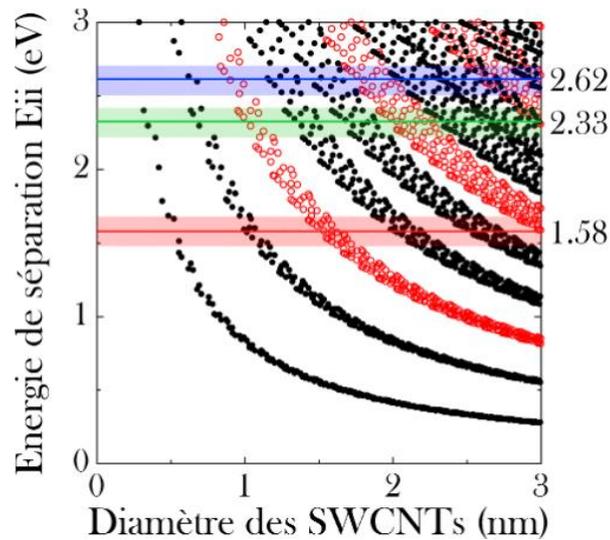


Figure 2.17. Diagramme de Kataura. Les points noirs correspondent aux SWCNTs semi-conducteurs, les points rouges correspondent aux SWCNTs métalliques. Les énergies associées aux lasers utilisés au cours de cette thèse ont été reportées sur le diagramme de haut en bas : laser bleu à 473 nm soit 2.62 eV, laser vert à 532 nm soit 2.33 eV et laser rouge à 785 nm soit 1.58 eV. Les bandes colorées autour de ces énergies sont les fenêtres de résonance des lasers. (± 100 meV) [4].

Tout au long de ce travail, nous considérerons ces deux techniques comme complémentaires dans la détermination de la distribution en diamètres des SWCNTs.

Afin d'exploiter nos cartographies Raman, les constantes utilisées sont celles de Zhang *et al* [288] utilisées lors de l'analyse de la croissance de tubes à l'aide de Co_7W_6 : $A = 235,9 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{nm}$ et $B = 5,5 \text{ cm}^{-1}$.

Données expérimentales liées à ce travail

Le spectromètre Raman utilisé est un *RENISHAW* (Microscope confocal Raman inVia™), équipé d'un objectif x1000 et de trois lasers, le premier dans le bleu (473 nm) avec une puissance de 2 mW, le second dans le vert (532 nm) avec une puissance de 2.5 mW et le troisième dans le rouge (785 nm) avec une puissance de 15 mW.

Les dimensions des cartographies étaient de 50 μm par 50 μm , avec un pas de 5 μm dans les deux directions du plan, ce qui revient à un total de 121 spectres enregistrés pour chaque cartographie. Nous avons utilisé un pas suffisamment grand pour éviter de détecter le même SWCNT plusieurs fois de suite, mais suffisamment petit pour ne pas risquer de parcourir une trop grande surface en une seule cartographie. Les cartographies ont été réalisées sur des emplacements aléatoires du substrat avec les trois longueurs d'onde d'excitation. Le même nombre de cartographies a été enregistré avec chaque laser sur des zones identiques.

3. Microscopie électronique

La première étape lors de la caractérisation d'un objet est de pouvoir l'observer pour l'analyser. Dès le début du XVIIème siècle les premiers microscopes optiques voient le jour. Ce sont des instruments qui ont permis un grand nombre d'avancées grâce à l'observation d'objets invisibles à l'œil : observation du sang en 1646 par Athanasius Kircher (1602-1660), découverte de la cellule en 1665 par Robert Hook (1635-1703) avec un microscope permettant un grandissement X 30, observation en 1674 de bactéries par Antoni Van Leeuwenhoek (1632-1723) qui développe une technique de fabrication de lentilles permettant une observation pouvant aller jusqu'à un grossissement X 270.

Cependant, le microscope optique a un pouvoir de résolution au mieux de 0.2 μm . En effet, pour définir le pouvoir de résolution d'un microscope, en dehors de la fonction instrumentale, il faut tenir compte de la diffraction de la lumière, inhérente à son caractère ondulatoire, par les diaphragmes introduits dans l'instrument, qui limitent le pouvoir de résolution du système optique (tache d'Airy). Lorsque deux points sont assez proches l'un de l'autre, leurs images, observées au microscope, peuvent se chevaucher. Il est impossible de séparer certains détails. La limite de résolution δ d'un microscope optique, *i.e.* la plus petite distance en dessous de laquelle deux points distincts et voisins ne sont plus dissociés, peut être exprimée par la relation (critère de Rayleigh) :

$$\delta = 0,61 \lambda n \sin\beta$$

avec λ la longueur d'onde d'illumination, n l'indice de réfraction du milieu et β le demi-angle du cône de lumière maximum accessible ($n \sin\beta$ est l'*ouverture numérique* de l'objectif). De cette expression est déduite une limite de résolution. Dans le domaine du visible, λ est compris entre 400 nm et 700 nm et, en considérant $n \sin\beta = 1$ (plus grande ouverture numérique possible), la résolution ne peut pas descendre en dessous de quelques centaines de nanomètres.

Pour améliorer le pouvoir de résolution d'un microscope, on ne peut que jouer sur la valeur de la longueur d'onde du rayonnement sonde. La *microscopie électronique* a été inventée en 1931 par Max Knoll (1897-1969), Bodo Van Borries (1905-1956) et Ernst Ruska (1906-1988). Un instrument a été mis sur le marché dès 1939.

Parce que la longueur d'onde associée aux électrons est de quelques pm, la limite de résolution a diminué drastiquement mais s'est heurtée à la qualité de la fonction instrumentale. L'optique électronique des appareils actuels permet d'atteindre des résolutions inférieures à 100 pm alors qu'elles étaient de l'ordre de 6nm sur les premiers appareils.

On distingue aujourd'hui deux grandes techniques de microscopie électronique : la microscopie électronique à balayage (MEB) et la microscopie électronique en transmission (MET).

3.1. Interaction électrons-matière

Dans un microscope électronique, quand le faisceau d'électrons (ou rayonnement électronique primaire) rencontre de la matière, il est transmis, diffusé et/ou absorbé (figure 2.18). On classe les phénomènes de diffusion en deux catégories : la diffusion élastique où l'électron conserve son énergie cinétique de départ et la diffusion inélastique où l'électron transfère une partie de son énergie par transfert au matériau irradié.

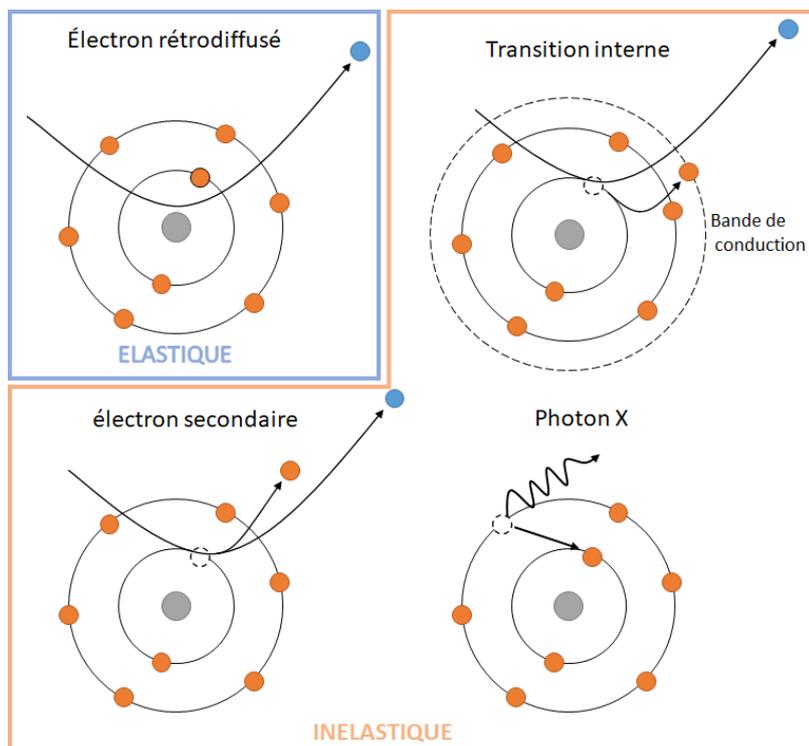


Figure 2.18. Représentation schématique des diffusions élastique et inélastique issues des interactions électrons/matière.

3.1.1. Diffusion élastique

Cette interaction se traduit, comme pour les RX, par une modification de la direction du faisceau primaire. Les électrons sont des particules fortement diffusées car ce sont des particules chargées : elles sont diffusées de façon élastique (par le biais des forces de Coulomb) par le nuage électronique et/ou par le noyau atomique (diffusion élastique incohérente : diffusion de Rutherford à rapprocher de la collision de type boule de billard [291]) tandis que les Rayons X n'interagissent qu'avec le nuage électronique des atomes. Parmi les électrons diffusés de manière élastique, on distingue trois contributions :

- Les électrons diffusés dans la même direction que le faisceau incident. Ces électrons sont appelés « faisceau transmis » (MET). Ce rayonnement permet de faire des images avec juste un contraste d'épaisseur.

- Les électrons déviés dans une direction faisant un angle compris entre 10 et 100 mrad par rapport au faisceau incident. Dans le cas MEB ce sont les électrons rétrodiffusés (BSE *back-scattered electrons*). C'est un rayonnement exploité au cours de cette thèse.
- La diffusion élastique issue de l'interaction avec le noyau positif, à des angles de diffusion beaucoup plus grands que les précédents. Les électrons qui diffractent aux grands angles contribuent à faire des images en HAADF (*high-angle annular dark field* en mode STEM *Scanning Transmission Electron Microscope*). C'est une technique utilisée au cours de cette thèse.

3.2.2. Diffusion inélastique

On exploite la diffusion inélastique de plusieurs façons :

- Après une ionisation, l'atome, ayant interagi avec le faisceau d'électrons incident, restitue une partie de l'énergie acquise sous forme de photons X ayant des énergies caractéristiques de l'élément chimique dont ils sont issus. Cela permet de faire de la spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (Energy X-Ray Dispersive Spectroscopy - EDS ou EDX). C'est une technique exploitée au cours de cette thèse.
- Il est également possible de mesurer la quantité d'énergie ou perte d'énergie de l'électron primaire transférée dans le matériau. Cela permet une analyse chimique du matériau par spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS, *electron energy loss spectroscopy*).
- L'interaction inélastique peut se solder par l'éjection d'électrons de faible énergie, par conséquent de libre parcours moyen très court. Ces électrons contribuent à faire des images de fort contraste topologique (MEB-SE) sans être caractéristiques des atomes émetteurs (matrice). C'est un rayonnement exploité au cours de cette thèse.

3.2. Microscope électronique à balayage (MEB)

Le MEB est une technique de microscopie électronique qui consiste à envoyer un faisceau d'électrons accélérés entre 1 et 40 keV (figure 2.19) balayer la surface d'un échantillon. Bien que la résolution du MEB soit de l'ordre de quelques nanomètres et que les objets que nous étudions soient en limite de résolution, c'est une technique que nous avons utilisée pour caractériser les nanotubes de carbone synthétisés (contraste topographique).

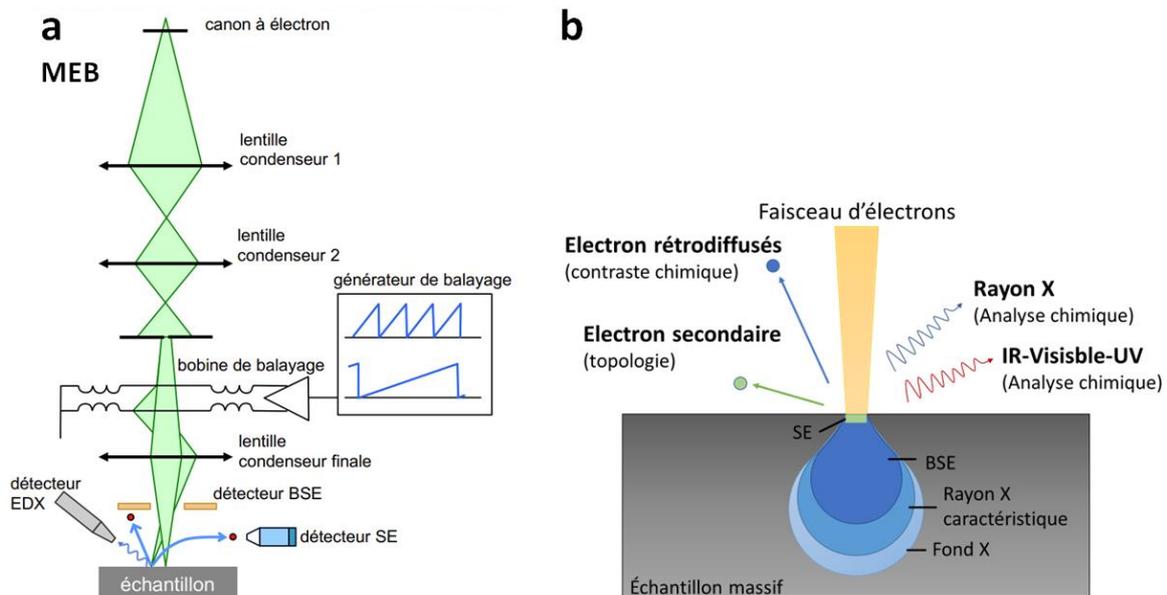


Figure 2.19. (a) Représentation schématique du microscope électronique à Balayage [F. Fossard]. Les électrons secondaires (SE), très sensibles aux variations à la surface de l'échantillon, fournissent des informations topographiques. Les électrons rétrodiffusés, issus de collisions élastiques, (BSE) permettent d'avoir accès à un contraste chimique ou un contraste de phases cristallines. Les rayons X, provenant de la désexcitation des atomes ionisés, permettent, quant à eux, d'obtenir des informations sur la nature chimique de l'échantillon (EDX) ; (b) Schéma représentant les différentes paires d'interactions électrons/matière (MEB).

C'est en 2006 que Nojeh *et al* [292] ont proposé un modèle expliquant l'observation des SWCNTs en MEB. Ils ont démontré par des calculs *ab initio*, que lorsqu'un électron primaire de haute énergie frappe la surface d'un nanotube, il n'est pas ralenti de façon significative et pénètre dans le nanotube. Une fois à l'intérieur, le potentiel électrostatique de l'électron augmente considérablement les niveaux d'énergie au sein du nanotube et permet aux électrons du nanotube de surmonter facilement la barrière énergétique ce qui leur permet d'émettre fortement des électrons secondaires. Pour l'observation de ces nano-objets un détecteur d'électrons secondaires *In-Lens*, détecteur situé dans la colonne, est nécessaire (figure 2.20). Le détecteur *In-Lens* présente l'avantage de pouvoir capter des électrons secondaires de très faible énergie (moins de 1eV). Dans le cas des nanotubes de carbone, les énergies calculées pour des électrons secondaires émis sont inférieures à 1 eV, donc uniquement détectables par le mode *In-Lens* du MEB.

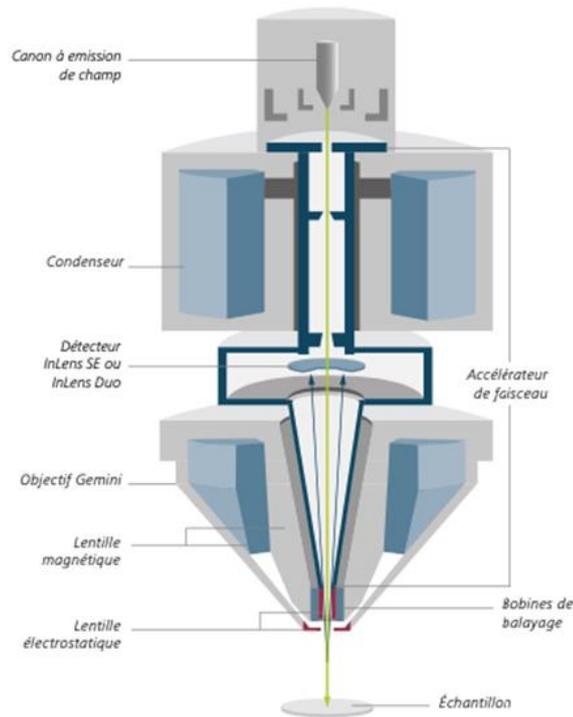


Figure 2.20 Coupe transversale schématique d'un détecteur In-Lens dans une colonne Zeiss Gemini

L'observation d'échantillons « post-croissance » nous permet de rapidement connaître les rendements de synthèse en mesurant la densité des lignes brillantes correspondant aux nanotubes à la surface du substrat. On peut aussi avoir accès aux longueurs approchées des nanotubes (figure 2.21). En revanche, le diamètre des CNTs observé sur une micrographie MEB ne correspond pas à une réalité physique.

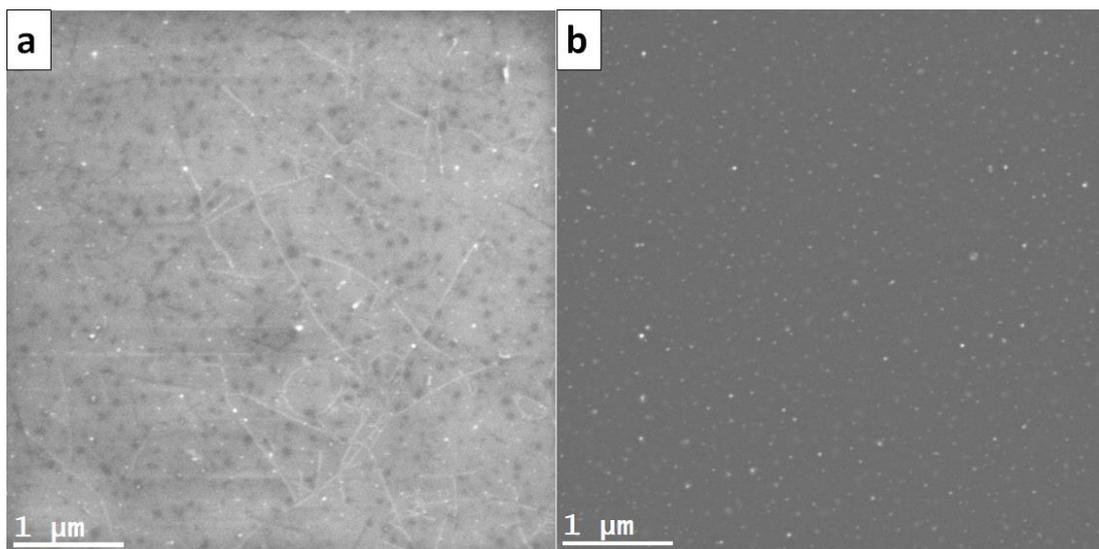


Figure 2.21. Image MEB (opérant à 5 kV) de nanotubes de carbone sur un substrat d' Al_2O_3 (a) en mode SE (électron secondaire). Contraste topographique. (b) même surface en mode BSE (électrons rétrodiffusés) permettant de mettre en avant les contrastes chimiques et donc de révéler la présence des nanoparticules de catalyseurs.

3.3. Microscopie électronique en transmission (MET) conventionnelle

La microscopie électronique en transmission (figure 2.22) nous permet d'observer des objets de très faible dimension. Néanmoins, la forte interaction électron-matière impose que l'échantillon étudié soit très mince (< 100 nm) si on veut pouvoir récupérer un signal en sortie (mode transmission).

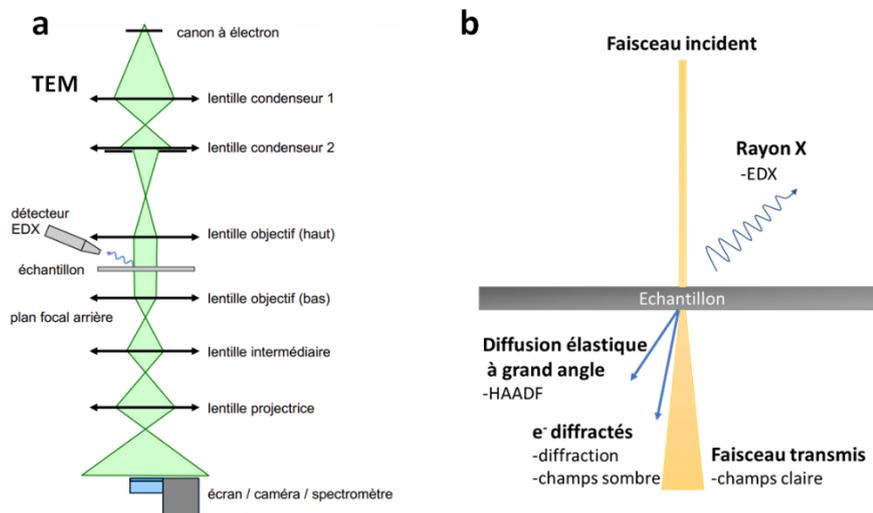


Figure 2.22. (a) Représentation schématique du microscope électronique en transmission [F. Fossard]. ; (b) Schéma représentant les différents signaux issus des interactions électrons/matière dans le cas de la microscopie électronique en transmission.

3.3.1. Transfert d'échantillon sur wafer vers grille MET

Après croissance, l'observation des nanotubes de carbone présents à la surface des wafers peut se faire à plusieurs échelles. L'utilisation d'un microscope à balayage ne demande aucune préparation particulière des échantillons tandis que l'observation en MET nécessite un transfert des tubes et nanocatalyseurs sur une grille (figure 2.23). Pour ce faire, nous procédons à l'enrobage de la surface du substrat recouvert de tubes et de particules par une fine couche de polyméthacrylate de méthyle (ref commercial : 495PMMA A4 dilué dans l'anisole), appelé PMMA, dont l'épaisseur dépend de la vitesse de rotation du spin-coater (figure 2.23.a). Nous avons choisi de déposer 200 nm (selon des abaques fournis permettant de lier l'épaisseur du film de résine déposé à la vitesse de rotation du mandrin du spin-coater) : le wafer est recouvert de quelques gouttes de PMMA puis soumis à une rotation de 500tour/min durant 90 secondes. L'ensemble (figure 2.23.b) est séché à température ambiante durant 12h.

Une fois la résine sèche, le substrat enrobé est déposé à la surface d'une solution de KOH à 1 mol/L durant quelques heures. La couche d'oxyde SiO_2 , présente sur le substrat, entre le film de PMMA et le silicium¹⁶, est gravée par la solution. Afin de permettre au film de se détacher plus facilement, il est possible de passer un peu d'acétone sur les arêtes du wafer ou de les gratter pour mieux exposer l'oxyde

¹⁶ Les 7 nm d' Al_2O_3 ne représentent aucun obstacle pour que KOH puisse graver la couche d'oxyde.

à la solution de KOH et faciliter le décollage du film. Ce dernier flotte à la surface de la solution. Il est récupéré, lavé à l'eau puis déposé sur une grille MET. L'ensemble est chauffé progressivement jusqu'à 120°C (30 min à 40°C puis montée de 20°C toutes les 20 minutes). Après avoir été refroidi à température ambiante, la grille MET est plongée durant 2h dans de l'acétone pour dissoudre la PMMA et mettre à nu les nanotubes et les nano-catalyseurs déposés sur la grille. Une fois séchée, la lame mince est prête pour l'observation.

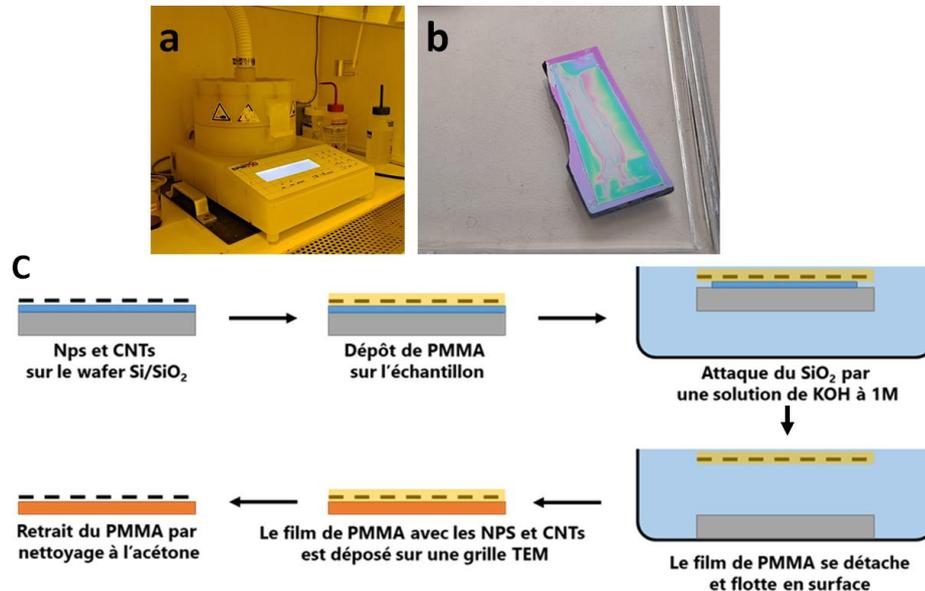


Figure 2.23 (a) Spin coater utilisé pour mettre le PMMA sur les wafers afin de les transférer sur une grille MET (b) wafer recouvert d'un film de PMMA d'environ 200 nm d'épaisseur. (c) Schéma de principe du transfert des nanotube de carbone et nanoparticules d'un wafer vers une grille TEM. Une couche de PMMA enrobe les NPS et CNTs par spin coating, puis l'échantillon est placé dans une solution de KOH à 1M pour ronger la couche de SiO₂. Le film de PMMA avec les NPs et les CNTS va ensuite flotter à la surface de l'échantillon et sera récupéré pour être replacé sur une grille TEM.

D'après des expériences menées au cours de sa thèse, Alice Castan [9] a montré que ce processus de transfert ne semble pas modifier la distribution des nanotubes de l'échantillon. En revanche, il peut y avoir une grande perte de matière à observer.

Durant les transferts réalisés pour cette thèse, nous avons constaté que les grilles utilisées ont été grandement dégradées par le protocole de transfert. La population observée est représentative de l'échantillon, mais la dégradation des grilles TEM nous empêche d'observer une grande partie de cette population.

3.3.2. Exploration du réseau réciproque

Diffraction des électrons

De même que pour la diffraction de rayons X, la diffraction électronique est contrôlée par l'angle d'incidence du faisceau d'électrons vis-à-vis des plans atomiques de l'échantillon.

La grande différence entre ces deux rayonnements est la valeur de la longueur d'onde qui leur est associée. Si on s'intéresse à la formulation vectorielle de la loi de Bragg qui se traduit par une construction géométrique (sphère d'Ewald) représentée figure 2.24, on constate que plus la longueur d'onde du rayonnement incident est petite plus le réseau réciproque auquel on a accès est dense.

On peut alors considérer que les plans réticulaires en situation de diffraction sont toutes les familles de plans tangentes à la direction incidente du faisceau d'électrons donc géométriquement en axe de zone par rapport à cette direction et que le cliché de diffraction obtenue est, par conséquent, *une coupe plane du réseau réciproque passant par l'origine et perpendiculaire au faisceau incident*.

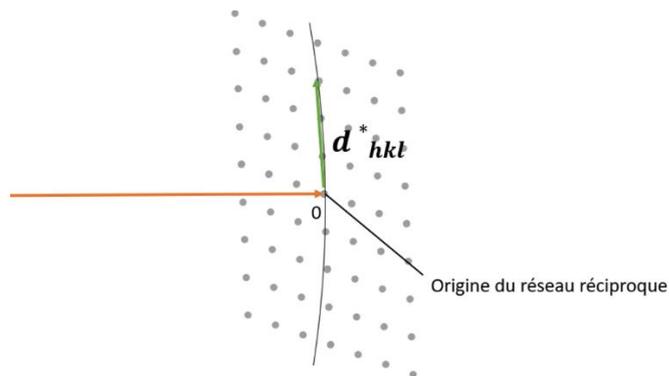


Figure 2.24. Construction de la sphère d'Ewald dans le cas d'un rayonnement électronique. La très petite longueur d'onde associée au faisceau d'électrons primaires se traduit géométriquement par une sphère d'Ewald de rayon extrêmement grand et permet donc l'accès à un espace réciproque dense.

A titre d'exemple, la figure 2.25b présente le cliché de diffraction d'une nanoparticule de $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ dont l'axe de zone est $\langle 011 \rangle$. Les taches de diffraction les plus proches et équidistantes à l'origine sont associées à la diffraction d'une même famille de plans réticulaires $\{111\}$. La mesure entre une tache du cliché et l'origine est égale à d_{hkl} . Elle permet d'obtenir la valeur de d_{hkl} et, ainsi, remonter au paramètre de maille du système cristallin étudié ou à une combinaison linéaire des paramètres de maille si le système n'est pas cubique (tableau 2.7).

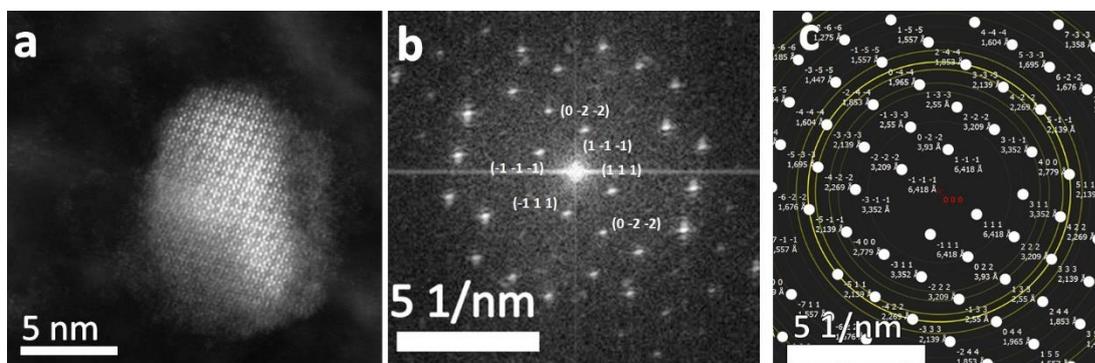


Figure 2.25 (a) Image STEM-HAADF d'une nanoparticule de $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ cristallisant dans le système $Fd\text{-}3m$ (b) Diffraction électronique de cette nanoparticule en axe de zone $[011]$ (c) simulation de la diffraction en axe de zone $[011]$ de la structure du $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ à partir du logiciel ReciPro [293].

Tableau 2.7 Paramètres de maille issus de la mesure de plusieurs g_{hkl} pour la nanoparticule de la figure 2.24. Le paramètre moyen est $a = (1.1105 \pm 0.0137)$ nm. Le paramètre attendu pour $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ est $a = 1.1116$ nm

g (nm^{-1})	d_{hkl}	h	k	l	a (nm)
1.561	0.6406	1	1	1	1.1095
2.531	0.3951	0	2	2	1.1175
3.881	0.2577	1	3	3	1.1233
4.760	0.2101	3	3	3	1.0917

Lorsque l'échantillon observé est un ensemble de nanoparticules (< 20 nm) il est difficile de faire diffracter une particule unique. Il est plus courant d'observer la diffraction d'un *ensemble*. Les orientations des particules étant aléatoires, le cliché de diffraction s'apparente à un diagramme de poudre (figure 2.26). Les réflexions se répartissent sur des anneaux concentriques qui correspondent aux différentes réflexions permises par le réseau cristallin. Chaque anneau correspond à une famille de plans réticulaires, de manière analogue à une diffraction de poudre avec des rayons X. La distance relative entre les différents cercles est facilement calculable pour chaque structure cristalline ce qui permet de les reconnaître rapidement.

Ce qui fait la force de la microscopie en transmission c'est qu'il est possible de combiner la diffraction à l'image. C'est donc un outil très puissant pour caractériser les cristaux. Mais qu'en est-il si nous n'avons pas accès à la diffraction (cas de nanoparticules isolées) ? Il est possible de faire une « diffraction numérique » à partir des images de la structure en haute résolution.

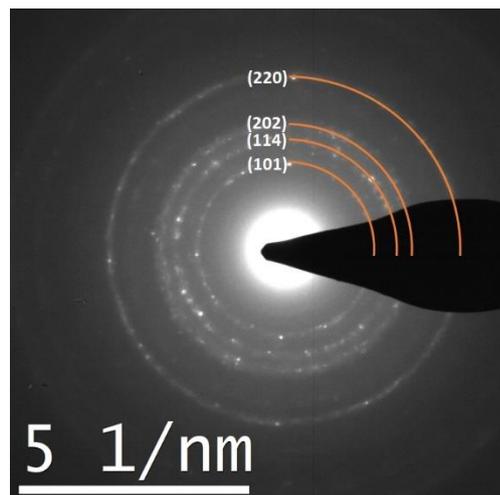


Figure 2.26 Diffraction électronique d'un échantillon de plusieurs NPs de Cs-Co-Mo ($I4/mmm$). L'ensemble des orientations des NPs forme des cercles comparables à une diffraction de poudre en rayons X. Les anneaux représentent la diffraction d'une famille de plans. Le rapport des distances relatives entre le centre de la diffraction et le rayon de deux anneaux consécutifs permet d'identifier le système cristallin dans lequel cristallisent les NPs.

Transformée de Fourier Rapide ou FFT (Fast Fourier Transform)

La Transformation de Fourier Rapide est un algorithme de calcul qui transforme un ensemble de données discrètes de l'espace direct dans un espace fréquentiel (ou réciproque).

Les images obtenues en MET sont constituées d'un ensemble de valeurs d'intensités discrètes en chaque pixel de l'écran qui représente une image dans l'espace direct de la structure atomique de l'échantillon (voir section 3.4). L'application de l'algorithme de la FFT à cette image permet une analyse des périodicités contenues dans cette image dans l'espace fréquentiel (ou réciproque) et donc d'obtenir un diagramme de diffraction numérique comme le montre l'exemple de la figure 2.27. Cette opération est très utile en pratique pour analyser les NPs individuellement quand elles sont trop petites pour en obtenir un cliché de diffraction électronique. En effet, sachant qu'il est possible de faire une FFT inverse de la diffraction numérique pour traiter et/ou recalculer une image, il est possible :

- De filtrer du bruit sur les images et d'en augmenter le contraste, en ajoutant des filtres bas et haute fréquence à la diffraction numérique avant d'en faire la FFT inverse ;
- de sélectionner certaines fréquences de la diffraction numérique pour identifier les zones de l'espace direct qui y sont reliées (un exemple en est donné sur la figure 2.27) ;
- d'identifier facilement différentes zones dans une même particule.

C'est donc une technique extrêmement utile et puissante pour le microscopiste. Néanmoins, il faut garder à l'esprit que mettre un filtre, c'est enlever de l'information. Il faut donc rester prudent sur les conclusions issues de cette opération.

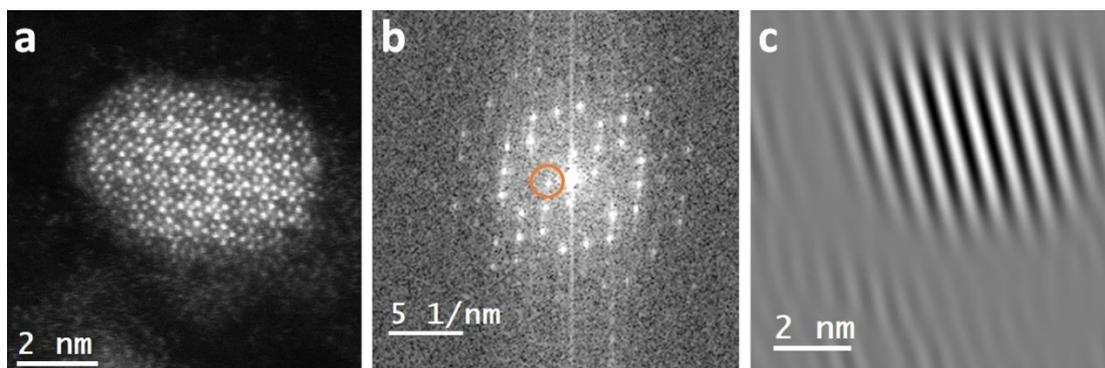


Figure 2.27. (a) Image STEM-HAADF d'une nanoparticule de $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ (b) Diagramme FFT de cette nanoparticule en axe de zone [011]. Le spot entouré correspond à un plan de la famille {111}. (c) FFT inverse avec un filtre entourant le spot mis en évidence en (b), La mesure de la distance moyenne entre les franges nous donne la valeur de la distance interréticulaire des plans d_{111} .

3.3.3. Différents types d'imagerie en MET

MET conventionnelle - champ clair ou Bright Field (BF)

L'imagerie en champ clair est un mode d'imagerie « conventionnel » du MET. Les micrographies sont faites en sélectionnant uniquement les électrons du faisceau transmis grâce à un diaphragme positionné au niveau de la lentille objectif. Le contraste noir correspond aux zones diffractantes tandis qu'apparaissent en clair les zones ne contribuant à aucune tache de diffraction comme le montre la figure 2.28.

Le champ clair est un mode d'imagerie bien adapté pour observer la morphologie et mesurer le diamètre des nanoparticules.

Afin que nos observations et mesures soient les plus représentatives possibles, les résultats présentés au cours de ce travail prennent en compte l'analyse d'au moins 500 nanoparticules provenant d'au moins 5 zones différentes, éloignées les unes des autres sur la grille MET.

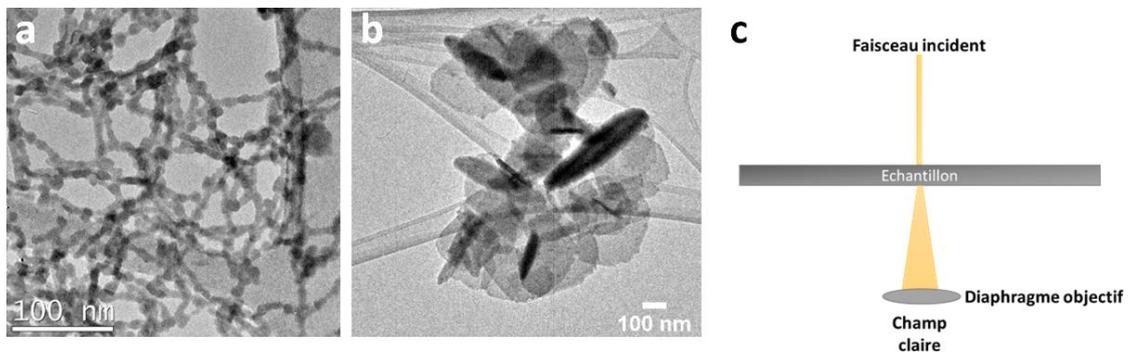


Figure 2.28. (a) Image MET du réseau d'octacyanométallates Cs-Co-W en contraste d'absorption (pas de sélection d'un faisceau en particulier). (b) Image de champ clair (contraste de diffraction) de gros grains de $\text{Cs}_2\text{Co}_7\text{Mo}_4$ après 2 semaines de croissance sans agitation. (c) Schéma représentant la sélection du faisceau transmis pour obtenir une image en champ clair.

MET conventionnelle – Champ sombre ou Dark Field (DF)

En sélectionnant une tache de diffraction avec un diaphragme objectif, il est possible de faire une image en champ sombre (figure 2.29b). Les zones qui contribuent à la diffraction des électrons sont celles qui apparaissent en clair sur la micrographie.

C'est un mode d'imagerie utilisé pour mettre en évidence les défauts (dislocations, joints de grains, macles ...) ou les différentes phases cristallines d'un échantillon. Nous ne nous en sommes pas servi au cours de ce travail en dehors de l'étude des macro-particules de $\text{Cs}_2\text{Co}_7\text{Mo}_4$, travaux non présentés dans ce manuscrit.

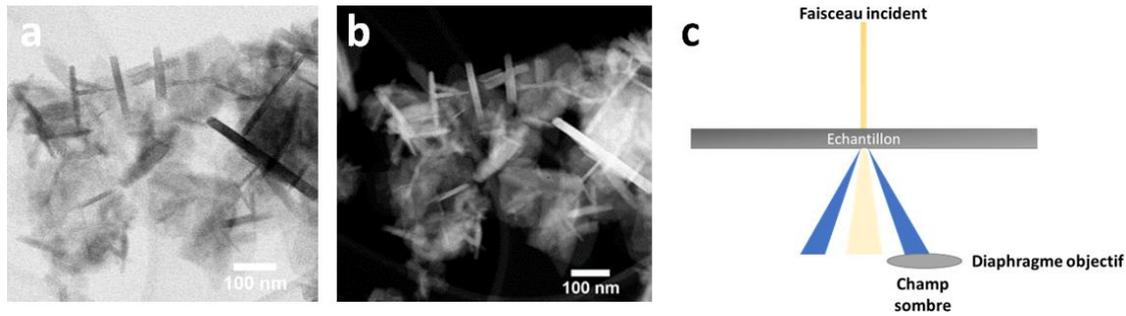


Figure 2.29 Imagerie de gros grains de $\text{Cs}_2\text{Co}_7\text{Mo}_4$ après croissance de plusieurs semaines. (a) champ clair. (b) Champ sombre. On constate la complémentarité du contraste entre les deux images. (c) Schéma représentant la sélection du faisceau diffracté pour obtenir un champ sombre.

3.4. Microscope électronique en transmission (MET) mode Balayage (STEM)

3.4.1. Le mode STEM-fonctionnement

Albert Crewe (1927-2009), physicien américain d'origine britannique, est l'inventeur du microscope électronique en transmission à balayage. En 1964, A. Crewe met au point le premier canon à électrons à émission de champ en collaboration avec Hitachi. Dans les années 1970 il met au point un microscope électronique en transmission à balayage (STEM à émission de champ) qui réussit à prendre des images d'un atome individuel. Dans ce manuscrit, plusieurs échantillons sont observés à l'aide de ce mode d'imagerie.

Le principe du STEM est le même que celui du MEB : un faisceau électronique de très faible diamètre (petite sonde, faisceau convergent) balaie la zone d'intérêt de l'échantillon. Le signal est généré en un point de l'échantillon, détecté et amplifié pour construire une image au fur et à mesure du balayage. Toutes les images apparaissent sur l'écran de l'ordinateur à un grossissement qui est uniquement contrôlé par les dimensions de balayage sur l'échantillon et non par les lentilles du MET. C'est un avantage très important du STEM : *il n'y a pas besoin de lentilles projectrices pour former l'image, donc pas d'aberrations, induites par des lentilles d'imagerie, affectant la résolution.* Cependant, il reste les aberrations de la sonde elle-même car nous utilisons une lentille pour la former. La qualité de l'image STEM peut, par conséquent, être améliorée par des correcteurs d'aberration de sonde.

Suivant les électrons sélectionnés, on obtient des images de contrastes différents contenant des informations différentes.

Il existe plusieurs détecteurs pour l'imagerie STEM (figure 2.30) :

- Un détecteur BF (bright-field) qui intercepte les électrons ayant diffusé aux petits angles ($< 0-10$ mrad) quel que soit l'endroit où le faisceau balaie l'échantillon. Ces images sont similaires aux images en champ clair obtenues par MET.

- Un détecteur ADF (*annular dark-field*) centré sur l'axe optique qui comporte un trou en son milieu, dans lequel se trouve le détecteur BF. Ce détecteur ADF intercepte les électrons ayant diffusé à des angles plus importants (10-50 mrad). C'est plutôt l'équivalent des images DF du MET à la différence près que les images ADF n'ont pas d'aberrations. Le contraste de l'image STEM ADF est supérieur au contraste de l'image MET DF, car moins bruité.
- Un détecteur HAADF (*High Angle Annular Dark Field*) : cet autre détecteur annulaire se trouve autour de l'ADF et capte les électrons diffusés à des angles très importants (> 50 mrad). Il s'agit du mode le plus utilisé lors de nos observations d'échantillons en STEM que nous détaillons dans la section suivante.

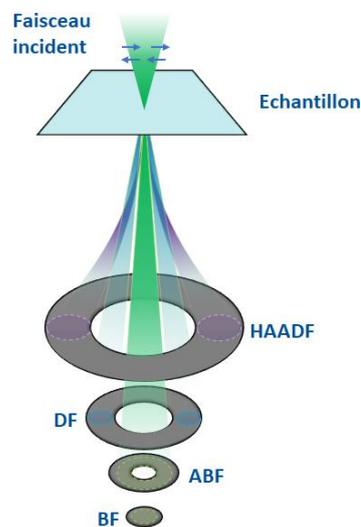


Figure 2.30 Formation d'images STEM : le détecteur BF (*Bright Field*) est placé dans un plan conjugué au plan du BF pour intercepter le faisceau direct et le détecteur champ sombre annulaire centré intercepte les électrons diffractés. Les signaux de l'un ou l'autre des détecteurs sont ensuite amplifiés.

3.4.2. Le mode STEM – HAADF

Le détecteur HAADF (nous avons utilisé un détecteur HAADF de Fischione installé sur un FEI TITAN³ G2) ne récupère que les électrons diffusés de manière incohérente là où la diffusion de Bragg est généralement négligeable (effet de contraste de diffraction lissé) mais où la diffusion élastique incohérente (diffusion de Rutherford) est maximale bien que de faible intensité. Cette intensité est fonction essentiellement du numéro atomique (Z) des éléments de l'échantillon car les électrons détectables aux angles élevés sont ceux qui ont eu une forte interaction électrostatique avec les noyaux des atomes rencontrés. Le contraste de l'image est donné par la variation de Z entre les différents constituants. Les exemples de la figure 2.31 illustrent que les zones des particules les plus claires sont celles qui concentrent les éléments les plus lourds. Les images en Z -contrast ont une résolution atomique.

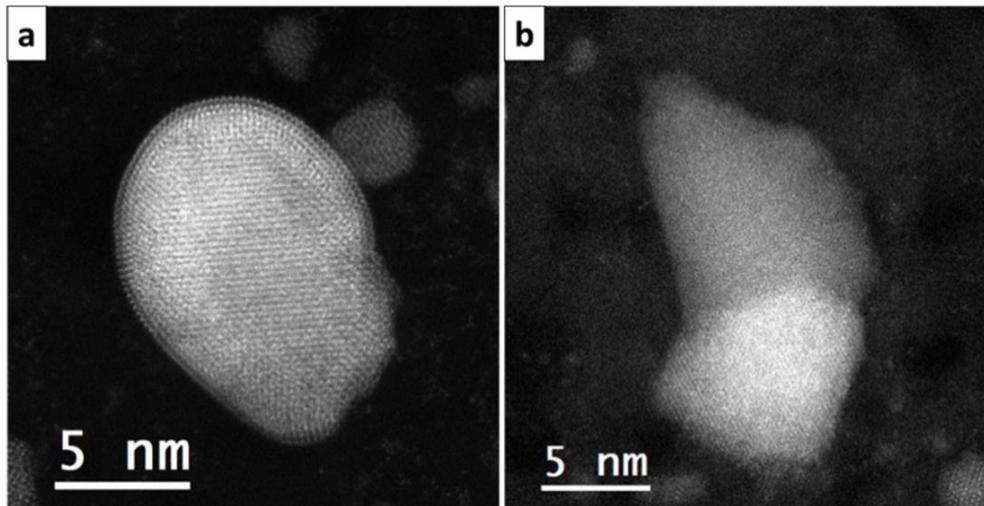


Figure 2.31. Image HAADF (a) d'une nanoparticule de $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ avec une enveloppe de quelques atomes de W en surface. (b) Nanoparticule de type Janus avec une phase supérieure et une phase inférieure de compositions chimiques différentes. Le contraste de la phase inférieure indique que celle-ci est plus riche en atomes lourds que la phase supérieure.

L'imagerie STEM-HAADF est une grande force dans la caractérisation des échantillons produits au cours de cette thèse. Les éléments présents dans nos nanoparticules (Co et Mo ou W) ont une grande différence de numéro atomique. L'image HAADF permet une discrimination chimique qui se voit en imagerie et s'applique très bien dans le cas de nos nanoparticules qui peuvent être composées d'un ou de deux métaux. On accède directement à l'hétérogénéité de l'échantillon (différentes structures, précipitation de phases de compositions différentes, ségrégations de phases, homogénéité des phases, etc) comme illustré sur la figure 2.31b. En revanche, cette grande différence de Z fait que le contraste du Co est écrasé par celui du W, par exemple, et la simulation des images n'en est que plus difficile. De même, l'observation simultanée de nanotubes de carbone est difficilement possible.

Simulation d'images HAADF

Nous avons été amenés à simuler des images HAADF afin de les comparer aux résultats expérimentaux. Pour ce faire, nous avons utilisé le logiciel Dr.Probe [294]. Ce logiciel permet, à partir d'une structure cristalline (sous forme d'un fichier.CIF) de construire un échantillon de dimensions souhaitées et de simuler une image HAADF dans les conditions du microscope (figure 2.32). Cette simulation nous permet de confirmer l'identification de la structure cristalline et l'orientation des nanoparticules qui sont observées au microscope.

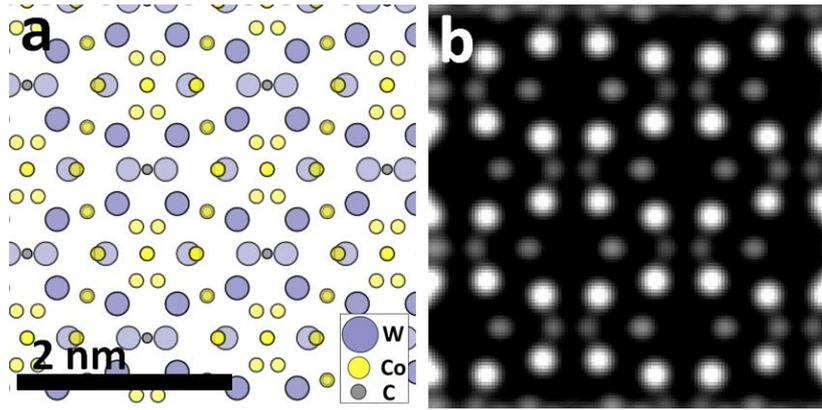


Figure 2.32 (a) Structure cristallographique du composé $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ projetée dans l'axe de zone $[001]$ (b) Exemple de simulation d'image HAADF à partir de la structure en (a) suivant l'axe de zone $\langle 001 \rangle$. Les atomes les plus lourds ont un très fort contraste (ici le W) tandis que les atomes plus légers (le Co) sont peu ou pas contrastés. Simulation obtenue à partir du logiciel Dr.Probe. [294]

4. Spectroscopie EDX (Energy-dispersive X-ray spectroscopy)

Parmi les rayonnements issus de l'interaction entre le faisceau d'électrons incident et l'échantillon (Figure 2.21), l'exploitation des photons X est celle qui permet d'obtenir des informations importantes sur la composition chimique des NPs synthétisées. Le principe consiste à compter les rayons X, générés par les interactions inélastiques entre les électrons primaires et la matière traversée, en fonction de leurs énergies, caractéristiques de la transition, donc de l'élément avec lequel les électrons primaires ont interagi (figure 2.33).

Les photons X sont collectés par un détecteur SDD (diode semi-conductrice) situé au-dessus de l'échantillon, orienté vers celui-ci et refroidi pour supprimer au mieux les RX ne provenant pas de la lame mince et le bruit thermique de la diode. Les photons sont comptés et ordonnés en fonction de leur énergie pour former un spectre (figure 2.34) dont les pics correspondent à des transitions électroniques propres à chaque élément chimique de l'échantillon. Il est ainsi possible d'identifier les éléments présents dans la zone explorée.

On peut remonter aux proportions relatives de chaque élément présent sur la section de l'échantillon observé en intégrant le nombre de coups attribués à cet élément. Avec un degré de précision raisonnable avec la méthode Cliff Lorimer (de l'ordre de 5%), on peut considérer que l'intensité I_A des rayons X de l'élément A dans une lame mince est proportionnelle à sa concentration C_A . Puis, la stœchiométrie du composé est calculée par comparaison des intensités des pics présents. L'analyse quantitative nécessite un contrôle ou une connaissance de l'épaisseur de l'échantillon ou, dans notre cas, de l'épaisseur des particules.

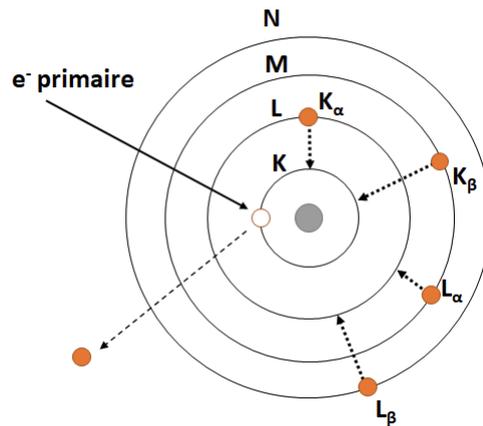


Figure 2.33. Gamme de transitions électroniques produisant des émissions de rayons X caractéristiques K et L : Si un électron de la couche électronique K est éjecté par une radiation excitatrice primaire et crée un trou, un électron de la couche L ou M "descend" à un niveau énergétique plus bas et vient combler le trou, on parle alors de transitions K_α ou K_β . Lorsqu'une lacune est créée sur une couche L, un électron de la couche M ou N descend à un niveau énergétique inférieur et va occuper le trou (transitions L_α ou L_β), etc. Au cours de ces processus il y a création de photons X d'énergie $E_{RX} = E_{n'} - E_n$. Ces photons ont une énergie propre à la transition réalisée par l'électron du cortège électronique qui comble une lacune.

