

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



WIPO | PCT



(10) Numéro de publication internationale
WO 2013/104874 A1

(43) Date de la publication internationale
18 juillet 2013 (18.07.2013)

(51) Classification internationale des brevets :
C23C 16/26 (2006.01) *C01B 31/02* (2006.01)
C23C 30/00 (2006.01) *B82Y 30/00* (2011.01)

(74) Mandataire : **NOVAGRAAF TECHNOLOGIES**; 122
rue Édouard Vaillant, F-92593 Levallois-perret Cedex
(FR).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2013/050066

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(22) Date de dépôt international :
11 janvier 2013 (11.01.2013)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1250301 12 janvier 2012 (12.01.2012) FR

(71) Déposants : **CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE - CNRS** - [FR/FR]; 3 rue Michel-Ange, F-75794 Paris Cedex 16 (FR). **ÉCOLE CENTRALE DE PARIS** [FR/FR]; Grande Voie des Vignes, F-92290 Châtenay-malabry (FR).

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM,

(72) Inventeurs : **BAI, Jinbo**; 6 rue des Glaïeuls, F-92160 Antony (FR). **LIN, Youqin**; 6 rue des Glaïeuls, F-92160 Antony (FR). **DICHIARA, Anthony**; 13 rue des Morteaux, Appt 05, F-92160 Antony (FR).

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : ENHANCING THE ADHESION OR ATTACHMENT OF CARBON NANOTUBES TO THE SURFACE OF A MATERIAL VIA A CARBON LAYER

(54) Titre : RENFORCEMENT DE L'ADHÉSION OU DE LA FIXATION DE NANOTUBES DE CARBONE À LA SURFACE D'UN MATÉRIAU PAR UNE COUCHE DE CARBONE

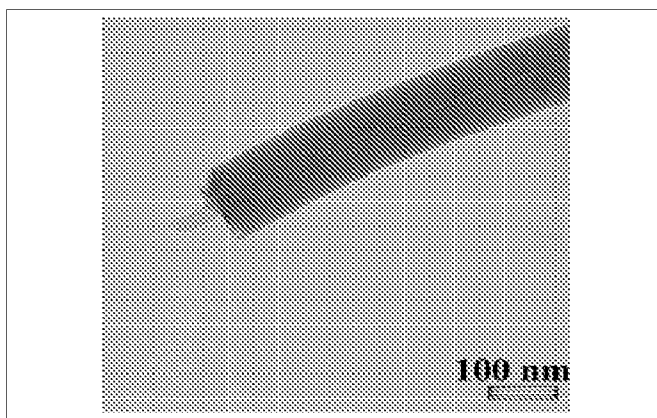


FIG.6

(57) Abstract : The present invention relates to a method for enhancing the adhesion of CNTs to the surface of a material, including the following steps carried out under an inert gas current or currents optionally mixed with hydrogen: (i) heating the material including CNTs on the surface thereof in a reaction chamber, to a temperature of between 500° and 1,100°C; (ii) introducing into said chamber a carbon source consisting of acetylene and/or xylene, in the absence of a catalyst; (iii) exposing the heated material to the carbon source for a period of time sufficient to ensure the production of a carbon layer of controlled thickness on the surface of said material and said CNTs covering same, as shown in the figure below; and (iv) optionally recovering the material thus covered after cooling, upon completion of step (iii). The invention likewise relates to hybrid carbon-coated reinforcements and to the uses thereof for preparing structural and functional composite materials or for preparing paints or varnishes and wires.

(57) Abrégé :

[Suite sur la page suivante]



WO 2013/104874 A1

TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). **Publiée :**

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

La présente invention se rapporte à un procédé de renforcement de l'adhésion de NTC à la surface d'un matériau, comprenant les étapes suivantes réalisées sous un courant de gaz inerte(s) éventuellement en mélange avec de l'hydrogène : (i) chauffage dans une enceinte réactionnelle du matériau comprenant à sa surface des NTC, à une température allant de 500°C à 1100°C; (ii) introduction dans ladite enceinte, d'une source de carbone constituée d'acétylène et/ou de xylène, en absence de catalyseur; (iii) exposition du matériau chauffé à la source de carbone pendant une durée suffisante pour obtenir une couche de carbone d'épaisseur contrôlée à la surface dudit matériau et desdits NTC le recouvrant telle que représentée sur la figure ci- dessous; (iv) récupération éventuellement après refroidissement du matériau ainsi recouvert, à l'issue de l'étape (iii). Elle concerne aussi des renforts hybrides revêtus de carbone et leurs utilisations pour la préparation de matériaux composites structuraux et fonctionnels ou pour la préparation de peintures ou vernis et de fils.

RENFORCEMENT DE L'ADHÉSION OU DE LA FIXATION DE NANOTUBES DE CARBONE À LA SURFACE D'UN MATÉRIAU PAR UNE COUCHE DE CARBONE

5

DESCRIPTION

Domaine technique

10

La présente invention se rapporte à un procédé d'amélioration de la fixation de nanotubes de carbone (abrévés NTC) sur divers renforts de type particules ou fibres et des propriétés de ces renforts hybrides comprenant de tels NTC.

15

Ce procédé consiste en un dépôt d'au moins une couche de carbone, en particulier d'une nanocouche de carbone, par voie chimique en phase vapeur (abrégé CVD) sur des renforts hybrides multi-échelles, tels que par exemple des particules, des fibres, lesdits renforts étant recouverts de NTC. On parle aussi d'un procédé de graphitisation. Ce procédé permet ainsi d'assurer une meilleure fixation desdits NTC sur lesdits renforts d'une part, et d'augmenter la conductivité électrique/thermique et les tenues mécaniques de ces renforts d'autre part, ainsi que d'améliorer les propriétés multifonctionnelles des matériaux composites associés.

20

25

Dans la description ci-dessous, les références entre crochets ([])

renvoient à la liste des références présentée à la fin du texte.

État de la technique

30

Le procédé de fabrication des renforts hybrides multi-échelles, tels que par exemple des renforts hybrides de dimension micrométrique voire nanométrique par CVD, a déjà été breveté sous la référence FR0806869. Il est en particulier décrit dans le brevet FR0806869 une variante d'un procédé de

synthèse de NTC à la surface d'un matériau pour des applications qui nécessitent une liaison particulièrement forte entre les NTC et le renfort. Cette variante comprend une étape supplémentaire dans laquelle soit on applique un traitement thermique permettant de créer des nanosoudures entre les NTC et le renfort soit on effectue un dépôt de polymère conducteur biocompatible sur le matériau obtenu à l'issue du procédé de synthèse des NTC.

Néanmoins, il s'avère que la fixation des NTC sur des particules et fibres par cette variante ne soit pas complètement satisfaisante et que donc la solidarisation des NTC à leur support reste une problématique nécessitant une réponse adaptée afin de ne pas faire obstacle à certaines applications envisagées. Pendant la mise en œuvre des composites, qui consiste en une dispersion de renforts hybrides dans une matrice, et pendant l'utilisation de ces composites sous sollicitations de nature mécanique et/ou électrique et/ou chimique et/ou thermique et/ou électromagnétique, une adhésion contrôlée, souvent forte, thermiquement et chimiquement stable, est nécessaire. Cette adhésion peut améliorer la transmission du courant électrique, du flux thermique et des contraintes mécaniques entre (a) les NTC, (b) les renforts micrométriques et (c) la matrice. Les NTC peuvent, en outre, présenter un problème de sécurité lors (i) de leurs manipulations pendant les différentes étapes de production et (ii) de leurs applications, ainsi qu'au moment de leur fin de vie. En effet, de par leur taille de l'ordre du nanomètre, les NTC peuvent représenter un danger pour la santé s'ils se dispersent dans l'atmosphère sous forme libre, c'est-à-dire non attachés à un support de taille plus importante telle que, par exemple, un renfort de la taille de l'ordre du micromètre. Il existe donc un réel besoin d'améliorer la fixation et l'adhérence à long terme des NTC sur ces renforts et de pallier ainsi les inconvénients de l'art antérieur.

La Demanderesse a découvert un nouveau procédé permettant d'améliorer la fixation des NTC sur des renforts. Ce procédé consiste à déposer une fine couche de carbone qui, par ailleurs, s'avère être un excellent conducteur électrique et thermique et ayant une bonne tenue mécanique, sur des renforts hybrides composés de NTC et de particules et/ou fibres. Avantagusement, ces

renforts hybrides ont une dimension micrométrique.

Ce procédé constitue un procédé de renforcement de l'adhésion de NTC à la surface d'un matériau constituant un renfort hybride, comprenant les étapes suivantes réalisées sous un courant de gaz inerte(s), éventuellement en mélange avec de l'hydrogène :

(i) chauffage dans une enceinte réactionnelle dudit renfort hybride comprenant à sa surface des NTC, à une température allant de 500°C à 1100°C,

(ii) introduction dans ladite enceinte, d'une source de carbone constituée d'acétylène et/ou de xylène, en absence de catalyseur;

(iii) exposition à la source de carbone dudit renfort hybride, chauffé pendant une durée suffisante pour obtenir une couche de carbone d'épaisseur contrôlée à la surface dudit matériau et desdits NTC le recouvrant, l'épaisseur étant contrôlée en fonction de l'application souhaitée;

(iv) récupération éventuellement après refroidissement dudit renfort hybride, obtenu à l'issue de l'étape (iii), recouvert d'une couche de carbone et comprenant des NTC gainés par une couche de carbone.

Dans le cadre de l'invention, on entend par « NTC gainés par une couche de carbone », des NTC qui sont entourés par une couche de carbone soit ayant la même structure que les NTC en eux-mêmes, C'est-à-dire que le NTC est entouré par au moins une couche de graphène concentrique; soit ayant une structure moins graphitisée pour certaines applications particulières.

Ce procédé fournit ainsi une solution technique originale permettant de renforcer et de consolider l'attachement entre les NTC et les renforts, tout en préservant, voire en améliorant leurs propriétés et offre, en outre, l'occasion d'utiliser lesdits renforts de façon sécurisée.

En effet, cette opération de renforcement contribue à la sécurité et à la protection des utilisateurs et, par conséquent, les contraintes liées à l'hygiène et la sécurité s'en voient considérablement allégées. Elle permet également d'éviter l'éventuel détachement des NTC qui peut se produire lors de la manipulation, l'utilisation et le transport desdits renforts, et l'application des matériaux préparés, par exemple de matériaux composites.

