

## PROPOSITION DE SUJET DE THESE

**Intitulé : Ingénierie de catalyseurs pour la croissance sélective de nanotubes de carbone**

Référence : **MAS-DMAS-2024-30**  
(à rappeler dans toute correspondance)

**Début de la thèse** : Novembre 2024

**Date limite de candidature** : Mai 2024

### Mots clés

Synthèse de nanoalliages métalliques – Croissance CVD de Nanotubes de Carbone – Microscopie électronique en transmission

### Profil et compétences recherchées

Le candidat aura une bonne formation en chimie de la matière condensée ayant comporté un volet important en nanoscience avec des cours sur l'élaboration et la caractérisation. Un goût affirmé pour l'expérimentation et pour la technique. Des notions dans le domaine des nanotubes de carbone, (ainsi que les outils de caractérisation associés : AFM, MEB, TEM, microscopie Raman, etc...) seraient appréciées. Le candidat doit être capable de gérer efficacement la synthèse de complexes moléculaires métalliques. Une réelle volonté d'aborder de nouveaux domaines et d'apprendre de nouvelles techniques est essentielle pour la réussite de ce doctorat.

### Présentation du projet doctoral, contexte et objectif

Dotés de propriétés mécaniques, électroniques et optiques remarquables, les nanotubes de carbone mono-paroi (SWCNTs) continuent d'être étudiés particulièrement pour la nanoélectronique. De façon intrinsèque ils peuvent être soit métallique soit semi-conducteur avec une énergie de gap dépendant de leur diamètre et de leur chiralité. Ces propriétés de SC couplées à leurs faibles dimensions, en font des candidats de choix pour réussir un véritablement changement d'échelle dans les dispositifs électroniques. Néanmoins, ce contrôle de la synthèse pour avoir des tubes semi-conducteurs de faible dispersion chirale à son issue, reste un défi. Cela suppose la maîtrise d'une sélectivité du diamètre et de l'angle d'enroulement du réseau carboné vis-à-vis de l'axe du tube (hélicité). Grâce à des études couplées de modélisation à l'échelle atomique et d'analyses expérimentales en microscopie électronique en transmission de la relation nanotube-catalyseur, nous avons pu établir le rôle clé de la nature chimique du catalyseur et en particulier sa solubilité en carbone. Nous avons également mis en avant la présence d'une phase carbure, stable ou métastable (thèse Cora Moreira da Silva, 2021), au cours de leur croissance. Nous avons ainsi montré que ces paramètres agissent sur le mode de croissance et le diamètre des tubes vis-à-vis de celui des particules ainsi que sur une hélicité préférentielle. Pour affiner ces connaissances, nous avons développé une stratégie de synthèse de nanocatalyseurs multimétalliques carbures (thèse de Thomas Blin, 2023) qui ont montrés des résultats prometteurs en mettant en avant des plans préférentiels de la nanoparticule, actifs lors de la croissance de tubes de carbone.

Sur ce socle de connaissances, l'étape suivante a pour objectif de renforcer la stratégie de synthèse de nanocatalyseurs multimétalliques carbures réunissant les propriétés identifiées pour obtenir les sélectivités recherchées dans une synergie entre approches physique du catalyseur et chimie de synthèse. C'est tout l'enjeu de la thèse dont l'objectif est double et partie prenante d'une collaboration qui réunit LEM, ICMMO, CINAM et LPENS :

- Faisant suite à la thèse de Thomas Blin, nous nous proposons de poursuivre l'étude des carbures C-Co-W et C-Co-Mo ainsi que de synthétiser le système C-Co-Re, ces quatre éléments chimiques présentant un optimal entre l'énergie de liaison et l'énergie d'adhésion de la liaison carbone/métal. Ces nouveaux systèmes catalytiques sont obtenus selon une nouvelle stratégie pluridisciplinaire, combinant la chimie des surfaces et la chimie de coordination (moléculaire). Les précurseurs de polymères de coordination sont des octacyanométallates transformés en nanoparticules de carbures par pyrolyse sous

atmosphère inerte. Ces mêmes précurseurs permettront, par pyrolyse sous atmosphère réductrice, de synthétiser des particules bimétalliques (thèse Alice Castan, 2017) Nous étudierons en détail les propriétés structurales de l'ensemble des nanoparticules (distribution en taille, composition, structure cristalline, évolution de celle-ci en température) au LEM en utilisant une panoplie puissante de techniques d'investigation (Haute Résolution, diffraction, analyse X sur un microscope électronique en transmission corrigé).

- L'étape suivante sera de faire croître des nanotubes de carbone par CVD à partir des nanoparticules élaborées (alliages bimétalliques et carbures) en trouvant les conditions favorables de croissance sur le réacteur CVD de LPENS (Ecole Normale). Nous travaillerons sur l'action catalytique de ces familles de nanoparticules et chercherons à comprendre l'effet de la présence de carbures stables en leur sein sur la croissance de SWCNTs. Le travail se poursuivra par la caractérisation de ces nanotubes (chiralité, longueur, type d'accroche aux différentes nanoparticules...) à l'ONERA (par MEB, TEM (imagerie et diffraction) et spectroscopie Raman). En vue de leur étude structurale, l'étudiant devra acquérir des compétences dans les techniques de transfert des échantillons du substrat de croissance vers des substrats adéquats.

### **Collaborations envisagées**

La thèse proposée s'inscrit au sein du laboratoire LEM (unité mixte CNRS/ONERA) dans le cadre d'un programme fédérateur de recherche interne à l'ONERA sur les matériaux de basse dimensionnalité et au sein de l'équipe LCI de l'ICMMO (Université Paris-Sud), notre partenaire depuis plusieurs années.

Autres collaborations : LPENS (ENS Ulm), CINAM (U. Aix Marseille), MPQ (U. Paris 7), IPCMS (U. Strasbourg)

### **Laboratoire d'accueil à l'ONERA**

Département : LEM (DMAS) Intitulé in extenso

Lieu (centre ONERA) : Chatillon

**Contact** : Armelle Girard

Tél. : 0146734448      Email : [armelle.girard@onera.fr](mailto:armelle.girard@onera.fr)

### **Directeur de thèse**

Nom : Vincent Huc

Laboratoire : ICMMO (U. PSaclay)

Tél. : 0169157436

Email : [vincent.huc@u-psud.fr](mailto:vincent.huc@u-psud.fr)

Pour plus d'informations : <https://www.onera.fr/rejoindre-onera/la-formation-par-la-recherche>