Mécanismes de croissance de nanotubes de carbone alignés : relation catalyseur - nanotube

Celia Castro

▶ **To cite this version:**

Celia Castro. Mécanismes de croissance de nanotubes de carbone alignés : relation catalyseur - nanotube. Matériaux. Université Paris Sud - Paris XI, 2009. Français. ⟨NNT : ⟩. ⟨tel-00508509⟩

HAL Id: tel-00508509

https://theses.hal.science/tel-00508509v1

Submitted on 4 Aug 2010

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

HAL Authorization

N° d'ordre : 9730

UNIVERSITE PARIS XI
UFR SCIENTIFIQUE D'ORSAY

ECOLE DOCTORALE DE CHIMIE : ED 470

THESE

Présentée pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR EN SCIENCES
DE L'UNIVERSITE PARIS XI D'ORSAY
Spécialité : Chimie des Matériaux

par

Celia CASTRO

Mécanismes de croissance de nanotubes de carbone alignés : relation catalyseur - nanotube

---

Soutenue le 17 Décembre 2009

JURY

Rapporteurs	Samir FARHAT	LIMHP, Université Paris XIII
	Christophe LAURENT	CIRIMAT/LCMIE, Université Paul Sabatier
Examinateurs	Catherine JOURNET	LPMCN, Université Lyon I
	Marc MONTHIOUX	CEMES, Toulouse
	Odile STEPHAN	LPS, Université Paris XI
Directrices	Martine MAYNE-L'HERMITE	LFP, IRAMIS-SPAM, CEA-Saclay
	Cécile REYNAUD	LFP, IRAMIS-SPAM, CEA-Saclay

À mes Parents, ma Sœur
À mon Amoureux

Remerciements

Ce travail est le fruit d'un travail d'équipe et de nombreuses collaborations auxquelles j'ai aimé prendre part. Plus largement, le chemin de chacun est fait des rencontres et des évènements. Tout mon parcours a été ponctué par des encouragements, du partage et de la confiance des autres. J'ai cette chance d'être portée par vous tous qui composez la personne que je suis aujourd'hui et ces quelques lignes ne peuvent exprimer toute l'étendue de ma gratitude.

Tout d'abord, j'aimerais remercier Cécile Reynaud directrice du Service des Photons, Atomes et Molécules et Dimitra Markovisky directrice du Laboratoire Francis Perrin de m'avoir accueilli au sein de leur unité et d'avoir fait en sorte que ce travail de thèse soit réalisé dans les meilleures conditions aussi bien matérielles, techniques mais également sur un point fondamental qu'est l'aspect humain. Cet environnement m'a donné accès à des échanges scientifiques approfondis qui m'ont permis de m'épanouir dans mon apprentissage par la recherche et sans lequel ce travail de thèse n'aurait pas pu être mené à bien. Au sein du groupe édifice nanométrique un point d'honneur est donné à allier une recherche de qualité à un enseignement par la recherche en accueillant un nombre important d'étudiant lui conférant un dynamisme motivant pour tous.

Je tiens à remercier les membres du jury d'avoir accepté de juger ce travail et face auquel j'ai été honorée de soutenir ma thèse. Soulignons qu'ils n'ont pas hésité à braver la neige pour venir jusqu'au lieu de la soutenance. J'ai soumis à leur critique ce travail de thèse et ils sont allés au-delà de leur rôle en apportant leur angle de vue ouvrant des voies de réflexion et de débat intéressantes que j'espère pouvoir approfondir. Tout d'abord mes remerciements vont à Samir Farhat et Christophe Laurent qui ont pris part au débat en qualité de rapporteurs. Je suis heureuse d'avoir pu compter avec la participation d'Odile Stephan que je remercie pour avoir accepté de présider le jury. Enfin je remercie, Catherine Journet et Marc Monthioux de s'être joint à ce jury en apportant leur expertise.

Notre première rencontre lors de l'entretien de stage de Master a été déterminante. A cet instant, Cécile Reynaud et Martine Mayne ont décidé de me donner une chance malgré mon cursus universitaire, pas toujours facile à mettre en avant pour obtenir une bourse de thèse. Je ne les remercierais jamais assez car de là j'ai pu intégrer une équipe géniale et motivée. A mon arrivée la NT TEAM comptait 5 membres au jour où je quitte mon bureau, elle comporte plus de 12 personnes. C'est dire si l'activité de l'équipe a grandi pendant mes trois années de thèse. J'ai été une privilégiée de pouvoir débuter avec peu de personne dans l'équipe et d'avoir ainsi pleinement profité des enseignements de Martine à travers de nombreux échanges. Mes deux directrices m'ont transmis leur passion du Nano et leur façon de voir la recherche. Elles sont pour moi des mentors. Elles n'ont jamais cessé de me motiver avec un regard toujours optimiste sur mon travail et ainsi même pendant les moments de doute, qui sont constants dans la démarche de la recherche, je suis restée motivée. Mesdames, merci pour votre générosité, d'avoir entretenu la petite flamme de curiosité en moi et de m'avoir appris à structurer ma pensée.

Toute ma gratitude va aux nombreuses personnes qui ont collaboré à ce travail par leur expérience d'analyse qu'elles ont bien voulu me transmettre mais aussi par leur savoir faire expérimental.

Concernant la microscopie électronique à balayage (MEB), trois types de MEB ont été utilisés lors de cette étude grâce aux collaborations avec Patrick Bonnallie (DEN/SRMP), Claire Berthier (INSTN) et Marie-Claude Clochard (CEA, Polytechnique, LSI). Je remercie également Sylvie Poissonnet (DEN/SRMP) pour les travaux réalisés sur la microsonde CAMECA SX50.

J'ai particulièrement apprécié de travailler avec Jean-Noël Rouzaud (CRMD, CNRS, Université d'Orléans) en microscopie électronique à transmission (MET) à haute résolution pour son expertise sur les structures carbonées et pour les discussions concernant l'état de la recherche en France.

Je remercie Jean-Marc Verbavatz pour l'accès au MET de la DSV, pour ses conseils d'utilisation et d'être venu à notre secours lorsque l'on rencontrait des difficultés.

Dominique Ballutaud, Pascale Jegou et Brigitte Bouchet-Fabre pour leur expertise essentielle en XPS qui est une technique difficile dans l'analyse des résultats dès lors que les échantillons sont complexes et se composent de plus de 3 éléments.

Pour les analyses en spectroscopie Raman, je remercie Philippe Dillmann qui a accepté d'ouvrir à notre laboratoire un accès à leur spectromètre. Je remercie Delphine Neff qui m'a formée sur le dispositif et m'a accompagnée dans la mise en place de protocoles de mesures et enfin Nedjma Bendiab qui est ma référence Raman et qui a pris le temps de me réexpliquer de nombreuses fois D/2D et avec qui j'ai particulièrement apprécié de travailler à l'ESRF (on était d'accord Brad Pitt avait perdu beaucoup de point ;o)).

En spectroscopie Mössbauer, Mr Bonville m'a accueilli et guidé depuis la mesure jusqu'à l'interprétation des données. Je le remercie de son expertise et de sa gentillesse.

Notre laboratoire est en étroite collaboration avec le Laboratoire de Physique du Solide d'Orsay et j'ai pu pleinement y prendre part pendant ma thèse. J'ai beaucoup apprécié de travailler avec Vasile Heresanu, Pascale Launois et Julien Cambedenouzou en diffraction des rayons-X et des électrons et avec Rodrigo Fernandez Pacheco, Odile Stephan, Mathieu Kociak en STEM/EELS. Avec tous nous avons eu de nombreux échanges pour mettre en place des stratégies afin de mettre en évidence les mécanismes de croissance des NTC et les résultats qui découlent de ce travail d'équipe sont là pour attester de notre plaisir à nous retrouver autour d'une table pour débattre.

Servane Coste-Leconte, merci pour les analyses en DRX. Je me souviendrais toujours de ta ténacité face à l'ATG et j'espère qu'elle donnera enfin des résultats à ton étude.

Dominique Porterat et Aurélie Habert on été mes guides techniques. Toujours de bons conseils pour réaliser les montages me permettant d'être réaliste. Ils sont d'une efficacité redoutable ☺. J'ai ainsi appris ce qu'est un Swageloc… Merci.

Véronique Gerezcy et Jacqueline Bandura m'ont guidé dans les méandres de l'administration au CEA toujours avec le sourire malgré les nombreuses mises à jour

des procédures et logiciels qui doivent faire tourner en bourrique plus d'une personne sur le centre.

Véronique Allard toujours souriantes qui égaye nos journées de praline et de samoussa, merci.

J'ai appris la synthèse des NTC de Jérôme Chancolon qui m'a formé et qui a pris le temps de répondre à toutes mes questions quand je n'étais qu'une petite stagiaire. Je garderais le mythique « moi je dis ça, je dis rien » et je me souviendrais de notre photo devant le grand montage qu'on a remonté. J'en profite pour remercier tous les « hommes forts » du labo que j'ai sollicité pour ouvrir le grand four, Jérôme bien sûr, Mathieu P., Julien M., Mathieu D., Dominique, Julien G. et même toi Michaël que j'ai bien fait galérer avec ce four… ;).

Le retour de Mathieu Pinault a été une très grande chance, poursuivre une étude n'est pas chose aisée quand il n'existe pas de recouvrement pour transférer les connaissances entre les personnes. Souvent cela donne lieu à la perte de données et de savoirs faire précieux. Pour ma part, Mathieu était là pendant mes trois années de thèse. Il est d'une patience avec tous et d'une grande écoute. Au jour le jour c'est vers lui que je me suis tournée. Merci grand frère ☺.

Anne-Yvonne, j'ai beaucoup aimé travailler avec toi pendant ton apprentissage. Merci d'avoir partagé avec moi quelques footings et fou rires.

Galia, Aymeric et Fanny sont les stagiaires qui ont participé à ce travail. Je les remercie pour leur contribution toujours motivée et dynamique.

Pour vous citer tous, il me faudrait doubler le nombre de pages de mon mémoire, il faut dire que vous avez été nombreux à venir quelques temps et puis repartir laissant toujours un petit pincement. Ça a été un bonheur chaque jour de vous rejoindre au labo. On s'est bien amusé, merci à tous. Ne m'en veuillez pas si votre nom n'est pas là. Michaël Hélézen (toujours une blague pour détendre l'atmosphère), Julien Haccoun (toujours à la recherche d'une de mes stagiaires à qui parler ;) prenant ton rôle de manager Nanogirls très au sérieux), Julien Glory, Laurent Ackrour, Lionel, Adhitya, Bruno, Romain Dagnélie (on est docteur maintenant !!! N'oubli pas ton stéthoscope), Stéphanie Patel (membre active Nanogirls, je penserais à toi au son des clochettes), Xav', Vinc', Pardis, (bon courage pour la suite, vous êtes les prochains) Olivier Sub (pour les discussions humaine, écolo et politique autour d'un café), Olivier Guillois (pour les discussions sensibles et philosophiques de la science), 2wa, Sabine, Mathieu Delmas (pour les anecdotes faisant souvent intervenir un orgue empreint d'un humour légèrement noir très 6ème degré), Nathalie Herlin, Henri Perez, Aurélien Gohier, Frédérique Lacour, Sandrine, Périne (merci pour ton soutien, les nombreux services que tu m'as rendus. Cette année de rédaction n'aurait pas été la même sans toi).

Thierry Auguste mon co-bureautier, tu m'as accueilli dans ton bureau, j'ai respecté certaines règles, ne pas effacer le score de Yann sur le tableau blanc « Lord of the lezard » heu… en fait c'est tout…à si toujours être très polie avec le nain de jardin. Je ne serais pas une aussi bonne élève que Yann ou Fred pour les blagues et jeux de mots mais je garde précieusement la liste que j'ai collecté pendant ma thèse, je citerais « il a le cerveau lent », « Le tort tue » et « quand on est nase arrête ». Quand je tournais

la tête vers la porte qui s'ouvrait, tu n'as pas hésité à me rappeler que je devais arrêter d'attendre le prince charmant, cet enfoiré !!! Merci pour tout.

Ana, Brian, Fab, Mihai, Lisa et Guillaume, j'ai été heureuse de faire votre rencontre en quittant mon Strasbourg natal. Les repas à la pacat avec certains, les explorations urbaines avec d'autres, des petites tranches de vie avec tous, merci pour ces bons moments.

A ma famille, de m'avoir soutenu dans toutes mes démarches, pour leur amour.
Querida Familia, siendo niña mi madre me aprehendió la razón, la voluntad y la humanidad y mi padre a reír. Ingredientes esenciales de mi personalidad. Mi primo Nene me enseño el camino de las ciencias (cuanto me gustaba encender el ordenador cuando el no estaba a escondidas), con mi primo Dani cultive la curiosidad para el mundo que nos rodea. De mi hermana, bueno es como mirar en un espejo pero que expresa todo su amor y cariño.
Nuestro pasado campesino y obrero siempre ha sido un apoyo y una honra para mí. Algunos pensaran que el que estudia es inteligente pero de que le sirve si no tiene inteligencia humana, porque al final es la única que nos permite hacer de nuestras acciones algo positivo para el mundo que nos rodea, más allá de los intereses personales y económicos y esa me la habéis enseñado ustedes.
Formáis parte integra de lo que soy, de mi personalidad de vuestro cariño y apoyo.
No se si un día alguno tenga ganas de seguir este camino…lo esencial es saber que si uno quiere lo puede…

A Adrien, tu as été là dans tous les instants difficiles, tu as supporté mes indécisions permanentes du quotidien, j'y serais pas arrivée sans toi. Merci mon amoureux.

Mécanismes de croissance de nanotubes de carbone alignés : relation catalyseur – nanotube

Dans le domaine des nanosciences qui est actuellement en plein essor, les nanotubes de carbone (NTC) suscitent un fort intérêt en raison de leurs propriétés originales qui résultent de leur structure particulière. Pour maîtriser et optimiser les procédés de fabrication, il est essentiel de comprendre les mécanismes qui régissent leur croissance. Parmi les techniques de synthèse des NTC, la CCVD (Catalytic Chemical Vapor Deposition) d'aérosol, développée au laboratoire Francis Perrin, permet la croissance rapide et continue de NTC multi-feuillets alignés et propres par l'injection simultanée de précurseur carboné liquide (toluène) et catalytique (métallocène).

Notre principal objectif a été de comprendre comment le métallocène donne naissance à la particule catalytique, quelle est la nature exacte de celle-ci, quels sont les paramètres qui contrôlent son activité et enfin comment les espèces catalytiques cheminent pour permettre la croissance des NTC. Grâce à une approche expérimentale faisant intervenir une étude systématique des produits le long du four pour différentes conditions thermodynamiques (flux et mode de refroidissement) et chimiques (concentration en précurseurs, introduction de gaz réducteur), nous avons mis en évidence une germination homogène des particules de fer en phase gazeuse se produisant en amont de la zone isotherme suivie de leur dépôt graduel le long du four. Les particules catalytiques à la base du tapis de NTC alignés seraient un fer semi-fondu sursaturé en carbone qui est alimenté en continu par les espèces catalytiques qui diffusent le long du tapis de NTC jusqu'à sa base.

Mots clef : Nanotubes de carbone, CCVD d'aérosol, Mécanisme de croissance, Métallocène

Growth mechanism of aligned carbon nanotubes: correlation catalyst - nanotube

In the field of nanosciences which is developing intensively, carbon nanotubes (CNTs) are attracting strong interest because of their particular properties resulting of their special structure. To control and optimize manufacturing processes, it is important to understand the mechanisms governing their growth. Among the synthesis methods of CNTs, the aerosol-assisted CCVD (Catalytic Chemical Vapor Deposition) process, developed in Laboratoire Francis Perrin, allows the continuous and rapid growth of aligned and clean Multi-Walled CNT by the simultaneous injection of liquid carbonaceous precursor (toluene) and catalyst precursor (metallocene).

Our main objective was to understand how the chemical transformation of metallocene into catalyst particles, what is the exact nature of catalyst particles, what are the parameters controlling their activity and finally how the catalytic species progress to enable the growth of CNTs. From an experimental approach involving a systematic study of products all along the furnace for different thermodynamic (flow and cooling step) and chemical (concentration of precursors, introduction of reducing gas) conditions, we demonstrate a homogeneous nucleation of particles of iron in the gas phase occurring before the isothermal area followed by their gradual deposition along the furnace. The catalytic particles located at the base of the aligned nanotube carpet are semi-molten iron saturated with carbon that is fed continuously by the catalytic species which diffuse all along the CNT carpet to its base.

Key words: Carbon Nanotubes, aerosol-assisted CCVD, Growth mechanism, Metallocene

Thèse réalisée au Laboratoire Francis Perrin du CEA de Saclay,
DSM-IRAMIS-SPAM, bâtiment 522, 91191 Gif sur Yvette Cedex.

Nomenclature

ATG : Analyse ThermoGravimétrique
CCVD : Catalytic Chemical Vapor Deposition
DE : Diffraction Électronique
DEN : Direction de l'Énergie Nucléaire
DRX : Diffraction des Rayons-X
DSM : Direction des Science de la Matière
EELS : Electron Energy Loss Spectroscopy
INSTN : Institut National des Sciences et Techniques du Nucléaire
IRAMIS : Institut Rayonnement Matière de Saclay
LFP : Laboratoire Francis Perrin
LPS d'Orsay : Laboratoire de Physique des Solides d'Orsay
LPS de Saclay : Laboratoire Pierre Süe du CEA de Saclay
LSI : Laboratoire des Solides Irradiés
MEB : Microscopie Électronique à Balayage
MET : Microscopie Électronique en Transmission
NTC : NanoTube de Carbone
SPAM : Service des Photons, Atomes et Molécules
SPEC : Service de Physique de l'État Condensé
SRMP : Service de Recherches de Métallurgie Physique
STEM : Scanning Transmission Electron Microscopy
XPS : Spectrométrie Photoélectronique X

Sommaire

INTRODUCTION GÉNÉRALE 17

I- INTRODUCTION BIBLIOGRAPHIQUE 21

1- DU CARBONE AUX NANOTUBES 21
A- Les formes allotropiques du carbone 21
B- Les différentes structures de nanotubes de carbone 22
C- Propriétés des nanotubes de carbone 24
D- Applications des nanotubes de carbone 25
2- TECHNIQUES DE SYNTHÈSE ET MAÎTRISE DES CARACTÉRISTIQUES DES NTC 26
A- Voies hautes températures 26
B- Voies moyennes températures 27
3- EFFETS DES CONDITIONS DE SYNTHÈSE EN CCVD À PARTIR DE LIQUIDE CARBONÉ 29
4- MÉCANISMES DE CROISSANCE DES NTC MULTIFEUILLETS PAR CCVD 32

II- TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES 39

1- LA CCVD D'AÉROSOL 39
A- Principe 39
B- Dispositif expérimental 39
C- Mode opératoire 41
2- TECHNIQUES D'ANALYSE ET DE MESURES 43
A- Rendements de synthèse 43
B- Observation des produits par microscopie électronique et techniques d'analyses associées 45
C- Analyse des phases cristallines par diffraction des rayons X et des électrons 50
D- Analyse des liaisons chimiques par spectroscopie 52

III- ÉTUDE DE LA RÉPARTITION DU FER ET DES PRODUITS CARBONÉS LE LONG DU RÉACTEUR : ÉLÉMENTS POUR LA COMPRÉHENSION DES PHÉNOMÈNES EN PHASE GAZEUSE 59

1. DESCRIPTION DES CONDITIONS THERMODYNAMIQUES DE SYNTHÈSE 60
A. Conditions thermiques et cinétiques 60
B. Pression de vapeur saturante 61
C. Pression de vapeur de fer dans le réacteur 64
2. EFFETS DE LA LOCALISATION LE LONG DU RÉACTEUR SUR LA CROISSANCE DES NTC 67
A. Étape de germination et croissance des particules catalytiques et de germination des nanotubes de carbone 67
B. Étape de croissance des nanotubes de carbone 69
C. Discussion sur l'effet de la localisation le long du réacteur sur la croissance des nanotubes de carbone 76
3. EFFETS DE LA CONCENTRATION EN FERROCÈNE 78
A- Étape de croissance des nanotubes de carbone 78
B- Discussion et conclusion 84
4. EFFETS DU FLUX DU GAZ PORTEUR SUR LA SYNTHÈSE DE NANOTUBES DE CARBONE 85
A- Étape de germination et croissance des particules catalytiques et de germination des nanotubes de carbone 86
B- Étape de croissance des nanotubes de carbone 91
C- Analyse des sous-lots issus des extrémités du réacteur 94
D- Discussion 98
5- CONCLUSION 99

IV- CHEMINEMENT ET NATURE DU CATALYSEUR À BASE DE FER 103

1- NATURE DES PARTICULES CATALYTIQUES ISSUES DU FERROCÈNE 103
A. Les synthèses réalisées 103
B. Effet de la trempe sur les produits carbonés 104
C. Effet de la trempe sur la nature des particules à base de fer 107
2- EFFETS D'ATMOSPHÈRES RÉDUCTRICES SUR LA SYNTHÈSE DES NTC 116
A- Rôle de l'hydrogène 116
B- Rôle de l'ammoniac 133

3- CHEMINEMENT DU CATALYSEUR 148
A- Identification de précurseurs catalytiques potentiellement utilisables 148
B- Synthèse à partir du Nickelocène et de l'Invar 149
C- Synthèses à partir du cobaltocène 154
D- Croissance séquencée À partir de ferrocène et de cobaltocène 162
4- CONCLUSION 169
V- CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES 171
BIBLIOGRAPHIE 175
ANNEXES 189
PUBLICATIONS ET PRÉSENTATIONS 189

Introduction générale

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Les nanosciences et nanotechnologies sont actuellement en plein essor et constituent un domaine transversal entre les sciences (physique, chimie, biologie…),ce qui montre une forte convergence de la recherche à l'échelle mondiale. Ce qui caractérise particulièrement les objets nanométriques est d'une part qu'ils peuvent être le siège d'effets de confinement modifiant leurs propriétés et d'autre part que la proportion des atomes de surface est fortement augmentée, donnant à ces matériaux une réactivité chimique et des propriétés particulières exceptionnelles.

Parmi les nombreux nano-objets synthétisés et étudiés actuellement, les nanotubes de carbone (NTC) suscitent un fort intérêt de par les propriétés originales induites par leur structure particulière. Ils sont intéressants tant sur un plan de recherche fondamentale (objet modèle à une dimension), que du développement appliqué à l'échelle industrielle (applications prometteuses). La mise en application des NTC et leur commercialisation soulèvent ainsi la problématique de pouvoir les produire en grande quantité et à moindre coût avec des caractéristiques et des propriétés spécifiques. Pour maîtriser et optimiser les procédés de fabrication, il est donc essentiel de comprendre les mécanismes qui régissent leur croissance.

Les études expérimentales qui sont présentées dans ce manuscrit s'inscrivent dans ce contexte. Parmi les techniques de synthèse des NTC, le dépôt chimique catalytique en phase vapeur (CCVD) se distingue par sa souplesse de mise en œuvre et son potentiel de production. La méthode de CCVD d'aérosol à partir de précurseurs liquides que nous avons choisie de développer au laboratoire permet la croissance rapide et continue de NTC multi-feuillets alignés et propres directement sur des substrats (quartz, silicium) par l'injection simultanée des précurseurs carboné (toluène) et catalytique (métallocène).

Les travaux précédemment menés au laboratoire pour comprendre les mécanismes de croissance par cette méthode ont mis en évidence un mécanisme de croissance par la base, le cheminement des réactifs carbonés, et la présence de différentes phases cristallines à base de fer. Néanmoins, de nombreuses questions restaient ouvertes et l'objectif de cette thèse a été, en premier lieu, d'identifier les questions les plus importantes, et en second lieu, de mettre en œuvre les expériences capables d'y répondre, et enfin d'effectuer des analyses poussées des produits obtenus par des méthodes aussi bien globales que locales afin d'exploiter au maximum les résultats obtenus.

Les questions qui nous ont semblées les plus importantes sont axées sur le processus catalytique particulier mis en œuvre dans ce procédé. En effet, contrairement aux méthodes où les particules catalytiques à l'origine de la croissance des NTC sont pré-déposées sur un substrat, ici nous introduisons en même temps le précurseur carboné et le précurseur catalytique sous forme de molécules en phase vapeur. Notre principal objectif a donc été de comprendre comment le métallocène passe à l'état de particule catalytique, quelle était la nature exacte de celle-ci, quels sont les paramètres qui contrôlent son activité, comment obtenir la croissance la plus efficace et enfin comment les espèces catalytiques cheminent pour permettre la croissance des NTC. L'un des challenges majeurs est de mieux contrôler les caractéristiques des particules catalytiques desquelles découlent celles des NTC. Or la formation des particules catalytiques fait intervenir des transformations en phase gazeuse encore mal étudiées.

C'est pourquoi nous nous sommes focalisés sur deux volets : l'étude de l'évolution et du devenir des réactifs tout le long du dispositif de synthèse, et la compréhension de tout ce qui touche au catalyseur. L'enjeu de cette thèse est donc de mieux comprendre les

mécanismes de croissance afin de mieux contrôler les caractéristiques des NTC en approfondissant ces deux thématiques. Elle se compose de deux principaux volets.

Le premier s'intéresse à la dynamique de croissance le long du réacteur. Nous y avons étudié l'effet induit par le gradient thermique le long du réacteur sur la croissance des NTC, l'importance de certains paramètres comme la concentration en précurseur catalytique ou le flux de gaz porteur, et surtout, nous avons cherché à mettre en évidence un mécanisme de germination homogène des particules catalytiques en phase gazeuse. En particulier, nous avons attaché une grande importance à la détermination de la taille des particules catalytiques en lien avec leur germination.

Dans une deuxième partie, nous avons cherché à mieux caractériser l'activité des espèces catalytiques en déterminant leur nature et leur cheminement au cours de la croissance. Ainsi, nous avons mis en place une fin de synthèse par trempe thermique du système qui nous a permis d'être au plus proche de la phase catalytique active au cours de la croissance et de mettre en évidence la véritable nature de la particule catalytique. Puis, nous avons montré l'effet important d'une atmosphère réductrice (NH_3 ou H_2), aussi bien sur la nature des phases catalytiques que sur les caractéristiques des nanotubes. Enfin, par synthèse séquencée à partir de ferrocène et de cobaltocène, nous avons pu mettre en évidence le cheminement du catalyseur tout au long de la synthèse.

Le manuscrit est décomposé en 4 chapitres.

- Le premier chapitre est une introduction bibliographique qui inclut la présentation des nanotubes de carbone et des méthodes de croissance ainsi que les mécanismes de croissance et les effets des paramètres de synthèse étudiés dans le cas spécifique des méthodes CCVD à partir de liquides.
- Le second chapitre est dédié aux différentes techniques expérimentales mises en œuvre durant ce travail. En particulier, la méthode de CCVD d'aérosol sera décrite ainsi que les conditions de croissance des NTC. Les différentes techniques de caractérisation et d'analyse seront présentées.
- Le troisième chapitre porte sur l'étude de la répartition du fer et des produits carbonés le long du réacteur. Après avoir décrit les conditions thermiques et cinétiques le long du réacteur pour les différents paramètres considérés, les résultats de l'effet de trois paramètres sur le catalyseur et les NTC seront présentés, à savoir la localisation dans le réacteur de synthèse, la concentration en ferrocène, et le flux de gaz porteur.
- Le quatrième chapitre est consacré à l'étude du catalyseur et comporte trois volets. Dans le premier volet, il s'agira d'étudier la nature et l'état de la particule catalytique. Puis, le second volet traitera de l'effet de gaz réducteurs sur la nature et la structure des particules catalytiques. Enfin, le dernier volet concernera l'étude du cheminement du catalyseur lors de son alimentation en continu dans le réacteur de synthèse.

Chapitre I

Introduction bibliographique

I- INTRODUCTION BIBLIOGRAPHIQUE

Dans ce chapitre nous verrons dans un premier temps quelques généralités sur les nanotubes de carbone (NTC), concernant leurs caractéristiques et les propriétés qui en découlent. Puis dans une deuxième partie, on s'intéressera à leurs différents modes de synthèses et plus particulièrement à l'état des connaissances actuelles sur leur mécanisme de croissance lorsqu'ils sont synthétisés par dépôt chimique catalytique en phase vapeur (CCVD).

1- DU CARBONE AUX NANOTUBES

A- Les formes allotropiques du carbone

Le carbone pierre fondatrice du vivant – base de notre édifice, est présent sur terre depuis sa formation. Il résulte du processus de nucléosynthèse au cœur des étoiles. Il existe sous forme de sédiments, charbon, pétrole, et également sous ses formes pures que sont le graphite et le diamant. De caractère fragile dans le vivant lorsqu'il est combiné avec d'autres éléments, le carbone montre des facettes aux propriétés exceptionnelles sous ses formes allotropiques pures (figure 1).

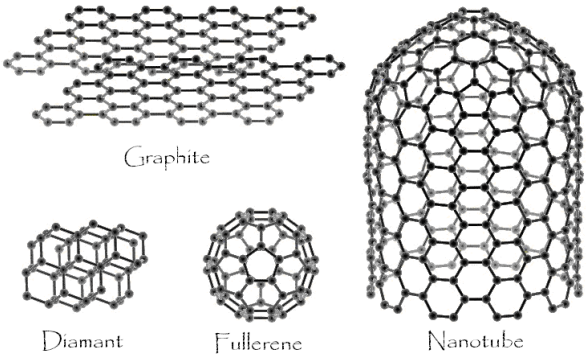


Figure 1: Les formes allotropiques du carbone [Smalley1997]

La très grande richesse de la chimie du carbone tient à sa configuration électronique $[He]2s^2 2p^2$ qui lui permet avec 4 électrons de valence de former plusieurs types d'hybridations d'orbitales atomiques présentées sur la figure 2.

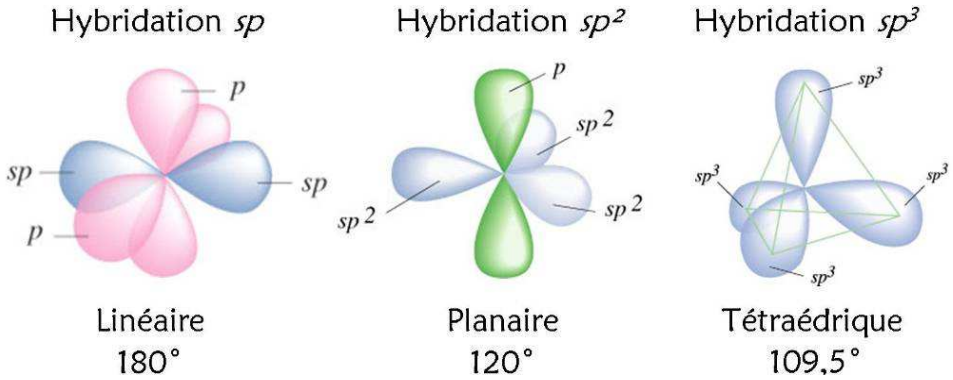


Figure 2: Hybridations des orbitales atomiques du carbone[1]

[1] http://www.cdrummond.qc.ca/cegep/scnature/Chimie/NotesDeCours/ChimieNYA/Hybridation.ppt

L'hybridation sp^2 correspond à la formation de liaisons avec trois voisins dans le plan à l'origine de toutes ses structures planes, dites aromatiques, comme les molécules polycycliques aromatiques hydrogénées et les feuillets de graphène dont l'empilement donne le graphite. Sous hybridation sp3, il peut se combiner avec quatre carbones pour constituer le diamant, où les quatre atomes de carbone forment un tétraèdre régulier. Il acquiert alors des propriétés de dureté et de conductivité thermique exceptionnelles.

Lorsqu'il se sublime à plusieurs milliers de degrés (4000-5000 K), sa condensation se fait sous des formes variées de suies. Parmi elles, peuvent se former des structures basées sur des cycles aromatiques présentant des courbures. Les premiers à mettre en évidence de telles structures sont Kroto, Kurl et Smalley en 1985 [Kroto1985,Smalley1997]. Ils décrivent alors des cages de carbone composées d'un seul feuillet de carbone courbé dans les trois dimensions et fermé ; il s'agit de la famille des fullerènes. La molécule la plus connue, C_{60}, est composée de pentagones et d'hexagones à la manière d'un ballon de football.

En 1991, S. Iijima [Iijima1991] synthétise par arc électrique des suies et il décide d'observer le dépôt qui s'est formé au niveau de la cathode, dans lequelle il observe et identifie que le carbone peut former des nanotubes multi-feuillets. Dans ces nanotubes de carbone (NTC), la courbure du feuillet est suivant une seule direction et le NTC n'est constitué idéalement que d'hexagones le long du tube et est refermé à son extrémité par un dôme de type fullerènique.Ces structures avait déjà été observées en 1952 par Radushkevich et coll. mais avec une résolution ne permettant pas de distinguer les feuillets de graphene [MonthiouxKuznetsov2006]. Dès 1993, les NTC mono-feuillets sont découverts de façon fortuite par deux équipes celle de Iijima et coll. [IijimaIchihashi1993] et Bethune et coll. [Bethune1993] dont l'objectif était de produire des NTC multi-parois remplis par des métaux de transition.

D'autres structures [Nyamori2008] ont été plus récemment synthétisées, telles que des nanocornets (nanohorn) [Geng2002], des feuillets roulés en spirale (nanoscrolls) ou encore des combinaisons de ces différentes structures (des bourgeons de fullerènes à la surface de NTC dits nanobuds, des fullerènes encapsulés dans le cœur central des NTC dits nanopeapods [Smith1998] [Suenaga2003], des cages de carbone formées de plusieurs feuillets de carbone empilés à la manière d'un oignon [Serp2001,Schnitzler2003]…).

B- Les différentes structures de nanotubes de carbone

Trois principales structures de NTC sont différentiées dans la littérature selon leur nombre de feuillets (figure 3). Les NTC mono-feuillet qui se composent d'un feuillet de graphène unique enroulé sur lui-même. Ils sont généralement regroupés sous la forme de faisceaux. Les NTC multi-feuillets qui se composent de l'enroulement concentrique de plusieurs feuillets de graphène. Entre ces deux catégories, se distinguent les NTC à faible nombre de feuillets tels que les doubles ou triples feuillets [Landois2008] dont les propriétés mécaniques et électroniques [Ho2004] sont particulières. La distance inter-feuillets dans les NTC à plusieurs feuillets est de 0,34 nm.

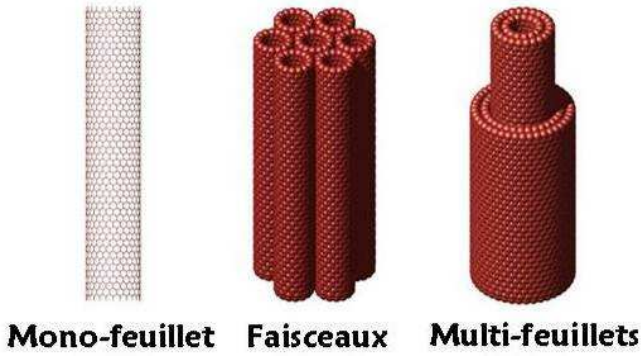


Figure 3: Les familles de NTC [Guay2003].

Il existe des structures exotiques telles que les NTC dits « bambous » [LeePark2000] ou « empilés » qui se composent de compartiments internes successifs formés par des plans graphitiques recourbés. Ces structures ne sont plus, à proprement parler, des nanotubes mais elles sont néanmoins considérées comme des NTC. Il existe d'autres structures singulières qui ne seront pas détaillées ici, entre celles compartimentées aux défauts périodiques et les nanofilaments où le carbone devient amorphe.

Les NTC se caractérisent par un facteur d'aspect important (supérieur à 10000, pour un NTC de 100 µm de long et 10 nm de diamètre) avec une longueur importante par rapport à leur diamètre nanométrique. A titre de comparaison, la tour Eiffel a un diamètre à sa base de 125 mètres. Pour respecter un facteur d'aspect équivalent aux NTC, elle devrait avoir une hauteur comparable à la distance nord-sud de la France. Le NTC est une structure qui peut théoriquement être infiniment longue.

Les caractéristiques qui définissent un NTC mono-feuillet sont sa longueur, son diamètre et l'angle avec lequel le feuillet de graphène est enroulé appelé angle d'hélicité qui confère aux NTC une chiralité.

Parmi l'infinité de configurations possibles trois arrangements se distinguent:

- Les nanotubes « chaise » ou *armchair* (figure 4-a)
- Les nanotubes zigzag (figure 4-b)
- Les nanotubes chiraux (figure 4-c)

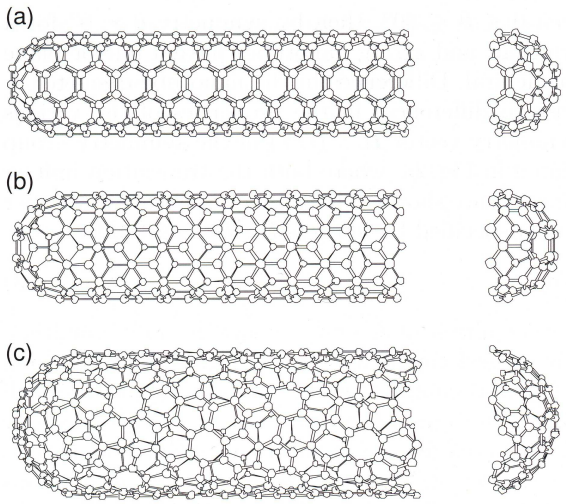


Figure 4 : Représentation des différentes structures des nanotubes de carbone : (a) « armchair », (b) « zigzag », (c) « chiral » [Dresselhaus1995].

C- Propriétés des nanotubes de carbone

Le carbone sous ses deux formes naturelles (graphite et diamant) a des propriétés très intéressantes mises à profit dans de nombreux dispositifs. Le diamant pour lequel le carbone est en configuration sp3 est connu pour sa dureté et sa conductivité thermique et le graphite qui lui est sp2 est connu pour être un conducteur électrique de qualité. La courbure du feuillet de graphène (dans lequel les atomes sont de caractère sp2) qui caractérise les NTC donne un certain caractère sp3 hors plan aux atomes de carbone. Cette configuration électronique particulière associée à une échelle nanométrique, conférant une perfection structurale du carbone, est à l'origine des propriétés exceptionnelles des NTC. Dans cette partie, seront décrites les propriétés les plus remarquables.

➢ *Propriétés électriques*

Les caractéristiques structurales des NTC (hélicité et diamètre) vont définir leurs propriétés électriques. Selon les cas, ils peuvent être soit métalliques, soit semi-conducteurs. Le gap augmente avec la diminution de leur diamètre. Ainsi, deux tiers des NTC sont semi-conducteurs qui est une des propriétés de certains des types zigzag et chiraux (figure 4a). Leur conductivité selon le type va de 0,1 à 100 $S.cm^{-1}$ pour les semi-conducteurs et est voisine de 10^5 $S.cm^{-1}$ pour les conducteurs [Ando1999, Fan1999, BuldumLu2001, Ho2004]. Leur conductivité importante combinée à leur morphologie permet de constituer un canon à électron par émission de champ [Semet2002]. Des travaux menés par Kociak et coll. [Kociak2001,Ferrier2004] ont également mis en évidence que des faisceaux de NTC mono-feuillet pouvaient avoir des propriétés supraconductrices.

➢ *Propriétés mécaniques*

Deux aspects concernant les propriétés mécaniques ressortent de la structure des NTC. D'une part, ils présentent une résistance à la rupture très importante selon leur axe. Les premières simulations estiment un module de Young idéaliste de plusieurs terapascals [Overney1993]. Les simulations plus récentes l'estiment entre 1 et 2 TPa [YaoLordi1998 ,JinYuan2003]. Les premiers essais le mesurent entre 1000 GPa et 1300 GPa. Par comparaison, soulignons que celui de l'acier est de 200 GPa et qu'il atteint 800 GPa pour les fibres de carbone. D'autre part, les NTC possèdent une flexibilité impressionnante allant jusqu'à 110° sans déformation [Iijima1996]. Ils allient ainsi des propriétés mécaniques importantes à une grande légèreté.

➢ *Propriétés Physico- chimiques*

Les NTC ne sont mouillables que par des milieux ayant de faibles tensions de surface. Pour étendre la possibilité de les disperser dans divers milieux liquides, une étape de fonctionnalisation de surface est souvent nécessaire [Rakov2001]. Leur grande surface spécifique leur confère des potentialités en termes de support de catalyseur dans le domaine de l'adsorption et conversion des gaz. Enfin, il est possible, après les avoir ouvert à leur extrêmité, de les remplir par sublimation avec des molécules de fullerènes [Smith1998,Suenaga2003], des métaux [Grobert2001,Muller2006,Lv2008], des sulfures [Demoncy1999], des chlorures métalliques. Par des techniques de MOCVD il est également possible de former des nanorubans d'oxydes de nickel à l'intérieur des NTC [Matsui2001]. Dans ce contexte, les NTC peuvent être utilisés comme nanocontainers par exemple pour véhiculer des substances biologiques [Bianco2008].

➢ *Propriétés thermiques*

Les NTC sont de très bons conducteurs thermiques. Les mesures réalisées indiquent que leur conductivité thermique se place entre 1000 et 6000 $W.m^{-1}.K^{-1}$ [Che2000,Kim2001]. Ces valeurs sont comparables à celle du diamant qui est de 2000 $W.m^{-1}.K^{-1}$.

D- Applications des nanotubes de carbone

Les applications qui découlent des propriétés exceptionnelles des NTC sont nombreuses et sont en perpétuel développement. Ces propriétés permettent d'aller au-delà des limites connues jusqu'alors et de développer des dispositifs aux nouvelles propriétés exceptionnelles. L'imagination des chercheurs étant sans limites, cette partie ne se veut pas exhaustive. De nombreux articles compilent de façon détaillée les applications des NTC [SinnottAndrews2001, Popov2004 ,ParadiseGoswami2007, Bianco2008, Lines2008]. Parmi l'éventail impressionnant d'applications qu'ouvrent les NTC, nous insisterons sur les plus remarquables.

Les applications les plus immédiates concernent les matériaux composites [AjayanTour2007]. L'ajout de NTC dans des matrices permet d'obtenir un composite avec de nouvelles propriétés. Ainsi, il est possible de renforcer mécaniquement des matrices [Andrews1999b, Kanagaraj2007] ou de leur donner des propriétés conductrices électriques lorsqu'elles sont isolantes [Sandler2003]. Notamment, il est possible de réaliser des fibres à partir de NTC alignés dans une matrice polymère. Les premiers travaux réalisés dans le domaine sont ceux de Vigolo et coll. [Vigolo2000] qui ont été depuis développés par Dalton et coll. [Dalton2002] réalisant une fibre d'une longueur de 100 m à base de NTC mono-feuillet ayant un module de Young de 1,8 GPa et par d'autres [Koziol2007]. Les membranes réalisées à partir de NTC alignés sont également prometteuses en tant que filtre pour des fluides [Hinds2004].

Notons que des industriels tels que Nokia voient déjà à travers les nanotechnologies les outils de demain avec des concepts tels que « le Nokia Morph[2] » qui intègrent des nanomatériaux à tous les niveaux, mais cela soulève également toutes les questions de toxicologie des nanomatériaux très débattues actuellement. Notons que de nombreux laboratoires travaillent en parallèle du développement des NTC sur leur toxicologie, comme c'est le cas en particulier pour le nôtre. Nous ne rentrerons pas dans le détail mais il est important de garder à l'esprit cet aspect « nanotoxicologique » que pourraient avoir les nanotubes de carbone.

En nanoélectronique, les NTC peuvent être intégrés dans des dispositifs soit en constituant directement des composants électroniques, soit la connectique entre eux [Collins2001]. La combinaison entre un NTC métallique et un semi-conducteur permet de réaliser une jonction P-N et des transistors à effet de champ [Martel1998, Tans1998, Javey2003]. L'enjeu primordial de ce type de dispositif est de pouvoir manipuler à l'échelle nanométrique des NTC. La possibilité d'élaborer ce type de dispositif directement pendant la synthèse est une solution. C'est ainsi que la mise au point de croissances régio-sélectives a fait l'objet de nombreuses études [Vajtai2004].

Pour leur propriété d'émission à effet de champ, des prototypes d'écrans plats et flexibles ont déjà été présentés par Samsung [Saito1998] et par le CEA-LETI à Grenoble [Dijon2003]. Des nanotubes sont commercialisés comme pointe de microscopie à force atomique (AFM) et constituent une sonde remarquable permettant un important gain en résolution qui, de plus, est peu fragile, compte tenu de son élasticité [Dai1996]. Initialement

[2] http://www.nokia.com/about-nokia/research/demos/the-morph-concept

monté sur une pointe par un adhésif acrylique, les techniques les plus récentes font croître directement le NTC sur la pointe par CVD [Hafner1999].

Des capteurs chimiques à base de NTC fonctionnalisés sont également réalisés en mesurant l'influence de l'adsorption de diverses espèces sur la conductivité des NTC ou sur leur réponse thermoélectrique [Arab2004], des molécules sélectives peuvent être fonctionnalisées à la surface des NTC pour permettre une sélectivité des espèces détectées [Chancolon2008].

Les nanotubes peuvent être également utilisés pour des applications dans le domaine de l'énergie. En particulier de nombreuses études portent sur leur intégration dans des systèmes de supercondensateurs en préparant des matériaux composites à matrice polymère à partir de nanotubes aléatoirement répartis [Chuang Peng2008] ou de nanotubes alignés [Hughes2002].

2- TECHNIQUES DE SYNTHÈSE ET MAÎTRISE DES CARACTÉRISTIQUES DES NTC

Les propriétés exceptionnelles des NTC et les applications prometteuses qui en découlent sont dépendantes des progrès réalisés dans le domaine de leurs techniques de synthèse. L'enjeu est de taille, puisqu'il implique de maîtriser les caractéristiques et les propriétés d'objets à l'échelle nanométrique. Ainsi, de nombreuses techniques de synthèse des NTC ont vu le jour dès lors que l'observation et la manipulation des nano-objets se sont développées, ce qui a permis des progrès considérables dans le domaine [Vajtai2004]. Néanmoins, la production directe de NTC avec des caractéristiques et propriétés désirées, en termes de facteur d'aspect, de chiralité, de densité de défauts ou encore de répartition et d'orientation ne nécessitant pas de traitement post-synthèse, reste un challenge. Ceci est particulièrement vrai dans le cadre de la production à grande échelle qui nécessite de pouvoir les produire en grande quantité et à basse température. La compréhension de leur mécanisme de croissance permettant d'identifier les étapes limitantes est donc essentielle

Les techniques de synthèses des NTC se déclinent selon la température à laquelle elles s'effectuent. Ainsi, pour des températures de l'ordre de la température de sublimation du graphite (3000-4000 K) ou supérieures, il sera question de voie à «haute température » tandis qu'on désignera par voies « moyennes températures » les techniques comprises entre 600 et 1200 °C. Dans tous les cas une source carbonée est nécessaire. La présence d'un catalyseur sera primordiale pour les voies « moyennes températures » et dans le cas des voies «hautes températures», il sera employé pour produire préférentiellement des NTC mono-feuillet [Journet1997, JournetBernier1998].

A- Voies hautes températures

Cette voie s'appuie sur trois techniques, l'arc électrique [JournetBernier1998], l'ablation laser [Daenen2003] et le four solaire [Guillard2000]. Elles sont basées sur la sublimation du carbone à haute température (3000-4000 K). La condensation du carbone se fait dans une enceinte placée sous pression partielle d'un gaz inerte où règne un fort gradient thermique. La croissance de NTC se fait sur les zones les plus froides de l'enceinte. L'avantage majeur de ce type de technique est la qualité structurale des NTC produits et la possibilité de faire croître sélectivement des NTC mono-feuillets. Cependant, les productions demandent une forte consommation d'énergie et les NTC obtenus nécessitent des étapes de purification et de dispersion, avant de pouvoir être utilisés. Elles ne permettent pas d'obtenir des NTC organisés ou de les faire croître sélectivement sur des supports. L'utilisation de catalyseur permet de mieux maîtriser la technique et de diminuer l'énergie utilisée mais reste

moins compétitive que les techniques moyennes températures pour un développement industriel.

B- Voies moyennes températures

La méthode de dépôt chimique catalytique en phase vapeur (CCVD : *Catalytic Chemical Vapor Deposition*) est à ce jour la technique la plus développée car elle présente un fort potentiel pour être transposée industriellement. En effet, elle permet une production de masse à des températures plus faibles que les « voies hautes températures » et le dispositif peut être adapté pour synthétiser en continu [Andrews1999a, Hampel2006]. Elle serait donc la plus viable économiquement.

Cette méthode est très proche des procédés catalytiques ou pyrolytiques développés pour la formation de filaments de carbone [Oberlin1976]. Elle consiste à décomposer un gaz ou un liquide carboné sur des particules catalytiques (Fe, Ni, Co) dans un four entre 500 et 1100 °C (figure 5). Le carbone précipite ensuite sur les particules catalytiques entraînant la croissance des NTC. Les nanofibres [Tibbetts1984, Baker1989, Tibbetts1989] étaient des structures tubulaires dont les parois sont essentiellement formées de carbone désorganisé. Il est important de noter que dans les années 1975, il a été montré qu'au cœur de ces nanofibres, était localisé un « tube » de diamètre très étroit [Oberlin1976], mais dont la structure n'avait pas encore été identifiée comme celle d'un nanotube. Les nanotubes de carbone dont la structure a été identifiée plus tard [IijimaIchihashi1993][Bethune1993] présentent des parois formées par des feuillets de graphène. Plusieurs types de NTC (mono-feuillet, multi-feuillets, « bambou »…) peuvent être synthétisés par cette technique en adaptant les conditions de synthèse et le type de précurseurs.

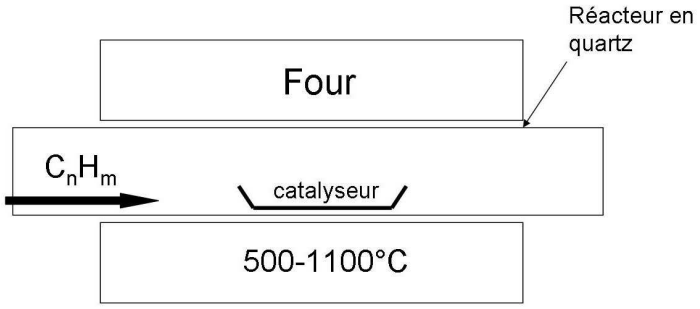


Figure 5: Schéma de principe d'un montage de décomposition catalytique d'hydrocarbures

Les déclinaisons de la méthode sont variées et complémentaires en terme de contrôle des produits obtenus, chacune présentant des productions de types, de qualités et de quantités variables. Bien que nous n'ayons pas ici la prétention de toutes les citer notons en particulier que les méthodes CVD peuvent être assistées par un plasma, elles sont alors nommées PECVD (*Plasma-enhanced CVD*). Les méthodes CCVD les plus développées se divisent selon deux critères en fonction du mode d'introduction du précurseur carboné ou catalytique. Le premier concerne l'état de la source carbonée qui sera soit sous la forme d'un gaz, soit d'un liquide le plus souvent sous forme d'aérosol. Le second porte sur le catalyseur qui pourra soit être pré-déposé sur la surface de croissance, soit formé *in-situ* à partir d'un précurseur spécifique introduit simultanément avec la source carbonée.

➢ *Techniques de CCVD à partir de gaz carboné*

La technique de CCVD à partir d'un gaz comme source carbonée est la plus répandue. Le premier à avoir mis en évidence, en 1993, que les techniques de synthèse des nanofibres de carbone pouvaient être transposées à la croissance de NTC est Yamacàn et coll. [Jose-Yacaman1993]. Dans ce cas, la croissance est obtenue par la décomposition catalytique de l'acétylène par des particules de fer, pour une température de 700 °C. La source carbonée utilisée, pour ce type de techniques, est généralement de l'acétylène [Mauron2002, Chiu2006, Escobar2007], mais peut également être du méthane [Lin2003,Biris2008], de l'éthylène [Wu2008] ou encore du monoxyde de carbone [Nikolaev1999,Smalley2004,Nasibulin2005a].

Cette technique est généralement associée à un catalyseur supporté mais elle peut être mise en œuvre en couplant l'évaporation du précurseur catalytique au flux de gaz réactif. Dans le cas d'un catalyseur supporté, l'organisation et l'arrangement des NTC peuvent être maîtrisée mais en contre partie la croissance est limitée par l'empoisonnement progressif en carbone des particules catalytiques [Pérez-Cabero2004,Ning2005]. Deux moyens permettent de limiter ce phénomène, soit par l'injection de vapeur d'eau [Zhu2005,Yamada2008], soit par l'ajout de gaz réactifs (H_2, NH_3). La vitesse de croissance de NTC la plus rapide actuellement atteinte est de 250 $\mu m.min^{-1}$ par l'équipe de S. Iijima en combinant éthylène, vapeur d'eau et hydrogène [Hata2004]. De plus, il est possible d'alimenter simultanément et en continu les deux précurseurs (carboné et catalytique) soit par évaporation d'un métallocène dont les vapeurs sont transportées par un gaz vecteur simultanément avec le gaz carboné [Sen1997a,Cheng1998b], soit par bullage dans un précurseur métallique liquide ($Fe(CO)_5$) [Bladh2000,Moisala2005].

Le procédé HiPCo [Nikolaev1999] est un procédé en phase gazeuse qui est connu pour sa capacité à produire une quantité importante de NTC mono-feuillet exempts de sous-produits carbonés. Ce procédé consiste en la dismutation du monoxyde de carbone à haute pression et à haute température (1200 °C) par des particules de fer venant de la décomposition thermique du pentacarbonyl de fer ($Fe(CO)_5$). D'un point de vue de la compréhension des mécanismes de croissance des NTC, ces techniques sont intéressantes car elles mettent en évidence l'existence des réactions significatives en phase gazeuse permettant de synthétiser des NTC mono-feuillet. En effet, les travaux de Moisala et coll. [Moisala2003] basent leur interprétation sur des réactions en phase gazeuse et s'affranchissent des phénomènes pouvant se produire en surface de supports Nous y reviendrons ultérieurement quand nous discuterons notamment des mécanismes de germination des particules catalytiques (chap. III).

Les techniques en lit fluidisé [SeeHarris2007] permettent quant à elle de synthétiser les NTC en phase gazeuse [Pérez-Cabero2003,Philippe2009], en contrepartie les produits obtenus nécessitent des étapes de purification ne permettant pas de garder une organisation des NTC. Notons la croissance de NTC alignés a pu être obtenue sans catalyseur [Kyotani1996,Schneider2006] à partir d'un oxyde d'aluminium anodique poreux mais que la qualité des NTC obtenus est médiocre.

➢ *Techniques de CCVD à partir de liquides carbonés*

La CCVD de liquide se fait à partir d'un hydrocarbure liquide constituant la source carbonée et d'un précurseur catalytique à base, le plus souvent, de métaux de transition (Fe, Co, Ni). Cette méthode se prête bien à la croissance de NTC sur de grandes surfaces, en continu grâce à l'alimentation simultanée en catalyseur pendant toute la synthèse et à des vitesses importantes de l'ordre de 50 $\mu m.min^{-1}$ [Mayne2001,Vivekchand2004]. Les méthodes par voie liquide se distinguent par le mode d'introduction des réactifs dans le four de pyrolyse qui se fait soit à l'aide d'une seringue [Andrews1999a], soit d'un spray [Kamalakaran2000]

ou encore d'un générateur d'aérosol [Mayne2001,Zhang2002,Vivekchand2004]. L'intérêt majeur de ces techniques est que la synthèse est réalisée en une seule étape puisqu'il n'est pas nécessaire de pré-déposer le catalyseur, ni de lui faire subir des traitements avant la synthèse. Le plus souvent, les NTC obtenus à partir de ce type de méthode, se présentent sous la forme de tapis de NTC alignés et très dense (10^9 NTC.cm^{-2}) [Singh2003].

Les conditions chimiques, à savoir les réactifs (hydrocarbure, catalyseur, gaz réactif) doivent répondre à quelques critères. Le précurseur catalytique devra notamment être soluble dans l'hydrocarbure considéré et avoir une température de décomposition suffisamment basse pour se décomposer dans le four de pyrolyse. La température d'évaporation de la solution devra également être suffisamment faible.

La méthode de synthèse que nous développons au laboratoire s'appuie sur les travaux de M. Mayne [Mayne2001] qui consistent à diviser très finement la solution pour créer un aérosol à l'aide d'ultrasons. Les produits obtenus, pour un mélange toluène/ferrocène pyrolysé à 850 °C, se présentent sous la forme de copeaux de tapis de NTC multi-feuillets, propres (peu de sous produits) et alignés (figure 6). La vitesse de croissance obtenue est de l'ordre de 30 à 65 µm.min^{-1} selon le générateur d'aérosol utilisé. Ils sont de type multi-feuillets avec un diamètre qui varie entre 10 et 120 nm [Pinault2004,Pinault2005c].

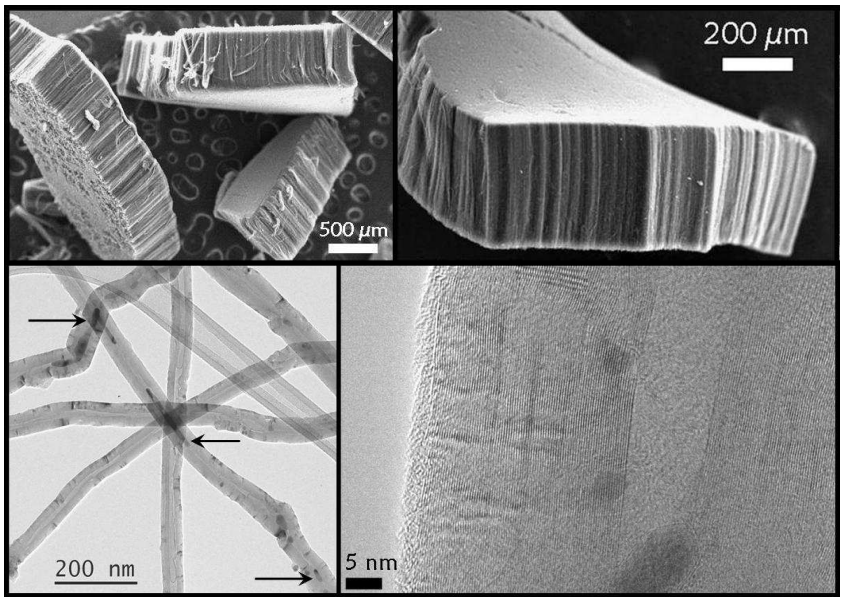


Figure 6 : Images MEB dans l'ordre de lecture : de tapis de NTC alignés récoltés sur la surface interne du réacteur en quartz, d'un tapis de NTC individuel puis, images MET et METHR de NTC typiquement obtenus. A gauche, NTC multi-feuillets dont le cœur central est partiellement rempli par des segments à base de fer (indiqués par des flèches), à droite, image montrant les feuillets de graphène constituant la paroi du NTC.

Leur cœur central a un diamètre autour de 10 nm et peut être partiellement rempli par des segments à base de fer. La teneur en fer est en moyenne de 4 % en masse et les phases à base de fer détectées sont Fe-α, Fe-γ, Fe_3C (cémentite) et de l'oxyde de fer [Pichot2005].

3- EFFETS DES CONDITIONS DE SYNTHÈSE EN CCVD À PARTIR DE LIQUIDE CARBONÉ

Dans cette partie sont répertoriés les différents travaux portant sur les conditions de synthèse et leurs conséquences sur les caractéristiques des NTC obtenus. La souplesse de la technique de CCVD à partir de liquide réside dans la variété des réactifs et des systèmes

d'injection qui peuvent être utilisés. Néanmoins, ceci constitue une limite à la comparaison des différents travaux entre eux si les conditions de synthèse ne sont pas strictement les mêmes. La question est de savoir s'il est possible de comparer des synthèses faisant intervenir des conditions chimiques (nature et concentration des réactifs) et physiques (profil thermique, flux du gaz porteur) différentes. S'il faut rester prudent, néanmoins des tendances peuvent être dégagées en se limitant à des méthodes de synthèse proches de la nôtre.

- ***Nature et concentration des précurseurs***

Concernant le précurseur carboné, le benzène, le toluène et le xylène sont les hydrocarbures les plus utilisés pour la synthèse de NTC multi-feuillets. D'après les travaux de Das et coll. [Das2006], qui ont comparé l'efficacité de différents hydrocarbures (benzène, toluène, xylène et trimethyl benzène), le toluène est celui qui, combiné avec du ferrocène, donne les meilleurs rendements mais c'est avec le xylène que la meilleure qualité de NTC est atteinte [Vivekchand2004,Das2006]. Récemment des alcools ont remplacé les hydrocarbures pour la croissance de NTC. Notons que les techniques présentant les meilleurs rendements sont celles faisant intervenir des composés oxygénés tel que l'éthanol [Maruyama2005] [Botello-Méndez2008].

En CCVD de liquide, les précurseurs catalytiques sont généralement de la famille des organométalliques [Nyamori2008] permettant d'obtenir, à une température modérée, des nanoparticules à partir de leur décomposition thermique. Les métallocènes sont les plus intéressants car ils sont solubles dans les hydrocarbures liquides. Notamment, le ferrocène qui s'évapore dès la température de 174 °C [Rosenblum1965] est le plus stable thermiquement parmi les métallocènes [Turnbull1967,Dyagileva1979] avec une température de décomposition intrinsèque de 826 °C [Turnbull1967]. Il est le précurseur catalytique le plus largement utilisé pour la croissance de NTC [Nyamori2008]. Dans le cadre des méthodes de CCVD à partir de liquide carboné, il permet d'obtenir des NTC alignés sous la forme de tapis denses [Andrews1999a,Singh2003,Pinault2005c].

Concernant, le nickelocène et le cobaltocène, leur température de décomposition [Turnbull1967,Dormans1991] est relativement basse (respectivement 354 et 450 °C) par rapport à la température de croissance des NTC (500-1100 °C). De plus, ils sont très sensibles à l'air (oxydation) et en solution (hydrolyse). Ils ont donc fait l'objet de peu d'études, qui montrent une croissance sporadique de NTC. Les travaux de Kozhuharova et coll. [Kozhuharova2004] mettent en œuvre le cobaltocène à la fois en tant que source catalytique et carbonée, ce qui permet d'obtenir un tapis de NTC alignés de 50 µm d'épaisseur. Les autres travaux [Sen1997a,Sen1997b,RaoGovindaraj2002,Vivekchand2004] montrent l'obtention de NTC isolés ou en faible densité à partir de cobaltocène ou de nickelocène.

Le mélange des différents métallocènes permet également de faire croître des NTC. Notamment, deux études montrent la possibilité de faire croître des NTC à partir d'un mélange de ferrocène avec soit du nickelocène, soit du cobaltocène. Les travaux de N. Grobert et coll. [Grobert2001] synthétisent des NTC alignés à partir d'un mélange de ferrocène et de nickelocène dans du benzène dont les proportions respectent la stœchiométrie de l'alliage $Fe_{65}Ni_{35}$ dit Invar. Les travaux de Elias et coll. [Elias2005] montrent, quant à eux, la croissance de NTC, entre 600 et 800 °C, à partir d'une solution de ferrocène et de cobaltocène en proportion massique équivalente dans du toluène. Dans les deux cas, des segments encapsulés dans les NTC, composés d'un alliage des métaux, sont obtenus.

En ce qui concerne, la concentration en précurseurs catalytiques dans la solution carbonée, elle joue un rôle au niveau de la quantité de produits déposés et du diamètre des NTC. Ainsi, Bai et coll. [Bai2003] observent une augmentation du diamètre des NTC si le taux de ferrocène dans le benzène diminue et ils peuvent ainsi favoriser la croissance soit de

multi-feuillets, soit de mono-feuillet. *A contrario*, Singh et coll. [Singh2002] obtiennent des NTC de diamètre plus important lorsque le taux de ferrocène augmente dans le toluène. Ils observent, aussi une augmentation de la quantité de produits synthétisés avec l'augmentation du ferrocène dans la solution.

➢ *Nature et flux du gaz porteur*

Le gaz porteur peut être composé uniquement d'un gaz inerte (argon, hélium) ou contenir une proportion variable d'un gaz réactif (H_2, NH_3, N_2, H_2O...). Les mélanges gazeux peuvent être complexes mais les effets les plus remarquables sont liés à l'utilisation de l'hydrogène et de l'ammoniac dont nous allons parler plus en détail car ils font l'objet d'études réalisées dans la présente thèse.

L'hydrogène est très largement utilisé pour la synthèse de NTC. Notamment les travaux de Singh et coll. [Singh2003] montrent que l'hydrogène entraîne une diminution de la production et de l'épaisseur des tapis de NTC, et ne conduit pas à une amélioration de la qualité structurale des NTC. D'après Wasel et coll. [Wasel2007], il a pour effet de réduire la quantité des sous produits carbonés et de favoriser la croissance du carbone sous la forme de NTC d'une bonne qualité structurale. Au niveau des réactions chimiques, son interaction avec le ferrocène [Turnbull1967] et l'hydrocarbure [ReillyWhitten2006] a des conséquences sur leur décomposition, mais peu de papiers interprètent son effet à ce niveau là pour la croissance des NTC.

L'utilisation de l'ammoniac est très courante en CVD de gaz, soit pour le prétraitement du catalyseur pré-déposé [Lee2002], soit pour insérer de l'azote dans la structure des NTC [Lee2003,WangWang2006]. En CCVD de liquide peu de travaux sous ammoniac ont été répertoriés et dans ce cas l'objectif est orienté vers l'insertion d'azote dans la structure des NTC [Liu2005]. Ainsi, des NTC de type « bambou » peuvent être synthétisés. Il est également possible de synthétiser des NTC azotés de type « bambou » en utilisant des techniques de CCVD de liquide par un précurseur azoté liquide tel que la benzylamine [Koós2009] ou l'acétonitrile [Castignolles2003].

➢ *Paramètres physiques : température et durée de synthèse*

La configuration du four tubulaire implique un profil thermique ayant une évolution en cloche en fonction de la localisation. Le gradient thermique qui en découle a des conséquences sur les caractéristiques des produits obtenus. Ainsi, Zeng et coll. [Zeng2008] observent une répartition en cloche inhomogène des produits liée au profil thermique du four alors que Kunadian et coll. [Kunadian2009a] voient la masse de produit déposé diminuer puis raugmenter. L'augmentation des diamètres externes est associée par Zeng et coll. [Zeng2008] à la température locale dans le four et à la diminution de la concentration en réactif du gaz en avançant dans le réacteur. L'effet le plus remarqué de l'augmentation de la température du four est l'augmentation des diamètres externes des NTC qui est attribué généralement à une meilleure mobilité des particules sur le substrat [Singh2002]. Peu de travaux observent les produits situés en dehors du four, ceux de Chasistak et coll. [Chaisitsak2007] montrent un fort changement des produits à cette position qui sont des NTC mono-feuillet dont le nombre de défauts augmente en s'éloignant de la sotie du four.

Concernant la durée de synthèse, elle agit essentiellement sur l'épaisseur des tapis de NTC obtenus [Singh2002,DeckVecchio2005,Jeong2007,Kunadian2009b]. Pour les longues durées de synthèse, les travaux cités voient la vitesse de croissance diminuer. Singh et coll. font l'hypothèse que cela serait lié soit à la désactivation des particules catalytiques, soit à une limitation de la diffusion du carbone le long du tapis.

4- MÉCANISMES DE CROISSANCE DES NTC MULTIFEUILLETS PAR CCVD

La maîtrise de tout procédé nécessite une compréhension approfondie des étapes qui le composent et des phénomènes physico-chimiques qui le gouvernent. La compréhension des mécanismes de croissance des NTC apparaît donc comme une recherche essentielle pour le développement de ces objets exceptionnels à une échelle industrielle. Notons que les mécanismes régissant la croissance des NTC dans le cadre des voies « hautes températures » sont très différents et ils ne seront pas traités dans ce travail. Actuellement, deux modèles de mécanismes de croissance sont les plus communément admis dans le cadre des techniques par CCVD selon la position du catalyseur lors de la croissance. Dans ce qui suit, les deux mécanismes seront présentés dans le cadre général de la CCVD puis nous verrons les spécificités induites dans le cadre des techniques de CCVD de liquides et les étapes qui sont encore mal comprises.

➢ *Mécanismes de croissance généralement admis dans le cadre des méthodes CCVD*

Les trois grandes étapes de la croissance des NTC tiennent compte des mécanismes de croissance proposés pour les fibres de carbone par Baker et coll. [Baker1989]. Tout d'abord, le précurseur carboné s'adsorbe, puis se décompose à la surface de la particule catalytique. Les atomes de carbone résultant de cette décomposition diffusent en surface ou en volume de la particule catalytique, puis lorsque la particule est sursaturée en carbone, ce dernier donne lieu à la croissance des NTC par germination hétérogène.

Deux modèles de diffusion ont été proposés pour les fibres de carbone et les NTC: soit la diffusion des atomes de carbone se fait en volume de la particule catalytique [Baker1973] alors la croissance intervient lorsque la limite de solubilité du carbone dans la particule est atteint, soit la diffusion du carbone se fait en surface de la particule [Oberlin1976]. Ainsi dans le cas d'une diffusion en volume cela suppose que la particule catalytique est soit dans un état liquide soit semi-fondu [WagnerEllis1965,Kukovitsky2002]

Pour les NTC, deux mécanismes de croissance se distinguent selon la localisation de la particule par rapport au NTC (figure 7), soit elle reste solidaire du substrat et il est alors question de mécanisme de croissance par la base [Amelinckx1995], soit elle suit la croissance du NTC et on parlera dans ce cas de mécanisme de croissance par le haut [Guo1995,Dai1996].

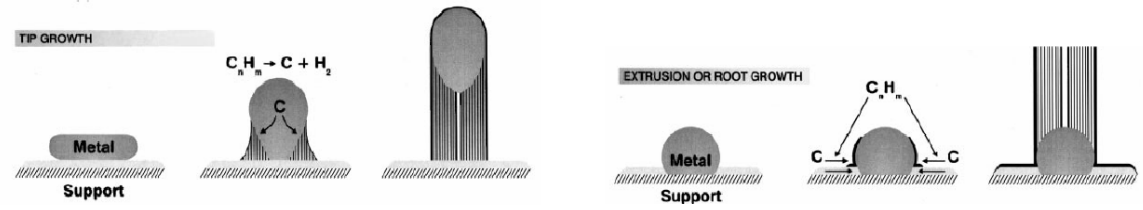


Figure 7: Schéma des mécanismes de croissance des NTC [Sinnott1999] par le haut, et par la base.

➢ *Mécanismes de croissance dans le cadre de la CCVD à partir de liquides*

Dans le cas où les deux précurseurs (métallique et carboné) sont introduits dans le dispositif simultanément, la première étape consiste en la décomposition thermique du précurseur catalytique permettant la germination et la croissance des particules catalytiques. Concernant les métallocènes, dans le cadre de la CCVD qui se fait dans un système dynamique ouvert, il est communément admis que la décomposition du ferrocène intervient

autour de 470 °C [Cheng1998a]. Or les travaux sur lesquels s'appuient cette valeur ont été réalisés en système clos faisant intervenir une augmentation de la pression [FischerGrubert1959]. Il est donc essentiel de garder à l'esprit les résultats théoriques de Turnbull cités précédemment qui estiment la décomposition intrinsèque du ferrocène à 826 °C. Concernant cette étape de germination et croissance des particules, peu de papiers s'y intéressent en CCVD de liquide. Par contre, les travaux de Moisala et coll. [Moisala2003] qui se basent, entre autres, sur les résultats expérimentaux de Nasibulin et coll. [Nasibulin2003], proposent, en s'appuyant sur des calculs, que la germination des particules à base de fer peut se produire par un mécanisme de germination homogène car la pression de vapeur du métal catalyseur est bien supérieure dans le four de CCVD à la pression de vapeur saturante. Dans le cadre de tel mécanisme, la taille des particules décroît si la pression de vapeur augmente. Les mesures systématiques de la distribution des diamètres des NTC et des particules catalytiques de façon à vérifier ce phénomène sont à notre connaissance, inexistantes dans la littérature.

Pourtant, la compréhension de cette étape est primordiale car la particule catalytique contrôle notamment le diamètre du NTC [Lee2001] et la réactivité des nanoparticules est notamment fonction de leur taille [Lahmani2006].

Après la formation des particules métalliques, il est important de s'intéresser aux mécanismes de croissance des NTC à partir de ces particules. Ainsi, dans le cas de notre méthode de synthèse par CCVD d'aérosol un mécanisme de croissance par la base a été mis en évidence par M. Pinault [Pinault2005b]. Grâce à des synthèses de durées très courtes (figure 8), la première étape correspondant à la formation de particules à la surface du substrat a été mise en évidence. Puis la croissance de quelques NTC enchevêtrés et enfin la formation d'un tapis dense en NTC se produisant par gène stérique a été montrée lorsque la durée de synthèse augmente. Plus récemment, Kunadian et coll. [Kunadian2009b] ont aussi étudié la cinétique de croissance qui commence à saturer dans leur système à partir de 30 minutes de synthèse.

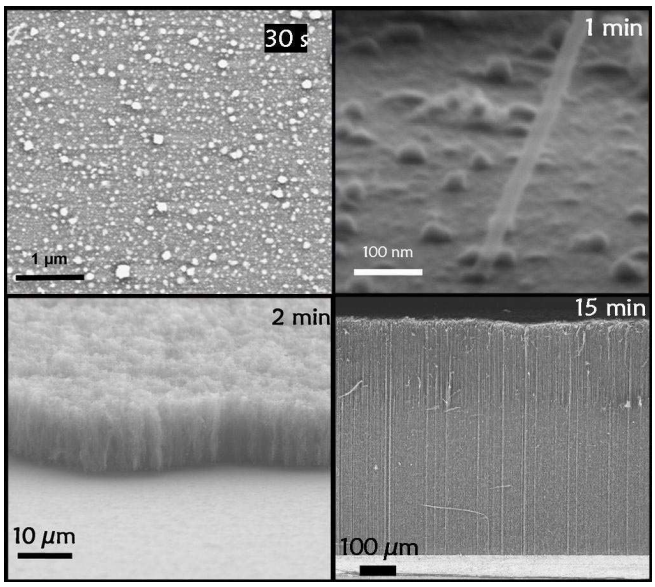


Figure 8: Mise en évidence du mécanisme de croissance par la base et de la chronologie de la croissance par des synthèses de durée croissante [Pinault2005b]

Grâce à une synthèse séquencée (figure 9) et au marquage des précurseurs carbonés, il a été démontré que les espèces carbonées diffusent tout le long du tapis pour venir alimenter la croissance à la base du tapis de NTC au niveau des particules catalytiques [Pinault2005b]. Ce protocole a permis de suivre le cheminement du carbone dans la croissance des NTC en faisant varier le type de source carbonée au sein de chaque séquence [Pinault2005c] et a

permis de confirmer le mécanisme de croissance par la base décrit précédemment au cours des premiers instants de la croissance.

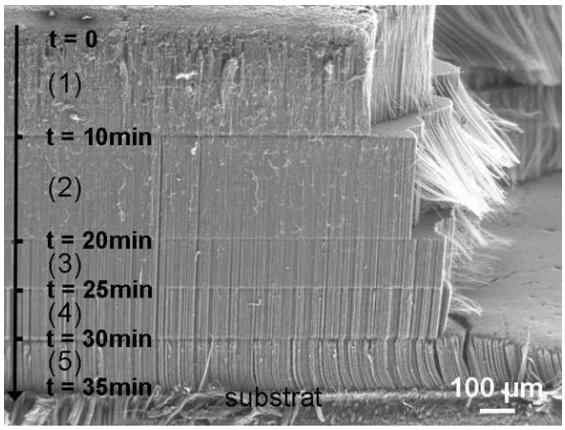


Figure 9: Mise en évidence de la chronologie de la croissance par une synthèse séquencée [Pinault2005c].

Il a également été montré que l'arrêt d'un des deux réactifs, et en particulier du ferrocène entraîne l'arrêt de la croissance [Pinault2005c], ce qui suppose que l'alimentation en continu en précurseur catalytique joue un rôle primordial. Néanmoins, cela n'explique pas comment se fait la diffusion des espèces métalliques et l'alimentation de la particule catalytique.

La nature et l'état de la particule catalytique font l'objet de nombreux débats. La plupart des travaux répertoriés se basent sur des analyses *ex-situ* mais quelques travaux *in-situ* sur la nature et l'état de la particule existent malgré les difficultés de mise en place [Helveg2004, Nishimura2004, Lin2007]. La nature des particules analysées est soit une phase métallique [Helveg2004,Lin2007], soit un carbure [Emmenegger2003] ou encore un oxyde métallique [Pinault2005b,de los Arcos2009]. L'état de la particule pendant la croissance est soit liquide [Schaper2004,Yun2006], soit semi-fondu [Gorbunov2002], soit solide [Kukovitsky2002,Emmenegger2003]. Les simulations d'Amara et coll. [Amara2008] supposent un état semi-désordonné de la particule catalytique.

Les travaux *in-situ* sur les mécanismes de croissance des NTC sont basés sur plusieurs techniques. Ainsi, des analyses de la phase gazeuse en CVD (chromatographie en phase gaz ou spectrométrie de masse) ont été employées pour déterminer la composition des gaz en sortie de réacteur [Bronikowski2001,Tian2004,Kunadian2009b]. Une méthode basée sur la mobilité électrique différentielle (DMA) a également été utilisée pour la détection *in-situ* de la formation de NTC mono-feuillets lors de la décomposition de CO en présence de catalyseurs à base de fer [Moisala2005]. Dans le cas de la croissance supportée par CVD le suivi de la croissance des NTC a été réalisé par interférométrie optique [Kim2003] par microscopie en transmission environnementale ou par spectroscopie Raman [Chiashi2004]. Les techniques de microscopie ont majoritairement été employées pour l'étude *in-situ* de la croissance de filaments de carbone sur différentes particules métalliques ou alliages [Baker1989], de la croissance de nanofibres de carbone sur nanocristaux de Ni [Helveg2004] ou de celle de NTC multi-parois directement dans le réacteur CVD [Bonard 2002]. Leur utilisation est cependant limitée aux synthèses basses pressions et ne donnent qu'une information très localisée sur l'échantillon. Les techniques de spectroscopie d'absorption X [Chen2004] et de photoélectrons X [Hernadi2003] ont aussi permis de déterminer le degré d'oxydation du métal catalytique contenu dans les NTC pendant la phase de croissance. Récemment, la réflectométrie laser a pu être mise en œuvre pour suivre *in-situ* la croissance de tapis de NTC alignés [Geohegan2003] en analysant la vitesse de croissance de ces architectures.

Chapitre II

Techniques expérimentales

II- TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

Plus qu'un descriptif des instruments utilisés lors de cette thèse, ce chapitre « techniques expérimentales » s'attache à expliquer un peu de la magie de la science pour fabriquer, observer et analyser les nanotubes de carbone (NTC). S'intéresser aux nanosciences, et en particulier aux nanotubes de carbone, amène constamment à se placer en limite des capacités des dispositifs. Il était donc nécessaire d'intégrer pleinement ce chapitre au manuscrit. La première partie est dédiée à la présentation de la technique de synthèse des NTC par CCVD d'aérosol et la deuxième partie est consacrée à la description succincte du principe des différentes techniques d'analyses et leur mise en œuvre relative aux NTC.

1- La CCVD d'aérosol

A- Principe

La CCVD d'aérosol liquide consiste en une décomposition thermique et catalytique en phase vapeur d'un aérosol liquide composé d'un hydrocarbure et d'un précurseur métallique. Parmi les composés organométalliques solubles dans les hydrocarbures, les métallocènes de métaux de transition permettent d'obtenir des particules métalliques par décomposition thermique à des températures inférieures à 1000 °C. Ces particules constituent un catalyseur efficace de la décomposition de l'hydrocarbure dont il abaisse la température de décomposition. La technique de synthèse développée au LFP fait partie des méthodes de CCVD de liquide. L'introduction de la solution hydrocarbure/métallocène dans le four de pyrolyse se fait sous la forme de gouttelettes finement divisées (aérosol liquide). Elle permet donc d'alimenter le réacteur simultanément et continûment en source carbonée et en précurseur catalytique. Les particules catalytiques sont ainsi actives tout au long de la croissance [Pinault-Nanoletters2005].

B- Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental (figure 10) se compose de trois parties :

- un générateur d'aérosol
- un four tubulaire dans lequel est placé le réacteur en quartz
- un ensemble de pièges

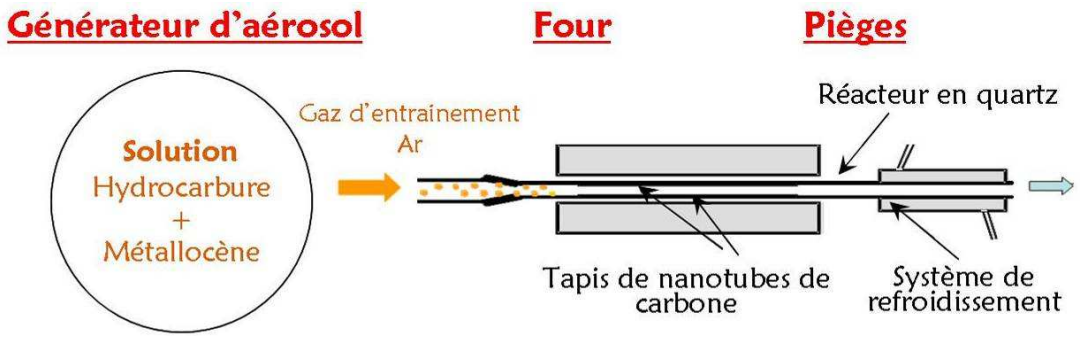


Figure 10: Dispositif expérimental de CCVD d'aérosol

Deux types de générateurs d'aérosol peuvent être utilisés (figure 11) : un générateur à ultrasons dit Pyrosol (pour PYROlyse d'aéroSOL) et un générateur à injection de type injecteur automobile.

Le Pyrosol fonctionne sur la base d'ultrasons émis par une céramique piézoélectrique au-dessus de laquelle se trouve la solution de précurseurs. Les ultrasons qu'elle génère pour un courant de fréquence et de puissance déterminées, créent des microcavités qui craquent la surface de la solution produisant l'aérosol. La taille des gouttelettes pour une solution à base de toluène et de ferrocène à 5 % en masse est d'environ 8 µm de diamètre. Un flux d'argon vient balayer la surface de la solution et entraîne l'aérosol directement dans le four. La quantité d'aérosol liquide entraînée est donc influencée par le débit de gaz porteur.

L'injecteur permet d'obtenir un aérosol par l'ouverture d'une vanne-aiguille dont la fréquence et la durée peuvent être modulées. Le liquide placé dans un réservoir sous une pression de 1 bar est éjecté en gouttelettes lorsque la vanne s'ouvre puis transporté par un gaz porteur. La taille des gouttes obtenues est relativement importante, de l'ordre de 80 à 100µm. Aussi, un évaporateur est placé entre l'injecteur et le réacteur, permettant ainsi de vaporiser l'aérosol avant la pyrolyse. Il est important de noter que le dispositif injecteur permet de découpler le débit de solution injectée et le flux du gaz porteur.

Le dispositif est ensuite identique dans les deux cas. L'aérosol est acheminé via un flux d'argon dans un réacteur en quartz qui est placé dans un four de pyrolyse tubulaire. Ici intervient la décomposition thermique et catalytique des précurseurs permettant la croissance des NTC perpendiculairement à la surface du réacteur ou sur des substrats préalablement placés dans ce dernier. Enfin, les pièges permettent la condensation et l'évacuation des gaz émis pendant de la réaction.

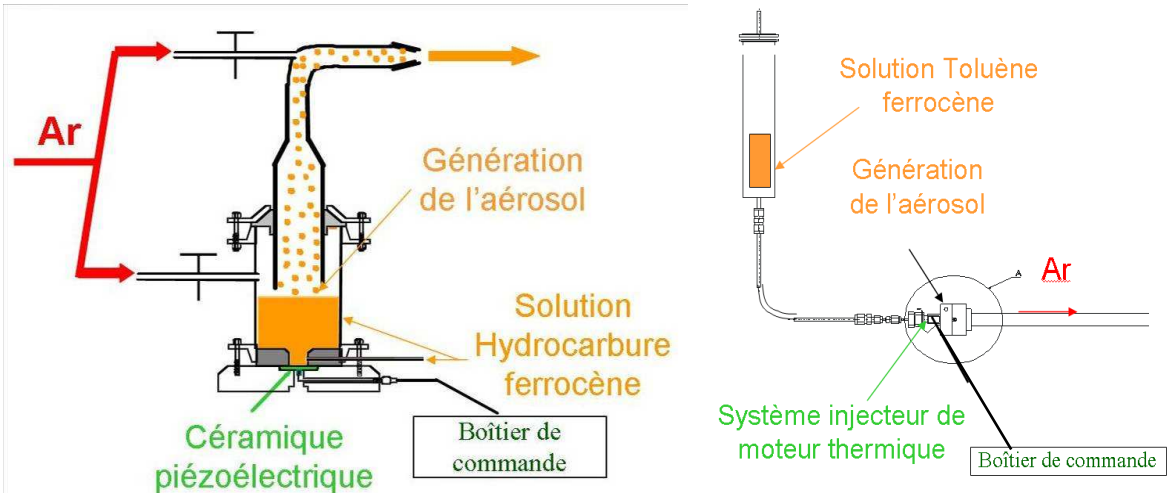


Figure 11: Générateur d'aérosol à ultrason (gauche), à injection (droite).

Lors de cette étude, les synthèses ont été réalisées à 800 °C et 850 °C. Ces deux températures de consigne impliquent les profils thermiques présentés sur la figure 12. Leur zone isotherme à 10 °C près est respectivement située entre 18 et 27 cm et entre 20 et 27 cm.

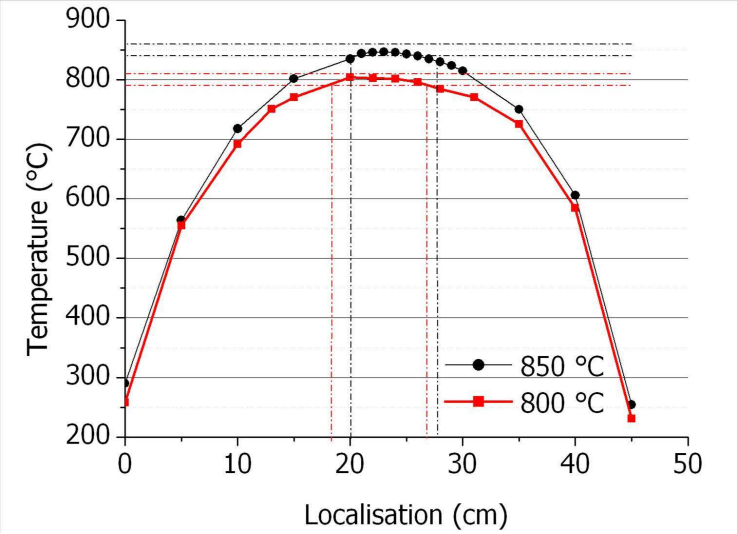


Figure 12: Profil thermique du four pour une consigne à 800 °C et à 850 °C, zone isotherme à ± 10 °C respectivement délimités en pointillés.

Deux types de refroidissement (figure 13) ont été mis en place : le refroidissement dit inertiel qui correspond au refroidissement naturel du four assisté par un léger flux d'air comprimé et le refroidissement dit par trempe thermique faisant intervenir un dispositif particulier facile de mise en œuvre. Le four est placé sur un support à roulettes permettant de le déplacer horizontalement et le réacteur de synthèse est deux fois plus long que pour le refroidissement inertiel. Ainsi, la croissance des NTC peut être réalisée comme toujours sur la première partie du réacteur, qui est proche du générateur d'aérosol. Lorsque la synthèse touche à sa fin, le four est déplacé vers la deuxième partie du réacteur permettant à la première partie de refroidir rapidement à température ambiante par trempe thermique dans l'air [Heresanu2008]. En considérant qu'à partir de 400 °C la croissance est inactive, le refroidissement inertiel permet d'atteindre cette température en 90 min, alors qu'il ne faudra que 1 min et 30 secondes avec le refroidissement par trempe.

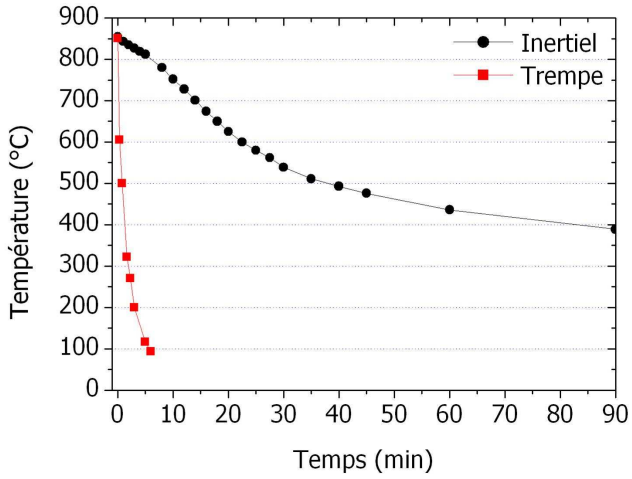


Figure 13: Température à l'intérieur du réacteur pour le mode de refroidissement inertiel et par trempe.

C- Mode opératoire

La CCVD d'aérosol est une technique souple qui permet d'ajuster un nombre important de paramètres en fonction de l'objectif visé. Les paramètres de synthèse doivent permettre essentiellement la vaporisation suivie de la décomposition du métallocène choisi,

puis la décomposition catalytique de l'hydrocarbure et la croissance catalytique des NTC par germination hétérogène sur les particules formées à base de métal. Ces différents paramètres vont être énumérés en insistant sur ceux plus particulièrement étudiés dans ce travail. Précisons que le débit de solution envoyée dans le dispositif est d'environ 0,7 $g.min^{-1}$ pour toutes les synthèses considérées.

Le choix des précurseurs est soumis à plusieurs critères. La source carbonée se présente sous la forme d'un hydrocarbure liquide (benzène, toluène, xylène, hexane, cyclohexane…). Dans le cadre de cette thèse, nous avons exclusivement travaillé avec du toluène en raison du grand nombre d'études dont il a fait l'objet [Singh2002,Pinault2005b,Das2006,Horváth2006]. Concernant le précurseur catalytique de type organométallique, les métallocènes (ferrocène, cobaltocène, nickelocène) sont très couramment utilisés dans la synthèse de NTC. Le ferrocène a été le plus étudié au sein de notre laboratoire [Pinault2004,Pinault2005a,Pinault2005b,Pinault2005c]. Concernant le cobaltocène et le nickelocène, leur forte sensibilité à l'air nous a conduit à employer un protocole particulier sous boîte à gants en les dissolvant dans du toluène anhydre. Ils ont, notamment, tendance à s'hydrolyser en solution. La valeur des constantes thermodynamiques associées à ces produits, qui sont le reflet de leur stabilité thermique et de leur vitesse de décomposition, est une information essentielle pour comprendre la formation des particules à base de métal et la croissance des NTC.

La concentration en métallocène dans la solution permet de moduler le rapport du carbone par rapport au métal envoyé dans le dispositif. Avec le ferrocène, pour un débit de solution de 0,7 $g.min^{-1}$, il est favorable de travailler dans le cas de l'injecteur avec une concentration de 2,5% en masse, alors que pour le générateur à ultrasons 5 % en masse sont nécessaires [Pinault2005a].

La nature et le débit du gaz porteur influence respectivement la réactivité chimique du processus et la cinétique du système. L'utilisation d'un gaz neutre tel que l'argon ou l'hélium permet de n'avoir que les réactions issues des constituants de l'aérosol. Sur notre dispositif, les meilleurs résultats en termes de rendements ont été obtenus avec de l'argon (pureté 4.5) pour un débit de 1 $L.min^{-1}$. Il est également possible d'utiliser d'autres gaz qui participent à la réaction et qui modifient l'atmosphère du dispositif. Lors de ma thèse, nous nous sommes intéressés à l'hydrogène pour ses propriétés réductrices et à l'ammoniac qui est réducteur et nitrurant. Pour permettre l'utilisation de tels gaz, il a fallu ajuster le dispositif expérimental, ce qui a consisté notamment à ajouter une nouvelle arrivée de gaz parallèlement à celle des gaz neutres avec un débitmètre dédié. Un mélangeur à gaz composé d'un tube rempli de billes a été placé après les deux arrivées de gaz, en amont du générateur d'aérosol.

Pour une solution et un générateur d'aérosol donnés, il faut déterminer les conditions optimales en température de synthèse notamment celle du four et de l'évaporateur quand celui-ci est utilisé (injecteur). Les optimisations menées avant mon arrivée [Pinault2005a] ont mis en évidence que la température optimale de synthèse est de 850°C. Enfin, la durée de synthèse peut être adaptée pour permettre le contrôle de l'épaisseur des tapis de NTC formés, à savoir la longueur des NTC. Une injection continue pendant toute la durée de synthèse permet d'obtenir une couche unique dont la vitesse de croissance est constante (environ 30 µm/min pour le système Pyrosol et 65 µm/min pour l'injecteur) à partir de 2 minutes. La vitesse de croissance reste toujours constante jusqu'à une durée de synthèse de 2 heures [Pinault2005a]. Il est également possible de séquencer les injections de précurseur en les ponctuant par des pauses de 10 minutes. Ceci a pour effet de produire des tapis multicouches correspondant chacune à une séquence d'injection. Les synthèses effectuées lors de ce travail ont des durées comprises entre quelques dizaines de secondes, afin d'étudier les premiers instants de la croissance, et une heure, pour mettre en évidence des mécanismes de croissance.

2- Techniques d'analyse et de mesures

A- Rendements de synthèse

Afin de déterminer l'efficacité d'une synthèse, nous utilisons deux notions que sont le rendement chimique global et le rendement catalytique.

- ***Rendement chimique global***

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

$$\mathrm{Rdt}_{\mathrm{global}}(\%) = 100 \times \frac{\text{masse totale de produit}}{\text{masse de liquide injectée}}$$

- ***Rendement catalytique***

Le rendement catalytique est le rapport entre la masse de carbone produite et la masse de catalyseur contenue dans les tapis de NTC. Il permet d'estimer l'aptitude des nanoparticules de catalyseur à convertir le toluène en carbone. La formule du rendement catalytique est la suivante :

$$\mathrm{Rdt}_{\mathrm{catalytique}} = \frac{\mathrm{mC}}{\mathrm{mCat\ prod}} = \frac{\mathrm{m_0 - mCat\ prod}}{\mathrm{mCat\ prod}}$$

mC : masse de carbone contenu dans l'échantillon
mCat prod : masse de catalyseur contenue dans le produit calculé à partir du pourcentage de fer.
m_0 : masse totale de l'échantillon synthétisé

Pour obtenir le rendement catalytique, il est nécessaire de connaître les teneurs en fer et en carbone pour l'échantillon considéré. Pour cela, nous réalisons des mesures par analyse thermogravimétrique (ATG) sous air. Les enregistrements ATG ont été réalisés sur une instrumentation de type TGA 92-16-18 (société Setaram). D'une manière générale cette technique permet de suivre, au cours du temps, l'évolution de la masse (m) d'un échantillon soumis à un cycle de température défini sous une atmosphère contrôlée. Ainsi, la variation de masse en fonction de la température est présentée par un thermogramme :

$$\frac{m}{m_0} = f(T)$$

Avec m : la masse de l'échantillon au temps t
m_0 : la masse initiale de l'échantillon
T (°C) : la température au temps t

Dans le cas des échantillons de NTC, une masse inférieure à 20 mg est placée dans une nacelle en alumine préalablement tarée puis introduite dans le four sous un flux d'air synthétique de débit contrôlé. Deux types de cycles ont été employés (figure 21) : les rampes en température sont de 10 °C.min^{-1} en montée et 20 °C.min^{-1} en descente. Les paliers à 150, 800 et 1000 °C durent 10 minutes.

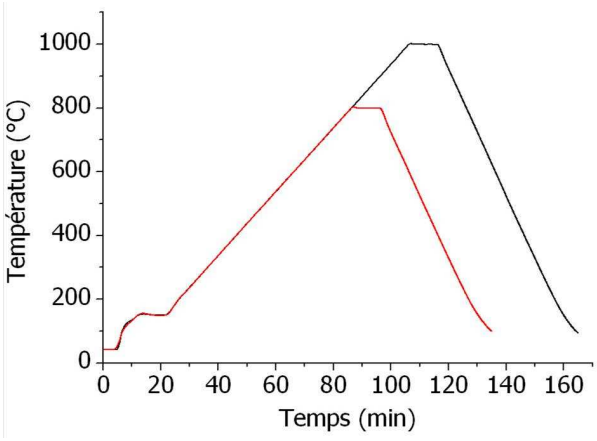


Figure 14 : Profils en température imposés aux échantillons lors d'une analyse par ATG.

Une allure typique de thermogramme sous air de NTC est présentée sur la figure 22.

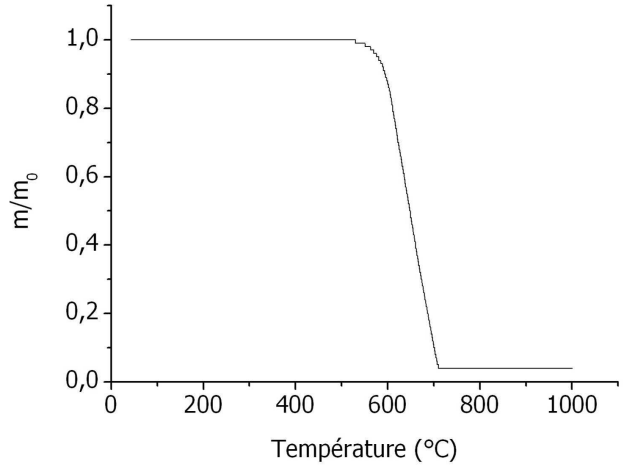


Figure 15 : Thermogramme typique réalisé sous air sur des NTC.

Lors du cycle, il se produit une oxydation des NTC et du catalyseur selon les réactions ci-dessous, conduisant globalement à une perte de masse. L'oxydation des échantillons débute entre 400 et 600 °C. La présence de sous-produits (carbone amorphe, oignons, NTC avec beaucoup de défauts…) peut favoriser l'oxydation à plus basse température. A la fin de l'analyse, il reste dans la nacelle un résidu solide de couleur rouille qui a été identifié, par diffraction des rayons X, comme étant du Fe_2O_3.

$$3C + 2O_2 \rightarrow 2CO + CO_2$$
$$4Fe + 3O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3$$

À partir de la masse d'oxyde, la teneur en fer dans l'échantillon initial est calculée comme suit :

$$\text{Taux de Fer}\,(\%) = \frac{2 \times MFe}{Mox} mox \times \frac{1}{m_0}$$

MFe : masse molaire du fer (55.8g/mol)
Mox : masse molaire de l'oxyde ferrique (159.69g/mol)
mox : masse de résidu d'oxyde obtenu en fin d'ATG
m_0 : masse initiale de l'échantillon

L'ATG nous permet donc de quantifier la part de métal et de carbone contenue dans les tapis de nanotubes. La valeur du rendement catalytique conjointement à des analyses en microscopie électronique, permette d'évaluer l'efficacité des conditions de croissance des NTC et de la catalyse.

B- Observation des produits par microscopie électronique et techniques d'analyses associées

➢ *Microscopie électronique à balayage (MEB)*

La microscopie électronique à balayage permet l'observation de la surface d'objets de dimension macroscopique jusqu'à nanométrique. La différence majeure par rapport à la microscopie optique est le remplacement de la source lumineuse par des électrons dont la longueur d'onde est équivalente à la taille des atomes. L'image obtenue résulte du bombardement de l'échantillon par un faisceau d'électrons. Ce dernier est issu de l'accélération d'électrons produits par une cathode qui est soumise à une différence de potentiel (ddp) variant de 0,1 à 30 kV. Un système de lentilles électromagnétiques focalise le faisceau avec un diamètre de 1 à 30 nm définissant ainsi la résolution du microscope. Le mouvement de balayage du faisceau est obtenu grâce à des bobines déflectrices. L'interaction électron-matière donne lieu à divers rayonnements :

- émission d'électrons secondaires de faible énergie (<50 eV)
- rétrodiffusion d'électrons du faisceau incident
- émission de rayons X en concurrence avec celle des électrons Auger
- électrons transmis
- émission de photons UV-visible

L'image de l'objet est obtenue à partir des deux premiers types de rayonnements. La détection de ces deux types d'électrons peut être séparée puisque leurs énergies et leurs trajectoires sont distinctes. Ainsi la position des détecteurs permet de favoriser l'un ou l'autre type d'électrons. Les électrons secondaires résultent de l'ionisation des atomes des quelques premiers nanomètres de la matière balayée. Ils sont donc de faibles énergies. Le signal collecté sera d'autant plus intense pour les zones de matière surélevées tandis que les zones en cupule verront une partie de leur signal réabsorbé par la matière environnante. La différence de signal obtenue est retranscrite (sur un écran dont le balayage est synchrone à celui du faisceau) en niveau de gris révélant ainsi la topographie de l'objet.

Les électrons rétrodiffusés sont des électrons incidents qui ont interagi avec la matière par des collisions élastiques successives et qui ont fini par ressortir de l'échantillon. Leur profondeur d'échappement est de l'ordre de 100 nm. L'énergie de ces électrons dépend du nombre de collisions qu'ils ont subies. Elle sera toujours supérieure à l'énergie des électrons secondaires. Plus le numéro atomique de la matière analysée sera grand plus la section efficace sera élevée. Le signal sera donc d'autant plus important que le numéro atomique rencontré sera grand, ce qui donnera lieu à une brillance plus importante. L'image retranscrit ainsi un contraste chimique.

Technique d'analyse associée : Spectrométrie de fluorescence X en dispersion d'énergie (EDS)

Le MEB peut être couplé à la microanalyse X par sélection d'énergie (ou EDS pour *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*). Cette spectroscopie est basée sur l'émission de rayons X qui, comme décrit plus haut, est l'un des résultats de l'interaction électron-matière,

suite à l'éjection d'un électron de couches internes. Le réarrangement du cortège électronique, pour revenir à un état stable, entraîne l'émission d'un photon X dont l'énergie est caractéristique de la différence d'énergie des niveaux électroniques des atomes. On peut donc déterminer la nature des atomes de la cible en analysant l'énergie des photons X émis. Le détecteur est alors un semi-conducteur qui produit des pics de tension proportionnels à l'énergie du photon. Cette technique présente des limites pour les éléments légers qui ont une section efficace faible et dont le rayonnement émis peut être facilement absorbé par la matrice. La fenêtre d'entrée du détecteur d'électrons, selon sa composition, donne accès aux éléments à partir du sodium si elle est en béryllium et à partir du bore si elle est en polymère.

Application aux nanotubes de carbone

L'étude des objets nanométriques est rendue possible par MEB grâce à différents aspects techniques qui permettent de limiter les effets de charge liés à une focalisation poussée du faisceau. Le type de cathode, de détecteur, la qualité du vide et la mise en place de l'objet sont des facteurs essentiels lorsque l'on veut repousser les limites de résolution, de profondeur de champ et de contraste.

Cette technique d'observation nous permet de définir la morphologie globale des tapis ainsi que leur épaisseur, leur répartition sur les substrats, la propreté et l'alignement des NTC. Trois types de MEB ont été utilisés lors de cette étude grâce aux collaborations avec l'INSTN, la DEN/SRMP et le LSI. J'ai pu ainsi utiliser un MEB (INSTN) de type Jeol JSM 6060 LV couplé à la microanalyse X par sélection d'énergie (Bruker (XFlash)), sur lequel nous avons principalement déterminé l'épaisseur des tapis et procédé à des analyses élémentaires sur les tranches des tapis. Les observations de résolution plus poussée ont été réalisées sur un MEB à effet de champ de type Gemini LEO1525 (DEN/SRMP) équipé pour détecter les électrons secondaires et rétrodiffusés et sur un modèle Hitachi S4800 (CEA, Polytechnique, LSI). Les canons à effet de champ nous permettent de travailler à tension d'accélération (5kV) et courant (1nA) faibles et donc d'atteindre des résolutions meilleures. Ceci conduit à des observations plus fines de l'alignement et de la propreté des NTC.

➢ *Microsonde électronique (WDS, Wave Dispersion Spectroscopy)*

La microsonde électronique est une technique d'analyse élémentaire basée sur les mêmes interactions rayonnement-matière que celles décrites pour l'EDS plus haut, sauf que pour le WDS la détection se fait en dispersion de longueur d'onde. L'analyse en longueur d'onde s'effectue grâce à un cristal (monochromateur) qui diffracte les rayons X en suivant la loi de Bragg.

$$2d\sin\theta = n\lambda$$

d : distance interplan ou interéticulaire
2θ : angle de diffraction entre la direction des rayons incidents et celle des rayons diffractés.
λ : longueur d'onde du rayonnement incident

On obtient ainsi un spectre en longueur d'onde qui permet une analyse qualitative et quantitative depuis le béryllium jusqu'à l'uranium. La mesure s'effectue sur un volume d'environ 1 μm^3 à partir de la surface de l'échantillon. On utilise un faisceau d'électrons (E= 0,1 à 50 keV), similaire à ceux décrit précédemment pour exciter la matière à analyser. Il est nécessaire de présenter un échantillon plan au faisceau pour ne pas perdre une partie du signal X par réabsorption dans la matière. Une microsonde est généralement associée à des

techniques d'observation telles que la microscopie optique et électronique à balayage pour localiser la zone analysée.

En ce qui concerne les NTC, nous avons réalisé des profils élémentaires sur la tranche des tapis de nanotubes de carbone, ceci afin de suivre la répartition des catalyseurs le long des tapis (de la base jusqu'à la surface des tapis). Nous avons travaillé en collaboration avec Sylvie Poissonnet (DEN/SRMP) sur une microsonde CAMECA SX50 équipée de quatre monochromateurs.

➢ *Microscopie électronique en transmission (MET)*

La microscopie électronique en transmission utilise une source d'électrons accélérés à des énergies de 50 à 3000 keV permettant d'atteindre une longueur d'onde de un picomètre. La résolution du dispositif dépend de la longueur d'onde des électrons et donc de leur tension d'accélération, mais en raison des aberrations, elle n'atteint qu'une valeur de quelques angströms. Notons que la tension d'accélération doit être choisie en fonction de la fragilité des échantillons qui peuvent se détériorer sous l'effet du faisceau d'électrons. Le faisceau est dévié et focalisé à la hauteur de l'échantillon par un système de lentilles magnétiques. L'épaisseur de l'échantillon doit être comprise entre 10 et 100 nm pour pouvoir être traversée par le faisceau d'électrons. Le signal transmis permet d'observer la zone bombardée. Selon l'épaisseur, la densité et la nature chimique de l'échantillon, les électrons seront plus ou moins absorbés. Le signal diffracté parallèlement au faisceau (en suivant la loi de Bragg, pour des faibles longueurs d'onde, l'angle de diffraction devient presque nul) dépend de l'organisation atomique. Une lentille magnétique permet de recombiner les signaux diffractés en image. L'observation est une projection en 2 dimensions des colonnes atomiques de l'échantillon.

L'obtention d'une meilleure résolution est liée à la nature de la source d'électrons et à la qualité du système de lentilles constituant la colonne du microscope. Deux types de sources d'électrons se distinguent selon le mode d'émission des électrons : l'émission thermoélectronique ou l'émission par effet de champ. L'émission thermoélectronique est basée sur l'utilisation de matériaux, sous la forme de filaments, ayant une faible énergie d'extraction (tungstène, LaB_6), qui, lorsqu'ils sont chauffés par effet Joule, émettent des électrons. Ce type d'émetteur admet une certaine dispersion en énergie qui augmente avec la température. Le faisceau n'est donc pas strictement monochromatique. L'utilisation d'une source métallique à émission de champ, fonctionnant à basse température, permet de diminuer cette dispersion. Dans ce cas, les électrons sont extraits par l'action d'un champ électrique intense à la surface d'une pointe très fine en tungstène. L'intérêt des pointes à émission de champ par rapport aux pointes thermoélectroniques réside aussi dans la brillance.

La microscopie électronique en transmission haute résolution (METHR) donne une image résultant de l'interférence du faisceau transmis (000) et de faisceaux diffractés (hkl) sélectionnés, ce qui permet d'accentuer le contraste en éliminant la contribution des ondes dont la fréquence spatiale n'est pas résolue par le microscope. Le contraste observé est donc un contraste de phase défini par le déphasage des deux faisceaux, alors que le MET conventionnel montre un contraste d'amplitude du faisceau transmis.

Une image METHR des NTC se compose de la projection en deux dimensions des feuillets des NTC se présentant perpendiculairement au faisceau électronique qui sont en condition de Bragg. Ainsi, l'interférence du faisceau incident et de celui diffracté par les feuillets du NTC crée une figure d'interférence. Les plans de graphène correspondent aux franges observées. Leur alignement permet d'évaluer leur degré de cristallinité.

Application aux nanotubes de carbone

La préparation des échantillons à observer par MET nécessite une dispersion des NTC produits dans de l'éthanol absolu dans un bac à ultrasons, puis leur dépôts à l'aide d'une pipette Pasteur sur une grille de microscopie (lacey grids = grille en cuivre sur laquelle est déposée une peau de carbone trouée). Cette technique permet d'observer la morphologie, la structure et les dimensions des produits. Nous avons accès ainsi aux diamètres interne et externe des NTC, à la structure des NTC (mono- ou multi-feuillets), à leur niveau de cristallinité (par METHR) et au type de sous produits (particules amorphes, métalliques externes ou encapsulées dans les NTC). Pour évaluer le diamètre de nos NTC, nous réalisons des mesures statistiques sur des populations toujours supérieures à 100 NTC. Quand l'échantillon le permet, il est préférable de travailler sur une population de 200 à 300 NTC. Les mesures sont ensuite reportées sur une courbe cumulée (figure 16), de laquelle sont extraites trois valeurs caractéristiques de la population, les centiles 10, 50 et 90, le centile x représentant le diamètre pour lequel x% de la population a une valeur égale ou inférieure à ce diamètre. Ainsi, nous utiliserons dans cette étude le d50 qui représente 50% de la population et est donc représentatif du diamètre de la population. Les d10 et d90 informent sur l'étalement de leur distribution.

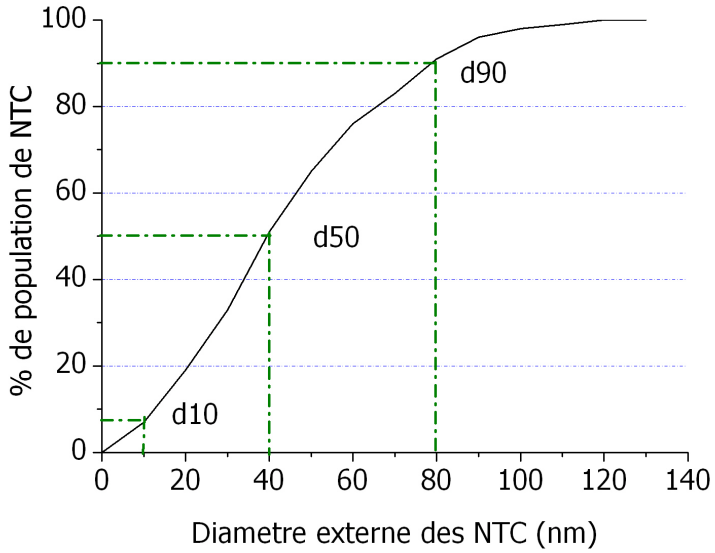


Figure 16: Courbe cumulée des diamètres externes d'une population de NTC.

Le MET haute résolution (METHR) permet d'accéder à la structure des NTC et d'observer les feuillets de graphène ainsi que les plans atomiques des phases métalliques provenant du catalyseur. En METHR, l'accès aux plans atomiques contribue à identifier les phases en mesurant les distances interplans et en les comparant à des bases de données. Cependant il faut avoir un minimum d'informations (composition élémentaire, phases envisageables…) sur le matériau sans quoi une identification directe peut devenir hasardeuse.
Les observations effectuées lors de cette étude ont été réalisées sur deux MET, l'un situé dans un service de la DSV du CEA de Saclay en collaboration avec J-M Verbavatz (Philips CM 12 (120kV)) et l'autre à l'université de Jussieu en collaboration avec J-N Rouzaud (METHR de type Jeol Jem 2010).

Techniques d'analyse associées

On distingue principalement trois techniques qui, couplées au MET, permettent d'analyser localement de très petits objets tels que des particules, des inclusions,... La diffraction électronique donne accès à la structure cristallographique du matériau. Elle sera abordée (ci-après) conjointement à la diffraction des Rayons X dont le principe de base est similaire. L'EDS, qui a déjà été décrite plus haut, et la spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS qui sera décrite dans le paragraphe suivant) permettent d'accéder à l'analyse élémentaire du matériau. L'EELS est plus adaptée pour l'analyse des éléments légers qui composent des objets de taille nanométrique et permet d'accéder à des informations sur la structure et sur les liaisons chimiques par une exploitation fine des signaux ; alors que le dosage du carbone n'est pas accessible par EDS de part sa section efficace faible et de l'impossibilité de distinguer le carbone éventuellement contenu dans le métal, de celui enrobant les nanoparticules de nos échantillons.

Spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS)

Le principe de la spectroscopie de perte d'énergie des électrons ou EELS (*Electron Energy Loss Spectroscopy*) se base sur la perte d'énergie que peut subir un électron rapide (100 à 1000 keV) lorsqu'il traverse un échantillon mince. L'interaction des électrons avec la matière fait intervenir plusieurs processus. Le spectre I=f(E) qui en résulte, se compose de deux régions. La première (<50 eV), correspondant aux « pertes proches », englobe la partie du faisceau qui n'a pas interagi avec la matière, les transitions de faible énergie de type niveau de valence vers la bande de conduction et les plasmons[3]. La deuxième partie (>50 eV) dite « pertes lointaines ou de cœur », fait intervenir l'excitation des électrons de cœur (niveaux K, L, M…) vers les bandes de conduction du solide considéré. Ce processus est celui principalement exploité. La position en énergie des pics est caractéristique des différentes espèces chimiques ; chaque pic représentant le seuil d'un niveau d'énergie d'un élément. Il est par exemple question du seuil de la raie K du fer. L'intensité de ce pic permet de quantifier des différents éléments. Enfin les modulations qui suivent le seuil, dites « structures fines », apportent des informations d'ordre structurales sur les liaisons chimiques.

Ainsi, il est possible de réaliser des analyses spectroscopiques associées à la zone observée par MET. Couplée à une variante du MET, le STEM (*Scanning Transmission Electron Microscopy*) où le faisceau balaye l'échantillon, l'EELS permet de réaliser des analyses point par point d'une zone observée. La définition des régions d'intérêt (*region of interest* : ROI en anglais) sur le spectre EELS permet de réaliser des cartographies des différents éléments sur une surface donnée pour une carte complète ou dans une direction donnée pour un profil de composition chimique. Dans certains cas, la réduction des ROI sur les structures fines permet d'aller jusqu'à cartographier un type de liaison chimique. Les images obtenues peuvent être réalisées selon deux modes. Le mode en fond clair (BF : *bright field*), qui est le même que celui utilisé généralement en MET, concerne les électrons transmis ayant un angle de diffusion faible. Ce signal est cohérent et donne une bonne résolution par rapport à une image en fond noir. Le mode en fond noir (HAADF : *High Angle Annular Dark Field*) se base sur les électrons diffusés à grands angles qui sont sensibles à la densité du volume analysé et au numéro atomique des atomes bombardés.

Nous avons travaillé en collaboration avec Odile Stephan, Rodrigo Fernandez Pacheco et Mathieu Kociak sur un STEM VGHB 501 de l'équipe de microscopie électronique du Laboratoire de Physique du Solide (LPS) d'Orsay. Nous avons procédé à des analyses locales

[3] Excitation collective résonnante du plasma d'électrons (pour les métaux)

des éléments constitutifs des nanoparticules métalliques (soit sous la forme de segments encapsulés, soit situées en bout ou à l'extérieur des NTC) contenues dans les tapis de NTC.

C- Analyse des phases cristallines par diffraction des rayons X et des électrons

Le phénomène de diffraction résulte de l'interaction cohérente d'un rayonnement monochromatique avec un arrangement périodique d'atomes. Il est le résultat de l'interférence des ondes diffusées par chaque point. Pour un faisceau incident de longueur d'onde λ, les directions dans lesquelles les interférences sont constructives donnent lieu à des « pics de diffraction », dont les demi-angles de déviation θ (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur) peuvent être déterminés simplement par la loi de Bragg :

$$2d\sin\theta = n\lambda$$

avec *d*, distance inter-réticulaire, c'est-à-dire distance entre deux plans cristallographiques et *n*, ordre de réflexion (nombre entier). Les plans cristallographiques pouvant être repérés par les indices de Miller {*hkl*}, les pics de diffraction sont indexés selon ces indices.
Le diffractogramme obtenu est constitué de points pour un matériau monocristallin et de cercle ou d'arc de cercle pour des matériaux polycristallins ou des poudres.

Les angles de diffraction dépendent de l'arrangement et de la taille des atomes tandis que l'intensité des signaux est liée principalement à leur nature. Les techniques de diffraction donnent ainsi accès à la structure des phases cristallines présentes dans un matériau. Cette relation est valable lorsque la longueur d'onde du rayonnement incident est équivalente ou inférieure aux distances interatomiques. Les rayons X ainsi que les électrons rapides obéissent à cette condition. Pour des électrons rapides, la longueur d'onde devient très petite devant la distance interéticulaire et les angles de diffraction deviennent très faibles. Ainsi la loi de Bragg devient :

$$2d_{hkl}\theta = n\lambda \quad \text{avec } \sin\theta \approx \theta \text{ car } \lambda << d_{hkl}$$

Applications aux nanotubes de carbone

La mise en œuvre de la diffraction des rayons X (DRX) et de la diffraction électronique (DE) sont très différentes. La DRX peut se réaliser aussi bien sur des échantillons massifs en réflexion que sur des échantillons fins en transmission, tandis que la DE se réalise sous vide en transmission sur des échantillons fins par association au MET. La taille minimale du faisceau pouvant être obtenue pour des dispositifs hors synchrotron, place la DRX dans la catégorie des techniques globales avec des surfaces d'analyse de 1 mm² environ. La DE, quant à elle, permettra des analyses locales sur des objets de taille nanométrique avec une association directe à l'image de la zone analysée par MET.

Trois dispositifs de diffraction ont été utilisés. Concernant la diffraction des rayons X, des mesures ont été réalisées en collaboration avec Servane Coste à l'INSTN sur des poudres de NTC et en collaboration avec Julien Cambedouzou, Vasilé Heresanu et Pascale Launois au LPS d'Orsay sur des tapis orientés et sur des résidus métalliques. La DE a également été réalisées au LPS d'Orsay en collaboration avec V. Heresanu, J. Cambedouzou, P. Launois, M. Kociak et O. Stephan.

Diffractomètre Bragg-Brentano

Le diffractomètre à compteur Siemens D5000 de l'INSTN en géométrie θ/2θ se compose de trois parties principales. La source (S) de rayons X qui est dans notre cas une anticathode en cuivre ($K_{\alpha1}$=1,54051 Å et $K_{\alpha2}$=1.544390 Å), équipée d'un monochromateur dont la position est solidaire du détecteur. Le porte-échantillon (E) est placé au centre d'un cercle de rayon (E-S). Il tourne sur son axe à une vitesse constante ω. Le détecteur est un compteur à scintillation sensible aux rayons X qui tourne dans le même plan que l'échantillon à une vitesse 2ω sur le cercle de rayon (E-S).

Le balayage angulaire θ des plans cristallins de l'échantillon est donc obtenu par la rotation de l'échantillon et du détecteur. Le diffractogramme obtenu est en I=f(2θ), chaque pic correspondant une famille de plan hkl. Du fait de la géométrie du montage Bragg-Brentano, la détection ne pourra se faire que pour les signaux diffractés par les plans cristallins parallèles à la surface de l'échantillon. Cette technique est donc particulièrement adaptée aux poudres ou aux matériaux massifs polycristallins composés de nombreuses cristallites (pour une bonne statistique de comptage) orientés aléatoirement. Les avantages de cette technique de DRX sont l'automatisation, l'obtention de données directement informatisées et la mesure directe des intensités. Ainsi, cela permet d'obtenir des informations sur les phases cristallines, leur quantification (opération qui reste délicate), la texture, la taille des cristallites ou encore sur des contraintes dans le matériau.

Pour les NTC, cette technique est principalement utilisée pour l'analyse globale des phases métalliques puisqu'il y a une perte de l'orientation des NTC. Elle fait intervenir une quantité de matière importante, sous la forme de poudres, afin d'atteindre un taux de métal suffisant pour l'analyse. La gamme angulaire utilisée pour les analyses est de 20 à 80° (2θ) avec un pas de 0,02° et une durée d'acquisition de 10 secondes par pas.

Diffraction des rayons X en transmission

Le dispositif du LPS d'Orsay se compose d'une anode tournante au Molybdène. La longueur d'onde Kα du molybdène (λ=0,711 Å) est sélectionnée grâce à un monochromateur graphite double courbure. Le montage vise à maximiser le flux des rayons X au niveau de l'échantillon. Le faisceau obtenu a un diamètre de 1 mm et est focalisé sur l'échantillon. L'échantillon est placé sous vide pour éviter toute diffusion par l'air. Le signal diffracté est collecté sur un détecteur de type image-plate bidimensionnel placé derrière l'échantillon. Le diffractogramme est ensuite scanné et traité avec le logiciel Image développé au LPS par D. Petermann.

Lors de cette étude, nous avons réalisé des analyses sur des tapis de NTC, dont la croissance a été réalisée sur des substrats de silicium ultrafins de 10 µm d'épaisseur, et sur des résidus d'ATG. Les faibles quantités de matières analysées impliquent un temps d'acquisition important pouvant aller de quelques heures à un maximum de 65 heures. La conservation de l'alignement des NTC permet d'en identifier l'orientation préférentielle et d'en quantifier le degré d'alignement [Pichot2004]. L'orientation des segments métalliques encapsulés dans les NTC pourra également être observée.

Diffraction électronique

La diffraction électronique est une technique d'analyse locale généralement intégrée au MET. L'analyse est ainsi associée à l'image pour des objets de taille nanométrique. Le dispositif utilisé pour l'analyse de nanoparticules métalliques est un TOPCON 002 B MET

avec une zone de sélection pour l'analyse de 300 nm de diamètre. L'épaisseur de l'échantillon, comme pour le MET, doit faire moins de 50 nm (jusqu'à 100 nm pour les éléments légers). Une observation attentive du parcours des électrons dans la colonne du microscope entre l'échantillon et l'image, représenté figure 17, permet d'apprécier, d'une part le parcours du faisceau parallèle (ligne pleine) donnant lieu à l'image de l'échantillon sur l'écran fluorescent, d'autre part le parcours des faisceaux diffractés (ligne en pointillé) donnant lieu au cliché de diffraction.

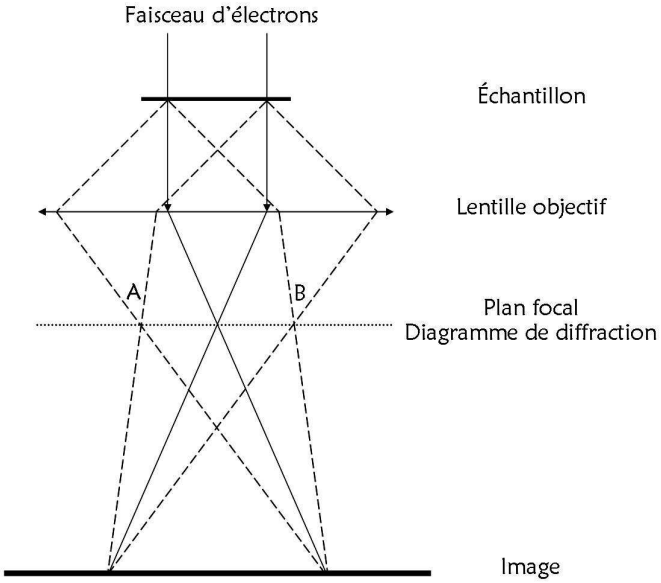


Figure 17 : Parcours du faisceau d'électrons après avoir traversé l'échantillon. En pointillé les faisceaux diffractés, focalisés au point A et B du plan focal arrière.

La lentille objectif permet de focaliser les faisceaux dans le plan focal. Les électrons diffractés par l'échantillon dans une même direction convergent ainsi en un seul point (par exemple point A ou B de la figure 17). On obtient un cliché de diffraction du réseau réciproque, chaque point lumineux correspondant à une famille de plans (hkl) sur le plan focal arrière. Ce cliché peut être projeté et donc observé sur l'écran grâce aux lentilles magnétiques du microscope. Le faisceau d'électrons étant fixe il faut incliner (tilter en anglais) l'échantillon pour se placer dans une orientation de diffraction satisfaisant la loi de Bragg. Dans un cas favorable, plusieurs orientations cristallines pourront être analysées.

D- Analyse des liaisons chimiques par spectroscopie

➢ *Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)*

L'interaction rayonnement/matière exploitée en XPS concerne l'émission de photoélectrons des niveaux de cœur par les atomes d'un matériau lorsqu'il est soumis à un faisceau de rayons X monochromatique. L'énergie cinétique d'émission de ces photoélectrons est faible ; leur libre parcours moyen est donc restreint. Ainsi, l'analyse ne concerne que les premières couches atomiques (quelques nanomètres) et fait de l'XPS une technique de choix pour les analyses de surface pour de faibles quantités de matière.
Le spectre I=f(E) représente donc les niveaux électroniques des atomes sondés. La position des niveaux d'énergie étant sensible aux états de liaison, l'XPS permet à la fois d'identifier la nature des atomes et d'étudier leur environnement chimique. On peut avoir accès à trois informations :

- l'analyse élémentaire semi-quantitative
- l'état de liaison des éléments sondés
- la structure électronique du matériau (bande de valence)

Le dispositif se compose d'une source de rayons X, d'une chambre sous ultravide où se situe un porte-échantillon, et d'un détecteur d'électrons, sensible à leurs énergies.
Ces expériences ont été réalisées sur deux dispositifs différents, en collaboration avec D. Ballutaud au Laboratoire de Physique des Solides et de Cristallogenèse (CNRS-Bellevue) et P. Jegou du CEA-Saclay SPCSI. Les deux dispositifs utilisent comme source de RX une anticathode d'aluminium émettant à une énergie sélectionnée de 1486,6 eV correspondant à la raie K_α. Au LPSC, le spectromètre d'électrons utilisé est un V.G. Escalab 220i XL avec une bande passante en énergie de 20 eV, et une résolution de 0,2 eV. L'analyse est réalisée sur une surface d'environ 150x150 µm². Au SPCSI, nous avons travaillé sur un modèle Kratos-Axis ultra DLD. La bande passante de l'analyseur est aussi de 20eV. Nous avons travaillé à une résolution de 0,35 eV. La zone d'analyse fait 300 sur 700 µm avec une profondeur d'analyse de 150 à 200 nm. L'étalonnage est effectué à partir d'une référence en or sur le niveau 4f.

Application à l'étude des NTC azotés

Les échantillons issus de synthèses à partir d'ammoniac ont été analysés par XPS afin d'estimer le taux d'azote dans les échantillons de NTC et de mettre en évidence la présence éventuelle de liaison du fer avec l'azote. Nous analyserons le seuil 1s du carbone, de l'azote et de l'oxygène, et le seuil 2p du silicium et du fer. L'azote peut s'insérer dans la structure du réseau graphitique en formant trois types de liaisons décrites sur la figure 18. Leur contribution sur le signal 1s de l'azote se situera :

- entre 398 et 399 eV [Hellgren2001] pour les liaisons avec le carbone dites pyridiniques et pyrroliques (figure 25 b et c) de type sp3 qui correspondent à des zones de défauts respectivement sous la forme de trous ou de courbures du plan de graphène.
- à 401 eV pour les liaisons avec le carbone de types sp2 dites graphitiques (figure 25 a). Dans ce cas l'azote se substitue au carbone dans le réseau aromatique.

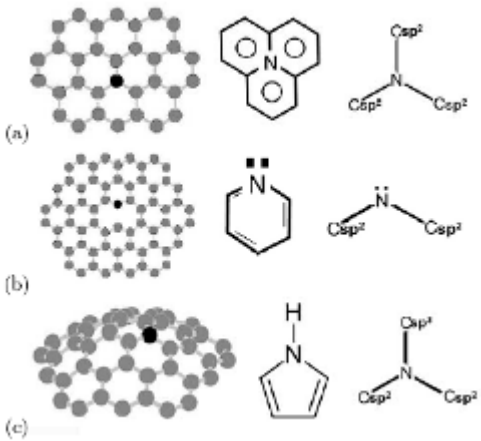


Figure 18 : Forme (a) graphitique (b) pyridinique (c) pyrrolique lors de l'incorporation d'azote dans un feuillet de graphène [Hellgren 1999].

On peut aussi trouver à 405 eV une contribution attribuée, selon les sources, soit à de l'azote gazeux N_2, soit à des nitrates NO_x [Hueso2007].

➢ *Spectroscopie Raman*

La spectroscopie Raman étudie les transitions vibrationnelles d'un matériau donné à partir du processus de diffusion inélastique de la lumière. La diffusion d'un rayonnement électromagnétique monochromatique sur un milieu donné se fait selon trois modes: le mode Rayleigh correspond à la diffusion élastique du rayonnement incident, donc sans changement de fréquence, et est de loin le mode le plus probable; les modes Stokes et anti-Stokes constituent le phénomène de diffusion inélastique, "l'effet Raman", suite à l'interaction avec un état vibrationnel du milieu (un phonon). Ces deux modes font intervenir un décalage de la fréquence correspondant à une transition vibrationnelle. Le rayonnement récolté est donc caractéristique des états vibrationnels du milieu sondé et permet ainsi d'identifier la nature des liaisons atomiques et la structure cristalline du matériau. Cette technique non destructive présente l'intérêt de s'appliquer à des échantillons dans n'importe quel état (solide, liquide ou gazeux), en faibles quantités.

Application à l'analyse de nos échantillons

Le dispositif utilisé lors de cette étude est un microspectromètre Raman Renishaw Invia Reflex du Laboratoire Pierre Süe (LPS, CEA) en collaboration avec D. Neff (LPS, CEA) et N. Bendiab (Institut Néel, Grenoble). La source de lumière utilisée est un laser Nd :YAG doublé qui émet à une longueur d'onde de 532 nm (vert). Grâce à un microscope équipé d'un objectif de grossissement ×50, nous avons travaillé avec un micro faisceau de 3 µm de diamètre. Du signal rétrodiffusé, sont filtrées la partie Rayleigh (très intense) et celle anti-stockes (d'intensité faible) pour ne garder que la partie Stokes du signal. L'acquisition du signal se fait par un spectromètre composé d'un réseau dispersif et un détecteur CCD (*charge-coupled device*).

Le protocole d'acquisition mis en place pour estimer la qualité des NTC comporte un temps d'acquisition de 40 s, une puissance de 1% de la puissance maximale du laser soit environ 1mW (permet d'éviter les échauffements, la dégradation de l'échantillon et la saturation du signal) et s'étend sur une gamme de fréquence de 180 à 3200 cm^{-1}. L'étalonnage du dispositif se fait à partir du silicium cristallin dont le pic caractéristique se situe à 520,4 cm^{-1}. La résolution spectrale atteinte est de 2 cm^{-1}.

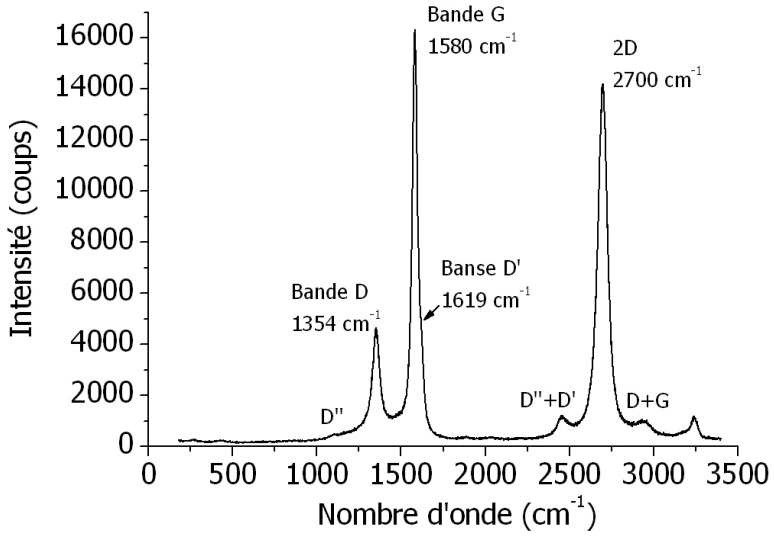


Figure 19 : Spectre Raman caractéristique pour une longueur d'onde incidente de 532 nm pour des NTC multi-feuillets synthétisés avec le générateur à ultrasons.

Les analyses s'effectuent sur la tranche de tapis de nanotubes simplement déposés sur une lame de verre. L'exploitation des données a été réalisée avec le logiciel Origin. Pour chaque échantillon, 3 à 5 spectres ont été recueillis, et la moyenne du paramètre considéré avec son écart type a été utilisée. Le spectre Raman caractéristique de NTC multi-feuillets pour une longueur d'onde incidente de 532 nm est présenté figure 19.

La bande G à 1580 cm^{-1} correspond aux modes de vibration tangentielle dans le plan des atomes de carbone. La bande D à 1354 cm^{-1} est un mode double résonant, lié principalement à des défauts dans la structure du réseau d'atomes de carbone. Ce mode se retrouve également dans le graphite [TuinstraKoenig1970]. Son intensité augmente avec le nombre de défauts. La bande 2D est un mode harmonique du mode D qui est, quant à elle, indépendante des défauts et qu'on retrouve dans des structures graphitiques parfaites. La qualité des NTC est estimée couramment par le rapport de l'intensité des bandes D et G. Cependant, la bande D et G n'ont pas la même origine, alors que la bande 2D est l'harmonique de la bande D. En conséquence, le rapport d'intensité de la bande D et de la bande 2D est le plus pertinent pour évaluer le « degré de graphitisation » des échantillons. Dans un objectif de clarté, nous utiliserons donc les deux types de rapports afin que les résultats puissent être comparés dans les deux cas de figure. Notons que l'utilisation du terme « degré de graphitisation » est un abus de langage en ce sens que dans le cas des NTC les plans de graphène sont courbés par rapport au graphite.

- ***Spectrométrie Mössbauer***

La spectrométrie Mössbauer se base sur le phénomène de résonance gamma nucléaire : « l'effet Mössbauer ». Cet effet se produit lorsqu'un noyau absorbe un photon γ sans subir de recul. On l'observe donc pour des atomes contenus dans une phase solide dont le recul est « encaissé » par le cristal en entier. L'agitation thermique rend moins probable l'absorption sans recul et contribue à la décroissance de l'effet lorsque la température augmente. Il n'est donc pas rare de devoir travailler à basse température pour minimiser ce mouvement. Les informations extraites d'un spectre Mössbauer concernent les transitions nucléaires, les états de vibration des atomes, les densités électroniques locales et les moments magnétiques électroniques extraits de la mesure des champs internes (ou champs hyperfins). En effet, la sélectivité énergétique de cette technique lui permet de résoudre la structure hyperfine des noyaux étudiés. Le rayonnement gamma de la source a une énergie fixée, par exemple 14,4 keV pour ^{57}Fe. Pour qu'il soit absorbé par les noyaux du composé étudié, son énergie doit correspondre aux énergies de transitions nucléaires de l'atome considéré. Pour cela, on utilise l'effet Doppler en faisant varier la distance source γ/échantillon au moyen d'un vibreur électromagnétique, ce qui permet de balayer en énergie et de sonder les différents niveaux nucléaires.

Le spectre d'absorption obtenu est constitué de multiplets. Les positions et intensités de leurs raies sont caractéristiques de la phase (état d'oxydation du fer, symétrie de l'environnement local, propriétés magnétiques) contenant les atomes résonants. En déconvoluant le spectre, il est possible de remonter aux concentrations relatives des différents atomes résonants et donc à celles des différentes phases correspondantes.

Les analyses par spectrométrie Mössbauer en transmission ont été réalisées en collaboration avec P. Bonville (CEA de Saclay, DSM/IRAMIS/SPEC). L'objectif était de sonder les espèces à base de fer contenues dans nos tapis de NTC. La source de photon γ utilisée pour sonder le fer est une matrice de rhodium contenant un isotope radioactif métastable du cobalt, le ^{57}Co, qui est parent radioactif du ^{57}Fe. Dans notre cas, la source est fixée à une tige qui oscille sur l'axe source/échantillon. L'énergie E_γ des photons de la source est donc vue par l'absorbeur fixe (échantillon) avec une énergie $E(v)$:

$$E = E_\gamma(1 - \frac{v}{c})$$

où v la vitesse d'oscillation de la source et c la vitesse de la lumière. Généralement, les spectres Mössbauer sont présentés en fonction de la vitesse en $mm.s^{-1}$. Pour cette étude, ils s'étendent entre -10 et 10 $mm.s^{-1}$ et ont été réalisés à la température ambiante. La quantité de matière à analyser pour obtenir un bon rapport signal sur bruit est de l'ordre de 10 à 20 mg de fer. La détection du rayonnement transmis se fait par un compteur proportionnel à gaz, et l'acquisition est synchronisée au mouvement de la source.

Chapitre III

Étude de la répartition du fer et des produits carbonés le long du réacteur : éléments pour la compréhension des phénomènes en phase gazeuse

III- ÉTUDE DE LA RÉPARTITION DU FER ET DES PRODUITS CARBONÉS LE LONG DU RÉACTEUR : ÉLÉMENTS POUR LA COMPRÉHENSION DES PHÉNOMÈNES EN PHASE GAZEUSE

L'un des enjeux majeurs de l'industrialisation des NTC est de pouvoir les produire avec des caractéristiques homogènes et en grande quantité. Sachant que les propriétés des NTC sont directement dépendantes de leurs caractéristiques, il est donc essentiel de comprendre les étapes du mécanisme de croissance des NTC et d'identifier les facteurs qui vont influencer leurs caractéristiques.

La croissance par CCVD d'aérosol liquide fait intervenir un catalyseur dans le processus de synthèse qui permet, d'une part la décomposition de l'hydrocarbure liquide, et d'autre part la germination hétérogène des NTC puis leur croissance. La relation entre les caractéristiques des particules catalytiques et celles des NTC est donc forte. Contrairement aux procédés de CCVD qui mettent en œuvre la croissance par décomposition catalytique d'hydrocarbures gazeux sur des particules catalytiques préalablement formées, la méthode de CCVD d'aérosol consiste à utiliser des précurseurs catalytiques qui sont injectés simultanément avec la source carbonée liquide dans le réacteur. Dans ce cas, la formation des particules catalytiques constitue une étape supplémentaire complexe. C'est pourquoi, dans ce chapitre, le processus de formation en phase gazeuse de ces particules à partir des précurseurs catalytiques métalliques attire tout particulièrement notre attention. Lorsque le précurseur catalytique (ferrocène) se décompose, il libère du fer, sous forme gazeuse. Deux processus de condensation peuvent alors être proposés, correspondant soit à une germination homogène en phase gazeuse, soit à une germination hétérogène sur les parois du réacteur. La germination peut se produire de façon plus ou moins localisée dans le réacteur.

Cette étude a pour objectif de mieux comprendre les mécanismes se déroulant pendant les étapes de vaporisation et de décomposition de l'aérosol ainsi que pendant l'étape de condensation en phase gazeuse, ceci de manière à révéler le mode de germination et de croissance des particules à base de fer. Cette étape est difficile à appréhender techniquement par des caractérisations *in-situ*. Notre approche consiste donc à définir les paramètres les plus pertinents pour remonter aux mécanismes prenant place dans la phase gazeuse et à mettre en place les études paramétriques correspondantes. Notons que de nombreuses études paramétriques sur la croissance des NTC ont déjà été menées par d'autres équipes de recherche [Andrews1999a,Bai2003,Singh2003,Zhang2003,Chaisitsak2007,Jeong2007]. Elles mettent en évidence que le dispositif et, particulièrement, le mode d'introduction des réactifs dans le four, engendre des différences importantes dans les résultats obtenus. Des raccourcis entre ces études et les résultats que nous pourrions obtenir avec nos systèmes d'introduction de réactifs, ne sont donc pas possibles. Il est donc indispensable de mener une étude complète à partir de notre système. Aussi, nous avons fait le choix d'étudier en parallèle l'effet de trois paramètres sur les caractéristiques des NTC : la localisation dans le four de synthèse, la concentration en ferrocène dans la solution et le flux du gaz porteur.

Ce chapitre s'ouvrira par une description des conditions thermiques et cinétiques le long du dispositif pour les différents paramètres considérés. Il y sera également question des pressions partielles des différents réactifs et du calcul de la pression de vapeur saturante. Puis les résultats de l'effet des trois paramètres considérés sur la synthèse seront exposés en termes de masse surfacique de produit et de fer, d'épaisseur, et de diamètre des NTC. L'évaluation des effets des trois paramètres a également été réalisée au travers d'analyses structurales des

phases à base de fer et des NTC. Il sera alors possible de faire le parallèle entre les conditions en phase gazeuse réactive et leurs conséquences sur la croissance des NTC.

1. Description des conditions thermodynamiques de synthèse

Avant de réaliser l'étude des produits de synthèse, il est essentiel de connaître les conditions thermodynamiques auxquelles sont soumis les réactifs et leurs conséquences sur les produits gazeux et solides. Les trois parties qui suivent décrivent ainsi à travers des modèles simples les conditions thermiques et cinétiques au sein du four de pyrolyse, la pression de vapeur saturante de fer dans ces conditions et enfin la pression partielle de fer au sein du dispositif.

A. Conditions thermiques et cinétiques

Le profil thermique du four employé est présenté figure 20 pour une température de consigne de 850 °C qui est la température de toutes les synthèses évoquées dans ce chapitre. La zone isotherme est de 7 cm au milieu du four et se situe entre 20 et 27 cm par rapport à l'entrée du four.

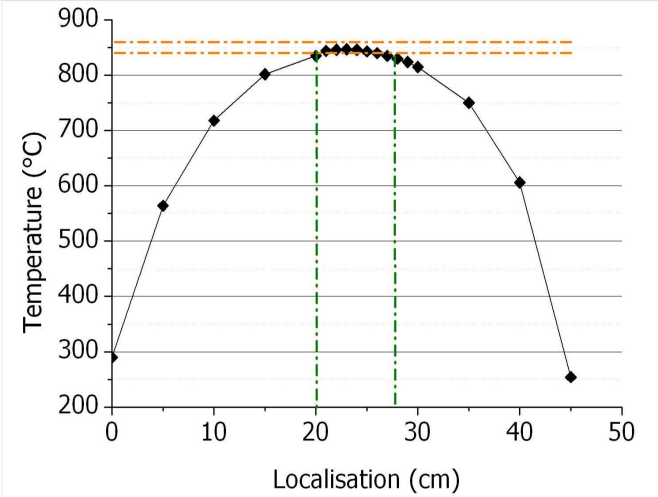


Figure 20: Profil thermique du four de synthèse mesuré pour une consigne de 850 °C

Afin d'avoir un ordre de grandeur des cinétiques auxquelles nous sommes confrontés, le temps de résidence et la vitesse de passage à différents flux sont présentés sur la figure 21.

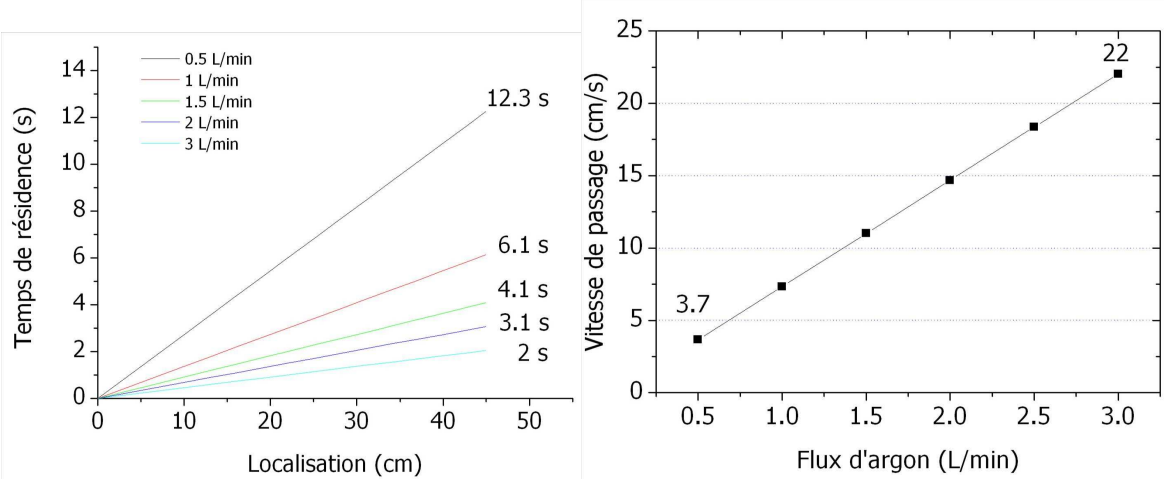


Figure 21: Temps de résidence et vitesse de passage des réactifs calculés dans le réacteur en quartz en fonction de la localisation et du flux d'argon

Les formules employées sont décrites ci-dessous. De plus, les valeurs précises du temps de résidence sont reportées dans le tableau 1, en début de zone isotherme (20 cm), en fin de zone isotherme (27 cm) et en fin de four (45 cm). On considère pour ce calcul une température constante le long du réacteur et un volume constant. Ainsi la vitesse de passage varie de 3,7 cm/s pour 0,5 L/min à 22 cm/s pour 3 L/min. Ceci se traduit par un temps de résidence dans le four respectivement de 12,3 s et 2 s. Le temps de résidence dans la zone isotherme sans prendre en compte les dilatations thermiques des gaz varie de 2,1 s à 0,3 s. Les espèces réactives séjournent évidemment beaucoup moins longtemps dans le réacteur lorsque le flux de gaz porteur augmente.

$$Vpassage = \frac{D_{Ar}10^{-3}}{Stube \times 60} = \frac{D_{Ar}10^{-3}}{\pi(0.85.10^{-2})^2 \times 60} \text{ [cm/s]}$$

Équation 1 : Vitesse de Passage

$$TpsRésidence = \frac{Lréacteur}{Vpassage} = \frac{45.10^{-2}}{\frac{D_{Ar}10^{-3}}{\pi(0.85.10^{-2})^2 \times 60}} \text{ [s]}$$

Équation 2 : Temps de résidence

D_{Ar} : Débit d'argon (L/min)
Stube : Section du réacteur en quartz (cm^2)
Lréacteur : longueur du réacteur (cm)

Débit (L/min)	TR 20 cm (s)	TR 27 cm (s)	TR Zone Iso (s)	TR 45 cm (s)
0.5	5.5	7,4	2,1	12.3
1	2.7	3,7	1	6.1
1.5	1.8	2,5	0,7	4.1
2	1.4	1,8	0,4	3.1
3	0.9	1,2	0,3	2

Tableau 1: Temps de résidence calculés en fonction du flux à 20 cm, 27 cm (limites de la zone isotherme) et 45 cm (fin du réacteur)

B. Pression de vapeur saturante

La pression de vapeur saturante d'un élément définit la pression d'équilibre entre les états de la matière. Ainsi, si l'on considère le passage d'un élément de sa phase gazeuse vers sa phase condensée, la forme stable de l'élément sera la phase gaz si la pression partielle de l'élément est inférieure à la pression de vapeur saturante. Le calcul de la pression d'équilibre se base sur l'équation de Clapeyron (équation 3) qui s'applique aux transformations de phase du premier ordre[4].

$$\frac{dP}{dT} = \frac{L}{T.\Delta V}$$

Équation 3 : Formule de Clapeyron

L : Chaleur latente (J/kg)
T : Température (K)
P : Pression (Pa)

[4] Faisant intervenir une chaleur latente.

En considérant un gaz parfait et en faisant l'approximation que la chaleur latente de vaporisation est constante avec la température, on aboutit à l'équation suivante dans le cas d'une condensation donc du passage d'une phase gazeuse vers une phase solide :

$$\ln(\frac{Psat}{Po}) = \frac{M}{R} Lv(\frac{1}{To} - \frac{1}{T})$$

Équation 4 : Relation de Clapeyron pour une transition gaz/solide dans le cadre d'un gaz parfait et d'une chaleur latente indépendante de la température

M: Masse molaire ($kg.mol^{-1}$)
R : Constante des gaz parfaits 8,314472 $m^2.kg.s^{-2}.K^{-1}.mol^{-1}$
Lv : Chaleur latente de vaporisation (J/kg)
T_0 : Température d'ébullition à P_0 (K)
P_0 : Pression considérée (choix Pa)
Psat : Pression de vapeur saturante à la température T (Choix Pa)

Il est donc possible d'approximer la pression de vapeur saturante à partir de l'équation 4. Ce qui nous donne :

$$Psat = Po \times e^{\frac{M}{R} Lv(\frac{1}{To} - \frac{1}{T})}$$

Équation 5 : Équation du calcul de la pression de vapeur saturante d'un composé, extraite de l'équation 4.

➢ *Application au cas du fer*

Le métallocène principalement utilisé lors de cette étude est le ferrocène. Lors du chauffage de l'aérosol le long du réacteur le ferrocène se vaporise (173 °C), puis se décompose en fer atomique (826 °C). Cette vapeur de fer se condense alors sous la forme de nanoparticules de fer. On s'intéresse ici à la transition du fer gazeux à sa forme solide. La difficulté du calcul de la pression de vapeur saturante est, d'après Nesmeyanov [Nesmeyanov1963], de mesurer une valeur de la chaleur latente de vaporisation du fer à une température donnée. Cette grandeur est délicate à obtenir expérimentalement car elle est calculée à partir de la pression de vapeur saturante mesurée qui est extrêmement faible. Dans son ouvrage intitulé *Vapor pressure of the chemical elements (1963)* il montre que la valeur de pression de vapeur de fer est difficile à obtenir expérimentalement compte tenu des disparités de valeur de Lv selon la source considérée. Les expériences se basent principalement sur des pertes de masse très faibles d'un objet en fer soumis à une forte température. Selon la forme de l'objet et la précision de mesure de la température et de la masse, les écarts peuvent être importants. L'incertitude de mesure est donc grande et varie selon le dispositif utilisé. Les valeurs extraites de cet ouvrage sont les pressions de vapeur saturante du fer en fonction de la température considérée et les chaleurs de vaporisation à 0 et 298 K. La chaleur latente varie ainsi selon les sources [Nesmeyanov1963, Moisala2003, Nuth2003]. Ainsi, dans le cadre de l'étude de la croissance de NTC, Moisala et coll. ont considéré la pression de vapeur saturante du fer à partir des travaux de I.S. Kulikov [Kulikov1986]. Pour les différents couples pression de vapeur saturante et température répertoriés, nous sommes remontés à la chaleur latente de vaporisation Lv. Les valeurs obtenues sont présentées tableau 2.

Source	Température (K)	Psat (Pa)	Lv (J/Kg)
Nesmeyanov	1100	4,13E-07	6748162
Nesmeyanov	298	*	7244924
Nuth	1250	7,49E-05	6668010
Moisala/Kulikov 1986	1489	5,50E-03	7304496
		Moyenne	6991398

Tableau 2 : Calcul de la chaleur latente de vaporisation pour les couples température, pression de vapeur saturante. (* conversion de la valeur directement donnée de la chaleur de vaporisation : équivalence[5] $\Delta H_{vap}Fe(298K) = 96,7 Cal/g\text{-}mol = 96,7.10^{3} \times 4,184/55,845.10^{-3} J/Kg$)

La relation de Clapeyron considère que la chaleur latente ne dépend pas de la température. La valeur de la chaleur latente de vaporisation (Lv) considérée pour la suite de ce calcul de la pression de vapeur saturante sera donc la moyenne des valeurs issues des sources répertoriées.

$$Lv=6991398 \text{ J/Kg}$$

Avec T_{0Fer}= 3023K et M_{Fer}= 55,845 $g.mol^{-1}$

Les différences sur cette valeur de chaleur latente de vaporisation entraînent des différences dans le calcul de pression de vapeur saturante non négligeables mais qui restent du même ordre de grandeur comme on peut le voir sur la figure 29 ci-dessous.

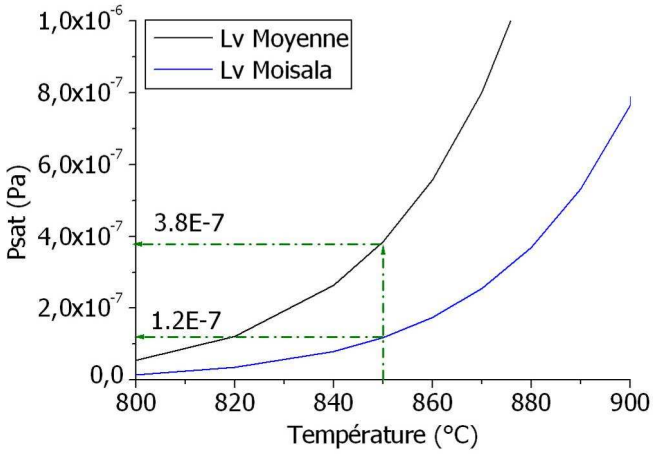


Figure 22 : Comparaison de la pression de vapeur saturante pour les valeurs de chaleur latente utilisées par Moisala et coll. et pour la moyenne considérée ici à une température de 1123 K.

En partant de cette valeur moyenne de Lv, la pression de vapeur saturante pour les températures issues du profil thermique le long du four de synthèse a été tracée (figure 23). Les valeurs de pression de vapeur saturante du fer sont très faibles (<<$3,5.10^{-7}$ Pa) le long du four.

[5] 1Cal=1kcal ; 1cal=4.184J ; 1g-mol=1 moléculegramme= 1mol ; 1Cal/g-mol = 4.184 kJ/mol

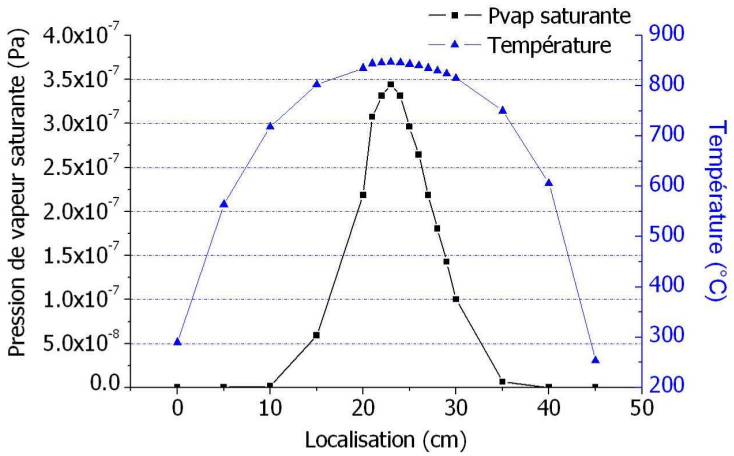


Figure 23: Pression de vapeur saturante du fer le long du four de pyrolyse en tenant compte de son profil thermique à 850 °C.

C. Pression de vapeur de fer dans le réacteur

En considérant une synthèse de référence avec un flux d'argon de 1 $L.min^{-1}$ et une consommation de 0,7 $g.min^{-1}$ pour une solution de 5 % en masse de ferrocène dans le toluène, nous pouvons calculer la pression de vapeur de fer dans le réacteur de synthèse. Nous partirons du cas simple où toutes les vapeurs obtenues sont considérées comme des gaz parfaits et utiliserons donc l'équation des gaz parfaits :

$$PV = nRT$$ **Équation 6 : Équation des gaz parfaits**

P : pression (Pa)
V : volume (m^3)
n : nombre de moles (mol)
R : constante des gaz parfaits (J/K/moles)
T : température (K)

Les résultats des calculs effectués sont reportés dans le tableau 3, en considérant que le système n'est pas contraint et que la pression totale est constante et égale à la pression atmosphérique.

	n (moles/min)	P partielles	P vapeur (Pa)
Ar	4,13E-02	0,8478	8,48E+04
Toluène	7,23E-03	0,1483	1,48E+04
Ferrocène	1,88E-04	0,0039	3,86E+02
Fer	1,88E-04	0,0039	3,86E+02
Total	4,87E-02	1	1,00E+05

Tableau 3 : Nombre de moles, pression partielle et pression de vapeur de chaque constituant du gaz introduit dans le réacteur.

La pression de vapeur de fer pour le cas d'une synthèse de référence (5 % massique de ferrocène) est de 386 Pascal, en considérant une décomposition complète de tout le ferrocène injecté. La pression de vapeur de fer est donc supérieure à la pression de vapeur saturante de fer comme on peut l'apprécier sur la figure 24. Cette affirmation reste vraie pour l'intervalle de concentration en ferrocène étudié de 0,1 à 5 % en masse dans le toluène.

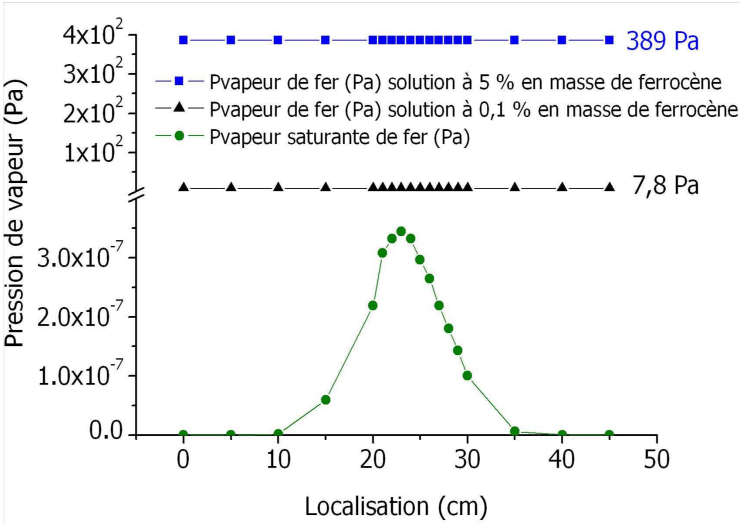


Figure 24 : Pression de vapeur de fer et de vapeur saturante du fer en fonction de la localisation dans le four de pyrolyse.

L'augmentation du flux d'argon, quant à lui, a pour effet de diluer les précurseurs et par conséquent d'abaisser la pression partielle de ferrocène et de toluène comme illustré figure 25.

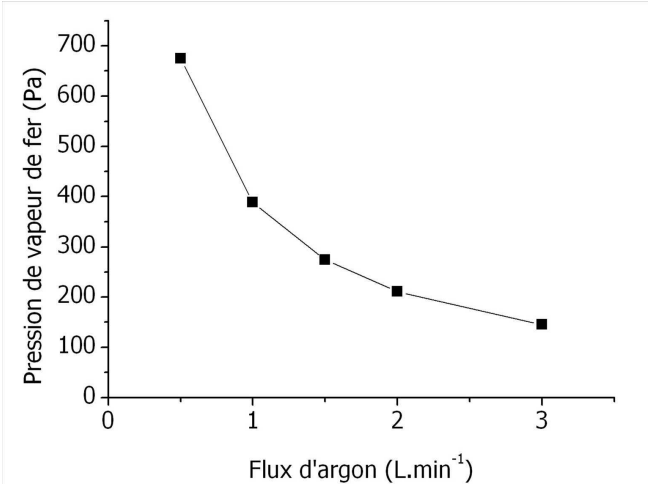


Figure 25 : Pression de vapeur de fer en fonction du flux d'argon pour une concentration constante en ferrocène fixe dans la solution (à 5 % en masse de ferrocène).

Cette évaluation de la pression de vapeur de fer est effectuée pour une température et une concentration en ferrocène constante et en supposant que la décomposition du ferrocène est totale. Le long du réacteur, deux facteurs doivent être considérés qui font évoluer la pression de vapeur de fer à savoir la température et la vitesse de passage qui jouent un rôle sur la décomposition du ferrocène. La pression de vapeur de fer sera d'autant plus faible qu'une partie du ferrocène sera consommée, convertie et déposée sous forme condensée sur les parois du réacteur, ce qui suppose une diminution de la pression de vapeur de fer le long du réacteur. Toutefois, compte tenu des valeurs calculées pour les différentes concentrations en ferrocène la pression de vapeur de fer restera toujours supérieure à la pression de vapeur saturante. Le taux de sursaturation (S) se définit comme le rapport entre la pression de vapeur et la pression de vapeur saturante. Si ce taux est supérieur à 1, il y a germination de nanoparticules puis croissance jusqu'à ce que ce taux redevienne égal à 1, c'est à dire l'équilibre [Lahmani2006].

Concernant la décomposition du ferrocène, une étude bibliographique approfondie a permis de mettre au jour une publication datant de 1967 écrite par Turnbull sur la préparation

et la stabilité thermique des métallocènes. À travers des calculs thermochimiques, il estime la température de décomposition intrinsèque du ferrocène pour un mécanisme simple où les deux radicaux C_5H_5 se dissocient du fer selon :

$$Fe(C_5H_5)_2 \rightarrow Fe + 2(C_5H_5)$$

Équation 7: Mécanisme simple de décomposition thermique intrinsèque du ferrocène.

Les données extraites de cette publication sont reportées sur le graphique de la figure 26. La liaison entre fer et les deux cycles C_5H_5 est thermiquement stable jusqu'à 825,9 °C.