Le procédé de dépôt de carbone sur des renforts hybrides par CVD en présence d'acétylène et/ou de xylène comme sources de carbone permet un dépôt de carbone tant sur les NTC que sur les renforts, en particulier des particules ou fibres.

5 Il engendre un haut niveau de graphitisation de la couche de carbone déposée selon les conditions de l'invention ainsi qu'un bon attachement entre renforts micrométriques et NTC, permettant de ce fait une amélioration significative des propriétés électriques, thermiques et/ou mécaniques des produits obtenus.

10 Il peut permettre, en outre, un contrôle de l'épaisseur du dépôt de carbone et de la masse de carbone déposée sur les NTC et sur les renforts. Le dépôt de carbone formant des couches de graphite concentriques autour des NTC, on peut de cette manière moduler leur diamètre extérieur de façon précise et homogène.

15 Il existe en fait dans l'art antérieur deux voies possibles pour moduler le diamètre extérieur des NTC.

La première voie est une réaction par CVD avec des catalyseurs pré-déposés de taille contrôlée sur des substrats. Cependant cette voie entraîne un coût de production élevé, ne permet qu'une faible capacité de production, met en œuvre un procédé en plusieurs étapes avec des techniques différentes ou onéreuses et comporte des défauts nombreux pour les diamètres importants. La seconde voie consiste en une réaction par CVD d'aérosol, les catalyseurs étant alors générés in-situ dans le gaz. Cette voie présente un coût de production faible, permet une grande capacité de production, mais le diamètre est très difficilement contrôlable. En effet, la distribution en diamètre des NTC synthétisés par CVD
20 d'aérosol est d'autant plus multimodale que le diamètre des NTC est important.

25 La longueur des NTC est quand à elle déterminée au cours de leur fabrication par le temps de croissance sous influence de la température et la concentration des sources de carbone et de catalyseur.

30 La Demanderesse a maintenant également trouvé un procédé permettant de contrôler le diamètre extérieur des NTC de façon précise et homogène. Ce procédé d'augmentation contrôlée du diamètre des NTC comprend en outre les

étapes du procédé de renforcement de l'adhésion de NTC à la surface d'un matériau constituant un renfort hybride. De plus, ce procédé a pour avantage d'utiliser le même équipement que pour la croissance desdits NTC, occasionnant ainsi une mise en oeuvre aisée, rapide et efficace. Plus particulièrement, ce
5 procédé, peut avoir lieu par exemple directement à la suite de celui de la synthèse des renforts hybrides sans interruption et sans aucune modification du matériel utilisé. Ce procédé comprend l'application d'un CVD d'aérosol avec des catalyseurs générés in-situ.

10 Ce procédé comprend, préalablement aux étapes du procédé de renforcement de l'adhésion de NTC à la surface d'un matériau constituant un renfort hybride, une étape de croissance de NTC sur lesdits renforts par CVD en présence de catalyseur puis une étape de désactivation dudit catalyseur par un traitement thermique sous H₂.

15 Ce procédé se déroule avantageusement en 3 étapes, qui peuvent éventuellement être réalisées en continu, et permet de conserver les avantages de coût faible et de grande capacité de production tout en évitant les inconvénients de l'art antérieur.

20 La première étape peut donc consister à faire croître selon une croissance dite « normale » ou « standard » par CVD d'aérosol des NTC de longueur désirée et de petits diamètres entre 3 et 20 nm afin d'obtenir une distribution en diamètre des NTC uniforme et monodisperse.

25 La seconde étape peut consister en une désactivation des catalyseurs présents à la suite de la croissance « normale » évoquée précédemment, par un traitement thermique sous H₂, de sorte que les NTC ne puissent continuer à croître en longueur lors de l'étape suivante.

30 La troisième étape, reprenant le procédé selon l'invention, consiste à mettre en oeuvre un procédé CVD mais sans l'apport de catalyseur, le carbone pyrolytique formé au cours de ce procédé par les sources de carbone apportées étant alors déposé autour de ces NTC d'une manière concentrique, à la façon d'un fourreau, pour atteindre le diamètre extérieur désiré en gardant inchangé le diamètre intérieur et la longueur des NTC. Les différentes méthodes de caractérisations (Raman, HRTEM, MEB, diffraction) ont montré une structure avec

une bonne graphitisation du carbone déposé, semblable à celle des NTC d'origine.

Ainsi, le procédé de renforcement de l'adhésion de NTC à la surface d'un matériau constituant un renfort hybride, tel que décrit ci-dessous, peut s'avérer être avantageusement un procédé permettant l'augmentation contrôlée du diamètre de NTC. En effet, il est possible en fonction des conditions opératoires mises en œuvre de contrôler le diamètre final des NTC et ainsi de fabriquer des NTC uniformes avec un diamètre bien précis.

Le procédé d'augmentation contrôlée du diamètre de NTC, qui peut permettre une augmentation du diamètre pouvant atteindre jusqu'à 200 nm supplémentaires par pas de 0,34 nm, comprend, en outre, les étapes du procédé de renforcement de l'adhésion de NTC à la surface d'un matériau constituant un renfort hybride. Ce procédé peut comprendre, préalablement aux étapes du procédé de renforcement de l'adhésion de NTC à la surface d'un matériau constituant un renfort hybride, une étape de croissance de NTC sur lesdits renforts par CVD en présence de catalyseur, tel qu'un métallocène comme le ferrocène ($\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$), puis éventuellement une étape de désactivation dudit catalyseur par un traitement sous H_2 .

Enfin, le procédé selon l'invention utilisé soit pour renforcer l'adhésion ou la fixation de NTC à la surface d'un matériau, constituant ainsi un renfort hybride, et/ou soit pour moduler ou contrôler le diamètre des NTC, favorise la réduction de produits dangereux tels que le benzène et le toluène, produits de dégradation du xylène lorsque les deux sources de carbone, acétylène et xylène, sont utilisées simultanément.

Dans le cadre de la présente invention, on entend par « matériau composite », un matériau comprenant au moins deux composants : L'un est « la matrice » qui assure la cohésion du composite, l'autre est « le renfort » qui assure au composite des qualités physiques et mécaniques intéressantes.

Dans le cadre de la présente invention, on entend par « renfort », un matériau pouvant être utilisé pour assurer, par exemple, aux matériaux

composites des propriétés physiques et mécaniques, comme par exemple (i) la résistance à la traction, à la torsion, à la flexion et à la compression, (ii) rigidité et durée de vie, (iii) allègement du poids spécifique, (iv) résistance à la corrosion, (v) conductivité électrique et thermique et (vi) blindage des ondes électromagnétiques.

Dans le cadre de la présente invention, on entend par « renfort hybride », un renfort, tel que défini précédemment, pouvant se présenter sous la forme d'un renfort conventionnel, à la surface desquels des NTC ont été synthétisés, choisi par exemple parmi le groupe comprenant :

10 - des fibres de carbone, de verre, d'alumine, de carbure de silicium (SiC), de roche ;

- des matériaux céramiques choisis dans le groupe comprenant des particules et/ou fibres de nitrure de silicium (Si₃N₄), carbure de bore (B₄C), carbure de silicium (SiC), carbure de titane (TiC), cordiérite (Al₃Mg₂AlSi₅O₁₈), mullite (Al₆Si₂O₁₃), nitrure d'aluminium (AlN), nitrure de bore (NB), alumine (Al₂O₃), borure d'aluminium (AlB₂), oxyde de magnésium (MgO), oxyde de zinc (ZnO), oxyde magnétique de fer (Fe₃O₄) zircon (Zr₂O), silice (Si₂O), fumées de silice, CaO, La₂CuO₄, La₂NiO₄, La₂SrCuO₄, Nd₂CuO₄, TiO₂, Y₂O₃, silicates d'aluminium (argiles).

20 Dans le cadre de la présente invention, on entend par « nanotube », une structure tubulaire à base de carbone, qui possède un diamètre compris entre 0,5 et 100 nm. Ces composés appartiennent à la famille dite des « matériaux nanostructurés » qui présentent au moins une dimension caractéristique de l'ordre du nanomètre.

25 Le procédé, objet de la présente invention, est le même qu'il s'agisse de recouvrir des renforts hybrides composés (i) de fibres et de NTC ou et (ii) de particules et de NTC.

30 Le procédé de l'invention présente l'avantage de convenir à tous types de matériau, quelle que soit sa structure : fibres courtes, longues ou continues, particules. Dans le sens de l'invention, une fibre est dite « longue ou continue »

lorsque sa longueur est égale ou supérieure à 10 cm et une fibre est dite « courte » lorsque sa longueur est inférieure à 10 cm.

Description technique détaillée de l'invention

5

La présente invention a ainsi pour but de fournir un procédé de renforcement de l'adhésion de NTC à la surface d'un matériau constituant un renfort hybride, comprenant les étapes suivantes réalisées sous un courant de gaz inerte(s), éventuellement en mélange avec de l'hydrogène :

10

(i) chauffage dans une enceinte réactionnelle dudit renfort hybride comprenant à sa surface des NTC, à une température allant de 500°C à 1100°C, avantageusement entre 700°C à 900°C, encore plus avantageusement entre 750°C et 850°C;

15

(ii) introduction dans ladite enceinte, d'une source de carbone constituée d'acétylène et/ou de xylène, en absence de catalyseur;

20

(iii) exposition à la source de carbone dudit renfort hybride, chauffé pendant une durée suffisante pour obtenir une couche de carbone d'épaisseur contrôlée à la surface dudit matériau et desdits NTC le recouvrant, l'épaisseur étant contrôlée en fonction de l'application souhaitée, avantageusement l'épaisseur de la couche de carbone formée étant comprise entre 0,002 et 5 µm, encore plus avantageusement entre 2 et 250 nm;

25

(iv) récupération éventuellement après refroidissement dudit renfort hybride, obtenu à l'issue de l'étape (iii), recouvert d'une couche de carbone et comprenant des NTC gainés par une couche de carbone.

30

Selon un mode de réalisation, ledit procédé de renforcement de l'adhésion de NTC à la surface d'un matériau ou renfort, peut être en continu. Par procédé en continu, on entend un procédé dans lequel l'introduction des matériaux ou renforts hybrides, à la surface desquels la couche de carbone est déposée, ne nécessite pas l'arrêt de l'équipement ni l'interruption de la production.

Selon l'épaisseur de la couche de carbone souhaitée, le renfort hybride peut être exposé à la source de carbone pendant une durée de 1 à 60 minutes

dans l'étape (iii). Cette durée peut être de 1 à 30 minutes, ou encore de 5 à 15 minutes.

