



HAL
open science

Développement et étude de la synthèse par CVD à basse température de nanotubes de carbone alignés sur substrat d'aluminium

Fabien Nassoy

► **To cite this version:**

Fabien Nassoy. Développement et étude de la synthèse par CVD à basse température de nanotubes de carbone alignés sur substrat d'aluminium. Matériaux. Université Paris Saclay (COMUE), 2018. Français. NNT : 2018SACLS083 . tel-04213429

HAL Id: tel-04213429

<https://theses.hal.science/tel-04213429v1>

Submitted on 21 Sep 2023

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.

Développement et étude de la synthèse par CVD à basse température de nanotubes de carbone alignés sur substrat d'aluminium

Thèse de doctorat de l'Université Paris-Saclay

préparée à l'université Paris Sud

École doctorale n°571 Sciences chimiques : molécules, matériaux,
instrumentation et biosystèmes (2MIB)

Spécialité de doctorat : Chimie

Thèse présentée et soutenue à l'Orme des Merisiers (CEA Saclay), le 13/04/2018,
par

Fabien Nassoy

Composition du Jury :

Odile STEPHAN Professeur, Université Paris Sud (LPS)	Présidente
Emmanuel FLAHAUT Directeur de Recherche, CNRS (CIRIMAT)	Rapporteur
Samir FARHAT Maitre de Conférences, Université Paris 13 (LSPM)	Rapporteur
Sylvie BONNAMY Directeur de recherche, CNRS (ICMN)	Examineur
Thomas GOISLARD DE MONSABERT Ingénieur de recherche, Nawatechnologies	Examineur
Hervé GUILLON Ingénieur de recherche, Kemstream	Invité
Martine MAYNE-L'HERMITE, Ingénieur chercheur, CEA Saclay (NIMBE)	Directrice de thèse
Mathieu PINAULT, Ingénieur chercheur, CEA Saclay (NIMBE)	Encadrant

A ma famille

A mes Amis

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Martine Mayne-L'Hermite, ma directrice de thèse, ainsi que Mathieu Pinault et Cécile Reynaud pour leur encadrement, leur précieux conseils, leur disponibilité et leur bonne humeur tout au long de ces trois années.

Je remercie aussi Pascal Boulanger et Harald Hauff de Nawatechnologies pour m'avoir donné l'opportunité de réaliser cette thèse et avoir eu confiance en moi.

Je remercie aussi tous les membres du jury, notamment Emmanuel Flahaut et Samir Farhat pour avoir accepté d'être rapporteur de mon manuscrit, ainsi que Sylvie Bonnamy, Thomas Goislard de Monsabert, Hervé Guillon et enfin Odile Stephan, présidente du jury.

Je remercie Pierre Chervy, Keinny François et Marie-thérèse Paternostre de la plateforme TEM team, pour l'accès au MET et leur assistance.

Je remercie Mickael Bouhier pour m'avoir formé sur le spectromètre Raman et pour sa disponibilité.

Je remercie Jocelyne Leroy et Frédéric Miserque pour les analyses XPS qu'ils ont réalisés et leur précieux conseils pour l'analyse des spectres.

Je remercie nos collaborateurs de polytechnique, Pierre Eugène Coulon, qui a grandement participé à la préparation des échantillons par FIB, et à leur caractérisation par STEM/EDX, ainsi Giancarlo Rizza pour la préparation d'échantillons par microtome.

Je remercie nos collaborateurs de Horiba, Patrick Chapon et plus particulièrement Sofia Gaiaschi qui a réalisé les analyses GDOES et m'a aidé dans l'interprétation des spectres obtenus.

Je remercie nos collaborateurs de l'université de Cergy, Thomas Vignal, Phillipe Banet, Pierre-Henry Aubert pour les analyses électrochimiques qu'ils ont effectuées, et leur participation à l'analyse des résultats.

Je remercie Jérémie Descarpentries, pour son aide et ses conseils, ainsi que ces péripéties dignes du capitaine Haddock. Je remercie également Véronique Gay et Mounha Gharbi pour leur disponibilité. Je remercie Laurence Papciak pour les analyses de rugosité. Je remercie aussi tous mes autres collègues de Nawatechnologies, Alexandre, Aurélien, Cédric, Léa, ... que je n'ai pas pu voir souvent à cause de la distance, mais les quelques moments passés ensemble ont toujours été agréable.

Je remercie Dominique Porterat, pour sa disponibilité et son aide, ainsi que pour ses blagues toujours de très bon goût (enfin presque). Je remercie aussi Aurélie Habert, pour les analyses ATG et sa disponibilité. Je remercie aussi Emeline Charon, la « nouvelle », pour ses conseils, les analyses Raman de dernière minute et sa bonne humeur. Je remercie Nassim Alouache, pour sa contribution sur les biosources. Je remercie aussi l'équipe de « noub », Olivier Sublemontier et Youri Rousseau, pour les moments mémorables passés à Québec.

Je remercie aussi Catherine Julien et Stéphanie Testamalle, pour leur aide dans les démarches administratives et leur réactivité.

Je vais maintenant passer au groupe « café », avec lequel j'ai passé de très bons moments, et des nombreuses discussions toujours très productives. Je remercie tout d'abord Baptiste Pibaleau, alias « Batou », qui était là depuis le début, et avec qui on a mené de nombreuses batailles contre des vikings et de nombreux monstres, presque toujours victorieuses. Je remercie Clarisse Tran la « Reine des gâteaux », pour tous ses très bons gâteaux et sa gentillesse. Je remercie aussi Romain(g) Lafourcade, spécialiste de disciplines obscures appelées « sports ». Je remercie le duo inséparable de pyrolyse laser, Antoine Desrue, le rugbyman « Déstroncheur », et Raphaëlle Belchi, toujours en déplacement et souriante.

Je remercie les autres membres du LEDNA, Juliette, Antoine, Corentin, Amandine, Florent, Nathalie, John, Eva, Guillaume, Charles, pour leur bonne humeur.

Pour finir, je n'oublie pas les anciens, dont je fais maintenant parti. Je remercie Nicolas Massonnet, le maitre du photomontage sur PowerPoint et l'un des seuls qui apprécie la douce et subtile musique que j'écoute (oui, je parle bien de metal, pourquoi ?), pour son aide et sa bonne humeur. Je remercie Adeline Trouvé, qui m'a motivé à me remettre au sport (QUI a dit que la plongée n'est pas un sport ???). Je remercie Frank James, avec qui j'ai eu quelques diners en tête à tête à la cantine les soirs de rédaction (c'est un peu étrange dit comme ça...). Je remercie également Virginie, Quentin, Marine, Sheng, Gwenaël et Julien avec qui j'ai passé de bons moments.

Enfin, je remercie les membres du club jeux de société du CEA, et les membres du club de plongée avec lesquels j'ai pu m'évader pendant ces 3 ans.

Table des matières

Introduction générale.....	13
I. Etat de l'art	19
1. Les nanotubes de carbone.....	19
1.1. Les différentes formes du carbone.....	19
1.2. Morphologie et structure des NTC	20
1.3. Propriétés et applications des NTC.....	21
2. Les techniques de synthèse de VACNT.....	24
2.1. Introduction.....	24
2,2. Croissance par CCVD à basse température sur aluminium	25
2.2.1. Synthèse en deux étapes.....	26
2.2.2. Synthèse en une étape	29
2.3. Influence du substrat sur la croissance	30
2.4. Bilan	31
3. Mécanismes de croissance	33
3.1. Mécanisme de croissance.....	33
3.2. Phénomène de limitation de la vitesse de croissance.....	35
3.3. Bilan	41
4. Bilan de l'état de l'art et objectifs des travaux de thèse	42
5. Références	44
II. Techniques expérimentales.....	52
1. CCVD d'aérosol	52
1.1. Principe.....	52
1.2. Dispositif expérimental et protocole.....	52
1.3. Description des substrats et des paramètres de synthèse.....	53
1.4 Calcul de rendements et de densités	55
2. Techniques d'analyse.....	56
2.1. Observation de la morphologie et de la hauteur des tapis de NTC par MEB.....	56
2.2. Analyse de la structure des NTC par spectroscopie Raman et MET.....	57
2.3. Analyses chimiques globales	60
2.4. Analyses chimiques à l'interface par MET/EDX.....	64
2.5. Analyse de la rugosité de l'aluminium avec un profilomètre à contact.....	68
3. Références	69
III. Développement de la croissance de NTC verticalement alignés sur Al à basse température avec acétylène	72
1. Etude de l'influence de la phase réactive et du temps de résidence à 580 et 615 °C.....	72

1.1. Etude préliminaire	72
1.2. Etude systématique	81
1.3. Comparaison des NTC obtenus dans les conditions optimisées	95
1.4. Bilan et discussion	97
2. Homogénéité de la croissance dans le réacteur.....	99
2.1. Evolution des longueurs et masses en fonction du taux d'hydrogène	99
2.2. Evolution du signal Raman des nanotubes obtenus à différentes positions le long du réacteur	102
2.3. Bilan	103
3. Contrôle de la hauteur par la durée de synthèse.....	103
3.1. Evolution des hauteurs et de la masse des NTC.....	103
3.2. Evolution des diamètres des NTC.....	105
3.3. Bilan et discussion	106
4. Conclusion et perspectives	106
5. Références	108
IV. Etude des phénomènes physico-chimiques mis en œuvre pour la croissance des NTC sur aluminium à basse température	111
1. Evolution de la hauteur et de l'arrangement des tapis en fonction de la durée de synthèse	111
1.1. Premiers instants de croissance ($t < 1$ min)	111
1.2. Détermination du mode de croissance et suivi de la croissance par synthèse séquencée	113
1.3. Modélisation de l'évolution de la vitesse de croissance	115
1.4. Mise en évidence de la contamination par le carbone	117
1.5. Bilan et discussion	118
2. Evolution de l'interface Al/VACNT au cours de la synthèse	120
2.1. Analyse par XPS de la surface à l'interface Al/VACNT	120
2.2. Analyse chimique globale, et selon la profondeur, de l'interface VACNT/aluminium par GDOES	134
2.3. Analyse locale de l'interface Al/VACNT par STEM/EDX.....	139
2.3. Bilan et discussions.....	146
3. Conclusion et perspectives	148
4. Références	149
V. Développement de la croissance de VACNT sur Al à basse température avec des précurseurs carbonés renouvelables	153
1. Identification de précurseurs carbonés biosourcés pour la synthèse de VACNT.....	153
1.1. Précurseurs issus de la biomasse	153

1.2. Précurseurs issus du bioraffinage.....	159
2. Synthèses de VACNT réalisées avec des précurseurs biosourcés	166
2.1. Etude de faisabilité	166
2.2. Caractérisation de la morphologie et de la structure des NTC	178
2.3. Bilan et discussion	181
3. Conclusion et perspectives	183
4. Références	184
Conclusion générale et perspectives.....	188
Annexes	193
Annexe 1 : Etude paramétrique sur le substrat d'aluminium C60	193
Annexe 2 : Spectres XPS du bore sur le substrat d'aluminium So95.....	196
Annexe 3 : Profils GDOES complets.....	197

Abréviations

ATG : Analyse Thermogravimétrique

CVD : Chemical Vapor Deposition

DMP30 : 2,4,6-Tris(diméthylaminométhyl)phénol (M = 265,39 g/mol)

E/F : Ethanol/Ferrocène

EDX : Dispersive X-ray Spectrometry

EPON : Epoxy Embedding Medium

FIB : Focused Ion Beam

GDOES : Glow-Discharge Optical Emission Spectroscopy

HC/F : Huile de camphre/Ferrocène

IBID : Ion Beam Induced Deposition

MEB : Microscope Electronique à Balayage

MET : Microscope Electroniques à Transmission

MNA : Methyl nadic anhydride (M = 178,18 g/mol)

NTC : Nanotube de Carbone

PECVD : Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition

STEM : Scanning Transmission Electron Microscope

T/F : Toluène/Ferrocène

VACNT : Vertically Aligned Carbon Nanotube

XPS : X-ray photoelectron spectrometry

Introduction générale

L'économie actuelle est encore largement basée sur l'utilisation intensive des énergies fossiles. Cependant, il devient évident que ce modèle n'est plus soutenable. D'une part, une raréfaction des énergies fossiles est observée, et plus particulièrement du pétrole et du gaz, dont l'extraction est de plus en plus polluante, coûteuse énergétiquement et économiquement. On peut penser par exemple à l'exploitation du gaz de schiste ou des sables bitumineux. D'autre part, l'utilisation de ces énergies entraîne des pollutions importantes, tel que l'émission des gaz à effet de serre responsables du réchauffement climatique ou celle des particules fines, qui ont un impact très important non seulement sur l'environnement, mais aussi sur la santé publique et l'économie. Dans ce contexte, le développement des énergies renouvelables et des véhicules électriques est incontournable et prend de plus en plus d'ampleur. Mais la nature intermittente des énergies renouvelables, et le besoin d'un système de stockage de l'énergie compact pour les véhicules électriques impliquent directement le développement de systèmes de stockage à la fois plus performants et dont l'impact écologique de fabrication soit le plus réduit possible.

Les supercondensateurs sont l'une des solutions pour répondre à ces besoins. Ils se situent en termes de densité d'énergie et de puissance, entre les batteries et les condensateurs diélectriques. Ces caractéristiques s'expliquent par leur fonctionnement, basé sur du stockage capacitif des ions de l'électrolyte à la surface du matériau d'électrode. Afin d'avoir une bonne densité d'énergie, le matériau d'électrode doit avoir une très bonne surface spécifique. C'est pour cette raison que les supercondensateurs commerciaux comportent des électrodes à base de carbone activé, qui est un matériau très poreux développant des surfaces spécifiques de l'ordre de 1000 à 2500m²/g, avec notamment des cinétiques de diffusion lentes de l'électrolyte dans les porosités du carbone activé. Les recherches sur ce matériau se sont dans un premier temps focalisées sur l'augmentation de la surface spécifique, mais cette approche a montré ces limites. C'est pourquoi aujourd'hui, ces recherches sont plutôt focalisées sur la nano-structuration, afin d'obtenir des pores de l'ordre du nanomètre et des architectures permettant un meilleur transport des espèces chargées de l'électrolyte.

Parmi les différentes approches, une voie d'amélioration des performances des supercondensateurs, est le développement d'un nouveau type d'électrode à base de nanotubes de carbone (NTC). Pour cette technologie, l'on distingue deux types d'organisation : les NTC enchevêtrés et les NTC verticalement alignés. Les NTC verticalement alignés présentent notamment une organisation anisotrope dans une direction perpendiculaire à la surface du support qui peut jouer le rôle de collecteur de courant. Les canaux libres entre les NTC verticaux facilitent la diffusion de l'électrolyte et la migration des ions, ce qui offre un potentiel important en termes de performances. De plus, les NTC verticalement alignés peuvent croître directement sur le collecteur de courant, ce qui réduit la résistance de contact et évite l'utilisation de liants couramment utilisés avec le carbone activé ou les NTC enchevêtrés. Cette organisation de NTC bien distincts individuellement offre également la possibilité de les utiliser pour le dépôt d'un matériaux pseudo capacitif qui va permettre d'augmenter la quantité d'énergie stockée dans le dispositif.

L'enjeu important dans ce domaine est de maximiser les performances de ces dispositifs à la fois en termes de densité d'énergie et de densité de puissance. Pour cela l'utilisation d'un collecteur de courant léger, conducteur et bas cout, comme l'aluminium déjà utilisé dans les dispositifs commerciaux s'avère incontournable. Pour cela il est indispensable de développer et maîtriser des technologies permettant d'obtenir des tapis de NTC alignés sur substrat d'aluminium.

Introduction générale

Nawatechnologies, société essaimée du CEA en 2013, a pour objectif d'exploiter cette technologie de supercondensateurs à base de NTC verticalement alignés. Afin de développer cette technologie, un laboratoire de R&D commun appelé « NAWALAB » a été créé entre Nawatechnologies, le Laboratoire Édifices Nanométriques (LEDNA) au CEA-Saclay, le Laboratoire de Physico-chimie des Polymères et Interfaces (LPPI) à Cergy-Pontoise et le laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux et des Electrolytes pour l'Énergie (PCM2E) à Tours. C'est dans ce contexte que se situent mes travaux de thèse. Une des premières étapes pour produire des supercondensateurs est de développer un procédé durable et bas coût de croissance de NTC verticalement alignés sur des substrats en aluminium disponibles commercialement, puis de pouvoir le transférer à l'échelle industrielle. Pour répondre à l'ensemble de ces critères, la CCVD (Catalytic Chemical Vapor Deposition) à basse température (en dessous de la température de fusion de l'aluminium) et à pression atmosphérique, avec injection simultanée des précurseurs carbonés et catalytiques, sur des substrats fins en aluminium disponibles commercialement, serait une solution bien adaptée. Par ailleurs, afin de réduire d'avantage l'impact écologique de la production des NTC, l'utilisation de précurseurs issus de la biosource est envisagée sur le plus long terme, afin de remplacer les précurseurs issus de l'industrie pétrochimique habituellement utilisés pour la croissance (toluène, acétylène,...).

Les objectifs de ma thèse, financée par Nawatechnologies, sont d'une part de développer la croissance de VACNT sur aluminium par CCVD à basse température en vue d'un transfert technologique vers un procédé sur grande surface, et d'autre part de comprendre les mécanismes physico-chimiques à l'œuvre lors de la croissance des NTC verticalement alignés. Le dispositif expérimental utilisé pour cette étude, a été développé au CEA-LEDNA pour des croissances de VACNT à plus haute température (vers 800°C), sur des substrats divers (quartz, silicium, acier, ...). Mais l'utilisation d'un substrat en aluminium nécessite d'adapter le procédé de synthèse. En effet, la température de fusion de l'aluminium de l'ordre de 660°C, impose de travailler à une température bien inférieure à celles utilisées habituellement au laboratoire. Or vers 600°C, les précurseurs catalytiques (ferrocène) et carbonés (toluène) habituellement utilisés au laboratoire se décomposent très mal. Afin de compenser ces effets, deux composés ont été ajoutés au milieu réactionnel : de l'hydrogène qui permet d'améliorer la décomposition du ferrocène, et de l'acétylène qui se décompose plus facilement à basse température. De plus, les substrats industriels en aluminium ont une rugosité de surface importante notamment due aux procédés de laminage. La surface de nos substrats sera donc très différente de celle des substrats où une couche d'alumine est déposée à la surface par PVD, communément reportée dans la littérature. Le défi sera donc de développer une croissance directe sur ces substrats sans aucun prédépôt.

L'état de l'art sur la croissance par CCVD à basse température utilisant un protocole en une étape est à l'heure actuelle assez limité, que ce soit en termes d'optimisation de procédé ou de compréhension des mécanismes de croissance. Les vitesses de croissance maximales obtenues dans ces conditions sont de l'ordre de 2 µm/min et les hauteurs ne dépassent pas les 60 µm avec un procédé une étape. Il est donc important de mener des travaux pour surpasser ces valeurs afin de rendre ce procédé viable industriellement. Cela va nécessiter des changements importants de conditions de synthèse, il n'est donc pas certain que les mécanismes de croissance soient identiques à ceux déjà identifiés à plus haute température.

Introduction générale

La thèse se divise en trois grandes parties :

- Tout d'abord le développement de la croissance de NTC verticalement alignés à basse température sur substrat d'aluminium de qualité industrielle avec notamment une optimisation des paramètres de synthèses avec acétylène.
- Ensuite une étude des phénomènes physico-chimiques à l'œuvre lors de la croissance avec notamment des analyses à l'interface entre le substrat d'aluminium et les NTC verticalement alignés selon une approche multi techniques.
- Et enfin une étude prospective visant à remplacer l'acétylène et le toluène par des composés biosourcés.

Dans la première partie, l'optimisation des paramètres a pour objectif d'obtenir des tapis propres, avec une vitesse de croissance maximale et une hauteur contrôlée. Elle passera tout d'abord par l'identification des paramètres les plus influents, et la compréhension de leurs effets sur la croissance. Ensuite, l'étude de l'homogénéité des hauteurs sur la toute zone isotherme du réacteur avec les paramètres précédemment optimisés, sera intéressante en vue du passage à plus grande échelle.

Dans la deuxième partie, l'étude des phénomènes physico-chimiques sera effectuée à l'interface entre le substrat d'aluminium et les NTC verticalement alignés à différents instants de la synthèse, avec une approche multi techniques. Cela permettra de mieux comprendre les phénomènes observés lors de l'étude paramétrique. L'évolution de la couche d'alumine sera étudiée en termes d'épaisseur et de stœchiométrie. Enfin le comportement des particules de fer sera aussi étudié, notamment leur éventuelle diffusion dans l'alumine ou leur grossissement par murissement d'Ostwald, déjà reportés dans la littérature.

Dans la troisième partie, Nawatechnologies souhaitant produire des NTC à partir de précurseurs biosourcés, nous avons effectué une étude prospective, visant à identifier des précurseurs potentiels et les tester, afin de vérifier la faisabilité de la croissance de NTC verticalement alignés à basse température. Il est à noter que la littérature sur l'utilisation de ces précurseurs à basse température est pour le moment assez limitée.

Le manuscrit est composé de 5 chapitres.

- Le premier chapitre comporte une étude bibliographique qui commencera par la présentation des nanotubes de carbone et leurs applications, et traitera ensuite de leur synthèse à basse température sur aluminium sous forme de tapis. Puis les mécanismes de croissance dans ces conditions et les phénomènes de saturation des hauteurs de NTC verticalement alignés seront abordés.
- Le second chapitre décrira le protocole de synthèse, ainsi que toutes les techniques de caractérisation utilisées.
- Le troisième chapitre portera sur le développement de la croissance de VACNT sur Al à basse température avec acétylène. Il sera divisé en trois parties : l'optimisation des paramètres de synthèse, l'étude de l'homogénéité le long du réacteur et l'évolution de la hauteur des NTC verticalement alignés en fonction de la durée de synthèse.
- Le quatrième chapitre sera consacré à l'étude des phénomènes physico-chimiques mis en œuvre pour la croissance des NTC. L'évolution des tapis au cours de la synthèse sera étudiée

Introduction générale

plus en détails et l'interface entre le substrat d'aluminium et les NTC verticalement alignés sera étudiée selon une approche multi techniques.

- Le cinquième et dernier chapitre sera dédié à l'étude prospective sur les précurseurs biosourcés. Une étude bibliographique permettra de sélectionner dans un premier temps les précurseurs pertinents, puis des tests de faisabilité seront présentés en utilisant les précurseurs sélectionnés.

Chapitre I : Etat de l'art

I. Etat de l'art

Dans ce chapitre, nous décrivons dans un premier temps les principales caractéristiques et propriétés des NTC, ainsi que les applications qui en découlent. Puis l'on s'intéressera plus en détail aux différentes méthodes de synthèse de VACNT, et plus particulièrement à celles mises en œuvre à basse température sur aluminium. Enfin dans une dernière partie, les mécanismes de croissance seront décrits et discutés, avec un focus sur les facteurs limitant la vitesse de croissance ainsi que la hauteur des tapis de VACNT.

1. Les nanotubes de carbone

1.1. Les différentes formes du carbone

Le carbone est un atome qui possède 4 électrons de valence, ce qui lui permet de former trois types d'hybridation d'orbitales atomiques représentées en Figure 1.

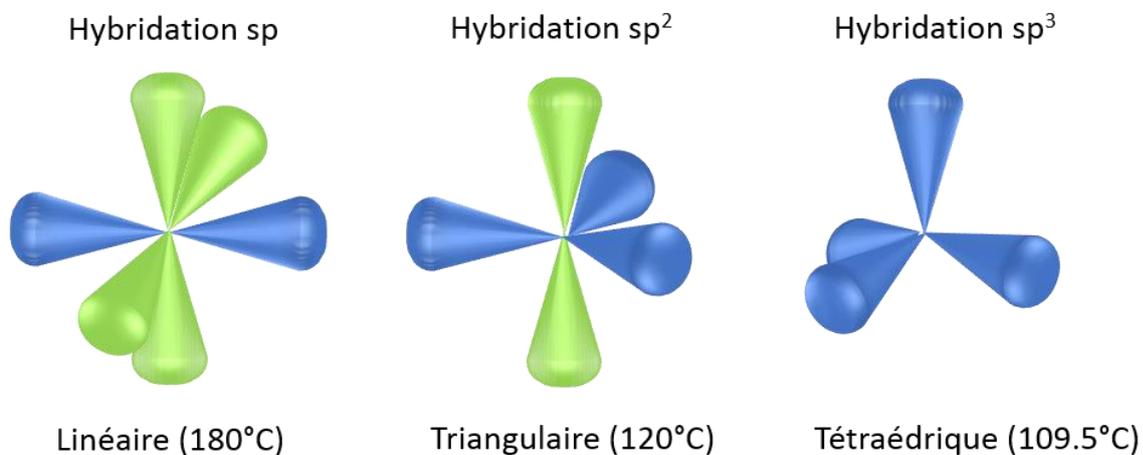


Figure 1: Hybridation des orbitales du carbone (les orbitales sp , sp^2 et sp^3 sont en bleu)

Ces trois formes d'hybridation contribuent à la grande richesse chimique du carbone, aussi bien sous forme moléculaire (C_2H_2 , C_2H_4 , CH_4 par exemple) que solide. Le diamant et le graphite sont deux formes très connues et avec une structure cristallographique régulière. Le diamant est composé d'atomes de carbone d'hybridation sp^3 formant une structure cristallographique dérivée de la structure cubique faces centrées. Le graphite est un empilement de feuillets de graphène espacés de 0,336 nm, maintenus par des interactions faibles de Van der Waals. Le graphène est un réseau hexagonal d'atomes de carbone, d'hybridation sp^2 . Le carbone peut se retrouver sous différentes formes, plus ou moins graphitisées, tel que le carbone activé, le pyrocarbone, ou encore le fullerène et le nanotube de carbone (NTC) qui nous intéresse plus particulièrement ici.

Le fullerène a été découvert la première fois en 1985 dans les suies résultant de la sublimation de graphite avec un laser [1]. Un fullerène est une molécule composée de carbone pouvant prendre des formes géométriques comme la sphère (par exemple le C_{60} qui est le plus connu).

La structure de NTC multi feuillets (MWCNT: Multi-Walled Carbon NanoTube) issus d'une méthode de synthèse par arc électrique a été clairement mise en évidence pour la première fois en 1991 par *Iijima* [2]. Cependant sa découverte pourrait remonter à 1952 par *Radushkevich et Lukyanovich*, qui ont observé par MET des objets tubulaires en carbone, mais avec une résolution insuffisante pour distinguer les feuillets de graphène [3]. Les NTC mono feuillets (SWCNT: Single-

Walled Carbon NanoTube) ont été identifiés un peu plus tard en 1993 par *Iijima et al.* [4] et *Bethune et al.* [5] de façon indépendante.

La recherche sur les NTC connaît un engouement continu depuis ces découvertes, notamment en raison des propriétés exceptionnelles de ces nanostructures et des applications qui en découlent qui seront détaillées dans la suite de ce chapitre.

1.2. Morphologie et structure des NTC

Les NTC sont classés dans la catégorie des nanomatériaux en raison de leur diamètre qui est de l'ordre de 1 à environ 50 nm, bien que leurs longueurs soient beaucoup plus importantes et puissent atteindre quelques micromètres jusqu'à plusieurs centimètres [6]. Cela leur donne un facteur de forme (rapport entre le diamètre et la hauteur des NTC) exceptionnellement élevé pouvant aller jusqu'à 10^8 .

Ils sont composés d'un (SWCNT) ou plusieurs (MWCNT) feuillets de graphène enroulés sur eux mêmes et fermés par une demi-sphère de fullerène (Figure 2a). Leurs parois sont espacées de 0,34 nm [7]. L'axe autour duquel le feuillet de graphène s'enroule est défini par le vecteur chiral : $\vec{C}_h = n \cdot \vec{a}_1 + m \cdot \vec{a}_2$ (Figure 2b). La structure est achirale dans le cas où $m=0$ (structure de type « zig-zag ») ou $n=0$ (structure de type « fauteuil ») et chirale dans tous les autres cas. Le NTC est dit métallique si $n-m$ est un multiple de 3 ou nul, et il est semi-conducteur dans tous les autres cas [8]. Pour les MWCNT, chaque feuillet peut avoir une configuration différente, ce qui rend cette classification difficilement utilisable.

