

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 952 631

②1 N° d'enregistrement national :

09 58012

⑤1 Int Cl⁸ : **C 01 B 31/02** (2006.01)

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 13.11.09.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 20.05.11 Bulletin 11/20.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATO-
MIQUE Etablissement public à caractère industriel et
commercial — FR.

⑦2 Inventeur(s) : BRAHIM CYRINE et MASKROT
HICHAM.

⑦3 Titulaire(s) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMI-
QUE Etablissement public à caractère industriel et com-
mercial.

⑦4 Mandataire(s) : BREVALEX.

⑤4 PROCÉDE D'ELABORATION DE NANOTUBES DE CARBONE SUR UN SUBSTRAT.

⑤7 L'invention a trait à un procédé d'élaboration de nano-
tubes de carbone sur un substrat comprenant une étape de
croissance sur ledit substrat desdits nanotubes par dépôt
chimique en phase vapeur en faisant passer sur ledit subs-
trat un courant comprenant une source de carbone, une
source précurseur d'un composé oxyde et, éventuellement
une source de catalyseur.

FR 2 952 631 - A1



PROCEDE D'ELABORATION DE NANOTUBES DE CARBONE SUR UN SUBSTRAT

DESCRIPTION

DOMAINE TECHNIQUE

La présente invention a trait à un procédé
5 d'élaboration de nanotubes de carbone sur un substrat,
en particulier un substrat fibreux constitué d'un
enchevêtrement de fibres de carbone ou de carbure, la
croissance des nanotubes étant réalisée sans nécessiter
de traitement préalable du substrat.

10 Le procédé d'élaboration selon l'invention
permet l'obtention de nanotubes de carbone qui sont
solidement fixés au substrat sur lequel ils ont été
élaborés, conduisant ainsi à des substrats modifiés
présentant de meilleures propriétés mécaniques et
15 électriques, en raison des excellentes propriétés des
nanotubes en termes de résistance mécanique,
conductivité électrique et stabilité thermique. Les
nanotubes peuvent ainsi être considérés comme
d'excellents renforts de substrats, tels que des
20 substrats fibreux.

ÉTAT DE LA TECHNIQUE ANTÉRIEURE

Les procédés de synthèse de nanotubes de
carbone sur substrat ont fait l'objet de nombreuses
mises en œuvre dans l'art antérieur par la technique de
25 dépôt chimique en phase vapeur (connue sous
l'abréviation CVD pour « Chemical Vapor Deposition »),
basée sur la décomposition d'une source de carbone (ou
précurseur de carbone), par exemple gazeuse (tel que

l'éthylène, l'acétylène) ou liquide (tel que le toluène, l'éthanol) en présence d'un catalyseur métallique, la croissance des nanotubes de carbone sur le substrat nécessitant un traitement préalable du substrat de sorte à améliorer l'adhésion interfaciale entre le substrat et les nanotubes.

Le traitement préalable du substrat peut consister en un traitement thermique dans des conditions appropriées.

Ainsi, le document [1] (Thostenson et al., *Journal of Applied Physics*, Volume 91, Number 9, 2002, p. 6034-6037) décrit un procédé de croissance de nanotubes de carbone sur un substrat en fibres de carbone comprenant respectivement une étape de traitement préalable du substrat par chauffage de ce dernier à 700°C sous vide, une étape de dépôt sur ce substrat d'une couche de catalyseur par pulvérisation magnétron et enfin une étape de croissance des nanotubes de carbone par passage d'un courant d'acétylène C₂H₂.

D'autres auteurs ont traité avant croissance des nanotubes de carbone le substrat par des méthodes chimiques.

Ainsi, le document [2] (Sager et al., *Composites Science and Technology* 69 (2009), p.898-904) décrit, entre autres, un procédé de croissance de nanotubes de carbone sur un substrat en fibres de carbone, dans lequel le substrat est traité avec une solution alcoolique comprenant du sulfate de magnésium MgSO₄, avant passage d'un flux comprenant une source de

carbone (le xylène) et une source de catalyseur (le ferrocène) à 800°C pendant 30 minutes.

Le document [3] (Qian et al., Chem.Mater. 2008, 20, p. 1862-1869) propose, quant à lui, de faire
5 croître des nanotubes de carbone sur un substrat en fibres de carbone, lequel a été préalablement traité en le soumettant à une oxydation acide pendant 5 heures (avec une solution d'acide nitrique HNO₃ à 65%) suivi d'un lavage basique (avec une solution de soude NaOH
10 0,05M) pendant 24 heures.

Enfin, les auteurs du document [4] (FR 2927619) ont procédé avant croissance des nanotubes de carbone sur un substrat fibreux au dépôt sur ledit substrat d'une sous-couche en céramique, toujours dans
15 l'idée d'améliorer l'adhésion interfaciale entre le substrat et les nanotubes de carbone et la croissance de ces derniers.

Ainsi, il ressort de la plupart des modes de mise en œuvre de l'art antérieur la nécessité de
20 procéder à un traitement de surface du substrat, notamment lorsque ledit substrat consiste en des fibres de carbone, avant de procéder à la croissance sur ce dernier des nanotubes de carbone par dépôt chimique en phase vapeur.