L'homme du métier saura adapter cette durée selon d'une part l'épaisseur de la couche de carbone recherchée, l'application des renforts hybrides visée et le risque de dégradation du matériau composant lesdits renforts lors du procédé selon l'invention.

En outre, dans l'étape (iv), le renfort hybride recouvert d'une couche de carbone obtenu à l'issue de l'étape (iii) peut être récupéré éventuellement après une étape de refroidissement à une température comprise entre 15 et 150°C. A l'issue de l'étape (iv), le renfort hybride recouvert d'un dépôt de carbone peut être utilisé tel quel dans les différentes applications envisagées.

Le principe du procédé de dépôt de carbone sur des renforts hybrides repose sur un mécanisme consistant à réaliser le dépôt de carbone sur des renforts hybrides composés de préférence de particules et/ou fibres avantageusement par la méthode de CVD dans un réacteur placé dans un four chauffé entre 500 et 1100 °C, alimenté d'acétylène, en continu, et/ou de xylène, en tant que source(s) de carbone.

L'enceinte réactionnelle peut être tout dispositif muni d'au moins un four et permettant l'injection simultanée et contrôlée de source de carbone gazeuse et/ou de source de carbone liquide. Le dispositif est avantageusement muni d'au moins un système de circulation des gaz et d'au moins un débitmètre gaz et/ou liquide en fonction de la source de carbone utilisée permettant de mesurer et contrôler précisément les débits des gaz et/ou des liquides. Un exemple de dispositif est représenté en figure 1.

Le flux liquide de xylène peut être contrôlé par une seringue mécanique et/ou un débitmètre massique liquide commercial. Quant au débit gazeux d'acétylène, de gaz inerte et éventuellement mélangé d'hydrogène, il peuvent être contrôlés par lesdit débitmètres massiques numériques commerciaux.

Le système utilisé pour l'introduction du liquide peut être tout système

permettant son injection par exemple un atomiseur, un vaporisateur, un nébulisation, un aérobromisateur.

Selon un mode de réalisation du procédé particulièrement avantageux, dans l'étape (ii), le liquide est introduit dans l'enceinte réactionnelle sous forme de
5 micro gouttelettes via un spray à une vitesse pouvant aller de 0 à 30 ml/heure.

Selon un mode de réalisation du procédé, dans l'étape (ii), l'acétylène est introduit dans l'enceinte réactionnelle avec une vitesse linéaire comprise entre $5,0 \times 10^{-6}$ et $1,0 \times 10^{-1}$ m/s et/ou le xylène est introduit dans l'enceinte réactionnelle à un débit variant entre 0,1 et 0,7 ml/min.

10 On entend par « vitesse linéaire », la distance parcourue par l'acétylène en 1 seconde. La vitesse linéaire se détermine en fonction du débit de l'acétylène et du volume de l'enceinte réactionnelle. Par exemple, pour un réacteur de diamètre intérieur de 45 mm, un débit de gaz de 1 L/min correspond à une vitesse linéaire de 0,0095 m/s. Ceci est vrai pour les gaz utilisés dans le cadre de la
15 présente invention.

Les étapes (i) à (iv) peuvent être réalisées sous un courant de gaz inerte(s) éventuellement en mélange avec de l'hydrogène avec un rapport hydrogène/gaz inerte(s) allant de 0/100 à 50/50, par exemple de 10/100 à 40/60. Le gaz inerte peut être choisi dans le groupe comprenant l'hélium, le néon,
20 l'argon, l'azote et le krypton.

Ainsi dans l'étape (ii), l'acétylène peut être introduit dans l'enceinte réactionnelle sous forme de gaz en une quantité supérieure à 0 et allant jusqu'à 20% en volume du gaz total présent dans ladite enceinte. Il peut encore être introduit, par exemple, en une quantité allant de 0,1 à 10% en volume du gaz total.
25

La mise en œuvre des dispositions qui précèdent permet de contrôler le dépôt et donc l'épaisseur de la couche de carbone recouvrant à la fois renforts et NTC.

30 Selon un mode de réalisation du procédé, dont des photographies de NTC sont visibles en figure 22, le renfort dans ledit renfort hybride se présente sous forme de fibres, courtes ou longues, de diamètre de 1 à 100 μm , en particulier de

fibres de diamètre de 4 à 50 μm , ou de particules de diamètre de 0,1 à 100 μm .

Le matériau constituant le renfort à traiter est choisi parmi ceux capables de supporter la température du procédé selon les conditions de l'invention.

Ce matériau peut être choisi dans le groupe comprenant :

5 - des fibres de carbone, de verre, d'alumine, de carbure de silicium (SiC), de roche ;

10 - des matériaux céramiques choisis dans le groupe comprenant des particules et/ou fibres de nitrure de silicium (Si_3N_4), carbure de bore (B_4C), carbure de silicium (SiC), carbure de titane (TiC), cordiérite ($\text{Al}_3\text{Mg}_2\text{AlSi}_5\text{O}_{18}$), mullite ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$), nitrure d'aluminium (AlN), nitrure de bore (NB), alumine (Al_2O_3), borure d'aluminium (AlB_2), oxyde de magnésium (MgO), oxyde de zinc (ZnO), oxyde magnétique de fer (Fe_3O_4), zircone (Zr_2O), silice (Si_2O), fumées de silice, CaO, La_2CuO_4 , La_2NiO_4 , $\text{La}_2\text{SrCuO}_4$, Nd_2CuO_4 , TiO_2 , Y_2O_3 , silicates d'aluminium (argiles).

15

La performance de ce procédé novateur dépend du contrôle de la morphologie et de la structure de la couche de carbone déposée. Des précurseurs chimiques différents, tels que l'acétylène et le xylène, sont mis en œuvre avec des paramètres physiques divers, tels que la température et le temps, de manière à optimiser le processus de dépôt de carbone sur les renforts hybrides en fonction des applications souhaitées.

20

Il est possible d'appliquer un haut degré de contrôle de l'épaisseur de dépôt de carbone et de sa masse par manipulation des paramètres de déposition.

25 Le haut degré de contrôle de l'épaisseur de la couche de dépôt de carbone, de la masse de carbone déposé sur les renforts hybrides ainsi que le taux de graphitisation peuvent être ajustés en fonction du temps de dépôt et de la température du procédé. Le temps de dépôt peut linéairement augmenter la quantité de dépôt, c'est à dire l'épaisseur de la couche de carbone, alors que la

30 température de dépôt influence non-linéairement la quantité de carbone déposé, ainsi que sa structure.

Le procédé selon l'invention permet le dépôt de carbone sur la surface des renforts hybrides, y compris sur la surface des NTC. Le temps de déposition influence peu la qualité de la graphitisation, c'est-à-dire la qualité de la structure du carbone déposé, tandis qu'une haute température de dépôt est favorable à une
5 meilleure graphitisation, c'est-à-dire est favorable à la formation d'une structure carbonée graphitique présentant peu de défauts.

Le dépôt de carbone sur les renforts hybrides améliore l'attachement entre les NTC et les renforts micrométriques, tels que par exemple les particules et les
10 fibres micrométriques, et les NTC. Il a été prouvé par des tests d'arrachement par ultrasons que les renforts hybrides après le dépôt de carbone peuvent davantage résister aux chocs, contraintes et/ou agitations et donc au détachement comparés aux renforts hybrides d'origine. La dispersion des NTC dans l'air est réduite ainsi efficacement.

15 En outre, les propriétés électriques des renforts hybrides s'en voient améliorées. Le dépôt de carbone sur des renforts micrométriques isolants de renforts hybrides permet une meilleure conduction électrique/thermique entre les NTC, tandis que le dépôt de carbone sur les NTC peut, selon son taux de
20 graphitisation, les rendre électriquement moins conducteur que les NTC d'origine. Dans les renforts hybrides avec une basse densité en NTC, la conductivité électrique des renforts hybrides peut être augmentée en raison du dépôt de carbone sur la surface des renforts micrométriques.

25 Il est possible de réaliser le procédé avec l'acétylène comme seule source de carbone selon une première variante ou avec un mélange acétylène/hydrocarbure liquide tels que le xylène comme sources de carbone selon une seconde variante.

Dans le cas où l'acétylène seul est utilisé comme source de carbone
30 unique, la couche de carbone déposée est plus fine, le procédé selon l'invention est stable mais le temps de dépôt est plus long comparé au procédé utilisant l'acétylène et le xylène simultanément.

Le procédé selon l'invention mettant en jeu un mélange d'acétylène et de xylène comme source de carbone est donc particulièrement avantageux et permet un traitement satisfaisant des renforts hybrides, tout en favorisant la réduction de produits dangereux tels que le benzène et le toluène, issus de la dégradation du xylène.

Ce nouveau procédé revêt un intérêt industriel :

Il permet un dépôt d'une couche de carbone homogène sur la surface de renforts hybrides composés, par exemple de particules micrométriques, de nanotubes ou nanofils carboniques ou d'autre nature. Pratiquement tous types de renforts peuvent être envisagés.

Il permet d'obtenir le dépôt d'une couche de carbone avec une structure variable selon les conditions de température appliquées (carbone amorphe ou graphite).

Il permet aussi un haut degré de contrôle de l'épaisseur ou de la quantité de carbone déposé sur les renforts hybrides et, par conséquent, un haut degré de contrôle sur le diamètre des NTC dans le cas d'un dépôt de graphite concentrique autour des NTC.

Il permet enfin de moduler la conductivité électrique/thermique et les propriétés mécaniques des renforts hybrides selon la morphologie des renforts et les applications pratiques envisagées.

L'invention a également pour objet un renfort hybride, c'est-à-dire un renfort ou matériau recouvert de NTC, susceptible d'être obtenu par un procédé tel que défini précédemment, sachant que ledit renfort et lesdits NTC sont recouverts d'une couche de carbone. On obtient donc un système, renfort et NTC, recouvert d'une couche de carbone homogène.

Selon un mode de réalisation, ledit renfort hybride a une prise de masse comprise entre 0 et 150% par rapport à la masse du matériau de départ.

Le renfort hybride selon l'invention est recouvert d'une couche de carbone et comprend des NTC gainés par ladite couche de carbone.

5 Le renfort hybride selon l'invention se présente sous la forme d'un renfort recouvert de NTC, ledit renfort et les dits NTC étant recouverts d'une couche de carbone d'épaisseur contrôlée, l'épaisseur étant contrôlée en fonction de l'application souhaitée, avantageusement l'épaisseur de la couche de carbone formée étant comprise entre 0,002 et 5 μm , encore plus avantageusement entre 2 et 250 nm.

