

Département de Physique  
Université de Fribourg (Suisse)

**Nanostructures de carbone comme composants pour le  
stockage d'énergie dans les condensateurs électrochimiques à  
double couche (ECDL)**

Thèse

présentée à la Faculté des Sciences de l' Université de Fribourg (Suisse)  
pour l'obtention du titre de *Doctor rerum naturalium*  
par

***Christophe Emmenegger***  
de Leuggern (AG)

**Thèse N° 1398**

Imprimée à l'Université de Fribourg  
(2002)

Acceptée par la Faculté des Sciences de l'Université de Fribourg (Suisse) sur la proposition de Messieurs :

Prof. Dr. Peter Schurtenberger, Université de Fribourg (Président du jury)

Dr. Andreas Züttel, Université de Fribourg, référent

Dr. Patrick Bernier, Université de Montpellier II (France), coréférent

Prof. Dr. Louis Schlapbach, Université de Fribourg - EMPA, coréférent;

Directeur de thèse

Doyen



Dr. Andreas Züttel

Prof. Dr. Dionys Baeriswyl

## Résumé

Suite aux découvertes successives faites par *R. Kroto* et *H. Smalley* [1] sur les fullerènes, du type  $C_{60}$  puis à celles de *S. Iijima* [2] sur les nanotubes de carbone (CNT), les chercheurs ont investi beaucoup de moyens afin de reproduire de telles formes allotropiques de carbone. Les différents procédés de synthèse mis en place durant les années 1990 ont permis d'obtenir des fullerènes du type des CNT avec des rendements et des propriétés physiques différentes. Ces fullerènes ont éveillé l'esprit des scientifiques par leurs caractéristiques mécaniques et électriques. Ces propriétés pourraient être utilisées afin de concevoir des applications touchant, en particulier, au domaine de la nanotechnologie.

Nous avons développé et construit un procédé de décomposition catalytique de vapeur d'hydrocarbures (CVD). Cette méthode utilise un mélange gazeux associant un hydrocarbure ( $C_2H_2$ ) et un gaz régulateur ( $N_2$ ). Ce mélange balaie un substrat d'aluminium recouvert d'une couche catalytique de fer nitrate ( $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ). Le substrat est ensuite déposé dans un tube en quartz chauffé entre 600 et 650 °C. Cette méthode permet de produire des CNT à multi-couches, ayant une longueur maximale de 30  $\mu m$  et un diamètre entre 10 et 40 nm. Les CNT peuvent être synthétisés soit de manière désordonnée ou soit orientés perpendiculairement à la surface de l'échantillon.

Une étude de la croissance des CNT mettant en évidence l'influence de la température de déposition, la concentration du catalyseur, le temps de déposition ainsi que le rapport  $C_2H_2/N_2$  nous a permis de proposer un modèle de croissance. Cette étude de la synthèse des CNT fut possible grâce aux moyens de caractérisation comme la diffraction des rayons X (XRD), la spectroscopie des rayons X (XPS), la microscopie électronique à balayage (SEM) et à transmission (TEM). Nous avons observé que la croissance des CNT débute après 30 minutes de déposition, soit après une transformation de la couche homogène de fer nitrate en une couche rugueuse de fer oxyde. Les analyses XPS et XRD ont montré que la couche catalytique de fer oxyde recouvrait totalement la surface du substrat pour des concentrations supérieures à 20  $mM$ , ne formant ainsi pas de petits îlots distincts. Les analyses SEM et TEM ont permis de déterminer le début de la croissance des CNT, à partir de 30  $mM$  de fer nitrate, de manière totalement désordonnée. A partir de 60  $mM$  de fer

nitrate, le nombre important de sites de nucléation favorise les CNT à une croissance orientée et perpendiculaire à la surface du substrat.

Dans la première phase de la synthèse, sous l'effet de la température et du mélange gazeux, le  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  se transforme successivement en hématite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), en magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) puis en wustite ( $\text{FeO}$ ) et finalement en fer carbide ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ). La nucléation des CNT débute à partir de la décomposition du  $\text{Fe}_3\text{C}$  en fer métallique et en carbone. L'étude du mécanisme de croissance nous a permis de définir la cinétique de la synthèse des CNT et ainsi déterminer les paramètres permettant d'obtenir la plus grande densité de CNT par surface ( $\text{mg cm}^{-2}$ ).

Les substrats d'aluminium recouverts de CNT ont été utilisés comme électrodes pour la fabrication des condensateurs électrochimiques à double couche. Cette application est un compromis entre les batteries standards et les condensateurs conventionnels. Pour mesurer les propriétés physiques des ECDL développés à partir d'électrodes de CNT, nous avons fabriqué une cellule-test. Cette cellule se compose de deux électrodes de CNT séparées l'une de l'autre par un papier poreux, le séparateur. L'ensemble est ensuite pressé et baigné dans un électrolyte organique (acétonitrile +  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$ ). Dans l'ECDL, le concept d'énergie est associé à la distribution des charges électriques (ions) à l'interface entre l'électrode et l'électrolyte. Ces charges sont accumulées par des forces électrostatiques, sans qu'il y ait transformation chimique sur l'électrode. Cette accumulation de charges forme à l'interface une double couche appelée double couche de Helmholtz. L'épaisseur de la double couche est déterminée par le demi diamètre des ions adsorbés.

La quantité de charges électriques accumulées dépend de la surface à l'interface de l'électrode/électrolyte et de l'accessibilité des ions. La capacité est proportionnelle à la surface totale de l'électrode, à la permittivité relative de l'électrolyte et inversement proportionnelle à l'épaisseur de la double couche. Ainsi, en considérant la surface spécifique élevée des CNT (maximum de  $1315 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) et la distance de l'interface définie par le demi diamètre des ions adsorbés, les ECDL construits à partir d'électrodes de CNT obtiennent une capacité spécifique 100 à 1000 fois plus élevée que celle des condensateurs conventionnels. La capacité spécifique de la double couche pour les ECDL développés à partir d'électrodes de CNT et d'un électrolyte organique (acétonitrile + tétraéthylammonium tétrafluoborate) avoisine les  $62 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ .

Les mesures électrochimiques effectuées par spectroscopie d'impédance montrent que la capacité spécifique par surface ( $F \cdot cm^{-2}$ ) de l'électrode augmente linéairement avec l'épaisseur du matériel actif et respectivement la densité de matériel actif ( $mg \cdot cm^{-2}$ ). Cette dépendance nous permet de calculer la capacité spécifique par volume et par unité de masse pour chaque type de matériel actif. Ainsi, les électrodes de CNT obtiennent une capacité spécifique par surface de  $1.1 F \cdot cm^{-3}$  et une capacité par unité de masse de  $12 F \cdot g^{-1}$ . Comme les CNT synthétisés directement sur le substrat d'aluminium atteignent une longueur maximale de  $30 \mu m$  et une densité maximale de  $0.28 mg/cm^2$ , leur capacité atteint ainsi un seuil maximal. Pour cette raison, nous avons développé des ECDL à base de pâte de CNT. Cette technique permet de varier le type de CNT et de modifier l'épaisseur de la couche active et respectivement la densité du matériel. A l'aide de la synthèse sur un lit fluidisé, nous avons produit des CNT d'une très grande pureté ( $\sim 98\%$ ) et avec une surface spécifique de  $912 m^2 \cdot g^{-1}$ . A l'aide de ces CNT, nous avons développé des électrodes ayant une capacité spécifique par volume de  $16 F \cdot cm^{-3}$  et une capacité spécifique par unité de masse de  $76 F \cdot g^{-1}$ .

Par une étude comparative, nous montrons que les électrodes fabriquées avec du charbon actif, ayant une surface spécifique similaire à celle des CNT, présentent une capacité spécifique par volume de  $40 F \cdot cm^{-3}$ . En raison de sa plus grande densité gravimétrique, le charbon actif présente un plus large volume accessible à la diffusion des ions solvatés. La région de *Warburg* mesurée à l'aide de la spectroscopie d'impédance confirme cet important phénomène de diffusion pour le cas des ions solvatés dans le charbon actif.

Les CNT utilisés et étudiés dans le cadre de ce travail furent tous produits soit à l'aide de la méthode CVD ou de la synthèse sur un lit fluidisé. Ces deux procédés de déposition ont été développés au sein du groupe *Physique du Corps Solide* de l'Université de Fribourg. Les électrodes de charbon actif proviennent de la firme *Maxwell Technology*, auparavant *Montena Components* à Rossens (FR).

Nous remercions la commission Suisse pour l'innovation et la technologie (CTI) qui a soutenu financièrement ce travail de recherche.

## Summary

After the discovery by *R. Kroto* and *H. Smalley* of fullereene like the  $C_{60}$  [1], *S. Iijima* discovered six years later another allotropic form of carbon namely the nanotubes [2]. From 1991 the scientists investigated many different synthesis processes in order to obtain fullerenes as carbon nanotubes (CNT) with various ratios and physical properties. Due to the mechanical and electrical characteristics of the CNT, the scientists developed many applications particularly in the nanotechnology domain.

We developed and built a chemical vapour deposition (CVD) process in order to produce a catalytic decomposition of hydrocarbon. We use aluminium electrodes as substrates, which are coated with an ethanolic solution of iron nitrate ( $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ). The coated aluminium electrode is then inserted into a quartz tube furnace that can be heated between 600 and 650 °C. A mixture of acetylene ( $C_2H_2$ ) and nitrogen ( $N_2$ ) is introduced for 15 to 180 minutes. The CNT are synthesised either in a randomly entangled way or well aligned and oriented perpendicularly to the electrode surface. The synthesised CNT are multiwall type with a maximum length of 30  $\mu m$  and a diameter in the range of 10 - 40 nm.

The effects of influential parameters such as temperature, catalyst concentration, the deposition time and hydrocarbon flow rate were studied. XPS and XRD measurements showed that for concentrations above 20 mM the iron nitrate decomposed completely to a continuous amorphous iron oxide film, whereas for lower concentrations some residual iron clusters were still detected. The parallel growth of the CNT only observed from 60 mM of iron nitrate may be explained by steric hindrance. A high number of nucleation sites led to a high density of simultaneously growing CNT, with the only unimpeded growth direction being perpendicular to the substrate.

Electron microscopy observations as well as X-Ray photoelectron spectroscopy and X-Ray diffraction measurements allowed us to propose a growth model. We observed that the CNT growth begins after 30 minutes of deposition, namely when the homogeneous iron nitrate layer transformed to crystalline  $Fe_2O_3$ . The hematite is reduced then to  $Fe_3O_4$  and FeO in contact with the  $C_2H_2:N_2$  reaction atmosphere. The CNT synthesis took place on small iron carbide ( $Fe_3C$ ) particles that were formed

from the FeO. The growth mechanism study allowed to define the kinetic of the CNT synthesis and then to obtain the largest CNT density per surface area.

We used the aluminium substrate coated with CNT as electrodes for the electrochemical double layer capacitors (ECDL). The ECDL capacitor is a new type of capacitor offering new features intermediate those of a battery and a conventional capacitor. An electrochemical cell test was built in order to measure the physical properties. The test cell consists of two CNT electrodes that are immersed in an organic electrolyte (acetonitrile +  $(C_2H_5)_4NBF_4$ ) with a separator (porous paper) between them. In ECDL capacitors, the energy storage arises mainly from the separation of electronic and ionic charges at the interface between high-area electrode material and the electrolyte solution. The electrical charge is accumulated in the double layer mainly by electrostatic forces without phase transformation in the electrode materials. In the ECDL, this charge separation distance is reduced to the Helmholtz double layer thickness, which is defined as half the diameter of the adsorbed solvated ions at the electrode/solution interface.

The amount of electrical charge accumulated by pure electrostatic forces depends on the surface electrode/electrolyte interface and on an easy access of the charges carriers to this interface. The capacitance is proportional to the surface area of the electrode and to the relative permittivity of the solution and reciprocally dependent on the thickness of the double layer. Then, due to the high specific surface area of the CNT (maximum of  $1315 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ) and the charge separation of the order of few Å ( $\sim 6 \text{ Å}$ ), the ECDL based on CNT obtain a specific capacitance 100 to 1000 larger than this of the conventional capacitors. The double layer specific capacitance of the ECDL based on CNT reaches a value of  $62 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

The electrochemical measurements investigated by impedance spectroscopy showed that the specific capacitance per surface area ( $\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) increases linearly with the active material thickness and the active material density ( $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ ), respectively. We showed that the aluminium electrodes with directly grown CNT are not such promising materials for the ECDL capacitors. This is because of their limited capacitance. The CNT layer synthesised on the aluminium substrate reach a maximum thickness of  $30 \mu\text{m}$ , and this can not be enhanced by a longer deposition time of higher precursor concentration. Their specific capacitance per volume is about  $1.1 \text{ F}\cdot\text{cm}^{-3}$  due to the small mass density ( $0.28 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) and their specific capacitance per unit mass is about  $12 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ .

A much thicker active layer and larger density can be obtained by using a paste of CNT as active material. With the fluidised bed synthesis we produced CNT with a high purity ( $\sim 98\%$ ) and excellent specific surface area ( $912 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ). Their specific capacitance per volume is about  $16 \text{ F}\cdot\text{cm}^{-3}$  and per unit mass about  $66 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ .

However with a similar specific surface area but with an higher gravimetric density, the activated carbon showed a larger accessible volume for the diffusion of solvated ions and thus a high specific capacitance ( $40 \text{ F}\cdot\text{cm}^{-3}$ ). The electrochemical impedance spectroscopy measurements show a significant *Warburg* region that confirmed the efficient ions diffusions ions in the bulk of the activated carbon.

We studied and used CNT that were produced in our lab either by CVD process or by fluidised bed synthesis. These two methods were developed at the University of Fribourg. The activated carbon electrodes came from *Montena Components* (Rossens-FR).

The financial support of this research work by the Swiss CTI (*Commission for Innovation and Technology*) is acknowledged.

- [1] H.W.Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley, *Nature* 318 (1985) 162.
- [2] S. Iijima, *Nature* 354 (1991) 56.

# Table des matières

<b>Résumé</b>	I
<b>Summary</b>	IV
<b>1. Introduction</b>	1
1.1. Les nanotubes et les supercaps, un peu d'histoire	1
1.2. Buts et motivations	5
Références pour le chapitre 1	6
<b>2. Nanotubes de carbone</b>	9
2.1. Les formes allotropiques stables du carbone	9
2.2. La physique des nanotubes de carbone	12
2.3. Synthèse des nanotubes de carbone	14
2.3.1. Décharge par arc	14
2.3.2. Ablation par laser	14
2.3.3. Méthodes catalytiques CVD	15
2.3.4. Décomposition catalytique de vapeur d'hydrocarbures assistée par plasma ( <i>PACVD</i> )	17
2.4. Méthodes de caractérisation des couches de carbone	18
2.4.1. La microscopie électronique à balayage ( <i>SEM</i> )	20
2.4.2. La microscopie électronique à transmission ( <i>TEM</i> )	22
2.4.3. Isotherme BET (Brunauer - Emmet - Teller) du type II	23
2.4.4. La spectroscopie Raman	25
2.4.5. La spectroscopie des rayons X ( <i>XPS</i> )	27
2.4.6. La diffraction des rayons X ( <i>XRD</i> )	28
2.5. Cinétique et croissance des nanotubes de carbone produits dans le système CVD	29
2.5.1. Effet de la température	30
2.5.2. Variation du rapport $C_2H_2/N_2$	31
2.5.3. Influence de la concentration catalytique et du temps de déposition	32
2.5.4. Evolution dans le temps des modèles de croissance proposés pour les nanostructures de carbone	34
Références pour le chapitre 2	36
<b>3. Carbon nanotube synthesised on metallic substrates</b>	43
Ch. Emmenegger, Ph. Mauron, A. Züttel, Ch. Nützenadel, A. Schneuwly, R. Gallay, L. Schlapbach	
<i>Applied Surface Science 162-163 (2000) 452</i>	
3.1. Introduction	44
3.2. Experimental	45
3.2.1. Chemical Vapor deposition (CVD)	45
3.2.2. Supercapacitor	45

3.3. Results and discussion	45
3.3.1. Growth of nanotubes	45
3.3.2. Carbon nanotube growth	47
3.3.3. Well-aligned MWNTs	48
3.4. Supercapacitor	49
3.5. Conclusion	49
3.6. References	51
 <b>4. Synthesis of carbon nanotubes over Fe catalyst on aluminium and suggested growth mechanism</b>	 53
Ch. Emmenegger, J.M. Bonard (EPFL), Ph. Mauron, A. Züttel, P. Sudan, A. Lepora, B. Grobety, L. Schlapbach	
<i>Accepted for publication in Carbon, 11 October 2002</i>	
4.1. Introduction	54
4.2. Experimental	54
4.3. Results and discussion	55
4.3.1. Produced carbon nanostructures	55
4.3.2. Yield of CNT growth	59
4.3.3. Rate of nanotube growth	60
4.3.4. Growth mechanism	61
4.4. Conclusion	65
4.5. References	66
 <b>5. Condensateur électrochimique à double couche (ECDL)</b>	 69
5.1. Modèles de la double couche	69
5.1.1. Le modèle de Helmholtz	69
5.1.2. Le modèle de Gouy et Chapmann	70
5.1.3. Le modèle de Stern	73
5.2. Caractéristiques des ECDL basés sur les CNT et le charbon actif	75
5.2.1. ECDL basés sur la synthèse directe des CNT et les pâtes de CNT	76
5.2.2. ECDL développés à partir de charbon actif	77
5.3. La cellule test ECDL	78
5.3.1. Les caractéristiques: l'électrolyte et le séparateur	78
5.4. Méthodes expérimentales	80
5.4.1. La spectroscopie d'impédance	81
5.4.2. La voltamétrie cyclique	82
5.5. Prototypes	83
5.6. Développement et perspectives	84
 Références pour le chapitre 5	 86
 <b>6. Carbon nanotubes as active electrode material</b>	 88
Ch. Emmenegger, Ph. Mauron, A. Züttel, P. Sudan, P. Wenger, V. Hermann*, R. Gallay*, L. Schlapbach	
<i>Accepted for publication in Proc. 11-th International Symposium on Processing and Fabrication of Advanced Materials (Editors: T.S. Srivatsan and R.A. Varin) 2002</i>	
6.1. Introduction	89
6.2. Experimental	90
6.2.1. Active materials	90
6.2.2. ECDL capacitor	91

6.2.3. Determination of the capacitance values	92
6.2.4. Electrochemical impedance spectroscopy	93
6.3. Results and discussion	93
6.4. Conclusion	97
6.5. References	99
<b>7. Electrochemical DoubleLayers Capacitors (ECDLs) based on carbon nanotubes and activated carbon materials</b>	101
Ch. Emmenegger, Ph. Mauron, A. Züttel, P. Sudan, P. Wenger, V. Hermann. R. Gallay, L. Schlapabach	
<i>Submitted to Journal of Power Source (2002)</i>	
7.1. Introduction	102
7.2. Experimental	105
7.2.1. Types of active materials	105
7.3. Results and discussion	107
7.4. Conclusion	112
7.5. References	114
<b>Conclusions et perspectives</b>	117
<b>Publications et conférences</b>	120
<b>Remerciements</b>	125
<b>Curriculum vitae</b>	128

## Chapitre 1

### Introduction

#### 1.1 Les nanotubes et les supercaps, un peu d'histoire

Cet *historique* a pour but de fixer dans le temps le développement des deux thèmes majeurs traités dans mon travail de thèse ; les *nanotubes de carbone* (CNT) et les *condensateurs électrochimiques à double couche* (ECDL). Cet *historique* ne se veut en aucun cas être une chronique exhaustive et détaillée mais une rétrospective associant nano-matériaux et technologie du stockage d'énergie afin de découler sur le concept des ECDL basés sur les CNT.

Les scientifiques et plus spécifiquement les physiciens ont toujours été fascinés et curieux à l'idée de découvrir de nouveaux matériaux mais également de nouvelles formes de matière. Or, les nanotubes sont une nouvelle forme caractéristique dérivée du carbone qui fut observée pour la première fois en 1991 par *S.Iijima* [1]. Il obtint ces premiers CNT en créant un arc électrique à courant continu entre deux électrodes de carbone immergées dans un gaz inerte, en l'occurrence de l'argon. *Iijima* ne fut pas le premier à utiliser cette technique de déposition. En effet, elle fut déjà utilisée en 1960 par *Roger Bacon* [2] afin de produire d'épaisses *moustaches* de graphite ayant un diamètre de quelques microns (1 - 3  $\mu\text{m}$ ) et une longueur pouvant atteindre 3 cm. Ces *moustaches* étaient composées de un ou plusieurs tubes concentriques enroulés les uns dans les autres comme une superposition de feuillets. Il est fort probable que "nous" aurions pu découvrir plus tôt les CNT, cependant *Bacon* ne disposait pas à l'époque d'un microscope suffisamment puissant pour les déceler.

Les CNT ont rapidement suscité un grand intérêt dans le monde des scientifiques. D'une part, il s'agissait là d'une nouvelle forme stable, dérivée du carbone, ayant des propriétés physiques différentes de celles du graphite, du diamant et des fullerènes tels que le  $\text{C}_{60}$ . Également de la famille des fullerènes, le CNT est obtenu schématiquement à partir d'un feuillet de graphite bidimensionnel, découpé selon divers angles de chiralité par rapport au réseau hexagonal, que l'on enroule sur lui-même, et qui se termine aux deux extrémités par une calotte ayant la géométrie d'un demi fullerène. D'autre part, on découvrit par hasard un moyen de les produire

avec un rendement plus élevé, ce qui permet de les étudier par diverses techniques [3], de les purifier [4] et d'en étudier leurs propriétés mécaniques [5] et électriques [6]. En effet, les CNT, sous des contraintes mécaniques telles que la flexion, la torsion et la compression axiale, changent de forme sans toutefois se rompre. D'après des expériences [7] sur la rigidité des CNT, ces derniers ont des modules de *Young* exceptionnellement élevés, jusqu'à  $4 \cdot 10^{12}$  Pa [8]. Les propriétés électriques des CNT [9] ont suscité de nombreuses expériences permettant d'affirmer que les nanotubes pouvaient aussi bien être conducteurs que semi-conducteurs [10-11]. Leurs propriétés physiques [12] furent mesurées mais aussi définies théoriquement en fonction de leur chiralité [13]. Les nanotubes ont également démontré qu'ils pouvaient être de très bons émetteurs d'électrons sous l'effet d'un champ appliqué [14] et qu'ils pourraient dans un futur proche être des candidats potentiels au développement des nouveaux écrans plats [15].

Si les nanotubes sont de très bons émetteurs d'électrons, de nombreuses applications sont en cours afin de les utiliser comme composants pour les applications touchant au stockage d'énergie [16], en particulier le stockage et le transport de l'hydrogène [17]. En effet, l'énergie chimique par masse de l'hydrogène est de  $142 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ . Cette énergie spécifique est trois fois plus grande que celle des hydrocarbures sous forme liquide. Une fois produit l'hydrogène est un combustible synthétique propre. En outre, l'hydrogène offre des avantages non négligeables comme son faible poids, son abondance sur terre. De plus l'oxydation qu'il produit, sous forme d'eau, est bénigne. Cependant, son stockage et transport restent un problème préoccupant.

Les CNT présentent une morphologie structurale unique pour l'adsorption de l'hydrogène. Leur canal interne susceptible d'être rempli et leur grande surface spécifique en font des candidats potentiels au stockage d'hydrogène [18-19-20]. Certes, l'enjeu de telles recherches est de taille, car il faut savoir qu'une voiture moderne consomme 24 kg de pétrole pour parcourir 400 km et qu'il lui faudrait seulement 8 kg d'hydrogène pour parcourir la même distance. Finalement, si cette dernière fonctionnait avec un moteur électrique alimenté par une pile à combustible, seulement 4 kg ( $45 \text{ m}^3$ ) d'hydrogène seraient nécessaires [21]. Ceci engendrerait évidemment, pour une telle masse, un problème de stockage sous forme de compactage qui pourrait être résolu en adsorbant les atomes d'hydrogène à la surface de nano-matériaux comme les CNT. Actuellement, de nombreuses controverses subsistent au niveau des résultats publiés. Cependant, Züttel *et al.* [22] affirment que

l'hydrogène interagit sur les CNT, à 77 K ou à température ambiante, grâce à la physisorption. La quantité d'hydrogène adsorbée est proportionnelle à la surface spécifique des nanotubes et se limite à 2 mass% à température ambiante ( $T = 293\text{ K}$ ) et à pression atmosphérique [21-23] lors de mesures électrochimiques.

Les CNT présentent une grande surface spécifique, une facilité de production et des propriétés chimiques les rendant inertes au contact d'électrolytes organiques ou aqueux. Ainsi, les CNT semblent très attractifs pour le stockage d'énergie dans les condensateurs électrochimiques à doubles couches (ECDL) [24-25-26]. Ces applications sont un compromis entre les batteries et les condensateurs conventionnels. Les ECDL ont été développés afin de satisfaire la demande de nouveaux produits arrivant sur le marché, demandant toujours plus de supports en puissance (W), propriété qui ne peut plus être satisfaite par les batteries. Les ECDL, par leur conception technologique, sont aussi moins volumineux par rapport aux condensateurs conventionnels à haute puissance. De telles applications, par leur très grande capacité et source de puissance, peuvent remplacer de petits accumulateurs dans différents domaines comme les véhicules électriques ou hybrides [27]. Un chapitre plus spécifique suivra et expliquera en détail la conception des ECDL ainsi que les avantages d'utiliser des électrodes couvertes de nanotubes de carbone.

Historiquement, l'accumulation statique de l'électricité fut découverte en 1745 par *P. van Musschenbroek*, de l'Université de Leyde en Hollande et indépendamment par *von Kleist* en Poméranie (Prusse) vers la même période. La "Bouteille de Leyde" (Fig.1) se compose d'un récipient en verre contenant un électrolyte aqueux, dans lequel est inséré un collecteur métallique. La séparation de charges s'opère entre la surface du verre et le collecteur métallique. Le principe du condensateur conventionnel fut ainsi créé. Le nom de bouteille de Leyde (*Leyden Jar*) fut donné par l'Abbé *Nollet* en l'honneur de son inventeur et de la ville où il vécut toute sa vie.



Figure 1.  
Bouteille de Leyden

Les premiers ECDL sont basés sur le principe des condensateurs conventionnels. Ces derniers furent commercialisés pour la première fois il y a plus de 100 ans. En 1957, *Becker* [28] développa le premier procédé mettant en pratique le concept de capacité à double couche. Il utilisa pour cette première expérience des

électrodes de carbone poreux et un électrolyte aqueux. En 1961 - 1962, les premières capacités à doubles couches furent commercialisées par *Standard Oil of Ohio Research Center* (Sohio) [29]. Les premières brochures publicitaires, proposant des ECDL pouvant fournir une densité d'énergie de  $6 \text{ mWh kg}^{-1}$ , apparurent sur le marché en 1969. Cependant, en raison de la crise en 1971, Sohio stoppa le développement des ECDL et attribua ses licences auprès de *Nippon Electric Company* (NEC), qui relança le produit sur le marché. Entre 1975 et 1981 [30], on découvrit qu'une réaction Faradaïc (ou réaction redox) se produisait entre des électrodes de  $\text{RuO}_2$  et un électrolyte aqueux du type  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Ce principe de stockage d'énergie est hautement réversible sur plus de  $10^5$  cycles. La charge  $q$ , accumulée sur les électrodes, dépend du potentiel appliqué  $V$ . La capacité est ainsi déterminée par la formule  $C=dq/dV$ ; elle est appelée pseudo-capacitance. En 1984, les premiers "supercondensateurs" furent développés [31]. On les appelait ainsi car leur capacité mariait à la fois pseudo-capacitance et capacité de la double couche. En effet, en utilisant des électrodes de carbone soit chimiquement modifiées par insertion de particules métalliques (Ru, Mn, Co) [32], soit du carbone oxydé [33] ou encore du carbone composé de polymères conducteurs [34], le procédé redox permettait de développer une capacité totale 10 à 100 fois plus élevée que celle des ECDL. Depuis la technique a évolué et s'est principalement axée sur les matériaux dérivés du carbone (charbon actif, CNT, pâte de CNT, ...).

Les CNT offrent un éventail d'applications encore bien plus large, car à l'échelle nanoscopique l'emploi d'un seul nanotube pourrait remplacer une pointe conventionnelle en silicium du microscope à balayage (SFM) [35] ou encore pourrait être utilisé comme pipette afin d'injecter des molécules dans une cellule vivante.

Actuellement de nombreux laboratoires de pointe recherchent les meilleures applications et meilleures solutions pour notre avenir. Cependant, la nature ne rivalise avec personne mais suit son propre rythme en nous réservant des surprises qui seront certainement de taille!

## **1.2 Buts et motivations**

Le premier but de ce travail de thèse est de développer et construire un procédé de synthèse des CNT, basé sur la décomposition catalytique de vapeur d'hydrocarbures (CVD). À partir de ce procédé de synthèse, nous voulons étudier la croissance des CNT selon leur temps de croissance, le taux d'hydrocarbures, la température et la concentration du précurseur. Ainsi les meilleurs paramètres de croissance pourront être définis. A l'aide des méthodes de caractérisation comme la spectroscopie des rayons X (XRD et XPS), la microscopie électronique à balayage (SEM) et à transmission (TEM), nous voulons proposer un modèle et un mécanisme de croissance des nanostructures de carbone dans le cas du procédé CVD.

À partir de la croissance directe des CNT sur des électrodes d'aluminium, nous voulons développer un condensateur électrochimique à double couche (ECDL) en utilisant les nanostructures de carbone comme composants pour le stockage d'énergie. Afin de déterminer les propriétés électrochimiques, nous allons construire une cellule test permettant de mesurer, par spectroscopie d'impédance, la capacité respectivement la capacité spécifique de chaque électrode. Nous allons effectuer des études comparatives sur des électrodes à base de différents matériaux actifs, en particulier du charbon actif et des CNT. La capacité par surface et par volume de chaque type d'électrode sera étudiée en fonction de la densité par surface, de la densité volumique et de la surface spécifique du matériel actif.

Le développement des ECDL n'est pas seulement une alternative entre les condensateurs conventionnels et les batteries. Cette application permettrait de développer un nouveau marché des procédés de stockage d'énergie. En effet, les applications du marché requièrent toujours de plus grandes densités d'énergie pour un temps d'utilisation toujours plus court. Les batteries ne peuvent satisfaire ce domaine d'application et les condensateurs conventionnels également en raison de leur trop faible densité d'énergie. Par contre, les ECDL, de par leur conception, ont un temps caractéristique d'utilisation de l'ordre de la seconde; ce qui n'est pas le cas des batteries et des condensateurs. En outre, les ECDL basés sur les nanostructures de carbone ont l'avantage d'être peu volumineux et d'avoir un procédé de fabrication relativement simple avec peu d'impacts sur l'environnement. Le principe d'utiliser des CNT directement synthétisés sur une électrode métallique comme composant actif pour les ECDL est innovateur dans le domaine de la nanotechnologie.

## Références pour le chapitre 1

- [1] S. Iijima, Nature 354 (1991) 56.
- [2] R. Bacon, J. of Appl. Phys. 31 (1960) 283.
- [3] Th. W. Ebbesen, P.M. Ajayan, Nature 358 (1992) 220.
- [4] M. Holzinger, A. Hirsch, P. Bernier, G.S. Duesberg, M. Burghard, Appl. Phys. A 70 (1999) 599.
- [5] B.I. Yakobson, C.J. Brabec, J. Bernholc, Phys. Rev. Lett. 76 (1996) 2511.
- [6] P.G. Collins, M.S. Arnold, P. Avouris, Science 292 (2001) 706.
- [7] M.M.J. Treacy, T.W. Ebbesen, J.M. Gibson, Nature 381 (1996) 678.
- [8] M.M.J. Treacy, T.W. Ebbesen, J.M. Gibson, Nature 381 (1996) 678.
- [9] K. Liu, M. Burghard, S. Roth, P. Bernier, Appl. Phys. Lett. 75 (1999) 2494.
- [10] B.I. Yakobson, C.J. Brabec, J. Bernholc, Phys. Rev. Lett. 76 (1996) 2511.
- [11] B.I. Yakobson, M.P. Campbell, C.J. Brabec, J. Bernholc, Computational Materials Sciences 8 (1997) 341.
- [12] P. Bernier, W. Maser, C. Journet, A. Loiseau, M.L. de la Chapelle, S. Lefran, R. Lee, J.E. Fischer, Carbon 36 (1998) 675.
- [12] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, *Physics of Carbon Nanotubes* in Carbon Nanotubes, (edited by M. Endo, S. Iijima, M.S. Dresselhaus) pp.27-35, Pergamon 1996.
- [14] W.A. de Heer, A. Châtelain, D. Ugarte, Science 270 (1995) 1179.
- [15] H. Kind, J-M. Bonard, Ch. Emmenegger, L. Nilsson, K. Hernadi, E. Maillard-Schaller, L. Schlapbach, L. Forro, K. Kern, Adv. Mater. 15 (1999) 1285.
- [16] G. Maurin, C. Bousquet, F. Henn, P. Bernier, R. Almairac, B. Simon, Chem. Phys. Lett. 312 (1999) 14.

- [17] M. Hirscher, M. Becher, M. Haluska, U. Dettlaff-Weglikowska, A. Quintel, G.S. Duesberg, Y.-M. Choi, P. Downes, M. Hulman, S. Roth, I. Stepanek, P. Bernier, Appl. Phys. A 72 (2001) 129.
- [18] Ch. Nützenadel, A. Züttel, D. Chartouni, L. Schlapbach, Electrochem. Solid-State Lett. 2(1999) 30.
- [19] P. Chen, X.B. Wu, J. Lin, K.L. Tan, Science 285 (1999) 91.
- [20] P. Sudan, A. Züttel, Ph. Maun, Ch. Emmenegger, S. Rentsch, P. Wenger, L. Schlapbach, to be submitted in Carbon (2002).
- [21] L. Schlapbach, A. Züttel, Nature 414 (2001) 353.
- [22] A. Züttel, P. Sudan, Ph. Maun, T. Kiyobayashi, Ch. Emmenegger, L. Schlapbach, Int. J. Hydrogen Energy 27 (2002) 203.
- [23] R. Ströbel, L. Jörissen, T. Schliermann, V. Trapp, W. Schütz, K. Bohmhammel, G. Wolf, J. Garche, J. of Power Sources 84 (1999) 221.
- [24] E. Frackowiak, K. Metenier, V. Bertagna, F. Béguin, Appl. Phys. Lett. 77 (2000) 2421.
- [25] K.H. An, W.S. Kim, Y.S. Park, J.M. Moon, D.J. Bae, S.C. Lim. Y.S. Lee, Y.H. Lee, Adv. Funct. Mater. 11 (2001) 387.
- [26] E. Frackowiak, F. Béguin, Carbon 39 (2001) 937.
- [27] V. Hermann, A. Schneuwly. R. Gallay, Proceeding form the 2<sup>nd</sup> Booscap Metting (2001) 1.
- [28] D. Becker, H. E. U. S. patent 2,800, (1957) 616 (to General Electric Co.)
- [29] D.L Boss, S. D. Argade '*Historical Back-ground and New Perspectives for Double-Layer Capacitors*', presented at the international Seminar on Double

Layer Capacitor and Similar Energy Storage Devices, Florida Educational Seminars (1991).

- [30] B.E. Conway, J. Electrochem. Soc. 138 (1981) 49.
- [31] N. Nawa, T. Nogami, H. Mikawa, J. Electrochem. Soc. 113 (1984) 1457.
- [32] J.M. Miller, B. Dunn, T.D. Tran, R.W. Pekala, J. Electrochem. Soc., 144 (1997) 309.
- [33] T. Momma, X. Liu, T. Osaka, Y. Ushio, Y. Sawada, J. Power Source 60 (1996) 249.
- [34] M.D. Ingram, A.J. Pappin, F. Delalande, D. Poupard, G. Terzulli, Electrochem. Acta 43 (1998) 1601.
- [35] V. Barwich, M. Bammerlin, A. Baratoff, R. Bennewitz, M. Guggisberg, C. Loppacher, O. Pfeiffer, E. Meyer, H.J. Guntherodt, J-P. Salvetat, J-M. Bonard, L. Forro, Appl. Surf. Science 157 (2000) 269.

## Chapitre 2

### Les nanotubes de carbone

#### 2.1 Les formes allotropiques stables du carbone

Le carbone est un des éléments naturels qui se trouve à l'origine de toutes les formes de vie, aussi bien chez l'homme que chez les plantes. Le nombre atomique 6 et son poids atomique de 12 AMU caractérisent son isotope le plus commun. La structure électronique de l'atome libre de carbone est  $1s^2 2s^2 2p^2$ . Le carbone peut se présenter sous différentes formes stables ayant des propriétés physiques différentes par suite de trois états possibles d'hybridation ( $sp$ ,  $sp^2$ ,  $sp^3$ ).

Dans le cas le plus simple, une des trois orbitales  $2p$  ( $p_x$ ,  $p_y$  et  $p_z$ ) se couple avec l'orbitale  $2s$  afin de former une configuration  $sp^1$  avec deux orbitales linéaires. Les atomes de carbone liés ensemble dans la configuration  $sp^1$  sont appelés *graphene* ou *carbines* [1]. Pour la structure graphitique, les liaisons fortes ont lieu entre l'atome de carbone et ses trois plus proches voisins avec les orbitales atomiques  $2s$ ,  $2p_x$  et  $2p_y$ ; cet arrangement se définit  $sp^2$  (Fig.1). L'électron restant avec l'orbitale  $p_z$  ne produit qu'une liaison interplanaire faible mais il est responsable du caractère semi-métallique du graphite. Par contre, les atomes de carbone dans la structure du diamant possèdent des liaisons tétraédriques auprès de leurs quatre voisins utilisant de ce fait les orbitales  $2s$ ,  $2p_x$ ,  $2p_y$  et  $2p_z$ ; que l'on nomme  $sp^3$  (Fig.1). Le carbone naturel peut être présenté sous différentes formes allotropiques stables; le graphite, le diamant, le lonsdaélite, le fullerène  $C_{60}$  et de la même famille, les oignons. Finalement le *nanotube* existe et peut être produit avec une ou plusieurs parois.

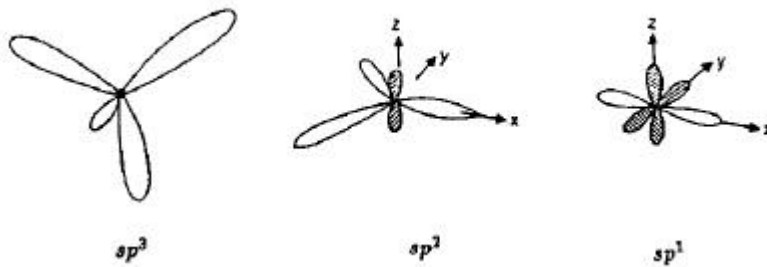
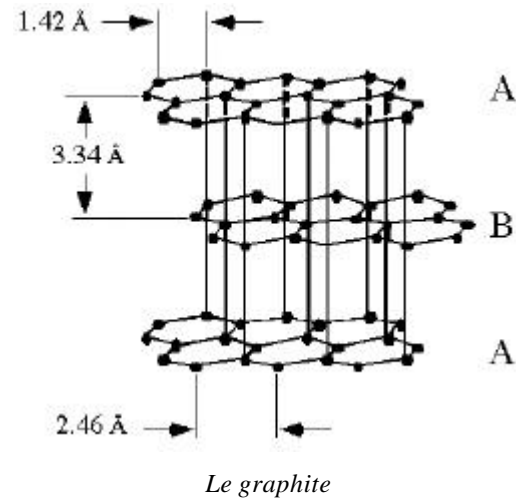


Figure 1.

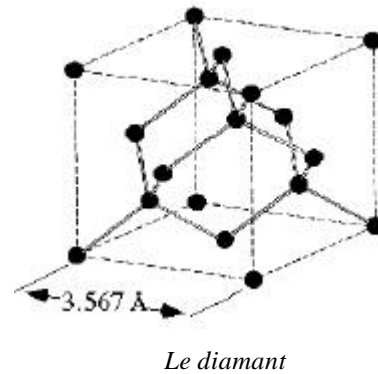
Présentation schématique des liaisons hybrides  $sp^3$ ,  $sp^2$  et  $sp^1$ . Les boucles non-hachurées représentent les liaisons fortes et celles, hachurées, les liaisons faibles [2-3].

Ce dernier peut également être regroupé en sous-famille selon sa chiralité: *armchair*, *zigzag* et *chiral* [4].

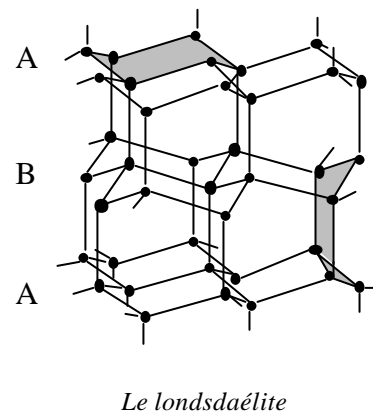
La structure du graphite est constituée de couches d'atomes de carbone arrangés en anneaux hexagonaux qui sont empilés successivement en plan ABAB... où le déplacement latéral entre le plan A et B est  $\tau_{AB} = (1/3)a_1 + (2/3)a_2$ ;  $|a_1| = |a_2| = a_G = 2.46 \text{ \AA}$ . Les liaisons C-C mesurent  $1.42 \text{ \AA}$  et la distance inter-plan  $3.34 \text{ \AA}$ . La densité théorique du graphite est de  $2.25 \text{ g/cm}^3$ . Chaque atome de carbone est lié à ses trois plus proches voisins par une liaison coplanaire  $sp^2$  [5].