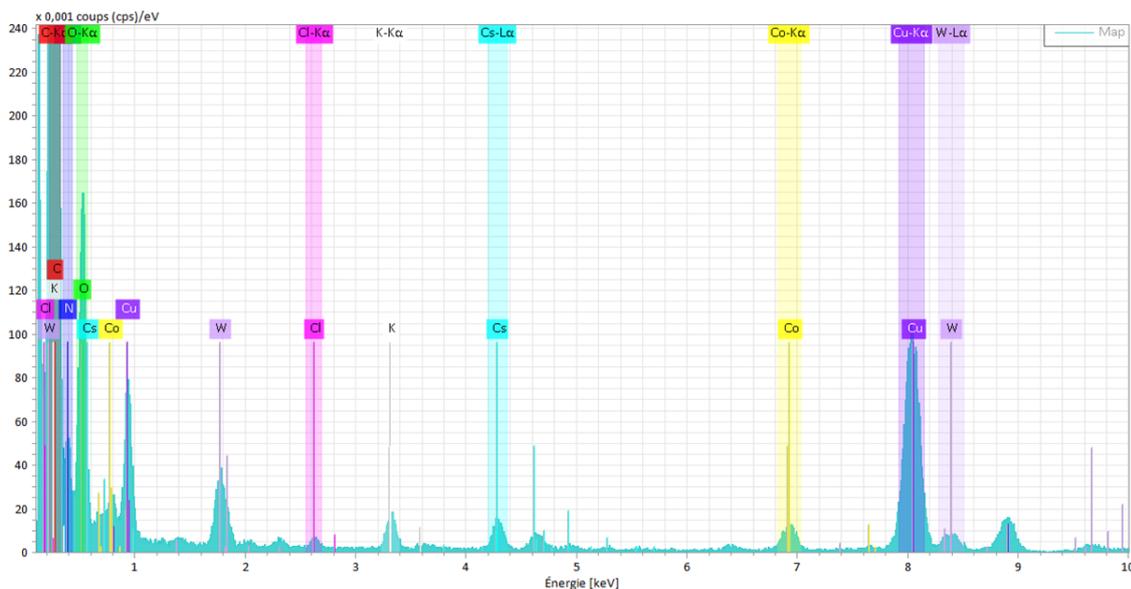


Figure 2.34 : Exemple de spectre EDX traité par le logiciel Bruker Esprit 2.0. Les éléments sont assignés en fonction des quantités d'énergie captées lors de l'émission de photons X.

Avec un balayage point par point sur une plage de l'échantillon (mode STEM), on peut suivre les variations relatives de chaque élément présent et obtenir ainsi un jeu de cartes de répartition des éléments présents sur la lame mince (figure 2.35).

Ces analyses ponctuelles dans des zones choisies permettent de préciser les concentrations de chaque zone et apportent d'importantes informations sur la répartition des éléments dans un échantillon (mise en évidence de ségrégations

de phase dans des nanoparticules ou confirmation / infirmation de l'homogénéité de l'objet). En revanche, il est souvent à craindre des évolutions de concentrations en cours d'analyse sous l'impact du faisceau c'est pourquoi on s'impose un taux de comptage assez faible.

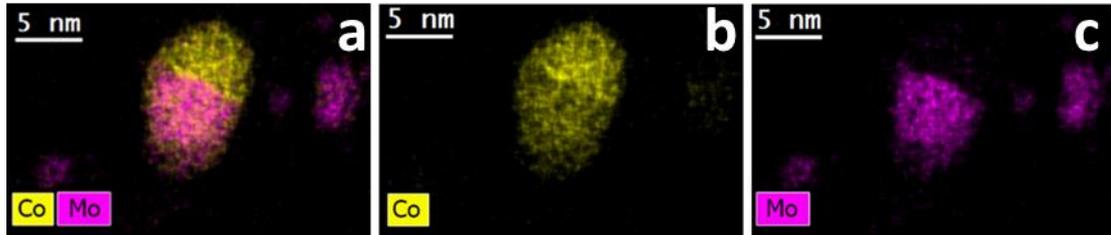


Figure 2.35. Analyse EDX d'une nanoparticule qui met en évidence une séparation de phase entre les parties supérieure et inférieure de la NP. (a) Nanoparticule avec une ségrégation de phase. (b) La phase supérieure est composée de Co et (c) la phase inférieure est un système bimétallique identifié comme contenant autant de Co que de Mo. (Co $K\alpha_1=6.930$ KeV, Mo $L\alpha_1= 2.293$ keV, Cs $L\alpha_1= 4.286$ keV.)

5. Caractéristiques des microscopes utilisés dans ce travail

Le tableau 2.8 récapitule les caractéristiques des microscopes utilisés dans ce travail. Nous avons fait des observations de routine sur un FEI CM20 (LEM) et un JEOL 2100 plus (ICMMO). Le FEI TITAN³ G2 (Centrale Supélec) nous a permis de réaliser les études en STEM et des analyses chimiques en haute résolution sur certains échantillons afin de déterminer les compositions chimiques et les structures cristallines précises de nanoparticules. Nous avons eu accès au microscope environnemental NanoMax (LPICM), qui est un TITAN ETEM G2 équipé d'un correcteur d'image Cs et que nous n'avons utilisé qu'en mode CVD à 80kV. Il s'agit d'un microscope prototype conçu en collaboration avec le constructeur Thermofischer. Le microscope est équipé d'une caméra UltraScan CCD 2kx2k et d'une caméra K2 à électrons directs. Le caractère unique du microscope ETEM-NanoMax réside dans la conception des sources de matière, des porte-échantillons et des moyens de pompage. La configuration adoptée est d'une grande versatilité. Toutes les observations in-situ ont été faites à l'aide d'un porte d'échantillon Protochips Fusion qui a été légèrement modifié afin d'être compatible avec les collimateurs de cellules CVD.

Enfin, nous avons utilisé un MEB TESCAN MIRA3, équipé d'un canon à effet de champ, une tension de travail de 1 à 30 kV. Il est équipé de détecteurs SE, BSE, InLens-SE et InLENS-BSE.

Tableau 2.8. Liste des microscopes électroniques utilisés durant les expérimentations de cette thèse.

Microscope	Labo	Type	Source e ⁻	Tension d'accélération	Correction	Résolution	mode utilisé
FEI CM20	LEM	MET	LaB ₆	200 KeV	-	0.27 nm	champs clairs
FEI Titan³ G2	MSSMat	MET	X-FEG	200 KeV	Correcteur Cs Image	80 pm	Champs clairs champs sombre STEM-HAADF
FEI Titan « NanoMAX »	LPICM	ETEM	X-FEG	80-200 KeV	Correcteur Cs Image	0.10-0.20 nm	Champs claire
MEB LEM	LEM	MEB	FEG	1-30 kV	-	<5 nm	In Beam SE In Beam BSE, In-Lens SE In-Lens BSE

Chapitre 3 : Synthèse des nanoparticules catalytiques

1. Réseau d'octacyanométallates (OCMs)

Ce chapitre est consacré à la voie de synthèse chimique de nanoparticules de carbures bimétalliques que nous avons développée à partir de précurseurs d'octacyanométallates. Notre objectif est de les utiliser comme catalyseurs de synthèse de nanotubes de carbone. Le chapitre est organisé en deux parties. La première partie traite des réseaux d'octacyanométallates (OCMs) qui constituent les nanoparticules de précurseur. Elle présente leur synthèse et leur caractérisation cristalline et chimique puis une étude de leur comportement de vieillissement. Enfin, nous étudions la généralisation du procédé à la synthèse de précurseurs trimétalliques.

La seconde partie est consacrée à l'obtention et à la caractérisation des deux systèmes de carbures bimétalliques Co-Mo et Co-W, retenus pour être testés comme catalyseurs. Nous détaillons le procédé thermique qui permet de transformer de façon contrôlée les NPs de précurseurs en carbures. Nous présentons une étude détaillée, utilisant différentes techniques de microscopie électronique, de la structure cristalline et de la composition chimique des différentes particules obtenues à l'issue du traitement de carburation.

1.1. Synthèse

Les réseaux à base d'octacyanométallates sont des réseaux tridimensionnels composés de métaux reliés entre eux par des ponts $C\equiv N$. Comme cela a été mentionné au chapitre 2, la synthèse utilisée pour les obtenir est une adaptation du procédé mis en œuvre pour la synthèse des PBAs [295]. Son point fort est sa polyvalence pour synthétiser les complexes de métaux de transition. Nous l'appliquons dans ce travail à deux systèmes bimétalliques Co-Mo et Co-W. Les OCMs sont obtenus en utilisant, comme brique élémentaire, des cyanométallates de la forme $[M(CN)_8]^{4-}$ entourés de 8 ligands CN, tels que $K_4W(CN)_8$ et $K_4Mo(CN)_8$ utilisés dans ce travail. Ces composés sont mis en contact avec des sels d'autres métaux d'intérêt, tels que $CoCl_2$ pour nos études. À partir de ces composés, les réseaux d'octacyanométallates sont obtenus en suivant le protocole décrit dans le chapitre 2 (figure 3.1). À l'issue de ces synthèses, nous obtenons des NPs d'OCMs en suspension dans l'eau. Ces NPs sont les précurseurs qui deviendront par la suite les NPs de carbures.

Une fois les NPs obtenues, elles sont caractérisées par microscopie électronique et diffraction des rayons X.

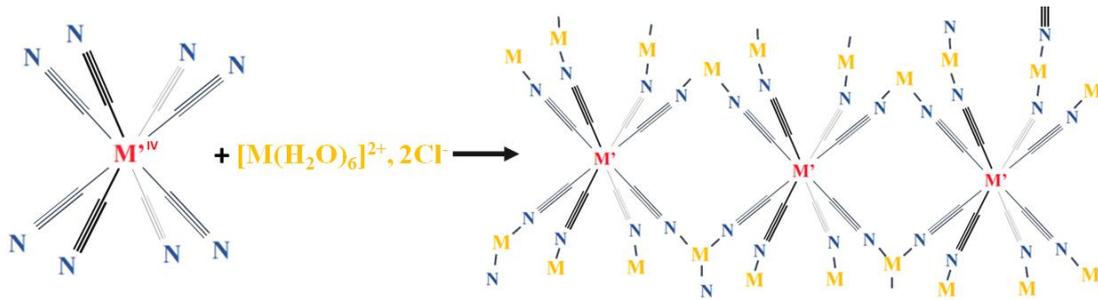


Figure 3.1 Schéma de principe de la formation des OCMs à partir des métaux M (Co) et M' (Mo ou W)

1.2. Structure cristalline

Pour caractériser les NPs de précurseurs, nous disposons des diffractions électroniques et de RX. La première s'avère complexe à analyser. En effet, les raies sont nombreuses et la variation des intensités très importante (figure 3.2) ce qui rend hasardeuse l'exploitation du cliché de diffraction. En revanche, nous avons pu exploiter la diffraction des Rayons X de poudres obtenues en faisant précipiter la solution à l'aide d'une solution de CaCl_2 à 2M. Bien que n'ayant pas obtenu de monocristaux d'OCM qui auraient permis une résolution directe de la structure cristalline, nous avons pu identifier le système cristallin des réseaux d'octacyanométallates synthétisés par comparaison avec les structures publiées sur des systèmes proches.

Les diagrammes de Rayons X ont été réalisés par Claire Sanchez (ONERA) puis interprétés par Nathalie Guillou de l'Institut Lavoisier de Versailles (ILV).

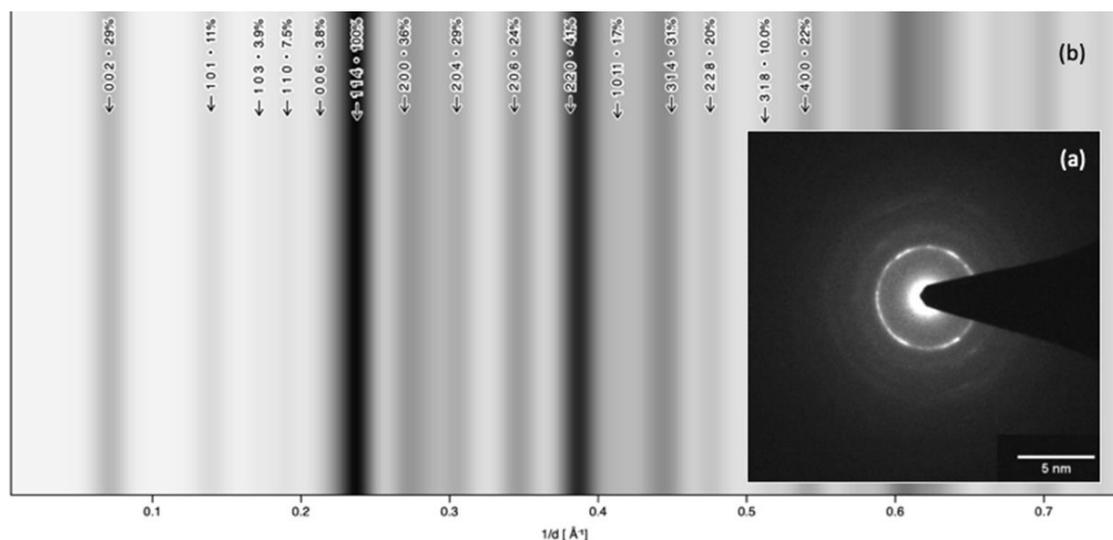


Figure 3.2 Analyse de la diffraction électronique du composé Cs-Co-Mo (a) Cliché expérimental (TEM FEI - CM 20 opérant à 200 kV) et (b) simulé à l'aide du logiciel CrystalMaker[®] X (version 10.8.1) à partir de la structure proposée par Hozumi et al [296]. Chaque raie est repérée par ses indices de Miller et son intensité relative (en %).

On s'aperçoit de la difficulté d'exploiter une telle diffraction car la première raie visible est sans doute la réflexion (114) tandis que la réflexion (002) est certainement masquée par le faisceau incident.

K. Imoto *et al.* [265] et Herrera *et al.* [263] ont travaillé sur des structures identiques aux nôtres à ceci près que leurs mailles ne contenaient pas de césium et que les charges étaient équilibrées par création de lacunes d'octacyanométallates dans la structure, compensées en ajoutant des molécules d'eau. En simulant les diagrammes DRX de ces structures afin de les comparer avec nos résultats expérimentaux (figure 3.3), il est clair que nos composés ne cristallisent ni dans le groupe d'espace $I4/m$ ni dans le système orthorhombique $Cmca$ propres à ces structures. Par ailleurs les analyses EDX des réseaux d'OCM (voir section 1.3) attestent de la présence de césium dans les particules.

En revanche, en comparant nos résultats au diagramme de diffraction simulé (figure 3.4) à partir de la structure $Cs_2Cu_7[Mo(CN)_8]_4 \cdot 6H_2O$ proposé par Hozumi *et al.* [296] pour le système Cu-Mo, structure contenant autant de Cs que dans nos composés, nous retrouvons une similarité des angles de diffraction. Pour s'en convaincre, nous avons simulé les diffractogrammes à partir du modèle cristallographique proposé par Hozumi *et al.* [296] en ajustant au mieux les paramètres de ce modèle afin que le diffractogramme simulé soit le plus proche possible du diffractogramme mesuré (figure 3.5). En faisant la différence entre les deux diagrammes on peut affirmer que le modèle cristallin utilisé est correct. Les angles de diffraction sont les mêmes mais il est difficile d'affiner les intensités car nous ne connaissons pas précisément la position des molécules d'eau dans la maille de nos composés ni le taux d'amorphe dans les poudres utilisées pour la diffraction. Un affinement correct ne peut se faire que sur des monocristaux.

Nous concluons, par identification, que Cs-Co-W et Cs-Co-Mo cristallisent dans le groupe d'espace $I4/mmm$ avec des positions de plans atomiques identiques même si le motif n'est pas entièrement résolu.

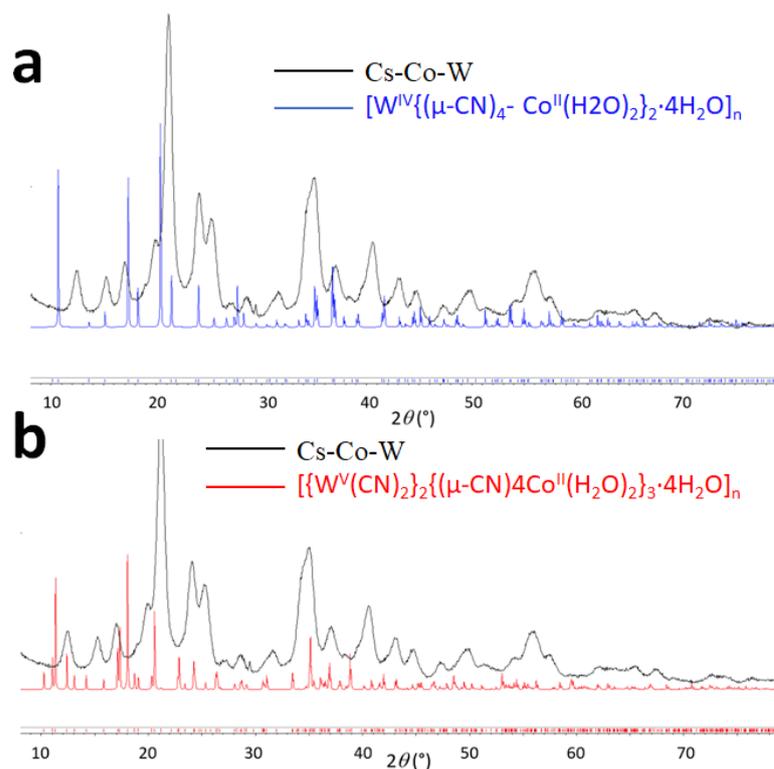


Figure 3.3. Comparaisons entre le diagramme DRX du système Cs-Co-W (noir) et les diagrammes calculés de (a) $[W^{IV}\{(\mu-CN)_4-Co^{II}(H_2O)_2\}_2 \cdot 4H_2O]_n$ [263] (bleu) et (b) $[\{W^V(CN)_2\}_2\{(\mu-CN)_4Co^{II}(H_2O)_2\}_3 \cdot 4H_2O]_n$ [263] (rouge). Ces deux diagrammes calculés ne correspondent pas à nos résultats expérimentaux.

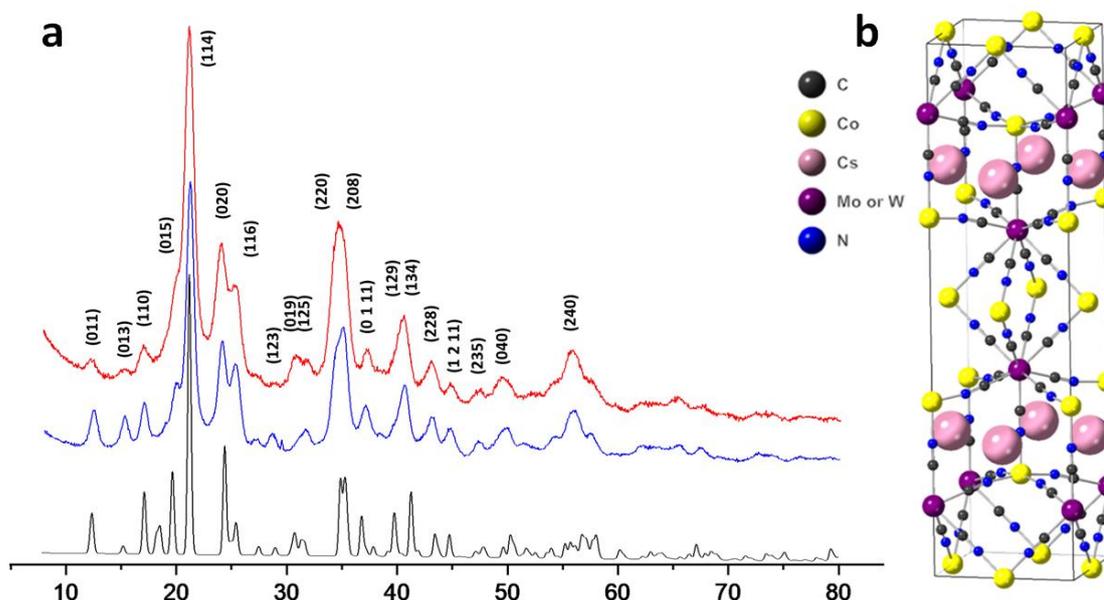


Figure 3.4 (a) Diagrammes DRX de Cs-Co-Mo (rouge), Cs-Co-W (bleu) et simulation de la diffraction du composé $Cs_2Cu_7[Mo(CN)_8]_4 \cdot 6H_2O$ [296] (b) (noir) Positions moyennes de chaque atome dans la maille $I4/mmm$. Les variations d'intensité des pics des diagrammes sont reliées à la différence du motif des composés diffractant (présence de Mo ou de W).

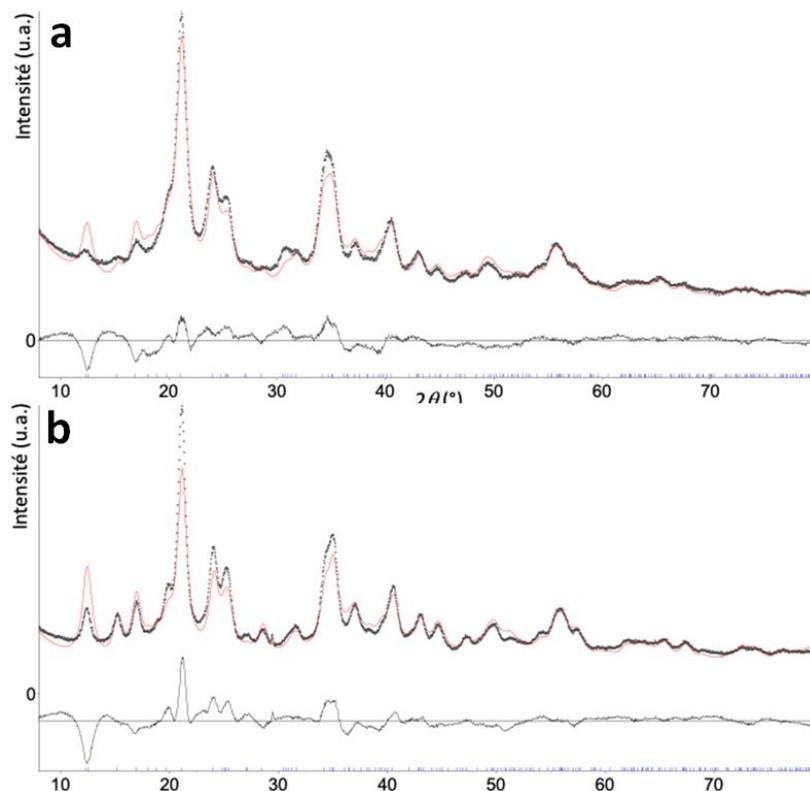


Figure 3.5 Affinement des diagrammes de diffraction par la méthode de Rietveld (a) pour le réseau d'ocatcyanométallates Cs-Co-Mo (b) pour le réseau d'ocatcyanométallates Cs-Co-W. Pour les deux composés, la différence entre les diffractogrammes calculé et expérimental (courbe du bas de chaque diffractogramme) montre que les angles de diffraction sont identiques même s'il demeure une différence d'intensité à relier à la définition du motif.

A partir des spectres de DRX, nous avons calculé les paramètres de maille de chaque système (Cs-Co-Mo et Cs-Co-W) à l'aide du logiciel TOPAS [276] (tableau 3.1). On remarque que leur variation est très petite entre les deux OCMs. La maille étant de grand volume, la taille des atomes métalliques joue un faible rôle dans la valeur du paramètre de maille.

Tableau 3.1. Données cristallographiques des réseaux d'ocatcyanometallates obtenues à partir des diffractogrammes de Rayons X à partir de la structure proposée par Hozumi et al [296]

Précurseur	Cs-Co-Mo	Cs-Co-W
Formule chimique	$\text{Cs}_2\text{Co}_7[\text{Mo}(\text{CN})_8]_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cs}_2\text{Co}_7[\text{W}(\text{CN})_8]_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Masse molaire de la formule (g/mol)	2002.75	2354.35
Système cristallin	Tétragonal	Tétragonal
Groupe d'espace	I4/mmm	I4/mmm
a = b, Å	7.419(7)	7.420(4)
c, Å	28.26(4)	28.36(4)
V, Å³	1555 (4)	1561 (4)

Des analyses en MET conventionnel le montrent que les nanoparticules du réseau d'octacyanométallates sont parfaitement cristallisées et qu'elles se présentent sous deux types de morphologies telles qu'illustrées sur la figure 3.6. On observe des parties sphériques reliées entre elles par des bâtonnets qui forment de longues chaînes semblant se développer dans la direction du vecteur de base c de la maille. La figure 3.6 identifie en plusieurs zones des réseaux de franges de périodicité comprise entre 1,38 et 1,41 nm et qui correspond à la distance réticulaire des plans (002). La taille moyenne de ces objets est, en largeur, de (9 ± 2) nm pour les deux compositions d'OCMs. Les particules d'aspect sphérique ont également un diamètre moyen de (9 ± 2) nm et présentent la même structure cristalline que les nanobatonnets. Les OCMs sont monodisperses si l'on ne considère que le diamètre des NPs sphériques et la largeur des bâtonnets. Nous n'avons pas caractérisé les longueurs des chaînes de précurseurs car celles-ci sont difficilement mesurables (problème de projection, de superposition, de non-linéarité du bâtonnet sur la lame mince ...).

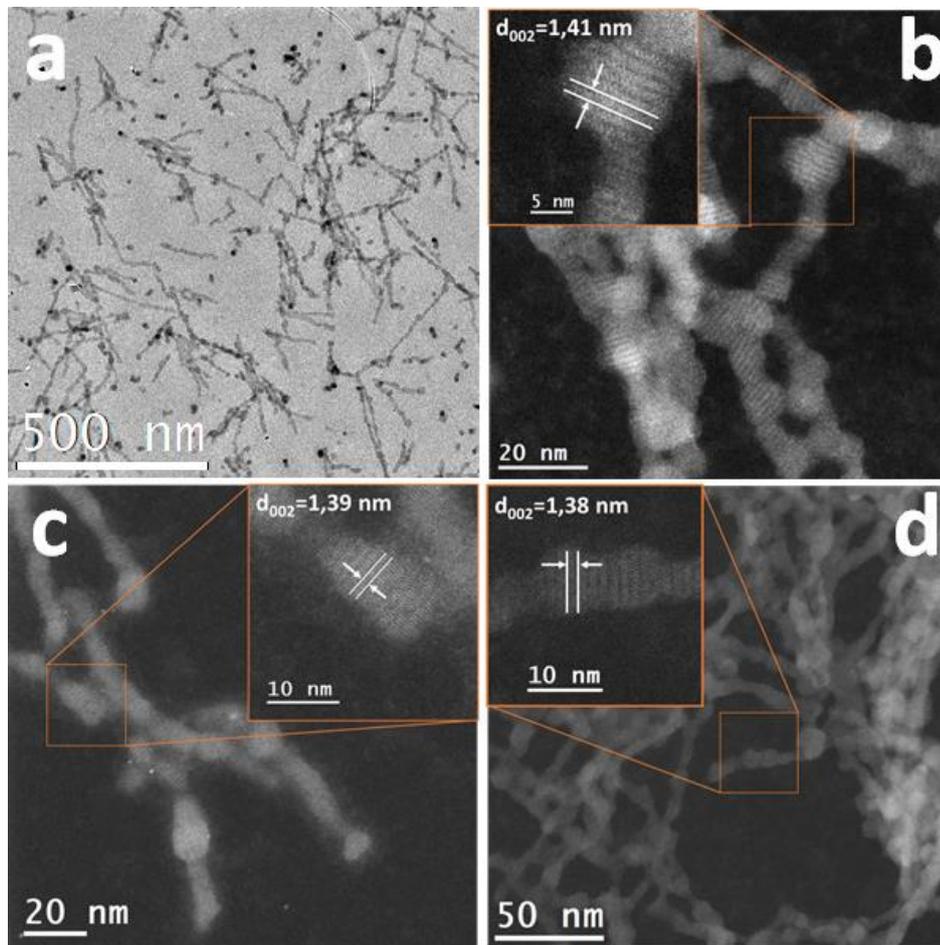


Figure 3.6 (a) Imagerie TEM de NPs issues de la synthèse des OCMs du système Cs-Co-Mo (FEI-CM 20 TEM-200 kV). (b) et (c) Imageries STEM-HAADF (Titan G2 microscope) des OCMs Cs-Co-Mo avec mesure de la distance interréticulaire $d_{002} = (1.41 \pm 0.05)$ nm sur (b) et $d_{002} = (1.39 \pm 0.05)$ nm sur (c). (d) mesure de la distance interréticulaire $d_{002} = (1.38 \pm 0.07)$ nm pour Cs-Co-W

1.3. Composition chimique des OCMs

Les cartographies chimiques issues des analyses EDX (figures 3.7 et 3.8) ainsi que les spectres attestent d'une répartition homogène et corrélée des deux métaux des réseaux d'OCMs sur l'ensemble des échantillons. De même, le césium et l'azote, ce dernier provenant des ponts CN reliant les métaux au sein des réseaux ($M = \text{Co}$ et $M' = \text{Mo}$ et W), sont bien présents et se répartissent, le long des NPs de précurseur, de façon homogène et corrélée à celle des métaux.

En partant de la formule chimique du composé $\text{Cs}_2\text{Co}_7[\text{M}'(\text{CN})_8]_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, l'exploitation des cartographies nous conduit à un ratio de 7 atomes de Co pour 4 atomes de M' (M' pouvant être W ou Mo), soit 63.4% de Co en atomique pour 36.6% de M' en atomique dans les échantillons synthétisés. Ceci confirme la composition chimique de la structure des réseaux OCMs proposée à partir de l'analyse des spectres de DRX. (tableau 3.2).

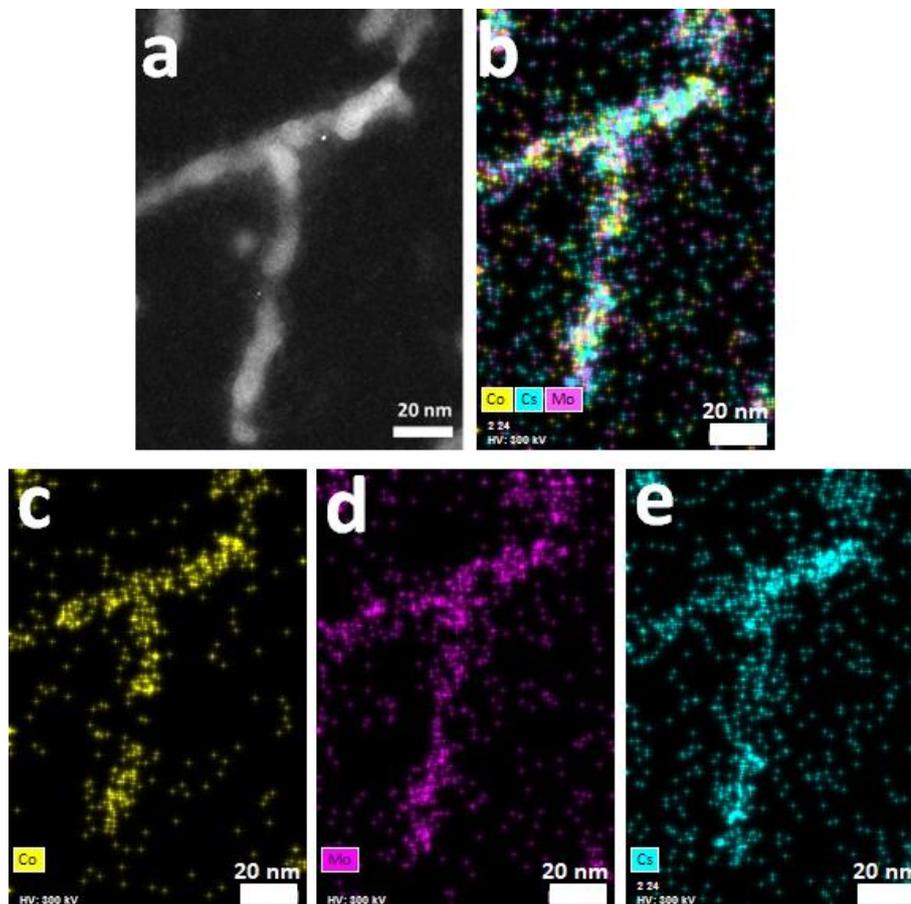


Figure 3.7. (a) Image HAADF-STEM de NPs de précurseur pour le système Cs-Co-Mo . (b, c, d et e) Cartographies chimiques avec respectivement Cs-Co-Mo, Co, Mo et Cs. (TEM Titan G2 Cs-correcté opérant à 300 kV)

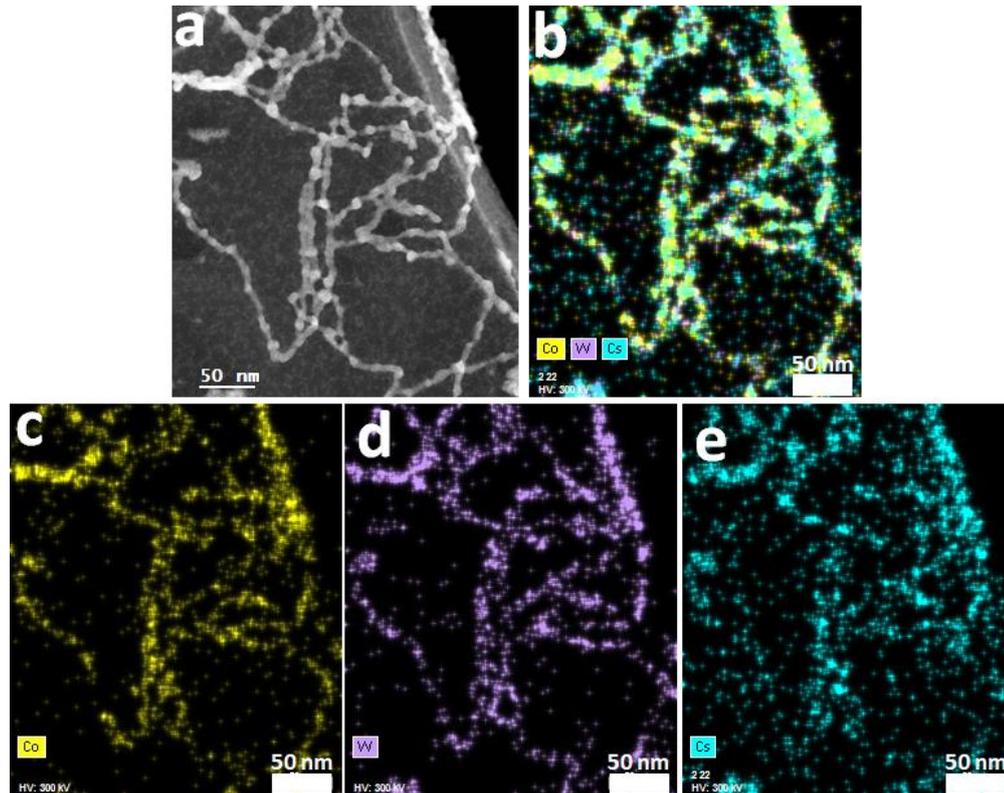


Figure 3.8. (a) Image HAADF-STEM de NPs issues du système Cs-Co-W. (b, c, d et e) Cartographies chimiques avec respectivement Cs-Co-W, Co, W et Cs. (TEM Titan G2 Cs-corrigé opérant à 300 kV).

Tableau 3.2. Comparaison entre les pourcentages atomiques attendus à partir de la structure chimique des précurseurs issue des analyses DRX et les pourcentages atomiques mesurés en analyse EDX en prenant pour Co la raie $K\alpha_1=6.930$ KeV, pour W la raie $L\alpha_1= 8.397$ KeV et pour Mo $L\alpha_1= 2.293$ KeV. Les mesures expérimentales et les valeurs théoriques donnant la concentration en atomes métalliques, sont en très bon accord.

Précurseur	Cs-Co-Mo		Cs-Co-W	
Composition	Co (%)	Mo (%)	Co (%)	W (%)
Formule chimique	63.6	36.3	63.6	36.3
Analyse EDX expérimentale	60.1±5.0	39.9±5.0	61.4±5.0	38.6±5.0

1.4. Vieillessement des nanoparticules de précurseur

Les solutions d'octacyanométallates ne peuvent pas toujours être préparées avant chaque campagne de manipulations, que ce soit pour une étude des NPs de précurseurs ou des recuits en vue d'obtenir des nanoparticules de carbure ou encore pour avoir suffisamment de matière pour des campagnes de croissance de nanotubes de carbone. Or, les théories et modèles sur le mûrissement

prédisent que la croissance de NPs de grandes tailles se fait au détriment des petites [297], sur une certaine période temporelle, pour des systèmes mono-élémentaires en solution. A terme, il n'existe plus de petites particules. Pourtant, comme nous l'avons rappelé au chapitre 1, il est important, que les nanocatalyseurs soient de petites tailles pour favoriser la synthèse de SWCNTs. N'ayant aucune donnée à ce sujet dans la littérature pour les OCMs, ne pouvant pas trouver l'échelle de temps impliquée dans l'évolution des OCMs, il nous est apparu nécessaire d'étudier le vieillissement des OCMs Cs-Co-Mo et Cs-Co-W.

Les OCMs synthétisés ont été conservés, comme tous les échantillons utilisés au cours de la thèse, entre 3°C et 4°C dans l'obscurité. Pour observer le plus précisément possible l'éventuelle évolution dans le temps des NPs de précurseurs, elles ont été suivies par microscopie électronique en transmission sur une assez grande échelle de temps. Une première observation a été effectuée le lendemain de leur synthèse (t_0), puis 6 mois après synthèse (t_6) puis 23 mois (t_{23}) et 33 mois plus tard (t_{33}). Avant chaque observation, les solutions ont été mises à la température ambiante pendant 30 minutes à l'abri de la lumière et soumises à des ultrasons pendant 5 minutes avant dépôt sur lame mince.

La figure 3.9 présente les micrographies des différents échantillons t_0 , t_6 , t_{23} et t_{33} . La morphologie et les distributions en tailles des nanoparticules de précurseur ne présentent aucune modification dans la gamme de temps observée, qu'il s'agisse de Cs-Co-W ou Cs-Co-Mo. Conserver les solutions de réseaux d'OCMs à basse température et à l'abri de la lumière, pour ne pas détériorer les ponts CN, permet de les utiliser jusqu'à 33 mois après leur synthèse.

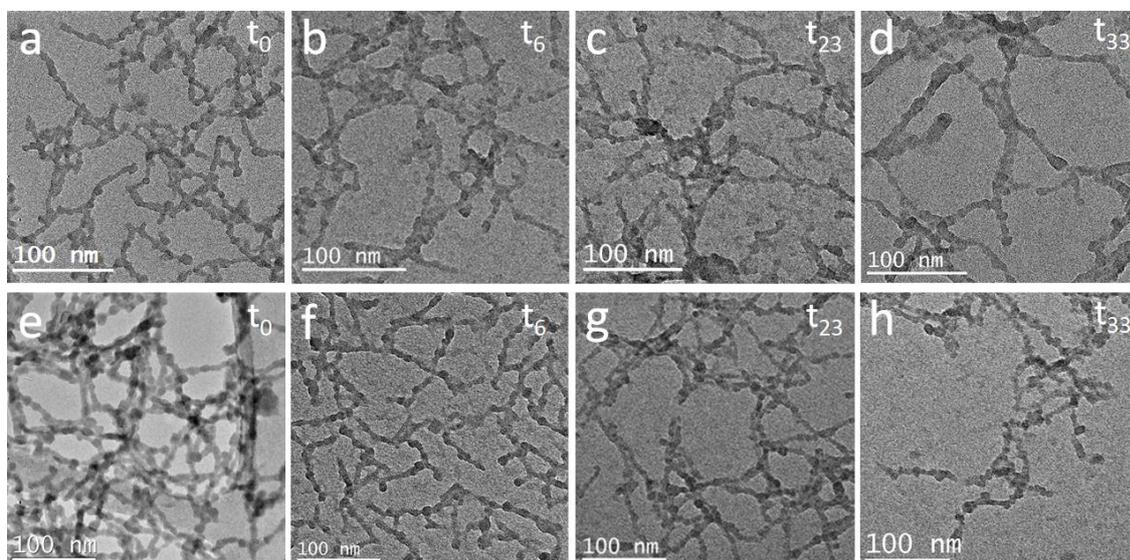


Figure 3.9 Micrographie MET de réseaux d'octacyanométallates après différentes durées de vieillissement. (a), (b), (c) et (d) système Cs-Co-Mo à respectivement 0, 6, 23 et 33 mois après synthèse. (e), (f), (g) et (h) système Cs-Co-W à respectivement 0, 6, 23 et 33 mois après synthèse. (FEI CM 20 opérant à 200kV)

1.5. Synthèse et caractérisation de nanoparticules de précurseur trimétalliques Cs-Co-Mo-W

En combinant différents atomes métalliques, des propriétés nouvelles, ou des effets de synergie dus à la présence de divers éléments chimiques dans une même particule, ont pu être observés dans les particules colloïdales (jusqu'à 5 métaux différents)[209]. Certains chercheurs ont observé, pour des particules colloïdales, de meilleurs résultats catalytiques en ajoutant un atome supplémentaire [298], autrement dit en synthétisant des particules trimétalliques. A notre connaissance, aucune particule trimétallique n'a été obtenue à partir de réseaux de cyanométallates. Pour évaluer la faisabilité d'une telle synthèse, notre procédure a donc été appliquée en utilisant non pas deux mais trois précurseurs métalliques différents. Cette synthèse est détaillée au chapitre 2. Le protocole est identique à celui utilisé pour la synthèse des précurseurs bimétalliques, avec ajout d'un second sel d'octacyanometallate dans le milieu réactionnel et un ajustement des concentrations en solution.

Cette étude en est à ses premiers stades. Nous n'avons pas encore réalisé d'étude en DRX pour confirmer la structure cristalline alors que la diffraction électronique de cette structure reste difficilement exploitable comme le montre la figure 3.10 (c.f. §3.1.2). Néanmoins, les diffractions de Cs-Co-Mo-W trimétallique présentent de grandes similitudes avec celle de Cs-Co-Mo bimétallique ce qui suggère que ce nouveau composé a sans doute une maille tétragonale cristallisant dans le groupe d'espace $I4/mmm$. Une première étude en STEM-HAADF nous permet de mettre en avant une morphologie de particules très similaire à la morphologie des particules bimétalliques (figure 3.10). En considérant que la structure cristalline des réseaux trimétalliques est la même que celle des réseaux bimétalliques, et que les distances inter-réticulaires mesurées sur la figure 3.10 (réseau direct) donnent accès aux distances inter-réticulaires d_{114} d_{220} et d_{002} de la nanoparticule de précurseur, nous pouvons estimer les paramètres cristallins de la maille Cs-Co-Mo-W (tableau 3.3).

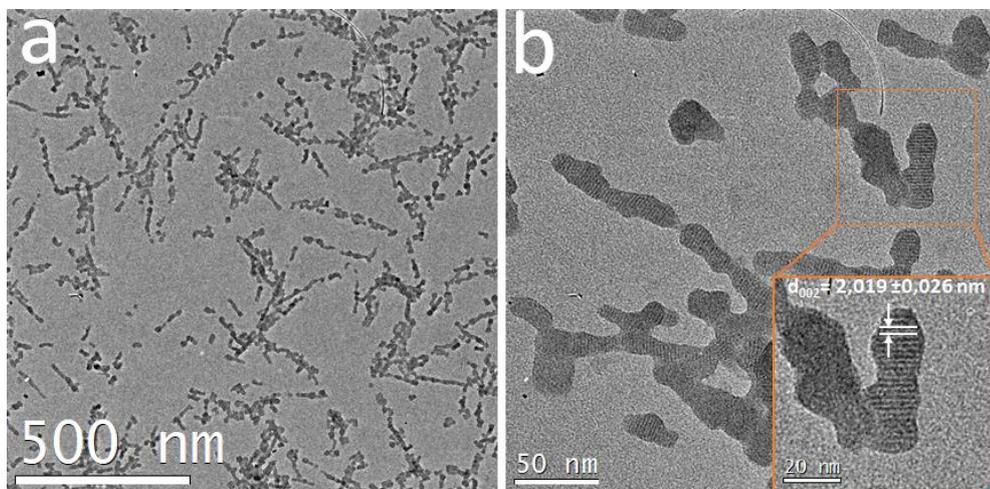


Figure 3.10 (a) Vue générale des particules de Cs-Co-Mo-W. (b) Image STEM-HAADF de Cs-Co-W (TEM Titan G2 Cs-correcté opérant à 200 kV) et zoom sur la zone en insert permettant d'estimer la distance inter-réticulaire moyenne $d_{002} = (2.031 \pm 0.026)$ nm.

Tableau 3.3. Premières données cristallographiques des réseaux d'octacyanométallates trimétalliques obtenues à partir de l'exploitation des micrographies MET (espace direct et réciproque)

Précurseur	Cs-Co-Mo-Ws
Système cristallin	Tétraгонаle
Groupe d'espace	I4/mmm
a = b, Å	????
c, Å	40.62
v, Å ³	?????

Comme pour les particules de précurseur bimétalliques, nous avons vérifié la présence puis la répartition des différents métaux au sein des OCMS. Les cartographies chimiques issues des analyses EDX (figure 3.11) attestent d'une répartition homogène des trois métaux du réseau sur l'ensemble des échantillons.

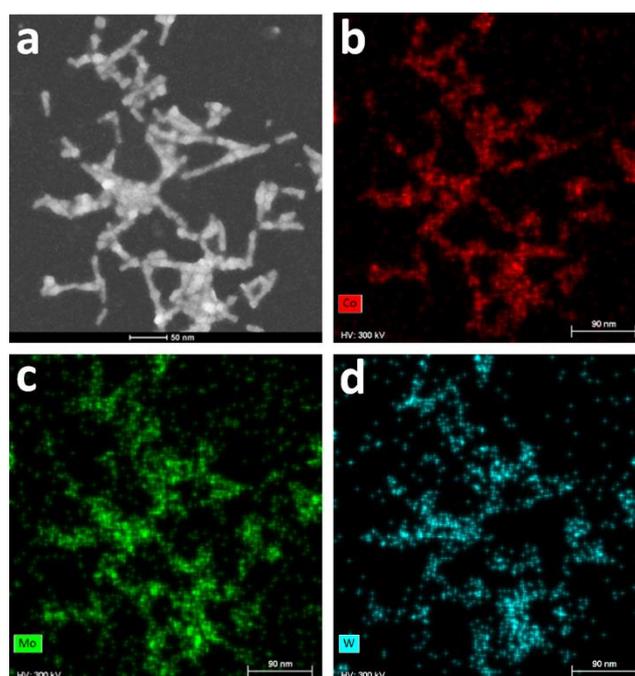


Figure 3.11. Cartographies chimiques (TEM Titan G2 Cs-corrige opérant à 300 kV) pour les NPs de précurseur trimétalliques (a) Image STEM-HAADF de Cs-Co-Mo-W. (b), (c) et (d) Répartition des métaux Co, Mo et W respectivement. Le code couleur est rouge pour Co, bleu pour W et vert pour Mo.

En conclusion, nous avons développé une voie de synthèse chimique de réseaux d'octacyanométallates à base de deux métaux, Co-Mo d'une part et Co-W d'autre part, et montré que ces réseaux sont cristallisés et organisés en chapelets de nanoparticules sphériques d'environ 10 nm reliées entre elles par des bâtonnets. Des analyses détaillées en DRX, EDX et STEM-HAADF nous ont permis d'établir que les proportions de Cs, Co et Mo (W) correspondent bien à la composition des réseaux et de proposer que leur structure cristalline correspond aux composés $\text{Cs}_2\text{Co}_7[\text{Mo}(\text{CN})_8]_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Cs}_2\text{Co}_7[\text{W}(\text{CN})_8]_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ de symétrie tétraгонаle.

Nous disposons maintenant d'une synthèse unique et versatile permettant d'obtenir des particules de précurseur d'éléments métalliques différents, de même structure cristalline, avec une taille et une composition chimique parfaitement reproductible et extrêmement stable dans le temps. En nous concentrant sur les particules de précurseur bimétalliques, l'étape suivante de ce travail est de synthétiser, à partir de ces précurseurs, les nanocatalyseurs d'intérêt pour la croissance de nanotubes de carbone.

En plus des OCMs à base de Co, nous avons également réalisé des synthèses d'OCMs à base de Ni. Ces synthèses sont présentées en annexe A de ce manuscrit. Les OCMs de Ni n'ont pas été utilisés pour la suite du travail de cette thèse.

2. Synthèses et caractérisations des η -carbures

A partir du Bleu de Prusse, nous avons rappelé, au chapitre 1, qu'il était possible de synthétiser des carbures de Fer par décomposition thermique sous atmosphère neutre à des températures "raisonnables". Il en est de même pour les Analogues de Bleu de Prusse comme l'APB Ni-Ni qui conduit à Ni_3C [299] par décomposition thermique, NiFe qui permet de synthétiser NiFeC [300][246] ou encore la carburation de CoZn qui conduit à Co_3ZnC [246].

Dans la maille qui nous intéresse, $\text{Cs}_2\text{Co}_7[\text{M}'(\text{CN})_8]_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, on compte 32 atomes de carbone pour 11 atomes métalliques. La dégradation thermique va libérer une quantité significative de carbone qui pourra alors se combiner avec les métaux présents pour créer des carbures. C'est sur cette idée que nous sommes partis pour la synthèse des η -carbures, qui seront nos catalyseurs d'intérêt.

2.1. Synthèses de nanoparticules par dégradation thermique des OCMs

Pour obtenir un composé carburé, à partir de Cs-Co-Mo et Cs-Co-W, nous avons réalisé un traitement thermique dans le four CVD à pression réduite du LPICM sous atmosphère neutre (N_2 ou Ar) pour éviter toute réduction ou oxydation du composé. En se référant au travail d'Aparicio *et al* [244] dans les BP, nous émettons l'hypothèse que, durant la montée en température, les ponts CN seront éliminés du réseau d'OCMs en se décomposant en cyanogène $(\text{CN})_2$ et en azote N_2 . Si tel est le cas, leur départ se traduira par une perte de masse importante qui peut être suivie par ATG. Afin de comparer au plus près la dégradation thermique de nos précurseurs avec celle des BP d'Aparicio *et al* [244], nous avons réalisé des analyses ATG dans les conditions décrites au chapitre 2. L'instrument utilisé n'étant pas équipé pour réaliser une analyse des gaz émanants (ou Evolved gas analysis EGA), nous n'avons pas pu déterminer la nature des gaz éliminés au cours du temps. Les profils de perte de masse sont présentés et comparés à ceux du BP

sur la figure 3.13. Vu leur grande similitude, il est raisonnable de supposer que la nature des gaz éliminés était la même (tableau 3.4).

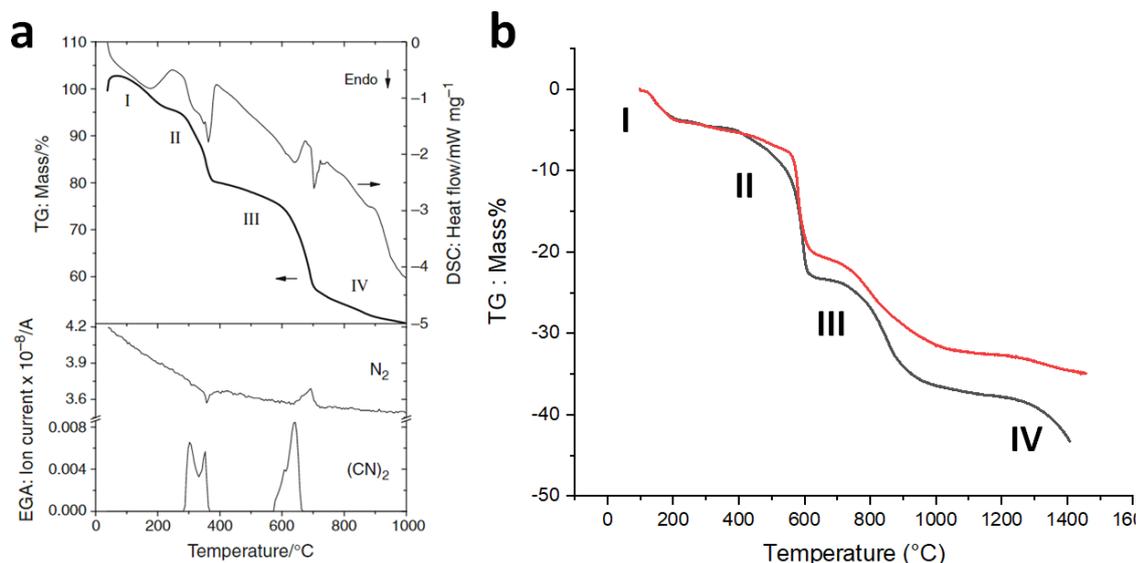


Figure 3.13 (a) : analyse thermogravimétrique (ATG), suivi ATG (ligne noire épaisse) et ATD (ligne noire fine) ainsi que l'EGA (Evolved gas analysis ou Analyse des gaz émanants) de la dégradation thermique du Bleu de Prusse. Le chiffre romain indique les étapes de décomposition par Aparicio et al [244] (b) ATG du réseau d'octacyanométallates : Cs-Co-Mo (ligne noire) et Cs-Co-W (ligne rouge). La masse molaire du précurseur Cs₂Co₇[Mo(CN)₈]₄·6H₂O est de 2002,77 g.mol⁻¹. Celle du Cs₂Co₇[W(CN)₈]₄·6H₂O est de 2354,33 g.mol⁻¹.