10 Le matériau constituant le renfort est choisi parmi ceux capables de supporter une température d'au moins 500°C, voire une température pouvant atteindre 1100°C. Il peut être choisi dans le groupe comprenant :

- des fibres de carbone, de verre, d'alumine, de carbure de silicium (SiC), de roche ;

15 - des matériaux céramiques choisis dans le groupe comprenant des particules et/ou fibres de nitrure de silicium (Si_3N_4), carbure de bore (B_4C), carbure de silicium (SiC), carbure de titane (TiC), cordiérite ($\text{Al}_3\text{Mg}_2\text{AlSi}_5\text{O}_{18}$), mullite ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$), nitrure d'aluminium (AlN), nitrure de bore (NB), alumine (Al_2O_3), borure d'aluminium (AlB_2), oxyde de magnésium (MgO), oxyde de zinc (ZnO), oxyde magnétique de fer (Fe_3O_4) zircon (Zr₂O), silice (Si_2O), fumées de silice, CaO, La_2CuO_4 , La_2NiO_4 , $\text{La}_2\text{SrCuO}_4$, Nd_2CuO_4 , TiO_2 , Y_2O_3 , silicates d'aluminium (argiles).

20 Le renfort dans ledit renfort hybride peut se présenter sous forme de fibres, courtes ou longues telles que définies ci-dessus, de diamètre de 1 à 100 μm , en particulier de fibres de diamètre de 4 à 50 μm , ou de particules de diamètre de 0,1 à 100 μm .

30 Enfin, l'invention concerne aussi l'utilisation dudit renfort hybride pour la préparation de matériaux composites structuraux et fonctionnels ou pour la préparation de peintures ou vernis ou encore des fils ou des bandes.

Ces utilisations sont particulièrement favorisées par les avantages

conférés par le produit obtenu à l'issue du procédé et qui sont en lien direct avec les conditions réactionnelles. Les avantages du dépôt en phase vapeur, sans catalyseur chimique, combinant deux espèces de source de carbone: l'acétylène, gazeux, et le xylène, liquide, peuvent être résumés tel que suit :

5

➤ Le dépôt d'une couche mince de carbone sur les renforts hybrides composés de particules micrométriques et de NTC permet de mieux fixer lesdits NTC sur la surface desdites particules et/ou fibres micrométriques.

10 ➤ La couche de carbone déposée au cours du procédé selon l'invention est électriquement et thermiquement conductrice, et donc ne détériore pas la conductivité électrique/thermique des NTC.

15 ➤ Le dépôt par CVD sous gaz inerte à température élevée a l'avantage de permettre un plus haut niveau de graphitisation et une structure du dépôt de carbone plus homogène et de meilleure qualité comparée avec les structures obtenues par d'autres techniques de déposition carbonique à basse température, comme le laser d'impulsion [1], le plasma [2], l'électrodéposition [3], etc.

20 ➤ L'utilisation de molécules conjuguées comme source de carbone (l'acétylène, le xylène) peut aboutir à une concentration plus élevée de liaisons sp^2 dans le dépôt de carbone que d'autres sources de carbone non-conjuguées à basse température. Il a ainsi été montré que le dépôt de carbone dérivé de l'acétylène a un ordre cristallin plus haut correspondant à un taux de graphitisation plus élevé et moindre de joints de grains que les alkyls.[4]. Cela aide à augmenter la conductivité de la couche de dépôt de carbone.

25 ➤ L'utilisation simultanée d'acétylène avec un autre hydrocarbure tel le xylène peut permettre un contrôle du taux de dépôt de carbone dans une large gamme de paramètres sur les renforts hybrides en ajustant la température de déposition. Il est ainsi possible de déposer le carbone à une température inférieure si nécessaire avec un mélange d'acétylène/xylène (550 °C avec le xylène au lieu de 750 °C sans xylène). Dans ce cas le taux de graphitisation du
30 dépôt de carbone sera moins élevé mais le dépôt de carbone pourra alors être réalisé en surface de matériaux thermiquement moins résistants. L'utilisation de source carbonique gazeuse permet, en outre, un dépôt plus homogène de

carbone et souvent moins rapide sur les renforts hybrides que l'utilisation de seule source de carbone liquide.

➤ Finalement, la concentration en benzène et toluène lors du procédé de déposition (un des produits pyrolytique du xylène) peut être baissée en utilisant
5 simultanément le xylène et l'acétylène comme sources de carbone du procédé selon l'invention.

Le carbone en tant que matériau de dépôt permet, en outre, d'assurer et d'augmenter (i) la conductivité électrique/thermique et les propriétés mécaniques
10 de ces renforts ainsi que des composites associés comme le montrent les tests de conductivité électrique et de propriétés mécaniques. De même, dans des applications à hautes températures et/ou en milieu corrosif, le choix du carbone s'avère être particulièrement intéressant pour sa stabilité thermique et chimique.

De plus, l'objet de la présente technique a pour avantage supplémentaire de fournir un procédé de renforcement de la fixation des NTC sur des renforts hybrides utilisant le même équipement que pour la croissance desdits NTC sur
15 lesdits renforts, occasionnant ainsi une mise en oeuvre aisée, rapide et efficace. Plus particulièrement, ce procédé, qui peut avoir lieu directement à la suite de celui de la synthèse des renforts hybrides sans interruption et sans aucune modification du matériel utilisé, permet de maîtriser à la fois l'épaisseur de la
20 couche de carbone déposée sur les renforts hybrides et en particulier le diamètre des NTC, améliorant ainsi l'adhérence des NTC sur les renforts micrométriques attestée par des tests de résistances aux ultrasons

25

D'autres avantages pourront encore apparaître à l'homme du métier à la lecture des exemples ci-dessous, illustrés par les figures annexées, donnés à titre illustratif.

30 **Brève description des figures**

La figure 1 représente le schéma d'un montage utilisé pour le procédé de

renforcement de l'adhésion de NTC à la surface d'un matériau par CVD.

Les figures 2, 3, 4, 5, 6 et 7 sont des images obtenues par microscope électronique à balayage (MEB) d'un renfort hybride composé de NTC et d'une
5 microparticule, accentuant la différence morphologique avec une couche de dépôt de carbone d'épaisseur variable sur la surface d'une microparticule et de NTC pour les figures 4, 5, 6 et 7 ou sans couche de dépôt de carbone sur la surface d'une microparticule et de NTC pour les figures 2 et 3.

10 Les figures 4 et 5 montrent des renforts hybrides selon l'invention avec un dépôt de carbone sur la surface desdits renforts obtenus par la méthode de CVD.

Les figures 6 et 7 montrent les détails du dépôt sur la surface d'une microparticule et d'un NTC. La figure 6 montre un agrandissement d'un NTC
15 apparaissant en gris clair gainé par une couche de carbone plus sombre et la figure 7 montre une couche de dépôt homogène apparaissant en gris foncé sur la surface de la microparticule qui apparaît en noir.

La figure 8 montre le résultat de l'analyse spectroscopique de la perte
20 d'énergie électronique à la surface d'une particule après le dépôt de carbone, confirmant la présence d'une couche de carbone d'épaisseur nanométrique.

La figure 9 représente l'évolution de la masse de carbone déposé sur un renfort hybride en fonction du temps de déposition de carbone.

25 La figure 10 représente, l'évolution de la masse de carbone déposé sur un nanotube seul en fonction de la durée de déposition de carbone.

La figure 11 montre l'augmentation linéaire du diamètre de NTC en
30 fonction du temps de dépôt de carbone.

Les figures 12A et 12B montrent l'influence des paramètres de synthèse.

La figure 12A montre l'influence de la durée de dépôt et la figure 12B montre l'influence de la température de dépôt sur le ratio de l'intensité de la bande D et de la bande G (ID/IG) obtenu par spectroscopie Raman, qui est conventionnellement utilisée pour évaluer quantitativement la qualité structurale des NTC (aussi appelé
5 taux de graphitisation). Le temps de dépôt, a peu d'influence sur le rapport ID/IG du dépôt de carbone sur la surface des particules micrométriques. Mais une haute température de déposition de carbone sur les NTC est favorable à un ratio ID/IG plus bas que celui précédent, ce qui suggère la présence de peu de défauts structurels et donc d'une pureté élevée de la couche de carbone déposée sur les
10 NTC [8]. Le procédé de dépôt d'une nanocouche de carbone n'augmente donc pas la quantité de défauts des NTC. Ce procédé peut donc également être utilisé afin d'augmenter à postériori le diamètre externe des NTC de façon homogène et précise sans modifier la nature de ces derniers.

15 Les figures 13 – 18 montrent l'effet de la fixation des NTC par dépôt de carbone sur la surface de renforts hybrides. Les figures 13 et 14 constituent des images obtenues par MEB montrant le détachement des NTC de renforts hybrides, sans le dépôt de carbone, après respectivement 1 minute et 5 minutes d'ultrasons à basse puissance. Les figures 15 et 16 constituent des images
20 obtenues par MEB montrant, sous les mêmes conditions opératoires, c'est-à-dire après respectivement 1 minute et 5 minutes d'ultrasons à basse puissance, que les NTC recouverts d'une couche de carbone restent soudés aux renforts recouverts de carbone,, dont ils dépendent. Les figures 17 et 18 constituent des images obtenues par MEB montrant que, même après 30 minutes d'exposition à
25 des ultrasons à puissance maximale, la morphologie des renforts hybrides recouvert d'une couche de carbone est conservée, démontrant ainsi que le dépôt d'une couche de carbone sur les renforts hybrides aide à mieux fixer des NTC sur la surface des particules micrométriques.

30 La figure 19 montre la comparaison de la conductivité électrique de renforts hybrides avant et après dépôt de carbone, mettant en évidence l'influence positive du dépôt de carbone sur les propriétés électriques des renforts

hybrides.

Les figures 20 et 21 sont des images obtenues par MEB montrant des renforts hybrides recouverts d'une couche de carbone. Sur la figure 20, la couche de dépôt de carbone est réalisée avec un procédé utilisant l'acétylène. On observe une couche de dépôt de carbone mince. Sur la figure 21, la couche de dépôt de carbone sur le renfort hybride est obtenue avec un procédé utilisant un mélange de xylène et d'acétylène. L'épaisseur de la couche de dépôt de carbone est satisfaisante pour fixer des NTC sur la surface des renforts.