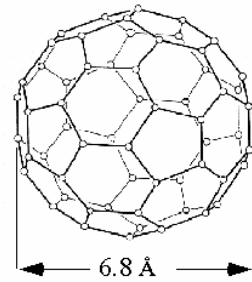
Dans un diamant, chaque atome de carbone est lié à ses quatre plus proches voisins par une liaison tétraédrique  $sp^3$  rigide, ce qui confère au diamant sa dureté inégalée. La densité d'atomes de carbone est de  $1.76 \cdot 10^{29}/\text{m}^3$ , c'est-à-dire plus dense que tout autre matériau [6]. La constante de réseau du diamant est  $3.567 \text{ \AA}$ .



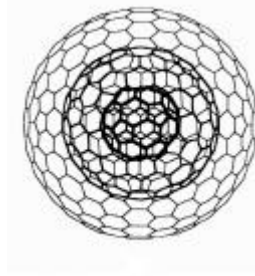
Le lonsdaélite, qui lui aussi se compose d'une liaison électronique  $sp^3$  est parfois appelé le diamant hexagonal. Il se différencie du diamant par la superposition de ses anneaux de carbone plissés, une configuration en forme de coque de bateau [7].



La molécule  $C_{60}$  fut découverte en 1985 par *Kroto et al.* [8]. Elle est composée de 60 atomes de carbone formant 12 pentagones qui sont séparés l'un de l'autre par un hexagone donnant ainsi l'apparence d'un ballon de foot. Cette cage sphérique est le plus stable des fullerènes. Or depuis sa découverte, la famille moléculaire du  $C_{60}$  s'est passablement agrandie avec les modèles expérimentaux comme le  $C_{70}$  (*rugby ball*), le  $C_{76}$ , le  $C_{78}$  et le  $C_{84}$  [9]. Les oignons sont aussi des fullerènes très stables à plusieurs couches, qui sont encapsulés les uns dans les autres [10].

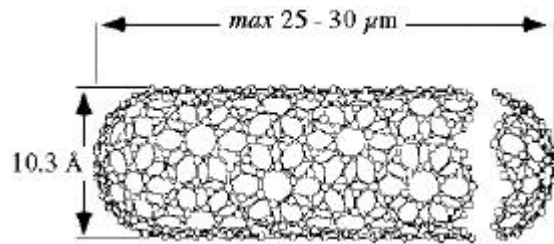


Le fullerène  $C_{60}$

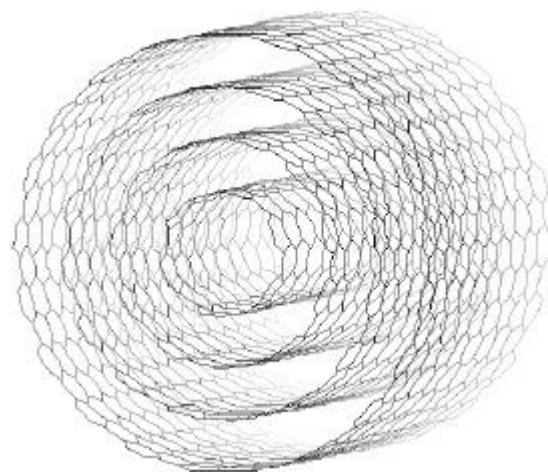


Un oignon

Le nanotube, également un fullerène, est constitué d'une seule couche graphitique, enroulé autour d'un axe et qui se termine aux extrémités par deux demi sphères. Il fut observé pour la première fois en 1991 [1]. Découpé selon divers angles, par rapport au réseau hexagonal (l'hélicité du nanotube), on obtient soit un "*armchair*", soit un "*zigzag*" ou soit un nanotube "*chiral*". Nous pouvons également avoir des nanotubes à plusieurs parois (3.34 Å entre chaque paroi) avec à chaque fois les extrémités qui se terminent par un demi fullerène. Le procédé de production pour les deux types de tubes, similaire par leur méthode, se différencie aux niveaux des paramètres. Les méthodes de synthèse seront discutées dans le chapitre 2.3.



Un nanotube "*chiral*" à une couche



Un nanotube à multicouches

## 2.2 La physique des nanotubes de carbone

Le nanotube de carbone (CNT) constitué d'une seule paroi peut être créé artificiellement à partir d'une feuille de graphite que l'on enroule sur elle-même et présentée ainsi des effets de périodicité unidimensionnelle. L'extrémité du tube se termine par deux demi fullerènes, par exemple deux demi sphères du type  $C_{60}$ . De nombreuses symétries et possibilités géométriques peuvent être réalisées sur la surface cylindrique d'un CNT et ceci sans l'application de contraintes externes. Le vecteur de chiralité dans le plan graphitique bidimensionnel relie deux points cristallographiques équivalents. En dessinant le vecteur de chiralité, ou, appelé également d'hélicité, sur le nanotube, ce dernier dessinerait une ligne imaginaire sur toute la circonférence pour arriver au point d'origine. Il est exprimé en fonction des vecteurs de base  $\vec{a}_1$  et  $\vec{a}_2$  de la cellule unitaire du plan graphitique.

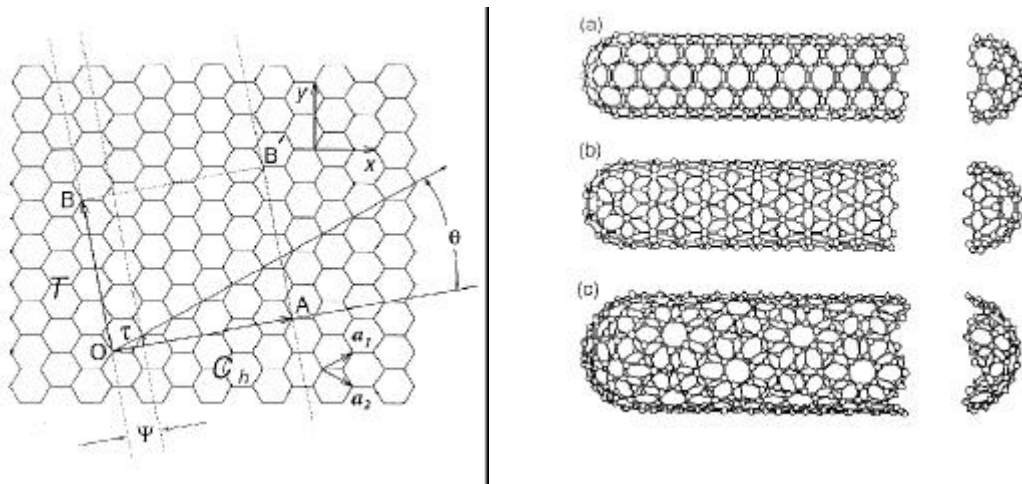


Figure 2.

À gauche, un plan graphitique présenté avec les vecteurs qui spécifient l'hélicité du nanotube. À droite, le plan graphitique enroulé peut donner soit un nanotube: a) armchair b) zigzag ou c) chiral.

Ainsi le CNT à une seule couche est caractérisé par un vecteur d'hélicité  $(n,m)$  qui détermine son angle d'hélicité  $\theta$  et son diamètre  $d_t$ . La symétrie de groupe symorphique  $(n,n)$  ou  $(m = 0)$  correspond aux opérations de symétrie rotationnelle et de translation qui peuvent être effectuées indépendamment, c'est-à-dire pour  $\theta = 30^\circ$  (où  $n = m$ ) "armchair" ou pour  $\theta = 0^\circ$  (où  $m = 0$ ) qui est la symétrie d'un tube "zigzag". La symétrie de groupe peut également être non-symorphique (pour les nanotubes en général) et se rapporte à l'ensemble des nanotubes dits "chiral" où  $0 < \theta < 30^\circ$  (Fig.2).

Symboles	Définition	Formules	Valeurs
$a_{C-C}$	Distance carbon-carbon		1.421 Å
$a$	Longueur vecteur unité	$\sqrt{3} \cdot a_{C-C}$	2.46 Å
$\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$	Vecteurs unité	$\left(\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2}\right)a, \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2}\right)a$	(x,y) coordonnées
$\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2$	Vecteurs réseau réciproque	$\left(\frac{1}{\sqrt{3}}, 1\right)\frac{2\mathbf{p}}{a}, \left(\frac{1}{\sqrt{3}}, -1\right)\frac{2\mathbf{p}}{a}$	(x,y) coordonnées
$\mathbf{C}_h$	Vecteur d'hélicité	$C_h = n \cdot \mathbf{a}_1 + m \cdot \mathbf{a}_2 \equiv (n, m)$	n,m; entiers
$L$	Circonférence du tube	$L =  C_h  = a \cdot \sqrt{n^2 + m^2 + n \cdot m}$	$0 =  m  = n$
$d_t$	Diamètre du tube	$d_t = \frac{L}{p} = \frac{\sqrt{n^2 + m^2 + n \cdot m}}{\frac{p}{a}} \cdot a$	
$\theta$	Angle de chiralité	$\sin \mathbf{q} = \frac{\sqrt{3}m}{2\sqrt{n^2 + m^2 + m \cdot n}}$ $\cos \mathbf{q} = \frac{2n + m}{2\sqrt{n^2 + m^2 + n \cdot m}}$ $\tan \mathbf{q} = \frac{\sqrt{3}m}{2n + m}$	$0 =  \theta  = 30^\circ$
$d$	Le plus grand diviseur commun de (n,m)		
$d_R$	Le plus grand diviseur commun de (2n+m, 2m+n)	$d_R = d \rightarrow \frac{3d}{(n-m)} \neq \text{entier}$ $d_R = 3d \rightarrow \frac{3d}{(n-m)} = \text{entier}$	
$\mathbf{T}$	Vecteur de translation	$T = t_1 \mathbf{a}_1 + t_2 \mathbf{a}_2 \equiv (t_1, t_2)$	$t_1, t_2$ ; entiers
		$t_1 = \frac{2m+n}{d_R}$ $t_2 = -\frac{2n+m}{d_R}$	
$T$	Longueur de $\mathbf{T}$	$T = \frac{\sqrt{3} \cdot L}{d_R}$	
$\mathbf{R}$	Vecteur de symétrie	$R = p \cdot \mathbf{a}_1 + q \cdot \mathbf{a}_2 \equiv (p, q)$	p,q; entiers

Table 1.

Paramètres des nanotubes de carbone [11.]

Le vecteur d'hélicité  $\mathbf{C}_h$  donne la symétrie de tous les nanotubes mais permet aussi de déterminer soit leur aspect métallique ou semi-métallique. Pour définir ces propriétés physiques, il convient de noter que  $d$  est le plus grand diviseur commun de (n,m) et  $d_R$  de (2n+m, 2m+n) (Table1). Ainsi  $d_R$  est égal à  $d$  lorsque (n-m) n'est pas un multiple de  $3d$  et les nanotubes ont la particularité d'être semi-métalliques, par contre  $d_R$  est égal à  $3d$  lorsque (n-m) est multiple de  $3d$  et ainsi les nanotubes sont métalliques. Ceci est le cas pour les *armchairs* (n=m) et les *zigzags* (n,0) où  $n=3d$ .

### 2.3 Synthèse des nanotubes de carbone

À ce jour, il existe de nombreux procédés de synthèse des CNT. Chaque méthode a ses avantages et ses inconvénients. Une énumération et description des procédés les plus utilisés (*décharge par arc*, *ablation par laser*) permettra de décrire les méthodes pyrolytiques (*CVD*, *synthèse sur un lit fluidisé* et la *PACVD*) développées au sein de notre laboratoire

#### 2.3.1 *Décharge par arc*

Ce type de déposition fut utilisé pour la première fois au début des années 1960 par *R. Bacon* [12] afin de produire d'épaisses moustaches (*whiskers*) de carbone. Ce procédé nécessite l'emploi de deux électrodes de graphite, qui sont toutes les deux disposées dans une atmosphère d'hélium ou d'un gaz rare sous une pression de l'ordre de 600 mbar. Les électrodes sont distantes l'une de l'autre de quelques millimètres (de l'ordre de 2 à 3 mm). Sur l'anode se trouve un trou, qui est rempli de poudre de carbone et d'un catalyseur du type cobalt (Co) ou nickel (Ni). Une décharge, créée par un courant de l'ordre de 100 A, produit une chute de tension de 30-40 V, qui se traduit par une élévation de la température à la surface de l'anode. Les CNT grandissent au passage du courant sur l'anode à la vitesse d'un millimètre par minute à des températures situées entre 1000 et 1400 °C [13]. Ainsi le temps de déposition n'excède pas 2 minutes [14]. Cette technique permet une production massive de CNT avec, en outre, un haut degré de graphitisation [15-16].

#### 2.3.2 *Ablation par laser*

L'ablation par laser [17] est un procédé de déposition utilisant des lasers ayant une puissance variant entre 4.2 kW et 1 MW. Les lasers utilisés sont du type IR, CO<sub>2</sub>, UV ou encore ArF pouvant fonctionner de manière pulsée ou continue. Ils peuvent être couplés et ainsi élever la température effectuant la pyrolyse. En effet, le substrat et le mélange gazeux d'hydrocarbure sont chauffés simultanément par le laser et réagissent pour former la déposition sur le substrat. Les gaz utilisés sont le plus souvent le méthane (CH<sub>4</sub>) et l'acétylène (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>). La température du substrat (par ex. Si, Inox ou Al) avoisine les 500 °C. Cette méthode permet de produire des couches de diamant [18] mais aussi de CNT à une seule couche [19]. Ce procédé permit de découvrir et d'observer pour la première fois les fullerènes en 1985 [20], or, depuis,

cette technique s'est révélée très généreuse dans la synthèse de nanotubes fortement graphitisés et à une seule paroi.

### 2.3.3 Méthodes catalytiques CVD

Trois techniques, découlant des procédés CVD, ont été développées au sein de nos laboratoires (Uni-FR) afin de produire différents types de CNT. Ces procédés de déposition furent développés pour des applications bien précises comme l'émission de champ [21-22] (*chap.* 2.3.4), la fabrication de condensateurs électrochimiques à double couche (ECDL) [23] ou alors pour des études plus spécifiques permettant d'approfondir et d'étudier leurs propriétés physiques. Ces trois méthodes se distinguent par leurs procédés de déposition. Cependant, ces méthodes de synthèse requièrent un substrat recouvert au préalable d'un précurseur catalytique et d'un mélange gazeux contenant un hydrocarbure. Pour le procédé (CVD), qui est une décomposition catalytique de vapeur d'hydrocarbures [24-25] (Fig.3), le mélange d'hydrocarbure ( $C_2H_2$  ou  $CH_4$ ) et de gaz noble (par ex.  $N_2$  ou Ar) baigne le substrat métallique (Si, Al ou inox) recouvert d'un précurseur ( $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ) dans un four chauffé entre 600 et 1000°C. Cette méthode est très efficace pour la production de CNT à plusieurs parois (Fig.4). La croissance des CNT peut être soit orientée perpendiculairement à la surface du substrat soit totalement désordonnée [26] (Fig.4).

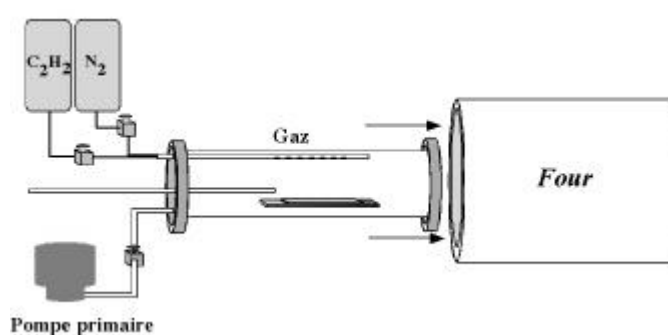


Figure 3.

*Représentation schématique du procédé CVD (à gauche) - à droite image du four CVD (Uni-FR) - les éléments de chauffage isolent le four, la température homogène à l'intérieur du tube de quartz permet d'effectuer la synthèse des CNT sur une surface maximale de 270 cm<sup>2</sup>.*

La croissance des CNT sur un substrat d'inox permet de récolter plus de 1 gramme par déposition. Cette production en masse a été utile pour les analyses XPS, XRD, SEM, TEM mais aussi pour la fabrication de pâte de carbone, matériel actif, pour la fabrication et le développement des ECDL. Les nanotubes à plusieurs parois produits dans le système CVD sont plus faiblement graphitisés, cependant leur coût à la production reste faible.

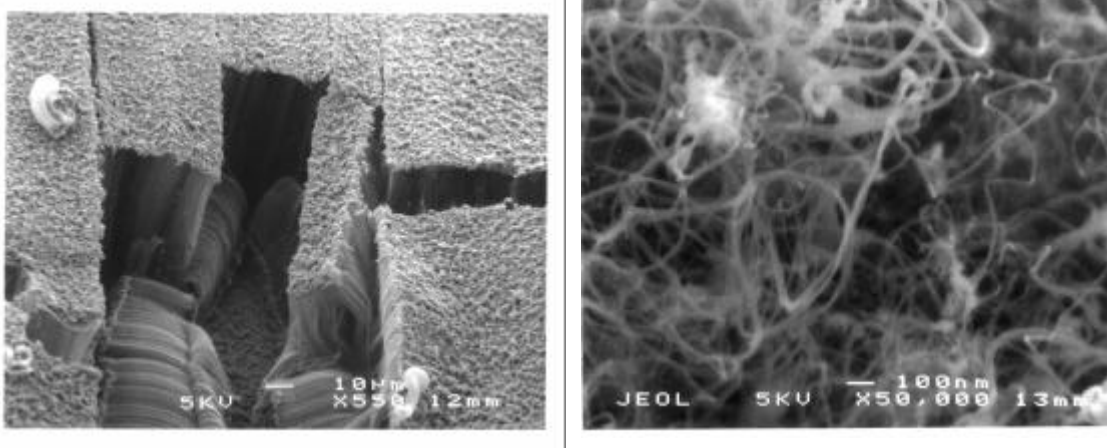


Figure 4.

Image SEM<sup>+</sup> (à gauche) de CNT alignés, synthétisés à l'aide de la méthode CVD (Uni-FR) sur un substrat-Al dans une atmosphère de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>. À droite, image SEM<sup>+</sup> à haute résolution de CNT dans une configuration désordonnée, synthétisés à 650°C durant 65' sur un substrat-Al et 120 mM de Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O (+ J-M. Bonard, EPFL-CH).

Le deuxième procédé développé dans nos laboratoires est la synthèse sur un lit fluidisé (*fluidised-bed synthesis*) [27-28] (Fig.5).

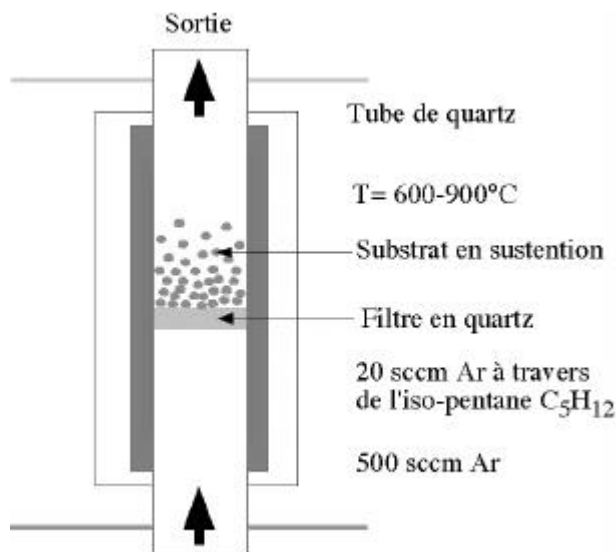


Figure 5.

Représentation schématique du procédé de synthèse sur un lit fluidisé (Uni-FR).

Cette méthode permet de produire des CNT avec un plus faible diamètre (10 à 20 nm) et aussi une plus grande surface spécifique ( $<1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ). Ce procédé de synthèse est très intéressant pour l'étude de l'influence de la surface sur la capacité des ECDL. Un mélange gazeux d'iso-pentane ( $\text{C}_5\text{H}_{12}$ ) et d'argon (Ar) coulent à travers un tube de quartz chauffé entre 600 et 900 °C où se trouve en sustentation un substrat (MgO) imprégné d'un précurseur (*e.g.*  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ). Après la déposition, le matériel est purifié dans un bain d'acide chlorhydrique (90 %  $\text{H}_2\text{O}$  et 10 % HCl) et les CNT sont récupérés dans un filtre. Ce procédé produit jusqu'à 1/2 gramme de CNT par dépôt.

### 2.3.4 Décomposition catalytique de vapeur d'hydrocarbures assistée par plasma (PACVD)

Le procédé PACVD (Fig.6) fut développé pour la première fois en 1982 par Kamo *et al.* [29] pour la croissance du diamant [30] puis à partir des années 1990 pour celle des CNT [31]. Ce procédé fut développé pour la première fois dans nos laboratoires (Uni-FR) afin de synthétiser des couches de diamant [32] et fut le sujet d'un travail de thèse [6]. Puis, par modification des paramètres comme la pression, la température et la concentration des gaz, la synthèse des CNT fut un succès [33].

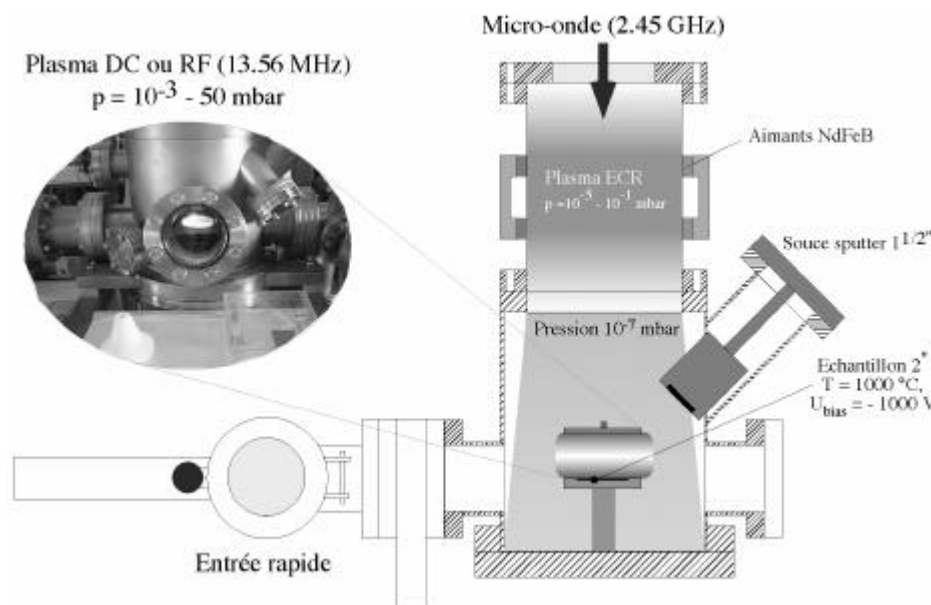


Figure 6.

Représentation schématique du système CVD assisté par plasma (PACVD) (Uni-FR).

Un nouveau système PACVD (Fig.6) fut élaboré afin de contrôler systématiquement la croissance des CNT pour améliorer leur propriétés d'émission de champ. Trois différents types de plasma peuvent être produits avec le système PACVD (Fig.6). Le

plasma peut être généré soit par radiofréquence (RF - 13.6 MHz) soit par un générateur de micro-ondes (2.45 GHz et 1.2 kW) ou soit par courant continu (DC - 350 V). Le plasma permet d'activer un mélange gazeux (Ar et CH<sub>4</sub>) sous des pressions allant de 1 à 5 mbar. La température du substrat peut atteindre les 1000 °C. La présence d'atomes d'hydrogène provenant du plasma assure une diminution de l'oxydation du catalyseur, phénomène que l'on ne trouve pas dans le cas de la pyrolyse CVD. Le plasma diminue les impuretés non-graphitiques. Le système PACVD est aussi équipé d'une source *sputter* permettant de déposer *in situ* différents catalyseurs et de contrôler l'épaisseur de leur déposition. Les principaux avantages sont la simplicité du système, un contrôle précis des paramètres de déposition et ainsi qu'une excellente qualité des couches synthétisées (Fig.7). Le principal désavantage est la relative faible surface de déposition sur le substrat qui est limitée par le porte échantillon respectivement la chambre de déposition.

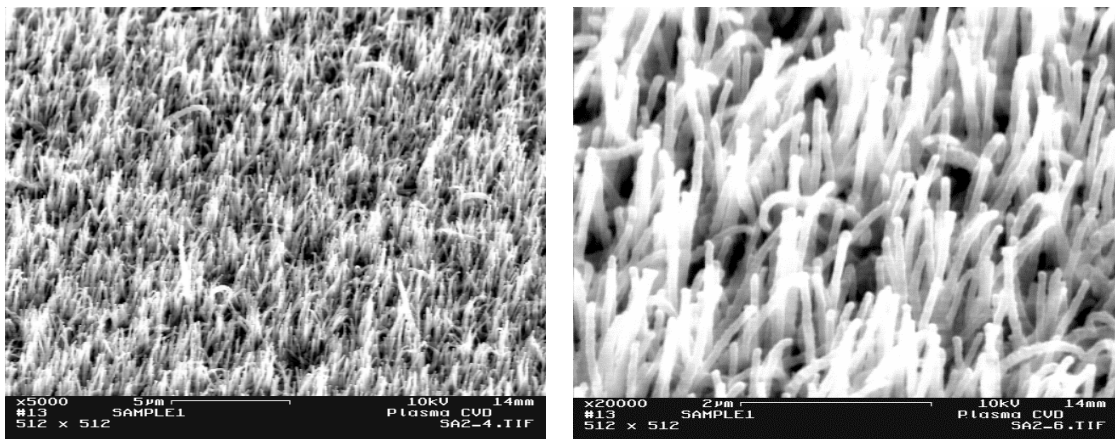


Figure 7.

*Images SEM d'une couche de CNT à moyenne densité synthétisés à l'aide d'un plasma-DC Ar/CH<sub>4</sub> (Uni-FR). Les CNT atteignent un diamètre maximal de 100 nm.*

Par souci de synthèse, nous n'avons pas énuméré les méthodes de production moins courantes mais faisant également l'objet de recherches et de développements intensifs comme la synthèse par voie solaire [34], la synthèse à partir de polymère [35] ou la production CVD sous flamme [36].

## 2.4 Méthodes de caractérisation des couches de carbone

Les CNT, synthétisés avec l'un des procédés énumérés ci-dessus, sont ensuite étudiés et caractérisés afin de pouvoir déterminer leurs propriétés physiques et leur morphologie. En particulier, notre but est de définir la qualité du produit synthétisé et

le type de CNT. S'agit-il d'un nanotube à une ou plusieurs couches? Pour cela nous utilisons différentes techniques comme la microscopie électronique à balayage (SEM) qui permet de visualiser l'aspect morphologique des échantillons ou la microscopie électronique à transmission (TEM) qui donne des informations qualitatives sur la structure des couches. L'isotherme BET de type II est une technique permettant de calculer la surface spécifique ( $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ) de tous types de carbone. Pour définir la transformation du catalyseur au cours de la synthèse des CNT et pour confirmer la synthèse du produit déposé, des analyses chimiques de la surface du substrat ont été effectuées à l'aide de la méthode XPS dite aussi ESCA (**E**lectron **S**pectroscopy for **C**hemical **A**nalysis).

La diffraction des rayons X (XRD) sur les couches de carbone est un excellent outil permettant d'identifier les différentes structures cristallines présentes dans les échantillons de CNT. L'XRD permet ainsi d'analyser la transformation du catalyseur de fer nitrate sous ses différentes formes cristallines (hématite, magnétite, wustite et fer carbide). En effet, ce procédé, en collaboration avec l'*Institut de Minéralogie* [37] de l'Université de Fribourg, nous a permis de décrire un modèle de croissance des CNT par la méthode CVD. La spectroscopie Raman est un moyen d'investigation utilisé pour la caractérisation des formes allotropiques stables du carbone. Cette technique est un moyen permettant de déterminer la qualité de graphitisation des CNT synthétisés.

Il est préférable de purifier les CNT avant d'entreprendre des mesures comme l'isotherme BET de type II, la diffraction des rayons X, la spectroscopie Raman ou l'imagerie à transmission (TEM). On entend par purifier, éliminer le support catalytique, le carbone amorphe et dans une certaine mesure le graphite. Les impuretés métalliques, générées par les méthodes catalytiques, peuvent être éliminées, en partie, en chauffant le l'échantillon à une température supérieure à celle d'évaporation de l'impureté [38]. Il existe de nombreuses méthodes, cependant les plus utilisées sont la purification par des procédés chimiques qui consistent à oxyder les matériaux en phase liquide à l'aide d'acides comme le HCl, le HNO<sub>3</sub> [39-40] et aussi des mélanges de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et KMnO<sub>4</sub> [41]. Nous trouvons d'autres techniques, dites physiques, telles que la filtration, l'électrophorèse [42] et la chromatographie [43], cependant ces dernières n'ont pas été testées au sein de notre laboratoire.

Finalement, nous avons constaté que ces méthodes sont peu rentables. Elles peuvent modifier la structure des CNT, par exemple, en les ouvrant à l'une ou l'autre de leur extrémité [44].

#### 2.4.1 La microscopie électronique à balayage (SEM)

Cette technique est très efficace pour observer la topographie des couches, comme celles des CNT. En effet, ce procédé d'imagerie est fondé sur deux modes d'analyse. Le premier est appelé (*backscattering emission analysis*) et le second (*secondary electron emission*). En effet, lorsqu'un électron incident, d'une énergie variant entre 1 keV et 5 keV, arrive sur une surface, il peut être soit rétrodiffusé élastiquement *backscattering emission* ou de manière inélastique *secondary electron emission*. Dans le cas de la diffusion élastique, la direction de la vitesse de l'électron peut changer en déviant sa trajectoire de 0 à 180° mais la valeur typique est de 5°. La valeur scalaire de la vitesse n'est pas modifiée. La section efficace dans le cas de la diffusion élastique est décrite à l'aide du modèle de Rutherford [45] :

$$\sigma_{eff}(\geq \theta) = 1.62 \cdot 10^{-20} \cdot \frac{Z^2}{E^2} \cdot \cot^2\left(\frac{\theta}{2}\right)$$

Où  $\sigma_{eff}$  est la probabilité qu'il y ait une diffusion élastique à un angle spécifique  $\theta$  qui approche 0°,  $Z$  est le numéro atomique  $E$  est l'énergie cinétique de l'électron (keV).

Ainsi, en traversant les couches atomiques de différents matériaux, la diffusion élastique est plus probable pour des éléments au nombre atomique  $Z$  élevé et ceci avec des faisceaux électroniques de basse énergie. Ainsi, dans le cas d'analyses SEM sur des échantillons de carbone, les parties métalliques sortiront plus claires (Fig.8).

Pour la diffusion inélastique, nous trouvons plusieurs types de diffusions contribuant à la perte énergétique des électrons :

6. *Excitation du plasmon*: le faisceau d'électrons peut exciter le gaz d'électrons libres, qui eux excitent les ions du solide. Ce type d'excitation est le plus probable. Pour un métal comme l'aluminium, l'excitation du plasmon correspond à un transfert d'énergie de 15 eV.
7. *Excitation des électrons de conduction amenant à l'émission d'électrons secondaires*: l'interaction des électrons du faisceau avec le solide (carbone) peut conduire à l'éjection d'électrons liés faiblement et ainsi ces derniers deviennent des électrons secondaires ayant une énergie cinétique de 0 à 50 eV.

8. *Ionisation des couches internes*: un électron suffisamment énergétique peut interagir avec un atome et peut éjecter un électron d'une couche interne. Cet état excité produit l'émission d'un rayon X caractéristique et d'un électron Auger.

Il a aussi été observé que la section efficace pour la diffusion inélastique décroît lorsque l'énergie du faisceau d'électron croît. *Bethe* (1930) [46] a calculé la perte d'énergie des électrons incidents en fonction de leur distance parcourue :

$$\frac{dE}{dx} = -7.85 \cdot 10^4 \cdot \left( \frac{Z \cdot r}{A \cdot E} \right) \cdot \ln \left( \frac{1.666 \cdot E}{J} \right)$$

Où  $Z$  est le numéro atomique,  $A$  le poids atomique ( $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ),  $r$  la densité ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ) et  $E$  l'énergie cinétique des électrons incidents et  $J$  est l'énergie de ionisation défini comme:

$$J = (9.76 \cdot Z + 58.5 \cdot Z^{-0.19}) \cdot 10^{-3}$$

En considérant l'échelle des valeurs du numéro atomique  $Z$ , la diffusion inélastique est favorable pour les petites valeurs alors que la diffusion élastique est favorable pour les grands numéros atomiques. Ainsi, le détecteur travaillant dans le domaine d'énergie allant de 0 à 5 keV permet d'observer l'émission d'électrons secondaires et le détecteur travaillant dans le domaine d'énergie avoisinant les 5 keV est beaucoup plus sensible à l'analyse des métaux [47] (Fig.8).

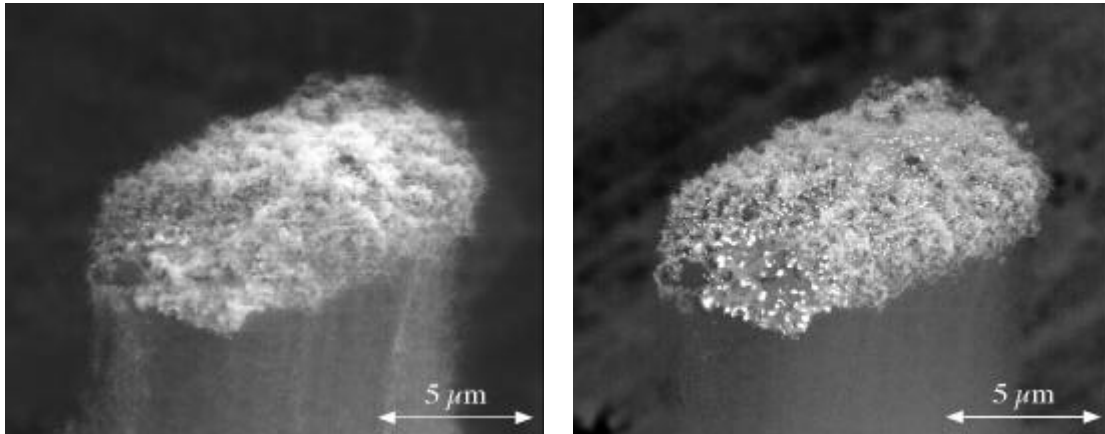


Figure 8.

*Image SEM d'une colonne de nanotubes de carbone: (à gauche) en mode "secondary electron emission" - (à droite) en mode "backscattering electron emission".*

Dans le cas d'images SEM effectuées sur des nanotubes, le mode analysant les électrons rétrodiffusés permet de localiser les éléments lourds, en l'occurrence le précurseur utilisé lors de la synthèse, qui ressortent de manière plus claire (Fig.8 à droite). Cette technique de caractérisation est un moyen efficace permettant de

déterminer la présence de nanotubes, d'évaluer leur homogénéité et la présence d'impuretés. Toutefois, cette technique ne permet pas d'effectuer des analyses quantitatives de la structure graphitique et ainsi de les caractériser morphologiquement.

#### **2.4.2 La microscopie électronique à transmission (TEM)**

La microscopie électronique à transmission (TEM) est une technique efficace pour la caractérisation des nanostructures de carbone et en particulier pour la définition du type de nanotube. Cette technique est un moyen efficace pour mesurer le diamètre des tubes et définir leur nombre de parois. Les informations obtenues concernent une zone délimitée et non un grand volume (Fig.9).

Les échantillons de CNT sont irradiés avec un faisceau d'électrons de densité de courant uniforme; l'énergie des électrons varie entre 60 et 150 keV. Les électrons peuvent être émis soit par thermoémission ou soit par émission de champ. Un système de lentille permet de varier la focalisation du faisceau sur notre échantillon de CNT et de même la distribution du faisceau d'énergie. Les électrons émis interagissent avec les atomes de carbone par diffusion élastique ou inélastique. Pour des électrons ayant une énergie de 100 keV, l'échantillon doit avoir une épaisseur de 5 à 500 nm, tout en considérant la densité du matériel et la résolution désirée.

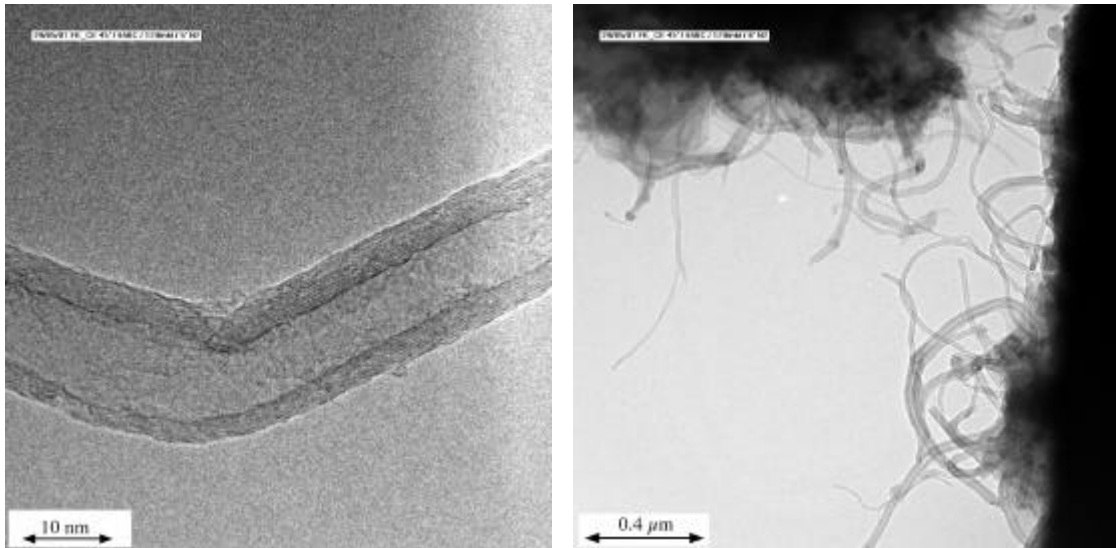


Figure 9.

*Images TEM (J-M. Bonard, EPFL-CH) à haute résolution (à gauche) et à basse résolution sur des nanotubes de carbone à multicouches synthétisés dans le système CVD (Uni-FR).*

L'image obtenue dans les cas des CNT est un système de franges bidimensionnelles correspondant à la projection des couches graphitiques des CNT.

La microscopie électronique à transmission (TEM) fournit une haute résolution pour une étude morphologique ou structurale des CNT. En effet, la diffusion élastique est un type d'interaction qui est hautement localisé dans la région occupée par le potentiel de Coulomb des nucléons atomiques, alors que la diffusion inélastique est plus éparse [48-49].

### 2.4.3 L'isotherme BET (Brunauer-Emmet-Teller) de type II

La méthode BET [50] (Brunauer - Emmet & Teller) permet de mesurer le volume d'un gaz adsorbé à la surface d'un solide ou d'un liquide et ainsi de déterminer la surface spécifique ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) de ce dernier. Cette méthode est basée sur un modèle cinétique du procédé d'adsorption proposé par Langmuir en 1916 [51], qui considère la surface d'un solide comme un réseau de sites d'adsorption. Langmuir a postulé qu'à l'état d'équilibre dynamique, le rapport de molécules en phase gazeuse se condensant sur un site vide est égal au rapport de molécules s'évaporant depuis un site occupé. Or cette égalité peut être valable uniquement si le taux d'occupation est maximal. La méthode BET projette ce postulat dans le cas d'une adsorption à multicouches où le volume de gaz adsorbé à la surface du solide dépend de la pression appliquée et de la température. Les forces d'attraction émanant du solide peuvent être de nature physique (physisorption) dues aux forces de *Van der Waals* ou alors de nature chimique (chimisorption) dues aux forces covalentes. En raison des forces attractives, la position la plus stable pour une molécule adsorbée est celle où la distance entre son centre et la surface vaut le rayon de la molécule, aussi ce champ attractif diminue rapidement avec la distance.

La méthode BET utilise plus fréquemment l'azote ( $\text{N}_2$ ) comme gaz adsorbant. Les molécules adsorbées forment une monocouche qui interagit avec la surface du solide ou du liquide. Or, l'énergie de liaison de la seconde couche sur la première couche adsorbée est similaire à la chaleur latente de sublimation ou de vaporisation de l'adsorbé. Pour cette raison, l'adsorption à une température égale ou plus grande que le point d'ébullition de l'adsorbé (égal ou plus grand que 77 K pour l'azote) à une pression donnée permet d'obtenir l'adsorption d'une seule couche.

La surface spécifique ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) des CNT se calcule à l'aide de la formule suivante:

$$A \left[ \text{m}^2 / \text{g} \right] = n_m \cdot a_m \cdot N_A \quad \text{Où } n_m \text{ est la capacité d'une monocouche, } a_m \text{ la surface de la molécule adsorbée et } N_A \text{ le nombre d'Avogadro}$$

L'équation BET a été définie en considérant le modèle développé par Langmuir et en appliquant les trois hypothèses suivantes: I) l'énergie d'adsorption de toutes les couches adsorbées, exceptée la première, est égale à la chaleur molaire de condensation - II) les conditions d'évaporation et de condensation de toutes les couches adsorbées, exceptée la première, sont identiques et III) à pression égale à la pression de vapeur de saturation, le gaz adsorbé se condense en liquide à la surface du solide, de telle façon à ce que le nombre de couche devient infini. Ce qui amène à l'équation BET suivante :

$$\frac{n}{n_m} = \frac{c \cdot \left( \frac{p}{p_0} \right)}{\left( 1 - \frac{p}{p_0} \right) \cdot \left( 1 + (c-1) \cdot \frac{p}{p_0} \right)}$$

où  $p_0$  est la pression de vapeur de saturation et  $\Delta H_{ads}$  respectivement  $\Delta H_V$  sont l'enthalpie d'adsorption de la première et de la  $i$ -ème couche.

avec:  $c = \exp\left(\frac{\Delta H_{ads} - \Delta H_V}{kT}\right)$

L'isotherme BET de type II (Fig.10) se caractérise, pour les pressions relatives  $p/p_0$  basses ( $p/p_0 < 0.05$ ), par une pente asymptotique tendant vers l'infini jusqu'au point B, qui est le point d'inflexion correspondant à la capacité d'adsorption d'une monocouche. Puis l'isotherme évolue linéairement en fonction de la pression relative correspondant à une augmentation linéaire du volume de gaz dans l'autoclave (récipient hermétique).