Tableau 3.4. Identification, par similitude entre le travail de Aparicio [244] et le nôtre, des différentes étapes de l'ATG et de la perte totale en masse lors de la montée en température

	Cs ₂ Co ₇ [Mo(CN) ₈] ₄ ·6H ₂ O	Cs ₂ Co ₇ [W(CN) ₈] ₄ ·6H ₂ O
Masse molaire (g/mol)	2002,77 g.mol ⁻¹	2354,33 g.mol ⁻¹
Etape I (25°C -200°C)	Départ de H ₂ O Perte en masse : 17%	Départ de H ₂ O Perte en masse : 17%
Etape II (200°C -600°C)	Élimination d'une partie du cyanogène et de l'azote. Élimination de Cs Perte totale : 19,7% en masse	Élimination d'une partie du cyanogène et de l'azote. Élimination de Cs Perte totale : 16,5% en masse
Etape III (600°C- 900°C)	Élimination d'une autre partie du cyanogène et de l'azote Élimination de Cs Perte totale : 32,3% en masse	Élimination d'une autre partie du cyanogène et de l'azote Élimination de Cs Perte totale : 28,34% en masse
Etape IV au-dessus de 900°C	Départ du carbone non encore éliminé	Départ du carbone non encore éliminé
Perte totale en masse	36%	32,4%

L'étape I (50°C-200°C) correspond à la perte des molécules d'eau présentes dans l'échantillon, ce qui représente environ 5% de la masse pour les deux composés en supposant qu'on a bien 6H₂O dans l'OCM. L'étape II, entre 200°C et 600°C est la première étape de départ du cyanogène (CN)₂. L'étape III, entre 600°C et 900°C, correspond à l'élimination d'une autre partie du cyanogène et de l'azote. L'étape IV (au-delà de 900°C) ne fait référence qu'au départ de carbone. Le départ total du Cs à la fin de la dégradation thermique est confirmé par analyse EDX des nanoparticules comme le montre la figure 3.14 pour le système Co-W. Le signal de Cs est absent des spectres et nous avons constaté qu'au sein des nanocatalyseurs formés à 800°C le Cs n'était plus présent.

Le suivi de la dégradation thermique des deux OCMs a également été étudié en TEM en chauffant in-situ des nanoparticules de précurseur sous azote. L'évolution en température pour les deux systèmes est présentée sur la figure 3.15. Une température minimale est nécessaire pour convertir l'ensemble des précurseurs en nanoparticules. Pour le système Cs-Co-Mo (figure 3.15 a, b et c), à 500°C, la totalité des précurseurs n'est pas convertie en nanoparticules. Par contre, à 700°C nous n'avons plus de trace de précurseurs, qui ont laissé place à des particules individuelles, dont la distribution spatiale épouse l'ancien réseau de précurseurs. Pour le système Cs-Co-W (figure 3.15 d, e et f) il faut monter aux alentours de 800°C pour que le système se retrouve totalement sous forme de nanoparticules. Ces résultats sont en accord avec les résultats de Aparicio *et al* [244]: il faut aller au minimum à la fin de l'étape III pour assurer le départ total du Cs ou N et pour obtenir un système sans trace de précurseurs.

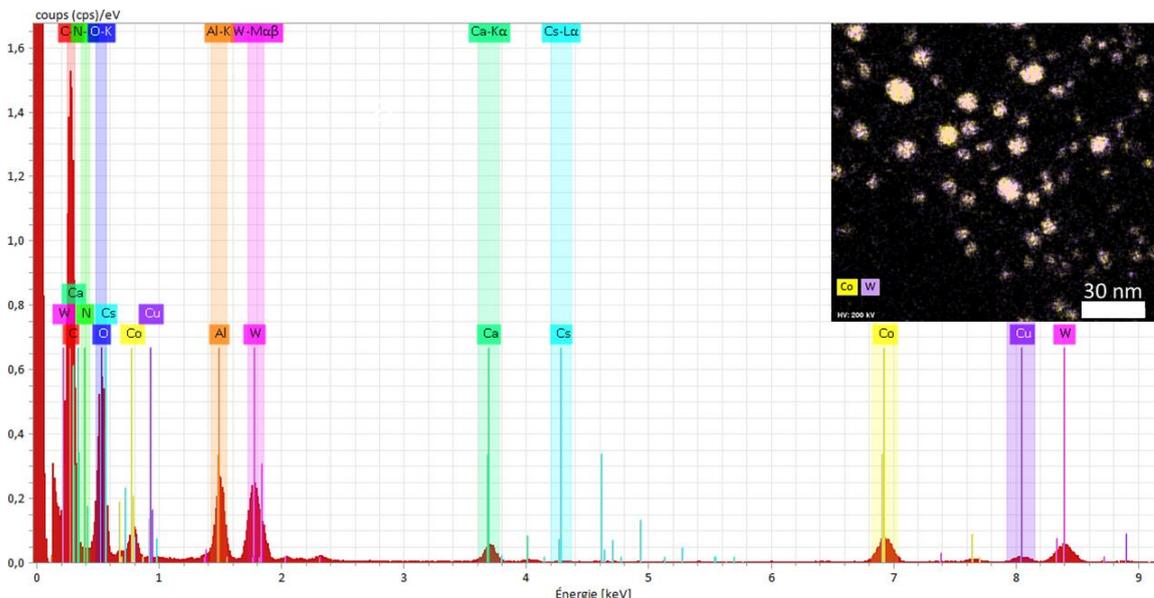


Figure 3.14. Spectre EDX d'un ensemble de nanoparticules issu de la dégradation thermique du système Cs-Co-W. On note l'absence de signal au niveau de la raie L α du Cs (en bleu clair). En insert : cartographie chimique donnant la distribution spatiale de Co (en jaune) et de W (en violet) au sein des particules.

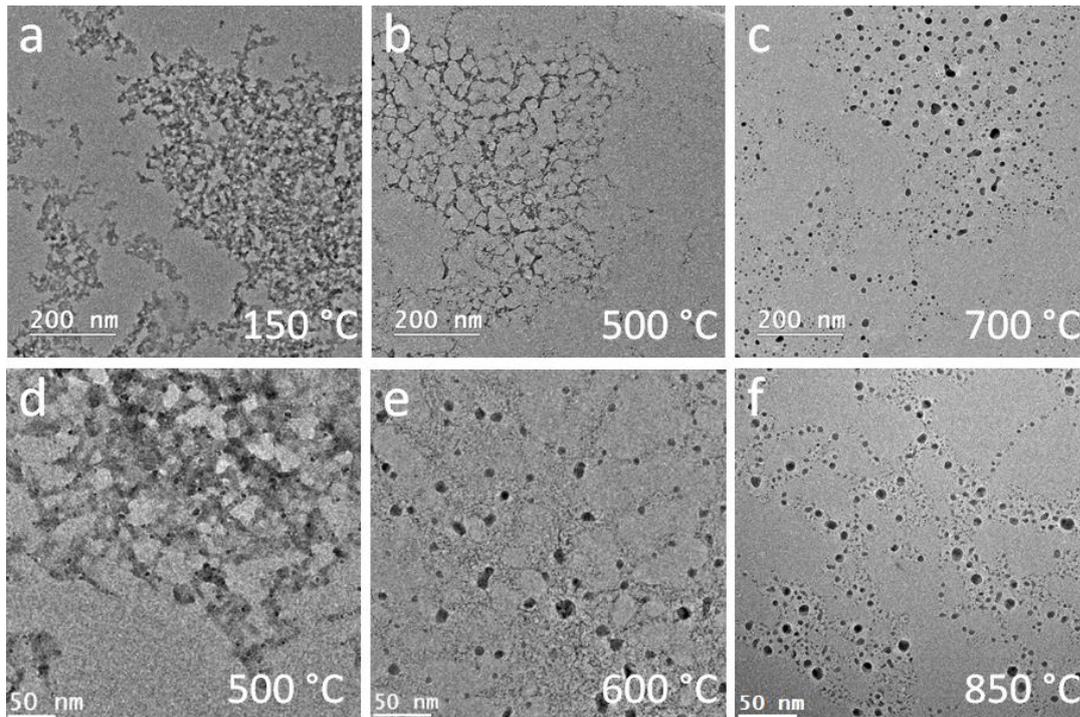


Figure 3.15. Micrographies de la décomposition thermique des réseaux d'octacyanométallates. Pyrolyse du système Cs-Co-Mo, sous N_2 , à (a) 150°C, (b) 500°C et (c) 700°C. Pyrolyse du système Cs-Co-W à (d) 500°C, (e) 600°C et (f) 850°C. (FEI Titan NanoMax © Ileana FLOREA)

Pour conforter cette conclusion, nous avons traité thermiquement à 800°C les particules dans le réacteur CVD du LPICM, pour nous assurer que cette température était optimale pour l'obtention d'une dégradation thermique totale. L'analyse des deux types d'échantillon à l'issue de cette pyrolyse est présentée sur la figure 3.16. Les nanoparticules sont bien individualisées et présentent un diamètre inférieur à 5 nm pour les deux systèmes étudiés. Les nanoparticules sont retrouvées disposées en chapelet le long des anciens bâtonnets de nanoparticules de précurseur. Il semble y avoir effondrement de la structure OCM qui est remplacée par une particule de volume bien inférieur. Cette nouvelle particule reste sur place après sa formation. Le chemin de transformation est scénarisé sur le schéma de la figure 3.17.

En conclusion, l'étude de la dégradation thermique des réseaux d'OCMs suivie en ATG et par microscopie électronique in situ nous a permis d'établir les conditions de pyrolyse pour évacuer du réseau les molécules d'eau et les ponts cyanures et obtenir des nanoparticules bien individualisées. L'étude de leur nature et leur structure est l'objet de la section suivante.

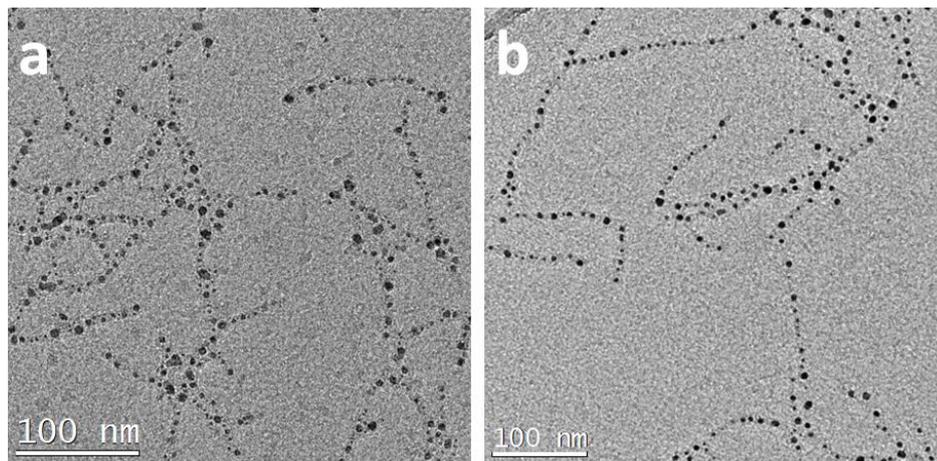


Figure 3.16 Nanoparticules obtenues après pyrolyse des réseaux d'OCMs à 800°C sous azote dans le four CVD du LPICM. (a) Cs-Co-Mo et (b) Cs-Co-W. Les nanoparticules sont disposées sur les traces des précurseurs en forme de bâtonnets. Le contraste résiduel est certainement dû à des traces de carbone non inséré dans les particules.

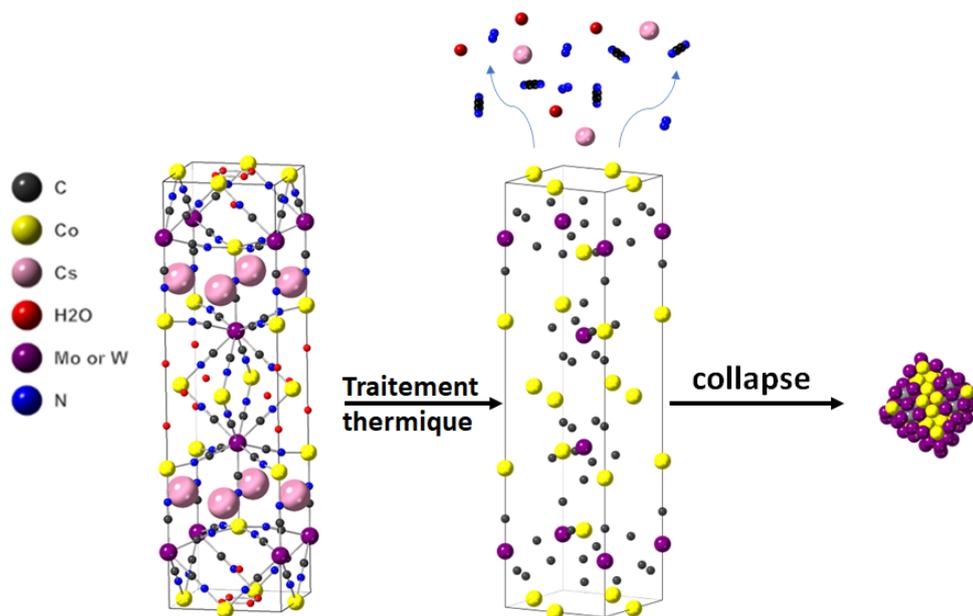


Figure 3.17 Schématisation de la dégradation thermique des réseaux à base d'octacyanométallates, avec libération de gaz $((CN)_2$ et N_2) au-delà de 200°C, départ de Cs tout au long du traitement thermique et effondrement de la structure sur elle-même pour engendrer une nanoparticule.

2.2. Caractérisation des nanoparticules obtenues après pyrolyse du précurseur Cs-Co-Mo

Les NPs synthétisées après traitement thermique sous atmosphère neutre, sont analysées par EDX (Figure 3.18) et par analyse FFT des images STEM HAADF. Nous avons pu identifier 4 groupes de nanoparticules de nature différente : (i) les monométalliques Co, (ii) les nanoparticules de type Janus, c'est-à-dire des nanoparticules constituées de deux phases distinctes, (iii) les carbures monométalliques Mo_2C et (iv) les carbures bimétalliques recherchés C-Co-Mo

appelés η -carbures. La température de pyrolyse joue un rôle important sur la proportion d' η -carbures obtenus lors d'une synthèse (tableau 3.5). L'analyse systématique des échantillons a permis de mettre en évidence les différentes proportions de carbures obtenus lors des synthèses et de les identifier. Remarquons que les η -carbures deviennent majoritaires à partir d'une pyrolyse à 800°C.

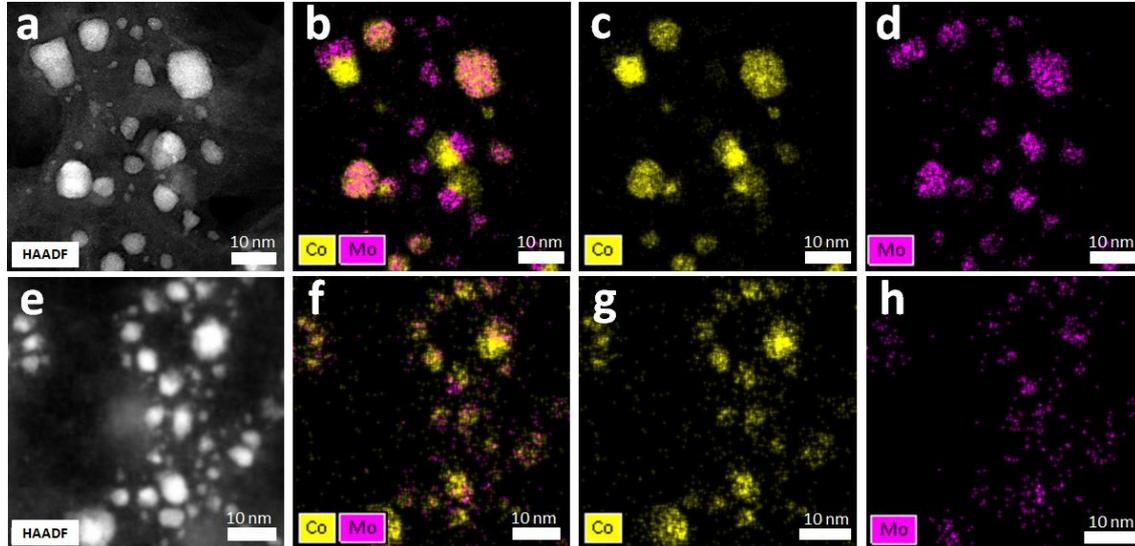


Figure 3.18. (a) Image HAADF et cartographie chimique par EDX (b, c et d) des nanoparticules issues du traitement thermique du système Cs-Co-Mo sous N_2 à 500°C (e) image HAADF et cartographie chimique par EDX (f, g et h) des nanoparticules issues du traitement thermique du système Cs-Co-W sous N_2 à 800°C (Co $K\alpha_1=6.930$ KeV; Mo $L\alpha_1= 2.293$ KeV)

Tableau 3.5 Evolution des proportions et des diamètres des nanoparticules de Co, Janus et η -carbure en fonction de la température du traitement thermique du précurseur Cs-Co-Mo. Les tailles des particules Janus et des Mo_2C restent constantes en fonction de la température tandis que celles des carbures bimétalliques diminuent lorsque la température de traitement augmente.

Température de pyrolyse	Nombre de NPs analysées	NP Co – proportion et diamètre moyen (nm)		NP Janus– proportion et diamètre moyen (nm)		Carbures Mo_2C ou MoC - proportion et diamètre moyen (nm)		η -carbure – CoMoC proportion et diamètre moyen (nm)	
500°C	84	6%	4.80±3.53	10%	5.66±1.92	57%	2.15±1.40	27%	4.73±1.80
600°C	198	traces	/	3%	5.09±0.66	42%	1.87±0.70	55 %	3.43±1.10
800°C	377	traces	/	9%	5.80±1.62	28 %	2.01±0.80	62%	2.60±1.10

2.2.1. Caractérisation des carbures monométalliques de molybdène

Cette famille de nanoparticules n'est pas le sujet d'étude principal de ce travail, par conséquent, nous n'avons pas approfondi la caractérisation de ces carbures monométalliques. Il est impossible de faire la différence entre les carbures MoC et Mo_2C par analyse EDX sachant que le carbone est omniprésent sur les lames de microscopie. Pour faire l'étude de la population de particules présentes sur les lames, nous avons comptabilisé toutes celles contenant du Mo. Par ailleurs, les particules sont très petites (entre 1.8 et 2.15 nm) et il est difficile de les identifier

en MET Haute Résolution. Un exemple de particule identifiée comme étant de structure Mo_2C est présentée sur la figure 3.19.

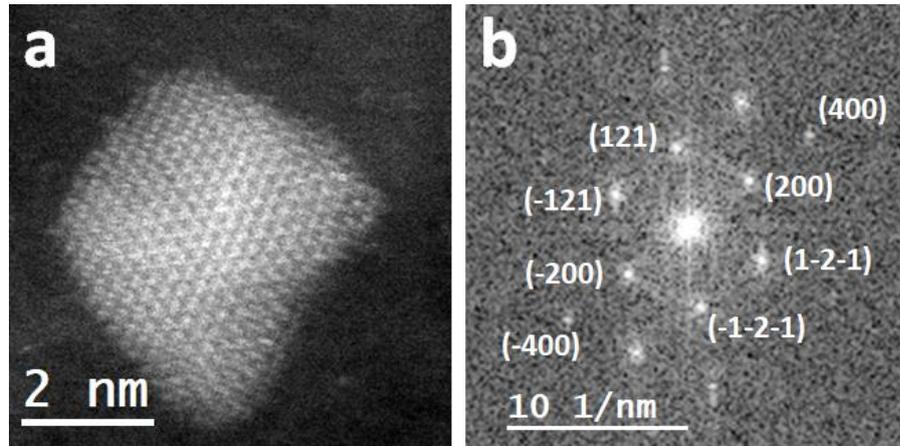


Figure 3.19. (a) Image HAADF-STEM d'une nanoparticule identifiée comme étant Mo_2C grâce à l'analyse de la FFT. (b) FFT de la nanoparticule indexée comme étant l'axe de zone $[023]$ de la structure Mo_2C

2.2.2. Caractérisation des particules Janus

Les nanoparticules Janus observées après dégradation thermique des précurseurs Cs-Co-Mo à 800°C représentent au plus 10% de la population de NPs. Elles sont systématiquement constituées d'une phase de Co et d'un carbure bimétallique ($\text{Co}_2\text{Mo}_4\text{C}$, $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{C}$ ou $\text{Co}_6\text{Mo}_6\text{C}$) ou Mo_2C (tableau 3.6). La figure 3.20 présente l'exemple type d'une nanoparticule Janus observée et la façon dont nous les avons analysées. Grâce aux cartographies EDX on peut remonter à la composition atomique de chaque partie : la phase inférieure (en jaune) est du Co pur tandis que la partie supérieure de la NP est composée de (30 ± 5) % atomique de Co ($1/3$ des atomes métalliques) et de (70 ± 5) % atomique de Mo ($2/3$ des atomes métalliques). Cette composition est compatible avec celle du carbure $\text{Co}_2\text{Mo}_4\text{C}$. L'analyse des FFT des images HAADF des deux phases conforte cette conclusion. Le réseau de franges visible pour la phase inférieure (surligné en vert) correspond à la famille de plans (101) de la maille cubique à faces centrées (CFC) du Co. La FFT du réseau de franges visibles pour la phase supérieure (surligné en rouge) est cohérente avec la famille de plans (111) attendue pour la structure $\text{Co}_2\text{Mo}_4\text{C}$.

Tableau 3.6. Proportion des différents nanoparticules Janus observées dans le système C-Co-Mo

Température	Co - Mo_2C (ou MoC)	Co - $\text{Co}_2\text{Mo}_4\text{C}$	Co - $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{C}$ / $\text{Co}_6\text{Mo}_6\text{C}$
500°C	33 %	11 %	56 %
600°C	25 %	50 %	25 %
800°C	13 %	36 %	51 %

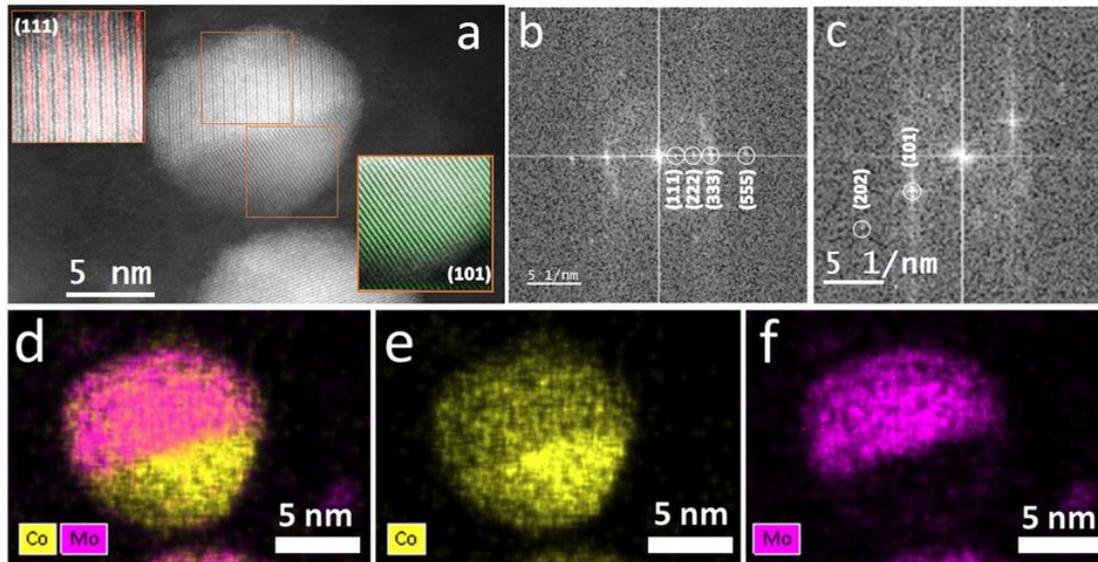


Figure 3.20. (a) Image HAADF-STEM d'une nanoparticule Janus observée après dégradation thermique du précurseur Cs-Co-Mo à 800°C. La phase supérieure a été identifiée comme $\text{Co}_2\text{Mo}_4\text{C}$ avec une mise en évidence des plans (111) de cette structure en rouge. La phase inférieure a été identifiée comme étant du Co pur avec une mise en évidence des plans (101) en vert. (b) FFT de la zone encadrée de la phase supérieure en (a) montrant les pics de diffraction du $\text{Co}_2\text{Mo}_4\text{C}$. (c) FFT de la zone encadrée dans la phase inférieure en (a) montrant les pics de diffraction du Co. (d), (e) et (f) Cartographies EDX de la nanoparticule Janus montrant la répartition spatiale des éléments Co et Mo.

2.2.3. Caractérisation des particules η -carbures

Les η -carbures sont les nanoparticules cibles de ces synthèses. Les analyses combinant EDX et FFT des nanoparticules sur les clichés STEM-HAADF ont permis d'identifier trois types d' η -carbures $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{C}$, $\text{Co}_6\text{Mo}_6\text{C}$ et $\text{Co}_2\text{Mo}_4\text{C}$ dont les caractéristiques cristallographiques sont regroupées dans le tableau 3.7.

Le carbure $\text{Co}_2\text{Mo}_4\text{C}$ peut être facilement distingué des autres via l'analyse chimique car la proportion de Co par rapport à Mo est caractéristique (33% atomique de Co et 66% atomique de Mo). Un exemple d'identification d'une nanoparticule $\text{Co}_2\text{Mo}_4\text{C}$ est présenté en figure 3.21.

En revanche, la différenciation entre les carbures $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{C}$ et $\text{Co}_6\text{Mo}_6\text{C}$ n'est pas toujours possible car les deux structures cristallines ont la même proportion atomique de Co et de Mo ce qui ne permet pas de les différencier par EDX et les nanoparticules ne sont pas toujours en zone ce qui rend impossible ou très difficile l'analyse de la FFT et par conséquent l'identification de plans atomiques essentiels pour distinguer les deux structures.

Tableau 3.7. Données cristallographiques des carbures bimétalliques identifiés après pyrolyse du système Cs-Co-Mo

η -carbures	Groupe d'espace	a (Å)	V (Å ³)	Référence
Co₃Mo₃C	Fd3m	11.08	1357	[301]
Co₆Mo₆C	Fd3m	10.90	1295	[301]
Co₂Mo₄C	Fd3m	11.25	1423	[302]

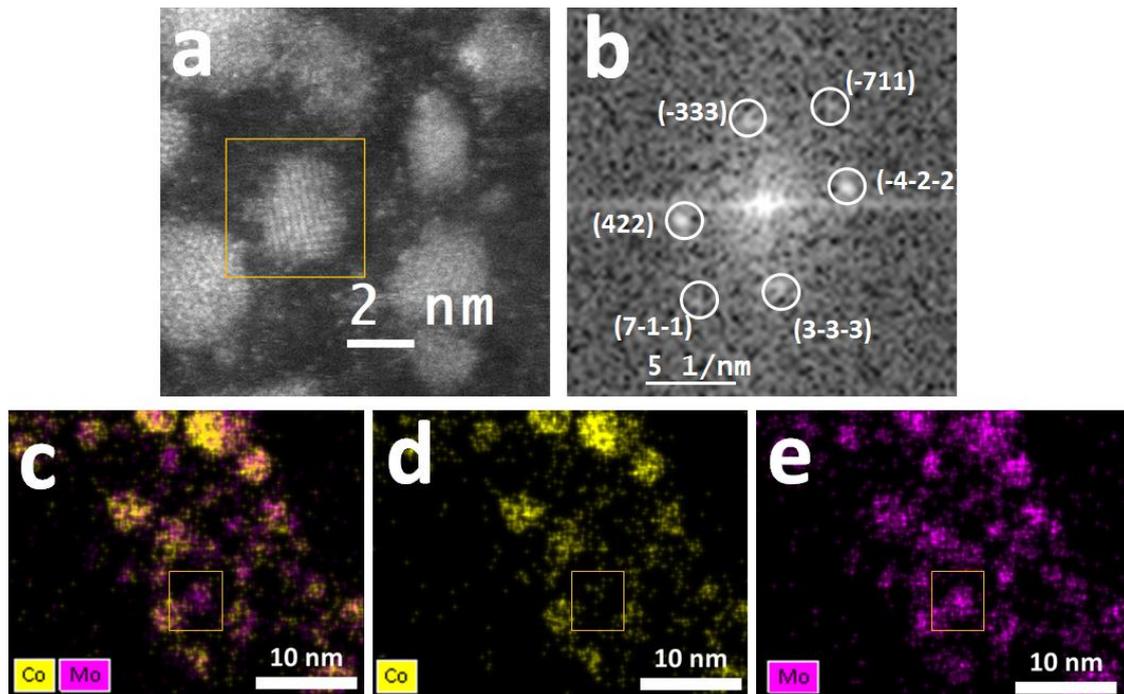


Figure 3.21 (a) Micrographie HAADF d'une nanoparticule (encadré en jaune) identifiée comme étant $\text{Co}_2\text{Mo}_4\text{C}$ en axe de zone $[01-1]$ (b) FFT de cette nanoparticule. Identification des plans (422), (333) et (711) de la structure cristalline du $\text{Co}_2\text{Mo}_4\text{C}$. (c), (d) et (e) Cartographies EDX de la nanoparticule représentant la répartition des éléments Co (31 ± 5 at. %) et Mo (69 ± 5 at. %).

La figure 3.22 présente un exemple de particule de carbure $\text{Co}_6\text{Mo}_6\text{C}$ et son analyse. Les cartographies chimiques EDX des figures 3.22b) et c) fournissent une mesure de la concentration atomique en métaux au sein de la particule (Co : (54 ± 5) at.% et Mo : (46 ± 5) at.%). L'image HAADF (figure 3.22a) a été simulée à l'aide du logiciel Dr.Probe en considérant la structure [294]. Sur la simulation (figure 3.22e), les atomes montrant la plus forte intensité sont du Mo tandis que le Co a un contraste beaucoup plus faible. Le carbone n'est, bien sûr, pas visible. Cette simulation reproduit fidèlement le pavage du grandissement de la zone d'intérêt de la figure 3.22a (figure 3.22f). Les deux images 3.22e et 3.22f se superposent parfaitement.

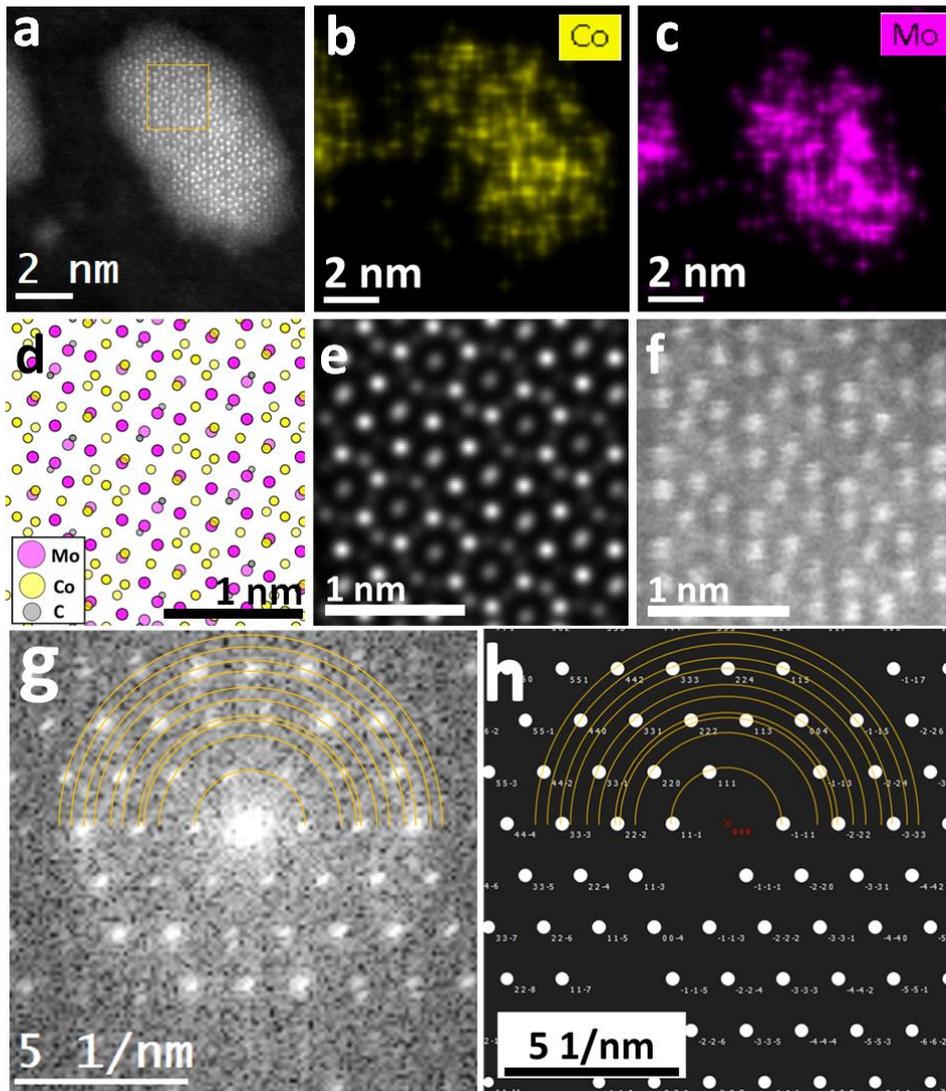


Figure 3.22 Analyse d'une NP identifiée comme $\text{Co}_6\text{Mo}_6\text{C}$ (a) Image HAADF-STEM de la nanoparticule (b) et (c) Cartographies EDX de la nanoparticule montrant la répartition des éléments Co et Mo. (d) Structure cristalline $\text{Co}_6\text{Mo}_6\text{C}$ projetée dans l'axe de zone $\langle 110 \rangle$. (e) Simulation HAADF-STEM effectuée avec le logiciel Dr.Probe [294]. (f) agrandissement de la partie encadrée de la nanoparticule en (a). (g) FFT de la NPs de $\text{Co}_6\text{Mo}_6\text{C}$. (h) Simulation d'une diffraction électronique de $\text{Co}_6\text{Mo}_6\text{C}$ avec comme axe de zone $[110]$. Fait avec le logiciel Recipro [293]

Tableau 3.8. Proportion des différents η -carbures observés dans le système Co-Mo après pyrolyse à 3 températures

Température de recuit	$\text{Co}_2\text{Mo}_4\text{C}$	$\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{C}$ / $\text{Co}_6\text{Mo}_6\text{C}$
500°C	9%	91%
600°C	28%	72%
800°C	34%	66%

En conclusion, les carbures $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{C}$ et/ou $\text{Co}_6\text{Mo}_6\text{C}$ représentent la plus grande proportion de carbures bimétalliques présents dans les échantillons (tableau 3.8) bien que le pourcentage de $\text{Co}_2\text{Mo}_4\text{C}$ augmente avec la température de pyrolyse.

2.3. Caractérisation des nanoparticules obtenues après pyrolyse du précurseur Cs-Co-W

Les NPs synthétisées, après traitement thermique sous atmosphère neutre, sont analysées, comme précédemment, par EDX et par analyse FFT des images STEM HAADF si nécessaire. Nous avons pu identifier 3 groupes de nanoparticules majoritaires (tableau 3.8) : (i) les carbures monométalliques WC (ii) les nanoparticules de type Janus et (iii) les carbures bimétalliques recherchés ou η -carbures bimétalliques C-Co-W (figure 3.21). Les échantillons contiennent quelques très rares monométalliques Co.

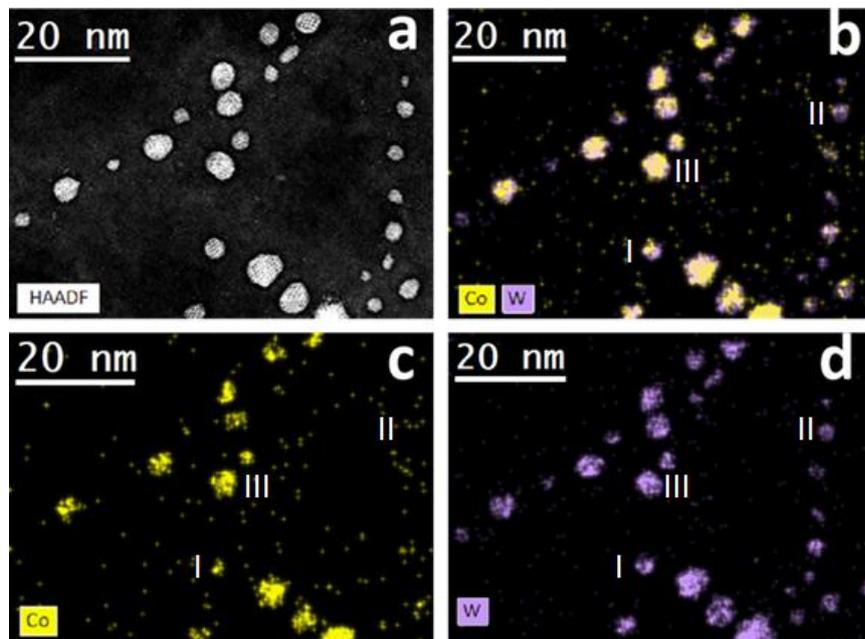


Figure 3.23 (a) Micrographie STEM-HAADF et cartographie chimique par EDX (b), (c) et (d) des nanoparticules issues du traitement thermique du système Cs-Co-W sous N_2 à 800°C . les numéros sur la figure b indiquent respectivement I : une NPs Janus, II : un carbure monométallique, III : un carbure bimétallique.

Comme pour le système précédent, la proportion d' η -carbures obtenus lors de la dégradation thermique de Cs-Co-W est fonction de la température de pyrolyse (tableau 3.9) : la proportion de carbures bimétalliques est pratiquement doublée entre 600 et 800°C .

Il ne faut pas tenir compte des proportions trouvées à 500°C , car, à cette température, les réseaux d'OCMs sont encore assez présents dans l'échantillon (figure 3.15 e) et les populations observées ne sont pas représentatives de l'état final de la pyrolyse de Cs-Co-W qui est totale quand on approche de 800°C . En revanche, il semblerait, à travers l'analyse faite à différentes températures de

dégradation thermique, que les η -carbures soient les premiers formés au cours de cette transformation.

Tableau 3.9 Diamètre moyen et proportion des populations de nanoparticules Co, Janus, WC et η -carbures. diamètre en fonction de la température de décomposition thermique pour le système de précurseur Cs-Co-W.

Température de pyrolyse	NPs analysées	NPs Co proportion et diamètre moyen	NPs Janus proportion et diamètre moyen		Carbure WC ou W ₂ C – proportion et diamètre moyen		η -carbure – proportion et diamètre moyen	
				(nm)		(nm)		(nm)
500°C	177	Traces	3%	4.27±0.80	7%	2.01±0.79	90%	3.14±1.07
600°C	347	Traces	8%	8.31±2.38	54%	1.44±1.32	38%	6.86±2.39
800°C	268	Traces	Traces	/	30%	4.48±1.36	70%	2.67±1.39

2.3.1. Caractérisation des carbures monométalliques de tungstène WC

Cette famille de nanoparticules n'est pas le sujet d'étude principal de ce travail, par conséquent, nous n'avons pas approfondi la caractérisation de ces carbures monométalliques. Par ailleurs, comme pour les carbures de Mo, il est impossible de faire la différence entre les carbures WC et W₂C par analyse EDX. Pour effectuer l'étude de la population de particules présentes sur les lames, nous avons, de même, comptabilisé toutes celles contenant uniquement du W. Nous avons néanmoins étudié quelques micrographies STEM-HAADF pour identifier les différentes structures. La figure 3.24 montre un exemple d'identification d'une particule de structure W₂C à partir de son image HAADF et de son analyse EDX.

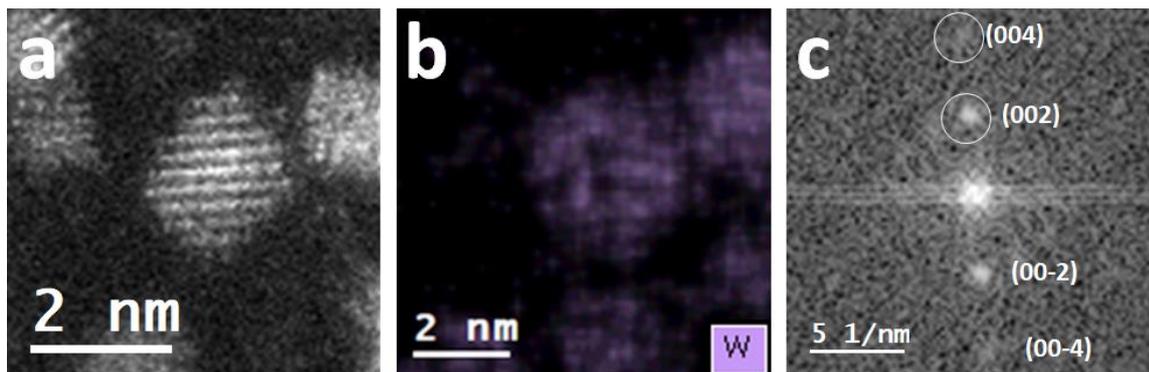


Figure 3.24. (a) Image HAADF-STEM d'une nanoparticule identifiée comme étant W₂C grâce à l'analyse de la FFT. (b) cartographie EDX de la NP en (a). (c) FFT de la NPs en (a)

2.3.2. Caractérisation des particules Janus

La proportion de NPs de type Janus semble drastiquement diminuer en faveur des carbures de tungstène lorsque la température de dégradation thermique augmente. Après pyrolyse à 800°C elles deviennent rares, contrairement au système précédent Cs-Co-Mo. Les particules analysées ont deux phases

bimétalliques, carbures ou non (tableau 3.10). La figure 3.25 présente l'exemple type d'une nanoparticule Janus observée. Grâce aux cartographies EDX et à l'analyse par transformée de Fourier de l'image STEM-HAADF, on peut remonter à la composition atomique de chaque partie où coexistent une structure $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ (ou $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$) et une structure $\text{Co}_4\text{W}_2\text{C}$.

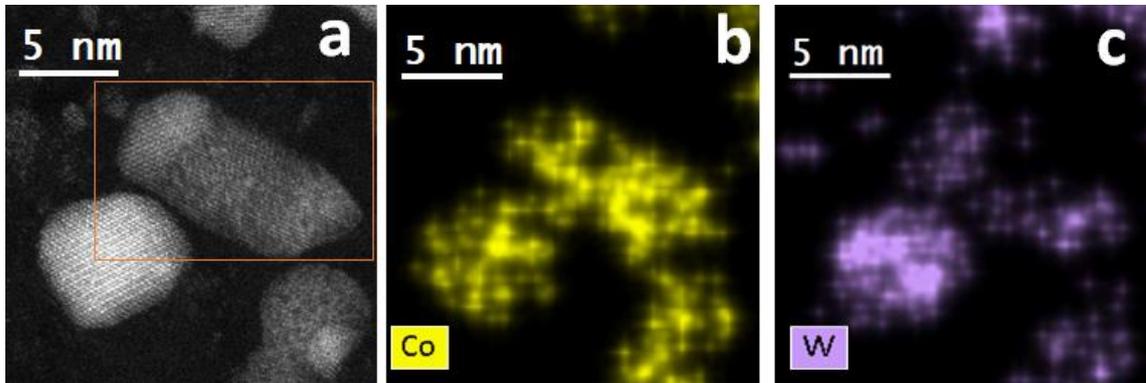


Figure 3.25. (a) Image HAADF-STEM d'une nanoparticule Janus (encadrée en orange) (b) et (c) cartographies EDX des éléments présents dans la nanoparticule. La phase située sur la gauche de la NP encadrée est constituée d'un carbure bimétallique C-Co-W avec en proportion (55 ± 5) at% de Co et (45 ± 5) at% de W. La phase à droite de la NP est identifiée comme $\text{Co}_4\text{W}_2\text{C}$ avec (71 ± 5) at% de Co et (29 ± 5) at% de W.

Tableau 3.10. Proportion des différents nanoparticules Janus observée dans le système C-Co-W

Température	Co - W_2C (ou WC)	$\text{Co}_4\text{W}_2\text{C}$ - $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ (ou $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$)	Co - $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ (ou $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$)
500°C	/	/	100 %
600°C	/	17 %	83 %
800°C	/	/	/

2.3.3. Caractérisation des particules η -carbures

Les analyses combinant EDX et FFT des nanoparticules sur les clichés STEM-HAADF ont permis d'identifier quatre types d' η -carbures $\text{Co}_2\text{W}_4\text{C}$, $\text{Co}_4\text{W}_2\text{C}$, $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ et $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ dont les caractéristiques cristallographiques sont regroupées dans le tableau 3.11.

Les carbures $\text{Co}_2\text{W}_4\text{C}$, $\text{Co}_4\text{W}_2\text{C}$ (figure 3.26) peuvent être facilement distingués des carbures $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ et $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ via l'analyse chimique faite par EDX car la proportion de Co par rapport à W est tout à fait différentiable (33% atomique de Co pour 66% atomique de W ou 66% atomique de Co pour 33% atomique de W).

Tableau 3.11. Données cristallographiques des carbures bimétalliques obtenus après pyrolyse du système Cs-Co-W

η -carbide	Space group	a (Å)	V (Å ³)	reference
Co₃W₃C	Fd3m	11.11	1370	[303]
Co₆W₆C	Fd3m	10.90	1296	[304]
Co₂W₄C	Fd3m	11.24	1420	[304]
Co₄W₂C	Fd3m	11.01	1335	[305]

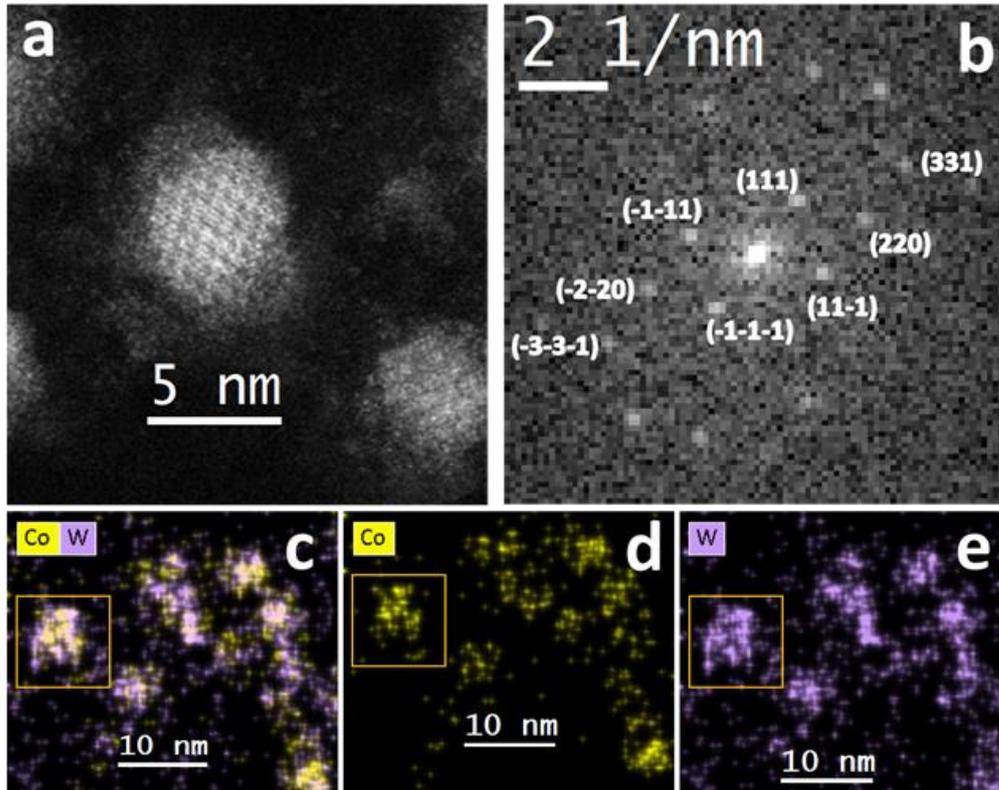


Figure 3.26 (a) Nanoparticule obtenue par traitement thermique du Cs-Co-W à 800°C ; (b) FFT permettant l'identification des plans (111), (220) et (331) correspondant à la structure cristalline Co₄W₂C projetée en axe de zone (1-10) ; (c), (d) et (e) cartographies chimiques avec analyse EDX (Co : 63±5 at% et W : 37±5 at%) confirmant la structure Co₄W₂C.

En revanche, bien que majoritaires dans les échantillons synthétisés à 800°C (tableau 3.11), nous avons un problème d'identification pour les carbures Co₃W₃C et Co₆W₆C car, comme pour Co₃Mo₃C et Co₆Mo₆C, les deux structures cristallines ont la même proportion atomique de Co et de W ce qui ne permet pas de les différencier par EDX et les nanoparticules ne sont pas toujours en axe de zone de haute symétrie ce qui rend impossible ou très difficile l'analyse de la FFT et par conséquent l'identification de plans atomiques essentiels pour distinguer les deux structures.

Tableau 3.12. Proportion des η -carbures rencontrés après pyrolyse du système Cs-Co-W à différentes températures

Température de recuit	Co ₂ W ₄ C	Co ₄ W ₂ C	Co ₃ W ₃ C / Co ₆ W ₆ C
500°C	11%	22%	67%
600°C	66%	2%	32%
800°C	3%	9%	88%

Comme précédemment, nous présentons, figure 3.27, un exemple d'identification d'une particule η -carbure. Pour pouvoir identifier le type de structure, après avoir fait une cartographie chimique et une mesure de la concentration atomique en métaux au sein de la particule (figure 3.27 b et c), il a été nécessaire de faire une simulation de l'image HAADF (figure 3.27 e) à l'aide du logiciel Dr Probe [294]. Nous avons ainsi identifié que l'image correspond à la structure Co₃W₃C projetée en axe de zone (110) (figure 3.27d). Le pavage observé sur le grandissement de la zone d'intérêt de la figure 3.27 f est parfaitement reproduit par simulation (figure 27 e). Les atomes W sont ceux de plus fort contraste. Le carbone n'est, bien sûr, pas visible. Quant aux Co, on les retrouve avec des intensités pas toujours bien respectées qui s'expliquent par une variation d'épaisseur locale que l'on ne reproduit pas dans la simulation.

La localisation des atomes sur l'image expérimentale et la simulation coïncident suffisamment pour confirmer l'identification de la nanoparticule Co₃W₃C.

Il n'est pas opportun de chercher à suivre le comportement des NPs carbures au cours du temps (mûrissement et vieillissement) car, suivant notre protocole, les η -carbures ne sont jamais synthétisés en solution mais toujours après dépôt sur un support pour être immédiatement utilisés. Les procédés de mûrissement et de vieillissement deviennent alors pratiquement inopérants.

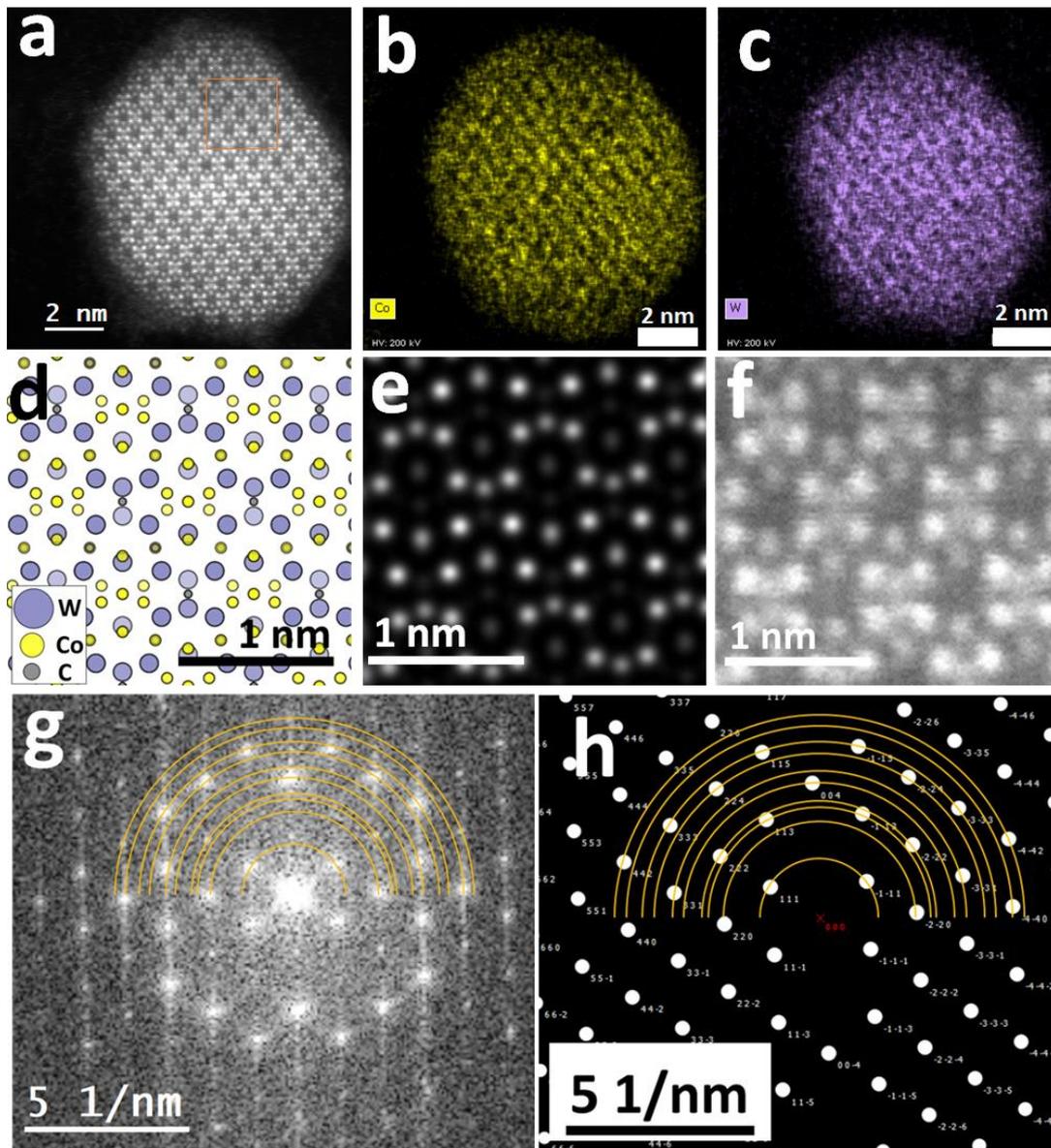


Figure 3.27 Analyse d'une NP identifiée comme $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ (a) image HAADF-STEM de la nanoparticule (b) et (c) Cartographies EDX montrant la répartition des éléments Co et Mo (Co : 49 ± 5 at% et W : 51 ± 5 at %) (d) Projection de la structure cristalline de $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ suivant l'axe de zone [110]. (e) Simulation de l'image HAADF-STEM effectuée avec le logiciel Dr.Probe [294]. (f) Agrandissement de la zone d'intérêt encadrée en orange en (a). (g) FFT de la NPs de $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{C}$. (h) Simulation d'une diffraction électronique de $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{C}$ avec comme axe de zone [110]. Fait avec le logiciel Recipro [293].

