



(43) Date de la publication internationale
13 juin 2013 (13.06.2013)

W I P O I P C T

(10) Numéro de publication internationale
WO 2013/083931 A1

- (51) Classification internationale des brevets :
C01B 31/02 (2006.01)
- (21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR20 12/052840
- (22) Date de dépôt international :
7 décembre 2012 (07.12.2012)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :
1161 344 8 décembre 2011 (08.12.2011) FR
- (71) Déposants : CENTRE NATIONAL DE LA RE-
CHERCHE 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).
- (72) Inventeurs : BAI, Jinbo; 6, rue des Glaïeuls, F-92160 An-
tony (FR). DICHIARA, Anthony; 13, rue des Morteaux,
Appt 05, F-92160 Antony (FR). YUAN, Jinkai; 75, rue
Vincent Fayot, F-92290 Châtenay-malabry (FR).
- (74) Mandataire : NOVAGRAAF TECHNOLOGIES; 122,
rue Édouard Vaillant, F-92593 Levallois-perret Cedex
(FR).

(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.

(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), eurasien (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,
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))

(54) Title : IMPROVED PROCESS FOR SYNTHESIZING CARBON NANOTUBES ON MULTIPLE SUPPORTS

(54) Titre : PROCÉDÉ DE SYNTHÈSE AMÉLIORÉ DE NANOTUBES DE CARBONE SUR MULTI-SUPPORTS

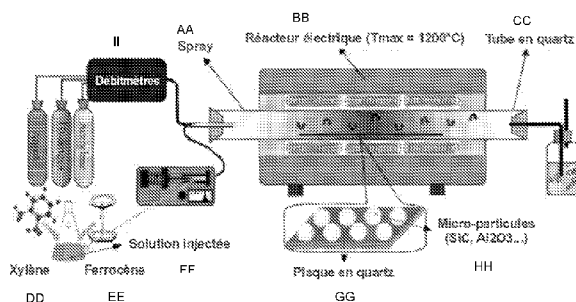


Fig.12

AA Spray
BB Electric reactor (Tmax = 1200°C)
CC Quartz tube
DD Xylene
EE Ferrocene
FF Solution injected
GG Quartz plate
HH Microparticles (SiC, Al₂O₃, etc.)
II Flowmeters

(57) Abstract : The présent invention relates to a process for synthesizing carbon nanotubes by continuous chemical vapour deposition at the surface of reinforcements, said reinforcements constituting a mixture A (i) of particles and/or fibres of a material comprising at least one oxygen atom and (ii) of particles and/or fibres of a material chosen from carbides and/or of a material comprising at least one silicon atom, said process comprising the following steps, carried out under a stream of inert gas(es) optionally as a mixture with hydrogen: (i) heating of said mixture of reinforcements A in a reaction chamber at a temperature ranging from 400°C to 900°C; (ii) introducing into said chamber a source of carbon consisting of acetylene and/or xylene, and a catalyst comprising ferrocene; (iii) exposing said heated mixture A to the source of carbon and to the catalyst comprising ferrocene for a sufficient time to obtain carbon nanotubes at the surface of the reinforcements constituting said mixture A; (iv) recovering a mixture B at the end of step (iii), optionally after a cooling step, said mixture B consisting of the mixture (A) of reinforcements comprising carbon nanotubes at their surface; (v) optionally, séparation (a) of the particles and/or fibres of a material comprising at least one oxygen atom, (b) of the particles and/or fibres of a

material chosen from carbides and/or of a material comprising at least one silicon atom.

(57) Abrégé :

[Suite sur la page suivante]

La présente invention se rapporte à un procédé de synthèse de nanotubes de carbone par dépôt chimique en phase vapeur continu à la surface de renforts, lesdits renforts constituant un mélange A (i) de particules et/ou fibres d'un matériau comprenant au moins un atome d'oxygène et (ii) de particules et/ou fibres d'un matériau choisi parmi les carbures et/ou d'un matériau comprenant au moins un atome de silicium, ledit procédé 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 mélange de renforts A à une température allant de 400°C à 900°C; (ii) introduction dans ladite enceinte, d'une source de carbone constituée d'acétylène et/ou de xylène, et d'un catalyseur comprenant du ferrocène; (iii) exposition dudit mélange A, chauffé, à la source de carbone et au catalyseur comprenant du ferrocène pendant une durée suffisante pour obtenir des nanotubes de carbone à la surface des renforts constituant ledit mélange A; (iv) récupération d'un mélange B à l'issue de l'étape (iii), éventuellement après une étape de refroidissement, ledit mélange B étant constitué du mélange A de renforts comprenant à leur surface des nanotubes de carbone; (v) éventuellement, séparation (a) des particules et/ou fibres d'un matériau comprenant au moins un atome d'oxygène (b) des particules et/ou fibres d'un matériau choisi parmi les carbures et/ou d'un matériau comprenant au moins un atome de silicium.

PROCÉDÉ DE SYNTHÈSE AMÉLIORÉ DE NANOTUBES DE CARBONE SUR MULTI-SUPPORTS

La présente invention se rapporte à un procédé de synthèse de nanotubes de carbone à la surface d'un matériau.

Plus précisément, l'invention a pour objet un procédé de synthèse de nanotubes de carbone (abrégé NTC) par dépôt chimique en phase vapeur (abrégé CVD) à la surface d'articles sous un courant de gaz inerte(s) utilisant (i) une source de carbone constituée d'acétylène et/ou de xylène, et (ii) un catalyseur comprenant du ferrocène, lesdits articles se présentant sous forme d'un mélange A (i) de particules et/ou fibres d'un matériau comprenant au moins un atome d'oxygène et (ii) de particules et/ou fibres d'un matériau choisi parmi les carbures et/ou comprenant au moins un atome de silicium.

La présente invention se rapporte également aux mélanges susceptibles d'être obtenus par ce procédé, les objets comprenant de tels mélanges ainsi que leurs utilisations dans tous les domaines d'application de nanotubes de carbone connus, notamment comme renfort par exemple pour la préparation des matériaux composites structuraux et fonctionnels.

Dans la description ci-dessous, les références entre crochets [] renvoient à la liste des références présentées à la fin du texte.

Les nanotubes de carbone (NTC) suscitent un grand intérêt dans le monde de la recherche autant fondamentale qu'appliquée car leurs propriétés sont exceptionnelles à bien des égards. D'un point de vue mécanique, les NTC présentent à la fois une excellente rigidité comparable à celle de l'acier, tout en étant extrêmement légers (6 fois plus légers que l'acier). Les NTC présentent également une bonne conductivité thermique et électrique. Les NTC ont déjà été proposés comme renforts dans les matériaux composites.

Malgré les propriétés très intéressantes des NTC, à ce jour, leur utilisation pour renforcer les structures des matériaux composites s'est avérée peu satisfaisante. En effet, peu ou pas d'amélioration des propriétés mécaniques du matériau composite comme par exemple la résistance à la traction, à la flexion et à la compression, rigidité et durée de vie, allègement du poids spécifique, résistance à la corrosion n'a été obtenue. Par ailleurs, l'amélioration des propriétés de conduction électrique et/ou thermique a été insuffisante. Ceci peut s'expliquer par exemple par la détérioration des NTC ou de leurs propriétés lors de la dispersion des NTC, par la mauvaise dispersion ou alignement dans la matrice du matériau composite, par la résistance de contact élevée entre les NTC et/ou entre les NTC et leur environnement (matrice, substrats, etc.), par l'ajout de surfactants/dispersants, par une interface insuffisante entre les NTC et la matrice, ou encore par l'utilisation d'un taux élevé de NTC.

Une alternative consiste à utiliser des renforts conventionnels comme par exemple les particules et fibres de carbure de silicium (SiC), d'alumine (Al_2O_3), de fibres de carbone, ... à la surface desquels on synthétise des nanotubes de carbone (NTC).

Le document WO2010/066990 décrit en particulier la synthèse de NTC à la surface de renforts en utilisant une source de carbone constituée de xylène et acétylène et un catalyseur comprenant du ferrocène.

25

Cependant, la croissance, la densité et la morphologie des NTC ne sont pas très satisfaisantes et les rendements massiques avoisinent les 10%.

Il existe donc un réel besoin d'un procédé de synthèse de NTC à la surface d'un matériau, notamment un matériau pouvant être utilisé comme renfort, par exemple dans les matériaux composites, palliant les défauts,

30

inconvenients et obstacles de l'art antérieur, qui soit industriellement réalisable et économiquement intéressant.

De plus, il existe un besoin réel de disposer d'un procédé de synthèse de NTC à la surface d'un matériau, notamment un matériau pouvant être

- qui puisse convenir aux différents types et géométries de matériaux/renforts à traiter (fibres courtes, longues, particules, etc.) ;

- qui permette une homogénéité notamment en diamètre, en densité et en arrangement des NTC déposés ;

- qui assure de bons rendements de synthèse des NTC ;

- qui permette de moduler les paramètres du procédé afin d'adapter l'homogénéité, le diamètre et la densité des NTC à l'application visée.