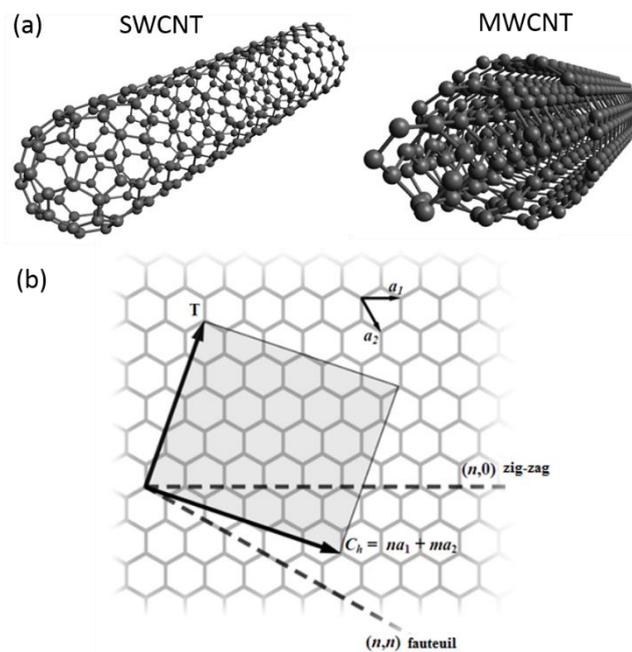


Figure 2: (a) Structure de SWCNT et MWCNT et (b) représentation du vecteur de chiralité

1.3. Propriétés et applications des NTC

Dans cette partie les principales propriétés des NTC seront décrites, avec une liste non exhaustive d'exemples d'applications qui en découlent. Nous détaillerons l'application aux supercondensateurs, qui est la principale application visée dans le cadre de mes travaux de thèse.

1.3.1. Propriétés mécaniques

Les NTC ont deux caractéristiques mécaniques particulièrement intéressantes, qui proviennent principalement de la force de la liaison C=C. D'une part, ils présentent une grande résistance à la traction selon leur axe principal : leur module de Young est estimé entre 1 et 2 TPa d'après des calculs [9], [10]. Divers essais ont été réalisés qui donnent une valeur allant de 0,27 à 4,15 TPa [11]–[16]. A titre de comparaison, celui de l'acier est de 200 GPa. D'autre part, ils présentent une grande flexibilité : ils peuvent être pliés jusqu'à 110 ° sans déformation irréversible [17]. Tout cela couplé avec leur légèreté, en fait des bons candidats pour les matériaux composites [18] tel que les fibres [19] ou les films [20].

1.3.2. Propriétés thermiques

Les NTC ont une excellente conductivité thermique, comprise entre 1000 et 6600 W/mK pour des NTC individuels [21], [22]. Cette propriété peut être exploitée pour réaliser des matériaux d'interface thermique pour lesquels les NTC verticalement alignés (VACNT : Vertically Aligned Carbon Nanotubes) sont particulièrement intéressants [23].

1.3.3. Propriétés électriques

Les NTC présentent une bonne conductivité électrique le long de leur axe d'enroulement. Des mesures de résistivité réalisées sur des NTC individuels à des courants de l'ordre de 10^{10} A/cm² ont donné des valeurs comprises entre 10^{-2} et 10^{-6} Ω.m [24]–[31]. Ces résistivités sont donc encore un peu en-dessous de celle du cuivre ($1,7 \cdot 10^{-8}$ Ω.m). Mais leur légèreté et l'augmentation du prix du cuivre, pourraient en faire de bons candidats pour remplacer le cuivre dans les câbles électriques. Cependant leur mise en forme sous forme de câble reste complexe à réaliser et fait l'objet d'études [32]–[35], la résistivité pouvant augmenter notamment à cause de problèmes de contact entre les NTC. Cette forte conductivité sera aussi un avantage pour l'application dans le domaine des supercondensateurs, détaillée dans la partie suivante.

Les SWCNT peuvent avoir un caractère semi-conducteur ou métallique selon leur chiralité, (voir 1.2.), ce qui en fait de bons candidats pour des applications dans le domaine de l'électronique.

1.3.4. Intérêt des NTC pour les supercondensateurs

Le supercondensateur est un système de stockage d'énergie basé sur un cycle rapide de charge/décharge [36]. Ce système est composé de deux électrodes, séparées par un séparateur et un électrolyte (Figure 3). Le stockage des charges est dû à un effet capacitif (double couche électrochimique). Classiquement c'est le carbone activé qui est utilisé comme matériau d'électrode en raison de sa grande surface spécifique qui permet de stocker un maximum de charge pour une masse réduite [37].

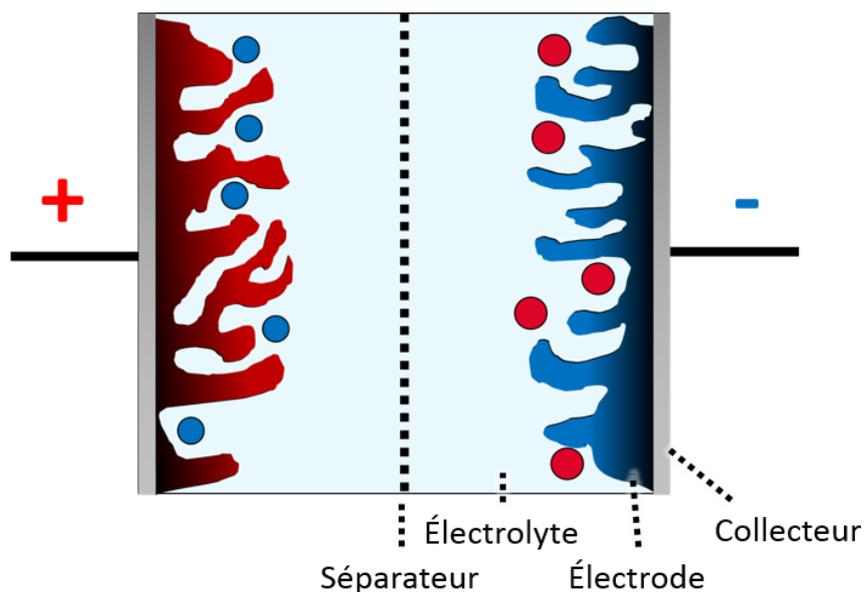


Figure 3: Schéma d'un supercondensateur

Actuellement, le carbone activé est le matériau d'électrode le plus utilisé industriellement. Sa très grande surface spécifique permet d'obtenir des capacitances très importantes, et il fait encore l'objet de recherches afin d'améliorer les performances des supercondensateurs.

L'utilisation de NTC comme matériau d'électrode est une autre voie actuellement explorée pour tenter d'augmenter la densité d'énergie stockée. Les NTC ont l'avantage d'être légers et conducteurs, et développent une surface spécifique relativement importante, mais pas autant que celle du carbone activé. Pour améliorer leur capacitance ils sont généralement recouverts par un matériau pseudo-capacitif, tel qu'un polymère conducteur ou de l'oxyde de manganèse (Figure 4d). Ces matériaux pseudo-capacitifs permettent de stocker plus de charges grâce à des réactions électrochimiques ultra-rapides.

Les NTC peuvent être enchevêtrés [38]–[40] (Figure 4a), ou avoir une organisation verticalement alignée, comme les NTC verticalement alignés qui ont un meilleur potentiel [41]–[43] (Figure 4c). Les VACNT ont plusieurs avantages sur les NTC enchevêtrés. Ils sont synthétisés directement sur le collecteur (Figure 4c), ce qui évite l'utilisation de liant et réduit la résistance à l'interface. De plus, leur structure anisotrope favorise la diffusion des ions dans l'espace inter-tube et donc la vitesse de charge/décharge. Ces avantages permettent d'aboutir à des densités d'énergie plus importantes, comme le montre Zhang et al. [44] (Figure 4b).

L'intérêt de cette technologie a déjà été démontrée sur des substrats en silicium [41], [42] et sur des substrats en acier [45]. Afin de maximiser l'efficacité du système, il est nécessaire d'utiliser un collecteur en aluminium [43], [46], qui est déjà couramment utilisé dans la fabrication d'électrode de supercondensateur ou de batterie pour son faible coût, sa légèreté et sa bonne conductivité. Pour pouvoir utiliser des électrodes en aluminium, il est nécessaire de développer et maîtriser la synthèse de VACNT sur aluminium.

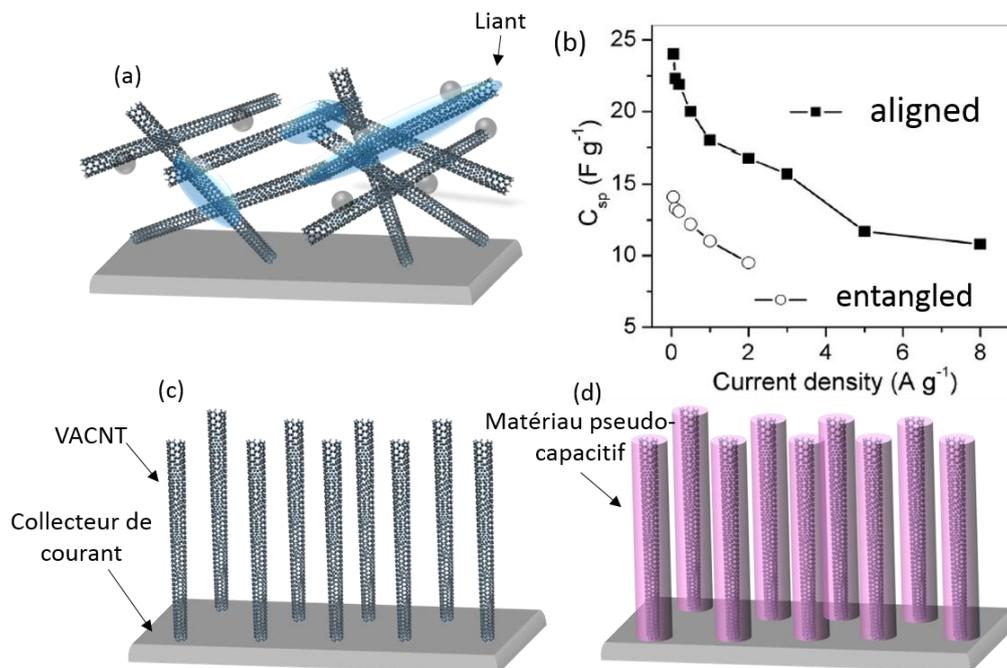


Figure 4: Schémas d'électrode de supercondensateur à base de NTC (a) enchevêtrés, (c) verticalement alignés, (d) verticalement alignés et enrobés avec un matériau pseudo-capacitif. (b) Comparaison de capacitance entre les NTC enchevêtrés et alignés (issu de [40])

2. Les techniques de synthèse de VACNT

2.1. Introduction

On peut diviser les méthodes de synthèse de NTC en deux grandes familles : les méthodes physiques dites « haute température » basées sur la sublimation du carbone à 3000-4000 K et les méthodes chimiques dites « moyenne température » basées sur la décomposition catalytique d'un composé carboné en phase vapeur entre 400 et 1100 °C.

Dans la première famille, trois techniques ressortent : l'arc électrique [47], l'ablation laser [48] et le four solaire [49]. Ces techniques permettent d'obtenir des NTC avec une grande qualité structurale et favorisent les croissances de SWCNT. Cependant les températures employées très élevées qui rendent le procédé très énergivore, et la quantité non négligeable de sous-produits carbonés formés nécessitant des étapes de purification supplémentaires après synthèse, rendent la production très coûteuse. De plus, il n'est pas possible de les faire pousser sur un support ou avec une organisation voulue. Ainsi la transposition au niveau industriel de ces procédés est difficilement justifiable.

La seconde famille est basée sur un procédé de dépôt chimique assisté catalytiquement en phase vapeur (CCVD). Cette technique consiste à décomposer dans un four un gaz ou un liquide carboné sur des particules catalytiques, qui sont généralement des métaux de transition tel que le Fe, le Ni ou le Co ou des composés bi-métalliques intégrant ces métaux de transition. Le carbone ainsi formé sur les particules catalytiques va contribuer à la germination puis à la croissance des NTC. Cette technique permet de faire croître les NTC sur un support particulier et de manière organisée, elle est donc plus adaptée à la croissance de VACNT sur aluminium qui sera l'objet principal de la suite de l'étude. Au niveau industriel, les températures plus basses sont un atout pour contenir les coûts de production. De plus, ce procédé de production permet la croissance de VACNT sur de grandes surfaces (Figure 5) [50] et dans une configuration roll-to-roll [43].

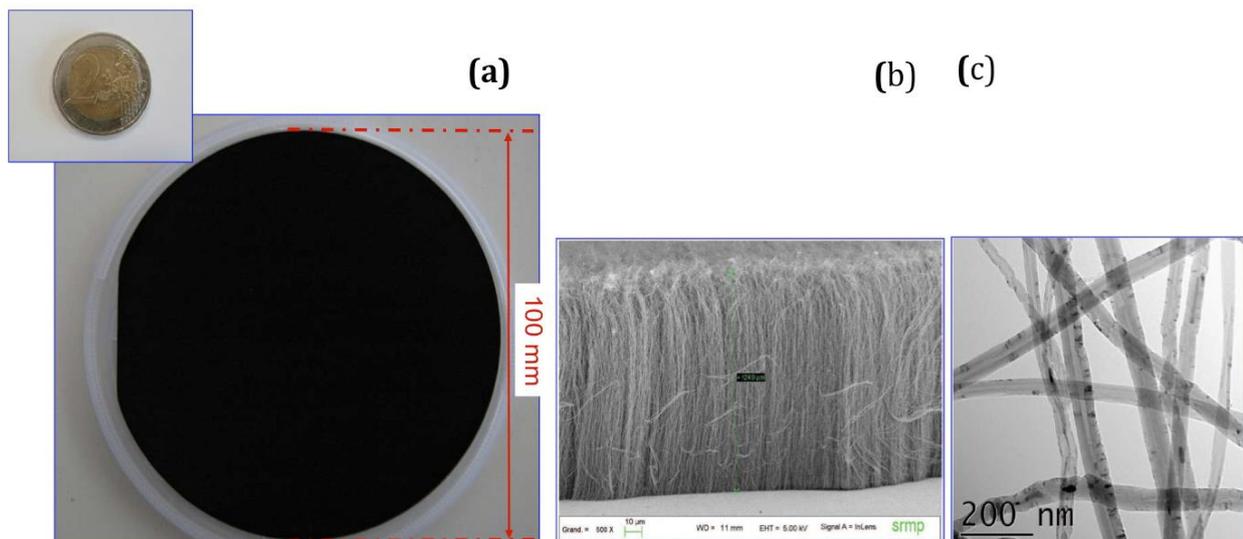


Figure 5: (a) Substrat de silicium de 10 cm de diamètre recouvert de NTC. Images (b) MEB du tapis de NTC verticalement aligné et (c) MET de ces NTC multi-parois (issue de [50])

Le mécanisme le plus communément admis de la croissance de NTC est le suivant. De manière synthétique, le précurseur carboné est d'abord adsorbé sur la particule catalytique, puis il se décompose. Les atomes de carbone vont ainsi saturer la particule catalytique, en surface ou en volume, et contribuer à la formation du NTC sur cette particule par germination hétérogène. Si l'adhérence des particules au substrat est faible, alors elles vont être entraînées avec la croissance du NTC et se retrouver en haut des tubes, on parle alors de croissance par le haut. Dans le cas contraire, elles vont rester sur le substrat et le NTC va croître au-dessus de la particule, on parle alors de croissance par la base (Figure 6) [51].

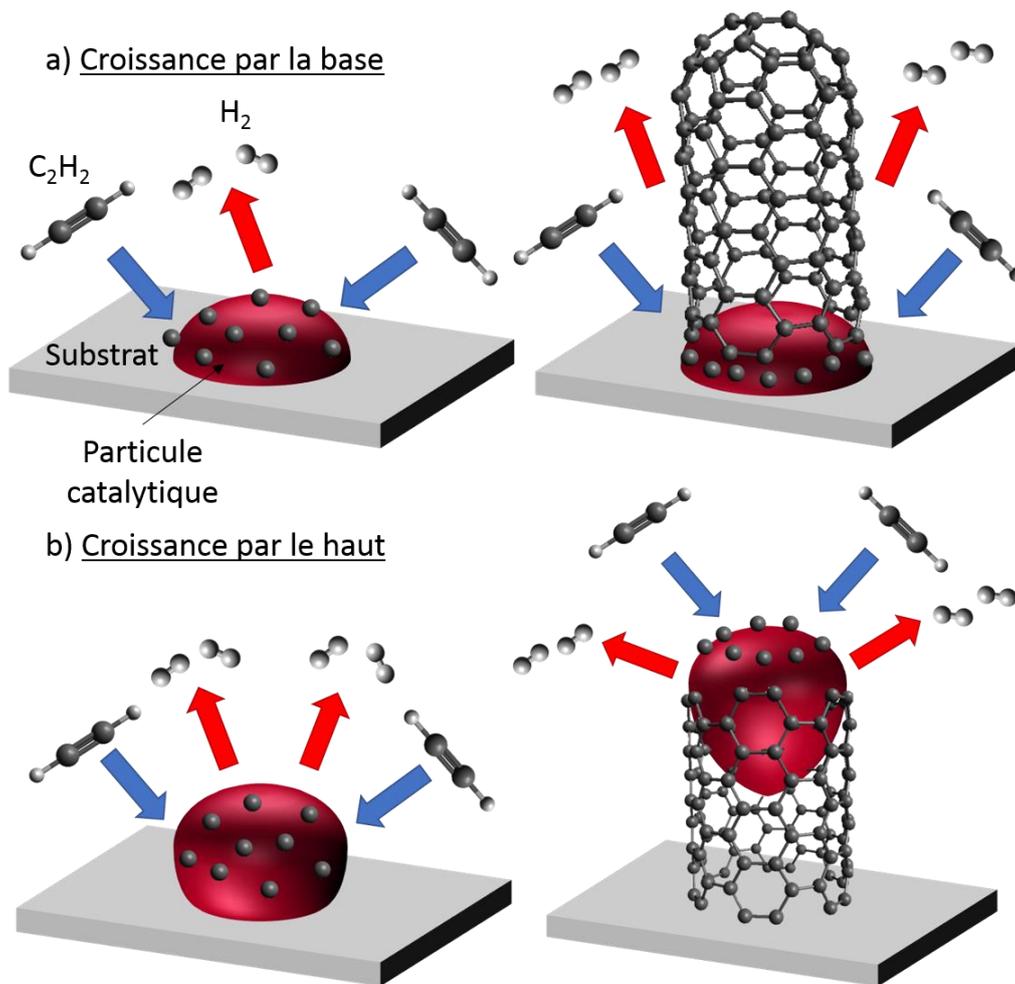


Figure 6 : Schéma du mécanisme de croissance par la (a) base et par le (b) haut

2,2. Croissance par CCVD à basse température sur aluminium

Dans cette partie, on se focalisera sur les synthèses de NTC verticalement alignés effectuées sur aluminium, ce qui implique de travailler à basse température (i.e. à moins de 650 °C) pour ne pas dépasser la température de fusion de l'aluminium (i.e. environ 660 °C). Lorsqu'on parle de la croissance sur aluminium, il faut distinguer deux cas : la croissance sur des feuilles d'aluminium et sur une couche d'aluminium prédéposée sur un autre type de substrat (par exemple le silicium). En effet, l'état de surface d'une couche d'aluminium prédéposée et d'une feuille d'aluminium est a priori assez différent. Or comme cela sera discuté dans la suite, la surface du substrat joue un rôle important sur la croissance.

La contrainte sur la température aura un fort impact sur les hauteurs des NTC verticalement alignés et les vitesses de croissance, étant donné que le processus de croissance est thermoactivé. Pour donner un ordre de grandeur, à des températures plus élevées (i.e. entre 700 et 900 °C), des vitesses de croissance de l'ordre de 10-100 µm/min et des hauteurs de NTC verticalement alignés de l'ordre de 100 à 1000 µm sont couramment atteintes [42], [52]–[63]. Nous verrons dans la suite qu'à basse température (i.e vers 600 °C) ces valeurs diminuent d'un facteur 10 environ. Dans l'optique d'une production à l'échelle industrielle d'électrodes de supercondensateur, la vitesse de croissance et la hauteur des NTC verticalement alignés, mais aussi la simplicité du procédé seront des critères examinés attentivement. Il est à noter que les vitesses de croissance indiquées ici sont des vitesses moyennes calculées à partir des hauteurs des NTC verticalement alignés et des durées de synthèse. Cependant, comme nous le verrons dans la partie suivante, ces vitesses ne sont pas nécessairement constantes pendant toute la durée de croissance.

Parmi toutes les variantes des techniques de CCVD, deux variantes ressortent : les synthèses en deux étapes et les synthèses en une étape. Pour les synthèses en deux étapes, le catalyseur métallique est prédéposé sur le substrat dans une première étape et le précurseur carboné est injecté dans une seconde étape pour synthétiser les NTC. Lors des synthèses en une étape, le précurseur carboné et le précurseur catalytique sont injectés simultanément et continuellement dans le réacteur de synthèse.

2.2.1. Synthèse en deux étapes

Cette méthode est la plus couramment utilisée dans la littérature [23], [64]–[77]. Elle nécessite une première étape de dépôt d'une couche de catalyseur. Le fer est le plus couramment utilisé, mais d'autres métaux ou mélanges de métaux de transition tel que le Co, le Ni, le Cu ou encore le Mo peuvent être utilisés. Cette couche est généralement déposée sur le substrat en aluminium (ou sur une couche d'aluminium déposée sur le substrat) soit par spin-coating, soit par PVD (plus précisément par Electron Beam Evaporation), et a une épaisseur de l'ordre du nanomètre. La couche de fer est ensuite oxydée à l'air, puis recuite sous hydrogène à une température proche de 500 °C, pour former des particules catalytiques. Ensuite, un précurseur carboné est envoyé dans une seconde étape.

a) La CCVD purement thermique

A notre connaissance, les premiers travaux sur les VACNT sur aluminium ont été effectués par *Emmenegger et al.* [67], [76] au début des années 2000. Ils ont effectué un pré-dépôt par spin coating à partir d'une solution de nitrate de fer sur une feuille d'aluminium. Ils effectuent des synthèses entre 600 et 650 °C, avec un mélange C₂H₂/N₂ (avec une faible quantité d'acétylène) et obtiennent des tapis de 20 µm au maximum.

Dans les publications plus récentes, le dépôt du catalyseur et éventuellement de la couche d'aluminium est couramment effectué par PVD, qui permet un meilleur contrôle du dépôt. L'équipe de *Gao et al.* [23], [72] ont travaillé sur des substrats en silicium, recouverts d'aluminium par PVD (200 nm), puis d'une couche de fer (3,5 nm). Ils ont obtenu, à 600 °C et en utilisant de l'acétylène comme source carbonée, des tapis allant jusqu'à 100 µm de haut en 30 min (soit une vitesse de croissance de 3,3 µm/min), avec des NTC présentant un diamètre moyen proche de 6 nm±1,5 nm. Ils ont constaté à partir d'une certaine durée de synthèse, une limitation de la hauteur de leur tapis, qui sera discutée dans la suite.

D'autres sources carbonées ont pu être utilisées à basse température. *Yoshikawa et al.* [64] utilisent de l'éthanol comme source de carbone. Ils travaillent à basse pression (3,33 kPa) et à 650 °C, avec un prédépot de Co ou de Fe-Co par PVD ou dip-coating sur des substrats en aluminium de cuisine (12 µm d'épaisseur). La meilleure croissance est obtenue en utilisant le prédépot de Fe-Co réalisé par PVD, avec un tapis de 100 µm en 30 min (soit une vitesse de croissance de 3,3 µm/min) est alors formé, avec des NTC de diamètre compris entre 2,5 et 6 nm, majoritairement simple, double et triple paroi.

Dörfler et al. [74] ont utilisé de l'éthylène comme source carbonée, sur des substrats en aluminium (Alfa Aesar, 99,5 %), recouverts d'une couche d'alumine (30 nm), puis de catalyseur (Fe/Co : 2/3) par dip-coating. Sans la sous-couche d'alumine, ils obtiennent une croissance très faible (Figure 7a). Avec la sous-couche d'alumine, ils obtiennent des tapis allant jusqu'à 80 µm en 40 min à 650 °C dans leurs meilleures conditions (Figure 7b). Ils expliquent cette différence de croissance par une rugosité moyenne environ deux fois plus importante sur l'aluminium brut (53 nm) par rapport à celui recouvert d'une couche d'alumine (24 nm). Les particules catalytiques auraient tendance à s'agglomérer dans les cavités, ce qui conduit à une dispersion plus importante et une croissance moins organisée. Ils constatent aussi une limitation des hauteurs de leur tapis au-delà de 40 min de synthèse (voir 3.2.)

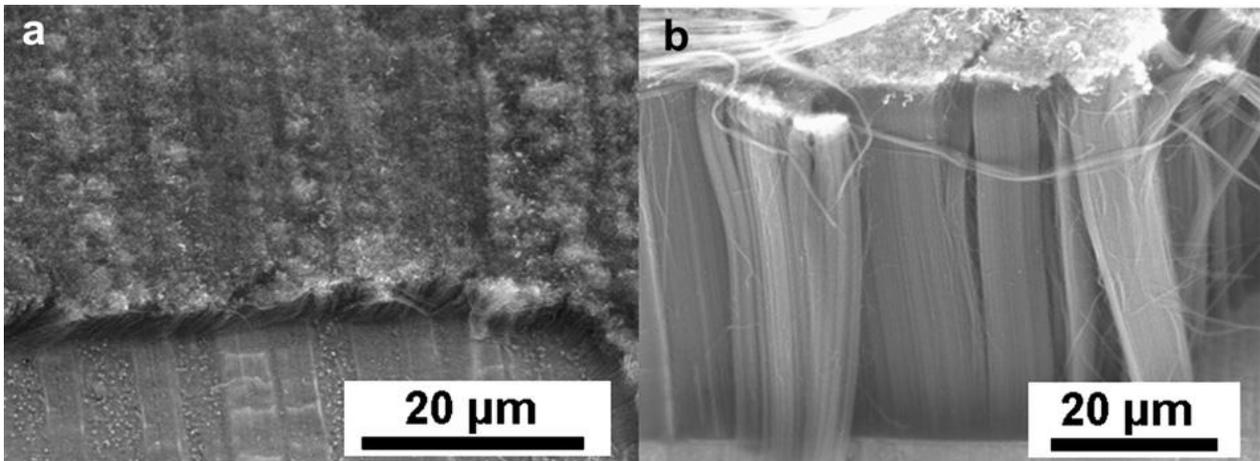


Figure 7: Images MEB des tapis obtenus sur (a) la couche native d'alumine et (b) la couche d'alumine prédéposée (réf. [74])

Dans une publication très récente de *Szabó et al.* [78], ils utilisent un procédé similaire : un prédépot de Fe-Co par dip-coating sur de l'aluminium (de WRS Material company), puis des synthèses mettant en œuvre à 640 °C l'éthylène dans un mélange gazeux azote/hydrogène sont réalisées. Ils effectuent une étude paramétrique portant sur les catalyseurs (concentration de l'encre de prédépot contenant des nitrates de fer et de cobalt, ratio Fe/Co), la composition du milieu réactif (ratio de gaz, effet de la vapeur d'eau), et la durée de synthèse. L'effet de la concentration de l'encre contenant le catalyseur est assez intéressant. Les hauteurs des NTC verticalement alignés augmentent avec la concentration en précurseur de façon linéaire jusqu'à 0,11 M. Au-delà, les hauteurs restent similaires, mais des petites irrégularités sont constatées au-dessus des tapis. Dans les meilleures conditions ils obtiennent 60 µm en 15 min. Une faible concentration d'eau permet d'augmenter les hauteurs obtenues, mais si elle est trop élevée elle va défavoriser la croissance en attaquant les NTC. Lorsqu'ils étudient l'évolution des hauteurs en fonction de la durée de synthèse, ils atteignent un maximum au bout de 15 min et ensuite la hauteur des tapis diminue, et à 1 h de synthèse ils n'observent plus de NTC sur leurs substrats. Ils expliquent cela par la désactivation des particules catalytiques dans un premier temps, puis par la consommation du carbone des NTC par la vapeur d'eau.