2.4. Caractérisation des nanoparticules obtenues après pyrolyse du précurseur trimétallique Cs-Co-W-Mo

Les précurseurs trimétalliques obtenus précédemment, avec le système Cs-Co-Mo-W, ont également subi un traitement thermique afin d'observer si la pyrolyse permet d'accéder à une nanoparticule de carbure comme c'est le cas pour les réseaux d'OCMs bimétalliques. Pour cela nous avons suivi le même protocole expérimental que précédemment : une goutte de la solution de précurseur trimétallique est déposée sur une grille en Au recouverte d'une couche d'alumine

de 7 nm. L'échantillon est ensuite placé dans le réacteur CVD à 800°C. Comme dans le cas des précurseurs bimétalliques, le traitement thermique se fait sous atmosphère neutre (N₂ avec un flux de 100 sccm) à 90 mbar durant 5 min.

Nous en sommes au début de l'étude de tels composés. Nous n'avons pas eu l'occasion d'effectuer un travail approfondi sur les différentes particules formées comme pour les bimétalliques mais, malgré tout, la présence de nanoparticules carbures trimétalliques a facilement été observée par microscopie (Figure 3.28). La répartition des métaux au sein de la nanoparticule semble être homogène. Le cobalt est majoritaire dans les NPs étudiées et les métaux M' sont en proportion équivalente. Sans structure cristallographique identifiée dans la littérature, il nous est difficile de déterminer la structure de ces carbures même si certaines diffractions numériques nous font penser qu'une structure cubique est possible. Enfin, la population des NPs observées n'est pas uniquement composée de carbures trimétalliques. Il a également été observé des NPs de carbures bimétalliques (non encore identifiés à l'heure actuelle) et des NPs monométallique de Co.

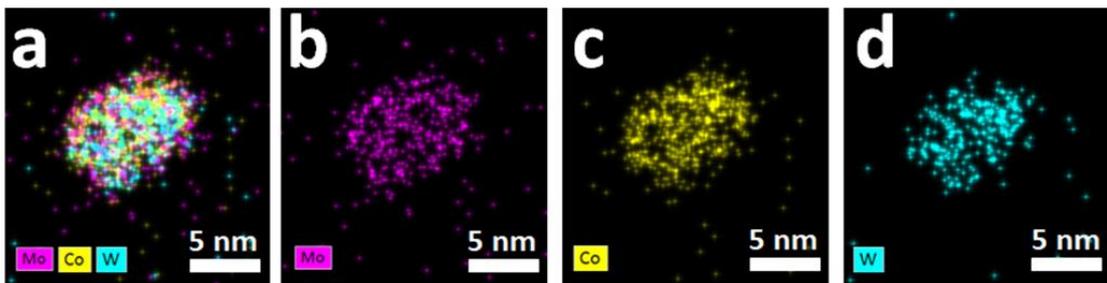


Figure 3.28 Cartographies EDX d'une nanoparticule issue du traitement thermique du système Cs-Co-Mo-W. L'analyse de cette NP montre la composition suivante : Co : 53±5at%, Mo : 21±5at%, W : 26±5at%

3. Conclusion

Ce chapitre a présenté de quelle manière des catalyseurs pour la croissance de nanotubes de carbone ont été synthétisés sous forme de carbures bimétalliques à partir des précurseurs de catalyseur (réseaux d'octacyanométallates). La voie de synthèse que nous avons développée exploite le fait que les réseaux d'octacyanométallates, facilement synthétisables suivant une voie unique quel que soit l'OCM recherché, sont naturellement riches en carbone, avec des tailles et des compositions chimiques, parfaitement contrôlées. Leur dégradation thermique sous atmosphère neutre suffit pour restructurer les métaux et le carbone présent dans ces réseaux en nanoparticules de carbures.

La méthode mise au point nous a permis d'obtenir des η-carbures de la taille recherchée (> 10 nm de diamètre). Néanmoins, elle ne conduit pas à un carbure spécifique mais à un ensemble de carbures. Bien que les carbures cibles (Co₃Mo₃C, Co₆Mo₆C, Co₃W₃C, Co₆W₆C,) soient majoritaires dans les échantillons

étudiés, nous avons aussi identifié d'autres carbures bimétalliques, tels que $\text{Co}_2\text{Mo}_4\text{C}$, $\text{Co}_2\text{W}_4\text{C}$ et $\text{Co}_4\text{W}_2\text{C}$ pouvant, eux aussi, avoir une activité catalytique intéressante. De même des carbures monométalliques, ayant aussi un certain intérêt dans la synthèse des SWCNTs, ont été synthétisés : Mo_2C et WC [95].

Comme nous l'avons vu, la méthode de synthèse utilisée dans cette thèse a déjà été utilisée par le laboratoire pour obtenir des nanoparticules bimétalliques [242] à partir d'analogues de bleu de Prusse traités sous atmosphère réductrice. Les catalyseurs obtenus avaient pour composition NiFe, NiCr, FeRu, CoRu ou NiRu [9]. En imposant une dégradation thermique à ces composés sous atmosphère neutre, nous pouvons envisager d'agrandir très facilement la gamme des catalyseurs de carbures bimétalliques disponibles pour la synthèse de nanotubes. La force de cette méthode réside dans la possibilité d'intégrer les métaux voulus dans la structure des réseaux cyanométallates et ainsi avoir des nanoparticules faites sur mesure par une méthode simple et efficace.

Au-delà de l'utilisation de ces catalyseurs dans le domaine de la croissance des SWCNTs, la possibilité d'avoir des nanoparticules de carbures facilement synthétisables ouvre de nouvelles perspectives. Par exemple, l'utilisation de ces composés est déjà envisagée dans le but de substituer des catalyseurs à base de métaux nobles, rares et chers, par des métaux plus abondants. Ainsi on retrouve les NPs de WC [269] [306], les nanoparticules de $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ [307][308], les anodes de MoWC pour l'échange de protons [309] ou encore le $\text{Co}_6\text{Mo}_6\text{C}_2$ combiné à du carbone graphitique pour la réduction de l'oxygène [310]. La mise en place d'une technique de synthèse facile, rapide et peu coûteuse est donc un enjeu important dans le domaine de la catalyse.

Chapitre 4 : Action catalytique dans la croissance de nanotubes de carbone

1. Action catalytique des carbures C-Co-M'

1.1. Les différentes CVD

1.1.1. Synthèse CCVD à pression atmosphérique

Nous avons d'abord testé la synthèse dans un réacteur CCVD utilisé pour les croissances à pression atmosphérique du laboratoire de physique de l'École Normale supérieure d'Ulm (LPENS) en collaboration avec Aurélie Pierret (figure 4.1). Ces synthèses nous ont permis d'optimiser la température de croissance des tubes mono-paroi tout en démontrant l'activité des nano-catalyseurs issus de la dégradation thermique des réseaux d'octacyanométallates.



Figure 4.1. Four CVD à pression atmosphérique utilisé durant les croissances au sein du laboratoire de physique de l'École Normale Supérieure. L'arrivée des gaz se fait par l'une des extrémités du tube en quartz. L'échantillon est placé directement dans la zone du tube qui va chauffer.

Les paramètres utilisés, dans un premier temps, proviennent de croissances effectuées à partir nanoparticules bimétalliques issues de PBA par S. Forel *et al* [242] (tableau 4.1). Les conditions de pression, de flux de gaz entrant et de températures ont été adaptées pour pouvoir réaliser les croissances à pression ambiante (tableau 4.1. (essais 1 et 2)) en gardant un flux plus important de H₂ que d'hydrocarbure.

Chaque croissance réalisée suit le même protocole :

- Purge du tube en quartz à température ambiante avec un flux d'argon (1400 sccm), d'un mélange d'hydrogène et de méthane (flux propres à chaque essai) durant 10 minutes ;
- Montée en température sous atmosphère neutre (Ar) ;
- Traitement thermique (dégradation des réseaux d'OCMs) durant 5 minutes à la température choisie pour la croissance des tubes sous flux d'argon (1400 sccm);

- Croissance de nanotubes de carbone sous flux de H₂ et CH₄ (flux propres à chaque essai) durant 30 minutes ;
- Refroidissement du tube de quartz sous flux d'argon (1400 sccm).

Les wafers sont analysés, post croissances, par spectrométrie Raman :

- Les essais 1 et 2, dont le ratio de flux H₂ : CH₄ est en faveur de l'hydrogène, n'ont pas produit de SWCNTs, que ce soit à 800°C ou à 900°C.
- Les conditions de croissances ont été modifiées pour les essais 3 à 5. Nous avons inversé le ratio de flux H₂ : CH₄, le méthane est maintenant majoritaire ce qui s'est révélé efficace.

Tableau 4.1. Conditions de croissance dans la CVD à pression atmosphérique (LPENS). Chaque essai est conduit avec les carbures C-Co-Mo et C-Co-W.

Essai	Température	H ₂ (sccm)	CH ₄ (sccm)	Ratio de flux H ₂ : CH ₄
[242]	800°C	100	20	1 : 0.2
1	800°C	450	150	1 : 0.33
2	900°C	450	150	1 : 0.33
3	800°C	450	1050	1 : 2.33
4	900°C	450	1050	1 : 2.33
5	950°C	450	1050	1 : 2.33

1.1.2 La CCVD à pression réduite du LPICM

Ces travaux s'inscrivent dans la collaboration entre le LEM, l'ICMMO et le LPICM portée par l'ANR GIANT.

Comme nous l'avons vu au chapitre 2, la CCVD à pression réduite du LPICM utilise du CH₄, comme la CVD à pression atmosphérique de l'ENS. La différence entre ces deux CVD réside dans l'activation du gaz hydrocarboné par un filament chaud (500W) pour former des radicaux très réactifs, ce qui permet de mener des synthèses à plus basse pression (de l'ordre de la dizaine de millibars) et avec un meilleur rendement [311].

Contrairement à la CVD à pression atmosphérique, le four du LPICM possède une zone froide. Il s'agit d'une portion du tube de quartz qui n'est pas insérée à l'intérieur du four et qui va servir de zone de transition pour les échantillons (avant et après croissance). Le temps de prétraitement est donc beaucoup plus précis. Le refroidissement des échantillons est plus rapide sans pour autant pouvoir être considéré comme une trempe à température ambiante.

Dans un premier temps, nous nous sommes référés aux conditions en température et en flux de gaz entrant optimisées dans les thèses précédentes [9][10]. Les premiers essais de croissance de tubes ont ainsi été effectués avec un

prétraitement avec N₂, sous un flux de 100 sccm à 90 mbar durant 5 min. Une fois les catalyseurs synthétisés, l'azote est remplacé par du CH₄ à 15 sccm et de l'H₂ à 40 sccm. La pression de l'enceinte du four est stabilisée à 10 mbar durant 30 minutes. Ces croissances, avec un ratio d'H₂ supérieur à celui du CH₄ n'ont pas donné de tubes.

Le protocole a donc été adapté, avec un changement des flux durant la croissance : prétraitement sous flux de N₂ (100 sccm à 90 mbar durant 5 min), croissance avec un ratio H₂ : CH₄ de 20 sccm / 50 sccm respectivement à 10 mbar durant 30 minutes. Le choix du flux de méthane est imposé par la CVD, nous avons mis le flux maximum.

1.1.3 La CCVD à très basse pression « FENIX » du LPICM

Le réacteur FENIX (Ch2, §2.2.3) est un four CVD conçu au LPICM par Costel-Sorin Cojocar. Il a pour particularité de pouvoir réaliser des croissances CVD à pression très faible ($\sim 10^{-4}$ mbar), ce qui nous rapproche des conditions de pression rencontrées dans le TEM environnemental NanoMax. Les changements principaux introduits par ce changement de réacteur concernent les flux de gaz et les pressions, une absence de zone froide et une différence de géométrie de l'appareillage dans l'acheminement des gaz qui se fait directement perpendiculairement à l'échantillon. Nous nous sommes placés dans des conditions compatibles avec les expérimentations in-situ (NanoMax), c'est-à-dire à des pressions entre 10^{-2} et 10^{-5} mbar. Le tableau 4.2 regroupe les variations de conditions de croissance réalisées durant cette étape. Les prétraitements ont été réalisés sous argon.

Tableau 4.2. Condition de croissance en four CVD FENIX à très basse pression du LPICM de polytechnique. Toutes ces croissances ont été réalisées à 900°C, avec un traitement préliminaire sous Ar avec un flux de 0.68 sccm. Les croissances faites ont été réalisées sur une durée de 1h. Les systèmes C-Co-Mo et C-Co-W ont été utilisés dans chaque essai.

Essai	Pression (mbar)	Flux H ₂ /CH ₄ (sccm)
1	$8,4 \cdot 10^{-4}$	2/6
2	$9 \cdot 10^{-4}$	4/5
3	$9 \cdot 10^{-4}$	6/3
4	$9 \cdot 10^{-4}$	2/10
5	$5 \cdot 10^{-3}$	5/10

Le moyen simple et rapide de savoir si des croissances ont été productives en SWCNTs est de réaliser des analyses des échantillons par spectrométrie Raman en mode cartographie (voir chapitre 2). Ces analyses ont été conduites de façon systématique pour toutes les croissances et dans certains cas ont été complétées par des observations en TEM.

Par souci de clarté, nous présentons les résultats des croissances par famille de catalyseur en commençant par les bimétalliques C-Co-Mo.

L'intérêt d'avoir accès à ces appareils CVD en plus du four à pression atmosphérique est de pouvoir tester notre système catalytique en utilisant plusieurs conditions de croissance différentes et ainsi de tester la robustesse de cette voie de synthèse de SWCNTs. De plus, les conditions de croissance de ces fours CVD vont nous permettre de progressivement se rapprocher des conditions de pression compatible avec des croissance in-situ dans le microscope NanoMax.

1.1. Croissances catalysées par C-Co-Mo

1.2.1. Analyse des croissances par spectrographie Raman

A pression ambiante

Des nanotubes monoparoie ont été identifiés pour l'ensemble des essais 1 – 5. La figure 4.2 présente un exemple de cartographie à 532 nm réalisée sur l'échantillon à 900°C (essai 4). La présence de SWCNTs est attestée par les pics dans la région RBM du spectre et nous notons également l'absence de pics en mode D (figure 4.2b) ce qui indique qu'il y a peu de carbone amorphe sur le substrat, mais également qu'il y a peu de défauts cristallins sur les SWCNTs synthétisés. Sur la bande G le dédoublement asymétrique des pics, traduit la présence de SWCNTS de type métallique [312].

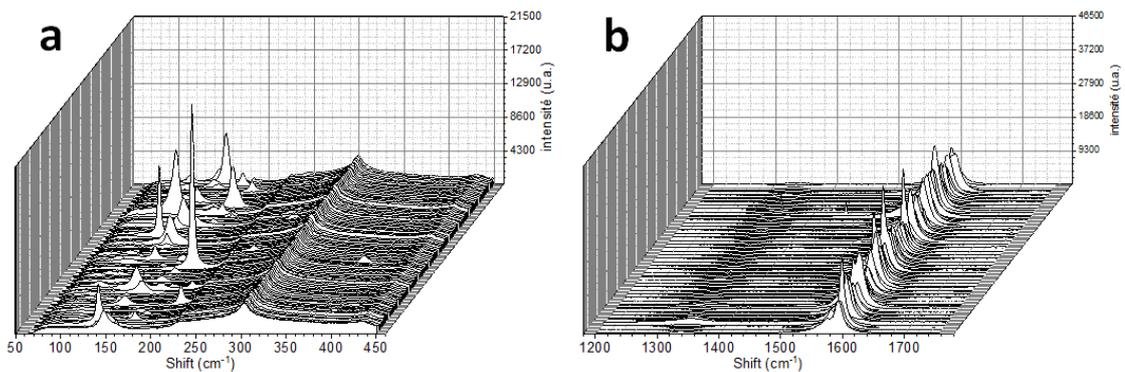


Figure 4.2. Cartographies Raman à 532 nm des SWCNTs obtenues avec Co-Mo à 900°C (essai 4). Le graphe (a) montre la région RBM du spectre et le graphe (b) les modes D et G.

Les essais 3 à 5 ont été analysés à 3 longueurs d'onde (785, 532 et 473 nm). La figure 4.3 regroupe les histogrammes des diamètres calculés pour les SWCNTS détectés (cf Ch2, §2.3.1, $A = 235,9 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{nm}$ et $B = 5,5 \text{ cm}^{-1}$). A 800° et 900°C, les diamètres s'étagent entre 1 et 2.5 nm alors qu'à 950°C, l'intervalle s'étend de 1.2 à 2.2 nm, indiquant une distribution plus resserrée et légèrement décalée vers de plus grands diamètres. Cependant passer de 900°C à 950°C diminue, de façon

significative, le nombre de tubes mono-paroi détectés dans le cas des catalyseurs C-Co-Mo.

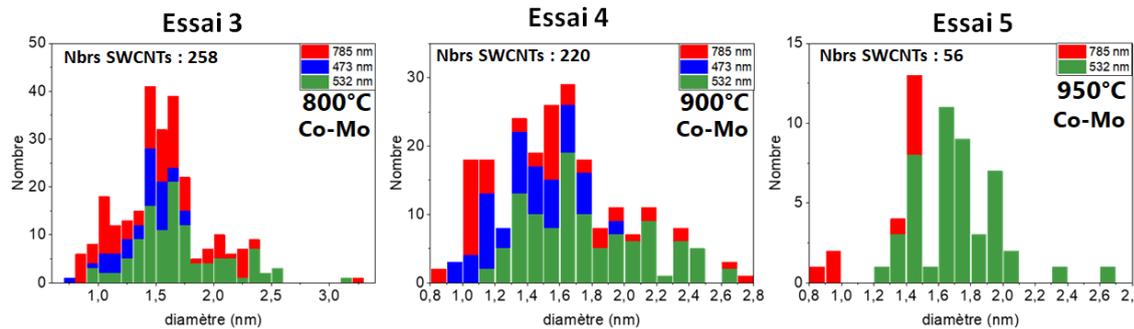


Figure 4.3. Histogramme de la distribution en taille des SWCNTs obtenue à partir des nano-catalyseurs C-Co-Mo et C-Co-W pour les essais 3 à 5 par cartographie Raman à trois longueurs d'onde (rouge : 785 nm, vert : 532 nm et bleu : 473 nm).

À partir des diamètres des SWCNTs déterminés par spectrométrie Raman, en utilisant le diagramme de Kataura (partie 2.6.1), nous pouvons obtenir un ordre de grandeur des proportions de SWCNTs métalliques et semi-conducteurs présents sur les échantillons en fonction des températures de croissance et des catalyseurs utilisés (figure 4.4.).

Pour les échantillons issus des catalyseurs C-Co-Mo à 800 °C et 900 °C, la proportion de semi-conducteurs, comprise entre 59 % et 60 % est proche de la proportion 2/3 SC et 1/3 M d'une distribution aléatoire. Elle augmente par contre significativement pour l'échantillon synthétisé à 950°C.

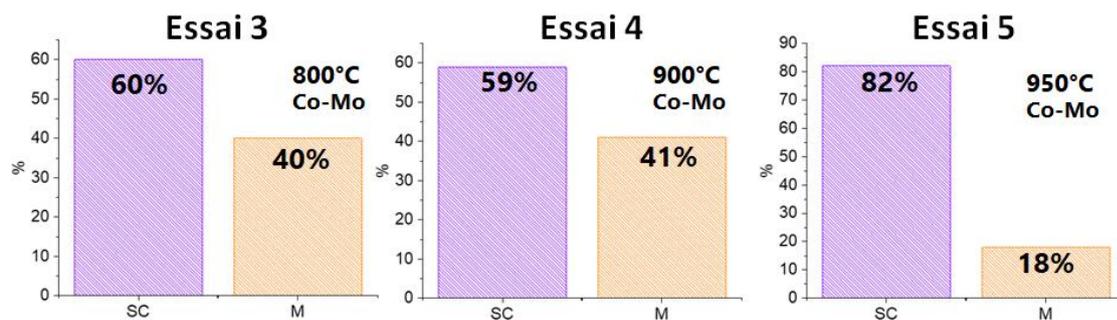


Figure 4.4. Proportions de SWCNTs métalliques et semi-conducteurs détectés par spectrométrie Raman

La distribution des nanotubes de carbone sur le support de croissance a été inspectée par imagerie MEB (figure 4.5) en complément des analyses précédentes.

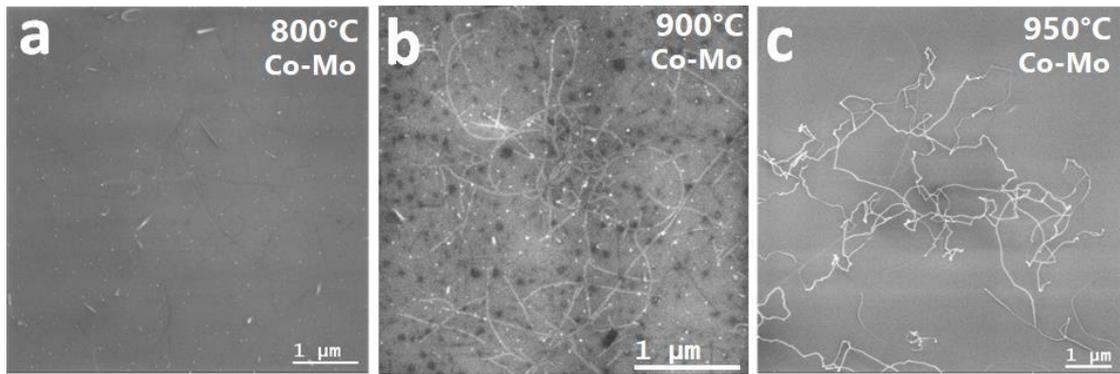


Figure 4.5. Images MEB en mode In-Beam SE - détecteur SE InLens - du système C-Co-Mo après croissances à 800°C, 900°C et 950°C.

Les images MEB réalisées sur les échantillons de C-Co-Mo (figures 4.5 a, b et c.) montrent la présence de nanotubes de carbone sur la surface des wafers. Quelques-uns ont pu être observés à 800°C et l'estimation du nombre de CNTs sur la surface observée est très faible ($1.37 \text{ CNTs}/\mu\text{m}^2$). L'observation de la surface de l'échantillon C-Co-Mo à 900°C (essai 3) montre la concentration la plus importante, on y dénombre $2,37 \text{ CNTs}/\mu\text{m}^2$. Cette observation MEB confirme l'analyse Raman. Lorsque ce catalyseur est utilisé à 950 °C, nous observons une densité moins importante de nanotubes de carbone. Les nanotubes observés ne sont pas repartis de manière homogène, mais groupés en amas ou en pelotes. Il est donc très difficile d'en estimer le nombre par μm^2 .

Sous pression réduite

Dans le cas des croissances précédentes, le CH_4 n'est pas activé, c'est pourquoi des croissances ont été réalisées avec et sans utilisation des filaments (Figure 4.6) pour ce type de pression.

On observe tout d'abord que des nanotubes de carbone sont effectivement présents ce qui confirme l'importance d'une plus grande proportion de carbone dans le mélange-source ($\text{H}_2 : \text{CH}_4$ de 20 sccm/50 sccm) malgré la présence initiale de carbone au sein de la particule carbure. Par ailleurs, la comparaison des croissances, avec et sans l'activation des filaments, corrobore le fait que le « cracking » préalable de CH_4 par des filaments à haute température permet un meilleur rendement (dans notre cas, on double le nombre de tubes). Néanmoins, la distribution des diamètres semble être assez similaire entre les deux croissances.

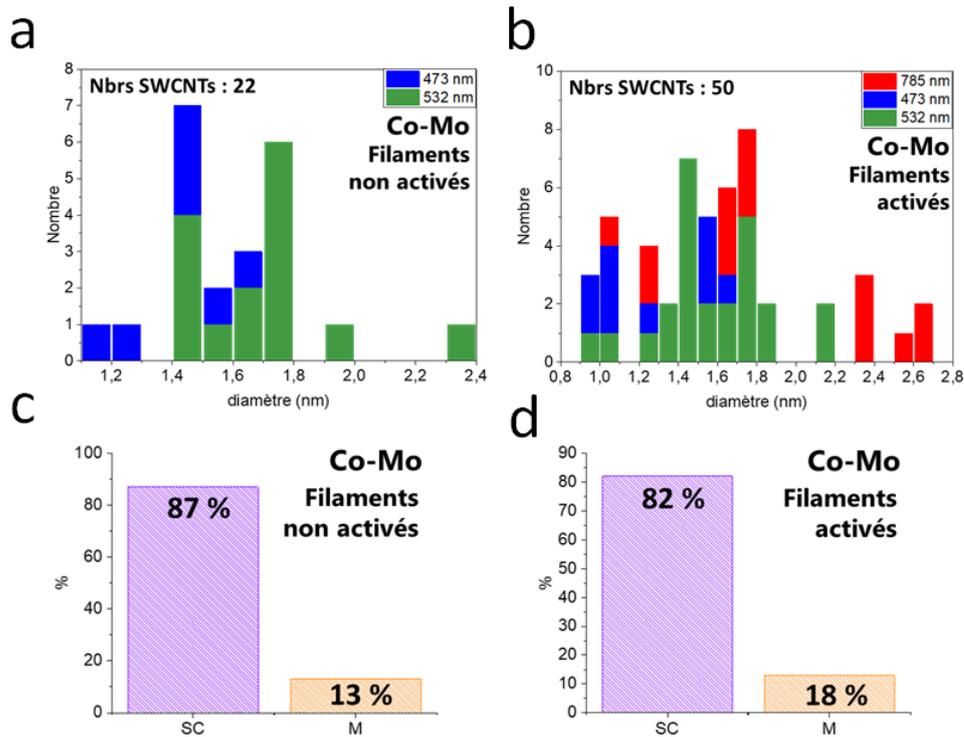


Figure 4.6 (a) Distribution des SWCNTs détectés (accumulation des détections à 532 nm, 473 nm et 785 nm) après croissance sur C-Co-Mo à 900°C (a) avec et (b) sans activation du CH₄ à l'aide des filaments chauffés. (c et d) Proportions de SWCNTs métalliques et semi-conducteurs détectés par spectrométrie Raman.

Sous très basse pression (FENIX)

Les essais 1, 2, 3 et 4 n'ont donné aucune croissance de tubes. En revanche, grâce à une pression un peu plus élevée ($5 \cdot 10^{-3}$ mbar) et à un ratio H₂/CH₄ de 1:2, la croissance a été productive (figure 4.7). L'observation de SWCNTs n'a cependant pu être confirmée par spectrométrie Raman qu'avec le système de catalyseur C-Co-Mo (figure 4.7).

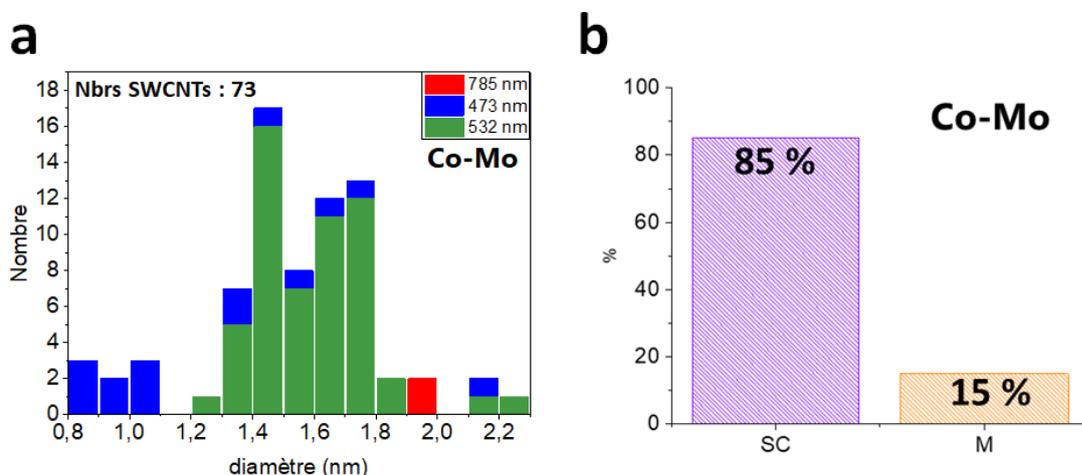


Figure 4.7. (a) Distribution des SWCNTs détectés (accumulation des détections à 532nm, 473 nm et 785nm) après croissance sur C-Co-Mo lors de l'essai 5 à 900°C. (b) Proportions de SWCNTs métalliques et semi-conducteurs détecter par spectrométrie Raman.

Les proportions de SC pour cette croissance sont élevées : 85%. Ainsi, compte tenu des résultats précédents de croissance sous pression réduite, trois croissances utilisant le même catalyseur (système C-Co-Mo), dans trois conditions de croissance différentes montrent des proportions plus élevées de tubes semiconducteur, avec une distribution de diamètre centré entre 1,5 et 1,6 nm. Ces résultats nous suggèrent de penser que ce système catalytique, dans ces conditions de croissance, est un bon candidat pour la recherche des conditions de croissance permettant une bonne sélectivité de SWCNTs SC.

1.2.2. Analyse des croissances par microscopie en transmission

Nous rappelons ici que l'analyse des SWCNTs par spectrométrie Raman nécessite d'être croisée avec d'autres techniques expérimentales. En 2021 A. Castan *et al* [290] ont mis en évidence que l'exploitation des résultats de spectroscopie Raman comme unique outil de caractérisation des SWCNTs présente des limites. Dans cette étude, il a été avancé que d'une part, cette analyse ne devait pas se limiter à une seule longueur d'onde d'analyse pour avoir une vision plus complète des nanotubes de l'échantillon et que, d'autre part, des mesures complémentaires du diamètre des SWCNTs par MET étaient nécessaires pour avoir une meilleure représentativité de l'ensemble des diamètres de SWCNTs obtenus à la suite des croissances.

Pour compléter l'analyse Raman sur la nature des tubes et obtenir des informations sur leur structure cristalline, les tubes présents sur les wafers ont donc été transférés sur grille de MET (§3.3.1, Ch2). Malheureusement, toutes les grilles ont été partiellement dégradées lors de ces transferts ne laissant que peu d'endroits analysables. Par conséquent, nous ne pouvons pas affirmer que les observations faites dans ces conditions soient représentatives des échantillons.

La figure 4.8 est représentative des échantillons transférés sur grille pour des croissances à pression ambiante. Les tubes issus des croissances à 900°C ont un diamètre apparent assez important (entre 5 et 6 nm) et leur contraste est souvent épais et irrégulier. Les NPs semblent s'accrocher tout le long du tube. Il est envisageable que le polymère (PMMA) ayant permis le transfert des tubes soit encore présent et par conséquent, fausse la mesure. Il en est de même pour les croissances faites à 950°C. Les plus petits tubes observés ont un diamètre de l'ordre de 3 nm, diamètre bien loin de ceux trouvés par analyse des spectres Raman. Il n'est pas exclu, cependant, que ces tubes soient simplement des MWCNTs.

L'ensemble des observations faites à l'issue des transferts d'échantillons, n'ont malheureusement pas permis de faire d'études statistiques précises sur les différentes populations de CNTs, quelle que soit la pression de croissance et ne nous permettent pas de compléter l'analyse faite en Raman.

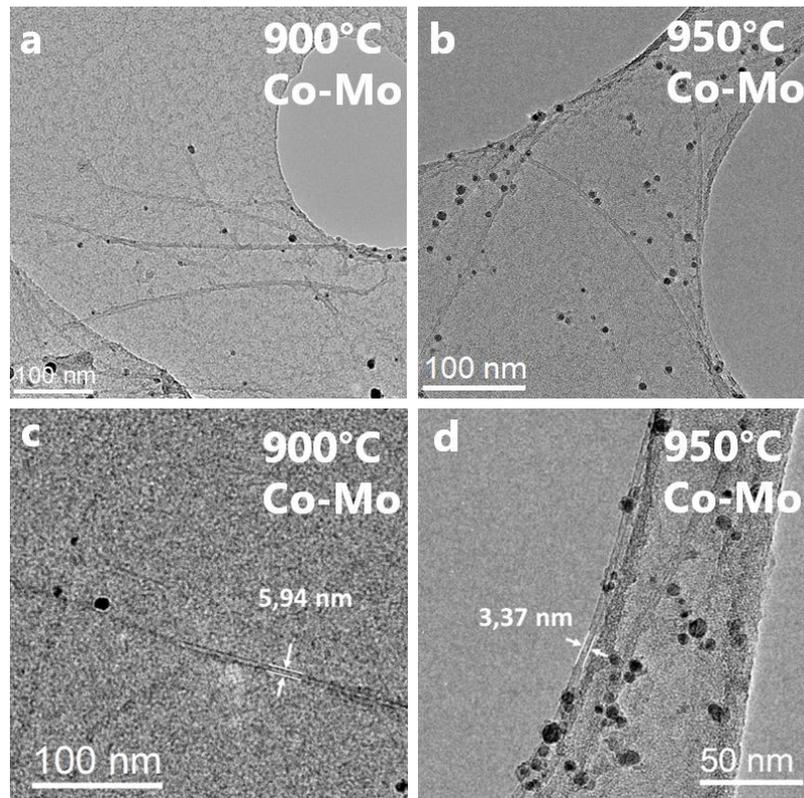


Figure 4.8. Images MET (FEI Titan G2 CS corrigé) de nanotubes de carbone représentatives des transferts de tubes à partir de wafers obtenus par CVD à pression atmosphérique avec comme système catalytique C-Co-Mo (a, b) à 900°C et (c,d) à 950°C. (TEM Titan G2 Cs-corrigé). Tous les CNTs conservent des traces de PMMA.

1.2. Croissances catalysées par C-Co-W

1.2.1. Analyse des croissances par spectrographie Raman

A pression ambiante

La figure 4.9 montre les résultats de croissances sur C-Co-W. Elle confirme la présence de SWCNTs. Le rendement de croissance de SWCNTs ne semble pas être vraiment affecté par la variation de température (entre 800°C et 950°C) tandis que la distribution des diamètres se resserre vers les petits diamètres. La proportion de nanotubes semi-conducteurs varie en fonction des températures de croissance. Pour les températures de 800°C et 900°C, les proportions de semi-conducteurs observées sont largement majoritaires (respectivement 64% et 83%) tandis qu'une croissance à 950°C abaisse cette proportion à 55%. Cette variation peut s'expliquer par une différence d'activation des NPs catalyseurs. Dans sa thèse, S Forel a montré qu'il existe des optimums de température pour la croissance des tubes qui vont influencer la réactivité des catalyseurs. Toutes les NPs ne seront pas actives aux mêmes températures, et pourraient expliquer qu'il existe des telles différences de ration SC/M au sein d'un même système catalytique, mais à des températures de croissance différentes.

Des pelotes de tubes ont été observées après la croissance à 800°C et 950°C (figures 4.10 d, e et f) faisant penser à des MWCNTs. En effet, à ce grandissement, seuls les nanotubes multi-parois ont un contraste suffisant pour être observés. A 900°C les CNTs sont mieux répartis sur la surface de l'échantillon, avec une densité de 0.07 CNTs/ μm^2 . Cette densité, très faible, conforte l'analyse Raman : peu de tubes sont issus des croissances catalysées par C-Co-W

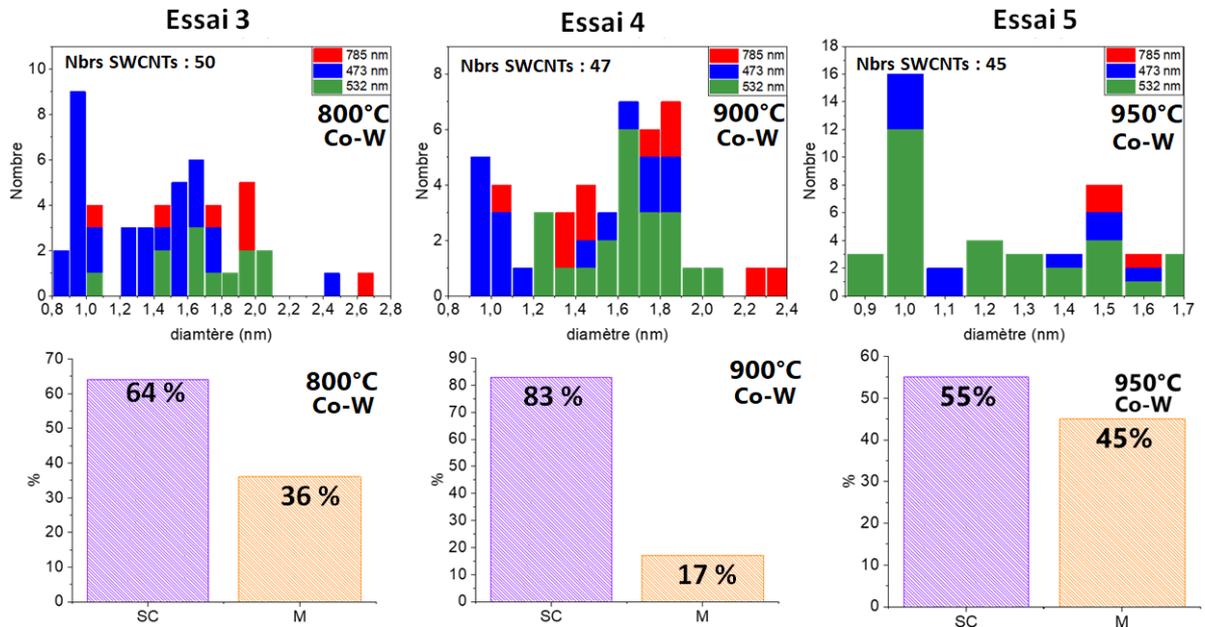


Figure 4.9. Histogramme de la distribution en taille des SWCNTs obtenue à partir des nano-catalyseurs C-Co-Mo et C-Co-W pour les essais 3 à 5 par cartographies Raman à trois longueurs d'onde (rouge : 785 nm, vert : 532 nm et bleu : 473 nm) et proportions de SWCNTs métalliques et semi-conducteurs détectés par spectrométrie Raman.

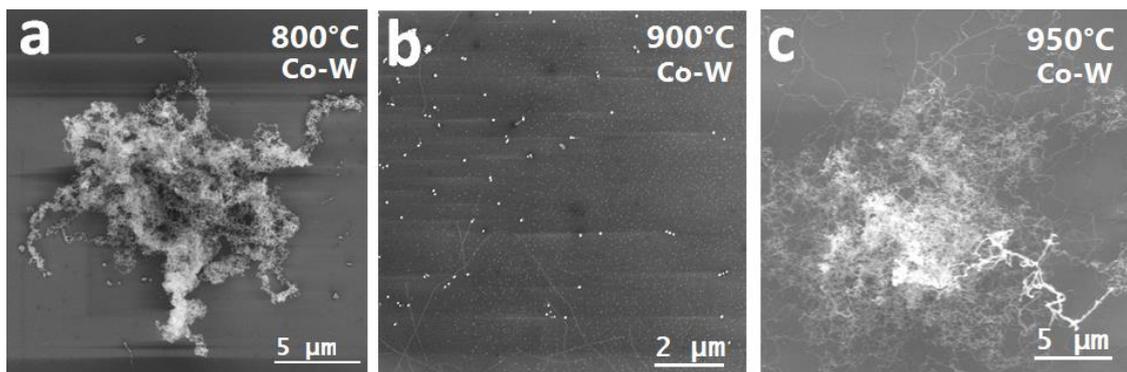


Figure 4.10. Images MEB en mode In-Beam SE - détecteur SE InLens - du système C-Co-W après croissances à 800°C, 900°C et 950°C.

La figure 4.11 est représentative de la répartition des nanoparticules de catalyseurs à la surface des échantillons, imagées en mode LE-BSE. La répartition est homogène sur toute la plage photographiée. On ne peut donc pas expliquer la création d'amas par une répartition inhomogène des nanoparticules.

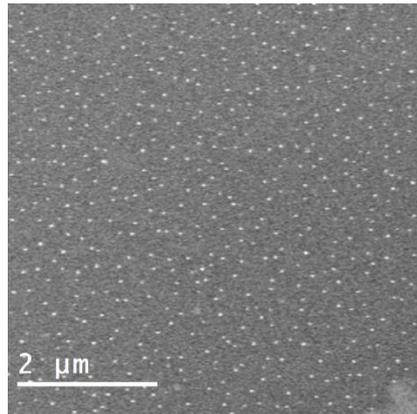


Figure 4.11. (a) Image MEB LE-BSE de la répartition des NPs de C-Co-W après croissance à 800°C à pression atmosphérique.

Sous pression réduite

Le système C-Co-W semble à nouveau un catalyseur vraiment moins efficace que C-Co-Mo. Très peu de tubes ont été observés (figure 4.12) au cours de l'essai 5 (filament activé, ratio de gaz en faveur de CH₄). C'est un résultat qui est cohérent avec la croissance faite à pression atmosphérique, où nous avons constaté un nombre de nanotubes de carbone mono-paroi moins important pour ce système de catalyseur.

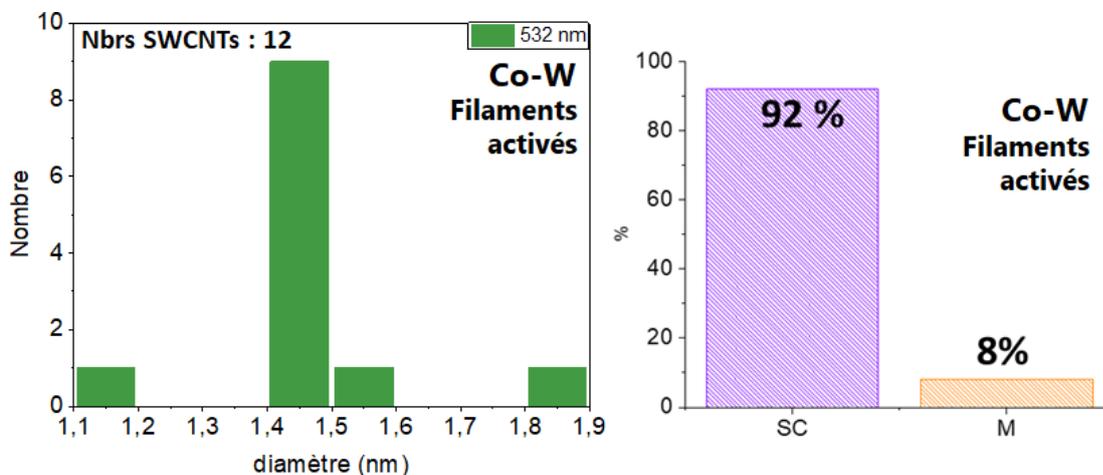


Figure 4.12 (a) Distribution des SWCNTs détectés (accumulation des détections à 532 nm) après croissance catalysée par C-Co-W avec activation du CH₄. Aucun pic n'est détecté pour les longueurs d'onde 473 nm et 785 nm). Sans filament, le catalyseur est inactif. (b) Répartition des tubes analysés en termes de semi-conducteur/métallique.

Les tubes n'ont été détectés qu'avec la longueur d'onde de 532 nm, aucun pic RBM n'a été observé pour les longueurs d'onde de 473 et 785 nm sur la même surface d'analyse. Les images MEB confirment la faible densité de nanotubes (Figure 4.13). Nous avons imagé des nanotubes de carbone (figure 4.13a) mais nous avons principalement observé la présence d'objets de forme sphérique qui eux sont repartis sur toute la surface des wafers (figure 4.13b).

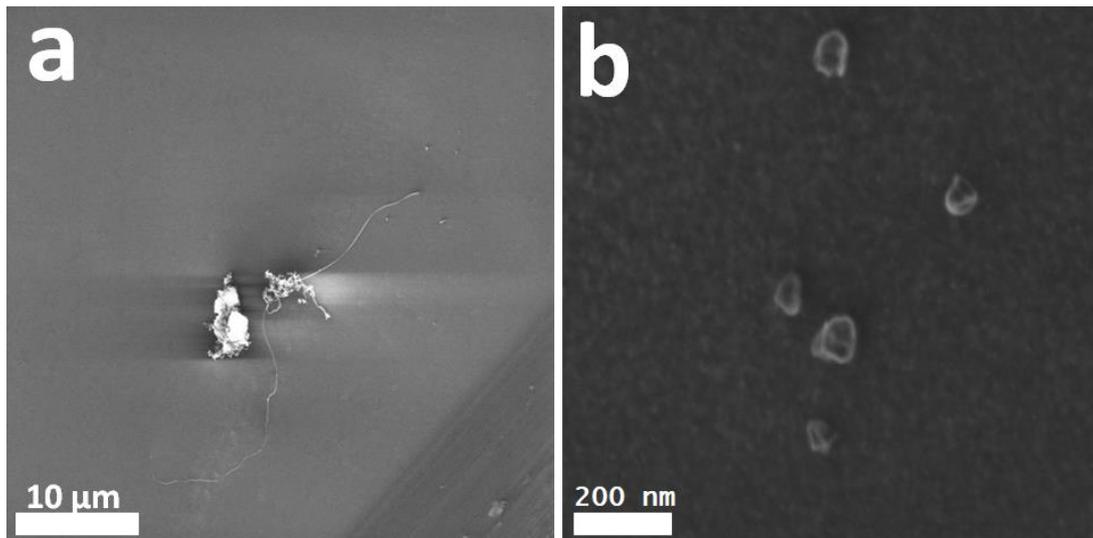


Figure 4.13 Images MEB en mode IN-Beam SE de (a) nanotube de carbone après croissance sur le système C-Co-W. (b) Objets semblant être des coques de carbone présents sur toute la surface de l'échantillon.

Sous très basse pression (FENIX)

Aucun des essais faits avec le catalyseur C-Co-W n'a donné lieu à des croissances de tubes dans la CVD Fenix.

1.3.2. Analyse des croissances par microscopie en transmission

Tout comme pour les échantillons obtenus après croissance sur C-Co-Mo, après transfert des wafers sur des lames minces, les CNTs observés sur les croissances à pression ambiante semblent couverts de résidus de PMMA et présentent principalement des diamètres autour de 6 nm.

La figure 4.14 montre des exemples de nanotubes. Des MWCNTs ont pu être observés avec des diamètres d'une dizaine de nanomètres comme montré sur la figure 4.14e où le tube est relié à une nanoparticule carbure $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ (ou $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$). Les tubes de petit diamètre (autour de 3 nm) semblent être des SWCNTs (Figure 4.8. c et d). Nous n'avons pas trouvé de tubes dont les diamètres sont proches de ceux issus de l'analyse des spectres Raman.

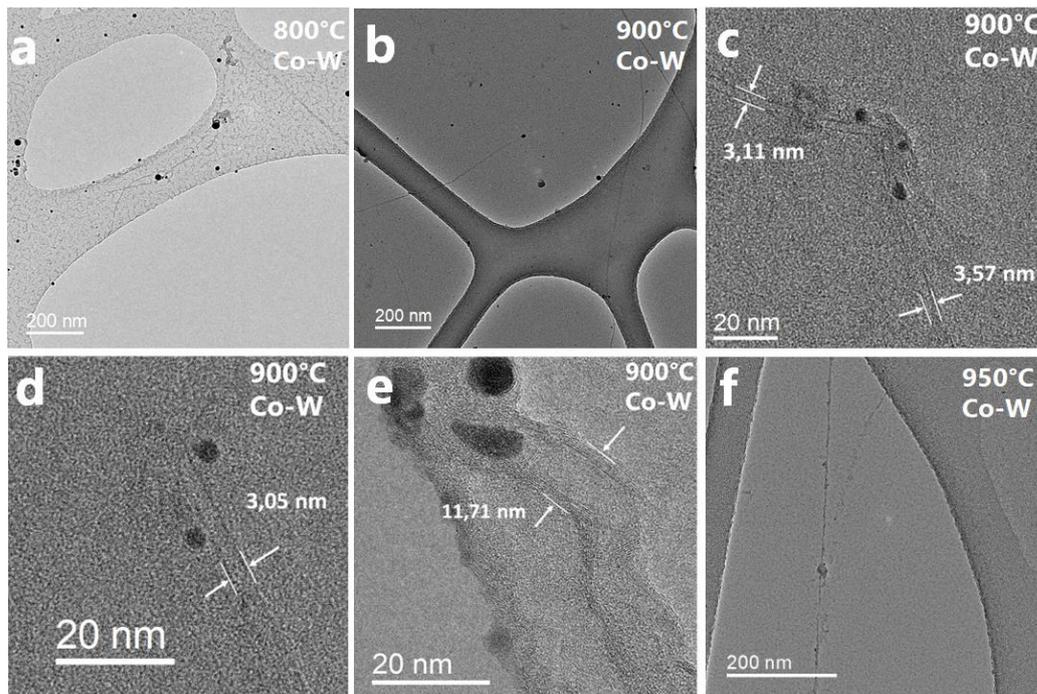


Figure 4.14. Images MET (FEI Titan G2 CS corrigé) de nanotubes de carbone obtenus par CVD à pression atmosphérique avec comme système catalytique C-Co-W. Les croissances illustrées ici ont eu lieu à (a) 800°C, (b), (c), (d), (e) 900°C et (f) 950°C. (TEM Titan G2 Cs-corrigé)

1.3. Récapitulatif de l'action catalytique de C-Co-Mo et C-Co-W

Au cours de cette première partie, nous avons testé l'activité catalytique des carbures bimétalliques C-Co-M' pour la croissance de nanotubes de carbone. Les expériences ont été nombreuses et pas toujours concluantes suivant les pressions imposées dans le réacteur (tableau 4.3).

Les croissances réalisées dans ces différents appareils CVD nous ont permis d'observer que, dans ces conditions, le système C-Co-Mo est un catalyseur plus efficace que le C-Co-W. Les croissances du C-Co-Mo ont dans l'ensemble montré l'obtention des SWCNTs avec une distribution centrée sur 1,5 et 1,6 nm de diamètre. Ce système a également montré à plusieurs reprises, dans le cas de croissance dans les appareils CVD du LPICM à pression réduite, des proportions importantes de tubes semiconducteur (entre 82% et 87 %).

Le système C-Co-W a montré une activité moins importante dans ces conditions de croissance. Pour la synthèse à pression atmosphérique, on note une large distribution des diamètres des SWCNTs. Un optimum de température semble présent être à 900°C pour obtenir un ratio de SC plus important qu'avec les autres températures de croissance. Dans les conditions de pression réduite, le catalyseur a montré peu, voir pas, d'activité.

Tableau 4.3. Récapitulatif des conditions de croissance de tubes en fonction du catalyseur utilisé

Catalyseur	Pression	Température	CH ₄ (sccm)	H ₂ : CH ₄	% SC	% M
C-Co-Mo	ambiante	800°C	1050	1 : 2.33	60	40
C-Co-W					64	34
C-Co-Mo		900°C			59	41
C-Co-W					83	17
C-Co-Mo		950°C			82	18
C-Co-W						55
C-Co-Mo	10 mbar	900°C	50	1 : 2.5 non activé	87	13
C-Co-W				1 : 2.5 activé	82	18
				1 : 2.5 activé	92	8
C-Co-Mo	5.10 ⁻³ mbar	900°C	10	1 : 2	85	15
C-Co-W					Pas de tubes mono paroi	

2. Croissance en TEM in-situ « Nanomax »

La croissance in-situ doit nous permettre de suivre « en temps réel » la croissance des tubes de carbone pour pouvoir analyser leur germination, leur croissance et enfin remonter aux interactions avec la particule catalyseur.

La croissance dans NanoMax a imposé quelques différences importantes dans les conditions de synthèse. La source de carbone utilisée durant les croissances dans NanoMax est l'acétylène (C₂H₂) un composé très réactif. Son énergie d'enthalpie libre décroît avec une élévation de la température à l'inverse de celle du méthane, qui devient plus stable[313]. La réactivité de l'acétylène en fait un gaz de choix dans la croissance des SCWNTs

La mesure de la température est moins précise. En effet, Chmielewski *et al* [314] ont mis en évidence qu'il existe une différence significative entre la température de consigne et la température mesurée lors d'une expérimentation in-situ TEM. Par ailleurs la présence du faisceau, localement, modifie la température de surface de façon significative [315]. Nous n'avons pas fait de mesures de température en chaque point de la grille support Protochip et donnerons systématiquement la température donnée en consigne au cours des croissances CVD, certainement inférieures à la température réelle à la surface des échantillons observés.

La croissance des CNTs obtenus dans NanoMax s'est quasiment systématiquement produite en dehors de la zone d'observation *in-situ*. Il faut certainement s'interroger sur l'action du faisceau d'électrons au moment de la croissance. Néanmoins, l'étude des échantillons a été réalisée, in-situ, en température, sans sortir l'échantillon du microscope pour s'assurer d'observer le système dans le même état qu'au cours de la croissance.

La liste des essais réalisé *in-situ* ainsi que les conditions de croissances est compilée dans le tableau de l'annexe B.