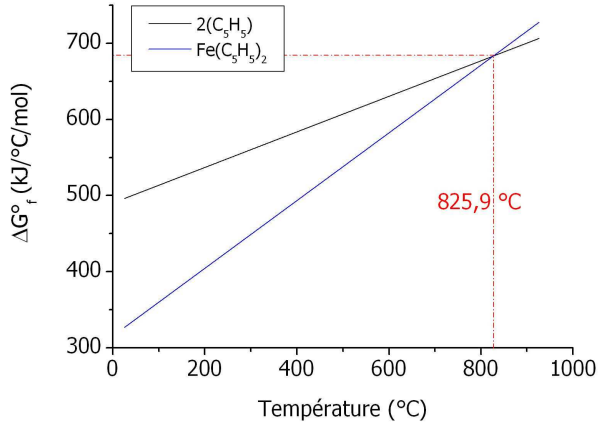


Figure 26 : Stabilité thermodynamique du ferrocène. Énergie libre de Gibbs de formation du ferrocène et de deux cycles C_5H_5 en fonction de la température.

Ainsi, contrairement aux données largement admises dans la littérature, en particulier dans le domaine des NTC, la température de décomposition intrinsèque du ferrocène n'est pas de 470 °C comme indiquée dans plusieurs références [FischerGrubert1959,Rosenblum1965] mais de 825,9 °C. La température de 470 °C s'appuie sur les travaux de Fisher et coll. [FischerGrubert1959] qui sont basés sur des mesures en systèmes clos dans une enceinte en cuivre, donc à pression variable, ce qui modifie la température de décomposition.
Dans le cas de notre système, la température de 826 °C est atteinte à 17 cm à partir de l'entrée du four. Bien entendu, ceci n'est pas une limite franche, d'autres mécanismes de décomposition intermédiaires du ferrocène [KuwanaSaito2007] peuvent intervenir et bien que non favorable à plus basse température, une partie du ferrocène peut commencer à se décomposer à plus basse ou plus haute température, compte tenu notamment de la pression partielle de toluène [ReillyWhitten2006]. Nous verrons plus loin (chapitre IV) dans la partie concernant l'effet des gaz réducteurs comment l'hydrogène influence cette température de décomposition. Ainsi, une décomposition importante du ferrocène peut être considérée à partir de 17 cm impliquant une forte augmentation de la pression de vapeur de fer qui est largement supérieure à la pression de vapeur saturante. Ceci implique donc une condensation importante sous la forme de particules à base de fer.

La suite de ce chapitre a pour objectif de réaliser des mesures expérimentales de la quantité et de la répartition du fer le long du réacteur de façon à estimer la décomposition du ferrocène puis la germination de particules de fer dans les conditions réelles de synthèse des NTC et à confronter nos résultats aux calculs précédemment reportés.

2. Effets de la localisation le long du réacteur sur la croissance des NTC

Afin de déterminer les étapes de transformation des réactifs, nous avons réalisé l'étude des produits de synthèse tout le long du réacteur, compte tenu des conditions thermodynamiques qui ne sont pas uniformes le long du réacteur. Plus particulièrement, notre objectif est de comprendre l'étape de transformation du ferrocène en nanoparticules à base de fer, puis leur transport et dépôt le long du réacteur et enfin leur évolution une fois déposée. Ainsi notre réflexion s'articule sur la relation entre les caractéristiques du catalyseur et leurs conséquences sur la croissance des NTC. Ce chapitre comporte deux parties. La première s'intéresse aux tous premiers instants de la croissance qui permettent d'analyser, le long du réacteur, les étapes de la germination et croissance des particules à base de fer et celle de germination des NTC. La deuxième porte sur une synthèse de plus longue durée (15 minutes), donnant accès à l'étape de croissance des NTC où l'on a pu conjointement analyser l'évolution des phases à base de fer et celle des NTC le long de la zone de croissance.

Synthèse	Durée	Système
Loc1	30 s	Pyrosol
Loc2	15 min	Pyrosol

Tableau 4 : détails des paramètres de synthèse.

A. Étape de germination et croissance des particules catalytiques et de germination des nanotubes de carbone

Dans cette partie, les synthèses ont été réalisées à partir du générateur d'aérosol Pyrosol décrit au chapitre II. Les premiers instants du dépôt sont des étapes clefs pour le contrôle de la répartition, de la morphologie et de la taille du catalyseur déposé. Notre démarche est d'étudier l'évolution de ces trois caractéristiques le long du réacteur, ce qui nous permet d'obtenir des informations sur le devenir des réactifs lorsqu'ils sont soumis au profil thermique du four. Notons que pour des durées plus longues, une fois que la croissance des NTC est entamée, il est difficile d'avoir accès à ces informations essentielles car la densité en NTC dans les tapis devient rapidement importante.

La synthèse Loc1, aux premiers instants de germination et croissance des particules a donc été réalisée sur des substrats en silicium placés tout le long du réacteur. La durée de synthèse minimale permettant la formation d'un dépôt est de 30 secondes avec le système Pyrosol. Les autres paramètres de synthèse sont ceux d'une synthèse qui maximise les rendements (cf. chap. II, Pinault 2005), à savoir un flux d'argon de 1 $L.min^{-1}$, une température de consigne du four de 850 °C et une concentration de la solution en ferrocène de 5 % en masse.

➢ *Observations des dépôts*

L'observation des substrats, placés entre 2-6,5 cm, 7-15 cm et 45-50 cm, montre (figure 27) que le dépôt ne se fait pas de façon homogène sur le substrat. Ceci implique pour des synthèses longues une croissance plus faible sur le bord du substrat. Ce phénomène a été observé plusieurs fois au laboratoire et a été également remarqué par Singh et coll. [Singh2003] et Kunadian et coll. [Kunadian2009b] qui observent des variations d'épaisseur sur les bords du substrat perpendiculairement au flux de réactif alors que dans le sens du flux les variations d'épaisseur sont négligeables, ce qu'ils attribuent à l'utilisation d'un flux

important. Cet effet peut s'expliquer par une perturbation de l'écoulement du flux de réactif au contact du substrat. L'ajout de substrat a donc un effet sur l'homogénéité de croissance. Néanmoins, nous avons vérifié que si la quantité (<5) et la taille des substrats restent (1 à 2 cm de long) modérés alors les inhomogénéités de croissance sont négligeables.

Figure 27 : Substrat de silicium vu du dessus. Dépôt caractéristique sur les substrats dont la forme est lié à la trace du flux de réactifs. À l'échelle 1, longueur d'environ 5 cm.

Plusieurs étapes d'évolution du dépôt le long du réacteur se distinguent par observation au MEB. Tout d'abord, (figure 28) sur les dix premiers centimètres, s'est formée une pellicule uniforme composée de grains dont la taille diminue lorsqu'on avance dans le réacteur.

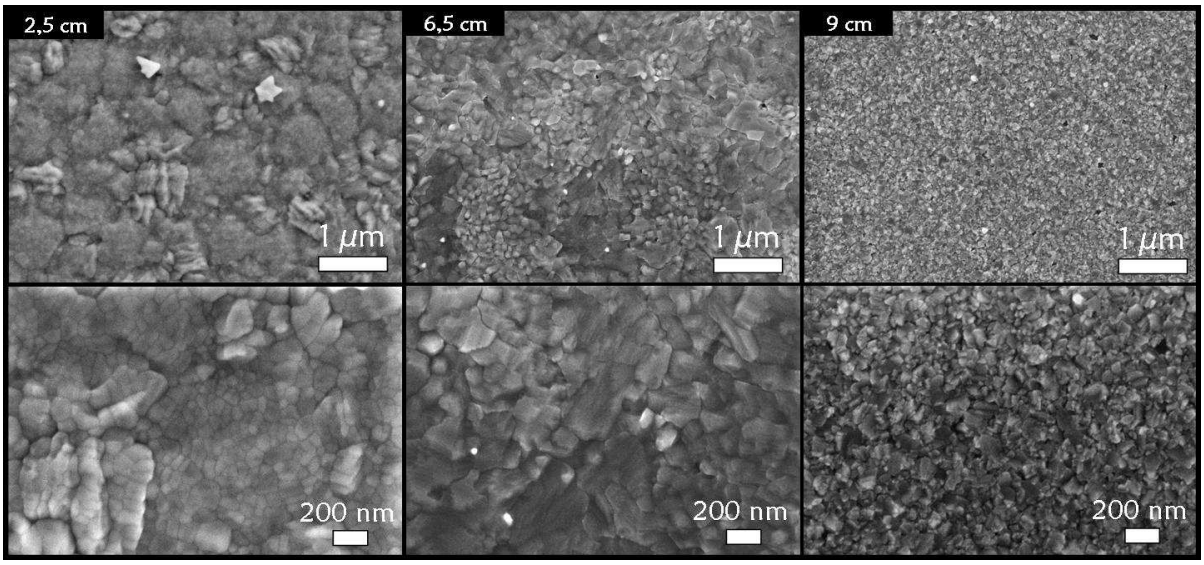


Figure 28 : Images MEB de l'évolution du dépôt sur la première partie du réacteur avec le système Pyrosol.

Par la suite, (figure 29) des particules facettées de taille importante (environ 60 nm) apparaissent sur quelques centimètres et sont entourées d'un dépôt. Puis, vers le début de la zone isotherme (19 cm), des NTC commencent à croître sur ce type de particules. En zone isotherme (24 cm), quelques îlots de particules sont présents mais aucune croissance de NTC n'est observée. Puis après la zone isotherme (40,5 cm), des produits en forme de « coraux » apparaissent et ce jusqu'à la fin du réacteur.

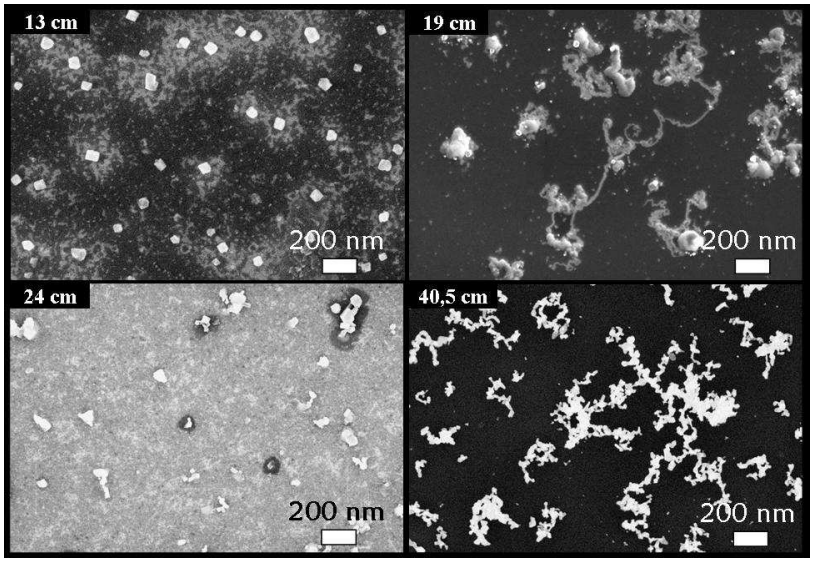


Figure 29 : Images MEB de l'évolution du dépôt entre 13 et 40,5 cm avec le système Pyrosol.

B. Étape de croissance des nanotubes de carbone

Dans cette partie, on se propose d'observer des produits issus des étapes plus avancées dans le temps qui correspondent à la croissance des NTC. Pour cela, nous focalisons notre démarche sur l'analyse d'une synthèse de durée 15 minutes (Loc2) préparée à partir d'une solution à 5 % de ferrocène dans du toluène, sous un flux d'argon de 1 $L.min^{-1}$ et une température de consigne du four de 850 °C. Ces conditions correspondent au maximum de rendement catalytique (cf. chap. II) [Pinault2005a] et permettent de produire une quantité macroscopique de NTC issue de la partie centrale du réacteur. La zone de croissance s'étend de 13 à 40 cm à partir de l'entrée du four (partie centrale du réacteur) et a été subdivisée en 9 zones de 3 cm de long pour la collecte de 9 lots qui ont fait l'objet des analyses détaillées ci-après. Aucun substrat n'a été placé dans le réacteur. Chaque zone de collecte a pu ainsi être analysée par différentes techniques (ATG, MEB, MET, spectroscopie Raman et DRX) de façon à déterminer les masses surfaciques de produits et de fer, l'épaisseur des tapis de NTC, leur diamètre, leur qualité structurale et enfin les phases à bases de fer contenues dans les produits récoltés.

- ***Masses surfaciques de produits et de fer, rendements et épaisseurs des tapis de nanotubes de carbone***

Dans un premiers temps, les produits ont été pesés, puis analysés par ATG pour connaître leur teneur en fer. La masse totale produite est de 561 mg. La quantité de fer totale contenue dans les produits récoltés est de 29,4 mg pour une quantité totale contenue dans le précurseur envoyée de 158 mg. Le rendement chimique global (cf. chap. II) est égal à 5,4 % de la masse de solution injectée. Les résultats en masse surfacique de produits et de fer sont reportés sur la figure 30 en fonction de la localisation dans le four. La masse surfacique de fer augmente d'abord entre 13 et 19 cm pour atteindre son maximum entre 16 et 19 cm (entre 800 et 830 °C) puis décroît linéairement le long de la zone isotherme et au-delà. La masse surfacique de produit a une forme en cloche asymétrique qui augmente d'abord rapidement entre 13 et 22 cm pour atteindre son maximum entre 19 à 22 cm, puis décroît progressivement. Les deux courbes n'ont donc pas leur maximum localisé au même endroit, le fer atteint son maximum avant celui des produits.

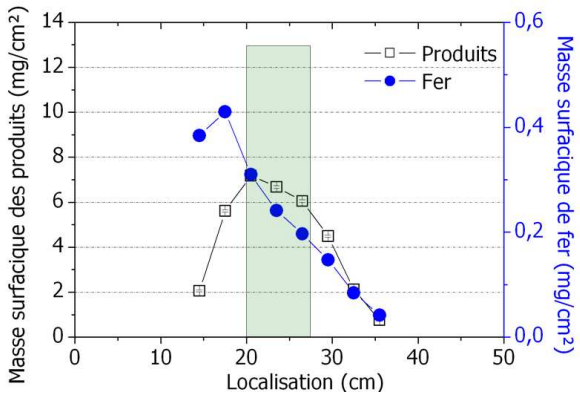


Figure 30: Masse surfacique des produits et de fer en fonction de la localisation. Le rectangle bleu-vert indique la zone isotherme.

Dans un deuxième temps, nous avons procédé à des observations en MEB afin d'évaluer la pureté et de mesurer l'épaisseur des tapis obtenus. Il est important de noter que les observations des échantillons par MEB ont mis en évidence une propreté des produits avec quasiment pas de particules métalliques encapsulées en dehors des NTC. La morphologie et la taille des tapis sont représentées sur la figure 31 en début, en amont et en aval de la zone isotherme. Le nombre de tapis mesurés est de l'ordre de 15 à 30 pour chaque zone.

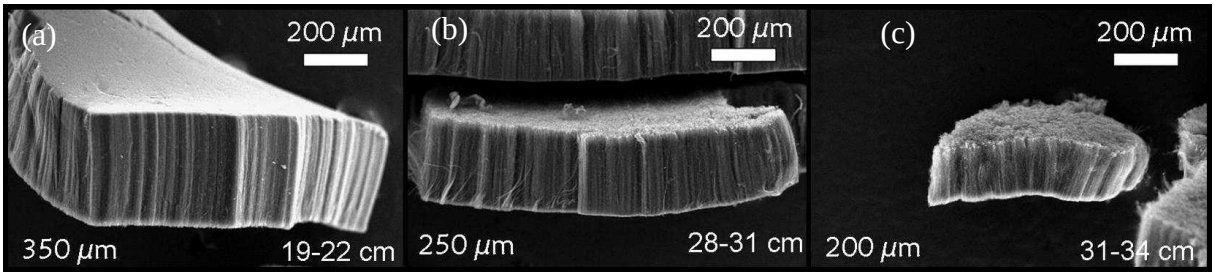


Figure 31 : Images MEB des tapis de NTC récoltés sur les parois du réacteur à (a) 19, (b) 28 et (c) 31 cm.

L'épaisseur des tapis et la masse volumique des produits en fonction de la localisation sont reportées figure 32. La masse volumique est égale à la masse surfacique de produits divisée par l'épaisseur. L'épaisseur et la masse volumique suivent la même évolution en cloche que la masse surfacique de produits avec un maximum entre 19 et 22 cm. Il y a donc un décalage entre la zone de masse surfacique maximale du fer et celle associée à la naissance de NTC.

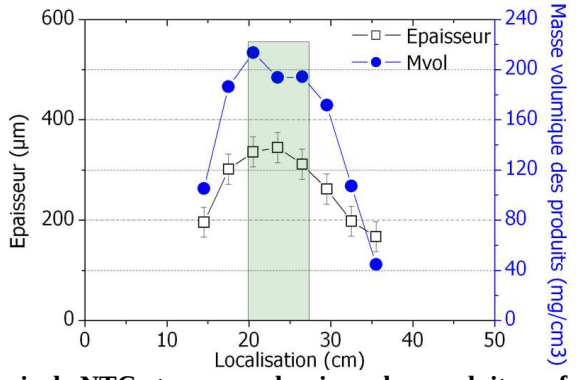


Figure 32 : Épaisseur des tapis de NTC et masse volumique des produits en fonction de la localisation. Le rectangle bleu indique la zone isotherme.

Afin d'évaluer l'efficacité de la catalyse dans chaque zone, nous avons procédé au calcul de rendement catalytique que nous définissons comme le rapport entre la masse de produit carboné et la masse de fer contenu dans l'échantillon. Il est présenté (figure 33) en fonction de la localisation dans le four. Il augmente dans la zone amont et le long de la zone isotherme pour atteindre son maximum en fin de cette dernière. Puis, il décroît en aval de la zone isotherme. Cette évolution met en évidence une efficacité du catalyseur variable en fonction de la localisation. En fin de zone isotherme, la catalyse est optimale, ce qui suggère une décomposition catalytique du toluène et une germination et croissance des NTC plus efficace sur les germes à base de fer. Le maximum de masse surfacique de produit et le maximum de rendement catalytique ne se situent pas au même endroit dans le réacteur, en particulier le rendement catalytique atteint son maximum après que la quantité de produits par unité de surface ait atteint son maximum. Cette tendance est une conséquence directe (figure 30) de la décroissance linéaire du fer dans la zone isotherme alors que celle des produits diminue plus lentement.

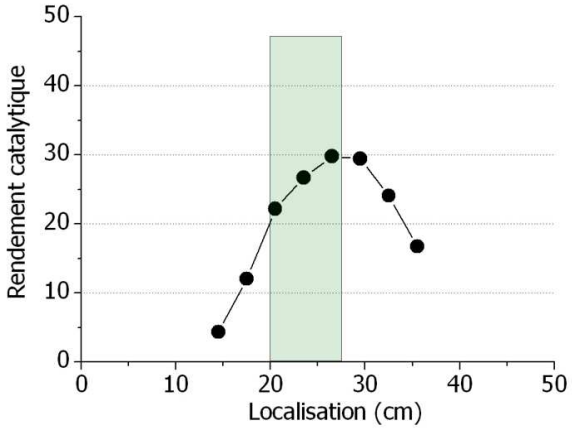


Figure 33 : Rendement catalytique en fonction de la localisation dans le réacteur.

➢ *Identification des phases à bases de fer*

Des analyses par DRX de poudres ont pu être mises en œuvre sur les produits issus de chaque zone de récolte. Dans un souci de clarté et de lecture seuls les clichés de diffraction des zones situées à 13, 16 et 25 cm seront présentés. Les phases à base de fer ont déjà fait l'objet d'études dans notre équipe [Pinault2005a] pour des conditions de synthèse identiques à celles employées ici. Elles avaient mis en évidence la présence de Fe-α, Fe-γ, Fe_3C et d'oxydes de fer. L'objectif ici est de répertorier les phases à base de fer présentes dans les tapis de NTC et d'évaluer l'évolution de leur taux relatif avec la localisation dans le four. Les diffractogrammes des produits récoltés à 13, 16 et 25 cm (figure 34) sont normalisés sur le pic correspondant à la famille de plans cristallins (002) des NTC. D'une façon générale, une diminution du signal des phases à base de fer apparaît le long du réacteur, ce qui est en accord avec la diminution de la quantité de fer reportée précédemment. Au-delà de 25 cm, les rapports d'intensité et les phases présentes n'évoluent plus. Les phases rencontrées sont celles qui avaient déjà été répertoriées à savoir du Fe-α, Fe-γ, Fe_3C et d'oxydes de fer. Les oxydes sont détectés dans la première partie du réacteur (avant la zone isotherme). A partir de ces analyses, leur présence ne peut être exclue dans la zone isotherme car la limite de détection du dispositif θ/2θ n'est pas suffisante pour détecter de très faibles quantités. Concernant les autres phases à base de fer, le Fe-γ (flèche noire) ne semble pas évoluer le long du réacteur, la cémentite (Fe_3C flèche rose) diminue progressivement et le Fe-α (flèches vertes) diminue dans la zone isotherme.

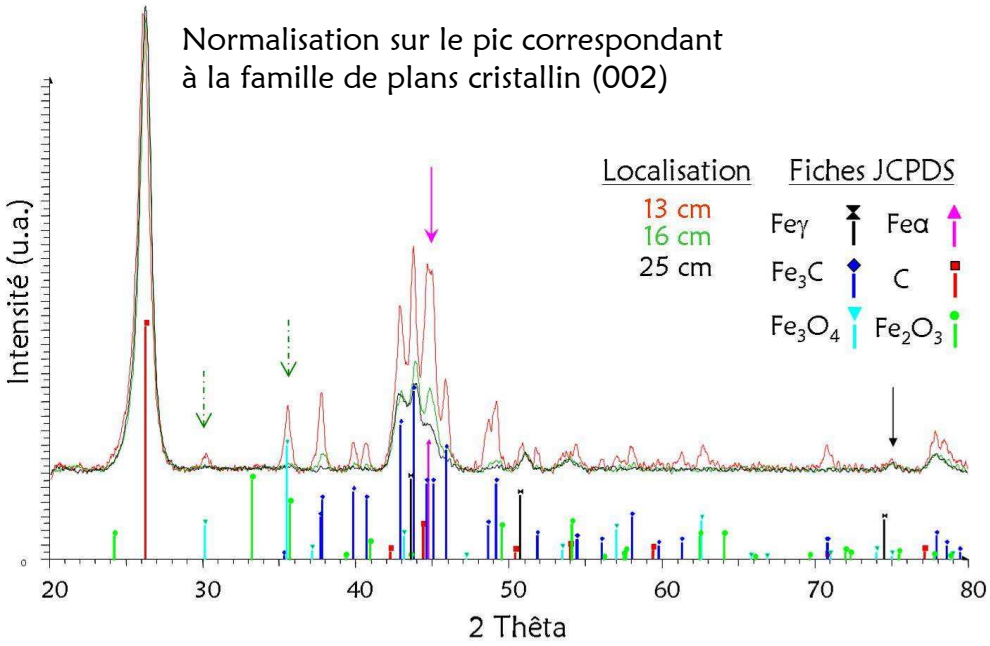


Figure 34 : Diffractogramme des poudres de NTC récoltées à 13, 16 et 25 cm dans le réacteur de synthèse. Flèches vertes en pointillés : oxyde de fer, flèche rose : Fe-α et flèche noire : Fe-γ.

➢ *Diamètre, morphologie et structure des nanotubes de carbone*

Des analyses en MET ont été réalisées en prélevant les tapis de NTC puis en les dispersant dans l'éthanol de façon à les déposer sur des grilles de microscopie (cf. chap. II). Ainsi, des mesures statistiques de diamètre externe et interne de NTC sur des clichés de MET (figure 35) pour chaque zone de collecte ont été mises en place. Les NTC obtenus sont essentiellement des multi-feuillets, partiellement remplis de segments à base de fer [Pinault2005a]. Peu de particules en dehors des NTC sont observées.

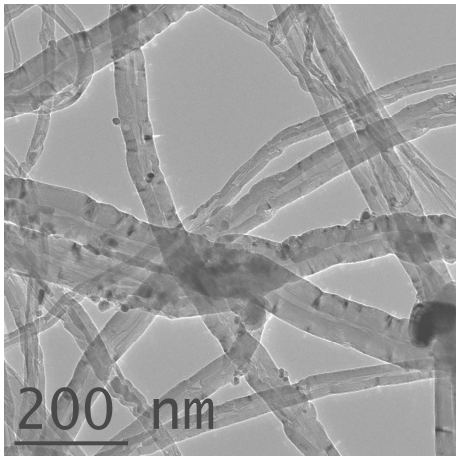


Figure 35 : Image MET des NTC synthétisés.

Les mesures de diamètre externe et interne de NTC sont reportées sous forme d'histogrammes (figure 36) pour un nombre de NTC mesurés toujours supérieur à 120. Les distributions en diamètres sont généralement en forme de pyramide asymétrique d'autant plus étalée que l'on se rapproche du début du réacteur. En revanche, la zone entre 13 et 16 cm (histogramme à la position 13 cm) conduit à une distribution singulière, et la forme pyramidale n'est plus valable. L'étalement des diamètres y est très fort avec un pic important pour des diamètres entre 10 et 20 nm représentant 25% des NTC mesurés. En s'éloignant de

l’entrée du four, les populations de forts diamètres externes, au-dessus de 60 nm, diminuent légèrement.

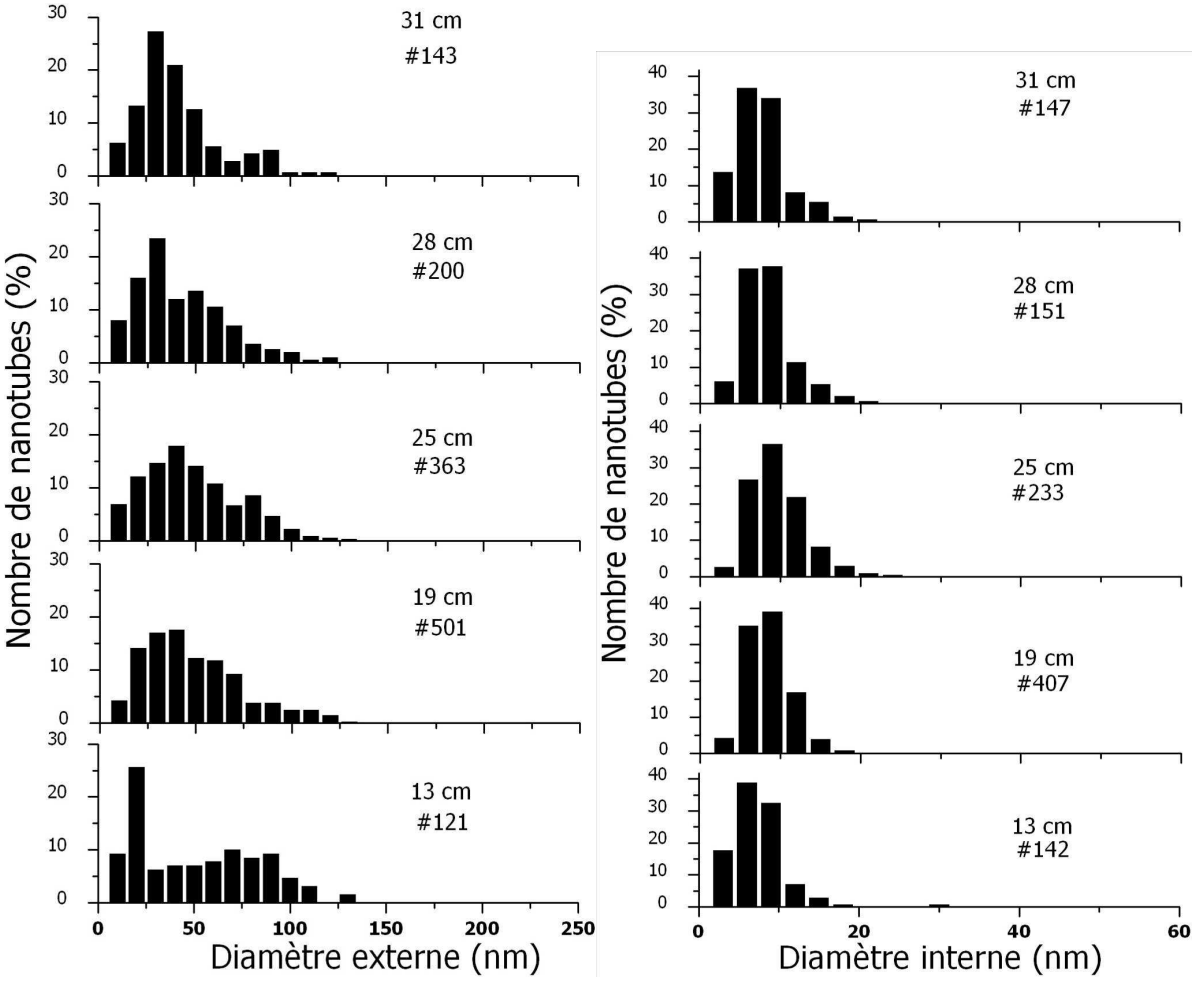


Figure 36: Histogramme du nombre de NTC (%) en fonction du diamètre externe (gauche) et interne (droite) des NTC par localisation dans le four. (#) Nombre de NTC mesurés.

Sur la figure 37, on peut observer les centiles 10, 50 et 90 (cf. chap. II) pour les diamètres externes et internes en fonction de la localisation dans le four. Pour les diamètres externes, une diminution de 20 % du d90 ainsi qu’une diminution relative du même ordre de grandeur du d50 apparaissent entre l’amont et l’aval de la zone isotherme. Le d10 quant à lui reste constant le long du réacteur. Dans la zone isotherme, le diamètre externe diminue très légèrement alors que le diamètre interne augmente puis diminue en aval de la zone isotherme.

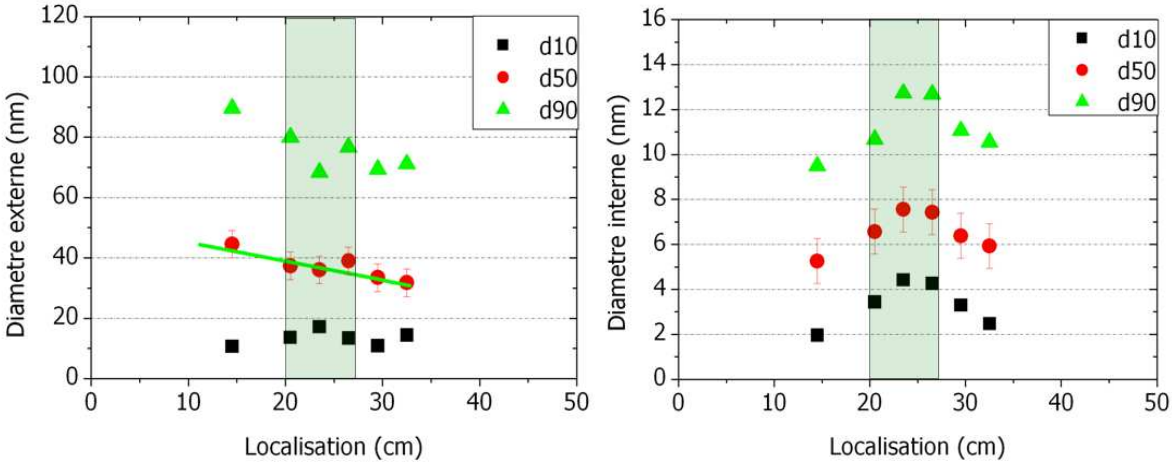


Figure 37: Diamètre externe (à gauche) et interne (à droite) des NTC en fonction de la localisation dans le four

La structure du carbone des NTC a été analysée par spectroscopie Raman sur les échantillons collectés dans les différentes zones (figure 38 et figure 39). La bande D à 1354 cm^{-1} est proportionnelle aux défauts dans les structures carbonées, alors que les bandes G (1580 cm^{-1}) et 2D (2700 cm^{-1}) sont d'autant plus importantes que les zones parfaitement organisées des feuillets de graphène sont grandes.

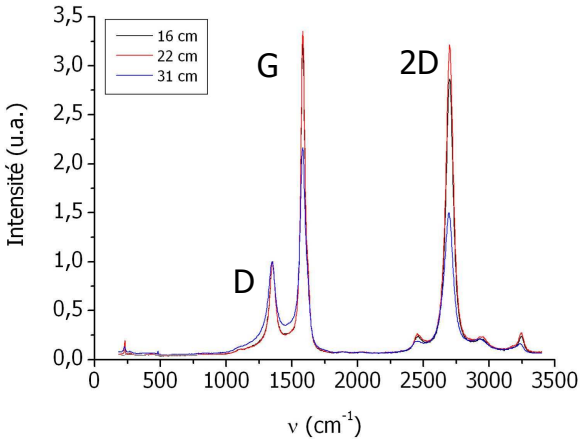


Figure 38 : Spectres Raman à 16, 22 et 31 cm, normalisés sur la bande D.

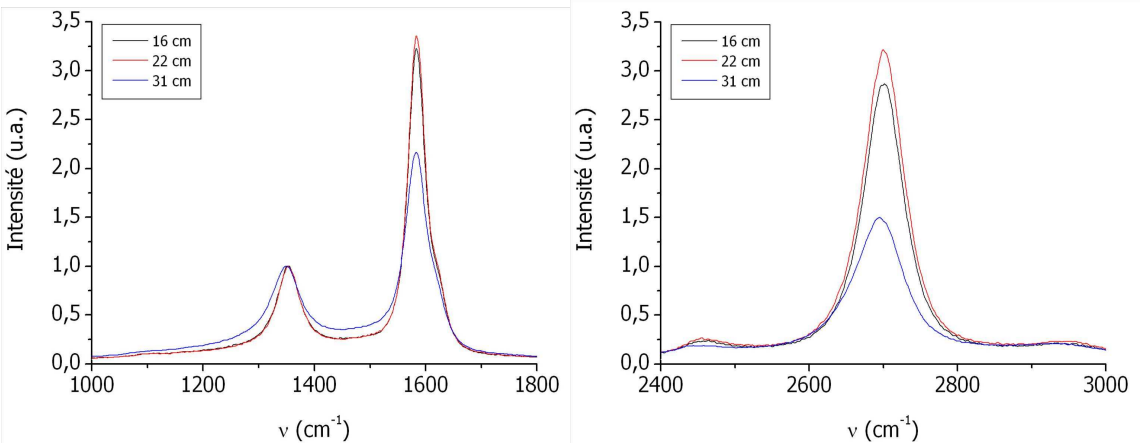


Figure 39 : Agrandissements de la bande D et G (à gauche) et de la bande 2D (à droite).

Le graphique (figure 40) montre le rapport d'intensité des bandes D avec soit les bandes G, soit les bandes 2D en fonction de la localisation dans le four. Ces rapports sont inversement proportionnels au « degré de graphitisation » des NTC analysés (cf. chap. II). Dans notre cas, l'évolution des deux rapports est équivalente. On constate une bonne graphitisation des NTC entre 13 et 34 cm puis une légère détérioration au-delà de cette zone. La zone de détérioration correspond au domaine de température situé en dessous de 700 °C.

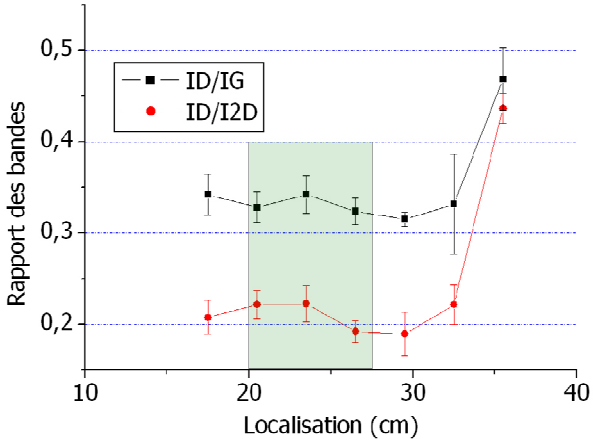


Figure 40: Rapports de l'intensité des raies D et G (■) et D et 2D (●) des spectres Raman en fonction de la localisation dans le four.

Conclusion

L'analyse des produits issus de conditions de synthèse définies précédemment comme étant optimales, et collectés en différentes zones le long du réacteur, permet de mettre en évidence un effet important du gradient thermique sur les caractéristiques des produits. Ainsi, la répartition en masse de produits, en fer et l'épaisseur des tapis de NTC varient selon leur localisation dans le réacteur. En particulier, la masse maximale de fer déposée est obtenue dans la zone de 16 à 19 cm, soit pour une température comprise entre 800 et 830 °C, alors que la masse maximale de produit déposée et l'épaisseur maximale sont obtenues dans la zone suivante entre 19 et 22 cm qui correspond au début de la zone isotherme dont la température est de 850 °C. Au-delà de la masse maximale de fer située en début de réacteur, on assiste à un appauvrissement en fer le long du réacteur. Ces évolutions sont liées à un rendement catalytique qui augmente tout le long du réacteur jusqu'à atteindre un maximum dans la zone entre 25 et 28 cm située en fin de zone isotherme et donc en aval des zones correspondants au maximum de produit, de fer et d'épaisseur.

En ce qui concerne les diamètres externes des NTC, une diminution progressive des d50 et d90 est observée le long du réacteur alors que les diamètres internes augmentent jusqu'au centre de la zone isotherme pour diminuer au-delà. La structure de ces nanotubes diffère selon qu'ils sont collectés dans la zone entre 13 et 31 cm où la proportion de défauts est comparable ou dans la zone de 31 à 37 cm où la proportion de défauts augmente significativement.

C. Discussion sur l'effet de la localisation le long du réacteur sur la croissance des nanotubes de carbone

Commençons par la phase de germination des particules à base de fer, et ce que nous apprennent les dépôts gris obtenus après 30 secondes de synthèse sur des substrats placés tout le long du réacteur. En premier lieu, l'observation directe des substrats montre que l'écoulement du flux, et donc des réactifs, est perturbé par la présence de ces substrats de part leur grande quantité et leur longueur importante. Des travaux récents menés par Kunadian [Kunadian2009a] montrent de manière similaire les fluctuations que subissent les produits formés avec l'alternance de substrat le long du réacteur. En second lieu, l'observation à forts grandissements par MEB, montre que ces dépôts subissent de fortes variations en fonction de leur position, liées au gradient thermique du four:

- à l'entrée du four (environ 10 cm), le dépôt se présente sous la forme d'une pellicule homogène composée de grains dont la taille diminue lorsqu'on avance vers la zone isotherme;
- ensuite, jusqu'au début de la zone isotherme des particules facettées de taille importante (60 nm) apparaissent progressivement avec une très faible densité. À partir de 17,5 cm, soit à une température de 820 °C environ, elles deviennent le site de la germination de NTC.
- dans la zone isotherme, peu de particules sont présentes et la croissance de NTC n'a pas encore eu lieu.
- en aval de la zone isotherme, des morphologies en forme de « coraux » apparaissent jusqu'à la fin du réacteur.

On observe donc une très forte influence de la localisation, et avant tout de la température, sur la morphologie des phases déposées au tout début de la synthèse.

Ensuite, la phase de croissance des NTC, analysée par une synthèse d'une durée de 15 minutes, révèle la formation de NTC dans la partie centrale du réacteur entre 13 et 41 cm. On a donc des NTC à partir de l'endroit où les particules commencent à s'individualiser dans l'analyse précédente. On comprend aussi que dans les synthèses courtes précédentes l'étape de germination n'était pas terminée au bout de 30s. Concernant la quantité de fer déposée qui augmente d'abord rapidement entre 13 et 19 cm, pour ensuite diminuer progressivement le long de la zone isotherme et de la zone en aval, elle est maximale entre 16 et 19 cm, soit à une température située entre 800 et 830 °C. Or, cette gamme de température correspond à la température de décomposition intrinsèque du ferrocène de 826 °C [Turnbull1967]. Cette zone correspondrait donc à la zone de décomposition maximale du ferrocène. La décomposition du ferrocène commence de manière peu efficace avant cette zone, ce que nous pouvons comprendre compte tenu du milieu particulier où se trouve le ferrocène ici (par exemple riche en toluène). Comme la pression de vapeur de fer est largement supérieure à la pression de vapeur saturante dès lors que la décomposition en ferrocène commence, une germination homogène des particules à base de fer peut donc être envisagée à partir de cet endroit. L'appauvrissement en fer le long du réacteur conforte notre hypothèse d'une production des particules à une localisation donnée, avant la zone isotherme, suivie par leur dépôt graduel le long du réacteur.

En ce qui concerne la morphologie des NTC, la légère diminution du diamètre externe le long de la zone de croissance, suggère une diminution du diamètre des particules catalytiques[6]

[6] La mesure directe du diamètre des particules catalytiques est difficile à réaliser statistiquement car elles se détachent facilement des NTC lors de l'étape de préparation (cf. chap. II) pour leur observation au MET.

[Sinnott1999,Li2001a,Andrews2002,InoueKikuchi2005,Nasibulin2005b,Pinault2005b]. Cette diminution est la conséquence du resserrement des distributions lié à la diminution des populations à fort diamètre lorsqu'on s'éloigne de l'entrée du four. La diminution des larges diamètres externes porte à penser, qu'à la fin du réacteur, la masse surfacique de fer étant moindre (lié à l'appauvrissement en fer le long du réacteur), les phénomènes de coalescence ou de mûrissement d'Ostwald sont inhibés à la surface du réacteur. L'étalement de la distribution des diamètres externes des NTC entre 13 et 16 cm est plutôt en faveur d'un phénomène de mûrissement que de coalescence qui, lui, ferait ressortir des populations bien distinctes de diamètre de NTC. Ainsi, la diminution de la taille des particules catalytiques peut se comprendre dans le cadre d'un mécanisme de germination homogène et de dépôt graduel le long du réacteur.

Concernant la masse surfacique de produits, et donc de NTC, elle évolue en cloche et est maximale entre 19 et 22 cm, soit avec un décalage de 3 cm par rapport à la quantité de fer et pour une température située entre 830 et 850 °C. Or, le rendement catalytique qui évolue également en cloche n'est maximal qu'en fin de zone isotherme à 850 °C. Ceci démontre que l'activité catalytique des particules n'est pas identique le long de la zone isotherme alors que la température est constante et optimale pour obtenir un rendement catalytique maximum à partir de notre dispositif [Pinault2005a]. La légère diminution de la taille des particules catalytiques le long du réacteur, peut expliquer leur changement de réactivité et donc celui du rendement catalytique. Une autre explication possible est que l'appauvrissement de la phase gazeuse permet d'atteindre un rapport entre le fer et le carbone favorable à la catalyse en fin de zone isotherme ne faisant pas intervenir une désactivation de la particule catalytique [Bai2003,Kuwana2005,Chaisitsak2007]. Ces remarques pourraient permettre de comprendre aussi la forme en cloche de la variation des diamètres internes. Ceux-ci sont les plus grands dans la zone où l'activité catalytique est la meilleure. Le diamètre interne augmente à peu près comme l'épaisseur, c'est-à-dire comme la vitesse de croissance. On pourrait donc conclure sur l'idée que le diamètre externe serait régi par la taille des particules, alors que le diamètre interne le serait par la vitesse de croissance.

Par ailleurs, le décalage entre les maxima de la masse surfacique de fer et de produits montre qu'il y a un retard entre le dépôt de phases à base de fer, la décomposition du toluène et la germination des NTC. Ce n'est qu'une fois la catalyse est amorcée par le dépôt métallique que le toluène se décompose et forme les espèces carbonées. Comme nous l'avons vu dans le chapitre II-1 la croissance des NTC est un processus catalytique thermiquement activé [Sen1997a], fait qui est confirmé par nos résultats puisque l'appauvrissement en fer est accompagné par une diminution de la masse des produits et de l'épaisseur des tapis de NTC. D'autres hypothèses [Moisala2005,Nasibulin2005a] proposent que la décomposition de la source carbonée se fasse en phase gazeuse et non pas à la surface des particules une fois déposées mais il s'agit d'un dispositif vertical faisant intervenir la croissance de NTC mono-feuillet en phase gazeuse par la dismutation du monoxyde de carbone sur un flux de particules métalliques. Or, nous réalisons la synthèse de NTC multi-feuillets qui se fait par la base du tapis de NTC, à la surface du substrat, montrant une corrélation forte entre les particules catalytiques et le substrat. Il semble donc plus probable que la décomposition du toluène se fasse à la surface des particules à base de fer, une fois déposées.

À propos de la structure des NTC, les analyses par spectroscopie Raman montrent que la quantité de défauts est faible et constante entre 13 et 31 cm et augmente au-delà. Cette diminution du « degré de graphitisation » des NTC est corrélée à la chute du rendement catalytique qui est lié à la diminution de température (700 °C). Les travaux de Chaisitsak et coll. [Chaisitsak2007] ainsi que de Jeong et coll. [Jeong2007] montrent une augmentation du nombre de défauts dans la structure des NTC avec la diminution de la température. Ces travaux décrivent aussi les produits situés en dehors de la zone isotherme mais pas de façon

détaillée. Néanmoins, ils révélaient déjà, sans s'y étendre et sans l'expliquer, que les produits le long du réacteur sont inhomogènes.

Enfin, nous avons observé des variations de nature des phases à base de fer qui sont difficiles à interpréter à ce stade mais qui nous donne une première indication. La cémentite (Fe_3C) et le Fe-α suivent l'appauvrissement général en fer le long du réacteur alors que la quantité de Fe-γ reste constante le long du réacteur. Le Fe-γ ne peut exister à température ambiante que s'il est confiné dans les NTC ou s'il subit une trempe thermique, il semble donc indiquer un taux constant d'insertion de fer dans le canal central des NTC. Le MET dans le cas de fortes variations de l'insertion peut permettre d'estimer qualitativement son évolution mais l'observation des clichés de MET ne fait pas ressortir de tendance, ce qui est à priori en accord avec les résultats obtenus en DRX.

3. Effets de la concentration en ferrocène

A- Étape de croissance des nanotubes de carbone

Afin de modifier la pression de vapeur du fer, l'effet de la concentration en ferrocène dans le toluène a été exploré à travers cinq synthèses réalisées entre 0,1 et 5 % en masse de ferrocène. Le détail est donné dans le tableau 5. La température de synthèse est de 850 °C, la durée de 15 minutes et le système de génération d'aérosol est le Pyrosol qui permet d'envoyer une masse constante (10±2g) de solution pour toutes les synthèses réalisées. La récolte a été effectuée selon trois zones : la zone isotherme et les deux extrémités pour les synthèses à partir de 1,25 % en masse de ferrocène. En dessous de ce pourcentage de ferrocène, les quantités de produit sont trop faibles pour être collectées mais l'observation de dépôts sur les substrats placés dans la zone isotherme est possible. Pour les synthèses entre 1,25 et 5 % en masse de ferrocène, les analyses ont été réalisées sur les poudres issues de la zone isotherme sauf pour les mesures d'épaisseur et de diamètre des NTC qui ont été réalisées sur les substrats en quartz placés à 24 cm de l'entrée du four (centre de la zone isotherme) pour chaque synthèse.

Synthèse	Ferrocène (%)
Ct1	0,1
Ct2	0,5
Ct3	1,25
Ct4	2,5
Ct5	5

Tableau 5 : Concentration en ferrocène des synthèses étudiées.

➢ *Masses surfacique de produits et de fer, rendements et épaisseurs des tapis de nanotubes de carbone*

La synthèse Ct5 réalisée dans les conditions qui maximise le rendement catalytique, présente en zone isotherme des masses surfaciques de produits et de fer, respectivement de 5,7 et 0,2 $mg.cm^{-2}$. L'épaisseur des tapis de NTC est de 370 µm, et leur masse volumique est de 154 $mg.cm^{-3}$. Il est utile ici de souligner la bonne adéquation des résultats obtenus en zone isotherme entre cette synthèse contenant des substrats et celle réalisée dans les mêmes conditions, dans la partie III.2.B, sans substrat. On a donc une bonne reproductibilité et peu de perturbations liées aux substrats pour des synthèses de durée importante.

Concernant l'effet de la concentration en ferrocène, on constate que les masses surfaciques de produits et de fer (figure 41), ainsi que l'épaisseur des tapis de NTC et la

masse volumique des produits (figure 44) augmentent avec l'augmentation de la concentration en ferrocène.

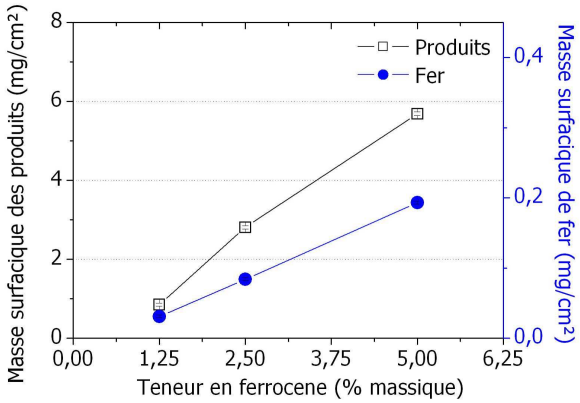


Figure 41 : Masses surfacique de produits en fonction de la concentration en ferrocène dans le toluène (Ct3 à Ct5).

Le rendement global (figure 42) augmente également alors que le rendement catalytique varie peu et se situe autour d'une valeur de 30. En partant d'une même quantité de solution envoyée, l'augmentation de la concentration en ferrocène, et donc celle du fer, entraîne une augmentation de la production. Cette productivité ne s'accompagne pas d'une meilleure activité catalytique, mais elle résulte d'une plus grande quantité de fer déposée qui convertit proportionnellement plus de toluène en carbone.

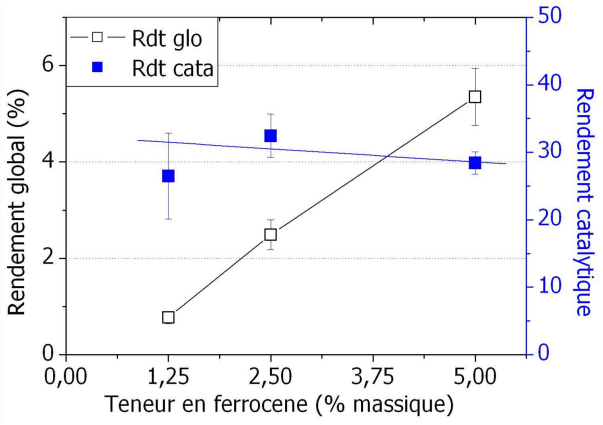


Figure 42 : Rendement global et catalytique en fonction de la concentration en ferrocène dans le toluène (Ct3 à Ct5).

L'observation en MEB montre que l'augmentation du taux de ferrocène dans la solution conduit à une amélioration de l'alignement des NTC. Concernant la propreté du tapis, pas ou peu de sous-produits sont observés pour les concentrations en ferrocène de 1,25 à 5 % en masse.

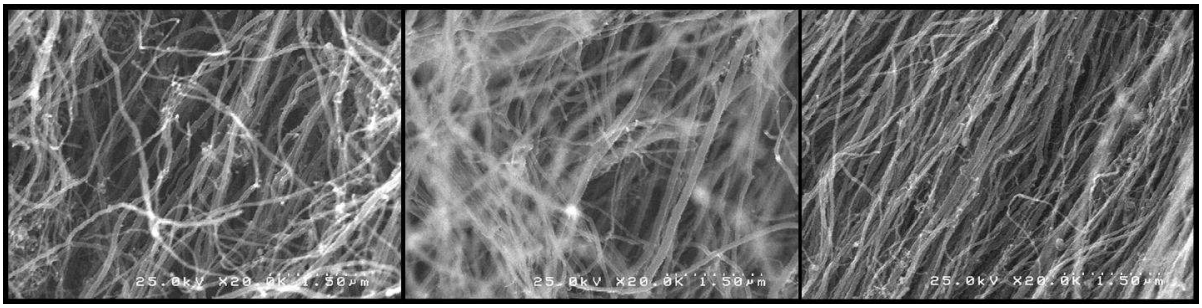


Figure 43 : Images MEB au centre des tapis de NTC pour l'observation de la propreté des NTC. De gauche à droite, 1,25, 2,5 et 5 % en masse de ferrocène.

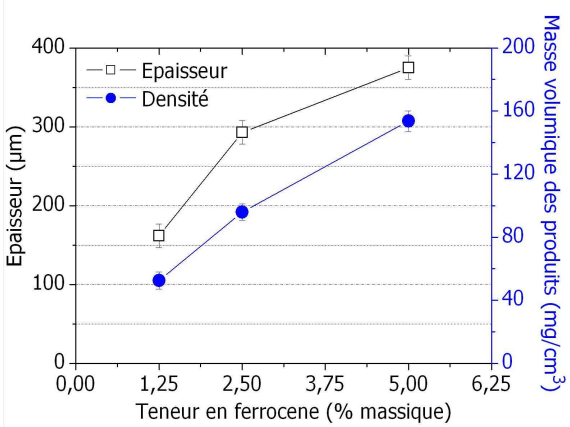


Figure 44 : Épaisseur et masse volumique de tapis de NTC (à droite) en fonction de la concentration en ferrocène dans le toluène (Ct3 à Ct5).

Identification des phases à base de fer

Les analyses par DRX (figure 45), montrent une augmentation globale des phases à base de fer. Les phases rencontrées sont Fe-α, Fe-γ, Fe_3C et des oxydes de fer, comme précédemment décrites (chap. III-2).

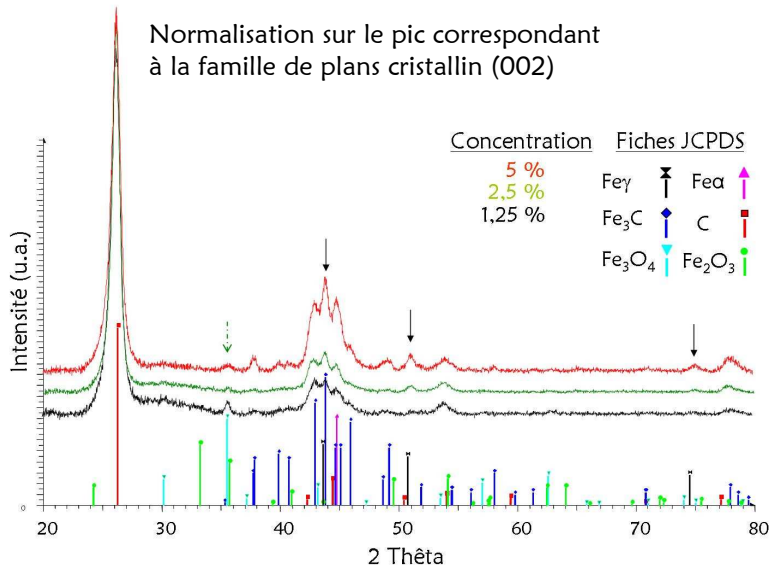


Figure 45 : Diffractogrammes des synthèses Ct3 à Ct5 réalisées à différentes concentrations en ferrocène. Flèches indiquant les évolutions remarquables : flèche verte en pointillé pour les pics de l'oxyde de fer, flèches pleines pour le Fe-γ.

La faible teneur en oxyde de fer est la plus notable pour 1,25% de ferrocène, et la proportion de Fe-γ, quant à elle, augmente avec la concentration en ferrocène dans le toluène. On constate également la présence de Fe-α et de cémentite dont la teneur relative reste constante.

- ***Diamètre, morphologie et structure des nanotubes de carbone***

Les observations par MET montrent la croissance de NTC multi-feuillets, partiellement remplis par des segments à base de fer et présentant peu de sous produits pour les concentrations en ferrocène de 1,25 à 5 % en masse.

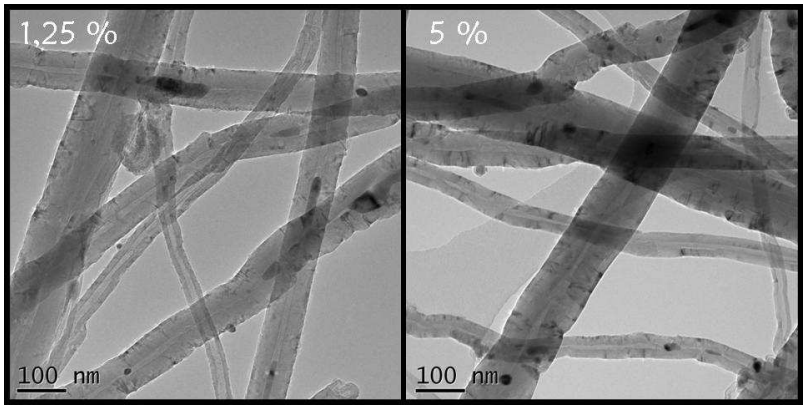


Figure 46 : Images MET des NTC issus des synthèses à 1,25 et 5 % en masse de ferrocène.

Des mesures statistiques des diamètres externes et internes des NTC ont été menées. Elles sont reportées sur les figures 47 et 48. Les histogrammes (figure 47) montrent un étalement du diamètre externe des NTC lorsque la teneur en ferrocène diminue. Pour un taux de 5 % en masse de ferrocène, la distribution de diamètre externe est mieux définie autour du d50, alors que pour 2,5 % en masse la distribution évolue vers une forme bimodale et celle à 1,25 % en masse ne montre pas de maximum bien défini.

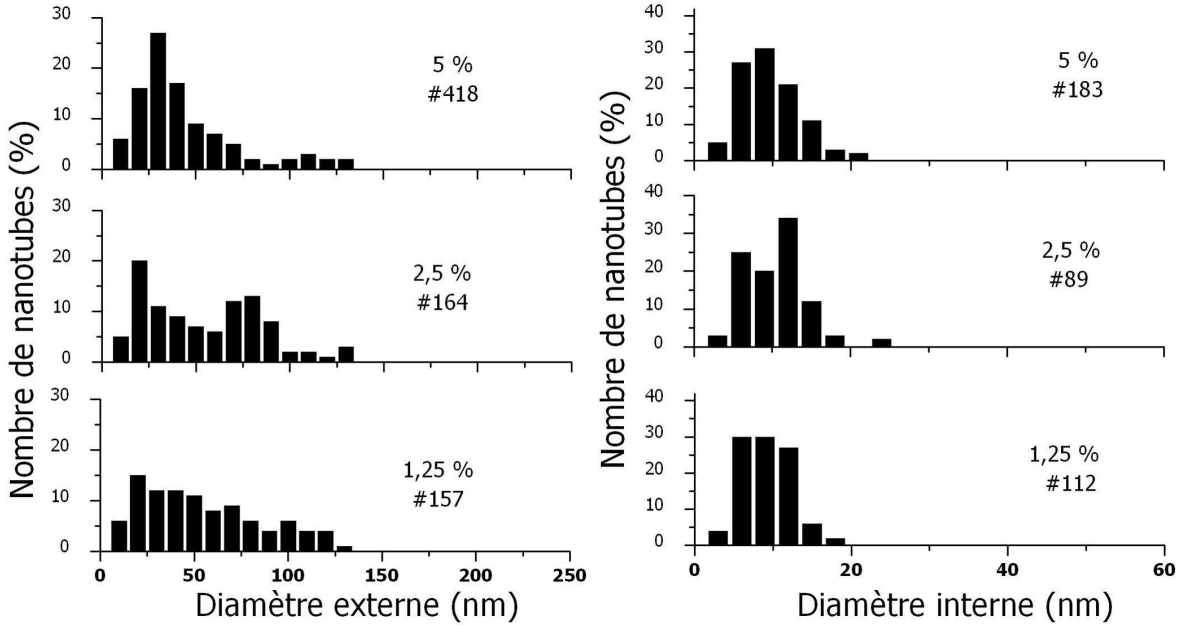


Figure 47 : Histogrammes de la population de NTC pour les diamètres externes (à gauche) et pour les diamètres internes (à droite) aux différentes concentrations en ferrocène dans le toluène (Ct3 à Ct5).

Le centile 50 des diamètres externes diminue de 48 à 31 nm lorsqu'on augmente le pourcentage massique de ferrocène de 1,25 à 5, ce qui suggère une diminution de la taille des particules catalytiques. L'étalement de la distribution vers les larges NTC augmente entre 1,25 et 2.5 % puis reste constant à partir de 5 % en masse de ferrocène. Le centile 50 des diamètres internes diminue légèrement à partir de 2,5 % en masse de ferrocène, mais beaucoup moins vite que le diamètre externe. Il y a donc une diminution du nombre de feuillets des NTC.

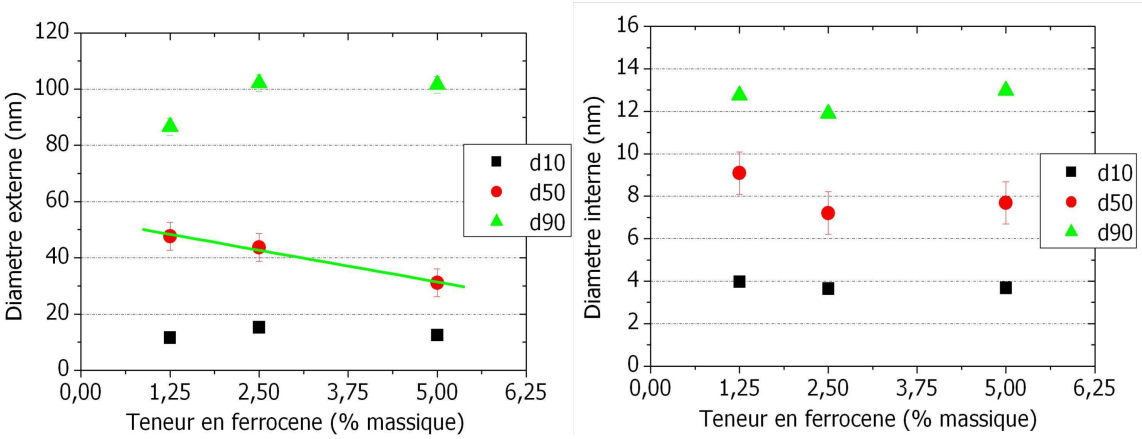


Figure 48 : Centiles 10, 50 et 90 pour les diamètres externes (à gauche) et pour les diamètres internes (à droite) en fonction de la concentration en ferrocène dans le toluène (Ct3 à Ct5).

À partir de la distribution en diamètre des NTC et des masses surfaciques de fer et de produits carbonés, nous avons estimé le nombre de NTC et le nombre de particule à base de fer par unité de surface. Le nombre de NTC par unité de surface (figure 49), est cohérent avec l'ordre de grandeur obtenu au laboratoire par comptage à partir d'image MEB d'une section perpendiculaire à l'axe des NTC enrésinée et polie. Cette densité surfacique de l'ordre de 10^{10} NTC.cm^{-2} a également été mesurée par d'autres équipes de recherche telles que [Singh2003]. Ce résultat conforte la solidité de nos mesures par MET qui bien que locales sont statistiques et permettent de rendre compte du nombre des NTC avec une bonne précision.

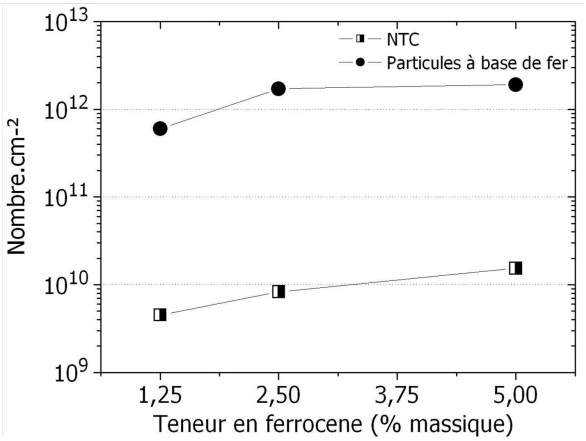


Figure 49 : Densités en nombre par centimètre carré de NTC et de particules de fer estimées en fonction de la concentration en ferrocène dans le toluène (Ct3 à Ct5).

Les formules utilisées sont les suivantes :

$N_{NTC} = \sum_i \frac{xi(di) \times D_{surfNTC}}{masse\ d'un\ NTC(di)}$	$masse\ d'un\ NTC(di) = V_{NTC}(di) \times M_{volNTC} = \frac{\pi \times di^2}{4} \times M_{volNTC} \times H_{tapis}$
$N_{Part} = \sum_i \frac{xi(di) \times D_{surfFe}}{masse\ d'une\ particule(di)}$	$masse\ d'une\ particule(di) = V_{Part}(di) \times M_{volFe} = \frac{\pi \times di^3}{6} \times M_{volFe}$

Avec
N : le nombre de l'objet désigné
xi : la fréquence en % d'objet de diamètre i
D : la masse soit surfacique, soit volumique
V : le volume de l'objet désigné de diamètre di
M : la masse volumique
H : la hauteur du tapis de NTC

Le nombre de particules, quant à lui, est cent fois plus élevé que celui des NTC. Cette différence peut venir de deux facteurs qui ne sont pas pris en compte ici. Tout d'abord, la distribution des diamètres utilisée est celle des NTC et les particules de taille importante qui ne participent pas à la croissance des NTC ne sont donc pas prises en compte. Le deuxième aspect qui peut difficilement être estimé est la quantité de fer réellement à la base du tapis des NTC sous la forme de particule. Une partie non négligeable de fer monte le long du canal central pendant la croissance formant des segments à base de fer qui, dans notre calcul, compte comme étant à la base et donc comme nombre de site de croissance. De plus, les analyses par DRX montrent que le Fe-γ augmente avec le taux de ferrocène, ce qui suggère un taux d'insertion dans les NTC plus important. L'erreur sur le nombre de particules catalytiques est donc d'autant plus importante pour les forts taux de ferrocène qui présenteraient des NTC avec des taux de remplissage croissant, mais il est difficile ici de l'estimer à partir des images MET.

Les analyses par spectroscopie Raman indiquent un meilleur « degré de graphitisation » à partir d'un taux de ferrocène de 2,5 % en masse qui reste constant jusqu'à 5 % en masse.

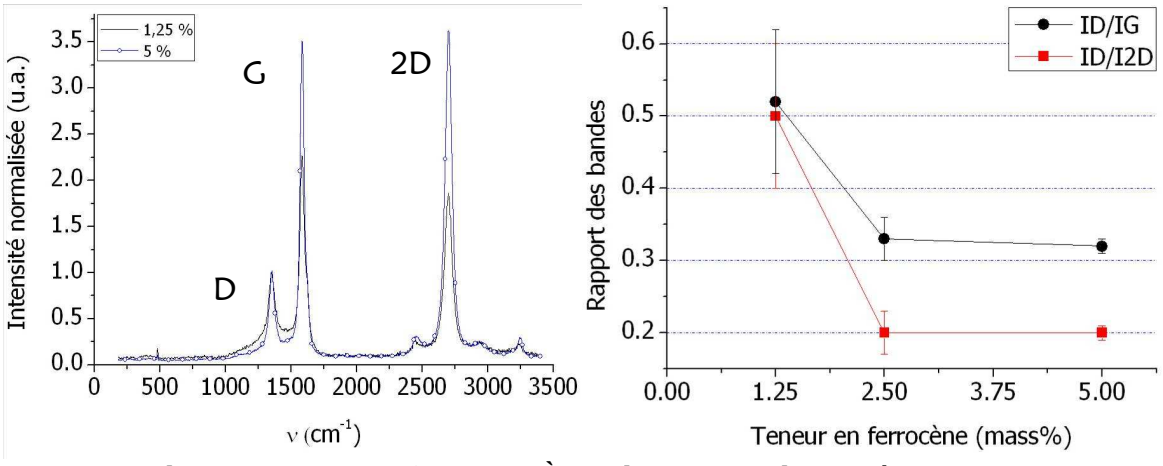


Figure 50 : Analyses par spectroscopie Raman. À gauche, spectres obtenues à 1,25 et 5 % en masse de ferrocène. À droite, rapport des bandes D/G et D/2D en fonction de la teneur en ferrocène.

B- Discussion et conclusion

En résumé, lorsque la concentration en ferrocène augmente entre 1,25 et 5 % en masse, la masse surfacique de produits et de fer, ainsi que l'épaisseur et le rendement global augmentent alors que le rendement catalytique reste constant. Concernant les phases à base de fer, nous retrouvons les mêmes types de phases, mais la quantité de Fe-γ augmente avec l'augmentation de la teneur en ferrocène. À partir de 2,5 % en masse de ferrocène, la structure des NTC est meilleure. Le résultat le plus remarquable est que leur diamètre diminue fortement avec l'augmentation de la concentration en ferrocène.

En terme de production, nous avons vu que la production des NTC augmente avec la teneur en ferrocène, ce qui se traduit par l'augmentation du rendement chimique global alors que le rendement catalytique reste constant. En même temps, la quantité de fer augmente, ce qui suggère que la quantité de particules déposées augmente et entraîne l'augmentation de la quantité de NTC avec une réactivité catalytique identique. On s'attend donc à une augmentation de la masse volumique des tapis ce qui se vérifie bien expérimentalement. Cependant, l'augmentation de l'épaisseur des tapis indique une augmentation de la vitesse de croissance, qui pourrait être due à une meilleure réactivité des particules catalytiques. Or, le rendement catalytique reste constant et comme les tapis synthétisés sont propres, il n'y a pas de contribution de fer extérieur aux NTC qui pourrait fausser le calcul du rendement catalytique.

L'augmentation de la réactivité des particules [ChiangSankaran2009] s'explique en fait par la diminution du diamètre externe des NTC qui ne peut provenir que de la diminution du diamètre des particules catalytiques en zone isotherme. Comme le diamètre interne, lui, change peu, le nombre de feuillets de graphène constituant la paroi des NTC diminue. Les particules étant plus petites, elles atteignent plus rapidement leur limite de solubilité en carbone, la vitesse de précipitation du carbone augmente à leur surface et permet d'augmenter la longueur des NTC pour une même durée. Ainsi, une vitesse de croissance plus importante peut être atteinte. Globalement, les particules sont plus nombreuses, plus petites et donc plus réactives et elles convertissent plus de carbone en 15 minutes. À l'échelle d'une particule, la quantité de carbone convertie est comparable aux différentes concentrations étudiées mais elle se fait sous la forme de NTC plus longs et plus fins. De plus, cette croissance des NTC se fait avec un meilleur « degré de graphitisation ». La proportion de fer et sa configuration par rapport au carbone suggèrent une conversion du carbone en NTC avec moins de défaut.

Revenons maintenant sur la question de la germination. Dans la partie précédente, nous avons vu que les conditions requises [Lahmani2006] pour permettre la germination homogène des particules à base de fer étaient réunies et que cette hypothèse est cohérente avec la distribution des produits et du fer le long du réacteur. Nos résultats dans la présente partie viennent confirmer ce mécanisme de germination des particules puisque le diamètre des NTC et donc des particules diminue avec l'augmentation du taux de ferrocène. L'augmentation de la concentration en ferrocène a pour effet (III-1-C) d'augmenter le taux de sursaturation. Dans le cas d'une germination homogène [Lahmani2006], cette augmentation engendre la formation d'un nombre plus important de germes. La croissance sur un nombre plus important de sites de germination donne naissance à des particules de plus petite taille.
Les modèles de germination hétérogène évoqués dans la littérature [Delmon1969] ou considérant la goutte comme microréacteur sont en contradiction avec ce résultat. L'augmentation de la masse surfacique de fer pour un modèle de germination hétérogène devrait, une fois que les particules ont germé à la surface du réacteur, favoriser les phénomènes de mûrissement et de coalescence et donc la croissance des particules. Or, l'inverse se produit. Ce phénomène ne peut pas être complètement exclu mais nos résultats montrent que les effets en phase gazeuse dominent ceux se produisant à la surface du réacteur.

Pour le modèle considérant la goutte de réactif comme un microréacteur de la particule catalytique, en faisant l'hypothèse que la taille des gouttelettes reste la même mais que la proportion de ferrocène augmente, la taille des particules produites devraient également croître pour ce modèle. Dans notre système, nous concluons que le processus de germination des particules à base de fer est fortement dominé par un mode homogène en phase gazeuse.

En termes de comparaison, les travaux s'approchant techniquement le plus des nôtres sont ceux de Singh et coll. [Singh2002]. Contrairement à nos résultats, ils observent une augmentation du diamètre moyen des NTC (7,7-44,7 nm) avec l'augmentation de la concentration de ferrocène (0,2 à 9,6 % en masse) dans le toluène. Cette différence de résultats peut s'expliquer par plusieurs facteurs. Le premier est l'inhomogénéité des produits le long du réacteur. Singh et coll. observent que la variation d'épaisseur le long de la zone isotherme est négligeable (~1%) et font l'approximation que les produits sont homogènes. Ils ne doivent donc pas prendre en compte la localisation des produits qu'ils prélèvent qui peut jouer un rôle sur le diamètre des NTC (cf. chap. III-2). Deuxièmement, leur mode d'injection se fait avec une seringue et leur dispositif comprend une zone de préchauffe. Malgré l'utilisation d'hydrogène à hauteur de 10 % dans le gaz, l'augmentation de la concentration en ferrocène s'accompagne, dans leurs travaux, d'une production importante de sous produits, ce qui n'est pas le cas de nos échantillons qui au contraire ont moins de défauts avec l'augmentation du taux de ferrocène. L'ensemble de ses paramètres semble indiquer que leur méthode d'injection et leur milieu réactionnel ne sont pas comparables aux nôtres.

4. Effets du flux du gaz porteur sur la synthèse de nanotubes de carbone

➢ *Objectif et synthèses réalisées*

Cette étude a pour but de déterminer l'effet du flux de gaz porteur (argon) sur la croissance et les caractéristiques des NTC obtenus. Dans un premier temps, l'effet du flux, au niveau des étapes de germination et de croissance des particules à base de fer, ainsi que de germination des NTC, a été observé le long du réacteur à 1 et 2 $L.min^{-1}$ (synthèses Fa et Fb, tableau 6). Puis, l'effet sur les caractéristiques des produits dans la zone centrale sera détaillé pour l'étape de croissance des NTC (15 minutes), pour des flux entre 1 et 3 $L.min^{-1}$. Enfin, pour les synthèses à 1 et 3 $L.min^{-1}$, nous avons observé l'effet sur les caractéristiques des NTC issus des extrémités du réacteur.

Afin de découpler la quantité de masse de solution envoyée et le flux de gaz porteur nous avons changé de générateur d'aérosol. Ainsi, les synthèses de cette partie ont toutes été réalisées avec le système d'injection qui est couplé à un évaporateur décrit au chapitre II qui permet de garder la quantité de réactif envoyée constante à 11±0,7 g pour chaque flux d'argon. Les travaux de développement et d'études [Pinault2005a] menés au laboratoire sur le système à injection ont montré qu'il permet d'atteindre des rendements et une vitesse de croissance supérieurs à ceux du Pyrosol.

Synthèse	Flux (L/min)	Durée
Fa	1	5 s
Fb	2	5 s
F1	1	15 min
F2	2	15 min
F3	3	15 min

Tableau 6 : conditions de synthèses des échantillons étudiés.

Les conditions de synthèse utilisées dans cette partie qui maximisent le rendement catalytique avec l'injecteur sont une concentration en ferrocène de la solution de 2,5 % en masse et une température du four de 850 °C. Des substrats de silicium ont été placés le long du réacteur. Étant donnée l'importance du système d'introduction des réactifs dans l'étude de l'effet du flux, nous serons amenés à revenir sur la comparaison entre Pyrosol et injecteur dans cette section.

A- Étape de germination et croissance des particules catalytiques et de germination des nanotubes de carbone

L'observation de l'effet de l'augmentation du flux d'argon, sur les étapes de germination et croissance des particules catalytiques et de germination des nanotubes de carbone, a pu être mise en place grâce aux synthèses Fa et Fb pour laquelle des substrats de silicium ont été placés à 2, 15, 21,5 et 27 cm.

➢ *Observation des produits obtenus le long du réacteur*

La taille des gouttelettes générées par le système d'injection (80-100 µm) est environ dix fois plus importante que pour le système Pyrosol (8 µm) (cf. chapitre II). Ceci entraîne, malgré l'usage d'un évaporateur et d'un stop-goutte [Pinault2005a], le dépôt de goutte résiduelle sur le substrat situé à 2 cm de l'entrée du four. L'observation MEB (figure 51), montre que ces impacts de gouttes ont un diamètre d'environ 400 µm à 500 µm pour les deux flux considérés. À 1 L.min^{-1} (figure 51), ils ont une forme allongée alors qu'à 2 L.min^{-1} (figure 52) ils sont ronds.

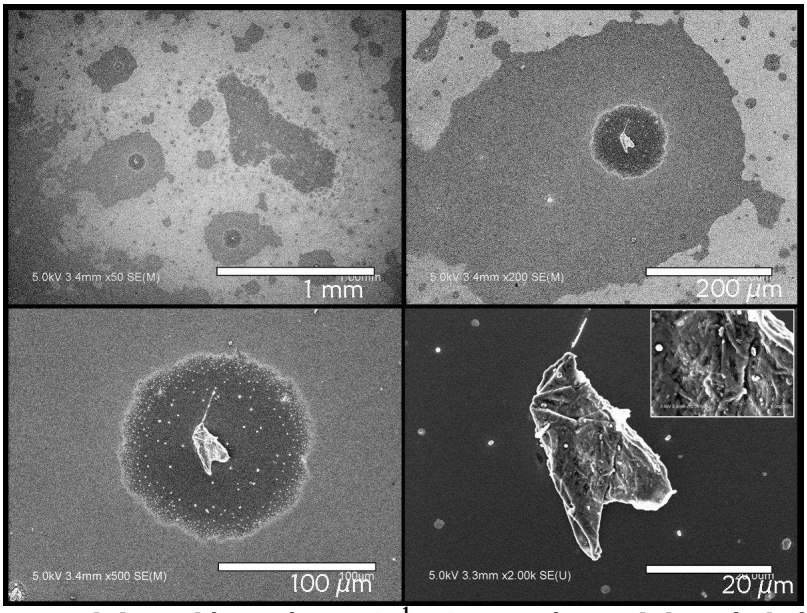


Figure 51 : Images MEB de la synthèse Fa à 1 L.min^{-1} qui montre à 2 cm de l'entrée du four le résultat des impacts de gouttes évaporées. Leur diamètre est de 400 µm. La forme de cratère interne fait 113 µm de diamètre.

En s'évaporant (figure 53 et 57), la matière à l'intérieur de la goutte semble se condenser et laisser en son centre une forme de cratère d'environ 100 µm de diamètre. Cette forme de cratère se compose d'un gradient en nombre de particules qui diminue radialement vers le centre. La nature de ces particules semble de base métallique par le contraste chimique des images. Leur taille augmente lorsqu'on s'approche du centre du cratère où un agglomérat

de taille micrométrique s'est formé. Elles sont facettées à 1 L.min^{-1} (figure 53) et plutôt arrondies à 2 L.min^{-1} (figure 52).

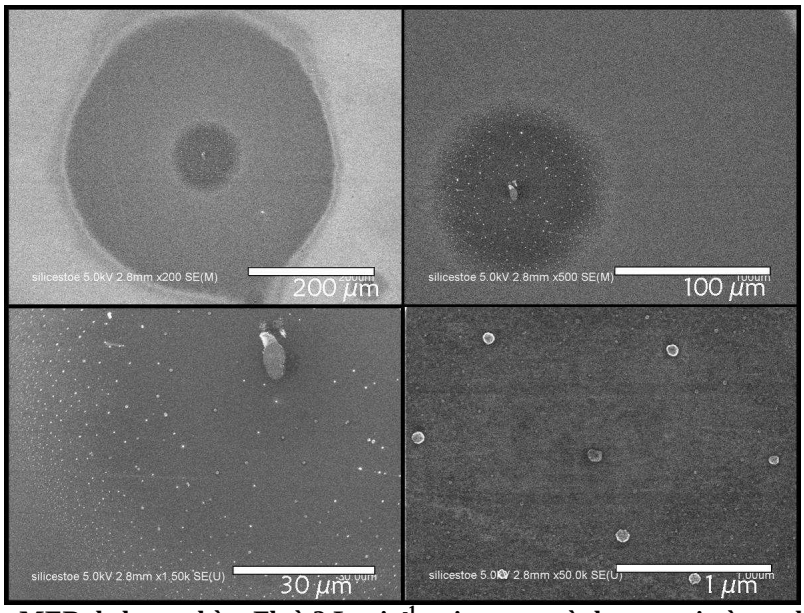


Figure 52 : Images MEB de la synthèse Fb à 2 L.min^{-1} qui montre, à deux centimètres de l'entrée du four, le résultat des impacts de gouttes évaporées. Leur diamètre est de 425 µm. La forme de cratère interne fait 100 µm de diamètre.