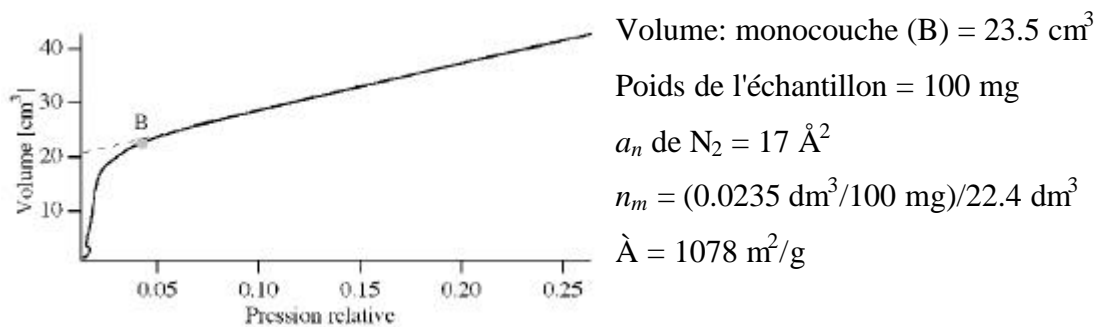


Figure 10.

Mesure BET sur des nanotubes de carbone produit sur le lit fluidisé-CVD (Uni-FR).

L'isotherme BET de type II est un procédé applicable sur tous les matériaux inertes au contact de gaz adsorbant (N<sub>2</sub>, Ar, Xe ou Kr) et permet de mesurer la capacité d'adsorption de la première couche tant que  $c > kT \cdot \ln(2) = \Delta H_{ads} - \Delta H_V$ .

#### 2.4.4 La spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est un moyen d'investigation souvent utilisé pour la caractérisation des formes allotropiques stables du carbone [52-53-54]. Cette technique fut mise au point par C.V. Raman en 1928 [55-56]. Le principe est de diffuser de la lumière monochromatique (HeNe-laser avec  $\lambda = 632.8$  nm ou Ar-laser avec  $\lambda = 514.5$  nm) sur la surface du matériel à analyser. Les spectres ainsi obtenus donnent l'intensité de la lumière réfléchiée par rapport à la différence du nombre d'onde  $k$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) de la lumière incidente et du nombre d'onde  $k'$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) de la lumière réfléchiée. Les photons incidents perdent une partie de leur énergie dans le réseau puis sont réfléchis avec une énergie, qui est déterminée par le mode vibratoire du réseau.

$$n_s = n_i \pm \Omega$$

Où  $v_s$  est la fréquence du laser diffusé,  $v_i$  est la fréquence du laser incident est  $\Omega$  est l'un des deux modes vibratoires du réseau.

La diffusion des photons par la surface du matériel peut être la suivante, soit:

1. *diffusion élastique*: ligne de Rayleigh. L'énergie des photons est identique avant et après la diffusion.
2. *diffusion inélastique*: lignes Stokes et anti-Stokes, définies selon l'énergie des photons étant plus faible ou plus grande après la diffusion. La différence d'énergie des photons est due à l'énergie retirée ou cédée par les phonons. La ligne anti-Stokes est plus faible en intensité que la ligne Stokes, car à température ambiante, les phonons sont dans un état énergétique plus bas et ainsi absorbent plus d'énergie qu'ils n'en cèdent [57].

L'état des phonons dépend des liaisons chimiques, ainsi la spectroscopie Raman nous permet de distinguer les différents modes vibratoires du graphite ( $\text{sp}^2$ ) ou encore du diamant ( $\text{sp}^3$ ) et dans notre cas des CNT à une couche et à multicouche [58]. Les premières spectroscopie Raman sur des CNT furent effectuées par Hiura en 1993 [59]. En effet, la spectroscopie Raman est aussi un moyen d'effectuer des tests sensibles sur la qualité des échantillons. Ainsi, il est possible de retirer des informations sur le degré de liaisons  $\text{sp}^2$  et  $\text{sp}^3$ , la dimension des cristallites graphitiques dans la matière et finalement le degré de désordre du matériel analysé, en l'occurrence des CNT.

Sur les CNT, il est aussi possible d'observer (et non sur le graphite) le *breathing* mode entre 50 et 300  $\text{cm}^{-1}$ . Ce mode est une caractéristique des CNT mono-paroi, mais il permet aussi de mesurer le diamètre [60] des CNT (n,m) si  $8=n=10$  et  $0=m=n$  et ceci est valable pour les CNT ayant un rayon  $r \rightarrow 3\text{\AA} = r = 7\text{\AA}$  t.q

$$w(\mathbf{r}) = w(\mathbf{10,10})(r(\mathbf{10,10})/r)$$

La spectroscopie Raman (Fig.11), dans le cas général des CNT, présente deux pics majeurs du premier ordre, l'un appelé le pic G aux alentours des 1580  $\text{cm}^{-1}$  [61] et le second appelé pic D aux alentours de 1350  $\text{cm}^{-1}$  [62]. Le pic G correspond au mode vibratoire, assigné aux mouvements de deux atomes de carbone voisins, dans un sens opposé sur le plan graphitique [63]. Le pic D est attribué à la relaxation du vecteur d'onde résultant de la dimension finie des cristaux dans le matériel; ce pic est typiquement présent pour des matériaux de carbone faiblement graphitisés comme le *glassy carbone* [64]. Alors que le pic G est une indication forte du degré de cristallinité des nanotubes composant l'échantillon.

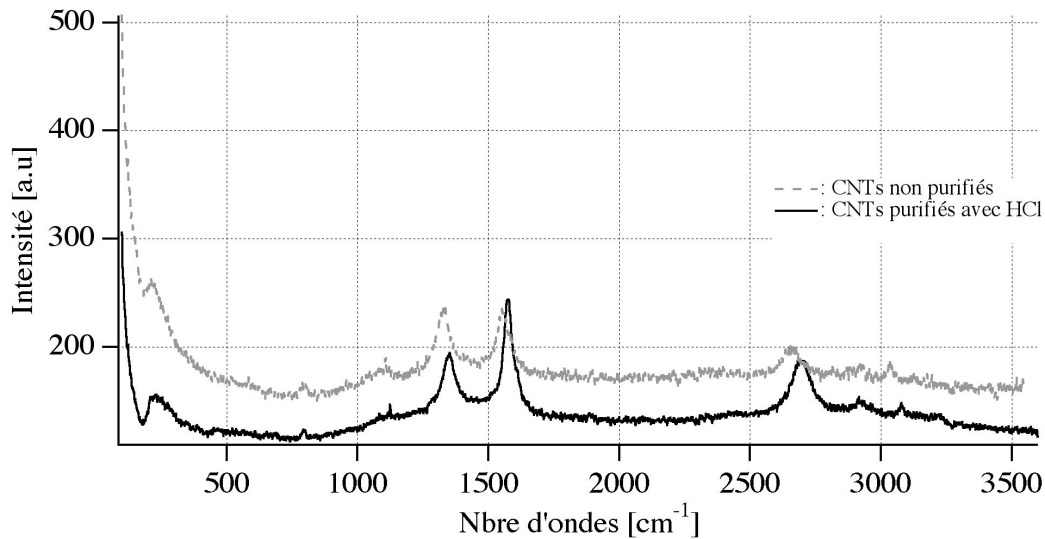


Figure 11.

*Spectroscopie Raman effectuée sur des CNT à multicouches produits dans le système CVD (Uni-FR): (en gris traitillé) les CNT traités avec le HCl et (en noir continu) les CNT sans purification.*

Le pic du deuxième ordre (Fig.11) correspondant au pic D est détecté à 2700  $\text{cm}^{-1}$  et celui du pic G est observé à 3077  $\text{cm}^{-1}$  au lieu de 3150  $\text{cm}^{-1}$ . Ce décalage provient de la dispersion tridimensionnelle du phonon dans le graphite. L'importance des pics D, premier et second ordre, montre la faible graphitisation des nanotubes à multicouches

produits dans le système CVD [65]. Cependant, en les purifiant à l'aide d'un acide (HCl) il est possible d'en extraire les défauts et en particulier les matériaux amorphes.

#### 2.4.5 La spectroscopie des rayons X (XPS)

La base théorique de la spectroscopie des rayons X (XPS) est née en 1905 lorsque *Einstein* écrivit l'équation de l'effet photoélectrique :

$$h\nu = E_{\text{liaison}} + E_{\text{cinét.}} + \mathbf{j}$$

Où  $\mathbf{j}$  est le travail de sortie de l'électron excité et  $E_{\text{liaison}}$  est l'énergie de liaison des électrons dans le matériel par rapport au niveau de Fermi.

Lors d'analyses XPS, la bande de valence ainsi que le niveau de cœur deviennent apparents et nous donnent des informations concernant la structure électronique et élémentaire de l'échantillon. L'XPS permet d'obtenir des informations de l'échantillon jusqu'à 50 Å [66].

Les photons peuvent provenir soit du rayonnement  $K_{\alpha}$  du Mg (1253.6 eV) ou  $K_{\alpha}$  de l'Al (1486.6 eV) ou encore  $K_{\alpha}$  du Si (1739.5 eV). Les rayons X sont produits par bombardement d'une anode à l'aide d'électrons (10 keV) [67].

Les pics principaux de la XPS sont les électrons de cœur. Leurs énergies de liaison déduite à partir de la relation d'Einstein sont constantes ou alors varient (1 à 3 eV) en raison d'une modification du potentiel provenant du changement de l'environnement chimique.

L'analyse spectrale nous révèle les informations suivantes:

- émission des électrons de la bande de valence : les spectres déterminent la densité d'occupation de la structure des états électroniques.
- émission des électrons de cœur : leur énergie cinétique est déduite de la relation d'*Einstein* et ainsi permet d'identifier les éléments sur l'échantillon.
- émission des électrons Auger : l'énergie cinétique des électrons Auger est indépendante de l'énergie de ionisation des rayons X.
- un déplacement des pics par rapport à la position standard permet de décrire l'environnement des atomes (liaisons chimiques, charge électrique).

Nous avons utilisé un spectromètre du type ESCA I possédant un monochromateur, qui permet de réduire les satellites des rayons X et ainsi d'augmenter la résolution spectrale. La détection s'effectue à l'aide de cinq *Channeltrons*.

#### 2.4.6 La diffraction des rayons X (XRD)

La diffraction des rayons X (XRD) est une méthode permettant de déterminer la taille et la structure cristalline du matériel analysé [68]. L'angle avec lequel le faisceau est diffracté dépend principalement de la structure cristalline et de la longueur d'onde  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$  du faisceau. Les rayons X sont produits par décélération d'électrons dans une cible de cuivre (Cu) et par excitation inélastique des électrons de cœur des atomes de la cible-Cu. L'énergie des rayons X est de l'ordre de 1 à 5 keV. La relation de *Bragg*, suppose qu'un faisceau incident est réfléchi seulement lorsque la réflexion interfère avec un réseau cristallin parallèle. La diffraction est élastique, c'est-à-dire que la longueur d'onde du faisceau ne change pas lors de la réflexion.

En considérant une série de plans cristallins parallèles et espacés par une distance  $d$ , les interférences constructives de la radiation réfléchi ont lieu uniquement si la différence de chemin de la longueur d'onde sur chaque plan est un multiple de  $\lambda$ . Ainsi, les conditions pour une réflexion constructive de la radiation incidente sont données par la loi de *Bragg* [69] :  $2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda$

Où  $d_{hkl}$  est la distance caractéristique séparant les plans parallèles  $hkl$ .

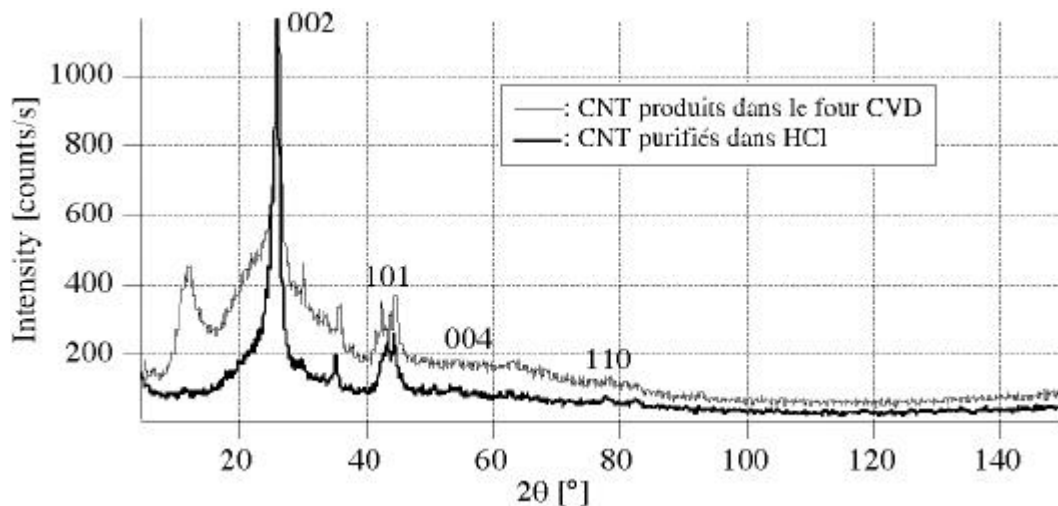


Figure 12.

XRD sur des CNT à multicouches non-purifiés et purifiés dans 1M d'HCl, produits dans le système CVD (Uni-FR).

Dans le cas de l'analyse des CNT, l'XRD nous permet de calculer les vecteurs de base du réseau cristallin et également d'évaluer le diamètre moyen  $D$  des CNT à l'aide de l'équation de *Scherrer* [70]:

$$D[\text{\AA}] = \frac{K \cdot l \cdot 360}{2 \cdot p \cdot FWHM \cdot \cos \theta_{hkl}}$$

Où  $K$  est une constante de géométrie du réseau (0.89 jusqu'à 1.39) et  $FWHM$  est la largeur à mi-hauteur des lignes spectrales.

Considérant la FWHM du pic 002, on mesure  $D_{002} = 90$  (Fig.12). En utilisant l'équation de *Scherrer*, les échantillons produits dans le four CVD sont composés en majeure partie de CNT multicouches avec en moyenne 12 parois. Cette affirmation serait correcte avec la certitude de produire des CNT. En effet, un pic identique est obtenu avec du graphite pur. La représentation spectrale (Fig.12) pourrait aussi provenir des couches de carbone déposées sur les CNT au terme de la synthèse. Cette approche de la caractérisation des couches de CNT à l'aide de l'XRD doit être vérifiée avec des simulations en les comparant sur des échantillons d'une très grande pureté. L'XRD ne peut déterminer avec certitude la forme de carbone déposée en raison des impuretés résiduelles (par exemple carbone amorphe, catalyseur sous différentes formes cristallines, ...) coexistantes.

L'XRD fut un moyen d'investigation important lors de l'étude du modèle de croissance des CNT dans le système CVD. En effet, l'observation de la transformation du catalyseur de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  en forme cristalline ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{FeO}$  et  $\text{Fe}_3\text{C}$ ), permet d'établir un modèle de croissance en fonction du temps de déposition et ainsi de définir l'état cristallin du catalyseur lors de la croissance des CNT (*chap.4*).

## 2.5 Cinétique et croissance des nanotubes de carbone produits dans le système CVD

De nombreux modèles ont été proposés dans la littérature afin d'expliquer le mécanisme de nucléation et la croissance des CNT à l'aide de différentes méthodes pyrolytiques ou par le procédé de décharge par arc et ablation laser [71-72-73-74].

Cependant, peu de modèles ont développé et décrit de manière détaillée le mécanisme de croissance des CNT synthétisés par le processus CVD (*chap.2.3.3*). En modifiant les paramètres comme la température, le rapport  $\text{C}_2\text{H}_2/\text{N}_2$ , la concentration du précurseur et le temps de déposition, nous avons pu effectuer des analyses sur la cinétique de la croissance des CNT. Afin d'optimiser le taux de croissance des CNT

sur les électrodes d'aluminium pour le développement d'ECDL, des analyses quantitatives ont permis de mesurer le poids du matériel synthétisé au terme de chaque dépôt. Les chapitres suivants relèvent les phénomènes intéressants de notre étude ayant influencé la proposition du modèle de croissance des CNT (*chap.4.3.4.*) par la méthode CVD (Uni-FR).

### 2.5.1. Effet de la température

Les premières études faites sur la croissance du carbone [75], puis des fibres de carbone [76] et plus tard sur les CNT [77] ont montré que la température influençait considérablement la transformation du catalyseur, la nucléation des micro/nanostructures, leur diamètre et leur longueur ainsi que leur taux de croissance [23-24].

Sur le silicium (Si), le fer nitrate se transforme en structures cristallines, des clusters d'hématite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) de diamètre homogène diminuant avec l'augmentation de la température. La densité (*nombre de clusters par surface*) augmente avec la température. Ce phénomène est dû à la très grande mobilité des atomes sur la surface du substrat favorisé par les propriétés hydrophobiques du Si. Finalement, le diamètre des CNT synthétisés sur le Si, est régi par celle des clusters de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (*Chap.3*)

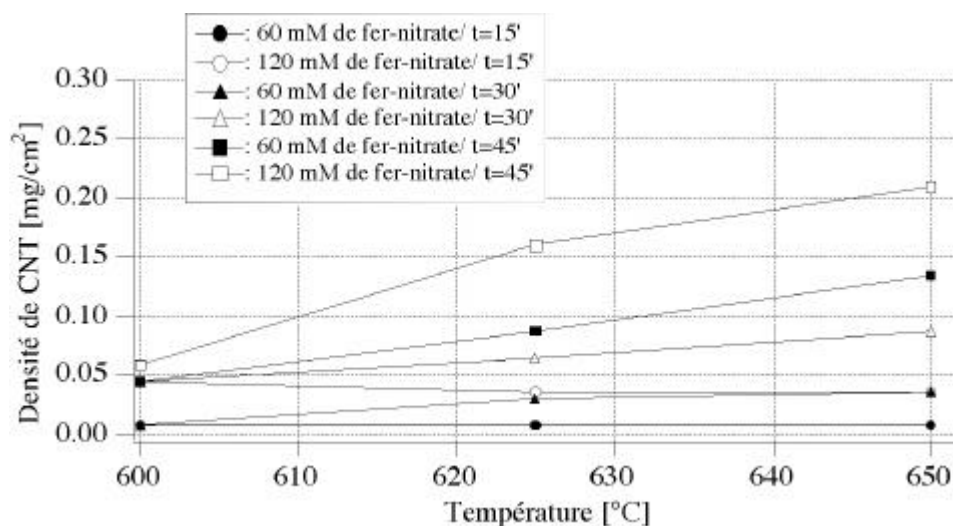


Figure 13.

*Influence de la température sur la densité ( $\text{mg}/\text{cm}^2$ ) des CNT en fonction du temps de déposition avec 60 et 120 mM de fer-nitrate.*

D'autre part, le fer nitrate déposé et chauffé sur le substrat d'aluminium (Al) forme une couche rugueuse d'hématite recouvrant la totalité du substrat. Cette couche

d'hématite se transforme ensuite en magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) puis en wustite ( $\text{FeO}$ ) et finalement en fer-carbide ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ). La température maximale pour la synthèse des CNT est dictée par la température de fusion de l'Al ( $660^\circ\text{C}$ ).

Pour des températures de déposition inférieures à  $600^\circ\text{C}$ , la densité de CNT ( $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) déposée est nulle. Entre  $600^\circ\text{C}$  et  $625^\circ\text{C}$ , une majorité de carbone amorphe se forme sur la surface d'aluminium. À  $625^\circ\text{C}$ , des CNT totalement désordonnés coexistent avec du carbone amorphe et des fibres de carbone, et ceci pour des temps de déposition supérieurs à 30 minutes. Finalement, à  $650^\circ\text{C}$ , les CNT sont synthétisés de manière orientée ou désordonnée, et ceci pour des temps de déposition de 30 minutes et plus (Fig.13). À  $650^\circ\text{C}$ , la surface d'aluminium en contact avec le chauffage, se trouve en état de fusion améliorant ainsi l'adhésion du catalyseur lors du refroidissement. La densité ( $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) des CNT synthétisés augmente linéairement avec la température pour des temps de déposition excédant les 30 minutes. La croissance est plus prononcée pour des dépôts utilisant une concentration de fer nitrate supérieure à 60 mM.

### **2.5.2. Variation du rapport $\text{C}_2\text{H}_2/\text{N}_2$**

La température joue un rôle moteur lors de la synthèse des CNT et ceci afin d'activer le mélange gazeux contenant l'hydrocarbure ( $\text{CO}$  [78],  $\text{C}_2\text{H}_2$  [79],  $\text{CH}_4$  [80],  $\text{C}_6\text{H}_6$  [81], ...) et un gaz inerte ( $\text{N}_2$ , Ar, ...).

Les hydrocarbures sont la source des atomes de carbone, alors que le gaz inerte permet d'une part de réguler la concentration de l'hydrocarbure et deuxièmement de rincer le système avant et après chaque déposition. Les dépôts effectués avec de trop faibles concentrations de  $\text{C}_2\text{H}_2$  (0.4 à 1%) ont montré que la croissance de carbone amorphe et de fibres de carbone prédominaient. Nous avons pu établir que les CNT sont produits avec une grande densité et de faibles impuretés graphitiques en mélangeant 6 sccm de  $\text{C}_2\text{H}_2$  avec 500 sccm de  $\text{N}_2$  (Fig.14). En effet, les 6 sccm de  $\text{C}_2\text{H}_2$  à  $650^\circ\text{C}$  permettent une dissociation catalytique optimale sur la surface métallique (fer oxyde), ne créant ainsi aucun phénomène de saturation pouvant produire diverses nanostructures de carbone [82] soit sur les CNT soit sur le catalyseur. Lors de la réaction, l'hydrogène  $\text{H}_2$  résultant de la dissociation est évacué par le flux de gaz.

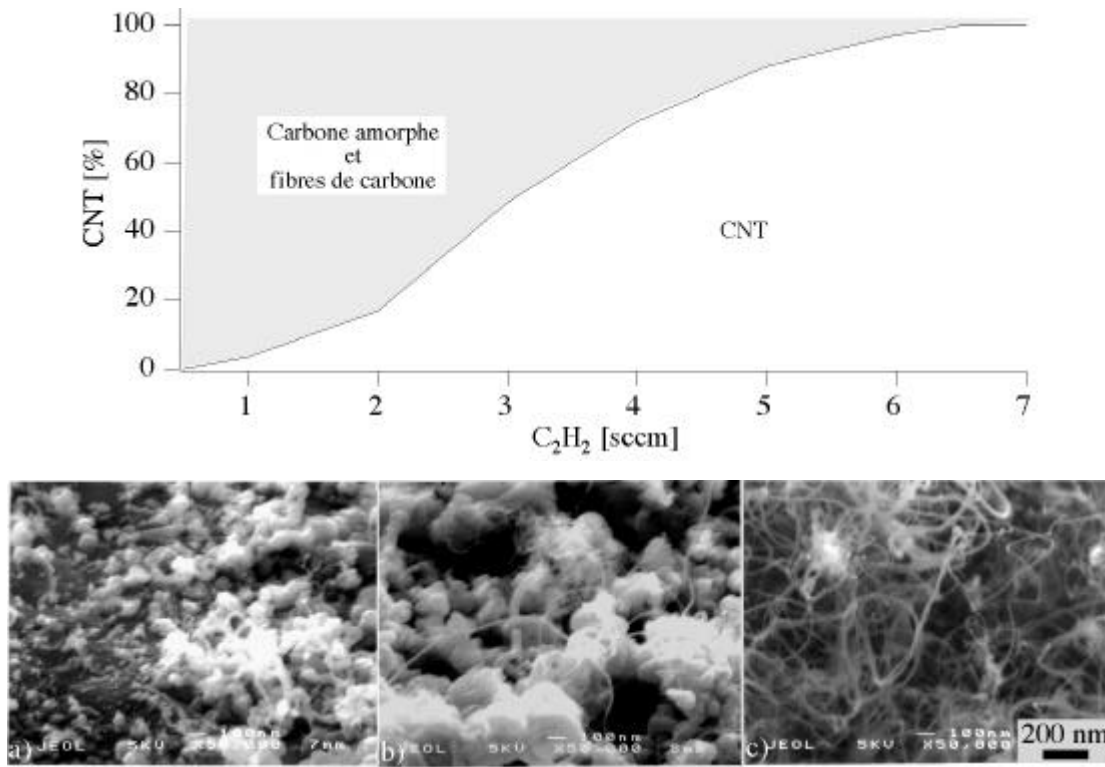


Figure 14.

Estimation du taux de CNT synthétisé dans le cas optimal en fonction du flux de  $C_2H_2$  (en haut) - Image SEM<sup>+</sup> avec: a) 2 sccm de  $C_2H_2$  b) 4 sccm de  $C_2H_2$  et c) 6 sccm de  $C_2H_2$  pour 500 sccm de  $N_2$  sur 120 mM de fer-nitrate à 650 °C durant 65 minutes (en bas) (<sup>+</sup>J.-M. Bonard, EPFL)

### 2.5.3. Influence de la concentration catalytique et du temps de déposition

Avec une température et un flux d'hydrocarbure optimaux, il est nécessaire d'utiliser un catalyseur pour induire la nucléation des CNT.

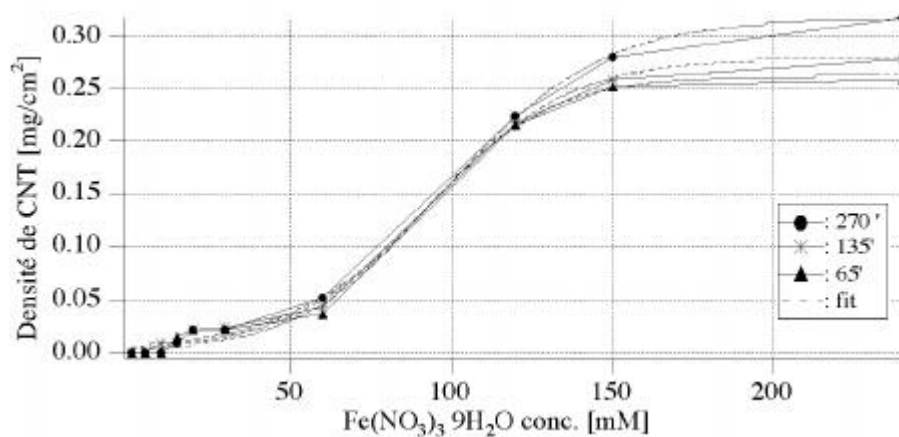


Figure 15.

Densité de CNT produits à 650 °C dans le système CVD (Uni-FR) en fonction de la concentration du catalyseur et du temps de déposition.

De nombreuses études ont montré que la concentration du catalyseur influence soit le diamètre des CNT, soit leur densité ou soit leur morphologie [83-84]. En

variant la concentration du fer nitrate entre 1 et 240 mM, il a été observé que la croissance débute à partir de 20 mM et sature pour des concentrations égales et supérieures à 120 mM (Fig.15). Entre 30 et 60 mM, les CNT sont synthétisés de manière désordonnée et à partir de 60 mM, ils s'orientent perpendiculairement à la surface du substrat.

Ce phénomène d'alignement est dû à la concentration idéale de fer nitrate qui, en raison du nombre de centres de nucléation et de la densité élevée des CNT, donne une orientation privilégiée à la croissance. La cinétique de la croissance des CNT en fonction de la concentration du fer nitrate suit la représentation graphique de la Figure 15 mais peut aussi être représentée à l'aide de l'équation suivante:

$$\rho(\text{conc}) [\text{mg}/\text{cm}^2] = \frac{\rho_{\text{max}}}{1 + \exp\left[-\left(\frac{\text{conc} - 93\text{mM}}{21\text{mM}}\right)\right]}$$

où  $\rho_{\text{max}}$  est la densité maximale ( $0.28 \text{ mg}/\text{cm}^2$ ) de CNT synthétisés sur le substrat d'aluminium, 21 mM est la concentration calculée de fer nitrate correspondant à la croissance initiale et 93 mM définit la densité maximale moyenne des CNT déposés.

Le temps de déposition [85] influence aussi considérablement la densité des CNT. En effet, durant les 30 premières minutes, du carbone amorphe et des fibres de carbone sont produits en grande quantité sur le substrat d'Al. La croissance des CNT débute effectivement à partir de 30 minutes de déposition [26]. Leur densité maximale est atteinte après 65 minutes sous les conditions optimales citées ci-dessus (Fig.15 & 16). Pour des temps de déposition plus élevés, la croissance des CNT sature (Fig.15 & 16) et une couche de carbone amorphe se dépose sur l'extrémité des CNT (Fig.4 à gauche) formant une couche rugueuse recouvrant le réseau de CNT.

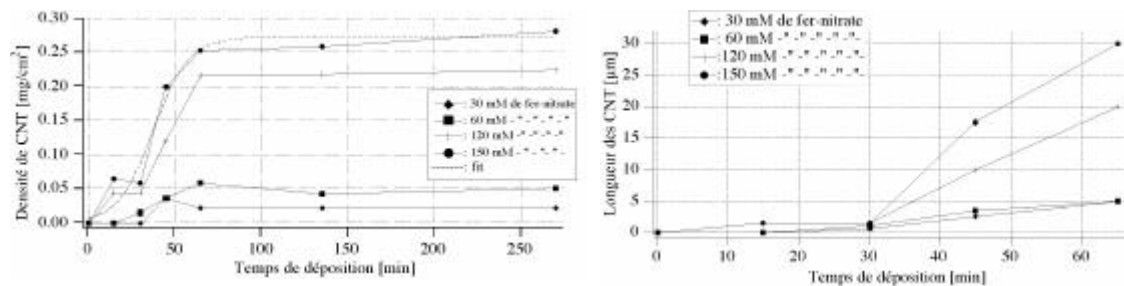


Figure 16.

Densité de CNT en fonction du temps déposition pour différentes concentrations de fer-nitrate (à gauche) - Croissance linéaire de la longueur des CNT en fonction du temps de déposition (à droite). Cette influence est plus marquée et observée sur les grandes concentrations de fer nitrate (Fig.15). Les images SEM et TEM ont montré une augmentation linéaire de la

longueur des CNT à partir de 30 minutes de déposition. La longueur maximale de 30  $\mu\text{m}$  est obtenue après 65 minutes de dépôt.

De plus, la densité des CNT produits en fonction du temps de déposition peut être calculée à l'aide de l'équation suivante:

$$r(t)[\text{mg}/\text{cm}^2] = \frac{1}{1 + \exp[-(\frac{t - 37 \text{ min}}{10 \text{ min}})]}$$

où les 37 minutes déterminent le temps de déposition théorique correspondant à la valeur moyenne de la densité des CNT synthétisés pour chaque concentration de fer nitrate, les 10 minutes définissent la valeur moyenne du temps de déposition nécessaire afin de déposer les premières nanostructures de carbone (carbone amorphe, fibres, ...).

A l'aide d'un traitement au plasma d'oxygène, en utilisant un flux de 5 sccm d' $\text{O}_2$  sous une pression de 0.003 mbar et avec une puissance de 400 W, la couche de carbone amorphe recouvrant le sommet des CNT peut être enlevée. Cependant, cette technique ne peut être appliquée que sur des échantillons ayant une surface n'excédant pas 5  $\text{cm}^2$ . En modifiant le terme de la déposition, sans effectuer de rinçage à l'aide de  $\text{N}_2$ , l'extrémité des CNT reste vierge de toute déposition de carbone amorphe (*chap.4*).

#### **2.5.4. Évolution dans le temps des modèles de croissance proposée pour les nanostructures de carbone**

Il n'est pas possible de généraliser le mécanisme de la synthèse des CNT et ainsi de proposer un seul et unique modèle de croissance. Déjà lors du développement de la croissance des fibres de carbone au début des années 1900 [86-87-88] puis au cours du XX siècle [89], de nombreuses études ont été menées afin de comprendre et d'observer leur formation. Les études effectuées sur l'influence de la température, du temps de déposition et de la concentration de l'hydrocarbure [90] ont amené *Baker et al.* [91] à proposer l'un des premiers modèles de croissance des fibres de carbone à partir de la pyrolyse  $\text{C}_2\text{H}_2$  sur des clusters métalliques de Ni. Par la suite *Baird et al.* [92] ainsi que *Tibbetts* [93] proposèrent des modèles expliquant la formation de couches cylindriques le long du canal central creux. Bien que les CNT aient beaucoup de particularités en commun avec les fibres de carbone, différents modèles de croissance furent proposés soit pour les CNT produits avec la méthode PACVD [94-

95]/CVD [96] soit par le procédé de décharge par arc [97] ou par ablation laser [98-99].

Les processus de croissance sont induits et dictés par le type de substrat utilisé, la concentration du précurseur appliqué, la température de synthèse, la pression interne du système et le taux d'hydrocarbure. Selon toutes les analyses et observations décrites ci-dessus, dans notre système CVD (*cf. chap.2.3.3*), le fer nitrate se transforme en une couche cristalline de fer oxyde durant les 20 à 30 premières minutes de la déposition. Le fer carbide  $\text{Fe}_3\text{C}$ , créé à partir de la wustite  $\text{FeO}$ , est soit enveloppé par une couche de graphite soit se décompose en fer métallique  $\text{Fe}$  et en carbone  $\text{C}$  pour enfin favoriser la croissance des CNT (*chap.4.3.4.*).

## Références pour le chapitre 2

- [1] R.D. Young, Phys. Rev. 113 (1959) 110.
- [2] J. Robertson, Adv. Phys. 35 (1986) 317.
- [3] S. Prawer, C. Rossouw, J. of Appl. Phys. 63 (1988) 4435.
- [4] A. Charlier, E. Mcrae, M.F. Charlier, A. Spire, S. Forster, Phys. Rev. B 57 (1998) 6689.
- [5] H. Zabel, S.A. Solin, *Graphite Intercalation Compounds I*, Springer Verlag (1990).
- [6] E. Schaller, Thèse *Study of the interface between highly oriented diamond and silicon*, Université de Fribourg, Switzerland (1996).
- [7] A.A. Valter, G.K. Eremenko, V.N. Kvasnytsya, Yu.A. Pokanov, *Shock-metamorphogenic carbon minerals*, Kyiv, Naukova Dumka (1992).
- [8] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Briens, R.F. Curl, R.E. Smalley, Nature 318 (1985) 162.
- [9] W. E. Billups, M.A. Ciufolini, *Buckminsterfullerenes*, VCH Press (1993).
- [10] M. Endo, S. Iijima, *Carbon Nanotubes*, Edited by T.W. Ebbesen, Chap.1, CRS Press (1997).
- [11] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, *Physics in Carbon Nanotubes* in Carbon Nanotubes Edited by M. Endo, S. Iijima, M. S. Dresselhaus, Pergamon (1996) 27.
- [12] R. Bacon, J. of Appl. Phys. 31 (1960) 283.
- [13] Y.L. Li, Y.D. Yu, Y. Liang, F. of Mater. Res. 12 (1997) 1678.
- [14] C. Journet, W.K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M.L. de la Chapelle, S. Lefrant, P. Deniard, R. Leel, J.E. Fischer, Nature 388 (1997) 756.

- [15] S.Iijima, Nature 354 (1991) 56.
- [16] T.W. Ebbesen, P.M. Ajayan, Nature 358 (1992) 220.
- [17] Y. Zhang, H. Gu, S. Iijima, Appl. Phys. Lett. 73 (1998) 3827.
- [18] P. Mistry, M.C. Turchan in Proceeding of Enrico Fermi Summer School, July 1996.
- [19] S. Arepalli, C.D. Scott, Che, Phys. Lett. 302 (1999) 139.
- [20] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley, Nature 318 (1985) 62.
- [21] O.M. Küttel, O. Gröning, Ch. Emmenegger, L. Schlapbach, Appl. Phys. Lett. 73 (1998) 2113.
- [22] O. Gröning, Thèse *Field emission properties of carbon thin films and carbon nanotubes*, Université de Fribourg, Switzerland (1999).
- [23] C. Niu, E.K. Sichel, R. Hoch, D. Moy, H. Tennent, Appl. Phys. Lett. 70 (1997) 1480.
- [24] Ch. Emmenegger, Ph. Mauron, A. Züttel, Ch. Nützenadel, A. Schneuwly, R. Galla, L. Schlapbach, App. Surf. Sci. 162-163 (2000) 452.
- [25] Ph. Mauron, Ch. Emmenegger, A. Züttel, Ch. Nützenadel, P. Sudan, L. Schlapbach, Carbon 40 (2002) 1339.
- [26] Ch. Emmenegger, J-M. Bonard, Ph. Mauron, A. Züttel,, P. Sudan, A. Lepora, B. Grobety, L. Schlapbach, *accepted in Carbon* (2002).
- [27] A. Meier, V.A. Kirillov, G.G. Kuvshinov, Y.I. Mogilnykh, A. Reller, A. Steinfeld, A. Weidenkaff, Chem. Engin. Sci. 54 (1999) 3341.

- [28] Ph. Mauron, A. Zuettel, Ch. Emmenegger, P. Sudan, A. Weidenkaff, L. Schlapbach, *Fluidised-bed synthesis of CNTs*, Swiss Physical Society Conference 2000.
- [29] M. Kamo, Y. Sato, S. Matsumoto, N. Sekata, J. Cryst. Growth 62 (1983) 642.
- [30] E. Schaller, O.M. Küttel, P. Aeby, L. Schlapbach, Appl. Phys. Lett. 67 (1995) 1533.
- [31] M. Chhowalla, K.B.K. Teo, C. Ducati, N.L. Rupesinghe, G.A.J. Amaratunga, A.C. Ferrari, D. Roy, J. Robertson, W.I. Milne, J. of Appl. Phys. 90 (2001) 5308.
- [32] C.R. Eddy, Jr., D.L. Youchison, B.D. Sartwell, Diamond and Rel. Mater. 3 (1993) 105.
- [33] Ch. Emmenegger, Travail de diplôme *Croissance de nanostructures de carbone à l'aide de la méthode PACVD*, Université de Fribourg, Switzerland (1998).
- [34] A. Meier, V.A. Kirillov, G.G. Kuvshinov, Yu.I. Mogilnykh, A. Reller, A. Steinfeld, A. Weidenkaff, Chem. Eng. Science 54 (1999) 3341.
- [35] T. Oku, T. Hirano, M. Kuno, T. Kusunose, K. Niihara, K. Suganuma, Mater. Science and Eng. B 74 (2000) 206.
- [36] B. Atakan, New Diam. and Frontier Carbon Techn. 11 (2001) 159.
- [37] A. Lepora, Thèse, *Gas mixing techniques for the synthesis and characterization of iron based minerals and catalysts*, Université de Fribourg, Switzerland (2002).
- [38] J.M. Lambert, P.M. Ajayan, P. Bernier, J.M. Planeix, V. Broton, B. Coq, J. Castaing, Chem. Phys. Lett. 226 (1994) 264.

- [39] M. Eswaramoorthy, R. Sen, C.N.R. Rao, Chem. Phys. Lett. 304 (1999) 207.
- [40] L. Vaccani, C. Goze, R. Aznar, V. Micholet, C. Journet, P. Bernier, Synth. Metals 103 (1999) 2492.
- [41] H. Hiura, T.W. Ebbesen, K. Tanigaki, Adv. Mater. 7 (1994) 275.
- [42] K. Yamamoto, S. Akito, Y. Nakayama, J. of. Phys. D 31 (1998) L34.
- [43] M. Holzinger, A. Hirsch, P. Bernier, G.S. Duesberg, M. Burghard, App. Phys. A 70 (2000) 599.
- [44] D. Ugarte, W.A. de Heer, A. Châtelain, Science 274 (1996) 1897.
- [45] E. Rutherford, Phil. Mag. 21 (1911) 669.
- [46] H. Bethe, Ann. Physik 5 (1930) 325.
- [47] J.I. Goldstein, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Mircroanalysis*, Plenum Press (1984).
- [48] L. Reimer, *Transmission Electron Microscopy*, Springer Verlag, 1989.
- [49] D.B. Williams, C.B. Carter, *Transmission Electron Microscopy I*, Plenum Press, 1996.
- [50] S. Brunauer, P.H. Emmet, E. Teller, J. Amer. Chem. Soc. 60 (1938) 309.
- [51] I. Langmuir, J. Amer. Chem. Soc. 38 (1916) 2221.
- [52] F. Tuinstra, J.L. Koenig, J. Chem. Phys. 53 (1970) 1126.
- [53] R.J. Nemanich, S.A. Solin, Phys. Rev. B 20 (1979) 392.
- [54] P. Lespade, R. Al-Jishi, M.S. Dresselhaus, Carbon 20 (1982) 427.
- [55] C.V. Raman, K.S. Krishnan, Proc. Roy. Soc. (London) A122 (1929) 23.
- [56] C.V. Raman, P. Krishnamurti, Nature 124 (1929) 53.
- [57] M. Yoshikawa, Y. Mori, H. Obata, M. Maegawa, G. Katagiri, H. Ishida, A. Ishitani, Appl. Phys. Lett. 67 (1995) 694.