2.1. Activité des catalyseurs

2.1.1. C-Co-Co

Avant d'exposer les deux systèmes C-Co-M' au gaz source au sein de NanoMax, nous avons au préalable testé un système plus simple monométallique C-Co-Co, qui est un analogue de bleu de Prusse synthétisé de la même manière que les précurseurs bimétalliques. L'intérêt est d'utiliser un catalyseur entièrement composé de cobalt, reconnu comme étant l'un des meilleurs pour la synthèse de nanotubes de carbone. Les conditions de croissance dans NanoMax n'étant pas faciles, l'utilisation d'un catalyseur que l'on sait très actif peut nous aider à les trouver.

La synthèse de Cs-Co-Co se fait à partir de complexes $[\text{Co}(\text{CN})_6]$ qui forment des réseaux d'hexacyanométallates (ABP) se présentant sous la forme de nanocubes. La décomposition thermique de ce précurseur (figure 4.15) se déroule de la même manière que pour les autres composés (Ch3) : le système collapse pour former des nanoparticules.

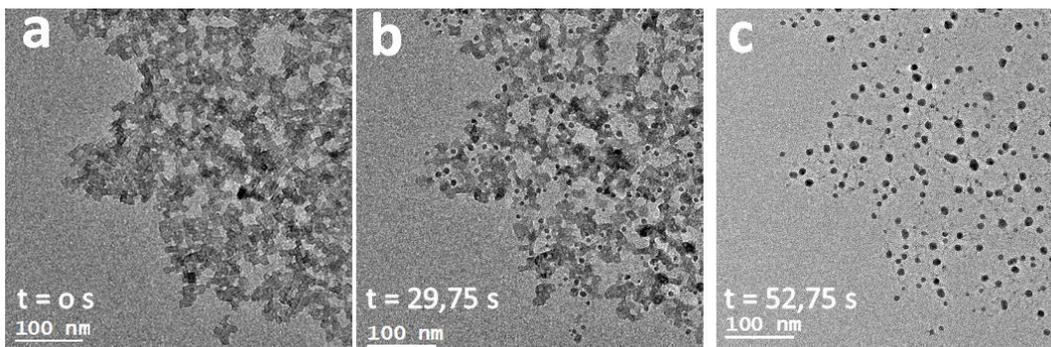


Figure 4.15 Images MET in-situ du prétraitement thermique à 450 °C du précurseur Cs-Co-Co. En moins d'une minute les nano-catalyseurs sont synthétisés. (FEI Titan NanoMax © Ileana FLOREA).

Après la croissance in-situ à 800 °C, la taille moyenne des NPs obtenues est de 8.1 ± 2.9 nm (distribution de tailles faite post-mortem dans des zones n'ayant pas vu le faisceau). Nous observons plusieurs situations : certaines particules sont « empoisonnées » ou « désactivées », c'est-à-dire qu'elles sont entourées d'une coquille de carbone empêchant la formation d'un nanotube de carbone. Un exemple de ce type de NPs est montré à la figure 4.16a. D'autres NPs sont entourées d'une large coque en carbone, bien plus grande que la NP contenue à l'intérieur (figure 4.16b). C'est cette configuration qui s'est révélée majoritaire au cours de cette croissance.

Enfin, il y a des particules « actives », qui permettent la croissance d'un nanotube de carbone (SWCNT ou MWCNT) ou au moins d'un chapeau graphitique, c'est-à-dire d'une ou plusieurs couches de carbone n'englobant pas complètement la NP (figure 4.16c, d et e et 4.17). Ces SWCNTs restent peu nombreux et la majorité d'entre eux ne comportent pas de NPs à leurs extrémités, (figure 4.17a.)

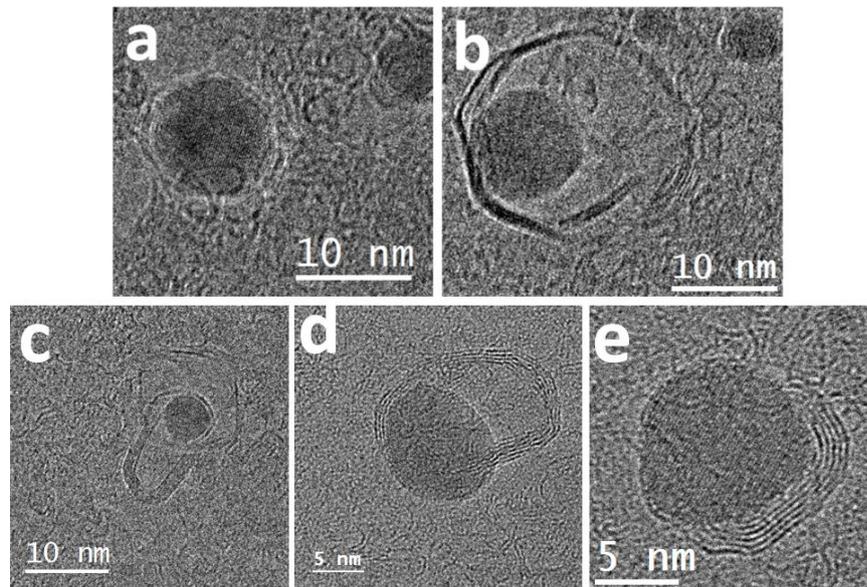


Figure 4.16 Images MET des nanoparticules de Co après une croissance à 800 °C (a) formation d'une couche de carbone à la surface de la NP, ce phénomène est appelé empoissonnement. (b) Nanoparticule de Co entourée d'une coque de carbone. (c) et (d) début de croissance de MWCNTs et (e) Nanoparticule de Co ayant formé un chapeau graphitique. (FEI Titan NanoMax © Ileana FLOREA camera DDE K2)

Comme le montre l'histogramme de la figure 17c, les nanotubes mono-paroi présentent une grande dispersion dans leur diamètre. Celui-ci va de 0.8 nm à 2.6 nm. Les SWCNTs avec un diamètre entre 1.1 nm et 1.5 nm sont les plus représentés sur l'échantillon. Leur longueur est importante et peut atteindre plusieurs centaines de nanomètres.

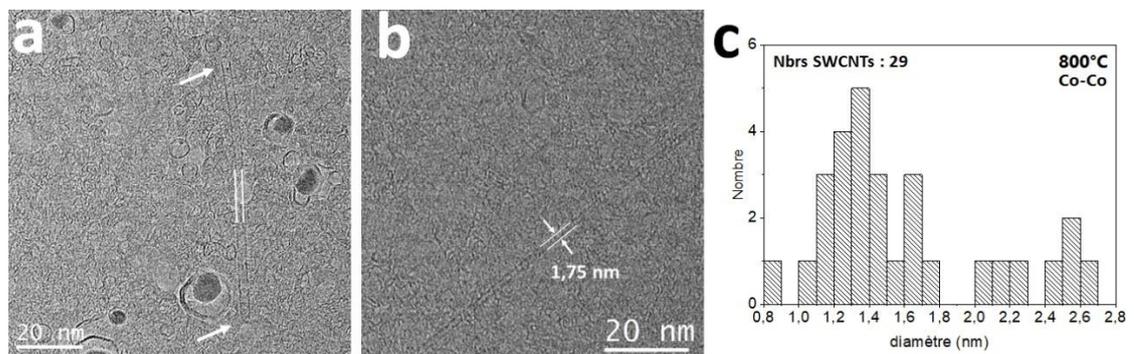


Figure 4.17 Système C-Co-Co à 800°C (a) Image MET d'un SWCNT détaché du catalyseur dont il est issu (flèches blanches). On note la présence de coques et de départ de MWCNTs. (b) Image MET d'un SWCNT (FEI Titan NanoMax © Ileana FLOREA) (c) Histogramme des diamètres de nanotubes observés sur cette même croissance.

L'observation de SWCNTs, même en faible nombre, montre que les conditions *in-situ* sont compatibles avec la croissance de nanotubes de carbone.

2.1.2. C-Co-Mo

Le système C-Co-Mo est le système de catalyseur qui a montré la plus grande efficacité au cours des croissances de CNTs en four CVD, que ce soit dans le four du LPENS, le four CVD à pression réduite et le réacteur FENIX du LPICM. Pourtant, ce système de catalyseurs n'a pas vraiment été actif au cours des croissances in-situ. Des structures carbonées ont tout de même été observées. Il s'agit de structures comparables à celles observées avec les nano-catalyseurs C-Co-Co (figure 4.18) : couches de carbone autour des nanoparticules les rendant inactives, structure carbonée ayant formé des chapeaux graphitiques. Enfin il y a aussi des particules simplement inactives qui ne présentent aucune interaction avec du carbone. Ces différentes interactions se retrouvent aussi bien à 900°C qu'à 950°C.

Nous avons identifié que, lorsqu'il y a eu une activité catalytique, les particules sont, à chaque fois, des carbures bimétalliques. En revanche, les nanoparticules inactives, sont pour la plupart des nanoparticules identifiées comme des carbures de Molybdène Mo_2C . La figure 4.19 montre l'une de ces nanoparticules.

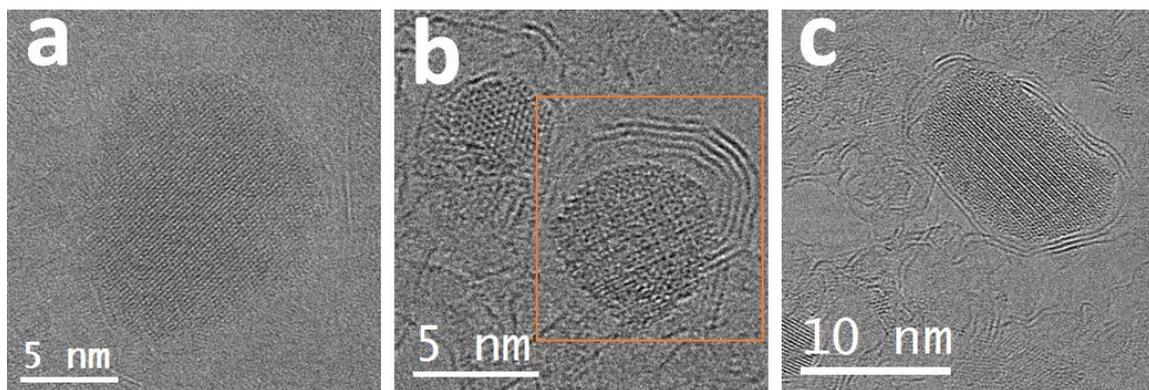


Figure 4.18 Images MET des nanoparticules issues du système C-Co-Mo après une croissance à 900 °C les trois nanoparticules sont identifiées comme des carbures bimétalliques (a) nanoparticule de $\text{Co}_2\text{Mo}_4\text{C}$ inactive sans formation de structure carbonée à sa surface. (b) NP de $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{C}$ avec un chapeau graphitique multicouche. (c) NP $\text{Co}_2\text{Mo}_4\text{C}$ empoisonnée par une coque de carbone. (FEI Titan NanoMax © Ileana FLOREA camera DDE K2)

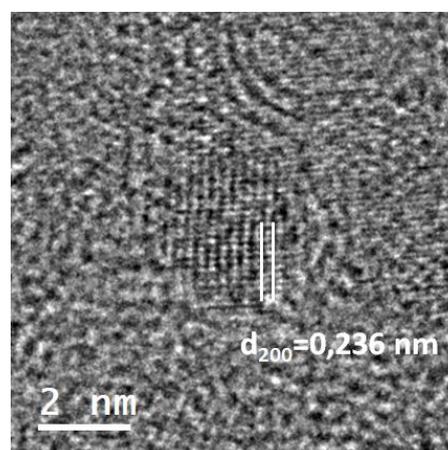


Figure 4.19 Nanoparticule Mo_2C après croissance in-situ sur le système C-Co-Mo à 900°C (FEI Titan NanoMax © Ileana FLOREA camera DDE K2)

2.1.3. C-Co-W

Comme précédemment, les nano-catalyseurs C-Co-W se comportent de la même manière que les systèmes C-Co-Co et C-Co-Mo. Nous retrouvons des nanoparticules inactives (carbure bimétallique et carbure de tungstène), des nanoparticules avec des chapeaux graphitiques et des catalyseurs empoisonnés (figure 4.20).

Le système C-Co-W a permis la croissance de SWCNTs (figure 4.21). La distribution en taille de ces nanotubes ne semble pas faire ressortir un diamètre privilégié. Les diamètres observés vont de 1.4 nm à 3.9 nm comme indiqué par l'histogramme de la figure 4.21b.

Cependant, le nombre de SWCNTs observés reste faible et révèle que le catalyseur n'est probablement pas dans ses conditions optimales d'utilisation. Des MWCNTS sont également présents sur les échantillons issus des croissances avec C-Co-W (figure 4.22) lors des croissances in-situ.

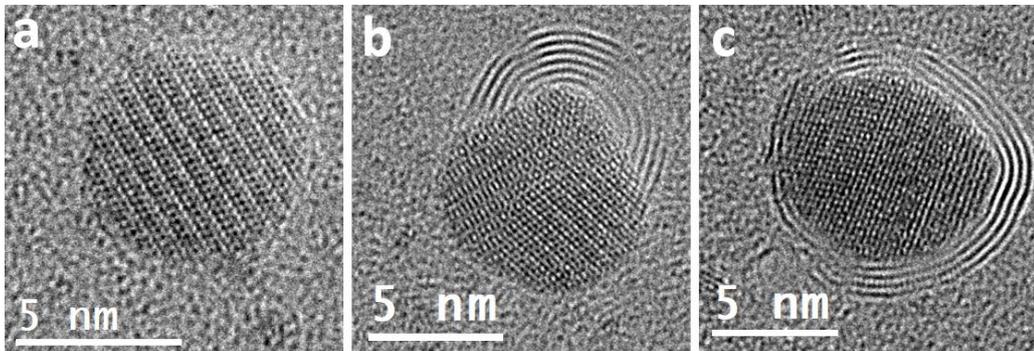


Figure 4.20 Images MET des nanoparticules $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ après croissance à 800 °C. Les trois nanoparticules sont identifiées comme des carbures bimétalliques. (a) nanoparticule sans formation de structure carbonée à sa surface. (b) Nanoparticule avec un chapeau graphitique multicouche. (c) Nanoparticule empoisonnée par plusieurs couches de graphène (FEI Titan NanoMax © Ileana FLOREA camera DDE K2).

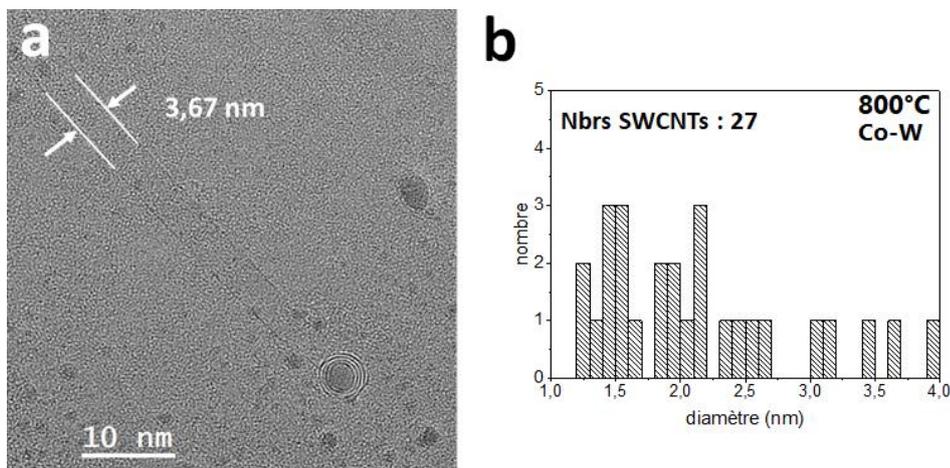


Figure 4.21 SWCNT observé après croissance sur le système C-Co-W à 800°C (FEI Titan NanoMax © Ileana FLOREA) (b) histogramme des diamètres de nanotubes observés au cours de cette croissance.

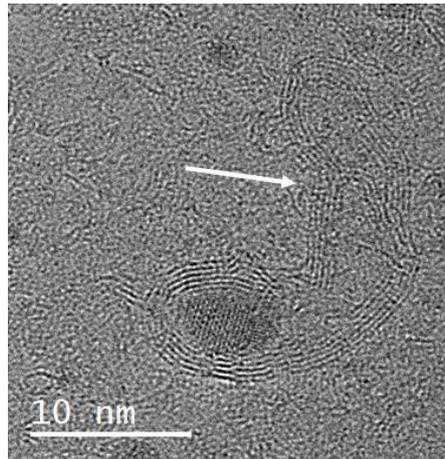


Figure 4.22. Image MET de MWCNTs obtenue à partir d'un carbure $\text{Co}_2\text{W}_4\text{C}$ après croissance à 800°C . (FEI Titan NanoMax © Ileana FLOREA)

2.2. Analyse des particules carbures après croissances

En initiant ce sujet de thèse, l'un des objectifs était de pouvoir obtenir des informations sur le mécanisme de croissance des structures carbonées à partir de nanoparticules. En plus des mécanismes de croissance de la structure carbonée en elle-même, il est aussi important d'observer le comportement des NPs qui servent de catalyseur. Savoir si elles sont altérées en surface ou en profondeur permettrait également de mieux comprendre les phénomènes en jeu.

Comme nous l'avons vu au chapitre 3, les analyse EDX ne permettent pas d'analyser de façon quantitative le carbone présent dans une nanoparticule d'autant plus que cette dernière est posée sur une lame recouverte d'une couche de carbone. C'est à donc travers l'étude des structures cristallines que nous avons pu identifier quelques particules d'intérêt. Néanmoins, toutes les nanoparticules observées ne sont pas toujours en axe de zone et les orienter est difficile quand on sait qu'elles font quelques nanomètres de diamètre.

Les résultats présentés ici ne nous permettent pas toujours de faire une étude statistique de la population des NPs présente pour chaque famille de catalyseurs. Néanmoins, il est important de noter que, quelle que soit la température de croissance, en nous basant sur les analyses d'images MET faites en HAADF, nous pouvons affirmer que les nanoparticules restent cristallisées à coeur tout au long du processus de croissance (Figure 4.23). Bien sûr, il ne nous est pas possible de statuer sur l'état d'ordre du premier plan ou même des deux premiers plans atomiques (solide ? liquide ? ordonné ? désordonné ?), plans jouant un rôle essentiel dans la création du chapeau graphitique lors de la croissance de tubes.

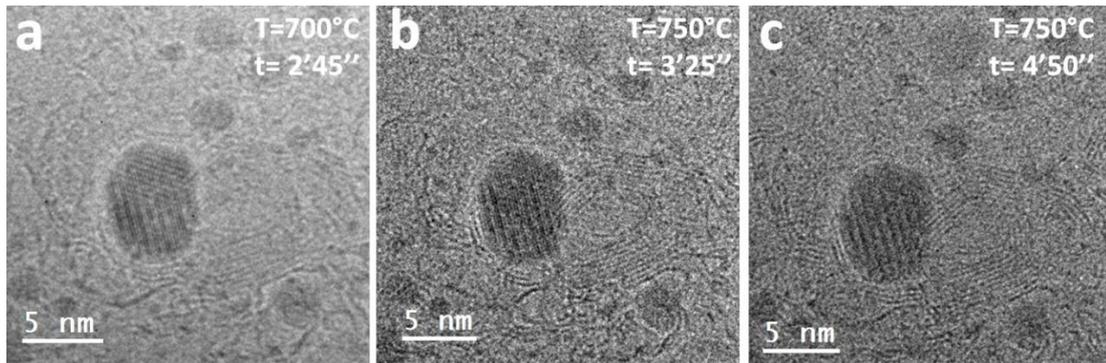


Figure 4.23 Nanoparticule $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ durant une croissance *in-situ* (a) 2'45'' après début d'observation à 700°C. (b) 3'25'' après début d'observation, la température est montée à 750°C. (c) 4'50'' après début d'observation, 750°C.

2.2.1. C-Co-Co

Les particules carbures C-Co-Co, après catalyse, ont été identifiées comme des carbures de deux types : le carbure de cobalt Co_2C (figure 4.24a) et carbure Co_3C (figure 4.24c). La présence de carbure était attendue aux vues du traitement thermique subit par l'échantillon. Nous sommes également parvenus à identifier des NPs de Co métallique (Figure 4.24e).

Dans leur étude de 2020, sur la croissance de nanotubes à partir de nanoparticules de Co, Sharma et al [316] ont mis en évidence la présence de trois phases distinctes, le Co métallique et les phases carburées Co_2C et Co_3C . C'est la phase carburée Co_2C qui est identifiée comme active pour la croissance des SWCNTs, tandis que le carbure Co_3C est un catalyseur inactif ou est tout de suite empoisonné par des plans de graphène. Dans le cas de nos nanoparticules, cette différence d'activité entre les carbures ne s'est pas présentée de la même manière. Nous retrouvons bien des carbures Co_2C et Co_3C , mais il ne semble pas qu'il y ait une différence d'activité entre ces carbures. Sur la figure 4.25 nous observons une NP de Co_2C dans une coque de carbone, pouvant être un frein à la formation de CNTs. La figure 4.26 quant à elle nous montre une NP de Co_3C située à l'extrémité d'un SWCNT, indiquant qu'elle pourrait être à l'origine de cette croissance.

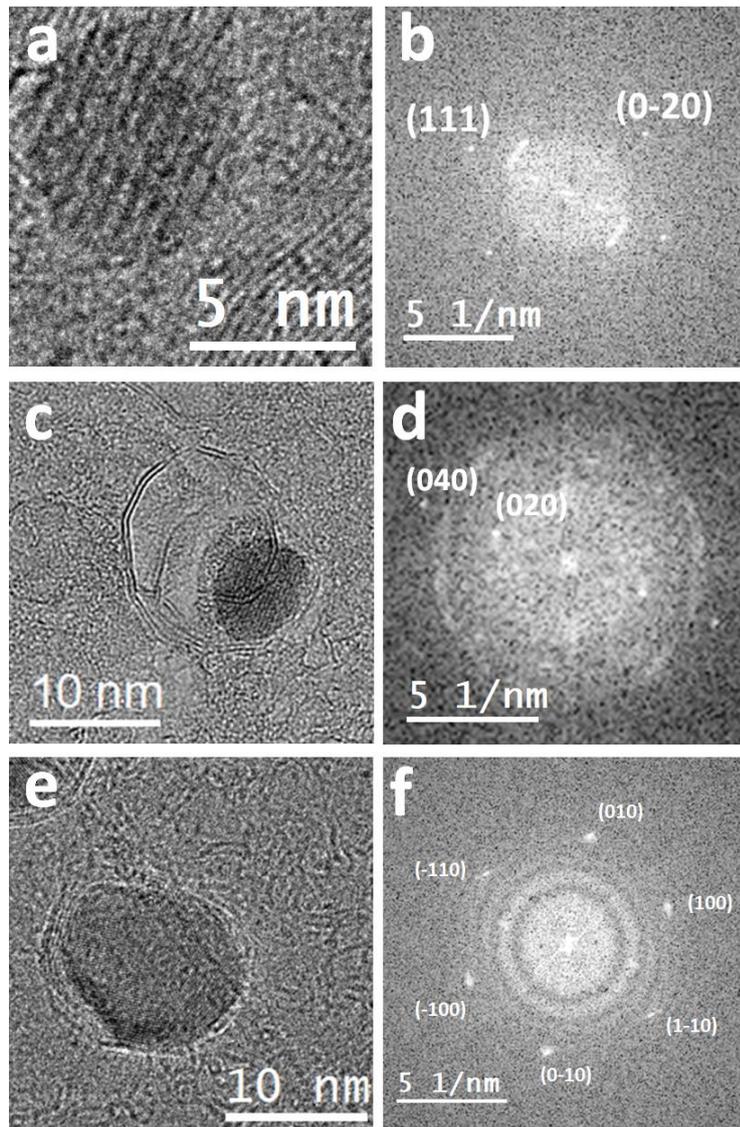


Figure 4.24. (a) Image MET d'une NP de Co_2C et sa FFT en (b). (c) Identification d'un carbure Co_3C avec (d) la FFT associée. (e) NP de Co hexagonal et (f) la FF associée.

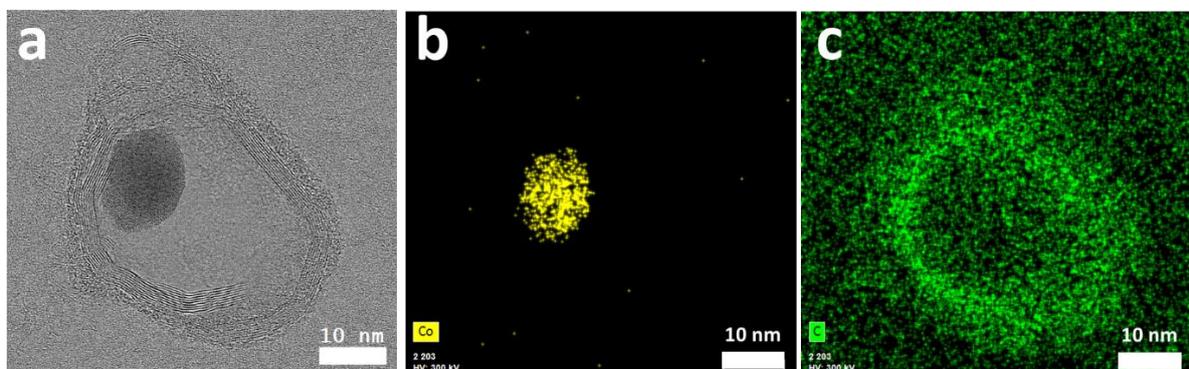


Figure 4.25 (a) Image en Champ Clair d'une nanoparticule Co_2C (identifié par FFT) entourée par une coque de carbone (croissance à 800°C). (b) et (c) Cartographies EDX du Co et du C de la nanoparticule, celle-ci est entièrement constituée de Co et couverte d'une coque de carbone. Le carbone présent dans le carbure n'est pas présent sur l'image (c) car le signal du Co est bien plus intense que celui du C. (TEM Titan G2 Cs-corrige)

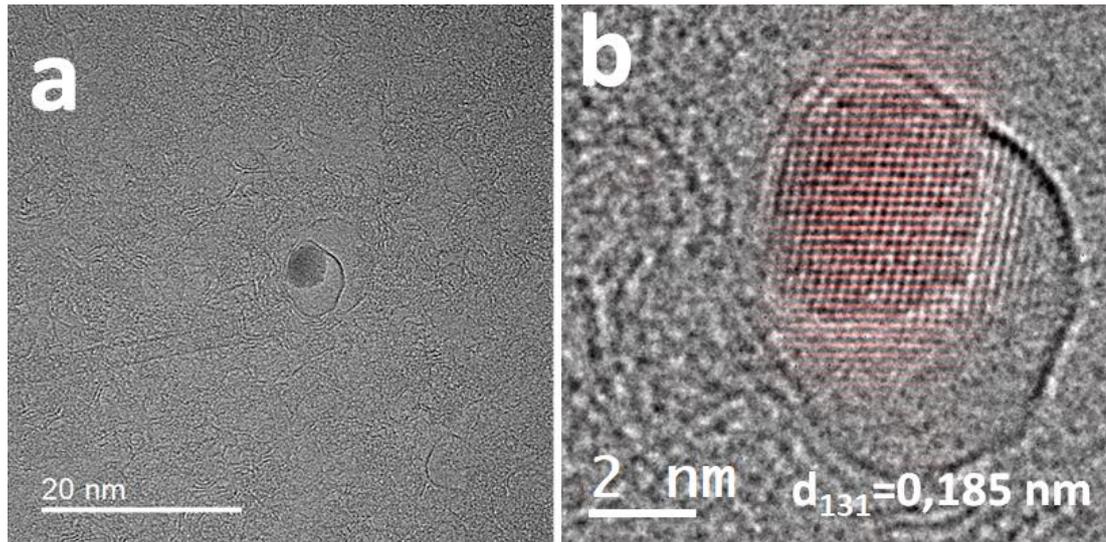


Figure 4.26 (a) Image MET d'une nanoparticule de Co_3C située à l'extrémité d'un SWCNT après croissance *in-situ* à 800°C (d) agrandissement de la NP de Co_3C de l'image (a) avec en rouge les plans (131). (TEM Titan G2 Cs-corrigé)

Une étude de population sur les carbures présents en majorité dans les coques ou montrant des chapeaux graphitiques n'a pas été faite, car nos travaux ne portent pas sur les carbures de Co. Le but de cette croissance était de confirmer nos choix de paramètres pour les croissances *in-situ*. Nous ne pouvons donc pas être aussi affirmatifs que Sharma et al [316] quant à la différenciation de l'activité des carbures Co_2C et Co_3C . Nous observons que dans le cas de nos croissances, le Co_3C ne semble pas inactif.

2.2.2. C-Co-Mo

Le tableau 4.4 présente l'état de la population des NPs après une croissance *in-situ* à 900°C comparée à celle obtenue après dégradation thermique à 800°C présentée au chapitre 3 §2.2. On s'aperçoit que la répartition des nanoparticules reste proche des proportions trouvées lors des dégradations thermiques analysées *post-mortem*. La légère baisse de carbures bimétalliques et la légère hausse de particules Janus pourraient être liées. Une hypothèse serait que la hausse de température puisse entraîner une ségrégation des éléments dans les nanoparticules et ainsi entraîner une hausse des proportions en NPs Janus en défaveur des carbures bimétalliques.

Notons que, après croissance, le diamètre moyen de toutes les nanoparticules a augmenté. Celui des NPs Janus passe de 6 à 22 nm, les diamètres des Mo_2C passent de 2 à 5 nm et celui des carbures bimétalliques de 2.6 à 10 nm.

Tableau 4.4 Proportion et diamètre des populations de nanoparticules Janus, η -carbure et Mo_2C après croissance in-situ à 900°C à comparer avec celles trouvées lors de la dégradation thermique.

Température	NPs analysées	NPs Co et diamètre moyen (nm)		NPs Janus et diamètre moyen (nm)		NPs Mo_2C et diamètre moyen (nm)		η -carbure et diamètre moyen (nm)	
Croissance des tubes à 900°C	225	Traces	-	12%	22.3±13.8	25%	5.2±1.6	57%	9.8±3.2
Dégradation thermique à 800°C	377	Traces	-	9%	5.80±1.62	28%	2.01±0.80	62%	2.60±1.10

2.2.3. C-Co-W

Le tableau 4.5 regroupe les informations obtenues sur les nanoparticules après croissance in-situ à 800 °C comparées à celles obtenues après dégradation thermique à 800°C présentées au chapitre 3 §2.2. On s'aperçoit que la répartition des nanoparticules, comme pour C-Co-Mo, conduit à une forte augmentation des nanoparticules Janus au détriment des carbures bimétalliques. De même que précédemment, le diamètre des η -carbures a fortement augmenté.

Les nanoparticules Janus observées sont toutes composées d'une partie en carbure bimétallique et d'une autre en Co (figure 4.27).

Tableau 4.5 Proportion et diamètre des populations en nanoparticules Janus, η -carbure et WC après croissance in-situ à 800°C

Température	NPs analysées	NPs Co - proportion et diamètre moyen (nm)		NPs Janus et diamètre moyen (nm)		NPs WC et diamètre moyen (nm)		η -carbure et diamètre moyen (nm)	
Croissance des tubes à 800°C	232	Traces	-	12%	12.1±3.4	33%	2.3±0.8	55%	6.4±3.2
Dégradation thermique à 800°C	268	Traces	-	Traces	-	30%	4.5±1.4	70%	2.7±1.4

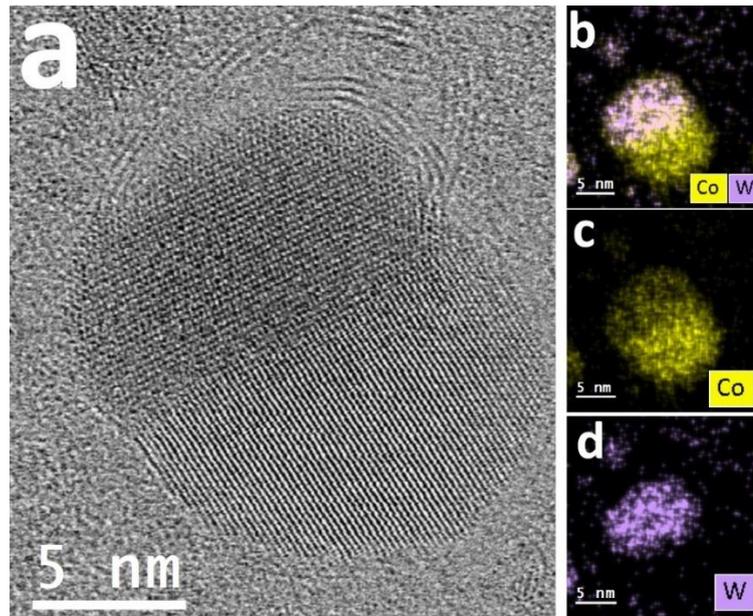


Figure 4.27 Nanoparticule Janus après croissance *in-situ* à 800 °C. (a) Image MET de la nanoparticule montrant des couches de carbone directement rattachées à la phase supérieure de la nanoparticule. (b), (c) et (d) Cartographies EDX de la nanoparticule. La phase supérieure comprend $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$. La phase inférieure est composée de Co monométallique (TEM Titan G2 Cs-corrigé).

Pour les deux systèmes C-Co-Mo ou C-Co-W, nous avons pu constater que les populations ont évolué par rapport aux observations faites après les étapes de traitement thermique. Dans le cas du système C-Co-Mo, c'est principalement une augmentation de la taille des NPs qui a été observée, que nous pouvons en partie attribuer à l'augmentation de la température. Pour le système C-Co-W, nous observons une augmentation significative des nanoparticules Janus sur l'échantillon. Il reste maintenant à savoir si cette augmentation de NPs Janus est imputable à la formation de structures carbonées sur les NPs.

2.2.4. Récapitulatif des croissances Nanomax

Les tests réalisés à partir de NPS de Co-Co nous montrent dans un premier temps que les conditions de croissance sélectionnée pour obtenir des SWCNTs fonctionnent pour ce catalyseur, déjà connu pour la croissance de nanotube de carbone.

Les croissances réalisées au sein du ETEM NanoMax nous ont montré plusieurs résultats intéressants. Tout d'abord, il semble y avoir une différence de réactivité entre le C-Co-Mo et le C-Co-W. Durant les croissances en four CVD, le C-Co-Mo a montré une activité plus importante que le C-Co-W. Dans le cas des croissances NanoMax, c'est ce dernier qui s'est montré plus actif. Le catalyseur à base de molybdène n'a pas permis l'obtention de SWCNTs, mais montre une certaine activité par la formation de chapeau graphitique ainsi que des germes de MWCNTs.

Le Système C-Co-W a permis la croissance de SWCNTs, en plus de la formation de chapeau graphitique et de MWCNTs. Cette différence d'activité catalytique est à l'opposé des observations faites en four CVD. Cependant, elle peut s'expliquer par l'usage du C₂H₂ en tant que source de carbone. En effet, ce composé étant plus réactif que le CH₄, il pourrait l'être trop pour le système C-Co-Mo et lui fournir un taux de carbone trop important conduisant à l'empoisonnement des NPs avant que la croissance de CNTs ait pu avoir lieu. Le C-Co-W étant moins actif précédemment, le C₂H₂ lui permettrait d'être un choix plus intéressant pour la synthèse de CNTs dans ces conditions de croissance. La population de NPs montre également un changement après la croissance, le nombre de NPS de carbure bimétallique a diminué tandis que celui des NPS Janus a augmenté. Ce changement pourrait être dû à une décomposition des NPS au cours du processus de croissance.

3. Étude du lien Nanoparticules-Nanotube de carbone : vers une détermination du mécanisme de croissance des nanotubes.

Parce que les nanotubes de carbone obtenus sont peu nombreux et que trouver un nanotube encore relié à la nanoparticule est difficile, cette partie aura donc un intérêt plus qualitatif que quantitatif.

3.1. C-Co-Mo

Ces catalyseurs ont surtout montré une bonne efficacité durant les croissances en four CVD. Les rares clichés de nanotube de carbone à proximité de NPs sont donc issus des transferts d'échantillon de wafer vers des grilles MET.

La figure 4.28a montre une nanoparticule à l'extrémité d'un CNT. Sa composition a été établie par analyse EDX (74±5 at% de Co et 26±5 at% de Mo). Il s'agit probablement de Co₄W₂C. Cependant, la structure cristalline n'a pas pu être confirmée par FFT.

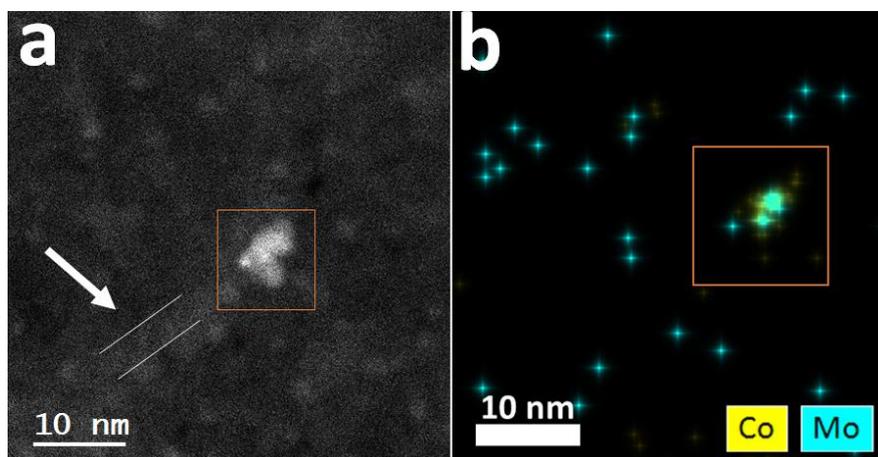


Figure 4.28 (a) Image HAADF-STEM d'une nanoparticule située à l'extrémité d'un CNT (flèche blanche). (b) Cartographie EDX de la nanoparticule encadrée de composition 74±5 at% en Co et 26±5 at% en Mo. Échantillon issu d'une croissance en four CVD ENS à 900°C (TEM Titan G2 Cs-corrigé)

Les nanocatalyseurs carbures bimétalliques présentent souvent des chapeaux graphitiques à plusieurs couches de carbone, ce qui se rapproche d'un début de croissance de MWCNTs (figure 4.29 a et b).

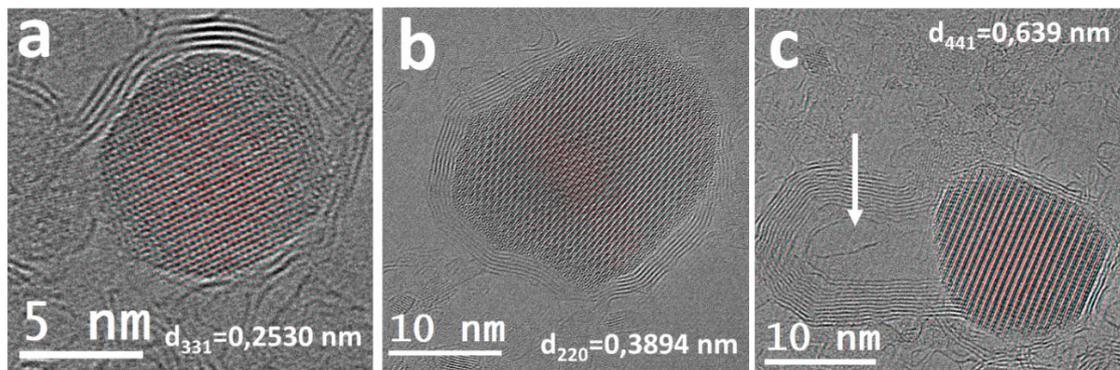


Figure 4.29 (a, b et c) Nanoparticules de carbures bimétalliques $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{C}$. Des chapeaux graphitiques se trouvent en surface des NPs (a) et (b). L'image (c) montre un départ de MWCNT sur la nanoparticule

3.2. C-Co-W

Les résultats obtenus avec ce catalyseur permettent des observations intéressantes sur les possibles mécanismes de croissance des structures carbonées à partir des carbures bimétalliques. La figure 4.30, par exemple, montre ce qui semble être des carbures bimétalliques $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ à l'extrémité d'un SWCNTs et d'un nanotube à double paroi. Cette dernière nanoparticule, bien que liée au nanotube de carbone, est entourée de couches de carbone comparables à celles observées sur les NPs empoisonnées. Il est envisageable que l'empoisonnement du catalyseur se soit déroulé après la formation du nanotube, stoppant sa croissance avant qu'il n'ait pu s'étendre davantage.

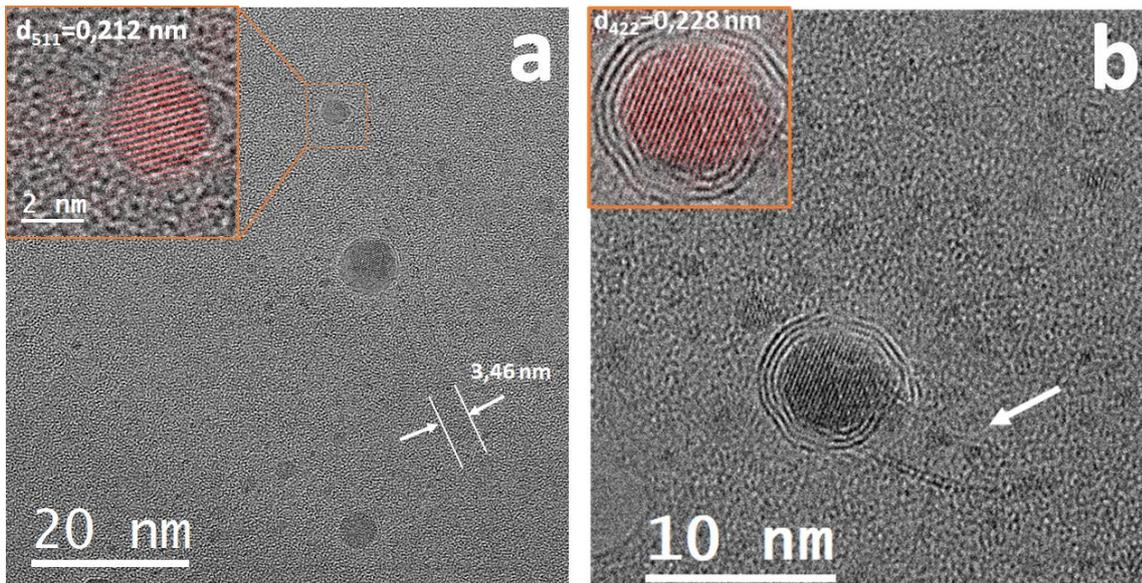


Figure 4.30 (a) Image MET d'un SWCNT observé après croissance à 800 °C sur le système C-Co-W attaché à une nanoparticule avec une structure cristalline pouvant être associée à un carbure bimétallique $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ (b) Nanoparticule $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ liée à un nanotube de carbone double parois issu du même échantillon. La particule semble empoisonnée, suggérant que la croissance du CNT ait eu lieu dans un premier temps, puis que l'empoisonnement ait stoppé la croissance du tube dans un second temps. (FEI Titan NanoMax © Ileana FLOREA).

A partir des croissances faites dans le four CVD à pression ambiante, nous avons pu isoler quelques particules/tubes. La figure 4.31 est particulièrement intéressante car l'analyse EDX nous a également montré que la face de la NP à laquelle semble rattacher le CNT est une phase de Co (figure 4.31b).

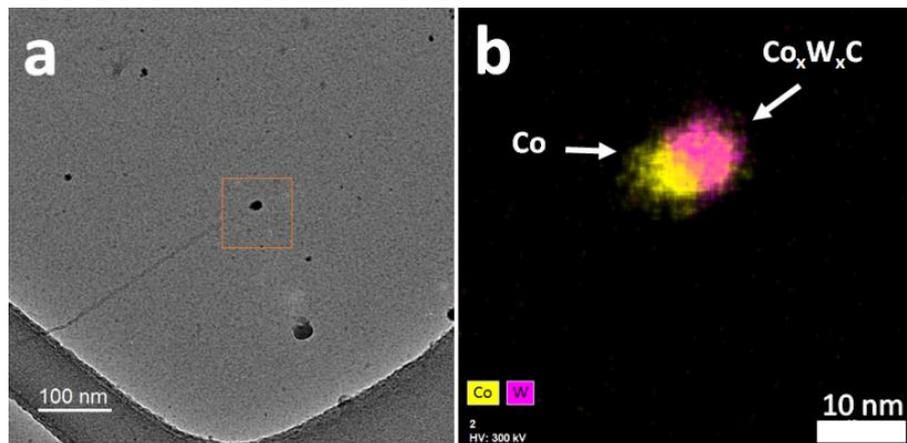


Figure 4.31 (a) image MET d'une nanoparticule Janus et (b) l'image HAADF-STEM de cette particule (c) Cartographie EDX de la nanoparticule Janus permettant d'observer les deux phases : l'une de cobalt pur et l'autre étant un η -carbure ($\text{Co}_x\text{W}_x\text{C}$ avec $x = 3$ ou 6). (TEM Titan G2 Cs-corrigé)

Un comportement comparable lors de la croissance a été proposé par An *et al* [5] (Figure 4.32) et met en avant une possible précipitation du Co ou d'une phase enrichie en Co sur la nanoparticule. Cette phase de Co semble être à l'origine de la croissance du nanotube de carbone. Ce mécanisme pourrait expliquer l'augmentation de la population des NPs Janus au détriment des NPs de carbure

bimétallique. Cependant ce cas de figure se déroule en présence d'oxygène, ce qui n'est pas le cas de nos croissances.

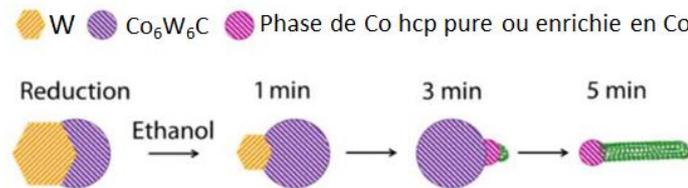


Figure 4.32 Schéma d'un mécanisme de croissance de SWCNTs à partir d'une phase riche en Co issu d'une nanoparticule de $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ proposé par An *et al* [5].

Un autre mécanisme mis en avant dans le cas des catalyseurs « CoMoCAT » par Resasco *et al* [91] décrit la croissance comme un mécanisme combinant l'action du Co et du Mo. Le Mo va venir protéger le Co en formant du carbure de Mo et permettant au Co de rester sous forme métallique pure et d'initier la croissance de CNTs à partir de ce dernier.

Cependant, dans le cas de nos catalyseurs, les phases de C-Co-W sont déjà sous forme de carbure et sont donc probablement limitées dans leur capacité à capter le carbone excédentaire pour protéger la phase de Co. Il n'est pas inenvisageable que la phase de Co se soit formée au cours de la croissance, à l'image du mécanisme proposé par An *et al* [5]. Cependant l'observation étant post mortem, il est également possible qu'il s'agisse d'une NP Janus et que le SWCNT ait poussé sur la phase riche en cobalt.

On observe également quelques départs de multiparois sur la partie bimétallique de la nanoparticule (Figure 4.33). Nous avons établi que les NPs Janus empoisonnées représentent 45% des Janus, pour 34% d'entre elles, il y a formation de chapeaux graphitiques et 21% des Janus ne présentent pas de structure carbonée autour de la NP (figure 4.34).

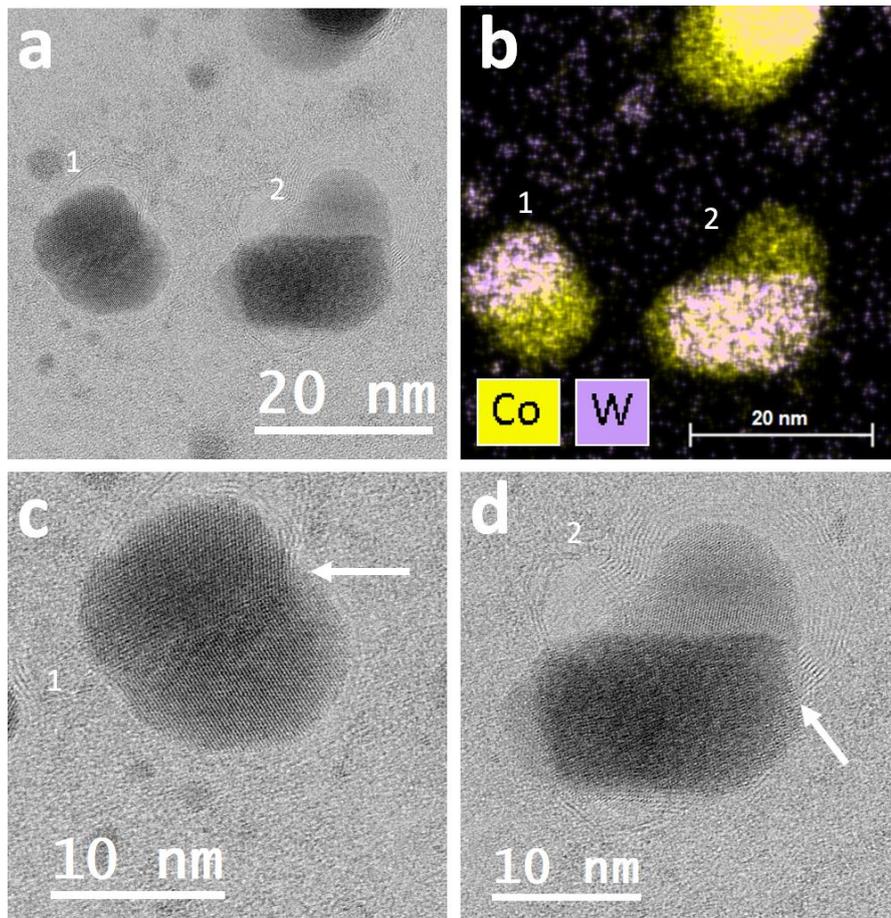


Figure 4.33 (a) Nanoparticules Janus avec départ de structures carbonées. (b) Cartographie EDX ; La NP1 est composée de Co hexagonal (bas de la NP) et d'une phase $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$. La NP2 est composée de Co sans doute hexagonal également (haut de la NP) et d'une phase $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$. (c) Agrandissement de NP1, la flèche blanche pointe la liaison entre les couches de carbone et la nanoparticule dans la phase de carbure bimétallique. (d) Agrandissement de NP2, la flèche blanche pointe les couches de carbone en contact avec la phase de carbure bimétallique. (TEM Titan G2 Cs-corrigé).

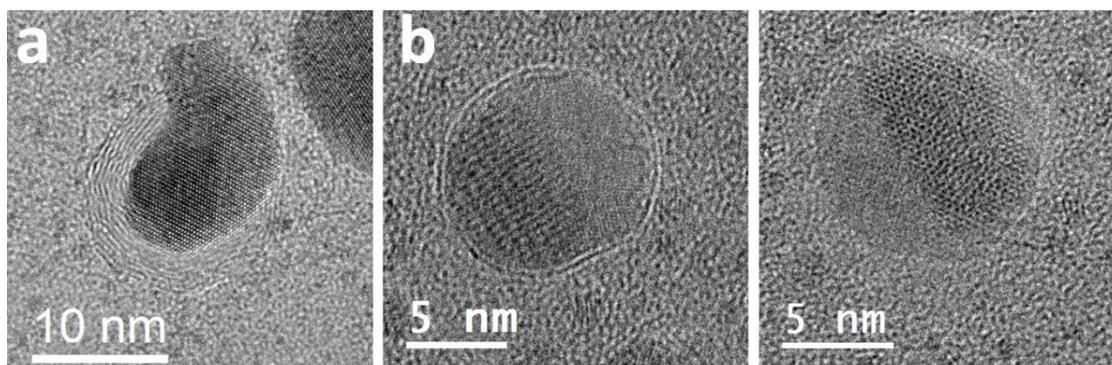


Figure 4.34. (a) Nanoparticules de $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ avec un chapeau graphitique multi couches. (b) Nanoparticule Janus empoisonnée. (c) Nanoparticule Janus sans formation de structure carbonée. Ces trois nanoparticules sont issues d'une croissance in-situ à 800°C (FEI Titan NanoMax © Ileana FLOREA).

Par ailleurs, la présence de NPs Janus sans structure carbone à leur surface suggère que la formation des Janus avec une phase de Co pur n'est pas liée à la

formation d'une couche de carbone ou d'un germe de nanotube de carbone, mais plutôt aux changements de condition de traitement thermique (cinétique de montée en température, présence du faisceau, etc.) ce qui tend à infirmer le mécanisme proposé par An *et al* [5] dans nos conditions de croissances.

Par ailleurs les figures 4.35 c et d montrent que les structures carbonées semblent prendre source dans les phases de carbure bimétallique des NPs Janus. La formation de ces chapeaux graphitiques est également présente sur de nombreuses NPs de carbures bimétalliques (figure 4.34a).

Enfin, des MWCNTs ont été observés à partir de croissance à 800°C (à pression ambiante). La figure 4.35 en est un exemple. Toutes les NPs ayant permis la croissance de MWCNTs ont été identifiées comme des carbures bimétalliques avec des proportions Co/Mo équimolaires, c'est-à-dire soit des $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$, soit des $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$. Leur diamètre dépasse la dizaine de nanomètres.