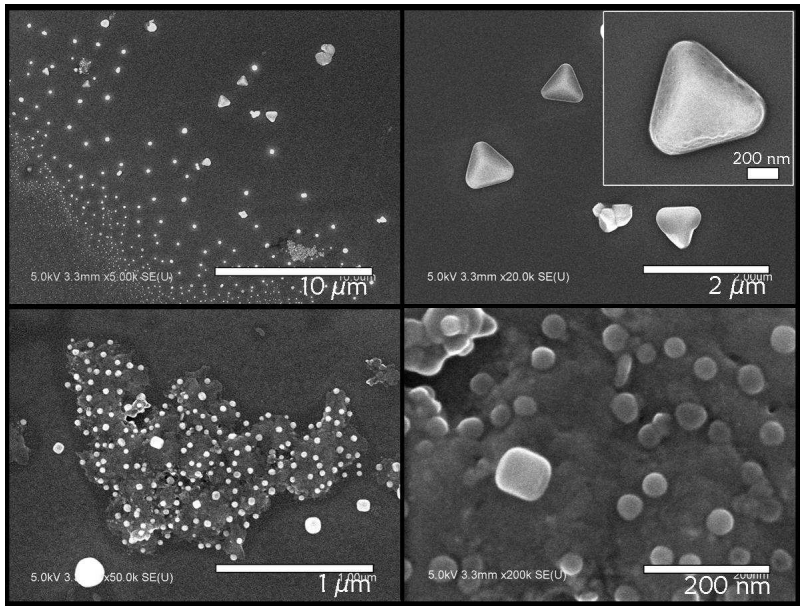


Figure 53 : Image MEB du détail du gradient de particules autour du cercle central pour la synthèse Fa.

À 15 cm de l'entrée du four (figure 54 et 55), la croissance de NTC débute de façon uniforme et dense pour les deux flux considérés. Il est néanmoins possible d'accéder à l'observation des nanoparticules formées à la base du tapis sur une zone moins dense. À 1 L.min^{-1}, elles sont facettées et semblent de diamètre important mais nous n'avons pas pu le quantifier statistiquement. À 2 L.min^{-1}, leur morphologie semble irrégulière et leur diamètre est très faible avec un d50 de 11 nm.

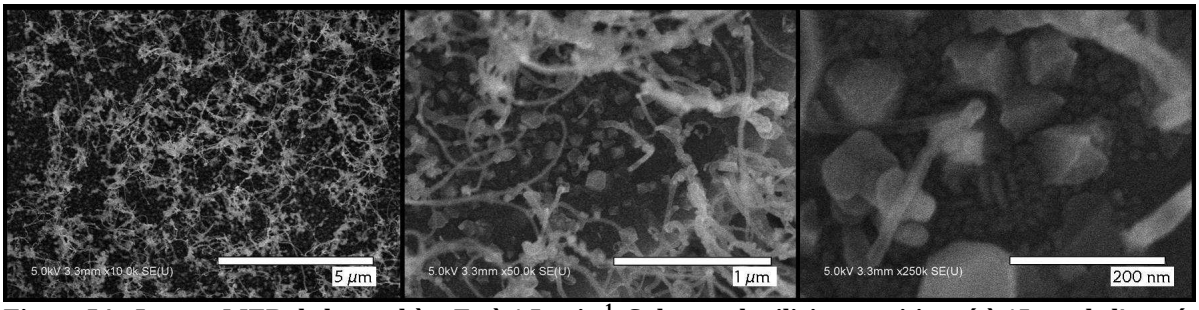


Figure 54 : Images MEB de la synthèse Fa à 1 L.min^{-1}. Substrat de silicium positionné à 15 cm de l'entrée du four.

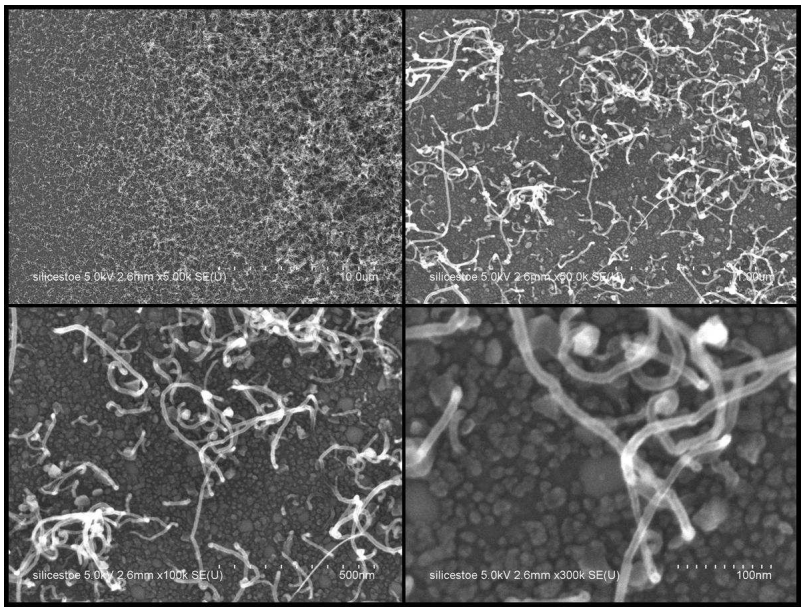


Figure 55 : Images MEB de la synthèse Fb qui montre, à 15 cm de l'entrée du four, la croissance de NTC sur une couche de particules. Diamètre des particules compris entre 5 et 32 nm (sur 110 individus) avec un d50=11 nm.

En zone isotherme (figure 56) à 1 L.min^{-1}, un dépôt dense de nanoparticules s'est formé avec au dessus, des produits en forme de « coraux ». Les mesures statistiques du diamètre des nanoparticules révèlent un d50 de 56 nm pour une population entre 13 et 182 nm. À 2 L.min^{-1} (figure 56, Fb), des agglomérats de particules de taille hétérogène se sont déposés. Dans les deux cas, aucune croissance de NTC n'est observée dans cette partie du réacteur.

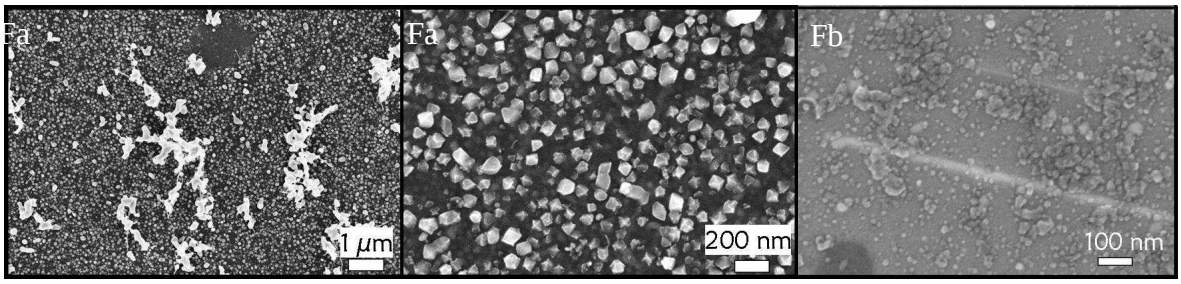


Figure 56 : Images MEB des synthèses Fa et Fb. Substrat de silicium positionné à 21,5 cm de l'entrée du four. Pour la synthèse Fa, diamètre des particules formées compris entre 13 et 182 nm (sur 310 particules) avec un d50=56 nm.

En fin de zone isotherme à 27 cm à 1 L.min^{-1} (figure 57), nous retrouvons une couche dense de nanoparticules facettées avec un début de croissance de NTC. Le d50 de ces

nanoparticules est de 42 nm avec une distribution située entre 9 et 70 nm pour 60 objets mesurés. Dans cette zone, la densité des NTC formés est variable et peut être aussi importante qu'à 15 cm.

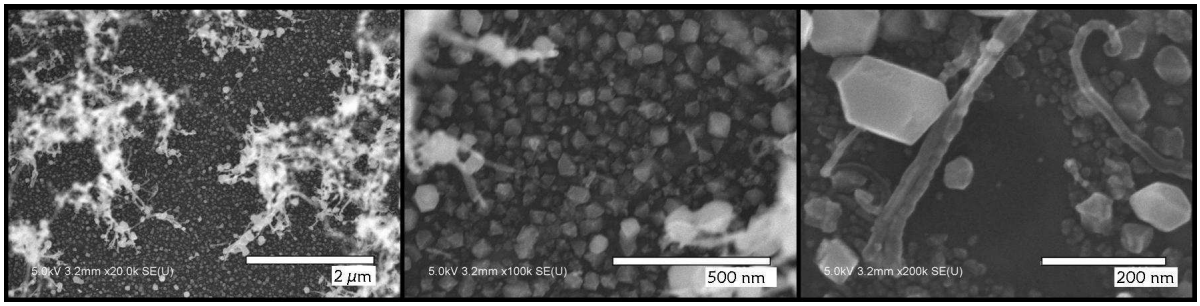


Figure 57 : Images MEB de la synthèse Fa. Substrat de silicium positionné à 27 cm de l'entrée du four. Diamètre des particules formées (sur 60 particules) avec un d50=42 nm [9-70] nm.

À 2 L.min^{-1} en fin de zone isotherme (figure 58), le dépôt est en majeure partie similaire à celui observé dans la zone isotherme. Il se compose d'agglomérats de particules peu denses. Des zones du substrat présentent des contrastes différents (plus noir) où la quantité de matière est moins importante.

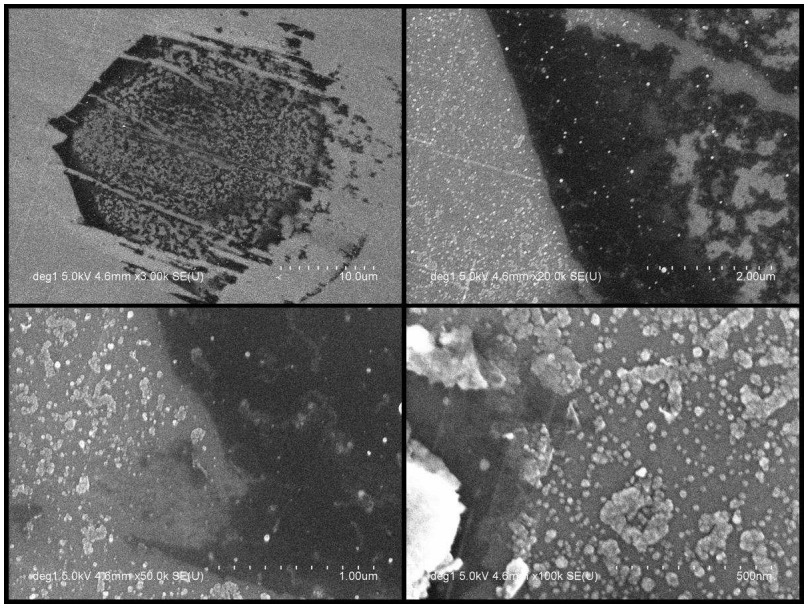


Figure 58 : Images MEB de la synthèse F0 qui montre, le dépôt en fin de zone isotherme à 27 cm de l'entrée du four.

➢ *Discussion*

Pour les étapes de germination et croissance des particules ainsi que de la germination des NTC, l'augmentation du flux de gaz porteur modifie l'aspect des produits déposés le long du réacteur et diminue leur quantité. À l'entrée du four (2 cm), les impacts de gouttes sont observés pour les produits issus des synthèses Fa et Fb. Ils ont une taille comparable (400 µm) pour les deux flux mais leur forme est plus étalée à 1 L.min^{-1}. La taille des impacts est quatre fois supérieure à celle des gouttes produites à l'origine par l'injecteur (80-100 µm). La différence de taille entre les gouttelettes générées et l'impact observé sur les substrats, peut être la conséquence de deux facteurs. D'une part, lors de l'impact les gouttes s'étalent sur le

substrat, ce qui résulte en une augmentation du diamètre. D'autre part, le grossissement des gouttes est possible dans la phase gazeuse par coalescence.

À 1 $L.min^{-1}$, la croissance de NTC a lieu en amont et en aval de la zone isotherme alors qu'à 2 $L.min^{-1}$, elle n'a lieu qu'en amont de la zone isotherme ceci s'accompagne, en amont de la zone isotherme (15 cm), d'une forte diminution du diamètre des particules déposées lorsque le flux augmente. À 2 $L.min^{-1}$, la quantité de matière déposée est plus faible et les morphologies en forme de coraux ne sont pas observées. Globalement, l'augmentation du flux diminue la quantité de matière déposée. L'absence de croissance en zone isotherme, alors qu'elle a lieu en amont et en aval à 1 $L.min^{-1}$ d'argon, semble indiquer que le flux est accéléré en zone isotherme. En effet, en considérant un gaz parfait, l'augmentation de la température a pour effet d'augmenter le volume de la phase gazeuse qui se traduit par une accélération du flux dans la zone isotherme où la température est maximale. La diminution du temps de résidence engendrée, défavoriserait le dépôt de matière.

À partir de ces résultats, il est également possible de comparer l'effet du système de génération de l'aérosol sur les étapes de germination et croissance des particules et de la germination des NTC pour un flux constant de 1 $L.min^{-1}$. Notons que la durée de synthèse n'est pas la même pour les deux systèmes, avec le Pyrosol (synthèse Loc2, III-2) il faut 30 secondes pour observer des produits déposés alors que 5 secondes suffisent avec l'injecteur (synthèse Fa).

En amont de la zone isotherme, dans le cas du système Pyrosol, le dépôt au début du réacteur (2 cm) est une couche continue qui se compose de grains alors qu'avec l'injecteur des impacts de goutte sont observés. Ceci peut être lié à la taille des gouttelettes plus importante avec le système d'injection qui, malgré l'utilisation d'un évaporateur et d'un stop-gouttes, arrivent à atteindre le début du réacteur. L'augmentation de la taille des gouttelettes peut permettre aux réactifs d'arriver plus loin dans le réacteur avant d'être complètement évaporés. En avançant dans le réacteur, des nanoparticules facettées se forment à la surface des substrats et la croissance de NTC débute. Dans le cas du système Pyrosol, elles sont peu nombreuses et de taille importante (60 nm) et la croissance de quelques NTC seulement intervient à 17,5 cm en amont de la zone isotherme. Pour l'injecteur, la croissance est observée dès 15 cm à partir d'une couche de particules très dense.

Dans la zone isotherme la croissance n'a pas lieu avec les deux systèmes de génération de l'aérosol. Dans le cas du Pyrosol, des îlots de particules peu denses se forment, alors que pour l'injecteur, le dépôt est dense et se compose de nanoparticules facettées et de produits en forme de « coraux ». Ce type de produits n'est observé, dans le cas de Pyrosol, qu'après la zone isotherme.

Après la zone isotherme, dans le cas de l'injecteur, la couche de nanoparticules facettées est légèrement moins dense et elles sont de plus petite taille que sur les premières parties du four. Elles permettent la croissance de NTC à 27 cm avec une faible densité.

La différence forte entre les deux dépôts obtenus, et notamment la densité et le décalage des produits observés, tant en terme de localisation, qu'en terme de vitesse de croissance, peut s'expliquer par deux facteurs. D'une part, l'utilisation d'un évaporateur couplé à un stop-goutte dans le cas de l'injecteur, constitue une zone de préchauffe à 200 °C le long de laquelle les réactifs ont donc déjà absorbé une quantité de chaleur avant d'entrer dans le four contrairement au système Pyrosol. Pour un temps de résidence identique, le long du four, une part plus grande des réactifs issus de l'injecteur pourra se décomposer. Ainsi, alors qu'avec le Pyrosol après 30 secondes, la croissance est anecdotique, avec l'injecteur elle est déjà dense après 5 secondes de synthèse. D'autre part, l'aérosol a des tailles de gouttes très différentes dans les deux cas, ce qui peut également modifier les échanges thermiques avec le milieu et donc la conversion des réactifs envoyés, notamment l'efficacité de leur évaporation.

Le facettage important des particules indique qu'elles ont dû cristalliser lentement. Ce constat mène aux questionnements sur la nature et la structure des particules qui catalysent la croissance et leur éventuelle évolution après la synthèse. L'étude approfondie que nous avons réalisée visant à déterminer la nature des particules qui catalyse la croissance pendant la synthèse sera présentée au chapitre IV.

B- Étape de croissance des nanotubes de carbone

Les trois synthèses réalisées à 1, 2 et 3 L.min^{-1} sont référencées respectivement par F1, F2, F3 (tableau 6). Les caractéristiques de la synthèse et des NTC sont présentées pour chaque flux d'argon en fonction de la localisation dans le four. La collecte est faite en subdivisant la zone de croissance en petites zones de 3 cm. Des substrats en quartz et en silicium ont été placés dans le réacteur.

➢ *Masses surfacique de produits et de fer, rendements et épaisseurs des tapis de nanotubes de carbone*

Lorsque le flux d'argon augmente, la forme en cloche de la masse surfacique de produits (figure 59), de l'épaisseur et de la masse volumique est conservée pour tous les flux. Un léger déplacement de la zone de croissance avec l'augmentation du flux est constaté mais les maxima restent globalement à la même position. La masse surfacique de produits et l'épaisseur diminuent fortement entre 1 et 2 L.min^{-1}, puis plus faiblement entre 2 et 3 L.min^{-1}. La masse surfacique de produits est successivement divisée par 2,3 et 4,6 par rapport à la synthèse à 1 L.min^{-1}. L'épaisseur suit la même tendance avec des facteurs respectivement de 1,6 et 2. Concernant la masse surfacique de fer (figure 60), elle suit l'évolution établie dans la partie sur l'effet de la localisation avec un dépôt graduel le long du réacteur. L'augmentation du flux diminue fortement la quantité de fer déposée. Entre 1 et 2 L.min^{-1}, elle est divisée par 3,4 et par 6,2 entre 1 et 3 L.min^{-1}.

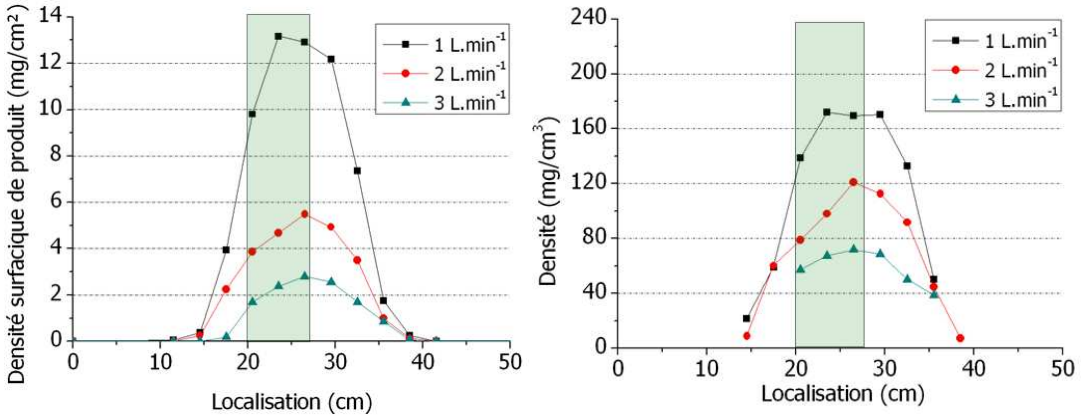


Figure 59 : Masse surfacique de produits (à gauche) et masse volumique de tapis de NTC (à droite) en fonction de la localisation dans le réacteur pour différents flux d'argon.

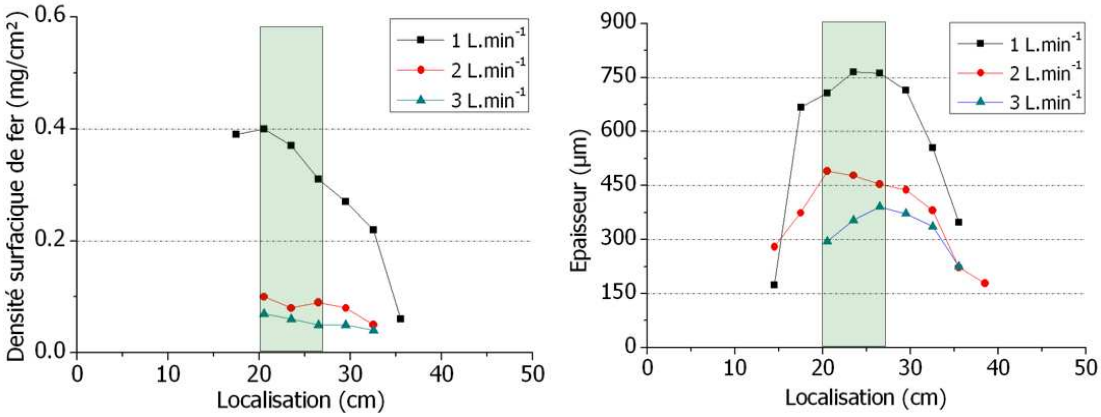


Figure 60 : Masses surfacique de fer (à gauche) et épaisseur de tapis de NTC (à droite) en fonction de la localisation dans le réacteur pour différents flux d'argon.

Toutes les grandeurs observées jusque là diminuent avec l'augmentation du flux, en revanche ce n'est pas le cas du rendement catalytique (figure 61) il augmente notablement quand le flux passe de 1 à 2 L.min^{-1}, puis il diminue à nouveau à 3 L.min^{-1}. Concernant le rendement chimique global (figure 61), il diminue fortement entre 1 et 2 L.min^{-1}, puis plus lentement entre 2 et 3 L.min^{-1}.

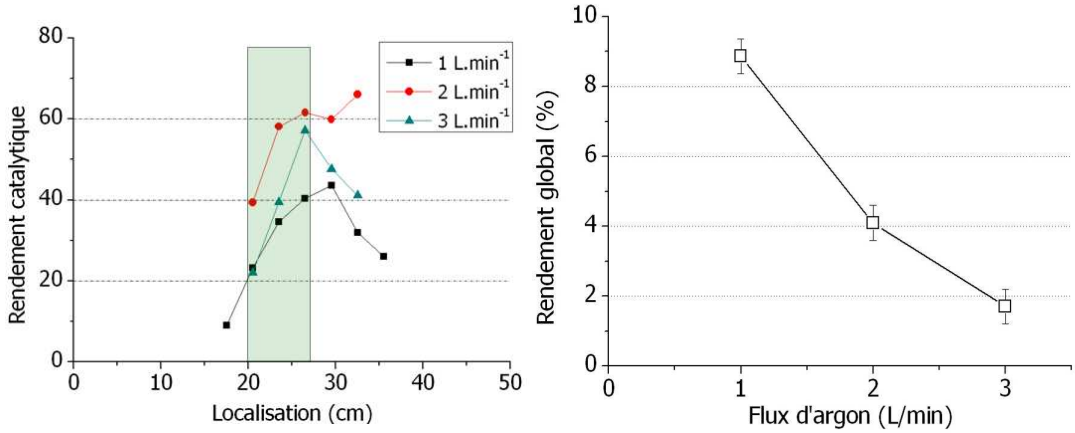


Figure 61 : Rendements catalytique (à gauche) et global (à droite).

Si l'on revient maintenant sur la comparaison entre les deux systèmes d'introduction des réactifs, pour un flux identique, à 1 L.min^{-1}, le système à injection produit 990 mg de matière dont 2,81 % de fer, avec un rendement global de 8,9 % en masse et un rendement catalytique de 34,6. L'épaisseur atteinte est de 806 µm pour une vitesse de croissance de 54 µm.min^{-1}. Pour le système Pyrosol, alors que la concentration en ferrocène est deux fois plus importante, la masse surfacique de fer déposée est comparable avec celle de l'injecteur (max à environ 0,4 mg.cm^{-2}). Néanmoins, la masse surfacique de NTC et l'épaisseur sont divisées par deux par rapport à l'injecteur. Le mode d'injection a un effet très fort sur la croissance avec une diminution de la masse volumique d'environ 40 mg.cm^{-3}. Toutefois, l'évolution des caractéristiques le long du réacteur suit les mêmes formes ; les tendances sont donc conservées.

Diamètre, morphologie et structure des nanotubes de carbone

L'étude statistique du diamètre des NTC (figure 62), montre que l'augmentation du flux d'argon décale la distribution des diamètres externes vers les forts diamètres au-delà de 1 L.min^{-1}. Concernant les distributions des diamètres internes, l'augmentation du flux entraîne une faible augmentation des populations de faibles diamètres.

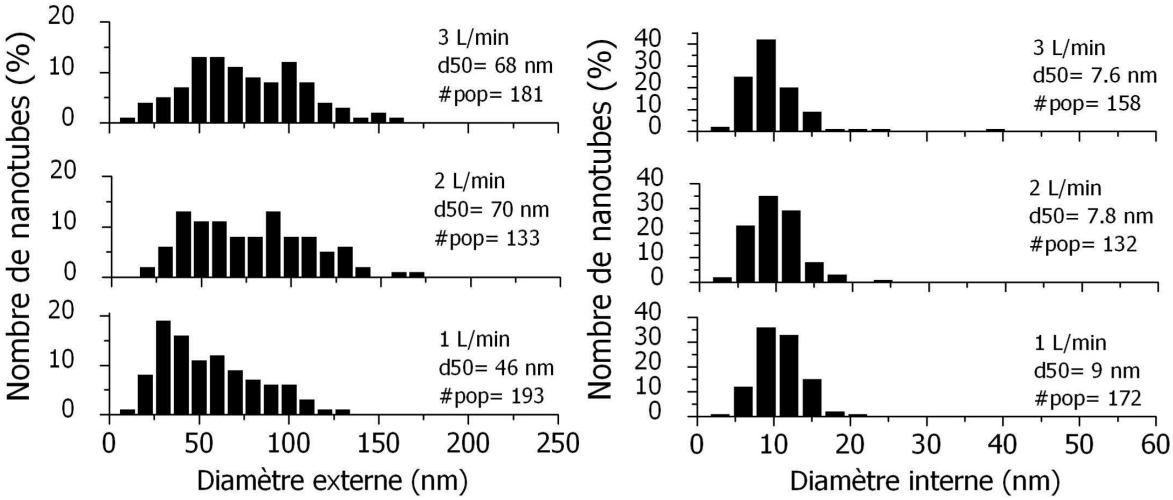


Figure 62 : Histogrammes de la population de NTC pour les diamètres externes (à gauche) et pour les diamètres internes (à droite) aux différents flux de gaz porteur.

Le d50 externe (figure 63) augmente au-delà de 1 L.min^{-1} et passe de 46 nm à 70 nm, puis reste quasi constant entre 2 et 3 L.min^{-1}. Le d50 interne, quant à lui, diminue très légèrement d'environ 1 nm.

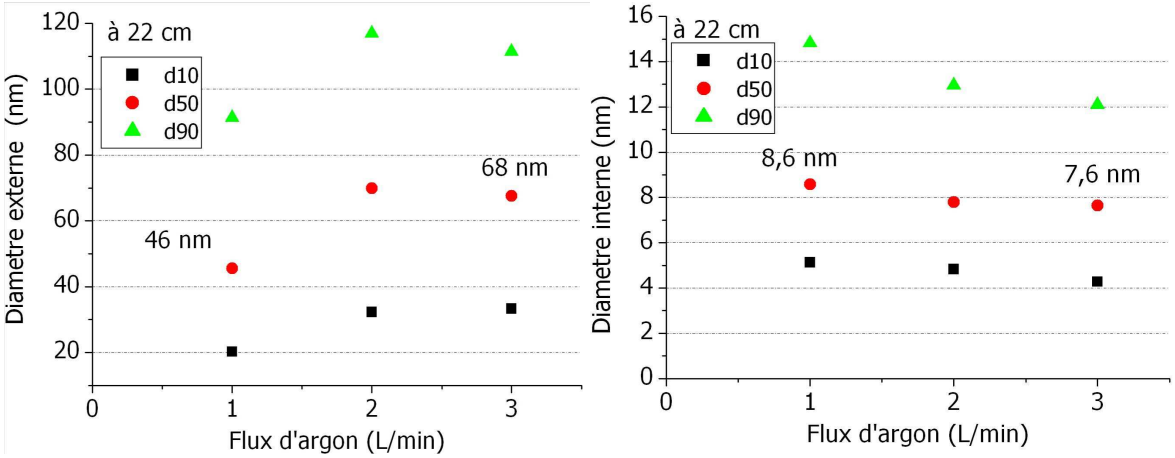


Figure 63 : Diamètres externe et interne des NTC représentés par les d10, d50 et d90 pour une localisation à 22 cm, en fonction du flux.

Le « degré de graphitisation » (figure 64) s'améliore avec l'augmentation du flux d'argon ; d'abord fortement entre 1 et 2 L.min^{-1}, puis légèrement entre 2 et 3 L.min^{-1}.

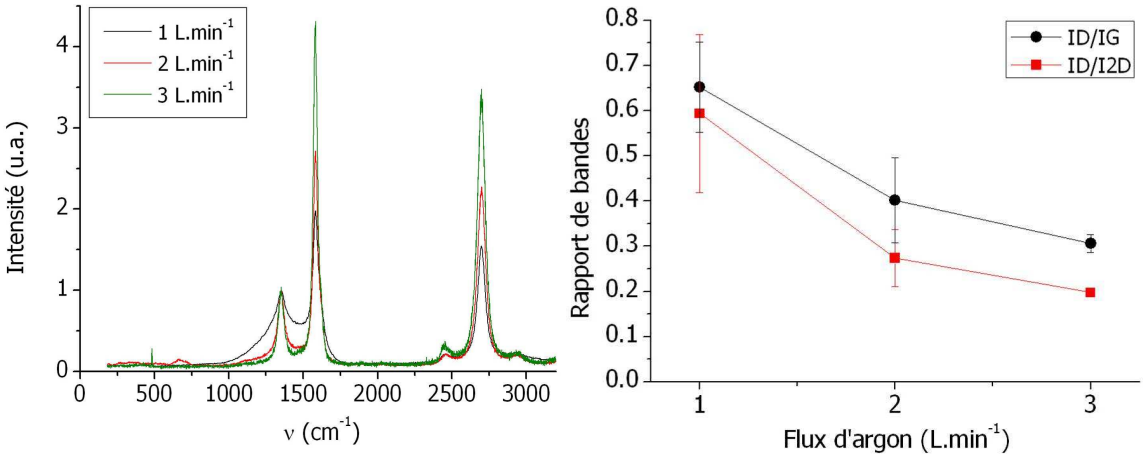


Figure 64 : Analyse par spectroscopie Raman pour des tapis de NTC prélevés dans la zone isotherme. A gauche, les spectres obtenus, à droite, rapport des bandes en fonction du flux d'argon.

C- Analyse des sous-lots issus des extrémités du réacteur

Pour les synthèses F1 et F3, nous avons placé des substrats aux extrémités du réacteur pour observer l'évolution du dépôt de réactif au bout de 15 minutes. Les observations ont été réalisées sur des substrats et sur une grille de MET.

➢ *Entrée du four*

Pour un flux de 1 L.min^{-1}, les observations MEB des substrats prélevés à deux centimètres de l'entrée du four mettent en évidence des morphologies pyramidales (figure 65) d'une taille moyenne de 350 nm. Elles se composent d'agglomérats de petites particules (de taille inférieure à 20 nm). En dessous de celles-ci, deux morphologies se distinguent : des formes vermiculaires d'environ 60 nm de longueur et, entre elles, des petites particules rondes de 20 nm de diamètre (figure 65, b et f). L'image en électrons rétrodiffusés (figure 65, e) montre que les pyramides (contraste clair) se composent d'éléments plus lourds que le silicium du substrat, ce qui suggère la présence de fer dans ces morphologies.

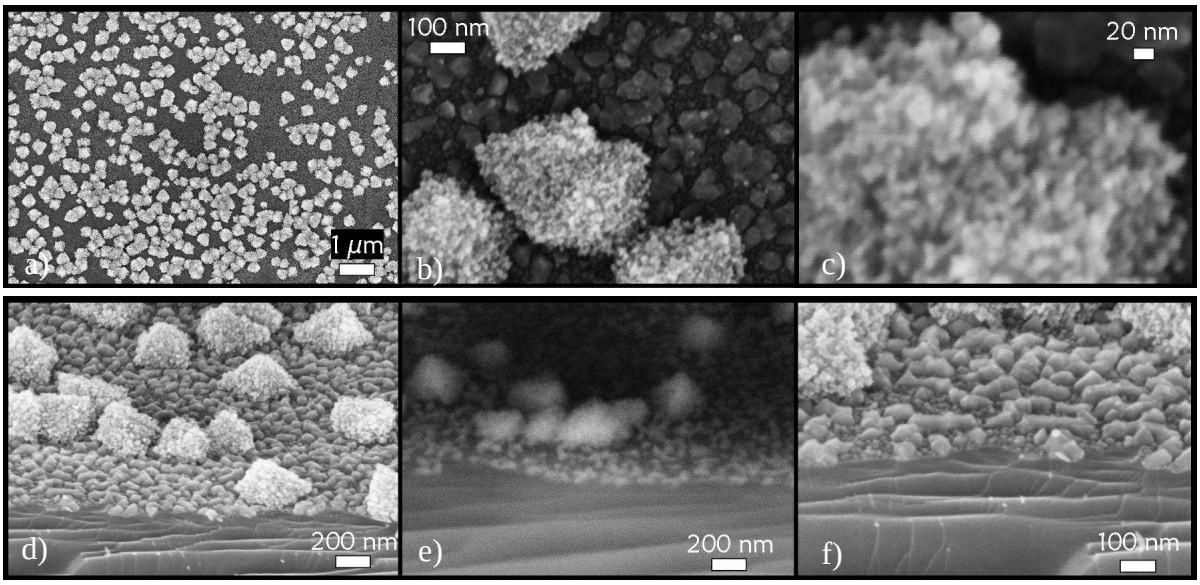


Figure 65 : Images MEB de la synthèse F1. (a) observation générale de la répartition des produits, (b et c) détail sur la morphologie des pyramides, (d-f) observation sur la tranche, (e) image en électrons rétrodiffusés.

À 3 L.min^{-1}, la synthèse F3 présente de nombreux nodules uniformément répartis à la surface du substrat. Leur taille a été mesurée statistiquement sur une population de 514 objets. Leur d50 est de 44 nm dans un intervalle de variation allant de 13 à 83 nm.

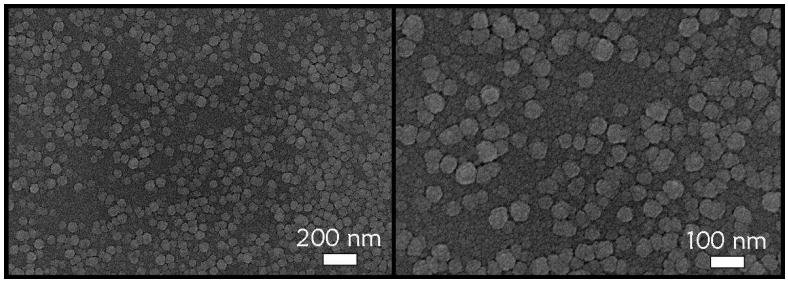


Figure 66 : Images MEB du substrat en quartz placé à 2 cm de l'entrée du four de la synthèse F3 à 3 L.min^{-1}.

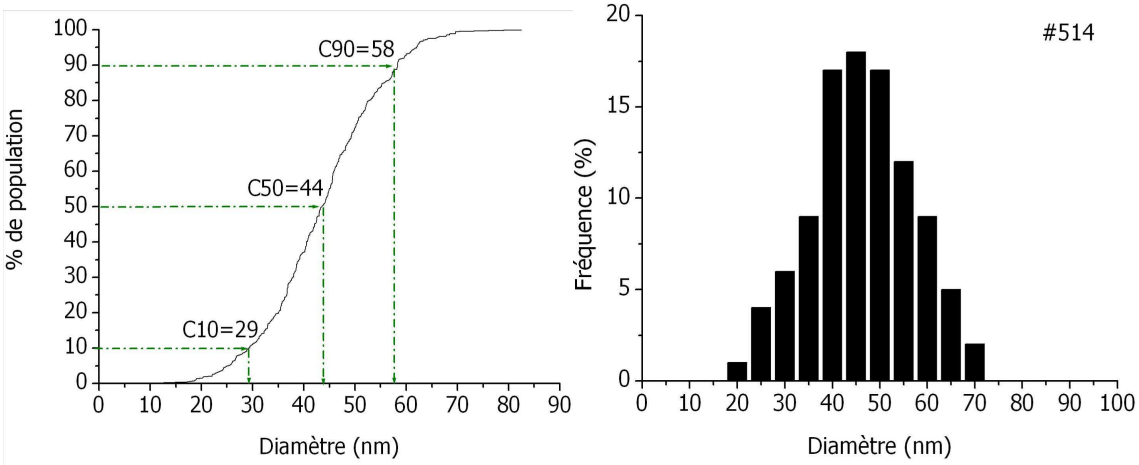


Figure 67 : Mesures statistiques de la taille des nodules observés à 2 cm de l'entrée du four sur substrat de quartz. A gauche, la courbe cumulée des diamètres d'une population de nodules, à droite, l'histogramme de la population.

À l'entrée du four, la quantité de matière déposée diminue avec l'augmentation du flux d'argon et la morphologie des objets change fortement.

➢ *Sortie du four*

À la sortie du four, à 1 L.min^{-1}, nous avons récolté les produits sur deux supports : une grille de microscopie recouverte d'une peau de carbone trouée posée sur un substrat de silicium positionné à 45 cm de l'entrée du four, et un substrat en quartz placé perpendiculairement au réacteur, face au flux, à 47,5 cm. La température correspondant à ces localisations est respectivement de 200 et 100 °C. Compte tenu de ces températures, il est probable que ces produits se soient formés plus tôt dans le réacteur en phase gazeuse. À 3 L.min^{-1}, l'observation a été uniquement réalisée sur un substrat en quartz placé à 47,5 cm.

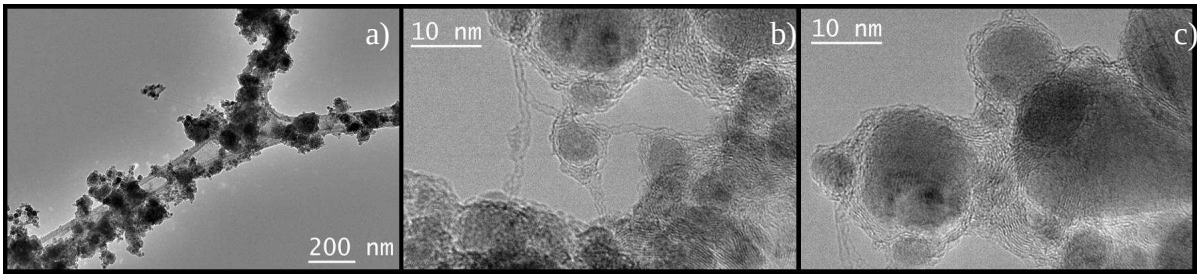


Figure 68 : Produits déposés sur une grille MET placée à la fin du réacteur (45 cm), (a) Vue d'ensemble du dépôt obtenu sur une grille trouée de microscopie, (b) NTC monofeuillets formant des connections entre les agrégats, (c) particules entourées de feuillets de graphène.

À 1 L.min-1, sur la grille de microscopie (figure 68), le dépôt se compose de très nombreuses nanoparticules encapsulées dans du carbone désordonné. Leur contraste fort indique qu'il s'agit de particules à base de fer dont la taille est très variable. Entre les îlots de particules, des NTC mono-feuillets individuels sont suspendus (figure 69) dont le diamètre est inférieur à 2 nm.

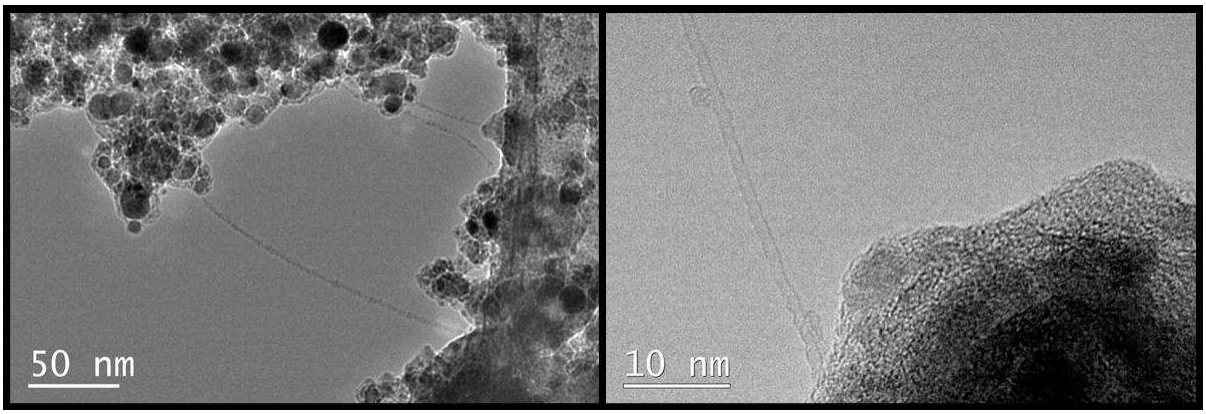


Figure 69 : NTC suspendus entre les agrégats de particules à base de fer à différents grandissements. A droite, NTC mono-feuillet de 1,1 nm de diamètre.

À 47,5 cm et 1 L.min^{-1} sur le substrat de quartz placé perpendiculairement au flux, des morphologies en forme de chapelets se sont déposées (figure 70, a). Elles sont composées de NTC entrelacés et de nanoparticules (figure 70, b). À fort grossissement, les particules révèlent une forte rugosité de surface (figure 70, c).

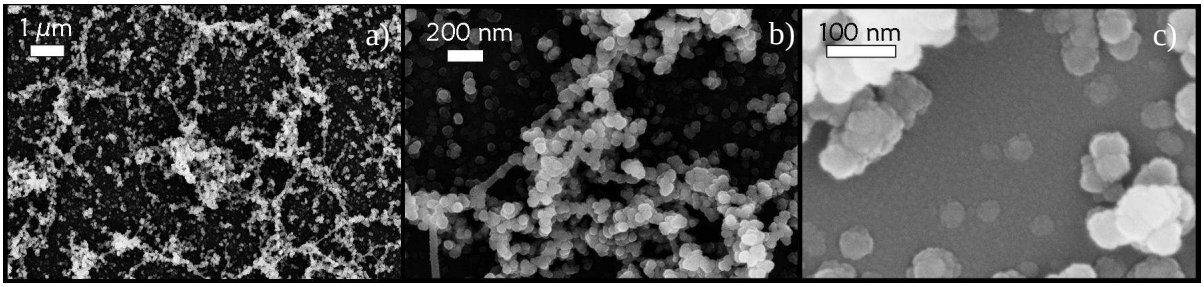


Figure 70 : Images MEB des produits impactés sur un substrat en quartz placé face au flux à 47,5 cm de l'entrée du four.

Les mesures statistiques du diamètre des particules (908 objets), conduisent à une valeur du d50 de 44 nm de diamètre.

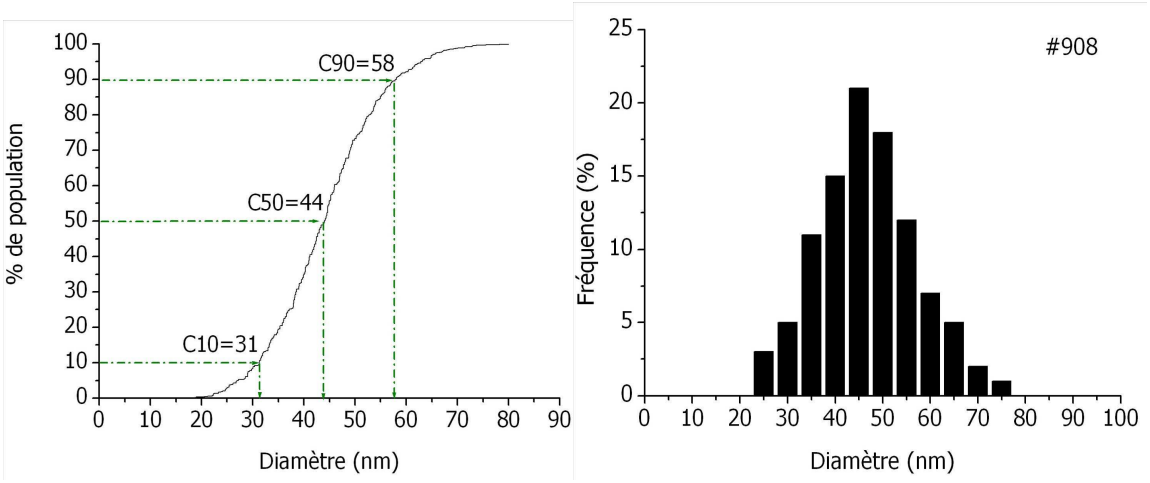


Figure 71: Mesures statistiques des diamètres des nanoparticules impactées sur le substrat en quartz, observé par MEB. À gauche, la courbe cumulée du pourcentage de population en fonction du diamètre. À droite, l'histogramme du diamètre des nanoparticules.

À 47,5 cm et 3 L.min^{-1}, on observe le même type de particules qu'au début du réacteur (figure 72) mais de taille plus faible. Le d50 mesuré est de 11 nm (640 objets) et la distribution de diamètre se situe dans un intervalle de variation allant de 4 et 25 nm.

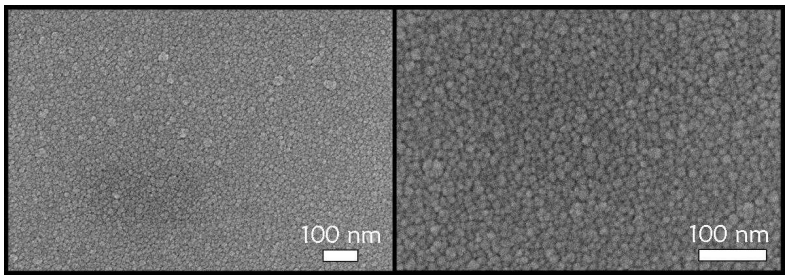


Figure 72 : Images MEB du substrat en quartz placé à 47,5 cm de l'entrée du four de la synthèse F3 à 3 L.min^{-1}.

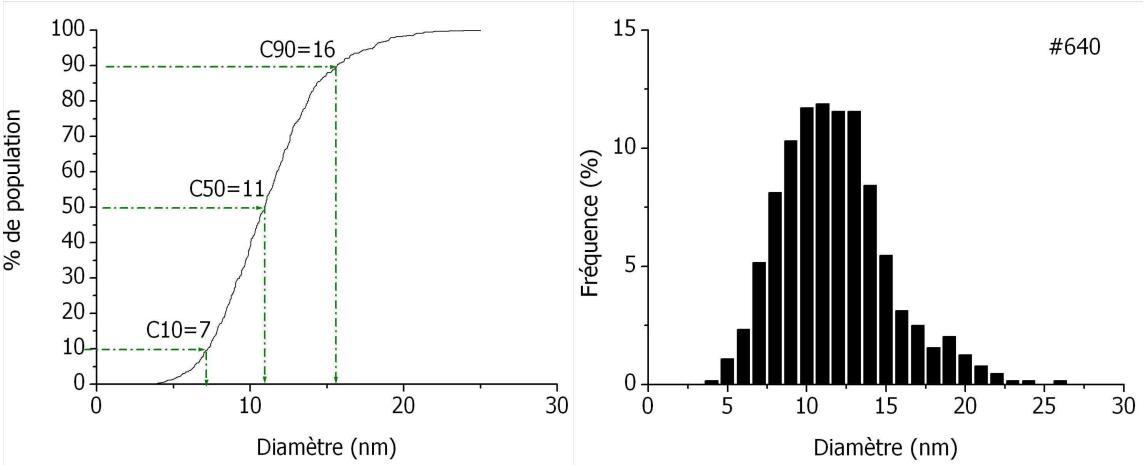


Figure 73 : Mesures statistiques de la taille des particules observées à 47,5 cm de l'entrée du four sur substrat de quartz. À gauche, la courbe cumulée des diamètres d'une population de particule, à droite, l'histogramme de la population.

En sortie de réacteur, alors qu'à 1 L.min^{-1}, la présence de nanoparticules en grande quantité ainsi que de NTC mono-feuillets est observée, à 3 L.min^{-1} le dépôt se compose de

très petites particules (d50=11 nm) uniformément réparties sur le substrat. L'augmentation du flux a donc pour effet de diminuer fortement la quantité de matière déposée et de changer la morphologie des produits.

➢ *Discussion et conclusion*

Dans le cas du système d'injection, pour l'étape de croissance des NTC, les dépôts collectés à l'entrée du four (2 cm) se composent, pour un flux de 1 $L.min^{-1}$, de trois morphologies différentes : des pyramides de 350 nm de côté, des vermicules de 60 nm de long et des particules de 20 nm de diamètre. Si le flux augmente à 3 $L.min^{-1}$, le dépôt se compose de particules ayant un d50 de 44 nm, uniformément réparties à la surface du substrat.

En sortie du four entre 45 et 47,5 cm, soit à une température située entre 200 et 100 °C, à 1 $L.min^{-1}$ d'argon, les produits impactés sur le substrat de quartz placé perpendiculairement au flux de réactifs sont des chapelets de particules dont le d50 de 44 nm est équivalent au diamètre des NTC récoltés en zone isotherme (46 nm). L'observation au MET, montre que ces particules sont encapsulées dans du carbone désordonné. De plus, des NTC mono-feuillet de diamètre inférieur à 2 nm sont suspendues entre elles. À 3 $L.min^{-1}$, les particules collectées, dans les mêmes conditions sur un substrat en quartz, ont un d50 de 11 nm.

Que ce soit à l'entrée ou à la sortie du four, l'augmentation du flux d'argon a pour effet de fortement diminuer la quantité de matière déposée. Ceci doit être lié à la diminution du temps de résidence avec l'augmentation du flux d'argon (cf. chap. III-1) qui devient insuffisante pour convertir tout les réactifs envoyés. Après leur germination, les particules semblent subir une courte croissance qui évolue peu dans la phase gazeuse.

Concernant les morphologies pyramidales observées, elles se localisent dans une zone à 325 °C. Les réactifs ont subi, avant d'atteindre cette zone, une évaporation à 200 °C. Ils n'ont donc pas encore atteint leur température de décomposition (826 °C) à ce stade. De plus, les images en électrons rétrodiffusés suggèrent, par leur contraste clair, qu'elles se composent de fer. Ainsi, il se peut que les pyramides soient composées de ferrocène ou d'un complexe ayant interagi avec le toluène.

Les NTC mono-feuillets observés en sortie du four à une température de 200 °C, se sont probablement formés dans la phase gazeuse puisque la température dans cette zone est trop faible pour permettre la croissance de NTC. Des techniques de synthèse développées par l'équipe de Kauppinen [Nasibulin2005a] exploitent ce phénomène et base leur travaux sur la production en phase gazeuse de NTC mono-feuillet dans un réacteur vertical.

D- Discussion

Dans cette étude, nous avons vu que l'augmentation du flux a pour effet de diminuer la masse de produit et de fer déposés, ainsi que l'épaisseur des tapis de NTC et leur masse volumique. Ainsi, le rendement chimique global chute de façon importante et comparable à celle du temps de résidence alors que le rendement catalytique est maximum pour un flux de 2 $L.min^{-1}$. Ces résultats s'accompagnent d'une augmentation importante du diamètre externe des NTC entre 1 et 2 $L.min^{-1}$ qui reste constant au-delà. L'augmentation du flux d'argon a également pour effet de diminuer la quantité de défauts des NTC.

En ce qui concerne l'analyse des produits déposés en sortie du réacteur perpendiculairement au flux, elle révèle, à 1 $L.min^{-1}$ la richesse de ce qui se passe en phase gazeuse : formation de nanoparticules, de nanotubes, y compris des nanotubes mono-feuillets. Visiblement, à 3 $L.min^{-1}$, ces processus en phase gazeuse n'ont pas eu le temps de se produire à cause d'un temps de résidence beaucoup trop faible.

La répartition du fer le long du réacteur, quel que soit le flux d'argon, reste comparable avec les résultats obtenus pour le système Pyrosol (partie 2 de ce chapitre) à savoir une diminution graduelle du fer le long du réacteur. La conséquence de cette répartition sur les produits obtenus est identique, avec une évolution en cloche des caractéristiques des produits, et des maxima à la même position, quelque soit le flux. Le modèle d'une germination homogène des particules à base de fer en phase gazeuse, puis leur dépôt graduel le long du réacteur est donc conservé avec le système à injection et l'augmentation du flux.

Les résultats obtenus, nous permettent de comprendre comment le flux agit sur ce mécanisme de germination homogène. Nous avons vu, à partir du calcul de la pression de vapeur de fer dans la partie III-1-C, qu'avec l'augmentation du flux, la pression de vapeur de fer décroît (figure 25). Les réactifs sont donc fortement dilués lorsque le flux d'argon augmente. La diminution du taux de sursaturation (qui reste cependant largement supérieur à 1), entraîne la formation d'un nombre plus faible de germes de fer. La quantité de matière disponible (pression partielle) par germe pour la croissance des particules est alors plus forte et a pour conséquence la croissance de particules plus grosses. Entre 1 et 2 $L.min^{-1}$, le diamètre des NTC et donc des particules catalytiques augmente de 22 nm.

À 2 et 3 $L.min^{-1}$ la quantité de fer atteint un minimum alors que le rendement catalytique est maximal à 2 $L.min^{-1}$. Une fois les particules déposées, le milieu réactif auquel elles sont soumises est de plus en plus dilué en carbone avec l'augmentation du flux d'argon. À 2 $L.min^{-1}$ d'argon, le rapport entre le fer et le carbone doit être plus adapté. L'apport en carbone doit mieux respecter la quantité que peut drainer la particule catalytique par unité de temps, ce qui favoriserait une croissance de NTC avec un meilleur « degré de graphitisation » (Raman) lorsque le flux d'argon augmente.

En conclusion, l'augmentation du flux de gaz porteur a essentiellement deux effets : la dilution des réactifs dans la phase gazeuse et la diminution de leur temps de résidence. Les étapes de germination rendent bien compte de l'appauvrissement en matière déposée lorsque le flux d'argon augmente, et le rendement chimique global diminue fortement, car la part des réactifs qui ont le temps de se décomposer est de moins en moins importante.

5- Conclusion

Grâce à cette étude, nous avons démontré que le mécanisme dominant la germination des particules à base de fer est un mécanisme de germination homogène. Les calculs de la pression de vapeur de fer dans le réacteur pour toutes les conditions de synthèse employées montrent qu'elle est largement supérieure à la pression de vapeur saturante de fer. Ainsi, le taux de sursaturation est toujours largement supérieur à 1 indiquant qu'une condensation de la vapeur de fer intervient forcément et qu'elle peut se faire par une germination homogène du fer.

Le point essentiel démontrant que le système se place dans le cadre d'une germination homogène du fer sous la forme de particules est la relation entre la variation du taux de sursaturation et le diamètre des particules à base de fer (déduit du diamètre des NTC). Ainsi, lorsque le taux de sursaturation augmente, par une augmentation de la concentration en ferrocène dans la solution, la conséquence est une diminution du diamètre des NTC et lorsqu'il diminue avec l'augmentation du flux d'argon, le diamètre des NTC augmente.

L'étude détaillée de la répartition des produits le long du réacteur a permis de montrer que la germination homogène des particules se fait essentiellement à une localisation donnée située entre 16 et 19 cm de l'entrée du four correspondant au maximum de fer déposé. Celle-ci se réalise donc entre 800 et 830 °C, zone correspondant à la température de décomposition intrinsèque du ferrocène qui est de 826 °C [Turnbull1967].

Une fois formées, les particules à base de fer se déposent graduellement le long du réacteur. La conséquence directe de cette diminution du fer le long du réacteur est une inhomogénéité des produits formés qui est accentuée par le gradient thermique du four. Individuellement, les NTC sont plus courts et légèrement plus fins lorsque la quantité de fer diminue. À l'échelle du tapis de NTC, la diminution de la quantité de fer a pour effet de diminuer la masse volumique de produit qui associée à des NTC de diamètre plus faible ou équivalents indique que le nombre de NTC décroît. Le seul critère homogène tout le long du réacteur, à l'exception des produits situés tout à la fin de la zone de croissance, est la qualité des NTC dont le nombre de défauts reste constant.

Néanmoins, nous avons vu qu'il est possible de contrôler le diamètre des NTC par le contrôle de celui des particules catalytiques, en partie au travers du taux de sursaturation qui peut être modifié soit par la concentration de la solution en ferrocène, soit par le flux du gaz porteur. De plus, l'augmentation du flux de gaz porteur a pour effet d'homogénéiser les produits formés le long du four, en termes de masse surfacique de produit déposé, d'épaisseur et de masse volumique. L'amélioration de la qualité des NTC par une diminution du nombre de défauts est obtenue en augmentant soit la concentration en ferrocène, soit le flux d'argon qui agissent sur la configuration des particules à base de fer (nombre et taille), et sur le rapport entre la teneur en fer et en carbone.

L'importance du mode d'introduction des produits et du type des espèces réactives doit également être soulignée. Dans notre cas, l'utilisation du système Pyrosol ou Injecteur ne change pas la répartition des produits obtenus, ce qui permet de dire que le mécanisme de germination homogène des particules à base de fer est conservé.

Chapitre IV

Cheminement et nature du catalyseur à base de fer

IV- CHEMINEMENT ET NATURE DU CATALYSEUR À BASE DE FER

Le catalyseur est un élément clef dans le contrôle de la croissance et des caractéristiques des NTC. Il est donc essentiel de mieux comprendre son rôle lors de la croissance en étudiant, en particulier, sa nature et sa structure ainsi que son cheminement lors de la croissance des NTC. Le chapitre précédent a permis d'apporter une réflexion et des éléments de réponse sur son mode de germination dans la phase gazeuse, qui est déterminante pour en maîtriser la taille. L'objectif de ce chapitre est d'étudier son comportement pendant la croissance des NTC à travers trois études. La première est dédiée à l'analyse de sa nature et de son état physique pendant la synthèse. Cette question fait l'objet de nombreux débats dans la communauté scientifique (chap. I-3). La stratégie choisie est de placer le système au plus proche de l'étape active de la synthèse en le figeant juste après la croissance des NTC par une trempe thermique. Le deuxième volet a pour objectif de faire varier la nature et la structure des phases catalytiques en utilisant des gaz réducteurs et d'évaluer l'influence de ces phases sur la croissance des NTC. Nous avons utilisé de l'hydrogène pour ses propriétés réductrices et l'ammoniac pour ses propriétés réductrices et nitrurantes. Enfin, l'une des particularités essentielle de la CCVD d'aérosol mise en œuvre est d'alimenter en continu le système en réactifs carboné et catalytique, ce qui permet de limiter l'empoisonnement de la couche de particules catalytiques puisqu'elle est régénérée continuellement [Pinault2005c]. Néanmoins, la question du cheminement du catalyseur, pour alimenter cette couche de particules catalytiques actives, reste ouverte. Ainsi, dans la dernière partie de ce chapitre, nous avons voulu comprendre comment la couche de particules catalytiques est alimentée et donc comment les espèces catalytiques cheminent jusqu'à elle. Pour cela, nous avons mis en place une synthèse séquencée à partir de deux métallocènes différents.

1- Nature des particules catalytiques issues du ferrocène

Pour comprendre les mécanismes de croissance mis en jeu lors des synthèses de NTC, il est essentiel de connaître la composition et la structure des particules qui catalysent leur croissance. Les travaux réalisés par M. Pinault lors de sa thèse [Pinault2005a,Pinault2005b] étaient basés sur l'observation et l'analyse ex-situ des phases à base de fer tout le long de la tranche du tapis de NTC, localement en bout de NTC ou directement sur la couche de nanoparticules formées au tout début de la croissance. Les particules à la base des NTC sont identifiées comme catalytiques par leur forme et leur localisation et attestent d'un mécanisme de croissance par la base [Pinault2005b]. Les phases qui ont été identifiées par DRX à la base du tapis de NTC, sont l'oxyde et le carbure de fer. En couplant des analyses en METHR et en EDS, les particules en bout de NTC ont montré la présence de fer, d'oxygène et de carbone. La présence d'oxyde de fer avait été considérée comme un résultat surprenant lors de cette étude mais la réduction difficile de l'oxyde de fer [Emmenegger2003,Rombi2004] qui interagit fortement avec le substrat et l'existence de travaux [Baker1982, Kong1998, Fan1999, Mauron2002, de los Arcos2009] mettant en avant l'oxyde de fer comme catalyseur ont encouragé à considérer son éventuelle participation à la croissance.

A. Les synthèses réalisées

Dans le cadre de ma thèse, nous avons voulu approfondir cette question en nous plaçant au plus proche de la croissance des NTC pour éviter toute réaction qui pourrait avoir

lieu au niveau des particules catalytiques après la croissance des NTC. Pour cela, nous avons décidé de procéder à une trempe thermique du système, afin de le figer pendant la phase de croissance. L'idée principale est de savoir si l'oxyde de fer participe à la catalyse et à la croissance des NTC ou s'il se forme pendant la phase de refroidissement.

Lors de cette étude trois séries de synthèse ont été réalisées pour lesquelles nous avons fait varier la durée de synthèse (4 ou 15 min), le mode de refroidissement (inertiel ou par trempe, II-1-figure 13), la pureté de l'argon (Ar U : 99,995 %, O_2<2ppm, H_2O<3ppm ; Ar UP : 99,9999 %, O_2<0,1ppm, H_2O<0,5ppm) et le type de générateur d'aérosol. La concentration en ferrocène sera de 5 % en masse pour le Pyrosol et de 2,5 % en masse pour l'injecteur comme justifié précédemment au chapitre III. La température et le flux d'argon sont maintenus respectivement à 850 °C et 1 $L.min^{-1}$. Des substrats de quartz, silicium et silicium ultra fin (10 µm d'épaisseur) ont été placés dans le réacteur de synthèse. Le silicium ultra fin permet d'effectuer les analyses en DRX en transmission en minimisant le signal du substrat. Le tableau ci-dessous résume les conditions de synthèse que nous avons fait varier.

Synthèse	Ar	Durée (min)	Refroidissement
C1	U	4	Inertiel
C2	U	4	Trempe
C3	UP	4	Inertiel
C4	UP	4	Trempe
L1	U	15	Inertiel
L2	U	15	Trempe
L3	UP	15	Inertiel
L4	UP	15	Trempe
I1	U	15	Inertiel
I2	U	15	Trempe

Tableau 7 : Conditions de synthèse des trois séries de synthèse, de courte durée, 4 min label C, de longue durée, 15 min, label L et avec le système d'injection, label I.

La stratégie d'analyse s'appuie à la fois sur des méthodes d'analyse globales (Pesée, ATG, MEB et DRX) et des techniques locales (MET, STEM/EELS, diffraction électronique). L'étude des phases carbonées est réalisée sur les synthèses de 15 minutes pour lesquelles leur proportion est plus importante par rapport aux phases catalytiques. Les synthèses courtes donnent, quant à elles, accès préférentiellement aux phases catalytiques situées à la base du tapis. Dans les prochains paragraphes, nous verrons donc l'effet de la trempe thermique sur les phases carbonées et sur les phases à base de fer.

B. Effet de la trempe sur les produits carbonés

Le tableau ci-dessous résume les résultats obtenus en termes de masse récoltée, de rendements et d'épaisseur de tapis de NTC.

Synthèse	mRécoltée (mg)	Rdt Global (%)	Fer (%mass)	Rdt Catalytique	Epaisseur sur substrat (µm)	Vitesse (µm/min)
L1	433	3,5	5,8	16,3	560	37
L2	304	3,0	6,9	13,6	450	30
L3	508	4,9	4,7	20,4	560	37
L4	396	3,6	6,0	15,8	500	33

Tableau 8 : Masse, épaisseur et rendements globaux et catalytiques de la série L.

La série L montre que la trempe thermique a pour effet de diminuer la masse de produit récolté ainsi que l'épaisseur des tapis de NTC (figure 74). Les rendements globaux et catalytiques diminuent également lorsqu'une trempe thermique du système est réalisée. Globalement les tapis de NTC obtenus n'ont pas ou très peu de sous-produits.

L'une des difficultés techniques liée à l'utilisation du générateur d'aérosol à ultrasons (Pyrosol) est de ne pas pouvoir isoler complètement la solution du flux d'argon, ce qui engendre une faible pression partielle de réactifs pendant le refroidissement difficile à quantifier. Le refroidissement étant de deux heures dans un cas et de quelques minutes dans l'autre, un effet sur la croissance peut être attendu. Des synthèses avec l'injecteur (désignées par la série I) qui permet d'isoler la solution du flux pendant le refroidissement, ont donc été réalisées. Le même effet de la trempe thermique est observé (figure 75) avec une diminution de l'épaisseur des tapis de NTC.

Concernant la pureté de l'argon, l'argon UP, en refroidissement inertiel (L3) a pour effet d'augmenter la masse de 74 mg par rapport à la synthèse réalisée sous un argon U (L1) tout en conservant une épaisseur identique et une très bonne propreté (figure 76-L3). L'augmentation de la pureté de l'argon permet de densifier les tapis de NTC. Lors d'une trempe thermique (L4), l'argon UP a le même effet, le rapport entre la masse et l'épaisseur étant plus faible avec l'argon U (L2). De plus, les rendements augmentent avec l'utilisation de l'argon UP.

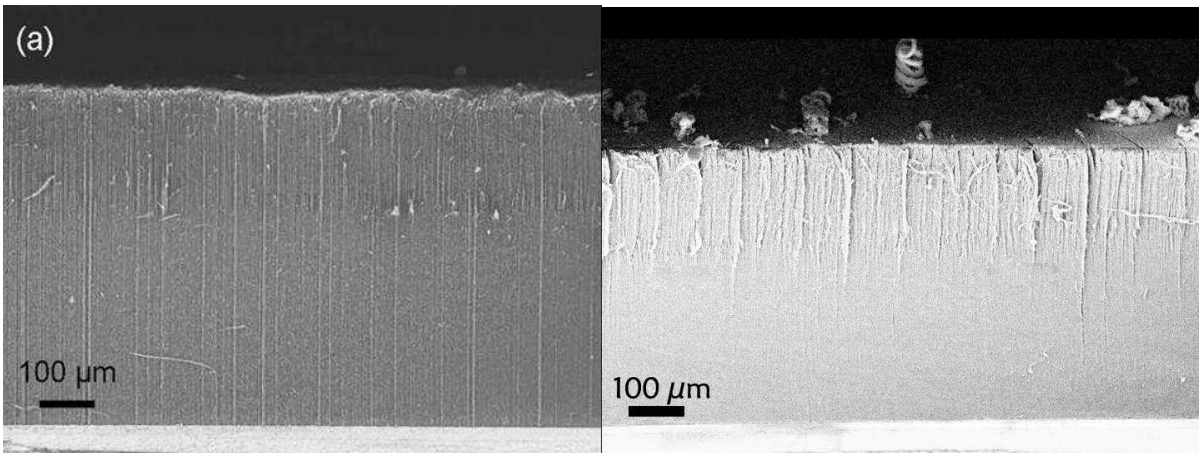


Figure 74: synthèses L3 et L4 à partir du système Pyrosol, avec refroidissement inertiel à gauche, et trempe à droite

Dans le cas des synthèses avec Pyrosol, lorsque le système est figé par la trempe thermique, la vitesse de croissance est de 30 µm.min^{-1} pour une épaisseur totale de 450 µm. Avec le refroidissement inertiel, le tapis de NTC fait 110 µm de plus. Le temps nécessaire pour permettre la croissance de ces 110 µm d'épaisseur pendant le refroidissement inertiel peut être estimé par l'intervalle prenant en compte deux conditions extrêmes. La croissance prend fin si la consommation des réactifs est complète ou si la température est insuffisante pour activer la croissance. En considérant que la source de réactif alimente le système de façon constante, alors la vitesse de croissance reste constante à 30 µm.min^{-1}. Ainsi, le surcroît de 110 µm de long serait produit en 3 minutes et 40 secondes. Pour cette durée, pendant le refroidissement inertiel (figure 13), la vitesse de refroidissement est telle que le four est encore au-dessus de 800 °C, température qui justifie une croissance probable (cf. chap. III). Le deuxième cas, considère le temps pendant lequel la température du four est suffisante pour poursuivre la croissance. Une température engendrant une inactivité complète du système de réactif, considérée à environ 700 °C (début de la zone de croissance, cf. chap. III-2) n'est atteinte qu'au bout de 15 minutes (figure 13). Ceci donne le temps, même avec une pression

partielle faible de réactifs, de poursuivre la croissance jusqu'à 110 µm avec une vitesse de croissance de 7 µm.min^{-1} environ.

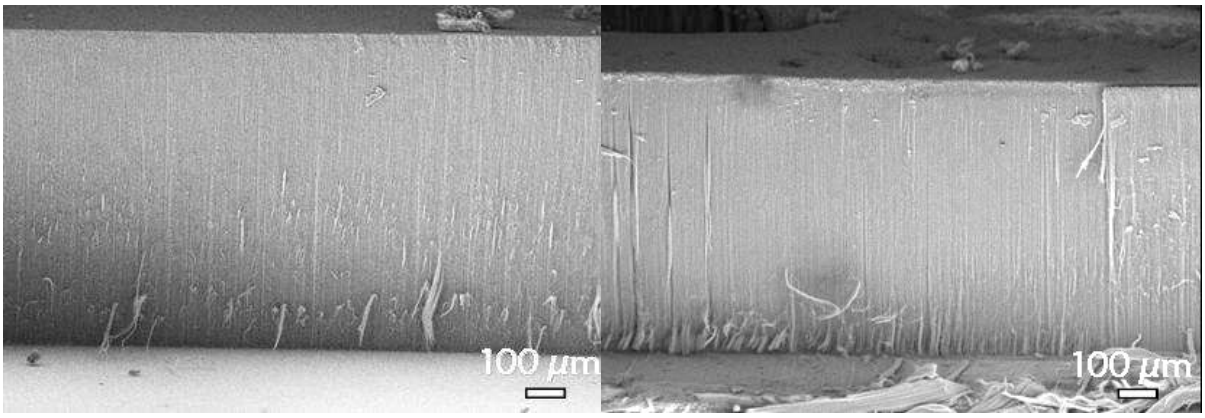


Figure 75: synthèses I1 et I2 à partir du système d'Injection, avec refroidissement inertiel à gauche, et trempe à droite

Les images MEB du milieu des tapis de NTC (figure 76) obtenus selon les deux types de refroidissements, montre que la synthèse refroidie par inertie du four (L3 au-dessus) présente moins de sous-produit et un meilleur alignement des NTC en comparaison avec la synthèse trempée thermiquement. Toutefois, la différence de pureté reste assez faible.

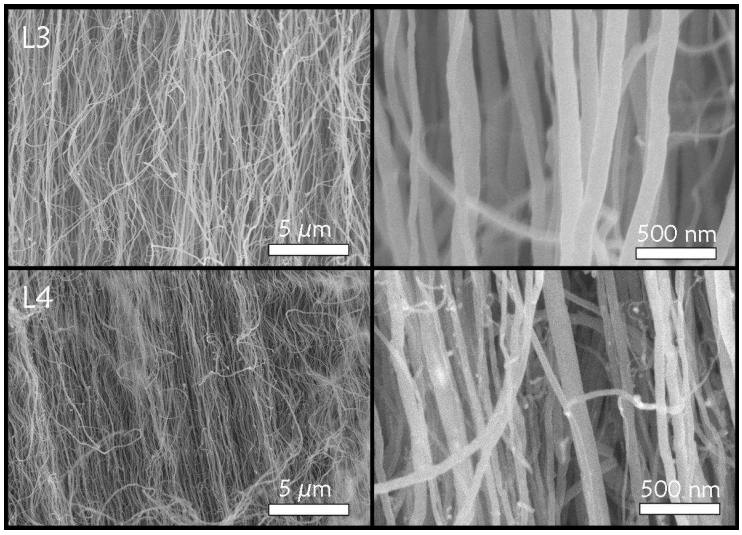


Figure 76 : Comparaison de la propreté et de l'alignement des tapis de NTC refroidit par inertie du four (L3) et par trempe thermique (L4).

Cette différence de propreté est bien plus marquée sur le dessus du tapis de NTC (partie opposée au substrat d'environ 10 µm d'épaisseur). Dans le cas de la trempe (figure 77), de nombreux filaments sont enchevêtrés entre les NTC donnant le sentiment d'une moins bonne pureté. Ce phénomène se retrouve pour les deux types de générateur d'aérosol (figure 77 à gauche Pyrosol, à droite Injecteur).

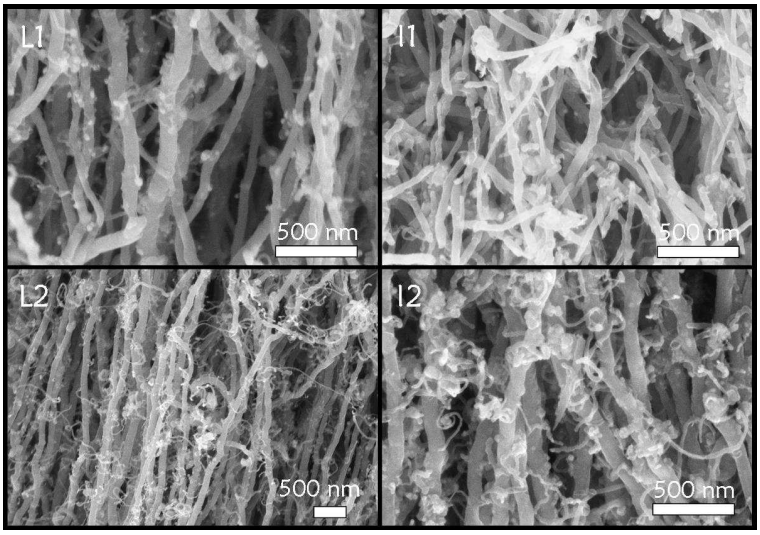


Figure 77 : Images MEB pour comparaison du dessus des tapis des NTC, en haut les échantillons non trempés, en bas les échantillons trempés.

Les observations MET (figure 78) confirment la présence de sous-produits lorsque le système est refroidi par trempe sous la forme de très petits NTC de diamètre d'environ 10 nm et de très petites particules qui semblent avoir initié leur croissance. Une partie des réactifs semblent réagir très fortement pendant la trempe thermique et produire ces NTC très fins.

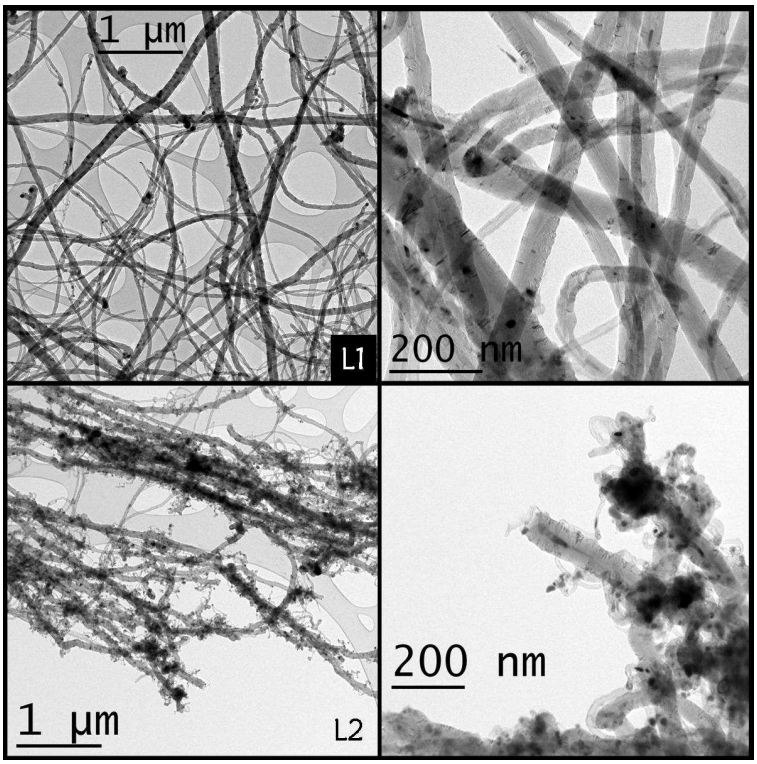


Figure 78 : Image MET des NTC issus de la synthèse à refroidissement inertiel L1 (en haut), et de celle refroidie par trempe L2 (en bas).

C. Effet de la trempe sur la nature des particules à base de fer

Trois types de particules à base de fer se distinguent selon leur localisation dans nos échantillons : les particules catalytiques au bout des NTC, les segments encapsulés dans le cœur central des NTC et les particules à l'extérieur des NTC considérées comme un sous-

produit. Les observations MEB et MET nous permettent de dire que cette dernière catégorie est minoritaire et principalement localisée dans les 10 µm de la partie supérieure du tapis dans les conditions utilisées ici.

Des analyses globales par DRX en transmission et spectroscopie Mössbauer et des analyses locales par diffraction électronique et EELS ont été réalisées. Un cliché de diffraction des rayons X en transmission des tapis de NTC obtenus par refroidissement inertiel est présenté sur la figure 79. Les différentes phases à base de fer, généralement identifiées dans les échantillons produits au laboratoire, y sont répertoriées : oxydes de fer (2), Fe_3C (3), Fe-γ (4), Fe-α (5) ; avec en plus le pic correspondant à la famille de plan (002) des NTC (1).

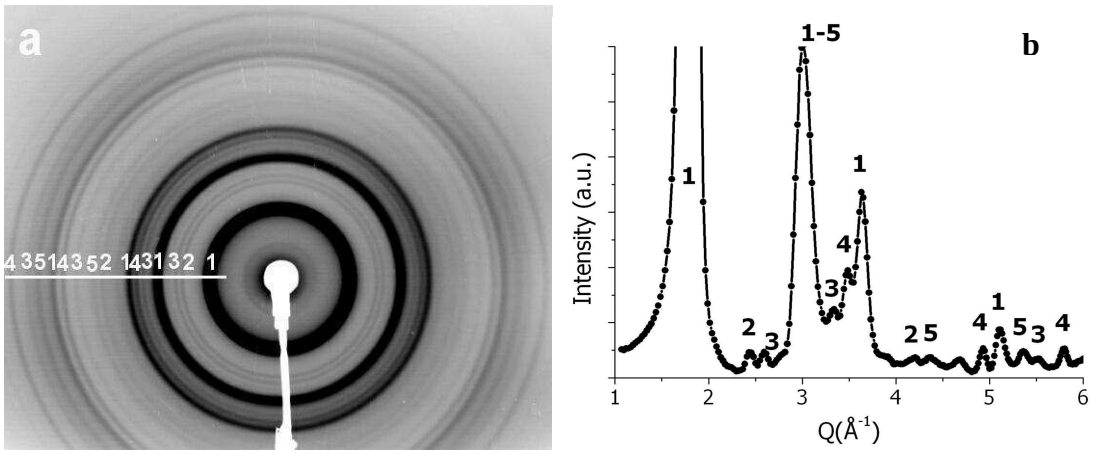


Figure 79 : a) Image plate de DRX caractéristique pour un tapis de NTC dont les NTC sont parallèles au faisceau de rayons X (cas L1). b) Diffractogramme obtenu par un profil linéaire de l'image plate "a". L'indexation des pics est numérotée comme suit : 1) NTC, 2) oxyde de fer, 3) Fe_3C, 4) Fe-γ, 5) Fe-α.

Sur la figure 80 sont reportés les diffractogrammes de DRX sur une fenêtre en vecteur d'onde (Q) de 1,8 à 3 $Å^{-1}$ des échantillons obtenus pendant de courtes durées ou longues et refroidis par trempe ou par refroidissement inertiel. Pour les deux types de refroidissement, nous distinguons les raies caractéristiques de l'oxyde de fer et de la cémentite (Fe_3C). Lors de la trempe thermique, le pic de l'oxyde de fer diminue fortement se réduisant à un niveau de trace alors que le pic de cémentite (Fe_3C) augmente fortement. L'oxyde semble donc se former pendant le refroidissement inertiel. De plus, le signal de l'oxyde est proportionnel à la surface analysée. L'oxyde se localise donc préférentiellement à la base du tapis ce qui est cohérent avec les résultats obtenus lors de la thèse de M. Pinault [Pinault2005b] et de Vincent Pichot [Pichot2004].

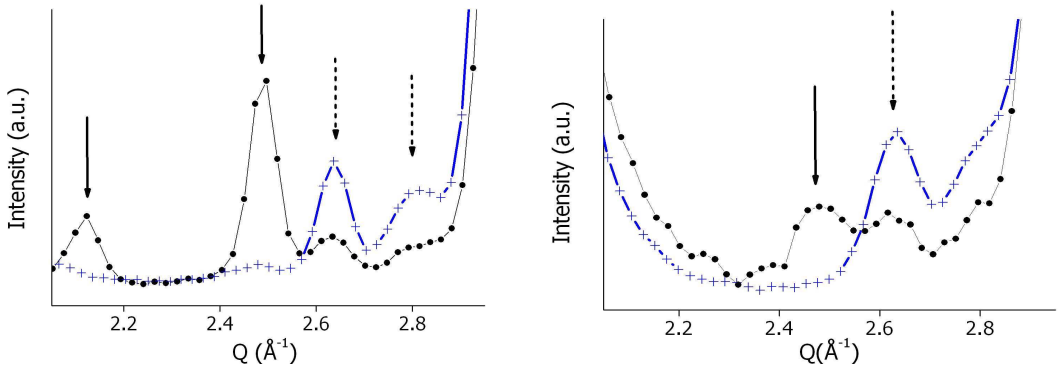


Figure 80 : Diffractogrammes de DRX réalisés sur la série C de 4 minutes (à gauche), et la série L de 15 minutes (à droite). (•) refroidissement inertiel, (+) refroidissement par trempe. Les flèches continues montrent les pics d'oxyde de fer et celles en pointillés Fe_3C.