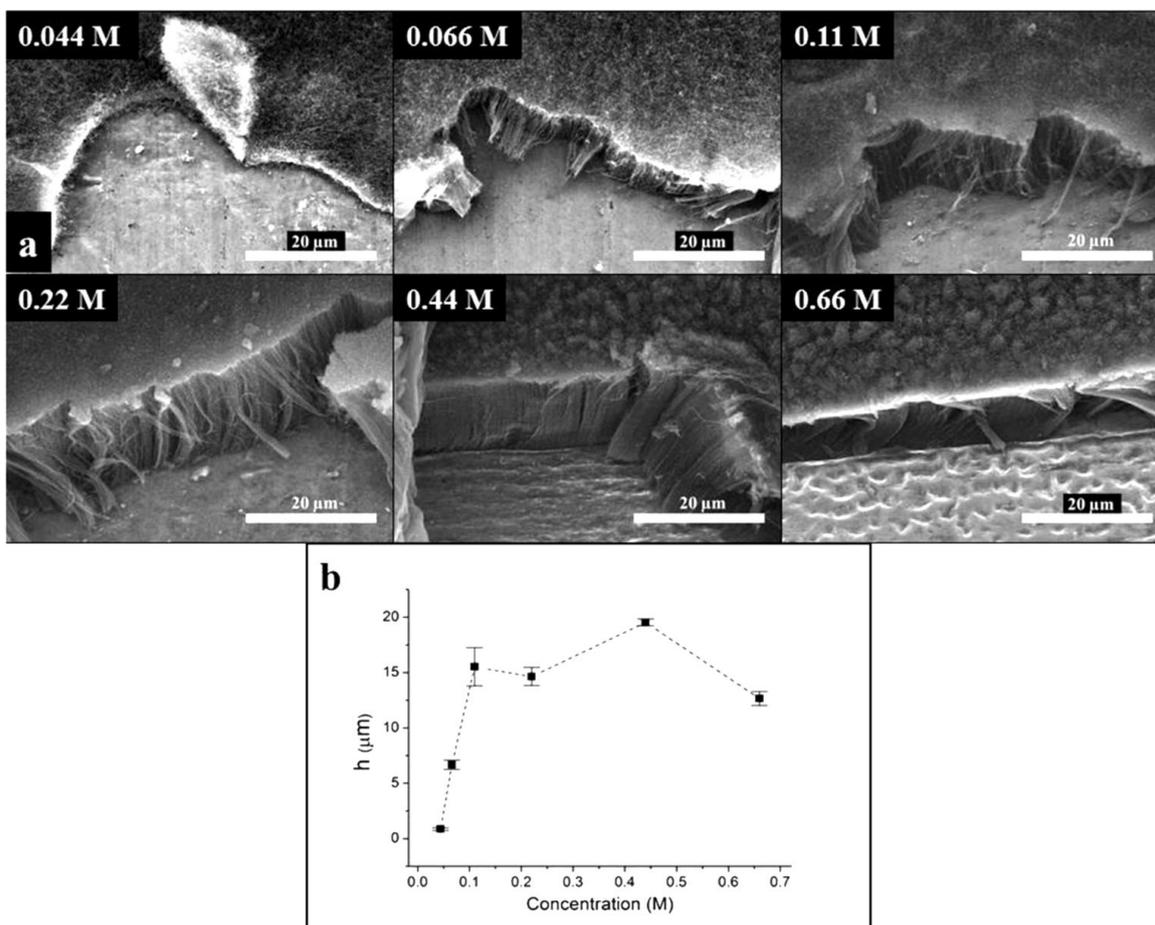


Figure 8: (a) Images MEB de tapis obtenus avec différentes concentrations en catalyseur de l'encre, (b) évolution des hauteurs des tapis en fonction de la concentration en catalyseur dans l'encre (issu de [78])

Plus récemment, des précurseurs plus exotiques ont été utilisés. L'équipe de *Almkhelfe et al.* [71] a utilisé des produits secondaires gazeux de la réaction de Fischer-Tropsch, actuellement considérés comme des déchets (composition typique : CH_4 (30 %), C_2H_6 (8 %), C_2H_4 (6 %), C_3H_8 (5 %), C_3H_6 (2 %), H_2 (40 %), CO (5 %) et N_2 (4 %)), comme source carbonée. De plus, ils travaillent à des températures très basses pour un procédé CVD purement thermique (i.e. 400-550 °C). Avec un pré-dépôt de Fe et de Cu sur un substrat en aluminium ou sur un substrat d'aluminium recouvert d'une couche d'alumine de 30 μm (tous les dépôts sont faits par Ion Beam Sputtering), ils obtiennent des tapis allant de 3 à 30 μm de haut en 10 min de synthèse (soit 3 μm/min au mieux), avec des résultats très similaires sur les deux types de substrat. Le diamètre moyen des NTC est de $4,4 \pm 0,77$ nm et $5,6 \pm 1,69$ nm avec respectivement un pré-dépôt de Fe et de Fe-Cu. Ils expliquent cette efficacité remarquable pour des températures aussi basses par la décomposition des hydrocarbures non saturés en radicaux libres qui vont à leur tour attaquer les hydrocarbures saturés. D'autre part, ils supposent aussi que le CO et l' H_2 forment de l' H_2O qui permettrait de limiter la contamination des particules catalytiques en consommant le carbone amorphe, ce qui reviendrait à avoir une assistance à l'eau [52], [78], [79]. En étudiant l'évolution des hauteurs en fonction de la durée de synthèse, ils constatent aussi une saturation des hauteurs entre 40 et 80 min de synthèse.

b) La CCVD assistée

Afin d'améliorer le rendement de décomposition du précurseur carboné, qui est le facteur limitant la vitesse de croissance à basse température, l'apport d'une source d'énergie supplémentaire, comme le plasma ou le filament chaud, présente un intérêt. L'idée derrière ces procédés est la même :

décomposer les précurseurs carbonés sans augmenter la température du milieu, et à fortiori, du substrat. Cependant ces procédés sont plus complexes à mettre en œuvre et donc plus coûteux, notamment à cause de la pression réduite nécessaire à ces procédés.

Toujours en utilisant la CVD assistée par plasma, l'entreprise Aixtron a commercialisé un four capable de réaliser des synthèses de NTC par CVD assistée par plasma, appelé Nano-instruments BlackMagic II. En utilisant cet équipement *Dogru et al.* [70] ont obtenu, avec de l'acétylène sous un flux d'hydrogène à 620 °C, sur des substrats en aluminium avec un prédépôt de fer (par USP : Ultrasonic Spray Pyrolysis), un tapis de 4 µm en 5 min. Lin et al. [65] ont obtenu, avec de l'acétylène sous un flux d'hydrogène à 500 °C, sur des substrats en aluminium avec un prédépôt de fer (par PVD), des tapis de 25 µm en 5 min (soit une vitesse de 5 µm/min) avec des diamètres proches de 7 nm.

L'équipe de *Zhong et al.* [80] a réussi à obtenir des tapis de 5 mm en 20-30 h (soit environ 4,3 µm/min au mieux) à 600 °C, avec des diamètres compris entre 0,6 et 3 nm. La croissance a été réalisée sur des substrats en silicium, recouverts d'une couche d'aluminium puis de Fe de 0,5 nm chacune par PVD. Ils ont utilisé du méthane comme précurseur carboné. Sans assistance par plasma ils n'obtiennent aucune croissance dans ces conditions. Ces hauteurs très élevées pour des températures aussi faibles s'expliquent notamment par leur capacité à éviter l'arrêt de la croissance pour des raisons qui seront développées dans la partie suivante (voir 3.2.), les vitesses de croissance atteintes, bien qu'étant dans la moyenne haute de l'état de l'art, ne sont pas exceptionnellement élevées.

La synthèse assistée par filament chaud a aussi un potentiel intéressant. En effet l'équipe de Jean Dijon (*Liatard et al.* [77]) a obtenu des tapis de 180 µm en 30 min à 450 °C avec des NTC de diamètre moyen de 3,3 nm. Ils ont utilisé des substrats en aluminium avec un prédépôt d'une couche de Fe par PVD. La synthèse a été effectuée sous un flux d'hélium, d'hydrogène et d'acétylène. C'est la vitesse de croissance la plus élevée (6 µm/min) et la hauteur la plus importante qui aient été obtenues sur un substrat d'aluminium à basse température.

2.2.2. Synthèse en une étape

Cette méthode est basée sur l'injection continue d'un précurseur catalytique, en général sous forme de métallocène, et d'un précurseur carboné, un hydrocarbure à l'état liquide ou gazeux [81]–[85]. Cette méthode permet d'éviter les étapes de prédépôt et prétraitements nécessairement mises en œuvre sur les procédés en deux étapes, ce qui réduit les coûts de production et simplifie la transposition à grande échelle et notamment le passage en roll-to-roll. Ce procédé, utilisé au LEDNA, a donné de très bons résultats à 800-850 °C [61]–[63] et sera décrit plus en détail dans la partie expérimentale. De plus il a été montré, dans ce domaine de température, que l'alimentation continue permet d'éviter les problématiques de désactivation catalytique, assez courantes avec le procédé en deux étapes et que nous verrons plus en détail dans la partie suivante. En effet, même pour des synthèses très longues de 5 h, la croissance était continue et des hauteurs proches de 4 mm ont été atteintes [86, p. 123]. Cependant, c'est la méthode la moins utilisée dans la littérature à basse température.

En effet, le précurseur catalytique le plus répandu est le ferrocène. Toutefois, la température de décomposition intrinsèque du ferrocène étant proche de 826 °C, il est nécessaire d'ajouter de l'hydrogène pour le décomposer plus efficacement [87]. De plus, les températures de synthèse assez

basses ont tendance à limiter le choix du précurseur carboné. L'acétylène est le plus couramment utilisé à cause de sa faible température de décomposition et de sa réactivité importante.

En pratique, le ferrocène peut être injecté dans le système soit par dissolution dans un hydrocarbure qui sera ensuite évaporé, soit directement par sublimation. La première méthode a pour avantage de pouvoir contrôler assez précisément la quantité de ferrocène injectée. *Arcila-Velez et al.* [43] utilisent un procédé assez proche de celui que nous développons au laboratoire, avec une solution de ferrocène/xylène injectée à l'aide d'une seringue, et effectuent la synthèse sous un flux d'argon et d'hydrogène couplé à une source carbonée d'acétylène. Ils obtiennent un tapis de 50 μm en 1 h de synthèse à 600 °C. *Huang et al.* [46] ont pu obtenir sur un substrat en aluminium un tapis de 10 μm en 1 h à 645 °C avec une méthode similaire, mais avec de l'éthylène à la place de l'acétylène. Cette même équipe a réussi à obtenir des tapis de 50-60 μm en 30 min (soit 2 $\mu\text{m}/\text{min}$) à 640 °C, avec des diamètres de NTC de l'ordre de 13 nm, en utilisant de l'éthanol comme précurseur carboné et donc sans autre gaz [46], [88]. L'avantage de l'éthanol est qu'il permet à la fois de dissoudre le ferrocène et de servir de précurseur carboné.

Une autre façon d'éviter ces solvants est de sublimer directement le ferrocène. *Su et Chang* [89] ont utilisé cette méthode pour synthétiser des NTC sur de l'aluminium de « cupcake ». Ils ont placé le ferrocène dans une première zone de préchauffe permettant de le sublimer (vers 400 °C), puis dans une seconde zone portée à une température plus élevée (entre 550 et 950 °C) où la croissance des NTC a lieu. Ils utilisent un mélange gazeux composé d'acétylène, d'argon et d'hydrogène. A 550 °C ils n'obtiennent aucune croissance. Ils affirment avoir obtenu en 10 min des tapis de 7 μm à 600 °C (soit 0,6 $\mu\text{m}/\text{min}$), de 17 μm à 650 °C (soit 1,7 $\mu\text{m}/\text{min}$) et de 125 μm à 750 °C (soit 11,5 $\mu\text{m}/\text{min}$) avec des diamètres de NTC compris entre 5,5 et 12 nm. A 850 °C, la hauteur des tapis chute à 7 μm et ils n'obtiennent aucune croissance à 950 °C. Ces résultats à plus de 650 °C sont assez étonnants, car leur substrat en aluminium devrait fondre à de telles températures. Aucun commentaire n'est apporté par les auteurs à ce propos.

2.3. Influence du substrat sur la croissance

L'interaction entre la surface du substrat et les particules catalytiques est un facteur très important à prendre en compte. La surface du substrat doit remplir les critères suivants : être stable thermiquement et chimiquement dans les conditions de synthèse, éviter la diffusion des particules dans le substrat et éviter le grossissement des particules par murissement d'Ostwald [90].

La diffusion des particules catalytiques dans le substrat doit être très faible. C'est pour cette raison qu'une couche barrière d'oxyde est généralement déposée sur le substrat. Par exemple, la croissance n'est pas possible directement sur de l'acier, il est nécessaire de déposer une couche d'oxyde de silicium avant synthèse [62], [91]. L'utilisation de l'aluminium (recouvert d'une couche d'oxyde native) est assez avantageux pour cela, la diffusion du fer étant très faible dans l'alumine (le coefficient de diffusion du fer dans l'alumine à 900 °C est de $9 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ à 900 °C [92]). Un pré-dépôt d'alumine est d'ailleurs couramment utilisé sur d'autres types de substrats, comme dans les publications citées, précédemment, afin de limiter la diffusion des particules catalytiques. Cependant, même si la diffusion du fer dans l'alumine est théoriquement très faible, certains travaux semblent montrer que le fer peut tout de même diffuser à travers les joints de grain de l'alumine [72], [93], [94]. Ces cas seront revus plus en détail dans la suite.

Amama et al. [95] ont travaillé sur des couches d'alumine déposées par différentes méthodes (dépôt par couche atomique, pulvérisation cathodique, dépôt par faisceaux d'électrons, ...) sur des substrats en silicium. Ils ont montré que plus la rugosité de l'alumine était importante, plus la vitesse de murissement d'Ostwald était faible. Cela peut s'interpréter par le fait que les rugosités limitent les

mouvements des particules. Cependant il faut noter que dans leur étude, les rugosités moyennes restaient très faibles (comprises entre 0,15 et 1,7 nm). A titre de comparaison, *Dörfler et al.* [74] avait mesuré une rugosité de 53 nm sur un aluminium industriel (voir 2.2.1.a)). En effectuant un prédépot ils ont diminué cette rugosité par 2, et ont largement amélioré la croissance. Dans ce cas les particules catalytiques auraient tendance à s'agglomérer dans les cavités pendant leur recuit, ce qui conduit à une dispersion en taille plus importante et une croissance moins organisée.

2.4. Bilan

En conclusion, la littérature met en évidence que la croissance de NTC verticalement alignés à basse température et sur un substrat d'aluminium est possible, que ce soit avec un procédé en une étape ou en deux étapes. Toutefois, les résultats obtenus en termes de hauteurs des tapis, de vitesse de croissance et de diamètre des NTC sont très dépendants des conditions de synthèse et de la nature du substrat à « base d'aluminium » utilisé. Le Tableau 1 résume les conditions de synthèse et les caractéristiques des NTC verticalement alignés, avec les différents types de procédés reportés dans la littérature.

Le procédé de CVD en deux étapes permet d'obtenir des tapis de NTC alignés sur aluminium à basse température. Des vitesses de l'ordre de 3,3 $\mu\text{m}/\text{min}$ avec des hauteurs de 100 μm ont été atteintes au mieux, mais soit avec un procédé à basse pression [96], soit en utilisant des substrats en silicium recouverts d'aluminium [72]. De plus, les procédés de CVD assisté (plasma ou filament chaud) conduisent à une formation plus efficace des NTC. Sur des substrats en aluminium avec assistance par filament chaud, des vitesses de l'ordre de 6 $\mu\text{m}/\text{min}$ avec des hauteurs de 180 μm sont atteintes [77]. Sur des substrats en silicium recouverts d'Al et avec une assistance par plasma, des hauteurs très importantes de 5 mm ont été atteintes, mais avec des vitesses un peu plus faibles de l'ordre de 4,2 $\mu\text{m}/\text{min}$ [80] et sur une surface très limitée (voir 3.2.3.). L'arrangement et le diamètre des NTC sont relativement bien contrôlés, mais la croissance des NTC peut être limitée au-delà d'une certaine durée de synthèse.

Le procédé de CVD en une étape permet également d'obtenir des NTC verticalement alignés à basse température, même si moins d'études utilisant ce procédé sont actuellement reportées. Pour une température inférieure à 650 °C, une vitesse de 2 $\mu\text{m}/\text{min}$ et une hauteur de 60 μm sont atteintes dans le meilleur des cas [88].

Tableau 1 : Résumé des conditions de synthèse de NTC verticalement alignés sur Al et leurs caractéristiques (h : hauteurs, v : vitesse de croissance et d : diamètre) classées en trois catégories : les synthèses en une étape, les synthèses en deux étapes avec de la CVD purement thermique et les synthèses en deux étapes avec une assistance physique. (¹FT : Fischer-Tropsch ; ²USP : Ultrasonic Spray Pyrolysis ; ³ les vitesses de croissance dépendent de la température dans cette étude, la plus élevée étant à 750 °C)

Procédé	Réf.	Substrat	Conditions			Précurseur			Caractéristiques		
			T (°C)	P (bar)	Durée (min)	Catalytique		Carboné	h (μm)	v ($\mu\text{m}/\text{min}$)	d (nm)
						Nature	Dépôt/injection				
Une étape	43	Al	600	1	60	Ferrocène	Dilué (xylène)	Acétylène	50	0,8	N/A
	89	Al	600-750	1	10	Ferrocène	Sublimé	Acétylène	6,5-125	0,6-12,5 ³	5,5-11,9
	46	Al	645	1	60	Ferrocène	N/A	Ethylène	10	0,2	9
	46, 88	Al	640	1	30	Ferrocène	Dilué (éthanol)	Ethanol	60	2,0	12,6
Deux étapes purement thermique	67, 76	Al	630-650	0,5	30-180	Fe	spin-coating	Acétylène	20	0,1	20
	72	Si/Al	600	1	10-90	Fe	PVD	Acétylène	100	3,3	6
	64	Al	650	3,33E-02	30	Fe+Co	PVD	Ethanol	100	3,3	2,5-6
	71	Al	400-550	1	1-10	Fe/Fe+Cu	PVD	Produits de FT ¹	10-30	0,3	4,5-5,5
	74	Al	650	1	10-60	Fe+Co	dip coating	Ethylène	15-80	1,5	5,6-9,8
Deux étapes assisté par : Plasma	70	Al	620	1E-04	5	Fe	USP ²	Acétylène	4	0,8	7
	65	Al	500	N/A	5	Fe	PVD	Acétylène	25	5,0	7
	80	Si/Al ₂ O ₃	600	2,66E-02	1200	Fe	PVD	Méthane	5000	4,2	0,5-3
Filament chaud	77	Al	450	1E-03	30	Fe	PVD	Acétylène	180	6,0	3,3

Au regard de l'ensemble de ces résultats, le développement des méthodes CVD en une étape opérées à pression atmosphérique et à basse température reste un vrai défi à relever. En effet ces méthodes ont l'avantage d'être plus facilement transférables à l'échelle industrielle. Dans ce contexte l'importance du substrat d'aluminium et de son approvisionnement à l'échelle industrielle nécessite de développer des procédés de croissance de NTC verticalement alignés adaptés à ce type de substrat.

3. Mécanismes de croissance

Dans une première partie, nous nous intéresserons aux mécanismes de croissance de VACNT rapportées dans le cas d'un procédé de synthèse CVD en une étape, mais nous nous appuierons également sur des résultats issus de procédés en deux étapes. Dans une seconde partie, nous examinerons plus particulièrement les phénomènes pouvant être à l'origine de limitation de la vitesse de croissance plus ou moins importante.

3.1. Mécanisme de croissance

3.1.1. Formation des particules en phase gazeuse et mode de croissance

Dans une synthèse en une étape, c'est le précurseur catalytique (le ferrocène dans notre cas) qui se décompose dans la phase gazeuse pour former des particules qui vont ensuite se déposer sur le substrat. Il y a assez peu d'études sur la formation de ces particules en phase gazeuse. Elle serait issue d'une germination homogène d'après des calculs de Moisala et al. [90], provoquée par la pression de vapeur du métal dans le réacteur de CCVD bien supérieure à sa pression de vapeur saturante. Dans une particule, la pression d'équilibre du fer dépend aussi du diamètre : elle augmente lorsque le diamètre des particules diminue (cet effet est particulièrement marqué pour des diamètres inférieurs à 10 nm). Dans ce cas, plus la différence de pression de vapeur du métal est élevée par rapport à sa pression d'équilibre, plus les particules sont petites. Les travaux effectués à plus haute température au laboratoire [63], ont déjà montré que la formation des particules catalytiques suivait les résultats prévus par ces calculs.

Nous avons vu précédemment (2.1.), que la croissance des NTC pouvait se faire par la base ou par le haut. Pour déterminer cela expérimentalement, il est possible d'effectuer des synthèses séquencées [61], [97], [98]. Cette méthode consiste à réaliser plusieurs séquences de durée définie, où tous les précurseurs sont injectés, entrecoupées de pauses où seuls les gaz porteurs sont injectés. Ces interruptions laissent une marque dans le tapis, observable au MEB. En commençant par exemple par une injection de 10 min, puis une de 5 min, si le tapis le plus long se retrouve en haut, cela signifie que la croissance suit un mécanisme de croissance par la base. Avec cette méthode, *Pinault et al.* [61] ont pu confirmer que la croissance avait lieu selon un mécanisme par la base dans des synthèses mettant en œuvre une injection continue de ferrocène/toluène à 850 °C. Dans la suite, nous considérerons uniquement la croissance par la base.

3.1.2. Etat physique et structural des particules catalytiques

L'état physique de la particule catalytique pendant la synthèse est difficile à déterminer. En effet la température de fusion du fer varie de façon particulièrement importante pour des particules de moins de 10 nm de diamètre [90]. Par exemple, entre 6 et 9 nm de diamètre, la température de fusion du fer varie entre 540 et 880 °C respectivement. *Mazzucco et al.* [99] ont réalisé un suivi in situ de la croissance par MET. Ils ont travaillé à 630 °C, avec des particules de fer prédéposées et de l'acétylène comme source carbonée. Ils montrent que la forme des particules évolue au cours de la synthèse, et qu'elles sont donc probablement dans un état semi-fondu.

L'évolution chimique et structurale des particules catalytiques pendant la synthèse, est également difficile à déterminer. En effet, la composition chimique et la structure des particules sont probablement très différentes pendant les phases de synthèse (température élevée, atmosphère avec très peu d'oxygène,...) et les phases de refroidissement et l'ultime étape d'exposition de l'échantillon et de stockage à l'air. Il faut donc idéalement effectuer des analyses in situ, ce qui a été réalisé avec des particules à base de fer, à des températures relativement basses et avec de l'acétylène dans les études discutées ici. Il faut noter que dans tous ces travaux, la croissance de NTC a été réalisée à

pression réduite afin de permettre les analyses. Un suivi par XPS de l'évolution du carbone à la surface de particules de Fe sur un substrat en silicium a été réalisé par *Hofmann et al.* [100] à 580 °C. Cette étude montre que le carbone est d'abord chimisorbé, puis il forme du carbure de fer, et enfin il est sous forme graphitique. Cependant cela ne donne pas d'information sur le cœur de la particule catalytique. *Mazzucco et al.* [99] ont effectué un suivi des particules, et ils constataient que tant que les particules étaient actives, elles avaient une structure Fe₃C et que lorsqu'elles étaient désactivées, elles avaient une structure Fe₅C₂.

Un suivi in situ par DRX (Diffraction des Rayon X), des particules catalytiques a été réalisé avec notre procédé en une étape à 850 °C a mis en évidence la formation de Fe₃C sous forme cristalline, qui est à l'origine de la croissance des NTC [101]. Une étude similaire a été effectuée par *Wirth et al.* [102]. La croissance a été effectuée sous flux d'argon, d'hydrogène et d'acétylène à 750 °C. Ils ont constaté que si le fer est sous forme γ , les particules actives peuvent être à l'état métallique, alors que s'il est sous forme α les particules actives sont des carbures de fer (Fe₃C). Il est à noter qu'à pression atmosphérique, le fer est sous forme α en deçà d'environ 730 °C.

Il semblerait donc d'après ces travaux, que les particules de fer soient sous la forme Fe₃C pendant la croissance des NTC, même à basse température. Toutefois il est important de rester prudent car leur nature peut varier en fonction du type de substrat utilisé et de la composition chimique de la phase gazeuse réactive.

3.2. Phénomène de limitation de la vitesse de croissance

Comme nous l'avons vu dans la partie précédente (2.2.1.), la saturation des hauteurs des NTC verticalement alignés est très courante dans les procédés en deux étapes à basse température. Au-delà de 15 à 60 min de synthèse, les hauteurs restent constantes comme l'illustrent les graphiques en Figure 9 issus des travaux de *Gao et al.* [72], *Szabó et al.* [78] et *Almkhelfe et al.* [71].

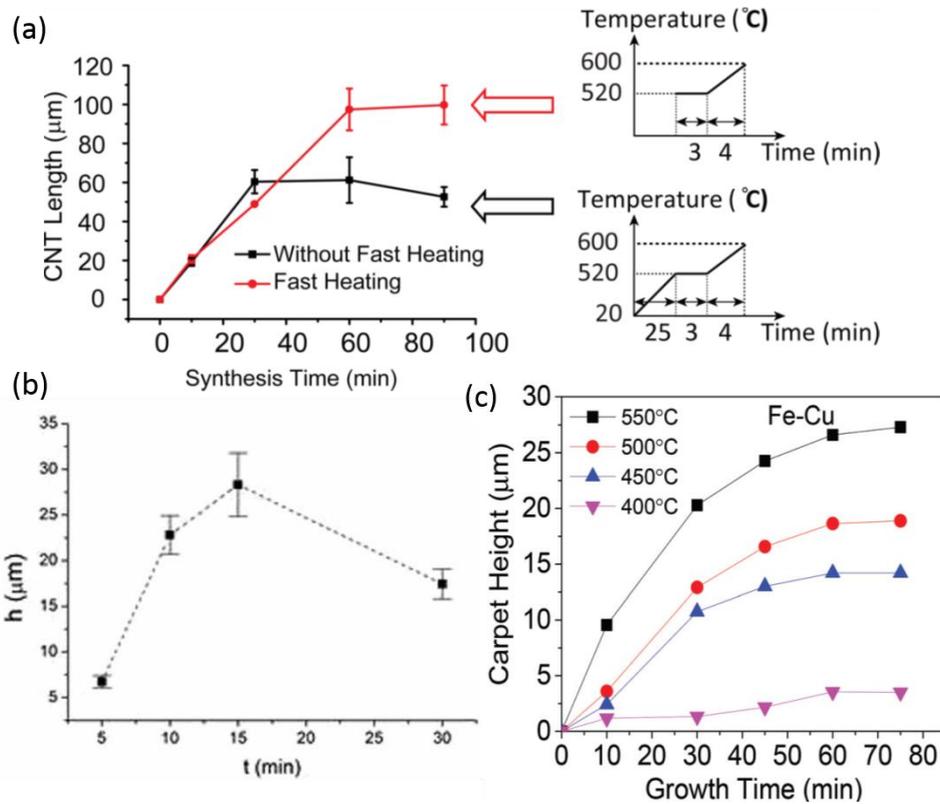


Figure 9 : Evolution des hauteurs en fonction de la durée de synthèse issus des travaux de (a) Goa et al. [72], (b) Szabó et al. [78] et (c) Almkhelfe et al. [71]

Parmi les procédés en une étape à basse température, à notre connaissance aucune étude ne reporte ce genre de phénomène. Pourtant, au vu des hauteurs relativement faibles (60 μm au mieux) obtenues par ces procédés la question se pose. De plus, quelques études montrent que les hauteurs peuvent saturer avec un procédé en une étape à des températures plus élevées (700-850 $^{\circ}\text{C}$) [60], [103]. Si comme nous l'avons déjà évoqué, ces phénomènes de saturation des hauteurs sont très limités sur notre procédé à « haute » température (700-850 $^{\circ}\text{C}$), rien ne nous assure qu'il en sera de même à basse température, car nous travaillons dans des conditions de synthèse très différentes.

La vitesse de croissance des NTC, couramment exprimée en $\mu\text{m}/\text{min}$ dans le cadre de la croissance de VACNT, va dépendre de la vitesse de décomposition catalytique du précurseur carboné, qui est fortement influencée par la température. Dans le cas où il n'y a aucun phénomène limitant, les calculs, comme les expériences, montrent que la vitesse de croissance suit une cinétique du premier ordre, la hauteur des tapis évolue donc linéairement avec la durée de synthèse [56], [61], [86], [104].

Cette cinétique peut cependant être affectée par des phénomènes liés à la diffusion des précurseurs carbonés dans le tapis ou à la désactivation catalytique. Cette désactivation catalytique

peut être due soit à l'encapsulation des particules catalytiques par du carbone amorphe, soit par la diffusion des particules dans le substrat ou leur grossissement par murissement d'Ostwald. Dans les deux cas elle implique un arrêt total de la croissance, contrairement à la diffusion.