- [58] A.M. Rao, E. Richter, S. Bandow, B. Chase, P.C. Eklund, K.A. William, S. Fang, K.R. Subbaswamy, M. Menon, A. Thess, R.E. Smalley, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, *Science* 275 (1997) 187.
- [59] H. Hiura, T.W. Ebbessen, K. Tanigaki, H. Takahashi, *Chem. Phys. Lett.* 202 (1993) 509.
- [60] X. Zhao, Y. Ando, L-C. Qin, H. Kataura, Y. Maniwa, R. Saito, *Chem. Phys. Lett.* 361 (2002) 169.
- [61] F. Tuinstra, J.L. Koenig, *J. Chem. Phys.* 53 (1970) 1126.
- [62] R.O. Dillon, J.A. Woollam, V. Katkanant, *Phys. Rev. B* 29 (1984) 3482.
- [63] R.J. Nemanich, S.A. Solin, *Phys. Rev. B* 20 (1979) 392.
- [64] F. Tuinstra, J.L. Koenig, *J. Chem. Phys.* 53 (1979) 1126.
- [65] Ch. Klinke, R. Kurt, J-M. Bonard, K. Kern, soumis à *J. Phys. Chem. B* (2002).
- [66] C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Moulder, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Editor G.E. Muilenberg, 1991.
- [67] V.I. Nefedov, *X-ray Photoelectron Spectroscopy of Solid Surface*, VSP Utrecht NL, 1988.
- [68] R. Bacon, Vol 11 (1) in *Chemistry and Physics of Carbon*, Edited by P.L. Jr. Walker, P.A. Thrower, Marcel Dekker, New-York, 1968
- [69] Ch. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, John Wiley & Sons, Inc., 1971.
- [70] P. Scherrer, *Göttinger Nachr.* 2 (1918) 98.
- [71] A. Krishnan, E. Dujardin, M.M.J. Treacy, J. Hugdahl, S. Lynam, T.W. Ebbesen, *Nature* 388 (1997) 451.
- [72] Y. Saito, *New Diamond and Front. Carbon Techn.* 9 (1999) 1.
- [73] C.H. Kiang, *J. Chem. Physics* 113 (2000) 4763.

- [74] P.M. Ajayan, P. Redlich, M. Ruhle, *J. Mater. Res.* 12 (1997) 244.
- [75] H.J. Donald, *An Annotated Bibliography Mellon Inst. Res.*, 1956.
- [76] H.P. Boehm, *Carbon* 11 (1973) 583.
- [77] K. Méténier, S. Bonnamy, F. Béguin, C. Journet, P. Bernier, M. Lamy de la Chapelle, O. Chauvet, S. Lefrant, *Carbon* 40 (2002) 1765.
- [78] H. Dai, A.G. Rinzler, P. Nikolaev, A. Thess, D.T. Colbert, R.E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* 260 (1996) 471.
- [79] Ch. Klinke, J.-M. Bonard, K. Kern, *Surf. Science* 492 (2001) 195.
- [80] J. Kong, A. Cassel, H. Dai, *Chem. Phys. Lett.* 292 (1998) 567.
- [81] H.M. Cheng, F. Li, G. Su, H.Y. Pan, L.L. He, X. Sun, M.S. Dresselhaus, *Appl. Phys. Lett.* 72 (1998) 3282.
- [82] S.J. Townsend, T.J. Lenosky, D.A. Muller, C.S. Nichols, V. Elser, *Phys. Rev. Lett.* 69 (1992) 921.
- [83] M. Yudasaka, R. Kikuchi, Y. Ohki, E. Ota, S. Yoshimura, *Appl. Phys. Lett.* 70 (1997) 1817.
- [84] T.W. Ebbesen, P.M. Ajayan, H. Hiuram, K. Tanigaki, *Nature* 366 (1993) 519.
- [85] A.M. Benito, Y. Maniette, E. Munoz, M.T. Martinez, *Carbon* 36 (1998) 681.
- [86] S. Hilpert, T. Diekmann, *Chem. Berichte* 48 (1915) 1281.
- [87] U. Hoffmann, *Chem. Berichte* 61 (1928) 1180.
- [88] R. Schenk, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 167 (1927) 254.
- [89] W.R. Davis, R.J. Slawson, C.R. Rigby, *Nature* 171 (1953) 756.
- [90] A. Oberlin, M. Endo, T. Koyama, *J. of Cryst. Growth* 32 (1976) 335.
- [91] R.T.K. Baker, M.A. Barber, P.S. Harris, F.S. Feates, R.J. Waite, *J. Catalysis* 26 (1972) 51.

- [92] T. Baird, J.R. Fryer, B. Grant, Carbon 12 (1974) 591.
- [93] G.G. Tibbets, J. Cryst. Growth 66 (1984) 632.
- [94] Y.C. Choi, D.J. Bae, Y.H. Lee, B.S. Lee, I.T. Han, W.B. Choi, N.S. Lee, J.M. Kim, Syn. Met. 108 (2000) 159.
- [95] N. Wang, B.D. Yao, Appl. Phys. Lett. 78 (2001) 4028.
- [96] J.-F. Colomer, C. Stephan, S. Lefrant, G. Van Tendeloo, I. Willems, Z. Konya, A. Fonseca, Ch. Laurent, J.B. Nagy, Chem. Phys. Lett. 317 (2000) 83.
- [97] J. Gavillet, A. Loiseau, F. Ducastelle, S. Thair, P. Bernier, O. Stéphan, J. Thibault, J.-C. Charlier, Carbon 40 (2002) 1649.
- [98] S. Bandow, S. Asaka, Y. Saito, A.M. Rao, L. Grogorian, E. Richter, P.C. Eklund, Phys. Rev. Lett. 80 (1998) 3779.
- [99] A.C. Dillon, P.A. Parilla, J.L. Alleman, J.D. Perkins, M.J. Heben, Chem. Phys. Lett. 316 (2000) 13.

## Chapitre 3

### Carbon nanotube synthesised on metallic substrates

*Ch. Emmenegger, P. Mauron, A. Züttel, Ch. Nützenadel, A. Schneuwly\*, R. Gallay\*,  
and L. Schlapbach*

*Applied Surface Science 162-163 (2000) 452*

---

#### Abstract

Well-aligned carbon nanotubes films were synthesised by a pyrolytic method on aluminium and silicon as substrate. The substrate was coated with a thin film of  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ . This film was transformed by subsequent heating into  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  clusters with a diameter of a few nanometers. Nanotubes were synthesised from acetylene at a temperature between 630 and 750 °C. The nanotubes observed are “multiwall” type with a length in the range of 1 to 10  $\mu\text{m}$  and a diameter of 5 - 100 nm. The growth of the nanotubes is a function of the film thickness of deposited  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  film as well as the temperature. The nanotubes deposited on aluminium exhibit excellent properties as electrode material in electrochemical double layer capacitors.

### 3.1 Introduction

Since Iijima's original work [1], carbon nanotubes have been recognised as a material with promising applications in chemistry and physics. Several methods were developed to synthesise nanotubes as arc-discharge process [2], chemical vapour deposition (CVD) i.e. pyrolysis of hydrocarbons [3] (e.g. benzene, acetylene), laser ablation and a variety of combinations of the above mentioned methods [4].

At present, many scientists work on the carbon nanotubes in the domain of the nanotechnology, particularly in electronics where a single nanotube is used as a transistor [5, 6] or as a quantum wire [7]. Singlewall nanotubes (SWNTs) have the remarkable property to be either metallic or semiconducting depending on how the graphite layer is wrapped into a cylinder [8, 9] e.g. armchair or zigzag. The electrical properties of the MWNTs and the SWNTs were investigated by means of impedance measurements [10]. The application of nanotubes for field emission [11] has been successfully demonstrated in the development of flat panel displays [12].

The nanotubes have extraordinary mechanic properties [13] when used as probe tips for atomic force microscopy (AFM) or scanning tunneling microscopy (STM). Because of their stiffness, the nanotubes are mechanically resistant. The main difficulty for this application is the development of a technique for the reproducible growth of individual carbon nanotube (SWNT or MWNT) directly on the probe tip [14]. Up to now, the nanotubes are grown and subsequently stucked with an acrylic adhesive [15] on the tip.

In this article we present a growth study of carbon nanotubes with chemical vapour deposition (CVD) in a furnace. Acetylene gas ( $C_2H_2$ ) is used as the carbon source and iron clusters as nucleation centres. The goal is to deposit well-aligned carbon nanotubes [16] because they have a large surface, which is advantageous for the application as supercapacitor electrodes [17]. We will show the use of the nanotube films as supercapacitor electrode material with a very high electrochemical double layer capacitance and a high energy density [18-20].

The popularity of these devices is derived from their high energy density compared to conventional capacitors, the long cyclic life and high power density compared to batteries.

## 3.2 Experimental

### 3.2.1 Chemical Vapor Deposition (CVD)

Prior to the nanotube synthesis the substrates (silicon or aluminum) were coated with an  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  solution in ethanol. Three concentrations  $7.5 \text{ mMol l}^{-1}$ ,  $15 \text{ mMol l}^{-1}$  and  $30 \text{ mMol l}^{-1}$  of  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  were used and deposited by two methods on the substrates. Spray coating was found to result in a heterogeneous deposition (drop like). However, spin-coating of the substrate lead to a very homogeneous  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  film with a thickness of 5 - 10 nm. The covered substrate was mounted on a sample holder and inserted in the furnace. Subsequently the furnace was heated to the synthesis temperature in vacuum. The furnace was then purged with  $100 \text{ ml min}^{-1}$  nitrogen for 5 minutes before a mixture of  $2 \text{ ml min}^{-1}$  acetylene and  $98 \text{ ml min}^{-1}$  nitrogen was introduced at 0.5 bar for 0.5 to 3 hours. The overall gas pressure of 0.5 bar (2%  $\text{C}_2\text{H}_2$  and 98%  $\text{N}_2$ ) was kept constant for the time of deposition. The temperature of the substrate was chosen according to the substrate material 700 and  $750^\circ\text{C}$  for silicon, 630 and  $650^\circ\text{C}$  for the aluminum substrate.

The deposition of the  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  solution was checked by means of SEM images and X-ray diffraction. The carbon nanotubes films were analyzed by a high resolution scanning electron microscope Zeiss DSM 982 (HRSEM) and X-ray diffraction.

### 3.2.2 Supercapacitor

The supercapacitor was basically made of two aluminum substrates after nanotube deposition, a separator and an electrolyte. The electrodes were made up of a high conducting part, the collector, in our case we used the Al-substrate, and of a high surface area, the active material. The two electrodes were separated by a membrane which permits the penetration of the ions but prevents electric contact between the metallic electrodes.

## 3.3. Results and discussion

### 3.3.1 Growth of nanotubes

The nucleation density of nanotubes is on a polished substrate (aluminium or silicon) very small (a few nanotubes per  $\text{cm}^2$  can be found). Therefore,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$

solution was applied to the substrate surfaces in a spin coating apparatus. The resulting layers turned out to be homogeneous. The  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  film were analysed before and after a subsequent heat treatment in high vacuum at  $700^\circ\text{C}$ . The fresh prepared films upon the spin coating consists of single phase  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ . After the heat treatment the crystal structure of the film changes completely. Structural analysis by means of X-ray diffraction (Fig.1) showed, that the  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  film transformed into  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  clusters.

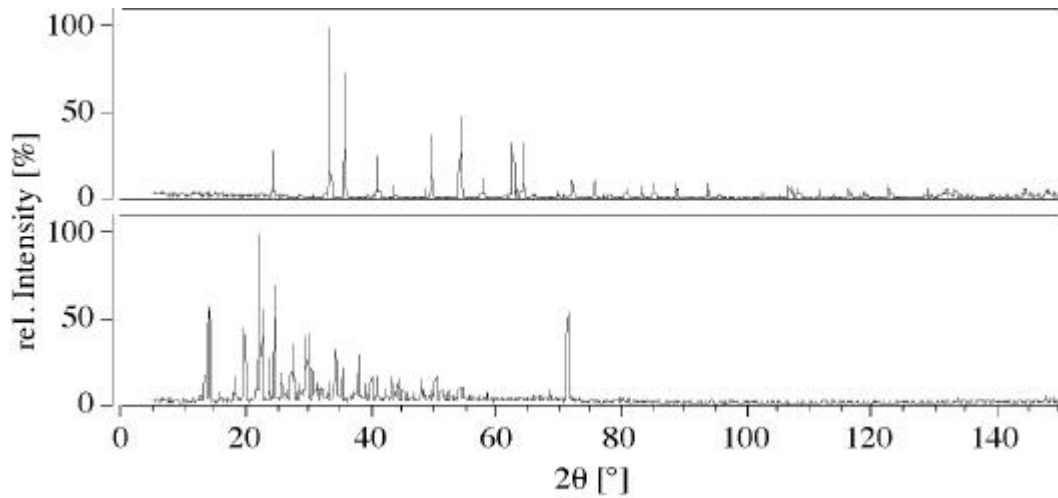
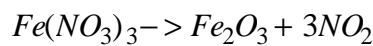


Figure 1.  
X-ray diffraction pattern of  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  (bottom) and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (top).

The reaction occurs already at rather low temperatures ( $45^\circ\text{C}$ ) according to the following reaction:



The  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  precipitate formed clusters on the substrate. The size and the shape of the clusters change as a function of temperature and concentration of the  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  solution and were analysed by means of SEM.

<b>d [nm]</b>	<b>c = 7.5 mMol/l</b>	<b>c = 15 mMol/l</b>	<b>c = 30 mMol/l</b>
T = $650^\circ\text{C}$	40	120	--- 10
T = $700^\circ\text{C}$	30	90	--- 10
T = $750^\circ\text{C}$	20	30	45

Table 1.  
The average diameter of the clusters as a function of the temperature and the  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  density.

The diameter of the clusters increased with increasing solution concentration except for the samples treated at 750°C, where the concentration had almost no influence on the cluster sizes. The size of the clusters as a function of the  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  solution concentration and the furnace temperature are listed in table 1. The cluster diameter decreased with the temperature but their density (number of clusters per surface area) increased strongly (Table 1-2). This phenomenon is explained with the increased mobility of the atoms at the surface for higher temperatures.

We conclude that the temperature and the concentration of the  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  solution influence the density and diameter of the cluster on the sample. Therefore, the density and the size of the  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  clusters can be tailored in a wide range (Fig. 2).

### 3.3.2 *Carbon nanotube growth*

The density of the growth nanotubes correlates with the density of clusters on the substrate. Then on the substrates coated with the highest concentration of  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  solution (15 mMol/l) no nanotubes were found.

$I [\mu\text{m}^2]$	$c = 7.5 \text{ mMol/l}$	$c = 15 \text{ mMol/l}$	$c = 30 \text{ mMol/l}$
$T = 650 \text{ }^\circ\text{C}$	115	2	---
$T = 700 \text{ }^\circ\text{C}$	130	9	---
$T = 750 \text{ }^\circ\text{C}$	257	38	4

Table 2.

*The influence of temperature and  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  concentration on the cluster density per square micrometer.*

The high-magnification SEM images revealed that the nanotube diameter varied with the cluster diameter between 20 to 30 nm for 7.5 mMol/l of  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  at 700°C and between 80 to 90 nm for 15 mMol/l of  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  at 700°C. The same behaviour was observed for 650 °C and at 750 °C. Modifying the  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  concentration and the temperature, we did not obtain oriented carbon nanotubes films but nanotubes arranged in a “spaghetti-like” (Fig. 3 *left*) structure. The length of the nanotubes ranges between 10 and 15  $\mu\text{m}$ . For all temperatures the nanotubes diameter was determined by the cluster diameter.

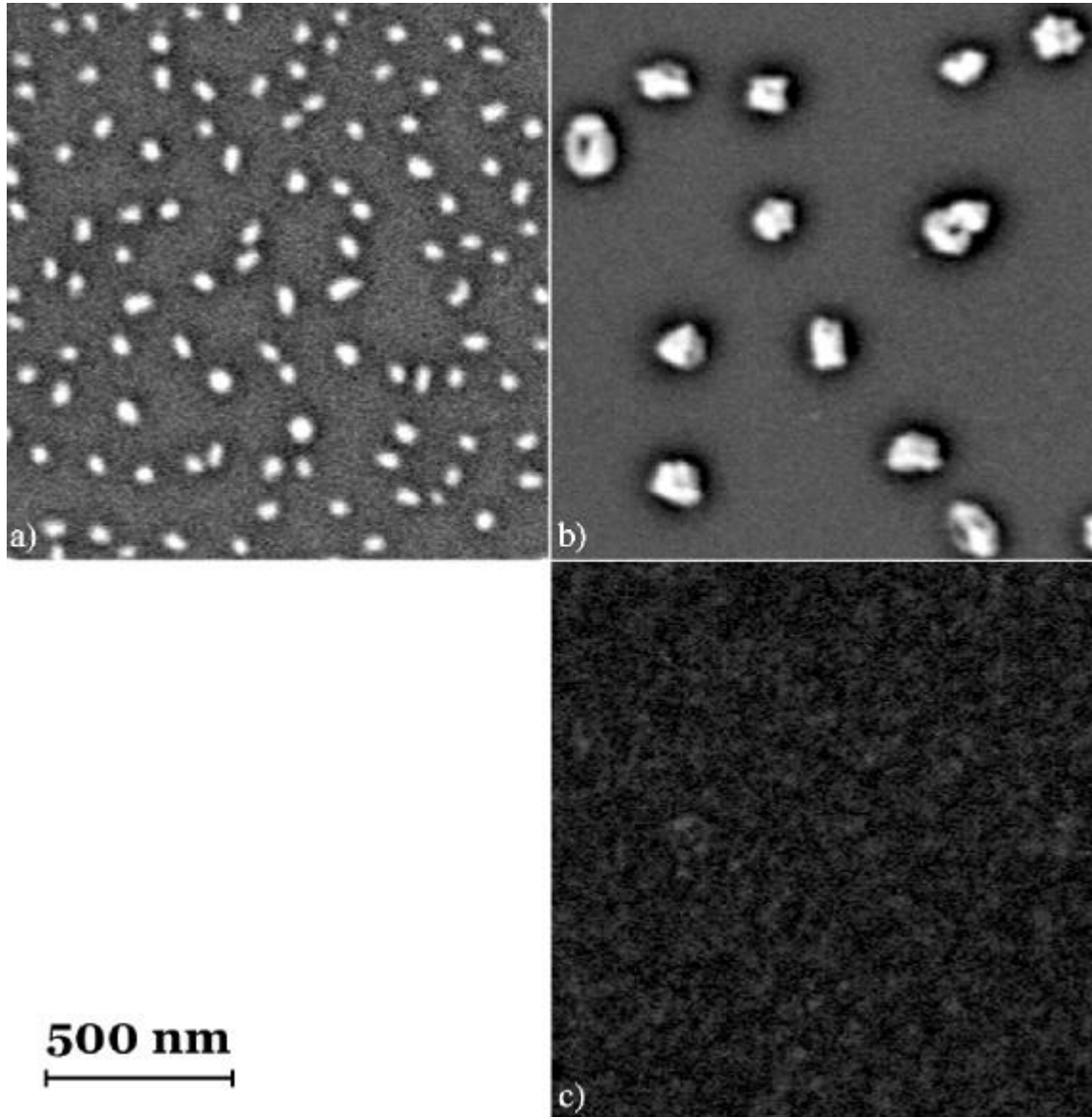


Figure 2.

SEM images of the  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  clusters for a) 7.5 mMol/l of  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ , b) 15 mMol/l of  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ , c) and 30 mMol/l of  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  solution spin-coated on Si-substrate and then heated to 700 °C in the furnace.

### 3.3.3 Well-aligned MWNTs

In order to increase the cluster density the concentration of the  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  solution was further lowered to 5 mMol/l<sup>1</sup>. The substrate was coated by the spin coating method. To induce the cluster formation, in the first 5 minutes we purged the furnace with  $\text{N}_2$  at 650°C and during 30 minutes we introduced a mixture of  $\text{C}_2\text{H}_2$  and  $\text{N}_2$ . Finally during the last 5 minutes only  $\text{N}_2$  was introduced. The resulting sample was densely covered with aligned nanotubes. The mean diameter was found to be 20 nm and the length approximately 20µm (Figure 3 *right*). Interestingly, the length

distribution of the nanotubes is very narrow. This is an indication for either a very slow growth process or the growth is limited by a global parameter.

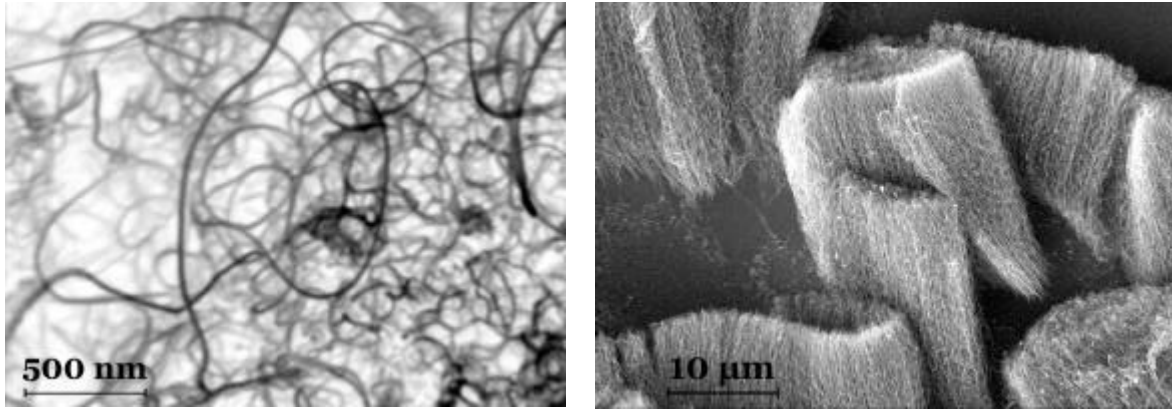


Figure 3.

*Carbon nanotubes grown with 7.5 mMol/ of  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  at 700 °C on Al-substrate. The diameter of the nanotube ranges between 20 and 30 nm (left). Well-aligned carbon nanotubes grown on silicon at 650 °C. The nanotubes are about 20 nm in diameter and 20 μm in length (right).*

### 3.4 Supercapacitor

The capacity of a capacitor is defined as the ratio of charge to voltage:

$$C = \frac{Q}{U} = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot \frac{A}{d}$$

Therefore, the larger the surface area  $A$  and the smaller the inter-plate distance the higher is the resulting capacity. In the electrochemical double layer capacitors (ECDL) the inter-plate distance is reduced to the Helmholtz double layer (few Å). Nanotube coated electrodes provide an excellent high surface electrode material with a good electric conductivity. The capacity an Aluminum-electrode coated with the well-aligned nanotubes was estimated to be  $120 \text{ F}\cdot\text{cm}^{-3}$ . This value is 20% higher than the highest values found in the literature for high surface carbon  $75 - 100 \text{ F}\cdot\text{cm}^{-3}$  [18]. The power density of the nanotube electrode is  $700 \text{ kW}\cdot\text{F}^{-1}$  and its energy density is  $26 \text{ Wh}\cdot\text{F}^{-1}$ .

### 3.5 Conclusion

The size and the density of the nucleation centres on a substrate determine the diameter and the density of nanotubes. The nanotubes grow well aligned only for very

high nucleation densities. This may be explained with a weak interaction between the growing nanotubes. The mechanism of the nucleation and growth of supported nanotubes is subject of ongoing research.

The financial support of the project by the Swiss CTI (Commission for Innovation and Technology) is acknowledged.

### 3.6 References

- [1] S. Iijima, *Nature* 354 (1991) 56.
- [2] T.W. Ebbesen, P.M. Ajayan, *Nature* 358 (1992) 220.
- [3] M. Endo, K. Takeuchi, S. Igarashi, K. Kobori, M. Shiraishi, H. W. Kroto, J. Phys. Chem. Solids 54 (1993) 1841.
- [4] Paul L. McEuen, *Nature* 393 (1998) 16.
- [5] *Carbon Nanotubes*, Edited by Th.W. Ebbesen, CRS Press (1997)
- [6] S-J. Tans, A.R.M. Verschueren, C. Dekker, *Nature* 393 (1998) 49.
- [7] S.J. Tans, M.H. Devoret, H. Dai, A. Thess, R.E. Smalley, L.J. Geerligs, C. Dekker, *Nature* 386 (1997) 474.
- [8] N. Hamada, S. Sawada, A. Oshiyama, *Phys. Rev. Lett.* 68 (1992) 1579.
- [9] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Appl. Phys. Lett* 60 (1992) 2204.
- [10] A. Bachtold, Ch. Strunk, J-P. Salvetat, J-M. Bonnard, L. Forro, Th. Nussbaumer, Ch. Schönenberger, *Nature* 397 (1999) 673.
- [11] O.M. Küttel, O. Gröning, Ch. Emmenegger, L. Schlapbach, *Appl. Phys. Lett.* 73 (1998) 15.
- [12] S. Fan, M.G. Chapline, N.R. Franklin, T.W. Tombler, A.M. Cassel, H. Dai, *Science* 283 (1999) 512.
- [13] H. Dai, J.H. Hafner, A.G. Rinzler, D.T. Colbert, R.E. Smalley, *Nature* 384 (1996) 147.
- [14] J.H. Hafner, C.L. Cheung, C.M. Lieber, *Nature* 398 (1999) 761.
- [15] H. Dai, J.H. Hafner, A.G. Ginzler, D.T. Colbert, R.E. Smalley, *Nature* 384 (1996) 147.

- [16] Z.F. Ren, Z.P. Huang, J.W. Xu, J.H. Wang, P. Bush, M.P. Siegal, P.N. Provencio, *Science* 282 (1998) 1105.
- [17] C. Niu, E.K. Sichel, R. Hoch, D. Moy, H. Tennent, *Appl. Phys. Lett.* 70 (1997) 11.
- [18] X. Andrieu, L. Moreau, B. Pichon, Alcatel Alsthom Corporate Research Center, 91460 Marcoussis.
- [19] Y. Kibi, T. Saito, M. Kurata, J. Tabuchi, A. Ochi, *Journal of Power Source* 60 (1996) 219.
- [20] T. Morito, K. Hiratsuka, Y. Sanada, K. Kurihara, *Journal of Power Source* 60 (1996) 239.

## Chapitre 4

### **Synthesis of Carbon Nanotubes over Fe catalyst on aluminium and suggested growth mechanism**

Ch. Emmenegger, J-M. Bonard, Ph. Mauron, P. Sudan, A. Lepora, B. Grobety, A. Züttel, L. Schlapbach

*Carbon 41(3) (2003) 539*

---

#### **Abstract**

Carbon nanotubes (CNTs) have been grown by the decomposition of  $C_2H_2$  over a thin catalyst film in order to investigate the growth mechanism of CNTs by chemical vapour deposition (CVD). The catalyst was prepared from an iron nitrate precursor solution that was spin-coated on an aluminium substrate. The density ( $mg\cdot cm^{-2}$ ) and the length of the CNTs were greatly influenced by the precursor concentration, the time of deposition, the temperature and the ratio of  $C_2H_2 : N_2$ .

Scanning and transmission electron microscopy, X-ray photoelectron spectroscopy and X-ray diffraction measurements have been carried out in order to investigate the behaviour of the catalyst before and during the growth process. The iron nitrate film formed an amorphous iron oxide layer that transformed to crystalline  $Fe_2O_3$ , which was reduced to  $Fe_3O_4$  and FeO in contact with the  $C_2H_2 : N_2$  reaction atmosphere. The CNTs synthesis took place on small iron carbide ( $Fe_3C$ ) particles that were formed from the FeO.

## 4.1 Introduction

Since the original work of Iijima [1] in 1991, carbon nanotubes (CNTs) have been recognised to possess promising properties [2], in particular for applications in chemistry, physics and the area of nanotechnology. Indeed, CNTs have been used to build field-effect transistors [3], as one-dimensional quantum wires [4], as a hydrogen storage material [5-8] or as electron field emitters [9-11] for flat panel displays [12-14]. Due to their inherent stiffness, CNTs are mechanically resistant and can be used as probe tips for atomic force microscopy [15] and scanning tunnelling microscopy [16-17]. Another potential application that is currently under investigation is their use as electrode materials for electrochemical double layer capacitors (ECDL) [18-19], also called supercapacitor electrodes [20]. These supercapacitors require a large specific surface area, one of the main attributes of CNTs. Many techniques for the producing CNTs have been developed, using a variety of conditions, but relatively few studies have systematically investigated the growth mechanism of CNTs [21-23] or carbon fibres [24-25].

Our aim in the present work is to investigate the large-scale synthesis of CNTs produced by chemical vapour deposition (CVD) processes [26-27]. The effects of influential parameters such as temperature, iron nitrate concentration, the deposition time and hydrocarbon flow rate were studied. Electron microscopy observations as well as X-Ray photoelectron spectroscopy and X-Ray diffraction measurements allow us to propose a growth model. Finally it is shown that the final CNT film morphology depends strongly on the method used to terminate the deposition process - either a high yield of randomly entangled CNTs [28] or well-aligned CNTs with an amorphous carbon (a-C) cover layer [29] may be produced.

## 4.2 Experimental

The aluminium substrates (20 cm<sup>2</sup> area) are coated with an ethanolic solution of iron nitrate (Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O) by spin coating, which leads to a very homogeneous Fe-containing film. The coated aluminium substrate is then mounted on a stainless steel support and inserted into a quartz tube furnace. The furnace is purged with 1000 sccm N<sub>2</sub> for 5 min before heating up to the deposition temperature. Subsequently a mixture of 2 to 6 sccm (0.4 to 1.2 %) C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> and 500 sccm N<sub>2</sub> is introduced at 1 bar for 15-180 minutes. The temperature of the substrate is varied between 600 and 650°C,

the upper limit being determined by the melting point of the aluminium at 660°C. Deposition was terminated in one of two ways: the furnace was either purged with 500 sccm N<sub>2</sub> for 5 min and then evacuated, or simply evacuated immediately without prior purging. Unless stated otherwise, the reference conditions are 65 minutes of growth in 1.2 % of C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> at 650°C.

In a first phase (section 4.3.1), we consider the importance of the temperature (600 - 650 °C) on the CNT growth with 60 and 120 mM of iron nitrate and by stopping the deposition by directly pumping the reaction atmosphere.

In a second phase (sections 4.3.2 and 4.3.3), we study the yield of CNTs at 650°C as a function of iron nitrate concentration (1-240 mM) and time of deposition (65-270 minutes). The areal density (mgcm<sup>-2</sup>) of the films is estimated by weighting the substrate before and after the deposition. This allows us to assess the influence of deposition time and the iron nitrate concentration on the growth rate, as this parameter is directly related to the amount of synthesised CNTs.

Morphological analysis is performed with a Jeol 6300 F scanning electron microscope (SEM) operating at 5 kV, as well as with a Philips EM 430 high-resolution transmission electron microscope (TEM) operating at 300 kV. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), excited with MgK $\alpha$  ( $h\nu = 1253.6$  eV) radiation in a UHV chamber at a low pressure ( $< 2 \cdot 10^{-8}$  mbar), is used to study and characterise the surface composition of the substrate. To characterise the initial phase of the growth with the different chemical transformations of the catalyst, SEM and XPS is carried out on aluminium substrates coated with different iron nitrate concentrations from 1 to 240 mM and heated at 650°C during 20 minutes in the CVD-system under a pure N<sub>2</sub> atmosphere. Finally, in-situ X-ray diffraction measurements are performed at the growth temperature under C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> atmosphere follow the transformations of the catalyst layer. The measurements and experiments details will be given in a forthcoming paper [30].

## **4.3 Results and discussion**

### ***4.3.1 Produced carbon nanostructures***

We examine in this section the range of parameters which allows to obtain CNTs. SEM observations show at 600°C (Fig.1a) an abundance of impurities like a-C that forms a rough surface without any CNTs. Indeed, this temperature is not high

enough to modify the morphology [30] and the chemistry of the catalyst and hence to favour the synthesis of graphitic elements. Increasing the temperature to 625 °C produces randomly aligned nanotubes, as in Fig.1b, and the CNTs yield becomes much higher at 650 °C (Fig.1c). At 650°C, randomly entangled CNTs are obtained for 60 and 120 mM, while the measured amount of CNTs is four times as large with on 120 mM as compared with 60 mM (see also equation 1). The length of the CNTs also increases with the temperature between 625 and 650 °C, reaching a maximum value between 20 and 30 µm.



Figure 1.

*SEM micrographs of CNTs grown at temperatures of (a) 600°C, (b) 625°C and (c) 650°C with 120 mM of iron nitrate during 65 minutes. The growth has been terminated by direct pumping. Micrographs (a) to (c) have been taken at the same magnification.*

SEM observations reveal also that a sufficient flow of  $C_2H_2$  (1.2%, Fig.1c) has to be introduced in our reactor to maximise the yield of CNTs, as shown on Fig.2 for hydrocarbon flows between 0.4 % to 1.2 %. With 0.4 % of  $C_2H_2$ , only impurities like a-C mixed with iron carbide are grown (Fig.2a) whereas with 0.8 % of  $C_2H_2$  carbon filaments with a-C and few CNTs are synthesised (Fig.2b).

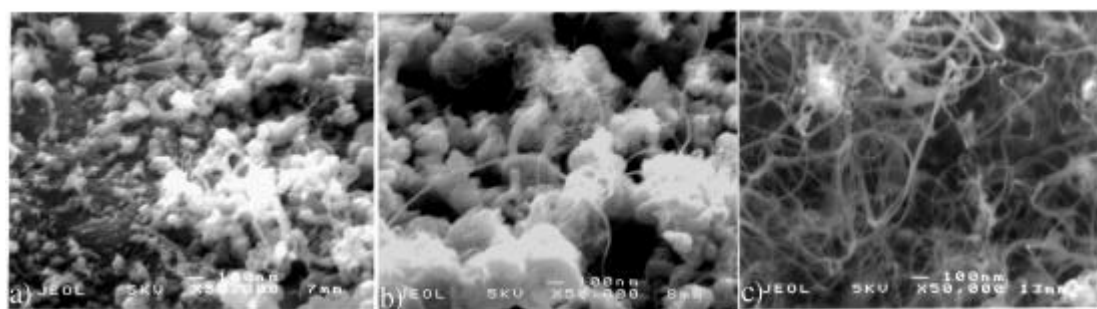


Figure 2.

*SEM micrographs of CNTs grown with (a) 0.4 %, (b) 0.8 % and (c) 1.2 % of  $C_2H_2$  with 120 mM of iron nitrate during 65 minutes. The growth has been terminated by direct pumping. Micrographs (a) to (c) have been taken at the same magnification.*

This shows the importance to have a precise ratio between the inert (98.8 %) and the hydrocarbon (1.2 %) gases in order to synthesise a large amount of CNTs

without impurities (Fig.2c). Similar behaviour is observed at precursor concentrations of 60 and 150 mM.

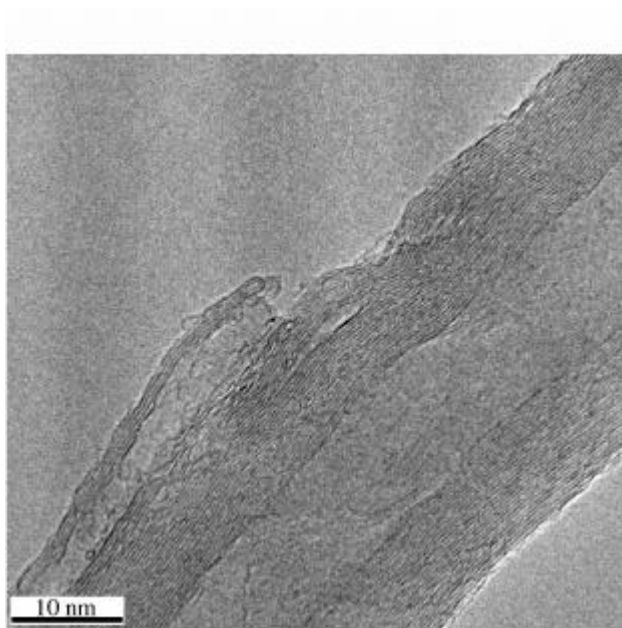


Figure 3.

*TEM micrograph of a MWNT produced at 650 °C with 120 mM of iron-nitrate during 65 minutes.*

The CNTs produced with iron-concentration between 20 and 240 mM are principally MWNTs, as shown in the TEM micrograph of Fig.3. For each catalyst concentration the size of the CNTs is rather uniform. Their diameter measured with SEM varies between 10 and 40 nm with the smaller diameter corresponding to the smallest efficient iron nitrate concentration (20 mM). The length of the CNTs as measured by SEM varies between 2.5 and 30  $\mu\text{m}$  depending on the precursor concentration (from 2.5 to 5  $\mu\text{m}$  with 20 to 30 mM and up to 30  $\mu\text{m}$  with 120 mM of iron nitrate). SEM observations carried out on the substrate surfaces coated with different iron nitrate concentrations do not reveal any formation of clusters. Their diameter measured with SEM varies between 10 and 40 nm with the smaller diameter corresponding to the smallest efficient iron nitrate concentration (20 mM). The length of the CNTs as measured by SEM varies between 2.5 and 30  $\mu\text{m}$  depending on the precursor concentration (from 2.5 to 5  $\mu\text{m}$  with 20 to 30 mM and up to 30  $\mu\text{m}$  with 120 mM of iron nitrate). SEM observations carried out on the substrate surfaces coated with different iron nitrate concentrations do not reveal any formation of clusters. No cluster or metal particles are found for low concentration of iron-nitrate (from 1 to 20 mM) but a rough film of iron oxide (Fig.4a-b) forms without any distinguishable features. However, the surface roughness becomes more significant

and homogeneous for the iron nitrate concentration higher than 30 mM as small hills and cracks form on the surface. XPS measurements shows that an iron oxide layer completely coats the surface from 30 mM up, whereas the iron oxide layer covers only partly the surface with smaller catalyst concentration (Fig.5).

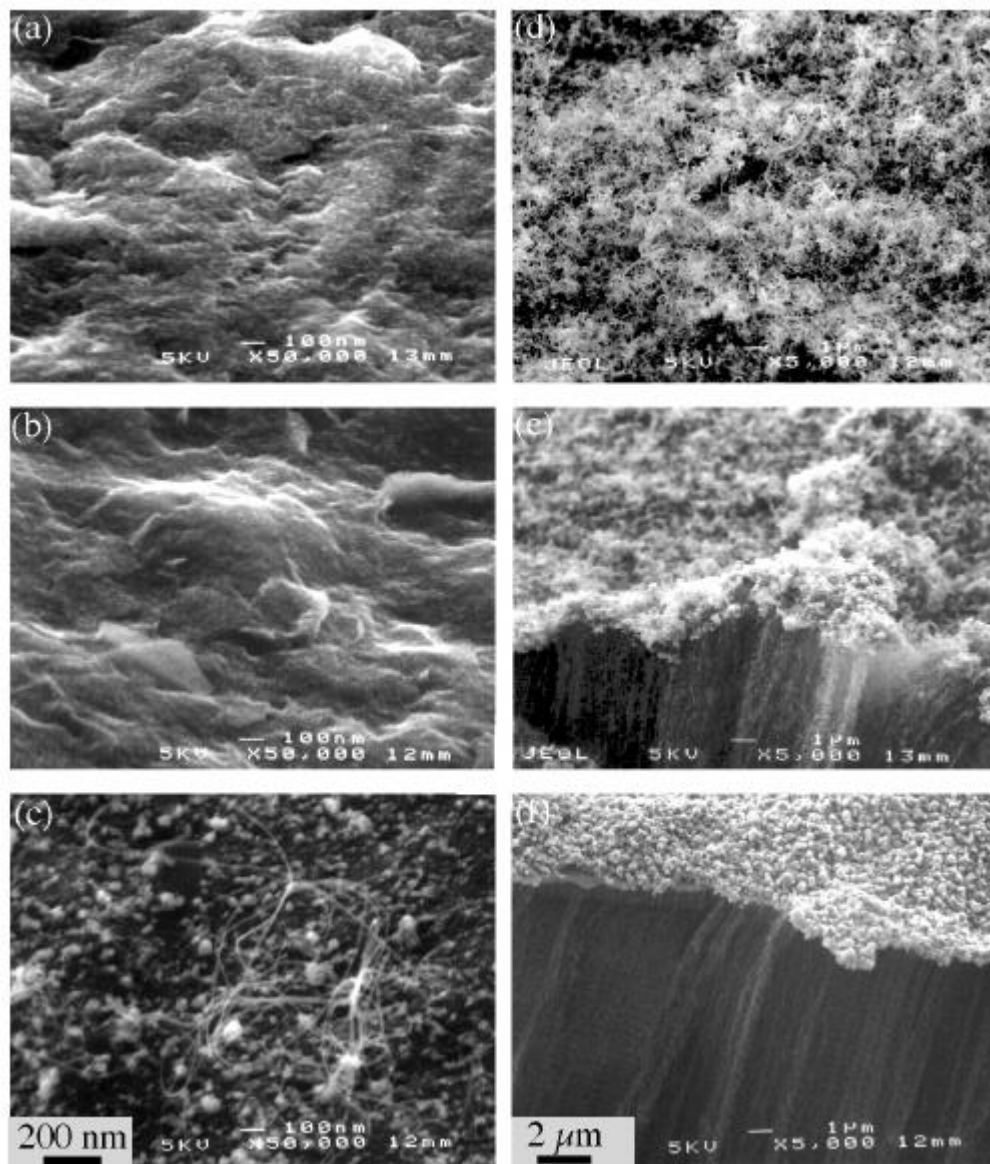


Figure 4.

*SEM micrographs of CNTs grown with iron nitrate concentrations of (a) 1 mM, (b) 5 mM (c) 20 mM (d) 60 mM (e) 150 mM (f) 240 mM at 650 °C for 65 minutes. The growth has been terminated by purging the reactor with N<sub>2</sub>. Micrographs (a)-(c) and (d)-(f) have been taken at the same magnification.*

Indeed, Figure 5 shows clearly that from 30 mM the Al (2p-2s) peaks intensity decreases strongly whereas the iron and iron-oxide peaks intensity increase significantly.