La figure 22 regroupe des images obtenues par MEB montrant (i) une fibre de carbone nue (image de gauche) puis montrant (ii) la même fibre de carbone recouverte de NTC dite également fibre hybride, après croissance desdits NTC par CVD catalytique (image du milieu), et enfin montrant (iii) ladite fibre hybride recouverte d'une fine couche de carbone (image de droite en haut) ou d'une épaisse couche de carbone (image de droite en bas) selon le procédé de l'invention.

Les figures 23A, 23B et 23C représentent les courbes de traction (i) de résine pour la figure 23a, (ii) de composites comportant 0,5% en masse de renforts hybrides (particules hybrides d' Al_2O_3) non conformes à l'invention pour la figure 23b et de composites comportant 0,5% en masse de renforts hybrides (particules hybrides d' Al_2O_3) revêtues d'une nanocouche de carbone conformes à l'invention pour la figure 23c.

EXEMPLES

Exemple 1

Le dépôt d'une nanocouche de carbone est réalisé sur des fibres de carbone dites « longues ou continue » d'une longueur de 20 cm greffées de nanotubes de carbone dont la synthèse est décrite dans le brevet FR0806869. Le

dépôt de carbone est obtenu dans le même réacteur CVD que celui décrit plus haut et représenté en figure 1 et peut éventuellement être effectué en dynamique pour un traitement en continu des différents matériaux.

- 5 L'épaisseur, la morphologie et les propriétés structurales de la couche de carbone déposée sont contrôlées en ajustant finement les paramètres du procédé selon l'invention (température, temps, débit de gaz...) selon les conditions suivantes :

Paramètres	Couche fine de nano C	Couche épaisse de nano C
Température (°C)	850	850
Source(s) de carbone	C ₈ H ₁₀ 10 mL/h	C ₂ H ₂ 0,05 L/min + C ₈ H ₁₀ 10 mL/h
Temps (min)	15 min	15 min
Gaz vecteurs (L/min)	Ar 0,8 + H ₂ 0,2	Ar 0,8 + H ₂ 0,2

10

Les fibres de carbones sont photographiées par microscopie électronique à différentes étapes du processus de fabrication des renforts hybrides selon l'invention et sont visibles en figure 22.

15 **Exemple 2**

Des particules d'alumine de diamètre compris entre 1 et 5 µm recouvertes de NTC, dite renfort hybride d'origine, sont mises dans un four tel que représenté sur la figure 1. Le procédé selon l'invention est alors mis en œuvre avec les

20 conditions suivantes :

Température du four: 850 °C,

Temps de dépôt : 20 min,

Gaz inerte: Ar: 0,8 L/min; H₂: 0,2 L/min;

Source de carbones:

- 5 C₂H₂, injecté à une vitesse de 0,05 L/min
- Xylène, injecté à une vitesse de 10 ml/h

A l'issue de ce procédé, une nanocouche de carbone a été déposée sur la structure hybride particule d'alumine recouverte de NTC afin de fixer d'avantage les NTC sur les particules d'alumine.

10

Des tests d'arrachement effectués par ultrasons attestent d'une amélioration significative de l'adhésion des NTC sur les particules d'alumine comme le montre les figures 13 à 18.

15

En comparant la courbe de traction (i) d'une résine époxy (Résoltech® 1080S et 1084) de la figure 23a, (ii) la courbe de traction d'un composite dont la matrice est cette même résine époxy mélangée à 0,5% en masse de renforts hybrides (NTC sur les microparticules d'Al₂O₃) d'origine de la figure 23b et (iii) la courbe de traction d'un composite dont la matrice est cette même résine époxy mélangée à 0,5% en masse de renforts hybrides (NTC sur les microparticules d'Al₂O₃) revêtues d'une nanocouche de carbone, conformes à l'invention, de la figure 23c, on constate que le module a été multiplié par 4 ou 6 respectivement.

20

RÉFÉRENCES

1. Honglertkongsakul, K., P.W. May, and B. Paosawatyanong, *Electrical and optical properties of diamond-like carbon films deposited by pulsed laser ablation*. Diamond and Related Materials, 2010. **19**(7-9): p. 999-1002.
2. Zeb, S., et al., *Deposition of Diamond-like Carbon Films using Graphite Sputtering in Neon Dense Plasma*. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 2007. **27**(2): p. 127-139.
3. Manhabosco, T.M. and I.L. Muller, *Electrodeposition of diamond-like carbon (DLC) films on Ti*. Applied Surface Science, 2009. **255**(7): p. 4082-4086.
4. Taylor, C.A. and W.K.S. Chiu, *Characterization of CVD carbon films for hermetic optical fiber coatings*. Surface & Coatings Technology, 2003. **168**(1): p. 1-11.
5. Mahajan, S.S., et al., *Monitoring structural defects and crystallinity of carbon nanotubes in thin films*. Pramana-Journal of Physics, 2010. **74**(3): p. 447-455.

REVENDICATIONS

1. Procédé de renforcement de l'adhésion de nanotubes de carbone à la surface d'un matériau constituant un renfort hybride, comprenant les étapes
5 suivantes réalisées sous un courant de gaz inerte(s) éventuellement en mélange avec de l'hydrogène :

(i) chauffage dans une enceinte réactionnelle dudit renfort hybride comprenant à sa surface des NTC, à une température allant de 500°C à 1100°C ;

10 (ii) introduction dans ladite enceinte, d'une source de carbone constituée d'acétylène et/ou de xylène, en absence de catalyseur;

(iii) exposition à la source de carbone dudit renfort hybride, chauffé pendant une durée suffisante pour obtenir une couche de carbone d'épaisseur contrôlée à la surface dudit matériau et desdits NTC le recouvrant;

15 (iv) récupération éventuellement après refroidissement dudit renfort obtenu à l'issue de l'étape (iii), recouvert d'une couche de carbone et comprenant des NTC gainés par une couche de carbone.

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel le renfort dans ledit renfort hybride se présente sous forme de fibres, courtes ou longues, de diamètre
20 de 1 à 100 µm, en particulier de fibres de diamètre de 4 à 50 µm, ou de particules de diamètre de 0,1 à 100 µm.

3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, dans lequel le matériau utilisé comme renfort est choisi dans le groupe comprenant :

25 - des fibres de carbone, de verre, d'alumine, de carbure de silicium (SiC), de roche ;

- des matériaux céramiques choisis dans le groupe comprenant des particules et/ou fibres de nitrure de silicium (Si₃N₄), carbure de bore (B₄C), carbure de silicium (SiC), carbure de titane (TiC), cordiérite (Al₃Mg₂AlSi₅O₁₈), mullite
30 (Al₆Si₂O₁₃), nitrure d'aluminium (AlN), nitrure de bore (NB), alumine (Al₂O₃), borure d'aluminium (AlB₂), oxyde de magnésium (MgO), oxyde de zinc (ZnO), oxyde magnétique de fer (Fe₃O₄) zircon (Zr₂O), silice (Si₂O), fumées de silice, CaO,

La₂CuO₄, La₂NiO₄, La₂SrCuO₄, Nd₂CuO₄, TiO₂, Y₂O₃, silicates d'aluminium (argiles).

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel dans l'étape (i) le matériau est chauffé à une température allant de 700°C à 900°C, et plus avantageusement encore de 750°C à 850°C.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel dans l'étape (ii), l'acétylène est introduit dans l'enceinte réactionnelle sous forme de gaz en une quantité supérieure à 0 et allant jusqu'à 20% en volume du gaz total présent dans ladite enceinte.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel dans l'étape (ii), le xylène est introduit dans l'enceinte réactionnelle sous forme de micro gouttelettes via un spray.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel dans l'étape (ii), l'acétylène est introduit dans l'enceinte réactionnelle avec une vitesse linéaire de $5,0 \times 10^{-6}$ à $1,0 \times 10^{-1}$ m/s et/ou dans lequel dans l'étape (ii), le xylène est introduit dans l'enceinte réactionnelle a un débit variant entre 0,1 et 0,7 ml/min.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel dans l'étape (iii), ledit renfort hybride est exposé à la source de carbone pendant une durée de 1 à 60 minutes selon l'épaisseur de la couche de carbone souhaitée.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans lequel le procédé de renforcement de l'adhésion de NTC à la surface d'un matériau, est en continu.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans

lequel dans l'étape (iv), ledit renfort hybride, recouvert d'une couche de carbone, obtenu à l'issue de l'étape (iii) est récupéré éventuellement après une étape de refroidissement à une température comprise entre 15 et 150°C.

5 11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, dans lequel les étapes (i) à (iv) sont réalisées sous un courant de gaz inerte(s) éventuellement en mélange avec de l'hydrogène avec un rapport hydrogène/gaz inerte(s) allant de 0/100 à 50/50.

10 12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, dans lequel l'épaisseur de la couche de carbone est comprise entre 0,002 et 5 µm, avantageusement entre 2 et 250 nm.

15 13. Renfort hybride susceptible d'être obtenu par un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, ledit renfort hybride se présente sous la forme (i) d'un renfort, comprenant à sa surface (ii) des NTC, ledit renfort et lesdits NTC étant recouverts d'une couche de carbone.

20 14. Renfort selon la revendication 13, ayant une prise de masse comprise entre 0 et 150% par rapport à la masse du matériau de départ.

 15. Utilisation d'un renfort selon l'une des revendications 13 ou 14, pour la préparation de matériaux composites structuraux et fonctionnels.

25 16. Utilisation d'un renfort selon l'une des revendications 13 ou 14, pour la préparation de peintures ou vernis, de fils ou des bandes.

30 17. Procédé d'augmentation contrôlée du diamètre de NTC comprenant en outre les étapes du procédé tel que défini selon l'une quelconque des revendications 1 à 12.

 18. Procédé selon la revendication 17, comprenant, préalablement aux

étapes du procédé tel que défini selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, une étape de croissance de NTC sur lesdits renforts par CVD en présence de catalyseur puis une étape de désactivation dudit catalyseur par un traitement thermique sous H₂.