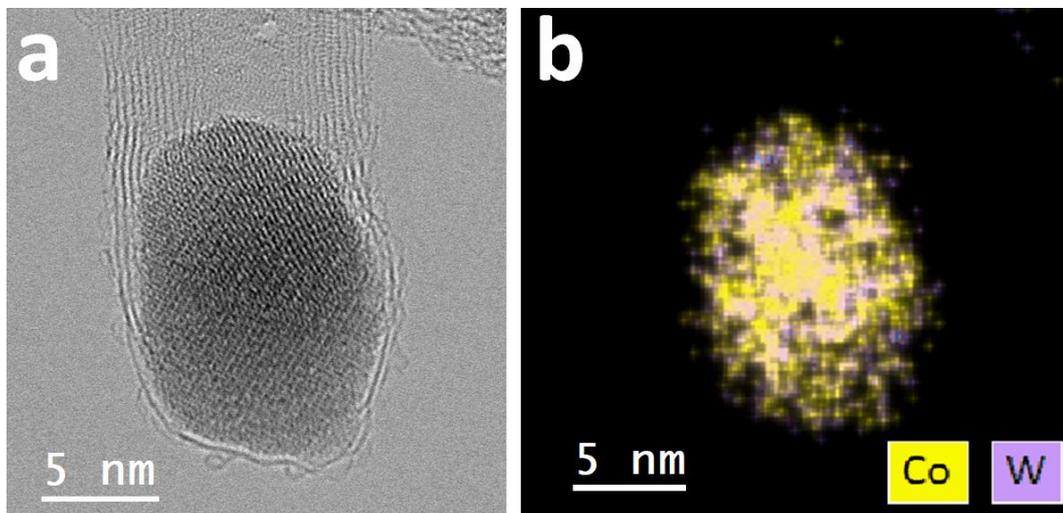


Figure 4.35 (a) image Champ Clair d'un nano-catalyseur $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ ayant donné naissance à un MWCNT (b) Cartographie EDX de cette NP (49 ± 5 at% de Co et 51 ± 5 at% de W) (TEM Titan G2 Cs-corrige)

3.3. Formation des feuillets de carbone à partir des nano-catalyseurs

Durant les croissances in-situ nous avons pu prendre des clichés des formations de structures carbonées autour des NPs et ces enregistrements peuvent suggérer plusieurs mécanismes de formation.

Par exemple, la figure 4.346 présente le cas d'une nanoparticule issue du système C-Co-Mo ayant une coque de carbone à sa surface. La nanoparticule n'a pas pu être identifiée, cependant elle ne présente pas de changement de contraste caractéristique des Janus et ses dimensions concordent avec l'ordre de grandeur de celles des carbures bimétalliques.

Cette coque présente plusieurs couches de carbone et s'est formée en une dizaine de secondes à 850°C, de manière homogène, sur toute la surface de la particule. Il ne semble pas y avoir de zone de départ de formation préférentielle dans la projection observée. Au cours de la formation de la coque, on remarque que le nano-catalyseur s'est contracté (réduction du diamètre de 25%). Il existe deux possibilités à cela : la première est que la NP s'est déchargée d'une partie du carbone présent en son sein. La seconde est que la NP a subi une déformation le long de l'axe d'observation du microscope, nous empêchant ainsi de voir ce déplacement de matière. De toute façon l'aspect homogène de la coque de carbone autour de la nanoparticule suggère un départ simultané du carbone tout autour de la nanoparticule sans qu'il y ait de zones privilégiées de départ de carbone lié à l'apparition de chapeaux graphitiques.

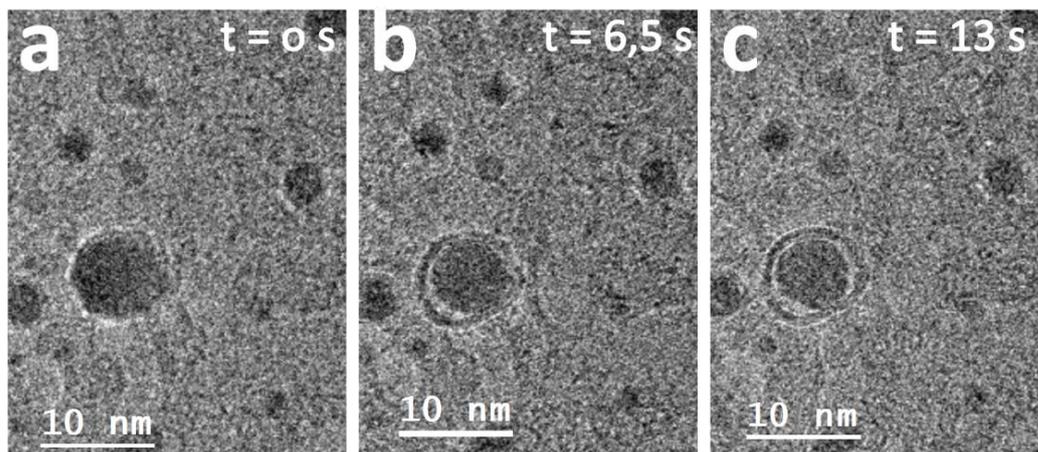


Figure 4.36 Empoisonnement d'une nanoparticule C-Co-Mo durant une croissance in-situ à 850°C (FEI Titan NanoMax © Ileana FLOREA)

D'autres enregistrements montrent la formation de couches de carbone à partir du système C-Co-Mo, mais selon un mécanisme différent. Dès les cas qui suivent, le feuillet de carbone n'enrobe pas la NP. Sur la figure 4.37b le catalyseur $\text{Co}_6\text{Mo}_6\text{C}$, initialement entouré d'une coque de carbone, se rétracte tout en formant des plans de carbone sur son passage. Cette formation se déroule en 23 secondes.

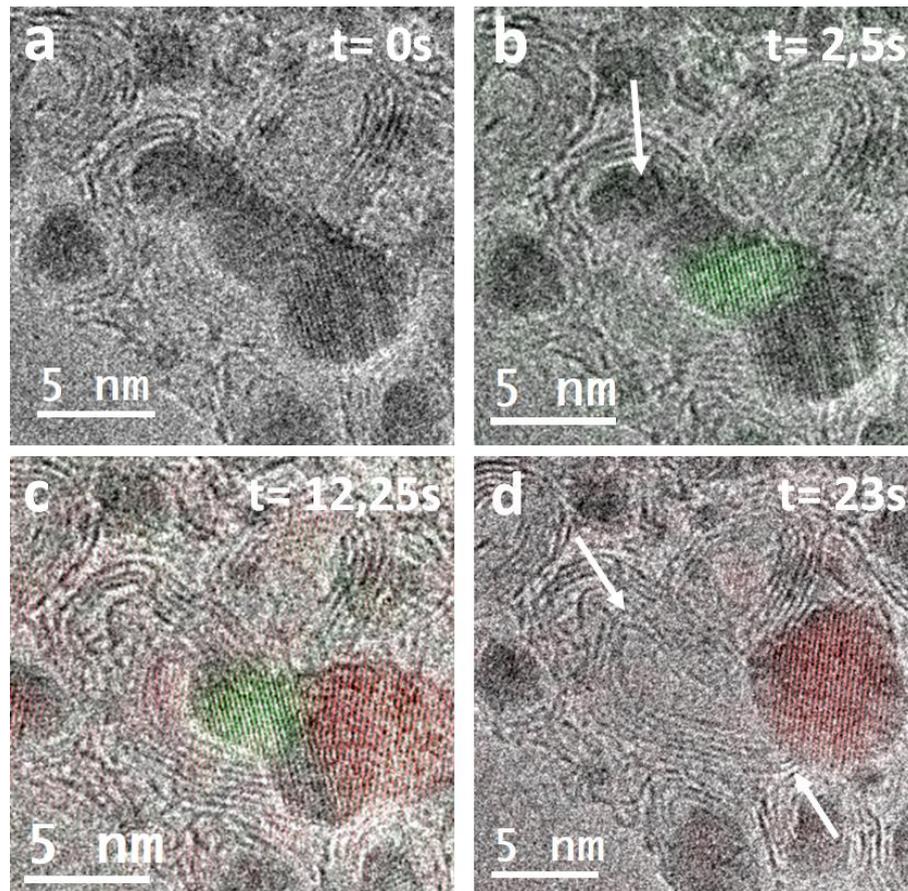


Figure 4.37 (a) Image MET in-situ d'une Np de carbure bimétallique $\text{Co}_6\text{Mo}_6\text{C}$ à $t=0\text{s}$ et (b) 2.5s d'observation, les plans (440) sont mis en évidence en vert. (c) Après 12.25s d'observation avec les plans (440) (vert) et les plans (331) (rouge). Les flèches blanches indiquent des feuillets carbonés qui se sont formés au cours de la rétractation de l'excroissance (FEI Titan NanoMax © Ileana FLOREA)

Sur la figure 4.37b, la flèche blanche pointe une excroissance de la NP qui ne montre pas de structure cristalline sur cette projection. Cette excroissance va se rétracter dans la partie principale sans montrer de structure et laissant dans son sillage des feuillets graphités (flèches blanche Figure 4.37d)

L'étude de Hofmann *et al* [159] montre un exemple de déformation importante d'une nanoparticule de Ni durant la formation d'une structure de carbone qui est rapportée sur la figure 4.38. On y observe distinctement une déformation de la NP sur la zone initiant la croissance. Au bout d'un certain laps de temps, la partie déformée se résorbe et la NP retrouve un aspect plus sphérique. Le nickel présent dans la NP a une forte affinité pour le carbone, il y a un effet de mouillage qui provoque la déformation de la NP. Lorsque qu'elle se recharge en C, il y a alors démouillage et la NP reprend un aspect plus sphérique. C'est un comportement qui ressemble à celui que nous venons de voir pour la NP de $\text{Co}_6\text{Mo}_6\text{C}$. Cependant dans notre cas la conservation de la structure cristalline montre que la NP est toujours sous forme de carbure, du moins dans la partie principale de la NP. L'excroissance ne montrant pas de plan pouvant être exploité, il nous est difficile de dire s'il y a une perte locale de C dans la NP.

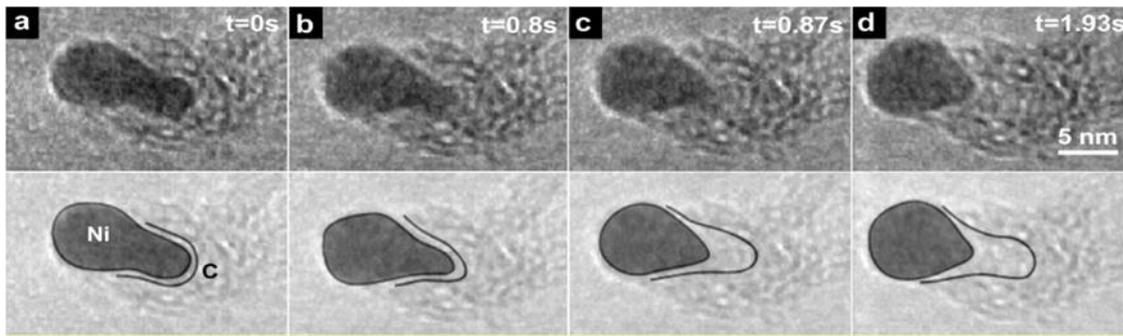


Figure 4.38 Images ETEM de la formation de nanofibre de carbone à partir d'une NP de Ni [159]

Un autre exemple de la formation de feuillets graphitiques à partir du carbure bimétallique $\text{Co}_6\text{Mo}_6\text{C}$ est présenté figure 4.39. Cette nanoparticule présente également une excroissance, mais son image en projection nous permet de confirmer qu'elle est de même structure cristalline que la partie principale de la NP. La Figure 4.39 montre que les plans (331) en vert sont présents sur toute la NP.

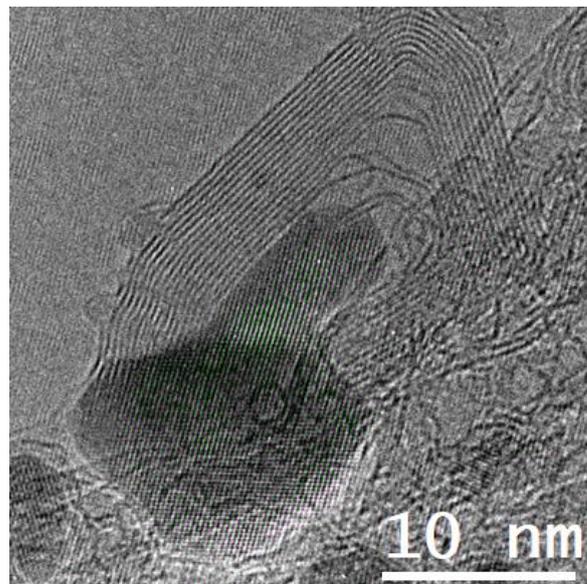


Figure 4.39 Image MET in-situ de $\text{Co}_6\text{Mo}_6\text{C}$ avec en vert les plans (331) présents sur l'ensemble de la Np

Nous observons la formation de feuillets de carbone à partir de cette excroissance au cours du temps (Figure 4.40). On y voit les plans de carbone (flèche blanche) se former sur un décrochement de la nanoparticule. On constate également qu'après la fin de formation des plans de carbone, ce décrochement va se rétracter dans la partie principale de la nanoparticule qui prend alors une allure plutôt sphérique.

Analysons de plus près l'excroissance de cette NP. Elle présente une structure cristalline signifiant qu'il s'agit d'une phase solide. Malgré la différence de contraste entre le cœur de la NP et cette extension, nous nous sommes assurés qu'il s'agissait du même carbure avec la même structure cristalline (figure 4.41).

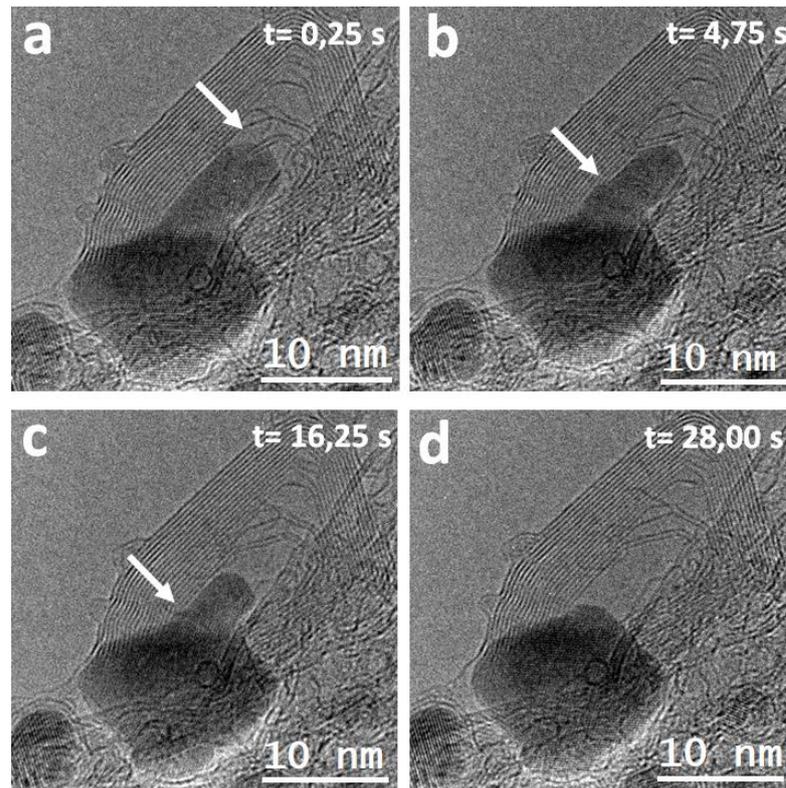


Figure 4.40 Image MET in-situ de la formation de couches carbonées à partir d'une nanoparticule $\text{Co}_6\text{Mo}_6\text{C}$. On observe des feuillets graphitiques semblant provenir de l'excroissance en (a). Sur les images (b) et (c) ces mêmes feuillets se prolongent le long de l'excroissance de la NP qui montre des décrochages (flèches blanches) (d) Rétractation totale de l'excroissance dans la Np après la formation des feuillets.

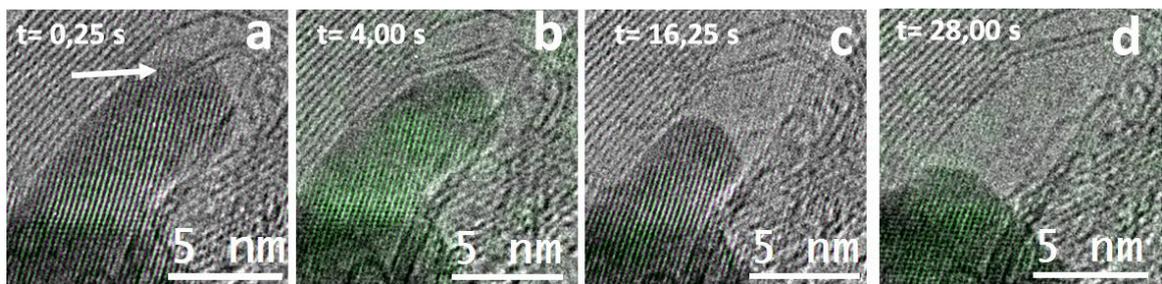


Figure 4.41 Image MET : mise en avant des plans (331) persistant durant la formation des couches de carbone (flèche blanche).

La conservation de la cristallinité durant la croissance a déjà été observée dans des conditions in-situ par Yan Li et al [317] sur des nanoparticules de Co_7W_6 . D'après leur étude, la conservation de la cristallinité et plus particulièrement le plan sur lequel croît le nanotube de carbone évoque une épitaxie conduisant à la formation de SWCNTs avec une chiralité bien précise, conditionnée par la facette où démarre la croissance, via un mécanisme VSS. Ici, nous observons que la croissance des couches de carbone se fait à l'aide d'un catalyseur toujours cristallin.

Si l'on compare notre croissance à celles dont le catalyseur se déforme au cours de la synthèse de nanotubes (par ex : Ni), l'excroissance de carbure bimétallique à l'intérieur des tubes traduit le fait que la particule est "avide" de carbone et qu'elle se rétracte au fur et à mesure qu'elle se recharge en carbone [157]. Or, sur la figure 4.41a et 4.41b, le nombre de feuillets de carbone augmente sans que la particule se rétracte. Cette observation contredit le mécanisme de mouillage présenté dans le cas d'une Np de Ni (Figure 4.38). En revanche on observe la présence d'un épaulement qui semble participer à la précipitation des plans de graphène. Le mécanisme observé est donc un mécanisme de surface ou de sub-surface. Le MWCNT semble contrôler la morphologie, i.e. la forme, de la nanoparticule. Le retrait de cette extension s'expliquerait plutôt par une augmentation de la pression subie par cette excroissance induite par les feuillets de carbone. La figure 4.42 montre une proposition de mécanisme de déformation plastique de la NP.

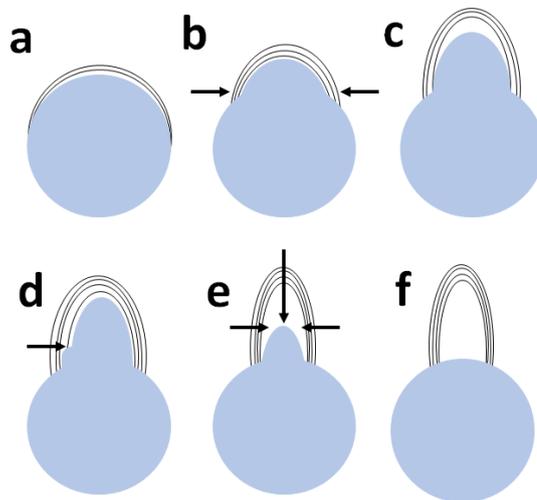


Figure 4.42. Proposition de mécanisme de déformation de la Np par effet mécanique des CNTs. (a) Le chapeau graphitique se forme sur la NP puis exerce une déformation de la NP (b) pour former une excroissance (c). (d) Une nouvelle couche de carbone se forme à l'intérieur du tube qui exerce une pression supplémentaire sur l'excroissance (e) ce qui entraîne sa rétractation dans la partie principale de la NP (f).

La formation de l'excroissance serait due à la pression exercée sur la NP par le chapeau graphitique (figure 4.42b). La formation d'une couche de carbone supplémentaire à l'intérieur du tube augmente la pression subie par l'excroissance et pousse la rétractation vers la partie principale de la NP.

Pour les deux types de catalyseurs C-Co-W ou C-Co-Mo, des exemples de déformation sont visibles sur la figure 4.43 post-croissance. Les formations de structures carbonées ont entraîné une déformation plastique des NPs comparable à celles observées in-situ.

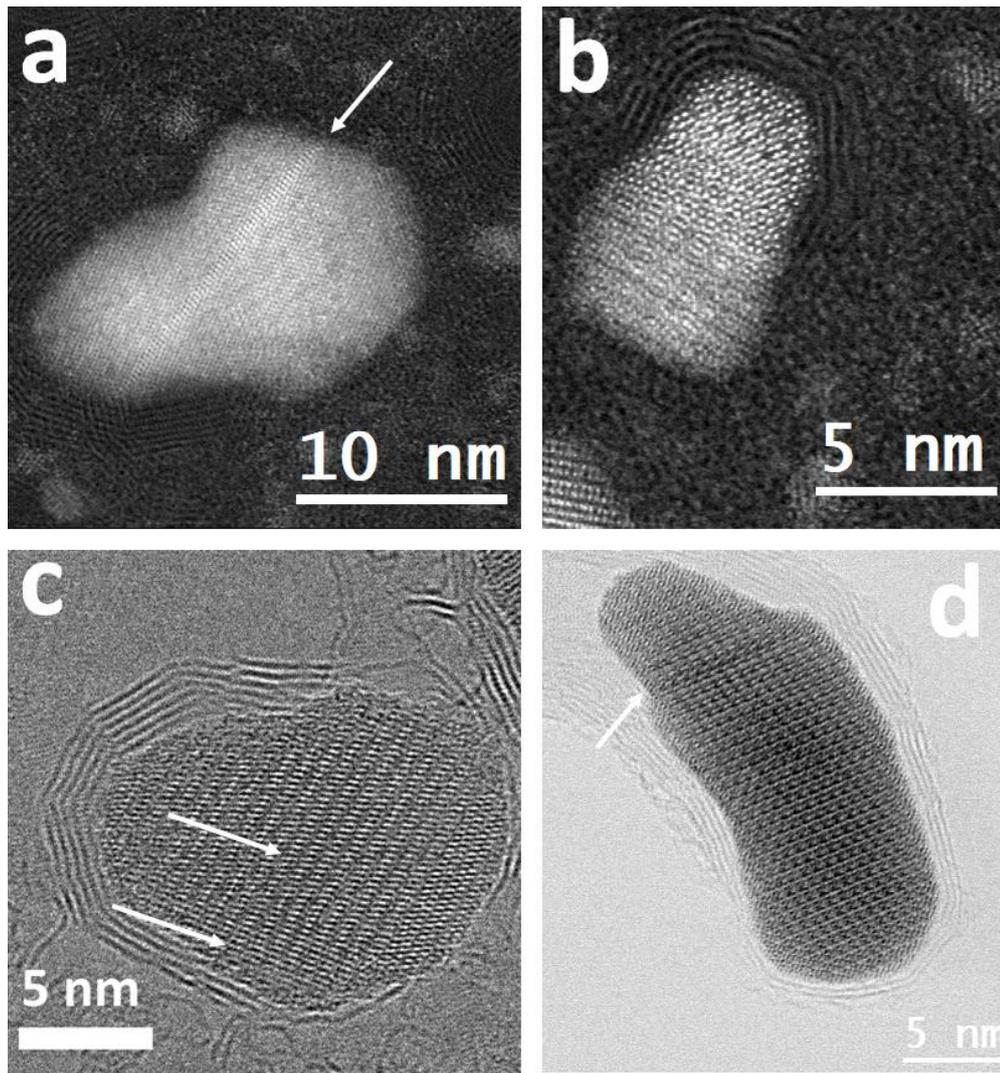


Figure 4.43 (a) et (b) Images en champ sombre de deux nanoparticules de carbure bimétalliques C-Co-W après croissance à 800°C (a) On observe un maillage le long de la Np (flèche blanche) résultant d'une déformation plastique. (b) NP avec une différence de contraste et de projection due à une déformation plastique. L'analyse de la FFT montre la même structure cristalline sur toute la NP (c) Np déformée par le chapeau graphitique. Ici, on observe une différence de distance des plans en périphérie (plus rapprochés les uns des autres) de la Np par rapport aux plans en son centre, ce qui indique une déformation élastique de la NP (d) NP montrant ce qui semble être un plan manquant suite à une déformation plastique durant la croissance de MWCNT. (TEM Titan G2 Cs-corrige)

La formation de MWCNTs grâce aux nanoparticules peut entraîner des déformations plastiques importantes sur les nanoparticules. Ces déformations traduisent des contraintes très importantes, capables de déformer des carbures. Néanmoins, que ce soient les hautes températures de croissance ou les fortes déformations mécaniques subies, il y a conservation de la cristallinité des nanocatalyseurs de carbures bimétalliques.

Ce type d'observations peut amener à repenser certaines simulations de croissance de nanotube de carbone en prenant en compte ces effets mécaniques exercés sur la NP.

3.4. Liens entre nanoparticule-nanotube de carbone

Les croissances in-situ nous ont permis d'obtenir des clichés d'une très grande résolution. En plus des résultats discutés précédemment dans ce chapitre, un dernier type d'observation a été fait. Nous avons pu constater que dans de nombreux cas, les structures carbonées multicouches observées sur les nanoparticules semblent directement liées à une zone précise des NPs (figure 4.44). On peut y voir des feuillets de carbone semblant littéralement sortir des plans {222} d'une nanoparticule de carbure bimétallique $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$. Nous sommes conscients que les images étudiées sont des projections, malgré tout il est intéressant de noter que les atomes de carbone dans la structure carbure sont tous localisés dans la famille de plans {222} (figure 4.44d). Cette observation induit à envisager que la formation des feuillets graphitiques pourrait être facilitée par la présence de ces plans de catalyseurs riche en carbone.

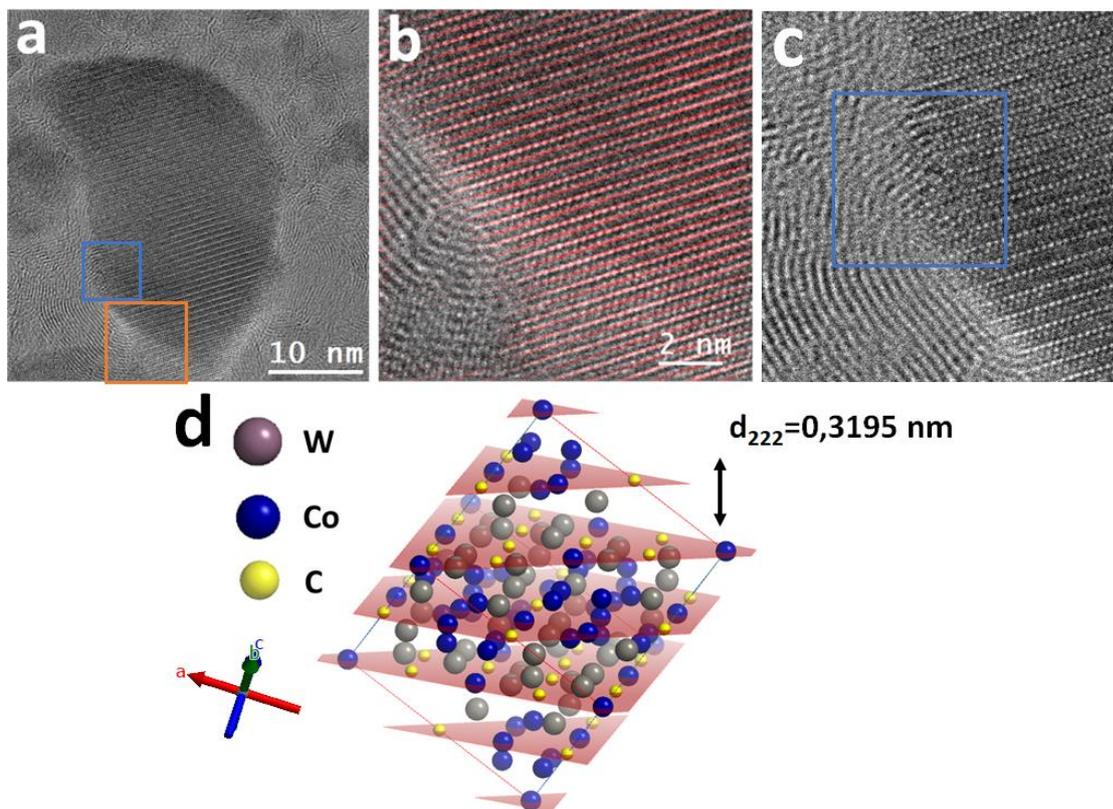


Figure 4.44 (a) Image MET d'une nanoparticule de $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ (b) agrandissement de la NP en (a) avec mise en évidence des plans {222} en rouge. (c) Agrandissement du cadre bleu. On semble voir des défauts dans les terminaisons des plans cristallins en contact avec les feuillets de carbone ce qui pourrait indiquer une adaptation pour combler la différence d'espacement entre les plans de la NP et les feuillets carbonés. (d) Représentation de la maille de $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ avec mise en évidence des plans {222} en rouge. Nous constatons alors que des plans de la famille {222} ont une distance inter-réticulaire (0.319 nm) qui est proche de la distance entre deux plans de graphène (1.5% d'écart).

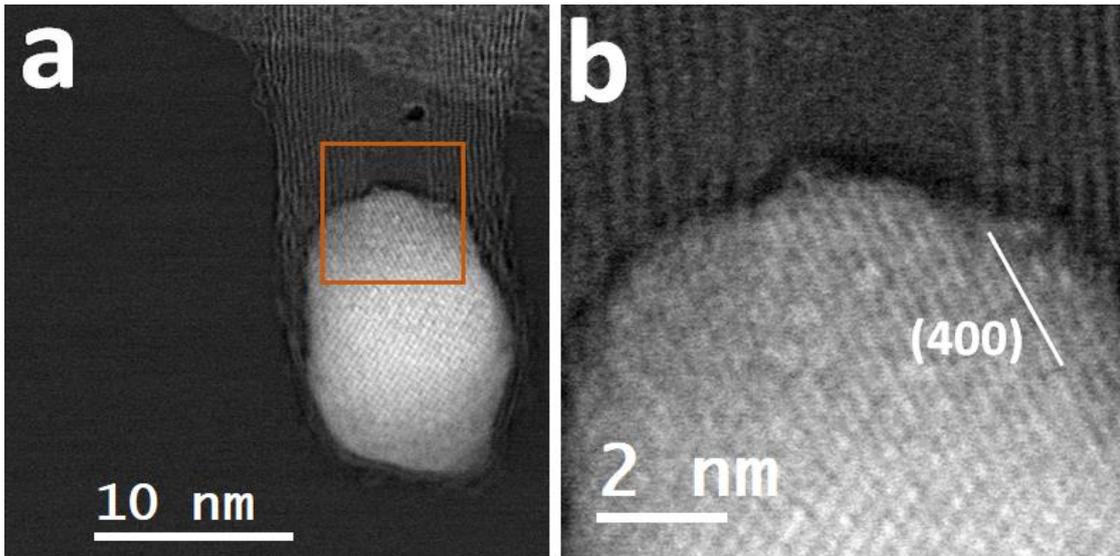


Figure 4.45 image MET en champ sombre d'une nanoparticule de carbure bimétallique $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ (b) agrandissement de (a) avec mise en évidence des plans (400). (TEM Titan G2 Cs-corrigé)

D'autres particules $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ (figure 4.45) présentent une "continuité" entre la structure cristalline et les feuillets de carbone, le long de la famille de plans {400} du catalyseur.

En faisant ressortir la famille de plans {222} dans la projection de la figure 4.46, on s'aperçoit que ces plans riches en carbone semblent être dans la continuité de ces plans (Figure 4.46b). Encore une fois le graphène semble se former à partir d'une famille de plans du carbure particulièrement riches en carbone.

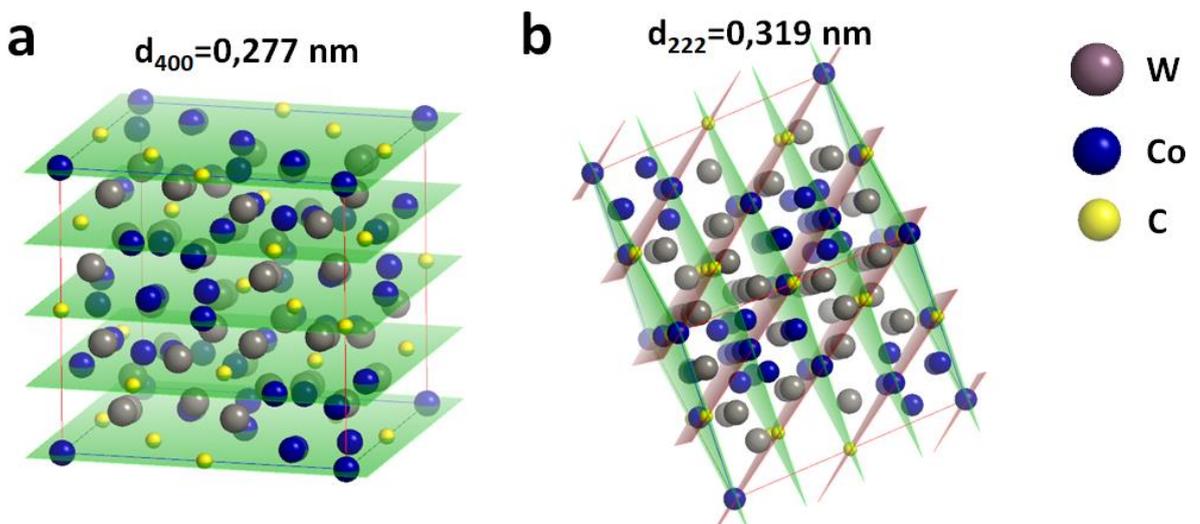


Figure 4.46 (a) Structure cristallographique $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ avec les plans de la famille (400) (en vert) mis en évidence. (b) Structure cristalline de $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ avec les plans (400) en vert et les plans (222) en rouge. Les plans (400) ont été orientés de manière à être dans une direction similaire à la figure 4.49. On constate que l'espacement des plans (222) coïncide presque exactement à celui des feuillets graphitiques.

Les interprétations que nous venons de faire sont cependant à prendre avec énormément de précautions. Nous avons conscience qu'elles ne sont en aucun cas la preuve d'une forme d'épitaxie lors de la croissance des CNTs. Les images MET restent avant tout des projections en deux dimensions des objets observés en 3D, on ne peut donc pas partir du principe que l'observation faite sur une partie de la NP soit représentative de l'objet en 3D. Pour cela, il faudrait observer ce type de structure en mode tomographie.

On peut également mettre en cause un possible biais d'observation : en effet, les analyses ont été faites sur des nanoparticules avec des orientations permettant de bonnes exploitations des FFT.

Enfin, il est compliqué d'imaginer un cylindre sortant d'un cube et gardant pour chaque point du cylindre le même plan du cube comme amorce de germination.

Cette partie n'avait donc pas pour ambition de montrer des preuves d'un phénomène de croissance par épitaxie, mais de mettre en évidence certaines corrélations que nous pensons intéressantes pour la suite des recherches sur les mécanismes de croissance des nanotubes de carbone à partir des nanoparticules. Cela pourrait notamment permettre de mieux définir certains paramètres pour la simulation de la croissance de CNTs sur ce type de NPs.

4. Conclusion

Pour conclure ce chapitre, les expérimentations réalisées ont montré qu'il est possible d'obtenir des nanotubes de carbone avec les systèmes de catalyseur C-Co-Mo et C-Co-W développés au cours de cette thèse. Cette confirmation a pu se faire pour plusieurs pressions et pour différents flux de gaz source. Nous avons ainsi montré que nos systèmes catalytiques sont d'utilisation très générale. Nous avons également montré une différence d'activité entre les deux systèmes catalytiques. Le système C-Co-Mo s'est montré le plus efficace dans les croissances en four CVD classique tandis que le système C-Co-W est le seul à avoir permis la croissance de SWCNTs durant les croissances in-situ.

Les carbures bimétalliques, en plus de permettre la croissance de SWCNTs et MWCNTs, restent sous forme solide et ce même à des températures élevées. Nous avons également mis en évidence que les NPs de catalyseurs se déforment au cours des croissances de structures carbonées, tout en restant cristallines. C'est un résultat contre-intuitif, compte tenu de l'extrême résistance mécanique généralement attribuée aux carbures Co/Mo et Co/W. Il pourrait être le signe de l'existence d'énormes contraintes mécaniques sur les nanoparticules de catalyseurs pendant les croissances. Ces déformations contredisent également le scénario selon lequel les nanotubes croitraient à la surface de particules facettées comme cela est avancé dans certains articles de la littérature [317].

Les structures carbonées se forment à partir des NPs via deux types de mécanismes distincts : dans le premier processus, les feuillets graphitiques se

forment uniformément à la surface de la particule, aboutissant à l'encapsuler, sans qu'on ait l'impression qu'il y ait une zone de départ privilégiée sur la particule. Dans le second processus, les feuillets graphitiques, qui alimentent la croissance de nanotubes, semblent prendre source au niveau de plans riches en carbone du catalyseur.

Des observations complémentaires sont nécessaires pour approfondir ces relations et approfondir notre compréhension des mécanismes de croissance des nanotubes de carbone.

Conclusion et perspective

Le but de ce travail a été de contribuer à la compréhension des phénomènes régissant la croissance des nanotubes de carbone et, notamment, l'influence de la phase carbure au sein des catalyseurs, en comparant deux systèmes C-Co-Mo et C-Co-W. Nous avons, pour ce faire, concentré nos efforts sur l'analyse du lien particule/tube lors des croissances in-situ dans un microscope environnemental.

Notre premier objectif était la mise au point d'une stratégie de synthèse chimique, à partir d'octacyanométallates en solution, efficace, commune à plusieurs systèmes de nanoparticules, pour obtenir des catalyseurs de carbures de très faible diamètre (entre 5 et 10 nm). Le fait que le protocole de synthèse soit commun garantit aux NPs un même historique et, de ce fait, le seul paramètre discriminant entre les différents systèmes est leur composition chimique, ce qui permet de pouvoir relier directement les différents phénomènes observés, lors de la croissance de CNTs (à conditions expérimentales de croissance identiques bien sûr) à la nature du catalyseur. Nous nous sommes donc tournés vers une synthèse en deux parties : une première étape de co-précipitation en solution pour l'obtention d'un précurseur (comportant les éléments souhaités dans des proportions bien définies) puis une seconde étape consistant en la dégradation thermique des réseaux d'octacyanométallates pour aboutir aux nanoparticules de carbures bimétalliques de composition et de taille contrôlées. Dès l'obtention des nanoparticules de précurseur de catalyseurs Cs-Co-M' (M' = Mo ou W), nous avons pu vérifier que leur synthèse conduisait à des composés de morphologie semblable (population observée de nanoparticules de forme sphérique et de nano bâtonnets) et de structure cristalline identique. La dégradation thermique des OCMs est, à notre connaissance, peu documentée. Un protocole de caractérisation robuste des NPs, fondé essentiellement sur le panel de techniques d'analyse accessibles en microscopie électronique en transmission, a donc été mis en place pour une connaissance complète des nano-objets avant leur utilisation. Ceci nous a permis de démontrer qu'il était possible d'obtenir des particules de carbures métalliques bien que la nature des carbures ne soit pas encore parfaitement contrôlée. Nous avons également pu montrer que cette méthode de synthèse est suffisamment versatile pour permettre la synthèse de nanoparticules de précurseur trimétalliques (Cs-Co-Mo-W) dont la morphologie est identique à celle des bimétalliques. Leur structure cristalline reste, cependant, à confirmer.

La voie de synthèse suivie pour l'obtention de carbures offre des perspectives qui dépassent le cadre de cette thèse. Elle permet une flexibilité importante sur la composition chimique des nanoparticules obtenues, ce qui permet de se projeter dans un protocole de synthèse de nanoparticules multi-métalliques sur mesure pouvant répondre aux besoins de différents types de catalyses, comme par exemple la substitution des métaux noble comme catalyseur [318].

Notre second objectif était d'utiliser les NPs de carbures bimétalliques obtenues comme catalyseurs au cours de campagnes CVD pour démontrer leur capacité à décomposer un gaz source (CH_4 en l'occurrence) et permettre la croissance de nanotubes de carbone. En réalisant une série de synthèses dans plusieurs fours CVD, nous avons montré qu'il était possible d'obtenir des CNTs à partir de ces carbures bimétalliques. Ces expériences ont permis de valider la viabilité de la voie de synthèse chimique choisie pour synthétiser des particules aptes à la croissance des nanotubes de carbone. La densité des particules de précurseur déposées sur le substrat s'est avérée être un paramètre très sensible pour basculer d'un mode de synthèse de MWCNTs à celui de SWCNTs, les processus de mûrissement intervenant dès que les NPs sont formées par dégradation thermique. Une optimisation des densités du dépôt d'OCMs ainsi que des protocoles de montée en température est nécessaire pour préserver l'intégrité de la taille de particules de carbures. Malgré tout, nos expériences ont permis d'engranger une première étude comparative entre différents types de catalyseurs. C'est grâce à nos collaborations (LPENS et LPICM) que nous avons pu faire croître des CNTs dans plusieurs réacteurs CVD, ce qui n'est pas commun dans ce champ de recherche, et, ainsi, montrer qu'un système de catalyseurs peut être actif dans différentes conditions de pression. Nous avons démontré que les deux systèmes étudiés, C-Co-Mo et C-Co-W, étaient assez différents. Le système C-Co-Mo s'est montré très efficace pour des pressions allant de la pression atmosphérique à des pressions très faibles tandis que les systèmes C-Co-W étaient plus efficaces lors de synthèses in-situ dans le microscope environnemental NanoMax avec un changement du gaz source pour une meilleure efficacité à très faible pression. Néanmoins, les croissances se sont montrées moins efficaces au fur et à mesure que nous baissions en pression durant la croissance. Cela indique qu'il convient d'optimiser les conditions de croissance pour chaque appareil pour exploiter au maximum nos systèmes catalytiques. Une variation de pression dans l'enceinte du réacteur influe forcément sur la température et le temps de croissance, variables que nous n'avons que très peu modifiées.

Les quelques tubes mono-paroi analysés sont de grande cristallinité et présentent très peu de défauts. Les croissances observées sont toujours de type tangentiel. Malheureusement le lien NPs/tubes n'est pas facilement observable. En revanche, les croissances in-situ ont permis d'obtenir de nombreuses données et ainsi de répondre à notre troisième objectif. Une fois la croissance terminée, en restant à haute température pour s'assurer d'analyser la croissance in vivo, nous avons obtenu des micrographies d'une très grande précision sur la formation de structures carbonées (coquilles de carbone, feuillets de graphène, MWCNTs) à partir des systèmes catalytiques testés. Dans un premier temps, nous avons pu montrer que nos catalyseurs à base de carbures bimétalliques conservaient leur aspect cristallin (présence de plans atomiques parfaitement définis) au cours des croissances. Cet aspect cristallin ne peut être certifié jusqu'aux derniers plans atomiques en surface des particules car il n'est pas possible, sur une projection 2D de caractériser la phase (liquide, amorphe, cristallin) en bordure de particule.

Les carbures, de par leur nature, ayant une teneur en carbone quasi stable dans la particule tout au long de la croissance, nous n'avons pas mis en évidence de gonflement des catalyseurs comme cela peut être le cas pour le Ni. Néanmoins, les nano-catalyseurs semblent se déformer au cours de la croissance de multiparois tout en conservant leur cristallinité : nous avons mis en évidence la présence de défauts structuraux au sein des particules (maclage, dislocations, faute d'empilement...), indiquant que des contraintes mécaniques importantes sont en jeu durant la croissance, assez importantes pour déformer des carbures solides. Dans un second temps, nous avons observé des clichés semblant montrer un lien direct entre les feuillets de graphène des structures carbonées et le réseau cristallin des NPs catalytiques. Ces premières observations nous orientent vers un lien possible entre des plans particulièrement riches en carbone au sein des carbures bimétalliques et l'origine des feuillets graphitiques des germes de multiparois. Ces observations sont des indices qui pourraient déboucher sur des pistes intéressantes, notamment dans les domaines des simulations de croissance de nanotubes de carbone.

L'ensemble de ces résultats montre tout l'intérêt d'une approche in-situ pour tester et valider un certain nombre d'hypothèses. La persistance de la cristallinité des catalyseurs au cours de la croissance permet de collecter des données primordiales sur les mécanismes de croissance si nous pouvons enregistrer la croissance des tubes avec une résolution suffisante. La compréhension des mécanismes de formation des germes puis de la croissance des tubes restent l'enjeu majeur de ce domaine pour avancer vers une synthèse sélective de SWCNTs. L'étude des croissances en pression (avec recherche des paramètres T et t optimaux) reste importante pour comprendre les mécanismes catalytiques. L'analyse des expériences post-mortem, proche de la réalité d'utilisation des échantillons est aussi un point fondamental de l'efficacité des nano-catalyseurs. Dans ce cadre, il est nécessaire de travailler sur les transferts sur grille MET pour mieux étudier les SWCNTs obtenus, les observer à très haute résolution et déterminer si ces systèmes montrent une sélectivité pour certaines chiralités de CNTs.

Enfin, nous l'avons vu, ce travail montre qu'il est possible de tester différentes combinaisons métalliques, d'augmenter le nombre de métaux de transition dans les réseaux d'OCMs et ainsi de créer de façon assez simple de nouvelles générations de nano-catalyseurs. Il faut, cependant, étudier de façon plus fine leur dégradation thermique, caractériser les NPs obtenues et travailler sur les traitements thermiques pour optimiser les populations de carbures ciblées. C'est un nouveau sujet qui s'ouvre.

Annexe A : Synthèse de réseaux d'octacyanométallate à base de Ni

Nous avons également généralisé le procédé de synthèse de nanoparticules d'octacyanométallates et de nanoparticules de catalyseurs carbures décrit dans le corps du texte. Dans ce but, nous avons essayé de synthétiser des systèmes où le nickel remplace le cobalt : Cs-Ni-Mo et Cs-Ni-W.

La synthèse de ces précurseurs se déroule suivant le même protocole que celui décrit au Ch §2, à la seule différence que l'un des réactifs est le chlorure de nickel hexahydraté $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Tableau A.1). Pour Cs-Ni-Mo et Cs-Ni-W, la synthèse conduit à la formation d'une solution vert clair translucide (Figure A.1).

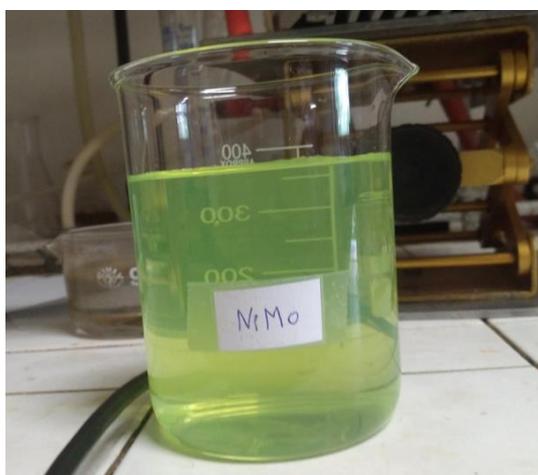


Figure A.1 Solution de nanoparticules de précurseur Cs-Ni-Mo en suspension dans de l'eau

Tableau A.1 – Conditions de synthèses de nanoparticules précurseurs Cs-Co-Mo ou Cs-Co-W à partir de solutions de 20mL

Produit	CAS	MM (g.mol ⁻¹)	Concentration (mmol.l ⁻¹)	Quantité introduite (mg)
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	7791-20-0	237.69	4	19
CsCl	7647-17-8	168.36	8	27
$\text{K}_4[\text{Mo}(\text{CN})_8]$	17457-89-5	495.94	4	40
$\text{K}_4[\text{W}(\text{CN})_8]$	CB32148967 ¹⁷	548.37	4	44

Nous avons réalisé de la DRX (Figure A.2) en faisant précipiter la solution par ajout d'une solution de chlorure de calcium (CaCl_2) à une concentration de 2M. Le précipité obtenu a été récupéré par centrifugation (20 min à 10000 tours/min), nettoyé à l'eau et séché sous vide puis broyé au mortier.

¹⁷ Ne possède pas de numéro CAS mais un CB number qui est une autre nomenclature.

Les structures cristallines des réseaux d'octacyanométallates Cs-Ni-Mo et Cs-Ni-W présentent des angles de diffraction très proches de ceux obtenus pour les systèmes Cs-Co-Mo et Cs-Co-W (Ch §3) même si, encore une fois, il nous a été impossible d'affiner les intensités car nous ne connaissons pas précisément la position des molécules d'eau dans ces mailles ni le taux d'amorphe dans les poudres utilisées pour la diffraction. Par identification avec les octacyanométallates étudiés dans le corps du texte, Cs-Ni-Mo et Cs-Ni-W cristallisent dans le groupe d'espace $I4/mmm$ avec des positions de plans atomiques identiques avec un motif pas entièrement résolu. L'affinement des diagrammes de diffraction (non présentés ici) par la méthode de Rietveld permet de confirmer ce résultat : la différence entre les diffractogrammes calculé et expérimental prouve que les angles de diffraction sont identiques même s'il demeure une différence d'intensité à relier à la définition du motif.

Ayant identifié la structure de la maille, il nous a été possible de calculer les paramètres de maille de Cs-Ni-Mo (logiciel TOPAS [276]), présenté dans le tableau A.2. Ces paramètres sont très proches de ceux obtenus pour les précurseurs à base de Co étudiés dans le cadre de ce travail.

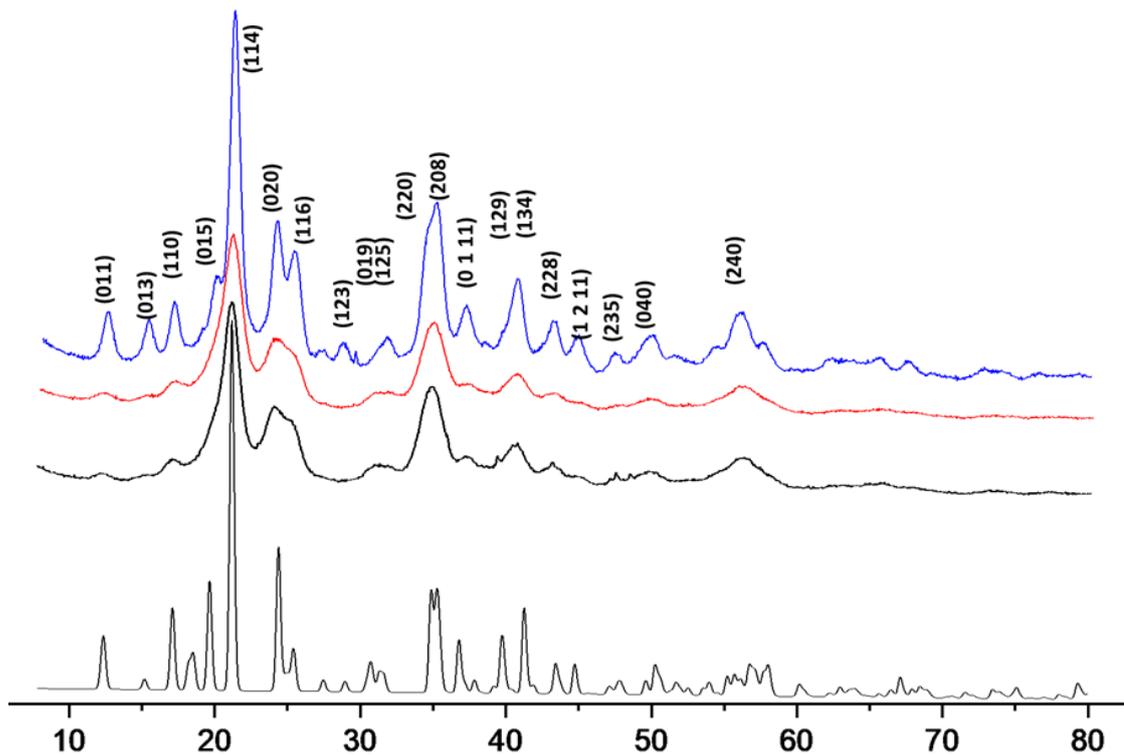


Figure A.2 Diagrammes DRX de Cs-Co-W (bleu), Cs-Ni-Mo (rouge), Cs-Ni-W (vert) et simulation de la diffraction du composé $\text{Cs}_2\text{Cu}_7[\text{Mo}(\text{CN})_8]_4.6\text{H}_2\text{O}$ (noir)[296]

Tableau A.2. Données cristallographiques des réseaux d'octacyanométallates obtenues à partir des diffractogrammes de Rayons X à partir de la structure proposée par Hozumi et al [296]

Précurseur	Cs-Co-Mo	Cs-Ni-Mo
Formule chimique	$\text{Cs}_2\text{Co}_7[\text{Mo}(\text{CN})_8]_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cs}_2\text{Co}_7[\text{Ni}(\text{CN})_8]_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Masse molaire de la formule (g/mol)	2002.75	2002.21
Système cristallin	Tétraгонаle	Tétraгонаle
Groupe d'espace	I4/mmm	I4/mmm
a = b, Å	7.419(7)	7.385(4)
c, Å	28.26(4)	28.16(2)
V, Å³	1555 (4)	1536(2)

Pour former les nanoparticules de carbures, les deux systèmes de nanoparticules de précurseurs Cs-Ni-Mo et Cs-Ni-W, sous forme de poudre, ont été placés dans un four sous vide ($5 \cdot 10^{-5}$ mbar) et soumis à un flux d'Ar ($5 \cdot 10^{-3}$ mbar.l.sec⁻¹)¹⁸. Ces poudres ont été placées dans une enveloppe de Tantale en guise de creuset. Elles ont été montées jusqu'à 800°C durant 2h (rampe : 7°C/min). Ce four étant équipé d'un détecteur de pression, nous avons pu suivre le dégagement gazeux des échantillons (Figure A.3).

Tableau A.3 Perte en masse des précurseurs Cs-Ni-Mo et Cs-Ni-W après traitement thermique à 800°C sous Ar.