Dans un premier temps, nous exprimerons, au regard de la littérature, l'évolution des hauteurs des VACNT, c'est-à-dire de la longueur des nanotubes, en fonction de ces différents facteurs affectant la croissance des nanotubes, en supposant dans chaque cas que le phénomène étudié est le phénomène limitant. Dans un second temps, nous étudierons des cas un peu plus complexes où ces différents phénomènes peuvent intervenir simultanément. Et enfin nous étudierons les cas de saturation des hauteurs des NTC verticalement alignés avec un procédé en une étape.

3.2.1. Vitesse de croissance contrôlée par la réactivité et/ou la diffusion

Le modèle suivant, issu de travaux sur la cinétique d'oxydation du silicium [105] et appliqué sur la croissance de VACNT [56], [106], prend en compte à la fois la réactivité et la diffusion. L'évolution des hauteurs avec ce modèle est donnée par l'équation (1) :

$$h(t) = 0,5\sqrt{A^2 + 4Bt} - 0,5A \quad (1)$$

Avec $A = \frac{2D}{k}$ et $B = \frac{4DC_0}{M}$ où D est le coefficient de diffusion dans le tapis (cm^2/s), k la constante de réaction du premier ordre (s^{-1}), C_0 la concentration en précurseur carboné à la surface du tapis ($\text{mol}/\mu\text{m}^3$) et M la densité du tapis ($\text{mol}/\mu\text{m}^3$).

Une température élevée favorise à la fois la réactivité (k) et la mobilité des molécules (D). Une densité en nanotubes (M) élevée importante au contraire a tendance à rendre la diffusion à travers le tapis plus difficile. A basse température, avec des densités en nanotubes importantes, les conditions sont donc assez défavorables. Enfin plus la hauteur du tapis est élevée, plus ce phénomène sera important. Cependant théoriquement, il n'y a pas de valeur limite atteinte par les tapis avec ce phénomène.

Dans le cas où l'effet de la diffusion est très fort par rapport à la réactivité, on peut simplifier cette expression [106] pour que la hauteur soit proportionnelle à $t^{1/2}$ [56], [106]–[108] comme explicité en équation (2).

$$h(t) \approx \sqrt{\frac{2DC_0t}{M}} = \sqrt{Bt} \quad (2)$$

Dans le cas contraire où la diffusion serait très faible par rapport à la réactivité, les hauteurs sont proportionnelles à t, comme explicité en équation (3). Cela revient au cas donné en introduction de cette partie, où il n'y a aucun phénomène limitant la vitesse de croissance.

$$h(t) \approx \frac{C_0k_s}{M}t \quad (3)$$

Dans ce modèle, l'on considère que les précurseurs diffusent uniquement par le haut du tapis et l'on néglige la diffusion sur les côtés, ce qui est une approximation justifiée lorsque la surface occupée par les NTC est très grande par rapport à leur hauteur (voir 3.2.3.)

3.2.2. *Vitesse de croissance contrôlée par la désactivation catalytique*

La désactivation catalytique, peut être provoquée par deux phénomènes : l'encapsulation des particules par du carbone, la diffusion des particules catalytiques dans le substrat ou le grossissement des particules. Dans tous les cas cela conduit à un arrêt définitif et plus ou moins brutal de la croissance.

a) *Empoisonnement des particules catalytiques par du carbone*

Dans cette partie, nous allons décrire deux modèles qui permettent de modéliser l'évolution des hauteurs dans le cas d'une encapsulation des particules catalytiques par du carbone amorphe.

Il est possible de modéliser l'évolution des hauteurs dans le cas d'une encapsulation des particules par du carbone amorphe basé sur le modèle de KMA (Kolmogorov Mehl Avrami) [104], [109]. Ce modèle montre que la surface catalytique diminue à cause d'un recouvrement des particules par du carbone amorphe. La fraction de la surface catalytique disponible au cours du temps est donnée par l'équation (4).

$$f(t) = e^{-\frac{t^3}{\tau^3}} \quad (4)$$

En partant de l'équation (4), Stadermann et al. [109] ont démontré que la vitesse de croissance peut s'écrire sous la forme donnée en équation (5), nous n'allons pas détailler ici les termes a, b et τ . En revanche cela montre que dans ce cas la vitesse de croissance diminue de façon très abrupte.

$$\gamma(t) = \frac{a}{\frac{t^3}{b e^{\tau^3}} + 1} \quad (5)$$

A partir de cette équation, l'on peut déterminer la vitesse à l'origine $\gamma_0 = \frac{a}{1+b}$ et l'asymptote $h_{max} = \gamma_0 \tau$.

Le modèle de décroissance exponentielle suivant (qu'on nommera simplement modèle exponentiel dans la suite), décrit par *Einarsson et al.* [110], est aussi souvent utilisé. Le postulat de base est que la vitesse d'empoisonnement catalytique est proportionnelle à la vitesse de réaction, ce que se traduit par l'équation (6) où γ est la vitesse de croissance (en $\mu\text{m}/\text{min}$) et τ est la constante de temps de la réaction (en min).

$$\frac{d\gamma}{dt} = -\frac{1}{\tau} \gamma \quad (6)$$

En résolvant cette équation différentielle, on obtient l'expression de la vitesse de croissance (7), où γ_0 est la vitesse de croissance initiale.

$$\gamma(t) = \gamma_0 e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (7)$$

En intégrant cette équation par rapport au temps, en posant comme condition initiale $h(t=0) = 0$, on obtient l'évolution de la hauteur en fonction du temps (9). Il est possible de faire apparaître la constante $h_{max} = \gamma_0 \tau$ en μm qui est l'asymptote de la hauteur.

$$h(t) = \gamma_0 \tau \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right) = h_{max} \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right) \quad (9)$$

Ce modèle a permis de reproduire l'évolution des hauteurs avec différents précurseurs carbonés tels que l'éthanol [96], [110], [111], l'éthylène [79], [112] ou l'acétylène [113]. Ce modèle a aussi pu être appliqué à une échelle plus locale dans l'étude de *Bedewy et al.* [114]. Ils ont effectué la croissance à 750 °C sur un substrat de Si_3N_4 recouvert par PVD d'une couche d'alumine (10 nm) et de fer (1 nm, exposée à l'air et recuite sous hydrogène pour former des particules), avec de l'acétylène

comme source carbonée. En suivant l'accumulation de carbone par EELS, ces auteurs ont montré que la masse de carbone suit aussi cette loi exponentielle (7).

b) Diffusion des particules catalytiques dans l'alumine et grossissements des particules

Gao et al. [72] effectuent une croissance avec un prédépot d'une couche de fer de 3,5 nm sur une couche d'alumine (dont l'épaisseur varie entre 10 et 200 nm) déposée sur des substrats en silicium. Ils mettent en évidence une influence de la durée de recuit sous hydrogène avant l'injection des précurseurs carbonés sur la durée de vie de leurs particules catalytiques. En effet, en minimisant le temps d'exposition de leurs substrats à la chaleur pendant le recuit sous hydrogène de la couche prédéposée, ils arrivent à augmenter la durée de la croissance de 30 min à 60 min et ainsi à doubler la hauteur des tapis (courbe noire et rouge respectivement en Figure 9). Ils en concluent que la diffusion des particules de fer se fait au travers des joints de grain, car elle est normalement extrêmement faible dans l'alumine [92], et que cette diffusion est à l'origine de l'arrêt de la croissance.

Pitkänen et al. [93] ont aussi mis en évidence une possible diffusion des particules de fer dans l'alumine. Ils ont réalisé des synthèses sur des substrats en alumine avec le système Black Magic (assistance par plasma) à 660 °C sous un flux d'hydrogène et d'acétylène. Sur ce substrat, ils ont dans un cas, directement opéré la croissance avec un prédépot de fer, et dans l'autre cas, ils ont préalablement déposé une couche d'alumine de 10 nm avant celle de fer. Ce prédépot de fer a, dans les deux cas, subi le même traitement afin d'obtenir des particules (oxydation à l'air puis réduction sous hydrogène à 700 °C). Ils ont constaté qu'avec les mêmes conditions de synthèse, des hauteurs de NTC verticalement alignés de l'ordre de 300 µm étaient obtenues avec le prédépot de l'alumine, alors que sans cette couche d'alumine la croissance est très faible. Ils expliquent cette différence de croissance par la microstructure de l'alumine : le substrat en alumine est polycristallin et permet donc la diffusion des atomes de fer dans les joints de grain, alors que l'alumine déposé par PVD est beaucoup plus uniforme et comporte moins de joints de grain, limitant ainsi la diffusion du fer.

Cette diffusion de particules dans l'alumine a été observée à l'aide d'un suivi in-situ par MET de la synthèse par *Jeong et al.* [94]. Ils utilisent des substrats de silicium, avec une couche d'alumine de 10 nm et une couche de fer de 0,5 nm, sous un flux d'acétylène, d'hydrogène et d'eau. Ils ont observé des NTC bien accrochés au substrat, mais sans particules catalytiques à leur base. Ils attribuent l'arrêt de la croissance à trois phénomènes : la diffusion des particules en subsurface, le décollement de particules dans le tapis et le murissement d'Ostwald qui conduit au grossissement des particules.

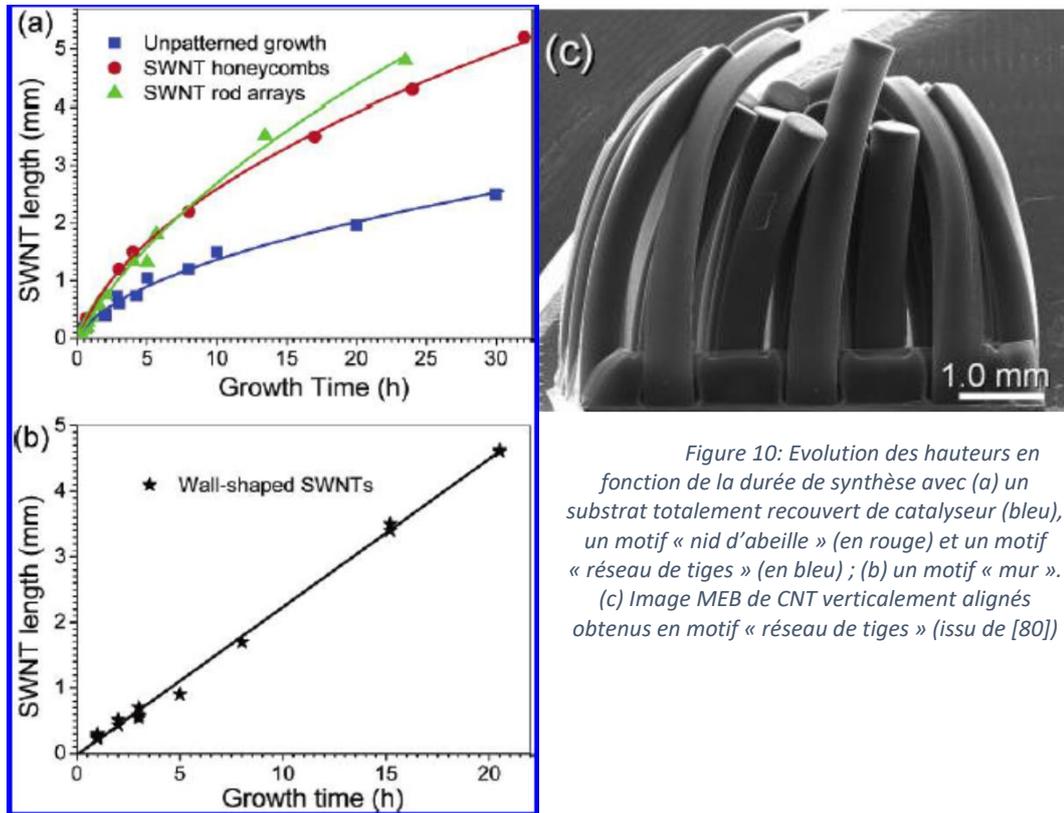
L'on notera que dans toutes les publications citées dans cette partie, l'évolution des hauteurs en fonction de la durée n'a pas été modélisée.

3.2.3. Vitesse de croissance contrôlée par plusieurs phénomènes

L'étude suivante de *Vinten et al.* [115] est intéressante, car elle permet à la fois de mettre en évidence l'influence de la diffusion sur les bords et de la désactivation catalytique. Ils ont réalisé une croissance sur des disques avec des diamètres variant entre 100 et 800 µm. Ils constatent que, à conditions de synthèse égales, plus le disque est petit plus la vitesse de croissance est grande et plus l'arrêt de la croissance est rapide. Ils expliquent que la vitesse de croissance plus importante sur les petits disques est associée à la diffusion des réactifs par les bords, ce qui permet d'avoir une quantité de précurseur carboné plus importante au niveau des particules catalytiques par rapport aux gros disques. Cependant, cette augmentation de la quantité de précurseur carboné entraîne aussi une terminaison par contamination des particules catalytiques plus rapide.

Zhong et al. [80], déjà cités précédemment (2.2.1.b)) ont comparé les croissances, avec un prédépot catalytique prenant différents motifs. Ils ont d'abord prédéposé le catalyseur sur l'ensemble de la surface du substrat, puis ils ont fait différents motifs avec le prédépot catalytique : des trous sans

prédépôt de 700 μm de diamètre dans cette surface (motif « nid d'abeille »), des disques de prédépôt de 600 μm de diamètre (Figure 10c) (motif « réseaux de tiges ») et un trait de prédépôt de 300 μm d'épaisseur motif « mur »). Avec la grande surface, l'effet de la diffusion est très fort et des tapis d'un peu plus de 2 mm sont formés en 30 h (courbe bleu sur la Figure 10a). Avec les motifs « réseaux de tiges » et « nid d'abeille », l'effet de la diffusion est bien plus limité et des hauteurs de 5 mm sont atteintes en 25-30 h (courbes rouge et verte sur la Figure 10a). Enfin avec le trait, l'évolution des hauteurs est linéaire et des hauteurs de presque 5 mm sont atteintes en 20 h (Figure 10b), ce qui montre donc que l'effet de la diffusion devient négligeable. En résumé, plus le précurseur carboné a la possibilité de diffuser sur les côtés du tapis, plus l'effet limitant de la diffusion est faible. Dans ce même article, ils avancent plusieurs hypothèses pour expliquer la longévité exceptionnelle de leurs particules catalytiques par rapport à ce qui est reporté dans l'état de l'art, comme nous le verrons dans la partie suivante. Premièrement, ils mettent en avant le choix de leur précurseur carboné (le méthane) ultra-pur dont la décomposition est endothermique (contrairement à l'acétylène), qui serait moins susceptible de former du carbone amorphe sur les particules. Deuxièmement, leur procédé assisté par plasma permettrait d'avoir un meilleur contrôle sur la quantité en radicaux formés par la décomposition du méthane, en la gardant assez basse, ce qui limiterait la formation du carbone amorphe sur les particules.



3.2.4. Applications des modélisations aux procédés en une étape

Toutes les publications citées jusqu'à présent étaient basées sur le procédé en 2 étapes où le catalyseur est déposé avant la synthèse et n'est pas renouvelé. Avec une injection de catalyseur en continu, il a déjà été montré qu'on pouvait maintenir la croissance et donc éviter ce type de phénomène de désactivation catalytique [61]. Cependant, des cas d'arrêt de la croissance par désactivation catalytique ont déjà été reportés, mais pas à basse température sur aluminium. Nous allons tout de même étudier ces cas afin de voir si les modèles vu précédemment peuvent être appliqués sur des résultats issus de procédés en une étape.

Xiang et al. [60] ont réalisé une synthèse de VACNT à partir de ferrocène et de nickelocène dissous dans du cyclohexane, sous un flux argon/hydrogène à 800 °C sur des substrats en quartz. Ils constatent une forte diminution de la croissance au-delà d'une heure. Ils avancent l'hypothèse que la diffusion du précurseur catalytique n'est pas suffisante pour renouveler à temps les particules, ce qui entraîne leur contamination et l'arrêt de la croissance, mais sans modéliser leurs résultats ou donner plus de précisions. Ils constatent aussi qu'en coupant l'apport de ferrocène en cours de synthèse, la croissance s'arrête très vite. Nous avons repris leurs données pour les analyser avec le modèle de diffusion (1) et le modèle exponentiel (9) en Figure 11a. Et c'est clairement le modèle exponentiel qui reproduit le mieux les données.

Pal et al. [103] ont réalisé une série de synthèses à partir d'une solution xylène/ferrocène sous une atmosphère argon/hydrogène entre 720 °C et 820 °C sur des substrat en Inconel 600 (alliage à base de nickel). La durée de leur synthèse variait entre 15 min et 3 h. Le profil expérimental des hauteurs de VACNT en fonction du temps obtenu est toujours le même : une variation linéaire pour des durées courtes, puis un palier au bout de 1 à 2 h. Nous avons modélisé leurs données à 720 °C, en utilisant cette fois le modèle KMA (5) en plus des deux autres modèles. Il s'avère que le modèle KMA qui reproduit le mieux les données expérimentales, l'arrêt de la croissance étant ici très brutal (Figure 11b).

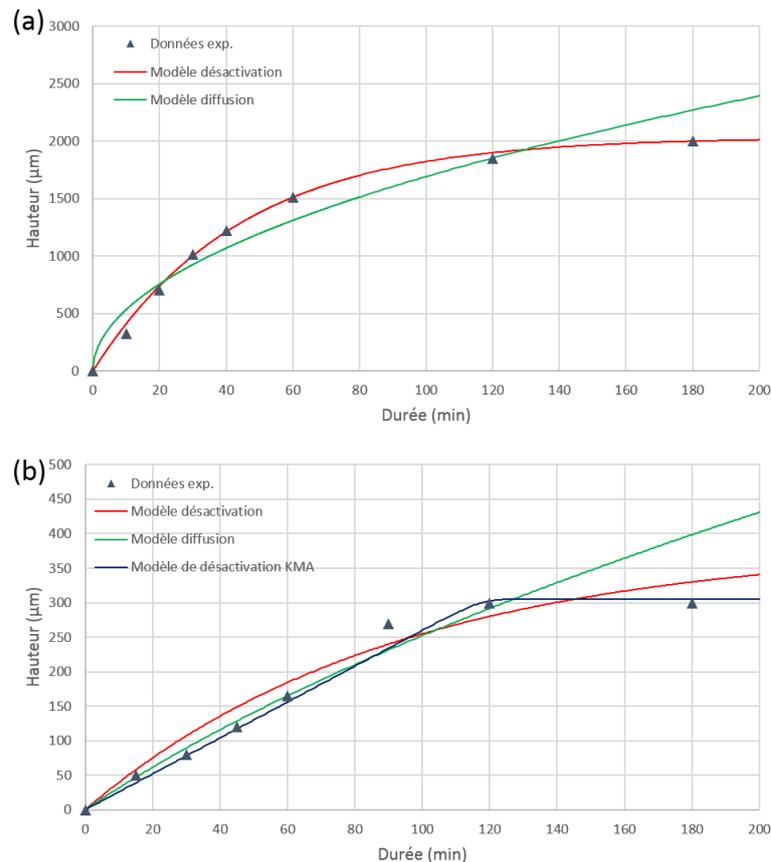


Figure 11: Fit des données issues de l'article de (a) Xiang et al. [60] et (b) Pal et al. [103]

Ainsi, en utilisant les modèles précédemment répertoriés, la modélisation des données expérimentales obtenues grâce à des procédés en une étape à haute température (700-850 °C) permet de représenter correctement les évolutions des données expérimentales. Ceci est encourageant quant à la possible utilisation de ces modèles pour les données expérimentales qui seraient obtenues dans cette étude.

3.3. Bilan

Dans le cas des procédés en une étape, les particules à base de fer sont formées par germination homogène dans la phase gazeuse. Les études in-situ réalisées à basse (500-600 °C) comme à haute température (700-850 °C) ont permis de déterminer la nature de la particule à base de fer comme étant du Fe₃C. Par ailleurs, les analyses MET in situ dans le cas de procédé en deux étapes, mettent en évidence l'état semi-fondu des particules catalytiques. Toutefois, l'ensemble des études n'est pas spécifiquement réalisé sur substrat d'aluminium.

Les interactions entre les particules catalytiques et le substrat jouent un rôle très important dans la croissance. La surface du substrat doit limiter la diffusion des particules et le murissement d'Ostwald. Mais sa capacité à remplir cette fonction ne dépend pas uniquement de sa nature chimique, elle dépend aussi fortement de son état de surface (rugosité) et de sa microstructure (en particulier de ces joints de grain). Les oxydes remplissent en général assez bien cette fonction, notamment l'alumine qui est couramment utilisée comme couche barrière de diffusion du fer.

Nous avons aussi vu que à basse température (vers 600 °C), plusieurs travaux reportaient une limitation des hauteurs sur les procédés en deux étapes sur aluminium. Cela n'a pas encore été reporté sur aluminium dans les procédés en une étape, mais les faibles hauteurs de NTC verticalement alignés reportées laissent penser que ces phénomènes peuvent aussi intervenir sur ces procédés

Des modèles qui permettent de modéliser l'évolution des hauteurs en fonction du temps, dans les cas où la vitesse de croissance serait limitée par des phénomènes diffusifs ou de désactivation catalytique, ont déjà été reportés dans la littérature. Dans les publications qui ont appliqué ces modèles, des procédés en deux étapes à haute température étaient utilisés (700-900 °C), mais nous avons montré que ces modèles fonctionnent aussi sur des données expérimentales issues d'un procédé en une étape à haute température (700-850 °C).

4. Bilan de l'état de l'art et objectifs des travaux de thèse

Les VACNT, grâce à leurs propriétés et leur structure, présentent un grand intérêt en tant que matériau d'électrode de supercondensateur. Le principal défi est maintenant de maîtriser leur synthèse sur un substrat en aluminium, jouant le rôle de collecteur, dont la qualité et le coût sont compatibles avec une utilisation industrielle. Pour que la méthode de synthèse soit recevable du point de vue industriel il est nécessaire de maîtriser l'arrangement, la hauteur des NTC verticalement alignés et la vitesse de croissance. Cependant, l'utilisation de l'aluminium impose des températures de croissance plus basses que celles utilisées habituellement pour la synthèse de VACNT, ce qui entraîne une diminution forte de la vitesse de croissance ainsi que les hauteurs maximales atteintes. Cela limite aussi fortement le choix des précurseurs carbonés.

Les synthèses assistées en deux étapes sont celles qui ont donné les meilleurs résultats (jusqu'à 6 $\mu\text{m}/\text{min}$ et des hauteurs de NTC alignés 180 μm sur aluminium) mais leur complexité rend leur transposition à l'échelle industrielle plus difficile et donc plus coûteuse. Au niveau des procédés de synthèse en une étape, il y a très peu d'articles, et encore moins d'études paramétriques systématiques, réalisées à basse température, et les hauteurs et vitesse de croissance restent assez limités (60 μm et 2 $\mu\text{m}/\text{min}$ au mieux). Par conséquent, pour permettre une croissance efficace des NTC alignés, des études portant sur l'optimisation à basse température de ces procédés en une étape, sont cruciales.

La compréhension des mécanismes de croissance à basse température reste à approfondir. Les particules catalytiques sont formées en phase gazeuse par germination homogène. L'alumine est connue pour limiter fortement la diffusion du fer, même si selon certaines études le fer peut diffuser dans les joints de grain de l'alumine. De ce fait, la couche d'alumine à la surface des substrats en aluminium doit jouer un rôle important.

Enfin, une limitation de la hauteur des VACNT a été constatée à basse température dans plusieurs études, ceci ayant été associé à des phénomènes de diffusion ou de désactivation catalytique. Ces phénomènes n'ont été que peu rencontrés sur notre procédé en une étape lorsqu'il est opéré à haute température. Toutefois, cela ne permet pas d'affirmer qu'il en sera de même à plus basse température. Le cas échéant, les modèles de croissance à notre disposition devraient permettre d'identifier le mécanisme à l'origine de la réduction de la vitesse de croissance.

Dans ce contexte et dans l'optique d'un transfert de technologie à grande échelle, l'objectif de ce travail de thèse est le développement et l'optimisation d'un procédé de synthèse en une étape opérée à basse température sous pression atmosphérique et sur des substrats en aluminium de qualité industrielle. Cela passe par une étude paramétrique systématique de manière à identifier les paramètres les plus influents sur la croissance des VACNT et à les optimiser. En tenant compte des résultats de la littérature, notre choix s'est porté sur l'utilisation de l'acétylène et du ferrocène comme précurseur carboné et catalytique respectivement. Pour assister la décomposition du ferrocène trop faible à basse température, l'hydrogène sera ajouté au milieu réactionnel gazeux.

Afin de maîtriser ce procédé, une étude des phénomènes physico-chimiques à l'œuvre lors de la croissance est nécessaire. En particulier, il est important de comprendre ce qui se passe à l'interface entre le tapis de NTC, les particules catalytiques et le substrat d'aluminium. Une autre question qui se pose au regard de la littérature concerne la limitation de la croissance qui est établie à basse et plus haute température. L'étude de l'évolution des hauteurs en fonction de la durée de synthèse sera aussi menée, aussi bien à des durées de synthèse très courtes afin d'observer les premiers instants de croissance, qu'à des durées plus importantes afin d'identifier d'éventuels phénomènes de diffusion ou

Chapitre I : Etat de l'art

de désactivation catalytique. Les synthèses séquencées permettront d'avoir un suivi des hauteurs « pseudo in-situ », et de vérifier qu'on a bien un mécanisme de croissance par la base.

Au-delà de cette étude, un travail plus prospectif visant à remplacer les sources carbonées conventionnelles par des précurseurs biosourcés sera réalisé. Ces réalisations s'appuient sur des études dédiées à ses biosources qui seront reportées dans le chapitre traitant de cette étude.

5. Références

- [1] H. W. Kroto, A. Allaf, et S. Balm, « C60: Buckminsterfullerene », *Chem. Rev.*, vol. 91, n° 6, p. 1213–1235, 1991.
- [2] S. Iijima, « Helical microtubules of graphitic carbon », *nature*, vol. 354, n° 6348, p. 56, 1991.
- [3] M. Monthieux et V. L. Kuznetsov, « Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes? », *Carbon*, vol. 44, n° 9, p. 1621–1623, 2006.
- [4] S. Iijima et T. Ichihashi, « Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter », *nature*, vol. 363, n° 6430, p. 603–605, 1993.
- [5] D. Bethune *et al.*, « Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls », *Nature*, vol. 363, n° 6430, p. 605–607, 1993.
- [6] R. Zhang, Y. Zhang, Q. Zhang, H. Xie, W. Qian, et F. Wei, « Growth of Half-Meter Long Carbon Nanotubes Based on Schulz–Flory Distribution », *ACS Nano*, vol. 7, n° 7, p. 6156–6161, juill. 2013.
- [7] A. Huczko, « Synthesis of aligned carbon nanotubes », *Appl. Phys. A*, vol. 74, n° 5, p. 617–638, mai 2002.
- [8] R. Krupke, « Separation of Metallic from Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes », *Science*, vol. 301, n° 5631, p. 344–347, juill. 2003.
- [9] N. Yao et V. Lordi, « Young's modulus of single-walled carbon nanotubes », *J. Appl. Phys.*, vol. 84, n° 4, p. 1939–1943, 1998.
- [10] Y. Jin et F. Yuan, « Simulation of elastic properties of single-walled carbon nanotubes », *Compos. Sci. Technol.*, vol. 63, n° 11, p. 1507–1515, 2003.
- [11] R. S. Ruoff, D. Qian, et W. K. Liu, « Mechanical properties of carbon nanotubes: theoretical predictions and experimental measurements », *Comptes Rendus Phys.*, vol. 4, n° 9, p. 993–1008, 2003.
- [12] K. Kashyap et R. Patil, « On Young's modulus of multi-walled carbon nanotubes », *Bull. Mater. Sci.*, vol. 31, n° 2, p. 185–187, 2008.
- [13] M.-F. Yu, O. Lourie, M. J. Dyer, K. Moloni, T. F. Kelly, et R. S. Ruoff, « Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load », *Science*, vol. 287, n° 5453, p. 637–640, 2000.
- [14] J.-P. Salvetat *et al.*, « Elastic modulus of ordered and disordered multiwalled carbon nanotubes », *Adv. Mater.*, vol. 11, n° 2, p. 161–165, 1999.
- [15] E. W. Wong, P. E. Sheehan, et C. M. Lieber, « Nanobeam mechanics: elasticity, strength, and toughness of nanorods and nanotubes », *science*, vol. 277, n° 5334, p. 1971–1975, 1997.
- [16] M. J. Treacy, T. Ebbesen, et J. Gibson, « Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes », *Nature*, vol. 381, n° 6584, p. 678, 1996.
- [17] S. Iijima, C. Brabec, A. Maiti, et J. Bernholc, « Structural flexibility of carbon nanotubes », *J. Chem. Phys.*, vol. 104, n° 5, p. 2089–2092, 1996.
- [18] J. Coleman et U. Khan, « Small but Strong: A Review of the Mechanical Properties of Carbon Nanotubes-Polymer Composites », 2006.
- [19] K. Song *et al.*, « Structural polymer-based carbon nanotube composite fibers: understanding the processing–structure–performance relationship », *Materials*, vol. 6, n° 6, p. 2543–2577, 2013.
- [20] K. P. Ryan *et al.*, « Carbon nanotubes for reinforcement of plastics? A case study with poly (vinyl alcohol) », *Compos. Sci. Technol.*, vol. 67, n° 7, p. 1640–1649, 2007.
- [21] J. Che, T. Cagin, et W. A. Goddard III, « Thermal conductivity of carbon nanotubes », *Nanotechnology*, vol. 11, n° 2, p. 65, 2000.
- [22] P. Kim, L. Shi, A. Majumdar, et P. McEuen, « Thermal transport measurements of individual multiwalled nanotubes », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 87, n° 21, p. 215502, 2001.
- [23] Z. L. Gao, K. Zhang, et M. M. F. Yuen, « Fabrication of carbon nanotube thermal interface material on aluminum alloy substrates with low pressure CVD », *Nanotechnology*, vol. 22, n° 26, p. 265611, juill. 2011.