- la température de synthèse CVD adaptée à la nature des matériaux/renforts à traiter.

Il a ainsi été trouvé, de façon tout à fait surprenante, que le fait de mélanger d'abord des renforts micrométriques conformes à l'invention et ensuite de faire croître des NTC par CVD d'aérosol sur ces mêmes renforts mélangés, notamment des microparticules d' Al_2O_3 (alumine) et de SiC (carbure de silicium) permettait d'améliorer grandement le rendement de synthèse des NTC.

La présente invention concerne un procédé de synthèse de NTC par CVD à la surface d'articles, lesdits articles se présentant sous forme d'un mélange A (i) de particules et/ou fibres d'un matériau comprenant au moins un atome d'oxygène, avantageusement l' Al_2O_3 et (ii) de particules et/ou fibres d'un matériau choisi parmi les carbures et/ou comprenant au moins un atome de silicium, ledit procédé 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 mélange A d'articles à une température comprise entre 400°C et 900°C ;

(ii) introduction dans ladite enceinte, d'une source de carbone constituée d'acétylène et/ou de xylène, et d'un catalyseur comprenant du ferrocène ;

(iii) exposition dudit mélange A, chauffé, à ladite source de carbone et audit catalyseur comprenant du ferrocène pendant une durée suffisante pour obtenir des NTC à la surface des articles formant ledit mélange A ;

(iv) récupération d'un mélange B à l'issue de l'étape (iii), éventuellement après une étape de refroidissement, ledit mélange B étant formé du mélange A d'articles comprenant à leur surface des NTC ;

(v) éventuellement séparation des particules et/ou fibres d' Al_2O_3 comprenant à leur surface des NTC des particules et/ou fibres d'un matériau comprenant au moins un atome de silicium, ces dernières comprenant à leur surface des NTC.

Le procédé de l'invention, présente, entre autres, l'avantage d'optimiser les rendements massique et chimique globaux de synthèse de NTC par rapport à l'art antérieur. Il permet également de réaliser la synthèse de nanotubes " en continu " lorsque cela est souhaité et à des températures moins élevées que les procédés connus et sur des matériaux sur lesquels la croissance de NTC est en général difficilement reproductible et/ou difficilement homogène en diamètre des NTC et en densité (nombre de NTC par unité de surface). Il présente l'avantage de convenir tout particulièrement aux mélanges, selon l'invention, (i) de particules et/ou fibres d'un matériau comprenant au moins un atome d'oxygène, avantageusement l' Al_2O_3 et (ii) de particules et/ou fibres d'un matériau choisi parmi les carbures et/ou comprenant au moins un atome de silicium que les fibres soient courtes, longues ou continues.

Ces avantages, parmi d'autres, rendent le procédé de l'invention particulièrement intéressant notamment sur le plan industriel.

Selon un mode de réalisation dudit procédé, le matériau choisi parmi les carbures et/ou comprenant au moins un atome de silicium est choisi parmi le nitrure de silicium (Si_3N_4), le carbure de silicium (SiC), la silice (Si_2O), le TiC et le B_4C .

L'invention concerne aussi un mélange (appelé également mélange B) de (i) particules et/ou fibres d'un matériau comprenant au moins un atome d'oxygène, avantageusement l' Al_2O_3 et de (ii) particules et/ou fibres d'un matériau choisi parmi les carbures et/ou comprenant au moins un atome de silicium, lesdites particules et/ou fibres comprenant à leur surface des NTC, susceptibles d'être obtenus ou obtenus par un procédé tel que défini précédemment.

Enfin, l'invention est relative à l'utilisation d'un mélange (appelé également mélange B), tel que défini précédemment, susceptible d'être obtenu ou obtenu à l'issue du procédé tel que défini précédemment, comme renfort pour la préparation de matériaux composites structuraux et fonctionnels et/ou comme matériau (di)électrique et/ou dans le domaine de l'électrotechnique, de la microélectronique ou des télécommunications et/ou comme renfort pour la préparation de peintures et vernis.

Par "nanotube" on entend, au sens de la présente invention, une structure tubulaire à base de carbone, et 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.

Dans le contexte de l'invention les termes "synthétiser", "déposer" ou encore "faire croître" peuvent être utilisés pour désigner le même phénomène, à savoir, synthétiser des NTC qui croissent directement à la surface du matériau/renfort.

Dans le cadre de l'invention, par "matériau composite" on entend un matériau constitué d'au moins deux constituants. L'un est "la matrice" qui assure la cohésion du composite. L'autre est "le renfort" ou "le renforcement" qui assure au composite des qualités/propriétés physiques et mécaniques plus intéressantes qu'avec la matrice seule.

Dans le cadre de la présente invention, les termes "matériau", "renfort" ou "matériau/renfort" sont indifféremment utilisés pour désigner un matériau comprenant au moins un atome d'oxygène, par exemple Al_2O_3 et un matériau choisi parmi les carbures et/ou comprenant au moins un atome de silicium, tel que par exemple, le nitrure de silicium (Si_3N_4), le carbure de silicium (SiC), la silice (SiO_2), le TiC et le B_4C , lesdits matériaux pouvant être utilisés pour assurer, par exemple, aux matériaux composites des propriétés physiques et mécaniques comme par exemple la résistance à la traction, à la flexion et à la compression, rigidité et durée de vie, résistance au frottement et à l'usure, allègement du poids spécifique, résistance à la corrosion, conductivité électrique et thermique et blindage des ondes électromagnétiques.

Dans le contexte de l'invention, une fibre est dite "longue ou continue" lorsque sa longueur est égale ou supérieure à 20 cm et une fibre est dite courte lorsque sa longueur est inférieure à 20 cm. Le procédé peut être similaire lorsqu'il s'agit de synthétiser des NTC à la surface des particules et des fibres courtes.

Au sens de la présente description, le terme " surface spécifique " se réfère à la surface spécifique BET, telle que déterminée par adsorption d'azote, selon la méthode bien connue dite de BRUNAUER - EMMET - TELLER qui est décrite dans The journal of the American Chemical Society, volume 60, page 309 51938 et correspondant à la norme internationale ISO 5794/1 .

L'invention va maintenant être décrite plus en détails.

Les caractéristiques améliorées du procédé de l'invention, à savoir augmentation du rendement massique, augmentation du diamètre des NTC et augmentation de la densité des NTC peuvent être expliquées par la mise en œuvre de la combinaison spécifique : acétylène, xylène, ferrocène et mélange de (i) de particules et/ou fibres d' Al_2O_3 et (ii) de particules et/ou fibres d'un matériau comprenant au moins un atome de silicium.

La présente invention met en œuvre un mélange A (i) de particules pleines ou creuses, d'un matériau comprenant au moins un atome d'oxygène, avantageusement Al_2O_3 , et/ou de fibres d'un matériau comprenant au moins un atome d'oxygène, avantageusement Al_2O_3 et (ii) de particules d'un matériau choisi parmi les carbures et/ou comprenant au moins un atome de silicium, creuses ou pleines, et/ou fibres d'un matériau choisi parmi les carbures et/ou comprenant au moins un atome de silicium. Avantageusement, le matériau comprenant au moins un atome de silicium est choisi parmi le nitrure de silicium (Si_3N_4), le carbure de silicium (SiC) et la silice (SiO_2) et le carbure est choisi parmi le TiC et le B_4C .

Le rapport en masse du mélange A de (particules et/ou fibres d'un matériau comprenant au moins un atome d'oxygène, avantageusement Al_2O_3)/(particules et/ou fibres d'un matériau choisi parmi les carbures et/ou comprenant au moins un atome de silicium) peut être compris entre 10/90 et 90/10, avantageusement entre 25/75 et 75/25, mieux encore entre 40/60 et 60/40.

Lorsqu'il s'agit de fibres, ces fibres peuvent avoir un diamètre de 1 à 100 μm , avantageusement de 4 à 50 μm . Lorsqu'il s'agit de particules, ces particules peuvent avoir un diamètre de 0,1 à 100 μm , avantageusement de 0,2 et 40 μm .

Avantageusement, le mélange A est un mélange de particules d' Al_2O_3 et de particules de carbure de silicium (SiC).

Le catalyseur peut comprendre exclusivement du ferrocène. Il peut également comprendre du ferrocène, éventuellement en mélange avec un autre catalyseur choisi dans le groupe organométallique comprenant le phtalocyanine, le pentacarbonyl de fer.

5 Selon un mode de réalisation, lorsque 0,1 à 0,5 g de mélange A sont mis en œuvre, on introduit 0,01 à 0,3 g/mL de ferrocène dans xylène et/ou acétylène.

Le débit xylène-ferrocène peut être de 0,05 à 0,5 mL/min (avantageusement 0,2 mL/min) et le débit d'acétylène peut être de 0,01 à
10 0,1 L/min (avantageusement 0,04 L/min).