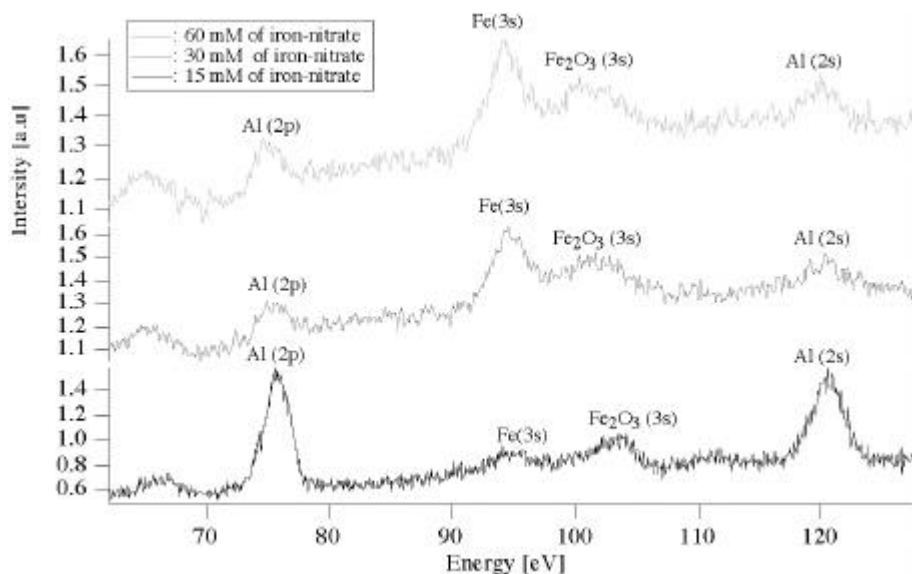


Figure 5.

*XPS survey spectra acquired on Al substrates coated with 15, 30 and 60 mM of iron nitrate and heated at 650 °C during 30 minutes.*

#### 4.3.2 Yield of CNT growth

SEM observations and CNT yield measurements show that deposition time longer than 65 minutes and iron nitrate concentrations higher than 120 mM do not influence significantly the CNT density ( $\text{mgcm}^{-2}$ ). These first results allow us to focus our investigations on smaller iron nitrate concentrations and shorter times of deposition. For all depositions carried out during 65 minutes with concentrations below 20 mM (Fig.4a-b), the homogeneous catalyst film transforms into an irregular rough surface where no CNTs are synthesised. The CNT growth is very sparse at 20 mM (Fig.4c-d) and a very small density of randomly aligned CNTs is obtained from 30 mM up to 60 mM. On the other hand, a very homogeneous growth of well-aligned CNTs (Fig.4e-f) is achieved from 60 mM up to 240 mM with an a-C layer that caps the top of the CNTs from 120 mM on (Fig.4e-f).

A method to remove this impurity layer will be discussed in section 4.3.2. The CNT density ( $\text{mg/cm}^2$ ) (shown in Fig.6 as a function of iron nitrate concentration and time of deposition) is measurable only at iron nitrate concentrations larger than 20 mM. The CNT amount increases linearly from 20 mM up to 120 mM and reaches after 65 minutes the maximum value of  $0.28 \text{ mgcm}^{-2}$ . The amount of synthesised CNTs does not increase and saturates at iron nitrate concentrations larger than of 120 mM. The experimental behaviour of the CNT density can be represented with Eq.1:

$$r(\text{conc})[\text{mg}/\text{cm}^2] = \frac{r_{\max}}{1 + \exp\left[-\left(\frac{\text{conc} - 93\text{mM}}{21\text{mM}}\right)\right]} \quad (1)$$

where *conc* is the iron nitrate concentration applied on the substrate,  $\rho_{\max} = 0.28 \text{ mgcm}^{-2}$  is the maximal average CNT density measured on the sample, and 21 mM and 93 mM are the calculated concentration of the precursor corresponding to the minimum needed to measure a CNT density and to half the maximal density of synthesised CNTs, respectively.

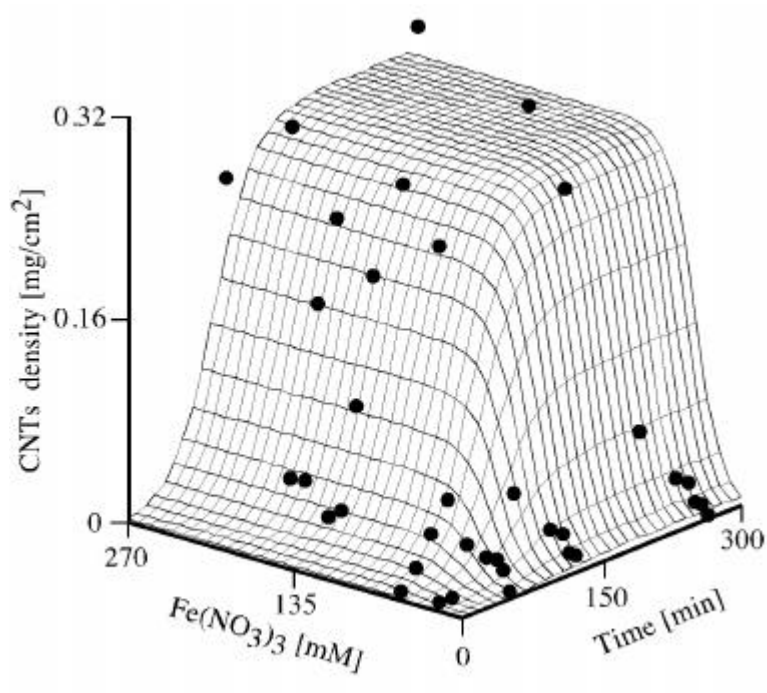


Figure 6.

Measured (circles) and calculated (Eq.2) CNT density as a function of iron nitrate concentration and time of deposition.

#### 4.3.3 Rate of nanotube growth

A large amount of impurities like a-C forms during the first 15 minutes and with iron-nitrate concentrations below 60 mM, whereas carbon filaments mixed with a-C are synthesised with 120 and 150 mM. Randomly entangled CNTs are observed only from 30 minutes on for iron-concentrations between 30 and 60 mM, and above 60 mM aligned CNTs coated with an a-C layer are synthesised. The CNT density begins to increase significantly only after 30 minutes of deposition and reaches the maximum value  $\rho_{\max}$  after 65 minutes. The length increased also from 30 minutes of deposition on and reaches a maximum value of 30  $\mu\text{m}$  after 65 minutes.

The experimental dependence of the CNT density on the iron-nitrate concentration influence (previous section) and on the deposition time, can be expressed by Eq.2, which was used to draw the three dimensional plot presented in the Figure 2:

$$r(\text{conc}, t)[\text{mg}/\text{cm}^2] = 0.28 \cdot \frac{1}{1 + \exp\left[-\left(\frac{\text{conc} - 93\text{mM}}{21\text{mM}}\right)\right]} \cdot \frac{1}{1 + \exp\left[-\frac{(t - 37\text{min})}{10\text{min}}\right]} \quad (2)$$

The highest density is obtained with very compact films of well-aligned CNTs that grow preferentially perpendicular to the substrate (Fig.4f). A compact a-C layer (Fig.4e-f) forms at the top of the well-aligned CNTs when the reactor is purged with 500 sccm of N<sub>2</sub> at the end of the deposition. In this case, the residual C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> volume in the reactor diminishes exponentially with time, depending on the reaction velocity of residual CNT synthesis or of graphite activity (Fig.2b). This implies that CNTs are still synthesised at the beginning of the purging. Impurities like a-C are produced when the C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> concentration decreases below the value necessary to sustain CNT growth (*cf. section 4.3.3*) (Fig.2a), which produces a compact layer on the synthesised CNTs (Fig.4f).

We can proceed in two different ways to avoid the formation of this a-C layer that caps the CNTs at concentrations higher than 120 mM. Firstly, we use an oxygen plasma treatment (400 Watt during 15 minutes with 5 ml·min<sup>-1</sup> of O<sub>2</sub> at a pressure of 0.003 mbar) in order to remove to a great extent the contaminating a-C layer. Secondly, we evacuate directly the reaction atmosphere at the end of the deposition instead of purging the furnace with 500 sccm of N<sub>2</sub> during the 5 last minutes. This process allows us to produce high yield of randomly entangled CNTs (Fig.2c).

#### **4.3.4 Growth mechanism**

Many parameters, including the catalyst concentration, the temperature, the growth time, the gas composition and flow rate affect the nature of the carbon species in the final material [31]. The shape and size of the catalyst appears to play a key role. *Oberlin et al.* [32] observed that growth of thin primary fibres was due to a catalytic mechanism initiated by very small iron oxide particles that were reduced in pure iron by the presence of hydrogen in the furnace. Some authors claim that the active catalyst could be iron carbide such as Fe<sub>7</sub>C<sub>3</sub> [33], FeC [32] or Fe<sub>3</sub>C [34]. In order to explain the central cavity in the fibres, *Boehm et al.* [34] assumed that the carbon

layers might only nucleate on a specific face of the carbide crystals. *Baker et al.* reported that nanofibres are obtained from large Fe particles ( $>20\text{nm}$ ) similar to liquid droplets [35]. They suggested that acetylene decomposes on the exposed front surface of the metal particles in order to release hydrogen and carbon, which dissolves in the particle. The carbon then diffuses through the particle to form the body of the filament on the rear face of the metallic droplet. Recently *Baker et al.* [36] observed that CNTs were formed with the aid of smaller particles ( $<20\text{nm}$ ).

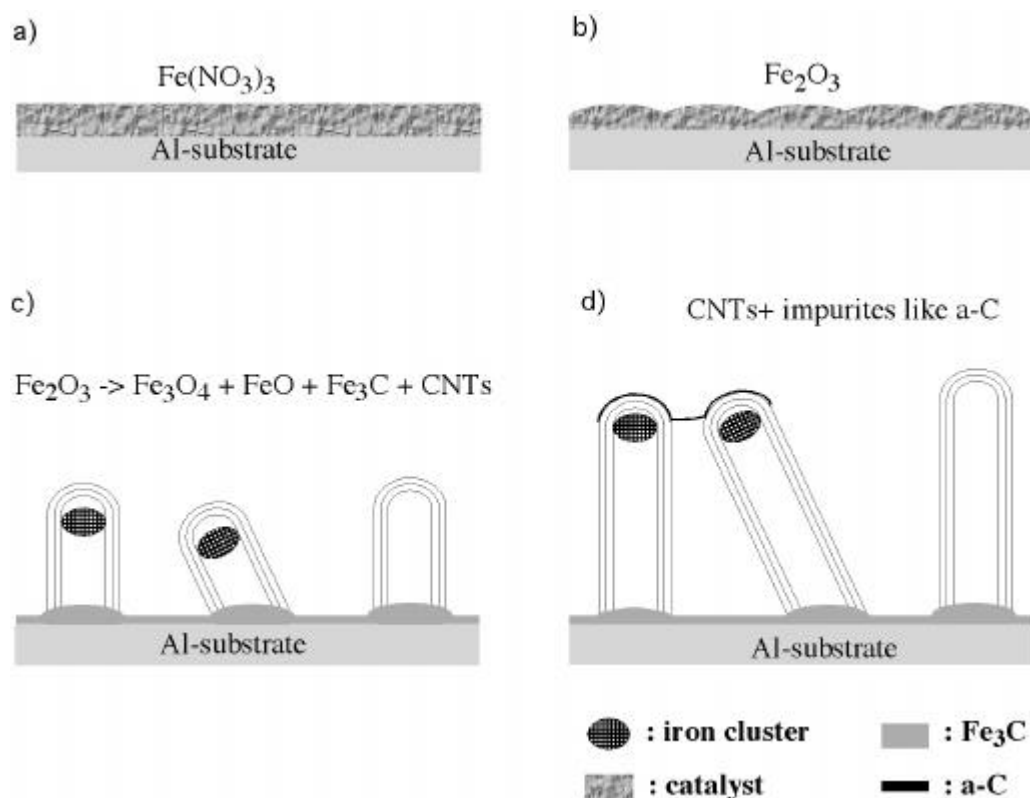


Figure 7.

*Suggested CNT growth mechanism (see text, section 3.4).*

However, in the present study it was found that the iron-nitrate solution deposited on the aluminium substrate formed a continuous layer and not individual particles, as shown on Fig.7a where the suggested growth mechanism is schematised. XPS and XRD measurements show that for concentrations above 30 mM the iron nitrate decomposes completely to a continuous amorphous iron oxide film, whereas for lower concentrations some residual iron-nitrate precursor is still detected (Fig.5). In-situ high temperature X-ray measurements (Fig.8) [30] reveal that the iron oxide layer transforms to a crystalline  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $\pm \text{Fe}_3\text{O}_4$ ) film during heating under nitrogen (Fig.7a,b). Fragmentation of the film and the formation of smaller particles occurred after acetylene was introduced into the reaction chamber (Fig. 7b, see Fig.4c, 6a,b).

The hematite crystals are reduced to intermediate oxides (magnetite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , wuestite  $\text{FeO}$ ) by the hydrogen released from the pyrolysis of the acetylene (Fig.8, lower trace). Wuestite is finally transformed to (metastable)  $\text{Fe}_3\text{C}$ . The reduction process is accompanied by a large volume decrease of the solids inducing fragmentation of the catalyst layer. The delay of 30 minutes between the introduction of the hydrocarbon gas and the onset of growth can be explained by the kinetics of the reduction process [30]. Particles with diameters under 20 nm occur only several minutes after the onset of the reduction process. CNTs growth is, therefore, slow at the beginning. Graphite layers encapsulate some of the carbide particles before they reach the critical dimension and they are inactivated as possible nucleation sites.

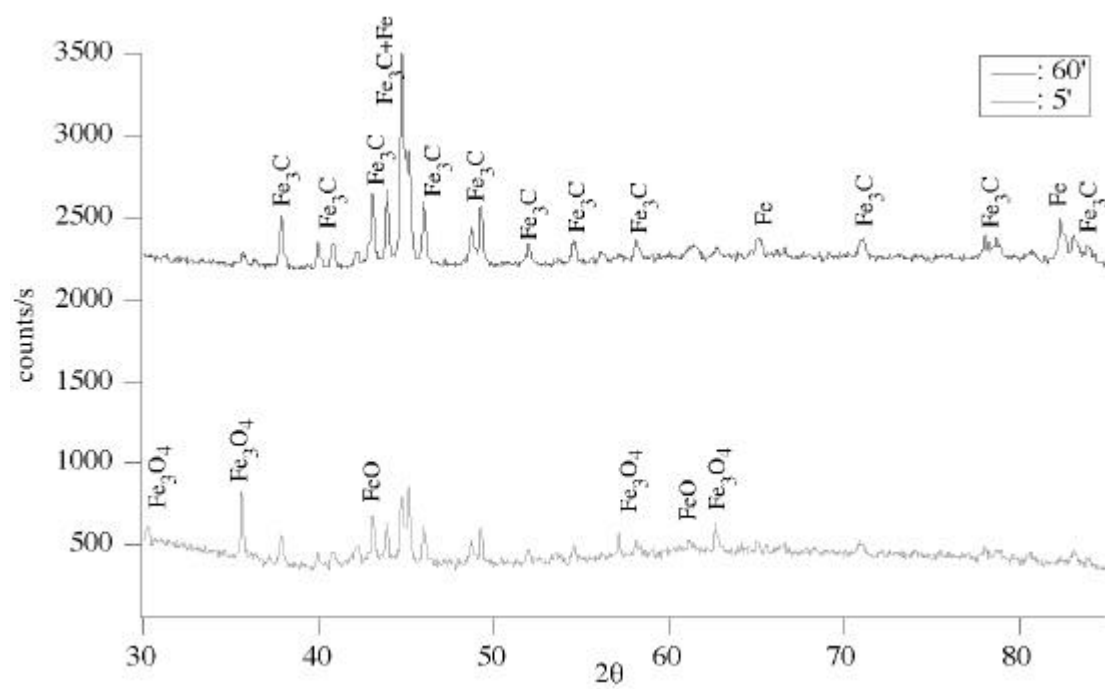


Figure 8.

*In-situ powder X-ray diffraction patterns acquired at 650°C after 5' (lower trace) and 60' (upper trace) exposure to  $\text{C}_2\text{H}_2$  on a glass substrate with 60mM of iron nitrate. Both samples still contain some oxide remnants [30].*

The increase in the iron nitrate concentration results in a thicker layer. The fragmentation of such a layer produces a larger number of potential nucleation sites however CNTs formation is restricted to particles formed close to the surface. Therefore, the number of nucleation sites can therefore not be the only parameter responsible for the observed increase in CNT density with increasing nitrate concentration. The increase in density is also the result of increasing tube length with increasing nitrate concentration. In order to explain this, one has to remember that the catalyst does not only serve as nucleation sites, but also promotes the pyrolysis of

acetylene. The surface of the particles that are encapsulated or taken up as nucleation sites for CNTs, are not accessible to the acetylene molecules and are not available for the pyrolysis reaction. In a thicker layer the reduction process takes longer thus producing new surfaces, which are available for a longer time. There are also enough particles formed away from the surface, which can serve for the promotion of the acetylene pyrolysis. The asymptotic behaviour of the CNT density for solution concentrations above 150 mM (Fig 2), e.g. the very slow growth for tubes longer than 30  $\mu\text{m}$ , may be due to the increase of the diffusion path for acetylene molecules across the CNT layer down to the iron carbide layer. The CNTs already produced form a diffusion barrier between the gas stream and the catalyst layer. The importance of having enough active surfaces for catalysing the pyrolysis has been shown in low temperature CVD experiments (500 –550  $^{\circ}\text{C}$ ) using Co-Ni particles as nucleation sites. Without adding platinoids, which do not act as nucleation sites but are strongly catalysing the acetylene breakdown, no CNTs are observed [37]. Similar observations are made in pyrolysis reactors, where periodic decoking and regeneration of the catalyst is necessary [38].

A second transformation within the catalyst layer has been observed in-situ X-ray experiments. After 20 to 30 minutes of exposure to the acetylene-nitrogen atmosphere, the iron carbide starts to decompose into metallic iron and graphite [30], a process known as dusting in steel making industry [39] (Fig.1, upper trace). This reaction is also accompanied by a decrease in solid volume and contributes to the reduction in grain size. The onset of dusting observed in the in-situ XRD experiments coincides with the steep increase in CNT production observed in the present CVD experiments.

The parallel growth of the tubes only observed in experiments with high concentrations may be explained by steric hindrance. A high number of nucleation sites leads to a high density of simultaneously growing CNTs, with the only unimpeded growth direction for the latter being perpendicular to the substrate.

Iron carbide clusters can be observed at the base as well as at the tip of the CNTs. The nucleation of the CNTs appears to occur at both the free surface of the particles (base growth) as well as at the interface between particles and substrate or between particles (top growth) (Fig. 7c,d). The alignment of the CNTs is only maintained when nitrogen is introduced into the chamber at the end of the synthesis runs. The nitrogen dilutes the concentration of acetylene and produces an amorphous

deposit similar to those obtained using low acetylene concentrations during the full duration of the synthesis (see Fig.2a). Under these conditions carbon is deposited as an amorphous layer onto the substrate, similar to the layer observed on top of the aligned CNTs after the nitrogen treatment. The amorphous deposit stabilises the previously deposited CNT " garden " - without it subsequent evacuation of the reaction chamber pumping seems to destroy the CNT alignment.

#### **4.4 Conclusions**

Our CNTs growth study, which has explored the most important parameters of the CVD process, has clearly demonstrated that CNTs grow in a wide range of deposition conditions. But the largest CNT density can be obtained only by controlling precisely parameters such as the time of deposition, the temperature and the iron-nitrate concentration. Furthermore, the observations of the catalyst behaviour carried out with SEM, XPS and X-ray diffraction allow us to suggest a growth mechanism. It turns out that the catalyst did not form distinct clusters but a rough film of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , coating uniformly the surface of the substrate for concentrations higher than 30 mM, that transformed into  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{FeO}$  and  $\text{Fe}_3\text{C}$  following the introduction of  $\text{C}_2\text{H}_2$ . After 20 to 30 minutes of exposure to the acetylene-nitrogen atmosphere, the iron carbide started to decompose into Fe and graphite, this process coinciding with the onset of CNT growth. TEM and SEM observations allowed to conclude that the CNTs were synthesised on iron carbide clusters.

## 4.5 References

- [1] S. Iijima, Nature 354 (1991) 56.
- [2] P. Bernier, W. Maser, C. Journet, A. Loiseau, M.L. De la Chapelle, S. Lefrant, et al. Carbon 36 (1998) 675.
- [3] S.J. Tans, A.R.M. Verschueren, C. Dekker, Nature 393 (1998) 49.
- [4] S.J. Tans, M.H. Devoret, H. Dai, A. Thess, R.E. Smalley, L.J. Geerligs, C. Dekker, Nature 386 (1997) 474.
- [5] A.C. Dillon, K.M. Jones, T.A. Bekkedahl, C.H. Kiang, D.S. Bethune, M.J. Heben, Nature 386 (1997) 377.
- [6] R. Chahine, T.K. Bose, Int. J. Hydrogen Energy 19 (1994) 161.
- [7] Ch. Nützenadel, A. Züttel, D. Chartouni, L. Schlapbach, Electrochemical and Solid State Lett. 2 (1999) 30.
- [8] A. Züttel, P. Sudan, Ph. Mauron, T. Kiyobayashi, Ch. Emmenegger, L. Schlapbach, Int. J. Hydrogen Energy 27 (2002) 203.
- [9] A.G. Rinzler, J.H. Hafner, P. Nikolaev, L. Lou, S.G. Kim, D. Tomanek, P. Nordlander, D. T. Colbert, R.E. Smalley, Science 269 (1995) 1550.
- [10] W.A. de Heer, A. Châtelain, D. Ugarte, Science 270 (1995) 1179.
- [11] J-M. Bonard, , H. Kind, Th. Stöckli, L-O. Nilsson, Solid-State Electronics 45, (2001) 893.
- [12] H. Kind. J-M. Bonard, Ch. Emmenegger, L. Nilsson, K. Hernadi, E. Maillard-Schaller, L. Schlapbach, L. Forro, K. Kern, Adv. Mater. 15 (1999) 1285.
- [13] S. Fan, M.G. Chapline, N.R. Franklin, T.W. Tombler, A.M. Cassel, H. Dai, Science 283 (1999) 512.
- [14] S.S. Xie, W.Z. Li, Z.W. Pan, B.H. Chang, L.F. Sun, Eur. Phys. J.D 9 (1999) 85.

- [15] J.H. Hafner, C.L. Cheung, T.H. Oosterkamp, C.M. Lieber, *Journal of Physical Chemistry B* 105 (2001) 743.
- [16] L.P. Biro, S. Lazarescu, P. Lambin, P.A. Thiry, A. Fonseca, J.B. Nagy, A.A. Lucas, *Phys. Rev. B* 56 (1997) 12490.
- [17] J.H. Hafner, Ch. Li Cheung, Ch. M. Lieber, *Nature* 398 (1999) 761.
- [18] T. Morimoto, K. Hiratsuka, Y. Sanada, K. Kurihara, *J. Power Source* 60 (1996) 239.
- [19] Ch. Niu, E. K. Sichel, R. Hoch, D. Moy, H. Tennent, *Appl. Phys. Lett.* 70 (1997) 1480.
- [20] P. J. Mahon, G. L. Paul, S. M. Keshishian, A. M. Vassalo, *J. of Power Source* 91 (2000) 68.
- [21] H. Kind, J.M. Bonard, L. Forrò, K. Kern, K. Hernadi, L-O. Nilsson, L. Schlapbach, *Langmuir* 16 (2000) 6877.
- [22] S. Bandow, S. Asaka, Y. Saito, A.M. Rao, L. Grigorian, E. Richter, P.C. Eklund, *Phys. Rew. Lett.* 80 (1998) 17.
- [23] D.-C. Li, L. Dai, S. Huang, A. W.H. Mau, Z. L. Wang, *Chem. Phys. Lett* 316 (2000) 349.
- [24] G.D. Renshaw, C. Roscoe, P.L. Walker, *J. of Catalys.* 18 (1970) 164.
- [25] G.G. Tibbetts, *J. of Crys. Growth* 66 (1984) 632.
- [26] J.-F. Colomer, C. Stephan, S. Lefrant, G. Van Tendeloo, I. Willems, Z. Konya, A. Fonseca, Ch. Laurent, J.B. Nagy, *Chem. Phys. Lett.* 317 (2000) 83.
- [27] Ch. Emmenegger, Ph. Mauron, A. Züttel, Ch. Nützenadel, A. Schneuwly, R. Gallay, L. Schlapbach, *Appl. Surf. Sci.* 162-163 (2000) 452.
- [28] Y Gao, J Liu, M Shi, SH Elder, JW Virden, *Appl. Phys. Lett.* 74 (1999) 3642.

- [29] O.M. Küttel, O. Groening, Ch. Emmenegger, L. Schlapbach, Appl. Phys. Lett. 73 (1998) 15.
- [30] A. Lepora, Thèse, *Gas-mixing techniques for the synthesis and characterisation of iron based minerals and catalysts*, University of Fribourg Switzerland, 2002.
- [31] Ch. Laurent, E. Flahaut, A. Peigney, A. Rousset, New J. Chem. (1998) 1229.
- [32] A. Oberlin, M. Endo, T. Koyama, J of Cryst. Growth 32 (1976) 335.
- [33] W.R. Ruston, M. Warzee, J. Hennaut, J. Waty, Carbon 7 (1969) 47.
- [34] H.P. Boehm, Carbon 11 (1973) 583.
- [35] R.T.K. Baker, M.A. Barber, P.S.Harris, F.S. Feates, R.J. Waite, J. of Catalys. 26 (1972) 51.
- [36] R.T.K. Baker, N.M. Rodriguez, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 349(Novels Forms of Carbon) (1994) 251.
- [37] Y.C. Coi, Y.M. Shin, Y.M. Lee, B.S. Lee, G.S. Park, W.B. Choi et al., Appl. Phys. Lett. 76 (2000) 2367.
- [38] H.J. Grabke, E.M. Muller-Lorenz, Mater. and Corrosion 49 (1998) 321.
- [39] H.J. Grabke, E.M. Muller-Lorenz, J. Klower, D.C. Agarwal, Mater. Performance 37 (1998) 58.

## Chapitre 5

### Condensateurs électrochimiques à double couche (ECDL)

Le principe de la double couche fut développé et mis à jour pour la première fois par *Helmholtz*, il y a plus de 100 ans. Ce concept d'énergie associé à la distribution de charges à l'interface entre l'électrode et l'électrolyte dépend grandement du type d'électrode et du sel conducteur baignant dans l'électrolyte. Il est intéressant de voir l'évolution historique du modèle de la double couche. Comment sont arrangés les ions solvatés à l'interface de l'électrode ?

#### 5.1 Modèles de la double couche

##### 5.1.1 Le modèle de *Helmholtz*

Pour une électrode chargée positivement, la distribution des charges est présentée de façon simplifiée (Fig.1) [1]. La couche est constituée d'ions solvatés. Le plan qui passe par le centre de ces ions est nommé surface externe de *Helmholtz* (SEH). Dans le cas le plus simple, la densité de charge à la SEH est égale et opposée à la densité de charges de l'électrode. C'est la représentation de l'interface donnée par *Helmholtz* [2-3] où les ions solvatés forment une double couche électrique rigide avec l'électrode. Cette couche est appelée double couche de *Helmholtz*. La chute de potentiel entre l'électrode et l'électrolyte dans ce cas est linéaire et l'interface est équivalente du point de vue électrique à un condensateur plan parallèle.

La relation entre la densité de charge  $\mathbf{d}$  et le potentiel  $\mathbf{j}$  est donnée par l'équation de *Poisson* [1]:

$$\text{div} \cdot \text{grad} \mathbf{j} = \frac{d^2 \mathbf{j}}{dx^2} = -\frac{4\pi \cdot \mathbf{d}}{\epsilon}$$

On considère que la SEH est constituée de charges ponctuelles et ainsi l'espace entre l'électrode et la SEH est libre de charge et ainsi  $\mathbf{d} = 0$ . Ce qui nous donne :

$$\frac{d\mathbf{j}}{dx} = 0$$

Et ainsi, nous avons un potentiel linéaire entre l'électrode et la SEH.

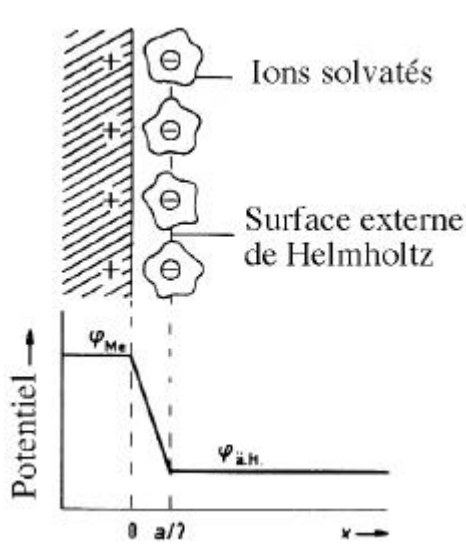


Figure 1.

Double couche selon le modèle de Helmholtz et variation linéaire du potentiel à l'interface [1].

Ce modèle présente deux principaux défauts. Premièrement, l'interaction entre l'électrode et la première couche d'ions solvatés est négligée. Deuxièmement, la concentration de l'électrolyte n'est pas du tout prise en compte dans le cas de l'évaluation du potentiel.

$a/2$  est l'épaisseur de la double couche, égale au demi diamètre des ions solvatés.

### 5.1.2 Le modèle de Gouy et Chapmann

Le modèle de la double couche est simple, mais il ne réussit pas à expliquer les résultats expérimentaux, surtout pour les solutions électrolytiques ayant de faibles concentrations.

Pour cette raison, au début du siècle passé *Gouy* [4] et *Chapmann* [5] ont développé indépendamment un modèle de la double couche. Dans leur modèle, ils considèrent le potentiel appliqué et la concentration de l'électrolyte qui influencent tous les deux la capacité de la double couche. *Gouy* et *Chapmann* proposent un modèle où les ions formant la charge électrique de l'interface du côté de l'électrolyte ne sont plus localisés en totalité dans le plan de *Helmholtz*, mais ont une distribution décroissante avec la distance de l'électrode. Cette distribution résulte de l'équilibre entre les forces de nature électrique et celles de nature thermique. La double couche devient alors une couche diffuse.

La chute de potentiel va avoir elle aussi une décroissance avec la distance de l'électrode en tendant asymptotiquement vers zéro au sein de la solution électrolytique. Cette approximation faite par *Gouy* et *Chapmann* permet de considérer les ions comme des charges électriques ponctuelles comme illustrées sur la Figure 2.

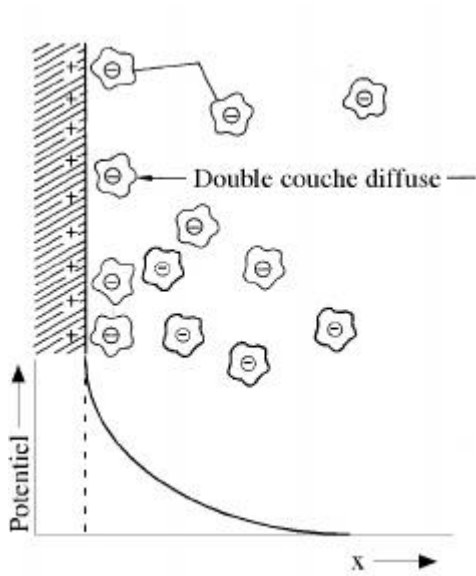


Figure 2.

Modèle de Gouy et Chapman.

On ne retrouve pas la double couche électrique compacte comme décrite par *Helmholtz* mais des ions solvatés se déplaçant de manière libre et formant ainsi une double couche diffuse. Si on suppose que la surface de l'électrode est plane, alors la densité de charge  $d(x)$  peut être écrite, conformément à l'équation de Poisson :

$$d(x) = -e \cdot \frac{d^2 j(x)}{dx^2}$$

Où  $e$  est la permittivité de la solution et  $j(x)$  le potentiel au point  $x$

La densité de charge peut être aussi exprimée comme la somme des densités de charge pour toutes les espèces en solution, densités qui peuvent être exprimées comme le produit de la concentration et de la charge par mole.

$$r(x) = \sum_i z_i F C_i(x)$$

où  $F$  est la constante de *Faraday*,  $z_i$  le nombre de charge et  $C_i(x)$  la concentration de l'espèce  $i$  au point  $x$ . La loi de distribution de *Boltzmann* donne le rapport des concentrations des particules qui ont des énergies potentielles différentes:

$$\frac{C_i(x)}{C_i^*} = \exp\left(\frac{-[E_i(x) - E_i^*]}{RT}\right)$$

où  $C_i^*$  et  $E_i^*$  sont respectivement la concentration et l'énergie potentielle de l'espèce  $i$  loin de l'électrode, en solution,  $R$  est la constante de *Boltzmann* et  $T$  la température. L'énergie potentielle pour une mole s'écrit comme le produit de la charge et du potentiel électrique :

$$E_i^*(x) = z_i F j(x)$$

Comme le potentiel loin de l'électrode, en solution, est nul, le rapport des concentrations devient :

$$\frac{C_i(x)}{C_i^*} = \exp\left(\frac{-z_i F j(x)}{RT}\right)$$

La densité de charge exprimée conformément à l'équation de *Poisson* et la densité de charge exprimée en termes de la distribution de *Boltzmann* donnent :

$$-e \frac{d^2 \mathbf{j}(x)}{dx^2} = \sum_i z_i F C_i^* \exp\left(\frac{-z_i F \mathbf{j}(x)}{RT}\right)$$

À l'aide de la simplification mathématique  $\frac{d^2 \mathbf{j}}{dx^2} = \frac{1}{2} \cdot \frac{d}{d\mathbf{j}} \left(\frac{d\mathbf{j}}{dx}\right)^2$  on obtient finalement pour un électrolyte possédant deux espèces ioniques en solution où  $z_+ = z_- = z$  et  $C_+^* = C_-^* = C^*$

$$\frac{d^2 \mathbf{j}(x)}{dx^2} = \frac{8RT}{e} \cdot C^* \sinh^2\left(\frac{zF\mathbf{j}(x)}{2RT}\right)$$

L'extraction de la racine carrée conduit à deux solutions : une positive et l'autre négative. Seule l'une d'entre elles correspond à la situation physique réelle. Ici, on peut faire l'observation suivante :

- si l'électrode est chargée positivement  $\mathbf{j}(0) > 0$  alors le gradient de potentiel est négatif  $d\mathbf{j}(x)/dx < 0$

2. si l'électrode est chargée négativement  $\mathbf{j}(0) < 0$ , alors  $d\mathbf{j}(x)/dx > 0$ .

Il en résulte que seule la racine négative est correcte :

$$\frac{d\mathbf{j}(x)}{dx} = -\sqrt{\frac{8RTC^*}{e}} \sinh\left(\frac{zF\mathbf{j}(x)}{2RT}\right)$$

Cette relation fait la liaison entre le gradient de potentiel, ou le champ électrique, et le potentiel à n'importe quelle distance de l'électrode. L'expression de la charge totale  $Q$  comprise dans une surface fermée  $S$  est donnée par la loi de Gauss  $Q = \oint_S \mathbf{e} \cdot \vec{E} \cdot d\vec{A}$

L'intensité du champ électrique est égale à moins le gradient du potentiel :

$$\vec{E} = -\frac{d\mathbf{j}(x)}{dx}$$

La densité de charge totale en solution  $q_s$  se déduit de :

$$q_s = \frac{Q_s}{A} = \lim_{x \rightarrow 0} e \frac{d\mathbf{j}(x)}{dx} = -q_M = -\sqrt{8RTC^*} e \sinh\left(\frac{zF\mathbf{j}(0)}{2RT}\right)$$

où  $q_M$  est la densité de charge dans le métal.

Ainsi, on peut déduire la capacité différentielle par unité de surface de l'interface métal-solution :

$$C = \frac{q_M}{j_M} = zF \sqrt{\frac{2C^* e}{RT}} \cosh\left(\frac{zF j_M}{2RT}\right)$$

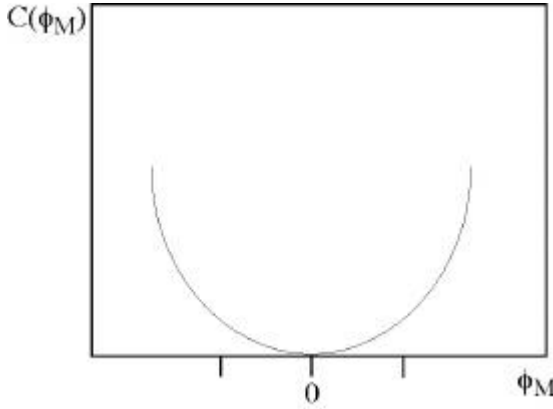


Figure 3.

La variation de la capacité de l'interface métal solution selon le modèle de Gouy-Chapmann.

Dans le modèle de *Gouy et Chapmann* la double couche se transforme en couche diffuse et la capacité de l'interface est loin d'être la capacité d'un condensateur classique, elle varie avec le potentiel de l'électrode. Le modèle de *Gouy-Chapmann* s'approche des données expérimentales seulement pour des potentiels et des concentrations faibles [6-7].

### 5.1.3 Le modèle de Stern

Le modèle de *Stern* [8] est une combinaison des modèles de *Helmholtz* et *Gouy-Chapman*. *Stern* n'a pas fait l'approximation de charges ponctuelles du modèle de la couche diffuse et il a considéré que les ions ne peuvent pas s'approcher de l'électrode au-delà d'une distance critique.

D'un point de vue électrique l'interface métal-solution prise en totalité est neutre. La densité de charge de métal  $q_M$  doit être égale et de signe contraire à la charge dans la solution  $q_S$ . Les porteurs de charge en solution, selon la théorie de *Stern*, ont la même distribution que dans le cas de la couche diffuse avec la différence que la distribution ne commence pas à la surface de l'électrode ( $x=0$ ), mais à partir de la SEH. Ce qui implique deux chutes de potentiel :

$$j_M - j_S = (j_M - j_H) + (j_H - j_S)$$

où  $\phi_M$  est le potentiel de l'électrode et  $\phi_S$  le potentiel au sein de l'électrolyte,  $\phi_H$  le potentiel en solution au SEH.

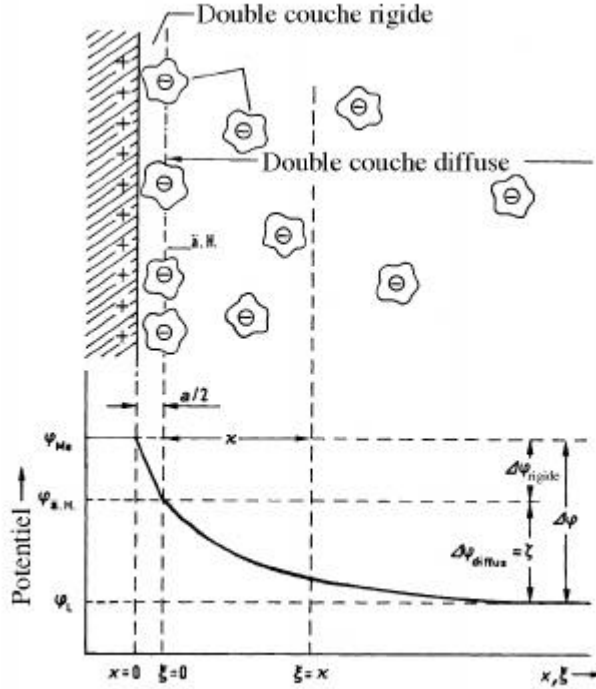
La dérivée de la relation précédente par rapport à la charge  $q_M$  de l'électrode donne :

$$\frac{j_M - j_S}{q_M} = \frac{j_M - j_H}{q_M} + \frac{j_H - j_S}{q_M}$$

Chaque terme de cette relation représente l'inverse d'une capacité différentielle, soit :

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{Helmholtz}} + \frac{1}{C_{G-Chap}}$$

où, la capacité différentielle de l'interface métal-solution est, dans le modèle de *Stern*, donnée par la capacité de la double couche électrique de *Helmholtz* en série avec la capacité de couche diffuse de *Gouy-Chapmann* (Fig.4).



Dans le modèle de *Stern*, une partie des ions est liée à l'électrode et une autre partie est diffuse au sein de la solution électrolytique.

Les résultats expérimentaux de *Grahame* confirment que le modèle de *Stern* est supérieur aux autres modèles [7].

Figure 4.

La distribution de potentiel est linéaire jusqu'à SEH, puis au-delà décroît approximativement de façon exponentielle vers zéro.

La capacité de la couche diffuse pour un électrolyte possédant deux espèces ioniques en solution (zz) est donnée par l'équation de *Gouy-Chapmann*. La capacité est directement proportionnelle à la racine carrée de la concentration. Si la concentration d'électrolyte augmente, alors la capacité  $C_{G-Chap}$  augmente aussi pendant que  $C_{Helmholtz}$  reste constante. Pour des valeurs très grandes de la concentration, dans l'expression ci-dessus, l'influence de la capacité diffuse par rapport à la capacité de la double couche est négligeable et la capacité totale est approximativement :

$$\frac{1}{C} \cong \frac{1}{C_{Helmholtz}} \Leftrightarrow C \cong C_{Helmholtz}$$

Cela signifie que pour des concentrations suffisamment grandes, la majorité des charges électriques de la solution électrolytique se trouvent dans la SEH ou dans une région très proche. Pour des concentrations très petites, le rapport change et la capacité totale est donnée par la capacité de la couche diffuse, c'est-à-dire que

l'interface métal-solution correspond au modèle de couche diffuse avec des charges électriques éparpillées en solution, avec une distribution qui résulte de l'équilibre des forces thermiques et électriques.

*Grahame* [7] développa un modèle constitué de trois régions, soit la surface interne de *Helmholtz*, la SEH et la couche de diffusion. La différence avec le modèle de *Stern* vient de l'existence d'une adsorption spécifique. L'ion adsorbé spécifiquement à la surface de l'électrode perd sa solvation et ainsi obtient la même charge que l'électrode et de plus une liaison forte. Ce modèle fut testé et prouvé par *Bockris et al.* [9] mais ne diffère que très peu de celui de *Stern* et ceci uniquement pour les potentiels élevés.