- [24] Z. Yao, C. L. Kane, et C. Dekker, « High-Field Electrical Transport in Single-Wall Carbon Nanotubes », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 84, n° 13, p. 2941-2944, mars 2000.
- [25] C. Lan, P. B. Amama, T. S. Fisher, et R. G. Reifengerger, « Correlating electrical resistance to growth conditions for multiwalled carbon nanotubes », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, n° 9, p. 093105, août 2007.
- [26] F. Wakaya, K. Katayama, et K. Gamo, « Contact resistance of multiwall carbon nanotubes », *Microelectron. Eng.*, vol. 67-68, p. 853-857, juin 2003.
- [27] S. Dohn, K. Mølhave, et P. Bøggild, « Direct Measurement of Resistance of Multiwalled Carbon Nanotubes Using Micro Four-Point Probes », *Sens. Lett.*, vol. 3, n° 4, p. 300-303, déc. 2005.
- [28] F. Kreupl *et al.*, « Carbon nanotubes in interconnect applications », *Microelectron. Eng.*, vol. 64, n° 1, p. 399-408, oct. 2002.
- [29] R. Martel, T. Schmidt, H. R. Shea, T. Hertel, et P. Avouris, « Single- and multi-wall carbon nanotube field-effect transistors », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 73, n° 17, p. 2447-2449, oct. 1998.
- [30] P. G. Collins, M. S. Arnold, et P. Avouris, « Engineering Carbon Nanotubes and Nanotube Circuits Using Electrical Breakdown », *Science*, vol. 292, n° 5517, p. 706-709, avr. 2001.
- [31] A. Javey *et al.*, « High-Field Quasiballistic Transport in Short Carbon Nanotubes », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 92, n° 10, p. 106804, mars 2004.
- [32] N. Debski, « Fibres obtenues à partir de nanotubes de carbone verticalement alignés : élaboration et propriétés », Paris 11, 2014.
- [33] N. Behabtu *et al.*, « Strong, light, multifunctional fibers of carbon nanotubes with ultrahigh conductivity », *science*, vol. 339, n° 6116, p. 182-186, 2013.
- [34] W. Zhou *et al.*, « Single wall carbon nanotube fibers extruded from super-acid suspensions: Preferred orientation, electrical, and thermal transport », *J. Appl. Phys.*, vol. 95, n° 2, p. 649-655, 2004.
- [35] S. Zhang, K. K. Koziol, I. A. Kinloch, et A. H. Windle, « Macroscopic fibers of well-aligned carbon nanotubes by wet spinning », *Small*, vol. 4, n° 8, p. 1217-1222, 2008.
- [36] A. Burke, « Ultracapacitors: why, how, and where is the technology », *J. Power Sources*, vol. 91, n° 1, p. 37-50, nov. 2000.
- [37] A. G. Pandolfo et A. F. Hollenkamp, « Carbon properties and their role in supercapacitors », *J. Power Sources*, vol. 157, n° 1, p. 11-27, juin 2006.
- [38] C. G. Liu, M. Liu, F. Li, et H. M. Cheng, « Frequency response characteristic of single-walled carbon nanotubes as supercapacitor electrode material », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 92, n° 14, p. 143108, avr. 2008.
- [39] E. Frackowiak, K. Metenier, V. Bertagna, et F. Beguin, « Supercapacitor electrodes from multiwalled carbon nanotubes », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 77, n° 15, p. 2421-2423, oct. 2000.
- [40] M. Kaempgen, J. Ma, G. Gruner, G. Wee, et S. G. Mhaisalkar, « Bifunctional carbon nanotube networks for supercapacitors », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 90, n° 26, p. 264104, juin 2007.
- [41] S. Lagoutte, P.-H. Aubert, M. Pinault, F. Tran-Van, M. Mayne-L'Hermite, et C. Chevrot, « Poly(3-methylthiophene)/Vertically Aligned Multi-walled Carbon Nanotubes: Electrochemical Synthesis, Characterizations and Electrochemical Storage Properties in Ionic Liquids », *Electrochimica Acta*, vol. 130, p. 754-765, juin 2014.
- [42] E. O. Fedorovskaya *et al.*, « Supercapacitor performance of vertically aligned multiwall carbon nanotubes produced by aerosol-assisted CCVD method », *Electrochimica Acta*, vol. 139, p. 165-172, sept. 2014.
- [43] M. R. Arcila-Velez *et al.*, « Roll-to-roll synthesis of vertically aligned carbon nanotube electrodes for electrical double layer capacitors », *Nano Energy*, vol. 8, p. 9-16, sept. 2014.
- [44] H. Zhang, G. Cao, Y. Yang, et Z. Gu, « Comparison Between Electrochemical Properties of Aligned Carbon Nanotube Array and Entangled Carbon Nanotube Electrodes », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 155, n° 2, p. K19-K22, janv. 2008.

- [45] M. Porcher, « Matériaux nanostructurés polymères conjugués/nanotubes de carbone verticalement alignés pour la réalisation de supercondensateurs », Université François Rabelais-Tours, 2016.
- [46] F. Huang, F. Lou, et D. Chen, « Exploring Aligned-Carbon-Nanotubes@Polyaniline Arrays on Household AI as Supercapacitors », *ChemSusChem*, vol. 5, n° 5, p. 888-895, mai 2012.
- [47] C. Journet et P. Bernier, « Production of carbon nanotubes », *Appl. Phys. Mater. Sci. Process.*, vol. 67, n° 1, p. 1-9, 1998.
- [48] M. Daenen, R. De Fouw, B. Hamers, P. Janssen, K. Schouteden, et M. Veld, « The wondrous world of carbon nanotubes », *Eindh. Univ. Technol.*, vol. 27, 2003.
- [49] T. Guillard, S. Cetout, G. Flamant, et D. Laplaze, « Solar production of carbon nanotubes; structure evolution with experimental conditions », *J. Mater. Sci.*, vol. 35, n° 2, p. 419-425, 2000.
- [50] P. Boulanger *et al.*, « Towards large scale aligned carbon nanotube composites: an industrial safe-by-design and sustainable approach », *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 429, n° 1, p. 012050, 2013.
- [51] M. Kumar et Y. Ando, « Chemical vapor deposition of carbon nanotubes: a review on growth mechanism and mass production », *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 10, n° 6, p. 3739-3758, 2010.
- [52] H. Liu *et al.*, « Aligned synthesis of multi-walled carbon nanotubes with high purity by aerosol assisted chemical vapor deposition: Effect of water vapor », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 256, n° 14, p. 4692-4696, mai 2010.
- [53] B. Chen *et al.*, « Carbon nanotube forests growth using catalysts from atomic layer deposition », *J. Appl. Phys.*, vol. 115, n° 14, p. 144303, avr. 2014.
- [54] C. T. Wirth, C. Zhang, G. Zhong, S. Hofmann, et J. Robertson, « Diffusion- and Reaction-Limited Growth of Carbon Nanotube Forests », *ACS Nano*, vol. 3, n° 11, p. 3560-3566, nov. 2009.
- [55] J. Yang *et al.*, « Effect of Oxygen Plasma Alumina Treatment on Growth of Carbon Nanotube Forests », *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, n° 32, p. 18683-18692, août 2014.
- [56] L. Zhu, D. W. Hess, et C.-P. Wong, « Monitoring Carbon Nanotube Growth by Formation of Nanotube Stacks and Investigation of the Diffusion-Controlled Kinetics », *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, n° 11, p. 5445-5449, mars 2006.
- [57] D. Fejes, Z. Pápa, E. Kecsenovity, B. Réti, Z. Toth, et K. Hernadi, « Super growth of vertically aligned carbon nanotubes on pulsed laser deposited catalytic thin films », *Appl. Phys. A*, vol. 118, n° 3, p. 855-861, mars 2015.
- [58] H. Wang et C. Na, « Synthesis of millimeter-long vertically aligned carbon nanotube arrays on aluminum oxide buffer prepared by layer-by-layer assembly of boehmite nanoplates », *Carbon*, vol. 66, p. 727-729, janv. 2014.
- [59] J. Lee *et al.*, « The influence of boundary layer on the growth kinetics of carbon nanotube forests », *Carbon*, vol. 93, p. 217-225, nov. 2015.
- [60] R. Xiang *et al.*, « Encapsulation, Compensation, and Substitution of Catalyst Particles during Continuous Growth of Carbon Nanotubes », *Adv. Mater.*, vol. 19, n° 17, p. 2360-2363, sept. 2007.
- [61] M. Pinault, V. Pichot, H. Khodja, P. Launois, C. Reynaud, et M. Mayne-L'Hermite, « Evidence of Sequential Lift in Growth of Aligned Multiwalled Carbon Nanotube Multilayers », *Nano Lett.*, vol. 5, n° 12, p. 2394-2398, déc. 2005.
- [62] M. Delmas, M. Pinault, S. Patel, D. Porterat, C. Reynaud, et M. Mayne-L'Hermite, « Growth of long and aligned multi-walled carbon nanotubes on carbon and metal substrates », *Nanotechnology*, vol. 23, n° 10, p. 105604, mars 2012.
- [63] C. Castro, M. Pinault, D. Porterat, C. Reynaud, et M. Mayne-L'Hermite, « The role of hydrogen in the aerosol-assisted chemical vapor deposition process in producing thin and densely packed vertically aligned carbon nanotubes », *Carbon*, vol. 61, p. 585-594, sept. 2013.
- [64] N. Yoshikawa, T. Asari, N. Kishi, S. Hayashi, T. Sugai, et H. Shinohara, « An efficient fabrication of vertically aligned carbon nanotubes on flexible aluminum foils by catalyst-supported chemical vapor deposition », *Nanotechnology*, vol. 19, n° 24, p. 245607, juin 2008.
- [65] R. Lin *et al.*, « Capacitive Energy Storage from -50 to 100 °C Using an Ionic Liquid Electrolyte », *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 2, n° 19, p. 2396-2401, oct. 2011.

- [66] T. Mirea *et al.*, « Carbon nanotube growth on piezoelectric AlN films: influence of catalyst underlayers », *RSC Adv*, vol. 5, n° 98, p. 80682-80687, 2015.
- [67] C. Emmenegger *et al.*, « Carbon nanotube synthesized on metallic substrates », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 162-163, p. 452-456, août 2000.
- [68] P. Vinten, P. Marshall, T. Quance, J. Lefebvre, et P. Finnie, « Critical role of gas phase diffusion and high efficiency in vertically aligned carbon nanotube forest growth », *Carbon*, vol. 61, n° Supplement C, p. 22-32, sept. 2013.
- [69] Zhang Kai, M. M. F. Yuen, D. G. W. Xiao, Y. Y. Fu, et P. Chan, « Directly synthesizing CNT-TiM on aluminum alloy heat sink for HB-LED thermal management », 2008, p. 1659-1663.
- [70] I. B. Dogru, M. B. Durukan, O. Turel, et H. E. Unalan, « Flexible supercapacitor electrodes with vertically aligned carbon nanotubes grown on aluminum foils », *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.*, vol. 26, n° 3, p. 232-236, juin 2016.
- [71] H. Almkhelfe, J. Carpena-Núñez, T. C. Back, et P. B. Amama, « Gaseous product mixture from Fischer-Tropsch synthesis as an efficient carbon feedstock for low temperature CVD growth of carbon nanotube carpets », *Nanoscale*, vol. 8, n° 27, p. 13476-13487, 2016.
- [72] Z. Gao, X. Zhang, K. Zhang, et M. M. F. Yuen, « Growth of Vertically Aligned Carbon Nanotube Arrays on Al Substrates through Controlled Diffusion of Catalyst », *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, n° 27, p. 15636-15642, juill. 2015.
- [73] R. Reit, J. Nguyen, et W. J. Ready, « Growth time performance dependence of vertically aligned carbon nanotube supercapacitors grown on aluminum substrates », *Electrochimica Acta*, vol. 91, p. 96-100, févr. 2013.
- [74] S. Dörfler *et al.*, « High power supercap electrodes based on vertical aligned carbon nanotubes on aluminum », *J. Power Sources*, vol. 227, p. 218-228, avr. 2013.
- [75] F. Zhao, A. Vincenzo, M. Hashempour, et M. Bestetti, « Supercapacitor electrodes by direct growth of multi-walled carbon nanotubes on Al: a study of performance versus layer growth evolution », *Electrochimica Acta*, vol. 150, p. 35-45, déc. 2014.
- [76] C. Emmenegger *et al.*, « Synthesis of carbon nanotubes over Fe catalyst on aluminium and suggested growth mechanism », *Carbon*, vol. 41, n° 3, p. 539-547, 2003.
- [77] S. Liatard, K. Benhamouda, A. Fournier, R. Ramos, C. Barchasz, et J. Dijon, « Vertically-aligned carbon nanotubes on aluminum as a light-weight positive electrode for lithium-polysulfide batteries », *Chem Commun*, vol. 51, n° 36, p. 7749-7752, 2015.
- [78] A. Szabó *et al.*, « Influence of synthesis parameters on CCVD growth of vertically aligned carbon nanotubes over aluminum substrate », *Sci. Rep.*, vol. 7, n° 1, déc. 2017.
- [79] D. N. Futaba, K. Hata, T. Yamada, K. Mizuno, M. Yumura, et S. Iijima, « Kinetics of Water-Assisted Single-Walled Carbon Nanotube Synthesis Revealed by a Time-Evolution Analysis », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 95, n° 5, juill. 2005.
- [80] Zhong, T. Iwasaki, J. Robertson, et H. Kawarada, « Growth Kinetics of 0,5 cm Vertically Aligned Single-Walled Carbon Nanotubes », *J. Phys. Chem. B*, vol. 111, n° 8, p. 1907-1910, mars 2007.
- [81] R. Kamalakaran *et al.*, « Synthesis of thick and crystalline nanotube arrays by spray pyrolysis », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 77, n° 21, p. 3385-3387, nov. 2000.
- [82] X. Zhang *et al.*, « Rapid growth of well-aligned carbon nanotube arrays », *Chem. Phys. Lett.*, vol. 362, n° 3, p. 285-290, août 2002.
- [83] M. Mayne *et al.*, « Pyrolytic production of aligned carbon nanotubes from homogeneously dispersed benzene-based aerosols », *Chem. Phys. Lett.*, vol. 338, n° 2, p. 101-107, avr. 2001.
- [84] R. Andrews *et al.*, « Continuous production of aligned carbon nanotubes: a step closer to commercial realization », *Chem. Phys. Lett.*, vol. 303, n° 5, p. 467-474, avr. 1999.
- [85] S. R. C. Vivekchand, L. M. Cele, F. L. Deepak, A. R. Raju, et A. Govindaraj, « Carbon nanotubes by nebulized spray pyrolysis », *Chem. Phys. Lett.*, vol. 386, n° 4, p. 313-318, mars 2004.
- [86] J. Bouillonc, « Elaboration et étude des propriétés mécaniques et thermiques de matériaux constitués de nanotubes de carbone verticalement alignés », Université Paul Sabatier-Toulouse III, 2015.

- [87] A. Turnbull, « Thermochemistry of biscyclopentadienyl metal compounds », *Aust. J. Chem.*, vol. 20, n° 10, p. 2059–2067, 1967.
- [88] F. Lou, H. Zhou, F. Huang, F. Vullum-Bruer, T. D. Tran, et D. Chen, « Facile synthesis of manganese oxide/aligned carbon nanotubes over aluminium foil as 3D binder free cathodes for lithium ion batteries », *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, n° 11, p. 3757, 2013.
- [89] C.-C. Su et S.-H. Chang, « Effective growth of vertically aligned carbon nanotube turfs on flexible Al foil », *Mater. Lett.*, vol. 65, n° 17-18, p. 2700-2702, sept. 2011.
- [90] A. Moiala, A. G. Nasibulin, et E. I. Kauppinen, « The role of metal nanoparticles in the catalytic production of single-walled carbon nanotubes—a review », *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 15, n° 42, p. S3011, 2003.
- [91] S. Patel, *Nanotubes de carbone alignés sur supports carbonés : de la synthèse aux matériaux composites*. Paris 11, 2012.
- [92] R. Freer, « Self-diffusion and impurity diffusion in oxides », *J. Mater. Sci.*, vol. 15, n° 4, p. 803-824, 1980.
- [93] O. Pitkänen *et al.*, « The Effect of Al Buffer Layer on the Catalytic Synthesis of Carbon Nanotube Forests », *Top. Catal.*, vol. 58, n° 14-17, p. 1112-1118, oct. 2015.
- [94] S. Jeong *et al.*, « Direct observation of morphological evolution of a catalyst during carbon nanotube forest growth: new insights into growth and growth termination », *Nanoscale*, vol. 8, n° 4, p. 2055-2062, janv. 2016.
- [95] P. B. Amama *et al.*, « Influence of Alumina Type on the Evolution and Activity of Alumina-Supported Fe Catalysts in Single-Walled Carbon Nanotube Carpet Growth », *ACS Nano*, vol. 4, n° 2, p. 895-904, févr. 2010.
- [96] Y. Zhang, J. M. Gregoire, R. B. van Dover, et A. J. Hart, « Ethanol-Promoted High-Yield Growth of Few-Walled Carbon Nanotubes », *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, n° 14, p. 6389-6395, avr. 2010.
- [97] L. Zhu, Y. Xiu, D. W. Hess, et C.-P. Wong, « Aligned Carbon Nanotube Stacks by Water-Assisted Selective Etching », *Nano Lett.*, vol. 5, n° 12, p. 2641-2645, déc. 2005.
- [98] L. Zhu, Y. Xiu, D. W. Hess, et C.-P. Wong, « Aligned Carbon Nanotube Stacks by Water-Assisted Selective Etching », *Nano Lett.*, vol. 5, n° 12, p. 2641-2645, déc. 2005.
- [99] S. Mazzucco *et al.*, « Direct evidence of active and inactive phases of Fe catalyst nanoparticles for carbon nanotube formation », *J. Catal.*, vol. 319, n° Supplement C, p. 54-60, nov. 2014.
- [100] S. Hofmann *et al.*, « In situ Observations of Catalyst Dynamics during Surface-Bound Carbon Nanotube Nucleation », *Nano Lett.*, vol. 7, n° 3, p. 602-608, mars 2007.
- [101] P. Landois *et al.*, « In situ time resolved wide angle X-ray diffraction study of nanotube carpet growth: Nature of catalyst particles and progressive nanotube alignment », *Carbon*, vol. 87, p. 246-256, juin 2015.
- [102] C. T. Wirth *et al.*, « The Phase of Iron Catalyst Nanoparticles during Carbon Nanotube Growth », *Chem. Mater.*, vol. 24, n° 24, p. 4633-4640, déc. 2012.
- [103] S. K. Pal *et al.*, « Time and temperature dependence of multi-walled carbon nanotube growth on Inconel 600 », *Nanotechnology*, vol. 19, n° 4, p. 045610, janv. 2008.
- [104] J. B. In, C. P. Grigoropoulos, A. A. Chernov, et A. Noy, « Growth Kinetics of Vertically Aligned Carbon Nanotube Arrays in Clean Oxygen-free Conditions », *ACS Nano*, vol. 5, n° 12, p. 9602-9610, déc. 2011.
- [105] B. E. Deal et A. S. Grove, « General Relationship for the Thermal Oxidation of Silicon », *J. Appl. Phys.*, vol. 36, n° 12, p. 3770-3778, déc. 1965.
- [106] R. Xiang *et al.*, « Growth Deceleration of Vertically Aligned Carbon Nanotube Arrays: Catalyst Deactivation or Feedstock Diffusion Controlled? », *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, n° 13, p. 4892-4896, avr. 2008.
- [107] K. Liu, K. Jiang, C. Feng, Z. Chen, et S. Fan, « A growth mark method for studying growth mechanism of carbon nanotube arrays », *Carbon*, vol. 43, n° 14, p. 2850-2856, nov. 2005.

- [108] C. Singh, M. S. P. Shaffer, et A. H. Windle, « Production of controlled architectures of aligned carbon nanotubes by an injection chemical vapour deposition method », *Carbon*, vol. 41, n° 2, p. 359-368, févr. 2003.
- [109] M. Stadermann *et al.*, « Mechanism and Kinetics of Growth Termination in Controlled Chemical Vapor Deposition Growth of Multiwall Carbon Nanotube Arrays », *Nano Lett.*, vol. 9, n° 2, p. 738-744, févr. 2009.
- [110] E. Einarsson, Y. Murakami, M. Kadowaki, et S. Maruyama, « Growth dynamics of vertically aligned single-walled carbon nanotubes from in situ measurements », *Carbon*, vol. 46, n° 6, p. 923-930, mai 2008.
- [111] R. Xiang, E. Einarsson, J. Okawa, Y. Miyauchi, et S. Maruyama, « Acetylene-Accelerated Alcohol Catalytic Chemical Vapor Deposition Growth of Vertically Aligned Single-Walled Carbon Nanotubes », *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, n° 18, p. 7511-7515, mai 2009.
- [112] S. Yasuda, T. Hiraoka, D. N. Futaba, T. Yamada, M. Yumura, et K. Hata, « Existence and Kinetics of Graphitic Carbonaceous Impurities in Carbon Nanotube Forests to Assess the Absolute Purity », *Nano Lett.*, vol. 9, n° 2, p. 769-773, févr. 2009.
- [113] S. K. Youn, N. Yazdani, J. Patscheider, et H. G. Park, « Facile diameter control of vertically aligned, narrow single-walled carbon nanotubes », *RSC Adv*, vol. 3, n° 5, p. 1434-1441, 2013.
- [114] M. Bedewy, B. Viswanath, E. R. Meshot, D. N. Zakharov, E. A. Stach, et A. J. Hart, « Measurement of the Dewetting, Nucleation, and Deactivation Kinetics of Carbon Nanotube Population Growth by Environmental Transmission Electron Microscopy », *Chem. Mater.*, vol. 28, n° 11, p. 3804-3813, juin 2016.
- [115] P. Vinten, P. Marshall, T. Quance, J. Lefebvre, et P. Finnie, « Critical role of gas phase diffusion and high efficiency in vertically aligned carbon nanotube forest growth », *Carbon*, vol. 61, p. 22-32, sept. 2013.

Chapitre II : Techniques expérimentales

II. Techniques expérimentales

Cette partie s'attachera à décrire en détail dans une première partie la méthode de synthèse utilisée afin de produire les tapis de VACNT et dans une deuxième partie, toutes les méthodes de caractérisation utilisées.

1. CCVD d'aérosol

1.1. Principe

Le procédé de synthèse de CCVD assisté par aérosol repose sur l'injection simultanée, dans un réacteur de CVD, d'un précurseur carboné (un hydrocarbure liquide ou gazeux) et d'un précurseur catalytique (un métallocène, le plus souvent le ferrocène). Le métallocène est dissous dans un hydrocarbure liquide et est entraîné sous forme d'aérosol dans la phase gazeuse où il va se décomposer pour former des nanoparticules catalytiques. Celles-ci vont se déposer à la surface d'un substrat et engendrer la décomposition catalytique du précurseur carboné. Les particules ainsi formées vont se charger en carbone ce qui va, après saturation, entraîner la croissance des NTC [1]–[3]. Si les particules catalytiques sont suffisamment rapprochées (densité en particules élevées), les NTC vont s'aligner à cause de la gêne stérique.

1.2. Dispositif expérimental et protocole

Le dispositif expérimental, schématisé en Figure 12, peut être divisé en 3 parties : un générateur d'aérosol, un four dans lequel est placé le réacteur de synthèse et un système de refroidissement. Ce dispositif a été développé au laboratoire [4]–[6] et a permis d'obtenir des tapis de VACNT d'une hauteur allant jusqu'à quelques mm sur des substrats en silicium, quartz ou acier à une température relativement haute (800-900 °C). Cependant, nous verrons dans la suite que pour travailler sur des substrats en aluminium, un important ajustement du mode opératoire a été nécessaire : diminution de la température, ajout d'hydrogène et d'acétylène.

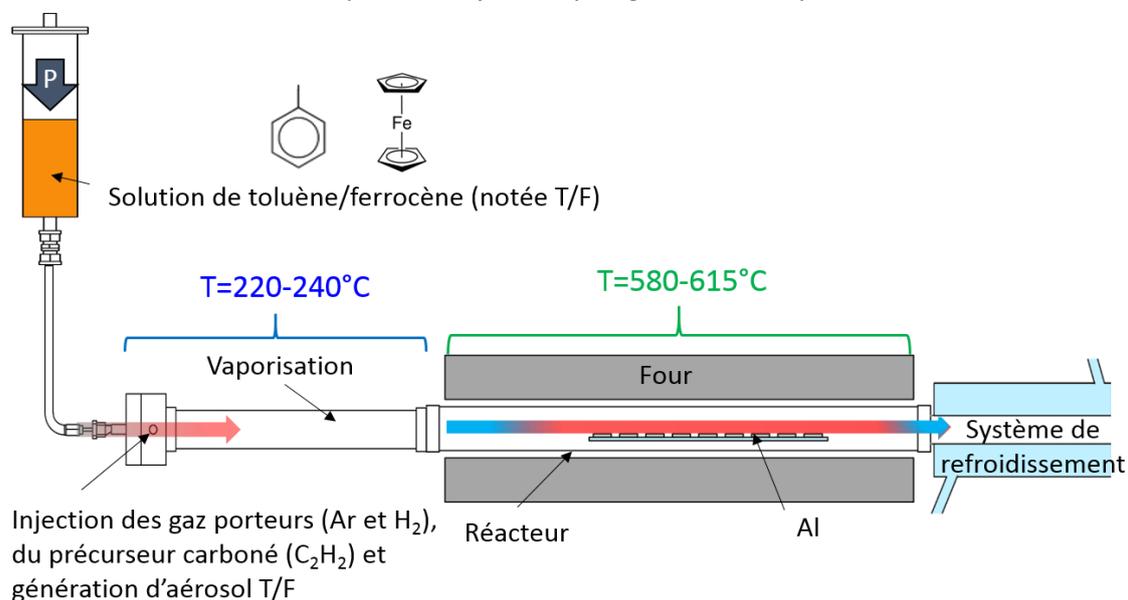


Figure 12: Schéma du dispositif de synthèse de VACNT

Le générateur d'aérosol est composé d'un injecteur suivi d'un évaporateur. La solution de T/F est placée dans un réservoir sous pression et l'aérosol est généré avec un injecteur automobile (Qualiflow-Jipelec) par pulses dont la durée et la fréquence sont contrôlées. Les gouttelettes ainsi formées passent ensuite dans l'évaporateur, permettant ainsi de former une vapeur. Cette vapeur,

couplée à la source carbonée gazeuse (acétylène), est véhiculée vers le réacteur grâce à un mélange gazeux (argon et hydrogène) jusqu'au réacteur chauffé. Le précurseur carboné (acétylène) et le précurseur catalytique (ferrocène) sont donc injectés simultanément et continuellement.

Un four tubulaire de 45 cm de long (Carbolite) avec une zone isotherme d'environ 25 cm (entre 8 et 33 cm), dans lequel est placé un réacteur en quartz, est utilisé pour effectuer la synthèse. Les substrats en Al sur lesquels la croissance a lieu sont posés sur une plaque de quartz, d'environ 10 cm de longueur et 1,3 cm de largeur, placée à 17 cm de l'entrée du four afin de laisser plus de temps au ferrocène pour se décomposer, tout en restant dans la zone isotherme (Figure 13). Le four est porté à une température proche de 600 °C, à une vitesse de montée en température de 30 °C/min.