L'analyse complémentaire par spectroscopie Mössbauer permet le dosage relatif des phases à base de fer et leur détection. Une meilleure précision sur la quantification relative par rapport à la DRX est obtenue car le volume de matière pouvant être analysé est plus important et le signal obtenu vient des noyaux atomiques et est donc moins dépendant de la cristallinité des phases. Cette technique nécessite pour avoir un bon signal une quantité de fer de l'ordre de 10 à 20 mg. Selon le pourcentage en fer des poudres de NTC, il était donc nécessaire d'en prélever 300 à 400 mg. Nous avons analysé les synthèses L1 et L2 sur poudre. Ceci implique éventuellement la perte d'une partie des particules catalytiques qui peuvent rester attachées aux parois du réacteur en quartz, alors qu'en DRX elles sont conservées sur le substrat de silicium ultra fin. Les spectres obtenus à 295 K (figure 81) comprennent cinq composantes provenant de quatre phases à base de fer bien distinctes. Les phases magnétiques contribuent par un spectre à six raies, d'intensités relatives 3:2:1:1:2:3. L'écartement des raies est proportionnel au champ hyperfin. Les phases paramagnétiques contribuent par un pic central (elles ont un champ hyperfin nul). Ainsi, les phases magnétiques à température ambiante contenus dans nos échantillons, Fe_3C, Fe-α et un oxyde de Fer (Fe^{3+}) ont respectivement un champ hyperfin de 21T, 33T et 49T. Le Fe-γ est paramagnétique à température ambiante. Le signal de l'oxyde ferrique (peut être de la maghémite Fe_2O_3-γ) est caractéristique de particules superparamagnétiques avec une forte distribution en tailles et comporte deux composantes : l'une, à six raies, dite « gelée » correspond aux plus grosses particules, l'autre, dite « fluctuante », à une ou deux raies, provient des particules les plus petites.

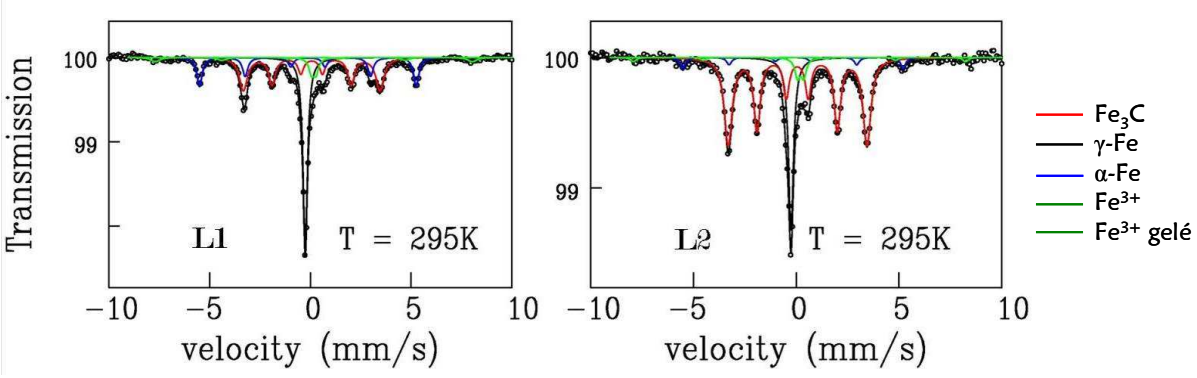


Figure 81 : Spectres Mössbauer (à gauche) pour l'échantillon L1 dont le refroidissement est inertiel et (à droite) de l'échantillon L2 de refroidissement par trempe.

Les résultats du dosage, obtenus de la déconvolution des spectres, sont reportés tableau 9 pour les échantillons issus des deux modes de refroidissement L1 et L2. La dernière ligne est la soustraction des taux de L1 et de L2 pour les différentes phases et représente la variation des phases par rapport au total des phases (100%).

Synthèse	Fe_3C	Fe-γ	Fe-α	Fe^{3+} fluct .	Fe^{3+} "gelé"
	Taux relatif de chaque phase (%)				
L1	38	31	21	5	5
L2	66	22	5	5	2
L1-L2	-28	9	16	0	3

Tableau 9 : Taux relatif de chaque phase de fer analysée en spectroscopie Mössbauer pour l'échantillon L1 (inertiel) et L2 (trempe thermique). La précision sur le pourcentage est ± 3 %.

Ainsi, pendant le refroidissement inertiel la cémentite (Fe_3C) accuse une diminution de 28 % qui se retrouve essentiellement convertie en Fe-α (+16 %) et Fe-γ (+9 %). L'oxyde de fer (Fe^{3+}) présent lors de la trempe à hauteur de 7 % augmente à 10 % lorsqu'on procède au

refroidissement inertiel. L'augmentation de la phase oxydée vient de la partie dite « gelée » correspondant aux particules superparamagnétiques dont la taille est supérieure à 20 nm.

En DRX, la quasi absence du signal de l'oxyde dans les échantillons ayant subi une trempe thermique peut venir de deux facteurs. D'une part la quantité de matière analysée qui est en Mössbauer plus importante et d'autre part le fait que les signaux considérés ne sont pas de même nature. Ainsi, des phases mal cristallisées ne seront pas détectées par DRX.

Afin de connaître la provenance de ces différentes signatures des observations et des analyses locales ont été réalisées sur les différentes nanoparticules à base de fer. Elles se distinguent selon leur localisation : les particules en bout de NTC que l'on identifie comme étant les particules catalytiques, les segments encapsulés à l'intérieur des NTC et des particules à l'extérieur des NTC, situé dans les premiers micromètres du dessus du tapis, considérées comme des sous-produits. Ce dernier cas, rare dans les synthèses considérées, n'est pas considéré comme participant à la croissance. On ne s'attachera donc pas ici à leur étude.

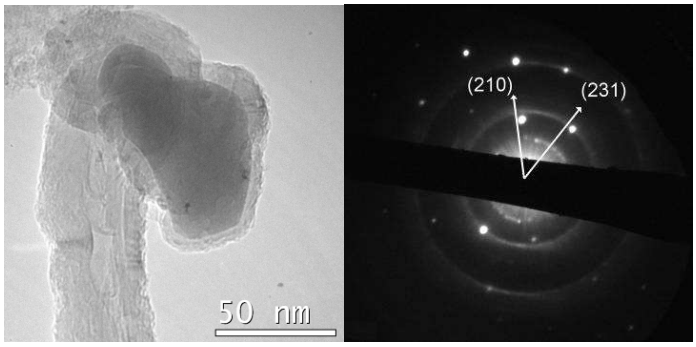


Figure 82 : Image MET d'une particule issue d'une synthèse ayant subit une trempe thermique (à gauche), Cliché de diffraction électronique indexé montrant une phase Fe_3C (à droite).

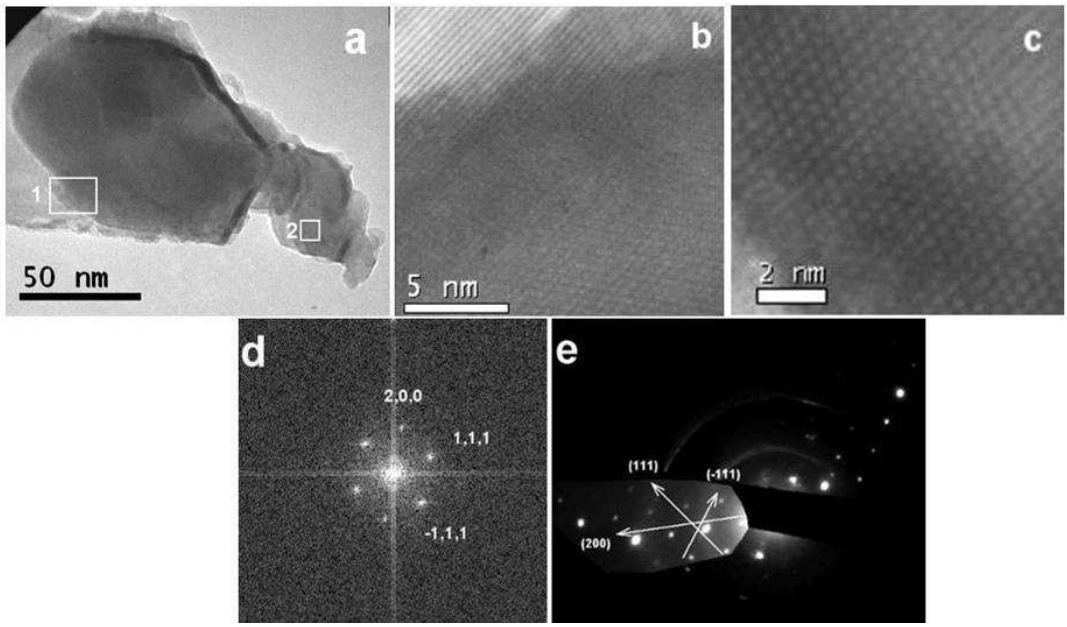


Figure 83 : Cas d'un refroidissement inertiel. a) image MET d'une particule catalytique. b) Images METHR de la zone 1 montrant la connexion entre le nanotube et la particule, c) de la région 2 où l'on peut distinguer l'arrangement atomique, d) Transformée de Fourier de l'image « c » permettant d'indexer la phase d'oxyde de fer (Fe_3O_4 ou γ-Fe_2O_3) avec un axe de zone [0-11]. Étalonnage de la transformée de Fourier réalisée à partir de la distance interplan des feuillets de graphène d'un NTC de 3,41 Å. e) Cliché de diffraction électronique de la particule indexée par la phase d'oxyde de fer.

Dans le cas du refroidissement par trempe les particules en bout de NTC, dites catalytiques, ont une forme irrégulière et sont encapsulées dans une coque de plans de graphène. Leur analyse par diffraction électronique (figure 83) révèle la phase cémentite (Fe_3C). Lorsque le refroidissement est inertiel (figure 82) les particules catalytiques ont une forme facettée et les phases cristallines indexées sont principalement de l'oxyde de fer.

L'analyse des segments à l'intérieur des NTC indique les mêmes phases quelque soit le type de refroidissement à savoir du Fe-α et Fe-γ ainsi que de la cémentite (Fe_3C) mais jamais sous la forme d'oxyde de fer.

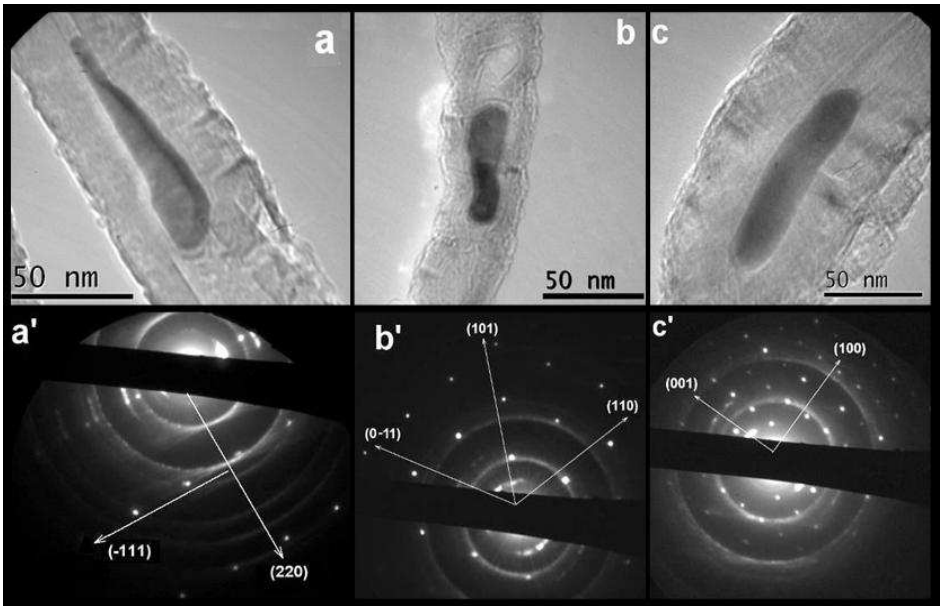


Figure 84 : Images TEM des segments contenus dans les NTC (a,b,c) et leur cliché de diffraction électroniques respectif (a', b',c'). Leur indexation indique : a) Fe-γ, b) Fe-α et c) Fe_3C.

La zone d'analyse en diffraction électronique étant de 300 nm de diamètre, il ne nous était pas possible de sonder l'homogénéité des particules. Nous avons donc procédé en parallèle à des analyses de ces particules par STEM/EELS au LPS d'Orsay (figure 85). Les mêmes résultats que précédemment sont retrouvés. Les profils élémentaires montrent que les particules se composent uniformément de fer et d'oxygène pour le refroidissement inertiel (figure 85 a et b) et de fer et de carbone pour le cas de la trempe thermique (figure 85 c et d).

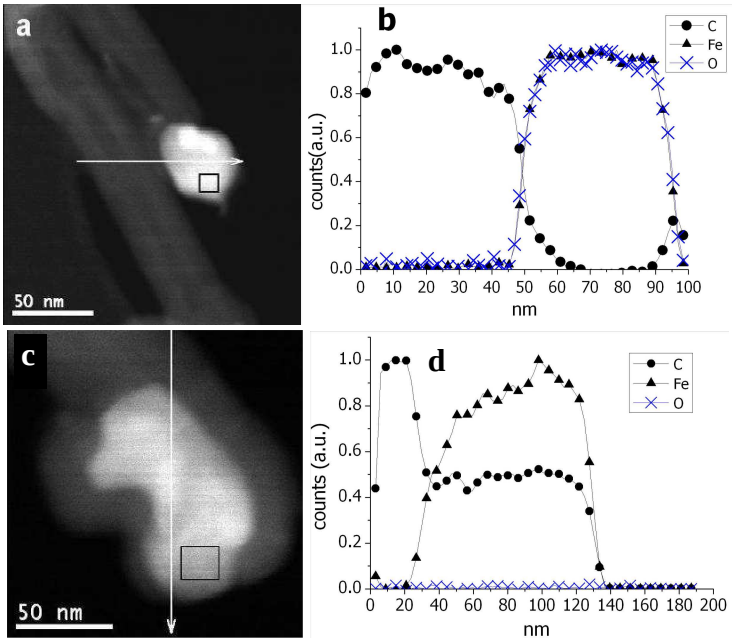


Figure 85 : Ligne supérieure synthèse refroidie par inertie du four et ligne inférieure refroidie par trempe. a) et c) Images STEM en champ sombre (HADF) de particules en bout de NTC. b) et d) Profil EELS des particules.

E- Discussion

Concernant d'abord les phases carbonées, leur comparaison pour les deux modes de refroidissement a mis en évidence que le refroidissement inertiel conduit à une épaisseur des tapis de NTC plus grande que le refroidissement par trempe thermique. Nous interprétons ce résultat par le fait que s'il reste une pression partielle de réactifs suffisante et que la température est encore suffisamment élevée au début du refroidissement inertiel, alors la croissance peut se poursuivre. En considérant la température de 700 °C pour laquelle les premiers NTC se forment (cf. chap. III-2) comme limite de la croissance de NTC et qu'une pression partielle de réactifs reste piégée dans le tapis de NTC alors le refroidissement inertiel permettrait effectivement de poursuivre la croissance pendant 15 minutes après l'arrêt du four et de l'alimentation en réactifs. Nous discuterons ultérieurement les phénomènes se produisant au niveau de la particule catalytique.

Par ailleurs, nous observons, sous trempe thermique, une augmentation de la quantité de sous-produits sous la forme de NTC de petite taille sur le dessus du tapis de NTC, par rapport au refroidissement inertiel. La présence de très petits NTC, peut venir soit d'une croissance se faisant à la surface des NTC, liée à une pression partielle de réactif encore présente dans le tapis de NTC qui se condense alors brutalement, soit leur croissance intervient dans la phase gazeuse [Nasibulin2005a]. Finalement, nous avons observé que l'utilisation d'argon UP (6.0) améliore la production en augmentant la densité des NTC (augmentation de la masse avec conservation de l'épaisseur) et le rendement catalytique.

Concernant les phases à base de fer, les tapis de NTC contiennent deux types de particules ayant participées à la croissance : les segments encapsulés à l'intérieur des NTC et les particules catalytiques situées au bout des NTC. Les segments encapsulés ne présentent pas de différence quelque soit le mode de refroidissement et se composent soit de Fe-α, de Fe-γ ou de Fe_3C mais jamais sous la forme d'oxydes de fer. En revanche, le mode de refroidissement a un effet significatif sur les particules catalytiques situées en bout de NTC. Elles se composent de Fe_3C, de forme irrégulière, lorsque le système est figé par une trempe

thermique. Si le système est refroidi lentement, elles se composent, pour le plus grand nombre, d'oxyde de fer avec des bords facettés mais aussi de Fe_3C.

Les analyses en DRX et en spectroscopie Mössbauer montrent que la phase majoritaire, contenue dans les tapis de NTC, est de la cémentite (Fe_3C) qui lorsque le système est refroidi lentement, diminue ; la formation des autres phases présentes étant favorisée. Les quantifications des différentes phases à base de fer obtenues par les analyses Mössbauer montrent qu'il s'agit principalement de Fe-α. L'oxyde de fer, également, se forme préférentiellement pendant le refroidissement inertiel au détriment de la formation de cémentite. Une fois que l'injection est stoppée et que les réactifs sont consommés, l'atmosphère réactionnelle ne doit plus être suffisamment réductrice et l'oxydation peut avoir lieu. L'oxygène peut provenir de plusieurs origines :

Pendant le refroidissement,

- les impuretés contenues dans le gaz porteur (Ar U)
- les substrats et le réacteur qui sont à base d'oxyde de silicium
- l'absence de purge par un vide primaire

Après l'ouverture du dispositif,

- l'atmosphère ambiante de stockage

L'utilisation d'argon UP (6.0) améliore la production en termes de rendements. Néanmoins, la présence de l'oxyde de fer suit la même logique que pour les synthèses réalisées avec de l'argon U (4.5). Il se peut que le taux d'oxygène dans l'argon UP (O_2<0,1ppm, H_2O<0,5ppm) soit encore suffisant pour oxyder les particules pendant le refroidissement.

Concernant l'oxygène contenu dans le substrat, pour le cas de systèmes massifs, thermodynamiquement la réaction favorable est la réduction de l'oxyde de fer par le silicium. Le transfert d'atomes d'oxygène venant du substrat vers les particules catalytiques n'est pas favorable. Néanmoins, la dimension nanométrique peut jouer un rôle dans l'éventuel transfert d'atome d'oxygène entre le substrat et la particule à base de fer.

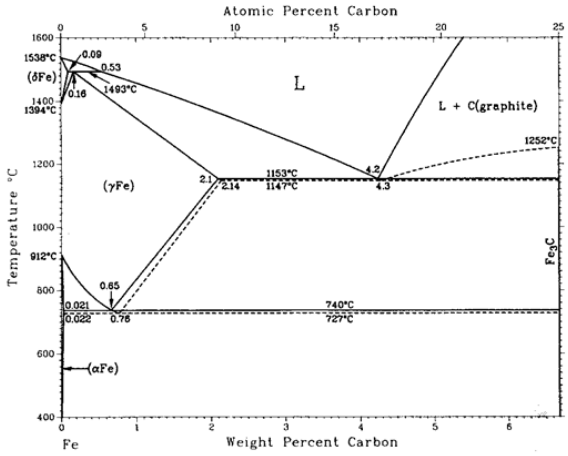
L'absence d'une purge du système par un vide primaire avant la synthèse peut laisser de l'oxygène adsorbé le long du montage. Toutefois, l'oxydation intervient après la croissance des NTC pendant laquelle l'atmosphère de croissance est à caractère réducteur.

Il est possible que l'oxydation intervienne après le refroidissement, une fois les particules exposées, elles pourraient s'oxyder à l'ouverture du four. Cette hypothèse est réfutée par la cristallisation des particules d'oxyde qui sont facettées. Leur formation nécessite donc un refroidissement lent pour permettre l'organisation progressive des atomes. L'oxydation se produit donc à l'intérieur du réacteur.

L'oxydation se fait à la base du tapis ce qui avait déjà été montré par des analyses le long de la tranche d'un tapis de NTC lors de la thèse de M. Pinault et confirmé par nos présents résultats de DRX pour lesquels le signal de l'oxyde est sensible à la surface du faisceau. L'oxyde se formant pendant la phase de refroidissement et préférentiellement à la base du tapis, nous pouvons écarter cette phase comme initiatrice de la croissance des NTC.

Les observations par MET montrent que les particules de cémentite sont enrobées dans une coque composée de feuillets de graphène. La cémentite se formant lors de la trempe thermique, elle semble être la phase la plus proche de la phase qui catalyse la croissance. La suite de la discussion est donc posée à partir d'elle.

Arrêtons-nous un instant sur le diagramme de phase métastable Fe-cémentite. À l'échelle macroscopique, le taux de carbone du composé défini Fe_3C est de 6,67 % en masse. Or à la température de synthèse de 850 °C, le fer est solide. Il est sous la forme de Fe-γ dont la limite de solubilité du carbone est alors d'environ 1 % en masse. Dans le meilleur des cas, il peut contenir 2,1 % en masse de carbone à 1153 °C.



H. Okamoto, 1992

Phase	Composition, wt% C	Pearson symbol	Space group
(δFe)	0 to 0.09	*cI*2	$Im\bar{3}m$
(γFe)	0 to 2.1	*cF*4	$Fm\bar{3}m$
(αFe)	0 to 0.021	*cI*2	$Im\bar{3}m$
(C)	100	*hP*4	$P6_3/mmc$
Metastable/high-pressure phases			
(εFe)	0	*hP*2	$P6_3/mmc$
Martensite	<2.1	*tI*4	*I*4/*mmm*
Fe_4C	5.1	*cP*5	$P\bar{4}3m$
Fe_3C (θ)	6.7	*oP*16	*Pnma*
Fe_5C_2 (χ)	7.9	*mC*28	*C*2/*c*
Fe_7C_3	8.4	*hP*20	$P6_3mc$
Fe_7C_3	8.4	*oP*40	*Pnma*
Fe_2C (η)	9.7	*oP*6	*Pnnm*
Fe_2C (ε)	9.7	*hP**	$P6_322$
Fe_2C	9.7	*hP**	$P\bar{3}m1$
(C)	100	*cF*8	$Fd\bar{3}m$

Figure 86 : Diagramme de phase métastable fer - cémentite. [BakerOkamoto1992]

Pour augmenter la solubilité du carbone, il faut donc passer dans le domaine liquide. Toujours dans le cas macroscopique, si une teneur en carbone dissoute dans le fer à haute température est supérieure à 2,1 en masse, le système se place dans le domaine de formation des fontes. Lors du refroidissement, le système veut tendre vers sa forme stable du fer et du carbone, à température et pression atmosphérique, à savoir le Fe-α et le graphite. Ainsi, dans le cas d'un refroidissement lent le carbone en excès par rapport à la forme stable du fer va migrer à longue distance et former du graphite. La quantité de carbone pouvant être contenue dans le Fe-α est très faible puisque sa limite de solubilité est très faible (de 0,021 % en masse de carbone à 740 °C). Si le refroidissement est rapide, alors le carbone migre à faible distance et donne naissance à de la cémentite (Fe_3C) métastable.

Dans notre système, à l'échelle nanométrique, après le refroidissement par trempe, la particule catalytique est composée de cémentite entourée d'une coque carbonée. Cette coque de carbone a dû se former par la diffusion à courte distance du carbone en excès dans la particule, ce qui signifie qu'avant le refroidissement la particule contenait un taux de carbone supérieur à 6,67 % en masse. Pour cela, il est nécessaire que la particule soit dans un état liquide ou semi-fondu. Dans un cas macroscopique la température de 850 °C ne serait pas suffisante pour atteindre un état liquide. En revanche, à l'échelle nanométrique, la température de fusion du système massif n'est plus valable et voit sa valeur chuter [BuffatBorel1976]. Dans nos conditions de synthèse, il est donc possible que les nanoparticules à base de fer soient liquides ou semi fondues. De plus, la solubilité du carbone est fortement favorisée dans les nanoparticules liquides [KrivoruchkoZaikovskii1998,Jourdain2002]. Une estimation de la quantité de carbone qui a été dissoute dans les particules catalytiques à base de fer, est donnée par le rendement catalytique qui est le rapport entre la masse de produits carbonés et la masse de fer. Ainsi, le fer ayant participé à la croissance a dissous et converti en moyenne 16 fois sa masse en carbone. Notre hypothèse est donc que la particule catalytique est composée de fer semi-fondu sursaturé en carbone.

Lors du refroidissement inertiel du four, une fois que toute pression partielle de réactifs a été consommée, la vitesse de refroidissement permet au système de tendre vers sa forme stable. Ainsi, le carbone en excès à l'intérieur de la particule de fer diffuse hors de la particule de façon organisée poursuivant la croissance du NTC. Cette migration progressive du carbone laisse une partie de la particule exposée. Dès lors que l'atmosphère au sein du réacteur perd son caractère réducteur, la nanoparticule de fer très réactive [Parks1988, Riley1989], s'oxyde et cristallise progressivement donnant des cristaux d'oxydes facettés. Il est donc probable que les particules facettées observées, lors des étapes de germination et croissance des particules catalytiques (cf. chap. III-4-A), soient également composées d'oxyde de fer.

Si le refroidissement est rapide (400 °C atteint en 1 minute et 30 secondes) le carbone en excès s'extrude à la surface de la particule pour former des feuillets de graphène et la particule se fige sous la forme de cémentite qui est métastable. Ainsi, la coque en carbone qui l'entoure la prévient de l'oxydation.

Concernant les segments à l'intérieur des NTC (figure 87), ils sont très souvent entourés de feuillets de graphène supplémentaires à l'intérieur des NTC par rapport au NTC lui-même, ce qui va également dans le sens d'une diffusion du carbone en excès à partir d'une phase saturée en carbone pour les segments encapsulés. Ce carbone donnerait naissance à des feuillets de graphène internes comme le démontre les observations *in-situ* de Rodríguez-Manzo et coll. [Rodriguez-Manzo2007].

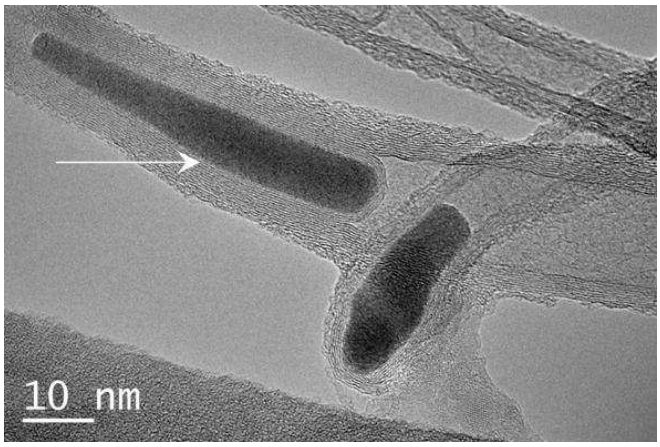


Figure 87 : Image METHR d'un segment encapsulé entouré de feuillets supplémentaires.

Concernant la présence de Fe-γ dans nos échantillons, il nous faut considérer sa transition de phase vers le Fe-α. À température et pression ambiante le fer pur est stable sous la phase alpha cubique centrée[7]. Le Fe-γ, cubique à faces centrées[8], quant à lui, n'est pas stable à température ambiante et ne peut être obtenu que par une trempe thermique. La transition de phase entre ces deux états solides du fer se fait à 912 °C et s'accompagne d'une dilatation de la maille quand on va du Fe-γ vers la forme alpha. La présence du Fe-γ dans nos échantillons s'explique par le confinement à l'intérieur des NTC qui empêche la dilatation en deux dimensions de sa maille lors du refroidissement.

➢ *Conclusion*

Le refroidissement par trempe thermique, nous a permis d'apporter les éléments nécessaires à la compréhension de la formation de l'oxyde de fer qui se forme pendant le refroidissement inertiel du four. De plus, la phase présente une fois le système figé est de la cémentite aux bords irréguliers et encapsulée dans une coque de carbone. Cette phase est un état intermédiaire entre la phase qui catalyse la croissance pendant la chauffe et la phase finale du produit récolté contenant de l'oxyde de fer issu de son oxydation pendant le refroidissement inertiel. Ainsi, notre interprétation, à partir de la phase intermédiaire, concernant l'état physique des particules catalytiques, est que pendant la croissance celles-ci sont semi-fondues puisqu'elles ont une forme irrégulière lorsque le système est figé par une trempe thermique. Ces particules cristallisent et s'oxydent d'autant mieux que le

[7] Compacité 0,68
[8] Compacité 0,74

refroidissement est lent. De plus, leur état semi-fondu permettrait une dissolution importante de carbone.

En accord avec cet état physique, la coque de carbone protectrice autour des particules de cémentite oriente notre interprétation vers le fait que pendant la croissance, les particules catalytiques seraient sursaturées en carbone et lorsque le refroidissement par trempe intervient, le carbone en excès par rapport à la phase métastable la plus proche à température ambiante, à savoir la cémentite, s'extrude pour former cette coque carbonée.

Si le refroidissement est suffisamment lent, la croissance peut se poursuivre efficacement encore quelques minutes à partir d'une pression partielle résiduelle de réactifs piégés dans le tapis de NTC, ce qui se manifeste par l'augmentation de l'épaisseur des tapis de NTC. De plus, le système va tendre vers un état stable, plutôt que métastable, si la température et la durée le permettent. Ainsi, le carbone en excès contenu dans la particule va diffuser et se condenser permettant ainsi la croissance des NTC et donnant naissance à une phase pure de fer lorsque la pression partielle en réactif devient nulle. La particule est alors exposée à l'atmosphère environnant et peut s'oxyder très facilement puisqu'elle est très réactive.

Les segments, supposés venir de la particule catalytique, seraient donc pendant la croissance des NTC, semi-fondus et saturés en carbone. Ils peuvent évoluer de la même manière que les particules catalytiques, pendant le refroidissement inertiel. À savoir que la diffusion du carbone peut se faire progressivement formant des feuillets de graphène, les encapsulant à l'intérieur des NTC. Il est fréquemment observé que le diamètre interne des NTC est plus grand après le segment qui est suivi de plans de graphène supplémentaires. Ces segments sont protégés de l'oxydation par le NTC qui les entoure et peuvent donc rester sous la forme de Fe-α qui est la forme stable du fer à température ambiante et de Fe-γ car le confinement empêche le segment de se transformer en Fe-α ce qui est en accord avec la forte diminution de la cémentite lors du refroidissement inertiel.

2- Effets d'atmosphères réductrices sur la synthèse des NTC

L'objectif de ce travail, est d'évaluer le rôle d'atmosphères réductrices sur la nature et la structure des phases catalytiques mais également sur la croissance des NTC et sur leurs caractéristiques. La phase catalytique la plus probable, révélée lors de la précédente étude, est une forme réduite du fer saturée en carbone. Il peut donc être attendu que les atmosphères réductrices permettent de la favoriser et aide à la croissance des NTC. Nous avons choisi de travailler avec deux gaz réducteurs : l'hydrogène ou l'ammoniac. Ce dernier a également des propriétés nitrurantes. Les mélanges gazeux, utilisés dans la littérature, peuvent être complexes pour la croissance des NTC et les effets qu'ils peuvent avoir individuellement sur la croissance des NTC ne sont pas toujours détaillés. Dans cette partie, nous verrons l'effet de chacun de ces gaz sur la croissance de NTC. Pour cela, des synthèses réalisées en ajoutant entre 0 et 40 % en volume dans l'argon ont été mises en place. Les analyses physico-chimiques ont été menées en parallèle sur les phases catalytiques et carbonées.

A- RÔLE DE L'HYDROGÈNE

Les synthèses ont été réalisées en utilisant le système d'injection. Trois séries de synthèses ont été réalisées (tableau 10), à partir d'une solution à 2,5 % en masse de ferrocène dans du toluène, un flux total de 1 $L.min^{-1}$ de gaz porteur et une température d'évaporateur de 200 °C. Le débit d'injection de la solution est de 0,66±0,11 $g.min^{-1}$ pour toutes les synthèses. Précisons que l'hydrogène est introduit dès la montée en température du four et est coupé lors du refroidissement. La première série comporte deux synthèses, réalisées à 850 °C,

correspondants aux étapes de germination et croissance des particules et à la germination des NTC, avec des durées de 8 secondes et des taux d'hydrogène de 20 et 40 %. La deuxième série balaye toute la gamme de 10 à 40 % d'hydrogène avec un pas de 10 %, à 850 °C, pour des durées de 15 minutes. Enfin, pour la dernière série, nous avons abaissé la température à 800 °C pour des taux d'hydrogène de 20 et 40 %. Concernant les synthèses de 15 minutes, les produits formés sur les parois du réacteur ont été collectés selon trois zones : la zone 1 qui désigne la partie située en amont de la zone isotherme, la zone 2 qui est la zone centrale située entre 20 et 31 cm et la zone trois correspond à la zone en aval de la zone 1. Des substrats en quartz, silicium et silicium ultrafins ont été placés dans le réacteur pour chaque synthèse.

Synthèse	H_2 (%)	T (°C)	Durée
Ha	20	850	8 s
Hb	40	850	8 s
H1	10	850	15 min
H2	20	850	15 min
H3	30	850	15 min
H4	40	850	15 min
H5	20	800	15 min
H6	40	800	15 min

Tableau 10 : Résumé des conditions de synthèses réalisées sous hydrogène.

- ***Étape de germination et croissance des particules catalytiques et de germination des nanotubes de carbone à 850 °C***

Les premiers instants de la croissance après 8 secondes d'injection à 20 (figure 88) et 40 % (figure 89) d'hydrogène donnent naissance à des tapis uniformément répartis à la surface du substrat. À ce stade, l'alignement des NTC reste faible mais leur densité paraît déjà assez importante. L'épaisseur atteint 1,6 µm à 20 % et 5,4 µm à 40% d'hydrogène ce qui correspond respectivement à une vitesse de croissance de 12 et de 40,5 $\mu m.min^{-1}$.

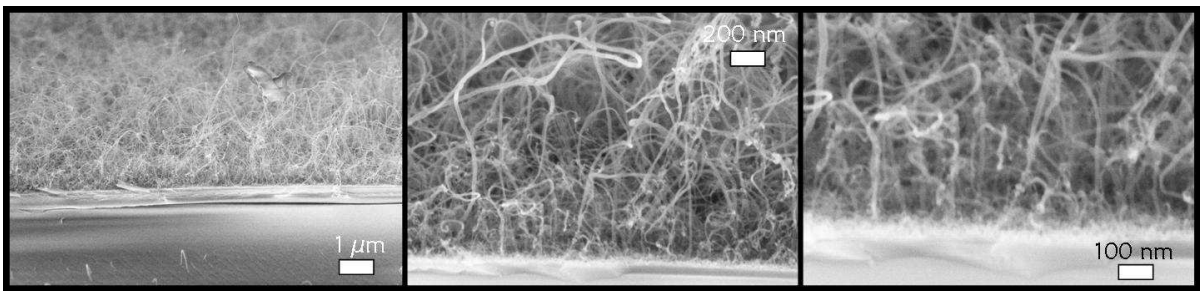


Figure 88 : Images MEB de la synthèse Ha (20%) observée sur substrat de quartz placé à 24 cm.

La configuration des NTC, déjà très dense pour de si faibles durées, rend l'accès aux particules catalytiques difficile à partir d'observations sur la tranche. L'observation au MEB par le dessus des tapis a permis d'y accéder au travers des zones moins denses en NTC et d'évaluer le centile 50 du diamètre des particules à 18,5 nm (76 mesures entre 7 et 40 nm) sur le substrat de quartz (figure 89 Hb) contre 56 nm (310 mesures entre 13 et 182 nm) pour la synthèse sans hydrogène Fa présentée au chapitre III-4-A sur substrat de silicium. Il faut rester prudent sur cette comparaison car elle fait intervenir des substrats (quartz et silicium) et une durée différents (5 et 8 secondes). Néanmoins, leur localisation dans le four en zone isotherme est proche et nous avons vu au chapitre III que le diamètre des NTC varie peu le long de la zone isotherme.

Notons que les particules mesurées sont celles qui, pour des courtes durées, ne sont pas associées à un NTC, elles n'ont donc pas donné lieu à la croissance, ce qui ne signifie pas qu'elles soient inactives. En effet, lors des premiers instants, la croissance des NTC ne s'initie pas uniformément au même moment sur toutes les particules [Pinault2005b]. La différence très importante en termes de taille de particule (23,5 nm entre Fa sans hydrogène et l'échantillon Hb sous 40 % d'hydrogène) va dans le sens d'une forte diminution du diamètre des particules catalytiques avec l'ajout d'hydrogène, ce qui suggère une diminution du diamètre des NTC. La comparaison des images MEB (figure 89, Hb et Fa)) montre que les particules apparaissent moins facettées sous hydrogène.

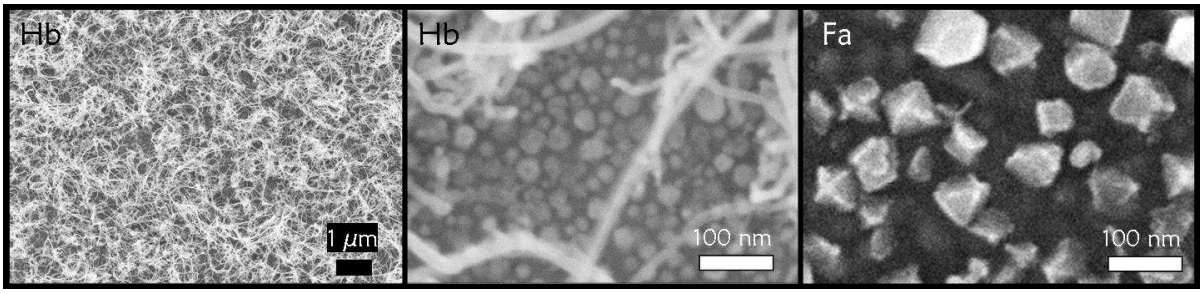


Figure 89 : Images MEB de la synthèse Hb (40%) observée sur substrat de quartz placé à 24 cm. Centile 50 des particules est de 18,5 nm (76 mesures entre 7 et 40 nm). Et image de comparaison de la synthèse Fa.

Les analyses par DRX ne montrent pas de variations significatives du type ou de proportion des phases à base de fer avec l'ajout d'hydrogène. Malgré l'ajout d'hydrogène pendant la chauffe et la phase de croissance des NTC, l'oxyde de fer est présent dans nos échantillons soulignant que le refroidissement est l'étape où l'oxydation se produit.

➢ *Étape de croissance des nanotubes de carbone à 850 °C*

Répartition des produits et rendements de synthèse

Un effet significatif de l'hydrogène est observé dès la collecte des produits sur les parois du réacteur. La masse totale produite (figure 90 à droite) augmente dès l'ajout de 10 % d'hydrogène puis subit une forte baisse jusqu'à 20 % d'hydrogène et se stabilise au-delà.

Sur la figure 90 (à gauche) est reporté, pour des concentrations entre 0 et 40 % d'hydrogène, la répartition des masses de produits récoltés selon trois zones, la zone 2 située entre 20 et 31 cm et celles adjacentes. Alors qu'à 0 % d'hydrogène, le maximum de production se situe en zone 2 avec 78 % de la masse totale des produits, l'ajout d'hydrogène entraîne un déplacement de la production vers les zones adjacentes, en particulier dans la zone amont de la zone isotherme (zone 1) qui se place à une température entre 200 et 850 °C. Ce déplacement de production n'est pas proportionnel à la quantité d'hydrogène introduite dans le dispositif. Il augmente d'abord entre 0 et 20 % d'hydrogène. La synthèse à 20 % d'hydrogène comporte le plus fort déplacement de matière vers la zone 1 avec 61 % de la masse totale alors que sans hydrogène seulement 7 % de la masse totale est en zone 1. Au-dessus de 20 %, le déplacement de matière se stabilise avec environ 45 % de la masse totale localisée en zone 1.

La croissance débute donc plus tôt en localisation dans le réacteur. Pour la synthèse de référence sans hydrogène et le générateur à injection, la croissance se fait à partir de 10 cm de l'entrée du four. De par la très faible épaisseur de dépôt, les premiers centimètres ne sont pas quantifiables mais ils se distinguent clairement à l'œil nu par un dégradé de gris entre 10 et 13 cm. Lorsque l'hydrogène est ajouté, un aspect métallique se forme sur le réacteur à partir de 2 ou 3 cm selon les cas, et la récolte de NTC est possible entre 7 et 9 cm. À partir de ces

valeurs (7 et 9 cm) les produits noirs et opaques se détachent du réacteur le laissant propre mais ce n'est probablement pas le début exact de la croissance des NTC. L'aspect métallique nous empêche d'observer et de mesurer avec précision la localisation du début de la croissance.

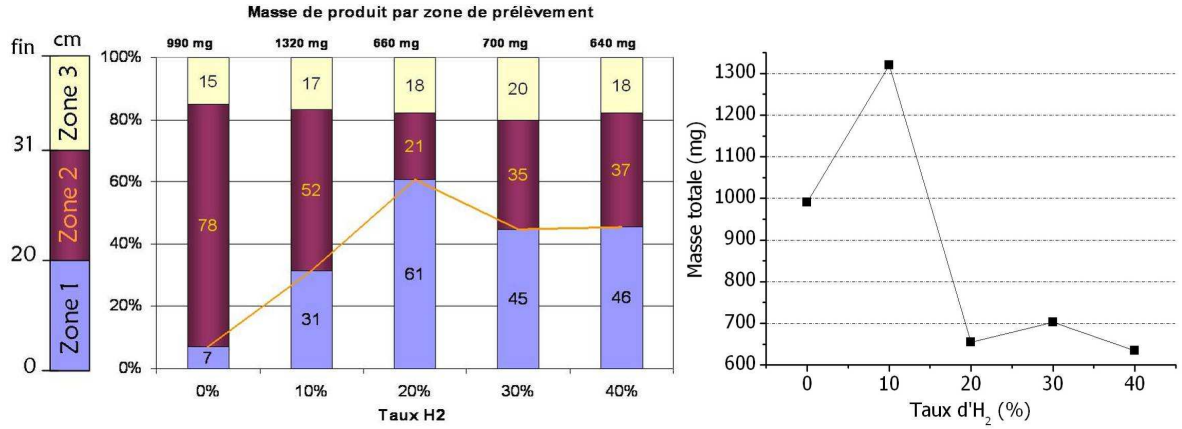


Figure 90 : À gauche, comparaison des pourcentages de masse de produit par zone de récolte à 850°C pour les synthèses sous hydrogène de 0 à 40 % en volume. À droite, évolution de la masse en fonction du taux d'hydrogène.

Ce décalage de la croissance vers l'entrée du four, nous a conduit à étudier les caractéristiques des produits obtenus dans la zone 2, et celles des produits obtenus dans la zone 1, bien que dans cette zone les produits soient très hétérogènes car ils se situent dans un fort gradient thermique. Pour cette zone, nous avons décidé d'étudier plus en détail la synthèse à 20 % d'hydrogène car elle correspond au maximum de déplacement de production en zone 1 ainsi que la synthèse à 40 % qui correspond à une production stable dans la zone 1.
L'étude des rendements en zone isotherme (figure 91) montre qu'un léger ajout d'hydrogène à hauteur de 10 % en volume améliore significativement le rendement chimique global (3 % d'augmentation) et légèrement le rendement catalytique (1 point). À partir de 10 % d'hydrogène, les rendements chutent jusqu'à 20 % d'hydrogène puis se stabilisent. Ils sont alors inférieurs à ceux de la synthèse de référence (0 % d'hydrogène). Ceci s'accompagne d'une diminution significative de la quantité de fer dans la zone 2, correspondant à la zone isotherme, jusqu'à 20 % d'hydrogène puis une stabilisation de la quantité de fer jusqu'à 40 % d'hydrogène (figure 91 à droite).

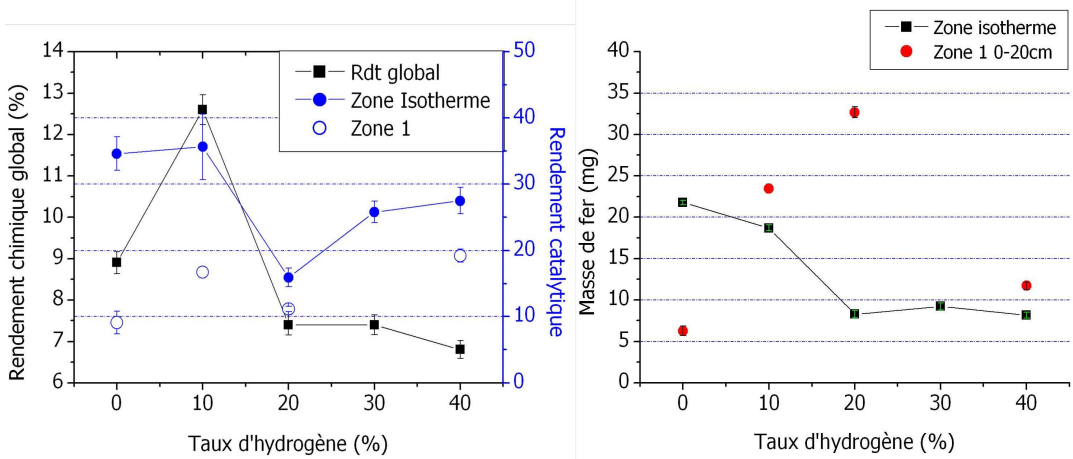


Figure 91 : À gauche : (■) Rendement chimique global, (●) rendement catalytique de la zone isotherme et (○) de la zone 1 en fonction du taux d'hydrogène. À droite : Masse de fer (■) de la zone isotherme, (●) de la zone 1.

Le rendement catalytique en zone 1 est toujours inférieur à celui de la zone isotherme. Toutefois la comparaison des résultats en zone 1 montre une augmentation de 10 points du rendement catalytique lorsqu'on augmente le taux d'hydrogène de 0 à 40 %. Ce résultat s'accompagne d'une plus grande quantité de fer en zone 1 pour les synthèses avec hydrogène alors que la référence à 0 % d'hydrogène montre la tendance inverse. Le décalage de la croissance est probablement en partie lié à cette augmentation du taux de fer dans les premières zones du réacteur.

Morphologie, taille et structure des NTC

La morphologie et la taille des produits ont été étudiées par MEB et par MET et leur structure a été étudiée par METHR et spectroscopie Raman.

Concernant les observations par MEB des tapis de NTC obtenus sur substrat de quartz en zone isotherme (à 24 cm de l'entrée du four), leur propreté (peu ou pas de sous-produits) et leur alignement sont de bonne qualité, équivalente à la référence. L'ajout d'hydrogène entraîne une diminution non linéaire de l'épaisseur (figure 92 à droite). Le minimum d'épaisseur est atteint à 20 % d'hydrogène avec 440 µm, alors qu'à 10, 30 et 40 % d'hydrogène, l'épaisseur est équivalente autour de 600 µm.

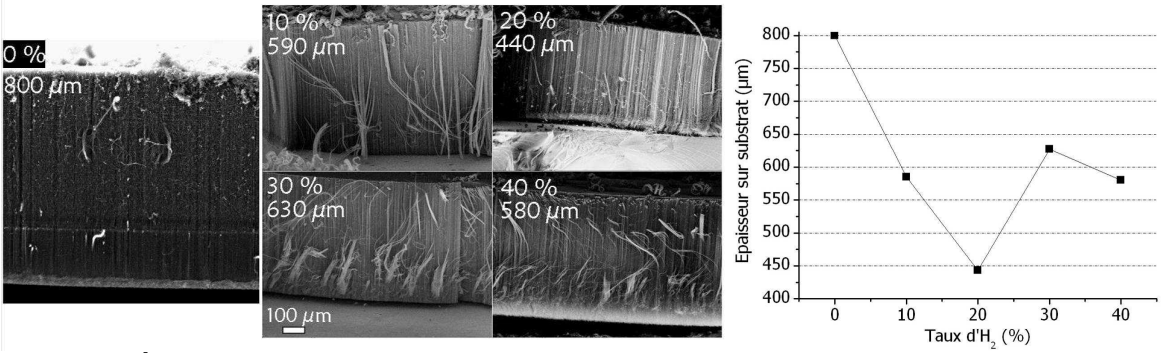


Figure 92 : À gauche, images MEB des tranches de tapis de NTC à la même échelle, pour les synthèses à 850 °C, de 0 à 40 % en volume d'hydrogène sur substrat de quartz. À droite, l'épaisseur des tapis de NTC sur substrat de quartz en fonction du taux d'hydrogène dans le gaz porteur.

Localement par MET (figure 93), la propreté des échantillons est confirmée avec globalement très peu de sous produits présents. À partir de 30 % d'hydrogène, des petites particules métalliques apparaissent à l'extérieur des NTC. La tendance observée est une diminution et un resserrement de la distribution des diamètres externes des NTC avec l'ajout d'hydrogène.

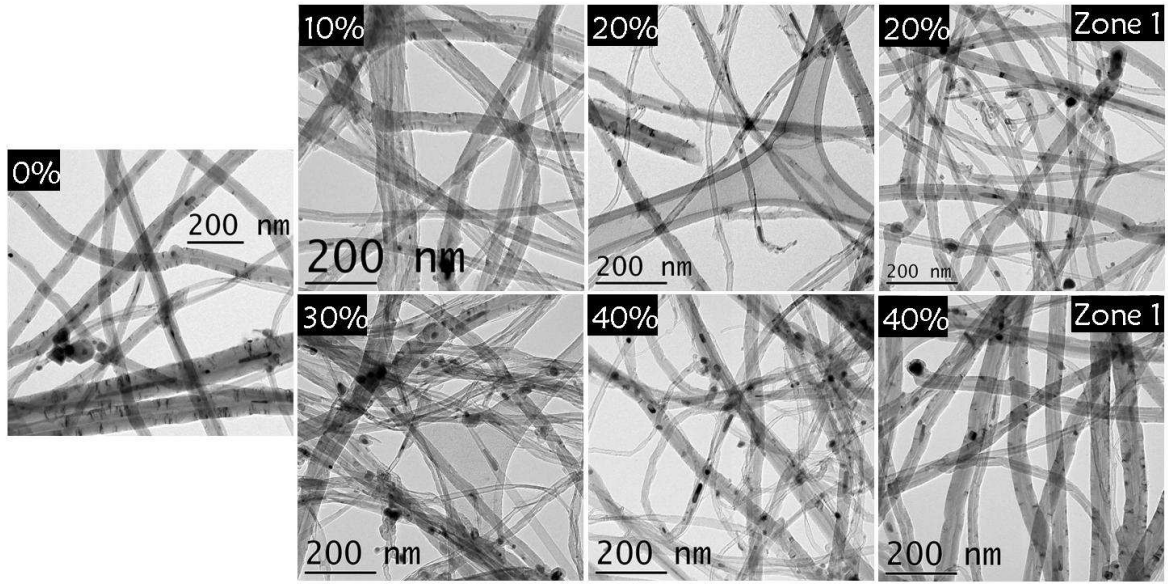


Figure 93 : Images MET des NTC prélevés en zone isotherme pour les synthèses à 850°C, de 0 % à 40% et comparaison avec les NTC prélevés en zone 1 pour 20 et 40 % d'hydrogène.

Cette tendance est confirmée par une étude statistique reportée sur les figures 94 à 96. Les histogrammes montrent un rétrécissement des populations des diamètres externes des NTC et leur décalage vers de faibles valeurs de diamètres lorsque le taux d'hydrogène augmente. L'effet est particulièrement fort à 30 % d'hydrogène. Concernant les distributions en diamètre interne, un décalage vers les plus faibles diamètres est observé sans resserrement de la distribution.

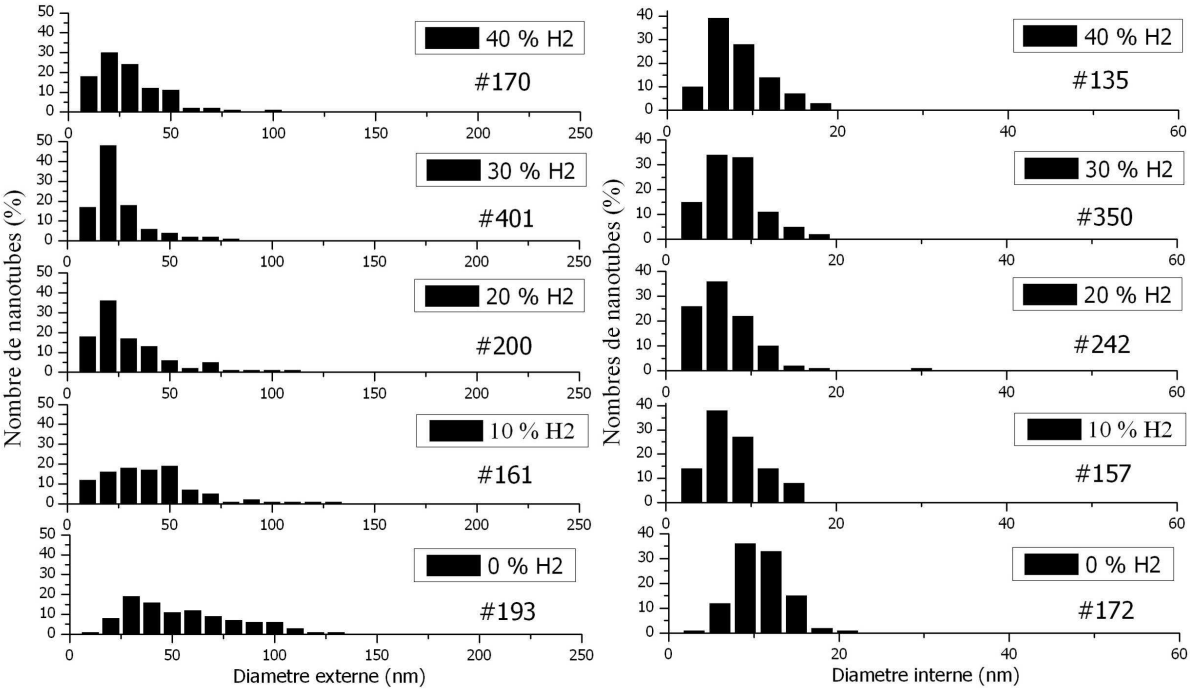


Figure 94 : Histogrammes du pourcentage de NTC en fonction du diamètre externe (à gauche) et du diamètre interne (à droite) pour les différentes teneurs en hydrogène en zone 2.

En zone 1, à 20 % et à 40 % d'hydrogène, les populations présentent des diamètres plus uniformes et leur maximum est donc moins bien défini.

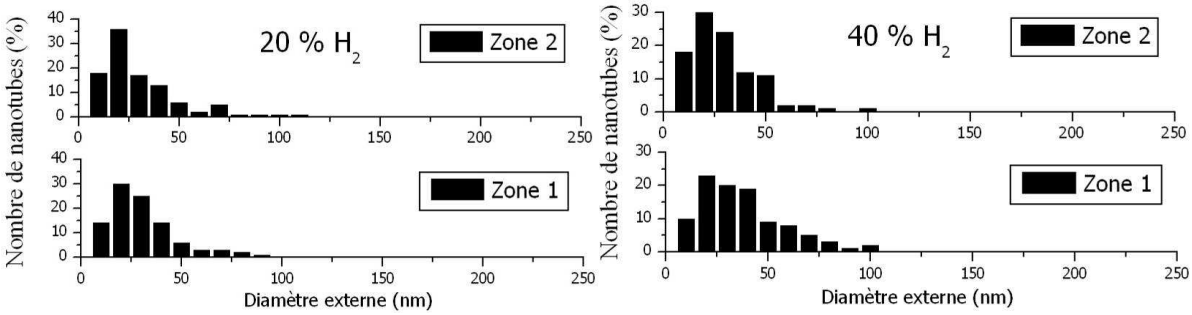


Figure 95 : Histogramme de pourcentage de NTC en fonction du diamètre externe. La comparaison entre la zone 1 et la zone isotherme (zone 2), à gauche 20 %, à droite à 40 % d'hydrogène.

En zone 2, le centile 50 du diamètre externe des NTC (figure 96) diminue linéairement entre 0 et 20 % d'hydrogène passant de 46 à 18 nm. Il atteint son minimum à 30 % d'hydrogène avec 15 nm. Le centile 90 suit la même évolution conduisant à un fort resserrement de la population à 30 % d'hydrogène. Concernant le diamètre interne des NTC, le centile 50 (figure 96) diminue également fortement entre 0 et 20 % d'hydrogène passant de 9 à 5 nm. Il se stabilise ensuite autour de 6 nm.

En zone 1, à 20 % d'hydrogène, la distribution en diamètres externes est similaire à celle obtenue pour la zone isotherme alors qu'à 40 % d'hydrogène la distribution en diamètre externe est plus large que pour la zone isotherme. Le diamètre interne, quant à lui, est décalé vers les plus forts diamètres de NTC avec un décalage global des centiles 10, 50 et 90.

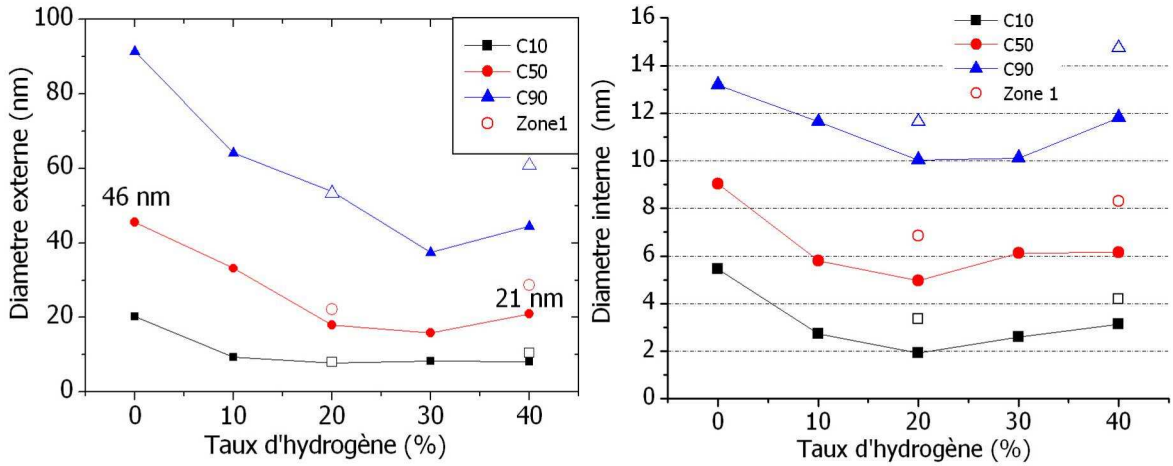


Figure 96 : À gauche, diamètres externes et à droite, diamètre interne, des NTC représentés par les centiles 10, 50 et 90 en fonction du taux d'hydrogène. (●) Zone isotherme, (○) Zone 1. Pour la zone 2, prélèvement sur substrat en quartz placé à 26 cm de l'entrée du four, pour la zone 1 prélèvement sur les poudres récoltées sur les parois du réacteur.

Les observations en METHR montrent un « degré de graphitisation » bien défini, particulièrement à 40 % d'hydrogène (figure 97). L'observation des particules catalytiques en bout de NTC a été difficile mais dans quelques cas nous avons constaté que ces particules étaient entourées d'une coque de carbone (figure 97 image de droite).

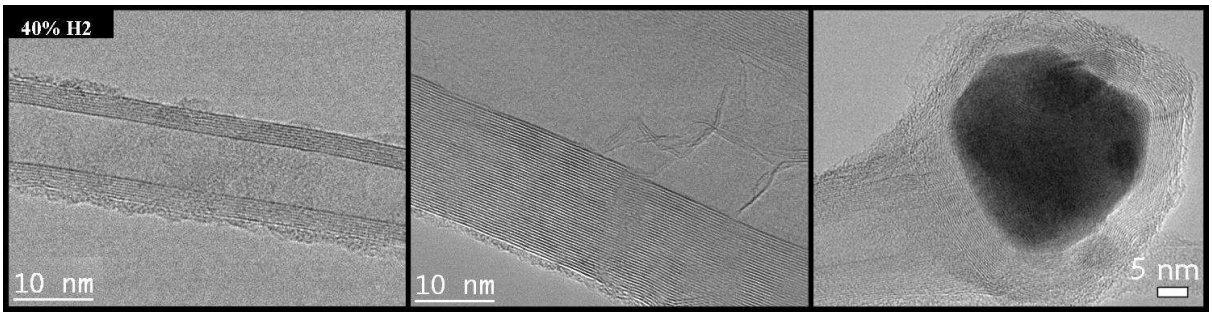


Figure 97 : Images en METHR de gauche à droite, NTC fin, détail des feuillets de graphène sur une paroi de NTC et d'une particule catalytique en bout de NTC.

Nous avons réalisé les mesures globales du degré de graphitisation au sein des échantillons par spectroscopie Raman. La figure 98 représente la partie du spectre Raman correspondant aux bandes D (1354 cm^{-1}) et G (1580 cm^{-1}) normalisée sur la bande G (voir chapitre II pour l'explication des bandes). Le rapport de l'intensité de la bande D et G est inversement proportionnel au degré de graphitisation des NTC. La diminution de la bande D et donc celui du rapport ID sur IG (figure 98 à droite) avec l'augmentation du taux d'hydrogène confirme l'amélioration de la qualité structurale des échantillons observés par METHR.

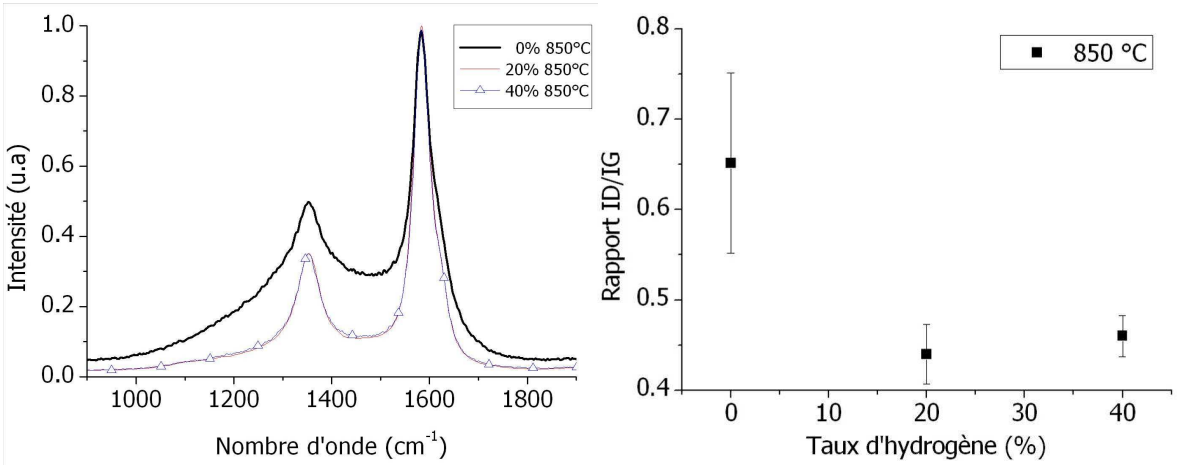


Figure 98 : Spectre Raman zoomé sur les bandes D et G (à gauche). Rapport des bandes D et G en fonction du taux d'hydrogène (à droite).

Étude des phases catalytiques à base de fer

Les études par diffraction des rayons X réalisées sur silicium ultrafin, révèlent la présence des phases habituellement détectées dans les échantillons synthétisés sous argon seul, à savoir Fe-α, Fe-γ, Fe_3C et l'oxyde de fer. Le pic à 3 $Å^{-1}$ contenant une contribution de toutes les phases citées est décalé vers les plus fortes valeurs de nombre d'ondes (Q) lors d'ajout d'hydrogène. Cette partie du pic serait en faveur des phases Fe-α et Fe_3C. La quantité de matière n'étant pas la même pour chaque échantillon, il est difficile d'évaluer des variations quantitatives.

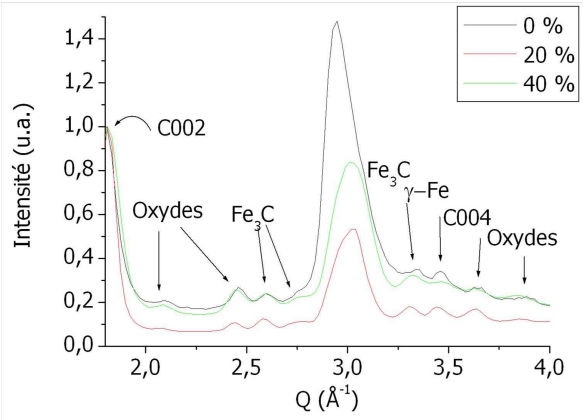


Figure 99 : Diffractogrammes réalisés sur tapis de NTC sur substrat de silicium ultrafin pour les synthèses à 0, 20 et 40 % d'hydrogène à 850 °C en zone isotherme, normalisés sur la raie (002) du carbone.

➢ *Étape de croissance des nanotubes de carbone à 800 °C*

L'ajout d'hydrogène favorise la croissance avant la zone isotherme du four, où la température est plus basse. En considérant, le décalage de position du début de la croissance pour les synthèses avec (7 à 9 cm) et sans hydrogène (10 à 13 cm), il est possible d'estimer que la position donnant le maximum de croissance sous hydrogène en faisant l'approximation qu'il subi un décalage équivalent par rapport à la synthèse sous argon. Ainsi, le maximum de croissance de NTC se situerait à environ 10 cm de l'entrée du four sous hydrogène, ce qui correspond à une température de 700 °C.

L'objectif est de favoriser la croissance dans la zone isotherme. Afin de mettre en évidence le rôle de la température sur la croissance des NTC sous hydrogène, nous avons abaissé la température du four de 50°C afin de ne pas nous écarter trop brusquement des précédents résultats. Nous avons ainsi réalisé deux synthèses à 800 °C pour des taux de 20 et 40 % d'hydrogène. Le choix des taux d'hydrogène vient du fait que la synthèse à 20 % d'hydrogène correspond au maximum de déplacement de production en zone 1 et la synthèse à 40 % d'hydrogène qui correspond à une production stable dans la zone 1.

Répartition des produits et rendements de synthèse

En comparaison avec la synthèse à 850 °C, la masse totale produite à 800 °C chute pour 20 % d'hydrogène alors que pour 40 % d'hydrogène la masse produite est comparable pour les deux températures. Les résultats en terme de répartition de la masse de produit sont reportés figure 100. La part contenue dans la zone isotherme est majoritaire avec environ 60 % en masse pour les deux taux d'hydrogène. Le taux de croissance en zone isotherme est donc amélioré à 800 °C. Notons que dans le cas de synthèse sans hydrogène une quantité maximale de produits (78 % de la masse totale) est produite en zone isotherme. Dans le cas de synthèses avec de l'hydrogène, il devrait être possible d'optimiser encore de 20 %, la production en zone isotherme en abaissant la température.

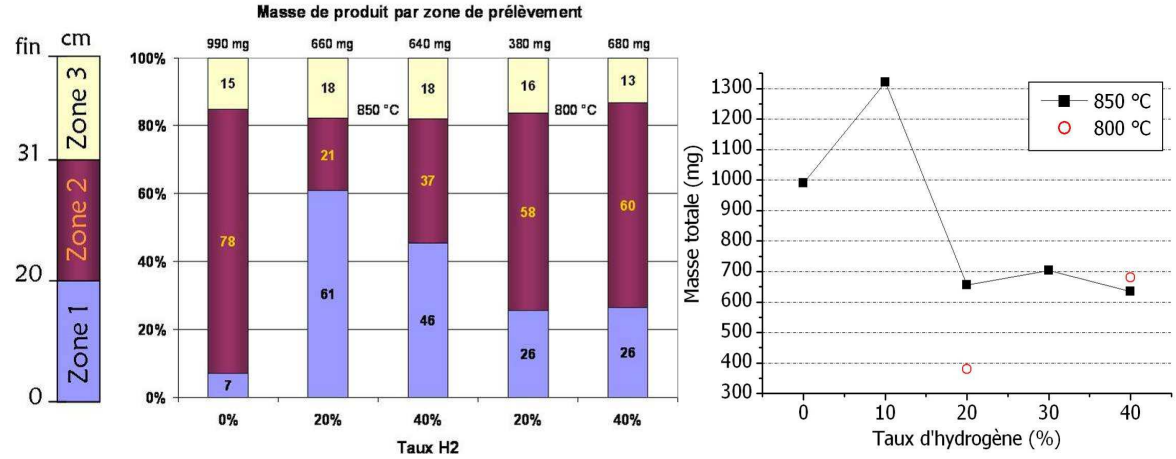


Figure 100 : À gauche, comparaison des pourcentages de masse de produit par zone de récolte à 850°C et 800°C pour les synthèses sous hydrogène à 20 et 40 % en volume. À droite, comparaison de la masse totale récoltée à 850 et 800 °C.

En termes de rendement de synthèse (figure 101), en zone isotherme à 800 °C, le rendement global est plus faible alors que le rendement catalytique reste sensiblement le même par rapport aux synthèses à 850 °C. L'effet est très marqué à 20 % d'hydrogène où le rendement global est divisé par deux. Concernant la masse de fer en zone isotherme à 20 et 40 % d'hydrogène, elle est plus importante à 800 °C qu'à 850 °C, ce qui va dans le sens d'une meilleure décomposition du ferrocène dans cette zone. À 40 % d'hydrogène la quantité de fer déposée dans la zone isotherme (19 mg) devient comparable à la valeur atteinte pour la référence sans hydrogène (22 mg). Malgré l'augmentation de la quantité de fer en zone isotherme à 800 °C les rendements catalytiques restent comparables aux deux températures considérées. La température ne semble pas être suffisante pour activer efficacement la croissance des NTC.

Notons que le rendement catalytique, dans le cas de la synthèse à 800 °C et 20 % d'hydrogène est évalué dans la zone isotherme comme comparable à celui de synthèses réalisées à 850 °C car il est lié à une masse plus importante de produits dans la zone isotherme à 800 °C comparé à 850 °C.

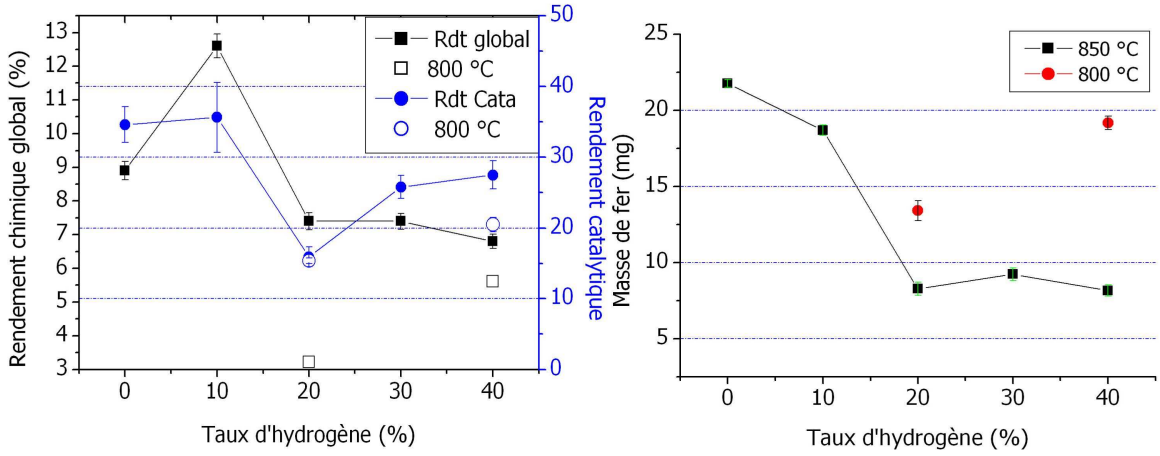


Figure 101 : Comparaison en fonction du taux d'hydrogène des rendements global et catalytique (en zone 2) à 850 et 800 °C (à gauche) et de la masse de fer en zone isotherme à 850 et 800 °C.

Morphologie, taille et structure des NTC

La propreté des tapis de NTC est globalement bonne aux deux températures considérées. L'épaisseur des tapis de NTC obtenus à 800 °C est de 340 µm pour 20 %

d'hydrogène et de 310 µm pour 40 % d'hydrogène. L'abaissement de la température de seulement 50 °C entraîne une diminution forte de l'épaisseur : de 100 µm à 20 % d'hydrogène et de 270 µm à 40 % d'hydrogène.

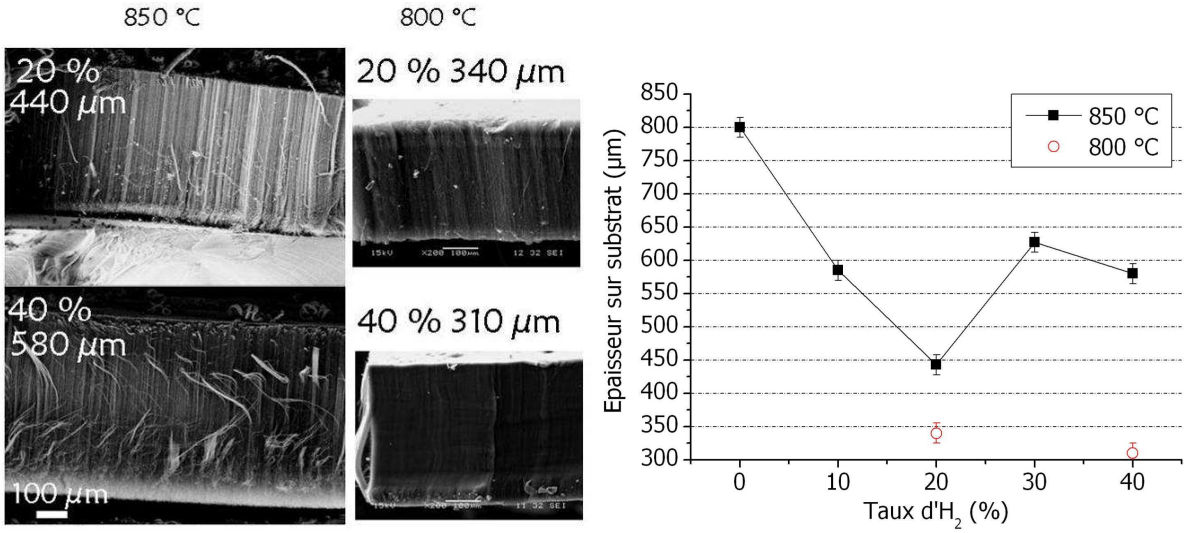


Figure 102 : À gauche, images MEB des tranches de tapis de NTC à 20 et 40 % d'hydrogène, à la même échelle pour des températures de 850 et 800 °C. À droite, graphique des épaisseurs à 850 et 800 °C en fonction du taux d'hydrogène.

Les observations au MET montrent la présence de NTC multi-feuillets partiellement remplis de segments métalliques et de sous produits composés de particules à base de fer encapsulées dans des coques carbonées.

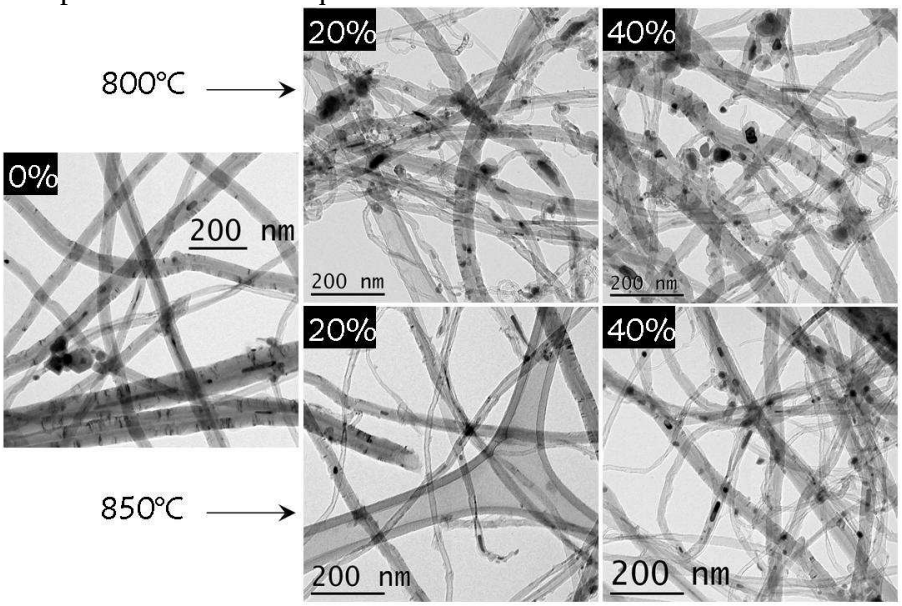


Figure 103 : Comparaison images MET des synthèses sous H_2 à 800 et à 850 °C.

L'étude statistique a conduit aux histogrammes de la figure 104 qui montrent qu'à 20 % d'hydrogène et à 800 °C, il se produit un léger resserrement de la distribution de diamètre des NTC, avec une diminution des populations à forts diamètres externes. À 40 % d'hydrogène, la distribution des diamètres externes se répartit légèrement vers les populations à forts diamètres.

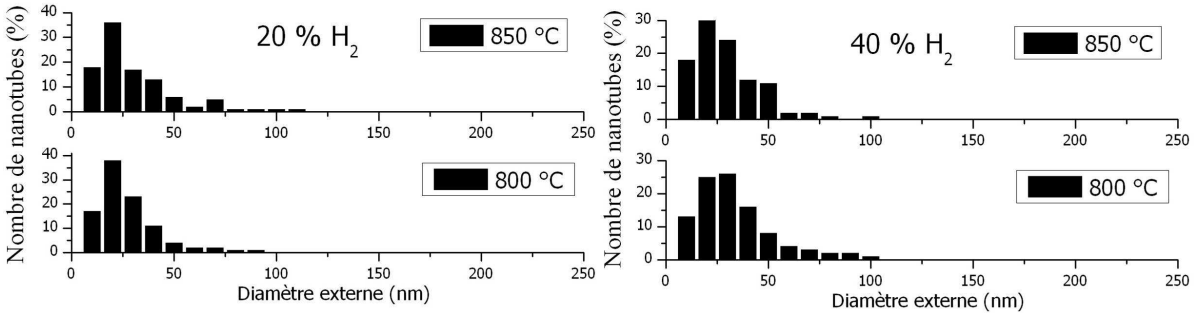


Figure 104 : Histogramme de la population de NTC en fonction du diamètre externe. Comparaison à 850 et 800 °C à gauche pour un taux de 20 %, à droite à 40 % d'hydrogène.

Quantitativement, à 20 % d'hydrogène le centile 90 passe de 54 à 41 nm lorsque la température baisse de 850 à 800 °C. Le centile 50 reste à une valeur d'environ 20 nm. À 40 % d'hydrogène le diamètre externe augmente légèrement, ce qui se traduit par une augmentation des centiles 90 et 50 (figure 105). Concernant les diamètres internes, à 20 % d'hydrogène le centile 10 et 50 augmente légèrement. À un taux d'hydrogène de 40 %, le centile 90 diminue légèrement montrant un léger resserrement des diamètres internes.

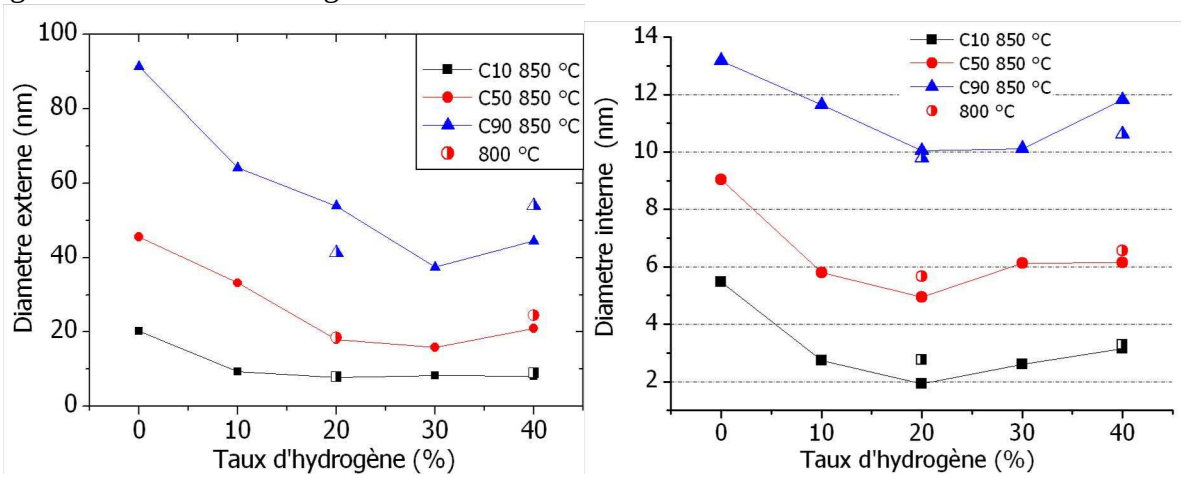


Figure 105 : À gauche, diamètres externes et à droite, diamètre interne des NTC représentés par les centiles 10, 50 et 90 en fonction du taux d'hydrogène. (●) à 850 °C, (◑) 800 °C. Prélèvement sur substrat en quartz placé à 26 cm de l'entrée du four dans la zone isotherme.