25 Les Inventeurs se sont donc fixé pour but de proposer un procédé d'élaboration de nanotubes de carbone sur un substrat ne nécessitant pas de recourir à une étape de traitement de surface dudit substrat avant croissance desdits nanotubes, comme c'est le cas
30 des mises en œuvre de l'art antérieur.

EXPOSÉ DE L'INVENTION

En vue de remplir le but susmentionné, les Inventeurs ont découvert, de façon surprenante, qu'en
5 ajoutant un additif spécifique en sus de la source de carbone lors de l'étape de croissance des nanotubes de carbone par dépôt chimique en phase vapeur, il est possible d'obtenir une croissance de nanotubes de carbone sur des substrats de nature et forme diverses,
10 lesquels nanotubes présentent une excellente adhésion interfaciale avec le substrat, sans qu'il soit nécessaire de traiter ce dernier préalablement.

Ainsi, l'invention a trait, selon un
15 premier objet, à un procédé d'élaboration de nanotubes de carbone sur un substrat comprenant une étape de croissance sur ledit substrat desdits nanotubes par dépôt chimique en phase vapeur en faisant passer sur ledit substrat un flux comprenant une source de
20 carbone, une source précurseur d'un composé oxyde et, éventuellement une source de catalyseur.

L'idée innovante des Inventeurs réside essentiellement dans l'ajout d'une source précurseur
25 d'un composé oxyde lors de l'étape de croissance par dépôt chimique en phase vapeur, cette source présentant un double intérêt :

- permettre une bonne adhésion des nanotubes de carbone sur une large variété de
30 substrats, sans que ceux-ci aient besoin de subir un traitement préalable spécifique ;

- permettre, de façon concomitante, un renforcement des nanotubes de carbone par inclusion dans ces derniers de particules d'oxydes, par exemple des nanoparticules d'oxydes, issues de la source
5 précurseur d'un composé oxyde.

Qui plus est, sans prétraitement du substrat, l'on peut accéder, en une seule étape, à une croissance tridimensionnelle de nanotubes de carbone
10 renforcés avec des particules d'oxyde.

La présente invention s'applique à un grand nombre de substrats pouvant présenter des formes géométriques diverses, et notamment s'applique à des
15 substrats plans, des substrats se présentant sous forme de mousse, des substrats présentant en surface des motifs lithographiques, des substrats fibreux.

D'un point de vue chimique, le substrat peut être choisi, par exemple, parmi les substrats en
20 quartz, les substrats en silicium, les substrats en oxyde(s) métallique(s), tels que Al_2O_3 , Y_2O_3 , MgO et ZrO_2 et les substrats fibreux comprenant des fibres de carbone ou de carbure.

En particulier, le procédé s'applique tout
25 particulièrement aux substrats fibreux comprenant des fibres de carbone ou de carbure.

Le substrat peut être, préalablement à l'étape de croissance, pourvu d'une couche de catalyseur (à savoir un catalyseur apte à catalyser la
30 réaction de croissance des nanotubes de carbone),

auquel cas le flux susmentionné peut ne pas contenir de source de catalyseur telle que définie ci-dessus.

L'étape de croissance s'effectue comme mentionné ci-dessus par dépôt chimique en phase vapeur.

On précise que, par dépôt chimique en phase vapeur, on entend une technique de croissance reposant sur la décomposition par pyrolyse de la source de carbone et de la source précurseur d'un composé oxyde pour former les nanotubes de carbone comprenant, en outre des particules d'oxydes, et éventuellement de la source de catalyseur, pour former les particules de catalyseurs qui vont catalyser la réaction de croissance des nanotubes de carbone.

Au sens de l'invention, on entend classiquement, dans ce qui précède et ce qui suit, par source précurseur d'un composé oxyde, un composé dont la décomposition par pyrolyse conduit à la formation d'un composé oxyde, lequel peut être choisi parmi SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 et TiO_2 , ledit composé pouvant être choisi parmi les composés organométalliques et les sels métalliques.

A titre d'exemple de source précurseur d'un composé oxyde, on peut citer, comme composés organométalliques, les alcoxydes métalliques, tels que les alcoxydes de silicium comme le tétraéthylorthosilicate $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ou les alcoxydes de titane comme le tétraisopropoxyde de titane $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$.

Au sens de l'invention, on entend classiquement, dans ce qui précède et ce qui suit, par source de carbone, un ou plusieurs composés organiques carbonés précurseurs du carbone formant les nanotubes dont la décomposition par pyrolyse conduit à la formation des nanotubes de carbone, lesquels composés peuvent être un composé organique carboné choisi parmi les hydrocarbures aliphatiques ou les hydrocarbures aromatiques.

A titre d'exemples d'hydrocarbures aliphatiques, on peut citer les alcanes, les alcènes et les alcynes, tels que, par exemple, le propane, l'éthylène, l'acétylène et leurs mélanges.

A titre d'exemples d'hydrocarbures aromatiques, on peut citer le benzène, le toluène, le xylène.

Selon l'invention, on utilise préférentiellement, comme source de carbone, un hydrocarbure aromatique, tel que le toluène.