L'enceinte réactionnelle peut être tout dispositif permettant une introduction simultanée et contrôlée des précurseurs chimiques, muni d'au moins un four avec un système de circulation des gaz et d'au moins un débitmètre gaz et liquide permettant de mesurer et de contrôler les débits
15 des gaz et des liquides. Un exemple de dispositif pouvant convenir à la mise en œuvre du procédé de l'invention est indiqué dans la figure 12.

Selon un mode de réalisation dudit procédé, la température de chauffage de l'étape (i) est comprise entre 400 et 900°C, avantageusement entre 650 et 900°C si on vise un bon rendement ou
20 entre 400-550°C si une faible température de synthèse/traitement est nécessaire.

Dans le cas de températures de synthèse de NTC inférieures à 600°C, le dépôt de NTC s'effectuent uniquement sur les particules et/ou
25 les fibres du mélange A. En effet, dans ces conditions, aucun dépôt carboné n'est observé ni sur le tube en quartz, ni sur la plaque de quartz supportant le mélange A.

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
30 jusqu'à 20% en volume du gaz total avec une vitesse linéaire de $5,0 \times 10^{-6}$

à $1,0 \times 10^{-1}$ m/s. Il peut encore être introduit par exemple en quantité allant de 0,1 à 10% en volume du gaz total.

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 tube de diamètre intérieur de 45 mm, un débit de gaz à 1 l/min correspond à une vitesse linéaire de 0,0095 m/s. Ceci est vrai pour tous les gaz utilisés dans le cadre de la présente invention.

Dans l'étape (ii), le xylène est introduit dans l'enceinte réactionnelle sous forme de liquide éventuellement en mélange avec le ferrocène. Lorsque le ferrocène est introduit par vaporisation, le xylène est introduit seul. Le système utilisé pour l'introduction de xylène, seul ou en mélange avec le ferrocène, peut être tout système permettant son injection par exemple un atomiseur, un vaporisateur, un nébulisateur, un aérobrumisateur.

Le débit du xylène, seul ou en mélange avec le ferrocène, peut être compris entre 5 et 40ml/h ou 0,05 à 0,5 ml /min, par exemple entre 10 et 25 ml/h pour un tube CVD de diamètre 45 mm environ.

Selon un mode de réalisation, dans l'étape (ii), le xylène peut être introduit dans l'enceinte réactionnelle sous forme de micro gouttelettes via un spray, éventuellement mélangé avec le ferrocène, le débit de liquide étant contrôlé à 0,2 ml/min, ou le débit de xylène étant contrôlé de 0,1 à 0,7 ml/min.

Un avantage d'une introduction indépendante du ferrocène et de la source de carbone est la possibilité de choisir le moment de l'introduction de l'un par rapport à l'autre, tandis que le contrôle du ratio est possible par l'intermédiaire de la concentration de la solution. Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le xylène est

introduit sous forme liquide en mélange avec le ferrocène. Ceci permet d'apporter une solution technique intéressante pour introduire le ferrocène, en le dissolvant dans le xylène liquide, pour une synthèse en présence d'acétylène.

5 La teneur en ferrocène dans ce mélange peut être comprise entre 0,001 à 0,3 g de ferrocène/ml de xylène, par exemple entre 0,001 et 0,2 g de ferrocène/ml de xylène, plus particulièrement entre 0,01 et 0,1 g de ferrocène/ml de xylène.

Comme indiqué précédemment, dans l'étape (ii) le ferrocène peut
10 également être introduit seul dans l'enceinte. Dans ce cas, préalablement à son introduction, le ferrocène est vaporisé et c'est la vapeur de ferrocène qui est introduite dans l'enceinte réactionnelle par exemple par un flux de gaz, par exemple d'argon éventuellement en mélange avec de l'hydrogène.

15 Dans l'étape (iii), le mélange A peut ensuite être exposé à la source de carbone et au catalyseur pendant une durée de 1 à 120 minutes. Cette durée peut encore être de 5 à 90 minutes, par exemple de 5 à 30 minutes. L'homme du métier saura adapter cette durée selon d'une part la taille et la
20 densité des NTC recherchées et d'autre part le matériau et le risque de dégradation dudit matériau lors du traitement.

Dans l'étape (iv), le mélange B obtenu à l'issue de l'étape (iii), qui comprend des particules et/ou des fibres comprenant à leur surface des
25 NTC, peut être récupéré (i) sans refroidissement préalable, par exemple à la sortie du réacteur lorsque la synthèse est " en continu ", ou (ii) après refroidissement à une température de, par exemple, 15 à 100°C.

A l'issue de l'étape (iv), le matériau comprenant à sa surface des NTC peut
30 être utilisé tel quel dans les différentes applications envisagées.

Toutes 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) de 0/100 à 50/50, par exemple de 0/100 à 40/60. Les gaz inertes peuvent être choisis dans le groupe comprenant l'hélium, le néon, l'argon, l'azote et le krypton. La mise en œuvre des dispositions qui précèdent permet, en contrôlant la croissance des NTC à la surface du matériau/renfort, d'améliorer notamment les propriétés d'interface entre les NTC et les renforts et les propriétés des composites en assurant une bonne dispersion des NTC dans la matrice.

Le procédé de synthèse des NTC selon l'invention a l'avantage de pouvoir être mis en œuvre en continu.

Par procédé de synthèse en continu, on entend un procédé dans lequel l'introduction des matériaux/renforts à la surface desquels les NTC sont à synthétiser, ne nécessite pas l'arrêt de l'équipement ni l'interruption de la production. Un procédé en continu est particulièrement intéressant dans le cas où le matériau à traiter est une fibre longue telle que définie précédemment ou dans le cas de particules/ fibres courtes avec un convoyeur ou un lit fluidisé.

Le mélange B de particules et/ou fibres selon l'invention comprenant à leur surface des NTC, obtenu ou susceptible d'être obtenu par un procédé selon l'invention peut être sous forme de fibres courtes (avec une longueur inférieure à 20 cm), de fibres longues ou continues (avec une longueur égale ou supérieure à 20 cm), et/ou sous forme de particules. Lesdites particules et/ou fibres obtenues selon le procédé de l'invention possède en leur surface des NTC et ce, avec une bonne et reproductible homogénéité en diamètre et en densité (exprimée notamment en nombre de NTC par μm^2). Ainsi, le nombre de NTC par μm^2 à la surface desdites particules et/ou fibres peut être compris entre 5 et 200 par μm^2 , par exemple, entre 30 et 60 par μm^2 .

Généralement, le mélange B de l'invention présente une prise de masse, due au dépôt des NTC, comprise entre 0,2 et 80% par rapport à la masse du matériau de départ.

5 Lorsque le mélange B de l'invention est exclusivement sous forme de fibres, la prise de masse est plus particulièrement comprise entre 0,2 et 10%, par exemple entre 0,5 et 5%, par rapport à la masse du mélange A de départ.

10 Lorsque le mélange B de l'invention est exclusivement sous forme de particules, la prise de masse est plus particulièrement comprise entre 5 et 50%, par exemple entre 10 et 40% par rapport à la masse du mélange A de départ.

15 Les particules et/ou fibres conformes à l'invention peuvent présenter également une surface spécifique supérieure à 150 m²/g, par exemple comprise entre 150 et 2000 m²/g, par exemple entre 200 et 1000 m²/g.

Les mélanges B selon la présente invention de (i) particules et/ou fibres d'un matériau comprenant au moins un atome d'oxygène, 20 avantageusement TiO_2 , lesdites particules et/ou fibres comprenant à leur surface des NTC et de (ii) particules et/ou fibres d'un matériau choisi parmi les carbures et/ou d'un matériau comprenant au moins un atome de silicium, lesdites particules et/ou fibres comprenant à leur surface des NTC, peuvent être utilisés dans toutes les applications où de tels 25 matériaux/renforts sont mis en œuvre. Ils sont plus particulièrement utilisés comme renforts pour la préparation de matériaux composites, notamment dans des domaines où leurs propriétés électriques sont recherchées et/ou dans des domaines où leurs propriétés mécaniques sont recherchées et/ou dans des domaines où leurs propriétés thermiques sont recherchées.

30 Selon un mode de réalisation, le mélange selon l'invention comprend, en outre, un polymère, un métal ou un matériau composite.

Les matériaux composites comprenant des mélanges B selon l'invention, peuvent être destinés par exemple à l'industrie de l'automobile, à l'industrie de l'aéronautique et spatiale, à l'industrie de la construction et du textile, aux équipements sportifs, ou encore aux équipements électroniques. Ils peuvent en outre être utilisés pour la préparation de tissus ou de vêtements à haute performance. Ils peuvent également être utilisés pour la préparation de composants électrochimiques, notamment d'électrode à large surface pour sa meilleure résistance à la corrosion.

Ils peuvent permettre d'obtenir la structure particulière de matériaux de filtration et/ou de dépollution notamment de l'air, des eaux usées, de gaz à haute température.

Compte tenu de sa surface spécifique élevée, le matériau selon l'invention peut être utilisé pour la préparation de supports de catalyseur, par exemple pour la catalyse hétérogène.