Les mesures du rapport ID/IG permettant d'estimer le degré de graphitisation des NTC par spectroscopie Raman sont en moyenne plus élevées à 800 °C (figure 106). Les échantillons obtenus à 800 °C ont donc un degré de graphitisation plus faible que ceux synthétisés à 850 °C.

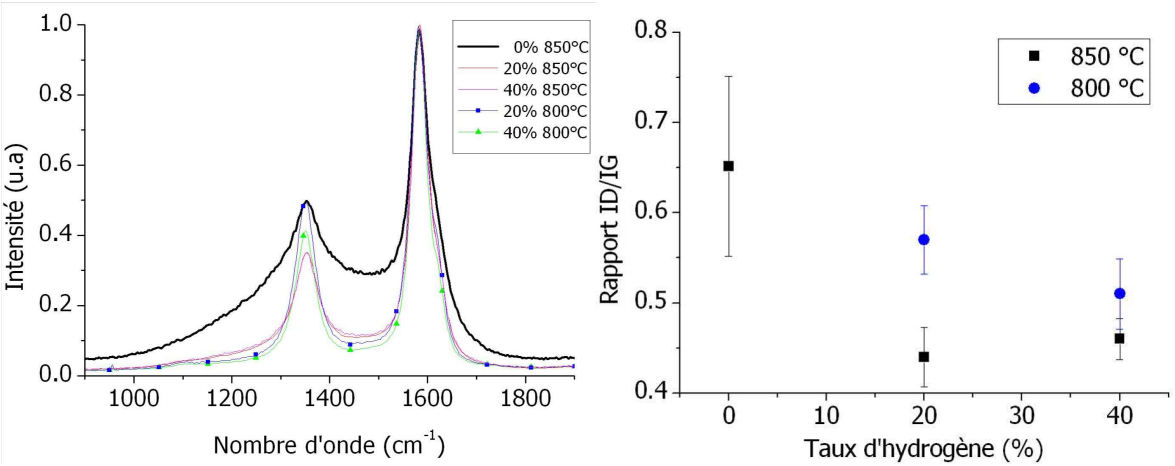


Figure 106 : Spectre Raman zoomé sur les bandes D et G (à gauche). Rapport des bandes D et G en fonction du taux d'hydrogène (à droite) à 850 et 800 °C.

Étude des phases catalytiques à base de fer

Les études par DRX, réalisées sur silicium ultrafin, montrent les mêmes résultats sous hydrogène à 800 et 850 °C. Ainsi, les phases habituellement rencontrées dans les échantillons synthétisés sous argon seul, à savoir Fe-α, Fe-γ, Fe_3C et de l'oxyde de fer sont présentes. Le pic à 3 $Å^{-1}$ présente un décalage similaire vers les plus fortes valeurs de nombre d'ondes (Q) lors d'ajout d'hydrogène. Cette partie du pic serait en faveur des phases Fe-α et Fe_3C.

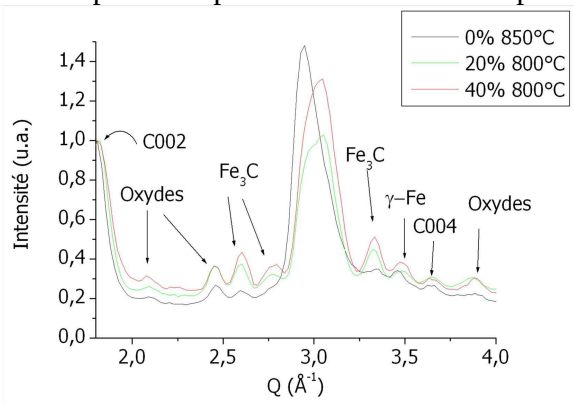


Figure 107 : Diffractogrammes réalisés sur tapis de NTC sur substrat de silicium ultrafins pour les synthèses à 20 et 40 % d'hydrogène à 800 °C en zone isotherme, normalisés sur la raie (002) du carbone.

➢ *Discussion*

Dans cette partie, nous avons exploré l'effet de l'ajout d'hydrogène dans le gaz porteur (argon) sur la croissance de NTC, à partir de notre dispositif de synthèse et pour des paramètres de référence (débit total de gaz à 1 $L.min^{-1}$, débit de la solution à 0,7 $g.min^{-1}$, concentration en ferrocène de 2,5 % en masse et température de 850 °C), puis en abaissant la température à 800°C.

En résumé, à 850 °C, l'ajout d'H_2 entraîne un décalage de la croissance vers la zone du four se situant en amont de la zone isotherme, qui est donc plus froide que la zone isotherme.

Pour 10 % d'H_2, la croissance est améliorée en termes de rendements mais au-delà de ce taux les rendements chutent. La première zone du four (en amont de la zone isotherme) conduit à la part la plus importante de la production, et génère des produits contenant une quantité de fer supérieure à ceux issus de la zone isotherme. Néanmoins, le rendement catalytique y est plus faible. Dès 10 % d'H_2, l'épaisseur des tapis ainsi que le diamètre des NTC diminuent, alors que le « degré de graphitisation » est amélioré. Les phases à base de fer présentes dans les échantillons sont Fe-α, Fe-γ, Fe_3C et des oxydes de fer. L'ajout d'H_2 semble favoriser les formes réduites ou carburées du fer à savoir Fe-α et Fe_3C.

Les synthèses à 800 °C, réalisées pour 20 et 40 % d'H_2, ont permis de déplacer le maximum de production des NTC dans la zone isotherme mais avec un rendement chimique global, des épaisseurs et un « degré de graphitisation » plus faibles qu'à 850°C. Le rendement catalytique est équivalent à 20 % d'H_2 pour les deux températures de synthèse et est plus faible à 40 % d'H_2 lorsque la température diminue. Ce phénomène semble lié à l'augmentation de la quantité de fer déposée en zone isotherme à 800 °C.

Dans le cas des synthèses à 850 °C, deux points attirent particulièrement notre attention, le déplacement de la croissance vers la zone du réacteur à plus basse température, et la forte diminution du diamètre externe des NTC. Concernant le décalage de la croissance vers la première partie du réacteur, elle semble corrélée au déplacement du dépôt des phases catalytiques vers les zones plus froides du réacteur. Pour expliquer ce phénomène revenons à la publication de Turnbull [Turnbull1967] qui démontre que l'hydrogène abaisse la température de décomposition du ferrocène par l'équation bilan suivante :

$$Fe(C_5H_5)_2 + nH_2 \rightarrow Fe + 2(C_5H_{5+n})$$

Équation 8: Équation bilan des réactions du ferrocène avec l'hydrogène.

Dans le mécanisme simple n=0, la liaison Fe-cycle dans la molécule de ferrocène est la plus faible et sous l'effet de la température les vibrations de cette liaison permettent sa rupture à 826 °C. Cette température de décomposition élevée est liée à l'instabilité et à la durée de vie limitée du groupement C_5H_5 qui aura tendance à vouloir rester lié au fer. Ainsi, l'ajout d'hydrogène vient stabiliser le radical qui pourra donc se dissocier complètement du fer à plus basse température et former des groupements C_5H_{5+n} tels que le cyclopentadiène C_5H_6 ou encore le cyclopentane C_5H_{10}. Dans ce travail, Turnbull calcule la stabilité pour le ferrocène, C_5H_5, C_5H_6 et C_5H_{10} à travers la variation de l'enthalpie libre de Gibbs. Nous avons transposé ses résultats sur la figure 108 en kilojoule et sur une échelle de température en degré Celsius.

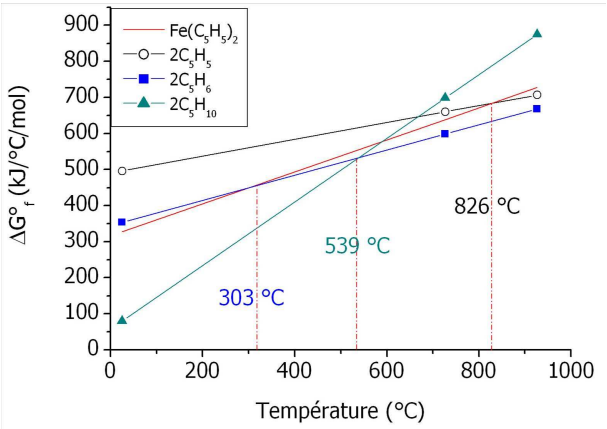


Figure 108 : Température de stabilité des composés de l'équation 8. Enthalpie libre de formation de Gibbs en fonction de la température.

Ce graphique présente trois cas de figure selon le taux d'H_2 dans le dispositif. Sans H_2, le ferrocène se décompose comme décrit précédemment (chapitre III-B) c'est-à-dire à 826 °C. Dans le cas d'un nombre de moles d'H_2 entre 1 et 5, le ferrocène sera stable jusqu'à 303 °C. Au dessus de cette température, le cyclopentadiène (C_5H_6) et le fer seront favorisés. Au delà des cinq moles d'H_2, le cyclopentane (C_5H_{10}) sera thermodynamiquement le plus stable à basse température, c'est à dire depuis l'ambiante jusqu'à 539 °C. Au-dessus de cette température, ce sera la forme cyclopentadiène (C_5H_6) qui sera stable. Ce modèle se place dans un cadre thermodynamique et ne tient pas compte de la cinétique de décomposition.
Dans notre cas, dès 10 % d'H_2 le nombre de moles d'H_2 est quarante-quatre fois plus élevé que celui de ferrocène. Le système se place donc, pour toutes les teneurs en hydrogène, dans le dernier cas de figure. Le ferrocène peut donc se décomposer à température ambiante en formant du fer et du C_5H_{10} sur les cinq premiers centimètres du réacteur (200 à 539 °C), puis à partir de cette localisation jusqu'à la fin de la zone isotherme la décomposition peut se faire en formant du C_5H_6. Concernant la possibilité d'une décomposition du ferrocène à température ambiante sous H_2, nous n'avons pas d'estimation de sa vitesse de décomposition, il est possible qu'elle se fasse très lentement à cette température. Néanmoins, l'augmentation de la température a pour effet d'accélérer le processus de décomposition et aux températures considérées (>200 °C), il est raisonnable de penser que la cinétique de décomposition est rapide.

Ce schéma considère un système simple, avec comme facteurs variables, le ferrocène, l'hydrogène et la température mais ne tient compte ni de la cinétique de décomposition, ni de la présence du toluène, ni d'éventuelles étapes intermédiaires de décomposition [KuwanaSaito2005]. Néanmoins, il explique bien l'augmentation de la quantité de fer dans la première partie du réacteur. Les expériences ont permis d'obtenir un dépôt présentant un aspect métallique jusqu'à environ 8 cm, qui une fois recuit sous air, laisse une quantité importante d'oxydes de fer incrustée dans la paroi du réacteur laissant penser qu'il s'agit d'un dépôt riche en fer. Ceci confirme bien qu'avec l'hydrogène la décomposition se fait dès l'entrée du four. Néanmoins, le dépôt du fer n'est pas le seul facteur nécessaire pour permettre la croissance de NTC. Il faut d'une part permettre le dépôt du fer sous la forme de nanoparticules et d'autre part être à une température permettant d'activer la décomposition catalytique du toluène. Pour cela, les conditions de température, de taux de carbone par rapport au fer et de réactivité des particules catalytiques doivent être réunies.

Quel que soit le taux d'H_2, le système se place dans le cas d'un nombre de moles d'H_2 bien supérieur à cinq, aussi il serait attendu que l'effet de H_2 sur la croissance des NTC ne dépende pas de son taux. Or, nous observons des variations fortes de la distribution des produits le long du réacteur et de leurs caractéristiques en particulier à 10 et 20 % d'H_2.

D'autres phénomènes doivent donc être pris en compte en plus de ceux intervenant au niveau de la décomposition du ferrocène. La meilleure qualité structurale des NTC obtenue sous H_2 ainsi que l'amélioration des rendements à 10 % d'H_2 semble indiquer que le rapport entre le carbone et le fer devient plus favorable parce que l'hydrogène empêche la décomposition du précurseur carboné [ReillyWhitten2006] ou qu'il consomme les espèces carbonées désordonnées. Au niveau de la décomposition de l'hydrocarbure, l'ajout d'hydrogène tend à défavoriser sa décomposition puisqu'il fait partie de ses produits de décomposition [ReillyWhitten2006]. Cela laisse à penser que dans notre système la quantité de fer envoyée serait légèrement insuffisante, et que l'ajout d'hydrogène à hauteur de 10 % permettrait de rééquilibrer le rapport entre le carbone et le fer en inhibant la décomposition du toluène. Au-delà de 10 % d'H_2 la décomposition limitée du toluène deviendrait un frein à la vitesse de croissance mais permettrait en contre partie de donner naissance à des NTC mieux structurés. Pour expliquer pourquoi la croissance peut avoir lieu à plus basse température on

peut évoquer la capacité de l'hydrogène à empêcher l'empoisonnement des nanoparticules catalytiques qui interviendrait rapidement à ces températures sans sa présence.

Concernant la diminution du diamètre externe des NTC, dès les premiers instants de la croissance, le diamètre des particules catalytiques observées sur le substrat est nettement plus faible sous hydrogène (à 40 %, diminution d'un facteur 2 par rapport à 0%). De plus, les analyses statistiques sur les échantillons issus de synthèses de 15 minutes à 850 °C ont révélé une diminution importante du diamètre externe des NTC lorsque H_2 est ajouté au gaz porteur. Celle-ci est d'abord modérée passant d'un centile 50 de 46 nm sans H_2 à 33 nm à 10% d'H_2, puis à partir de 20 % H_2 le centile 50 se stabilise autour de 20 nm et la distribution des diamètres des NTC se resserre fortement autour de cette valeur.

Plusieurs sources [Kaito1978,Heist2002,Lahmani2006] ont reporté que la densité du gaz porteur joue un rôle important sur la taille des particules formées. L'augmentation de la densité du gaz porteur aurait pour effet d'augmenter la taille moyenne des particules métalliques, au travers son influence sur les processus collisionnels à l'œuvre lors de l'étape de croissance des particules. Ce modèle s'applique essentiellement aux gaz inertes et ici l'effet chimique de l'hydrogène doit jouer un rôle important mais le fait de remplacer l'argon par un gaz plus léger doit être pris en compte. En considérant, les masses molaires des gaz utilisés, l'argon est à 40 $g.mol^{-1}$ et l'hydrogène à 2 $g.mol^{-1}$ Le fait de remplacer une part d'argon par de l'hydrogène devrait donc entraîner une réduction considérable du diamètre des particules de fer. La figure 109 permet de comparer l'évolution de la masse totale de gaz (somme de la masse de l'argon et de l'hydrogène envoyés par minute) et du diamètre externe des NTC (d50) en fonction du pourcentage d'H_2. La diminution du diamètre externe ne se fait pas linéairement avec la diminution de la densité du mélange gazeux. Il semble qu'à partir de 20 % d'H_2 l'effet maximal soit atteint avec 60 % de diminution du diamètre externe.

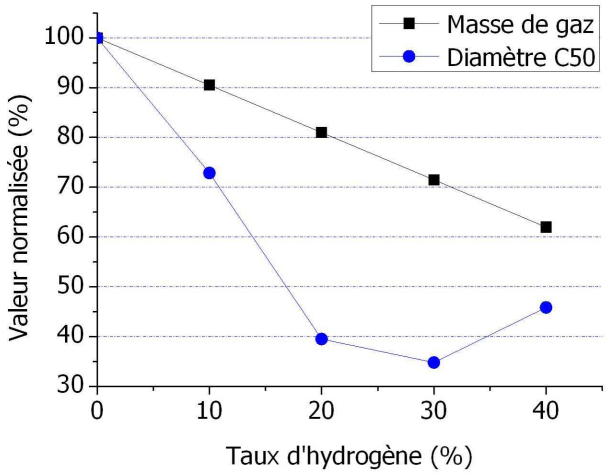


Figure 109 : Masse totale du gaz porteur et d50 du diamètre externe des NTC en fonction du taux d'hydrogène. Valeurs normalisées par rapport à la référence à 0 % d'hydrogène. 100% de la masse de gaz correspondant à la masse d'un litre d'argon envoyé par minute.

Ce modèle n'explique pas l'évolution du diamètre au-delà de 20 % d'H_2 qui atteint une valeur minimale alors que la masse totale de gaz diminue encore. Rappelons tout de même que le diamètre considéré ici est celui des NTC donc des particules qui ont données lieu à la croissance. Il est possible qu'une gamme de NTC très fins ne soit pas prise en compte lors de nos mesures. Il est également possible que cela soit lié au mode de germination et croissance qui ne permettrait pas d'aller en deçà de ces valeurs.

Conclusion

À travers cette étude, nous avons mis en évidence que l'ajout d'hydrogène joue un rôle complexe car il modifie les réactions chimiques et physiques de notre système. D'un point de vue chimique, il a pour effet de diminuer fortement la température de décomposition du ferrocène [Turnbull1967] et aurait des conséquences inhibitrices sur celle du toluène [ReillyWhitten2006]. D'un point de vue, physique, d'une part la densité du gaz porteur est fortement diminuée ce qui agit directement sur les phénomènes collisionnels et donc sur la croissance des particules catalytiques, de plus la décomposition du ferrocène à plus basse température modifie les conditions de germination et croissance des particules catalytiques.

Ainsi, l'ajout d'hydrogène à hauteur de 10 % dans le gaz porteur permet d'augmenter le rendement chimique global, pour un rendement catalytique équivalent à la synthèse réalisée sans hydrogène alors qu'au-delà de ce taux d'hydrogène, les rendements chutent. Dès 10 % d'hydrogène, l'épaisseur des tapis de NTC mesurés en zone isotherme diminue. Néanmoins, le nombre de défauts des produits obtenus diminue significativement. Notre hypothèse est que l'hydrogène a, en partie, pour effet d'inhiber la décomposition du toluène [ReillyWhitten2006], ce qui à 10 % d'hydrogène aurait pour conséquence de permettre un rapport entre le carbone et le fer plus favorable mais qui au-delà limiterait en trop grande quantité l'apport en espèces carbonées.

L'ajout d'hydrogène a également un effet fort du le diamètre externe des NTC dont la valeur diminue significativement, ce qui s'accompagne d'un resserrement de la distribution en diamètre des NTC par rapport à la synthèse sans hydrogène (sans hydrogène le d90 est égale à 90 nm contre 40 nm à 30 % d'hydrogène). Cette forte diminution est attribuée à celle des particules catalytiques qui peut s'expliquer, en partie, par la forte diminution de la densité du gaz porteur lorsque le taux d'hydrogène augmente [Lahmani2006].

Concernant les espèces catalytiques, l'hydrogène joue un rôle important dans la décomposition du ferrocène en diminuant de façon importante la température à laquelle elle se produit [Turnbull1967]. Ainsi, la germination et croissance des particules catalytiques se fait majoritairement en amont de la zone isotherme, ce qui a pour effet de déplacer la production de NTC dans cette zone. Le décalage de la production vers la zone isotherme peut être obtenu en abaissant la température de synthèse. Notons que cette décomposition à plus basse température peut également jouer un rôle sur la taille des particules catalytiques mais il est difficile d'en estimer les conséquences. L'obtention d'une croissance des NTC semble d'une part liée à la présence des particules catalytiques en plus grande quantité mais aussi à l'action de l'hydrogène qui empêche d'avoir un excès de carbone qui entraînerait à ces températures la désactivation des particules catalytiques.

L'effet des propriétés réductrices de l'hydrogène sur la phase catalytique est masqué par l'oxydation qu'elles subissent lors du refroidissement lent. Ainsi les phases observées sont celle habituellement analysées pour un refroidissement inertiel. Il serait nécessaire d'approfondir cet aspect par la réalisation de synthèse ayant subit un refroidissement par trempe thermique et d'associer des techniques locales aux analyses par DRX.

La complexité des phénomènes induits par l'hydrogène, nous empêche de conclure sur son effet dans l'amélioration de la croissance que ce soit en termes de rendements, de vitesse de croissance ou de qualité structurale car il faudrait optimiser les conditions de synthèse avec l'ajout d'hydrogène. Néanmoins en terme de diminution des diamètres externes, leur homogénéisation, ainsi que l'amélioration de leur qualité structurale sont des aspects très intéressant pour la maîtrise des caractéristiques des NTC.

B- RÔLE DE L'AMMONIAC

Pour cette étude trois séries de synthèses ont été réalisées avec des teneurs en ammoniac dans le gaz porteur variant entre 5 et 40 % en volume. La première d'une durée de 15 minutes est dédiée plus particulièrement à l'étude de l'effet de l'ammoniac sur les phases carbonées. La deuxième et la troisième sont des synthèses de 3 minutes, avec, dans un cas, un refroidissement inertiel et dans un autre un refroidissement par trempe thermique (tableau 11). A ces séries, s'ajoute une synthèse séquencée en faisant varier la durée de chaque séquence (30 min puis 15 min, voir protocole au chapitre II) de façon à vérifier si sous ammoniac le mécanisme de croissance par la base est maintenu. Les autres paramètres restent ceux d'une synthèse de référence avec le système Pyrosol à savoir une température de 850 °C, un débit total de gaz porteur de 1 $L.min^{-1}$ et une concentration en ferrocène de 5 % en masse dans le toluène. Des substrats en quartz et en silicium ont été placés à des localisations identiques pour être comparables d'une synthèse à l'autre.

Synthèse	% NH3	Refroidissement	Durée
N-S1-0	0	lent	15min
N-S1-5	5	lent	15min
N-S1-10	10	lent	15min
N-S1-15	15	lent	15min
N-S1-20	20	lent	15min
N-S1-25	25	lent	15min
N-S1-30	30	lent	15min
N-S1-35	35	lent	15min
N-S1-40	40	lent	15min
N-S2-10	10	lent	3min
N-S2-20	20	lent	3min
N-S2-30	30	lent	3min
N-S2-40	40	lent	3min
N-S3-20	20	Trempe	3min
N-S3-30	30	Trempe	3min
N-S3-40	40	Trempe	3min
N-Bi-20	20	lent	30+15min

Tableau 11 : Paramètres de synthèse des expériences réalisées sous ammoniac (S1 : série 1, S2 : série 2, S3 : série 3, Bi : synthèse séquencée).

➢ *Synthèses de longue de durée*

Effet de l'ammoniac sur les phases carbonées

La masse de produits récoltée ainsi que la masse de fer qu'ils contiennent sont reportées sur la figure 110. De façon générale, l'ajout d'ammoniac entraîne une diminution significative de la masse de produit collecté. Ceci se manifeste dès 5% d'ammoniac où la masse est divisée par quatre par rapport à une synthèse sans ammoniac. La masse de produit évolue de façon particulière avec l'augmentation d'ammoniac dans le gaz porteur. Elle présente deux maxima à 20 et 35 % d'ammoniac et trois minima à 10, 30 et 40 % d'ammoniac. La synthèse 20 % d'ammoniac est la plus productive avec 150 mg de produits récoltés. La masse de fer est également fortement diminuée lorsque l'ammoniac est ajouté dans le gaz porteur. Son évolution avec la teneur en ammoniac est similaire à celle de la masse de produits collectés mais le deuxième minimum se trouve à 25 % d'ammoniac au lieu de 30 %. Ainsi, les rendements, global et catalytique (figure 110), sont inférieurs à ceux obtenus pour des synthèses sans ammoniac, et leur évolution en fonction de la teneur en ammoniac est similaire à celle de la masse de produits et la masse de fer.

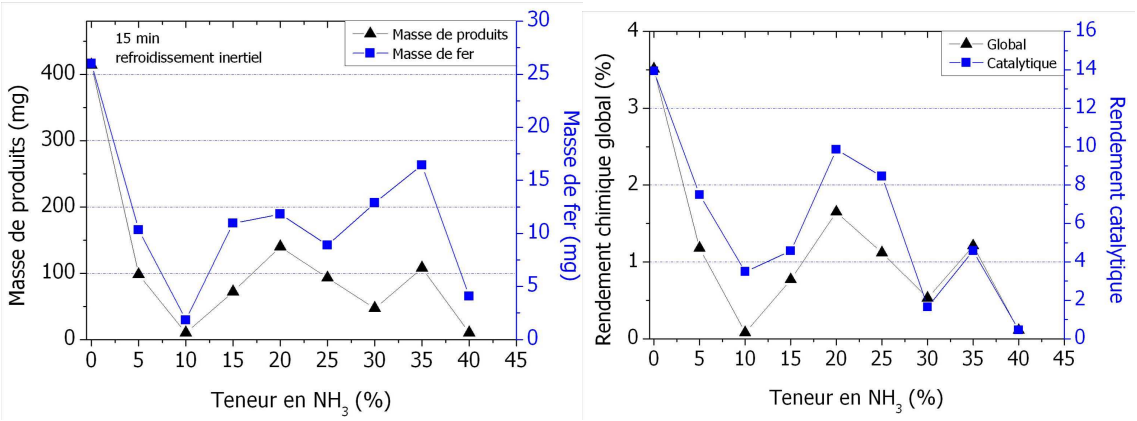


Figure 110 : à gauche, masse de fer et des produits issus des synthèses de la série 1 de 15 minutes en fonction du taux volumique d'ammoniac dans le gaz porteur en pourcentage volumique. À droite, le rendement chimique et catalytique.

Morphologie, taille et structure

Les observations au MEB d'échantillons synthétisés sur substrats de silicium pour des taux d'ammoniac de 10, 20, 30 et 40 % sont présentées (figure 111) En termes de propreté, les tapis obtenus à 10 et 40 % d'ammoniac présentent sur le dessus une quantité de sous-produits importante alors que les tapis synthétisés à 20 et 35 % d'ammoniac sont propres.

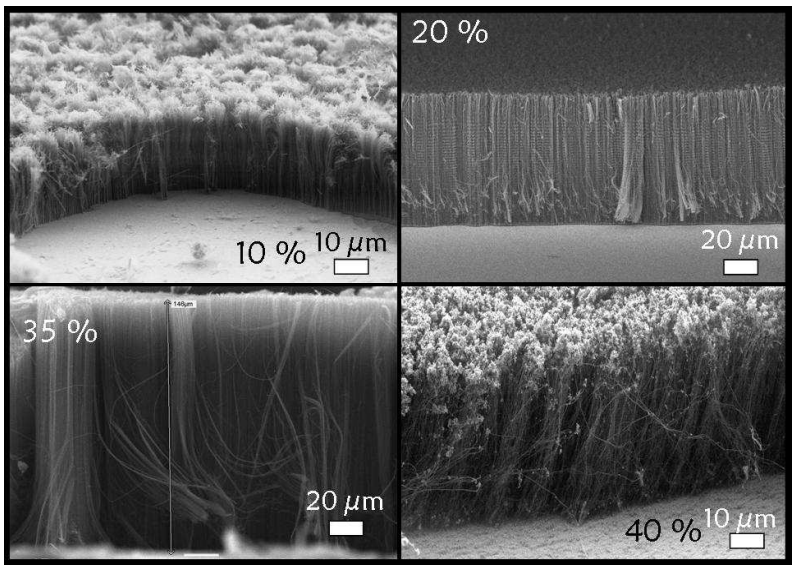


Figure 111 : Images MEB des tranches de tapis de NTC pour les synthèses réalisées à 10, 20, 35 et 40 % d'ammoniac.

De façon générale, l'épaisseur des tapis est inférieure à celle des tapis synthétisés sans ammoniac. De plus, l'épaisseur des tapis ne varie pas linéairement avec la teneur en ammoniac. En effet, le graphique de la figure 112 montre une évolution similaire à la masse de produit avec la présence de minima à 10, 30 et 40 % d'ammoniac et de maxima à 20 et 35 %. La vitesse de croissance varie, ainsi, entre 1,7 et 9,3 µm.min^{-1} avec l'ajout d'ammoniac dans la gamme considérée ce qui est inférieure à la valeur obtenue dans les même conditions sans ammoniac de 14,5 µm.min^{-1}.

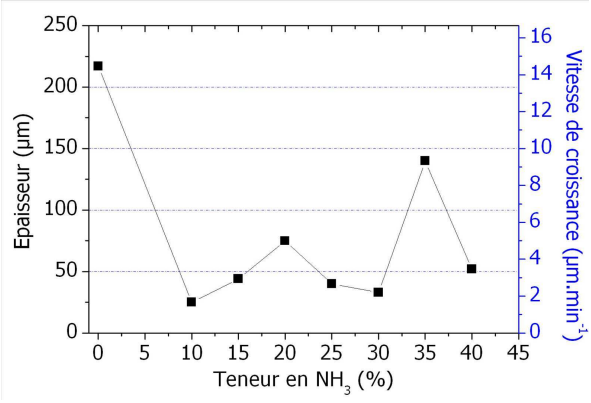


Figure 112 : épaisseur et vitesse de croissance en fonction du taux d'ammoniac. Même courbe se lisant sur deux échelles.

L'observation à fort grandissement du milieu de la tranche des tapis de NTC montre, à 10 % d'ammoniac, des diamètres de NTC plus élevés comparés à ceux obtenus pour 20 et 40 %. De plus, à 20 % d'ammoniac la densité en NTC parait plus importante. À 40 % d'ammoniac, des particules de taille importante (~ 1 µm) sont accrochées aux NTC.

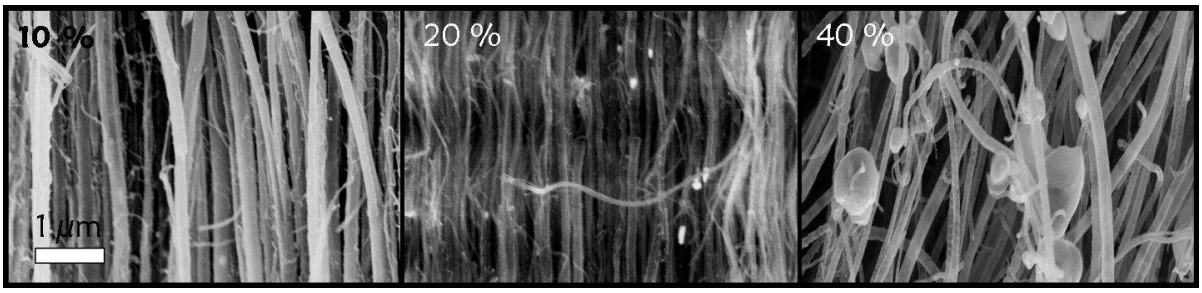


Figure 113 : Images MEB du milieu du tapis de NTC.

À la base des tapis nous avons observé des particules accrochées aux NTC. À 10 % d'ammoniac, il est difficile de distinguer des particules individuelles et une couche continue sépare le substrat des NTC. À 20 % d'ammoniac, le tapis de NTC s'est détaché du substrat, ce qui permet de distinguer des particules au bout des NTC de forme aplatie et qui sont homogènes en taille. À 40 % d'ammoniac, une grande quantité de particules de forme allongée perpendiculairement au substrat sont restées solidaires du substrat et leur taille est très hétérogène.

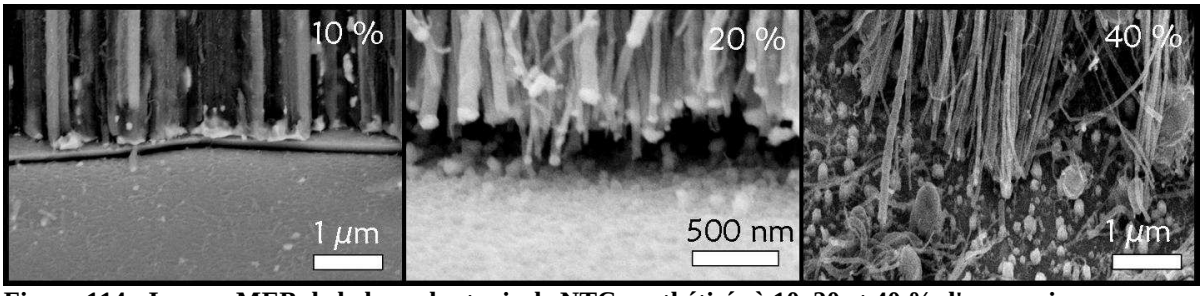


Figure 114 : Images MEB de la base des tapis de NTC synthétisés à 10, 20 et 40 % d'ammoniac.

Les observations par MET (figure 115), montrent une évolution significative de la morphologie des NTC avec l'augmentation d'ammoniac. Jusqu'à 5 % d'ammoniac la morphologie tubulaire de NTC multi-feuillets est conservée, avec un cœur central bien défini et un remplissage partiel par des segments contenant du fer. Au-delà de 5 % d'ammoniac, des NTC présentant une morphologie « bambou » se forment avec un cœur central compartimenté

formant des « cellules ». L'obtention de NTC de type « bambou » avec l'ajout d'ammoniac a déjà été observé pour des synthèse de CCVD de gaz [Li2001b,WangWang2006,Wei2006,Tao2007]. La morphologie des cellules varie avec la teneur en ammoniac : en dessous de 20% le contour des cellules est relativement droit et la morphologie des NTC s'apparente à une échelle, alors qu'au delà de 20% d'ammoniac le contour des cellules est courbé. De plus, l'ajout d'ammoniac entraîne un élargissement du cœur central qui est vide (absence de particules contenant du fer).

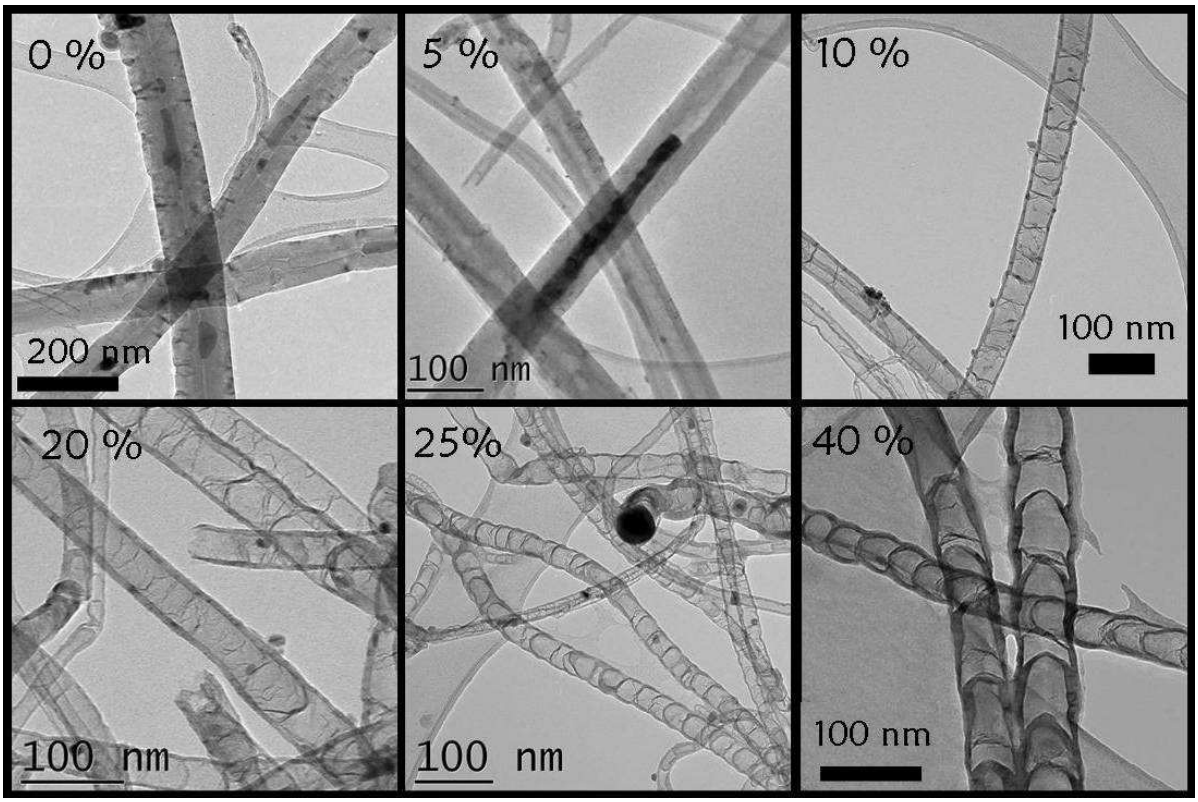


Figure 115 : Images MET des NTC en fonction du taux d'ammoniac.

Les observations en METHR montrent que les « cellules » sont formées de feuillets de graphène plus ou moins courbés. Lorsque le taux d'ammoniac augmente, le nombre de feuillets courbés augmente, le diamètre interne s'élargit et le nombre de feuillets externes diminue (figure 116). Ainsi, jusqu'à 20 % d'ammoniac le nombre de feuillets fermant les « cellules » est faible comparé à ceux qui constituent les parois externes du NTC. Au dessus de 20 %, les « cellules » sont mieux définies et de taille plus régulière au sein d'un même NTC. Les feuillets de graphène constituant les « cellules » sont plus courbés, et les parois externes ne sont plus rectilignes ni continues. À 40 % d'ammoniac une structure complètement cellulaire est observée.

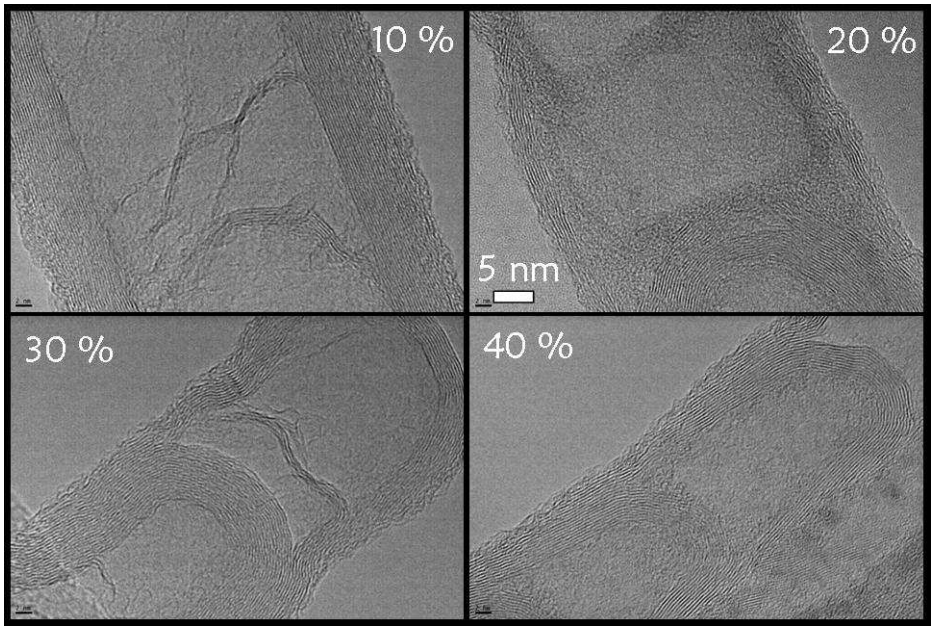


Figure 116 : Images en METHR de la structure des NTC synthétisés sous ammoniac.

Afin de quantifier l'évolution des diamètres externes et internes une étude statistique a été menée. Concernant le diamètre externe, les histogrammes pour les échantillons obtenus à 10 et 30 % d'ammoniac (figure 117), montrent une évolution continue de la distribution en diamètre des NTC avec un élargissement de la distribution vers les diamètres élevés. À 20 et 40 % d'ammoniac, il semble y avoir deux populations de NTC, l'une centrée sur de faibles valeurs de diamètres (autour de 30 nm) et l'autre centrée vers de plus fortes valeurs de diamètres (autour de 70). L'ajout d'ammoniac entraîne donc une variation forte des diamètres externes des NTC qui dépend du taux d'ammoniac utilisé. Concernant le diamètre interne, la distribution est très large et se décale progressivement vers les forts diamètres lorsque le taux d'ammoniac augmente.

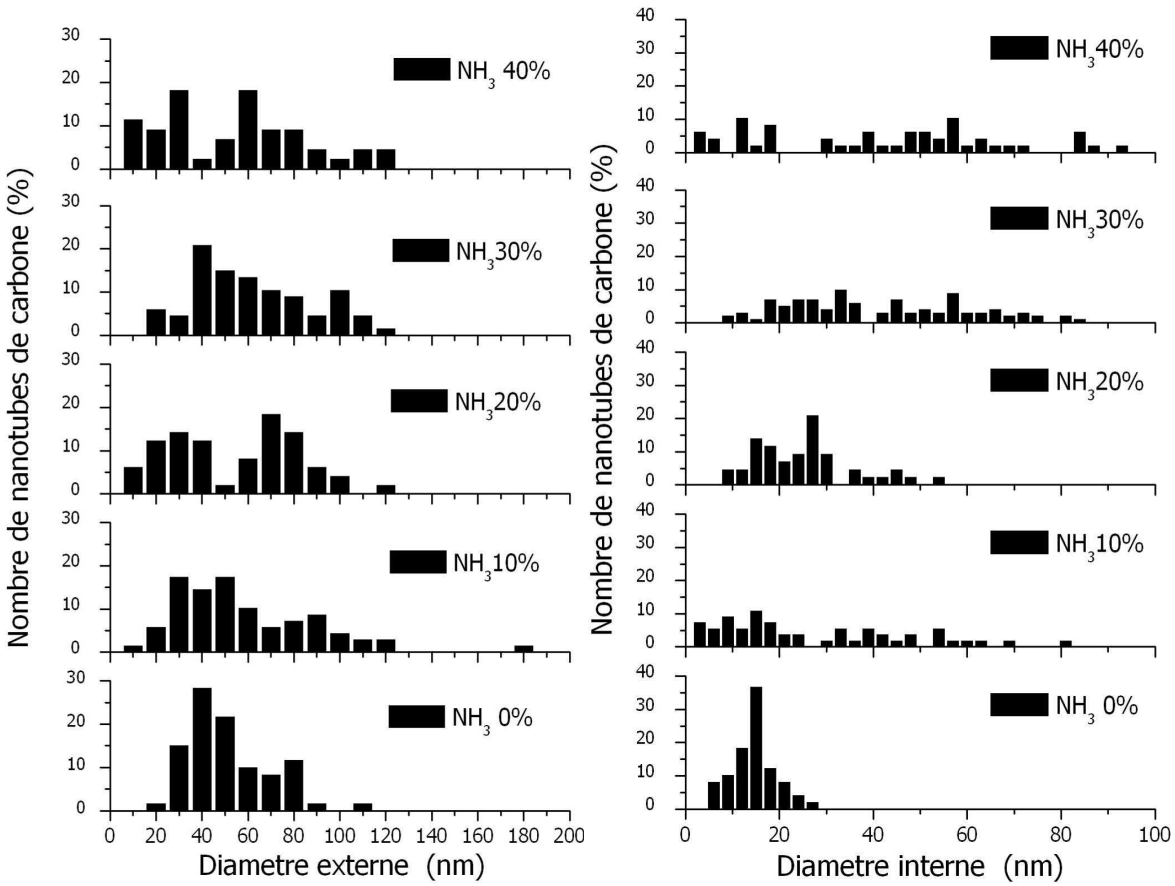


Figure 117 : Histogramme des distributions de diamètres externes (à gauche) et interne (à droite) en fonction du taux d'ammoniac.

Compte tenu de la distribution large des diamètres externes et internes, il est difficile de se baser sur une valeur qui serait représentative de la distribution pour les différents taux d'ammoniac. Nous utiliserons donc la valeur moyenne des diamètres pour comparer les synthèses entre elles qui est conceptuellement la plus simple. Ainsi, le diamètre externe moyen évolue de manière saccadée avec des maxima à 10 et 30 % d'ammoniac et des minima à 5, 25 et 35 % d'ammoniac. Le diamètre interne évolue de façon comparable à la seule différence que le premier maximum est situé à 15 % d'ammoniac.

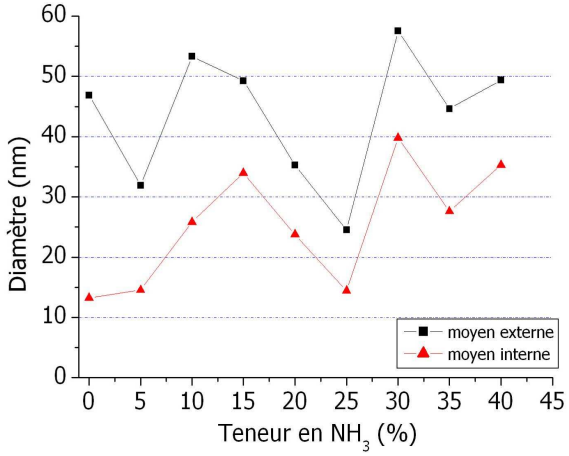


Figure 118 : Moyennes des diamètres externes et internes en fonction de la teneur en ammoniac.

Analyse de l'insertion d'azote par XPS

Nous avons réalisé des analyses sur le dessus des tapis de NTC par XPS. Ainsi, nous avons mis en évidence la présence des éléments Fe, C, O et N. Concernant le signal 1s de l'azote, il se compose majoritairement de trois contributions venant des liaisons suivantes :

- Entre 398 et 399 eV, apparaissent les liaisons de l'azote avec le carbone dites pyridiniques et pyrroliques de type sp3 qui correspondent à des zones de défauts respectivement sous la forme de trous ou de courbures du plan de graphène [Hellgren2001].
- À 401 eV, l'énergie de liaison correspond aux liaisons, de l'azote avec le carbone, de type sp2 dites graphitiques. Dans ce cas l'azote substitue le carbone au niveau des cycles aromatiques.
- À 405 eV, le pic est attribué selon les sources à de l'azote gazeux N_2, soit à des nitrates NO_x [Hueso2007].

Afin de tenir compte, de la quantité de produits carbonés analysés, qui n'est pas équivalente entre les échantillons, l'évolution du taux d'azote et de fer est présentée par rapport à celui du carbone.

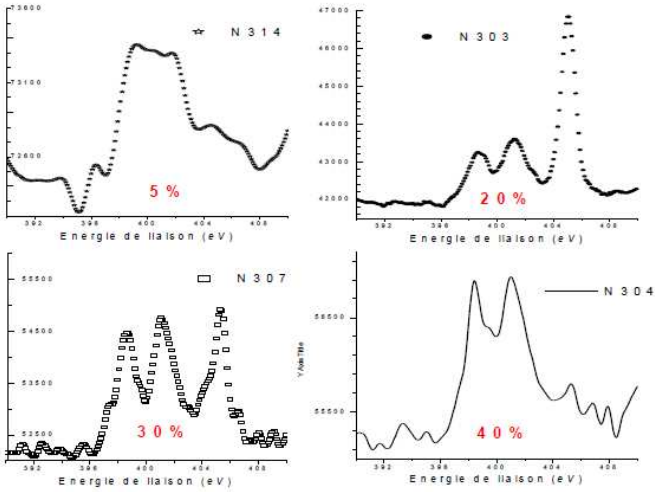


Figure 119 : Signal XPS au seuil 1s de l'azote.

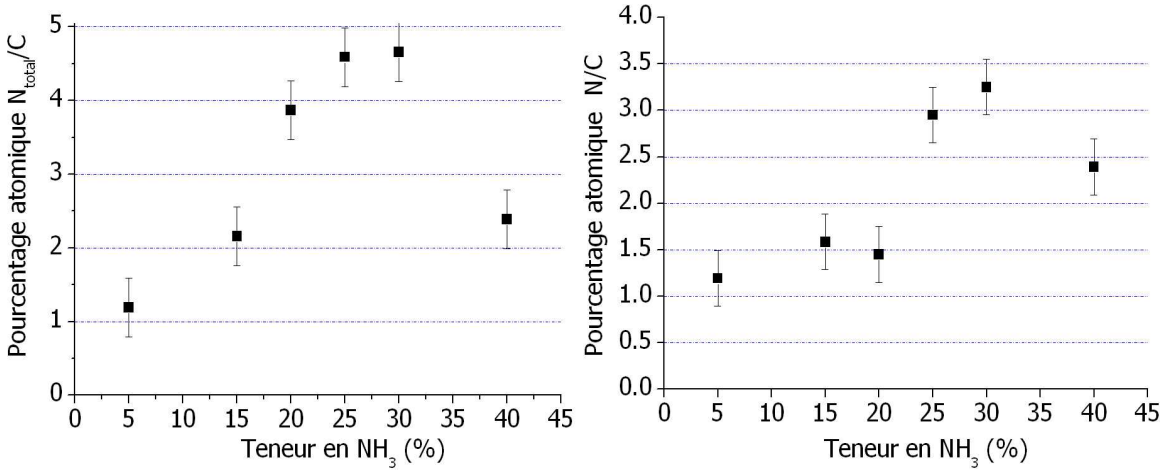


Figure 120 : à gauche, rapport entre le signal total de l'azote et celui du carbone. À droite, rapport du signal de l'azote inséré dans la structure du carbone et du carbone contenus dans les échantillons en fonction du taux d'ammoniac.

L'analyse quantitative des spectres XPS permet de calculer le pourcentage atomique de chaque élément présent dans l'échantillon. Le taux d'insertion d'azote dans les échantillons peut être déduit du rapport entre le pourcentage atomique de l'azote et celui du carbone. L'insertion d'azote dans les échantillons est extraite des signaux obtenus pas XPS (figure 119). La quantité totale d'azote contenue dans les tapis de NTC, dans le cas où toutes les contributions sont prises en compte (figure 120 à gauche), suit une évolution plutôt en cloche. Le maximum d'azote contenu est alors de 4,3 % atomique. Il est possible de n'extraire que les contributions faisant intervenir une liaison avec les atomes de carbone (types graphitiques, pyridiniques et pyrroliques) qui correspond donc au signal d'azote inséré dans les structures carbonées. L'évolution du taux d'azote inséré (figure 120, droite) semble se diviser en deux régimes : entre 5 et 20 % d'ammoniac le taux d'azote inséré est relativement constant autour d'une valeur de 1,4 % atomique, puis entre 25 et 40 % le taux d'insertion augmente au dessus de 2,4 %. Ainsi, l'insertion maximale atteinte est de 3,3 % atomique pour un taux d'ammoniac envoyé de 30 %. La synthèse à 20 % d'ammoniac contient donc une forte contribution liée au signal qui est attribué à l'azote sous sa forme gazeuse N_2 ou à des nitrates NO_x.

Effet de l'ammoniac sur les phases à base de fer

Pour la série d'une durée de 15 minutes, les analyses en DRX en transmission ont été réalisées pour toutes les teneurs en ammoniac. Trois cas de figures se distinguent : entre 0 et 25 % d'ammoniac, les phases présentes ne subissent pas de changement significatif par rapport à celles identifiées dans le cas des échantillons synthétisés sans ammoniac (soit Fe-α, Fe-γ, Fe_3C et oxydes de fer) ; À partir de 35 %, le signal de Fe-α augmente fortement et à 40 % cette forte augmentation de Fe-α s'accompagne de l'apparition de la phase ε-Fe_xN [Kano2001,Li2004]. Sur le diffractogramme de la figure 121, sont reportés les cas à 20 et 40 % d'ammoniac.

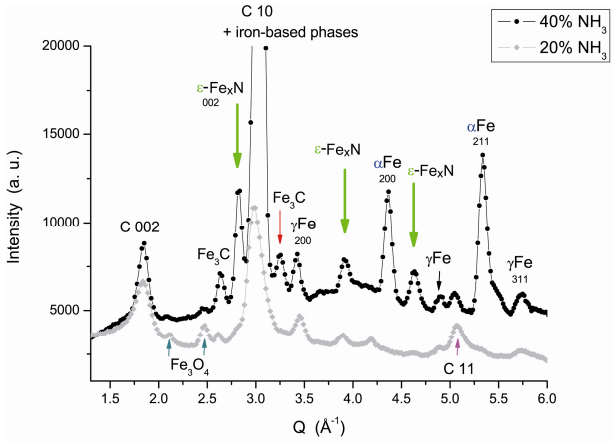


Figure 121 : Diffractogrammes réalisés en transmission à 20 et 40 % d'ammoniac.

➢ *Synthèses de courte de durée*

Afin d'approfondir l'étude des phases à base de fer réellement catalytiques, nous avons réalisé des synthèses de 3 minutes pour lesquelles l'accès aux particules catalytiques est plus facile. Les deux types de refroidissement, inertiel et par trempe, ont été appliqués (cf. tableau 11). La série qui a subi une trempe thermique sera présentée de façon plus approfondie par DRX, MEB, MET et STEM/EELS que la série réalisée avec un

refroidissement inertiel pour laquelle nous ferons référence essentiellement lors de la présentation des analyses en DRX.

Effet de l'ammoniac sur les phases carbonées

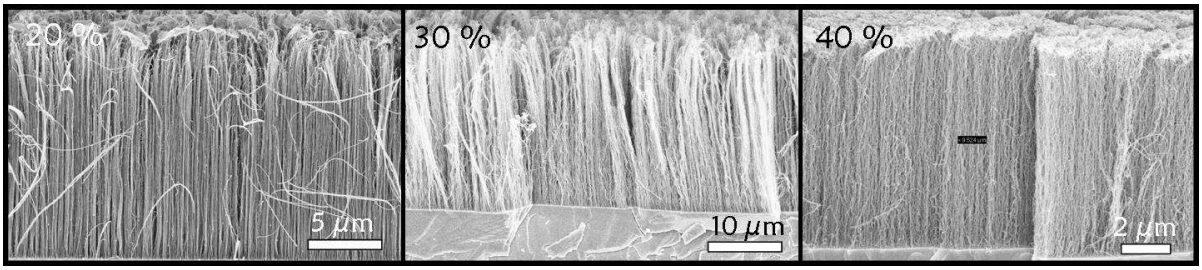


Figure 122 : Images MEB des tapis obtenus pour la série 3 sur substrat de silicium ayant subi une trempe thermique à 20, 30 et 40 % d'ammoniac.

Pour l'échantillon obtenu pour 20% d'ammoniac, la vitesse de croissance des tapis est comparable à celle obtenue pour les échantillons synthétisés pendant 15 min alors que dans le cas de 30 % d'ammoniac la vitesse de croissance est plus importante pour l'échantillon synthétisé pendant une courte durée. Il semblerait donc que la synthèse à 30 % d'ammoniac qui est un minimum en termes de rendements et d'épaisseur pour les synthèses de 15 minutes n'ai pas une vitesse de croissance constante et serait rapidement inhibée.

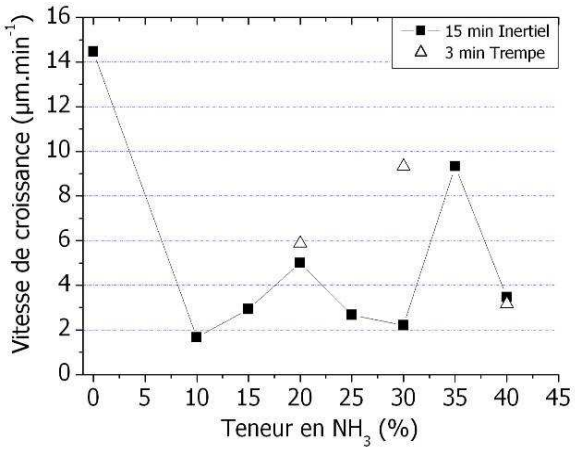


Figure 123 : Vitesse de croissance pour la série de 15 minutes (S1) et de 3 minutes (S3) en fonction de la teneur en ammoniac.

En terme de propreté, les trois échantillons issus des synthèses à 20, 30 et 40 % d'ammoniac, ne contiennent quasiment pas de sous-produits. Concernant l'alignement des NTC, il se dégrade avec l'augmentation du taux d'ammoniac (figure 124).

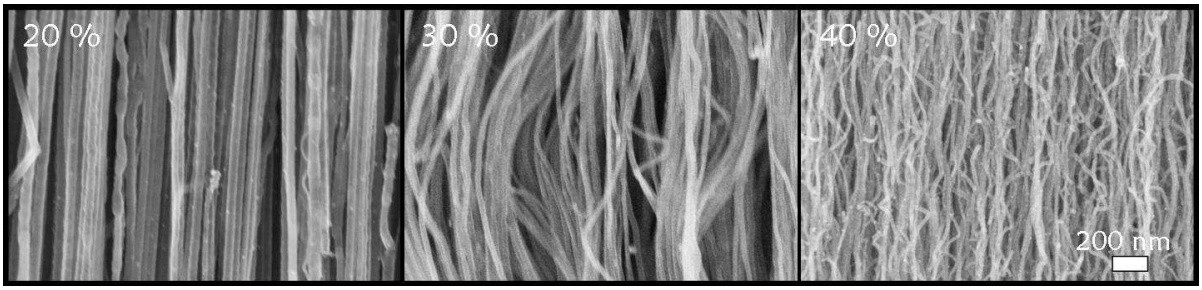


Figure 124 : Images MEB du milieu des tapis obtenus pour la série 3 ayant subi une trempe thermique à 20, 30 et 40 % d'ammoniac.

Nous avons réussi à disperser les tapis de NTC tout en conservant l'alignement des NTC, grâce à quoi nous avons pu, dans de très bonnes conditions, observer localement par MET les particules situées à la base des tapis (figure 125). D'une façon générale, elles ont une forme allongée, ce qui est cohérent avec les observations en MEB (figure 114) des échantillons obtenus pendant 15 min. Cependant, il est difficile de faire ressortir une tendance de morphologie des particules en fonction de la teneur en ammoniac.

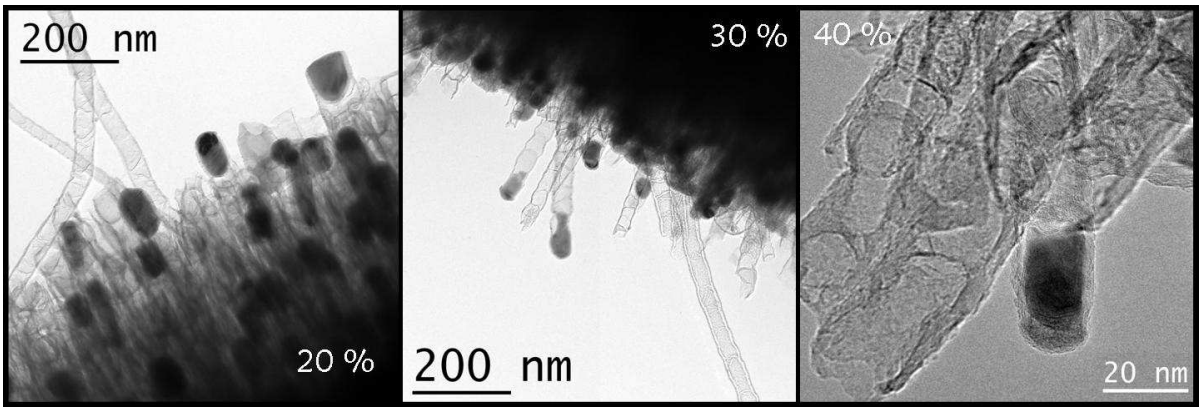


Figure 125 : Images MET des particules en bout de NTC pour les synthèses de la série 3 ayant subi une trempe thermique à 20, 30 et 40 % d'ammoniac.

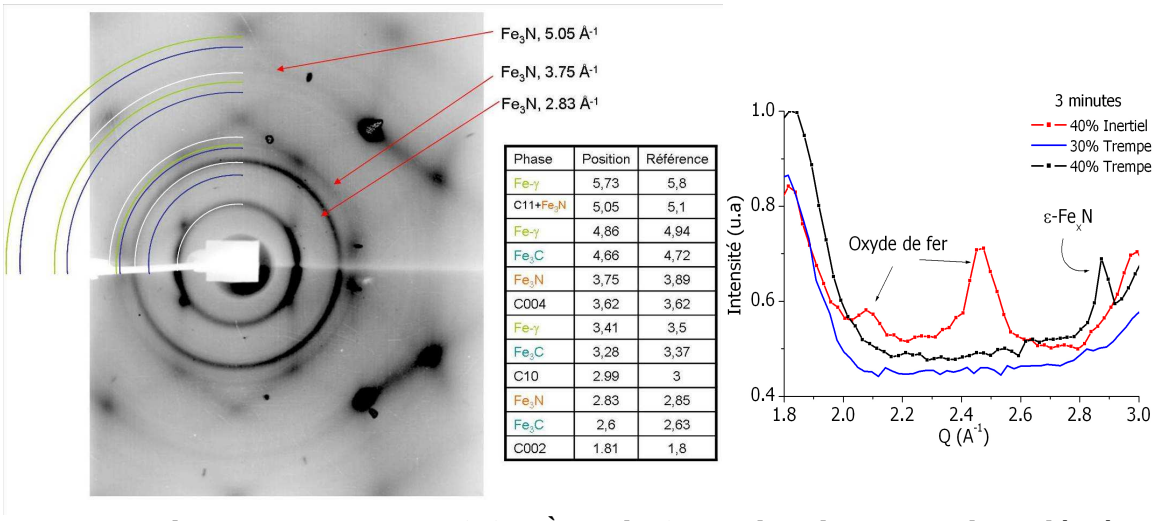
Effet de l'ammoniac sur les phases à base de fer

Analyses globales DRX et XPS

Par DRX, nous avons analysé les deux séries d'échantillons obtenus pendant 3 minutes pour les deux types de refroidissement. Sur le graphique de la figure 126 (à droite) sont reportées les données obtenues pour trois échantillons. Les résultats concernant l'échantillon obtenu pour 40 % d'ammoniac pour un refroidissement inertiel sont représentatifs des résultats obtenus pour ce type de refroidissement. Puis, pour la série refroidie par trempe thermique, sont reportées les données pour un taux de 30 et 40 % d'ammoniac.

Lors de refroidissement inertiel, les phases à base de fer présentes sont de l'oxyde de fer en majorité, de la cémentite (Fe_3C) et du Fe-γ. Lorsque le refroidissement inertiel est remplacé par une trempe thermique, alors en dessous de 40 % d'ammoniac les phases détectées sont la cémentite (Fe_3C) et le Fe-γ. L'oxyde de fer n'est pas détecté, ce qui est cohérent avec les résultats de la partie 1 du présent chapitre. À 40 % d'ammoniac, la phase ε-Fe_xN s'ajoute à la cémentite (Fe_3C) et au Fe-γ. Notons que la quantité de matière est très faible et malgré l'épaisseur de 10 µm du substrat de silicium ultrafin son signal devient prédominant pour les valeurs de Q supérieure à 3,5 $Å^{-1}$, ce qui nous empêche d'observer si le Fe-α est présent.

Compte tenu de la quantité de matière très faible les profils extraits des diffractogrammes bidimensionnels ne rendent pas toujours compte de toutes les phases observées sur l'image-plate. Le signal dû au substrat de silicium ultrafin n'est plus négligeable. C'est pourquoi notamment, le profil de la synthèse à 30 % d'ammoniac ne fait pas ressortir le signal de la cémentite. Pour le signal de l'échantillon obtenu à 40 % d'ammoniac trempé, l'image-plate est donc reportée figure 126 gauche pour rendre compte de toutes les phases observées.



Phase	Position	Référence
Fe-γ	5,73	5,8
C11+Fe_3N	5,05	5,1
Fe-γ	4,86	4,94
Fe_3C	4,66	4,72
Fe_3N	3,75	3,89
C004	3,62	3,62
Fe-γ	3,41	3,5
Fe_3C	3,28	3,37
C10	2.99	3
Fe_3N	2.83	2,85
Fe_3C	2,6	2,63
C002	1.81	1,8

Figure 126 : Analyses par DRX en transmission. À gauche, image-plate obtenue pour la synthèse à 40 % d'ammoniac, d'une durée de 3 minutes avec un refroidissement par trempe thermique. À droite, diffractogrammes obtenus entre 1,8 et 3 $Å^{-1}$ pour les synthèses à 40 % d'ammoniac pour les deux types de refroidissement et la synthèse à 30 % d'ammoniac refroidi par trempe.

En ce qui concerne l'analyse XPS au seuil 2p du fer (figure 127), pour les trois teneurs en ammoniac la contribution des liaisons métalliques Fe-Fe ou Fe-Si est présente vers 706,7 eV. Puis à 30 et 40 % d'ammoniac s'ajoute une contribution entre 710 et 713 eV correspondant à des transferts de charge pouvant venir soit d'une oxydation, soit d'une nitruration du fer.

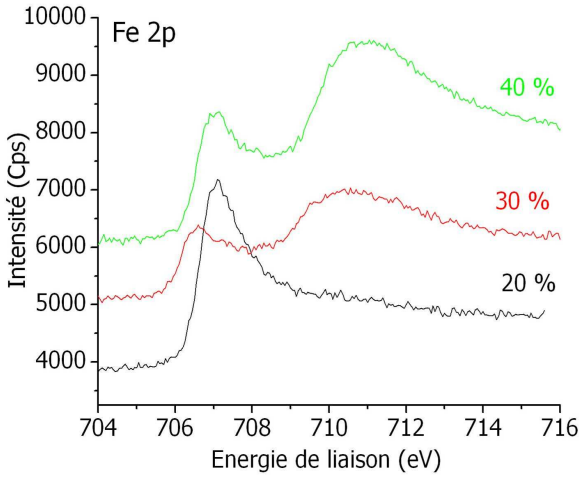


Figure 127 : Spectre XPS au seuil du fer pour les synthèses thermiquement trempées, à 20, 30 et 40 % d'ammoniac.

Analyses locales par METHR et EELS

Nous avons analysé en parallèle la synthèse à 20 et 40 % d'ammoniac. Les échantillons issus de la synthèse à 20 % d'ammoniac ne contenant pas la phase Fe_xN, nous nous sommes concentrés sur l'échantillon obtenu à 40 % d'ammoniac et refroidi par trempe.
Localement, les observations par METHR ont permis de mettre en évidence une forme particulière pour les particules catalytiques. Elles sont le plus souvent très allongées (figure 128) et le bord opposé à la base du NTC est très droit et est orienté perpendiculairement à l'axe du NTC. Elles sont entourées par très peu de feuillets de graphène, voir aucun feuillet dans la partie correspondante à la base du NTC. Elles se composent de deux parties. La partie

à l'extrémité du NTC, qui n'est entourée d'aucun feuillet de graphène, présente des distances interplan mesurées à 2,73 et 2,97 Å avec un angle entre les deux familles de plan de 110 ° qui pourrait correspondre à un oxyde de fer. La partie au dessus comporte des plans cristallins qui sont orientés perpendiculairement à l'axe du NTC. La distance interplan mesurée est de 1,99 Å qui pourrait correspondre à une phase Fe_4N d'après les fiches JCPDS.

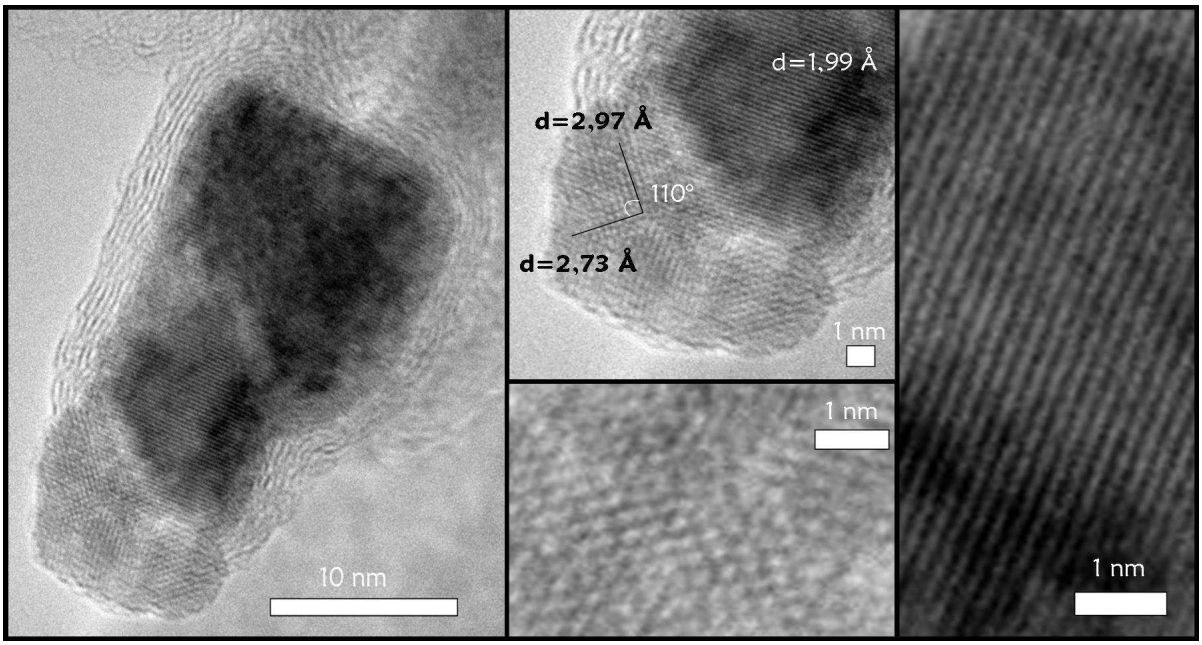


Figure 128 : Particule catalytique caractéristique à 40 % de NH_3. À gauche, observation globale de la particule, au centre en haut mesure des distances interplan, en bas, détail de la phase en bout de particule. Tout à droite, détail de la phase de cœur avec une distance interplan de 1,99 Å.

La composition des particules catalytiques a été déterminée localement par EELS.

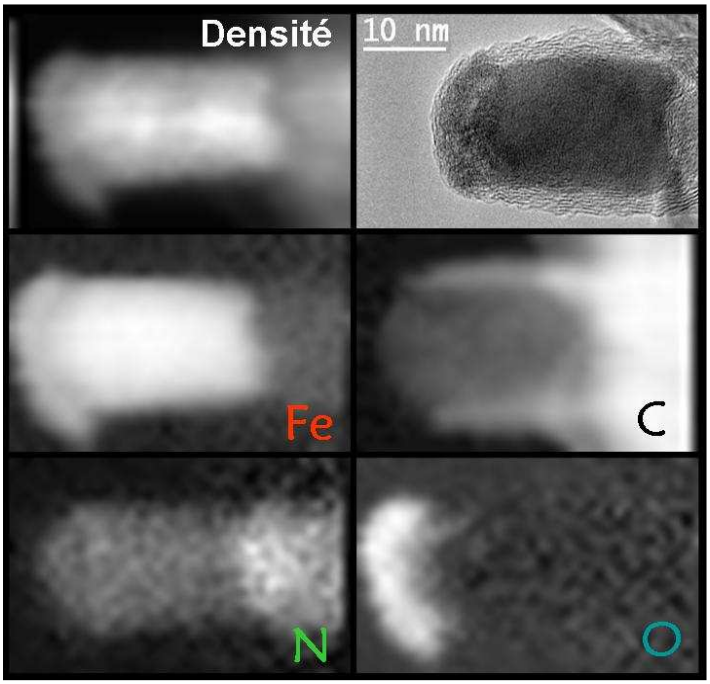


Figure 129 : Cartographie EELS caractéristique des particules observées pour une synthèse à 40 % de NH_3. Ligne 1 image en densité de matière HAADF et parallèle au METHR sur une particule similaire. Ligne 2 et 3 cartographies du fer, du carbone, de l'azote et de l'oxygène.

Ainsi, la partie à l'extrémité du NTC et non recouverte de plans de graphène se compose de fer et d'oxygène. Le cœur de la particule, quant à lui, se compose de fer, d'azote et d'un peu de carbone. Puis, la partie se situant au dessus se compose de fer en plus faible teneur, d'azote qui est renforcé dans cette partie et de carbone. Par conséquent, nous mettons en évidence un gradient de fer et d'azote dans ces particules avec un enrichissement en azote dans la partie supérieure par rapport à la base du NTC. La présence de Fe_xN par EELS a également été observé Yang et coll. [Yang2006] dans le cadre de synthèse sous N_2 et NH_3 réalisées par une technique de CVD assistée par plasma (PECVD : *plasma-enhanced CVD*). Dans leur cas, la répartition d'azote au sein de la particule n'est pas homogène, montrant une alternance de couche perpendiculairement à l'axe du NTC.

La quantification des éléments montre pour cette particule la présence de 86 % atomique de fer et 14 % atomique d'azote au cœur de la particule, ce qui représenterait une phase de type Fe_6N. La zone enrichie en azote contient 34 % atomique de fer et 66 % atomique d'azote se rapprochant d'une phase de type Fe_2N. D'autres particules ont été analysées pour lesquelles le rapport de fer sur l'azote correspondrait à des phases de type Fe_2N et Fe_3N. Les particules catalytiques se composent donc d'une multitude de phase de type Fe_xN pour la synthèse réalisée à 40 % d'hydrogène qui montre que l'ammoniac a un effet nitrurant significatif sur les particules à base de fer.

➢ *Mécanisme de croissance*

L'étude du mécanisme de croissance a été réalisée par une synthèse séquencée en deux injections respectivement de 30 et 10 minutes, ponctuées par une pause de 10 minutes. Le taux d'ammoniac choisi est de 20 % car il représente l'un des maxima en termes de rendements.

Les analyses en MEB (figure 130) montrent que le tapis formé se compose de deux couches celle du dessus fait 220 µm et celle du dessous fait 80 µm.

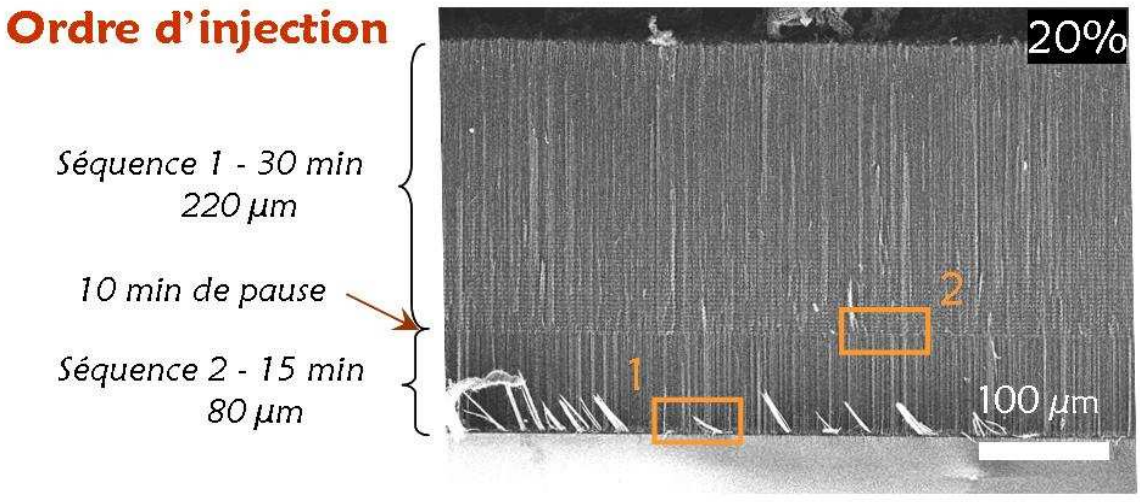


Figure 130 : Synthèse N-Bi-20, composé de 2 séquences. Descriptif à gauche et image MEB du tapis obtenu à droite.

À la base du tapis (figure 131-1), des particules, apparemment accrochées aux NTC de taille importante et allongées sont visibles avec un contraste plus clair. Le diamètre de la base des particules est comparable à celui des NTC.

La zone de discontinuité (figure 131-2) entre les deux couches est très perturbée et l'alignement des deux couches est différent. La couche du dessus est moins bien alignée et celle du dessus est ondulée

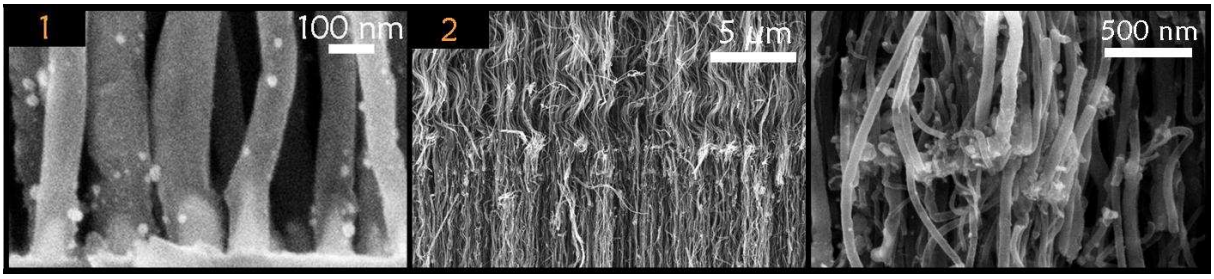


Figure 131 : Images MEB détaille 1 et 2 de l'image précédente. Respectivement dans le sens de lecture, les particules à la base du tapis de NTC, la zone de discontinuité entre les 2 séquences et enfin un agrandissement de la discontinuité.

L'ordre des couches obtenues montrant que la plus épaisse située en haut du tapis correspond à la première séquence d'injection qui est la plus longue, ainsi que la présence des particules catalytique à la base du tapis confirme que le mécanisme par la base est conservé sous ammoniac.

➢ *Discussion et conclusion*

L'effet réducteur de l'ammoniac souhaité sur les particules à base de fer est totalement occulté par la présence d'azote qui entraîne de fortes modifications des phases carbonées et métalliques. Soulignons que l'observation des effets d'insertion d'azote dans les particules à base de fer a pu être effectuée grâce à l'utilisation de la trempe thermique en fin de synthèse comme mode de refroidissement.

Concernant les phases carbonées, l'ajout d'ammoniac diminue fortement les rendements de synthèse et l'épaisseur des tapis de NTC obtenus. L'évolution de ces grandeurs caractéristiques avec l'augmentation d'ammoniac se fait de façon irrégulière et leurs valeurs maximales se situent à 20 et 35 % d'ammoniac. Dans le cas du minimum à 30 %, la vitesse de croissance n'est pas constante avec l'augmentation de la durée de synthèse et semble être inhibée pour les durées de synthèse importantes.

Pour ce qui est de la morphologie des NTC, son évolution est significative avec l'augmentation du taux d'ammoniac. Au-delà de 5 %, les NTC formés sont de type « bambou » dont la morphologie évolue avec le taux d'ammoniac : plus la teneur en ammoniac augmente et plus le nombre de feuillets de graphène externes diminue au profit de ceux recourbés qui ferment les cellules. Ainsi, le diamètre interne des NTC augmente globalement et le cœur central reste vide contrairement aux NTC obtenus sans ammoniac. Le même phénomène est observé par Nemes-Incze et coll. [Nemes-Incze2007] mais contrairement à nos résultats, l'augmentation de la concentration en précurseur azoté (dans leur cas la pyridine) dans la solution de réactifs augmente les rendements de synthèse. La nature de la source d'azote, au-delà du simple fait d'apporter des atomes d'azote, influence les réactions chimiques dans la synthèse de façon très importante. Il est donc délicat de comparer des synthèses réalisées avec un précurseur azoté très différent.

L'obtention de NTC de type « bambou » est liée à l'insertion d'azote dans la structure des feuillets de graphène, induisant leur courbure [Stafstrom2000,Mandumpal2007]. L'utilisation d'ammoniac pour la croissance de NTC de type « bambou » a été mise en place pour des synthèses par CCVD de gaz [Li2001b,WangWang2006,Wei2006,Tao2007] mais son utilisation en CCVD de liquide est en ce sens nouvelle [Liu2005] puisque les travaux recensés

utilisent plutôt des précurseurs organiques tels que la benzylamine [Koós2009], la mélamine [Trasobares2002], l'acétonitrile [Okotrub] ou encore de pyridine.

Bien que la structure compartimentée soit liée à l'augmentation du taux d'ammoniac, il n'a pas été possible de la corréler à une augmentation du taux d'azote inséré. Ce dernier augmente globalement mais pas linéairement, à 40 % d'ammoniac notamment, le taux d'azote inséré diminue par rapport aux synthèses réalisées à 25 et 30 % alors que la morphologie cellulaire est la plus accentuée. Notons que le taux d'azote inséré a été déterminé par XPS, qui est une technique de surface permettant de sonder une profondeur de 10 à 15 nm. Il est donc possible que les valeurs mesurées ne permettent pas de rendre compte du changement de morphologie observé. Il serait en ce sens peut être favorable de réaliser les analyses XPS sur la tranche des tapis de NTC quand leur épaisseur le permet techniquement. Il est également possible qu'il ne faille prendre en compte que la contribution du signal de l'azote venant de liaisons avec le carbone de certains types qui seraient la cause de la courbure des feuillets. Nos résultats sont en contradiction avec les résultats de Glerup et coll. [Glerup2003] qui eux voient une évolution de la structure des NTC avec le taux d'azote inséré mais pas avec celui présent dans la phase gazeuse réactive. Encore une fois, il faut souligner que le type de précurseurs, ainsi que la technique de synthèse, ne sont pas totalement comparables puisqu'ils utilisent un précurseur azoté liquide et introduise de l'hydrogène dans l'atmosphère réactive. Or, nous avons vue dans la partie précédente que l'hydrogène peut jouer un rôle très important dans les réactions se produisant pendant la synthèse.