Au sens de l'invention, on entend, classiquement, dans ce qui précède et ce qui suit, par source de catalyseur, un ou plusieurs composés comprenant du carbone, de l'hydrogène, éventuellement de l'azote et de l'oxygène, et au moins un métal, dont la décomposition par pyrolyse conduit à la formation de particules de catalyseur, lequel peut être choisi parmi un métal de transition (tel que Fe, Co, Ti ou Ni) ou un métal noble (tel que Pd, Ru, Pt), lesquelles vont permettre la catalyse de la réaction de croissance des nanotubes de carbone.

A titre d'exemples de source de catalyseur, on peut citer des composés organométalliques, tels que des métallocènes, comme les ferrocènes, les nickelocènes, les cobaltocènes, les ruthénocènes, ou
5 encore les phtalocyanines, tels que les phtalocyanines de fer ou de nickel. On peut citer également des sels métalliques, tels que des nitrates, des acétates, des halogénures métalliques.

10 La concentration de la ou lesdites sources précurseurs d'un composé oxyde peut aller généralement de 5 à 15% en masse par rapport à la masse totale constituée de la source de carbone, de la source précurseur d'un composé oxyde et éventuellement de la
15 source de catalyseur.

L'étape de croissance est réalisée classiquement dans un réacteur de dépôt chimique en phase vapeur.

20

Le flux comprenant une source de carbone, une source précurseur d'un composé oxyde et éventuellement une source de catalyseur se présente avantageusement sous forme d'un aérosol, à savoir, une
25 suspension, dans un milieu gazeux, de particules liquides constituées de la source de carbone, de la source précurseur d'un composé oxyde et éventuellement de la source de catalyseur, lequel milieu gazeux peut être constitué par un gaz vecteur qui permet de
30 véhiculer lesdites particules.

Le gaz vecteur peut être un gaz neutre, tel que de l'argon, de l'hélium, de l'azote N_2 et des mélanges de ceux-ci.

L'étape de croissance est réalisée, classiquement, à une température allant de 700 à 1100°C, par exemple de 800 à 900°C, pendant une durée pouvant aller de 5 à 60 minutes.

Avantageusement, l'étape de croissance est réalisée sous atmosphère de gaz neutre, tel que les gaz mentionnés ci-dessus.

Des exemples particuliers de réalisation du procédé de l'invention sont ceux pour lesquels :

*le substrat est un substrat en fibres de carbone, la source de carbone est du toluène, la source précurseur d'un composé oxyde est du tétraéthylorthosilicate $Si(OC_2H_5)_4$ et la source de catalyseur est du ferrocène ; ou

*le substrat est un substrat en silicium, la source de carbone est du toluène, la source précurseur d'un composé oxyde est du tétraisopropoxyde de titane $Ti[OCH(CH_3)_2]_4$ et la source de catalyseur est du ferrocène.

L'aérosol peut être obtenu à partir d'une solution liquide comprenant la source de carbone, la source précurseur d'un composé oxyde et éventuellement la source de catalyseur à partir des opérations suivantes :

- par introduction de la solution liquide susmentionnée dans un générateur d'aérosol comportant une cellule en céramique piézoélectrique, dont la vibration permet d'engendrer l'aérosol ; ou
- 5 - par passage de ladite solution liquide dans une buse d'atomisation, qui réduit ladite solution en particules de liquide finement divisées ; ou
- par injection liquide directe de ladite solution, cette technique d'injection étant connue sous
- 10 l'abréviation DLI, cette technique consistant à introduire dans le réacteur de dépôt physique en phase vapeur ladite solution par injection périodique de gouttelettes de celle-ci entraînées par un gaz vecteur ; ou
- 15 - par évaporation flash de ladite solution.

Le procédé de l'invention peut être mis en œuvre dans un dispositif comprenant les éléments suivants :

- 20 - un réacteur de dépôt chimique en phase vapeur comprenant une enceinte destinée à accueillir ledit substrat et un four tubulaire entourant ladite enceinte ;
- un réservoir contenant ladite source de
- 25 carbone, ladite source précurseur d'un composé oxyde et éventuellement ladite source de catalyseur ; et
- un élément générateur d'aérosol, tel qu'une cellule en céramique piézoélectrique contenu dans ledit réservoir ;
- 30 ledit réservoir étant relié au réacteur susmentionné.

Ledit dispositif peut comprendre, en aval du réacteur, une enceinte de piégeage des gaz formés dans ledit réacteur.

Le dispositif peut comprendre, en outre,
5 une ou plusieurs vannes dont l'ouverture peut permettre l'introduction d'un gaz vecteur.

Un protocole opératoire pour la mise en œuvre du procédé de l'invention avec le dispositif tel
10 que défini ci-dessus, peut se dérouler de la manière suivante :

- le réservoir comprenant une cellule en céramique piézoélectrique est rempli par une solution liquide comprenant la source de carbone, la source
15 précurseur d'un composé oxyde et éventuellement la source de catalyseur ;

- le four tubulaire est ensuite soumis à un programme de montée en température pour atteindre la température souhaitée ;

- dès que le four a atteint la température
20 souhaitée, la cellule en céramique piézoélectrique est mise sous vibration de sorte à générer l'aérosol à partir de la solution liquide ;

- l'aérosol formé est entraîné vers
25 l'enceinte du réacteur de dépôt chimique en phase vapeur contenant le substrat par le biais d'un gaz vecteur par ouverture d'une vanne adéquate.