Enfin, lorsque le matériau de l'invention n'est pas sous forme de fibre longue telle que définie précédemment, il peut être utilisé comme renfort pour la préparation de peintures et vernis.

Le procédé selon l'invention permet non seulement d'augmenter de manière significative l'efficacité de la croissance de NTC sur des microparticules ou des microfibres, par CVD d'aérosol en vue d'applications industrielles, mais engendre également un gain de temps et une mise en œuvre de températures plus faibles dans l'élaboration de renforts nano/micro hybrides pour des applications dans les matériaux composites. L'utilisation de ces nano/micro hybrides comme renforts permettent d'améliorer grandement les propriétés de divers matériaux composites, par exemple diélectriques ou conducteurs.

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.

5 Brève description des figures

La **figure 1** représente les rendements massique et chimique globaux de synthèses de NTC effectuées dans les mêmes conditions à 600°C pour différents mélanges de micro-particules d' Al_2O_3 (pureté 99,8% comprenant 800ppm de SiO_2 et 600ppm de Na_2O) et de microparticules de SiC, lesdites microparticules ayant un diamètre moyen entre 3 et 7 micromètres.

La **figure 2** représente le pourcentage massique de NTC dans les mélanges de microparticules d' Al_2O_3 (pureté 99,8% comprenant 800ppm de SiO_2 et 600ppm de Na_2O) et de microparticules de SiC, lesdites microparticules ayant un diamètre moyen entre 3 et 7 micromètres, en fonction du pourcentage de SiC/ Al_2O_3 .

La **figure 3** représente la longueur des NTC en fonction de la température pour des substrats non conformes à l'invention (substrat SiC seul ou Al_2O_3 seul) et pour des substrats conformes à l'invention.

20 Les **figures 4 et 5** représentent les photographies prises au microscope électronique à balayage respectivement (i) d'un mélange de microparticules de diamètres moyen compris entre 3 et 7 micromètres d' Al_2O_3 et de SiC (50/50) et (ii) de microparticules de Al_2O_3 seul après avoir réalisé le procédé de synthèse des NTC selon l'invention à une température de 700°C.

La **figure 6** représente le diamètre des NTC en fonction de la température pour des substrats non conformes à l'invention (substrat SiC seul ou Al_2O_3 seul) et pour des substrats conformes à l'invention.

30 Les **figures 7 et 8** représentent les photographies prises au microscope électronique à balayage respectivement (i) d'un mélange de microparticules de diamètres moyen compris entre 3 et 7 micromètres

d'Al₂O₃ et de SiC (50/50) et (i) de microparticules de Al₂O₃ seul après avoir réalisé le procédé de synthèse des NTC selon l'invention à une température de 650°C.

La **figure 9** représente la densité des NTC en fonction de la température pour des substrats non conformes à l'invention (substrat SiC seul ou Al₂O₃ seul) et pour des substrats conformes à l'invention.

Les **figures 10 et 11** représentent les photographies prises au microscope électronique à balayage respectivement (i) d'un mélange de microparticules de diamètres moyen compris entre 3 et 7 micromètres d'Al₂O₃ et de SiC (50/50) et (i) de microparticules de SiC seul après avoir réalisé le procédé de synthèse des NTC selon l'invention à une température de 650°C.

La **figure 12** représente un dispositif de synthèse des NTC conforme à l'invention.

La **figure 13** représente la permittivité diélectrique d'un composite à matrice PVDF renforcé par des charges hybrides (**Al₂O₃+SiC**) en fonction du ratio **Al₂O₃/SiC** des mélanges de micro-particules d'Al₂O₃ (pureté 99,8% comprenant 800ppm de SiO₂ et 600ppm de Na₂U) et de microparticules de SiC, lesdites microparticules ayant un diamètre moyen entre 3 et 7 micromètres.

La **figure 14** représente la conductivité AC d'un composite à matrice PVDF renforcé par des charges hybrides (**Al₂O₃+SiC**) en fonction du ratio **Al₂O₃/SiC** des mélanges de micro-particules d'Al₂O₃ (pureté 99,8% comprenant 800ppm de SiO₂ et 600ppm de Na₂U) et de microparticules de SiC, lesdites microparticules ayant un diamètre moyen entre 3 et 7 micromètres.

La **figure 15** représente la perte tangentielle en fonction d'un composite à matrice PVDF renforcé par des charges hybrides (**Al₂O₃+SiC**) en fonction du ratio **Al₂O₃/SiC** des mélanges de micro-particules d'Al₂O₃ (pureté 99,8% comprenant 800ppm de SiO₂ et 600ppm de Na₂U) et de microparticules de

SiC, lesdites microparticules ayant un diamètre moyen entre 3 et 7 micromètres.

5 **EXEMPLES :**

Il est rappelé la conversion des degrés Celsius en kelvins : $K = ^\circ C + 273,15$ et des degrés kelvins en degrés Celsius : $^\circ C = K - 273,15$.

EXEMPLE 1 : Préparation de mélange de matériaux recouverts de NTC

10 **1/ Montage utilisé**

Le montage (figure 12) est réalisé de manière à contrôler les injections simultanées des précurseurs chimiques et les débits de gaz dans un réacteur du type tube de quartz, dont le chauffage est assuré par un four thermique à résistance commercialisé par la société Carbolite

15 équipé d'un programmeur de température.

Les débits de gaz (acétylène (C_2H_2), argon (Ar), hydrogène (H_2)) sont mesurés et contrôlés par des débitmètres massiques numériques commercialisés par les sociétés Bronkhorst France et SERV INSTRUMENTATION.

20 Les débits de précurseurs liquides (xylène, mélange xylène-ferrocène) sont contrôlés avec un mécanisme type pousse seringue médical (commercialisé par la société Razel ou par Fisher Bioblock scientifique) ou mélangeur équipé d'un débitmètre liquide (commercialisés par les sociétés Bronkhorst France et SERV INSTRUMENTATION).

25 Le ferrocène est injecté dissout dans le xylène ou bien directement vaporisé et injecté par convection au moyen d'un gaz porteur neutre comme par exemple l'argon, grâce à un dispositif adapté.

Dans les exemples, lorsque le ferrocène est directement vaporisé, la vaporisation est effectuée dans une chambre de vaporisation en verre (ballon fond rond tricol 100 ml commercialisé par Fisher bioblock chauffé), la température de vaporisation est comprise entre 200 et 400°C ; le gaz porteur est l'argon avec un débit de 0,1 à 0,4 l/min. Plus généralement, pour la vaporisation du ferrocène, un dispositif extérieur au réacteur ou enceinte réactionnelle permet de chauffer le ferrocène afin de le vaporiser. La vapeur est alors injectée par convection : un flux de gaz neutre balaie la chambre de vaporisation.

Pour une température donnée, la quantité de ferrocène vaporisée est proportionnelle au débit du gaz neutre. En prenant en compte la pression de vapeur du ferrocène dans la chambre de vaporisation (P exprimée en mm Hg), la quantité de ferrocène peut être calculée par la relation: $\text{Log } P (\text{mm Hg}) = 7,615 - 2470 / T (^{\circ}\text{K})$

Les mélanges A utilisés sont des mélanges de micro-particules sphériques d'alumine ($\mu\text{-Al}_2\text{O}_3$, de 99.8 % de pureté comprenant 800 ppm de SiO_2 et 600 ppm de Na_2O) et de micro-particules de carbure de silicium de taille moyenne comprise entre 3-7 μm . Ces particules sont commercialisées par la société Performance Ceramics.

2.1 Synthèse de NTC par CVD d'aérosol sur des particules d'alumine (Al_2O_3) et/ou de SiC.

Le montage utilisé est celui de la figure 12. La synthèse des NTC a été effectuée sur des mélanges conformes à l'invention de particules d'alumine et de SiC définies ci-dessus et sur des particules d'alumine seules définies ci-dessus ou des particules de SiC seules définies ci-dessus, à titre de comparatifs.

Les conditions opératoires sont les suivantes :

- débit de gaz = H_2 0,3 l/min, Ar 0,7 l/min, C_2H_2 0,04 l/min,
- concentration de ferrocène dans xylène : 0,05 g/ml et débit liquide à 12 ml/h
- temps = 10 min, température = 575°C

5

Le dispositif mis en œuvre pour réaliser cette synthèse est composé d'une enceinte cylindrique en quartz de 110 cm de long pour 45 mm de diamètre chauffée entre 500 et 900°C par un four horizontal de 60 cm de long. Les micro-particules n'ayant subi aucun traitement préalable sont mélangées puis déposées de façon homogène pour une masse donnée sur une plaque en quartz d'une quinzaine de cm de long. L'ensemble est alors placé dans le tube au centre du four et porté à température sous atmosphère inerte (mélange d'argon et d'hydrogène). Le débit total des gaz présents dans le réacteur est maintenu constant 1 L/min à l'aide de débitmètres électroniques de type Brook Smart. Une solution de ferrocène ($Fe(C_5H_5)_2$) diluée dans du xylène (**C₈H₁₀**) dont la concentration est variable de 0.01 à 0.3 g/mL va servir à la fois de précurseurs catalytique (fer) et de source de carbone. Cette solution est ensuite injectée sous forme de spray dans le tube à l'aide d'un pousse seringue électronique dont le débit peut être ajusté manuellement. Enfin, un autre hydrocarbure, l'acétylène (**C₂H₂**), est également injecté dans le système à des débits contrôlés de 0.01 à 0.1 L/min. La croissance des nanotubes dure entre 5 et 50 min pour chaque échantillon. Pour finir, le système est refroidit à température ambiante sous atmosphère inerte (argon), afin de collecter les échantillons.