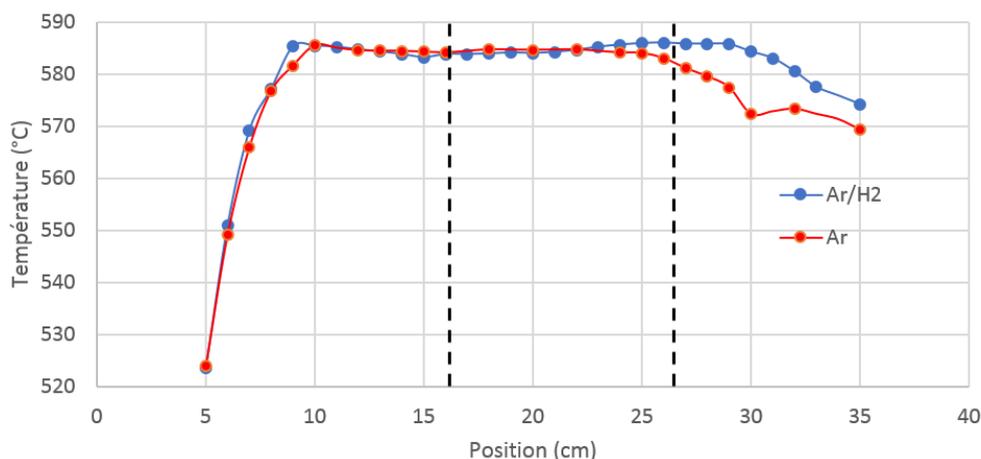


Figure 13: Profil thermique du four pour une température de consigne de 600 °C, les pointillés indiquent la zone où les substrats sont placés

Enfin tous les gaz en sortie passent par un réfrigérant à eau, puis par un bulleur rempli d'acétone afin de piéger les espèces solubles, avant d'être évacués sous la hotte.

1.3. Description des substrats et des paramètres de synthèse

Les substrats utilisés sont des pastilles d'aluminium de 1 cm de diamètre, déposées sur un support en quartz. La face en contact avec le support sera nommée face inférieure, et l'autre face sera nommée face supérieure. L'étude a été effectuée sur trois natures d'aluminium différentes, dont la répartition sur le substrat de quartz est représentée en Figure 14 :

- 1) Aluminium de coupelle de pesée de 60 µm d'épaisseur (pureté : 99 %), noté C60
- 2) Aluminium SATMA de 95 µm d'épaisseur (pureté : 99,99 %), noté S95
- 3) Aluminium SATMA oxydé en surface d'environ 95 µm d'épaisseur (pureté : 99,99 %), noté So95

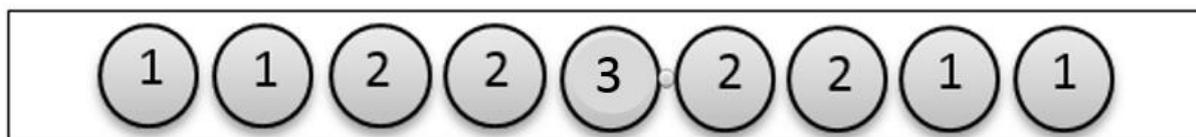


Figure 14: Positionnement des pastilles sur le support en quartz

Avant cette étude, le C60 a été utilisé pour les premiers tests de croissance au laboratoire sur aluminium, il a donc été sélectionné afin de pouvoir se comparer à ces premiers résultats. Il a

l'avantage d'être plus fin, mais a un taux d'impuretés plus élevé, dont la nature n'est pas connue. Le S95 a une pureté beaucoup plus importante (99,99 %), ce qui est favorable à une meilleure stabilité chimique du substrat pendant la chauffe (pas de migration des impuretés en surface), évitant ainsi de perturber la croissance des NTC. C'est un aluminium industriel de la société SATMA, spécialisée dans la production de collecteurs de courant pour supercondensateurs. Le So95 est une version oxydée du S95 par voie électrochimique. Il a été testé car, comme cela a été détaillé au premier chapitre, plusieurs papiers ont mis en avant l'importance d'une couche d' Al_2O_3 qui permet de limiter la diffusion des atomes de fer dans le substrat.

Les paramètres qu'il est possible de faire varier sont assez nombreux :

- Température du four
- Durée de synthèse
- Injection du catalyseur (Ferrocène dissous dans du toluène) :
 - Concentration en ferrocène dans la solution
 - Débit d'injection
- Débit total de gaz
- Composition chimique du mélange gazeux :
 - Taux d'argon
 - Taux d'hydrogène
 - Taux d'acétylène

Le mécanisme de croissance étant thermo-activé, la température du four joue un rôle très important dans la croissance. Une étude paramétrique sera menée à deux températures (580 °C et 615 °C). La durée de synthèse est le paramètre qui agit directement sur la variation de la hauteur des tapis de NTC verticalement alignés. Elle sera dans un premier temps fixée à 20 min pour l'étude paramétrique, puis elle fera par la suite l'objet d'une étude spécifique en réalisant des synthèses à des courtes et longues durées.

A 800 °C et plus, le toluène jouait le rôle de source carbonée, mais sa décomposition à 600 °C est insuffisante pour obtenir une croissance correcte. Dans nos conditions, il servira donc uniquement à dissoudre le ferrocène pour l'injecter dans le système, et l'acétylène sera utilisé comme source carbonée pour la croissance des NTC. Il a été conservé par commodité, car il est couramment utilisé au laboratoire à plus haute température et permet de dissoudre efficacement le ferrocène, mais son remplacement sera étudié dans le chapitre 5. La quantité de ferrocène injectée va avoir une influence sur le nombre de particules de Fe formées, et donc sur la croissance des NTC. On peut contrôler la quantité de ferrocène injectée en variant sa concentration dans le toluène (dans la limite de solubilité) et le débit d'injection de la solution.

Le débit total permet d'ajuster le temps de résidence des réactifs, ce qui est particulièrement important à basse température où leur décomposition est plus limitée. Afin de déterminer le temps de résidence, la vitesse de passage (en cm/min) est d'abord calculée avec l'équation (1), où D_{total} est le débit total de gaz (en L/min) et $d_{réacteur} = 1,6\text{cm}$ est le diamètre interne du réacteur en quartz.

$$v_{passage} = \frac{4000 \cdot D_{total}}{\pi \cdot d_{réacteur}^2} \quad (1)$$

A partir de cette vitesse de passage, on peut calculer le temps de résidence des réactifs (en s) dans la zone isotherme avec l'équation (2), où $L_{isotherme} = 28\text{cm}$ est la longueur de la zone isotherme du four.

$$t_{résidence} = \frac{L_{isotherme}}{60 \cdot v_{passage}} \quad (2)$$

Nous avons choisi l'acétylène en tant que source de carbone, car elle est propice à une décomposition à basse température, étape nécessaire pour former des NTC. L'hydrogène est injecté afin d'améliorer la décomposition du ferrocène, comme reporté dans les études précédentes [6], [7, p. 66]. Il est donc important de faire varier la teneur de ces deux gaz afin d'optimiser la croissance des NTC.

En plus de ces paramètres d'entrée « bruts », le rapport massique entre la quantité de catalyseur et de carbone injecté noté Fe/C (3), sera mis en avant dans l'étude. Seul le carbone issu de l'acétylène sera pris en compte, le toluène se décomposant très peu dans ce domaine de température (580-615 °C). Ce rapport dépend donc de beaucoup de paramètres d'entrée : du débit d'acétylène, ainsi que de la concentration en ferrocène de la solution de T/F et du débit d'injection de la solution T/F.

$$R\left(\frac{Fe}{C}\right) = \frac{\text{masse de fer issue du ferrocène injecté}}{\text{masse de carbone issue de l'acétylène injecté}} \quad (3)$$

1.4 Calcul de rendements et de densités

1.4.1. Calcul de rendements

Afin de déterminer l'efficacité d'une synthèse nous calculerons le rendement chimique global ou le taux de conversion de l'acétylène.

Le rendement chimique global est le rapport entre la masse totale de NTC sur toutes les pastilles ($m_{NTC\ produit}$) obtenue sur les substrats en Al et la masse de réactifs ($m_{réactifs}$) injectés (ferrocène, acétylène et hydrogène) (4). L'hydrogène n'est pas un réactif en tant que tel, mais il entre dans le processus de décomposition du ferrocène.

$$R_{CG} = \frac{m_{NTC\ produit}}{m_{réactifs}} \quad (4)$$

Le taux de conversion d'acétylène permet d'estimer quel pourcentage d'acétylène est converti en NTC. C'est donc le rapport entre la masse de carbone NTC obtenue sur les substrats et la masse d'acétylène injectée (5).

$$R_{acétylène} = \frac{m_{NTC\ produit}}{m_{acétylène}} \quad (5)$$

1.4.2. Calcul de densités

La masse surfacique moyenne (en mg/cm^2) obtenues sur les pastilles est estimée en divisant la masse moyenne de NTC par pastille ($m_{NTC\ pastille}$), par la surface des deux faces de la pastille (équation (6)).

$$D_{surfacique} = \frac{m_{NTC\ pastille}}{2\pi R^2} \quad (6)$$

En connaissant les hauteurs moyennes, on peut déterminer la masse volumique (en mg/cm^3) avec l'équation (7).

$$D_{\text{volumique}} = \frac{D_{\text{surfaique}}}{H_{\text{moyenne}}} \quad (7)$$

Enfin, en connaissant la densité du carbone ($D_C = 2\text{g}/\text{cm}^3$) ainsi que les diamètres internes et externes des NTC et en supposant qu'ils sont parfaitement rectilignes, on peut estimer le nombre de NTC par unité de surface (NTC/cm^2) en divisant la masse surfaique par la masse d'un NTC (équation (8)). En raison de l'hypothèse effectuée sur le caractère rectiligne des NTC, et des nombreux paramètres mesurés utilisés pour calculer cette densité, l'erreur est assez importante. Cela permet tout de même d'avoir un ordre de grandeur.

$$D_{\text{NTC}} = \frac{D_{\text{surfaique}}}{m_{\text{NTC}}} = \frac{4D_{\text{surfaique}}}{\pi(d_{\text{externe}}^2 - d_{\text{interne}}^2) \cdot H_{\text{moyenne}} \cdot D_C} \quad (8)$$

2. Techniques d'analyse

Dans cette partie les différentes techniques d'analyse utilisées pour la caractérisation des NTC, de la surface de l'aluminium et de l'interface entre les deux sont décrites.

2.1. Observation de la morphologie et de la hauteur des tapis de NTC par MEB

Le MEB est une technique permettant l'observation d'objets de l'échelle microscopique à l'échelle nanométrique. Pour arriver à cette échelle, un faisceau d'électrons, de longueur d'onde bien inférieure à celle du visible, est utilisé pour former l'image. Le faisceau d'électrons est obtenu par effet de champ, c'est-à-dire en appliquant une différence de potentiel entre une anode et une cathode (pointe métallique). Le champ électrique ainsi formé a une tension de l'ordre de 1 à 10 kV. Le faisceau d'électrons va ensuite être accéléré par une seconde anode et focalisé sur l'échantillon par un système de lentilles électromagnétiques, pour balayer progressivement toute la surface. L'interaction entre l'échantillon et le faisceau d'électrons va entraîner l'émission de plusieurs rayonnements :

- Electrons secondaires
- Electrons rétrodiffusés
- Electrons Auger
- Rayon X
- Photon UV-visible

Les électrons secondaires et rétrodiffusés permettent d'obtenir une image topographique de l'échantillon. Ces électrons arrivent sur le détecteur, positionné sur le côté de l'échantillon à hauteur de l'objectif. Des informations complémentaires sur la composition chimique peuvent être obtenues si le MEB est équipé de détecteur EDX (Energy Dispersive X-ray Spectrometry). L'énergie du rayon X émis est caractéristique des différences de niveaux d'énergie des atomes, ce qui permet de remonter à la nature des atomes ciblés. Le détecteur est un semi-conducteur produisant des pics de tension proportionnels à l'énergie du rayon. Cependant, sa sensibilité est trop faible pour détecter des éléments légers avec une section efficace faible : la détection devient possible avec le bore, mais elle reste difficile avec cet élément.

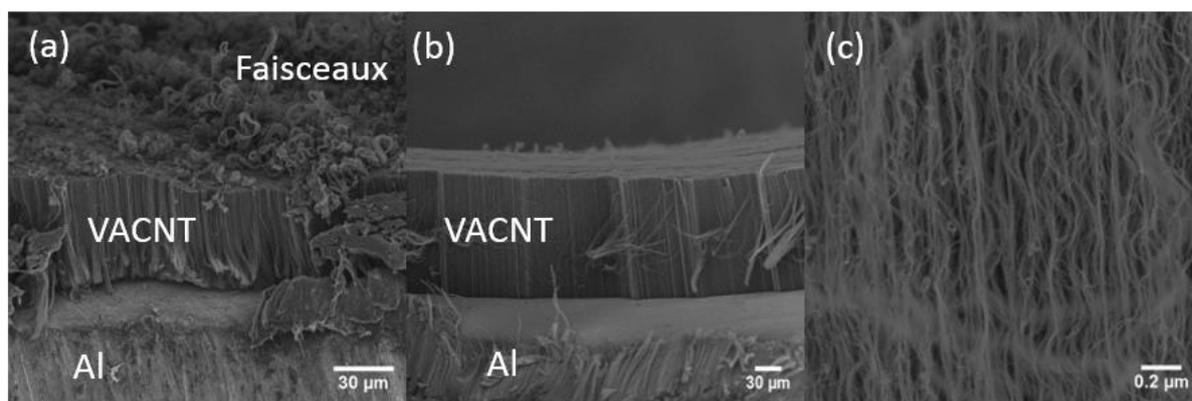


Figure 15: Images MEB (a) d'un tapis avec des faisceaux au-dessus, (b) d'un tapis propre et (c) à fort grossissement du même tapis

L'observation des tapis a été effectuée avec un MEB Carl Zeiss Ultra 55. La hauteur des tapis, leur alignement, leur arrangement ainsi que la présence de faisceaux (qui seront décrit plus en détail au chapitre III) au-dessus des tapis ont été les principales observations réalisées (Figure 15). Pour chaque synthèse réalisée dans le cadre de l'étude paramétrique, 4 pastilles ont été systématiquement analysées en position 2, 3, 7 et 8 (Figure 14), afin d'analyser les pastilles de C60 et S95 en début et en fin de zone. Pour chacune de ces pastilles, quatre mesures de hauteur ont été réalisées (deux sur chaque face des pastilles). Les résultats reportés dans l'étude paramétrique sont une moyenne de ces mesures, et les barres d'erreurs représentent l'écart type entre les valeurs de hauteur mesurées.

2.2. Analyse de la structure des NTC par spectroscopie Raman et MET

2.2.1 Microscopie électronique en transmission (MET)

Le MET est une technique permettant l'observation d'objets de l'échelle nanométrique à l'angström. Tout comme pour le MEB, un faisceau d'électron est utilisé, mais avec une tension d'accélération bien plus importante (de l'ordre de 100 kV), ce qui permet d'avoir des longueurs d'onde encore plus faibles par rapport au MEB, et donc une meilleure résolution. D'autre part, il n'y pas de balayage, le faisceau traverse l'échantillon (dont l'épaisseur doit être comprise entre 10 et 100 nm), et l'image est formée par un système de lentille et enregistrée à l'aide d'une caméra CDD (Charge Coupled Device). Les électrons sont plus ou moins absorbés selon la nature chimique de l'échantillon ainsi que son épaisseur et sa densité, ce qui permet d'obtenir l'image par contraste.

Dans le cas des NTC, les analyses par MET permettent de vérifier si des produits secondaires sont formés autour des tubes (carbone amorphe par exemple), d'observer les parois des tubes et donc de mesurer leur diamètre interne et externe, de compter le nombre de parois des tubes, la distance les séparant et de mettre en évidence d'éventuels défauts dans leur structure, ainsi que de vérifier la présence de particules de fer dans le cœur des NTC (Figure 16).

Pour cela, il est nécessaire de disperser les NTC dans de l'éthanol pur (Merck, 99,9 %) par ultrasons. Quelques gouttes de la suspension ainsi obtenue sont ensuite déposées sur une grille MET en cuivre avec un motif de carreaux de quelques micromètres de côté et une peau de carbone trouée (lacey grids, Agar scientifique). Les grilles sont ensuite séchées à température ambiante pour évaporer l'éthanol.

Deux MET distincts ont été utilisés : un Philips CM 12 (plateforme TEMTEAM, Direction de la Recherche Fondamentale (DRF au CEA-Saclay)) pour déterminer les diamètres externes et internes, ainsi que la présence de particules à l'intérieur des NTC (entourée en rouge sur la Figure 16a) et un

JEOL 2010 F (Laboratoire des Solides Irradiés, Ecole Polytechnique) pour faire des observations en haute résolution, qui vont permettre d'observer la qualité structurale des NTC (Figure 16b). La tension a été placée respectivement à 120 et 200 keV. Pour la mesure des diamètres, une centaine de NTC différents ont été analysés par échantillon à l'aide du logiciel ImageJ.

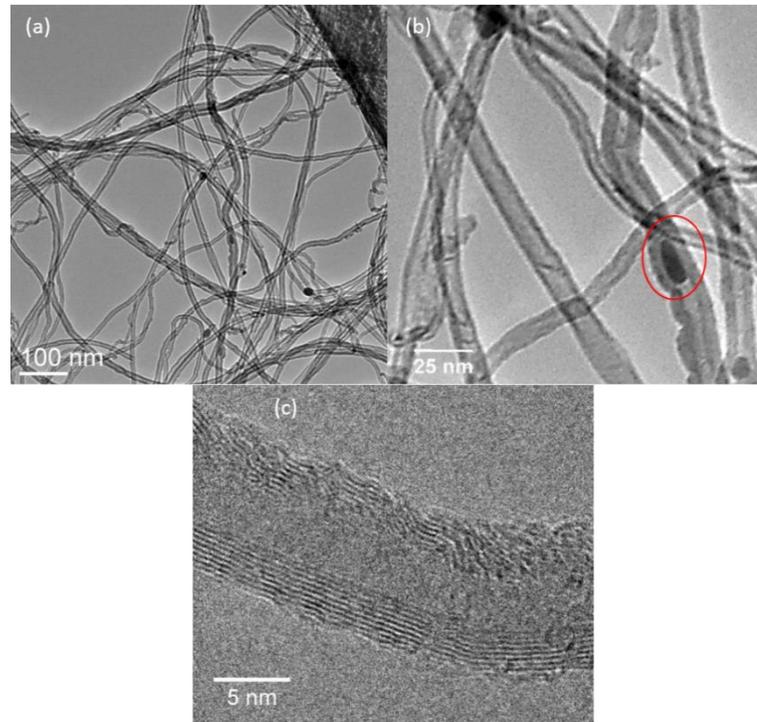


Figure 16: Images MET (a) de NTC montrant l'absence de sous-produits (b) d'un NTC avec une particule à base de Fe (entourée en rouge) dans le cœur central et (c) d'un autre NTC en haute résolution

2.2.2 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique d'analyse permettant d'obtenir des informations sur la composition et la structure d'un matériau. Elle est basée sur l'interaction entre un photon et les niveaux vibrationnels ou phonons du matériau. Pour cela un faisceau de lumière monochromatique (généralement un laser) est focalisé sur l'échantillon. Une grande partie des photons est absorbée, et une petite partie est diffusée selon 3 modes : le mode très majoritaire Rayleigh correspond à la diffusion élastique sans modification de l'énergie et donc de la fréquence, les deux modes minoritaires Stokes et anti-Stokes correspondant à la diffusion inélastique, aussi appelée diffusion Raman, avec perte ou gain d'énergie (Figure 17). Ces variations d'énergies sont quantifiées, elles dépendent des niveaux vibrationnels (ou phonon) du matériau et donc des liaisons chimiques et structures cristallines le composant. Ces transitions peuvent être à 1 ou 2 phonons. Cependant toutes les transitions ne sont pas autorisées en Raman, il faut que la vibration entraîne une variation de la polarité.

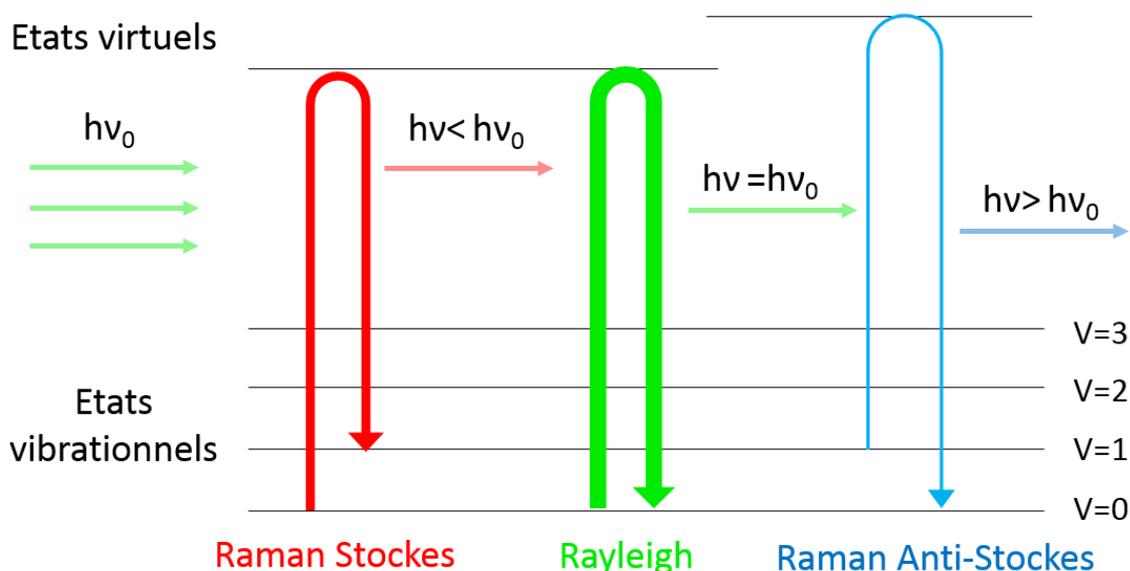


Figure 17: Les différents types de diffusion de la lumière, l'épaisseur des traits indique qualitativement la probabilité de chaque type

Les analyses Raman ont été effectuées sur un Raman Invia Reflex (Renishaw, NIMBE/LAPA, CEA Saclay), avec un laser vert (532 nm) et un objectif x50, une puissance d'environ 2 mW et 10 s d'accumulation, dans une gamme allant de 800 à 3500 cm^{-1} . Sauf indication contraire, les mesures sont réalisées perpendiculairement au tapis à son sommet (faisceau laser parallèle aux NTC). Pour chaque échantillon, 3 mesures sont réalisées à des endroits différents.

Un spectre représentatif de ceux obtenus au cours de cette étude est visible en figure 7, avec sa déconvolution effectuée selon la méthode proposée par Dresselhaus *et al.* [8]. La bande G à 1580 cm^{-1} correspond aux vibrations des atomes de carbone sp^2 dans un plan de la structure graphitique [8]–[11]. La bande D à 1350 cm^{-1} ainsi que la bande D' (ou D2) à 1620 cm^{-1} sont liés à la présence de défauts dans la structure graphitique [8]–[11]. L'intensité et la largeur de la bande D augmentent avec le nombre de défauts : la transition liée à cette bande est normalement interdite, mais la présence de défauts la rend possible. La bande 2D (ou G') à 2700 cm^{-1} , harmonique au second ordre de la bande D [10], est une bande permise du graphite qui traduit l'ordre à grande échelle [12]. Elle diminue quand les défauts augmentent. Les bandes D3 et T (ou D4) correspondent respectivement au carbone désorganisé formé de liaison sp^2 [9] et sp^3 [13]. Le rapport ID/IG des intensités des bandes D et G est le plus souvent utilisé pour estimer la qualité des NTC. Plus le désordre est important, plus les valeurs de ce rapport sont élevées [14] et au-delà de 1 on considère que la quantité de défauts est assez importante. Le rapport ID/I2D est plus sensible aux variations de pureté des NTC [15].

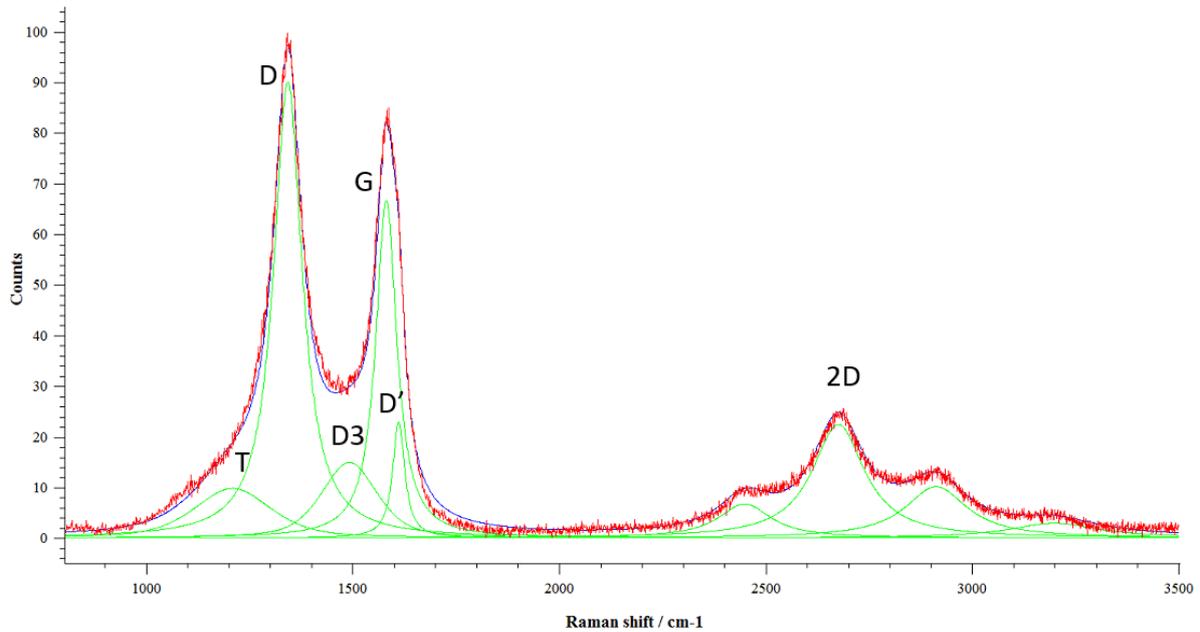


Figure 18: Spectre Raman typique d'un tapis de NTC obtenu sur Al par CVD en présence d'acétylène à 615 °C

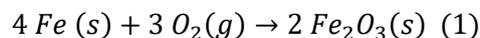
2.3. Analyses chimiques globales

2.3.1. Analyse de la composition chimique des NTC par ATG

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique qui permet de suivre l'évolution de la masse d'un échantillon soumis à une rampe en température sous une atmosphère contrôlée (air, argon, ...). Cela permet de remonter à la composition d'un échantillon ou à la température de décomposition d'un élément. L'instrument de mesure comporte une balance qui va permettre de suivre l'évolution de la masse de l'échantillon et un four qui va chauffer l'échantillon avec le programme de température imposé. Un système d'acquisition relié à ces éléments permet d'enregistrer les différents signaux (masse, température,...).

Dans notre cas, l'analyse est faite sous air. L'objectif de cette analyse est double : suivre la perte de masse (liée à l'oxydation des NTC en CO/CO₂) et déterminer le taux de Fe dans les NTC par l'analyse du résidu en fin de cycle.

Pour connaître le pourcentage de fer, on considère que tout le carbone des NTC a été consommé durant la montée en température (voir Figure 19), et qu'il ne reste que du Fe oxydé (1) :



En connaissant la masse initiale de NTC et la masse résiduelle d'oxyde de Fe ainsi que la masse molaire d'oxyde de Fe et de Fe, on peut remonter à la concentration massique en Fe des NTC (2).

$$Taux\ de\ Fe = \frac{2M_{Fe} m_{Fe_2O_3}}{M_{Fe_2O_3} m_{NTC}} \quad (2)$$

En pratique, un échantillon d'environ 5-10 mg de NTC est placé dans un creuset en alumine relié à une balance de haute précision. Ces masses étant assez importantes par rapport aux masses obtenues sur les pastilles, très peu d'analyse ATG ont été réalisées. Les mesures ont été réalisées avec un ATG STA 449 C Netzsch, avec une montée en température de 5 °C/min jusqu'à 800 °C.