Concernant les produits à base de fer, nous avons été surpris d'identifier la phase de type Fe_xN par DRX dans les échantillons issues de synthèses de longues durée (15 min), à 40 % d'ammoniac. Cette phase a pu être localisée grâce aux synthèses de courte durée (3 min) et refroidies par trempe: elle provient des particules catalytiques en bout de NTC. L'analyse fine des particules par EELS montre qu'elles sont nitrurées et que la zone la plus proche du NTC est enrichie en azote. À partir de 40 % d'ammoniac, on peut donc affirmer que l'azote diffuse en volume dans la particule. Les travaux de Yang et coll. [Yang2006] ont mis en évidence également par EELS que l'azote diffuse au sein des particules catalytiques à base de nickel mais de façon moins homogène donnant le sentiment de vagues successives de la diffusion dans la particule. En dessous de ce taux d'ammoniac, le nitrure de fer n'est pas présent supposant que l'insertion d'azote dans la structure des NTC se fait par une diffusion en surface de la particule.

La présence d'azote change la composition de la phase qui catalyse la croissance et ainsi le mécanisme de croissance qui en découle [Lin2007]. La mise en place d'une synthèse séquencée, nous a permis de montrer que le mécanisme de croissance par la base est tout de même conservé. Par contre, les fortes variations irrégulières au niveau des rendements et de la vitesse de croissance, laissent penser que l'azote perturbe la croissance et ne se comporte pas de façon identique selon le taux d'ammoniac. La forme allongée des particules catalytiques peut s'expliquer par la forte dilatation de la particule lors de la formation des compartiments qui a été observé in-situ par Lin et coll. [Lin2007]. L'homogénéité de la composition de la particule nitrurée à 40 % d'ammoniac alors qu'à 20 % d'ammoniac les particules catalytiques ne contiennent pas d'azote pourrait s'expliquer par un changement du mode de diffusion des atomes d'azote au niveau de la particule catalytique, se faisant en surface en dessous de 40 % d'ammoniac et en volume à ce taux d'ammoniac. Les deux mécanismes de croissance proposés dans la littérature seraient donc complémentaires et non pas en opposition selon la quantité d'azote adsorbée à la surface de la particule catalytique l'azote diffuserait soit en surface [Grobert2000], soit en volume [Trasobares2002,Yang2006].

Pour finir, notons que l'absence d'oxyde de fer analysé par DRX, nous permet d'interpréter le signal du fer obtenu par XPS entre 710 et 713 eV comme provenant d'états de transferts de charge pouvant venir des liaisons du fer avec l'azote.

3- Cheminement du catalyseur

Les méthodes de CCVD d'aérosol permettent d'introduire simultanément dans le réacteur les précurseurs carboné et catalytique, ce qui entraîne donc une alimentation en continu du catalyseur contrairement aux méthodes CCVD qui mettent en œuvre un pré-dépôt du catalyseur sur substrats. Dans le cas de la méthode de CCVD d'aérosol que nous développons, le mécanisme de croissance des NTC par la base, responsable de la croissance de tapis de NTC macroscopiques, apparaît, de prime abord, surprenant. Il nécessite la diffusion des espèces carbonées réactives au travers du tapis de NTC et jusqu'aux particules catalytiques actives localisées sur le substrat, à la base du tapis, et qui sont responsables de la croissance des NTC [Pinault2005a]. De plus, la vitesse de croissance des NTC est constante dans une large gamme de durées de synthèse, ce qui suppose que les particules catalytiques gardent une activité constante tout au long de la synthèse et qu'elles ne sont pas empoisonnées par l'apport en carbone. Nous avons également vérifié, qu'en l'absence d'alimentation en précurseur catalytique (ferrocène), la croissance des NTC était stoppée [Pinault2005c]. Par conséquent, la présence de catalyseur fraîchement approvisionné tout au long de la synthèse joue un rôle fondamental dans la croissance des NTC. Dans ce contexte, l'objectif de ce chapitre est de déterminer comment les espèces catalytiques alimentent les particules catalytiques actives qui sont localisées sur le substrat à la base des NTC. Pour cela, nous nous sommes appuyés sur la méthodologie de synthèse séquencée développée dans le cadre de la thèse de M. Pinault [Pinault2005c], en jouant sur la nature du précurseur métallique pour chacune des séquences, de façon à pouvoir suivre le cheminement du catalyseur. La démarche consiste tout d'abord, à identifier un précurseur métallique qui conduise, dans des conditions similaires à celles mises en œuvre pour le ferrocène, à la croissance des NTC en utilisant notre méthode de CCVD d'aérosol. Puis, la croissance de NTC alignés devra être démontrée à partir de ce ou ces précurseurs métalliques. Enfin, des synthèses séquencées en faisant varier la nature du précurseur métallique seront réalisées, et les échantillons obtenus seront analysés de manière à mesurer les évolutions des teneurs de chaque précurseur le long de la tranche des tapis.

A- IDENTIFICATION DE PRÉCURSEURS CATALYTIQUES POTENTIELLEMENT UTILISABLES

Dans la littérature, la croissance des NTC a été réalisée à partir d'une multitude de précurseurs de type principalement organométalliques [Nyamori2008]. Dans le cadre de ma thèse, nous avons décidé d'utiliser des métallocènes des éléments de transition proches du ferrocène, à savoir le nickelocène et le cobaltocène, et de réaliser une démarche qui les intègre individuellement mais également sous la forme de mélange dans l'hydrocarbure. Plusieurs travaux montrent la possibilité de réaliser la croissance de NTC à partir d'un seul métallocène [Sen1997a]. Concernant les mélanges de métallocènes, deux études montrent la possibilité de faire croître des NTC à partir d'un mélange de ferrocène avec soit du nickelocène, soit du cobaltocène. Les travaux de N. Grobert et coll. [Grobert2001] montrent la possibilité de faire croître des NTC à partir d'un mélange de ferrocène et de nickelocène dans du benzène dont les proportions respectent la stœchiométrie de l'alliage $Fe_{65}Ni_{35}$ dit Invar. Le terme d'Invar sera employé pour désigner le mélange de ferrocène et de nickelocène par la suite. Les travaux de Elias et coll. [Elias2005] montrent, quant à eux, la croissance de NTC, entre 600 et 800 °C, à partir d'une solution de ferrocène et de cobaltocène en proportion massique équivalente dans du toluène. Dans ces deux cas, des segments métalliques sont contenus dans les NTC et leur composition est un alliage des métaux utilisés pour la synthèse.

Dans le cas de notre étude qui a pour objectif de réaliser une synthèse séquencée en faisant varier la nature du précurseur catalytique, la difficulté majeure réside dans la possibilité de réaliser la croissance de NTC à partir de métallocènes dont la stabilité thermique et chimique est différente. En effet, le ferrocène est de loin le plus stable [Dyagileva1979] avec une température de décomposition intrinsèque de 826 °C comme mentionné au chapitre III [Turnbull1967], alors que la décomposition intrinsèque du cobaltocène se produit à 450 °C et celle du nickelocène à 354 °C. La figure 132 montre l'énergie libre de Gibbs des trois métallocènes considérés. Les données ont été extraites des travaux de A. G. Turnbull [Turnbull1967] pour le ferrocène et le nickelocène et des travaux de G. J. M. Dorsman [Dormans1991] pour le cobaltocène. De plus, le nickelocène et cobaltocène sont plus sensibles à l'air que le ferrocène et s'hydrolysent en solution ou à l'air libre.

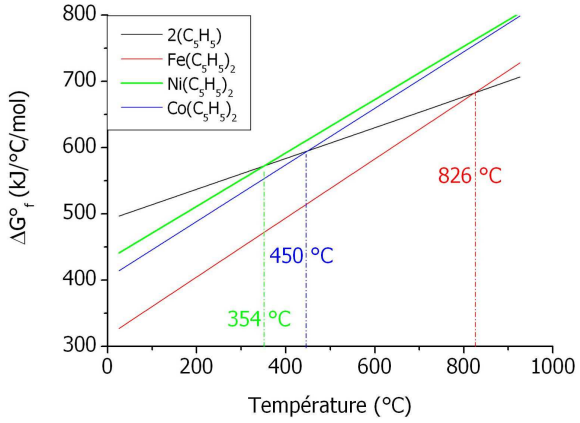


Figure 132 : Stabilité thermique des métallocènes du fer, du cobalt et du nickel [Turnbull1967 ,Dormans1991]. Variation de l'énergie libre de Gibbs de formation des métallocènes et de deux groupements C_5H_5.

B- SYNTHÈSE À PARTIR DU NICKELOCÈNE ET DE L'INVAR

Cette partie est consacrée à la présentation des résultats exploratoires de synthèses réalisées à partir d'une solution contenant, soit du nickelocène seul, soit un mélange de ferrocène et de nickelocène à hauteur de 65 %at. de fer et 35 %at. de nickel, stœchiométrie de l'Invar. L'objectif est de montrer la possibilité de faire croître des NTC avec un nouveau précurseur et trouver une fenêtre de compatibilité avec les conditions de synthèse imposées par le ferrocène pour pouvoir réaliser une synthèse séquencée.

Synthèse	Métallocène	Concentration (% mass)	Température (℃)	Flux d'argon (L/min)	Générateur
GiNi	Nickelocène	2,5	450-820	1	Injecteur
Invar 1	Invar	5	850	1	Pyrosol
Invar 2	Invar	5	900	1	Pyrosol
Invar 3	Invar	2,5	850	1	Pyrosol
Invar 4	Invar	5	850	1	Pyrosol
Invar 5	Invar	5	850	2	Pyrosol
Invar 6	Invar	5	850	3	Pyrosol
Invar 7	Invar	2,5	850	1	Injecteur

Tableau 12 : conditions des synthèse réalisées avec du nickelocène seul ou avec le mélange d'Invar.

Les synthèses exploratoires avec du nickelocène seul ou avec un mélange d'Invar ont été réalisées en appliquant les conditions de synthèse mises en œuvre dans le cas du ferrocène et en les adaptant éventuellement en fonction des premiers résultats obtenus. La sensibilité du

nickelocène à l'air et à l'hydrolyse en solution a demandé la mise en place d'un protocole de mise en solution sous boîte à gant et dans du toluène anhydre.

- ***Nickelocène***

Cette synthèse exploratoire (GiNi) comporte beaucoup de changement par rapport à celle de référence avec le ferrocène. Le système de génération d'aérosol utilisé est celui à injection et la concentration en nickelocène dans le toluène est de 2,5 % en masse. La température de décomposition du nickelocène étant très différente de celle du ferrocène, l'idée a été de transposer le système sur un profil thermique comprenant une zone de préchauffe à 250 °C dans un évaporateur, puis un premier palier à 450 °C sur une longueur de 30 cm depuis l'entrée du four, suivi d'une zone isotherme à 820 °C sur 50 cm environ. Les échantillons ont été collectés à différents endroits du réacteur, puis analysés. Cette synthèse fait donc intervenir un dispositif de taille plus importante que celui utilisé dans l'ensemble des travaux présentés. Le four utilisé est deux fois plus long (1 m) et le réacteur en quartz fait 6 cm de diamètre. Les paramètres de synthèse sont ceux qui permettent d'obtenir des produits équivalents entre les deux montages à partir du ferrocène. Ainsi, le débit d'argon est de 3 $L.min^{-1}$ et la température de synthèse est de 820 °C. Le système de génération d'aérosol utilisé est celui à injection et la concentration en nickelocène dans le toluène est de 2,5 % en masse.

Cette synthèse n'a pas donné lieu à la formation d'un tapis de NTC. Le long de la zone à 450 °C, de très nombreuses particules forment une couche d'environ un micromètre d'épaisseur et seulement quelques NTC y sont visibles (figure 133).

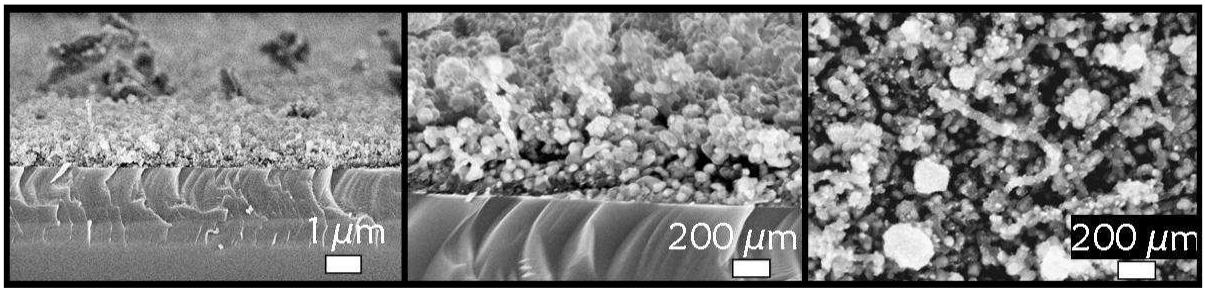


Figure 133 : Images MEB des échantillons issus de la synthèse réalisée à partir de nickelocène localisé en zone 1 du montage soit à 450 °C et sur substrat de silicium.

Le long de la zone à 820 °C (figure 134), des îlots de particules se forment et donnent lieu à la croissance de NTC de façon très anecdotique.

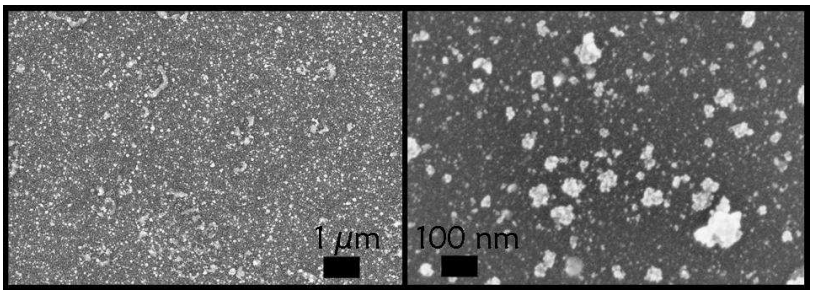


Figure 134 : Image MEB du dépôt sur silicium en zone 2 (820°C) de la synthèse avec nickelocène

Dès 450 °C, le nickelocène se décompose très efficacement formant une quantité très importante de particules. Il se peut que la concentration en nickelocène soit trop importante et favorise majoritairement la formation de particules métalliques. Néanmoins, la température

doit être trop basse dans cette zone pour assurer la décomposition catalytique du toluène à partir de ces particules et pour donner lieu à la croissance de tapis de NTC.

Invar

Le résultat obtenu avec le nickelocène seul semble indiquer une incompatibilité entre les paramètres qui permettraient la croissance à partir de ce dernier et ceux utilisés pour le ferrocène. Ceci est en accord avec la littérature, puisque à notre connaissance, il existe très peu d'étude montrant la croissance de NTC alignés [Nyamori2008,Peng2008] à partir du nickelocène. Généralement les NTC sont obtenus en faible quantité et non alignés [Sen1997a,Matsui2001,Mahanandia2008], ainsi que de faible qualité (structure et nombreux sous-produits) [Horváth2006,Smith2006]. Vivekchand et coll. [Vivekchand2004] n'obtiennent que quelques NTC mono-feuillets dans la dernière partie du four. En revanche, les résultats obtenus par Grobert et coll. montrent qu'il est possible de faire croître des NTC à partir du mélange d'Invar. Nous avons donc décidé d'utiliser ce mélange d'Invar pour réaliser une synthèse avec les mêmes paramètres que ceux utilisés pour le ferrocène. Puis, l'étude de l'effet de plusieurs paramètres a été définie, à savoir la température (850 ou 900 °C), la concentration en précurseur catalytique dans la solution (2,5 et 5 % en masse), le débit de gaz porteur (1 à 3L/min) et l'utilisation des deux systèmes d'injection.

Sur la figure 135, sont présentés les différents tapis obtenus dans les conditions de référence du ferrocène avec le Pyrosol à 1 $L.min^{-1}$ (à gauche) et à 3 $L.min^{-1}$ (au centre) et avec le système d'injection (à droite). La solution à base de ferrocène et de nickelocène en proportion atomique $Fe_{65}Ni_{35}$ dans les conditions explorées produit des tapis soit équivalents à ceux obtenus avec le ferrocène seul, en terme d'épaisseur et d'alignement des NTC, soit plus courts. Dans le cas de l'injecteur, des « plaquettes » se sont formées au sein du tapis de NTC.

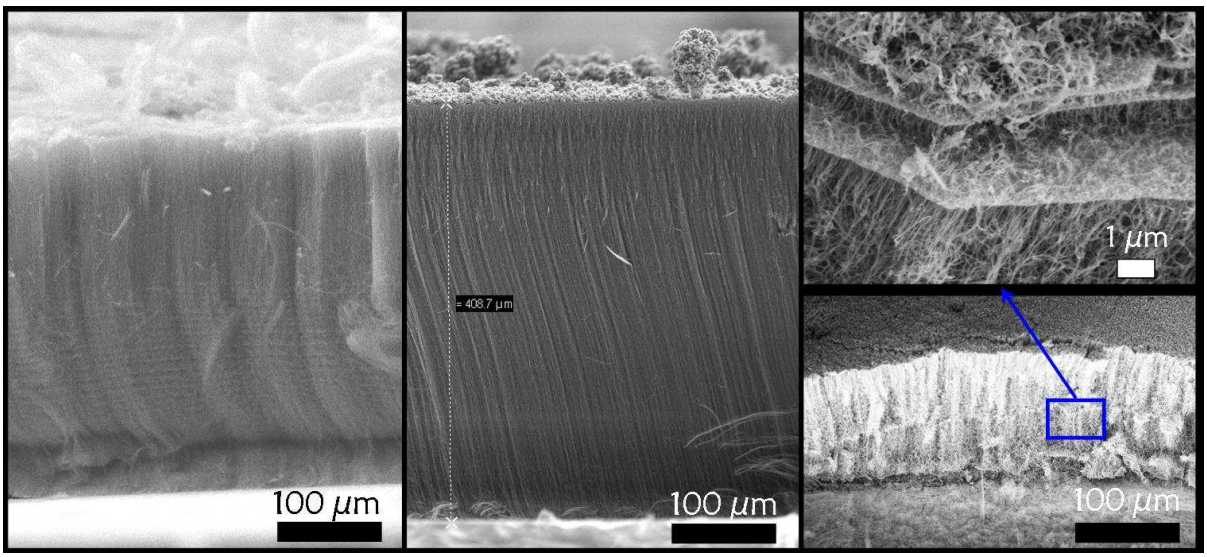


Figure 135: Images MEB des synthèses réalisées avec Invar avec Pyrosol à 1 $L.min^{-1}$ (gauche), à 3 $L.min^{-1}$ d'argon (centre) et avec Injecteur (droite)

L'étude de l'effet des paramètres température (850 ou 900 °C), concentration en précurseur catalytique dans la solution (2,5 et 5 % en masse), et débit de gaz porteur (1 à 3 $L.min^{-1}$) met en évidence les tendances suivantes :

- l'augmentation de la température engendre la présence d'une pellicule brillante au dessus du tapis de NTC formés qui peut être du carbone pyrolytique et qui perturbe la croissance en termes de vitesse de croissance. En revanche, le rendement est amélioré.

- en augmentant le flux d'argon la croissance est améliorée en termes de rendements à 2 L.min^{-1} et en termes d'épaisseur à 3 L.min^{-1}.
- L'augmentation globale de la concentration en catalyseur à 5 % en masse est également favorable en termes de rendements et de vitesse de croissance.
- le système d'injection engendre une production importante de sous produits.

Afin d'observer comment se répartissent le fer et le nickel au sein des tapis de NTC, des profils élémentaires par WDS (figure 136) ont été réalisés le long de la tranche d'échantillons prélevés dans la zone isotherme. Le taux de nickel est très faible (à un niveau de trace) et augmente très légèrement sur le dessus du tapis. Celui du fer suit une évolution comparable à celle déjà observée au laboratoire [Pinault2005a] avec une plus forte concentration sur le dessus du tapis suivie d'une décroissance progressive vers la base du tapis. Dans le cas présent, la quantité de fer analysée sur le dessus du tapis est supérieure de 1,5 % en masse par rapport à celle mesurée dans le cas du ferrocène seul.

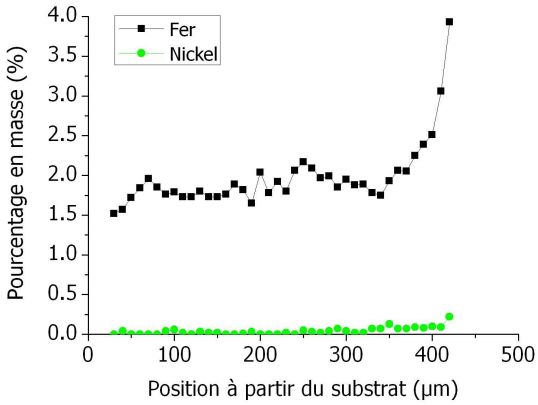


Figure 136 : Profils élémentaires du fer et du nickel le long de la tranche du tapis de NTC mesurés par WDS.

Afin d'évaluer la morphologie et la localisation du nickel dans les échantillons, nous les avons observé et analysé par MET haute résolution couplé à de l'EDS et par STEM couplé à de l'EELS. Principalement trois types de morphologies, présentant un contraste fort en imagerie, et donc susceptibles de contenir du nickel, sont observés (figure 137) : les particules catalytiques situées en bout de NTC, les segments encapsulés dans le cœur central des NTC et enfin les particules à l'extérieur des NTC qui peuvent être encapsulées dans du carbone plus ou moins structuré. L'analyse globale montrant peu de nickel dans les échantillons, il a été difficile de le mettre au jour au travers d'analyses locales. Par EDS couplé au METHR, les particules dans leur grande majorité ne présentent pas de nickel quelle que soit la synthèse considérée.

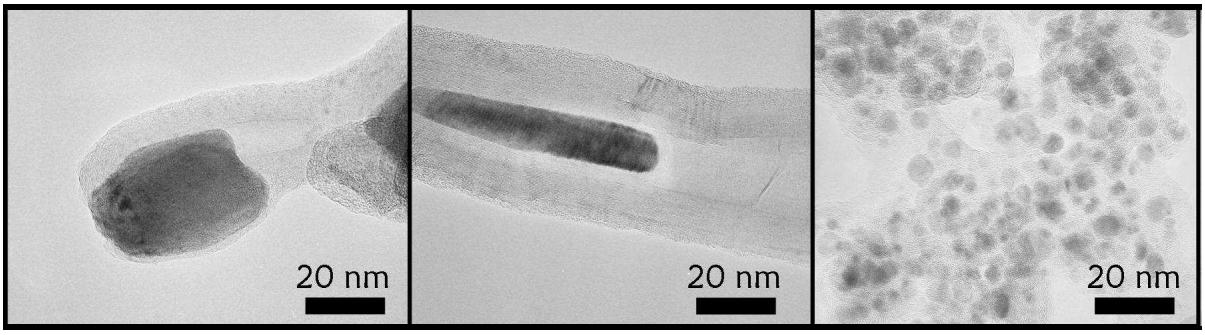


Figure 137 : Image en METHR sur échantillon synthétisé avec un mélange de type Invar (S246)

Quelques rares cas révélant la présence de Ni sont montrés figure 137, pour des particules en bout de NTC, pour un segment encapsulé et pour des particules externes. Le nickel se trouve ; le plus souvent, au sein des particules externes avec conjointement quelques traces de fer. Les analyses associées aux images de la figure 137 sont présentées figure 138.

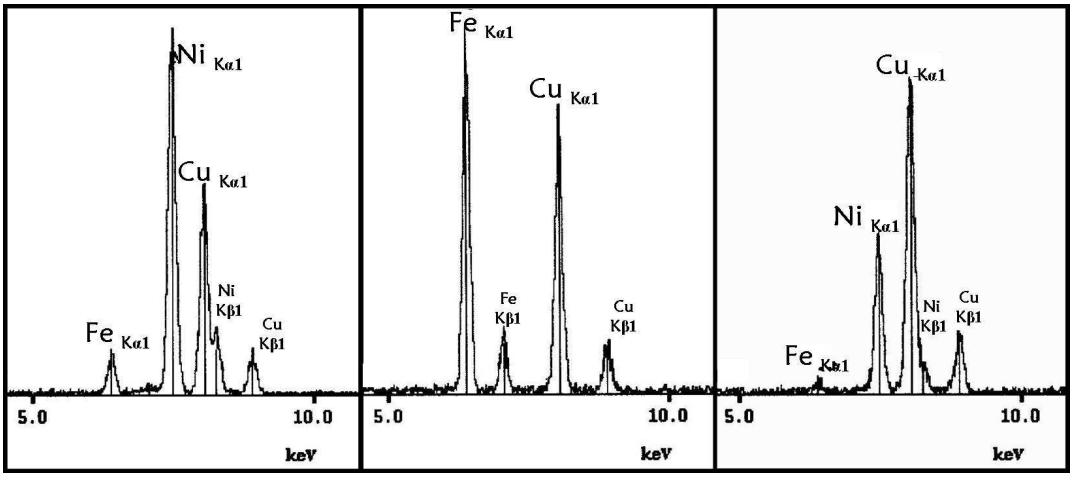


Figure 138 : Spectre EDS des particules métalliques présentées figure 32 (dans le même ordre d'apparition)

Ce résultat a été conforté par EELS. Le nickel a été essentiellement observé dans les particules à l'extérieur des NTC et dans quelques rares cas mélangé au fer dans des segments à l'intérieur des NTC. Le pourcentage atomique maximum de nickel analysé est de 12,7 % dans le cas d'une synthèse à fort flux d'argon (3L/min).

➢ *Discussion*

L'incorporation de nickel dans la phase catalytique n'a pas été possible de manière efficace avec les paramètres de synthèses utilisés. La synthèse semble perturbée par cet ajout de nickelocène jusqu'à provoquer des sous produits en forme de plaquette. Le mélange d'Invar ne permet pas une croissance homogène dans les mêmes conditions que le ferrocène en utilisant notre dispositif de synthèse. Plusieurs causes peuvent intervenir en comparaison aux travaux de Grobert et Coll. [Grobert2001] qui ont réalisé des synthèses à partir d'un catalyseur à base d'Invar. La première est la méthode d'injection qui joue un rôle important dans les dispositifs de CVD. La deuxième est l'hydrocarbure qui peut influencer les réactions chimiques se déroulant dans le réacteur puisque dans leurs travaux ils utilisent du benzène alors que nous utilisons du toluène. Enfin troisièmement, aux vues de nos résultats, le profil thermique et le flux du gaz vecteur joue un rôle important et doivent différer entre notre dispositif et celui de Grobert et coll.

Compte tenu de la faible température de décomposition du nickelocène (354 °C), il doit se décomposer et se déposer beaucoup plus tôt dans le réacteur (température pour laquelle la décomposition catalytique du toluène est peu probable) et ne pas atteindre efficacement la zone isotherme. Cela pourrait expliquer le faible taux de nickel analysé par WDS dans les échantillons issus de la zone isotherme et l'amélioration obtenue en augmentant le flux d'argon. Dans ce dernier cas, une part plus importante de nickelocène pourrait atteindre la zone isotherme sans avoir eu le temps de se décomposer avant. Il est possible que le système de Grobert et coll. permette d'envoyer les réactifs plus efficacement dans la zone isotherme ou que celle-ci soit atteinte plus rapidement depuis l'entrée du four.

De plus, la décomposition prématurée du nickelocène sur la première zone du réacteur libère de l'hydrogène [Dyagileva1979], qui comme nous l'avons vu dans la deuxième partie du présent chapitre, abaisse la température de décomposition des métallocènes. Il est donc possible que la décomposition du ferrocène soit légèrement perturbée par le nickelocène.

Enfin, le nickelocène est plus sensible à l'air que le ferrocène, et malgré une préparation de la solution de précurseurs en boîte à gants à partir de toluène anhydre, il est possible que le nickelocène soit hydrolysé lors du transfert de la solution dans le réservoir qui se fait à l'air ambiant.

- ***Conclusion et perspectives***

Ainsi, en utilisant notre dispositif de synthèse, le nickelocène ou le mélange d'Invar ne permettent pas d'obtenir facilement une croissance de NTC pour des conditions proches de celles utilisées pour le ferrocène, et ne donne donc pas de résultats assez satisfaisants pour atteindre l'objectif fixé. La température de décomposition du nickelocène étant très basse, il n'est pas trivial, dans le cas de notre dispositif de synthèse, d'allier dans la même zone du réacteur un dépôt de particules catalytiques et une croissance de nanotubes. C'est pourquoi, nous avons décidé d'écarter le nickelocène pour la suite de cette étude. Le nickelocène et le mélange d'Invar demanderaient un travail d'optimisation particulier et long focalisé sur les paramètres qui semblent les plus sensibles, à savoir le flux de gaz vecteur et le profil thermique du four, qui tous deux auraient pour objectif de favoriser la germination des particules catalytiques à partir du nickelocène directement dans la zone isotherme. Il serait également intéressant de diminuer la température et la concentration en nickelocène.

C- SYNTHÈSES À PARTIR DU COBALTOCÈNE

Bien que plus toxique, le cobaltocène est connu pour être plus stable en température que le nickelocène [Dormans1991], ce qui pourrait permettre de l'associer au ferrocène pour la croissance des NTC (figure 132). Toutefois, la température de décomposition du cobaltocène étant de 450 °C [Dormans1991], la différence d'environ 400 °C avec celle du ferrocène laisse prévoir des difficultés similaires à celles rencontrées avec le nickelocène. Dans un premier temps, notre objectif est de trouver des conditions de synthèse qui permettent la croissance des NTC avec à la fois le cobaltocène et le ferrocène. La démarche empirique adoptée a été de mettre en œuvre les paramètres de la synthèse de référence avec le ferrocène et d'évoluer progressivement vers les paramètres plus favorables au cobaltocène. Trois synthèses ont été ainsi réalisées avec les conditions répertoriées dans le tableau 13.

Synthèse	Durée (min)	Cobaltocène (mass%)	Température (°C)
Co 1	15	2.5	850
Co 2	5	2.5	800
Co 3	5	1.25	800

Tableau 13 : Paramètres des synthèses de la série réalisée avec cobaltocène

La première synthèse, Co1, est réalisée en utilisant les mêmes conditions que le ferrocène. Puis, à partir des résultats de cette synthèse, nous avons défini deux nouveaux jeux de paramètres qui font intervenir une diminution de la température et de la concentration en cobaltocène ainsi que de la durée. Toutes ces synthèses ont été réalisées en utilisant le système de génération d'aérosol à injection et en fixant le débit de gaz porteur (Ar) à 1 $L.min^{-1}$.

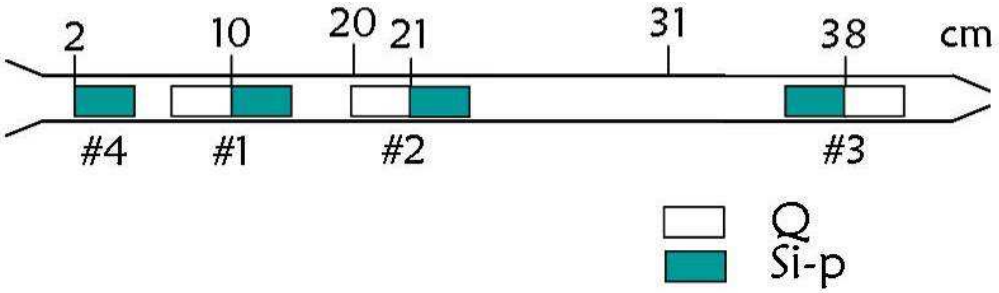
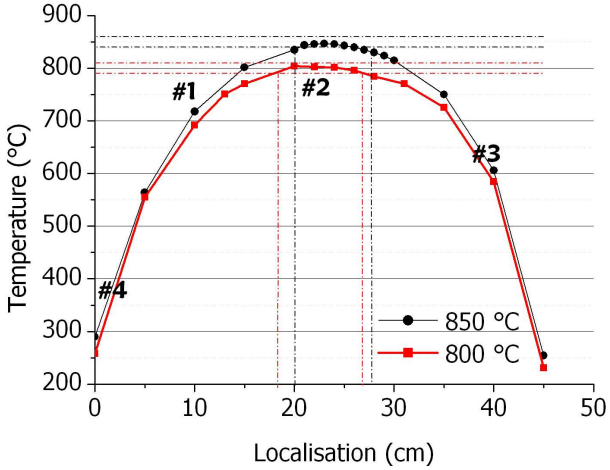


Figure 139 : Localisation des substrats en silicium et en quartz le long du réacteur à partir de l'entrée du four pour la série de synthèse avec cobaltocène

Des substrats de quartz et silicium sont placés le long du réacteur comme indiqué sur la figure 139. La température à laquelle se trouvent les différents substrats le long du four, est présentée sur la figure 140. La diminution de la température de consigne du four engendre un changement entre 5 et 40 cm.



Localisation (cm)	Température (°C)	
	Profil à 800°C	Profil à 850°C
2	400	400
10	700	720
21	800	850
38	650	670

Figure 140 : Température et position des substrats pour la série de synthèse avec cobaltocène.

Comme pour le nickelocène, le cobaltocène est très sensible à l'air et à l'hydrolyse lors de sa mise en solution. Il a donc fallu employer le même protocole de mise en solution (cf. chapitre II). De plus, le réservoir de l'injecteur a été directement rempli sous boîte à gants.

- ***Synthèses dans les mêmes conditions que celles du ferrocène et analyses des échantillons***

Les dépôts sur tous les substrats le long du réacteur ont été observés par MEB. Pour cette synthèse, les dépôts les plus encourageants ont été obtenus sur le quartz alors que sur le silicium les dépôts sont très faibles. Ainsi, pour cette synthèse nous verrons les résultats obtenus sur les substrats en quartz.

Les observations en MEB (figure 141) sur quartz, le long du réacteur pour la synthèse Co1 à 10, 21 et 38 cm, montrent la formation de couches fines composées de nombreuses nanoparticules métalliques et de NTC. Les couches adhèrent peu au substrat. À 10 cm de l'entrée du four, la couche est très peu adhérente et forme un « drapé », à 21 cm le dépôt est fissuré en couches courbées de plusieurs centaines de micromètres et à 38 cm la couche est plane et uniforme.

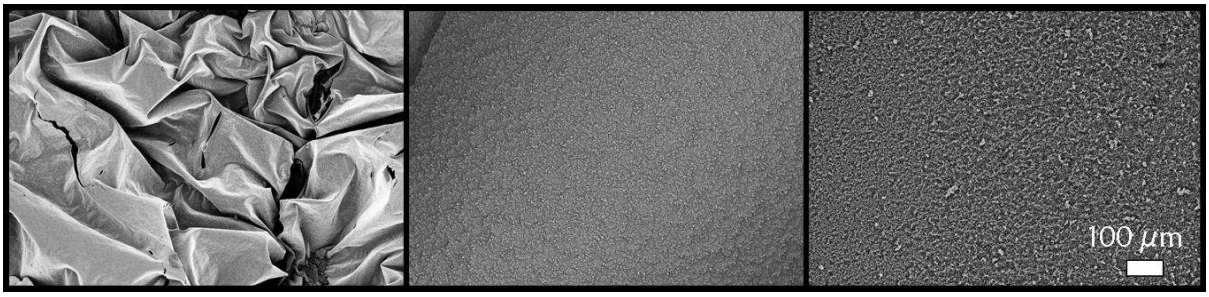


Figure 141 : Images MEB à un grandissement de 100 fois, des croissances sur substrats de quartz de la synthèse Co1. Dans l'ordre d'apparition substrat 1 à 3 respectivement à 10, 21 et 38 cm.

À plus fort grandissement (figure 142), on constate sur le substrat 1, placé à 10 cm, que la couche froissée se compose d'un tapis de NTC enroulé au sein duquel le degré d'alignement des NTC semble faible. Les couches sur substrats de quartz numéro 2 et 3 (à 21 et 38 cm) sont essentiellement composées de nanoparticules avec quelques rare NTC.

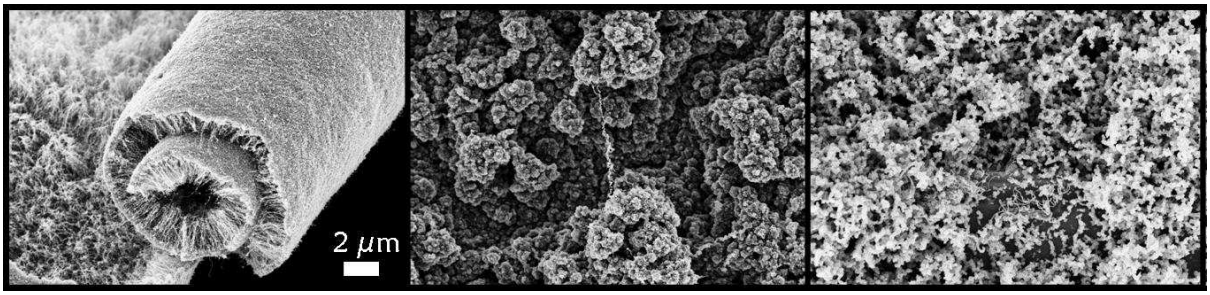


Figure 142 : Images MEB à un grandissement de 5000 des croissances sur substrats de quartz de la synthèse Co1. Dans l'ordre d'apparition substrat 1 à 3 respectivement à 10, 21 et 38 cm.

L'observation plus attentive (figure 143) du tapis formé à 10 cm de l'entrée du four sur quartz révèle une croissance de NTC de diamètres fins (image 2) formant un tapis de 2 µm d'épaisseur (image 1) à partir d'une couche compacte d'épaisseur d'environ 500 nm de nanoparticules (image 1 et 4).

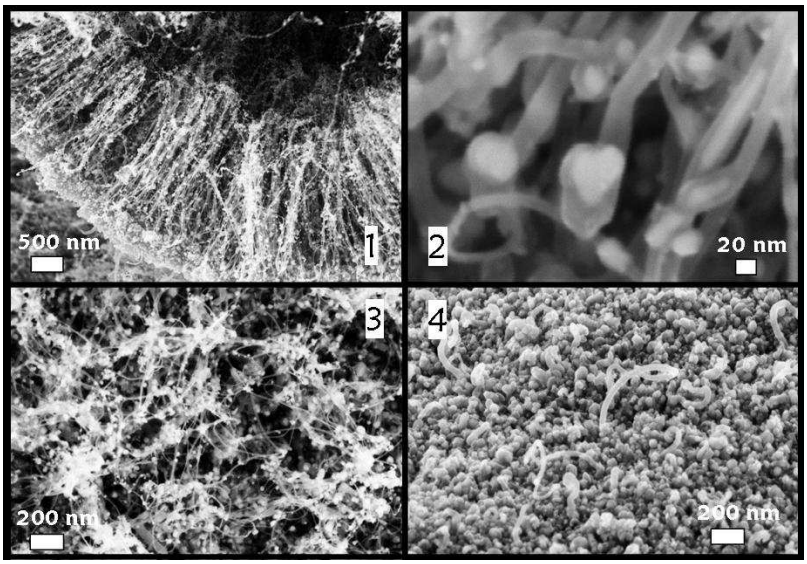


Figure 143 : Images MEB, détail de la croissance sur substrat de quartz à 10 cm de l'entrée du four. 1) Tapis enroulé sur lui-même, d'une épaisseur de 2 µm, soit une vitesse de croissance de 0,13 µm.min^{-1}, 2) Particules catalytiques à la base du tapis, 3) Dessus du tapis, 4) dessous du tapis.

Les NTC présentent une direction privilégiée malgrè le nombre important de particules métalliques accrochées le long des NTC et déposées sur le dessus du tapis (image 3).

Les observations au MET montrent que la croissance de NTC a eu lieu tout le long du réacteur. Néanmoins, à part dans la zone entre l'entrée du four et 11 cm (température< 720 °C) où la croissance des NTC est appréciable, dans les autres zones du réacteur, la formation de nanoparticules métalliques est prédominante. À 11 cm, la présence de particules à l'extérieur des NTC en grande quantité indique que soit la concentration en cobaltocène dans la solution, soit la température sont trop élevés.

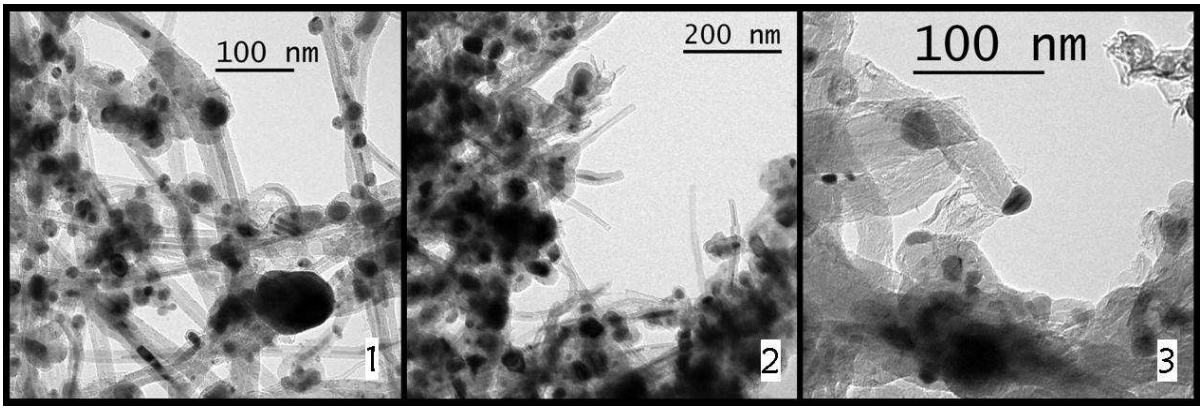


Figure 144 : Images MET des NTC observés le long du réacteur, 1) entre 0 et 11 cm, 2) entre 13 et 19 cm, 3) dans la zone isotherme entre 19 et 31 cm.

Malgrè la présence de sous-produits en quantité notable, cette synthèse est très encourageante car, d'une part, elle a permis d'obtenir des NTC alignés à partir du cobaltocène, et, d'autre part, elle se produit dans une zone où la température est de 700 °C qui est proche de la gamme de température nécessaire à la croissance de NTC à partir du ferrocène. Néanmoins, dans les mêmes conditions que le ferrocène, les produits obtenus le long du réacteur sont très inhomogènes et la croissance de NTC à partir du cobaltocène reste ocalisée à 10 cm de l'entrée du four sur le substrat de quartz.

- ***Effet de la diminution de la concentration en cobaltocène et de la température***

Compte tenu de la prédominance des nanoparticules résultant de la synthèse Co1, nous avons défini deux paramètres pouvant être modifiés pour favoriser la croissance des NTC : la température et la concentration en cobaltocène dans la solution (tableau 13). Dans un premier temps, la température a été abaissée (synthèse Co2), puis la concentration en cobaltocène a été conjointement diminuée (synthèse Co3).

Les synthèses Co2 et Co3 conduisent à une croissance de NTC localisée à 10 cm de l'entrée du four ce qui est comparable avec la synthèse Co1. Cependant, les dépots les plus significatifs sont obtenus sur les substrats de silicium positionnés à des températures légèrement plus hautes que le quartz. Dans la suite de cette étude, les observations seront donc présentées sur substrats de silicium.

À partir des observations en MEB, les figures 145 et 146 comparent les échantillons sur substrats de silicium à la position de 10 cm issus des trois synthèses. La synthèse Co1 donne de moins bon résultats sur silicium. Il s'y forme une couche continue, adhérente au substrat, composée d'une couche dense de particules sur laquelle des NTC désordonnés ont poussé. Si la température est abaissée à 800 °C (Co2 et Co3), la croissance se décale légèrement. Ainsi, la couche froissée observée sur le quartz numéro 1 lorsque le four est à une température de consigne de 850 °C (Co1 figure 141) se retrouve au niveau du silicium numéro 1 lorsque la température de consigne du four est de 800 °C (Co2 et Co3). Il faut tenir compte ici de la durée de synthèse qui est de 5 minutes pour Co2 et Co3. En parallèlle de

l'épaisseur, la vitesse de croissance sera donnée pour permettre la comparaison entre Co1 d'une durée de 15 minutes et Co2 et Co3 de 5 minutes.

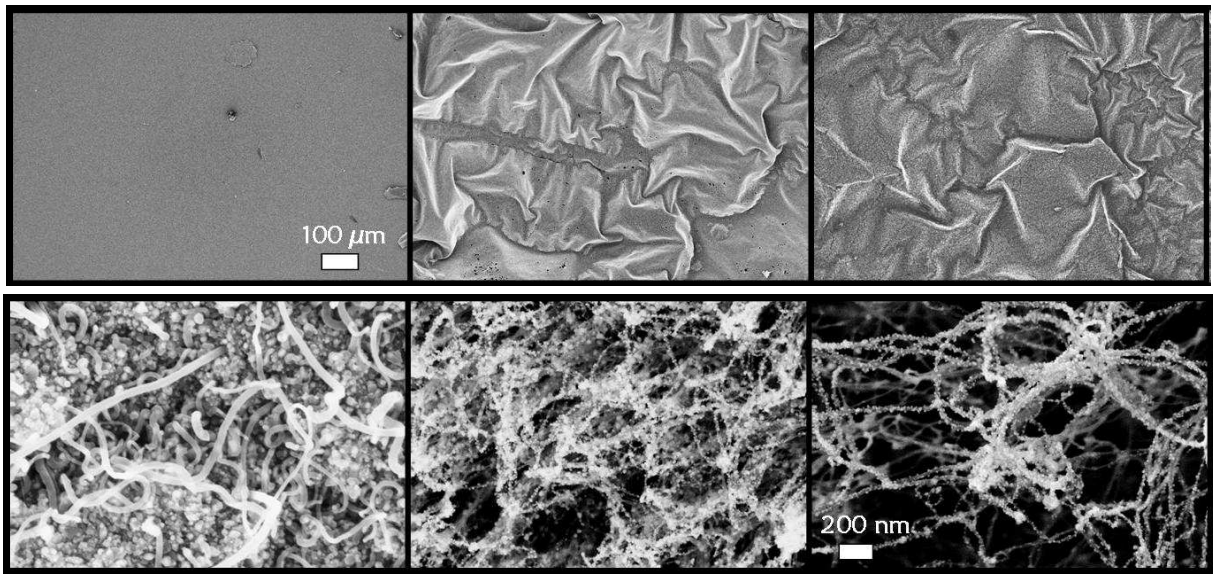


Figure 145 : Images MEB vue du dessus sur silicium pour la série Co. De gauche à droite Co 1, 2 et 3.

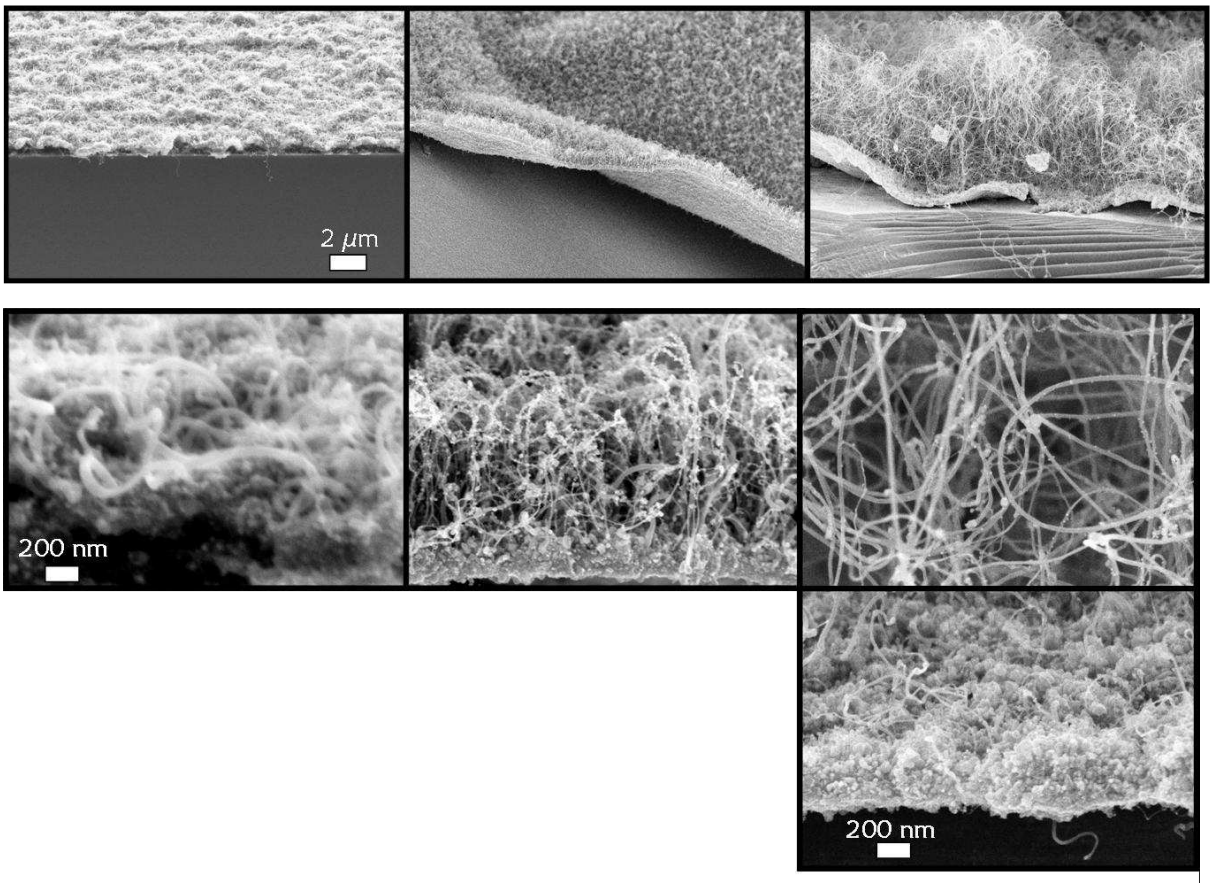


Figure 146 : Images MEB vue sur la tranche sur silicium pour la série Co. De gauche à droite Co 1, 2 et 3

En abaissant uniquement la température (Co2), les échantillons obtenus se composent d'une première couche épaisse (environ 250 nm) et dense en particules (figure 146 images du milieu) sur laquelle un tapis de NTC alignés de 1 µm d'épaisseur a poussé. Si en plus de la température, la concentration en cobaltocène est diminuée (Co3) l'épaisseur du tapis de NTC

augmente à 8 µm d'épaisseur. La vitesse de croissance est respectivement pour Co2 et Co3 de 0,2 et 1,6 $\mu m.min^{-1}$ alors que pour Co1, sur silicium le dépôt ne forme pas un tapis de NTC alignés et sur quartz la vitesse de croissance n'est que de 0,13 $\mu m.min^{-1}$. L'alignement des NTC des tapis obtenus pour les synthèses Co2 et Co3, est assez mauvais.

Malgrè un très faible rendement en NTC pour ces synthèses, nous avons décidé de poursuivre notre étude en mettant en œuvre la synthèse Co3 qui permet la croissance de NTC avec la vitesse la plus élevée. Aussi, nous avons mené des analyses locales des NTC individuels.

- ***Analyses en METHR des NTC issus de la synthèse Co3***

L'analyse en MET Haute Résolution des échantillons de cette synthèse met en évidence quatres types de structures carbonées (figure 147) :

- des NTC épais sous la couche de particules
- des NTC fins au-dessus de la couche de particules
- des oignons de carbone
- des NTC mono-feuillet qui sont très instables sous le faisceau d'électrons

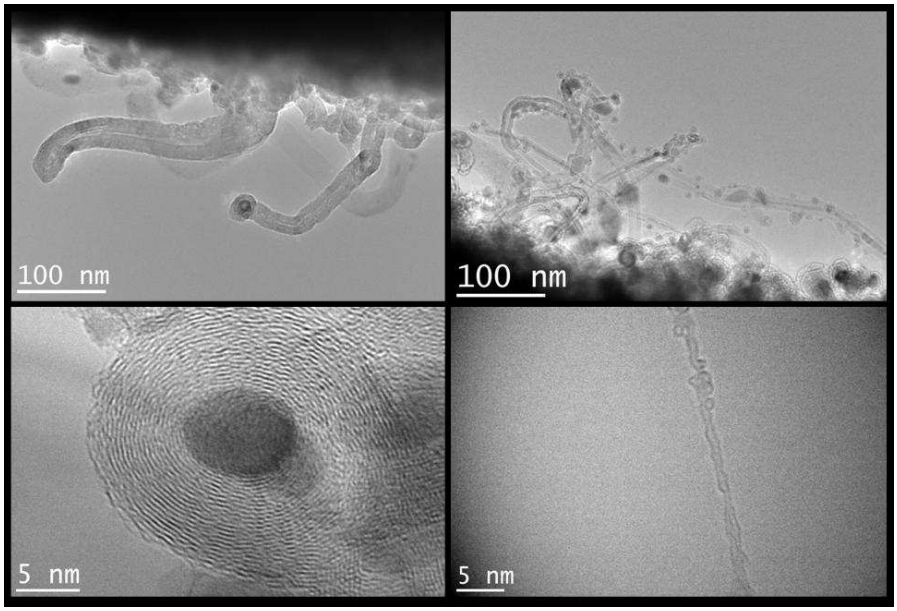


Figure 147 : Les différentes structures carbonées produites à partir du cobaltocène. Images de METHR réalisées sur l'échantillon prélevé sur le substrat Si1. Dans l'ordre de lecture des NTC de fort diamètre situés sous la couche de particules observé au MEB, des NTC fins au dessus de la couche de particules, des oignons et des NTC mono-feuillet.

La distance interplan des feuillets de graphène mesurée pour les NTC multi-feuillets est de 3,39Å, ce qui est cohérent avec les valeurs rencontrées dans la littérature.

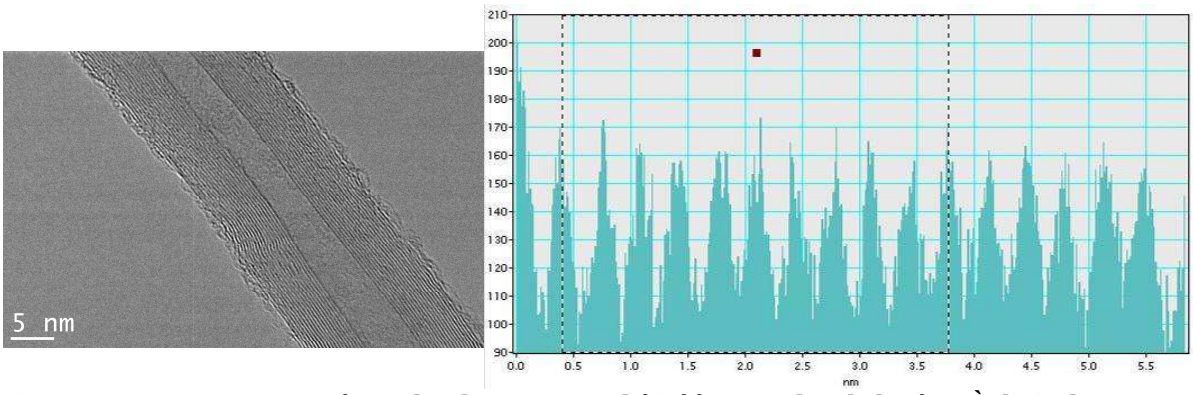


Figure 148 : Image METHR, à gauche, d'un NTC synthétisé à partir de cobaltocène. À droite la mesure de la distance interplan des feuillets de graphène constituant la paroi du NTC ci-contre.

Les nanoparticules à base de cobalt sont localisées à différents endroits du NTC (figure 149) :

- des particules rondes de petite taille sont encapsulées dans la paroi externe des NTC
- des longs segments (>100 nm) remplissent dans le canal central des NTC
- des particules catalytiques entourées par de nombreux feuillets de graphènes fermant les NTC sont situées en bout de NTC.

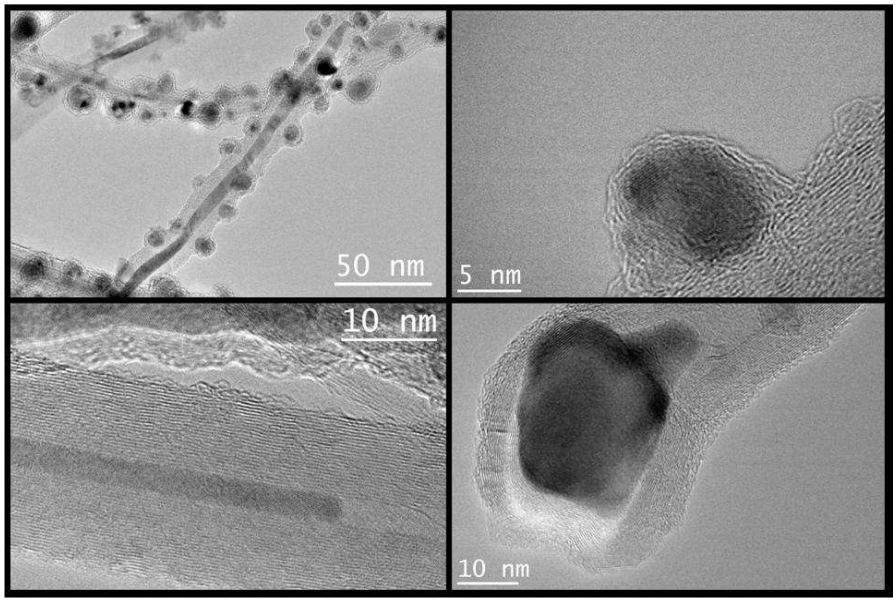


Figure 149 : Les différentes localisations et structures du cobalt issues d'une synthèse à partir de cobaltocène. Dans l'ordre de lecture vue d'ensemble de particules encapsulées dans la paroi externe des NTC, puis détail de l'une d'entre elle, segment à l'intérieur des NTC et particule catalytique en bout de NTC

À partir des clichés de MET haute résolution, il est possible d'extraire les distances interplan des phases à base de cobalt, si la particule est suffisamment fine. Une comparaison aux distances interplan répertoriées dans les fichiers JCPDS pour le Co, ses carbures et ses oxydes, peut permettre d'identifier la structure cristalline des particules. Dans le cas où les distances interplan mesurées sont spécifiques à une seule phase cristalline, nous avons pu identifier trois phases cristallines différentes :

- le cobalt dans sa configuration hexagonale et cubique à faces centrées provenant des segments encapsulés (figure 150 et figure 151)

- le carbure de cobalt de type Co_2C observé dans les particules encapsulées dans la paroi externe des NTC (figure 152)

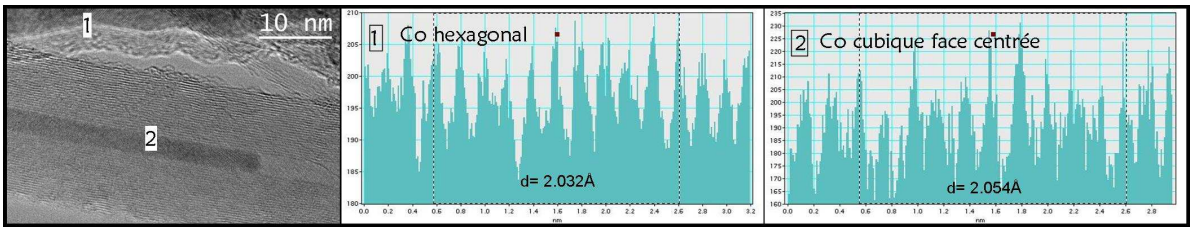


Figure 150 : Mesures de distance interplan à partir de clichés METHR sur deux segments encapsulés dans un NTC. Identification du cobalt de réseau hexagonal en 1 et du cobalt cubique à faces centrées en 2.

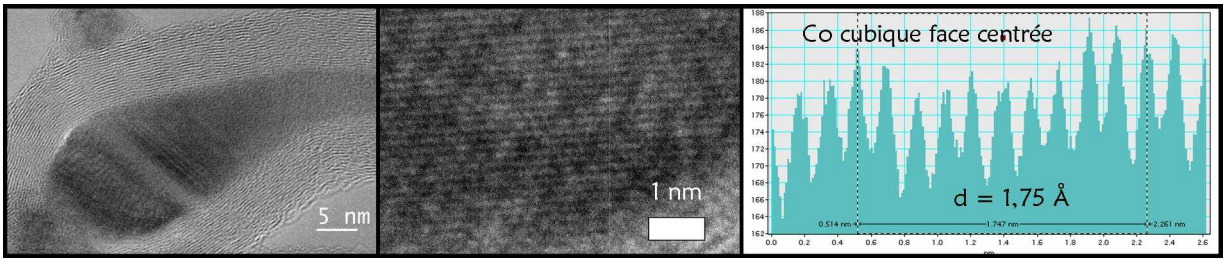


Figure 151 : Mesure de la distance interplan à partir de clichés de METHR sur une particule encapsulée dans un NTC.

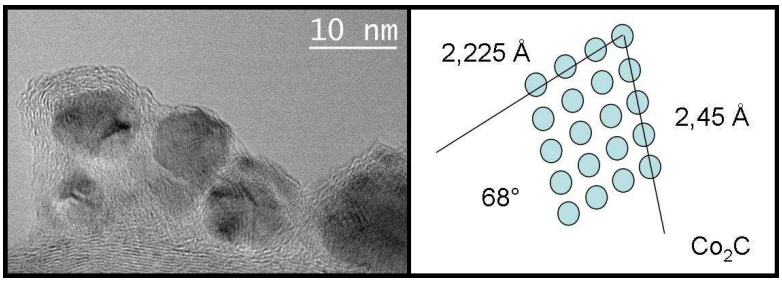


Figure 152 : Mesures des distances interplan et de l'angle entre les deux familles de plan, à partir de clichés de METHR sur une particule encapsulée dans la paroi externe d'un NTC.

Cependant, certaines distances interplan sont communes à plusieurs phases cristallines, il serait donc nécessaire d'analyser ces particules par d'autres techniques (diffraction électronique, EELS) pour conclure sur la présence d'autres phases cristallines. De plus, une analyse structurale globale serait utile pour identifier toutes les phases à base de cobalt formées.

Conclusion

Nous avons réussi à obtenir un tapis de NTC à partir du cobaltocène et nous nous sommes rapprochés de notre objectif qui était de trouver une fenêtre de compatibilité entre les conditions de synthèse à partir du cobaltocène et celles nécessaires avec le ferrocène. En effet, au chapitre III, nous avons vu que la croissance de NTC avec ferrocène débute dès 750 °C à une localisation d'environ 13 cm. Nous venons de voir que la croissance avec cobaltocène, quant à elle, débute à environ 10 cm de l'entrée du four à une température de 800 °C. Nous retiendrons pour la synthèse séquentielle présentée par la suite, les conditions de la synthèse Co3, car c'est celle qui conduit à la plus grande épaisseur de tapis (8 µm) avec la vitesse de croissance la plus élevée, même si ce tapis présente un alignement de faible qualité et de nombreux sous-produits (particules métalliques, oignons…) par rapport aux synthèses avec ferrocène.

L'observation du dépôt de très nombreuses nanoparticules à base de cobalt tout le long du réacteur et de la formation de couches denses en nanoparticules indique que la

décomposition du cobaltocène doit être très efficace. Dès 4 cm depuis l'entrée du four, sa température de décomposition intrinsèque (450 °C) est atteinte mais cette température est insuffisante pour permettre la décomposition du toluène (cf. chap. III). La croissance n'est donc obtenue qu'à partir de 700 °C, soit à 10 cm de l'entrée du four. Néanmoins, la fenêtre de croissance n'a pu être définie avec précision car les produits sont trop fins pour les durées de synthèse étudiées mais le substrat à 21 cm ne présente pas de tapis de NTC. Elle est donc assez courte.

Les conditions de synthèse doivent être optimisées pour que la croissance à partir de cobaltocène soit efficace. Il faudrait encore abaisser la température, la concentration en cobaltocène et éventuellement la vitesse d'injection des précurseurs. Pour favoriser sa décomposition en zone isotherme, il serait également intéressant d'augmenter le débit du gaz porteur.

D- CROISSANCE SÉQUENCÉE À PARTIR DE FERROCÈNE ET DE COBALTOCÈNE

Nous avons défini deux précurseurs catalytiques, le ferrocène et le cobaltocène. Il nous faut à présent établir les conditions de synthèses à partir des contraintes qu'ils imposent. Pour le ferrocène, nous avons vu que sa fenêtre de croissance, étudiée en détail précédemment (chapitre III, partie 2 et 4), est idéalement obtenue à 850 °C et s'étend alors de 10 à 41 cm pour notre dispositif. Les contraintes imposées par le cobaltocène sont importantes car nous n'avons pas défini de paramètres optimaux. Nous avons vu précedemment que parmi nos essais, la synthèse Co3 à 800 °C est la plus intéressante, même si l'obtention de NTC à 10 cm de l'entrée du four ne correspond pas à un optimum pour le ferrocène. Le domaine des conditions de synthèse compatibles aux deux métallocènes est donc restreint, ce qui va nous obliger à travailler dans des conditions limites où la croissance est lente.

Pour permettre une croissance optimale à partir des deux métallocènes, nous avons mis en place une synthèse, nomée FeCo, qui minimise les compromis et se place dans des conditions où la synthèse est efficace pour les deux métallocènes. Tout d'abord, l'ordre des deux séquences d'injection fait intervenir en premier le ferrocène, puis le cobaltocène. Comme nous l'avons vu précédemment, le tapis de NTC produit en utilisant le cobaltocène est ondulé car il n'adhère pas à la surface du substrat et à sa base. La présence du tapis synthétisé à partir du ferrocène devrait constituer une base qui guide et stabilise la croissance à partir du cobaltocène.

➢ *Protocole et conditions de la synthèse séquencée*

Le déroulement de la synthèse est présenté sous la forme d'un schéma sur la figure 153. Il fait intervenir le déplacement horizontal du four grâce au dispositif sur roue décrit au chapitre II. Il est ainsi possible d'ajuster les conditions de synthèse au niveau du substrat en fonction du métallocène injecté. L'inertie thermique du four nous impose de travailler à une seule température qui est fixée à 800 °C par le cobaltocène. Pour le ferrocène, il est favorable de se placer à la température maximale donc au plus proche de la zone isotherme. Pour la deuxième séquence avec le cobaltocène, la localisation à 10 cm de l'entrée du four est imposée.

La position choisie pour la première séquence est 17 cm à partir de l'entrée du four qui correspond au tout début de la zone à 800 °C. Placer le substrat en zone isotherme vers 20 cm aurait pour conséquence de créer un point froid entre l'évaporateur et l'entrée du four lors de la deuxième séquence puisqu'on décale le four vers la droite. Une fois l'injection à base de ferrocène terminée, le four est alors déplacé de 7 cm vers la droite. La partie du réacteur entre l'évaporateur et l'entrée du four, longue de 7 cm, est alors recouverte par extension du cordon

chauffant de l'évaporateur qui est à 200 °C. L'injection est alors permutée à partir du réservoir contenant la solution de toluène et de cobaltocène.

D'après nos précédentes expériences, compte tenu des températures et de la localisation du substrat imposées, la première séquence qui dure 15 minutes et réalisée à partir du ferrocène devrait donner un tapis de NTC d'environ 150 µm d'épaisseur et la deuxième séquence de 20 minutes, dont le précurseur catalytique est du cobaltocène, devrait permettre de synthétiser un tapis d'environ 32 µm d'épaisseur.

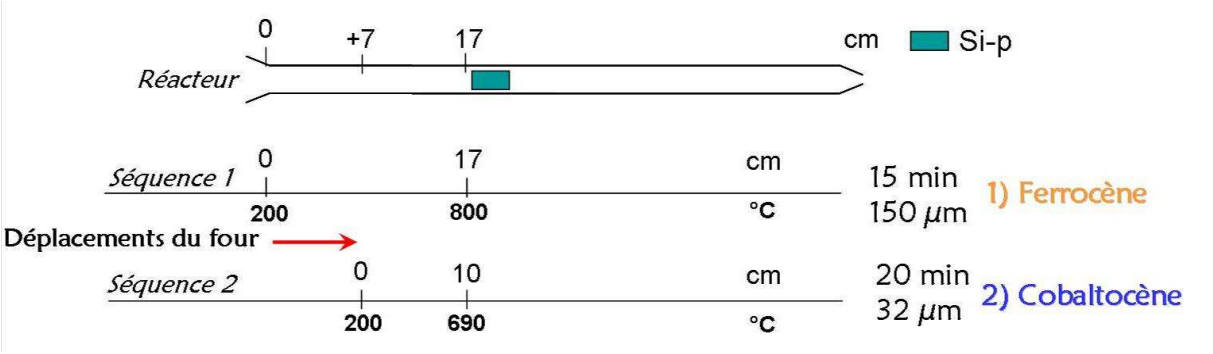


Figure 153 : Déroulement de la synthèse FeCo, position du substrat dans le four pour chaque séquence d'injection. Durée des séquences et épaisseurs attendues.

Analyses du tapis à deux couches

Les observations en MEB montrent que le tapis obtenu (figure 154) se compose de deux couches d'épaisseur différentes : 100 µm pour celle du dessus et seulement 15 µm pour celle du dessous. Les épaisseurs attendues, indiquées dans le paragraphe précèdent, nous permettent de déduire que la séquence issue du ferrocène donne naissance à la couche supérieure et celle issue du cobaltocène à la couche inférieure. Les épaisseurs sont plus faibles que celles attendues mais l'ordre de grandeur relatif entre les deux séquences est respecté. Si notre interprétation est juste le mécanisme par la base est alors conservé.

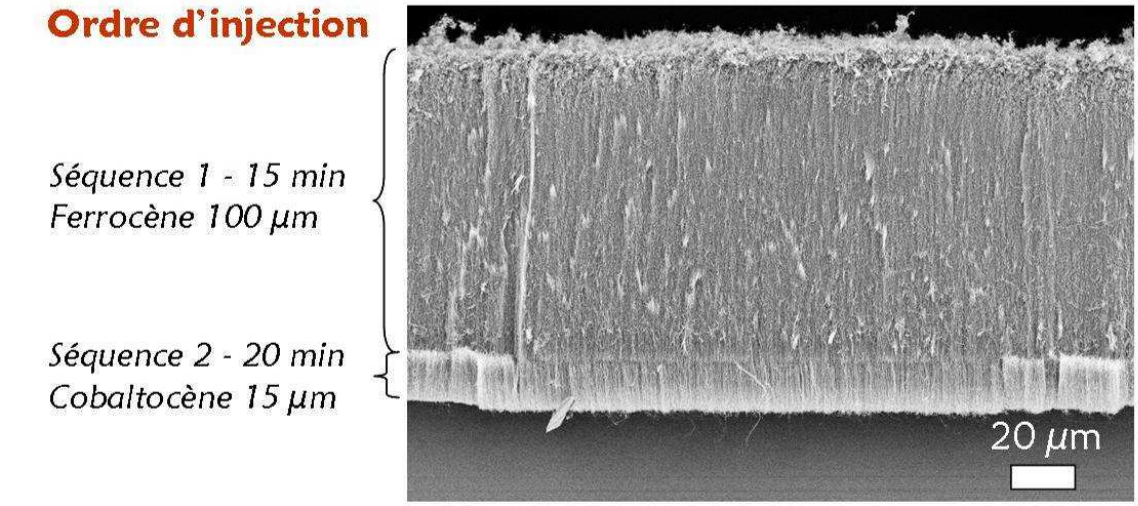


Figure 154 : Image MEB du tapis de NTC obtenu et interprétation des séquences.

Il faut souligner que la synthèse ne comporte pas de pause entre les deux séquences. Le fait d'observer une zone de transition entre les deux tapis de NTC est donc lié à un autre phénomène. L'observation attentive de cette zone (figure 155 et 156) montre que les NTC produits pour les deux séquences présentent un faible diamètre. La zone de transition présente

une densité en NTC plus faible que dans les couches, et les NTC observés sont majoritairement continus entre les deux séquences (figure 156-2).

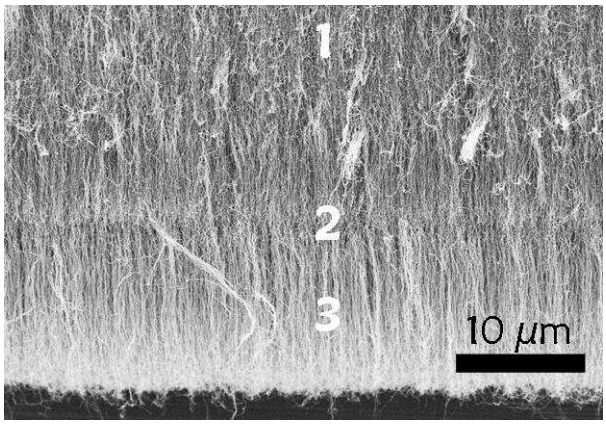


Figure 155 : Image MEB pour repérer les zones observées à plus fort grandissement figure 156.

Le long de la couche inférieure, les NTC présentent de nombreuses zones de déformation comme des « coudes » liés à la présence de particules à l'intérieur des NTC qui apparaissent avec un contraste plus clair sur l'image MEB. Elles semblent perturber localement la croissance. À la frontière entre les deux couches, le même phénomène est observé de façon plus marquée allant jusqu'à des ruptures de quelques NTC. Cette frontière constitue donc une zone de fragilité. L'alignement des NTC de la couche supérieure est perturbé mais les NTC ne présentent pas de « coudes » et sa propreté est correct (peu de sous-produits). Le dessus du tapis est, quant à lui, très sale (figure 154).

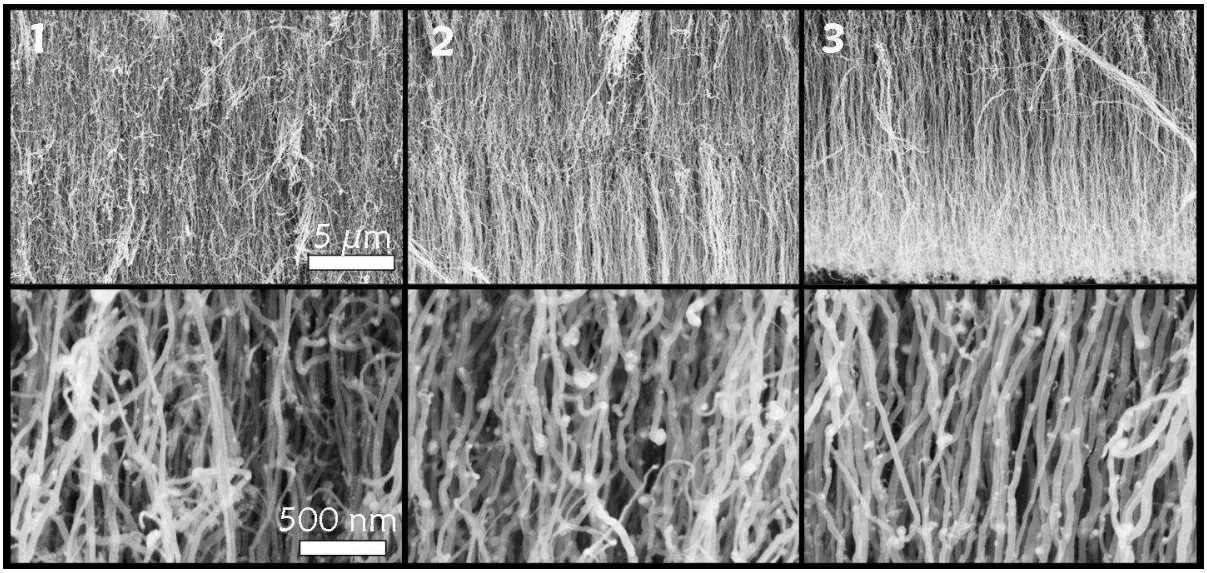


Figure 156 : Images MEB le long de la tranche du tapis FeCo. 1) Milieux de la tranche supérieure, 2) zone d'intersection, 3) milieux de la tranche inférieure.

Les observations par MET (figure 157), après dispersion du tapis bi-couches, montrent la formation de NTC multi-feuillets de diamètre assez homogène. La première image (figure 157) permet de confirmer la présence de zone de déformation liées à la présence de particules encapsulées de forme irrégulière qui élargissent localement le NTC. Mis à par dans les zone « coudées », le canal central des NTC formés présente un diamètre très régulier. Le remplissage des NTC par de longs segments encapsulés (>100 nm) est assez important. À plus fort grandissement, nous observons que la paroi des NTC est recouverte par des petits îlots irréguliers qui doivent être composés de carbone amorphe. Dans quelques cas, un

rétrécissement brutal du diamètre externe a été observé (figure 157-3), ce qui pourrait correspondre à la zone de transition entre les deux couches. Parfois ce rétrécissement s'accompagne d'un dédoublement de NTC. Concernant les particules catalytiques, elles sont généralement plus large que le diamètre externe du NTC avec une forme ronde ou ovoïde. L'image 4 de la figure 157 montre le cas d'une d'entre elles de forme ovoïde, à partir de laquelle un segment à base de métal semble se détacher, suivi d'un segment quelques nanomètres plus loin.

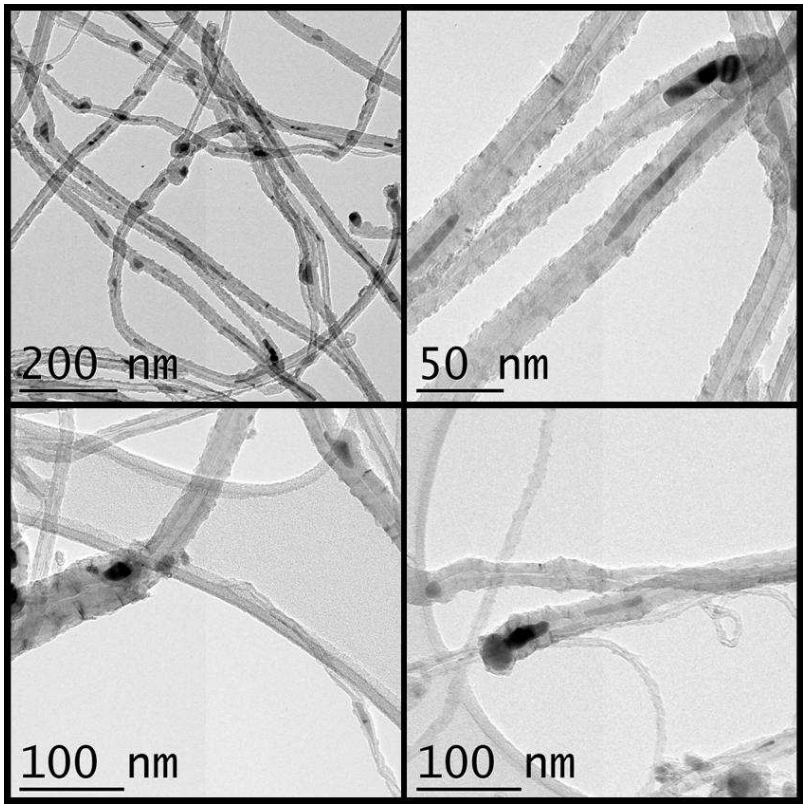


Figure 157 : Images MET de la synthèse séquencée sur substrat de quartz.

L'étude statistique de la distribution des diamètres externes est présentée en figure 158 en comparaison aux résultats obtenus pour la synthèse avec ferrocène (référence F1, avec le système d'injection, chapitre III-4). L'histogramme des diamètres externes des NTC issus de la synthèse FeCo présente une forme pyramidale très asymétrique qui est renforcée vers les faibles valeurs.

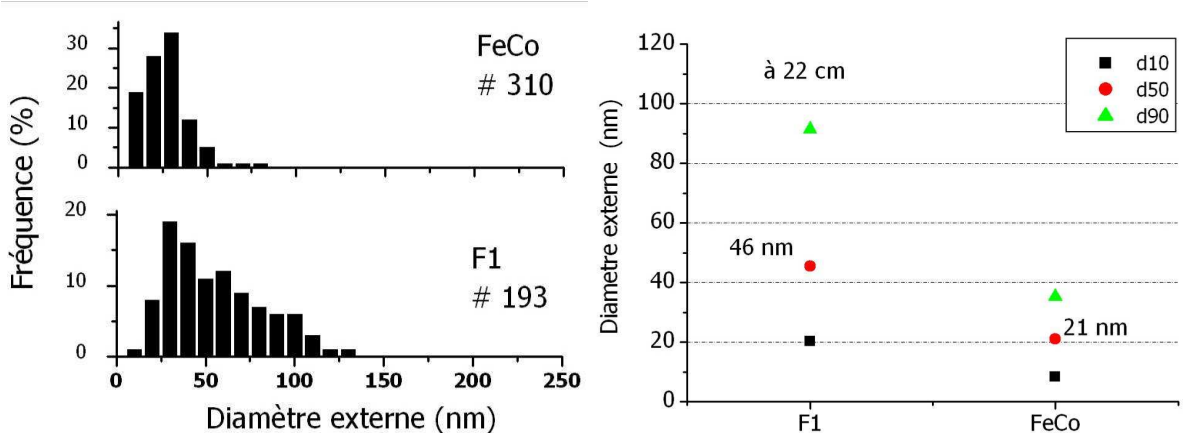


Figure 158 : comparaison des diamètres externes pour la synthèse F1 à 22 cm et la synthèse FeCo. À gauche, les histogrammes correspondants et à droite la comparaison en terme de centiles d10, d50 et d90.

La distribution de diamètres externes mesurée s'étend de 3,7 nm à 76 nm avec un d50 de 21 nm et un d90 de 35 nm. La distribution des diamètres externes des NTC est donc fortement resserrée pour les échantillons issus de la synthèse FeCo comparée à la synthèse F1 (figure 158).
Concernant les diamètres internes des NTC (figure 159), par rapport à la synthèse F1 la distribution est plus resserrée et est décalée vers les plus faibles diamètres avec un d50 de 5,6 nm et un d90 de 9 nm (figure 159).