## 5.2 Caractéristiques des ECDL basés sur les CNT et le charbon actif

Les condensateurs électrochimiques à double couche (ECDL) présentent un compromis entre les batteries (Ni-Cd) et les condensateurs conventionnels

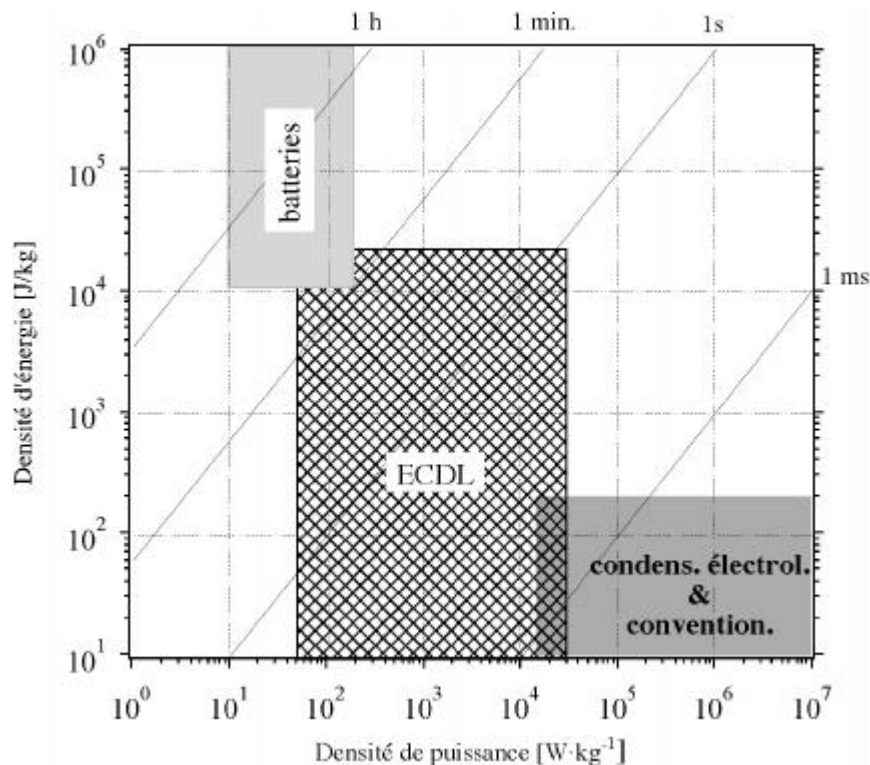


Figure 5.

Graphe de Ragone: énergie disponible des différentes applications de stockage d'énergie pour des puissances fixes selon le temps caractéristique correspondant [10].

En effet, les ECDL doivent pouvoir produire une puissance spécifique de 1 à 10  $\text{kW} \cdot \text{kg}^{-1}$  [11] correspondant à une énergie spécifique de 0.5 à 10  $\text{Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$  [12]. Les

régions de travail de ces différentes applications peuvent être représentées à l'aide d'un graphe de *Ragone* (Fig.5). Les électrodes des ECDL doivent être composées d'un matériel actif chimiquement stable, d'une large surface spécifique, d'une faible résistivité, d'une porosité optimale et d'une relative faible densité de masse. Ainsi les CNT et le charbon actif répondent au mieux à ces différents critères [13].

### 5.2.1 ECDL basés sur la synthèse directe des CNT et les pâtes de CNT

Les CNT synthétisés par la méthode CVD (*chap.2.3.3*) sur des électrodes d'aluminium dans une direction orientée, et de préférence perpendiculaire à la surface offrent une large accessibilité aux ions solvatés (Fig.6). En outre, suivant le type de sel ( $(C_2H_5)_4NBF_4$  ou  $LiClO_4$ ), en particulier du diamètre sous leur forme solvatée [14], la capacité spécifique de la double couche optimale varie entre 62 et 124  $\mu F/cm^2$ . Ainsi, pour des CNT ayant une grande surface spécifique ( $m^2 \cdot g^{-1}$ ), la capacité totale nous permet d'espérer atteindre les quelques Faraday par surface géométrique et ceci pour des électrodes avec un diamètre de 2 cm (3.14  $cm^2$  de surface géométrique).

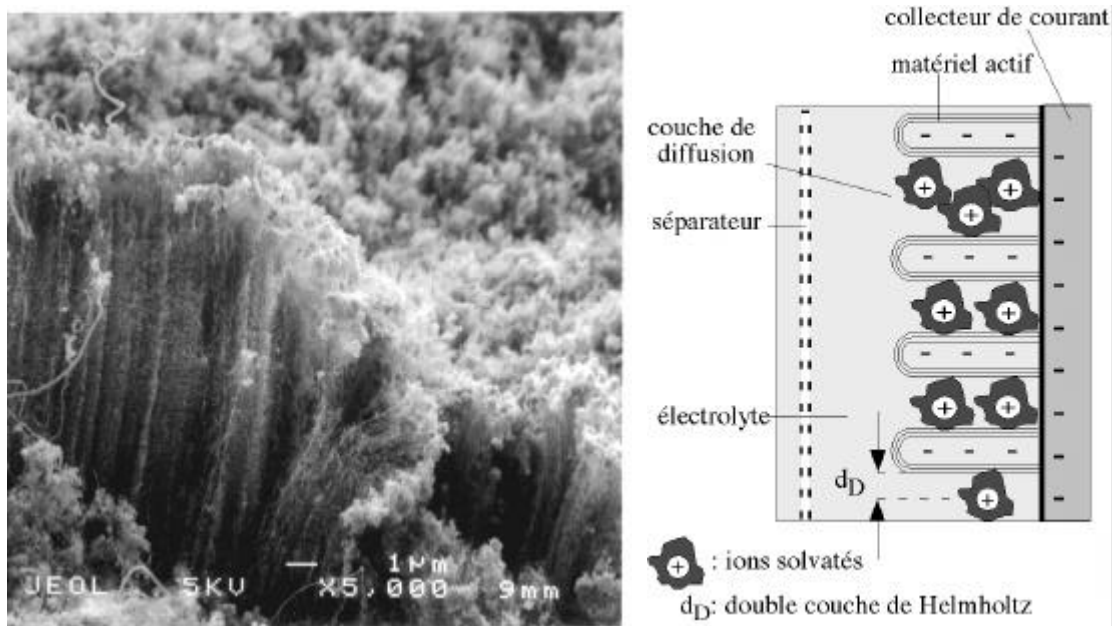


Figure 6.

*CNT orientés (à gauche) avec une morphologie favorable pour la diffusion des ions solvatés comme décrit sur le schéma de droite (SEM par J.-M. Bonard, EPFL).*

Afin de travailler avec des CNT ayant différentes surfaces spécifiques, ou produits par d'autres procédés de synthèse, nous avons également développé des pâtes de CNT. Cette technique nous permet de varier l'épaisseur de la couche active et ainsi d'observer son influence sur la capacité totale. Ce procédé, déjà connu et fortement

développé [15-16-17], ne permet pas de travailler avec des CNT orientés mais au contraire totalement désordonnés. Ce procédé de fabrication permet également de varier la densité gravimétrique ( $\text{gcm}^{-3}$ ) du matériel actif, ce qui influence considérablement la capacité par volume ( $\text{Fcm}^{-3}$ ) et par surface ( $\text{Fcm}^{-2}$ ).

### 5.2.2 ECDL développés à partir de charbon actif

Les premiers ECDL à base de charbon actif furent commercialisés à partir de 1978 par *Matsushita Electric Industrial Co.* (Osaka, Japan) [18] et *Nippon Electric Group* [19] et par *Pinnacle Research*. Leur développement n'a cessé de croître [20-21]. En effet, le charbon usuel en étant pulvérisé, concassé puis subissant des traitements à hautes températures ( $> 2300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) et sous une atmosphère de gaz contrôlée modifie la morphologie de ses pores et peut obtenir des surfaces spécifiques excédant les  $2000\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ . Les ECDL basés sur ce type de matériel actif et utilisés dans le cadre de nos mesures servent de référence par rapport à ceux fabriqués à l'aide des CNT. En outre, nous avons utilisé du charbon actif commercialisé et livré par la firme *Maxwell Technology* auparavant *Montena Components* (Rossens, CH).

Il existe trois technologies pour la fabrication du matériel actif à base de charbon actif :

- *Enduction* : Le charbon actif est imprégné d'un liant (typiquement du Téflon ou une cellulose), puis pressé pour obtenir des pastilles, ou une pâte. C'est la technologie *Maxwell* et *Alcatel A.R.* Un supercondensateur est alors obtenu par addition d'unités montées en parallèle, par exemple, l'électrolyte étant organique ou aqueux. L'intérêt de ce système réside dans la possibilité d'obtenir des capacités importantes, la quantité de matière active utilisée étant importante.
- *Extrusion* : Le charbon actif est mis sous forme de film après ajout à un polymère de type thermoplastique, qui sert de liant. L'extrusion du mélange permet d'obtenir des films homogènes de grande longueur (de l'ordre de plusieurs mètres), de faible épaisseur (50 à 800  $\mu\text{m}$ ) pouvant être enroulés en spirale (technologie *Bolloré*).
- *Tissus* : Il est possible d'utiliser également des tissus (ou des feutres) de carbone. Typiquement, on utilise un tissu obtenu à partir de PolyAcrylonitrile et activé physiquement, avec dans certains cas une co-activation chimique pour obtenir une porosité adéquate. Cette co-

activation chimique se fait au moyen de produits comme des hydroxydes de terre rare, de nickel, qui en réagissant avec le carbone, crée une porosité particulière. Ce procédé est connu, mais coûteux. Cette technologie est en développement.

### 5.3 La cellule test ECDL

La cellule test représentée schématiquement sur la Figure 7 permet de mesurer la capacité de deux électrodes en série ( $3.14 \text{ cm}^2$ ). Les électrodes, qui sont composées d'un collecteur (Al) et du matériel actif (CNT ou pâte de CNT), sont posées sur des contacts en or puis pressées tout en étant séparées par un papier poreux. Les deux structures métalliques (acier inox) de la cellule, après être pressées, sont vissées l'une dans l'autre afin d'assurer l'étanchéité avec le milieu externe.

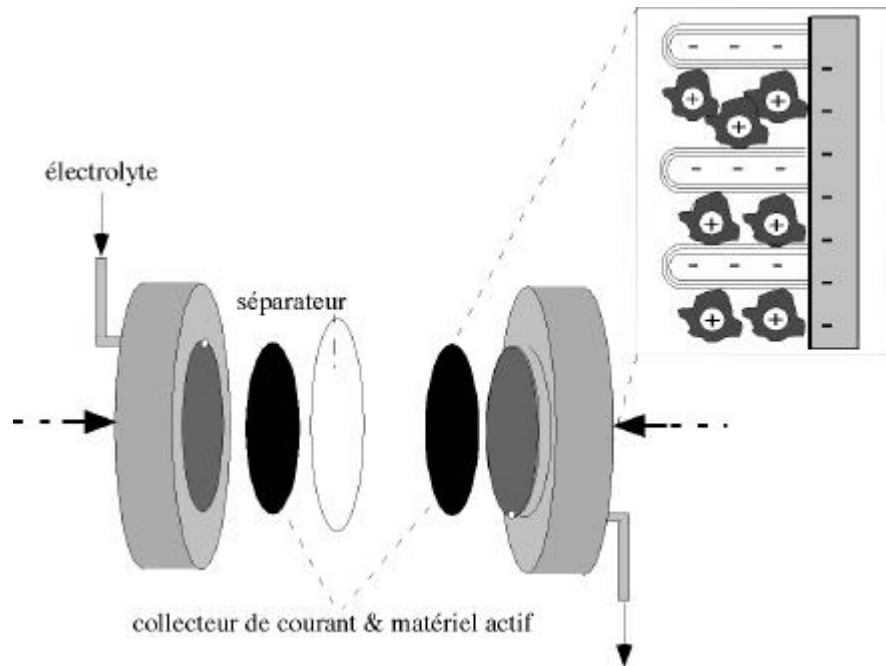


Figure 7.  
*Représentation schématique de la cellule ECDL test.*

#### 5.3.1 Les caractéristiques : l'électrolyte et le séparateur

Les ECDL, afin d'être performants en puissance et en énergie, requièrent de grandes capacités, de larges fenêtres de potentiel et une faible résistance interne. Pour ces raisons, l'électrolyte doit pouvoir fournir une grande capacité spécifique de la double couche, une décomposition pour de grands potentiels appliqués et une bonne conductibilité électrolytique. L'électrolyte doit pouvoir être utilisé sur une importante variation de température et finalement ne doit pas être nocif en ayant peu d'impact sur

l'environnement. L'électrolyte peut être soit aqueux, soit organique. L'un et l'autre présentent des avantages et des inconvénients qui sont cités dans le Tableau 1.

Électrolyte	Avantages	Inconvénients
<i>aqueux</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- grande conductibilité électrolytique</li> <li><b>3.</b> peu coûteux</li> <li>- faible impact sur l'environnement</li> <li><b>4.</b> ne nécessite pas de fermeture hermétique afin d'être isolé avec l'humidité externe</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- faible voltage de décomposition (1.23 V pour l'eau)</li> <li><b>5.</b> variation restreinte de la température opérationnelle (0 à 100 °C)</li> <li><b>6.</b> propriétés corrosives restreignant le choix des composants métalliques</li> </ul>
<i>organique</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li><b>7.</b> haut voltage de décomposition</li> <li><b>8.</b> large variation de température opérationnelle</li> <li><b>9.</b> propriétés non-corrosives: utilisation de composants métalliques bon marché.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li><b>10.</b> faible conductibilité électrolytique</li> <li><b>11.</b> nécessite une fermeture hermétique afin d'être isolé avec l'extérieur</li> <li><b>12.</b> grand impact sur l'environnement</li> <li><b>13.</b> coûteux</li> </ul>

Tableau 1.  
Caractéristiques des électrolytes aqueux et organiques.

Les ECDL utilisant des électrodes de charbon actif et un électrolyte aqueux furent inventés par *General Electric Co.* [22] et développés par *The Standard Oil Co.* [23]. Les ECDL développés avec des électrolytes organiques furent lancés sur le marché dans les années 1980 [24].

L'électrolyte avec lequel nous travaillons est un électrolyte organique (acétonitrile +  $(C_2H_5)_4NBF_4$ ) [13]. Le potentiel d'oxydation du  $((C_2H_5)_4NBF_4)$  est de 3.6 V et celui de la réduction est -3 V. La conductibilité  $((C_2H_5)_4NBF_4)$  est de  $56 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ , alors que celle de l'acétonitrile est de  $49.6 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ . L'acétonitrile fut étudiée et comparée avec le propylencarbonate ( $10.6 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) et le gamma-Butyrolacetone ( $14.3 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ ). Sa stabilité sur de grandes variations de température a montré que l'acétonitrile remplissait les meilleures conditions. En particulier, nous obtenions la plus large fenêtre de potentiel opérationnelle ( $\Delta U = 6 \text{ à } 7 \text{ V}$ ). Cependant, il est vrai que l'adjonction d'eau dans l'acétonitrile affectait fortement la fenêtre de potentiel pour le cas des électrodes d'Al. Pour cette raison, la cellule-test fut construite de manière à être imperméable à l'humidité extérieure.

Pour le séparateur, il existe peu de solutions : le séparateur le plus utilisé est sans doute le(s) Celgard(s) (type de plastique) ou le polypropylène (PPE), mais il existe aussi des séparateurs cellulotiques : papier cellulotique + fibres polymères de renfort. Le séparateur empêche tout contact entre les électrodes mais, par sa porosité, permet le passage des ions solvatés au sein de l'électrolyte. La porosité du séparateur peut considérablement améliorer la diffusion des ions. Le choix du séparateur permet aussi d'optimiser la résistance sérieelle de la cellule, en fonction de son épaisseur (Fig.8).

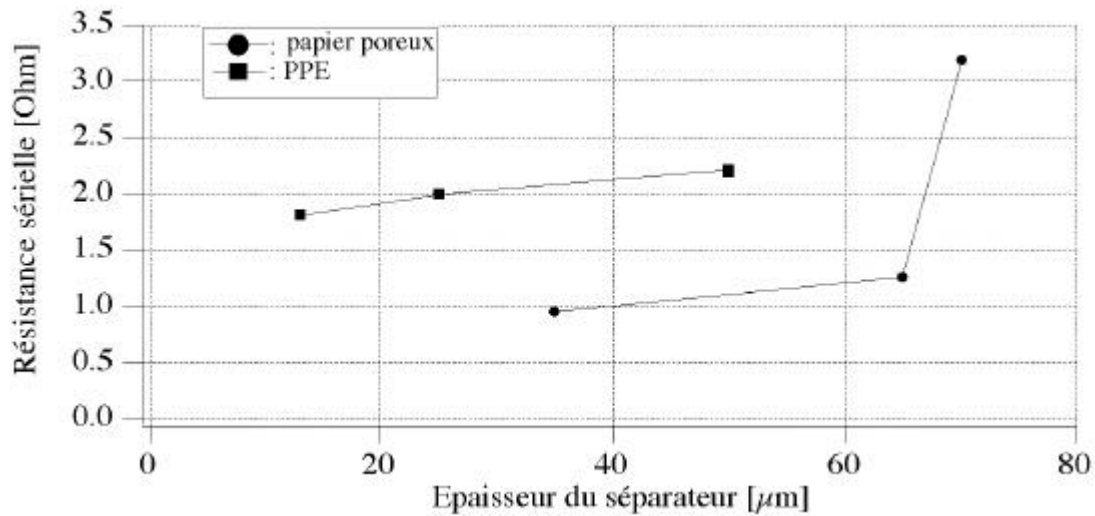


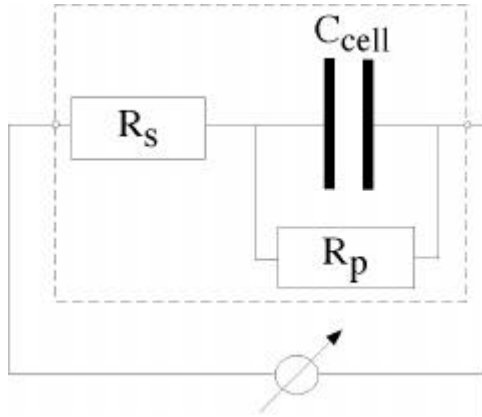
Figure 8.

*Influence de l'épaisseur du séparateur (papier poreux & PPE) sur la résistance sérieelle de la cellule.*

#### 5.4 Méthodes expérimentales

Pour tester les différents ECDL et afin de mesurer la capacité de chaque électrode, nous avons utilisé la spectrométrie d'impédance. Une interface potentiostat/gavanostat du type *Solartron 1186* et un analyseur fréquentiel du type *Solartron 1170* permettent d'effectuer la spectroscopie d'impédance. La voltamétrie cyclique ne fut pas expérimentée dans le cadre des mesures capacitives et de résistances. En l'occurrence, ces deux procédés permettent de mesurer la résistance sérieelle, parallèle et la capacité du circuit du ECDL représenté schématiquement sur la Figure 9. La résistance sérieelle interne est principalement déterminée par les contacts et l'électrolyte. Elle limite le courant et elle est responsable des pertes électriques. Pour obtenir des hautes puissances, il est nécessaire d'avoir une faible résistance sérieelle. La résistance parallèle, déterminée par

la cellule en elle-même, est responsable du temps de décharge du ECDL. Et cette valeur doit être aussi grande que possible.



$C_{cell}$ : la capacité de la cellule électrochimique avec 2 électrodes.

$R_s$ : résistance sérielle du ECDL

$R_p$ : résistance parallèle du ECDL

---: définit la cellule ECDL

Figure 9.

Schéma du circuit du ECDL.

#### 5.4.1 La spectroscopie d'impédance

L'impédance d'un circuit tel que celui de la Figure 9 est la résistance totale exprimée par :

$$Z = R_s + \frac{1}{i\omega C + \frac{1}{R_p}}$$

Ainsi, lorsqu'un signal AC d'une certaine amplitude est appliqué sur un tel circuit (Fig.9), il en ressort un décalage entre le signal réponse du courant et celui de la tension. En l'occurrence, la spectroscopie d'impédance va mesurer le décalage entre le signal d'entrée et le signal de sortie et ceci en fonction de la fréquence appliquée.

Lorsque la fréquence du signal est très grande, le circuit de la Figure 9 se comporte comme un conducteur et l'impédance totale  $Z$  devient :

$$\lim_{\omega \rightarrow +\infty} Z = R_s$$

Et ainsi pour les hautes fréquences, on mesure la résistance sérielle du circuit ECDL.

À très faible fréquence, l'impédance  $Z$  se comporte de la manière suivante :

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} Z = R_s + R_p$$

Le circuit se comporte comme un isolant et on peut mesurer la résistance parallèle et la résistance sérielle. Expérimentalement, la résistance parallèle tend vers l'infini et ainsi on ne peut la mesurer sur le graphe de Nyquist (Fig.10). Ainsi, en considérant la partie imaginaire  $\text{Im}Z$  du circuit ECDL (Fig.9), on peut calculer la capacité  $C_{cell}$  du ECDL à l'aide des équations suivantes :

$$\text{Im}Z = \frac{-wC}{w^2 C^2 + \frac{1}{R_p^2}}$$

$$C_{cell} = \frac{-1}{2\pi \nu \cdot \text{Im}Z} \text{ où } \nu \text{ est la fréquence [Hz] du signal appliqué.}$$

La Figure 10 est le résultat expérimental obtenu à partir d'électrodes de CNT. La capacité est calculée à partir de l'équation décrite ci-dessus.

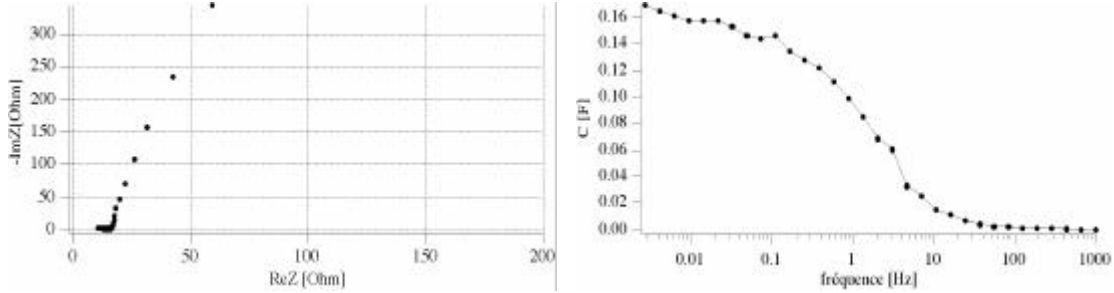


Figure 10.

Graphes de Nyquist pour 2 électrodes à base de pâte de CNT produits par synthèse sur un lit fluidisé (à gauche) - (à droite) la capacité en fonction de la fréquence appliquée.

#### 5.4.2 La voltammétrie cyclique

Il est aussi possible de mesurer la capacité d'un ECDL représentée schématiquement par la Figure 9, en effectuant des charges et décharges à courant constant sur une certaine fenêtre de potentiel. La décomposition de l'électrolyte définit la largeur de la fenêtre de potentiel. Ainsi, dans le circuit ECDL, la tension appliquée aux bornes de la cellule est égale à  $U_{cell} = U_C + I \cdot R_S$  et la capacité de la cellule est déduite à partir de la relation :

$$\begin{aligned} C_{cell} \cdot U &= Q \\ C_{cell} \cdot \frac{dU}{dt} &= \frac{dQ}{dt} \\ \frac{1}{C_{cell}} &= \frac{1}{I} \cdot \frac{dU}{dt} \end{aligned}$$

Le comportement idéal d'un ECDL est représenté dans le cas de la voltammétrie cyclique par une forme rectangulaire (Fig.11). Pour ce type de stockage d'énergie, le phénomène est purement électrostatique et ainsi le courant ne dépend pas du potentiel. D'autre part, si l'ECDL possède les propriétés d'une pseudocapacité [25-26], une déviation de la forme rectangulaire et des pics de la réaction redox apparaissent aux extrémités de la fenêtre de potentiel, phénomènes

caractéristiques d'une réaction pseudo-faradaïque. Dans ce cas, les charges stockées à l'interface dans l'ECDL sont fortement dépendantes du potentiel de l'électrode (Fig.11).

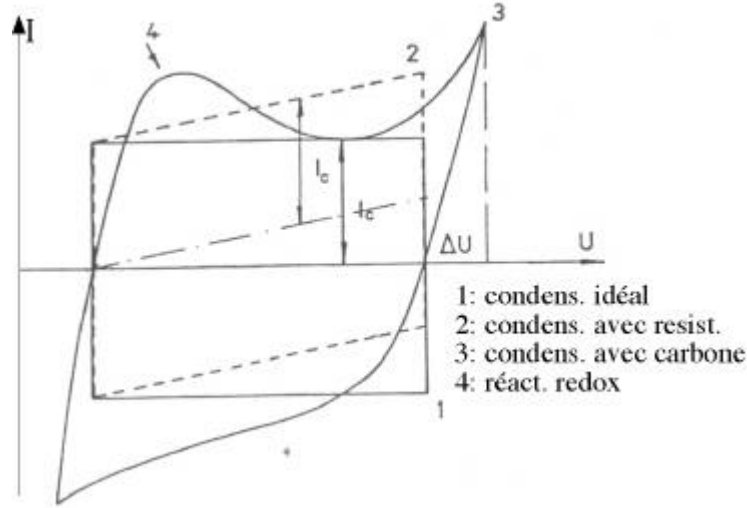


Figure 11.

*Caractéristiques typiques de la voltamétrie cyclique pour des charges/décharges d'un condensateur électrochimique [27].*

Pour mesurer la résistance parallèle, il suffit de charger l'ECDL à un certain potentiel  $U$  puis de le laisser se décharger durant un certain temps  $dt$  en n'appliquant aucun courant ( $I=0$ ) et ainsi on obtient:

$$\frac{1}{C} \cdot \frac{U}{\frac{dU}{dt}} = -R_p$$

La résistance série se mesure dès la charge initiale lorsque le potentiel augmente subitement de  $\Delta U$  et non de manière linéaire, ainsi  $R_s = \Delta U/I$ .

## 5.5 Prototypes

Au cours de nos études sur le matériel actif appliqué dans le cadre des ECDL, nous avons utilisé des électrodes d'une surface de  $3.14 \text{ cm}^2$ , correspondant ainsi à celle des contacts en or de la cellule ECDL. Afin de montrer la faisabilité du développement des ECDL pour une quelconque application possible, nous avons fabriqué [28] de petits prototypes ( $10 \text{ à } 15 \text{ cm}^2$ ) et avons mesuré leur capacité. Nous avons calculé leur densité d'énergie  $E$  et de puissance  $P$  par masse d'électrode ( $m_{\text{élect.}}$ ) à l'aide des équations suivantes:

$$E[Wh/kg] = \frac{1}{2} \cdot \frac{C \cdot U_{\max}^2}{3600 \cdot m_{\text{elect.}}}$$

$$P[W/kg] = \frac{U_{\max}^2}{4 \cdot R_s \cdot m_{\text{elect.}}}$$

où  $R_s$  est la résistance série de la cellule et  $U_{\max}$  le potentiel maximum défini par l'électrolyte.

En synthétisant les CNT dans les meilleures conditions, par le procédé CVD, sur des surfaces atteignant 30 cm<sup>2</sup>, nous pouvions obtenir, en les coupant, deux électrodes de 10 cm<sup>2</sup> et ainsi un prototype ECDL (Fig.12). Deux épaisseurs de pâte de CNT furent élaborées et finalement un prototype basé sur du charbon actif (surface BET = 912 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>) fut fabriqué.



Figure 12.

*Image d'un ECDL prototype basé sur la synthèse directe des CNT par la méthode CVD.*

L'étude de chaque matériel actif a permis de déterminer "le pourquoi" des différences de capacité, d'énergie et de puissance (chap.6 & 7).

Electrodes	C [F/cm <sup>2</sup> ]	C [F/g]	E [Wh/kg]	P [W/kg]
<i>CNT synth. sur Al</i>	0.0019	10	0.0016	0.46
<i>Pâte de CNT (50 µm)</i>	0.018	4	0.033	1.3
<i>Pâte de CNT (100 µm)</i>	0.036	7	0.023	0.59
<i>Charbon actif (200 µm)</i>	0.92	65	0.76	35

Tableau 2.

*Comparaison des performances des prototypes développés à partir de CNT et de charbon actif.*

## 5.6 Développement et perspectives

Le développement des ECDL à base de charbon actif a suscité un engouement majeur au début des années 1990. La raison est une demande accrue dans l'équipement en batteries et supports de puissance type ECDL des voitures électriques hybrides. Ce développement avait été demandé par l'Etat de Californie afin qu'en 2000, 15 % des véhicules aient 0 % d'émission de gaz toxique (*Utopie!*). Ceci eût été possible uniquement avec des véhicules électriques. Grâce aux ECDL, la durée de vie des batteries mais aussi leur apport en puissance auraient ainsi été améliorés.

Actuellement les fabricants d'ECDL se tournent vers le marché de l'automobile mais aussi vers celui des transports en commun [29] (tram, bus). Pour cela, les ECDL fabriqués et développés doivent atteindre de hautes densités d'énergie et de puissance et ceci pour le plus petit volume possible, d'où la recherche effectuée sur les ECDL à base de CNT. Concrètement, ces buts ont été fixés par le département américain de l'énergie et sont respectivement 15 Wh/kg et 2000 Wh/kg. Ainsi, les fabricants d'ECDL doivent augmenter la capacité spécifique et la fenêtre de potentiel opérationnelle et également diminuer la résistance série des ECDL.

L'entreprise *Maxwell Technology*, auparavant *Montena Components* (Rossens FR), avec qui l'Université de Fribourg a étroitement collaboré, construit et développe des ECDL, appelés *BOOSCAPs*. Ces condensateurs, appelés aussi supercondensateurs, produisent de la haute puissance, et sont prédestinés pour des applications nouvelles mais aussi déjà existantes dans le domaine des télécommunications, de l'électronique médical, de la traction sur rail ou du développement de véhicules hybrides. Voici, les performances de différents *BOOSCAPs* [30] développés ces dernières années chez *Montena Components*:

Spécif. techniques	<i>BOOSCAP0007</i>	<i>BOOSCAP0008</i>	<i>BOOSCAP0010</i>
Capacité [F]	1400	1800	2600
$U_{\max}$ [V]	2.8	2.8	2.8
P [W/kg] à 2.5 V	3400	3900	4300
E [Wh/kg] à 2.5 V	4.3	3.9	4.3
Poids [g]	280	400	525
Volume [dm <sup>3</sup> ]	0.25	0.3	0.42
Nombre de cycles	> 500000	> 500000	> 500000

Tableau 3.  
Caractéristiques des ECDL développés par *Montena components* [30].

De telles applications, par leur longue durée de vie, leur faible maintenance, leur faible impact sur l'environnement et leur faible coût auront et occuperont certainement une place de choix dans notre quotidien du futur.

**Références pour le chapitre 5**

- [1] C.H. Hamann, W. Vieltsch, *Elektrochemie I*, chap.8, Physik-Verlag (1984).
- [2] H.L.F. Helmholtz, Ann. Physik 89 (1853) 211.
- [3] H.L.F. Helmholtz, Ann. Physik 7 (1879) 337.
- [4] G. Gouy, Compt. Rend. 149 (1910) 654.
- [5] D.L. Chapmann, Phil. Mag. 25 (1913) 475.
- [6] D.C. Grahame, Chem. Rev. 41 (1947) 441.
- [7] D.C. Grahame, J.Am. Chem. Soc. 76 (1954) 4819.
- [8] O.Z. Stern, Elektrochem. 30 (1924) 508.
- [9] J.O'M. Bockris, M.A. Devanathan, K. Muller, Proc. R. Soc. A274 (1963) 36.
- [10] D.V. Ragone, Review of Battery Systems for Electrically Powered Vehicles, Mid-Year Meeting of the Society of Automotive Engineers, Detroit, Mi, May 20-24, 1968.
- [11] T. Christen, M.W. Carlen, J. Power Source 91 (2000) 210.
- [12] M. Endo, T. Takeda, Y.J. Kim, K. Koshiba, K. Ishii, Carbon Science 1 (2001) 117.
- [13] C. Journet, W.K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M.L. de la Chapelle, S. Lefrant, P. Deniard, R. Lee, J.E. Fischer, Nature 388 (1997) 756.
- [14] M. Ue, Current Topics in Electrochemistry 7 (2000) 49.
- [15] E. Frackowiak, K. Metenier, V. Bertagna, F. Beguin, Appl. Phys. Lett., 7 (2000) 2421.
- [16] C. Niu, E.K. Sichel, R. Hoch, D. Moy, H. Tennent, Appl. Phys. Lett. 70 (1997) 1480.
- [17] K.H. An, W.S. Kim, Y.S. Park, J.-M. Moon, D.J. Bae, S.C. Lim, Y.S. Lee, Y.H. Lee, Adv. Funct. Mater. 5 (2001) 387.

- [18] S. Sekido, Y. Yoshino, T. Muranaka, H. Mori, *Denki Kagaku* 48 (1980) 40.  
(en japonais)
- [19] K. Sanada, M. Hosokawa, *NEC Res. Dev.*, 55 (1979) 21.
- [20] T. Osaka, X. Liu, M. Nojima, T. Momma, *J. of the Electroch. Society* 146 (1999) 1724.
- [21] A. Burke, *J. Power Source* 91 (2000) 37.
- [22] H.I. Becker, U.S. Patent 2, 800, 616 (1957).
- [23] D.L. Boos, U.S. Patent 3, 536, 963 (1970).
- [24] T. Morimoto, K. Hiratsuka, Y. Sanada, K. Kurihara, S. Ohkubo, Y. Kimura, In *Proc. Of the 33<sup>rd</sup> Int. Power Sources Symp.*, Cherry Hill, NJ, June 13-16, 1988.
- [25] A. Rudge, J. Davey, I. Raistrick, S. Gottesfeld, J.P. Ferrais, *J. Power Source* 47 (1994) 89.
- [26] A. Rudge, I. Raistrick, S. Gottesfeld, J.P. Ferraris, *Electroch. Acta* 39 (1994) 273.
- [27] E. Frackowiak, F. Béguin, *Carbon* 39 (2001) 937.
- [28] Travail effectué en collaboration avec *Montena Components* (Rossens FR-CH)
- [29] C. Charvet, J. Chabas, *First perspectives for Ultracapacitors in high power railway applications*, *Proc. The 2<sup>nd</sup> Booscap meeting*, 29 mars 2001, Fribourg, Suisse.
- [30] V. Hermann, A. Schneuwly, R. Gallay, *High Performance Double-layer Capacitor of Power Electronic Applications*, *Proc. The 2<sup>nd</sup> Booscap meeting*, 29 mars 2001, Fribourg, Suisse.

## Chapitre 6

### Carbon Nanotubes as Active Electrode Material

*Ch. Emmenegger, Ph. Mauron, P. Sudan, P. Wenger, V. Hermann, R. Gallay and A. Züttel*

*Accepted in 11-th International Symposium on Processing and Fabrication of Advanced Materials Proceeding (Editors: T.S. Srivatsan and R.A. Varin) 2002*

---

#### Abstract

The capacitance of the electrochemical double layer capacitor (ECDL) depends on the gravimetric density, the thickness and specific surface area of the active material. Therefore, aluminium substrates directly coated with carbon nanotubes (CNTs) in a chemical vapour deposition (CVD) process and CNTs paste electrodes were investigated and tested in ECDL cell. Their impedance spectrum was analysed and their performances were compared. DC capacities of  $280 \text{ mF/cm}^2$  were reached. The specific properties i.e. capacitance per mass and surface, and frequency behaviour of the nanotubes electrodes are superior as compared with those of other types of nanostructured carbon materials.

## 6.1 Introduction

The most common electrical energy storage system is the battery however the cycle life and the power are limiting factors for many mobile applications. On the other hand, conventional capacitors [1] provide high power and long cycle life but with a limited energy density. The capacitance  $C$  of conventional capacitors is given by:

$$C = \frac{\epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot A_E}{d} \quad (1)$$

where  $A_E$  is the geometric surface area of the electrode,  $\epsilon_0$  the permittivity of the vacuum,  $\epsilon_r$  the relative permittivity of the dielectric material and  $d$  the distance between the two electrodes.

Furthermore, for applications where significant energy is needed, conventional capacitors can not store enough energy in the volume and weight available. For this reason, the electrochemical double layer (ECDL) capacitor [2] has been developed where the capacitance respectively the energy density could be improved significantly exhibiting high power and long cycle life. Then, the ECDL capacitors, also called "supercapacitors", are a remarkable compromise between the batteries and the conventional capacitors.

The ECDL capacitors are composed of two electrodes that are immersed in an electrolyte with a separator between them. The electrode consists of a current collector in contact with an active material. In ECDL capacitors, the energy storage arises mainly from the separation of electronic and ionic charges at the interface between high specific-area electrode material and the electrolyte solution. The interplate distance  $d$  is reduced to the *Helmholtz* double layer  $d_D$  defined as half the diameter of the adsorbed solvated ions at the electrode/solution interface. *Helmholtz* described this electrolyte double layer model for the first time in 1879 [3].

The electrode material should be electrochemically inert in the whole potential window in which the system works. Taking into account their high specific surface area and their low mass density, carbon materials like the carbon nanotubes (CNTs) [4] seem to be very attractive for the energy storage in the ECDL capacitors [5]. Indeed, due to their nanometer size and interesting mechanical properties [6] and more precisely due to their active layer morphology well adapted to allow the electrolyte accessibility, the CNTs represent interesting materials for ECDL capacitors as compared to the best activated carbon [7].

Recent efforts have been focused on the development of ECDL capacitors based on CNTs and are presented in the following Table 1:

<i>Authors</i>	Types of CNTs	BET surface area [m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> ]	C <sub>sp</sub> [F·g <sup>-1</sup> ]	C <sub>sp</sub> [F·cm <sup>-2</sup> ]	Electrolyte
<i>Niu</i> [8]	dc-arc discharge	430	49 - 102	0.08 - 0.17	aqueous
<i>An</i> [9]	dc-arc discharge	357	71 - 180	0.3 - 0.8	organic
<i>Ma</i> [10]	CVD	120	15 - 25	-	aqueous
<i>Ren</i> [11]	CVD	-	115.7	0.06	aqueous

Table 1.  
*Recent results of ECDL capacitors based on CNTs.*

The aim of this paper is to investigate the performances of different types of CNTs to be used as supercapacitor electrodes and to show that the CNTs specific capacitance (F·cm<sup>-2</sup>) can be enhanced by increasing of either the active layer thickness or the specific surface area (BET) [12-13]. It has been then possible to define their capacitance per volume (F·cm<sup>-3</sup>) and per mass (F·g<sup>-1</sup>). The CNTs have been produced in two different pyrolytic processes: the CVD and the fluidised-bed synthesis system. The electrochemical properties of the CNTs electrodes were investigated by impedance spectroscopy.

## 6.2 Experimental

### 6.2.1 Active materials

Different types of CNTs have been tested and used as active material for the ECDL capacitors, namely CNTs synthesised in a CVD system [14] and CNTs produced in a fluidised-bed synthesis [15]. The electrodes A<sub>1</sub> to A<sub>3</sub> (CVD) are made with aluminium substrates coated directly with CNTs in a CVD process. Prior to the CNTs synthesis, the aluminium samples are covered with a Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O ethanol solution by spin coating, which leads to a very homogeneous Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-film. The covered aluminium substrates are inserted in a cold furnace, which is purged with 1000 scm<sup>3</sup>·min<sup>-1</sup> (scm<sup>3</sup> = standard cubic centimeter) N<sub>2</sub> for 5 min before heating up to

650 °C. Subsequently a constant flow of 6 scm<sup>3</sup> (1.2 %) C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> and 500 scm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> is introduced at 1 bar for 65 minutes. At the termination of the deposition process, the furnace is either evacuated directly by pumping without further modifications or is rinsed with only 500 scm<sup>3</sup> of N<sub>2</sub> during 5 minutes. Three different electrodes have been prepared: electrode A<sub>1</sub> that is coated with 60 mmol l<sup>-1</sup> (mM) of iron-nitrate, electrode A<sub>2</sub> with 120 mM pumping directly the furnace at the end of the deposition and electrode A<sub>3</sub> with also 120 mM but introducing N<sub>2</sub> at termination of the CVD process.

The electrodes B<sub>1</sub> to B<sub>4</sub> (*CVD-paste*) are made with a paste of CNTs that are produced in the CVD system and the electrodes C<sub>1</sub> to C<sub>4</sub> (*fluid-paste*) with a paste of CNTs obtained from fluidised-bed synthesis [15].

In order to produce the paste, we have to blend a mixture, containing 19 % of CNTs, 24 % of a binder solution (carboxymethylcellulose (CMC) and distilled water), 29 % of methanol and 28 % of water, which is finally spread on an aluminium substrate [16]. Physical characteristics of these different electrodes are listed in Table 1.

Type of CNTs	BET surface area [m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ]	Thickness [μm]	Density [mg cm <sup>-2</sup> ]
A <sub>1</sub> (CVD)	47	15	0.1
A <sub>2</sub> (CVD)	64	25	0.27
A <sub>3</sub> (CVD)	64	30	0.32
B <sub>1</sub> (CVD-paste)	57	50	4.45
B <sub>2</sub> (CVD-paste)	57	75	6.05
B <sub>3</sub> (CVD-paste)	57	100	7.64
B <sub>4</sub> (CVD-paste)	57	150	9.87
C <sub>1</sub> (fluid-paste)	912	50	2.1
C <sub>2</sub> (fluid-paste)	912	100	2.83
C <sub>3</sub> (fluid-paste)	912	150	4
C <sub>4</sub> (fluid-paste)	912	200	4.33

Table 2.

Physical characteristics of the different electrodes tested, BET surface area of the CNTs samples, thickness of the active material and density of the CNTs samples.

### 6.2.2 ECDL capacitor

The aluminium current collector and the active material, which is either the synthesised CNTs or the paste of CNTs, define the electrode. In order to measure the capacitance of the electrodes we developed an ECDL cell basically made of two gold contacts, where the active material electrodes ( $S = 3.14 \text{ cm}^2$ ) are attached. The two

electrodes are separated by a separator, which allows the diffusion of the solvated ions but prevents electronic contact between the electrodes. Both the separator and the electrodes are pressed and then impregnated with the organic electrolyte (1 M of Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> in acetonitrile).