25

3/ RÉSULTATS

3.1 . Rendements

Les rendements massique et chimique globaux ont été calculés. Le calcul se fait selon les équations ci-dessous.

- Le rendement massique global fait référence au rapport entre la masse de nanotubes synthétisés sur la masse totale des hybrides produits (nanotubes + micro-particules), tel que :

$$R_{\text{mass}} = \frac{\text{masse nanotubes}}{\text{masse totale hybrides (nanotubes + microparticules)}}$$

- Le rendement chimique global est le taux de conversion des réactifs introduits dans le dispositif (acétylène, ferrocène et xylène) en produits synthétisés (carbonés et métalliques). La formule de ce taux de conversion est la suivante :

$$\tilde{A}_{\text{chim}} = \frac{\text{masse totale produits}}{\text{masse totale réactifs}} \times 100$$

- Bien que le phénomène observé soit reproductible sur une large gamme de température (de 400 à 900°C), les rendements massiques et chimiques ont été calculés pour différents mélanges de micro-particules de ratio massique SiC/Al₂O₃ de 1/0 (comparatif), 7/3, 5/5, 3/7, 0/1 (comparatif) dans les mêmes conditions de synthèse à 600°C.

- Les résultats, exposés sur la **figure 1**, ont fait l'objet d'une moyenne effectuée sur deux séries de synthèses identiques par soucis de reproductibilité.

On remarque tout d'abord que les valeurs de rendement chimique global sont relativement faibles compte tenu du fait que tout l'aérosol n'est pas entièrement consommé au cours de la réaction et qu'une partie se retrouve dans les pièges en sortie de réacteur. Ces valeurs ont néanmoins tendance à augmenter avec la température puisque plus d'aérosol pourra alors être consommé. Ainsi, si l'on compare ces données avec des résultats de la littérature obtenus dans des conditions de CVD d'aérosol

similaires mais sur d'autres substrats, on note que pour des procédés optimisés à des températures plus élevées les rendements chimiques globaux ne dépassent pas les 8 % (2 % à 800°C, 7,8 % à 850°C et 4,6 % à 900°C).

5 En outre, on remarque une augmentation significative du rendement massique global lorsque les substrats micro-particulaires d'alumine et de carbure de silicium sont mélangés par rapport aux comparatifs dont le ratio massique SiC/ Al₂O₃ est 1/0 ou 0/1 .

10 En effet, le rendement massique a presque doublé par rapport aux comparatifs tandis que le rendement chimique a lui quasiment triplé !

D'une manière générale, une augmentation moyenne du rendement massique supérieure à 25% est obtenue par rapport aux substrats dont le ratio massique SiC/Al₂O₃ est 1/0 ou 0/1 , quelque soient les conditions de CVD employées.

15

3.2. Longueur des NTC

Si l'on compare la croissance de NTC sur substrat dont le ratio massique SiC/Al₂O₃ est 0/1 à la croissance des NTC sur substrats comprenant un mélange de particules d'alumine et de carbure de silicium, on constate que les nanotubes synthétisés sur substrat comprenant un mélange de particules d'alumine et de carbure de silicium sont globalement plus longs que ceux synthétisés sur alumine seule. Les nanotubes ayant poussés sur la portion alumine du mélange alumine/carbure de silicium sont en moyenne 20 μm plus long que ceux ayant poussé sur un substrat constitué uniquement de micro-particules d'alumine dans des conditions de synthèse en CVD identiques. L'ajout de particules de SiC a donc un effet synergique favorable à la croissance de NTC sur alumine puisqu'il permet d'augmenter la vitesse de croissance des NTC sur alumine d'environ 72% en dans les conditions de synthèse selon l'invention.

20

25

30

La **figure 3** ci-après nous montre l'évolution de la longueur des nanotubes en fonction de la température pour différents substrats considérés avec en traits pleins les comparatifs (substrat constitué uniquement de microparticules d'alumine et substrat constitué uniquement de microparticules de carbure de silicium) et en pointillés les mélange B selon l'invention.

Les images MEB des **figures 4 et 5**, à la même échelle et prises à l'issue d'un procédé de synthèse de NTC dans les mêmes conditions opératoires (700°C), permettent de visualiser la différence de croissance des nanotubes pour un mélange de particules alumine/SiC : 50/50 conforme à l'invention dans le cas de la **figure 4** et pour un substrat de microparticules d'alumine, non conforme à l'invention dans le cas de la **figure 5**.

3.3. Diamètre des NTC

On observe une augmentation du diamètre des nanotubes lorsque les substrats sont des substrats comprenant un mélange de particules d'alumine et de carbure de silicium par rapport au diamètre moyen des NTC lorsque le substrat est constitué de particules d'alumine ou de particules de SiC.

Le diamètre est ainsi plus important en moyenne de 18% sur les particules d'alumine et de 21% sur les particules de carbure de silicium dans un mélange B selon l'invention comparé respectivement au diamètre moyen de NTC sur substrat constitué uniquement de particules d'alumine et sur substrat constitué uniquement de particules de SiC. Par ailleurs, la **figure 6** montre que cette augmentation est significative sur l'ensemble de la gamme de température considérée.

Les images MEB des **figures 7 et 8**, à la même échelle et prises à l'issue d'un procédé de synthèse de NTC dans les mêmes conditions opératoires (650°C), permettent de visualiser la différence de diamètres des nanotubes pour un mélange de particules alumine/SiC : 50/50

conforme à l'invention dans le cas de la **figure 7** et pour un substrat de microparticules d'alumine, non conforme à l'invention, dans le cas de la **figure 8**.

5 3.4. Densité des NTC

Pour calculer la densité surfacique en nanotubes des échantillons, la densité linéique moyenne sur 1 μm de longueur de NTC a d'abord été déterminée puis cette densité linéique a ensuite été élevée au carré. Ainsi, on remarque que la densité moyenne de NTC sur particules de SiC et
10 d'alumine mélangées augmentent respectivement de **43%** et de **18%** lorsque les substrats sont mélangés et conformes à l'invention par rapport à respectivement (i) la densité moyenne de NTC sur un substrat constitué uniquement de particules de SiC, et (ii) la densité moyenne de NTC sur un substrat constitué uniquement de particules d'alumine.

15 Par ailleurs, la **figure 9** montre que cette augmentation de densité est de manière générale plus importante pour le SiC que pour l'alumine et ce sur l'ensemble de la gamme de température considérée.

Les images MEB des **figures 10 et 11**, à la même échelle et prises à l'issue d'un procédé de synthèse de NTC dans les mêmes conditions
20 opératoires (650°C), permettent de visualiser la différence de densité des nanotubes pour un mélange de particules alumine/SiC : 50/50 conforme à l'invention dans le cas de la **figure 10** et pour un substrat de microparticules de carbure de silicium, non conforme à l'invention, dans le cas de la **figure 11**.

25

4/ CONCLUSION DE L'EXEMPLE 1

La croissance simultanée de NTC sur deux types de substrats différents et mélangés choisi parmi les fibres d'alumine, les particules d'alumine, les fibres d'un matériau comprenant au moins un atome de
30 silicium et les particules d'un matériau comprenant au moins un atome de silicium (par exemple un mélange de micro-particules d'alumine et de

carbure de silicium), présente des effets bénéfiques significatifs sur :

- (i) le rendement du procédé de croissance de NTC par CVD d'aérosol (Augmentation moyenne du rendement massique quelque soient les conditions de synthèse supérieure à 25%) ;
- 5 (ii) le diamètre des NTC (Augmentation moyenne d'environ 20%) ;
- (iii) la longueur des NTC (NTC environ 20 μm plus longs en moyenne sur alumine et 5 μm plus court en moyenne sur SiC) ;
- (iv) la vitesse de croissance (Augmentation de 72% en moyenne de la vitesse de croissance des NTC sur alumine) et ;
- 10 (v) la densité des NTC (Augmentation de 43% en moyenne de la densité des NTC sur carbure de silicium et de 18% en moyenne sur alumine).

Il y a donc un véritable effet synergique des deux substrats qui permettent d'obtenir tous ces avantages. En plus de son avantage indéniable sur les
15 procédés de synthèses de NTC en grande quantité, la présente invention confère également un bénéfice significatif à la réalisation de nouveaux matériaux composites qui peuvent servir divers types d'applications.