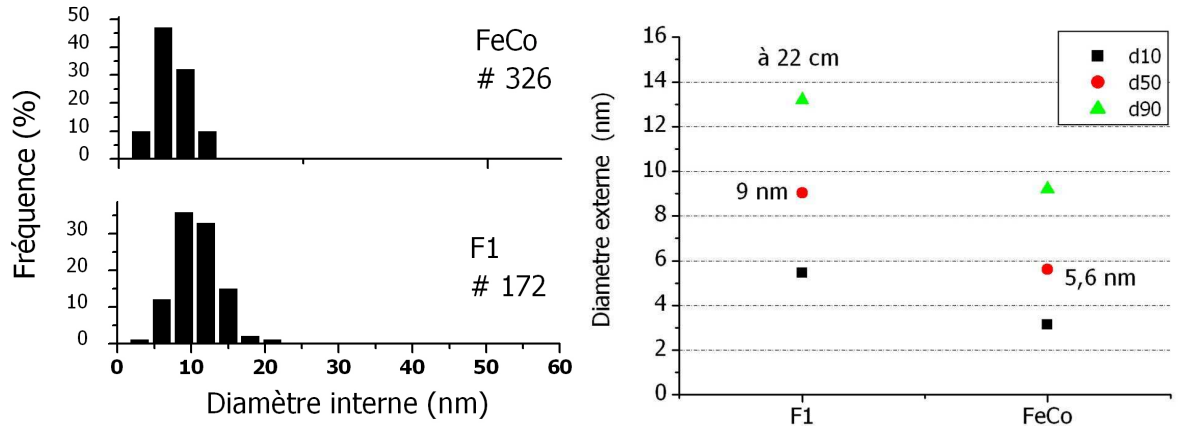


Figure 159 : comparaison des diamètres internes pour la synthèse F1 à 22 cm et la synthèse FeCo. À gauche, les histogrammes correspondants et à droite la comparaison en terme de centiles d10, d50 et d90.

Afin de confirmer l'attribution des couches à chacune des séquences injectées, une analyse élémentaire en WDS a été effectuée le long de la tranche du tapis permettant ainsi d'accéder au profil des concentrations relatives des éléments Fe et Co tout le long du tapis bicouches.

Le cobalt (figure 160) est majoritairement localisé dans la couche inférieure alors que le fer se trouve dans la couche supérieure. De plus, il apparaît clairement que les profils des deux éléments se croisent à la position de 17 µm par rapport au substrat, ce qui se trouve très proche de la zone de transition à 15 µm qui délimite les deux couches. La teneur en fer est maximale sur le dessus du tapis et diminue relativement lentement le long de la première couche jusqu'à la position 26 µm. En dessous de cette position et jusqu'à la base du tapis, la teneur en fer chute plus rapidement. A la limite des deux couches située à 15 µm du substrat, la teneur en fer reste significative (de l'ordre de 4 %), puis le long de la couche inférieure, donc sur les 15 µm restant, la diminution rapide se poursuit pour atteindre un faible taux de fer (inférieur à 1 %) au niveau du substrat. Concernant le cobalt, la teneur maximale est atteinte près du substrat, c'est-à-dire au niveau de la base du tapis dans la couche inférieure. Puis la teneur en Co diminue rapidement au fur et à mesure que l'on s'éloigne du substrat, et ceci jusqu'à la position 20 µm pour atteindre une faible valeur (de l'ordre de 2%). Au delà de cette position, la teneur en Co augmente lentement pour atteindre une valeur autour de 6,5 % sur le dessus du tapis, c'est-à-dire au niveau de la couche supérieure.

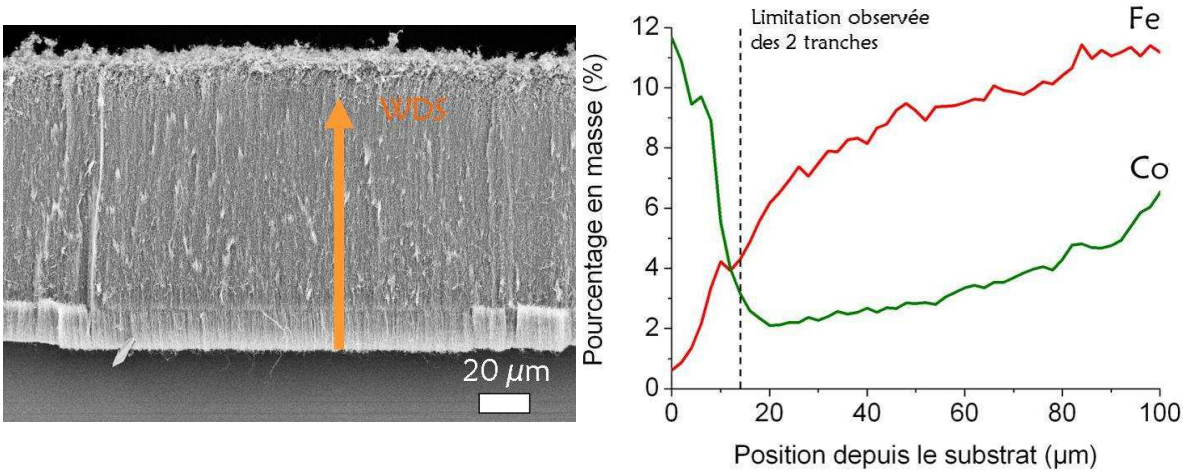


Figure 160 : Profil WDS des éléments Fer et Cobalt (en pourcentage massique) réalisé le long de la tranche du tapis bicouche à partir du substrat. La ligne en pointillée représente la zone de transition entre les 2 couches du tapis de NTC.

Nous avons réalisé des analyses locales par EELS des segments et des particules contenus dans le cœur central de plusieurs NTC pour comprendre comment se répartissent localement le fer et le cobalt, et évaluer la présence éventuelle d'alliages. Ainsi, nous avons réalisé des analyses des particules et des segments au sein d'un même NTC en partant de la particule à l'extrémité du NTC qui est sensée être la particule catalytique. Avant de présenter les résultats, notons que la précision absolue des taux de fer et de cobalt n'est que de 10 % car nous n'avons pas réalisé d'étalonnage à partir d'une référence connue. Néanmoins, les mesures étant réalisées le long d'un même NTC, les épaisseurs des différentes particules sont comparables. Ainsi, la composition mesurée est comparable d'une particule à l'autre et la précision est alors de l'ordre du pourcent.

Nous avons rencontré deux cas de figure : des segments et des particules contenant soit seulement l'un des deux éléments, soit un mélange des deux éléments. D'une façon générale, nous n'avons pas noté de tendances particulières entre la composition élémentaire des particules ou des segments analysés et leur morphologie ou leur taille. Le cas présenté en figure 161 est représentatif des analyses lorsqu'un mélange de fer et de cobalt est détecté. Il montre un taux de cobalt en moyenne assez élevé autour de 50 % atomique pour l'ensemble des particules ou segments analysés. Le taux de cobalt est maximal au niveau de la particule catalytique située à l'extrémité du NTC et décroît lorsqu'on s'en éloigne dans les segments le long du canal central du NTC. Ceci confirme les analyses en WDS le long de la tranche et met clairement en évidence un appauvrissement en cobalt au niveau des particules catalytiques ou les segments issus de la couche inférieure, et ceci depuis la zone en contact avec le substrat jusqu'à la zone de transition. La décroissance du taux de cobalt peut présenter des augmentations ponctuelles importantes (cf. particule 8).

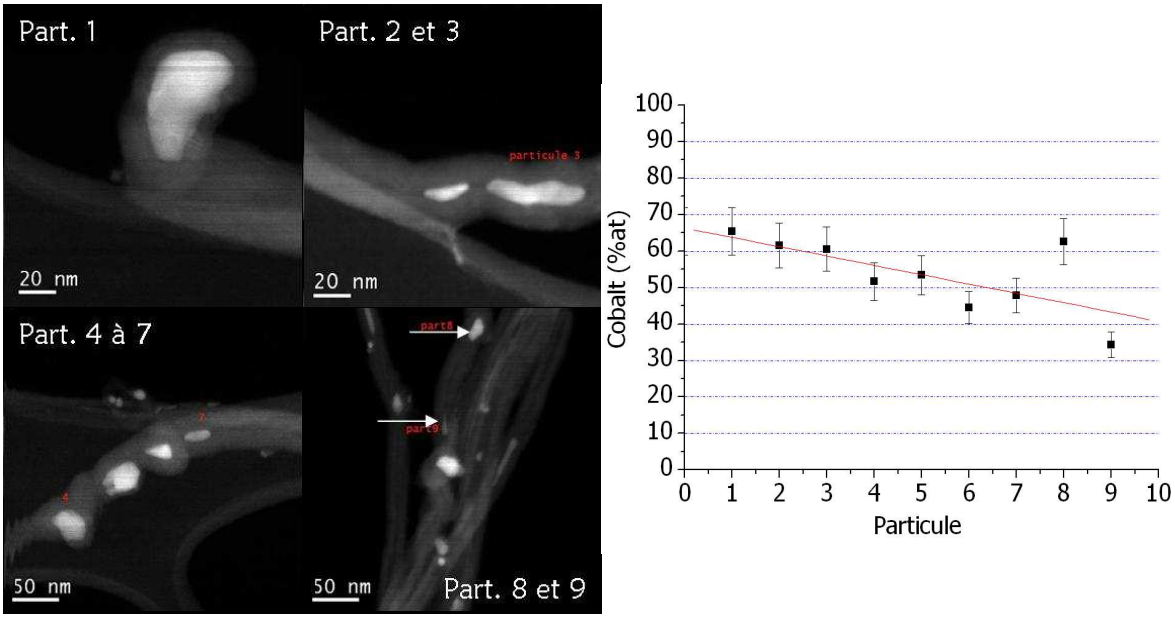


Figure 161 : à gauche, images STEM en fond noir des particules analysées en EELS le long d'un NTC. À droite, l'évolution de la teneur en cobalt en fonction de la particule analysée. La première étant la particule catalytique en bout de NTC et la dernière étant la plus éloignée.

Discussion et conclusion

Grâce à la mise en place d'un protocole spécifique tenant compte des contraintes imposées pas les deux précurseurs catalytiques, nous avons réussi à obtenir un tapis bicouche en réalisant une synthèse séquencée à partir de ferrocène et de cobaltocène. Les épaisseurs des deux couches formées ainsi que l'analyse élémentaire par WDS démontrent que la couche supérieure est issue de la séquence d'injection contenant du ferrocène et celle du dessous du cobaltocène. L'ordre des séquences et l'ordre de croissance des couches confirment le mécanisme de croissance par la base, même en modifiant la nature du catalyseur. De plus, les analyses locales montrent que la particule catalytique à l'extrémité du NTC est plus riche en Co que les particules ou les segments dans le cœur central du NTC. L'ensemble de ces résultats nous permettent de conclure que le nouveau précurseur catalytique injecté (ici cobaltocène) donne naissance à des espèces catalytiques qui vont agir au niveau du substrat, c'est à dire à la base du tapis préexistant issu du ferrocène, pour donner lieu à la croissance d'un tapis de NTC alignés. Ceci suggère donc fortement que les particules catalytiques formées dans la phase gazeuse (voir chapitre III) diffusent ainsi au travers du tapis de NTC et jusqu'à sa base pour alimenter la particule catalytique « mère » située sur le substrat et qui permet la croissance des NTC. Dans la suite de ce paragraphe, ces différents aspects seront discutés, mais également les résultats sur la concentration en fer et cobalt sur la partie supérieure du tapis.

La couche supérieure issue de la séquence contenant le ferrocène contient une quantité notable de cobalt et plus élevée sur la surface supérieure du tapis. De plus, l'analyse MEB montre une importante quantité de sous-produits dans cette zone. Ceci peut s'expliquer par le fait qu'une partie des particules de cobalt formées en phase gazeuse (cf. chapitre III) reste piégée sur le dessus du tapis et ne sont donc pas véhiculées jusqu'à la base du tapis. La diminution progressive du fer jusqu'au substrat dans la couche issue du cobaltocène ainsi que l'augmentation progressive du cobalt vers l'extrémité du tube dans les particules ou segments situés dans un même NTC démontrent un remplacement progressif du fer par le cobalt au niveau de la particule à la base du tapis. Il est important de noter que la particule à l'extrémité du NTC contient encore du fer, ce qui signifie que la croissance des NTC est régie

principalement par cette particule, d'autant que dans le tapis il existe une continuité entre les NTC de la couche inférieure et ceux de la couche supérieure. Un élément de résultats qui appuie ce raisonnement est la qualité, en terme d'alignement et de propreté, de la couche inférieure, qui comparée à une couche synthétisée seulement à partir du cobaltocène, est améliorée, ce qui tend à montrer que les particules Fe_xCo_y sont plus favorables à la croissance des NTC. L'ensemble de ces résultats traduisent deux phénomènes concernant le cheminement du catalyseur : l'alimentation en continu en catalyseur des particules déposées sur le substrat et déjà existantes pendant toute la synthèse, ce qui entraînerait la croissance de ces particules puis la formation des segments par des phénomènes de capillarité à partir des particules catalytiques semi fondues (voir chapitre III).

Concernant la zone de transition entre les deux séquences, elle peut résulter de plusieurs facteurs : d'une part, l'alimentation par un nouveau précurseur catalytique qui induit un changement de vitesse de croissance, et d'autre part, par le déplacement du four qui entraîne une baisse de la température (moins favorable pour la croissance à partir de catalyseur à base de fer) et une perturbation dans le flux de réactifs.

La formation de NTC aux diamètres très fins n'est pas liée au type de précurseur catalytique puisque les images MEB montrent des NTC de diamètre équivalent entre les deux couches du tapis de NTC. L'interprétation la plus probable est la baisse de la température qui selon Singh et coll. [Singh2003] a pour effet de diminuer le diamètre des NTC.

Grâce à cette étude nous pouvons conclure que l'alimentation en continu en précurseur catalytique conduit à une diffusion des espèces catalytiques au travers du tapis de NTC et jusqu'à la base où les particules catalytiques préexistantes sont nourries par le catalyseur fraîchement injecté. Ainsi, la particule catalytique est constamment renouvelée et ne se désactive pas, notamment à cause d'un excès de carbone. De plus, quel que soit la nature du catalyseur, la croissance se fait à partir des particules catalytiques localisées sur le substrat ce qui confirme le mécanisme de croissance par la base et démontre le rôle indispensable de ces particules dans la croissance des NTC.

4- Conclusion

La mise en place d'un nouveau mode de refroidissement par une trempe thermique ainsi que le développement de la synthèse de NTC à partir de gaz réducteur et d'un nouveau métallocène, nous ont permis d'approfondir des questions essentielles concernant le comportement du catalyseur pendant la croissance des NTC.

Ainsi, grâce à la trempe thermique du système en fin de synthèse, nous avons mis en évidence que l'oxyde de fer est la conséquence de l'oxydation des particules catalytiques qui a lieu pendant le refroidissement inertiel. Lors de la trempe thermique, une phase intermédiaire entre l'oxyde de fer et la phase active responsable de la croissance des NTC est favorisée, la cémentite. Elle se présente sous la forme de particules aux bords arrondies qui sont entourées d'une coque de carbone. Notre hypothèse, à partir de cette observation et le diagramme de phase pour le système macroscopique Fer-cémentite, est que, pendant la croissance, le catalyseur se présente sous la forme de particules de fer semi-fondues sursaturées en carbone. Rappelons que, bien que la trempe thermique nous ait permis de nous approcher de la phase catalytique active de la croissance des NTC, il faut rester prudent face à des résultats *ex-situ* et qu'il faut prendre en compte toutes les étapes de l'évolution de l'échantillon entre la phase active et le moment de l'analyse.

Concernant l'utilisation de gaz réducteur pendant la synthèse, leur effet réducteur sur les phases catalytiques a été occulté par les réactions chimiques et les phénomènes physiques qu'ils engendrent. D'un point de vue chimique, l'hydrogène a pour effet de diminuer la température de décomposition du ferrocène et pourrait également inhiber la décomposition du

toluène. Le dépôt des particules catalytiques se fait donc en amont de la zone isotherme et la croissance se produit à plus basse température. D'un point de vue physique, la forte diminution du diamètre des NTC, et donc des particules catalytiques, aurait pour origine la forte diminution de la densité du gaz porteur lorsqu'une partie de l'argon est remplacé par de l'hydrogène. Ainsi, bien que la croissance sous hydrogène se fasse avec des rendements plus faibles, un contrôle sur le diamètre et le nombre de défauts des NTC sont des facteurs essentiels du développement de notre processus.

L'ammoniac, quant à lui, engendre une forte intéraction entre l'azote et les phases carbonées et catalytiques. Ainsi, la morphologie des NTC évolue vers des NTC compartimentés de type « bambou » dont le nombre de parois fermant les compartiments augmente avec la quantité d'ammoniac injecté. De plus, pour les morphologies les plus « cellulaires » pour les forts taux d'ammoniac une nouvelle phase catalytique y est associée sous la forme de ε-Fe_xN. Elle a été détectée grâce au protocole de trempe thermique sans lequel cette phase évolue rapidement vers de l'oxyde de fer pendant le refroidissement inertiel. Il semble donc qu'on assiste à une évolution du mécanisme de croissance des NTC de type « bambou ». à faible taux d'ammoniac. Il serait possible que l'azote diffuse plutôt en surface de la particule catalytique pour les faibles taux d'ammoniac, alors qu'au dessus d'un taux important, l'azote diffuse en volume de la particule pour s'insérer dans les feuillets de graphène. Une étude plus approfondie du mécanisme de croissance des NTC de type « bambou », et notamment de l'origine de l'évolution sacadée des caractéristiques des NTC avec l'augmentation d'ammoniac dans le gaz porteur, sont nécessaires pour expliquer le rôle de cette nouvelle phase.

Enfin, nous avons apporté une preuve expérimentale du mode de cheminement et de l'alimentation en continu des particules catalytiques à partir de site existant. Pour cela, nous avons mis en place une croissance séquentielle à partir de ferrocène et de cobaltocène. Notons que le développement du processus à partir du cobaltocène dans des conditions proches de celles du ferrocène n'est pas aisé. Ceci est lié à l'instabilité thermique et réactionelle plus importante du cobaltocène par rapport au ferrocène. Les difficultés rencontrées ont été contournées par le déplacement du four qui a permis de placer l'échantillon dans la zone optimal pour le métallocène considéré. Nous avons ainsi mis clairement en évidence que le catalyseur diffuse le long du tapis de NTC pour venir alimenter les particules catalytiques situées à la base du tapis. Les analyses par EELS montrent que la particule catalytique existante est progressivement remplacée par des espèces catalytiques fraîchement injectée.

V- CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

Ce travail de thèse concerne la croissance de nanotubes de carbone multi-feuillets alignés. Il s'appuie sur la méthode de CVD (Chemical Vapor deposition) d'aérosol qui consiste en une alimentation continue et simultanée d'une source carbonée (toluène) et d'un précurseur catalytique (ferrocène). L'objectif était d'approfondir le rôle du catalyseur dans la croissance des nanotubes de carbone tout au long de la synthèse et surtout d'évaluer l'effet du gradient thermique imposé par le four sur les étapes de germination et croissance des particules catalytiques et des nanotubes. Ainsi, nous avons suivi la formation du catalyseur dans la phase gazeuse et son parcours jusqu'au substrat. Pour cela, nous avons modifié les conditions chimiques et thermodynamiques de la synthèse, et nous avons évalué les conséquences sur les caractéristiques du catalyseur et des nanotubes de carbone.

L'étude systématique le long du réacteur a mis en évidence que la formation des particules catalytiques se fait dès lors que la décomposition thermique du ferrocène devient efficace autour de la valeur de température théorique de 826 °C calculée par Turnbull [Turnbull1967]. À partir de ce point, elles se déposent graduellement le long du réacteur. Leur répartition ainsi obtenue a des conséquences directes sur leur taille qui est modifiée par des phénomènes de mûrissement ou de coalescence accentuées lorsque la densité de particules sur les parois du réacteur est la plus importante. Ainsi, leur réactivité change et la croissance des NTC en est modifiée. Les produits obtenus le long du réacteur ne sont donc pas homogènes ce qui peut être critique pour certaines applications. La caractéristique homogène tout le long du réacteur, à l'exception des produits situés tout à la fin de la zone de croissance, est la qualité des NTC dont la proportion de défauts reste faible et constante.

Le mécanisme de germination homogène du fer sous la forme de particules a été démontré par la relation entre la variation du taux de sursaturation et le diamètre des particules à base de fer (déduit du diamètre des NTC). Ainsi, lorsque le taux de sursaturation augmente, par une augmentation de la concentration en ferrocène dans la solution, le diamètre des NTC diminue. A l'inverse, lorsque le taux de sursaturation diminue, par une augmentation du flux d'argon, le diamètre des NTC augmente. La connaissance du phénomène de germination et croissance est une première étape qui va nous permettre d'adapter les paramètres de synthèses afin de mieux contrôler les caractéristiques des produits obtenus. Nous remarquons, par exemple, qu'il est possible d'homogénéiser la répartition et les caractéristiques des produits en augmentant le flux d'argon à 2 $L.min^{-1}$ avec un meilleur rendement catalytique.

Grâce à l'utilisation du mode de refroidissement par une trempe thermique nous avons placé le système au plus proche de la phase qui catalyse la croissance des NTC. Ainsi, nous avons montré que la phase d'oxyde de fer se forme pendant le refroidissement inertiel du four. À L'issue de la trempe thermique, la phase intermédiaire entre la phase active et l'oxyde de fer est de la cémentite, dont les particules présentent des contours irréguliers et sont encapsulées dans une coque de carbone. Notre hypothèse est donc que le catalyseur se présente sous la forme de particules de fer semi-fondues sursaturées en carbone. Le refroidissement inertiel permettrait au carbone de diffuser progressivement de façon ordonnée laissant une phase de fer pure qui, lorsqu'elle est encapsulée dans le cœur central des NTC, reste protégée de l'oxydation que subissent les particules exposées situées en bout de NTC. Soulignons l'importance de la trempe qui a permis de révéler les changements structuraux au niveau du catalyseur prenant place pendant le refroidissement du système. Il faut donc rester prudent par rapport aux résultats issus d'analyses *ex-situ* et prendre en considération tous les traitements que subit l'échantillon depuis l'étape réactive jusqu'au moment de l'analyse.

L'étude de l'effet réducteur de l'hydrogène et de l'ammoniac sur la nature et structure du catalyseur a été occulté par la modification importante des réactions chimiques et des processus physiques qu'ils entraînent lors de la germination et croissance des particules à base de fer et sur la croissance des NTC.

Concernant l'hydrogène, d'un point de vue chimique, il a pour effet de diminuer fortement la température de décomposition du ferrocène [Turnbull1967] et aurait des conséquences inhibitrices sur celle du toluène [ReillyWhitten2006]. Le dépôt de particules catalytiques se fait donc en amont de la zone isotherme, ce qui a pour effet de déplacer la production de NTC dans cette zone. Ce phénomène semble, d'une part, lié à la présence des particules catalytiques en plus grande quantité et d'autre part à la possibilité de moduler la quantité de carbone interagissant avec les particules catalytiques et donc d'agir sur les rendements de synthèse et sur la qualité du carbone converti. Il est donc possible, sous hydrogène, de réaliser la croissance des NTC à plus basse température. D'un point de vue physique, la densité du gaz porteur est fortement diminuée ce qui agit directement sur les phénomènes collisionnels et donc sur la croissance des particules catalytiques. Cette forte diminution s'exprime à travers celle du diamètre externe des NTC dont la valeur diminue significativement sous hydrogène, et s'accompagne d'un resserrement important de la distribution de diamètre. L'hydrogène permet donc de diminuer les diamètres externes des NTC et d'améliorer leur qualité structurale qui sont des aspects très intéressants pour la maîtrise des caractéristiques des NTC.

L'ammoniac engendre de fortes interactions entre l'azote, résultant de la dissociation de l'ammoniac, et les phases carbonées et métalliques. L'évolution des grandeurs caractéristiques des NTC produits avec l'augmentation du taux d'ammoniac dans le gaz porteur se fait de façon irrégulière, phénomène pour lequel nous n'avons pas d'explication à l'heure actuelle. Concernant les phases carbonées, l'augmentation du taux d'ammoniac a pour effet d'accentuer la structure dite « bambou » en augmentant le nombre de parois recourbées formant les compartiments du NTC. Ainsi, le diamètre interne des NTC augmente globalement et le cœur central reste vide contrairement aux NTC obtenus sans ammoniac. Néanmoins, il n'a pas été possible de corréler la morphologie des NTC à une augmentation du taux d'azote inséré. Cette évolution de la morphologie pourrait être liée à un changement du mode de diffusion de l'azote au niveau de la particule catalytique. En effet, l'apparition de nouvelles phases nitrurées du fer, révélées grâce à l'emploi de la trempe thermique comme mode de refroidissement, semble indiquer que la diffusion de l'azote se fait en volume pour les forts taux d'ammoniac et se ferait en surface pour les faible taux. La présence de cette phase dans la croissance des NTC de type « bambou » est un point important qui devrait nous permettre d'apporter des informations essentielles à la compréhension du mécanisme de croissance de ce type de morphologie.

Enfin, grâce au développement du mode de synthèse séquencée, nous avons synthétisé un tapis bicouches en modifiant la nature du précurseur catalytique pour chacune des séquences. Ainsi, nous avons montré que la modification du précurseur catalytique (cobaltocène) n'altère pas le mécanisme de croissance par la base. De plus, les résultats obtenus nous permettent d'apporter la preuve expérimentale que le catalyseur à la base du tapis de NTC est alimenté en continu à partir des espèces catalytiques se formant dans la phase gazeuse et qui diffusent au travers du tapis de NTC et jusqu'à sa base. Ceci démontre le rôle indispensable du renouvellement en continu des espèces catalytiques qui permet d'empêcher la désactivation des particules catalytiques localisées au niveau du substrat.

Les perspectives ouvertes par ce travail ont déjà commencé à être mises en place. Concernant la compréhension des mécanismes de croissance et de germination des NTC, le projet ANR Alucinan, qui a pour objectif l'analyse *In-situ* de la croissance par des faisceaux

de lumière, devrait donner des premiers résultats d'ici peu de temps. L'analyse en temps réel des phases catalytiques et carbonées devrait nous éclairer sur la vraie nature du catalyseur pendant la croissance et ainsi nous permettre de confirmer notre hypothèse.

Afin d'avoir une connaissance physique et chimique plus complète de notre système il serait intéressant, d'une part, de modéliser thermodynamiquement le dispositif expérimental, et d'autre part, d'analyser les produits gazeux de la réaction qui ont été partiellement convertis par des techniques de prélèvement pouvant être implantées sur le dispositif tel que de la spectrométrie de masse ou la spectroscopie infrarouge. Les conséquences des modifications des réactions chimiques induites par des gaz réactifs, pourraient être mesurées en temps réel.

En ce qui concerne le contrôle des caractéristiques des nanotubes, de nouveaux gaz porteurs ou réactifs peuvent être envisagés pendant la synthèse. Notamment afin de maîtriser le diamètre des NTC, des travaux avec de l'hélium, qui est inerte et léger, devrait conduire à des résultats intéressants en terme de contrôle de diamètre. Pour finir, l'insertion de nouveaux hétéroatomes dans la structure des NTC (B, P…) afin d'en modifier les propriétés électriques et mécaniques fait également partie des objectifs de développement de notre système de synthèse.

Enfin, des développements et des extensions de la méthode peuvent être apportés à partir des données expérimentales établies au cours de ce travail. Il est possible, à présent, d'adapter les paramètres de synthèse qui influencent le taux de sursaturation mais également de le moduler pendant la synthèse en variant la quantité de fer injecté. Des conséquences déjà notables en termes de réduction du diamètre des nanotubes de carbone et de sa dispersion ont été montrées, ce qui est extrêmement encourageant pour le développement et l'extension de cette méthode de synthèse par CVD d'aérosol.

BIBLIOGRAPHIE

[AjayanTour2007] *«Nanotube composites»*
Ajayan, P.M.,Tour, J.M. (2007) Nature **447** 1066.

[Amara2008] *«Interaction of carbon clusters with Ni(1 0 0): Application to the nucleation of carbon nanotubes»*
Amara, H., Bichara, C.,Ducastelle, F. (2008) Surface Science **602** 77.

[Amelinckx1995] *«A Structure Model and Growth Mechanism for Multishell Carbon Nanotubes»*
Amelinckx, S., Bernaerts, D., Zhang, X.B., Van Tendeloo, G.,Van Landuyt, J. (1995) **267** 1334.

[Ando1999] *«Physical properties of multiwalled carbon nanotubes»*
Ando, Y., Zhao, X., Shimoyama, H., Sakai, G.,Kaneto, K. (1999) International J. of inorganic materials **1** 77.

[Andrews2002] *«Multiwall Carbon Nanotubes: Synthesis and Application»*
Andrews, R., Jacques, D., Qian, D.,Rantell, T. (2002) Accounts of Chemical Research **35** 1008.

[Andrews1999a] *«Continuous production of aligned carbon nanotubes: a step closer to commercial realization»*
Andrews, R., Jacques, D., Rao, A.M., Derbyshire, F., Qian, D., Fan, X., Dickey, E.C.,Chen, J. (1999a) Chemical Physics Letters **303** 467.

[Andrews1999b] *«Nanotube composite carbon fibers»*
Andrews, R., Jacques, D., Rao, A.M., Rantell, T., Derbyshire, F., Chen, Y., Chen, J.,Haddon, R.C. (1999b) Applied Physics Letters **75** 1329.

[Arab2004] *«Molecular selectivity due to adsorption properties in nanotubes»*
Arab, M., Picaud, F., Devel, M., Ramseyer, C.,Girardet, C. (2004) Physical Review B **69** 165401.

[Bai2003] *«Influence of ferrocene/benzene mole ratio on the synthesis of carbon nanostructures»*
Bai, S., Li, F., Yang, Q., Cheng, H.-M.,Bai, J. (2003) Chemical Physics Letters **376** 83.

[BakerOkamoto1992] *«Alloy phase diagrams»*
Baker, H.,Okamoto, H. (1992) **3** 501.

[Baker1989] *«Catalytic growth of carbon filaments»*
Baker, R.T.K. (1989) Carbon **27** 315.

[Baker1982] *«Effect of the surface state of iron on filamentous carbon formation»*
Baker, R.T.K., Alonzo, J.R., Dumesic, J.A.,Yates, D.J.C. (1982) Journal of Catalysis **77** 74.

[Baker1973] *«Formation of filamentous carbon from iron, cobalt and chromium catalyzed decomposition of acetylene»*
Baker, R.T.K., Harris, P.S., Thomas, R.B.,Waite, R.J. (1973) Journal of Catalysis **30** 86.

[Bethune1993] *«Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls»*
Bethune, D.S., Klang, C.H., de Vries, M.S., Gorman, G., Savoy, R., Vazquez, J.,Beyers, R. (1993) Nature **363** 605.

[Bianco2008] *«Biomedical Applications of Functionalised Carbon Nanotubes»*
Bianco, A., Sainz, R., Li, S., Dumortier, H., Lacerda, L., Kostarelos, K., Giordani, S.,Prato, M. (2008) Medicinal Chemistry and Pharmacological Potential of Fullerenes and Carbon Nanotubes 23.

[Biris2008] *«Effect of hydrogen on the growth and morphology of single wall carbon nanotubes synthesized on a FeMo/MgO catalytic system»*
Biris, A.R., Li, Z., Dervishi, E., Lupu, D., Xu, Y., Saini, V., Watanabe, F.,Biris, A.S. (2008) Physics Letters A **372** 3051.

[Bladh2000] *«On the iron-catalysed growth of single-walled carbon nanotubes and encapsulated metal particles in the gas phase»*
Bladh, K., Falk, L.K.L.,Rohmund, F. (2000) Applied Physics A: Materials Science & Processing **70** 317.

[Bonard 2002] Bonard, J.M., M. Croci, F. Conus, T. Stöckli,A. Chatelain (2002) Appl. Phys. Lett. **81** 2836.

[Botello-Méndez2008] *«Controlling the dimensions, reactivity and crystallinity of multiwalled carbon nanotubes using low ethanol concentrations»*
Botello-Méndez, A., Campos-Delgado, J., Morelos-Gómez, A., Romo-Herrera, J.M., Rodríguez, Á.G., Navarro, H., Vidal, M.A., Terrones, H.,Terrones, M. (2008) Chemical Physics Letters **453** 55.

[Bronikowski2001] Bronikowski, M.J., Willis, P.A., Colbert, D.T., Smith, K.A.,Smalley, R.E. (2001) J. Vac Sci Technol **A19** 1800.

[BuffatBorel1976] *«Size effect on the melting temperature of gold particles»*
Buffat, P.,Borel, J.P. (1976) Physical Review A **13** 2287.

[BuldumLu2001] *«Contact resistance between carbon nanotubes»*
Buldum, A.,Lu, J.P. (2001) Physical Review B **63** 161403.

[Castignolles2003] *«Growth of Multi-Walled CNx Nanotubes: The Role of Synthesis Methods»*
Castignolles, M., Loiseau, A., Enouz, S., Bernier, P.,Glerup, M. (2003) Materials Research Society; 1999 **772** 93.

[Chaisitsak2007] *«Parametric study of atmospheric-pressure single-walled carbon nanotubes growth by ferrocene-ethanol mist CVD»*
Chaisitsak, S., Nukeaw, J.,Tuantranont, A. (2007) Diamond and Related Materials **16** 1958.

[Chancolon2008] *«Capteurs chimiques à base de nanotubes de carbones, procédé de pr&paration et utilisations»*
Chancolon, J., Gohier, A., Chenevier, P., Mayne-L'Hermite, M.,Palacin, S. (2008) Brevet

[Che2000] *«Thermal conductivity of carbon nanotubes»*
Che, J., Cagin, T.,Goddard, W.A. (2000) **11** 65.

[Chen2004] Chen, Y., D. Ciuparu, S. Lim, Y. Yang, G.L. Haller,L. Pfefferle (2004) J. Catal **225,** 453.

[Cheng1998a] *«Large-scale and low-cost synthesis of single-walled carbon nanotubes by the catalytic pyrolysis of hydrocarbons»*
Cheng, H.M., Li, F., Su, G., Pan, H.Y., He, L.L., Sun, X.,Dresselhaus, M.S. (1998a) Applied Physics Letters **72** 3282.

[Cheng1998b] *«Bulk morphology and diameter distribution of single-walled carbon nanotubes synthesized by catalytic decomposition of hydrocarbons»*
Cheng, H.M., Li, F., Sun, X., Brown, S.D.M., Pimenta, M.A., Marucci, A., Dresselhaus, G.,Dresselhaus, M.S. (1998b) Chemical Physics Letters **289** 602.

[ChiangSankaran2009] *«Relating carbon nanotube growth parameters to the size and composition of nanocatalysts»*
Chiang, W.H.,Sankaran, R.M. (2009) **18** 946.

[Chiashi2004] Chiashi, S., Y. Murakami, Y. Miyauchi,S. Maruyama (2004) Chem. Phys. Lett. **386** 89.

[Chiu2006] *«Synthesis of ultra long vertically aligned carbon nanotubes using the rapid heating and cooling system in the thermal chemical vapor deposition process»*
Chiu, C.-C., Tsai, T.-Y., Tai, N.-H.,Lee, C.-Y. (2006) Surface and Coatings Technology **200** 3215.

[Chuang Peng2008] Chuang Peng, Shengwen Zhang, Daniel Jewell,George Z. Chen (2008) Progress in Natural Science **18** 777.

[Collins2001] *«Engineering Carbon Nanotubes and Nanotube Circuits Using Electrical Breakdown»*
Collins, P.G., Arnold, M.S.,Avouris, P. (2001) Science **292** 706.

[Daenen2003] *«Wondrous World of Carbon Nanotubes»*
Daenen, M., de Fouw, R.D., Hamers, B., Janssen, P.G.A., Schouteden, K.,Veld, M.A.J. (2003) http://students.chem.tue.nl/ifp03/synthesis.html.

[Dai1996] *«Nanotubes as nanoprobes in scanning probe microscopy»*
Dai, H., Hafner, J.H., Rinzler, A.G., Colbert, D.T.,Smalley, R.E. (1996) Nature **384** 147.

[Dalton2002] *«Super-tough carbon-nanotube fibres»*
Dalton, A.B., Collins, S., Munoz, E., Razal, J.M.,Howard, V. (2002) Appl. Phys. Lett **81** 1210.

[Das2006] *«The effect of feedstock and process conditions on the synthesis of high purity CNTs from aromatic hydrocarbons»*
Das, N., Dalai, A., Soltan Mohammadzadeh, J.S.,Adjaye, J. (2006) Carbon **44** 2236.

[de los Arcos2009] *«The importance of catalyst oxidation for the growth of carbon nanotubes on Si substrates»*
de los Arcos, T., Oelhafen, P.,Mathys, D. (2009) Carbon **47** 1977.

[DeckVecchio2005] *«Growth mechanism of vapor phase CVD-grown multi-walled carbon nanotubes»*
Deck, C.P.,Vecchio, K. (2005) Carbon **43** 2608.

[Delmon1969] *«Introduction à la cinetique heterogene»*
Delmon, B. (1969)

[Demoncy1999] *«Sulfur: the key for filling carbon nanotubes with metals»*
Demoncy, N., Stephan, O., Bran, N., Colliex, C., Loiseau, A.,Pascard, H. (1999) Synthetic Metals **103** 2380.

[Dijon2003] *«Carbon Nanotubes For Field Emission Displays»*
Dijon, J., Fournier, A., de Monsabert, T.G., Montmayeul, B.,Zanghi, D. (2003) Molecular nanostructures: XVII International Winterschool Euroconference on Electronic Properties of Novel Materials, AIP **685** 592.

[Dormans1991] *«OMCVD of transition metals and their silicides using metallocenes and (di) silane or silicon tetra-bromide»*
Dormans, G.J.M. (1991) Journal of Crystal Growth **108** 806.

[Dresselhaus1995] *«Physics of carbon nanotubes»*
Dresselhaus, M.S., Dresselhaus, G.,Saito, R. (1995) Carbon **33** 883.

[Dyagileva1979] *«Reactivity of the first transition row metallocenes in thermal decomposition reaction»*
Dyagileva, L.M., Mar'in, V.P., Tsyganova, E.I.,Razuvaev, G.A. (1979) Journal of Organometallic Chemistry **175** 63.

[Elias2005] *«Production and Characterization of Single-Crystal FeCo Nanowires Inside Carbon Nanotubes»*
Elias, A.L., Rodriguez-Manzo, J.A., McCartney, M.R., Golberg, D., Zamudio, A., Baltazar, S.E., Lopez-Urias, F., Munoz-Sandoval, E., Gu, L., Tang, C.C., Smith, D.J., Bando, Y., Terrones, H.,Terrones, M. (2005) Nano Letters **5** 467.

[Emmenegger2003] *«Synthesis of carbon nanotubes over Fe catalyst on aluminium and suggested growth mechanism»*
Emmenegger, C., Bonard, J.M., Mauron, P., Sudan, P., Lepora, A., Grobety, B., Züttel, A.,Schlapbach, L. (2003) Carbon **41** 539.

[Escobar2007] *«Synthesis of carbon nanotubes by CVD: Effect of acetylene pressure on nanotubes characteristics»*
Escobar, M., Moreno, M.S., Candal, R.J., Marchi, M.C., Caso, A., Polosecki, P.I., Rubiolo, G.H.,Goyanes, S. (2007) Applied Surface Science **254** 251.

[Fan1999] *«Self-Oriented Regular Arrays of Carbon Nanotubes and Their Field Emission Properties»*
Fan, S., Chapline, M.G., Franklin, N.R., Tombler, T.W., Cassell, A.M.,Dai, H. (1999) **283** 512.

[Ferrier2004] *«Superconductivity in ropes of carbon nanotubes»*
Ferrier, M., De Martino, A., Kasumov, A., Guéron, S., Kociak, M., Egger, R.,Bouchiat, H. (2004) **131** 615.

[FischerGrubert1959] *«Di-cyclopentadienyl-osmium»*
Fischer, E.O.,Grubert, H. (1959) Chemiche Berichte **Über Aromatenkomplexe von Metallen, XXIX.** 8.

[Geng2002] *«Carbon nanohorns grown from ruthenium nanoparticles»*
Geng, J., Ducati, C., Shephard, D.S., Chhowalla, M., Johnson, B.F.G.,Robertson, J. (2002) 1112.

[Geohegan2003] *«In situ growth rate measurements and length control during chemical vapor deposition of vertically aligned multiwall carbon nanotubes»*
Geohegan, D.B., Puretzky, A.A., Ivanov, I.N., Jesse, S., Eres, G.,Howe, J.Y. (2003) Applied Physics Letters **83** 1851.

[Glerup2003] *«Synthesis of highly nitrogen-doped multi-walled carbon nanotubes»*
Glerup, M., Castignolles, M., Holzinger, M., Hug, G., Loiseau, A.,Bernier, P. (2003) **2003** 2542.

[Gorbunov2002] *«Role of the catalyst particle size in the synthesis of single-wall carbon nanotubes»*
Gorbunov, A., Jost, O., Pompe, W.,Graff, A. (2002) Applied Surface Science **197-198** 563.

[Grobert2001] *«Alloy nanowires : Invar inside carbon nanotubes»*
Grobert, N., Mayne, M., Terrones, M., Sloan, J., Dunin-Borkowski, R.E., kamalakaran, R., Seeger, T., Terrones, H., Rühle, M., Walton, D.R.M., Kroto, H.W.,Hutchison, J.L. (2001) Chemical Communications 2.

[Grobert2000] *«A novel route to aligned nanotubes and nanofibres using laser-patterned catalytic substrates»*
Grobert, N., Terrones, M., Trasobares, S., Kordatos, K., Terrones, H., Olivares, J., Zhang, J.P., Redlich, P., Hsu, W.K., Reeves, C.L., Wallis, D.J., Zhu, Y.Q., Hare, J.P., Pidduck, A.J., Kroto, H.W.,Walton, D.R.M. (2000) Applied Physics A: Materials Science & Processing **70** 175.

[Guay2003] Guay, P. (2003). Modélisation Monte-Carlo de l'adsorption de l'hydrogène dans les nanostructures de carbone. Montréal, INRS-EMT.

[Guillard2000] *«Solar production of carbon nanotubes; structure evolution with experimental conditions»*
Guillard, T., Cetout, S., Flamant, G.,Laplaze, D. (2000) Journal of Materials Science **35** 419.

[Guo1995] *«Catalytic growth of single-walled manotubes by laser vaporization»*
Guo, T., Nikolaev, P., Thess, A., Colbert, D.T.,Smalley, R.E. (1995) Chemical Physics Letters **243** 49.

[Hafner1999] *«Direct Growth of Single-Walled Carbon Nanotube Scanning Probe Microscopy Tips»*
Hafner, J.H., Cheung, C.L.,Lieber, C.M. (1999) Journal of the American Chemical Society **121** 9750.

[Hampel2006] *«Growth and characterization of filled carbon nanotubes with ferromagnetic properties»*
Hampel, S., Leonhardt, A., Selbmann, D., Biedermann, K., Elefant, D., Müller, C., Gemming, T.,Büchner, B. (2006) Carbon **44** 2316.

[Hata2004] *«Water-Assisted Highly Efficient Synthesis of Impurity-Free Single-Walled Carbon Nanotubes»*
Hata, K., Futaba, D.N., Mizuno, K., Namai, T., Yumura, M.,Iijima, S. (2004) Science **306** 1362.

[Heist2002] *«Effects of Background Gases on the Homogeneous Nucleation of Vapors. 2»*
Heist, R.H., Ahmed, J.,Janjua, M. (2002) The Journal of Physical Chemistry **99** 375.

[Hellgren2001] *«Nitrogen bonding structure in carbon nitride thin films studied by soft x-ray spectroscopy»*
Hellgren, N., Guo, J., Sathe, C., Agui, A., Nordgren, J., Luo, Y., Agren, H.,Sundgren, J.-E. (2001) Applied Physics Letters **79** 4348.

[Helveg2004] *«Atomic-scale imaging of carbon nanofibre growth»*
Helveg, S., Lopez-Cartes, C., Sehested, J., Hansen, P.L., Clausen, B.S., Rostrup-Nielsen, J.R., Abild-Pedersen, F.,Norskov, J.K. (2004) Nature **427** 426.

[Heresanu2008] *«Nature of the catalyst particles in CCVD synthesis of multiwalled carbon nanotubes revealed by the cooling step study»*
Heresanu, V., Castro, C., Cambedouzou, J., Pinault, M., Stephan, O., Reynaud, C., Mayne-L'Hermite, M.,Launois, P. (2008) Journal of Physical Chemistry C **112** 7371.

[Hernadi2003] *«On the role of catalyst, catalyst support and their interaction in synthesis of carbon nanotubes by CCVD »*
Hernadi, K., Konya, Z., Siska, A., Kiss, J., Oszko, A.,Nagy, J.B. (2003) Mater. Chem. Phys. **77** 536.

[Hinds2004] *«Aligned Multiwalled Carbon Nanotube Membranes»*
Hinds, B.J., Chopra, N., Rantell, T., Andrews, R., Gavalas, V.,Bachas, L.G. (2004) Science **303** 62.

[Ho2004] *«Electronic and optical properties of double-walled armchair carbon nanotubes»*
Ho, Y.H., Chang, C.P., Shyu, F.L., Chen, R.B., Chen, S.C.,Lin, M.F. (2004) Carbon **42** 3159.

[Horváth2006] *«Inexpensive, upscalable nanotube growth methods»*
Horváth, Z.E., Kertész, K., Petho, L., Koós, A.A., Tapasztó, L., Vértesy, Z., Osváth, Z., Darabont, A., Nemes-Incze, P., Sárközi, Z.,Biró, L.P. (2006) Current Applied Physics **6** 135.

[Hueso2007] *«XPS investigation of the reaction of carbon with NO, O2, N2 and H2O plasmas»*
Hueso, J.L., Espinós, J.P., Caballero, A., Cotrino, J.,González-Elipe, A.R. (2007) Carbon **45** 89.

[Hughes2002] *«Electrochemical Capacitance of Nanocomposite Films Formed by Coating Aligned Arrays of Carbon Nanotubes with Polypyrrole»*
Hughes, M., Shaffer, M.S.P., Renouf, A.C., Singh, C., Chen, G.Z., Fray, D.J.,Windle, A.H. (2002) Advanced Materials **14** 382
[Iijima1991] *«Helical microtubules of graphitic carbon»*
Iijima, S. (1991) Nature **354** 56.

[Iijima1996] *«Structural flexibility of carbon nanotubes»*
Iijima, S., Brabec, C., Maiti, A.,Bernholc, J. (1996) **104** 2089.

[IijimaIchihashi1993] *«Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter»*
Iijima, S.,Ichihashi, T. (1993) Nature **363** 603.

[InoueKikuchi2005] *«Diameter control and growth mechanism of single-walled carbon nanotubes»*
Inoue, S.,Kikuchi, Y. (2005) Chemical Physics Letters **410** 209.

[Javey2003] *«Ballistic carbon nanotube field-effect transistors»*
Javey, A., Guo, J., Wang, Q., Lundstrom, M.,Dai, H. (2003) Nature **424** 654.

[Jeong2007] *«Vertically aligned carbon nanotubes synthesized by the thermal pyrolysis with an ultrasonic evaporator»*
Jeong, N., Seo, Y.,Lee, J. (2007) Diamond and Related Materials **16** 600.

[JinYuan2003] *«Simulation of elastic properties of single-walled carbon nanotubes»*
Jin, Y.,Yuan, F.G. (2003) Composites Science and Technology **63** 1507.

[Jose-Yacaman1993] *«Catalytic growth of carbon microtubules with fullerene structure»*
Jose-Yacaman, M., Miki-Yoshida, M., Rendon, L.,Santiesteban, J.G. (1993) Applied Physics Letters **62** 202.

[Jourdain2002] *«Sequential catalytic growth of carbon nanotubes»*
Jourdain, V., Kanzow, H., Castignolles, M., Loiseau, A.,Bernier, P. (2002) **364** 27.

[JournetBernier1998] *«Production of carbon nanotubes»*
Journet, C.,Bernier, P. (1998) Applied Physics a-Materials Science & Processing **67** 1.

[Journet1997] *«Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique»*
Journet, C., Maser, W.K., Bernier, P., Loiseau, A., de la Chapelle, M.L., Lefrant, S., Deniard, P., Lee, R.,Fischer, J.E. (1997) Nature **388** 756.

[Kaito1978] *«Coalescence growth of smoke particles prepared by a gas-evaporation technique»*
Kaito, C. (1978) Japanese Journal of Applied Physics **17** 601.

[Kamalakaran2000] *«Synthesis of thick and crystalline nanotube arrays by spray pyrolysis»*
Kamalakaran, R., Terrones, M., Seeger, T., Kohler-Redlich, P., Ruhle, M., Kim, Y.A., Hayashi, T.,Endo, M. (2000) Applied Physics Letters **77** 3385.

[Kanagaraj2007] *«Mechanical properties of high density polyethylene/carbon nanotube composites»*
Kanagaraj, S., Varanda, F.R., Zhil'tsova, T.V., Oliveira, M.S.A.,Simões, J.A.O. (2007) Composites Science and Technology **67** 3071.

[Kano2001] *«Magnetism, crystal structure and nitrogen content near the [epsilon]-[zeta] phase boundary of iron nitrides»*
Kano, M., Nakagawa, T., Yamamoto, T.A.,Katsura, M. (2001) Journal of Alloys and Compounds **327** 43.

[Kim2003] Kim, D.H., H.S. Jang, C.D. Kim, D.S. Cho, J.G. Jee,H.R. Lee (2003) Nanotechnology **14** 46.

[Kim2001] *«Thermal Transport Measurements of Individual Multiwalled Nanotubes»*
Kim, P., Shi, L., Majumdar, A.,McEuen, P.L. (2001) Physical Review Letters **87** 215502.

[Kociak2001] *«Superconductivity in Ropes of Single-Walled Carbon Nanotubes»*
Kociak, M., Kasumov, A.Y., Guéron, S., Reulet, B., Khodos, I.I., Gorbatov, Y.B., Volkov, V.T., Vaccarini, L.,Bouchiat, H. (2001) Physical Review Letters **86** 2416.

[Kong1998] *«Chemical vapor deposition of methane for single-walled carbon nanotubes»*
Kong, J., Cassell, A.M.,Dai, H. (1998) Chemical Physics Letters **292** 567.

[Koós2009] *«Effect of the experimental parameters on the structure of nitrogen-doped carbon nanotubes produced by aerosol chemical vapour deposition»*
Koós, A.A., Dowling, M., Jurkschat, K., Crossley, A.,Grobert, N. (2009) Carbon **47** 30.

[Kozhuharova2004] *«Well-aligned Co-filled carbon nanotubes: preparation and magnetic properties»*
Kozhuharova, R., Ritschel, M., Elefant, D., Graff, A., Leonhardt, A., Mönch, I., Mühl, T., Groudeva-Zotova, S.,Schneider, C.M. (2004) Applied Surface Science **238** 355.

[Koziol2007] *«High-Performance Carbon Nanotube Fiber»*
Koziol, K., Vilatela, J., Moisala, A., Motta, M., Cunniff, P., Sennett, M.,Windle, A. (2007) Science **318** 1892.

[KrivoruchkoZaikovskii1998] *«A new phenomenon involving the information of liquid mobil metal-carbon particles in the low-temperature catalytic graphitisation of amorphous carbon by metallic Fe, Co and Ni»*
Krivoruchko, O.P.,Zaikovskii, V.I. (1998) 97.

[Kroto1985] *«C60: Buckminsterfullerene»*
Kroto, H.W., Heath, J.R., O'Brien, S.C., Curl, R.F.,Smalley, R.E. (1985) Nature **318** 162.

[Kukovitsky2002] *«Correlation between metal catalyst particle size and carbon nanotube growth»*
Kukovitsky, E.F., L'Vov, S.G., Sainov, N.A., Shustov, V.A.,Chernozatonskii, L.A. (2002) Chemical Physics Letters **355** 497.

[Kulikov1986] *«Termodinamika Oksidov (Thermodinamics of Oxides)»*
Kulikov, I.S. (1986) 344.

[Kunadian2009a] *«Multiwalled carbon nanotube deposition profiles within a CVD reactor: An experimental study»*
Kunadian, I., Andrews, R., Pinar Mengüç, M.,Qian, D. (2009a) Chemical Engineering Science **64** 1503.

[Kunadian2009b] *«Growth kinetics of MWCNTs synthesized by a continuous-feed CVD method»*
Kunadian, I., Andrews, R., Qian, D.,Pinar Mengüç, M. (2009b) Carbon **47** 384.

[Kuwana2005] *«Catalyst deactivation in CVD synthesis of carbon nanotubes»*
Kuwana, K., Endo, H., Saito, K., Qian, D., Andrews, R.,Grulke, E.A. (2005) Carbon **43** 253.

[KuwanaSaito2005] *«Modeling CVD synthesis of carbon nanotubes: Nanoparticle formation from ferrocene»*
Kuwana, K.,Saito, K. (2005) Carbon **43** 2088.

[KuwanaSaito2007] *«Modeling ferrocene reactions and iron nanoparticle formation: Application to CVD synthesis of carbon nanotubes»*
Kuwana, K.,Saito, K. (2007) Proceedings of the Combustion Institute **31** 1857.

[Kyotani1996] *«Preparation of Ultrafine Carbon Tubes in Nanochannels of an Anodic Aluminum Oxide Film»*
Kyotani, T., Tsai, L.-f.,Tomita, A. (1996) Chemistry of Materials **8** 2109.

[Lahmani2006] *«Les Nanosciences : Tome 2 Nanomatériaux et nanochimie»*
Lahmani, M., Bréchignac, C.,Houdy, P. (2006) **2** 688.

[Landois2008] *«Synthèse, fonctionnalisation et impact sur l'environnement de nanotubes de carbone.»*
Landois, P. (2008) Thèse Toulouse III 235.

[Lee2001] *«Diameter-controlled growth of carbon nanotubes using thermal chemical vapor deposition»*
Lee, C.J., Lyu, S.C., Cho, Y.R., Lee, J.H.,Cho, K.I. (2001) Chemical Physics Letters **341** 245.

[LeePark2000] *«Growth model of bamboo-shaped carbon nanotubes by thermal chemical vapor deposition»*
Lee, C.J.,Park, J. (2000) Applied Physics Letters **77** 3397.

[Lee2003] *«Growth of Vertically Aligned Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes: Control of the Nitrogen Content over the Temperature Range 900âˆ'1100 oC»*
Lee, Y.T., Kim, N.S., Bae, S.Y., Park, J., Yu, S.-C., Ryu, H.,Lee, H.J. (2003) The Journal of Physical Chemistry B **107** 12958.

[Lee2002] *«Temperature-Dependent Growth of Vertically Aligned Carbon Nanotubes in the Range 800 and 1100 °C»*
Lee, Y.T., Park, J., Choi, Y.S., Ryu, H.,Lee, H.J. (2002) The Journal of Physical Chemistry B **106** 7614.

[Li2004] *«Characterization of Fe/N nanoparticles synthesized by the chemical vapor condensation process»*
Li, D., Choi, C.J., Kim, B.K.,Zhang, Z.D. (2004) Journal of Magnetism and Magnetic Materials **277** 64.

[Li2001a] *«Controlled growth of carbon nanotubes on graphite foil by chemical vapor deposition»*
Li, W.Z., Wang, D.Z., Yang, S.X., Wen, J.G.,Ren, Z.F. (2001a) Chemical Physics Letters **335** 141.

[Li2001b] *«Effect of gas pressure on the growth and structure of carbon nanotubes by chemical vapor deposition»*
Li, W.Z., Wen, J.G., Tu, Y.,Ren, Z.F. (2001b) Applied Physics A: Materials Science & Processing **73** 259.

[Lin2003] *«The role of nitrogen in carbon nanotube formation»*
Lin, C.H., Chang, H.L., Hsu, C.M., Lo, A.Y.,Kuo, C.T. (2003) Diamond and Related Materials **12** 1851.

[Lin2007] *«Dynamical Observation of Bamboo-like Carbon Nanotube Growth»*
Lin, M., Tan, J.P.Y., Boothroyd, C., Loh, K.P., Tok, E.S.,Foo, Y.-L. (2007) Nano Letters **7** 2234.

[Lines2008] *«Nanomaterials for practical functional uses»*
Lines, M.G. (2008) Journal of Alloys and Compounds **449** 242.

[Liu2005] *«Temperature and Flow Rate of NH3 Effects on Nitrogen Content and Doping Environments of Carbon Nanotubes Grown by Injection CVD Method»*
Liu, J., Webster, S.,Carroll, D.L. (2005) The Journal of Physical Chemistry B **109** 15769.

[Lv2008] *«Long continuous FeNi nanowires inside carbon nanotubes: Synthesis, property and application»*
Lv, R., Kang, F., Cai, D., Wang, C., Gu, J., Wang, K.,Wu, D. (2008) Journal of Physics and Chemistry of Solids **69** 1213.

[Mahanandia2008] *«Synthesis of multi-wall carbon nanotubes by simple pyrolysis»*
Mahanandia, P., Vishwakarma, P.N., Nanda, K.K., Prasad, V., Barai, K., Mondal, A.K., Sarangi, S., Dey, G.K.,Subramanyam, S.V. (2008) Solid State Communications **145** 143.

[Mandumpal2007] *«Curvature effects of nitrogen on graphitic sheets: Structures and energetics»*
Mandumpal, J., Gemming, S.,Seifert, G. (2007) **447** 115.

[Martel1998] *«Single- and multi-wall carbon nanotube field-effect transistors»*
Martel, R., Schmidt, T., Shea, H.R., Hertel, T.,Avouris, P. (1998) Applied Physics Letters **73** 2447.

[Maruyama2005] *«Growth process of vertically aligned single-walled carbon nanotubes»*
Maruyama, S., Einarsson, E., Murakami, Y.,Edamura, T. (2005) Chemical Physics Letters **403** 320.

[Matsui2001] *«Formation of Nickel Oxide Nanoribbons in the Cavity of Carbon Nanotubes»*
Matsui, K., Pradhan, B.K., Kyotani, T.,Tomita, A. (2001) The Journal of Physical Chemistry B **105** 5682.

[Mauron2002] *«Synthesis of oriented nanotube films by chemical vapor deposition»*
Mauron, P., Emmenegger, C., Züttel, A., Nützenadel, C., Sudan, P.,Schlapbach, L. (2002) Carbon **40** 1339.

[Mayne2001] *«Pyrolytic production of aligned carbon nanotubes from homogeneously dispersed benzene-based aerosols»*
Mayne, M., Grobert, N., Terrones, M., Kamalakaran, R., Ruhle, M., Kroto, H.W.,Walton, D.R.M. (2001) Chemical Physics Letters **338** 101.

[Moisala2003] *«The role of metal nanoparticles in the catalytic production of single-walled carbon nanotubes—a review»*
Moisala, A., Nasibulin, A.G.,Kauppinen, E.I. (2003) Journal of Physics: Condensed Matter **15** S3011.

[Moisala2005] *«On-line detection of single-walled carbon nanotube formation during aerosol synthesis methods»*
Moisala, A., Nasibulin, A.G., Shandakov, S.D., Jiang, H.,Kauppinen, E.I. (2005) Carbon **43** 2066.

[MonthiouxKuznetsov2006] *«Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes?»*
Monthioux, M.,Kuznetsov, V.L. (2006) Carbon **44** 1621.

[Muller2006] *«Iron filled carbon nanotubes grown on substrates with thin metal layers and their magnetic properties»*
Muller, C., Hampel, S., Elefant, D., Biedermann, K., Leonhardt, A., Ritschel, M.,Buchner, B. (2006) Carbon **44** 1746.

[Nasibulin2005a] *«A novel aerosol method for single walled carbon nanotube synthesis»*
Nasibulin, A.G., Moisala, A., Brown, D.P., Jiang, H.,Kauppinen, E.I. (2005a) Chemical Physics Letters **402** 227.

[Nasibulin2003] *«Carbon nanotubes and onions from carbon monoxide using Ni(acac)2 and Cu(acac)2 as catalyst precursors»*
Nasibulin, A.G., Moisala, A., Brown, D.P.,Kauppinen, E.I. (2003) Carbon **41** 2711.

[Nasibulin2005b] *«Correlation between catalyst particle and single-walled carbon nanotube diameters»*
Nasibulin, A.G., Pikhitsa, P.V., Jiang, H.,Kauppinen, E.I. (2005b) Carbon **43** 2251.

[Nemes-Incze2007] *«Synthesis of bamboo-structured multiwalled carbon nanotubes by spray pyrolysis method, using a mixture of benzene and pyridine»*
Nemes-Incze, P., Daroczi, N., Sarkozi, Z., Koos, A., Kertesz, K., Tiprigan, O., Horvath, Z.E., Darabont, A.,Biro, L.P. (2007) **9** 1525.

[Nesmeyanov1963] *«Vapor pressure of the chemical elements»*
Nesmeyanov, A.N., (1963) 462.

[Nikolaev1999] *«Gas-phase catalytic growth of single-walled carbon nanotubes from carbon monoxide»*

Nikolaev, P., Bronikowski, M.J., Bradley, R.K., Rohmund, F., Colbert, D.T., Smith, K.A.,Smalley, R.E. (1999) Chemical Physics Letters **313** 91.

[Ning2005] *«Online BET analysis of single-wall carbon nanotube growth and its effect on catalyst reactivation»*
Ning, G., Wei, F., Luo, G.,Jin, Y. (2005) Carbon **43** 1439.

[Nishimura2004] *«In Situ Study of Iron Catalysts for Carbon Nanotube Growth Using X-Ray Diffraction Analysis»*
Nishimura, K., Okazaki, N., Pan, L.,Nakayama, Y. (2004) Japanese Journal of Applied Physics **43** L471.

[Nuth2003] *«Initial Measurement of the Vapor Pressures of Simple Refractory Materials: Cu and Fe»*
Nuth, J.A.I., Ferguson, F.T., Johnson, N.,Martinez, D. (2003) 34th Annual Lunar and Planetary Science Conference, Lunar and Planetary Institute **abstract no.1598** .

[Nyamori2008] *«The use of organometallic transition metal complexes in the synthesis of shaped carbon nanomaterials»*
Nyamori, V.O., Mhlanga, S.D.,Coville, N.J. (2008) Journal of Organometallic Chemistry **693** 2205.

[Oberlin1976] *«Filamentous growth of carbon through benzene decomposition»*
Oberlin, A., Endo, M.,Koyama, T. (1976) Journal of Crystal Growth **32** 335.

[Okotrub2008] *«Orientation ordering of N_2 molecules in vertically aligned CN_x nanotubes»*
Okotrub, A., Bulusheva, L., Kudashov, A., Belavin, V., Vyalikh, D.,Molodtsov, S. (2008) Applied Physics A **94** 437.

[Overney1993] *«Structural rigidity and low frequency vibrational modes of long carbon tubules»*
Overney, G., Zhong, W.,Tománek, D. (1993) Zeitschrift für Physik D Atoms, Molecules and Clusters **27** 93.

[ParadiseGoswami2007] *«Carbon nanotubes - Production and industrial applications»*
Paradise, M.,Goswami, T. (2007) Materials & Design **28** 1477.

[Parks1988] *«Chemical probes of metal cluster structure: Reactions of iron clusters with hydrogen, ammonia, and water»*
Parks, E.K., Weiller, B.H., Bechthold, P.S., Hoffman, W.F., Nieman, G.C., Pobo, L.G.,Riley, S.J. (1988) The Journal of Chemical Physics **88** 1622.

[Peng2008] *«Self-Catalyzed Hydrogenolysis of Nickelocene: Functional Metal Coating of Three-Dimensional Nanosystems at Low Temperature»*
Peng, Q., Spagnola, J.C.,Parsons, G.N. (2008) Journal of The Electrochemical Society **155** D580.

[Pérez-Cabero2003] *«Characterization of carbon nanotubes and carbon nanofibers prepared by catalytic decomposition of acetylene in a fluidized bed reactor»*
Pérez-Cabero, M., Rodríguez-Ramos, I.,Guerrero-Ruíz, A. (2003) Journal of Catalysis **215** 305.

[Pérez-Cabero2004] *«Growing mechanism of CNTs: a kinetic approach»*
Pérez-Cabero, M., Romeo, E., Royo, C., Monzón, A., Guerrero-Ruíz, A.,Rodríguez-Ramos, I. (2004) Journal of Catalysis **224** 197.

[Philippe2009] *«An original growth mode of MWCNTs on alumina supported iron catalysts»*
Philippe, R., Caussat, B., Falqui, A., Kihn, Y., Kalck, P., Bordère, S., Plee, D., Gaillard, P., Bernard, D.,Serp, P. (2009) Journal of Catalysis **263** 345.

[Pichot2005] *«Études structurales par diffusion des rayons X d'assemblées de nanotubes de carbone alignés. Relation avec les mécanismes de croissance et les propriétés physiques.»*
Pichot, V. (2005) Thèse Université de Paris XI 188.

[Pichot2004] *«Evidence of strong nanotube alignment and for iron preferential growth axis in multiwalled carbon nanotube carpets»*
Pichot, V., Launois, P., Pinault, M., Mayne-L'Hermite, M.,Reynaud, C. (2004) Applied Physics Letters **85** 473.

[Pinault2005a] *«Synthèse de nanotubes de carbone alignés par CVD d'aérosols : mécanismes de croissance et propriérés physico-chimiques»*
Pinault, M. (2005a) Thèse Université Paris XI 193.

[Pinault2004] *«Carbon nanotubes produced by aerosol pyrolysis: growth mechanisms and post-annealing effects»*
Pinault, M., Mayne-L'Hermite, M., Reynaud, C., Beyssac, O., Rouzaud, J.N.,Clinard, C. (2004) Diamond and Related Materials **13** 1266.

[Pinault2005b] *«Growth of multiwalled carbon nanotubes during the initial stages of aerosol-assisted CCVD»*
Pinault, M., Mayne-L'Hermite, M., Reynaud, C., Pichot, V., Launois, P.,Ballutaud, D. (2005b) Carbon **43** 2968.

[Pinault2005c] *«Evidence of sequential lift in growth of aligned multiwalled carbon nanotube multilayers»*
Pinault, M., Pichot, V., Khodja, H., Launois, P., Reynaud, C.,Mayne-L'Hermite, M. (2005c) Nano Letters **5** 2394.

[Popov2004] *«Carbon nanotubes: properties and application»*
Popov, V.N. (2004) Materials Science and Engineering: R: Reports **43** 61.

[Rakov2001] *«The chemistry and application of carbon nanotubes»*
Rakov, E.G. (2001) **70** 827.

[RaoGovindaraj2002] *«Carbon Nanotubes from Organometallic Precursors»*
Rao, C.N.R.,Govindaraj, A. (2002) **35** 998.

[ReillyWhitten2006] *«The role of free radical condensates in the production of carbon nanotubes during the hydrocarbon CVD process»*
Reilly, P.T.A.,Whitten, W.B. (2006) Carbon **44** 1653.

[Riley1989] *«Reactivity of free clusters»*
Riley, S.J. (1989) Zeitschrift für Physik D Atoms, Molecules and Clusters **12** 537.

[Rodriguez-Manzo2007] *«In situ nucleation of carbon nanotubes by the injection of carbon atoms into metal particles»*
Rodriguez-Manzo, J.A., Terrones, M., Terrones, H., Kroto, H.W., Sun, L.,Banhart, F. (2007) Nat Nano **2** 307.

[Rombi2004] *«Toluene ammoxidation on [alpha]-Fe2O3-based catalysts»*
Rombi, E., Ferino, I., Monaci, R., Picciau, C., Solinas, V.,Buzzoni, R. (2004) Applied Catalysis A: General **266** 73.

[Rosenblum1965] *«Chemistry of the iron group metallocenes: ferrocene, ruthenocene, osmocene Part 1»*
Rosenblum, M. (1965) 235.

[Saito1998] *«Field emission from multi-walled carbon nanotubes and its application to electron tubes»*
Saito, Y., Hamaguchi, K., Uemura, S., Uchida, K., Tasaka, Y., Ikazaki, F., Yumura, M., Kasuya, A.,Nishina, Y. (1998) Applied Physics A: Materials Science & Processing **67** 95.

[Sandler2003] *«Ultra-low electrical percolation threshold in carbon-nanotube-epoxy composites»*
Sandler, J.K.W., Kirk, J.E., Kinloch, I.A., Shaffer, M.S.P.,Windle, A.H. (2003) Polymer **44** 5893.

[Schaper2004] *«The role of iron carbide in multiwalled carbon nanotube growth»*
Schaper, A.K., Hou, H., Greiner, A.,Phillipp, F. (2004) Journal of Catalysis **222** 250.

[Schneider2006] *«Catalyst free growth of a carbon nanotube-alumina composite structure»*
Schneider, J.J., Maksimova, N.I., Engstler, J., Joshi, R., Schierholz, R.,Feile, R. (2006) Inorganica Chimica Acta **361** 1770.

[Schnitzler2003] *«One-step route to iron oxide-filled carbon nanotubes and bucky-onions based on the pyrolysis of organometallic precursors»*
Schnitzler, M.C., Oliveira, M.M., Ugarte, D.,Zarbin, A.J.G. (2003) Chemical Physics Letters **381** 541.

[SeeHarris2007] *«A Review of Carbon Nanotube Synthesis via Fluidized-Bed Chemical Vapor Deposition»*
See, C.H.,Harris, A.T. (2007) **46** 997.

[Semet2002] *«Field electron emission from individual carbon nanotubes of a vertically aligned array»*
Semet, V., Binh, V.T., Vincent, P., Guillot, D., Teo, K.B.K., Chhowalla, M., Amaratunga, G.A.J., Milne, W.I., Legagneux, P.,Pribat, D. (2002) Applied Physics Letters **81** 343.

[Sen1997a] *«Carbon nanotubes by the metallocene route»*
Sen, R., Govindaraj, A.,Rao, C.N.R. (1997a) Chemical Physics Letters **267** 276.

[Sen1997b] *«Metal-Filled and Hollow Carbon Nanotubes Obtained by the Decomposition of Metal-Containing Free Precursor Molecules»*
Sen, R., Govindaraj, A.,Rao, C.N.R. (1997b) Chemistry of Materials **9** 2078.

[Serp2001] *«A chemical vapour deposition process for the production of carbon nanospheres»*
Serp, P., Feurer, R., Kalck, P., Kihn, Y., Faria, J.L.,Figueiredo, J.L. (2001) Carbon **39** 621.

[Singh2002] *«Production of aligned carbon nanotubes by the CVD injection method»*
Singh, C., Shaffer, M., Kinloch, I.,Windle, A. (2002) Physica B: Condensed Matter **323** 339.

[Singh2003] *«Production of controlled architectures of aligned carbon nanotubes by an injection chemical vapour deposition method»*
Singh, C., Shaffer, M.S.P.,Windle, A.H. (2003) Carbon **41** 359.

[SinnottAndrews2001] *«Carbon Nanotubes: Synthesis, Properties, and Applications»*
Sinnott, S.B.,Andrews, R. (2001) Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences **26** 145.

[Sinnott1999] *«Model of carbon nanotube growth through chemical vapor deposition»*
Sinnott, S.B., Andrews, R., Qian, D., Rao, A.M., Mao, Z., Dickey, E.C.,Derbyshire, F. (1999) Chemical Physics Letters **315** 25.

[Smalley1997] *«Discovering the fullerenes»*
Smalley, R.E. (1997) Reviews of Modern Physics **69** 723.

[Smalley2004] *«Gas-phase nucleation and growth of single-wall carbon nanotubes from high pressure CO»*
Smalley, R.E., Smith, K.A., Colbert, D.T., Nikolaev, P., Bronikowski, M.J., Bradley, R.K.,Rohmund, F. (2004) Brevet

[Smith1998] *«Encapsulated C60 in carbon nanotubes»*
Smith, B.W., Monthioux, M.,Luzzi, D.E. (1998) Nature **396** 323.

[Smith2006] *«High Yield Multiwall Carbon Nanotube Synthesis in Supercritical Fluids»*
Smith, D.K., Lee, D.C.,Korgel, B.A. (2006) **18** 3356.

[Stafstrom2000] *«Reactivity of curved and planar carbon--nitride structures»*
Stafstrom, S. (2000) Applied Physics Letters **77** 3941.

[Suenaga2003] *«Evidence for the Intramolecular Motion of Gd Atoms in a Gd2@C92 Nanopeapod»*
Suenaga, K., Taniguchi, R., Shimada, T., Okazaki, T., Shinohara, H.,Iijima, S. (2003) Nano Letters **3** 1395.

[Tans1998] *«Room-temperature transistor basedon a single carbonnanotube»*
Tans, S.J., Verschueren, A.R.M.,Dekker, C. (1998) Nature **393** 49.

[Tao2007] *«Large-scale CVD synthesis of nitrogen-doped multi-walled carbon nanotubes with controllable nitrogen content on a CoxMg1-xMoO4 catalyst»*
Tao, X.Y., Zhang, X.B., Sun, F.Y., Cheng, J.P., Liu, F.,Luo, Z.Q. (2007) Diamond and Related Materials **16** 425.

[Tian2004] *«Thermal analysis–mass spectroscopy coupling as a powerful technique to study the growth of carbon nanotubes from benzene»*
Tian, Y., Hu, Z., Yang, Y., Chen, X., Ji, W.,Chen, Y. (2004) Chemical Physics Letters **388** 259.

[Tibbetts1984] *«Why are carbon filaments tubular?»*
Tibbetts, G.G. (1984) Journal of Crystal Growth **66** 632.

[Tibbetts1989] *«Vapor-grown carbon fibers: Status and prospects»*
Tibbetts, G.G. (1989) Carbon **27** 745.

[Trasobares2002] *«Compartmentalized CN[sub x] nanotubes: Chemistry, morphology, and growth»*
Trasobares, S., Stephan, O., Colliex, C., Hsu, W.K., Kroto, H.W.,Walton, D.R.M. (2002) The Journal of Chemical Physics **116** 8966.

[TuinstraKoenig1970] *«Raman Spectrum of Graphite»*
Tuinstra, F.,Koenig, J.L. (1970) The Journal of Chemical Physics **53** 1126.

[Turnbull1967] *«Thermochemistry of biscyclopentadienyl metal compounds»*
Turnbull, A.G. (1967) Australian Journal of Chemistry **20** 2059.

[Vajtai2004] *«Controlled growth of carbon nanotubes»*
Vajtai, R., Wei, B.Q.,Ajayan, P.M. (2004) **362** 2143.

[Vigolo2000] *«Macroscopic Fibers and Ribbons of Oriented Carbon Nanotubes»*
Vigolo, B., Penicaud, A., Coulon, C., Sauder, C., Pailler, R., Journet, C., Bernier, P.,Poulin, P. (2000) Science **290** 1331.

[Vivekchand2004] *«Carbon nanotubes by nebulized spray pyrolysis»*
Vivekchand, S.R.C., Cele, L.M., Deepak, F.L., Raju, A.R.,Govindaraj, A. (2004) Chemical Physics Letters **386** 313.

[WagnerEllis1965] *«The vapor-liquid-solid mechanism of crystal growth and its application to silicon»*
Wagner, R.S.,Ellis, W.C. (1965) **233** 1053.

[WangWang2006] *«Study on structure change of carbon nanotubes depending on different reaction gases»*
Wang, T.,Wang, B. (2006) Applied Surface Science **253** 1606.

[Wasel2007] *«Experimental characterization of the role of hydrogen in CVD synthesis of MWCNTs»*
Wasel, W., Kuwana, K., Reilly, P.T.A.,Saito, K. (2007) Carbon **45** 833.

[Wei2006] *«Aligned carbon nanotubes fabricated by thermal CVD at atmospheric pressure using Co as catalyst with NH3 as reactive gas»*
Wei, S., Kang, W.P., Davidson, J.L.,Huang, J.H. (2006) Diamond and Related Materials **15** 1828.

[Wu2008] *«Distortion of carbon nanotube array and its influence on carbon nanotube growth and termination»*
Wu, J., huang, Q., Ma, Y., Huang, Y., Liu, Z., Yang, X., Chen, Y.,chen, D. (2008) Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects **313-314** 13.

[Yamada2008] *«Revealing the Secret of Water-Assisted Carbon Nanotube Synthesis by Microscopic Observation of the Interaction of Water on the Catalysts»*
Yamada, T., Maigne, A., Yudasaka, M., Mizuno, K., Futaba, D.N., Yumura, M., Iijima, S.,Hata, K. (2008) Nano Letters **8** 4288.

[Yang2006] *«Encapsulation mechanism of N2 molecules into the central hollow of carbon nitride multiwalled nanofibers»*
Yang, J.H., Lee, D.H., Yum, M.H., Shin, Y.S., Kim, E.J., Park, C.-Y., Kwon, M.H., Yang, C.W., Yoo, J.-B., Song, H.-J., Shin, H.-J., Jin, Y.-W.,Kim, J.-M. (2006) Carbon **44** 2219.

[YaoLordi1998] *«Young's modulus of single-walled carbon nanotubes»*
Yao, N.,Lordi, V. (1998) Journal of Applied Physics **84** 1939.

[Yun2006] *«Growth Mechanism of Long Aligned Multiwall Carbon Nanotube Arrays by Water-Assisted Chemical Vapor Deposition»*
Yun, Y., Shanov, V., Tu, Y., Subramaniam, S.,Schulz, M.J. (2006) The Journal of Physical Chemistry B **110** 23920.

[Zeng2008] *«Deposition rate and morphology of carbon nanotubes at different positions in a CVD reactor»*
Zeng, D., Maxime, G.,Bai, J. (2008) Rare Metals **27** 637.

[Zhang2003] *«Layered growth of aligned carbon nanotube arrays by pyrolysis»*
Zhang, H., Liang, E., Ding, P.,Chao, M. (2003) Physica B: Condensed Matter **337** 10.

[Zhang2002] *«Rapid growth of well-aligned carbon nanotube arrays»*
Zhang, X., Cao, A., Wei, B., Li, Y., Wei, J., Xu, C.,Wu, D. (2002) Chemical Physics Letters **362** 285.

[Zhu2005] *«Aligned Carbon Nanotube Stacks by Water-Assisted Selective Etching»*
Zhu, L., Xiu, Y., Hess, D.W.,Wong, C.-P. (2005) Nano Letters **5** 2641.

ANNEXES

PUBLICATIONS ET PRÉSENTATIONS

Publications

- The cooling down step in MWNTs synthesis: revelatory of the nature and the physical state of the catalytic particles, Journal of Physical Chemistry C, **112**, 7371 (2008)

  V. Heresanu, **C. Castro**, J. Cambedouzou, M. Pinault, O. Stephan, C. Reynaud, M. Mayne-L'Hermite and P. Launois

- Dynamic of MWNT growth along the reactor through catalyst particles and CNT joined characteristics, In preparation,
  C. Castro, J. Marie, M. Pinault, S. Coste-Leconte, C. Reynaud, M. Mayne-L'Hermite

- X-ray diffraction study of the evolution of Fe-filled multiwalled carbon nanotubes under pressure
  The European Physical Journal B, 72 1 (2009) 145-151
  J. Cambedouzou, V. Heresanu, **C. Castro**, M. Pinault, F. Datchi, M. Mezouar,
  M. Mayne-L'Hermite, N. Bendiab, and P. Launois

Oral contributions

- **NanoteC08** from 27th au 30th August 2008 in Brighton, (UK)

"Study of carbon nanotube growth along the reactor through the analysis of distribution and structure of iron catalyst"

- **Doctoral school days "Chemistry of Paris Sud"**
  from 15th et 16th September 2008 in Orsay (France)

"Aligned carbon nanotubes synthesised by aerosol-assisted CCVD process: study of their growth along the reactor"

Posters

- **Carbon09** from 14th to 19th June 2009 in Biarritz (France)

"Dynamic of MWNT growth along the reactor through catalyst particles and CNT joined characteristics"

- **NT08** from 28th June to 4th July 2008, in Montpellier, (France)

"Dynamic of CNT growth along the reactor by aerosol-assisted CCVD process: relation between iron and nanotube characteristics"

- **GDR-E Nano-E** n°2756 "Science et Application des Nanotubes"
  from 15th to 19th October 2007 in Autrans (France)

"Effect of precursor concentration and flow rate on characteristics of CNTs produced by aerosol-assisted CCVD process"

- Workshop "**SOLEMIO** SOLEil MIcroscopy Opportunities**"**
  from 15th to 16th January 2008 in Saint Aubin (France)

"Growth mechanisms of aligned multi-walled carbon nanotubes by aerosol-assisted CCVD"

- **Doctoral school days "Chemistry of Paris Sud"**
  from 20th and 21^{rst} September 2007 in Orsay (France)

"Growth of carbon nanotubes: Effects of cooling step and atmosphere on the structure and on the chemical composition of catalytic particles"