### 6.2.3 Determination of the capacitance values

Considering the formation of an ions double layer at the electrode/solution interfaces, Eq.1 allows to deduce the specific double layer capacitance that is about  $C_D = 62 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ , knowing the relative permittivity of the electrolyte ( $\epsilon_r = 40$ ) and the diameter of the solvated ions ( $= 12 \text{ \AA}$ ) [17]. The maximum specific capacitance ( $\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$ ) can be obtained from BET surface area and double-layer capacitance, indeed if the CNTs BET surface area is  $400 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ , the maximum specific capacitance could reach  $248 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ .

A model is developed to calculate the optimum active material surface area  $A_{tot}$  (Eq.2) of the active material. We assume that the active layer is made of pores having a diameter  $D$  and a length  $d$ . We assume also that the solvated ions have a diameter  $D$  and that they penetrate in the pores in order to form only a monolayer in contact with the active material.

$$A_{tot}(\text{m}^2) = \frac{A_E \cdot d}{\frac{1}{r \cdot S} + D} \quad (2)$$

where  $A_E$  is the geometrical surface area of the collector,  $d$  the thickness of the active material,  $S$  ( $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ) the BET surface area and  $r$  ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) the gravimetric density of the active material. From Equation 2 and the specific double layer capacitance  $C_D$  the maximum theoretical specific capacitance can be calculated with the equation 3:

$$C_{th}(\text{F}/\text{cm}^2) = C_D \cdot \frac{A_{tot}}{A_E} \quad (3)$$

The specific capacitances reported in the literature are not always consistent, mainly due to the different experimental processes. It is necessary to specify the electrochemical technique, which has been used to calculate the specific capacitance of 2-electrodes systems.

The capacitance of the cell is depending on the frequency and is deduced from the impedance measurements with Eq.4:

$$C_{cell} = -\frac{1}{2p \cdot freq \cdot (-\text{Im}Z)} \quad (4)$$

Assuming that  $m$  is the amount of active material in one electrode, the specific capacitance  $C_{sp}$  of each electrode is calculated as follows:

$$C_{sp}[F/cm^2] = \frac{2 \cdot C_{cell}}{A_E} \quad (5)$$

$$C_{sp}[F/g] = \frac{2 \cdot C_{cell}}{m} \quad (6)$$

#### 6.2.4 *Electrochemical impedance spectroscopy*

The capacitance was determined using an AC-impedance spectroscopy method. The measurements were carried out at a DC bias of 0 V with an amplitude of 15 mV sinusoidal signal with a *Solartron model 1186* Electrochemical Interface potentiostat/galvanostat using a *Solartron model 1170* frequency response analyser. The frequency range studied was varied from 1 kHz to 1 mHz.

### 6.3. Results and discussion

In order to investigate the amount of energy stored in the active material the specific capacitance per surface area is the physical parameter that allows us to compare efficiently each electrode measured by impedance spectroscopy in the ECDL cell (chap.6.2.2). The measured specific capacitance  $C_{sp}$  (Eq.5) reaches on average 10 to 20 % of the maximum theoretical specific capacitance  $C_{th}$  (Eq.3). Indeed,  $C_{th}$  would be obtained if the whole surface of the active layer was contributing to the capacitance.

It is possible to enhance significantly the specific capacitance per surface area by increasing the thickness of the active material. Indeed, the Figure 1 shows clearly that the specific capacitance of the two different types of electrode (B and C) increases linearly with the active material thickness, which is proportional to the material quantity.

The electrodes A are not really promising candidates for the ECDL capacitors because the improvement of their capacitance is limited. The CNTs layer synthesised

on the aluminium substrate can reach a maximum thickness of 30  $\mu\text{m}$  that can not be improved with increased time of deposition [16]. The use of active material as paste of CNTs is an interesting technique in order to enhance considerably the thickness and the amount of active layer contributing to the energy storage. The electrode B and C were made with two different kinds of CNTs (chap.6.2.1) in order to investigate the influence of their physical characteristics on the capacitance behaviour.

The active material of the electrodes B was made with CNTs synthesised in the same conditions as that of the electrodes A. The CNTs used have nearly the same BET surface area ( $\sim 60 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ). Increasing the thickness of the active layer, the electrodes B exhibit specific capacitances per surface area (Fig.1) that are on average ten times larger as compared to those of the electrodes  $A_1$  to  $A_3$ , which range between 0.8 and 4  $\text{mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

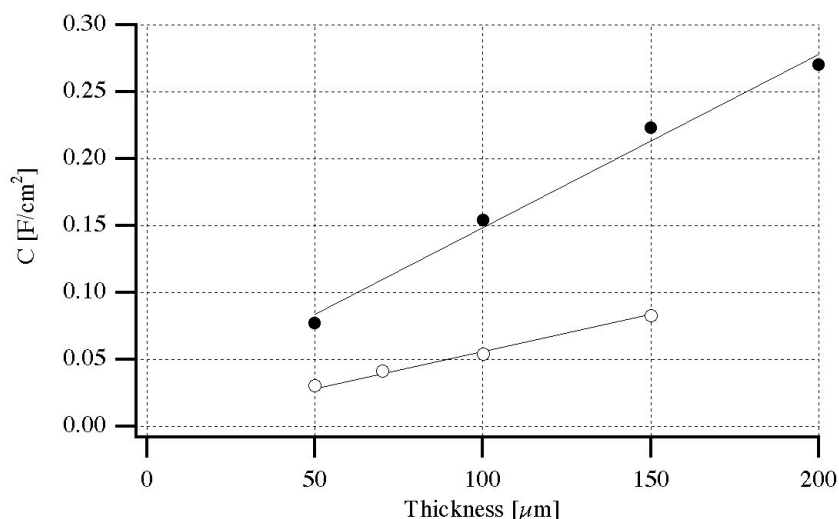


Figure 1.  
Specific capacitance ( $\text{F}/\text{cm}^2$ ) vs. thickness of active layer: (●) electrodes  $C_1$  to  $C_4$  and (○) electrodes  $B_1$  to  $B_4$ .

Thanks to the linear dependence of the specific capacitance per surface area linearly on the active material thickness (Fig.1), the electrodes B (○) average specific capacitance per volume may be estimated to be equal to  $8 \text{ F}\cdot\text{cm}^{-3}$ . The specific capacitance of the electrodes A reaches only  $1.1 \text{ F}\cdot\text{cm}^{-3}$  (Tab.3). This difference can be explained by the gravimetric density (Tab.3) of the two active materials that is turned out to be eight times larger on the electrodes B than on the electrodes A. The gravimetric density is obtained with the help of the surface density (Tab.2) and the active material thickness (Tab.2).

Our second aim was to produce active material consisted of CNTs having larger BET surface area (electrodes C) in order to observe its influence on the capacitance. The measured specific capacitance per surface (Eq.5) of the electrodes C (Fig.1) presents also a linear dependence with the increase of the active material thickness. The specific capacitance per volume of the electrodes C (●), deduced from the graphic shape of the specific capacitance per surface area (Fig.1), is about  $16 \text{ F}\cdot\text{cm}^{-3}$ , namely two times larger than that of the electrodes B (○). The CNTs produced in the fluidised-bed synthesis show a BET surface area of  $912 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  and the active material of the electrodes C has an average gravimetric density of  $0.29 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  (Tab.3). As the CNTs produced in the CVD system [16] have different physical characteristics from those produced in the fluidised-bed synthesis [15], the  $C(\text{F}\cdot\text{cm}^{-3})$  difference (Fig.1 & Tab.3) explained with the help of the gravimetric density and the BET surface area can not be achieved.

The correlation between the gravimetric density and the specific capacitance per volume would be possible if each type of active material was made with the same kind of CNTs. As the active material of the electrodes A and B consists of the same kind of CNTs, namely produced in the CVD-system (chap.6.2.1), then the linear dependence can be explained. But the CNTs used in the electrodes B and C have not the same physical properties. Even though the CNTs synthesised in two production methods are multi walled tubes (MWNTs). The TEM images (Fig.2) show that the MWNTs produced in the fluidised-bed synthesis system have diameters in the range of 5 to 30 nm [15] whereas the CNTs synthesised in the CVD system have diameters in the range of 10 to 40 nm [16].

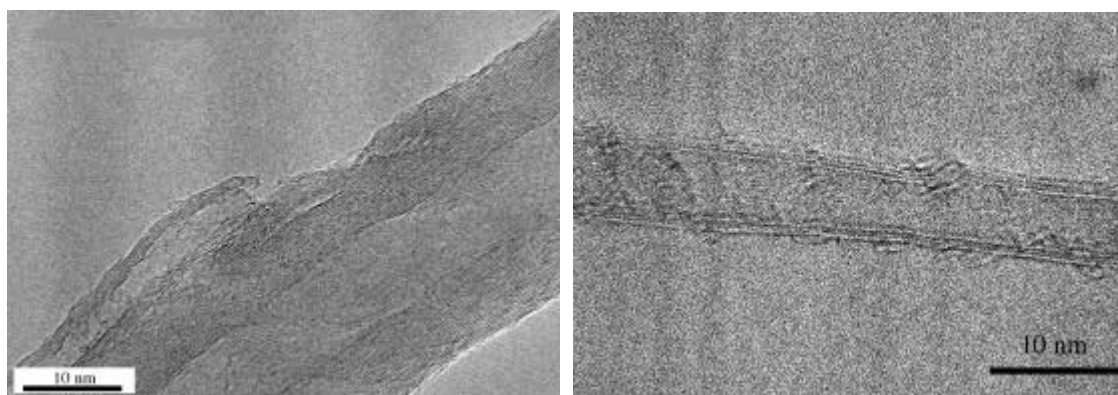


Figure 2.  
TEM images: (left) CNT produced in the CVD-system and (right) CNT produced in the fluidised-bed synthesis system.

We observed also that the specific capacitance ( $\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) increases linearly with the enhancement of the active material density ( $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ ), which is correlated with the active layer thickness (Fig.3). The average specific capacitance per mass of the electrodes can be deduced either from the equation 6 or from the calculated slope on the Figure 3. The electrodes A obtain a specific capacitance per mass of  $12 \text{ Fg}^{-1}$ , which is almost six times smaller than the one of the electrodes C, which reaches  $76 \text{ Fg}^{-1}$ . The same measurements carried out on the electrodes B lead to an average specific capacitance per mass ranging from 9 to  $10 \text{ Fg}^{-1}$ . We established that the differences of the specific capacitance per mass could not be explained by linear dependence between the gravimetric density or the BET surface area as we could expect following the theoretical calculation ( $C [\text{F}\cdot\text{g}^{-1}] = C_D \cdot \text{BET}$ ). These establishments and observations were also done by *Gamby et al.* [18].

The active layer density ( $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) measured after the CNTs deposition and the CNTs mixture spreading was carried out with a micro-balance. The different manipulations of the electrodes during the experiment lead to a weak loss of active layer, which involves that the extrapolated linear shape of the capacitance (Fig.3) cuts the density axis and not the y-axis (e.g electrodes C).

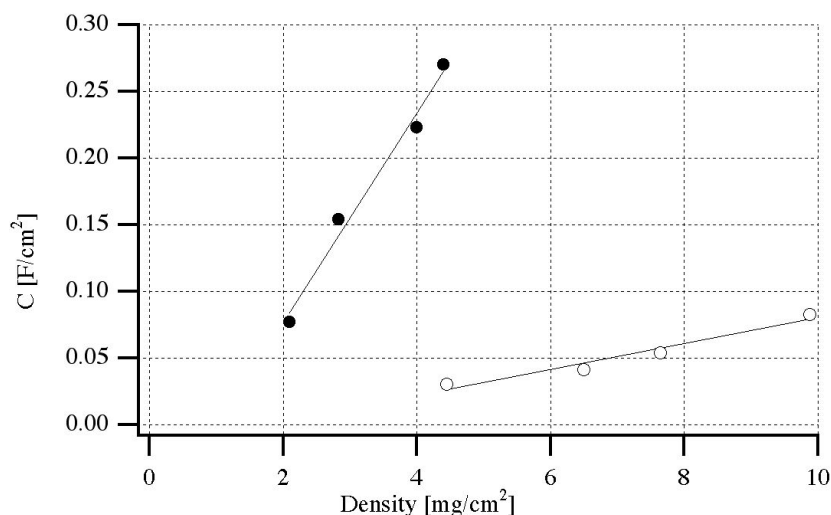


Figure 3.  
Specific capacitance ( $\text{F}/\text{cm}^2$ ) vs. density of active material: (●) electrodes  $C_1$  to  $C_4$  and (○) electrodes  $B_1$  to  $B_4$ .

We established also that for small specific capacitances per surface area and also for weak gravimetric density, the corresponding specific capacitance per mass reaches high values, which are not truly significant and that can be misinterpreted. In

the case of the electrodes A, a small amount of CNTs covers the surface of the aluminium substrate giving then a relative high specific capacitance per mass (Eq.6). For this reason, the specific capacitance per surface is the more indicative in order to compare the performances of various active materials.

The ECDL capacitors based on CNTs obtain specific capacitances per surface area that are superior as compared with those of activated carbon materials having the same physical characteristics [18]. *Frackowiak et al.* [19] developed different activated carbon electrodes with BET surface area of the order of  $2000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  that range from 40 to  $100 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$  and from  $0.02$  to  $0.046 \text{ F} \cdot \text{cm}^{-2}$ , respectively.

The comparisons of different types of CNTs allowed us to investigate the specific capacitance performances and to show that they are correlated either with the active material thickness or the CNTs gravimetric density. We observed also that the specific capacitance enhanced with active material containing CNTs with larger BET surface area. Then, turned out that the ECDL capacitors based on CNTs that were produced in the fluidised-bed synthesis (electrodes  $C_1$  to  $C_4$ ) obtained the most efficient capacitance per mass and surface.

<i>Electrodes</i>	<b>BET</b> surface area [ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ]	$r$ ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )	C [ $\text{F} \cdot \text{cm}^{-3}$ ]	C [ $\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$ ]
A <sub>1</sub>	47	0.1	1.1	12
A <sub>2</sub>	64	0.1	1.1	12
A <sub>3</sub>	64	0.1	1.1	12
B <sub>1</sub>	57	0.78	8	10
B <sub>2</sub>	57	0.78	8	10
B <sub>3</sub>	57	0.78	8	10
B <sub>4</sub>	57	0.78	8	10
C <sub>1</sub>	912	0.29	16	76
C <sub>2</sub>	912	0.29	16	76
C <sub>3</sub>	912	0.29	16	76
C <sub>4</sub>	912	0.29	16	76

Table 3.

*Capacitance per surface area ( $\text{F}/\text{cm}^2$ ) and per mass ( $\text{F}/\text{g}$ ) - real and theoretical active layer surface area contributing to the capacitance and ratio of active material surface area contributing to the capacitance.*

## 6.4. Conclusion

The ECDL capacitors developed with active material based on CNTs obtained specific capacitance ranging from  $0.8$  to  $280 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$  and from  $10$  to  $76 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ . The

increase of the specific capacitance per surface area was well demonstrated by the enhancement of the active layer thickness and its gravimetric density.

As the CVD-process synthesised a maximum CNTs thickness of 30  $\mu\text{m}$ ; this type of electrodes can not be used efficiently as ECDL capacitor. Our investigations showed that the correlation between the gravimetric density and the specific capacitance per volume was possible if the different types of active material were made with the same kind of CNTs.

Moreover, the ECDL capacitors developed with CNTs produced in fluidised-bed synthesis process presented the larger volume and surface accessibility with specific capacitances per volume and per mass of  $16 \text{ Fcm}^{-3}$  and  $76 \text{ Fg}^{-1}$  respectively. The linearity of both dependencies shows that the accessibility of the surface for the ions of the electrolyte is still good for thick and dense CNTs layers. Conventional supercapacitors have specific capacitance of  $25 \text{ Fg}^{-1}$ . The improvement with CNTs could be a factor three in energy density reaching then  $15 \text{ Whkg}^{-1}$ .

## 6.5 References

- [1] A. Schneuwly, P. Gröning, L. Schlapbach, P. Brüesch, M.W. Carlen, R. Gally, *Materials Science and Engineering*, B54 (1998) 182.
- [2] R. Kötzt, M. Carlen, *Electrochim. Acta* 45 (2000) 2483.
- [3] C.H. Hamann, W. Vieltsch, *Elektrochimie I*, p 149, VCH Physik Verlag, Weinheim (1985).
- [4] S. Iijima, *Nature* 354 (1991) 56.
- [5] E. Frackowiak, K. Metenier, V. Bertagna, F. Béguin, *Appl. Phys. Lett.* 77 (2000) 242.
- [6] P. Bernier, W. Maser, C. Journet, A. Laoiseau, M.L. de la Chapelle, S. Lefrant, R. Lee, J.E. Fischer, *Carbon* 36 (1998) 675.
- [7] T. Osaka, X. Liu, M. Nojima, T. Momma, *J. of the Electrochem. Soc.* 146 (1999) 1724.
- [8] Ch. Niu, E.K. Sichel, R. Hoch, D. Moy, H. Tennent, *Appl. Phys. Lett.* 70 1480 (1997) 1480.
- [9] K.H. An, W.S. Kim, Y.S. Park, Y.C. Choi, S.M. Lee, D.C. Chung, D.J. Bae, S.C. Lim, Y.H. Lee, *Adv. Mater.* 13 (2001) 387.
- [10] R.Z. Ma, J. Liang, B.Q. Wei, B. Zhang, C. L. Xu, D.H. Wu, *J. Power Sources* 84 (1999) 126.
- [11] J.H. Chen, W.Z. Li, D.Z. Wang, S.X. Yang, J.G. Wen, Z.F. Ren, *Carbon* 40 (2002) 1193.
- [12] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, *J. Amer. Chem. Soc.* 60 (1938) 309.
- [13] A. Züttel, P. Sudan, Ph. Mauron, T. Kiyobayashi, Ch. Emmenegger, L. Schlapbach, *J. Hydrogen Energy* 27 (2002) 203.

- [14] Ch. Emmenegger, Ph. Mauron, A. Züttel, Ch. Nützenadel, A. Schneuwly, R. Gallay, L. Schlapbach, *Appl. Surf. Sci.* 162-163 (2000) 452.
- [15] Ph. Mauron, Ch. Emmenegger, P. Sudan, P. Wenger, S. Rentsch, A. Züttel, to be published in the 11<sup>th</sup> international Symposium on Processing and Fabrication of Advanced Materials Proceeding, Edited by T.S. Srivatsan and R.A. Varin, Columbus, Ohio-USA (2002)
- [16] Ch. Emmenegger, J-M. Bonard, Ph. Mauron, A. Züttel, P. Sudan, A. Lepora, B. Grobety, L. Schlapbach, *accepted in Carbon* (2002)
- [17] M. Ue, *Current Topics in Electrochemistry* 7 (2000) 49.
- [18] J. Gamby, P.L. Taberna, P. Simon, J.F. Fauvarque, M. Chesneau, *J. Power Sources* 101 (2001) 109.
- [19] E. Frackowiak, F. Béguin, *Carbon* 39 (2001) 937.

## Chapitre 7

### **Investigations of Electrochemical Double Layer (ECDL) Capacitors Electrodes based on Carbon Nanotubes and Activated Carbon Materials.**

*Ch. Emmenegger, Ph. Mauron, P. Sudan, P. Wenger, \*V. Hermann, \*R. Gallay, A.  
Züttel*

*To be submitted to Journal of Power Source (December 2002)*

---

#### **Abstract**

The carbon nanotubes (CNT) show promising electrochemical characteristics particularly for electrochemical energy storage. The electrochemical double layer (ECDL) capacitor is a new type of capacitor with features intermediate between those of a battery and a conventional capacitor. ECDL capacitors have been made using various types of CNT and activated carbon as electrode material. The specific capacitance per surface area of the electrodes depends on the thickness and the specific surface area of the active material. The CNT electrodes show a specific capacitance from 0.8 and 280  $\text{mF}\cdot\text{cm}^{-2}$  and 8 to 16  $\text{F}\cdot\text{cm}^{-3}$ , respectively. Increasing the mass density also helps to increase the capacitance. Commercially available activated carbon (a-C) electrodes were also tested in order to study their specific capacitance as a function of their physical properties. The various a-C electrodes have specific capacitance per surface area ranging from 0.4 to 3.1  $\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$  and an average specific capacitance per volume of 40  $\text{F}\cdot\text{cm}^{-3}$  due to their larger mass density.

## 7.1 Introduction

There have been considerable efforts to develop new methods of efficient energy storage. This application requires a high specific power from approximately 1 to 10 kW kg<sup>-1</sup> [1], and a specific energy density of 0.5 to 10 Whkg<sup>-1</sup> [2]. The most common storage system of electrical energy is the battery. However the cycle life and power (below 100 Wkg<sup>-1</sup>) [1] limit the use of batteries for many mobile applications. Batteries are useful for storage over long time application (> 100 s), while conventional capacitors [3] are useful for short time storage (< 0.01 s). Conventional capacitors provide a high power (> 10<sup>3</sup> kW kg<sup>-1</sup>) and a long cycle life, but with a small energy density (about 70 mW kg<sup>-1</sup>) [1]. The capacitance  $C$  of the conventional capacitors is given by Eq.1:

$$C = \frac{\epsilon_o \cdot \epsilon_r \cdot A_E}{d} \quad (1)$$

where  $A_E$  is the geometric surface area of the electrode,  $\epsilon_o$  the permittivity of the vacuum,  $\epsilon_r$  the relative permittivity of the dielectric material and  $d$  the distance between the two electrodes. The amount of electrical energy (Whkg<sup>-1</sup>) stored in the polarised dielectric material [4] is given by Eq.2:

$$W = \frac{1}{2} \cdot \frac{C \cdot U^2}{m} \quad (2)$$

where  $U$  is the working voltage and  $m$  the amount of active material. Conventional capacitors have the advantage of high working voltage. However, their specific energy capacity is limited by the breakdown field (Vµm<sup>-1</sup>) of their dielectric material. Overall, conventional capacitors do not have a large enough energy storage capacity for applications where significant energy is needed. The electrochemical double layer capacitor (ECDL) [5] has been developed for these cases which need a large energy density (Whkg<sup>-1</sup>), high power density (Wkg<sup>-1</sup>) and long cycle life (> 100000). The ECDL capacitor is a new type of capacitor offering new features intermediate those of a battery and a conventional capacitor [2].

The ECDL capacitor consists of two electrodes that are immersed in an electrolyte with a separator between them (Fig.1 left). The electrode consists of a current collector in contact with the active material. In ECDL capacitors, the energy

storage arises mainly from the separation of electronic and ionic charges at the interface between high-area electrode material and the electrolyte solution (Fig.1 left). In the ECDL, this charge separation distance is reduced to the Helmholtz double layer  $d_D$  thickness, which is defined as half the diameter of the adsorbed solvated ions at the electrode/solution interface (Fig.1 left)[6].

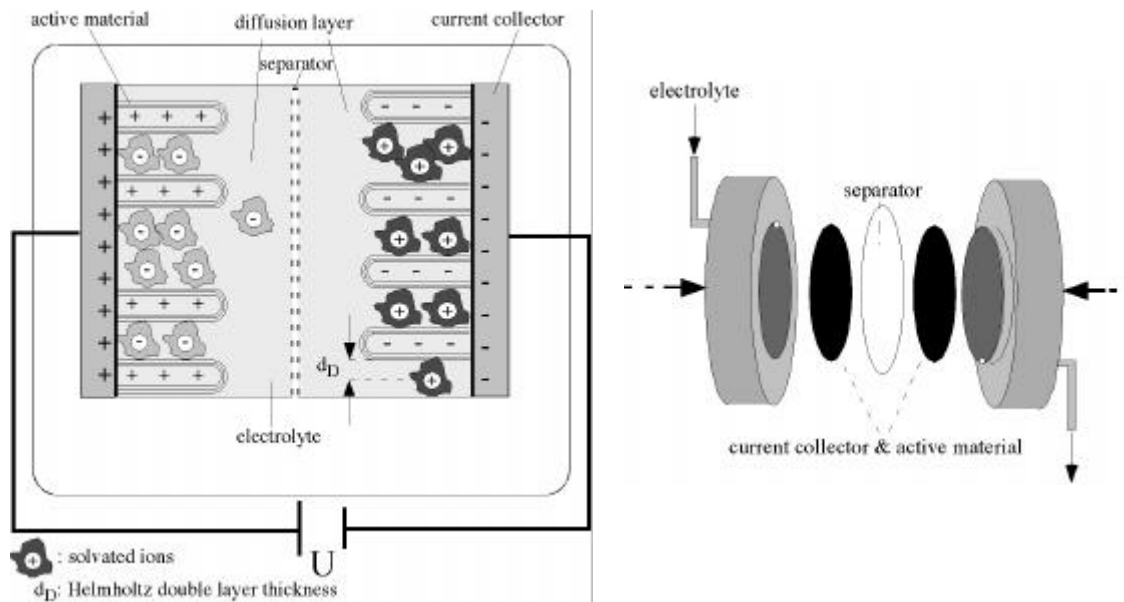


Figure 1.

(left) Sketch of the electrochemical double layer capacitor based on well-aligned MWNT-  
(right) Schematic view of the ECDL test cell.

The electrode material should be electrochemically inert in the working potential, which is limited by the decomposition potential of the electrolyte [7]. Carbon materials such as carbon nanotubes (CNT) [8] and activated carbon (a-C) are very attractive as electrode materials in the ECDL capacitors due their large specific surface area and low mass density. Indeed, multiwalled nanotubes (MWNT) and single walled (SWNT) are well adapted to allow the electrolyte accessibility because of their morphology, high BET (100 to 1315  $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ) specific surface area [9] and good mechanical properties [10].

A comparison of the performance of the three electricity storage systems in Table 1 shows that the ECDL capacitors using CNT are a remarkable compromise between the batteries and the conventional capacitors [11]

Recent studies of ECDL capacitors using CNT [12-13-14-15-16-17-18] showed performance comparable to those using a-C [19-20-21] (Tab.2).

	Conventional capacitor	ECDL capacitor based on CNT	Battery Ni-Cd
Surface electrode [cm <sup>2</sup> ]	1	1	/
Electrolyte	/	organic	aqueous
Density [g/cm <sup>3</sup> ]	0.9*10 <sup>-3</sup>	0.4	/
Specific surface area [m <sup>2</sup> /g]	/	100	/
Active mat. thickness [μm]	10	30	/
Dielectric constant ε <sub>r</sub>	2	40	/
Diameter of ions [nm]	/	1.2	/
Double layer capac. [μF/cm <sup>2</sup> ]	4.67*10 <sup>-6</sup>	62	/
Total surface area [cm <sup>2</sup> ]	1	1147	/
Capacitance [mF/cm <sup>2</sup> ]	4.67*10 <sup>-9</sup>	71	/
Working Voltage [V]	1000	2.5	1.2
Power density [kW/kg]	2.7 E10	260	<0.1
Energy density [Wh/kg]	0.072	15	225
Time application [s]	<0.01	0.1 to 1	>100
Cycle life	> 10000	> 100000	1000

Table 1.

Comparison values between a conventional capacitor, an ECDL capacitor based on CNT and a Ni-Cd battery.

This paper compares the performance of ECDL capacitors with electrodes made from CNT synthesised directly on aluminium (Al) substrate, with CNT paste electrodes and with commercial available a-C electrodes.

<i>Authors</i>	Active material	BET surface area [m <sup>2</sup> /g]	C <sub>sp</sub> [F/g]	C <sub>sp</sub> [F/cm <sup>2</sup> ]	Electrolyte
C. Niu [12]	dc-arc MWNT	430	49 - 102	0.08 - 0.17	aqueous
K.H. An [13]	dc-arc MWNT	357	71 - 180	0.3 -0.8	organic
R.Z. Ma [14]	CVD MWNT	120	15-25	-	aqueous
Z.F. Ren [15]	CVD MWNT	-	115.7	0.06	aqueous
E. Frackowiak [16]	SWNT	410	18 - 40	0.012 - 0.06	aqueous
S. Shiraishi [17]	<i>Rice Uni.</i> dc-arc SWNTs	500	45	0.00001	organic
L. Diederich [18]	nanost.-C film	700	75	0.003	organic
E. Frackowiak [19]	A-carbon	1370 - 2130	56 - 100	0.04 - 0.046	aqueous
T. Osaka [20]	A-carbon	1000 - 2500	8 - 80	0.3 - 3	organic
J. Gamby [21]	A-carbon	1200 - 2315	80 - 125	-	organic

Table 2.

Recent results of the ECDL capacitors based on CNT and a-C.

The different electrodes are tested in an electrochemical cell (Fig.1 right) by impedance spectroscopy. A significant improvement of the specific capacitance ( $\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) is found for each type of active material through an increase of the mass density ( $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) of the active layer. The average capacitance per volume ( $\text{F}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) and per unit weight ( $\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$ ) values are discussed and compared according to the physical properties of each type of active material.

## 7.2 Experimental

### 7.2.1 Types of active material

Various types of CNT and a-C have been tested as active material for ECDL capacitors (Tab.3); MWNT grown in a CVD system [22] (Fig.2a), MWNT grown in a fluidised-bed CVD system [23] (Fig.2b) and commercially available a-C (Fig.2c). The electrodes  $A_1$  to  $A_3$  (CVD CNT) consist of CVD CNT directly grown on the Al foil support [24].

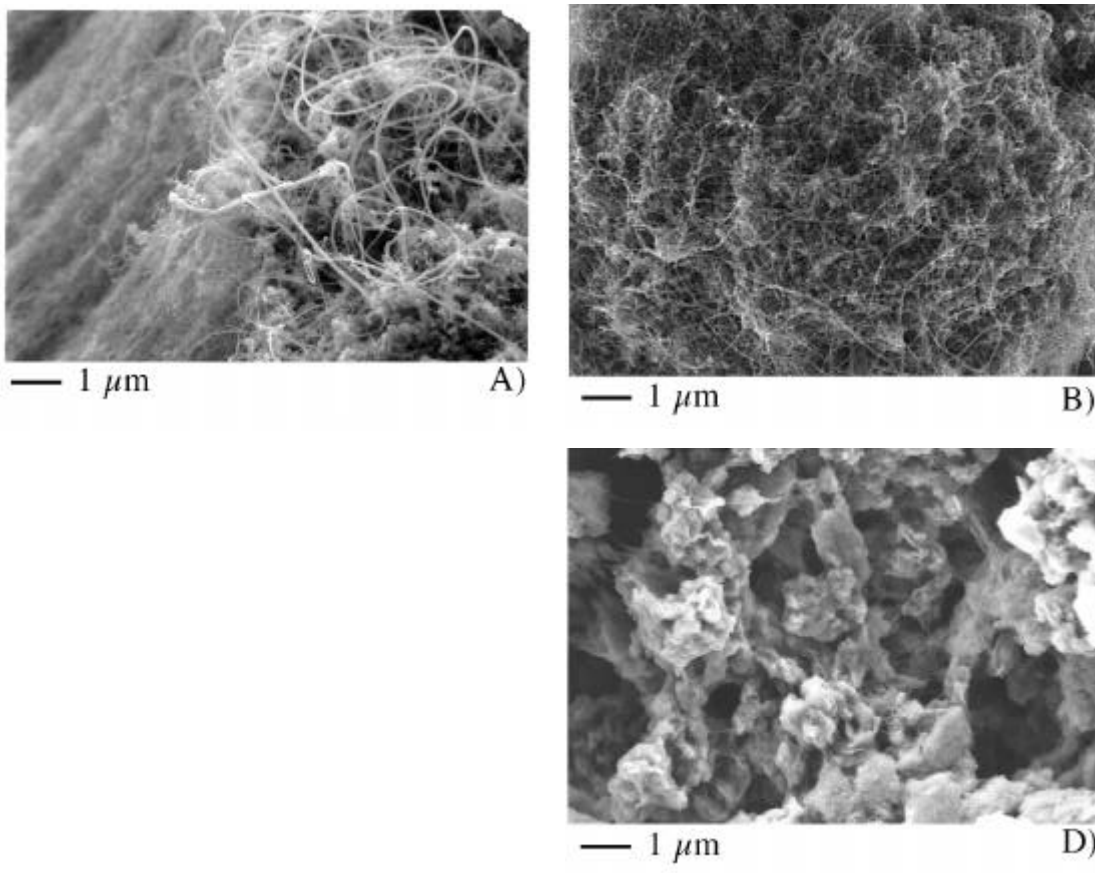


Figure 2.  
SEM pictures of the active material surface: A) Electrode  $A_2$  - B) Electrode  $C_2$  - C) Electrode  $E_2$  & D) Electrode  $D_2$ .

The electrodes B<sub>1</sub> to B<sub>4</sub> (*CVD CNT paste*) (Fig.2d) consist of a paste of MWNT produced by CVD [24].

The active material of the electrodes C<sub>1</sub> to C<sub>4</sub> (*fb-CNT paste*) and D<sub>1</sub> to D<sub>4</sub> (*fb-CNT paste*) consist of a paste of MWNT from the fluidised-bed method. The CNT paste is prepared by blending mixture of 19% CNT, 24% binder solution (carboxymethylcellulose (CMC) and distilled water), 29 % of methanol and 28 % of water. The whole mixture is then spread on aluminium substrates.

Electrodes E<sub>1</sub> to E<sub>5</sub> use commercially available a-C material, as a reference. Of the different forms of carbon, a-C is particularly attractive as an ECDL electrode because of its low cost, high specific surface area of about 1000 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> and optimum density per surface area. The physical characteristics of the various active materials were measured and are compared in Table 3.

Type of active material	BET surface area [m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> ]	Active material thickness [μm]	Active material density [mgcm <sup>-2</sup> ]
A <sub>1</sub> ( <i>CVD CNT</i> )	47	15	0.1
A <sub>2</sub> ( <i>CVD CNT</i> )	64	25	0.27
A <sub>3</sub> ( <i>CVD CNT</i> )	64	30	0.32
B <sub>1</sub> ( <i>CVD CNT paste</i> )	57	50	4.45
B <sub>2</sub> ( <i>CVD CNT paste</i> )	57	75	6.05
B <sub>3</sub> ( <i>CVD CNT paste</i> )	57	100	7.64
B <sub>4</sub> ( <i>CVD CNT paste</i> )	57	150	9.87
C <sub>1</sub> ( <i>fb-CNT paste</i> )	912	50	2.1
C <sub>2</sub> ( <i>fb-CNT paste</i> )	912	100	2.83
C <sub>3</sub> ( <i>fb-CNT paste</i> )	912	150	4
C <sub>4</sub> ( <i>fb-CNT paste</i> )	912	200	4.33
D <sub>1</sub> ( <i>fb-CNT paste</i> )	120	60	5.3
D <sub>2</sub> ( <i>fb-CNT paste</i> )	220	50	2
D <sub>3</sub> ( <i>fb-CNT paste</i> )	370	75	5.2
D <sub>4</sub> ( <i>fb-CNT paste</i> )	1064	100	1.6
E <sub>1</sub> ( <i>a-C</i> )	977	100	6
E <sub>2</sub> ( <i>a-C</i> )	1014	150	9.1
E <sub>3</sub> ( <i>a-C</i> )	682	200	14
E <sub>4</sub> ( <i>a-C</i> )	919	400	26
E <sub>5</sub> ( <i>a-C</i> )	1228	600	37
E <sub>6</sub> ( <i>a-C</i> )	1256	800	52

Table 3.

Physical characteristics of the different electrodes; BET surface area, thickness and density of the active material.

### 7.3 Results and discussion

The various electrode materials give rise to different values of capacitance due to their physical characteristics (Table 3) and their morphology (Fig.2). The specific capacitance ( $F\text{cm}^{-2}$ ) in Chapter 6.2.3 Eq.5 gives the representative value of the storage capacity of the various materials. Indeed, the capacitance per unit weight from Eq.6 (Chap.6.2.3) reaches high vales, due to low mass density and small measured capacitance of the active materials. However, these results are not so significant and can be misleading. The active material mass density ( $\text{gcm}^{-3}$ ) is calculated (Tab.4) from the active layer thickness and density per surface area (Tab.3).

Electrodes	$r (\text{gcm}^{-3})$	$C [F\text{cm}^{-3}]$	$C [F\cdot\text{g}^{-1}]$
A <sub>1</sub> (CVD CNT)	0.1	1.1	12
A <sub>2</sub> (CVD CNT)	0.1	1.1	12
A <sub>3</sub> (CVD CNT)	0.1	1.1	12
B <sub>1</sub> (CVD CNT paste)	0.78	8	10
B <sub>2</sub> (CVD CNT paste)	0.78	8	10
B <sub>3</sub> (CVD CNT paste)	0.78	8	10
B <sub>4</sub> (CVD CNT paste)	0.78	8	10
C <sub>1</sub> (fb-CNT paste)	0.29	16	76
C <sub>2</sub> (fb-CNT paste)	0.29	16	76
C <sub>3</sub> (fb-CNT paste)	0.29	16	76
C <sub>4</sub> (fb-CNT paste)	0.29	16	76
D <sub>1</sub> (fb-CNT paste)	0.9	-	21 (cf. Eq.6)
D <sub>2</sub> (fb-CNT paste)	0.8	-	16 (cf. Eq.6)
D <sub>3</sub> (fb-CNT paste)	0.7	-	26 (cf. Eq.6)
D <sub>4</sub> (fb-CNT paste)	0.16	-	79 (cf. Eq.6)
E <sub>1</sub> (a-C)	0.6	40	66
E <sub>2</sub> (a-C)	0.6	40	66
E <sub>3</sub> (a-C)	0.6	40	66
E <sub>4</sub> (a-C)	0.6	40	66
E <sub>5</sub> (a-C)	0.6	40	66
E <sub>6</sub> (a-C)	0.6	40	66

Table 4.  
Mass density ( $\text{gcm}^{-3}$ ), capacitance per mass ( $F\text{g}^{-1}$ ) and per volume ( $F\text{cm}^{-3}$ ) of the various electrodes used as ECDL capacitor.

A large increase of capacitance was obtained by increasing the thickness of the active material (Fig.3). Kötzt *et al.* [5] describes theoretically the effect of active

layer thickness by demonstrating that a thicker active layer gives a higher capacitance. Indeed, our model above shows that the specific capacitance per surface area is directly proportional to the thickness of the active layer. Indeed, in our study, the specific capacitance per surface area of the different electrodes (A to C & E) increases linearly with the active material thickness and the density per surface area, respectively. We showed that the electrodes A with directly grown CNT are not such promising materials for the ECDL capacitors. This is because of their limited capacitance. The CNT film grown on the aluminium substrate reach a maximum thickness of 30  $\mu\text{m}$ , and this can not be increased by a longer deposition time of higher precursor concentration [22]. The electrodes A show a maximum specific capacitance of 4  $\text{mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Their capacitance per volume is about 1.1  $\text{F}\cdot\text{cm}^{-3}$  due to the small active layer thickness and mass density. The capacitance per unit weight from Eq.6 (Chap.6.2.3) is about 12  $\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$ .

A much thicker active layer can be obtained by using a paste of CNT as active material. This greatly increases the amount of active layer contributing to the energy storage and the capacitance. Electrodes B were made of CNT produced in the same conditions as those of the electrodes A. The electrodes B (O) show a maximum specific capacitance per surface area of 0.09  $\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$  (Fig.3).

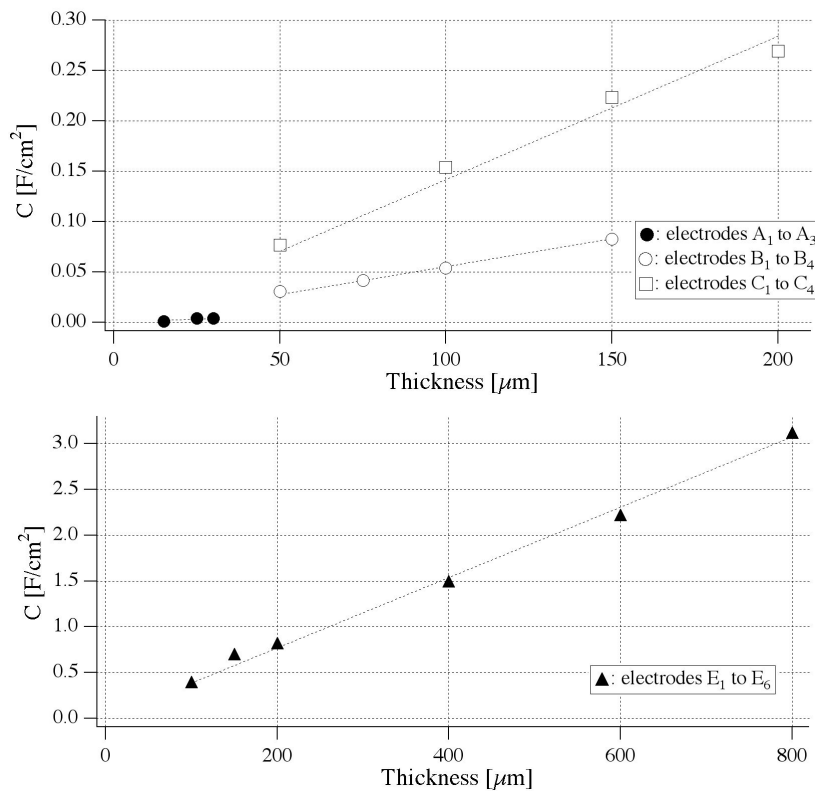


Figure 3.

Specific capacitance ( $\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) vs. thickness of active layer: (left) MWNT & (right) a-C.