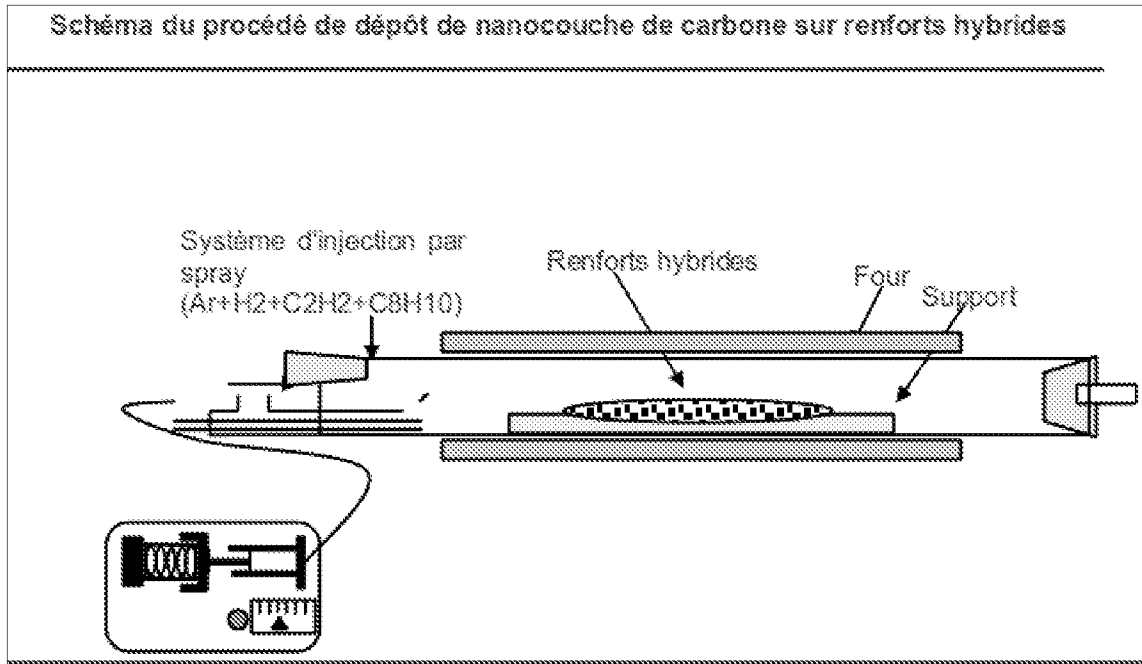


FIG.1

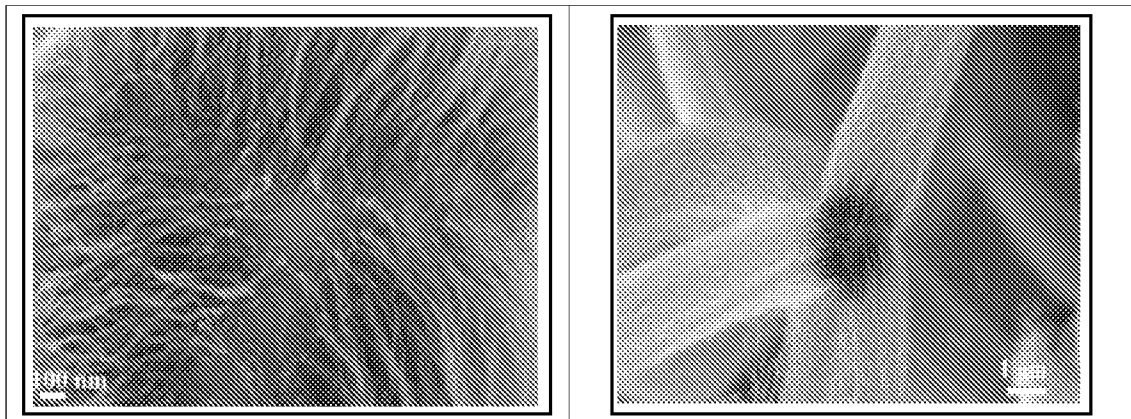


FIG.2

FIG.3

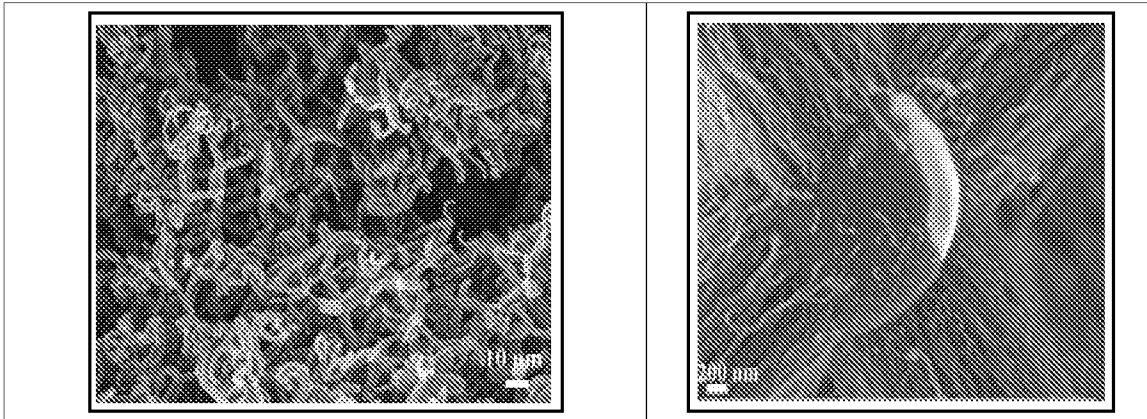


FIG.4

FIG.5

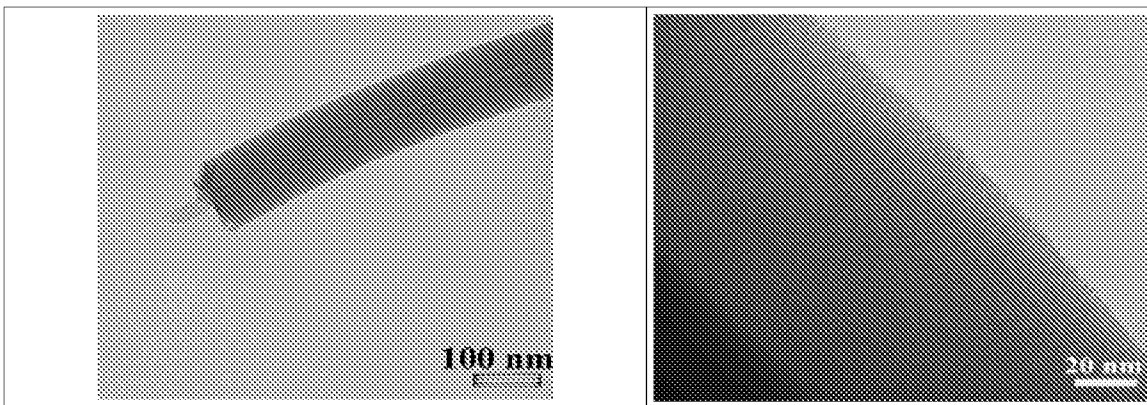


FIG.6

FIG.7

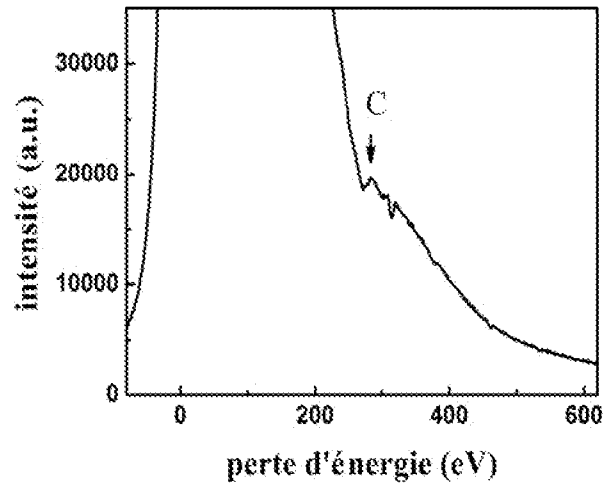


FIG.8

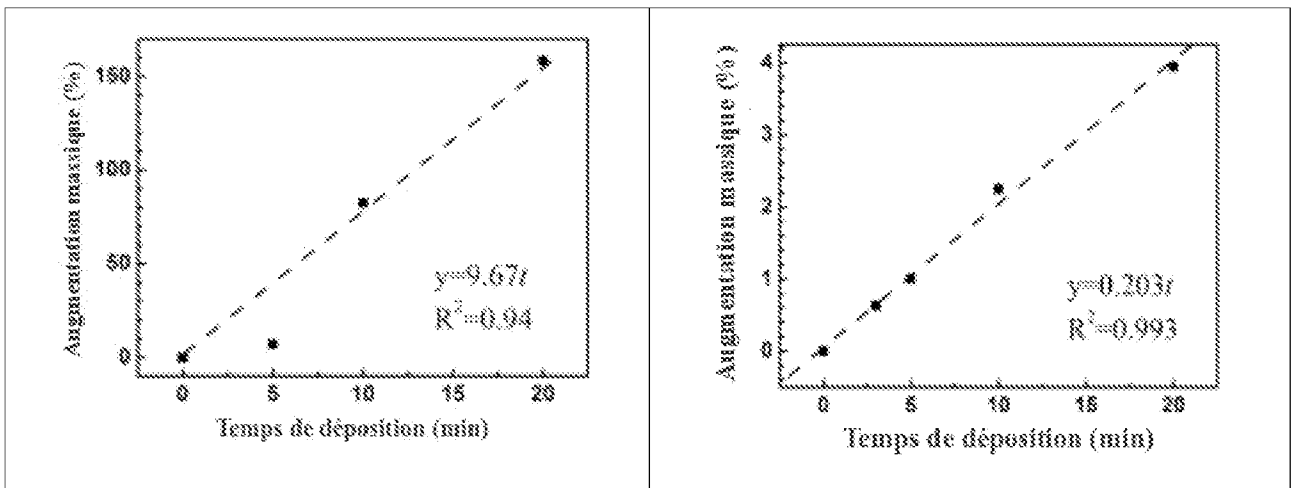


FIG.9

FIG.10

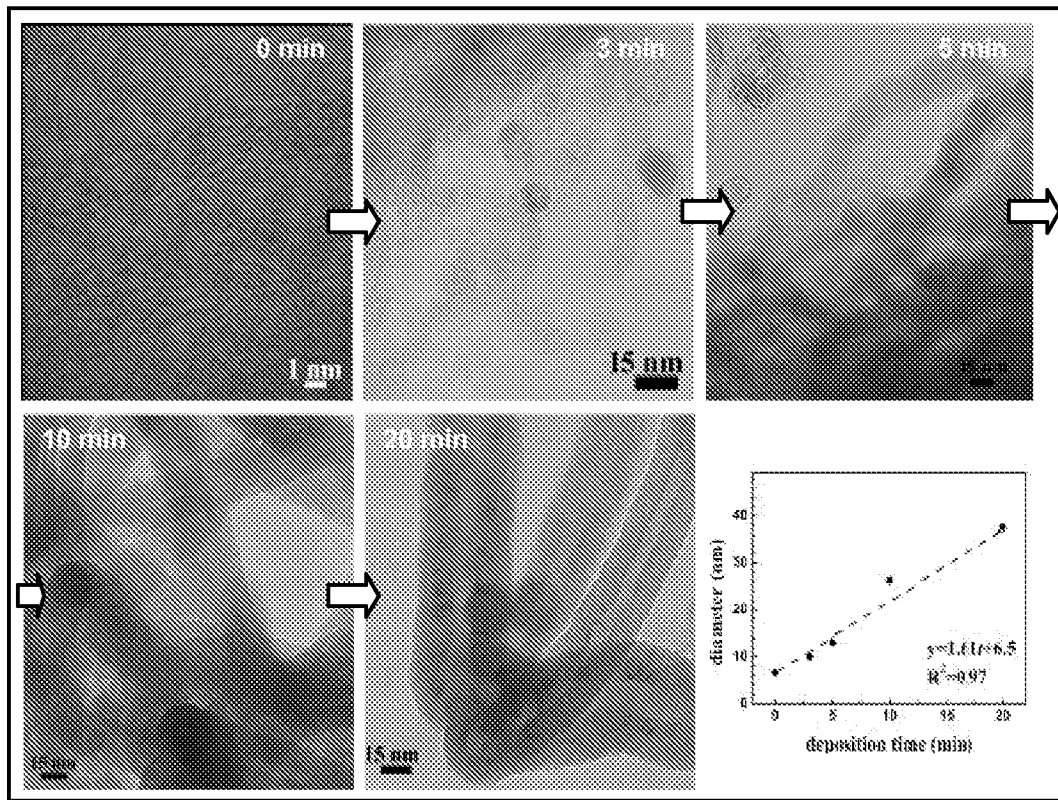


FIG.11

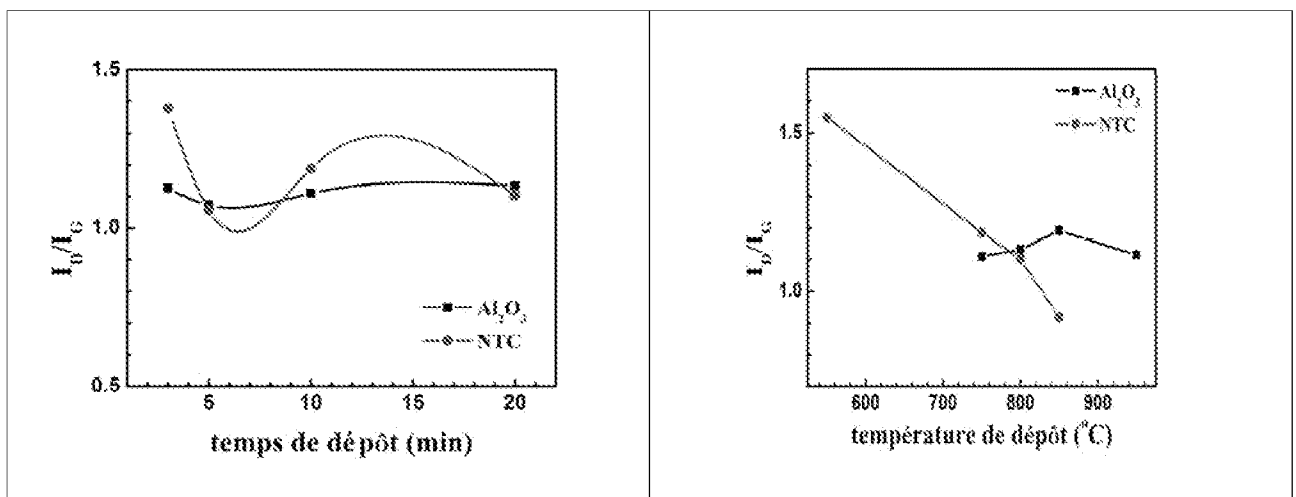


FIG.12A

FIG.12B

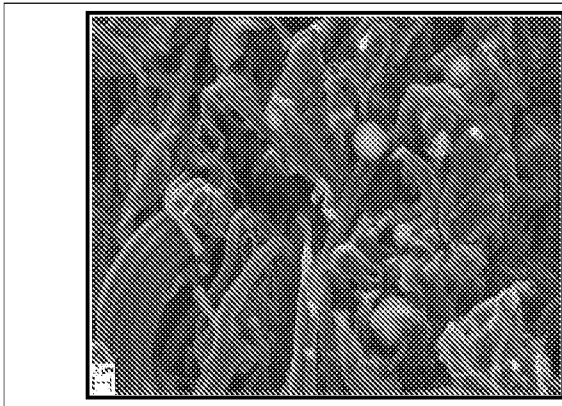


FIG.13

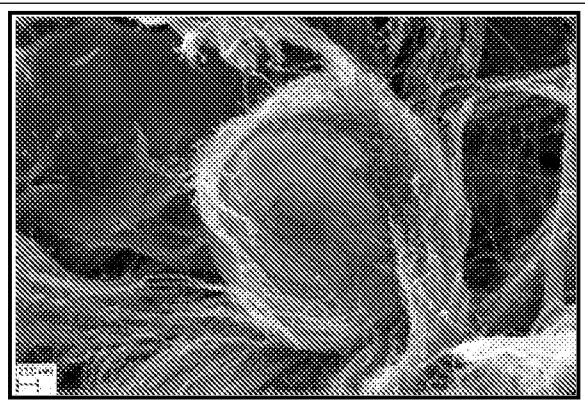


FIG.14

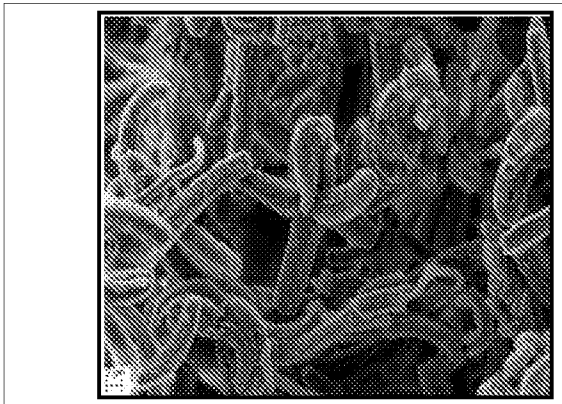


FIG.15

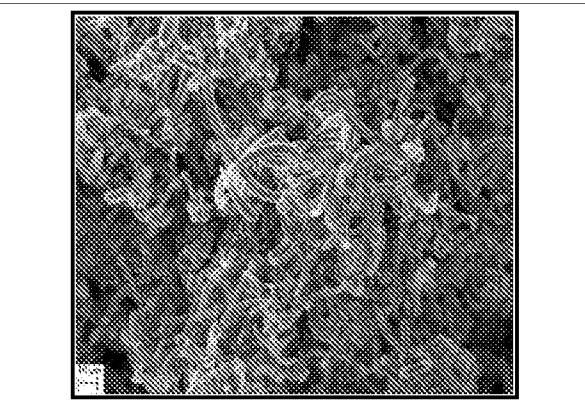


FIG. 16

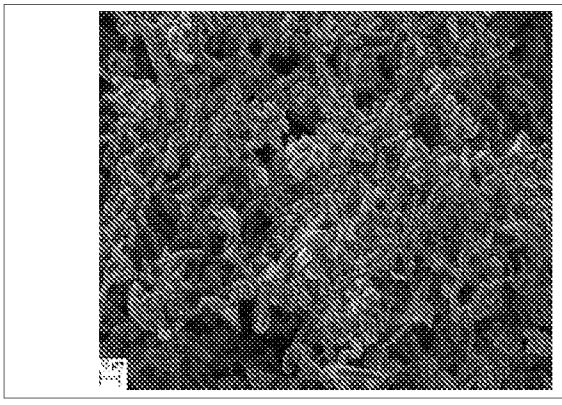


FIG.17

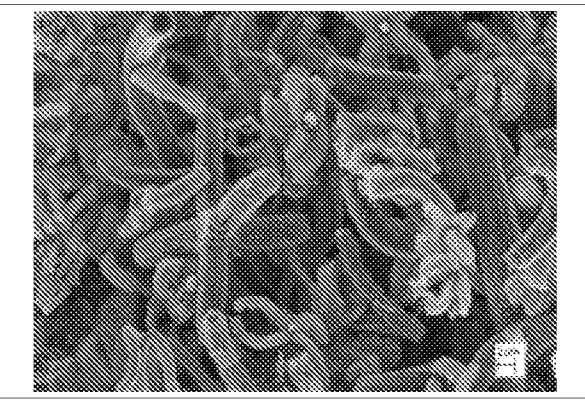


FIG. 18

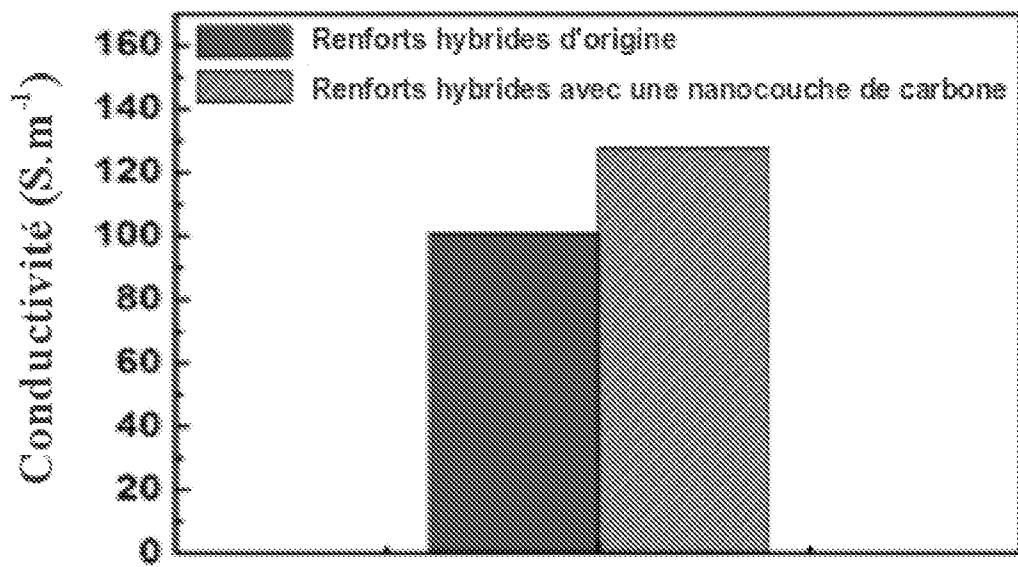


FIG.19

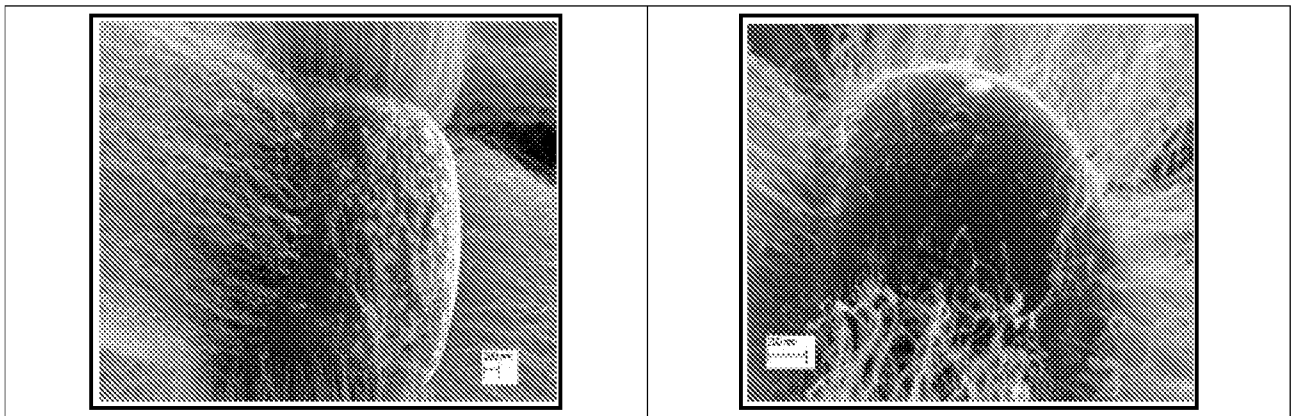


FIG.20

FIG. 21

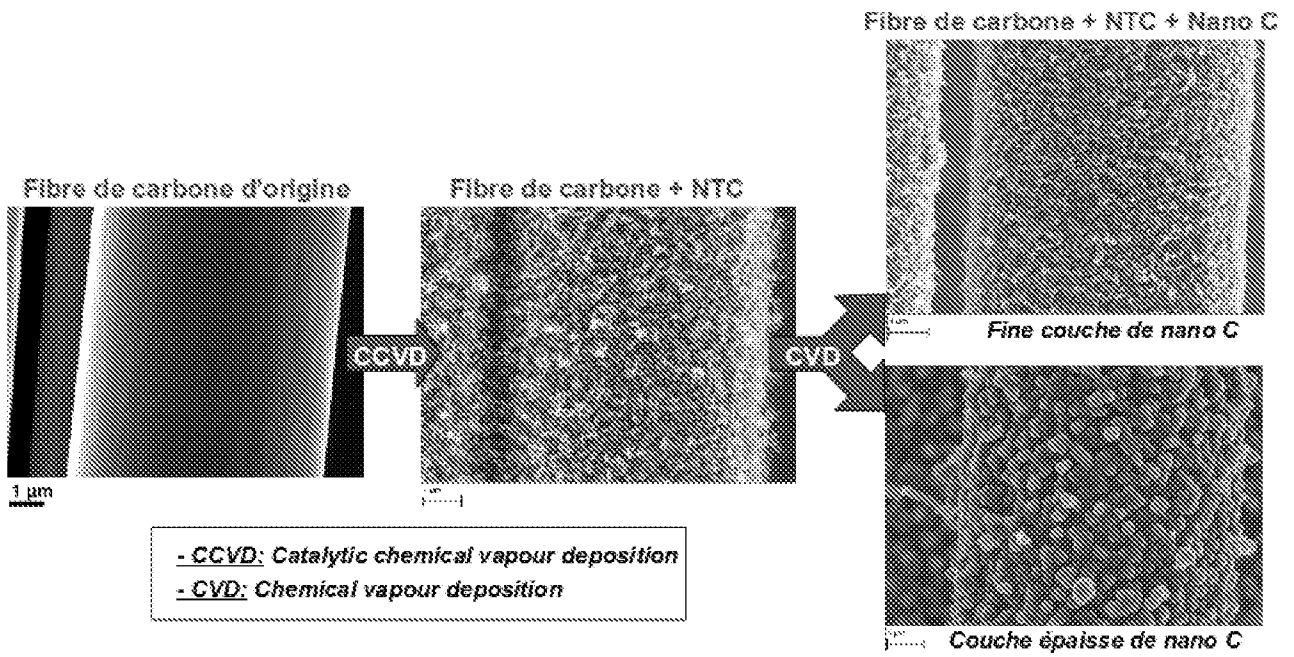


FIG.22

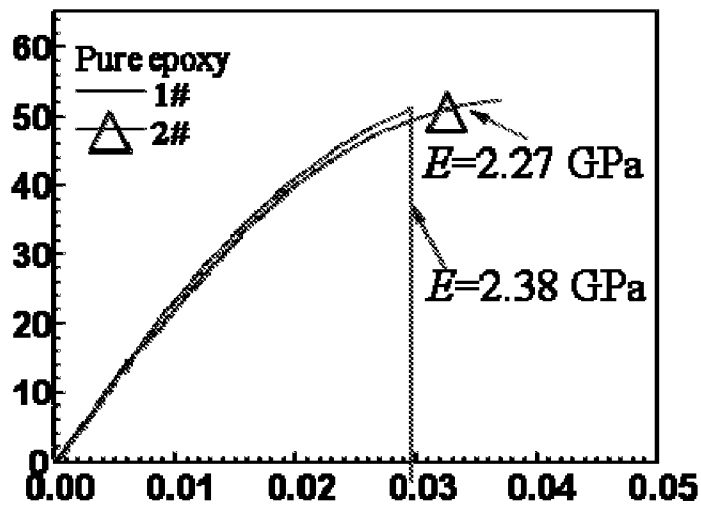


FIG. 23A

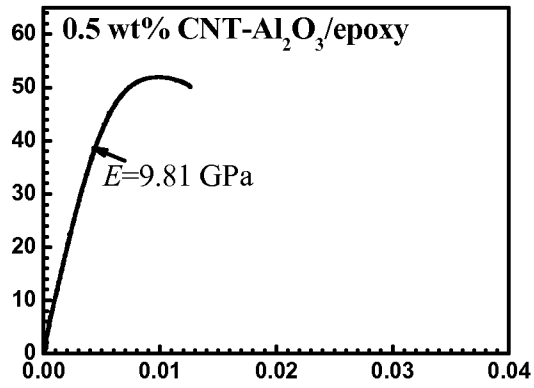


FIG. 23B

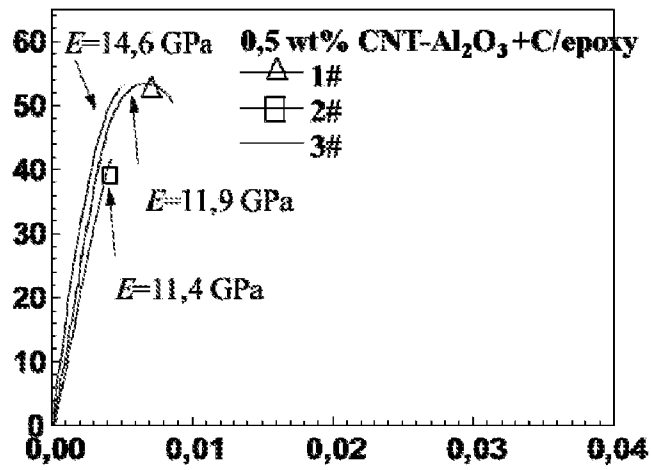


FIG.23C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2013/050066

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C23C16/26 C23C30/00 C01B31/02 B82Y30/00
 ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 C23C C01B B82Y

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
 EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR 2 939 422 A1 (CENTRE NAT RECH SCIENT [FR]) 11 June 2010 (2010-06-11) the whole document	1
A	EP 2 361 881 A1 (HONDA MOTOR CO LTD [JP]) 31 August 2011 (2011-08-31) column 4, paragraph 19-22 column 5, paragraph 26 page 8, paragraph 43	1,13
A	EP 1 923 475 A2 (SMITH INTERNATIONAL [US]) 21 May 2008 (2008-05-21) page 5, paragraph 34-40	13

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 12 March 2013	Date of mailing of the international search report 02/04/2013
--	--

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Joffreau, P
--	---------------------------------------

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2013/050066

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2939422	A1	11-06-2010	EP 2370355 A2 05-10-2011
			FR 2939422 A1 11-06-2010
			JP 2012510948 A 17-05-2012
			US 2012107221 A1 03-05-2012
			WO 2010066990 A2 17-06-2010

EP 2361881	A1	31-08-2011	EP 2361881 A1 31-08-2011
			JP 2010120806 A 03-06-2010
			US 2011249920 A1 13-10-2011
			WO 2010058530 A1 27-05-2010

EP 1923475	A2	21-05-2008	EP 1923475 A2 21-05-2008
			US 2008209818 A1 04-09-2008

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2013/050066