Ainsi, en résumé, le procédé innovant de
30 l'invention permet d'obtenir la croissance rapide, directe, uniforme et multidimensionnelle de nanotubes

de carbone renforcés avec des particules d'oxyde(s) sur diverses formes et natures de substrats, avec une bonne adhésion interfaciale entre le substrat et les nanotubes de carbone, sans qu'il soit nécessaire de
5 traiter la surface dudit substrat avant croissance sur celui-ci desdits nanotubes de carbone.

Le procédé de l'invention peut trouver son application dans des domaines très variés.
10

Il peut être mis en œuvre pour renforcer des substrats en termes de propriétés mécaniques et électriques, notamment pour des substrats fibreux.

15 D'autres caractéristiques et avantages apparaîtront mieux à la lecture du complément de description qui suit, lequel se rapporte à des exemples de mise en œuvre du procédé de l'invention.

Bien entendu, les exemples qui suivent ne
20 sont donnés qu'à titre d'illustration de l'invention et ne constituent en aucun cas une limitation de son objet.

BRÈVE DESCRIPTION DES DESSINS

La figure 1 représente une vue latérale en
25 coupe du dispositif utilisé pour la mise en œuvre du procédé de l'invention conformément aux modes de réalisations des exemples 1 et 2 exposés ci-dessous.

Les figures 2, 3 et 4 représentent des
30 micrographies réalisées par microscopie électronique à balayage de l'échantillon obtenu dans l'exemple 1.

Les figures 5, 6 et 7 représentent des micrographies réalisées par microscopie électronique à balayage de l'échantillon obtenu dans l'exemple 2.

5 EXPOSÉ DÉTAILLÉ DE MODES DE RÉALISATION PARTICULIERS

On se réfère tout d'abord à la figure 1, qui représente une vue latérale du dispositif, qui a été utilisé pour la mise en œuvre des exemples figurant ci-dessous.

10

Le dispositif comprend, tout d'abord, un générateur d'aérosol 3 consistant en un réservoir, par exemple, en acier inoxydable, comprenant un mélange liquide 5 comprenant :

15

- la source de carbone ;
 - la source précurseur d'un composé oxyde ;
- et
- la source de catalyseur.

20

Dans la partie inférieure du générateur est disposée une pièce circulaire en céramique piézoélectrique 7 de 40 mm de diamètre permettant de générer l'aérosol à partir du liquide la recouvrant. Une vanne 9 disposée dans la partie supérieure du

25

générateur permet d'alimenter ce dernier en gaz vecteur, tel que l'argon, lequel permet de véhiculer l'aérosol formé.

Le dispositif comprend, également, un

30

réacteur 11 en quartz destiné à accueillir le substrat

13 sur lequel les nanotubes de carbone sont destinés à croître.

Plus précisément, le réacteur comprend une partie médiane 15, laquelle accueille le substrat 13 et
5 est entourée d'un four tubulaire 17 de diamètre 50 mm et de longueur 550 mm et un premier tube prolongateur 19 plongeant dans le générateur 3 destiné à acheminer l'aérosol du générateur vers la partie médiane du réacteur et un deuxième tube prolongateur 21 reliant la
10 partie médiane à un système de piégeage des gaz de réaction 23. Une vanne 25 est connectée au premier tube prolongateur, laquelle est destinée à fournir du gaz vecteur si besoin est.

15 EXEMPLE 1

Cet exemple illustre la mise en œuvre du procédé de l'invention avec un substrat, qui est un substrat fibreux en fibre de carbone.

20

La solution placée dans le réservoir du générateur d'aérosol comprend 400 mL de toluène, 5% en masse de ferrocène par rapport à la masse totale de la solution, et 5% en masse de tétraéthylorthosilicate
25 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$.

Le substrat susmentionné, de dimensions $10 \times 10 \text{ mm}^2$, est introduit dans la partie médiane 15 du réacteur 11 sans avoir subi de traitement préalable.
30 Les trois parties du dispositif 3, 15 et 23 sont ensuite connectées et l'ensemble du système est soumis

à un dégazage sous un flux d'argon de 0,5 L/min (par ouverture des vannes 9 et 25) pendant 30 minutes. Le four est ensuite mis en marche de sorte à ce que la température augmente de 14°C/min jusqu'à atteindre la température de synthèse (850°C) sous un flux d'argon de 0,5 L/min (ouverture des vannes 9 et 25). Lorsque la température est atteinte (par contrôle avec un thermocouple placé au niveau du substrat), la pièce circulaire en céramique piézoélectrique 7 du générateur d'aérosol 3 est activée pour générer un aérosol à partir de la solution susmentionnée. La fréquence de vibration de la céramique est de 800 MHz, valeur pour laquelle la taille des gouttelettes générées est de 6 à 8 µm.

15

L'aérosol est entraîné vers le substrat 13 dans la partie médiane 15 du réacteur 11 en quartz par un flux d'argon de 0,8 L/min (par ouverture de la vanne 9). La durée de synthèse est de 15 minutes. A l'issue de cette durée, le dispositif est refroidi par arrêt du four suivi d'un passage d'un flux d'argon à raison de 3L/min (par ouverture de la vanne 25).