Using the linear dependence of the specific capacitance on the active material thickness (Fig.3) and on density (Fig.4), the average specific capacitance per volume and per unit weight (Tab.4) reaches  $8 \text{ F}\cdot\text{cm}^{-3}$  and  $10 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ , respectively. The difference of the specific capacitance per volume between the electrodes A and B is due to the eight times large mass density of the active layer of electrodes B than electrodes A (Tab.4). Recently, *Ren et al.* [15] made electrodes based on CVD-CNT and obtained a specific capacitance of  $0.05 \text{ F}\cdot\text{cm}^{-2}$ , while *Shiraishi et al.* [17] achieved  $10 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$  for SWNT electrodes (Tab.2). *Frackowiak et al.* [16] found a specific capacitance of  $0.26 \text{ F}\cdot\text{cm}^{-2}$  for CVD MWNT electrodes.

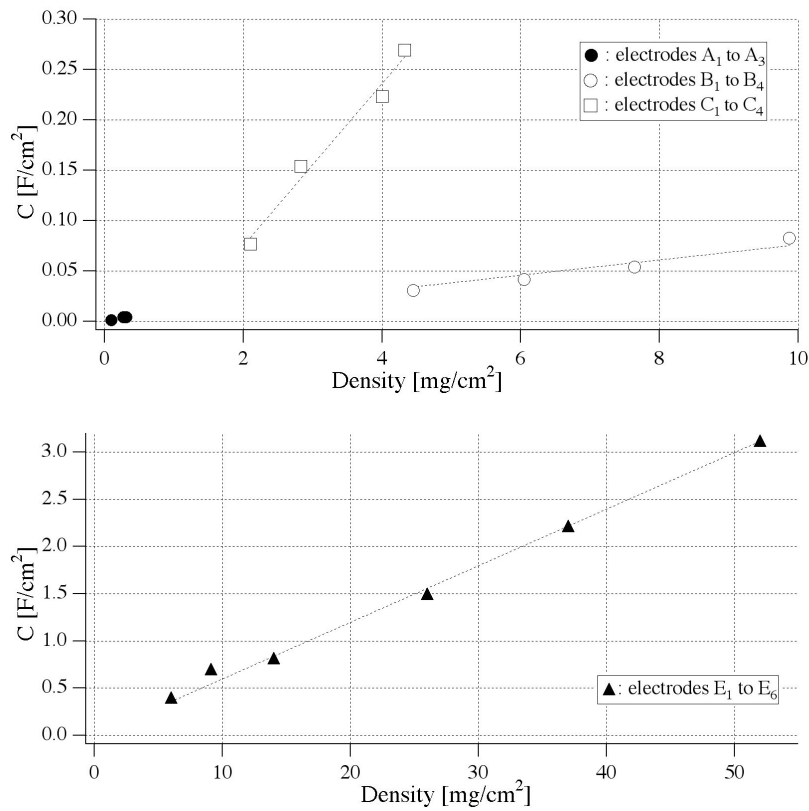


Figure 4.  
Specific capacitance ( $\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) vs. density ( $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) of active layer: (left) MWNT & (right) a-C.

These results show that the capacitance of CNT-based electrodes can be increased by increasing the mass density and the active layer thickness, respectively. However, the specific capacitance can be improved by increasing the BET surface area. Indeed, the electrodes C ( $\square$ ) with an active layer thickness of  $50 \mu\text{m}$  obtained a specific capacitance of  $0.08 \text{ F}\cdot\text{cm}^{-2}$ , while with an active layer thickness of  $200 \mu\text{m}$  (Tab.3 & 4) the electrodes C ( $\square$ ) achieved a maximum specific capacitance of  $0.27 \text{ F}\cdot\text{cm}^{-2}$ . The average specific capacitances per volume of  $16 \text{ F}\cdot\text{cm}^{-3}$  and per mass of  $76$

$\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$  were derived from the slope of Figs.3 and 4. The CNT produced in the fluidised-bed synthesis (Fig.2B) are single-wall or double-walled CNT [23] with a BET surface area of  $912 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ . The access of solvated ions in these electrodes is believed to be greatly improved due to their small diameter (8 to 10 nm) [23-24], their high purity ( $\sim 98\%$ ) [23] and their excellent BET surface area (Tab.3).

The active material of the electrodes C offers a smaller accessible volume for the diffused solvated ions due to its relative small average mass density of  $0.29 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  (Tab.4). Indeed, we observed also that the larger mass density leads to a higher capacitance. The larger density per surface area and mass density of a-C electrodes gives a greater material volume, which allows easier transport of the solvated ions from the electrolyte to the charged interface. Indeed, the electrodes E ( $\sigma$ ) with a similar BET surface area of  $1000 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  but with twice as large mass density than electrodes C ( $\square$ ) gives an average specific capacitance per volume of  $40 \text{ F}\cdot\text{cm}^{-3}$  (Tab.4).

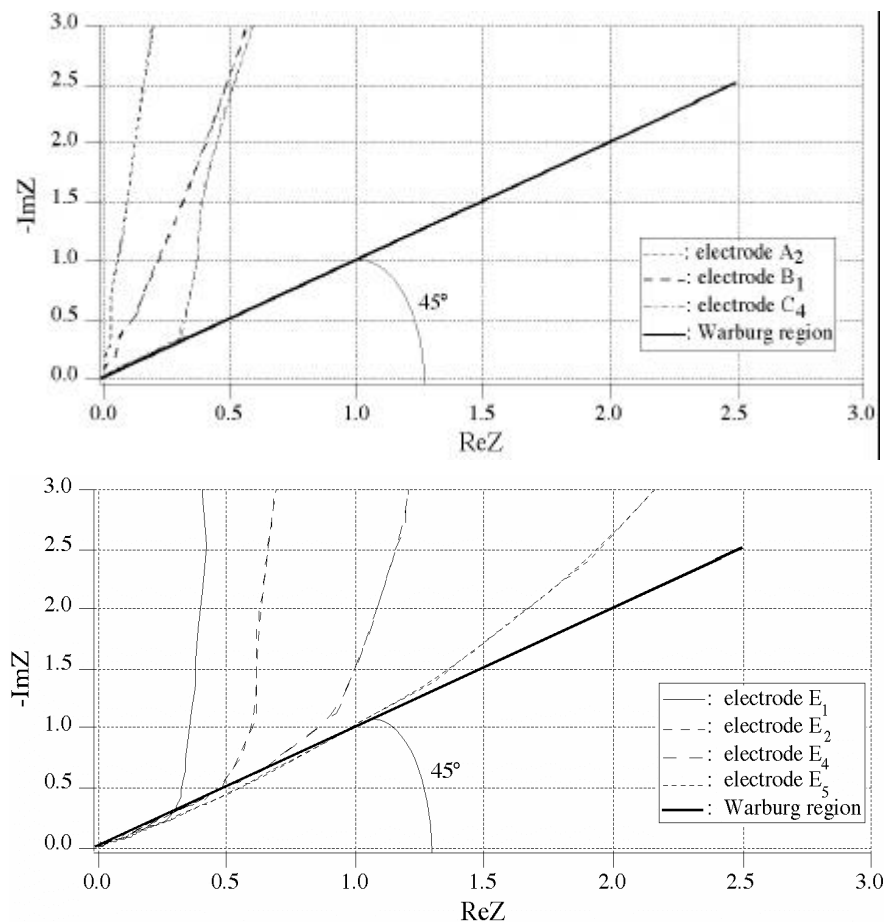


Figure 5.  
Nyquist impedance plot in the Warburg region for: CNT electrodes (top) & a-C electrodes (bottom).

The accessibility to the active layer depends on the diffusion of solvated ions and more precisely of the pores distribution, which seems to be influenced by the mass density. *De Levie et al.* [25] and *Song et al.* [26] have given a complete theoretical description of the porous electrode behaviour. The *Nyquist* plot in Fig.5 shows a region at high frequency of 45° slope known as the *Warburg* region. This is explained as arising from the diffusion of ions at high frequency in the active material. The vertical slope of the imaginary part in the lower frequencies corresponds to a pure capacitance. The *Nyquist* impedance plot (Fig.5) in the *Warburg* region for the CNT electrodes shows a weak ions diffusion (Fig.5 top), while the diffusion region is quite significant for electrodes E (Fig.5 bottom).

We established that the volume accessibility is associated with the active material thickness and particularly with the mass density, but less with the BET surface area. Indeed, the specific surface area corresponds to the area accessible for the gas (N<sub>2</sub>) adsorption [27] in the micropores (diameter < 20 Å). According to the theoretical relation of *Nui et al.* [11], the theoretical specific capacitance per unit weight would be  $C(F \cdot g^{-1}) = C_D \cdot BET$  (cf. chap.6.2.3) increasing linearly with the BET surface area. However, our measurements show that the specific capacitance per unit weight is not linearly dependent on the BET surface area. Indeed, for the highest values of the specific surface area, an important fraction of electrolyte cannot penetrate in the active layer volume due to small pore sizes. The size of the solvated ions limits the transport to the largest pores [7]. Micropores in the active layer are not accessible to the solvated ions and they do not contribute to energy storage. Hence, the BET area is not sufficient to predict the ionic adsorption and the specific capacitance ( $F \cdot g^{-1}$ ).

The behaviour of the specific capacitance per surface area according to the BET surface area is also complex. Indeed, the normalised specific capacitance per surface area can be plotted with Eq.3 (chap.6.2.3) (Fig.6) by using an active layer thickness of the CNT and a-C electrodes of 100 µm. Using values from Tables 3 and 4, we estimate the maximum average pore diameter  $D$  (Eq.2 of chap.6.2.3) of the CNT electrodes to be 400 to 420 Å (Fig.6 top), and 100 to 120 Å for electrodes E from (Fig.6 bottom). Electrodes E have a more efficient volume accessibility and a larger specific capacitance per surface area due to their larger mass density.

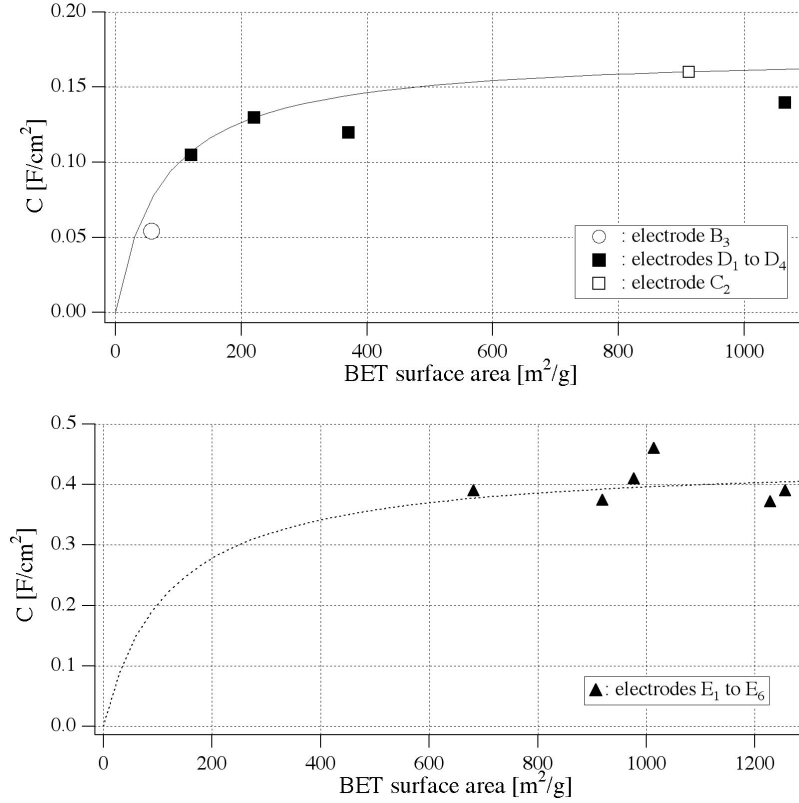


Figure 6.

Specific capacitance (Fcm<sup>2</sup>) vs. BET surface area plotted from Eq.2: (top) MWNT & (bottom) a-C. The specific capacitance is normalised to an active material thickness of 100  $\mu$ m.

Various methods were used to increase the specific capacitance. Recently, *Endo et al.* [28] developed ECDL capacitors based on activated carbon by mixing CVD carbon fibre as an additive. A maximum specific capacitance of 12 Fcm<sup>-3</sup> was achieved without increasing the active layer thickness. By using CNT of different high specific surface areas, *Frackowiak et al.* [19] observed a lack of proportionality between specific capacitance and BET surface area. The ECDL capacitor based on a-C with a BET surface area ranging from 1100 and 2500 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> reached maximum specific capacitance of 100 Fg<sup>-1</sup> and 0.046 Fcm<sup>-2</sup>, respectively.

The active material of the electrodes E shows efficient physical properties as mass density, which allows an easier access of ions into the active material volume. The *Warburg* region study on the *Niquist* plot confirms these results.

## 7.4 Conclusion

Active materials used for the ECDL capacitors have to develop high specific capacitance per surface area and per volume. Various electrodes based on CNT and a-

C were studied. An increase of the specific capacitance per surface area was achieved by increasing the active layer thickness and particularly the mass density. The ECDL capacitors using CNT reached a specific capacitance of 0.8 to 280  $\text{mF}\cdot\text{cm}^{-2}$  and 1.1 to 16  $\text{F}\cdot\text{cm}^{-3}$ , respectively. As the CNT films produced by CVD have a maximum thickness of 30  $\mu\text{m}$ , the electrodes A do not make efficient ECDL capacitors.

Due to their high gravimetric density, the activated carbon (electrodes E) showed a large accessible volume for the diffusion of solvated ions and thus a high specific capacitance. The electrochemical impedance spectroscopy measurements of the electrodes E showed a significant *Warburg* region, which confirmed the efficient ions diffusion in the bulk of the active layer. This shows that the activated carbon electrodes E are a promising material for ECDL capacitors, with specific capacitance ranging from 0.4 to 3.1  $\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Because of their large mass density, they reach an average specific capacitance of 40  $\text{F}\cdot\text{cm}^{-3}$  and 66  $\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$ , respectively.

Improving the CNT electrodes capacitance would be possible by increasing the mass density of the active material, for example by modifying the mixture in the CNT paste. Like this, due to their production simplicity and their physical properties the CNT electrodes can replace the a-C as ECDL in the near future. Meanwhile, our investigations demonstrated that the more suitable active material for the ECDL applications has to be composed of large mass density and thick films.

## 7.5 References

- [1] T. Christen, M.W. Carlen, J. Power Source 91 (2000) 210.
- [2] M. Endo, T. Takeda, Y.J. Kim, K. Koshiba, K. Ishii, Carbon Science 1 (2001) 117.
- [3] A. Schneuwly, P. Gröning, L. Schlapbach, P. Brüesch, M.W. Carlen, R. Gallay, Materials Science and Engineering B54 (1998) 182.
- [4] A. Schneuwly, A. Züttel, Ch. Emmenegger, V. Härri, R. Gallay, Proc. Power Conversion PCIM (1999).
- [5] R. Kötz, M. Carlen, Electrochim. Acta 45 (2000) 2483.
- [6] H.L.F. Helmholtz, Ann. Physik 89 (1879) 211.
- [7] M. Ue, Current Topics in Electrochemistry 7 (2000) 49.
- [8] S. Iijima, Nature 354 (1991) 56.
- [9] S. Brunauer, P.H. Emmet, E. Teller, J. Amer. Chem. Soc. 60 (1938) 309.
- [10] P. Bernier, W. Maser, C. Journet, A. Loiseau, M.L. de la Chapelle, S. Lefrant, R. Lee, J.E. Fischer, Carbon 36 (1998) 675.
- [11] A. Burke, J. Power Source 91 (2000) 37.
- [12] Ch. Niu, E.K. Sichel, R. Hoch, D. Moy, H. Tennent, Appl. Phys. Lett. 70 (1997) 1480.
- [13] K.H. An, W.S. Kim, Y.S. Park, Y.C. Choi, S.M. Lee, D.C. Chung, D.J. Bae, S.C. Lim, Y.H. Lee, Adv. Mater. 13 (2001) 497.
- [14] R.Z. Ma, J. Liang, B.Q. Wei, B. Zhang, C. L. Xu, D.H. Wu, J. Power Sources 84 (1999) 126.
- [15] J.H. Chen, W.Z. Li, D.Z. Wang, S.X. Yang, J.G. Wen, Z.F. Ren, Carbon 40 (2002) 1193.

- [16] E. Frackowiak, K. Jurewicz, S. Depleux, F. Beguin, J. Power Source 97-98 (2001) 822.
- [17] S. Shiraishi, H. Kurihara, K. Okabe, D. Hulicova, A. Oya, Electroch. Communic. 4 (2002) 593.
- [18]. L. Diederich, E. Barborini, P. Piseri, A. Podesta, P. Milani, A. Schneuwly, R. Gallay, Appl. Phys. Lett. 75 (1999) 2662.
- [19] E. Frackowiak, F. Béguin, Carbon 39 (2001) 937.
- [20] T. Osaka, X. Liu, M. Nojima, T. Momma, J. Electrochemical Society 146 (1999) 1724.
- [21] J. Gamby, P.L. Taberna, P. Simon, J.F. Fauvarque, M. Chesneau, J. Power Source 101 (2001) 109.
- [22] Ch. Emmenegger, J-M. Bonard, Ph. Mauron, A. Züttel, P. Sudan, A. Lepora, B. Grobety, L. Schlapbach, *accepted in Carbon* (2002).
- [23] Ph. Mauron, Ch. Emmenegger, P. Sudan, P. Wenger, S. Rentsch, A Züttel, Carbon nanotubes synthesised by fluidised-bed CVD, Proceedings of the 11th Int. Symp. on Processing and Fabrication of Advanced Materials Proc., Edited by T.S. Srivatsan and R.A. Varin, Columbus, Ohio, USA, October 2002.
- [24] Ch. Emmenegger, Ph. Mauron, P. Sudan, P. Wenger, V. Hermann, R. Gallay, A Züttel, Carbon nanotubes as active electrode material, Proceedings of the 11th Int. Symp. on Processing and Fabrication of Advanced Materials Proc., Edited by T.S. Srivatsan and R.A. Varin, Columbus, Ohio, USA, October 2002.
- [25] R. De Levie, *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, vol. 6, 329, P. Delahay (ed.), Interscience Publishers, N-Y, 1967

- [26] H.K. Song, H.Y. Hwang, K.H. Lee, L.H. Dao, *Electrochim. Acta* 45 (2000) 2241.
- [27] A. Züttel, P. Sudan, Ph. Mauron, T. Kiyobayashi, Ch. Emmenegger, L. Schlapbach, *J. Hydrogen Energy* 27 (2002) 203.
- [28] M. Endo, T. Takeda, Y.J. Kim, K. Koshiba, K. Ishii, *Carbon Science* 1 (2001) 117.

## **Conclusion et perspectives**

Le procédé de déposition CVD développé au sein de notre laboratoire fut l'outil principal de ce travail de doctorat. Il a permis d'effectuer aussi bien l'étude spécifique liée à la croissance des CNT, que la synthèse des CNT pour la fabrication de condensateurs électrochimiques à double couche (ECDL).

L'étude de la cinétique du mécanisme de croissance des nanostructures de carbone a montré que la synthèse des CNT pouvait avoir lieu sous un grand nombre de conditions. Cependant, la densité et la longueur maximale des CNT sont atteintes seulement en contrôlant précisément les paramètres tels que la température, le temps de déposition, la concentration du catalyseur et finalement le rapport  $C_2H_2/N_2$ .

La méthode CVD appliquée sur le substrat de Si présente les caractéristiques de nucléations suivantes: le précurseur déposé au préalable sur la surface de Si se transforme, après chauffage, en cluster de fer oxyde dont la taille et la densité déterminent le diamètre des CNT. Pour de très grandes densités de nucléations, les CNT sont synthétisés perpendiculairement à la surface métallique de Si.

L'étude de la synthèse des CNT entreprise sur des substrats d'aluminium nous amena à proposer un mécanisme de croissance. Ainsi, dans le système CVD chauffé à 650 °C, sous une atmosphère gazeuse de 98.8 % de  $C_2H_2$  et 1.2 % de  $N_2$  durant 65 minutes, une densité maximale de  $0.28 \text{ mg cm}^{-2}$  de CNT est obtenue sur un substrat recouvert par 120 mM de fer nitrate. Leur longueur maximale atteint 30  $\mu\text{m}$ . La majorité des CNT produits sont des nanotubes à multicouches. Leur diamètre varie entre 10 et 40 nm et leur longueur entre 1 et 30  $\mu\text{m}$ . Grâce aux moyens de caractérisation comme le SEM, le TEM, l'XRD ou l'XPS, nous avons observé la transformation chimique et morphologique du catalyseur. La fine couche de fer nitrate se transforme en couche rugueuse de  $Fe_2O_3$ , recouvrant uniformément la surface de l'échantillon d'aluminium, pour des concentrations catalytiques égales et supérieures à 30 mM. Après l'introduction d'acétylène, le  $Fe_2O_3$  se transforme successivement en  $Fe_3O_4$ ,  $FeO$  et  $Fe_3C$ . Après 20 à 30 minutes de déposition, le fer carbide se décompose en fer métallique et en carbone. Ce procédé coïncide avec la nucléation des CNT.

Nous avons utilisé les électrodes d'aluminium recouvertes de CNT pour le développement des ECDL. Cette application présente de nombreux avantages comparée aux batteries standard. En effet, la simplicité du mode de construction, leur durée de vie, l'impact sur l'environnement et leur densité de puissance procurent aux

ECDL un avantage indéniable pour les nouvelles applications demandant visiblement toujours plus de puissance. Les ECDL, selon la technologie utilisée, peuvent libérer des densités de puissance variant entre 50 et  $50 \cdot 10^4 \text{ W} \cdot \text{kg}^{-1}$  et des densités d'énergie entre  $3 \text{ mWh} \cdot \text{kg}^{-1}$  et  $20 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ .

Les calculs théoriques comparatifs ont montré que les CNT pouvaient libérer une densité d'énergie ( $\text{Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) 100 à 1000 plus élevée que celle des condensateurs conventionnels. En effet, par calculs, nous avons montré que les ECDL basés sur la synthèse directe des CNT pouvaient libérer  $15 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$  correspondant, pour des temps d'utilisation entre 1 et 10 secondes, à des puissances variant entre 5.4 et  $54 \text{ kW} \cdot \text{kg}^{-1}$ .

En raison de la faible densité gravimétrique ( $0.1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ) des CNT synthétisés directement sur les substrats métalliques, ces électrodes obtiennent une capacité spécifique de  $1.1 \text{ F} \cdot \text{cm}^{-3}$ , respectivement de  $12 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ . L'étude de la croissance des CNT a montré les limites de la déposition directe sur des électrodes d'Al. Pour cette raison, nous avons développé des électrodes à base de pâte de CNT (*enduction*). Cette méthode nous a permis d'augmenter l'épaisseur de la couche active et ainsi sa densité gravimétrique. Nous avons pu montrer que la capacité spécifique ( $\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) augmentait linéairement avec l'épaisseur du matériel actif, respectivement avec sa densité ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ). Les CNT produits à l'aide d'un lit fluidisé présentent, selon les paramètres de déposition, des surfaces spécifiques plus élevées et un plus grand taux de croissance. En effet, les CNT sont synthétisés avec une ou deux parois ce qui se traduit par une surface spécifique élevée. Ainsi les CNT avec une surface spécifique de  $912 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , offrent une capacité spécifique par volume de  $16 \text{ F} \cdot \text{cm}^{-3}$  et une capacité spécifique par unité de masse de  $76 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ .

Les électrodes à base de charbon actif, avec une densité gravimétrique deux à trois fois plus importante que les CNT obtiennent une capacité spécifique par volume de  $40 \text{ F} \cdot \text{cm}^{-3}$  et par unité de masse de  $66 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ .

Les capacités spécifiques par surface et par volume permettent de comparer réellement les possibilités de stockage pour chaque matériel actif, respectivement chaque électrode de surface géométrique identique ( $3.14 \text{ cm}^2$ ). La capacité spécifique par unité de masse ( $\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$ ) n'est pas une valeur comparative effective. En effet, une électrode avec une faible capacité et très peu de matériel actif obtient une capacité par unité de masse importante ! En outre, notre étude a montré qu'une corrélation existait entre la densité gravimétrique et la capacité spécifique par volume pour les électrodes composées du même type de CNT c.à.d. aux propriétés similaires. Ainsi, une

augmentation de la densité gravimétrique, pour un matériel actif identique, induira une augmentation proportionnelle de la capacité spécifique par volume.

Une nouvelle technique de déposition à grande échelle, identique à celle utilisée pour la croissance des fibres de carbone, nous permettra d'obtenir de longs CNT et ainsi une plus grande densité par surface et par volume. La capacité des électrodes de CNT pourra être améliorée. Un tel progrès pourra aussi être effectué en modifiant la texture du liant composant les pâtes. Ainsi, le matériel actif pourra améliorer l'accessibilité des ions solvatés; ce qui se traduira aussi par une plus grande capacité spécifique par surface et par volume.

Le matériel idéal pour la fabrication des ECDL est sans aucun doute le graphite sous ses différentes formes allotropiques stables, les fullerènes. Cependant, la géométrie la plus adéquate, favorisant une meilleure diffusion et pénétration des ions solvatés à l'intérieur des pores du matériel actif serait une géométrie pyramidale. En effet, une telle géométrie empêcherait la déposition d'impuretés à l'extrémité supérieure du matériel actif et en outre permettrait d'obtenir la plus grande surface spécifique équipotentielle, qui se traduirait ainsi par une très grande capacité de la double couche. Le problème réside dans la fabrication d'une telle structure à l'échelle microscopique voire nanoscopique. Les CNT offrent actuellement une alternative intéressante et ouvrent des perspectives encourageantes pour le développement des ECDL. Cependant, toute cette recherche soulève encore des questions importantes sur la faisabilité d'une telle application à grande échelle. Par exemple: comment élucider le comportement des ions solvatés diffusant dans le matériel actif ? Existe-il une méthode fiable capable de mesurer la tailles des pores du matériel actif ? Les CNT sont-ils les matériaux adaptés pour une telle application?

Les CNT, une fois encore, nous ont montré par leurs propriétés physiques et mécaniques, la faisabilité d'une telle application à petite échelle et sous forme de prototype. Mais les CNT sauront-ils relever le défi dans le cadre d'un développement macroscopique et industriel?

## Publications

- [1] **"Electron Field Emission from Phase Pure Nanotube Films grown in a methane/hydrogen plasma"**  
*O. M. Küttel, O. Gröning, Ch. Emmenegger and L. Schlapbach*  
Applied Physics Letters, 73 (1998) 2113
- [2] **"Field Emission from Diamond, Diamond-like and nanostructured films"**  
*O. M. Küttel, O. Gröning, Ch. Emmenegger, L-O. Nilsson, E. Maillard Schaller, L. Diederich and L. Schlapbach*  
Carbon 37 (1999) 745
- [3] **"Patterned Films of Nanotubes using Microcontact Printing of Catalysts"**  
*H. Kind, JM. Bonnard, Ch. Emmenegger, K. Hernadi, L. Schlapbach, L. Forro and K. Kern*  
Advanced Materials 11 No 15 (1999) 1285
- [4] **"Scanning Field Emission from Structured Carbon Nanotube Films"**  
*L. Nilsson, O. Groening, Ch. Emmenegger, O.-M. Küttel, E. Schaller, L. Schlapbach*  
Applied Physics Letters 76 (1999) 2071
- [5] **"Field Emission Properties of Carbon Nanotube"**  
*O. Gröning, O. M. Küttel, Ch. Emmenegger, P. Gröning and L. Schlapbach*  
Journal of Vacuum Science and Technology B 18 (2000) 665
- [6] **"Carbon nanotube synthetisized on metallic substrates"**  
*Ch. Emmenegger, Ph. Mauron, A. Züttel, Ch. Nützenadel, A. Schneuwly, R. Gallay, L. Schlapbach*  
Applied Surface Science 162-163 (2000) 453
- [7] **"Synthesis of oriented Nanotube Films by Chemical Vapor Deposition"**  
*Ph. Mauron, Ch. Emmenegger, A. Züttel, Ch. Nützenadel, P. Sudan, L. Schlapbach*  
Carbon 40 (2002) 1339
- [8] **"Electrochemical Storage of Hydrogen in Carbon Single Wall Nanotubes"**  
*Ch. Nützenadel, A. Züttel, Ch. Emmenegger, P. Sudan, L. Schlapbach*  
"Science and Application of Nanotubes" Kluwer Academic Publishing/  
Plenum Press "Fundamental Materials Research Series" (Series editor: M. F. Thorpe) p. 205

- [9] **"Thermodynamic Aspects of the Interaction of Hydrogen with Pd-Clusters"**  
*A. Züttel, Ch. Nützenadel, G. Schmid, Ch. Emmenegger, P. Sudan, L. Schlapbach,*  
 Applied Surface Science 162-163 (2000) 571
  
- [10] **"Synthesis and Application of C-Nanotubes"**  
*A. Züttel, Ch. Nützenadel, Ph. Mauron, Ch. Emmenegger, P. Sudan, L. Schlapbach, A. Weidenkaff, T. Kiyobayashi, S. Orimo,*  
 Proceedings of EuroCarbon 2000, Berlin.
  
- [11] **"Scanning field emission grown patterned carbon nanotubes films"**  
*L.-O. Nilsson, O. Gröning, Ch. Emmenegger, O. M. Küttel, E. Schaller-Maillard, L. Schlapbach, H. Kind, J.-M. Bonnard and K. Kern*  
 Applied Physics Letters, 76 (2000) 2071
  
- [12] **"Hydrogen sorption by carbon nanotubes and other carbon nanostructures"**  
*A. Züttel, Ch. Nutzenadel, P. Sudan, Ph. Mauron, Ch. Emmenegger, S. Rentsch, L. Schlapbach, A. Weidenkaff, T. Kiyobayashi*  
 Journal of Alloys and Compounds 330 (2002) 676
  
- [13] **"Carbon nanotube films as electrodes for electrochemical double layer capacitors"**  
*Ch. Emmenegger, Ph. Mauron, P. Sudan, A. Züttel*  
 Rapport de recherche interne - Groupe Physique du Corps Solide- Université de Fribourg 2001
  
- [14] **"Hydrogen storage in carbon nanostructures"**  
*A. Züttel, P. Sudan, Ph. Mauron, T. Kiyobayashi, Ch. Emmenegger, L. Schlapbach*  
 International Journal of hydrogen energy 27 (2002) 203
  
- [15] **"Synthesis of carbon nanotubes over Fe catalyst on aluminium and suggested growth mechanism"**  
*Ch. Emmenegger, J.-M. Bonard (EPFL), Ph. Mauron, A. Züttel, P. Sudan, A. Lepora, B. Grobety, L. Schlapbach*  
 Carbon 41 (3) (2003) 539
  
- [16] **"Carbon nanotubes as active electrode material"**  
*Ch. Emmenegger, Ph. Mauron, A. Züttel, P. Sudan, P. Wenger, V. Hermann, R. Gallay, L. Schlapbach*  
 Accepted in 11-th International Symposium on Processing and Fabrication of Advanced Materials Proceedings (Editors: T.S. Srivatsan and R.A. Varin) 2002

- [17] **"Electrochemical DoubleLayers Capacitors (ECDLs) based on carbon nanotubes and activated carbon materials"**  
*Ch. Emmenegger, Ph. Mauron, A. Züttel, P. Sudan, P. Wenger, V. Hermann. R. Gallay, L. Schlpabach*  
To be submitted to Journal of Power Source (2002)
- [18] **"Carbon nanotubes synthesised by fluidised-bed synthesis CVD"**  
*Ph. Mauron, Ch. Emmenegger, P. Sudan, P. Wenger, S. Rentsch, A. Züttel*  
Accepted in 11-th International Symposium on Processing and Fabrication of Advanced Materials Proceedings (Editors: T.S. Srivatsan and R.A. Varin) 2002
- [19] **"Fluidised-bed CVD synthesis of carbon nanotubes on Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MgO"**  
*Ph. Mauron, Ch. Emmenegger, P. Sudan, P. Wenger, S. Rentsch, A. Züttel*  
To be published in Diamond and Related Materials (2003)

## Conférences et présentations

Février 98	SPG à Berne; <b>Présentation:</b> <i>Croissance de nanostructures de carbone à l'aide de la méthode PACVD (Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition)</i>
Septembre 98	SPG à Airolo; <b>Poster:</b> <i>Metalhydrides for Energy Storage</i>
Octobre 98	Hasliberg - 3 <sup>th</sup> Workshop on Nanoscience; <b>Poster:</b> <i>Growth of carbon nanostructures with a Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition method</i>
Novembre 98	Orientation Pré-Universitaire à Fribourg; <b>Présentation:</b> <i>Le métier de physicien</i>
Février 99	SPG à Berne; <b>Présentation:</b> <i>Carbon Nanotubes deposited on AFM-tip</i>
Juillet 99	Aix-en-Provence (F); <b>Poster:</b> <i>Controlled Growth of Oriented Carbon Nanotubes</i>
Mars 00	Montreux 18 <sup>th</sup> General Conference of the CONDENSED MATTER DIVISION; <b>Poster:</b> <i>Carbon Nanotube films used as electrode materials for super capacitors</i>
Octobre 00	Hasliberg - 4 <sup>th</sup> Workshop on Nanoscience; <b>Poster:</b> <i>Carbon Nanotube Films used as Electrode Materials for Super Capacitors</i>
Mai 01	SPG à Dübendorf; <b>Présentation:</b> <i>Carbon nanotube films as electrodes for electrochemical double layers capacitors</i>
Septembre 01	Diamond 01 12 <sup>th</sup> European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, Nitrides & Silicon Carbide à Budapest (Hungary); <b>Présentation:</b> <i>Carbon nanotube films as electrodes materials for electrochemical double layer capacitors (ECDL)</i>
Avril 02	Carben Project in Milano (I); <b>Présentation:</b> <i>Carbon nanotubes &amp; activated carbon films used as electrodes materials for electrochemical double layers capacitors (ECDL)</i>

- Juillet 02      Carben Project In Cambridge (G-B); **Présentation:** *Carbon nanotubes used as electrodes materials for electrochemical double layer capacitors (ECDL)*
- Octobre 02      Processing and Fabrication of Advanced Materials 11<sup>th</sup> International Symposium à Columbus (Ohio-USA),  
**Présentation:** *Carbon nanotubes as active electrode material*

## Remerciements

Un travail de doctorat n'est pas le fruit du hasard, il est la récolte de tant d'années de labeur en commençant par l'éducation donnée par mes enseignants à l'école primaire (*d'ailleurs tous d'excellents pédagogues!*). Ils ont su me donner goût au travail, et au plaisir d'apprendre. A vous mes enseignants de Marly-Cité et Marly Grand-Pré, merci!

Cette passion de la physique n'est certainement pas née durant mon adolescence car l'école secondaire m'a ouvert les yeux sur les épopées romaines alors que les cours au Collège St-Michel m'ont permis d'approfondir l'histoire de la Grèce antique mais aussi de découvrir encore mieux la richesse des auteurs latins comme Pétrone, Tite-Live, Tacite et évidemment Cicéron. Merci à vous, mes professeurs du Collège d'avoir su éveiller en moi cette curiosité pour la littérature du passé!

Découvrir, quel plaisir! Mais pourquoi la physique? Mon amour pour la nature, mon esprit pragmatique et parfois cartésien, je le dois à mon éducation et surtout à mes parents! Merci à vous, mes parents, pour avoir su me donner la notion des vraies valeurs de la vie et d'avoir pu m'offrir cette possibilité de faire des études en m'encourageant tout au long de ces années !

La passion, l'envie c'est magnifique mais il fallait surtout trouver le lieu! Ce fut facile car l'Université de Fribourg et en particulier le *Département de Physique*, par la qualité de ses cours et l'enthousiasme de ses professeurs et assistants et surtout par sa sympathique ambiance, a été durant 10 ans ma deuxième maison! A vous tous du département de physique, merci!

Dans le *Département de Physique*, il y a un groupe qui m'a ouvert ses portes et qui m'a permis d'explorer le domaine de la nanotechnologie et des énergies renouvelables ... ce monde parfois hors de son temps ou en avance sur son temps, qui sera certainement rattrapé lorsque les autres auront compris "*le pourquoi*" de notre recherche, si poussée pour les uns et peu acceptée par les autres.

Merci au groupe de la *Physique du Corps Solide*, et en particulier au Prof. Dr. Louis Schlapbach, qui m'a accepté au sein de son équipe et qui a su tout au long de mes quatre années de doctorant donner cet élan, cette vision innovatrice sur le monde de la haute technologie!

Je voudrais particulièrement remercier le Dr. Andreas Züttel (*alias Res*), qui m'a accepté au sein du *groupe MH*, et qui, toujours avec patience, m'a guidé, entouré, corrigé et surtout donné goût au travail parfait, comme il aimait à le répéter!

A tous mes collègues, qui se sont succédés dans le bureau ou dans les bureaux voisins, ces remerciements leur sont adressés: à Patrick Sudan (*alias Susu*) pour son amitié et sa complicité au bureau comme en sortie, à Christoph Nützenadel (*alias Nützi*) pour sa bonne humeur permanente, à Philippe Mauron (*alias Phepu*) pour cette étroite collaboration que nous avons eu au laboratoire ou en voyages, à Oliver Gröning pour tous ses conseils et sa vision critique sur la synthèse des nanotubes de carbone, à Pascal Wenger pour son soutien malheureusement un peu trop court, à Samuel Rentsch pour ses qualités de perfectionniste et de fonceur et finalement à Eliane Maillard-Schaller pour son expérience qu'elle m'a transmise sur la nanotechnologie au début de ma thèse.

Au sein du *groupe MH* et du *groupe Physique du Corps Solide*, il y a eu des personnes aux qualités exemplaires qui se sont succédées et qui m'ont un jour ou l'autre aidé et donné une idée pour la suite de mes travaux. Merci à vous tous: Dr. Olivier M. Küttel, Dr. Pierangelo Gröning, Dr. Oliver Gröning, Dr. Lars-Ola Nilson, Dr. Carine Galli, Dr. Patrick Schwaller, Dr. Daniel Chartouni, Dr. Martine Collaud-Coen, Dr. Thorsten Pillo, Dr. Joseph Hayoz, Dr. Richard Clergereaux, Dr. Pascal Ruffieux, Dr. Philippe Aebi, Dr. Dusanka Aebi-Naumovic, Michael Biemann, Marc Bovet, Christian Koitzsch, Florian Clerc, Marianne Zbinden, Daniela Zbinden et Elisabeth François.

Evidemment, il n'aurait jamais été possible de faire de la recherche sans le soutien technique de l'atelier et des ingénieurs du *Département de Physique* - merci à vous tous: Elmar Mooser, Oswald Raetzo, Roger Vonlanthen et évidemment Francis Bourqui et Christoph Neururer.

Je voudrais spécialement remercier le Prof. Dr. Patrick Bernier de l'Université de Montpellier II d'avoir accepté la charge d'expert externe pour la soutenance de ma thèse.

La collaboration effectuée avec l'EPFL m'a permis d'étudier la croissance des nanotubes de carbone par la méthode CVD et ceci grâce aux Dr. J-M. Bonard et Dr. Hannes Kind, qui m'ont permis de découvrir de nouvelles méthodes de travail. La touche finale de l'étude du mécanisme de croissance fut le fruit de l'étroite

collaboration entretenue avec le *Département de Minéralogie* de Fribourg et en particulier avec: Dr. Anna Lepora et le Prof. Dr. Bernard Grobety.

Un remerciement particulier va à la Commission Suisse pour l'Innovation et la Technologie (CTI) qui a financé mon travail de doctorat et permis de collaborer étroitement avec *Maxwell Technology*, auparavant *Montena Components* (Rossens-FR). Un tout grand merci à Dr. R. Gallay pour son expertise maîtrise dans le domaine des *supercaps* ainsi qu'à Dr. Vincent Hermann pour son étroite collaboration et ses précieux conseils.

Ce travail, je le dédie à mon épouse, Patricia, qui a soigneusement lu et relu ces écrits mais qui, surtout, m'a toujours soutenu et encouragé dans les périodes de doute, de stress et qui m'a surtout accompagné tout au long de ces quatre années de doctorat qui se sont achevées par un magnifique mariage. Merci Patricia!

Finalement, à toutes celles et tous ceux, qui, durant un jour ou même une heure m'ont aidé et permis de mieux comprendre et atteindre les objectifs que nous nous étions fixés, merci!

---

## Curriculum vitae

<b>Nom</b>	Emmenegger
<b>Prénom</b>	Christophe (Raymond)
<b>Date de naissance</b>	5 janvier 1973
<b>Lieu d'origine</b>	Leuggern (AG)
<b>Etat civil</b>	Marié
<b>Adresse</b>	Imp. du Vany 7 CH-1725 Posieux Tél.(+41)0264114750

### Formation

1979-85	Ecole primaire de Marly-Cité et Marly Grand-Pré
1985-88	Ecole secondaire de Marly Grand-Pré
1988-92	Collège St-Michel de Fribourg (type B: latin-langues)
1992-98	Etudes en physique expérimentale, physique théorique et mathématiques à l'Université de Fribourg
1998	Diplôme en physique expérimentale au sein du groupe Physique du Corps Solide de l'Université de Fribourg: " <i>Croissance de nanostructures de carbone à l'aide de la déposition chimique de vapeur assistée par plasma (PACVD)</i> "
1998-2002	Travail de doctorat au sein du groupe Physique du Corps Solide du Prof. Dr. Louis Schlappbach sur le thème " <i>Nanostructures de carbone comme composants pour le stockage d'énergie dans les condensateurs électrochimiques à double couche (ECDL)</i> "

### Expériences professionnelles

1994-95	Enseignement des mathématiques et de la physique au sein de l'école privée Montesquieux à Fribourg
1995-96	8 mois de recherche au département de physique de BKW Mühleberg: " <i>Etude de la pression partielle des gaz résiduels au sein d'un réacteur nucléaire BWR</i> "
1997-98	Enseignement des mathématiques à l'école secondaire du Belluard de Fribourg
1998-2002	Assistant-doctorant à l'Université de Fribourg
2001	Ecole Of. Rens I: Lucerne (Mai 2001)
2002	Ecole SFEM I: Lucerne (Janvier-Février 2002)