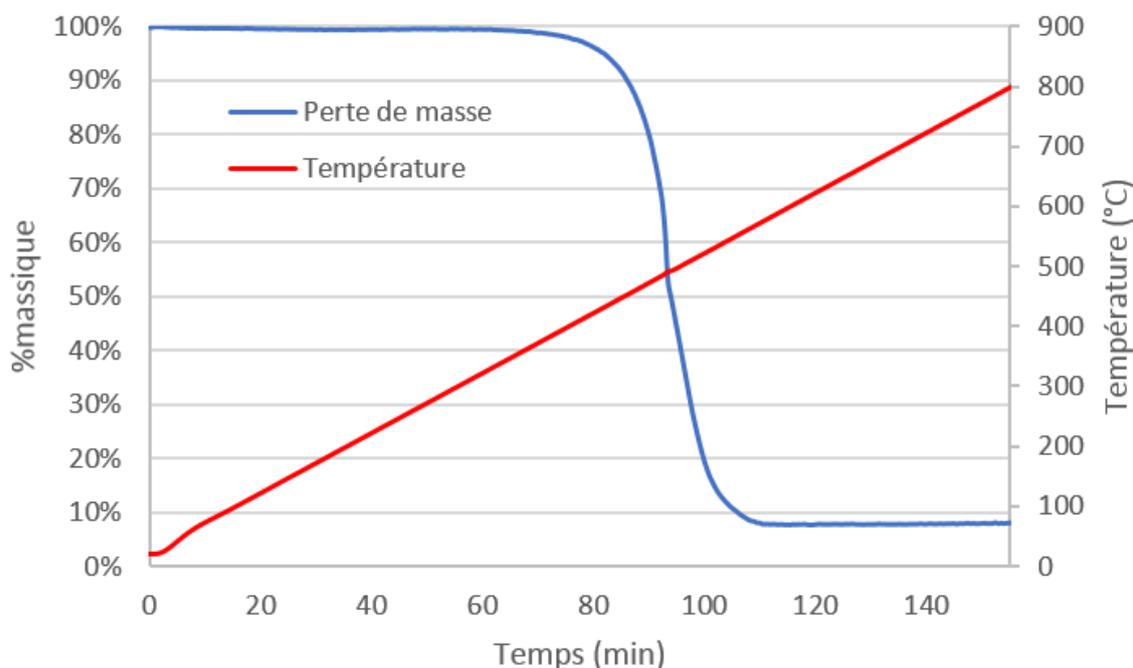


Figure 19: Thermogramme typique de NTC en bleu et programme de température utilisé en rouge

2.3.2. Analyse de la surface de l'Al par XPS

La spectroscopie de photoélectrons X (XPS) est une méthode d'analyse qui permet d'obtenir la composition chimique en surface d'un échantillon (sur environ 1-10 nm de profondeur), ainsi que la nature des liaisons chimiques entre les éléments présents. Un faisceau de rayons X monochromatique est envoyé sur l'échantillon, ce qui va provoquer l'ionisation de ses atomes. Les photoélectrons issus de cette ionisation vont avoir une énergie cinétique qui est la différence entre l'énergie des rayons X incidents et leur énergie de liaison qui est caractéristique du niveau électronique des atomes sondés. La mesure du spectre en énergie de ces photoélectrons permet donc une analyse quantitative des atomes présents et d'identifier leur état d'oxydation.

L'analyse d'un échantillon par XPS commence par un balayage rapide (couramment appelé survey) sur une large gamme de valeur d'énergie, qui permet d'identifier tous les éléments présents. Sur un survey typique d'un échantillon d'aluminium (Figure 20b), trois principaux éléments ressortent : l'aluminium, le carbone et l'oxygène [16]. Le carbone de contamination (pic C 1 s, vers 284,8 eV) est très courant sur n'importe quel type d'échantillon ayant été exposé à l'air, il est par conséquent couramment utilisé pour la calibration [16], [17]. Deux principaux pics apparaissent pour l'aluminium : le Al 2 s et le Al 2 p. Le Al 2 p est le plus couramment exploité pour l'XPS et ressort vers 74 eV. Enfin l'oxygène qui provient essentiellement de l'oxyde d'aluminium a son pic principal (O 1 s vers 531,5 eV). Tous ces pics peuvent contenir de multiples composantes, qui sont visibles en effectuant des spectres en haute résolution. Pour déterminer la composition chimique de la surface, il faut intégrer l'aire sous les courbes et effectuer une correction avec les coefficients R.S.F. (Relative Sensitivity Factors) en fonction des pics utilisés.

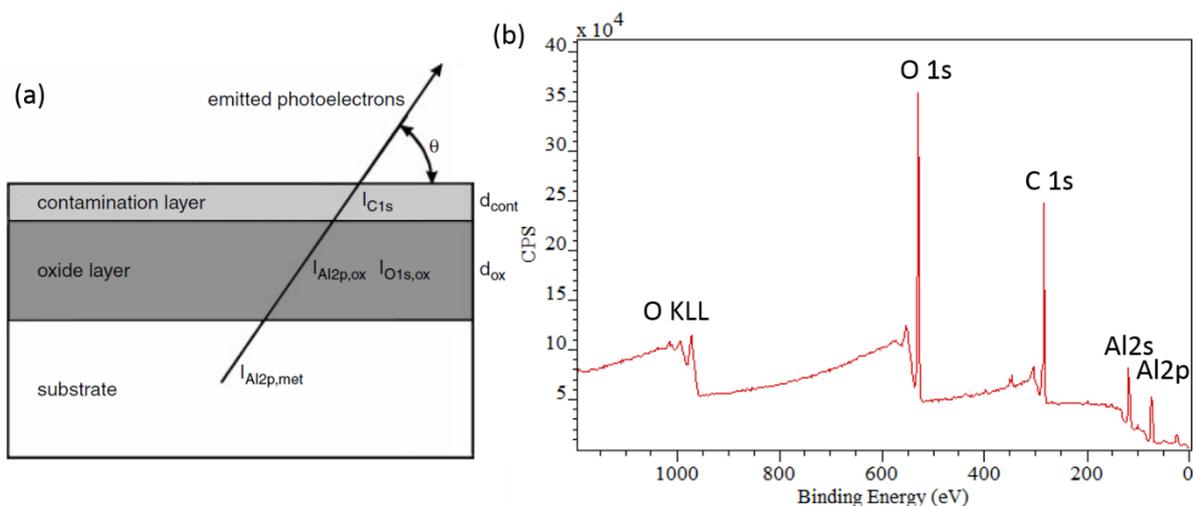


Figure 20: (a) Vue schématique de la surface de l'aluminium (issus de [16]) et (b) spectre XPS (survey) typique d'un échantillon d'aluminium

Le pic de l'aluminium contient une composante issue de l'aluminium oxydé (Al2 p) et de l'aluminium métallique (Al 2 p1/2 et 2 p3/2). Le ratio d'intensité entre ces deux composantes permet (I_o/I_m), d'après Alexander et al. [9], d'évaluer l'épaisseur de la couche d'oxyde à l'aide de l'équation (1), où le rapport du nombre d'atome d'aluminium par unité de volume dans le métal et dans l'oxyde est $N_m/N_o=1,6$, les libres parcours moyens inélastiques dans le métal (λ_m) et l'oxyde (λ_o) sont respectivement de 2,6 et 2,8 nm, et enfin $\theta=90^\circ$ est l'angle d'émission des photoélectrons). Cette équation ne permet cependant pas d'estimer l'épaisseur de la couche d'oxyde pour $I_o=100\%$.

$$d_{ox} = \lambda_o \sin\theta \ln\left(\frac{N_m \lambda_m I_o}{N_o \lambda_o I_m} + 1\right) \quad (1)$$

Un XPS Kratos Axis Ultra DLD (NIMBE/LICSEN, CEA Saclay) a été utilisé dans le cadre de notre étude. La surface d'échantillons d'aluminium brut ou après des recuits et des synthèses de différentes durées, a été étudiée. L'objectif est de savoir si l'aluminium subit des modifications chimiques, et sous quelles formes sont les particules de Fe déposées au cours du procédé (métalliques, oxydées, ...). Les échantillons sont collés sur une plaque en verre avec du scotch carbone. Les paramètres d'acquisition sont les suivants : puissance (150 W) avec neutraliseur de charge, bande d'énergie passante ($E_p=40$ eV pour la haute résolution, et 160 eV pour les surveys). L'analyse et l'exploitation des spectres sont réalisés à l'aide du logiciel Casa XPS.

2.3.3. Analyse de la composition de l'Al en profondeur par RF-GDOES

La RF-GDOES (pour Radio Frequency Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy) pulsée est une technique d'analyse permettant d'obtenir la composition chimique d'un matériau en fonction de la profondeur. Avec un étalonnage, cette analyse peut être quantitative. L'échantillon est soumis à un plasma composé d'ions d'argon afin de l'abraser progressivement. Les atomes retirés passent alors dans le plasma par diffusion. Ce phénomène produit l'émission de photons avec des longueurs d'ondes dépendant de la nature chimique de l'atome, qui sont analysées par un spectromètre.

Les expériences ont été réalisées sur un GDOES GD-Profiler HR (collaboration avec Horiba). L'échantillon est collé sur un porte substrat spécifique et placé dans une chambre d'analyse (Figure 21a-c). Nous voulions initialement analyser un échantillon complet (NTC+Al), mais les NTCs étaient arrachés par le vide brusque créé dans l'enceinte où le plasma est généré, qui rendait les profils illisibles à l'interface. Comme pour l'XPS, la composition de l'Al après des recuits et des synthèses de différentes durées, ainsi que de l'aluminium brut a été étudiée.

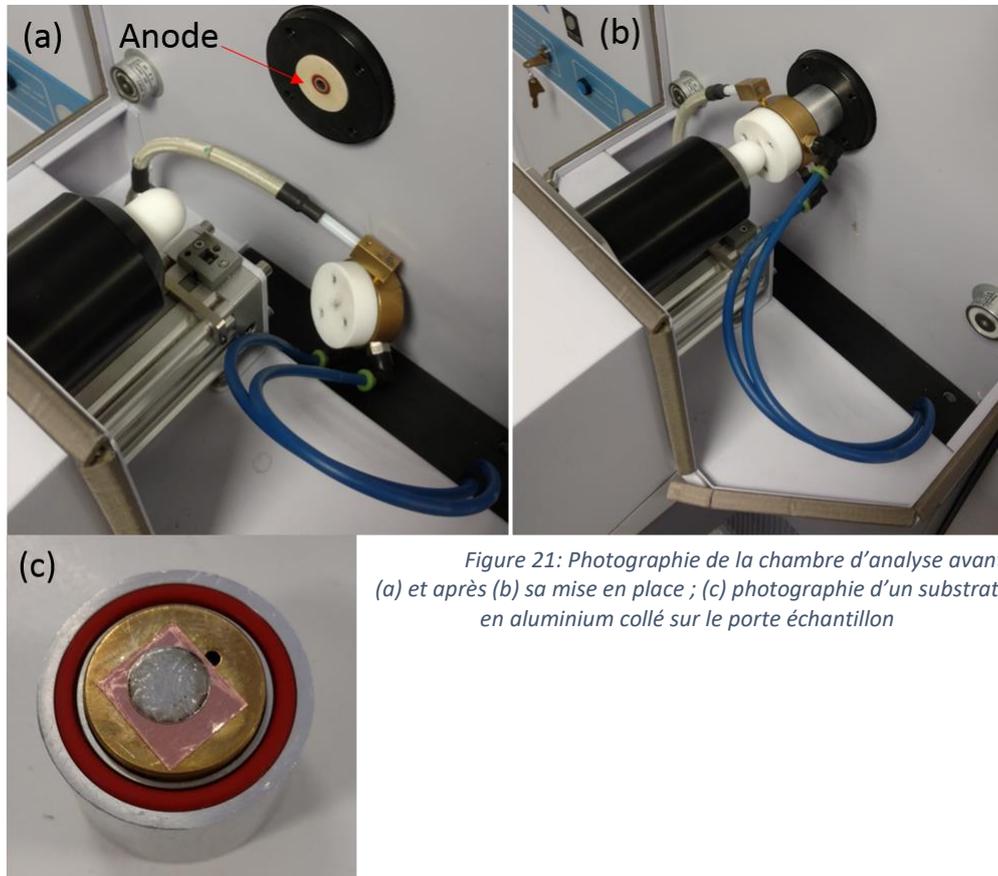


Figure 21: Photographie de la chambre d'analyse avant (a) et après (b) sa mise en place ; (c) photographie d'un substrat en aluminium collé sur le porte échantillon

Les paramètres d'acquisition sont les suivants :

- Diamètre anode (zone abrasée) : 4 mm
- Pression d'Ar : 650 Pa (600 Pa)
- Plasma pulsé RF :
 - Puissance : 35 W (30 W)
 - RF : 3000 Hz
 - Rapport cyclique : 0,25
- Intervalle de mesure : 3 ms (1 ms)

Pour un seul échantillon de la série analysée, nous avons dû, pour des raisons pratiques, utiliser un appareil légèrement différent. Les valeurs indiquées entre parenthèses sont celles utilisées pour l'analyse de cet échantillon, qui sera clairement identifié au chapitre IV.

2.4. Analyses chimiques à l'interface par MET/EDX

Pour observer l'interface VACNT/Al au MET, il faut en réaliser une lame mince de 10-100 nm environ pour permettre la transmission des électrons. Pour cela il faut d'abord mettre l'échantillon en résine pour lui conférer une rigidité suffisante pour la découpe. Ensuite il faut utiliser des méthodes de découpe spécifiques afin d'obtenir un échantillon suffisamment fin. Comme nous allons le voir dans la suite, la préparation des échantillons est assez longue et demande donc une sélection des échantillons en amont.

La préparation des échantillons, qui inclue la mise en résine et la découpe avec deux méthodes différentes, sera décrite dans une première partie. Dans une seconde partie, la caractérisation par STEM/EDX (Scanning Transmission Electron Microscope / Energy Dispersive X-ray) sera détaillée.

2.4.1. Préparation de l'échantillon en lame mince

a) Mise en résine

La mise en résine de l'échantillon permet de bien le figer en imprégnant l'espace intertube de résine, afin qu'il ressorte de l'opération de découpe sans altération [18].

Les pastilles d'Al recouvertes d'un tapis de NTC sont coupées en deux et maintenues par des clips (Struers) dans des moules en téflon, préalablement lubrifiés avec un démoulant en silicone. L'imprégnation des résines est réalisée à l'aide d'un CitoVac (Struers), qui est un appareil commercial permettant de verser une résine sur des échantillons sous vide, ce qui limite la formation de bulles d'air. Les échantillons sont placés dans cet appareil et mis sous vide pendant environ 1 h. Pendant ce temps la résine epoxy est préparée en mélangeant 15 mL d'EPON (Epoxy Embedding Medium), 13 mL de MNA (Methyl-5-norbornene-2,3-dicarboxylic anhydride) et 0,225 mL de DMP30 (2,4,6-Tris(diméthylaminométhylphénol) (tous ces produits proviennent de Sigma Aldrich) dans un ballon sous vide pendant 30 min. Une fois la résine prête, elle est versée sous vide sur les tapis. Deux cycles de vide sont ensuite réalisés avec le CitoVac, et les échantillons sont ensuite placés dans une étuve thermostatée à 60 °C pendant 24 H (Figure 22a). Enfin à l'aide d'une polisseuse ESC 200 GTL (ESCIL) les échantillons sont amincis (aussi bien en épaisseur qu'en largeur) au maximum avec un premier disque très abrasif, puis polis progressivement avec des disques aux grains de plus en plus fin (cette étape est particulièrement importante pour la préparation par sonde ionique focalisée (ou FIB en anglais pour Focused Ion Beam)) (Figure 22b). Pour mettre en résine 5 échantillons et les usiner correctement, il faut compter quasiment une semaine de préparation.

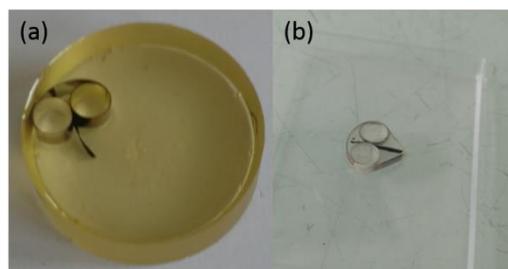


Figure 22: Echantillon mis en résine avant (a) et après polissage (b)

b) Découpe par microtome

Le microtome est un appareil qui permet de découper des échantillons en lame mince d'une épaisseur allant jusqu'à la dizaine de nm, à l'aide de couteaux spécifiques. Concrètement le couteau est immobile, et l'échantillon est fixé sur un bras articulé qui va faire des rotations en s'approchant pas à pas du couteau.

Un microtome Leica EM UC7 (collaboration avec CIMEX, école polytechnique) (Figure 23a) a été utilisé pour la préparation des échantillons, avec deux couteaux diamants de la marque Diatome : le trim 45 (Figure 23b) pour la préparation et l'ultra 45 ° (Figure 23c) pour la récolte. La préparation commence par une découpe d'une petite pyramide tronquée dans la résine (à un endroit où l'interface Al/VACNT est présente). Cet échantillon est ensuite collé sur le bras articulé du microtome. L'échantillon est d'abord découpé avec un premier couteau de « préparation » (trim 45) afin de tronquer la pyramide perpendiculairement à son axe vertical, puis parallèlement à chacune de ces faces afin de réduire la taille de l'échantillon pour obtenir la dimension voulue et faciliter la découpe finale, afin d'obtenir un échantillon schématisé en Figure 23a. Ensuite un couteau de « récolte » (ultra 45 °) est utilisé, il a la particularité de pouvoir se remplir d'eau afin de récupérer plus facilement les lames minces, par effet de capillarité. Cette opération, schématisée en Figure 23b, permet d'obtenir la lame mince avec une épaisseur allant de 10-100 nm environ.-La préparation d'un échantillon avec cette méthode est assez longue, il faut compter environ une demi-journée par échantillon.

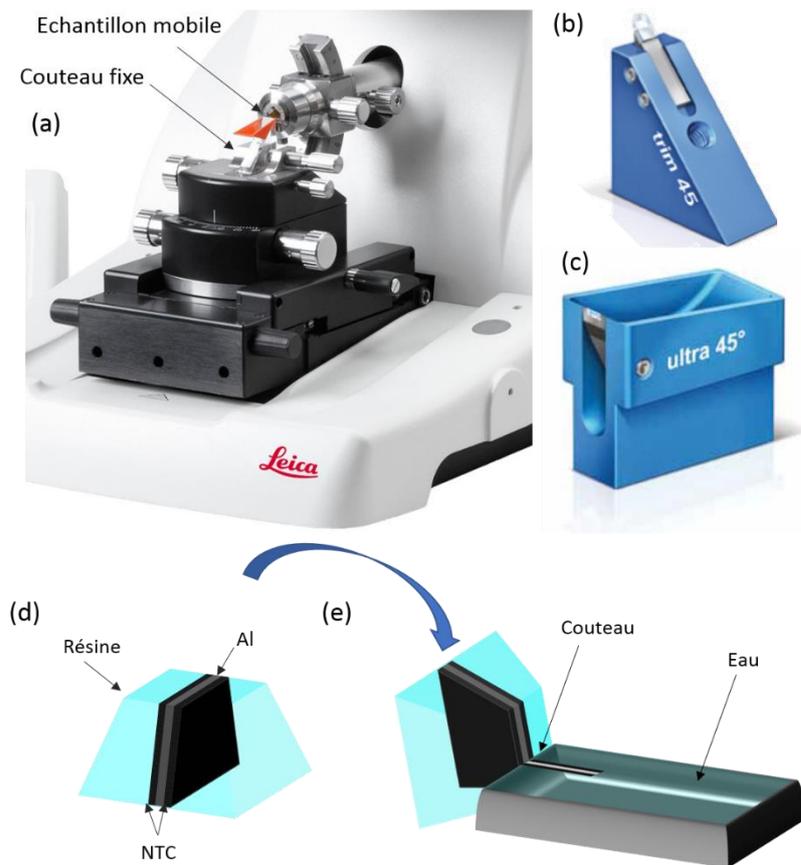


Figure 23: (a) Microtome ; couteau diamant de (b) « préparation » et de (c) « récolte » ; (d) Schéma de l'échantillon après la première phase de découpe ; (e) Représentation de la découpe finale de l'échantillon.

c) Découpe par sonde ionique focalisée (FIB)

Le FIB est un instrument dont le fonctionnement ressemble à celui du MEB, où le faisceau d'électrons est remplacé par un faisceau d'ion focalisé (du gallium par exemple). Ce type de faisceaux va pulvériser les atomes à la surface de la matière, ce qui permet d'usiner un matériau avec une précision micro voir nanométrique. Pour cette application il est très souvent couplé à un MEB afin de pouvoir observer l'échantillon. De plus, il est aussi capable de déposer un matériau par EBID (Electron Beam-Induced Deposition), qui est un dépôt chimique en phase vapeur assisté par FIB : un gaz précurseur est balayé par le faisceau d'ion, ce qui va le décomposer et le métal non volatil va rester à la surface de l'échantillon. Par exemple il est possible de déposer du platine à partir de gaz comme le $C_5H_5Pt(CH_3)_3$.

Les lames minces ont été réalisées sur un FIB FEI Scios (équipement TEMPOS, plateforme NanoTEM, C2 N Marcoussis). Les étapes du processus de préparation sont les suivantes : marquer et protéger la zone d'intérêt avec un dépôt de platine, creuser autour de cette zone, découper et extraire la lame mince, la coller à la grille MET et enfin l'amincir pour atteindre environ 100 nm d'épaisseur. Lors de la première étape, il faut sélectionner la future zone de prélèvement et la protéger par le dépôt d'une bande de platine (Figure 24a) ($L=20\ \mu m$, $l=2\ \mu m$, $e=2\ \mu m$), cela permet également de mieux la repérer et d'augmenter la conductivité (et donc de faciliter la mise au point, rendue difficile par le caractère isolant de la résine). Ensuite la matière de part et d'autre de la zone de prélèvement est abrasée (avec une petite distance de sécurité) par un faisceau relativement intense ($I=3\ nA$), puis les creux ($L=25\ \mu m$, $l=16\ \mu m$, $p\cong 8\ \mu m$) sont élargis progressivement avec un faisceau un peu moins intense ($I=1\ nA$) jusqu'à la zone marquée (Figure 24b). Dans une deuxième étape, une découpe en forme de J est d'abord effectuée (« J-cut »), ensuite la lame est collée au micromanipulateur avec un dépôt de platine (Figure 24d), puis la découpe du J est finalisée de façon à pouvoir extraire la lame (Figure 24e). L'échantillon ainsi prélevé peut être collé avec du platine sur une « grille » MET adaptée, qui est un support avec plusieurs plots en cuivre où l'on peut fixer les lames minces (Figure 24f). Une fois l'échantillon désolidarisé du micromanipulateur (Figure 24g, on vient amincir progressivement la lame en biseau, afin d'éviter le recourbement de la lame, avec un faisceau de plus faible intensité pour ne pas abimer la zone d'intérêt. La lame est alors prête pour l'analyse TEM/EDX (Figure 24h). La préparation d'un échantillon avec cette technique demande au moins 2 heures.

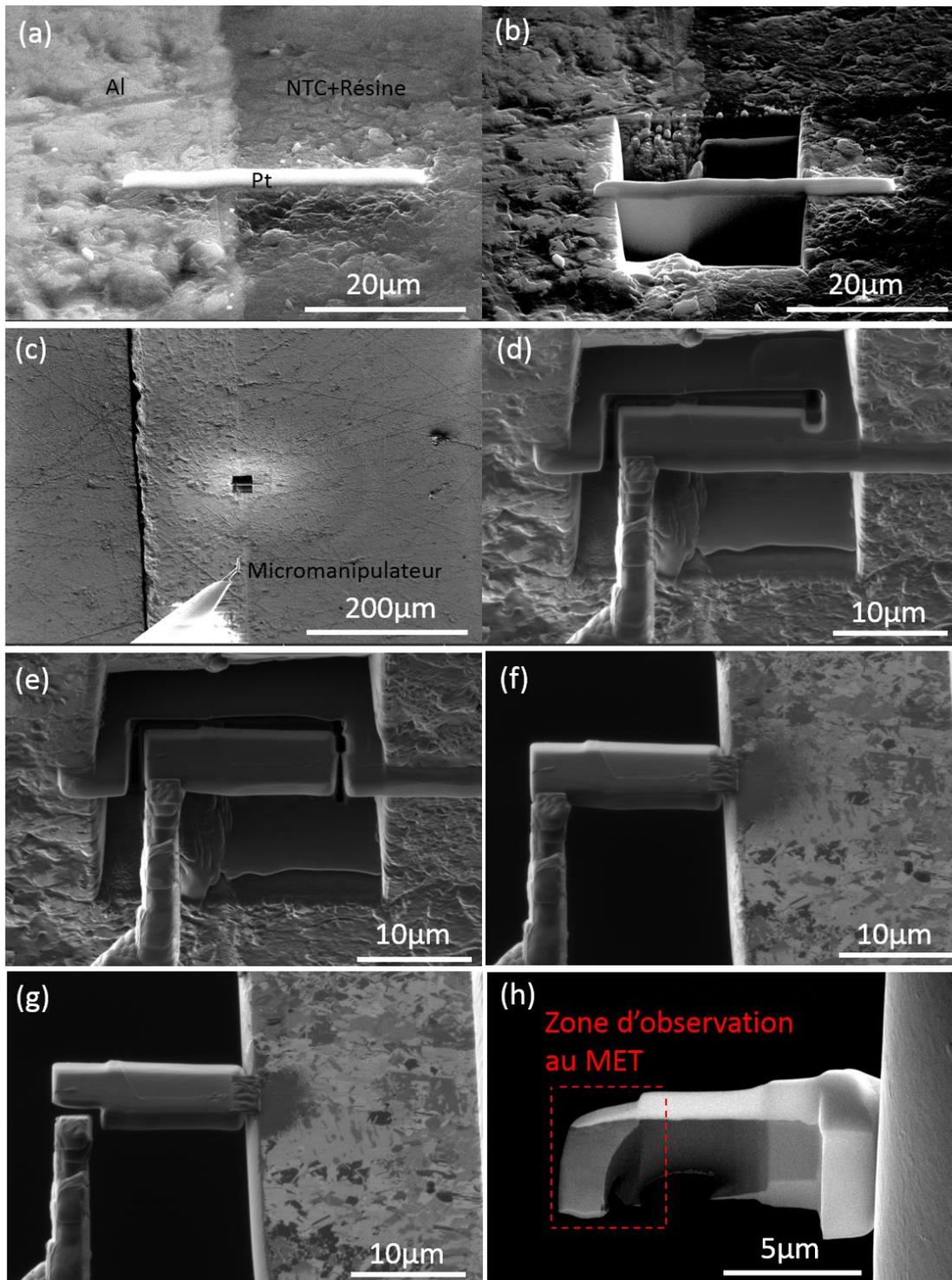


Figure 24: (a) Dépôt d'une couche de Pt sur la zone à prélever ; (b) Creux créés par l'abrasion des deux zones l'entourant ; (b-e) Découpe et prélèvement de la lame mince ; (f-g) Dépôt de la lame mince sur la « grille » MET ; (h) Amincissement de la lame

2.4.2. Analyse STEM/EDX

Comme pour le MEB, il est possible de rajouter un détecteur EDX à un TEM, mais cela nécessite un mode de fonctionnement différent. Pour rappel, l'interaction électron/matière émet entre autres des rayons X qui peuvent être analysés avec la microanalyse X par sélection d'énergie (EDX). L'énergie du rayon X émis est caractéristique des différences de niveaux d'énergie des atomes, ce qui permet de

remonter à la nature des atomes ciblés. En TEM, le faisceau est réparti sur tout l'échantillon en même temps, ce qui ne serait pas compatible avec cette technique. En effet, tous les atomes émettraient des rayons X au même moment et il ne serait pas possible de cartographier leur position. C'est pour cela qu'il est nécessaire de passer en Scanning TEM (STEM), où le faisceau est très focalisé et effectue un balayage sur l'échantillon, ainsi chaque rayon X émis est lié à une position précise du faisceau et la cartographie chimique de l'échantillon est possible.

Pour réaliser ces analyses, un MET FEI Titan Themis équipé d'un détecteur EDX « Super-X » (équipement TEMPOS, plateforme NanoTEM, C2 N Marcoussis) a été utilisé. On a travaillé avec une tension de 200 kV, et un grossissement de 115 kX pour une « vue d'ensemble », et à 640 kX pour avoir une image plus précise de l'interface et des particules. L'interface d'échantillons issus de synthèses de durée différente ou de recuit, ainsi que d'Al brut pour référence, a été observée.

2.5. Analyse de la rugosité de l'aluminium avec un profilomètre à contact

Le profilomètre à contact est un instrument permettant de mesurer le relief d'une surface, afin d'en déterminer par exemple la rugosité. Une pointe de diamant en contact avec la surface de l'échantillon, va se déplacer sur la surface et enregistrer pour chaque position horizontale de la pointe (x), sa position verticale (z), ce qui permet d'obtenir un profil $z=f(x)$. Ce profil permet de calculer la moyenne arithmétique des écarts à la ligne moyenne (R_a), ou l'écart quadratique moyen (R_q) qui prend en compte les écarts au carré par rapport à la ligne moyenne.