Les figures 2, 3 et 4 illustrent des micrographies réalisées, à différents agrandissements (les traits blancs représentés sur les figures 2, 3 et 4 illustrant respectivement une taille de 10 µm, de 2 µm et de 200 nm) par microscopie électronique à balayage de l'échantillon obtenu à partir de la solution comprenant 5% de tétraéthylorthosilicate, qui laissent apparaître des nanotubes de carbone à la

surface des fibres et, en particulier sur la figure 4, le fait que les nanotubes de carbone comportent des nanoparticules de silice SiO_2 indiquées par trois flèches sur la figure 4.

5

EXEMPLE 2

Cet exemple illustre la mise en œuvre du procédé de l'invention avec un substrat, qui est un substrat en silicium.

10

La solution placée dans le réservoir du générateur d'aérosol comprend 400 mL de toluène, 5% en masse de ferrocène par rapport à la masse totale de la solution, et 5% en masse de tétraisopropoxyde de titane $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ (pour le premier essai), 10% en masse de tétraisopropoxyde de titane $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ (pour le second essai) ou 15% en masse de tétraisopropoxyde de titane $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ (pour le troisième essai).

20

Le substrat susmentionné, de dimensions $10 \times 10 \text{ mm}^2$, est introduit dans la partie médiane 15 du réacteur 11 sans avoir subi de traitement préalable. Les trois parties du dispositif 3, 15 et 23 sont ensuite connectées et l'ensemble du système est soumis à un dégazage sous un flux d'argon de 0,5 L/min (par ouverture des vannes 9 et 25) pendant 30 minutes. Le four est ensuite mis en marche de sorte à ce que la température augmente de $14^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à atteindre la température de synthèse (850°C) sous un flux d'argon de 0,5 L/min (ouverture des vannes 9 et 25). Lorsque la

30

température est atteinte (par contrôle avec un thermocouple placé au niveau du substrat), la pièce circulaire en céramique piézoélectrique 7 du générateur d'aérosol 3 est activée pour générer un aerosol à
5 partir de la solution susmentionnée. La fréquence de vibration de la céramique est de 800 MHz, valeur pour laquelle la taille des gouttelettes générées est de 6 à 8 μm .

10 L'aérosol est entraîné vers le substrat 13 dans la partie médiane 15 du réacteur 11 en quartz par un flux d'argon de 0,8 L/min (par ouverture de la vanne 9). La durée de synthèse est de 15 minutes. A l'issue de cette durée, le dispositif est refroidi par arrêt du
15 four suivi d'un passage d'un flux d'argon à raison de 3L/min (par ouverture de la vanne 25).

Les figures 5, 6 et 7 représentent des micrographies réalisées par microscopie électronique à
20 balayage des échantillons obtenus respectivement lors du premier essai, du deuxième essai et du troisième essai montrant notamment pour le troisième essai des nanotubes de carbones renforcés par des nanoparticules d'oxyde de titane TiO_2 disposés sous forme de plusieurs
25 couches.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] Thostenson et al., Journal of Applied Physics,
Volume 91, Number 9, 2002, p. 6034-6037 ;

5

[2] Sager et al., Composites Science and Technology 69
(2009), p.898-904 ;

[3] Qian et al., Chem.Mater. 2008, 20, p. 1862-1869

10

[4] FR 2927619

REVENDICATIONS

1. Procédé d'élaboration de nanotubes de carbone sur un substrat comprenant une étape de croissance sur ledit substrat desdits nanotubes par
5 dépôt chimique en phase vapeur en faisant passer sur ledit substrat un flux comprenant une source de carbone, une source précurseur d'un composé oxyde et, éventuellement une source de catalyseur.
- 10 2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel la source de carbone est un composé organique carboné choisi parmi les hydrocarbures aliphatiques et les hydrocarbures aromatiques.
- 15 3. Procédé selon la revendication 2, dans lequel l'hydrocarbure aromatique est choisi parmi le benzène, le xylène ou le toluène.
4. Procédé selon la revendication 2 ou 3,
20 dans lequel l'hydrocarbure aromatique est le toluène.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la source précurseur d'un composé oxyde est choisi parmi les
25 composés organométalliques et les sels métalliques.
6. Procédé selon la revendication 5, dans lequel lesdits composés organométalliques sont des alcoxydes métalliques.

7. Procédé selon la revendication 6, dans lequel les alcoxydes métalliques sont des alcoxydes de silicium ou des alcoxydes de titane.

5 8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la source de catalyseur est un composé comprenant du carbone, de l'hydrogène, éventuellement de l'azote et de l'oxygène, et au moins un métal.

10

9. Procédé selon la revendication 8, dans lequel la source de catalyseur est un composé organométallique du type métallocène.

15

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le flux se présente sous forme d'un aérosol constitué d'une suspension dans un milieu gazeux de particules liquides constituées de la source de carbone, de la source précurseur d'un composé oxyde et éventuellement de la

20

source de catalyseur.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'étape de

25

croissance est réalisée à une température allant de 700 à 1100°C pendant une durée pouvant aller de 5 à 60 minutes.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le substrat est

30

choisi parmi les substrats en quartz, les substrats en

silicium, les substrats en oxyde(s) métallique(s) et les substrats fibreux comprenant des fibres de carbone ou de carbure.