Précurseur	Quantité avant traitement thermique (mg)	Quantité après traitement thermique (mg)	Perte
Cs-Ni-Mo	22.8	10.8	52.6 %
Cs-Ni-W	35.2	18.7	47.5 %

Les dégagements gazeux sont observés à 56°C, 338°C, et 531°C. Le premier est associé à l'élimination du reste du solvant (ici l'eau) présent dans la poudre. Les deux pics suivants correspondent aux étapes II (ch3 §2.1) de la dégradation thermique des octacyanométallates c'est à dire le départ des ponts CN des nanoparticules précurseur (avec élimination en partie sous forme de cyanogène), de l'azote et de Cs.

¹⁸ Contrairement aux octacyanométallates Cs-Co-Mo et Cs-Co-W, il s'agit ici d'un four classique et non d'un four CVD.

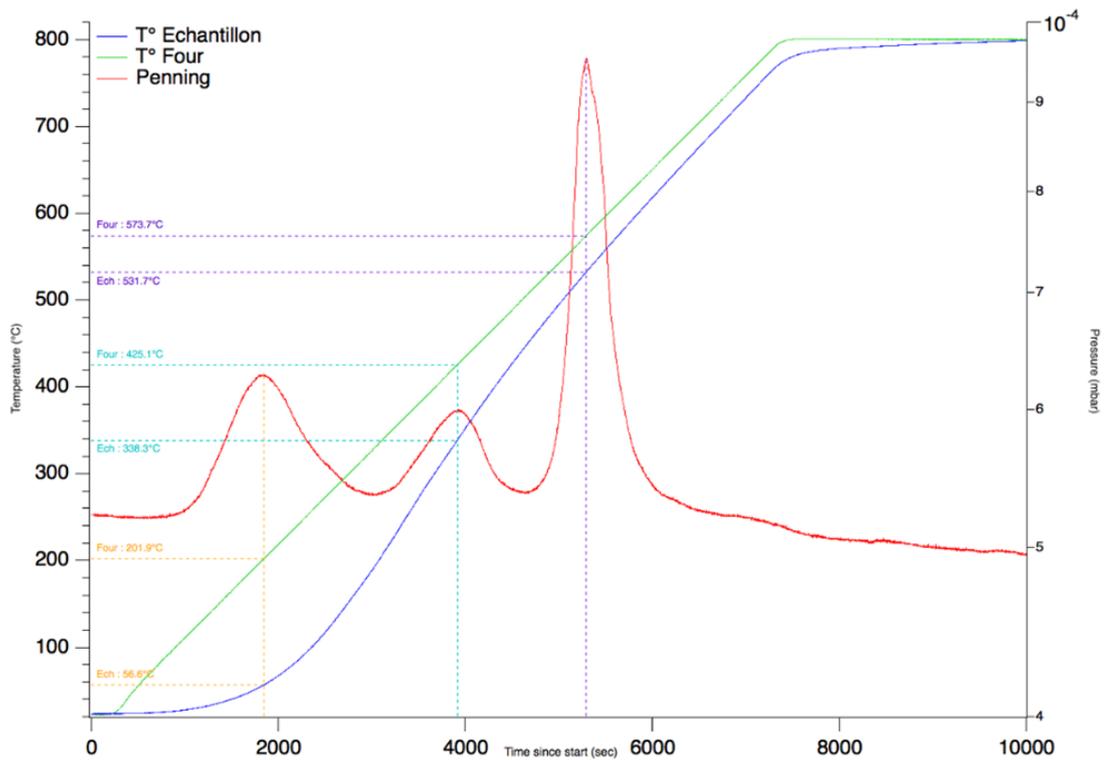


Figure A.3 Mesure des variations de pression durant le traitement thermique sous Ar du Cs-Ni-Mo. Les températures associées à ces variations sont 56°C (jaune), 338°C (cyan), et 531°C (violet).

Les particules issues de ce traitement thermique à 800°C sont analysées par MET montrant la formation de grosses nanoparticules. Cela n'est pas un résultat surprenant car, le recuit étant fait à partir de poudre, les NPs de Cs-Ni-M' (M' = Mo ou W) ont certainement fortement coalescé, le nickel s'est dissocié et M' forme des NPS de carbure monométallique. On observe aussi assez fréquemment la présence de nanotubes de carbone multi parois au sein des échantillons de Cs-Ni-W (Figure A.4a). Ces observations sont d'autant plus surprenantes qu'aucun gaz carboné n'a été introduit pour nourrir les NPs catalyseurs et initier la croissance des CNTs.

Nos études n'ont pas été suffisamment poussées pour faire une analyse fine des NPs comme nous l'avons faite dans le chapitre 3, néanmoins, par analyses EDX nous avons mis en évidence que les NPs ayant servi de catalyseur pour les croissances des MWCNTs, sont exclusivement constituées de Ni.

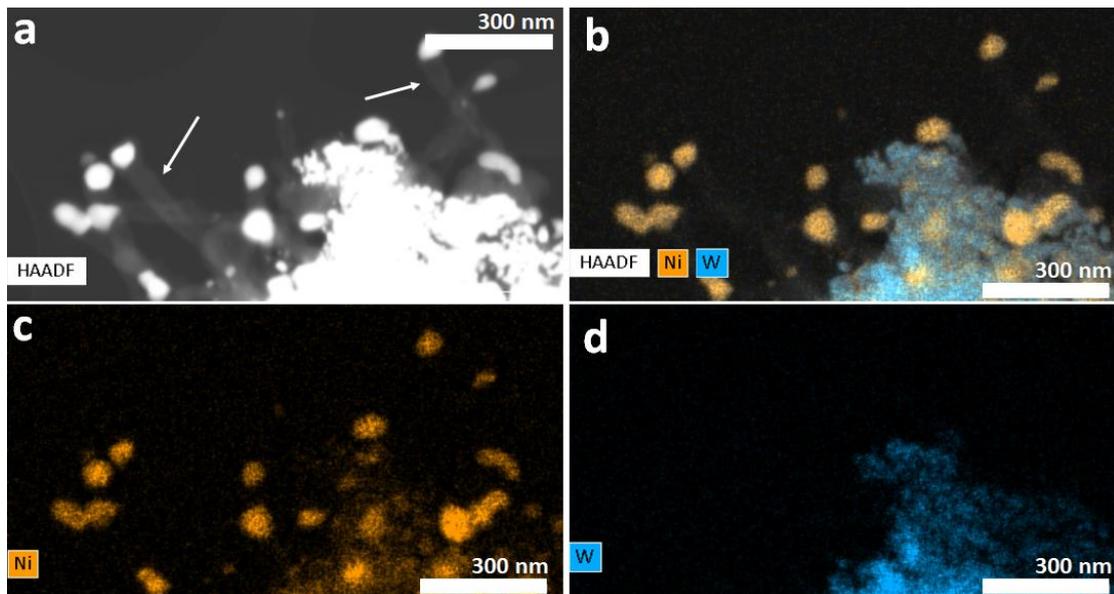


Figure A.4 Image HAADF-STEM de NPs après traitement thermique pour le système Cs-Ni-W. Les flèches blanches montrent des CNTs formés au cours du traitement thermique à 800°C sous Ar. (b, c et d) Cartographies chimiques avec respectivement Ni-W, Ni et W. (TEM Titan G2 Cs-corrigeé opérant à 300 kV)

Le Ni est un catalyseur efficace pour la croissance des nanotubes de carbone [58]. Au cours du recuit, une grande quantité de carbone est dégagée des mailles de précurseurs. L'échantillon étant sous forme de poudre, enfermé dans une enveloppe de tantale, le carbone issu des octacyanométallates en décomposition a très bien pu, avant de s'échapper, servir de source carbonée nourrissant les particules de Ni.

Dans les mêmes conditions, la dégradation des octacyanométallates Cs-Co-M' n'a pas présenté le même comportement de formation de CNTs après un simple traitement thermique.

Outre le fait que des CNTs, même dans ces conditions, ne sont pas désirables dans le contexte de notre étude, le fait de ne pas former de carbures à partir de la dégradation thermique des octacyanométallates nous a fait abandonner ces systèmes de précurseurs.

Il pourrait cependant être intéressant d'essayer des traitements thermiques réalisés sur des substrats utilisés pour les croissances en four CVD (grille MET ou wafer) afin de vérifier si effectivement la formation de carbures bimétalliques est possible dans ces conditions comme pour les systèmes C-Co-M' ou si la facilité du Ni à solubiliser le carbone, inhibe la création de carbures comme nous l'avons vu ici.

En effet, au cours des recuits en four classique, les analyses DRX du système Cs-Co-Mo ne montraient pas non plus la présence de carbures bimétalliques au sein des nanoparticules (Figure A.5). C'est durant les traitements thermiques en four CVD que les η -carbures se sont formés.

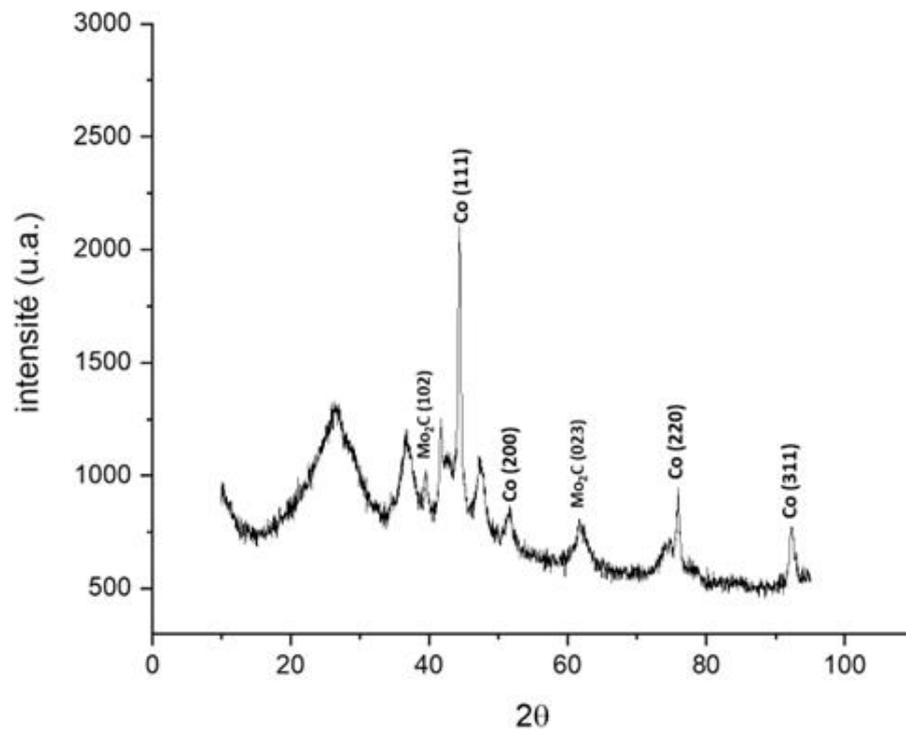


Figure A.5 Diagramme DRX d'une poudre de Cs-Co-Mo après un traitement thermique à 800°C sous Ar. Les principaux composés identifiés sont Co ($Fm\bar{3}m$) et Mo₂C ($Pbcn$). Les autres pics peuvent être associés à divers oxydes.

Annexe B : Conditions de synthèses des CNTs dans Nanomax

Tableau des différents essais faits au cours des sessions de croissance in-situ (NanoMax). En gris les campagnes ayant permis la croissance de nanotubes de carbone mono paroi. Néanmoins on retrouve sur l'ensemble des croissances la présence de chapeaux graphitiques.

Essai	Catalyseur	Gaz pré-traitement	Flux (scm)	Pression (mbar)	Température prétraitement	Temps (min)	Prétraitement thermique		Croissance				
							Gaz croissance	Flux (scm)	Pression (mbar)	Température croissance	Temps (min)		
1	C-Co-Co	N ₂	5	4.10 ⁻⁴	450°C	1'50"	H ₂ /C ₂ H ₂	7,5/5	3.10 ⁻³	800°C	21'00"		
2	C-Co-Mo	N ₂	5	3.10 ⁻³	900°C	5'00"	H ₂ /C ₂ H ₂	05/05	3.10 ⁻³	900°C	20'00"		
3	C-Co-Mo	N ₂	5	5.10 ⁻⁴	800°C	9'37"	H ₂ /C ₂ H ₂	05/05	3.10 ⁻³	900°C	25'44"		
4	C-Co-Mo	N ₂	5	4.10 ⁻⁴	500°C	5'00"	H ₂ /C ₂ H ₂	22/05	4.10 ⁻⁴	900°C	31'23"		
5	C-Co-Mo	N ₂	5	4.10 ⁻⁴	700°C	3'02"	H ₂ /C ₂ H ₂	05/05	3.10 ⁻³	900°C	20'14"		
6	C-Co-Mo	N ₂	5	4.10 ⁻⁴	650°C	2'50"	H ₂ /C ₂ H ₂	05/05	3.10 ⁻³	950°C	18'06"		
7	C-Co-W	N ₂	5	4.10 ⁻⁴	450°C	2'00"	H ₂ /C ₂ H ₂	05/05	3.10 ⁻³	800°C	3'38"		
8	C-Co-W	N ₂	5	4.10 ⁻⁴	450°C	140"	H ₂ /C ₂ H ₂	05/05	3.10 ⁻³	800°C	14'50"		

Références

- [1] G. Hills *et al.*, “Modern microprocessor built from complementary carbon nanotube transistors,” *Nature*, vol. 572, no. 7771, pp. 595–602, 2019, doi: 10.1038/s41586-019-1493-8.
- [2] M. Bahri *et al.*, “In situ insight into the unconventional ruthenium catalyzed growth of carbon nanostructures,” *Nanoscale*, vol. 10, no. 31, pp. 14957–14965, Aug. 2018, doi: 10.1039/c8nr01227j.
- [3] H. Y. Chao *et al.*, “A structure and activity relationship for single-walled carbon nanotube growth confirmed by: In situ observations and modeling,” *Nanoscale*, vol. 12, no. 42, pp. 21923–21931, Nov. 2020, doi: 10.1039/d0nr05916a.
- [4] C. moreira da silva, “Développement d’une stratégie de synthèse de catalyseurs métalliques pour la croissance sélective de nanotubes de carbone,” p. 2021, 2021.
- [5] H. An *et al.*, “Atomic-scale structural identification and evolution of Co-W-C ternary SWCNT catalytic nanoparticles: High-resolution STEM imaging on SiO₂,” *Sci Adv*, vol. 5, no. 5, pp. 1–9, 2019, doi: 10.1126/sciadv.aat9459.
- [6] D. Hedman, *Single-Walled Carbon Nanotubes A theoretical study of stability, growth and properties*.
- [7] F. Silvearv, P. Larsson, S. L. T. Jones, and J. A. Larsson, “Establishing the most favorable metal – carbon bond strength for carbon nanotube catalysts,” no. iii, pp. 3422–3427, 2015, doi: 10.1039/c5tc00143a.
- [8] Y. Magnin, H. Amara, F. Ducastelle, A. Loiseau, and C. Bichara, “Entropy-driven stability of chiral single-walled carbon nanotubes,” *Science (1979)*, vol. 362, no. 6411, pp. 212–215, 2018, doi: 10.1126/science.aat6228.
- [9] A. Castan, “Thèse de doctorat de l’ Université Paris-Saclay préparée à l’ Université Paris-Sud Ecole doctorale n 571 par Croissance et caractérisation de nanotubes de carbone voie chimique,” 2017.
- [10] S. Forel, “Thèse de doctorat de l’ Université Paris-Saclay préparée Ecole Polytechnique Ecole doctorale n ° 573 INTERFACES : APPROCHES INTERDISCIPLINAIRES / FONDEMENTS , APPLICATIONS ET INNOVATIONS par Mme . Salomé Forel SWCNT growth from bimetallic nanoparticles :,” *Thesis*, 2018.
- [11] A. L. Lavoisier, “Traité élémentaire de chimie,” 1789.
- [12] J. Walker, “Optical absorption and luminescence in diamond,” *Reports on Progress in Physics*, vol. 42, no. 10, pp. 1605–1659, 1979, doi: 10.1088/0034-4885/42/10/001.
- [13] M. Batzer *et al.*, “Single crystal diamond pyramids for applications in nanoscale quantum sensing,” *Opt Mater Express*, vol. 10, no. 2, p. 492, 2020, doi: 10.1364/ome.380362.
- [14] C. Frondel and U. B. Marvin, “Lonsdaleite, a hexagonal polymorph of diamond [4],” *Nature*, vol. 214, no. 5088, pp. 587–589, 1967, doi: 10.1038/214587a0.
- [15] B. D. Sharma, “Allotropes and polymorphs,” *J Chem Educ*, vol. 64, no. 5, pp. 404–407, 1987, doi: 10.1021/ed064p404.
- [16] D. D. L. Chung, “Review: Graphite,” *J Mater Sci*, vol. 37, no. 8, pp. 1475–1489, 2002, doi: 10.1023/A:1014915307738.
- [17] R. Sengupta, M. Bhattacharya, S. Bandyopadhyay, and A. K. Bhowmick, “A review on the mechanical and electrical properties of graphite and modified graphite reinforced polymer composites,” *Progress in Polymer Science (Oxford)*, vol. 36, no. 5, pp. 638–670, 2011, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2010.11.003.

- [18] H. Tanaka and K. Takeuchi, "Diameter determination of C60 and C70 monomers in the gas phase using a differential mobility analyzer," *Appl Phys A Mater Sci Process*, vol. 80, no. 4, pp. 759–761, 2005, doi: 10.1007/s00339-004-2946-x.
- [19] J. Robertson, "Advances in Physics Amorphous carbon," *Adv Phys*, vol. 35, no. 4, pp. 37–41, 1986.
- [20] R. R. Ingraci Neto and R. Raj, "The flash effect in electronic conductors: The case of amorphous carbon fibers," *Scr Mater*, vol. 179, pp. 20–24, 2020, doi: 10.1016/j.scriptamat.2020.01.003.
- [21] R. H. Baughman, A. A. Zakhidov, and W. A. de Heer, "Carbon nanotubes - The route toward applications," *Science (1979)*, vol. 297, no. 5582, pp. 787–792, 2002, doi: 10.1126/science.1060928.
- [22] J. C. Charlier, X. Blase, and S. Roche, "Electronic and transport properties of nanotubes," *Rev Mod Phys*, vol. 79, no. 2, pp. 677–732, 2007, doi: 10.1103/RevModPhys.79.677.
- [23] "[https://fr.wikipedia.org/wiki/Allotropie_du_carbone.](https://fr.wikipedia.org/wiki/Allotropie_du_carbone)"
- [24] M. Monthieux and V. L. Kuznetsov, "Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes?," *Carbon N Y*, vol. 44, no. 9, pp. 1621–1623, 2006, doi: 10.1016/j.carbon.2006.03.019.
- [25] L. V. L. V. M. Radushkevich, "The Structure of Carbon Forming in Thermal Decomposition of Carbon Monoxide on an Iron Catalyst," *Russian Journal of Physical Chemistry*, vol. 26, pp. 88–95, 1952.
- [26] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, and R. E. Smalley, "C60: Buckminsterfullerene," *Nature*, vol. 318, pp. 162–163, 1995, doi: <https://doi.org/10.1038/318162a0>.
- [27] S. Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon," *Nature*, vol. 354, pp. 56–58, 1991.
- [28] S. Iijima and T. Ichihashi, "Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter," *Nature*, no. 3, pp. 603–605, 1993.
- [29] D. S. Bethune *et al.*, "Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls," *Nature*, vol. 363, no. 6430, pp. 605–607, 1993, [Online]. Available: http://sfx.bibliotecas.csic.es/sfx_local?url_ver=Z39.88-2004&url_ctx_fmt=info%3Aofi%2Ffmt%3Akev%3Amtx%3Actx&rft_val_fmt=info%3Aofi%2Ffmt%3Akev%3Amtx%3Ajournal&rft.atitle=COBALT-CATALYZED GROWTH OF CARBON NANOTUBES WITH SINGLE-ATOMIC-LAYERWALLS&rft.aufirst
- [30] T. W. Ebbesen and P. M. Ajayan, "Large-scale synthesis of carbon nanotube," *Nature*, vol. 358, pp. 220–222, 1992.
- [31] P. X. Hou, C. Liu, and H. M. Cheng, "Purification of carbon nanotubes," *Carbon N Y*, vol. 46, no. 15, pp. 2003–2025, 2008, doi: 10.1016/j.carbon.2008.09.009.
- [32] H. Golnabi, "Carbon nanotube research developments in terms of published papers and patents, synthesis and production," *Scientia Iranica*, vol. 19, no. 6, pp. 2012–2022, 2012, doi: 10.1016/j.scient.2012.10.036.
- [33] W. Wang, P. Ciselli, E. Kuznetsov, T. Peijs, and A. H. Barber, "Effective reinforcement in carbon nanotube-polymer composites," *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 366, no. 1870, pp. 1613–1626, 2008, doi: 10.1098/rsta.2007.2175.
- [34] N. Sinha, J. Ma, and J. T. W. Yeow, "Carbon nanotube-based sensors," *J Nanosci Nanotechnol*, vol. 6, no. 3, pp. 573–590, 2006, doi: 10.1166/jnn.2006.121.
- [35] M. Barrejón and M. Prato, "Carbon Nanotube Membranes in Water Treatment Applications," *Adv Mater Interfaces*, vol. 9, no. 1, 2022, doi: 10.1002/admi.202101260.

- [36] A. Bachtold, P. Hadley, T. Nakanishi, and C. Dekker, "Logic circuits with carbon nanotube transistors," *Science (1979)*, vol. 294, no. 5545, pp. 1317–1320, 2001, doi: 10.1126/science.1065824.
- [37] M. B. Belonenko and N. G. Lebedev, "Doped carbon nanotubes as quantum memory devices," *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*, vol. 73, no. 12, pp. 1675–1677, 2009, doi: 10.3103/S1062873809120284.
- [38] "<http://culturesciencesphysique.ens-lyon.fr/ressource/nanosciences-Chenevier.xml>."
- [39] A. L. P. Launois, P. P. S. Roche, and J. Salvetat, *Understanding carbon nanotubes*, vol. 1, no. 3. 2006. doi: 10.1016/s1748-0132(06)70082-2.
- [40] K. Yanagi *et al.*, "Transport mechanisms in metallic and semiconducting single-wall carbon nanotube networks," *ACS Nano*, vol. 4, no. 7, pp. 4027–4032, 2010, doi: 10.1021/nn101177n.
- [41] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, and A. Jorio, "Raman spectroscopy of carbon nanotubes," *Phys Rep*, vol. 409, no. 2, pp. 47–99, 2005, doi: 10.1016/j.physrep.2004.10.006.
- [42] S. J. Tans, A. R. M. Verschueren, and C. Dekker, "Room-temperature transistor based on a single carbon nanotube," *Nature*, vol. 393, no. 6680, pp. 49–52, May 1998, doi: 10.1038/29954.
- [43] K. Jensen, J. Weldon, H. Garcia, and A. Zettl, "Nanotube radio," *Nano Lett*, vol. 7, no. 11, pp. 3508–3511, 2007, doi: 10.1021/nl0721113.
- [44] M. M. Shulaker *et al.*, "Carbon nanotube computer," *Nature*, vol. 501, no. 7468, pp. 526–530, 2013, doi: 10.1038/nature12502.
- [45] Z. Wu *et al.*, "Transparent, conductive carbon nanotube films," *Science (1979)*, vol. 305, no. 5688, pp. 1273–1276, 2004, doi: 10.1126/science.1101243.
- [46] S. Jiang *et al.*, "Ultrahigh-performance transparent conductive films of carbon-welded isolated single-wall carbon nanotubes," *Sci Adv*, vol. 4, no. 5, 2018, doi: 10.1126/sciadv.aap9264.
- [47] L. Yu, C. Shearer, and J. Shapter, "Recent Development of Carbon Nanotube Transparent Conductive Films," *Chem Rev*, vol. 116, no. 22, pp. 13413–13453, 2016, doi: 10.1021/acs.chemrev.6b00179.
- [48] M. S. Arnold, A. A. Green, J. F. Hulvat, S. I. Stupp, and M. C. Hersam, "Sorting carbon nanotubes by electronic structure using density differentiation," *Nat Nanotechnol*, vol. 1, no. 1, pp. 60–65, 2006, doi: 10.1038/nnano.2006.52.
- [49] R. Fleurier, J. S. Lauret, U. Lopez, and A. Loiseau, "Transmission electron microscopy and UV-vis-IR spectroscopy analysis of the diameter sorting of carbon nanotubes by gradient density ultracentrifugation," *Adv Funct Mater*, vol. 19, no. 14, pp. 2219–2223, Jul. 2009, doi: 10.1002/adfm.200801778.
- [50] J. Cui, D. Yang, X. Zeng, N. Zhou, and H. Liu, "Recent progress on the structure separation of 12 13 single-wall carbon nanotubes," *Nanotechnology*, pp. 0–22, 2018.
- [51] F. Yang, M. Wang, D. Zhang, J. Yang, M. Zheng, and Y. Li, "Chirality Pure Carbon Nanotubes: Growth, Sorting, and Characterization," *Chem Rev*, vol. 120, no. 5, pp. 2693–2758, Mar. 2020, doi: 10.1021/acs.chemrev.9b00835.
- [52] S. Nandi, K. Caicedo, and L. Cognet, "When Super-Resolution Localization Microscopy Meets Carbon Nanotubes," *Nanomaterials*, vol. 12, no. 9, 2022, doi: 10.3390/nano12091433.
- [53] T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert, and R. E. Smalley, "Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization," *Chem Phys Lett*, vol. 243, no. 1–2, pp. 49–54, 1995, doi: 10.1016/0009-2614(95)00825-O.

- [54] K. Bladh, L. K. L. Falk, and F. Rohmund, "On the iron-catalysed growth of single-walled carbon nanotubes and encapsulated metal particles in the gas phase," *Appl Phys A Mater Sci Process*, vol. 70, no. 3, pp. 317–322, 2000, doi: 10.1007/s003390050053.
- [55] X.-D. Wang, K. Vinodgopal, and G.-P. Dai, "Synthesis of Carbon Nanotubes by Catalytic Chemical Vapor Deposition," in *Perspective of Carbon Nanotubes*, IntechOpen, 2019. doi: 10.5772/intechopen.86995.
- [56] Y. Saito, K. Nishikubo, K. Kawabata, and T. Matsumoto, "Carbon nanocapsules and single-layered nanotubes produced with platinum-group metals (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt) by arc discharge," *J Appl Phys*, vol. 80, no. 5, pp. 3062–3067, 1996, doi: 10.1063/1.363166.
- [57] H. C. Choi *et al.*, "Efficient formation of iron nanoparticle catalysts on silicon oxide by hydroxylamine for carbon nanotube synthesis and electronics," *Nano Lett*, vol. 3, no. 2, pp. 157–161, 2003, doi: 10.1021/nl025876d.
- [58] D. Yuan, L. Ding, H. Chu, Y. Feng, T. P. McNicholas, and J. Liu, "Horizontally aligned single-walled carbon nanotube on quartz from a large variety of metal catalysts," *Nano Lett*, vol. 8, no. 8, pp. 2576–2579, 2008, doi: 10.1021/nl801007r.
- [59] C. Journet *et al.*, "Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique," *Nature*, vol. 388, no. 6644, pp. 756–758, 1997, doi: 10.1038/41972.
- [60] S. Lebedkin *et al.*, "Single-wall carbon nanotubes with diameters approaching 6 nm obtained by laser vaporization," *Carbon N Y*, vol. 40, no. 3, pp. 417–423, 2002, doi: 10.1016/S0008-6223(01)00119-1.
- [61] H. Kataura *et al.*, "Formation of thin single-wall carbon nanotubes by laser vaporization of Rh/Pd-graphite composite rod," *Japanese Journal of Applied Physics, Part 2: Letters*, vol. 37, no. 5 B, 1998, doi: 10.1143/jjap.37.l616.
- [62] J. H. Lin, C. S. Chen, H. L. Ma, C. W. Chang, C. Y. Hsu, and H. W. Chen, "Self-assembling of multi-walled carbon nanotubes on a porous carbon surface by catalyst-free chemical vapor deposition," *Carbon N Y*, vol. 46, no. 12, pp. 1619–1623, 2008, doi: 10.1016/j.carbon.2008.06.050.
- [63] R. Muñoz and C. Gómez-Aleixandre, "Review of CVD synthesis of graphene," *Chemical Vapor Deposition*, vol. 19, no. 10–12, pp. 297–322, Dec. 2013. doi: 10.1002/cvde.201300051.
- [64] N. M. Rodriguez, "A review of catalytically grown carbon nanofibers," *J Mater Res*, vol. 8, no. 12, pp. 3233–3250, 1993, doi: 10.1557/JMR.1993.3233.
- [65] Y. Tian *et al.*, "Growth of single-walled carbon nanotubes with controlled diameters and lengths by an aerosol method," *Carbon N Y*, vol. 49, no. 14, pp. 4636–4643, 2011, doi: 10.1016/j.carbon.2011.06.036.
- [66] B. C. Satishkumar, A. Govindaraj, R. Sen, and C. N. R. Rao, "Single-walled nanotubes by the pyrolysis of acetylene-organometallic mixtures," *Chem Phys Lett*, vol. 293, no. 1–2, pp. 47–52, 1998, doi: 10.1016/S0009-2614(98)00727-1.
- [67] A. Castan *et al.*, "New method for the growth of single-walled carbon nanotubes from bimetallic nanoalloy catalysts based on Prussian blue analog precursors," *Carbon N Y*, vol. 123, pp. 583–592, 2017, doi: 10.1016/j.carbon.2017.07.058.
- [68] S. Hofmann, C. Ducati, J. Robertson, and B. Kleinsorge, "Low-temperature growth of carbon nanotubes by plasma-enhanced chemical vapor deposition," *Appl Phys Lett*, vol. 83, no. 1, pp. 135–137, Jul. 2003, doi: 10.1063/1.1589187.
- [69] Y. Li *et al.*, "Preferential Growth of Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes by a Plasma Enhanced CVD Method," *Nano Lett*, vol. 4, no. 2, pp. 317–321, 2004, doi: 10.1021/nl035097c.

- [70] Y. S. Min, E. J. Bae, B. S. Oh, D. Kang, and W. Park, "Low-temperature growth of single-walled carbon nanotubes by water plasma chemical vapor deposition," *J Am Chem Soc*, vol. 127, no. 36, pp. 12498–12499, 2005, doi: 10.1021/ja054108w.
- [71] K. Ostrikov and H. Mehdipour, "Nanoscale plasma chemistry enables fast, size-selective nanotube nucleation," *J Am Chem Soc*, vol. 134, no. 9, pp. 4303–4312, 2012, doi: 10.1021/ja210813s.
- [72] T. Saito, S. Ohshima, T. Okazaki, S. Ohmori, M. Yumura, and S. Iijima, "Selective diameter control of single-walled carbon nanotubes in the gas-phase synthesis," *J Nanosci Nanotechnol*, vol. 8, no. 11, pp. 6153–6157, 2008, doi: 10.1166/jnn.2008.SW23.
- [73] H. Ago, S. Imamura, T. Okazaki, T. Saito, M. Yumura, and M. Tsuji, "CVD growth of single-walled carbon nanotubes with narrow diameter distribution over Fe/MgO catalyst and their fluorescence spectroscopy," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, no. 20, pp. 10035–10041, 2005, doi: 10.1021/jp050307q.
- [74] D. Kondo, S. Sato, and Y. Awano, "Low-temperature synthesis of single-walled carbon nanotubes with a narrow diameter distribution using size-classified catalyst nanoparticles," *Chem Phys Lett*, vol. 422, no. 4–6, pp. 481–487, 2006, doi: 10.1016/j.cplett.2006.03.017.
- [75] Y. Homma, "Gold nanoparticles as the catalyst of single-walled carbon nanotube synthesis," *Catalysts*, vol. 4, no. 1, pp. 38–48, 2014, doi: 10.3390/catal4010038.
- [76] K. Yamada, H. Kato, and Y. Homma, "Narrow diameter distribution of horizontally aligned single-walled carbon nanotubes grown using size-controlled gold nanoparticles," *Jpn J Appl Phys*, vol. 52, no. 3 PART 1, 2013, doi: 10.7567/JJAP.52.035105.
- [77] D. Takagi, Y. Kobayashi, and H. Hibino, "Mechanism of Gold-Catalyzed Carbon 2008," no. 111, pp. 1–4, 2008.
- [78] S. Han, X. Liu, and C. Zhou, "Template-free directional growth of single-walled carbon nanotubes on a- and r-plane sapphire," *J Am Chem Soc*, vol. 127, no. 15, pp. 5294–5295, 2005, doi: 10.1021/ja042544x.
- [79] Y. Li *et al.*, "How catalysts affect the growth of single-walled carbon nanotubes on substrates," *Advanced Materials*, vol. 22, no. 13, pp. 1508–1515, 2010, doi: 10.1002/adma.200904366.
- [80] A. Ansaldo *et al.*, "A study of the effect of different catalysts for the efficient CVD growth of carbon nanotubes on silicon substrates," *Physica E Low Dimens Syst Nanostruct*, vol. 37, no. 1–2, pp. 6–10, 2007, doi: 10.1016/j.physe.2006.09.008.
- [81] Y. Qian, S. Lu, and F. Gao, "Cadmium-catalyzed surface growth of single-walled carbon nanotubes with high efficiency," *Mater Res Bull*, vol. 46, no. 6, pp. 823–829, 2011, doi: 10.1016/j.materresbull.2011.02.032.
- [82] Y. Qian, C. Wang, G. Ren, and B. Huang, "Surface growth of single-walled carbon nanotubes from ruthenium nanoparticles," *Appl Surf Sci*, vol. 256, no. 12, pp. 4038–4041, 2010, doi: 10.1016/j.apsusc.2010.01.074.
- [83] H. Dai, A. G. Rinzler, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert, and R. E. Smalley, "Single-wall nanotubes produced by metal-catalyzed disproportionation of carbon monoxide," 1996.
- [84] M. Swierczewska, I. Rusakova, and B. Sitharaman, "Gadolinium and europium catalyzed growth of single-walled carbon nanotubes," *Carbon N Y*, vol. 47, no. 13, pp. 3139–3142, 2009, doi: 10.1016/j.carbon.2009.07.021.
- [85] T. Maruyama, D. Yamamoto, M. Kobayashi, K. P. Sharma, T. Saida, and S. Naritsuka, "Osmium catalyzed growth of vertically aligned and small-diameter single-walled carbon nanotubes by alcohol catalytic chemical vapor deposition," *Diam Relat Mater*, vol. 117, no. April, p. 108501, 2021, doi: 10.1016/j.diamond.2021.108501.

- [86] D. Takagi, Y. Homma, H. Hibino, S. Suzuki, and Y. Kobayashi, "Single-walled carbon nanotube growth from highly activated metal nanoparticles," *Nano Lett*, vol. 6, no. 12, pp. 2642–2645, 2006, doi: 10.1021/nl061797g.
- [87] S. Bhaviripudi *et al.*, "CVD synthesis of single-walled carbon nanotubes from gold nanoparticle catalysts," *J Am Chem Soc*, vol. 129, no. 6, pp. 1516–1517, 2007, doi: 10.1021/ja0673332.
- [88] D. Takagi, A. Yamazaki, Y. Otsuka, H. Yoshimura, Y. Kobayashi, and Y. Homma, "Gold-filled apo-ferritin for investigation of single-walled carbon nanotube growth on substrate," *Chem Phys Lett*, vol. 445, no. 4–6, pp. 213–216, 2007, doi: 10.1016/j.cplett.2007.07.104.
- [89] M. Diarra, A. Zappelli, H. Amara, F. Ducastelle, and C. Bichara, "Importance of carbon solubility and wetting properties of nickel nanoparticles for single wall nanotube growth," *Phys Rev Lett*, vol. 109, no. 18, Nov. 2012, doi: 10.1103/PhysRevLett.109.185501.
- [90] J. A. Elliott, Y. Shibuta, H. Amara, C. Bichara, and E. C. Neyts, "Atomistic modelling of CVD synthesis of carbon nanotubes and graphene," *Nanoscale*, vol. 5, no. 15, pp. 6662–6676, 2013, doi: 10.1039/c3nr01925j.
- [91] D. E. Resasco *et al.*, "A scalable process for production of single-walled carbon nanotubes (SWNTs) by catalytic disproportionation of CO on a solid catalyst," *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 4, no. 1–2, pp. 131–136, 2002, doi: 10.1023/A:1020174126542.
- [92] F. Yang *et al.*, "Chirality-specific growth of single-walled carbon nanotubes on solid alloy catalysts," *Nature*, vol. 510, no. 7506, pp. 522–524, 2014, doi: 10.1038/nature13434.
- [93] X. Zhao *et al.*, "Selective growth of chirality-enriched semiconducting carbon nanotubes by using bimetallic catalysts from salt precursors," *Nanoscale*, vol. 10, no. 15, pp. 6922–6927, 2018, doi: 10.1039/c7nr07855b.
- [94] B. Liu, W. Ren, S. Li, C. Liu, and H. M. Cheng, "High temperature selective growth of single-walled carbon nanotubes with a narrow chirality distribution from a CoPt bimetallic catalyst," *Chemical Communications*, vol. 48, no. 18, pp. 2409–2411, Feb. 2012, doi: 10.1039/c2cc16491d.
- [95] S. Zhang *et al.*, "Arrays of horizontal carbon nanotubes of controlled chirality grown using designed catalysts," *Nature*, vol. 543, no. 7644, pp. 234–238, 2017, doi: 10.1038/nature21051.
- [96] W. H. Chiang and R. M. Sankaran, "Linking catalyst composition to chirality distributions of as-grown single-walled carbon nanotubes by tuning Ni_xFe_{1-x} nanoparticles," *Nat Mater*, vol. 8, no. 11, pp. 882–886, 2009, doi: 10.1038/nmat2531.
- [97] M. He *et al.*, "Growth Mechanism of Single-Walled Carbon Nanotubes on Iron-.pdf," 2012.
- [98] C. Zoican Loebick, S. Derrouiche, F. Fang, N. Li, G. L. Haller, and L. D. Pfefferle, "Effect of chromium addition to the Co-MCM-41 catalyst in the synthesis of single wall carbon nanotubes," *Appl Catal A Gen*, vol. 368, no. 1–2, pp. 40–49, 2009, doi: 10.1016/j.apcata.2009.08.004.
- [99] C. Z. Loebick *et al.*, "Effect of manganese addition to the Co-MCM-41 catalyst in the selective synthesis of single wall carbon nanotubes," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 113, no. 52, pp. 21611–21620, 2009, doi: 10.1021/jp908262u.
- [100] G. Lolli, L. Zhang, L. Balzano, N. Sakulchaicharoen, Y. Tan, and D. E. Resasco, "Tailoring (n,m) structure of single-walled carbon nanotubes by modifying reaction conditions and the nature of the support of CoMo catalysts," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, no. 5, pp. 2108–2115, 2006, doi: 10.1021/jp056095e.

- [101] F. Yang *et al.*, "Carbon-involved near-surface evolution of cobalt nanocatalysts: An in situ study," *CCS Chemistry*, vol. 3, no. 11, pp. 154–167, 2021, doi: 10.31635/ccschem.020.202000595.
- [102] M. Picher, P. A. Lin, J. L. Gomez-Ballesteros, P. B. Balbuena, and R. Sharma, "Nucleation of graphene and its conversion to single-walled carbon nanotubes," *Nano Lett*, vol. 14, no. 11, pp. 6104–6108, 2014, doi: 10.1021/nl501977b.
- [103] Z. Yang, Q. Wang, X. Shan, S. W. Yang, and H. Zhu, "Theoretical investigation on carbon nucleation on nickel carbides at initial stages of single-walled carbon nanotube formation," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 16, no. 36, pp. 19654–19660, 2014, doi: 10.1039/c4cp02837f.
- [104] L. Qian, Y. Xie, Y. Yu, S. Wang, S. Zhang, and J. Zhang, "Growth of Single-Walled Carbon Nanotubes with Controlled Structure: Floating Carbide Solid Catalysts," *Angewandte Chemie - International Edition*, vol. 59, no. 27, pp. 10884–10887, 2020, doi: 10.1002/anie.202002651.
- [105] A. K. Schaper, H. Hou, A. Greiner, and F. Phillipp, "The role of iron carbide in multiwalled carbon nanotube growth," *J Catal*, vol. 222, no. 1, pp. 250–254, Feb. 2004, doi: 10.1016/j.jcat.2003.11.011.
- [106] C. Ducati, I. Alexandrou, M. Chhowalla, J. Robertson, and G. A. J. Amaratunga, "The role of the catalytic particle in the growth of carbon nanotubes by plasma enhanced chemical vapor deposition," *J Appl Phys*, vol. 95, no. 11, pp. 6387–6391, Jun. 2004, doi: 10.1063/1.1728293.
- [107] M. Lin, J. P. Y. Tan, C. Boothroyd, K. P. Loh, E. S. Tok, and Y. L. Foo, "Direct observation of single-walled carbon nanotube growth at the atomistic scale," *Nano Lett*, vol. 6, no. 3, pp. 449–452, 2006, doi: 10.1021/nl052356k.
- [108] S. Zhang, L. Tong, Y. Hu, L. Kang, and J. Zhang, "Diameter-Specific Growth of Semiconducting SWNT Arrays Using Uniform Mo₂C Solid Catalyst," *J Am Chem Soc*, vol. 137, no. 28, pp. 8904–8907, 2015, doi: 10.1021/jacs.5b05384.
- [109] M. He *et al.*, "Chiral-selective growth of single-walled carbon nanotubes on lattice-mismatched epitaxial cobalt nanoparticles," *Sci Rep*, vol. 3, 2013, doi: 10.1038/srep01460.
- [110] K. Cao, T. W. Chamberlain, J. Biskupek, T. Zoberbier, U. Kaiser, and A. N. Khlobystov, "Direct Correlation of Carbon Nanotube Nucleation and Growth with the Atomic Structure of Rhenium Nanocatalysts Stimulated and Imaged by the Electron Beam," *Nano Lett*, vol. 18, no. 10, pp. 6334–6339, Oct. 2018, doi: 10.1021/acs.nanolett.8b02657.
- [111] Y. Kohigashi, H. Yoshida, Y. Homma, and S. Takeda, "Structurally inhomogeneous nanoparticulate catalysts in cobalt-catalyzed carbon nanotube growth," *Appl Phys Lett*, vol. 105, no. 7, Aug. 2014, doi: 10.1063/1.4893460.
- [112] R. Sharma, E. Moore, P. Rez, and M. M. J. Treacy, "Site-Specific Fabrication of Fe Particles for Carbon Nanotube Growth," *Nano Lett*, vol. 9, no. 2, pp. 689–694, Feb. 2009, doi: 10.1021/nl803180e.
- [113] M. Kumar and Y. Ando, "Chemical vapor deposition of carbon nanotubes: A review on growth mechanism and mass production," *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 10, no. 6, pp. 3739–3758, Jun. 2010, doi: 10.1166/jnn.2010.2939.
- [114] M. Paillet *et al.*, "Versatile synthesis of individual single-walled carbon nanotubes from nickel nanoparticles for the study of their physical properties," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 108, no. 44, pp. 17112–17118, Nov. 2004, doi: 10.1021/jp0471711.
- [115] C. Zoican Loebick *et al.*, "Selective synthesis of subnanometer diameter semiconducting single-walled carbon nanotubes," *J Am Chem Soc*, vol. 132, no. 32, pp. 11125–11131, 2010, doi: 10.1021/ja102011h.

- [116] F. Peng *et al.*, "Diameter-controlled growth of aligned single-walled carbon nanotubes on quartz using molecular nanoclusters as catalyst precursors," *Chinese Science Bulletin*, vol. 58, no. 4–5, pp. 433–439, 2013, doi: 10.1007/s11434-012-5588-y.
- [117] M. P. Siegal, D. L. Overmyer, P. P. Provencio, and D. R. Tallant, "Linear behavior of carbon nanotube diameters with growth temperature," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 114, no. 35, pp. 14864–14867, Sep. 2010, doi: 10.1021/jp105815u.
- [118] Y. Yao *et al.*, "Temperature-mediated growth of single-walled carbon-nanotube intramolecular junctions," *Nat Mater*, vol. 6, no. 4, pp. 293–296, 2007, doi: 10.1038/nmat1865.
- [119] F. B. Rao, T. Li, and Y. L. Wang, "Effect of hydrogen on the growth of single-walled carbon nanotubes by thermal chemical vapor deposition," *Physica E Low Dimens Syst Nanostruct*, vol. 40, no. 4, pp. 779–784, 2008, doi: 10.1016/j.physe.2007.09.185.
- [120] B. Wang, C. H. P. Poa, L. Wei, L. J. Li, Y. Yang, and Y. Chen, "(n,m) selectivity of single-walled carbon nanotubes by different carbon precursors on Co-Mo catalysts," *J Am Chem Soc*, vol. 129, no. 29, pp. 9014–9019, Jul. 2007, doi: 10.1021/ja070808k.
- [121] C. Lu and J. Liu, "Controlling the Diameter of Carbon Nanotubes in Chemical Vapor Deposition Method by Carbon Feeding," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, no. 41, pp. 20254–20257, 2006, doi: 10.1021/jp0632283.
- [122] J. Kong, A. M. Cassell, and H. Dai, "Chemical vapor deposition of methane for single-walled carbon nanotubes," *Chem Phys Lett*, vol. 292, no. 4–6, pp. 567–574, 1998, doi: 10.1016/S0009-2614(98)00745-3.
- [123] W. W. Liu, A. Aziz, S. P. Chai, A. R. Mohamed, and C. T. Tye, "The effect of carbon precursors (methane, benzene and camphor) on the quality of carbon nanotubes synthesised by the chemical vapour decomposition," *Physica E Low Dimens Syst Nanostruct*, vol. 43, no. 8, pp. 1535–1542, 2011, doi: 10.1016/j.physe.2011.05.012.
- [124] B. Q. Wei *et al.*, "Microfabrication technology: organized assembly of carbon nanotubes," *Nature*, vol. 416, no. 6880, pp. 495–6, 2002, doi: 10.1038/416495a.
- [125] Y. Wang, M. Jiao, Z. Wu, and S. Irle, "Theoretical Studies on Ethanol Dissociation on Iron Nanoparticles in the Early Stage of SWCNT Growth," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 121, no. 4, pp. 2276–2284, 2017, doi: 10.1021/acs.jpcc.6b12207.
- [126] R. L. vander Wal, T. M. Ticich, and V. E. Curtis, "Substrate-support interactions in metal-catalyzed carbon nanofiber growth," *Carbon N Y*, vol. 39, no. 15, pp. 2277–2289, 2001, doi: 10.1016/S0008-6223(01)00047-1.
- [127] A. M. Cassell, J. A. Raymakers, J. Kong, and H. Dai, "Large Scale CVD Synthesis of Single-Walled Carbon Nanotubes," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 103, no. 31, pp. 6484–6492, 1999, doi: 10.1021/jp990957s.
- [128] M. Su, Y. Li, B. Maynor, A. Buldum, J. P. Lu, and J. Liu, "Lattice-Oriented Growth of Single-Walled Carbon Nanotubes," vol. 104, no. 28, pp. 0–3, 2000.
- [129] G. Chen, S. Desinan, R. Rosei, F. Rosei, and D. Ma, "Supporting Information Synthesis of Ni-Ru Alloy Nanoparticles and Their High Catalytic Activity in Dehydrogenation of Ammonia Borane."
- [130] H. Ago, K. Imamoto, N. Ishigami, R. Ohdo, K. I. Ikeda, and M. Tsuji, "Competition and cooperation between lattice-oriented growth and step-templated growth of aligned carbon nanotubes on sapphire," *Appl Phys Lett*, vol. 90, no. 12, pp. 1–4, 2007, doi: 10.1063/1.2715031.
- [131] A. Moisala, A. G. Nasibulin, and E. I. Kauppinen, "The role of metal nanoparticles in the catalytic production of single-walled carbon nanotubes - A review," *Journal of Physics Condensed Matter*, vol. 15, no. 42, 2003, doi: 10.1088/0953-8984/15/42/003.

- [132] H. Takezaki, T. Inoue, R. Xiang, S. Chiashi, and S. Maruyama, "Growth of single-walled carbon nanotubes by alcohol chemical vapor deposition with water vapor addition: Narrowing the diameter and chiral angle distributions," *Diam Relat Mater*, vol. 96, pp. 160–166, 2019, doi: 10.1016/j.diamond.2019.05.009.
- [133] W. Wang, "Carbon-Involved Near-Surface Evolution of Cobalt Catalyst during Reaction : An in-situ Study," *Arxiv preprint*, pp. 1–19, 2020.
- [134] M. Maret *et al.*, "Oriented growth of single-walled carbon nanotubes on a MgO(0 0 1) surface," *Carbon N Y*, vol. 45, no. 1, pp. 180–187, 2007, doi: 10.1016/j.carbon.2006.07.016.
- [135] E. v. Lobiak, E. v. Shlyakhova, L. G. Bulusheva, P. E. Plyusnin, Y. v. Shubin, and A. v. Okotrub, "Ni-Mo and Co-Mo alloy nanoparticles for catalytic chemical vapor deposition synthesis of carbon nanotubes," *J Alloys Compd*, vol. 621, pp. 351–356, 2015, doi: 10.1016/j.jallcom.2014.09.220.
- [136] E. Mora, J. M. Pigos, F. Ding, B. I. Yakobson, and A. R. Harutyunyan, "Low-temperature single-wall carbon nanotubes synthesis: Feedstock decomposition limited growth," *J Am Chem Soc*, vol. 130, no. 36, pp. 11840–11841, 2008, doi: 10.1021/ja8035724.
- [137] Y. Li, W. Kim, Y. Zhang, M. Rolandi, D. Wang, and H. Dai, "Growth of single-walled carbon nanotubes from discrete catalytic nanoparticles of various sizes," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 105, no. 46, pp. 11424–11431, 2001, doi: 10.1021/jp012085b.
- [138] J. W. Ward, B. Q. Wei, and P. M. Ajayan, "Substrate effects on the growth of carbon nanotubes by thermal decomposition of methane," *Chem Phys Lett*, vol. 376, no. 5–6, pp. 717–725, 2003, doi: 10.1016/S0009-2614(03)01067-4.
- [139] S. Chaisitsak, J. Nukeaw, and A. Tuantranont, "Parametric study of atmospheric-pressure single-walled carbon nanotubes growth by ferrocene-ethanol mist CVD," *Diam Relat Mater*, vol. 16, no. 11, pp. 1958–1966, 2007, doi: 10.1016/j.diamond.2007.09.013.
- [140] A. Gohier *et al.*, "Early stages of the carbon nanotube growth by low pressure CVD and PE-CVD," *Diam Relat Mater*, vol. 18, no. 1, pp. 61–65, 2009, doi: 10.1016/j.diamond.2008.09.022.
- [141] M. He *et al.*, "Environmental transmission electron microscopy investigations of Pt-Fe₂O₃ nanoparticles for nucleating carbon nanotubes," *Carbon N Y*, vol. 110, pp. 243–248, 2016, doi: 10.1016/j.carbon.2016.09.026.
- [142] T. Maruyama *et al.*, "Single-walled carbon nanotube synthesis using Pt catalysts under low ethanol pressure via cold-wall chemical vapor deposition in high vacuum," *Carbon N Y*, vol. 96, pp. 6–13, 2016, doi: 10.1016/j.carbon.2015.09.010.
- [143] W. Z. Li, J. G. Wen, Y. Tu, and Z. F. Ren, "Effect of gas pressure on the growth and structure of carbon nanotubes by chemical vapor deposition," *Appl Phys A Mater Sci Process*, vol. 73, no. 2, pp. 259–264, 2001, doi: 10.1007/s003390100916.
- [144] T. Inoue, D. Hasegawa, S. Badar, S. Aikawa, S. Chiashi, and S. Maruyama, "Effect of gas pressure on the density of horizontally aligned single-walled carbon nanotubes grown on quartz substrates," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 117, no. 22, pp. 11804–11810, 2013, doi: 10.1021/jp401681e.
- [145] R. T. K. Baker, M. A. Barber, P. S. Harris, F. S. Feates, and R. J. Waite, "Nucleation and growth of carbon deposits from the nickel catalyzed decomposition of acetylene," *J Catal*, vol. 26, no. 1, pp. 51–62, 1972, doi: 10.1016/0021-9517(72)90032-2.
- [146] F. Ding, A. R. Harutyunyan, and B. I. Yakobson, "Dislocation theory of chirality-controlled nanotube growth," 2008. [Online]. Available: www.pnas.org/cgi/content/full/
- [147] F. Yang *et al.*, "Growing Zigzag (16,0) Carbon Nanotubes with Structure-Defined Catalysts," *J Am Chem Soc*, vol. 137, no. 27, pp. 8688–8691, 2015, doi: 10.1021/jacs.5b04403.