EXEMPLE 2 : Préparation de matériaux composites diélectriques

- 20 Des compositions comprenant (i) un mélange de particules recouvertes de NTC (5 mélanges différents sont testés) selon l'invention et un polymère PVDF ont été préparées en employant une méthode d'extrusion permettant d'assurer une dispersion uniforme du mélange de particules recouvertes de NTC dans ledit polymère.
- 25 Tout d'abord, le mélange de particules recouvertes de NTC, préparé tel que défini précédemment, et la poudre PVDF sont dispersés dans du N, N-diméthylformamide (abrégé DMF). Le mélange résultant est ensuite traité par agitation magnétique une nuit de manière à obtenir une solution précurseur de composite.

La solution précurseur de composite, obtenue précédemment, est ensuite appliquée sur des particules de céramique qui sont ensuite traitées thermiquement à 150°C pendant 2 h.

Ensuite, les particules de composites résultantes sont à nouveaux
5 mélangées dans un microcompounder co-rotatif, conique, bi-vis (Micro 5cm³, compounder à double Vis, DSM) à 200°C, pendant plus de 10 minutes et à une vitesse d'agitation de 20 trs/min sous atmosphère d'Argon. On obtient donc 5 échantillons de particules de composites dont la composition initiale du mélange de particules recouvertes de NTC est
10 différente et définie dans le tableau 1 ci-dessous. Les propriétés de permittivité diélectrique, de conductivité AC et de perte tangentielle sont exprimées dans les figures respectivement 13, 14 et 15 en fonction du ratio particules de carbure de silicium/alumine du mélange d'origine, lesdites particules étant recouvertes de NTC.

15 Des blocs d'épaisseur 1,5 mm ont été préparés par injection moulage de composites (Micro 5 cm³ Injection Molder, DSM) utilisant une pression de 1,6 MPa pendant 1 minute, tandis que la température du moule a été maintenue à 60°C. Alors, la température est diminuée de 60°C jusqu'à température ambiante.

20

Le **tableau 1** ci-dessous reprend les caractéristiques de chaque échantillon 1-5 réalisé. Les résultats sont illustrés sur les figures 13-15.

TABLEAU 1

25

échantillon	Ratio SiC/Al ₂ O ₃	Quantité du mélange de particules SiC/ Al ₂ O ₃	Quantité de Céramique (g)	Quantité de CNTs (g)	Quantité PVDF (g)
1	10/0	0,080	0,05	0,030	5,00
2	7/3	0,130	0,05	0,080	5,00
3	5/5	0,185	0,05	0,135	5,00
4	3/7	0,140	0,05	0,090	5,00
5	0/10	0,105	0,05	0,055	5,00

REFERENCES

- [1] Q. M. Zhang, V. Bharti, and X. Zhao, Science 1998, **280**, 2101 .
- [2] W. J. Li, Q. J. Meng, Y. S. Zheng, Z. C. Zhang, W. M. Xia, and Z. Xu,
5 Appl. Phys. Lett. 2010, **96**, 192905.
- [3] J. K. Yuan, Z. M. Dang, S. H. Yao, J. W. Zha, T. Zhou, S. T. Li, and J. Bai, J. Mater. Chem.2010, **20**, 2441 .

REVENDICATIONS

1. Procédé de synthèse de nanotubes de carbone (abrégé NTC) par dépôt chimique en phase vapeur (abrégé CVD) à la surface d'articles, lesdits articles se présentant sous forme d'un mélange A (i) de particules et/ou fibres d'un matériau comprenant au moins un atome d'oxygène et (ii) de particules et/ou fibres d'un matériau choisi parmi les carbures et/ou d'un matériau comprenant au moins un atome de silicium, ledit procédé 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 mélange A d'articles à une température comprise entre 400°C et 900°C ;
- (ii) introduction dans ladite enceinte, d'une source de carbone constituée d'acétylène et/ou de xylène, et d'un catalyseur comprenant du ferrocène ;
- (iii) exposition dudit mélange A, chauffé, à ladite source de carbone et audit catalyseur comprenant du ferrocène pendant une durée suffisante pour obtenir des NTC à la surface des articles formant ledit mélange A ;
- (iv) récupération d'un mélange B à l'issue de l'étape (iii), éventuellement après une étape de refroidissement, ledit mélange B étant formé du mélange A d'articles comprenant à leur surface des NTC ;
- (v) éventuellement séparation des particules et/ou fibres d'un matériau comprenant au moins un atome d'oxygène, lesdites particules et/ou fibres comprenant à leur surface des NTC des particules et/ou fibres d'un matériau choisi parmi les carbures et/ou comprenant au moins un atome de silicium, lesdites particules et/ou fibres comprenant à leur surface des NTC.
2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel le matériau choisi parmi les carbures et/ou comprenant au moins un atome de silicium est choisi parmi le nitrure de silicium (Si_3N_4), le carbure de silicium (SiC), la silice

(S120), le TiC et B₄C, et/ou dans lequel le matériau comprenant au moins un atome d'oxygène est l'_A 12O₃.

5 3. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le rapport en masse du mélange A de (particules et/ou fibres d'un matériau comprenant au moins un atome d'oxygène) /(particules et/ou fibres d'un matériau choisi parmi les carbures et/ou comprenant au moins un atome de silicium) est compris entre 10/90 et 90/10, avantageusement entre 25/75 et 75/25, mieux encore entre 40/60 et 60/40.

10

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel la température de chauffage de l'étape (i) est comprise entre 650 et 900°C ou entre 400-550°C.

15 5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le matériau dans l'étape (i) se présente sous forme de fibres de diamètre de 1 à 100 μm, avantageusement entre 4 et 50 μm ou de particules de diamètre de 0,1 à 100 μm, avantageusement entre 0,2 et 40 μm.

20

6. Procédé selon l'une quelconque l'une des revendications précédentes, 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 avec une vitesse linéaire de 5,0 x 10⁻⁶ à 1,0 x 10⁻¹ m/s.

25

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel dans l'étape (ii), le xylène est introduit dans l'enceinte réactionnelle sous forme de micro gouttelettes via un spray, éventuellement mélangé avec le ferrocène, le débit de xylène étant contrôlé de 0,1 à 0,7 ml/min.

30

8. Procédé selon la revendication 7, dans lequel la teneur en ferrocène dans le mélange xylène et ferrocène est comprise entre 0,001 à 0,3 g de ferrocène/ml de xylène.

5 9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel dans l'étape (iii), le mélange A est exposé à la source de carbone et au catalyseur pendant une durée de 1 à 120 minutes.

10 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, 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) de 0/100 à 50/50.

15 11. Mélange (i) de particules et/ou fibres d'un matériau comprenant au moins un atome d'oxygène, avantageusement l' Al_2O_3 et (ii) de particules et/ou fibres d'un matériau choisi parmi les carbures et/ou comprenant au moins un atome de silicium, lesdites particules et/ou fibres comprenant à leur surface des NTC, ledit mélange étant obtenu ou susceptible d'être obtenu par un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10.

20 12. Mélange selon la revendication 11, ayant une prise de masse comprise entre 0,2 et 80% par rapport à la masse du matériau de départ.

25 13. Mélange selon l'une quelconque des revendications 11 à 12, dans lequel le nombre de NTC à la surface du matériau est compris entre 5 et 200 par μm^2 .