5 13. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le substrat est un substrat fibreux comprenant des fibres de carbone ou de carbure.

10 14. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le substrat est un substrat en fibres de carbone, la source de carbone est du toluène, la source précurseur d'un composé oxyde est du tétraéthylorthosilicate $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ et la source
15 de catalyseur est du ferrocène.

 15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, dans lequel le substrat est un substrat en silicium, la source de carbone est du
20 toluène, la source précurseur d'un composé oxyde est du tétraisopropoxyde de titane $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ et la source de catalyseur est du ferrocène.

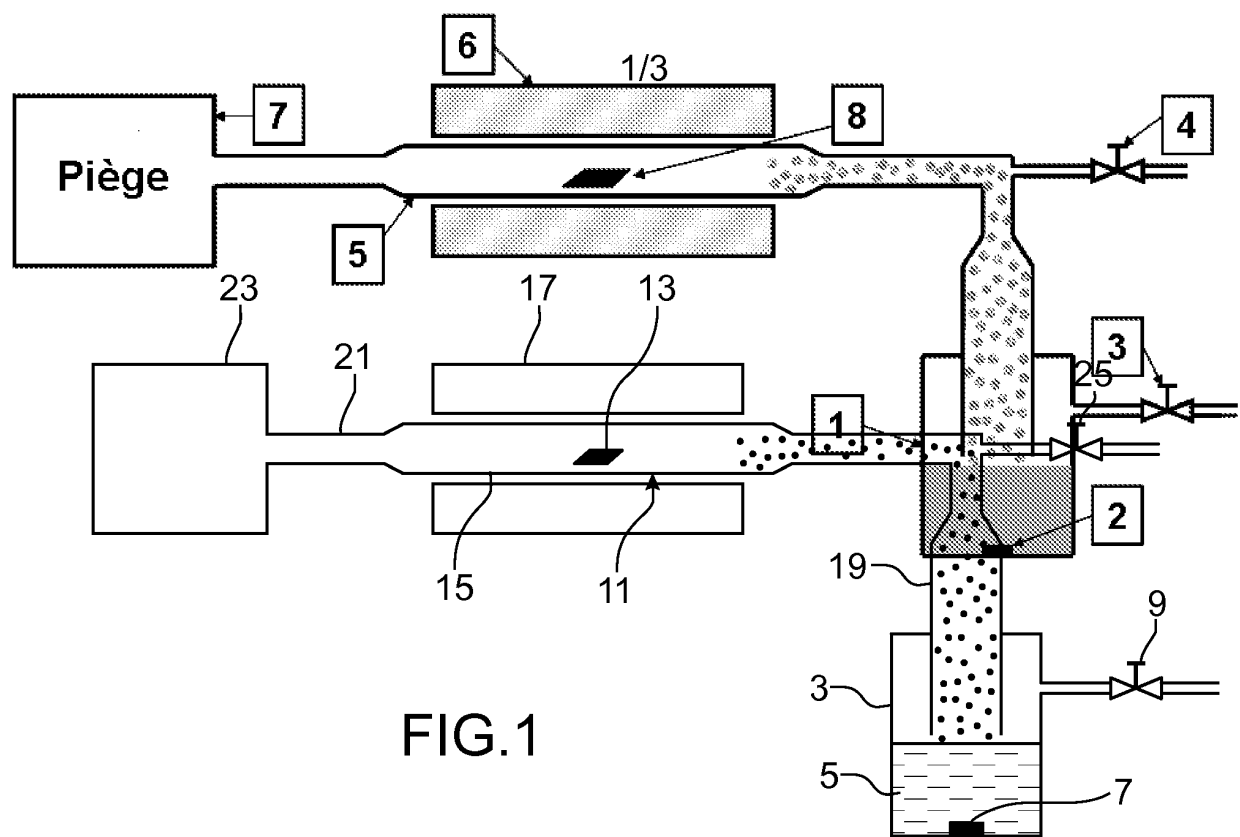


FIG.1

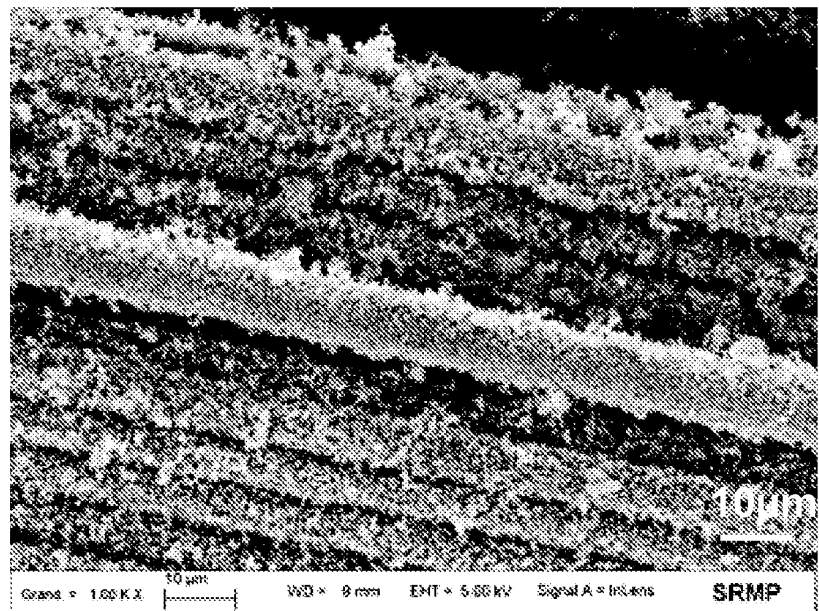


FIG.2

2/3

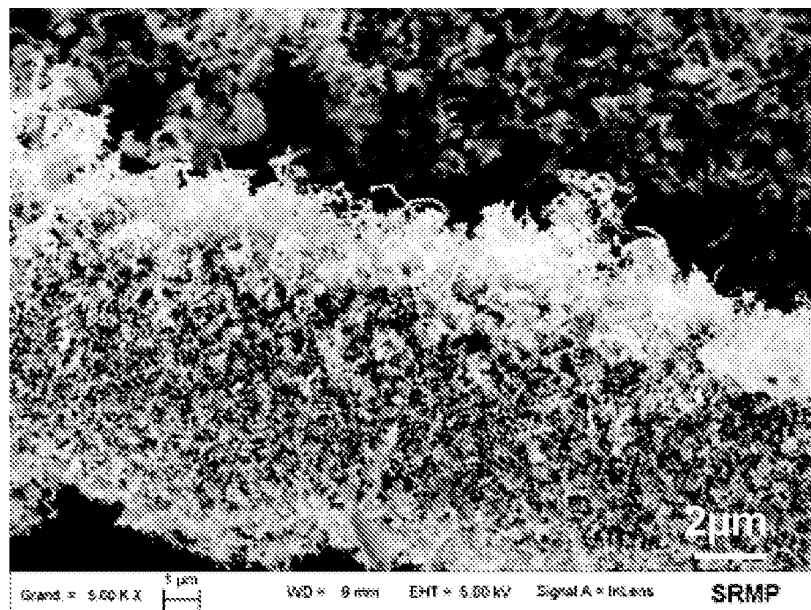


FIG.3

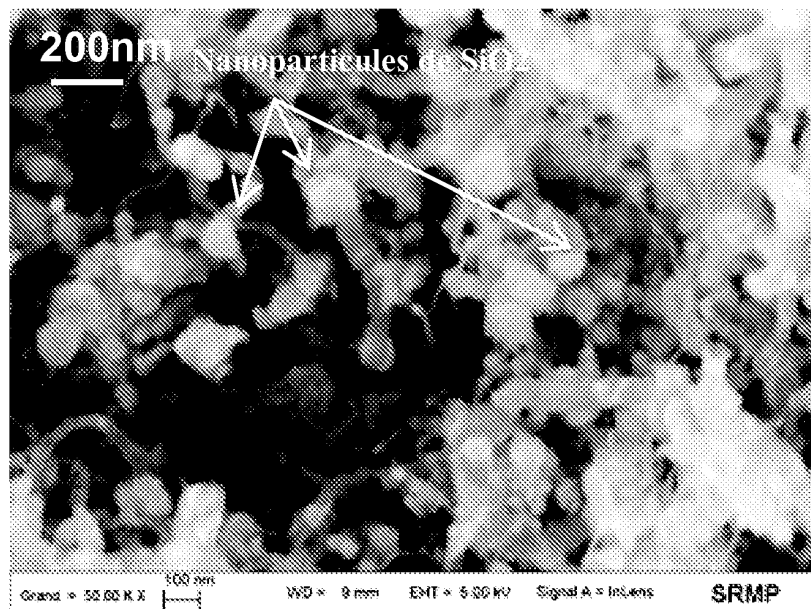


FIG.4

3/3

FIG.5

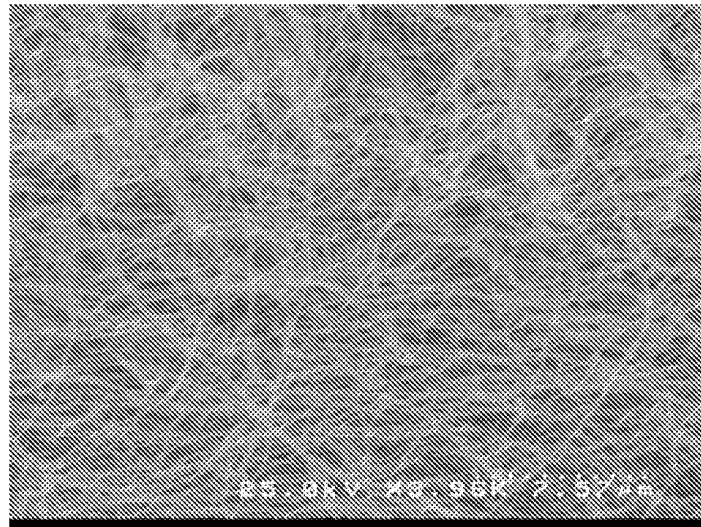


FIG.6

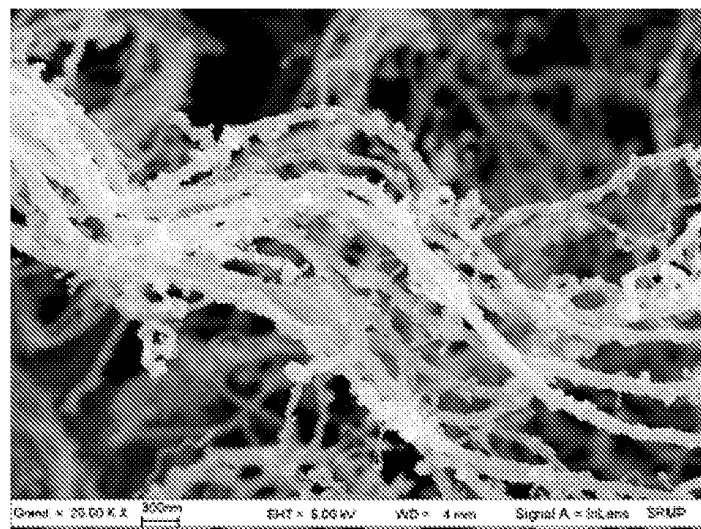
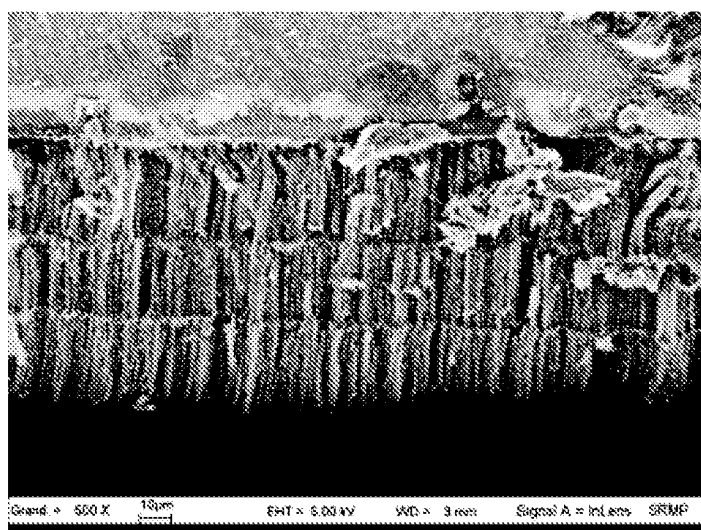


FIG.7





RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 729139
FR 0958012