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C23C16/26 C23C30/00 C01B31/02 B82Y30/00 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C23C C01B B82Y		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	FR 2 939 422 A1 (CENTRE NAT RECH SCIENT [FR]) 11 juin 2010 (2010-06-11) le document en entier -----	1
A	EP 2 361 881 A1 (HONDA MOTOR CO LTD [JP]) 31 août 2011 (2011-08-31) colonne 4, alinéa 19-22 colonne 5, alinéa 26 page 8, alinéa 43 -----	1,13
A	EP 1 923 475 A2 (SMITH INTERNATIONAL [US]) 21 mai 2008 (2008-05-21) page 5, alinéa 34-40 -----	13
<input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités:		
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée	"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets	
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 12 mars 2013		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 02/04/2013
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Joffreau, P

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2013/050066

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2939422	A1	11-06-2010	EP 2370355 A2	05-10-2011
			FR 2939422 A1	11-06-2010
			JP 2012510948 A	17-05-2012
			US 2012107221 A1	03-05-2012
			WO 2010066990 A2	17-06-2010

EP 2361881	A1	31-08-2011	EP 2361881 A1	31-08-2011
			JP 2010120806 A	03-06-2010
			US 2011249920 A1	13-10-2011
			WO 2010058530 A1	27-05-2010

EP 1923475	A2	21-05-2008	EP 1923475 A2	21-05-2008
			US 2008209818 A1	04-09-2008