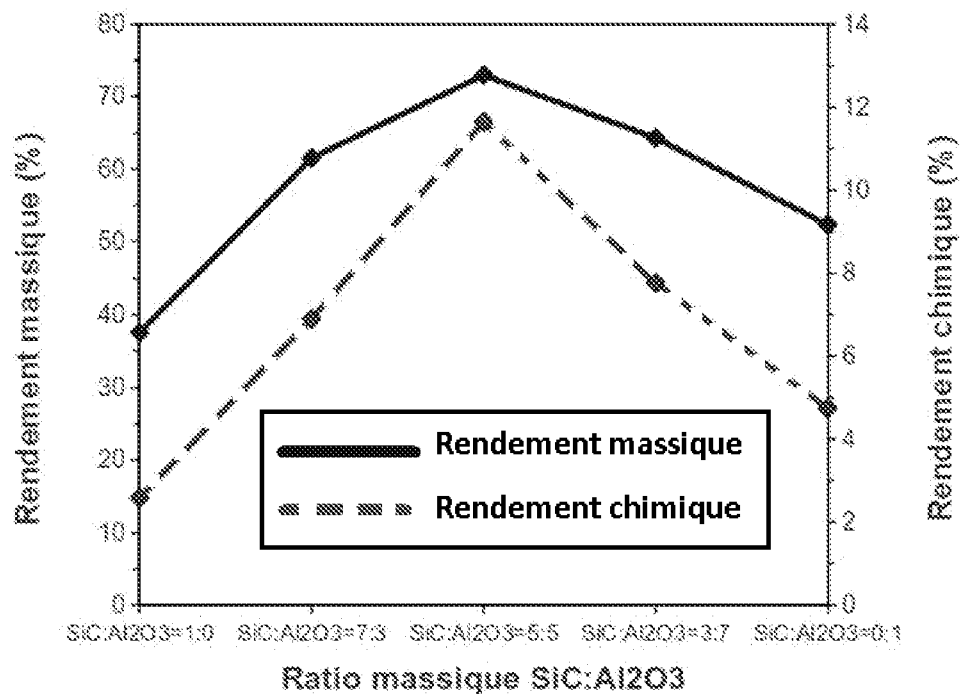
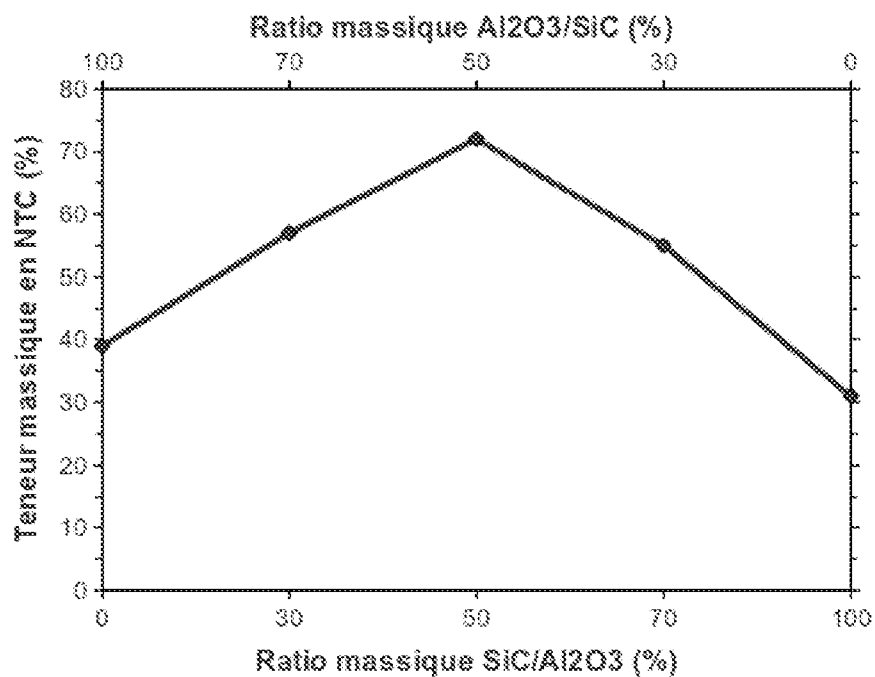
30 14. Mélange selon l'une quelconque des revendications 11 à 13, présentant une surface spécifique comprise entre 150 et 2000 m^2/g .

15. Mélange selon l'une quelconque des revendications 11 à 14, comprenant, en outre, un polymère, un métal ou un matériau céramique.

5 16. Objet comprenant un mélange selon l'une quelconque des revendications 11 à 15 ou comprenant un mélange susceptible d'être obtenu à l'issue du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10.

10 17. Utilisation (i) d'un mélange selon l'une quelconque des revendications 11 à 15 ou (ii) de particules et/ou fibres d'un matériau comprenant au moins un atome d'oxygène, avantageusement Al_2O_3 lesdites particules et/ou fibres comprenant à leur surface des NTC, ou de (iii) particules et/ou fibres d'un matériau choisi parmi les carbures lesdites particules et/ou fibres comprenant à leur surface des NTC, ou (iv) de particules et/ou fibres
15 d'un matériau comprenant au moins un atome de silicium lesdites particules et/ou fibres comprenant à leur surface des NTC, et lesdites fibres et/ou particules de (ii)-(iv) étant susceptibles d'être obtenues à l'issue du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, comme renfort pour la préparation de matériaux composites structuraux et
20 fonctionnels.