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	EP 1 199 379 A1 (NISSIN ELECTRIC CO LTD [JP]) 24 avril 2002 (2002-04-24)	1-12	C01B31/02 C01B31/02B
Y	* revendications 13-15 * * alinéas [0013] - [0015] * * alinéa [0032] * * alinéa [0047] * * alinéa [0052] * * alinéa [0056] *	13-15	
Y	FR 2 927 619 A1 (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE [FR]) 21 août 2009 (2009-08-21) * figures 1-16; exemples 1-4 *	13-15	
A	QIAN H ET AL: "Hierarchical composites reinforced with carbon nanotube grafted fibers: The potential assessed at the single fiber level" CHEMISTRY OF MATERIALS, vol. 20, no. 5, 9 février 2008 (2008-02-09), pages 1862-1869, XP002600708 * le document en entier *	1-15	
A	TAGAKI D ET AL: "Carbon Nanotube Growth from Semiconductor Nanoparticles" NANO LETTERS, ACS, WASHINGTON, DC, US LNKD- DOI:10.1021/NL0708011, vol. 7, no. 8, 19 juillet 2007 (2007-07-19), pages 2272-2275, XP002497374 ISSN: 1530-6984 [extrait le 2007-07-19] * le document en entier *	1-15	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) C01B
		-/--	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
15 septembre 2010		Lecurf, Nicolas	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 729139
FR 0958012

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	FUJII T ET AL: "Purification of orientation carbon nanotube film used as electron source of cold cathode, involves pasting functional sheet on surface of orientation film, and removing impurity from film surface by peeling functional sheet" WPI/THOMSON,, vol. 2005, no. 8, 6 janvier 2005 (2005-01-06), XP002499930 * abrégé * -----	1-15	
A	FUJII T ET AL: "Production of aligned carbon nanotube film used in, e.g. electron emitters, by preparing sol-gel method porous carrier having fine pores, and decomposing carbon compound with catalyst loaded on the carrier" WPI/THOMSON,, vol. 2004, no. 13, 1 octobre 2003 (2003-10-01), XP002499931 * abrégé * -----	1-15	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
15 septembre 2010		Lecurf, Nicolas	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0958012 FA 729139

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
 Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **15-09-2010**
 Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 1199379	A1	24-04-2002	CN 1354276 A	19-06-2002
			HK 1047605 A1	20-05-2005
			JP 3985444 B2	03-10-2007
			JP 2002121669 A	26-04-2002
			US 2002064658 A1	30-05-2002

FR 2927619	A1	21-08-2009	WO 2009103925 A2	27-08-2009