- [148] B. Liu *et al.*, "Importance of oxygen in the metal-free catalytic growth of single-walled carbon nanotubes from SiO_x by a vapor-solid-solid mechanism," *J Am Chem Soc*, vol. 133, no. 2, pp. 197–199, 2011, doi: 10.1021/ja107855q.
- [149] Y. Shibuta and S. Maruyama, "Molecular dynamics simulation of formation process of single-walled carbon nanotubes by CCVD method," *Chem Phys Lett*, vol. 382, no. 3–4, pp. 381–386, 2003, doi: 10.1016/j.cplett.2003.10.080.
- [150] F. Ding and K. Bolton, "The importance of supersaturated carbon concentration and its distribution in catalytic particles for single-walled carbon nanotube nucleation," *Nanotechnology*, vol. 17, no. 2, pp. 543–548, 2006, doi: 10.1088/0957-4484/17/2/034.
- [151] J. Y. Raty, F. Gygi, and G. Galli, "Growth of carbon nanotubes on metal nanoparticles: A microscopic mechanism from ab initio molecular dynamics simulations," *Phys Rev Lett*, vol. 95, no. 9, pp. 1–4, 2005, doi: 10.1103/PhysRevLett.95.096103.
- [152] L. Ma *et al.*, "Fabrication and water treatment application of carbon nanotubes (CNTs)-based composite membranes: A review," *Membranes (Basel)*, vol. 7, no. 1, 2017, doi: 10.3390/membranes7010016.
- [153] J. Wu, L. Dong, T. Gutu, J. Jones, and J. Jiao, "Electron microscopy study of carbon nanotubes synthesized by plasma-enhanced chemical vapor deposition," *Microscopy and Microanalysis*, vol. 12, no. SUPPL. 2, pp. 652–653, 2006, doi: 10.1017/S1431927606064427.
- [154] M. F. C. Fiawoo, A. M. Bonnot, H. Amara, C. Bichara, J. Thibault-Pénisson, and A. Loiseau, "Evidence of correlation between catalyst particles and the single-wall carbon nanotube diameter: A first step towards chirality control," *Phys Rev Lett*, vol. 108, no. 19, pp. 1–5, 2012, doi: 10.1103/PhysRevLett.108.195503.
- [155] H. Amara, C. Bichara, and F. Ducastelle, "Understanding the nucleation mechanisms of carbon nanotubes in catalytic chemical vapor deposition," *Phys Rev Lett*, vol. 100, no. 5, Feb. 2008, doi: 10.1103/PhysRevLett.100.056105.
- [156] H. Yoshida, S. Takeda, T. Uchiyama, H. Kohno, and Y. Homma, "Atomic-scale in-situ observation of carbon nanotube growth from solid state iron carbide nanoparticles," *Nano Lett*, vol. 8, no. 7, pp. 2082–2086, Jul. 2008, doi: 10.1021/nl080452q.
- [157] M. He *et al.*, "Growth modes and chiral selectivity of single-walled carbon nanotubes," *Nanoscale*, vol. 10, no. 14, pp. 6744–6750, Apr. 2018, doi: 10.1039/c7nr09539b.
- [158] Stig Helveg *et al.*, "Atomic-scale imaging of carbon nanofibre growth," *Nature*, vol. 427, no. 6973, pp. 423–426, 2004, doi: 10.1038/nature02308.1.
- [159] S. Hofmann *et al.*, "In situ observations of catalyst dynamics during surface-bound carbon nanotube nucleation," *Nano Lett*, vol. 7, no. 3, pp. 602–608, Mar. 2007, doi: 10.1021/nl0624824.
- [160] Y. Wang *et al.*, "Precise Identification of the Active Phase of Cobalt Catalyst for Carbon Nanotube Growth by in Situ Transmission Electron Microscopy," *ACS Nano*, vol. 14, no. 12, pp. 16823–16831, 2020, doi: 10.1021/acsnano.0c05542.
- [161] J. L. Gomez-Ballesteros, J. C. Burgos, P. A. Lin, R. Sharma, and P. B. Balbuena, "Nanocatalyst shape and composition during nucleation of single-walled carbon nanotubes," *RSC Adv*, vol. 5, no. 129, pp. 106377–106386, 2015, doi: 10.1039/c5ra21877b.
- [162] H. Amara and C. Bichara, "Modeling the Growth of Single-Wall Carbon Nanotubes," *Top Curr Chem*, vol. 375, no. 3, pp. 1–23, 2017, doi: 10.1007/s41061-017-0141-8.
- [163] S. Reich, L. Li, and J. Robertson, "Epitaxial growth of carbon caps on Ni for chiral selectivity," *Phys Status Solidi B Basic Res*, vol. 243, no. 13, pp. 3494–3499, 2006, doi: 10.1002/pssb.200669224.

- [164] H. Zhu, K. Suenaga, J. Wei, K. Wang, and D. Wu, "A strategy to control the chirality of single-walled carbon nanotubes," *J Cryst Growth*, vol. 310, no. 24, pp. 5473–5476, 2008, doi: 10.1016/j.jcrysgro.2008.09.174.
- [165] D. Dutta, W. H. Chiang, R. M. Sankaran, and V. R. Bhethanabotla, "Epitaxial nucleation model for chiral-selective growth of single-walled carbon nanotubes on bimetallic catalyst surfaces," *Carbon N Y*, vol. 50, no. 10, pp. 3766–3773, 2012, doi: 10.1016/j.carbon.2012.03.051.
- [166] D. A. Gómez-Gualdrón, J. Zhao, and P. B. Balbuena, "Nanocatalyst structure as a template to define chirality of nascent single-walled carbon nanotubes," *Journal of Chemical Physics*, vol. 134, no. 1, 2011, doi: 10.1063/1.3509387.
- [167] Y. Magnin, A. Zappelli, H. Amara, F. Ducastelle, and C. Bichara, "Size Dependent Phase Diagrams of Nickel-Carbon Nanoparticles," *Phys Rev Lett*, vol. 115, no. 20, Nov. 2015, doi: 10.1103/PhysRevLett.115.205502.
- [168] V. Jourdain and C. Bichara, "Current understanding of the growth of carbon nanotubes in catalytic chemical vapour deposition," *Carbon*, vol. 58, pp. 2–39, Jul. 2013. doi: 10.1016/j.carbon.2013.02.046.
- [169] E. S. Penev, V. I. Artyukhov, and B. I. Yakobson, "Extensive energy landscape sampling of nanotube end-caps reveals no chiral-angle bias for their nucleation," *ACS Nano*, vol. 8, no. 2, pp. 1899–1906, 2014, doi: 10.1021/nn406462e.
- [170] M. Luo, E. S. Penev, A. R. Harutyunyan, and B. I. Yakobson, "Effect of Cap-Catalyst Structural Correlation on the Nucleation of Carbon Nanotubes," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 121, no. 34, pp. 18789–18794, 2017, doi: 10.1021/acs.jpcc.7b07451.
- [171] V. L. Kuznetsov, A. N. Usoltseva, A. L. Chuvilin, E. D. Obraztsova, and J. M. Bonard, "Thermodynamic analysis of nucleation of carbon deposits on metal particles and its implications for the growth of carbon nanotubes," *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys*, vol. 64, no. 23, pp. 2354011–2354017, 2001, doi: 10.1103/PhysRevB.64.235401.
- [172] H. Kanzow, C. Lenski, and A. Ding, "Single-wall carbon nanotube diameter distributions calculated from experimental parameters," *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys*, vol. 63, no. 12, pp. 1254021–1254026, 2001, doi: 10.1103/physrevb.63.125402.
- [173] Q. Yuan and F. Ding, "How a zigzag carbon nanotube grows," *Angewandte Chemie - International Edition*, vol. 54, no. 20, pp. 5924–5928, 2015, doi: 10.1002/anie.201500477.
- [174] F. Ding, A. R. Harutyunyan, and B. I. Yakobson, "Dislocation theory of chirality-controlled nanotube growth," 2008. [Online]. Available: www.pnas.org/cgi/content/full/
- [175] Z. Xu, T. Yan, F. Ding, and H. Kong, "The Kinetics of Chirality Assignment in Catalytic Single-Walled Carbon Nanotube Growth".
- [176] M. He *et al.*, "Predominant (6,5) single-walled carbon nanotube growth on a copper-promoted iron catalyst," *J Am Chem Soc*, vol. 132, no. 40, pp. 13994–13996, Oct. 2010, doi: 10.1021/ja106609y.
- [177] R. Rao, D. Liptak, T. Cherukuri, B. I. Yakobson, and B. Maruyama, "In situ evidence for chirality-dependent growth rates of individual carbon nanotubes," *Nat Mater*, vol. 11, no. 3, pp. 213–216, 2012, doi: 10.1038/nmat3231.
- [178] V. I. Artyukhov, E. S. Penev, and B. I. Yakobson, "Why do nanotubes grow chiral?," May 2014, doi: 10.1038/ncomms5892.
- [179] L. Li, S. Reich, and J. Robertson, "Modelling the Nucleation and Chirality Selection of Carbon Nanotubes," vol. 6, no. 5, 2006, doi: 10.1166/jnn.2006.303.
- [180] M. Picher, E. Anglaret, and V. Jourdain, "High temperature activation and deactivation of single-walled carbon nanotube growth investigated by in situ Raman measurements,"

- Diam Relat Mater*, vol. 19, no. 5–6, pp. 581–585, 2010, doi: 10.1016/j.diamond.2009.12.003.
- [181] M. Picher, H. Navas, R. Arenal, E. Quesnel, E. Anglaret, and V. Jourdain, “Influence of the growth conditions on the defect density of single-walled carbon nanotubes,” *Carbon N Y*, vol. 50, no. 7, pp. 2407–2416, 2012, doi: 10.1016/j.carbon.2012.01.055.
- [182] C. Bracey, P. Ellis, and G. Hutchings, “Application of copper–gold alloys in catalysis: Current status and future perspectives,” *Chem Soc Rev*, vol. 38, no. 8, pp. 2231–2243, 2009, doi: 10.1039/b817729p.
- [183] C. Tabor, R. Narayanan, and M. A. El-Sayed, “Catalysis with transition metal nanoparticles in colloidal solution: Heterogeneous or homogeneous?,” *Model Systems in Catalysis: Single Crystals to Supported Enzyme Mimics*, pp. 395–414, 2010, doi: 10.1007/978-0-387-98049-2_18.
- [184] G. Niu *et al.*, “Synthesis of Pt-Ni octahedra in continuous-flow droplet reactors for the scalable production of highly active catalysts toward oxygen reduction,” *Nano Lett*, vol. 16, no. 6, pp. 3850–3857, 2016, doi: 10.1021/acs.nanolett.6b01340.
- [185] J. D. Aiken and Richard G. Finke, “A review of modern transition-metal nanoclusters: their synthesis, characterization, and applications in catalysis,” *J Mol Catal A Chem*, vol. 145, pp. 1–44, 1999.
- [186] J. Tateno, “An empirical relation on the melting temperature of some ionic crystals,” *Solid State Commun*, vol. 10, no. 1, pp. 61–62, 1972, doi: 10.1016/0038-1098(72)90348-1.
- [187] M. M. Nigra, I. Arslan, and A. Katz, “Gold nanoparticle-catalyzed reduction in a model system: Quantitative determination of reactive heterogeneity of a supported nanoparticle surface,” *J Catal*, vol. 295, pp. 115–121, 2012, doi: 10.1016/j.jcat.2012.08.001.
- [188] E. Roduner, “Size matters: Why nanomaterials are different,” *Chem Soc Rev*, vol. 35, no. 7, pp. 583–592, 2006, doi: 10.1039/b502142c.
- [189] T. Mitsudome and K. Kaneda, “Gold nanoparticle catalysts for selective hydrogenations,” *Green Chemistry*, vol. 15, no. 10, pp. 2636–2654, 2013, doi: 10.1039/c3gc41360h.
- [190] S. K. Ghosh and T. Pal, “Interparticle coupling effect on the surface plasmon resonance of gold nanoparticles: From theory to applications,” *Chem Rev*, vol. 107, no. 11, pp. 4797–4862, 2007, doi: 10.1021/cr0680282.
- [191] V. Mody, R. Siwale, A. Singh, and H. Mody, “Introduction to metallic nanoparticles,” *J Pharm Bioallied Sci*, vol. 2, no. 4, p. 282, 2010, doi: 10.4103/0975-7406.72127.
- [192] Y. Okamoto, F. Kawamura, Y. Ohta, A. J. Page, S. Irle, and K. Morokuma, “Self-consistent-charge density-functional tight-binding/MD simulation of transition metal catalyst particle melting and carbide formation,” *J Comput Theor Nanosci*, vol. 8, no. 9, pp. 1755–1763, Sep. 2011, doi: 10.1166/jctn.2011.1879.
- [193] T. Majdi *et al.*, “Evidence for an equilibrium epitaxial complexion at the Au-MgAl₂O₄ interface,” *Appl Phys Lett*, vol. 107, no. 24, 2015, doi: 10.1063/1.4937430.
- [194] C. Dhand *et al.*, “Methods and strategies for the synthesis of diverse nanoparticles and their applications: A comprehensive overview,” *RSC Adv*, vol. 5, no. 127, pp. 105003–105037, 2015, doi: 10.1039/c5ra19388e.
- [195] V. K. LAMER and R. H. DINEGA, “Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols,” *J Am Chem Soc*, vol. 72, no. 11, pp. 4847–4854, 1950.
- [196] H. Yao and M. Grant, “Theory and simulation of Ostwald ripening Jian,” *PHYSICAL REVIEW B*, vol. 47, no. 21, 1993.
- [197] E. Einarsson, Y. Murakami, M. Kadowaki, and S. Maruyama, “Growth dynamics of vertically aligned single-walled carbon nanotubes from in situ measurements,” *Carbon N Y*, vol. 46, no. 6, pp. 923–930, May 2008, doi: 10.1016/j.carbon.2008.02.021.

- [198] P. Chen, H.-B. Zhang, G.-D. Lin, Q. Hong, and K. R. Tsm, "Growth of carbon nanotubes by catalytic decomposition of CH₄ or CO on a Ni-MgO catalyst," 1997.
- [199] V. M. Sivakumar, A. Z. Abdullah, A. R. Mohamed, and S. P. Chai, "OPTIMIZED PARAMETERS FOR CARBON NANOTUBES SYNTHESIS OVER Fe AND Ni CATALYSTS VIA METHANE CVD," 2011.
- [200] A. Wong, Q. Liu, S. Griffin, A. Nicholls, and J. R. Regalbuto, "Synthesis of ultrasmall, homogeneously alloyed, bimetallic nanoparticles on silica supports," *Science (1979)*, vol. 358, no. 6369, pp. 1427–1430, 2017, doi: 10.1126/science.aao6538.
- [201] C. Zhang, A. C. T. van Duin, J. W. Seo, and D. Seveno, "Weakening effect of nickel catalyst particles on the mechanical strength of the carbon nanotube/carbon fiber junction," *Carbon N Y*, vol. 115, pp. 589–599, 2017, doi: 10.1016/j.carbon.2017.01.042.
- [202] S. M. Choi, M. H. Seo, H. J. Kim, and W. B. Kim, "Synthesis and characterization of graphene-supported metal nanoparticles by impregnation method with heat treatment in H₂ atmosphere," *Synth Met*, vol. 161, no. 21–22, pp. 2405–2411, 2011, doi: 10.1016/j.synthmet.2011.09.008.
- [203] F. Shehata, A. Fathy, M. Abdelhameed, and S. F. Moustafa, "Preparation and properties of Al₂O₃ nanoparticle reinforced copper matrix composites by in situ processing," *Mater Des*, vol. 30, no. 7, pp. 2756–2762, 2009, doi: 10.1016/j.matdes.2008.10.005.
- [204] B. Kitiyanan, W. E. Alvarez, J. H. Harwell, and D. E. Resasco, "Controlled production of single-wall carbon nanotubes by catalytic decomposition of CO on bimetallic Co-Mo catalysts," *Chem Phys Lett*, vol. 317, no. 3–5, pp. 497–503, Feb. 2000, doi: 10.1016/S0009-2614(99)01379-2.
- [205] J. E. Herrera and D. E. Resasco, "Role of Co - W interaction in the selective growth of single-walled carbon nanotubes from CO disproportionation," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 107, no. 16, pp. 3738–3746, Apr. 2003, doi: 10.1021/jp027602k.
- [206] M. F. Fiawoo *et al.*, "Substrate preparation techniques for direct investigation by TEM of single wall carbon nanotubes grown by chemical vapor deposition," *Surf Sci*, vol. 603, no. 8, pp. 1115–1120, 2009, doi: 10.1016/j.susc.2009.02.029.
- [207] C. Moreira Da Silva *et al.*, "Nickel platinum (Ni: XPt_{1-x}) nanoalloy monodisperse particles without the core-shell structure by colloidal synthesis," *Nanoscale Adv*, vol. 2, no. 9, pp. 3882–3889, Sep. 2020, doi: 10.1039/d0na00450b.
- [208] L. Jodin, A. C. Dupuis, E. Rouvière, and P. Reiss, "Influence of the catalyst type on the growth of carbon nanotubes via methane chemical vapor deposition," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, no. 14, pp. 7328–7333, 2006, doi: 10.1021/jp056793z.
- [209] C. Moreira *et al.*, "Colloidal synthesis of nanoparticles : from bimetallic to high entropy alloys †," pp. 9832–9841, 2022, doi: 10.1039/d2nr02478k.
- [210] L. Catala and T. Mallah, "Nanoparticles of Prussian blue analogs and related coordination polymers: From information storage to biomedical applications," *Coord Chem Rev*, vol. 346, pp. 32–61, 2017, doi: 10.1016/j.ccr.2017.04.005.
- [211] Y. il Kim, D. Kim, and C. S. Lee, "Synthesis and characterization of CoFe₂O₄ magnetic nanoparticles prepared by temperature-controlled coprecipitation method," *Physica B Condens Matter*, vol. 337, no. 1–4, pp. 42–51, 2003, doi: 10.1016/S0921-4526(03)00322-3.
- [212] A. Kraft, "On the Discovery and History of Prussian Blue," *Bull. Hist. Chem.*, vol. 32, no. 2, pp. 61–67, 2008, [Online]. Available: http://acshist.scs.illinois.edu/bulletin_open_access/v33-2/v33-2_p61-67.pdf http://www.scs.illinois.edu/~mainzv/HIST/bulletin_open_access/v33-2/v33-2_p61-67.pdf

- [213] K. Itaya, I. Uchida, and V. D. Neff, "Electrochemistry of Polynuclear Transition Metal Cyanides: Prussian Blue and Its Analogues," *Acc Chem Res*, vol. 19, no. 6, pp. 162–168, 1986, doi: 10.1021/ar00126a001.
- [214] J. Estelrich and M. A. Busquets, "Prussian blue: A nanozyme with versatile catalytic properties," *Int J Mol Sci*, vol. 22, no. 11, pp. 1–16, 2021, doi: 10.3390/ijms22115993.
- [215] N. Wang *et al.*, "Prussian Blue Microcrystals with Morphology Evolution as a High-Performance Photo-Fenton Catalyst for Degradation of Organic Pollutants," *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 11, no. 1, pp. 1174–1184, 2019, doi: 10.1021/acsami.8b14987.
- [216] L. Catala and T. Mallah, "Nanoparticles of Prussian blue analogs and related coordination polymers: From information storage to biomedical applications," *Coord Chem Rev*, vol. 346, pp. 32–61, 2017, doi: 10.1016/j.ccr.2017.04.005.
- [217] J. F. KEGGIN and F. D. MILES, "Structures and Formula of the Prussian Blues and Related Compounds," *Nature*, pp. 577–578, 1936.
- [218] H. J. Buser, D. Schwarzenbach, W. Petter, and A. Ludi, "The crystal structure of Prussian Blue: $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$," *Inorg Chem*, vol. 16, no. 11, pp. 2704–2710, Nov. 1977, doi: 10.1021/ic50177a008.
- [219] L. Samain, F. Grandjean, G. J. Long, P. Martinetto, P. Bordet, and D. Strivay, "Relationship between the synthesis of Prussian blue pigments, their color, physical properties, and their behavior in paint layers," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 117, no. 19, pp. 9693–9712, 2013, doi: 10.1021/jp3111327.
- [220] S. H. Lee and Y. D. Huh, "Preferential evolution of Prussian blue's morphology from cube to hexapod," *Bull Korean Chem Soc*, vol. 33, no. 3, pp. 1078–1080, 2012, doi: 10.5012/bkcs.2012.33.3.1078.
- [221] X. Roy, L. K. Thompson, N. Coombs, and M. J. MacLachlan, "Mesostructured Prussian Blue Analogues," *ANGEWANDTE CHEMIE-INTERNATIONAL EDITION*, vol. 47, no. 3, pp. 511–514, 2008, doi: 10.1002/ange.200703627.
- [222] M. Hu, N. L. Torad, and Y. Yamauchi, "Preparation of various prussian blue analogue hollow nanocubes with single crystalline shells," *Eur J Inorg Chem*, no. 30, pp. 4795–4799, 2012, doi: 10.1002/ejic.201200654.
- [223] M. B. Zakaria *et al.*, "Single-crystal-like nanoporous spinel oxides: A strategy for synthesis of nanoporous metal oxides utilizing metal-cyanide hybrid coordination polymers," *Chemistry - A European Journal*, vol. 20, no. 52, pp. 17375–17384, 2014, doi: 10.1002/chem.201404054.
- [224] W. Zhang *et al.*, "Synthesis of Monocrystalline Nanoframes of Prussian Blue Analogues by Controlled Preferential Etching," *Angewandte Chemie - International Edition*, vol. 55, no. 29, pp. 8228–8234, 2016, doi: 10.1002/anie.201600661.
- [225] M. B. Zakaria *et al.*, "Synthesis of Nanoporous Ni-Co Mixed Oxides by Thermal Decomposition of Metal-Cyanide Coordination Polymers," *Chem Asian J*, vol. 10, no. 7, pp. 1541–1545, 2015, doi: 10.1002/asia.201500245.
- [226] O. Stefanczyk, T. Korzeniak, W. Nitek, M. Rams, and B. Sieklucka, "Microwave-assisted construction of ferromagnetic coordination polymers of $[\text{WV}(\text{CN})_8]^{3-}$ with CuII-pyrazole synthons," *Inorg Chem*, vol. 50, no. 18, pp. 8808–8816, Sep. 2011, doi: 10.1021/ic200689a.
- [227] M. B. Zakaria *et al.*, "Controlled crystallization of cyano-bridged Cu-Pt coordination polymers with two-dimensional morphology," *Chem Asian J*, vol. 9, no. 6, pp. 1511–1514, 2014, doi: 10.1002/asia.201400097.
- [228] D. F. Watson, J. L. Willson, and A. B. Bocarsly, "Photochemical image generation in a cyanogel system synthesized from tetrachloropalladate(II) and the trimetallic mixed-valence complex $[(\text{NC})_5\text{Fe}^{\text{II}}-\text{CN}-\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{NH}_3)_4-\text{NC}-\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^{4-}$: Consideration of

- photochemical and dark mechanistic pathways of Prussian blue," *Inorg Chem*, vol. 41, no. 9, pp. 2408–2416, 2002, doi: 10.1021/ic010710l.
- [229] K. Itaya, I. Uchida, and V. D. Neff, "Electrochemistry of Polynuclear Transition Metal Cyanides: Prussian Blue and Its Analogues," *Acc Chem Res*, vol. 19, no. 6, pp. 162–168, 1986, doi: 10.1021/ar00126a001.
- [230] N. R. De Tacconi, K. Rajeshwar, and R. O. Lezna, "Metal Hexacyanoferrates: Electrosynthesis, in Situ Characterization, and Applications," pp. 3046–3062, 2003.
- [231] M. B. Zakaria and T. Chikyow, "Recent advances in Prussian blue and Prussian blue analogues: synthesis and thermal treatments," *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 352, Elsevier B.V., pp. 328–345, Dec. 01, 2017. doi: 10.1016/j.ccr.2017.09.014.
- [232] S. Vaucher, M. Li, and S. Mann, "Synthesis of Prussian blue nanoparticles and nanocrystal superlattices in reverse microemulsions," *Angewandte Chemie - International Edition*, vol. 39, no. 10, pp. 1793–1796, 2000, doi: 10.1002/(SICI)1521-3773(20000515)39:10<1793::AID-ANIE1793>3.0.CO;2-Y.
- [233] Q. Zhang, L. Zhang, and J. Li, "Fabrication and electrochemical study of monodisperse and size controlled Prussian blue nanoparticles protected by biocompatible polymer," *Electrochim Acta*, vol. 53, no. 7, pp. 3050–3055, Feb. 2008, doi: 10.1016/j.electacta.2007.11.031.
- [234] X. Wu, M. Cao, C. Hu, and X. He, "Sonochemical synthesis of Prussian blue nanocubes from a single-source precursor," *Cryst Growth Des*, vol. 6, no. 1, pp. 26–28, 2006, doi: 10.1021/cg050371x.
- [235] L. Zhang, L. Shi, L. Huang, J. Zhang, R. Gao, and D. Zhang, "Rational Design of High-Performance DeNO," 2014.
- [236] Y. D. Chiang *et al.*, "Rational design and synthesis of cyano-bridged coordination polymers with precise control of particle size from 20 to 500 nm," *Eur J Inorg Chem*, no. 18, pp. 3141–3145, 2013, doi: 10.1002/ejic.201300112.
- [237] D. Brinzei, L. Catala, G. Rogez, A. Gloter, and T. Mallah, "Magnetic behaviour of negatively charged nickel(II) hexacyanoferrate(III) coordination nanoparticles," *Inorganica Chim Acta*, vol. 361, no. 14–15, pp. 3931–3936, Oct. 2008, doi: 10.1016/j.ica.2008.03.123.
- [238] X. Roy, J. K. H. Hui, M. Rabnawaz, G. Liu, and M. J. MacLachlan, "Prussian blue nanocontainers: Selectively permeable hollow metal-organic capsules from block ionomer emulsion-induced assembly," *J Am Chem Soc*, vol. 133, no. 22, pp. 8420–8423, 2011, doi: 10.1021/ja2016075.
- [239] H. Pang *et al.*, "Porous nanocubic Mn₃O₄-Co₃O₄ composites and their application as electrochemical supercapacitors," *Dalton Transactions*, vol. 41, no. 34, pp. 10175–10181, Sep. 2012, doi: 10.1039/c2dt31012k.
- [240] M. B. Zakaria *et al.*, "Prussian Blue Derived Nanoporous Iron Oxides as Anticancer Drug Carriers for Magnetic-Guided Chemotherapy," *Chem Asian J*, vol. 10, no. 7, pp. 1457–1462, Jul. 2015, doi: 10.1002/asia.201500232.
- [241] L. Hu *et al.*, "Fabrication based on the Kirkendall effect of Co₃O₄ porous nanocages with extraordinarily high capacity for lithium storage," *Chemistry - A European Journal*, vol. 18, no. 29, pp. 8971–8977, 2012, doi: 10.1002/chem.201200770.
- [242] S. Forel *et al.*, "Tuning bimetallic catalysts for a selective growth of SWCNTs," *Nanoscale*, vol. 11, no. 9, pp. 3952–3957, 2019, doi: 10.1039/c8nr09589b.
- [243] A. Kumar, D. Das, D. Sarkar, S. Patil, and A. Shukla, "Supercapacitors with Prussian Blue Derived Carbon Encapsulated Fe/Fe₃C Nanocomposites," *J Electrochem Soc*, vol. 167, no. 6, p. 060529, 2020, doi: 10.1149/1945-7111/ab838f.

- [244] C. Aparicio, L. Machala, and Z. Marusak, "Thermal decomposition of Prussian blue under inert atmosphere," in *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Nov. 2012, pp. 661–669. doi: 10.1007/s10973-011-1890-1.
- [245] B. He, P. Kuang, X. Li, H. Chen, J. Yu, and K. Fan, "In Situ Transformation of Prussian-Blue Analogue-Derived Bimetallic Carbide Nanocubes by Water Oxidation: Applications for Energy Storage and Conversion," *Chemistry - A European Journal*, 2019, doi: 10.1002/chem.201902659.
- [246] J. Su *et al.*, "Co₃ZnC/Co nano heterojunctions encapsulated in N-doped graphene layers derived from PBAs as highly efficient bi-functional OER and ORR electrocatalysts," *J Mater Chem A Mater*, vol. 4, no. 23, pp. 9204–9212, 2016, doi: 10.1039/c6ta00945j.
- [247] Y. Lian *et al.*, "Elucidation of Active Sites on S, N Codoped Carbon Cubes Embedding Co–Fe Carbides toward Reversible Oxygen Conversion in High-Performance Zinc–Air Batteries," *Small*, vol. 16, no. 23, pp. 1–10, 2020, doi: 10.1002/smll.201907368.
- [248] D. Cyanide and B. Kohn, "Die Cyanide des Molybdans.," vol. 2295, no. 1904, 1908.
- [249] K. Cyanide, "Komplexe Cyanide vierwertigen Wolframs.,," vol. 47, no. 1904, 1913.
- [250] K. Nakabayashi, S. Chorazy, D. Takahashi, T. Kinoshita, B. Sieklucka, and S. Ohkoshi, "Cesium Cyano-Bridged Coll–MV (M = Mo and W) Layered Frameworks Exhibiting High Thermal Durability and Metamagnetism," *Cryst Growth Des*, vol. 14, pp. 6093–6100, 2014.
- [251] J. A. Barth, J. G. Leipoldt, L. D. C. Bok, and P. J. Cilliers, "The Preparation of Potassium Octacyanotungstate(1V) Dihydrate," 1974.
- [252] S. S. Basson, L. D. C. Bok, and S. R. Grobler, "Titrimetric and potentiometric determination of aqueous sulphide by octacyanomolybdate(V) and -tungstate(V) ions," *Fresenius' Zeitschrift für Analytische Chemie*, vol. 268, no. 4, pp. 287–288, 1974, doi: 10.1007/BF00431307.
- [253] Z. J. Zhong *et al.*, "solid suitable for X-ray structure analysis was obtained after several days . 22 The crystal is highly efflorescent so that covering with liquid paraffin or sealing with a saturated solution of 1 in a glass capillary is necessary for physical measurements," no. c, pp. 2952–2953, 2000.
- [254] "Willemin, S.; Larionova, J.; Clérac, R.; Donnadiou, B.; Henner, B.; Le Goff, X. F.; Guérin, C. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2003, 1866," p. 2003, 2003.
- [255] D. Li, L. Zheng, Y. Zhang, J. Huang, S. Gao, and W. Tang, "Coexistence of long-range ferromagnetic ordering and glassy behavior in one-dimensional bimetallic cyano-bridged polymers," *Inorg Chem*, vol. 42, no. 19, pp. 6123–6129, 2003, doi: 10.1021/ic034539k.
- [256] S. I. Ohkoshi and K. Hashimoto, "Photo-magnetic and magneto-optical effects of functionalized metal polycyanides," *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, vol. 2, no. 1, pp. 71–88, 2001, doi: 10.1016/S1389-5567(01)00011-9.
- [257] R. Pradhan, P. Guionneau, and J. Sutter, "Octadecanuclear Cluster or 1D Polymer with [{ ML } 2 Nb (CN) 8] n Motifs as a Function of { ML } (M) Ni (II), n) 6 ; M) Mn (II), n) ∞ ; L) Macrocycle),," vol. 42, no. 21, pp. 6607–6609, 2003.
- [258] Y. Arimoto, S. ichi Ohkoshi, Z. J. Zhong, H. Seino, Y. Mizobe, and K. Hashimoto, "Photoinduced magnetization in a two-dimensional cobalt octacyanotungstate," *J Am Chem Soc*, vol. 125, no. 31, pp. 9240–9241, 2003, doi: 10.1021/ja030130i.
- [259] Q. L. Wang, Y. Z. Zhang, H. Southerland, A. v. Prosvirin, H. Zhao, and K. R. Dunbar, "Variations in topology and magnetic properties of hepta- and octacyanometallates of molybdenum with manganese(ii)," *Dalton Transactions*, vol. 43, no. 18, pp. 6802–6810, 2014, doi: 10.1039/c3dt53485e.

- [260] B. Sieklucka, R. Podgajny, T. Korzeniak, P. Przychodzeń, and R. Kania, "Supramolecular networks based on octacyanometallates of Mo and W," *Comptes Rendus Chimie*, vol. 5, no. 10, pp. 639–649, 2002, doi: 10.1016/S1631-0748(02)01428-5.
- [261] B. Liu, H. Xiao, Y. Song, and X. You, "Two bimetallic W(IV)-Mn(II) complexes based on octacyanometallates: Structures and magnetic properties," *Sci China B Chem*, vol. 52, no. 11, pp. 1801–1807, Nov. 2009, doi: 10.1007/s11426-009-0246-1.
- [262] D. Visinescu *et al.*, "Evidence for increased exchange interactions with 5d compared to 4d metal ions. Experimental and theoretical insights into the ferromagnetic interactions of a series of trinuclear $[M(CN)_8]^{3-}$ compounds (M = MoV or WV)," *J Am Chem Soc*, vol. 128, no. 31, pp. 10202–10212, 2006, doi: 10.1021/ja061911x.
- [263] J. M. Herrera, A. Bleuzen, Y. Dromzée, M. Julve, F. Lloret, and M. Verdaguer, "Crystal Structures and Magnetic Properties of Two Octacyanotungstate(IV) and (V)-Cobalt(II) Three-Dimensional Bimetallic Frameworks," *Inorg Chem*, vol. 42, no. 22, pp. 7052–7059, 2003, doi: 10.1021/ic034188+.
- [264] F. Tuna, S. Golhen, L. Ouahab, and J. P. Sutter, "Crystal structure and magnetic properties of $[Co(H_2O)_2]_2[Mo(CN)_8] \cdot 4 H_2O$, a three-dimensional cyanide-bridged bimetallic compound," *Comptes Rendus Chimie*, vol. 6, no. 3, pp. 377–383, 2003, doi: 10.1016/S1631-0748(03)00053-5.
- [265] K. Imoto *et al.*, "Humidity-sensitive magnet composed of a cyano-bridged Co II-NbIV dimetallic assembly," *Eur J Inorg Chem*, no. 26, pp. 4079–4082, 2010, doi: 10.1002/ejic.201000720.
- [266] S. I. Ohkoshi, N. Machida, Z. J. Zhong, and K. Hashimoto, "Photo-induced magnetization in copper(II) octacyanomolybdate(IV)," *Synth Met*, vol. 122, no. 3, pp. 523–527, 2001, doi: 10.1016/S0379-6779(01)00327-7.
- [267] T. Hozumi, K. Hashimoto, and S. I. Ohkoshi, "Electrochemical synthesis, crystal structure, and photomagnetic properties of a three-dimensional cyano-bridged copper-molybdenum complex," *J Am Chem Soc*, vol. 127, no. 11, pp. 3864–3869, 2005, doi: 10.1021/ja044107o.
- [268] J. Sen Li *et al.*, "Coupled molybdenum carbide and reduced graphene oxide electrocatalysts for efficient hydrogen evolution," *Nat Commun*, vol. 7, 2016, doi: 10.1038/ncomms11204.
- [269] S. T. Hunt, T. Nimmanwudipong, and Y. Román-Leshkov, "Engineering Non-sintered, Metal-Terminated Tungsten Carbide Nanoparticles for Catalysis," *Angewandte Chemie*, vol. 126, no. 20, pp. 5231–5236, 2014, doi: 10.1002/ange.201400294.
- [270] Q. Gong *et al.*, "Ultrasmall and phase-pure W₂C nanoparticles for efficient electrocatalytic and photoelectrochemical hydrogen evolution," *Nat Commun*, vol. 7, 2016, doi: 10.1038/ncomms13216.
- [271] S. Cui, A. C. Mtukula, X. Bo, and L. Guo, "High-efficiency Co₆W₆C catalyst with three-dimensional ginger-like morphology for promoting the hydrogen and oxygen evolution reactions," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 45, no. 11, pp. 6404–6415, 2020, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.12.160.
- [272] M. Lei, H. Z. Zhao, H. Yang, B. Song, and W. H. Tang, "Synthesis of transition metal carbide nanoparticles through melamine and metal oxides," *J Eur Ceram Soc*, vol. 28, no. 8, pp. 1671–1677, 2008, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2007.11.013.
- [273] Y. T. Xu *et al.*, "Cage-Confinement Pyrolysis Route to Ultrasmall Tungsten Carbide Nanoparticles for Efficient Electrocatalytic Hydrogen Evolution," *J Am Chem Soc*, vol. 139, no. 15, pp. 5285–5288, 2017, doi: 10.1021/jacs.7b00165.
- [274] X. H. Wang, M. H. Zhang, W. Li, and K. Y. Tao, "Synthesis and characterization of cobalt-molybdenum bimetallic carbides catalysts," *Catal Today*, vol. 131, no. 1–4, pp. 111–117, Feb. 2008, doi: 10.1016/j.cattod.2007.10.070.

- [275] S. Chouzier, P. Afanasiev, M. Vrinat, T. Cseri, and M. Roy-auberger, "One-step synthesis of dispersed bimetallic carbides and nitrides from transition metals hexamethylenetetramine complexes," vol. 179, pp. 3314–3323, 2006, doi: 10.1016/j.jssc.2006.06.026.
- [276] "TOPAS V5: General profile and structure analysis software for powder diffraction," *Bruker AXS*, p. 201, 2014.
- [277] "https://www.microtonano.com."
- [278] K. H. Kim, A. Gohier, J. E. Bourée, M. Châtelet, and C. S. Cojocar, "The role of catalytic nanoparticle pretreatment on the growth of vertically aligned carbon nanotubes by hot-filament chemical vapor deposition," *Thin Solid Films*, vol. 575, pp. 84–91, 2015, doi: 10.1016/j.tsf.2014.10.013.
- [279] "C. V. Raman and K. S. Krishnan. A new type of secondary radiation [11]. *Nature*, 121(3048) :501–502, 1928".
- [280] "Gr Landsberg and L. Mandelstam. Über die Lichtzerstreuung in Kristallen. *Zeitschrift für Physik*, 50(11-12) :769–780, 1928".
- [281] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, and A. Jorio, "Raman spectroscopy of carbon nanotubes," *Physics Reports*, vol. 409, no. 2. pp. 47–99, Mar. 2005. doi: 10.1016/j.physrep.2004.10.006.
- [282] P. T. Araujo, P. B. C. Pesce, M. S. Dresselhaus, K. Sato, R. Saito, and A. Jorio, "Resonance Raman spectroscopy of the radial breathing modes in carbon nanotubes," *Physica E Low Dimens Syst Nanostruct*, vol. 42, no. 5, pp. 1251–1261, 2010, doi: 10.1016/j.physe.2010.01.015.
- [283] P. T. Araujo *et al.*, "Third and fourth optical transitions in semiconducting carbon nanotubes," *Phys Rev Lett*, vol. 98, no. 6, pp. 1–4, 2007, doi: 10.1103/PhysRevLett.98.067401.
- [284] P. T. Araujo *et al.*, "Nature of the constant factor in the relation between radial breathing mode frequency and tube diameter for single-wall carbon nanotubes," *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys*, vol. 77, no. 24, pp. 2–5, 2008, doi: 10.1103/PhysRevB.77.241403.
- [285] M. Milnera, R. Rouse, and R. Rouse, "Periodic resonance excitation and intertube interaction from quasicontinuous distributed helicities in single-wall carbon nanotubes," *Phys Rev Lett*, vol. 84, no. 6, pp. 1324–1327, 2000, doi: 10.1103/PhysRevLett.84.1324.
- [286] A. Jorio *et al.*, "Structural (n, m) determination of isolated single-wall carbon nanotubes by resonant Raman scattering," *Phys Rev Lett*, vol. 86, no. 6, pp. 1118–1121, 2001, doi: 10.1103/PhysRevLett.86.1118.
- [287] M. Paillet *et al.*, "Raman active phonons of identified semiconducting single-walled carbon nanotubes," *Phys Rev Lett*, vol. 96, no. 25, pp. 1–4, 2006, doi: 10.1103/PhysRevLett.96.257401.
- [288] D. Zhang *et al.*, "(n,m) Assignments and quantification for single-walled carbon nanotubes on SiO₂/Si substrates by resonant Raman spectroscopy," *Nanoscale*, vol. 7, no. 24, pp. 10719–10727, 2015, doi: 10.1039/c5nr01076d.
- [289] H. Kataura *et al.*, "Optical properties of single-wall carbon nanotubes," *Synth Met*, vol. 103, no. 1–3, pp. 2555–2558, 1999, doi: 10.1016/S0379-6779(98)00278-1.
- [290] A. Castan *et al.*, "Comparing transmission electron microscopy and Raman spectral imaging for the characterization of single-walled carbon nanotube diameter distributions," *Carbon N Y*, vol. 171, pp. 968–979, 2021, doi: 10.1016/j.carbon.2020.09.012.
- [291] R. Zouckermann, R. Z. La, J. P. Radium, and D. E. S. Électrons, "La diffusion élastique des électrons To cite this version : HAL Id : jpa-00235628," vol. 18, no. 2, pp. 133–137, 1957.

- [292] A. Nojeh, B. Shan, K. Cho, and R. F. W. Pease, "Ab initio modeling of the interaction of electron beams and single-walled carbon nanotubes," *PhysRevLett*, vol. 96, no. 5, pp. 1–4, 2006, doi: 10.1103/PhysRevLett.96.056802.
- [293] Y. Seto and M. Ohtsuka, "ReciPro: free and open-source multipurpose crystallographic software integrating a crystal model database and viewer, diffraction and microscopy simulators, and diffraction data analysis tools," *J Appl Crystallogr*, vol. 55, pp. 397–410, 2022, doi: 10.1107/S1600576722000139.
- [294] J. Barthel, "Dr. Probe: A software for high-resolution STEM image simulation," *Ultramicroscopy*, vol. 193, no. April, pp. 1–11, 2018, doi: 10.1016/j.ultramic.2018.06.003.
- [295] L. Catala and T. Mallah, "Nanoparticles of Prussian blue analogs and related coordination polymers: From information storage to biomedical applications," *Coord Chem Rev*, vol. 346, pp. 32–61, 2017, doi: 10.1016/j.ccr.2017.04.005.
- [296] T. Hozumi, K. Hashimoto, and S. I. Ohkoshi, "Electrochemical synthesis, crystal structure, and photomagnetic properties of a three-dimensional cyano-bridged copper-molybdenum complex," *J Am Chem Soc*, vol. 127, no. 11, pp. 3864–3869, 2005, doi: 10.1021/ja044107o.
- [297] J. R. Shimpi, D. S. Sidhaye, and B. L. V. Prasad, "Digestive Ripening: A Fine Chemical Machining Process on the Nanoscale," *Langmuir*, vol. 33, no. 38, pp. 9491–9507, 2017, doi: 10.1021/acs.langmuir.7b00193.
- [298] W. Yu, M. D. Porosoff, and J. G. Chen, "Review of Pt-based bimetallic catalysis: From model surfaces to supported catalysts," *Chemical Reviews*, vol. 112, no. 11, pp. 5780–5817, Nov. 14, 2012. doi: 10.1021/cr300096b.
- [299] A. Kumar, D. Das, D. Sarkar, S. Patil, and A. Shukla, " Supercapacitors with Prussian Blue Derived Carbon Encapsulated Fe/Fe₃C Nanocomposites ," *J Electrochem Soc*, vol. 167, no. 6, p. 060529, Apr. 2020, doi: 10.1149/1945-7111/ab838f.
- [300] B. He, P. Kuang, X. Li, H. Chen, J. Yu, and K. Fan, "In Situ Transformation of Prussian-Blue Analogue-Derived Bimetallic Carbide Nanocubes by Water Oxidation: Applications for Energy Storage and Conversion," *Chemistry - A European Journal*, 2019, doi: 10.1002/chem.201902659.
- [301] J. M. Newsam, A. J. Jacobson, L. E. Mccandlish, and R. S. Polizzotti, "The Structures of the η -carbides N₆MO₆C, Co₆M₆C, and Co₆Mo₆C₂," 1988.
- [302] K. Kuo, "The formation of η carbides," *Acta Metallurgica*, vol. 1, no. 3, pp. 301–304, May 1953, doi: 10.1016/0001-6160(53)90103-5.
- [303] C. B. Pollock and H. H. Stadelmaier, "The eta carbides in the Fe–W–C and Co–W–C systems," *Metallurgical Transactions 1970 1:4*, vol. 1, no. 4, pp. 767–770, Apr. 1970, doi: 10.1007/BF02811752.
- [304] P. Ettmayer and R. Suchentrunk, "Über die thermische Stabilität der Eta-Carbide," *Monatshefte für Chemie / Chemical Monthly 1970 101:4*, vol. 101, no. 4, pp. 1098–1103, Jul. 1970, doi: 10.1007/BF00908553.
- [305] V. Adelsköld, A. Sundelin, and A. Westgren, "Carbide in kohlenstoffhaltigen Legierungen von Wolfram und Molybdän mit Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt und Nickel," *Z Anorg Allg Chem*, vol. 212, no. 4, pp. 401–409, Jun. 1933, doi: 10.1002/ZAAC.19332120409.
- [306] L. H. Bennett, J. R. Cuthill, A. J. Mcalister, N. E. Erickson, and R. E. Watson, "Electronic structure and catalytic behavior of tungsten carbide," *Science (1979)*, vol. 184, no. 4136, pp. 563–565, 1974, doi: 10.1126/science.184.4136.563.
- [307] Z. Zhou *et al.*, "Big to Small: Ultrafine Mo₂C Particles Derived from Giant Polyoxomolybdate Clusters for Hydrogen Evolution Reaction," *Small*, vol. 15, no. 11, pp. 1–11, 2019, doi: 10.1002/sml.201900358.

- [308] H. Vrubel and X. Hu, "Molybdenum boride and carbide catalyze hydrogen evolution in both acidic and basic solutions," *Angewandte Chemie - International Edition*, vol. 51, no. 51, pp. 12703–12706, 2012, doi: 10.1002/anie.201207111.
- [309] S. Izhar and M. Nagai, "Cobalt molybdenum carbides as anode electrocatalyst for proton exchange membrane fuel cell," *J Power Sources*, vol. 182, no. 1, pp. 52–60, 2008, doi: 10.1016/j.jpowsour.2008.03.084.
- [310] X. Ma, H. Meng, M. Cai, and P. K. Shen, "Bimetallic carbide nanocomposite enhanced Pt catalyst with high activity and stability for the oxygen reduction reaction," *J Am Chem Soc*, vol. 134, no. 4, pp. 1954–1957, Feb. 2012, doi: 10.1021/ja2093053.
- [311] D. Varshney, B. R. Weiner, and G. Morell, "Growth and field emission study of a monolithic carbon nanotube/diamond composite," *Carbon NY*, vol. 48, no. 12, pp. 3353–3358, 2010, doi: 10.1016/j.carbon.2010.05.025.
- [312] S. D. M. Brown *et al.*, "Origin of the Breit-Wigner-Fano lineshape of the tangential G-band feature of metallic carbon nanotubes," *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys*, vol. 63, no. 15, pp. 1–8, 2001, doi: 10.1103/PhysRevB.63.155414.
- [313] A. Moreno-Bárceñas, J. F. Perez-Robles, Y. V. Vorobiev, N. Ornelas-Soto, A. Mexicano, and A. G. García, "Graphene synthesis using a CVD reactor and a discontinuous feed of gas precursor at atmospheric pressure," *J Nanomater*, vol. 2018, 2018, doi: 10.1155/2018/3457263.
- [314] A. Chmielewski, C. Ricolleau, D. Alloyeau, G. Wang, and J. Nelayah, "Nanoscale temperature measurement during temperature controlled in situ TEM using Al plasmon nanothermometry," *Ultramicroscopy*, vol. 209, p. 112881, 2020, doi: 10.1016/j.ultramic.2019.112881.
- [315] V. G. Gryaznov, A. M. Kaprelov, and A. Y. Belov, "Real temperature of nanoparticles in electron microscope beams," *Philos Mag Lett*, vol. 63, no. 5, pp. 275–279, 1991, doi: 10.1080/09500839108214655.
- [316] H. Y. Chao *et al.*, "A structure and activity relationship for single-walled carbon nanotube growth confirmed by: In situ observations and modeling," *Nanoscale*, vol. 12, no. 42, pp. 21923–21931, Nov. 2020, doi: 10.1039/d0nr05916a.
- [317] F. Yang *et al.*, "Growth modes of single-walled carbon nanotubes on catalysts," *Sci Adv*, vol. 8, no. 41, pp. 2–10, 2022, doi: 10.1126/sciadv.abq0794.
- [318] Z. Li, S. Ji, B. G. Pollet, and P. K. Shen, "A Co₃W₃C promoted Pd catalyst exhibiting competitive performance over Pt/C catalysts towards the oxygen reduction reaction," *Chemical Communications*, vol. 50, no. 5, pp. 566–568, Dec. 2014, doi: 10.1039/c3cc48240e.

Titre : Nanoalliages métalliques pour le contrôle de la structure des nanotubes de carbone pendant la croissance

Mots clés : Nanoparticules, nanotube de carbone, η -carbure, octacyanométallates

Résumé : Depuis leur découverte, les nanotubes de carbones (CNTs) se sont placés comme des matériaux prometteurs. Principalement connus pour leurs propriétés mécaniques remarquables, leurs propriétés électroniques en font également un sujet d'étude de premier ordre. Nos technologies actuelles dans le milieu informatique basées sur le silicium arrivent à leurs limites de miniaturisation. La nécessité de trouver des nouvelles technologies se fait de plus en plus présente et les nanotubes de carbone mono-paroi (SWCNTs) se placent comme une alternative de choix. Les SWCNTs possèdent des subtilités de structure qui leur confèrent des propriétés métalliques ou semi-conductrices. Ce sont bien entendu ces derniers qui vont nous intéresser et servir à la fabrication de transistors, et par extension de processeurs. Cependant, de tels dispositifs nécessitent d'être constitués avec une quasi-totalité de SWCNTs semi-conducteurs (>99.999%). À ce jour la fabrication de ces CNTs ne permet pas d'obtenir un tel rendement. Se présentent alors deux solutions : la purification ou la sélectivité lors de la synthèse. C'est sur cette dernière que se positionne le travail effectué dans cette thèse.

La croissance sélective lors de la synthèse de SWCNTs est sans doute l'axe de recherche le plus actif et le plus important dans l'étude des croissances des SWCNTs. Parmi les méthodes de synthèse, la plus efficace pour progresser vers la voie de la synthèse sélective est la CVD (dépôt chimique en phase vapeur). Cette technique permet d'obtenir des SWCNTs avec de bons rendements. Pour cela, les CNTs nucléent et croissent sur des nanoparticules (NPs) qui servent à la fois de support et de catalyseur.

Le mécanisme de croissance des nanotubes de carbone est encore peu compris et demande d'avantage d'informations et d'analyses sur les liens existants entre le nanotube et les nanoparticules dont ils sont issus. Il a été mis en avant que les NPs métalliques utilisées en synthèse de CNTs semblent passer par un état intermédiaire de carbures avant de former les CNTs. Des NPs de carbures ont été peu utilisées comme catalyseur. On trouve cependant l'utilisation $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ pour la croissance de nanotubes de carbone montrant ce qui semble être une bonne sélectivité pour certaines structures de NTs. Cependant, l'exploitation de ces carbures n'a pas été approfondie.

Cette thèse se propose d'étudier l'effet des carbures bimétallique en tant que catalyseur sur la croissance des SWCNTs. Pour se faire nous avons développé une voie de synthèse chimique à partir de précurseurs moléculaires de nanoparticules de carbure bimétallique (aussi appelé η -carbure) à base de Co, Mo et W avec un suivi in-situ. Cette méthode, utilisée au cours de ces travaux, permet non seulement d'obtenir de manière simple des carbures sous forme de nanoparticules avec des paramètres compatibles à la croissance des CNTs, mais se place également comme une voie de synthèse versatile pour moduler la composition chimique des nanoparticules. À partir d'un même précurseur, nous pouvons obtenir des nanoalliages, des oxydes et des carbures sous forme de Nps de faibles dimensions (< 10 nm). Ces nanoparticules ont ensuite été utilisées lors de synthèse de CNTs, dont des synthèses en TEM in-situ (Nanomax, LPICM) afin de démontrer la possibilité d'obtenir des SWCNTs à partir de catalyseurs déjà enrichis en carbone.

Title: Nanoalloys for the in growth control of the structure of carbon nanotubes

Keywords : Nanoparticles, carbon nanotube, η -carbide, octacyanometalates

Abstract: Since their discovery, carbon nanotubes (CNTs) have emerged as promising materials. Mainly known for their remarkable mechanical properties, their electronic properties also make them an important subject of study. Our current silicon-based computing technologies have their limits, so the need to find new technologies is becoming increasingly apparent and single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) are a great alternative. SWCNTs possess structural subtleties that give them metallic or semiconducting properties. It is of course the latter that will interest us and serve to manufacture transistors and by extension processors. However, such devices require a quasi-totality of semiconductor SWCNTs (>99.999%). The manufacture of these CNTs does not give such a yield to be obtained. There are two solutions: purification or selectivity during synthesis. It is on the latter that the work carried out in this thesis is positioned.

Selectivity in the synthesis of SWCNTs is probably the most active and important area of research in the study of SWCNT growths. Among the synthesis methods, the most efficient one to progress towards the selective synthesis route is CVD (chemical vapour deposition). This technique makes it possible to obtain SWCNTs in good yields. To do this, the CNTs will grow on nanoparticles (NPs) that serve as both support and catalyst. The growth mechanism of carbon nanotubes is still poorly understood and more information is needed on the links between the nanotube and the nanoparticles from which they are derived.

It has been pointed out that the metal NPs used in CNT synthesis seem to pass through an intermediate carbide state before forming CNTs. Carbide nanoparticles have not been widely used as catalysts. However, the use of $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ for the growth of carbon nanotubes has been reported, showing what appears to be good selectivity for certain CNT structures. However, the exploitation of these carbides has not yet been explored in depth.

This thesis proposes to study the effect of bimetallic carbides as a catalyst on the growth of SWCNTs. We developed a way to synthesize from molecular precursors bimetallic carbide nanoparticles (also called η -carbide) based on Co, Mo and W with in-situ monitoring. This method, used in the course of this work, not only allows us to obtain carbides in nanoparticle form in a simple way with parameters compatible with the growth of CNTs, but also positions itself as a versatile synthesis route for shaping the chemical composition of the nanoparticles. From the same precursor, we can obtain nanoalloys, oxides and carbides in the form of low-dimensional Nps (< 10 nm). These nanoparticles were then used in CNT synthesis, including in-situ TEM synthesis (Nanomax, LPICM) to show the possibility of obtaining SWCNTs from catalysts already enriched in carbon.