1/6

**FIG.1****FIG.2**

2/6

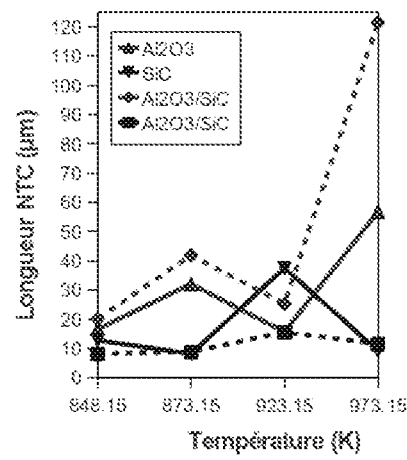


Fig.3

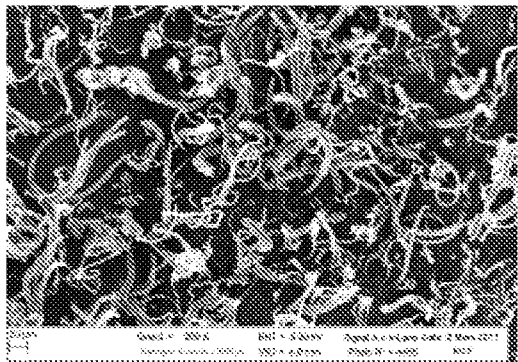


Fig.4

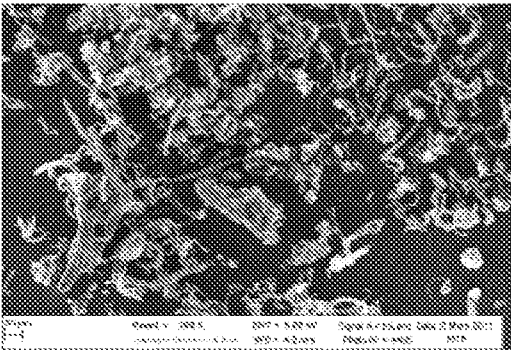


Fig.5

3/6

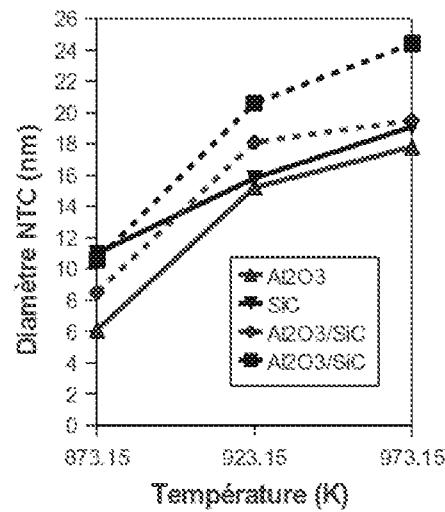


Fig.6

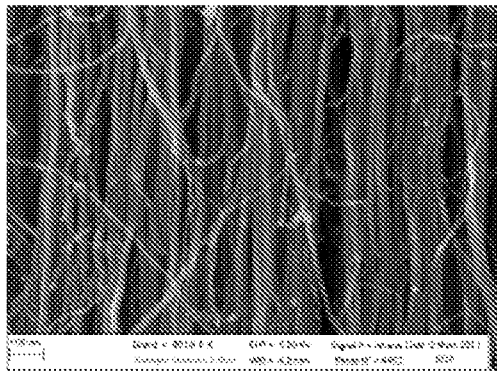


Fig.7

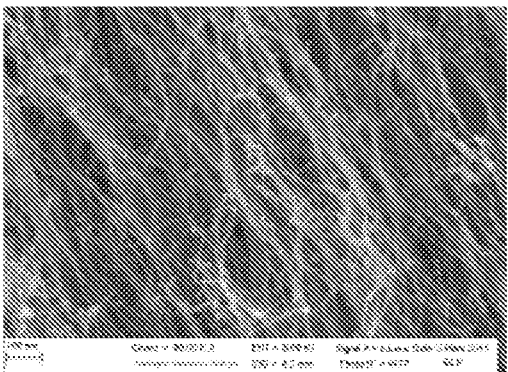


Fig.8

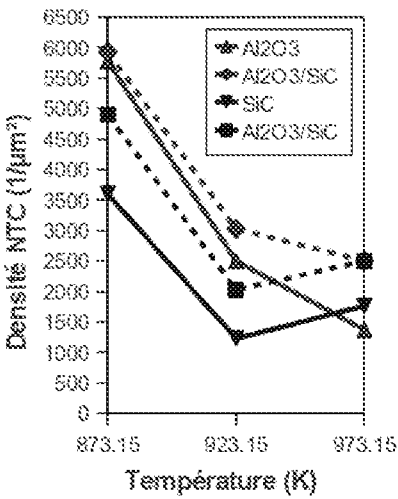


Fig.9

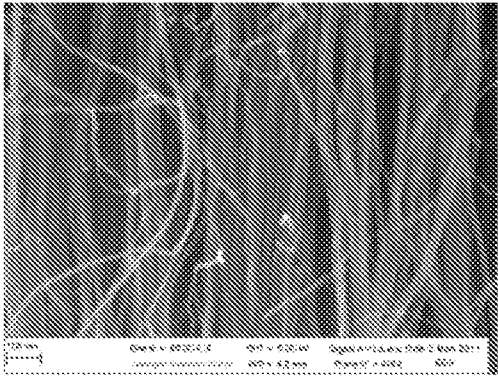


Fig.10

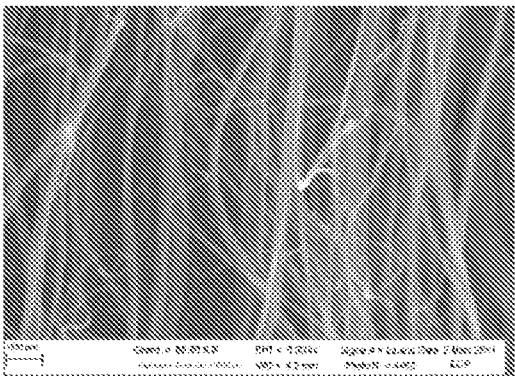
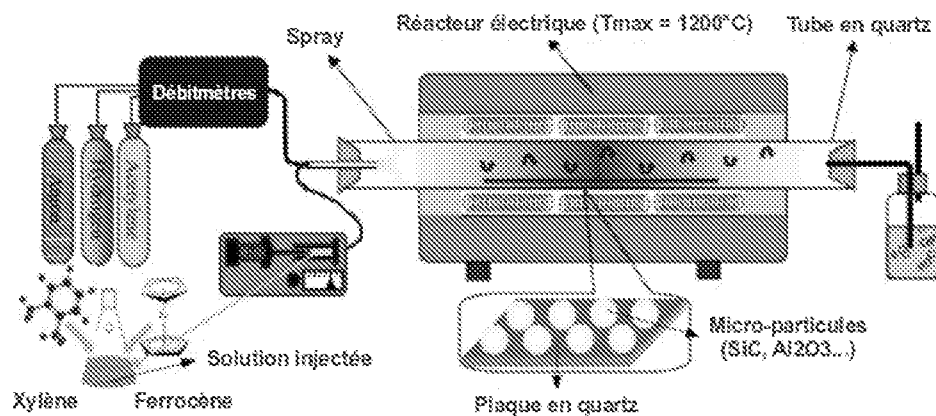
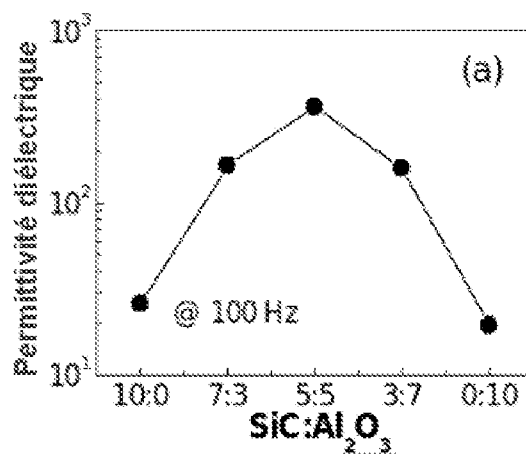
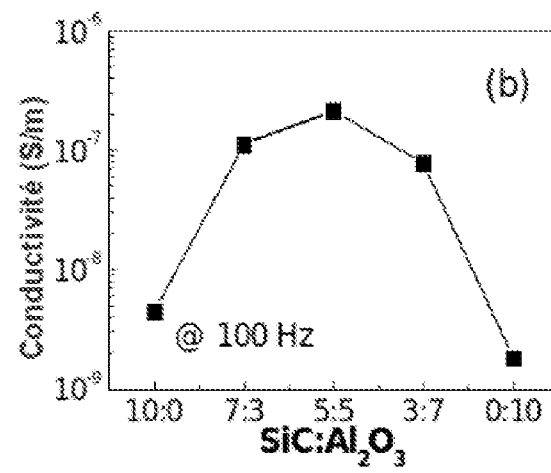
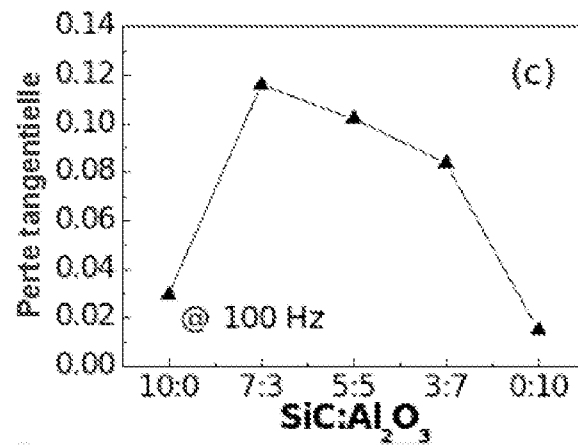


Fig.11

5/6

**Fig.12****Fig.13**

6/6

Fig. 14Fig. 15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2012/052840

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C01B31/02
 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)
 C01B

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, INSPEC, COMPENDEX, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	wo 2010/066990 A2 (CENTRE NAT RECH SCI ENT [FR] ; BAI JINBO [FR]) 17 June 2010 (2010-06-17) cited in the applicati on claims 1-4,6-11 , 13-18 -----	1-17
A	CI L J ET AL: "Di rect growth of carbon nanotubes on the surface of cerami c fibers" CARBON , ' ELSEVI ER, OXFORD, GB, vol . 43, no. 4, 1 January 2005 (2005-01-01) , pages 883-886, XP004738900, ISSN: 0008-6223 , DOI : 10.1016/J .CARBON .2004. 11.010 the whole document ----- -/- .	1-17



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Spécial catégories of cited documents :

"A" document defining the général 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 spécial 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

28 February 2013

Date of mailing of the international search report

06/03/2013

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

Ri gondaud, Bernard

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2012/052840

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CI L ET AL: "Novel micro/nanoscale hybrid reinforcement: Multiwalled carbon nanotubes on SiC particles", ADVANCED MATERIALS 20041118 WILEY-VCH VERLAG DE, vol. 16, no. 22, 18 November 2004 (2004-11-18), pages 2021-2024, XP002678899, DOI: DOI: 10. 1002/ADMA. 200400379 the whole document -----	1-17
A	ZHAO Z-G ET AL: "The growth of multi-walled carbon nanotubes with different morphologies on carbon fibers", CARBON, ELSEVIER, OXFORD, GB, vol. 43, no. 3, 1 January 2005 (2005-01-01), pages 663-665, XP004694151, ISSN: 0008-6223, DOI: 10. 1016/J. CARBON. 2004. 10.013 the whole document -----	1-17
A	VEEDU V P ET AL: "Multifunctional composites using reinforced laminates with carbon-nanotube forests", NATURE MATERIALS, NATURE PUBLISHING GROUP, LONDON, GB, vol. 5, 1 June 2006 (2006-06-01), pages 457-462, XP002500845, ISSN: 1476-4660, DOI: 10. 1038/NMAT1650 the whole document -----	1-17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2012/052840

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
W0 2010066990 A2	17-06-2010	EP 2370355 A2	05-10-2011
		FR 2939422 A1	11-06-2010
		JP 2012510948 A	17-05-2012
		US 2012107221 A1	03-05-2012
		W0 2010066990 A2	17-06-2010

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2012/052840

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C01B31/02 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) C01B		
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, INSPEC, COMPENDEX, CHEM ABS 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	wo 2010/066990 A2 (CENTRE NAT RECH SCI ENT [FR] ; BAI JINBO [FR]) 17 jui n 2010 (2010-06-17) cité dans la demande revendi cati ons 1-4,6-11 , 13-18 -----	1-17
A	CI L J ET AL: "Di rect growth of carbon nanotubes on the surface of cerami c fibers" CARBON , 'ELSEVI ER, OXFORD, GB, vol . 43, no. 4, 1 janvi er 2005 (2005-01-01) , pages 883-886, XP004738900, ISSN: 0008-6223 , DOI : 10.1016/J .CARBON .2004. 11.010 le document en enti er ----- -/- .	1-17
☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ 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 28 févri er 2013		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 06/03/2013
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 Ri gondaud, Bernard

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	CI L ET AL: "Novel micro/nanoscale hybrid reinforcement: Multiwalled carbon nanotubes on SiC particles", ADVANCED MATERIALS 20041118 WILEY-VCH VERLAG DE, vol. 16, no. 22, 18 novembre 2004 (2004-11-18), pages 2021-2024, XP002678899, DOI: DOI: 10.1002/ADMA.200400379 le document en entier -----	1-17
A	ZHAO Z-G ET AL: "The growth of multi-walled carbon nanotubes with different morphologies on carbon fibers", CARBON, ELSEVIER, OXFORD, GB, vol. 43, no. 3, 1 janvier 2005 (2005-01-01), pages 663-665, XP004694151, ISSN: 0008-6223, DOI: 10.1016/J.CARBON.2004.10.013 le document en entier -----	1-17
A	VEEDU V P ET AL: "Multifunctional composites using reinforced laminates with carbon-nanotube forests", NATURE MATERIALS, NATURE PUBLISHING GROUP, LONDON, GB, vol. 5, 1 juin 2006 (2006-06-01), pages 457-462, XP002500845, ISSN: 1476-4660, DOI: 10.1038/NMAT1650 le document en entier -----	1-17

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2012/052840

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
Wo 2010066990 A2	17-06-2010	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