Nous avons utilisé un profilomètre Alpha Step D-100 de KLA Tencor (Nawatechnologies), afin d'évaluer la rugosité de nos différents substrats d'aluminium. La mesure est effectuée sur une distance de 1 mm. Les résultats donnés sont issus de la moyenne de 5 mesures.

3. Références

- [1] C. P. Deck et K. Vecchio, « Prediction of carbon nanotube growth success by the analysis of carbon–catalyst binary phase diagrams », *Carbon*, vol. 44, n° 2, p. 267-275, févr. 2006.
- [2] V. Heresanu *et al.*, « Nature of the Catalyst Particles in CCVD Synthesis of Multiwalled Carbon Nanotubes Revealed by the Cooling Step Study », *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, n° 19, p. 7371-7378, mai 2008.
- [3] P. Landois *et al.*, « In situ time resolved wide angle X-ray diffraction study of nanotube carpet growth: Nature of catalyst particles and progressive nanotube alignment », *Carbon*, vol. 87, p. 246-256, juin 2015.
- [4] M. Pinault, V. Pichot, H. Khodja, P. Launois, C. Reynaud, et M. Mayne-L’Hermite, « Evidence of Sequential Lift in Growth of Aligned Multiwalled Carbon Nanotube Multilayers », *Nano Lett.*, vol. 5, n° 12, p. 2394-2398, déc. 2005.
- [5] M. Delmas, M. Pinault, S. Patel, D. Porterat, C. Reynaud, et M. Mayne-L’Hermite, « Growth of long and aligned multi-walled carbon nanotubes on carbon and metal substrates », *Nanotechnology*, vol. 23, n° 10, p. 105604, mars 2012.
- [6] C. Castro, M. Pinault, D. Porterat, C. Reynaud, et M. Mayne-L’Hermite, « The role of hydrogen in the aerosol-assisted chemical vapor deposition process in producing thin and densely packed vertically aligned carbon nanotubes », *Carbon*, vol. 61, p. 585-594, sept. 2013.
- [7] C. Castro, « Mécanismes de croissance de nanotubes de carbone alignés: relation catalyseur-nanotube », Université Paris Sud-Paris XI, 2009.
- [8] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, et A. Jorio, « Raman spectroscopy of carbon nanotubes », *Phys. Rep.*, vol. 409, n° 2, p. 47-99, mars 2005.
- [9] Y. C. Choi, K.-I. Min, et M. S. Jeong, « Novel Method of Evaluating the Purity of Multiwall Carbon Nanotubes Using Raman Spectroscopy », *J Nanomater.*, vol. 2013, p. 2:2–2:2, janv. 2013.
- [10] L. Bokobza et J. Zhang, « Raman spectroscopic characterization of multiwall carbon nanotubes and of composites », *Express Polym. Lett.*, vol. 6, n° 7, p. 601-608, 2012.
- [11] T. Jawhari, A. Roid, et J. Casado, « Raman spectroscopic characterization of some commercially available carbon black materials », *Carbon*, vol. 33, n° 11, p. 1561-1565, janv. 1995.
- [12] J. H. Lehman, M. Terrones, E. Mansfield, K. E. Hurst, et V. Meunier, « Evaluating the characteristics of multiwall carbon nanotubes », *Carbon*, vol. 49, n° 8, p. 2581-2602, juill. 2011.
- [13] Z. Y. Chen, J. P. Zhao, T. Yano, T. Ooie, M. Yoneda, et J. Sakakibara, « Observation of sp³ bonding in tetrahedral amorphous carbon using visible Raman spectroscopy », *J. Appl. Phys.*, vol. 88, n° 5, p. 2305-2308, août 2000.
- [14] A. C. Ferrari et J. Robertson, « Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamondlike carbon », *Phys. Rev. B*, vol. 64, n° 7, p. 075414, juill. 2001.
- [15] R. A. DiLeo, B. J. Landi, et R. P. Raffaele, « Purity assessment of multiwalled carbon nanotubes by Raman spectroscopy », *J. Appl. Phys.*, vol. 101, n° 6, p. 064307, mars 2007.
- [16] J. van den Brand, W. G. Sloof, H. Terryn, et J. H. W. de Wit, « Correlation between hydroxyl fraction and O/Al atomic ratio as determined from XPS spectra of aluminium oxide layers », *Surf. Interface Anal.*, vol. 36, n° 1, p. 81-88, janv. 2004.
- [17] T. L. Barr, S. Seal, Li Mei Chen, et Chi Chang Kao, « A new interpretation of the binding energies in X-ray photoelectron studies of oxides », *Thin Solid Films*, vol. 253, n° 1, p. 277-284, déc. 1994.
- [18] M. Huard *et al.*, « Vertically aligned carbon nanotube-based composite: Elaboration and monitoring of the nanotubes alignment », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 131, n° 1, p. n/a-n/a, janv. 2014.

Chapitre III :
Développement de la
croissance de NTC
verticalement alignés sur Al à
basse température avec
acétylène

III. Développement de la croissance de NTC verticalement alignés sur Al à basse température avec acétylène

Pour produire des NTC verticalement alignés sur aluminium dans une optique de transposition à l'échelle industrielle, un procédé de croissance en une étape à basse température et à pression atmosphérique, s'avère intéressante en termes de mise en œuvre et de coût. De plus ce procédé doit être compatible avec l'utilisation de supports commerciaux à base d'aluminium sans avoir à préparer spécifiquement la surface. L'analyse de l'état de l'art (chapitre I) montre que très peu d'études sont publiées sur ce sujet. La compréhension des phénomènes mis en œuvre lors de la croissance des NTC à basse température sur de tels substrats d'aluminium et les résultats obtenus sont assez limités, notamment en termes de hauteur et de vitesse de croissance. Par conséquent une étude paramétrique systématique s'impose de façon à identifier les paramètres de synthèse discriminants pour obtenir des tapis de NTC verticalement alignés présentant une morphologie, une hauteur et une pureté convenables pour une exploitation industrielle.

Cette étude se décompose en trois grandes parties. La première partie est une étude systématique qui permettra d'identifier les paramètres de synthèse les plus influents et de les optimiser pour obtenir des tapis de NTC les plus propres possibles avec une vitesse de croissance la plus grande possible. Lors de cette étude, nous avons fait varier les quatre paramètres suivants : la température, le rapport entre la quantité de fer (issue du ferrocène) et de carbone (issue de l'acétylène) (noté Fe/C), le temps de résidence, et la composition du mélange gazeux. La durée de synthèse sera toujours de 20 min pour cette partie. Les paramètres optimisés serviront de base à la suite des travaux, mais aussi au transfert du procédé à une échelle industrielle. Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, cette optimisation se fera dans une zone limitée du réacteur afin de laisser un maximum de temps au ferrocène pour se décomposer et former des particules à base de fer en phase gazeuse. Dans une deuxième partie, l'homogénéité de la croissance tout le long du réacteur, toujours pour des durées de synthèse de 20 min sera étudiée. Enfin, dans une dernière partie, nous chercherons à contrôler la hauteur des tapis de NTC alignés en faisant varier la durée des synthèses.

1. Etude de l'influence de la phase réactive et du temps de résidence à 580 et 615 °C

L'objectif de cette étude est d'identifier et d'optimiser les paramètres les plus influents sur la croissance des NTC. Dans toute cette partie, les durées de synthèse seront de 20 min. Par conséquent, les hauteurs et les vitesses de croissance moyennes seront proportionnelles.

Les principaux critères retenus afin d'évaluer les NTC formés sont la qualité de leur alignement et leur hauteur (par MEB), ainsi que les masses surfaciques et volumiques (par pesée). Le diamètre (par MET) et la qualité structurale des NTC (par Raman) seront aussi discutés. Enfin le rendement de conversion de l'acétylène (notée $R(\text{acétylène})$), qui donne une indication sur l'efficacité du procédé de synthèse, sera aussi évaluée et discuté dans cette partie.

1.1. Etude préliminaire

1.1.1. Etat de surface de l'aluminium

Des images MEB de la surface des trois types d'aluminium (le C60, le S95 et le So95) utilisés sont présentées en Figure 25a. La surface de tous les substrats est assez imparfaite : des rainures sont aussi observées sur les images à plus faible grandissement et à fort grandissement des aspérités de quelques centaines de nanomètres sont observés. Les taches noires sur le So95 se forment pendant l'observation, sous l'effet du faisceau d'électrons du MEB, probablement à cause d'évacuation de charges plus difficiles en raison de l'épaisseur de la couche d'alumine plus importante et donc plus isolante.

Chapitre III : Développement de la croissance de VACNT sur Al à basse température avec acétylène

Les mesures de rugosité à la surface (Figure 25b) confirment l'importante rugosité observée au MEB. L'écart à la moyenne (R_a) est quasiment identique sur C60 et S95 (respectivement de 226 et 233 nm), et un peu plus important sur So95 (278 nm). L'écart quadratique (R_q) donne un poids plus important aux grandes aspérités. Par conséquent si à R_a équivalent, une surface a un R_q plus important, cela signifie qu'elle est globalement plus lisse mais avec des creux plus grands. R_q étant quasiment équivalent sur C60 et S95 (287 et 299 nm respectivement), cela signifie qu'en terme de rugosité les deux substrats sont très comparables.

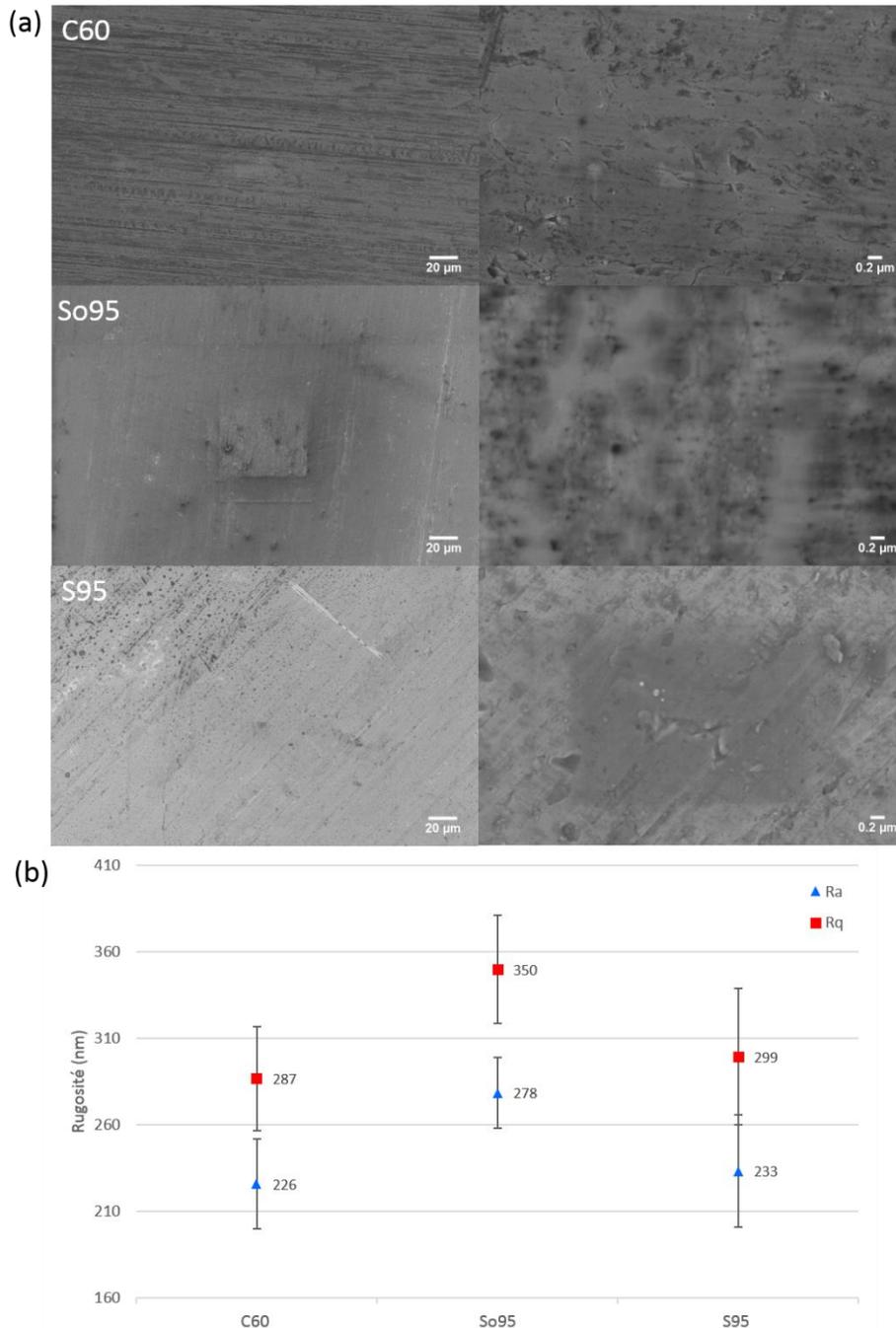


Figure 25 : (a) Images MEB de la surface des substrats d'aluminium et (b) mesure de rugosité (R_a/R_q : écart moyen arithmétique/ géométrique, par rapport à la ligne moyenne de la rugosité)

Chapitre III : Développement de la croissance de VACNT sur Al à basse température avec acétylène

1.1.2. Faisabilité de la croissance de NTC verticalement alignés sur aluminium à basse température et premiers résultats

Lors de précédents travaux au laboratoire, l'acétylène a déjà été utilisé comme alternative au toluène pour des croissances sur silicium et quartz à plus haute température (850 puis 700 °C) [1]. Les paramètres optimisés dans ces conditions ont été transposés sur aluminium à 580 °C (Tableau 2, avant dernière colonne). Ces conditions ont permis de synthétiser des tapis de NTC verticalement alignés sur le C60 (Figure 26a), avec des vitesses de croissance de l'ordre de 1 µm/min, qui sont au niveau de l'état de l'art pour un procédé en une étape. L'alignement des NTC est assez bon (Figure 26b), et les analyses MET confirment la morphologie tubulaire (Figure 26c).

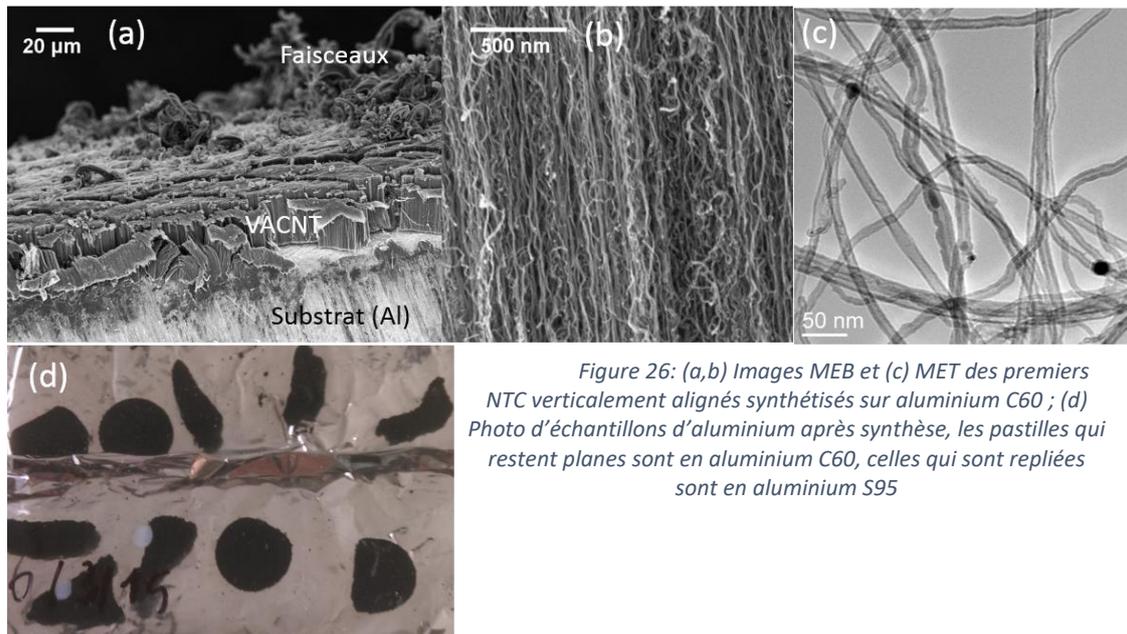


Figure 26: (a,b) Images MEB et (c) MET des premiers NTC verticalement alignés synthétisés sur aluminium C60 ; (d) Photo d'échantillons d'aluminium après synthèse, les pastilles qui restent planes sont en aluminium C60, celles qui sont pliées sont en aluminium S95

Cependant dans ces conditions, des faisceaux de NTC (qui seront décrits plus en détail dans la partie suivante) sont observés au-dessus des tapis (Figure 26a), ce qui pourrait poser des problèmes pour recouvrir ces NTC de matériaux pseudo-capacitifs pour l'application supercondensateur (voir chapitre 1) en modifiant l'accessibilité de l'espace inter tube des NTC constituant le corps du tapis de NTC verticalement alignés. De plus, dans ces mêmes conditions, les pastilles en S95 se replient complètement sur elles-mêmes (Figure 26d). Si on observe ces pastilles par MEB, la croissance devient tellement chaotique qu'on ne distingue plus vraiment de tapis continu. Il est donc nécessaire de trouver des conditions qui permettent d'obtenir uniquement des NTC verticalement alignés sans modification notable de la planéité des pastilles d'Al et de leur fonctionnalité future en tant que collecteur de courant.

1.1.3. Première étude paramétrique

Un premier scan rapide a été effectué sur les paramètres suivants : le débit total (de 0,1 à 1,03 L/min), l'injection de T/F (de 10 mg/min à 60 mg/min) et la concentration en acétylène (de 3 % à 30 %). Les conditions détaillées sont résumées dans le Tableau 2. Chaque colonne correspond à une synthèse. Le temps de résidence est calculé à partir du débit total comme cela a été décrit au chapitre 2. Pour chaque gaz, son débit est donné dans la ligne supérieure et sa concentration dans le mélange gazeux (en % volumique) est donnée dans la ligne inférieure. Comme cela a été décrit au chapitre 2, le rapport Fe/C se calcule à partir du débit d'acétylène et de T/F, ainsi que de la concentration en ferrocène de cette dernière solution. Les synthèses sont classées selon le rapport Fe/C croissant.

Chapitre III : Développement de la croissance de VACNT sur Al à basse température avec acétylène

Tableau 2: Paramètres des synthèses évalués lors de l'étude préliminaire pour une durée de 20 min

T (°C)	580					
Débit gaz (L/min)	0,33	1	0,2	0,33	1	0,1
Temps de résidence (s)	10,1	3,4	16,9	10,1	3,3	33,8
C (Ar) (L/min et %vol.)	0,18	0,55	0,08	0,18	0,68	0,06
	55%	55%	40%	55%	68%	55%
C (H ₂) ((L/min et %vol.)	0,10	0,30	0,06	0,10	0,29	0,03
	30%	30%	30%	30%	29%	30%
C (C ₂ H ₂) ((L/min et %vol.)	0,05	0,15	0,06	0,05	0,03	0,02
	15%	15%	30%	15%	3%	15%
Débit T/F (mg/min)	10	60				
C (ferrocène) (%mas.)	10%					
Fe/C (%mas.)	0,6%	1,0%	3,1%	4,0%	4,7%	10,4%

Des images MEB représentatives des NTC synthétisés avec les différents rapport Fe/C, ainsi que l'évolution des hauteurs et des masses sont présentées en Figure 27. La croissance ayant lieu sur les 2 faces de la pastille, les deux hauteurs correspondantes sont reportées.

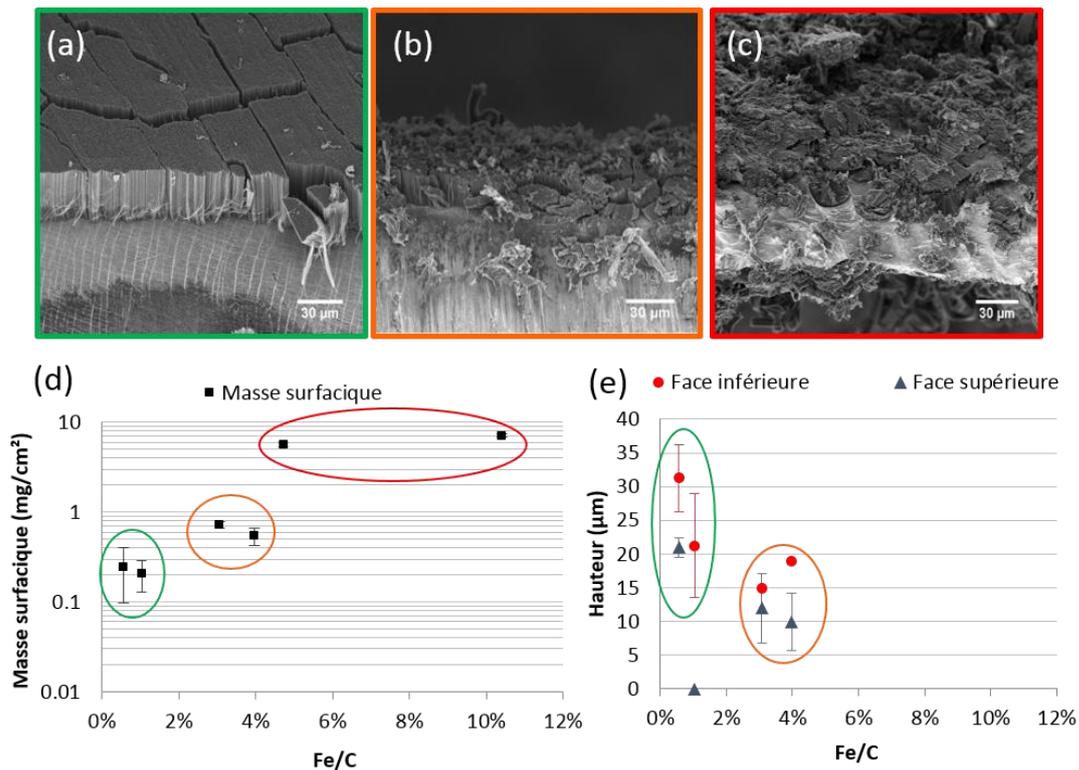


Figure 27: Images MEB de NTC verticalement alignés synthétisés avec rapport Fe/C de (a) 0,6 %, (b) 4 % et (c) 4,7 %. Influence du rapport Fe/C sur la masse surfacique de produits formés (d) et (e) sur la hauteur des tapis pour des synthèses de 20 min (les images, les masses et hauteurs proviennent d'un échantillon de S95)

Ces expériences ont permis de mettre en évidence l'influence du rapport Fe/C sur la formation des faisceaux. Pour des rapports Fe/C faible (<1 %), quasiment aucun faisceau n'est observé au-dessus des tapis (Figure 27a). Pour des rapports Fe/C intermédiaires (entre 1 et 4 %) une quantité de faisceaux importante est observée sur les tapis (Figure 27b), mais les pastilles ne se déforment pas. Enfin pour des rapports Fe/C élevées (>4 %), les pastilles se replient (Figure 26d), la quantité de faisceaux

augmente encore et l'on n'observe plus de tapis continu de NTC verticalement alignés (Figure 27c). La masse surfacique moyenne de produit formé, ainsi que la hauteur moyenne sur les deux faces des pastilles en fonction du rapport Fe/C sont présentées en Figure 27d-e. La masse surfacique augmente très fortement avec l'augmentation du rapport Fe/C : de 0,2 mg/cm² pour des faibles rapports à plus de 7 mg/cm² pour des forts rapports (Figure 27d), alors que dans le même temps la hauteur des tapis diminue (Figure 27e). Les hauteurs n'ont pas pu être mesurées sur les échantillons avec un fort rapport Fe/C, car l'on ne distingue pas clairement de tapis. En résumé, plus le rapport Fe/C augmente, plus le nombre de faisceaux est important, plus les masses sont importantes, alors que les hauteurs diminuent.

Dans les conditions sans faisceaux (avec un faible rapport Fe/C), la croissance est nulle sur la face supérieure, mais elle est de l'ordre de 20 µm sur l'autre face pour la deuxième expérience (Figure 27e). Cela peut s'expliquer par le temps de résidence trop court (3 s) qui ne permet pas aux précurseurs de se décomposer efficacement. Sur la face inférieure, un effet de micro-confinement permet d'augmenter localement le temps de résidence trop court, et d'obtenir un tapis. Mais ce dernier est plus irrégulier en termes de hauteur et plus court. Cet effet de confinement a déjà été observé dans la littérature par *Kukovitsky et al.*, dans un espace restreint au-dessus du substrat [2].

Globalement, la structure des NTC, les hauteurs des tapis et les masses moyennes sont très similaires sur le C60 et le S95. Par conséquent, dans la suite nous présenterons uniquement les résultats sur S95, et ceux sur C60 seront reportés en annexe 1. La seule exception à cela est pour les forts rapports Fe/C (>4 %), où le S95 se replie contrairement au C60, et il prend plus de masse. Mais ce type de conditions extrêmes non propices à la formation d'un tapis de NTC verticalement alignés sans faisceau sera écarté dans la suite.

Le comportement du So95 est très différent des deux autres substrats. Dans des conditions où le rapport Fe/C reste inférieur à 4 %, quasiment aucune croissance n'est observée sur ce substrat : la pastille reste grise (Figure 28a) et sa masse n'évolue pas. Si l'on observe l'échantillon au MEB, quelques NTC sont observés, mais ils poussent uniquement dans des fissures du substrat (Figure 28b). Dans les cas où le rapport Fe/C est très élevé (>4 %), il a une prise de masse similaire à celle du S95. Ces différences de croissance entre les deux types d'aluminium seront rediscutées à travers les analyses à l'interface substrat/NTC dans le chapitre suivant.

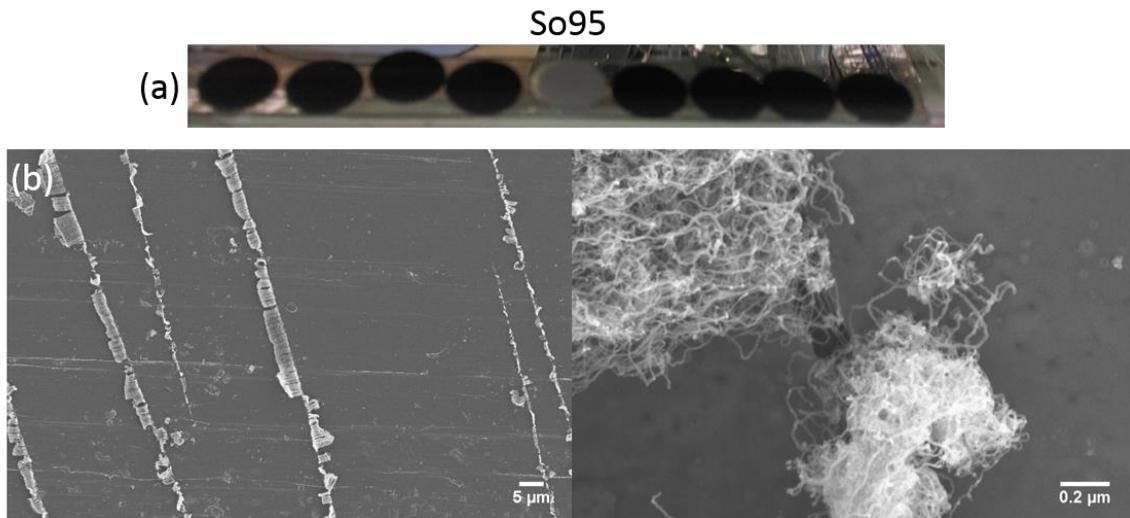


Figure 28: (a) Photo de pastilles après synthèse, le substrat en So95 reste gris ; (b) Images MEB de ce substrat, où quelques NTC poussent dans les fissures

1.1.4. Nature et formation des faisceaux

Des images MEB des faisceaux, qui sont nommés ainsi en raison de leur forme allongée, sont présentées en Figure 29. Ces images montrent qu'ils sont très probablement composés essentiellement de NTC alignés présentant un axe de croissance privilégié. La présence de faisceaux sur le sommet des NTC verticalement alignés a déjà été reportée dans la littérature par *Dörfler et al.* et *C. Singh et al.* [3], [4]. Ils constatent que les faisceaux commencent à se former pour des durées de synthèse importantes (>50 min). Dans notre cas, sur certains d'entre eux, une fine paroi d'alumine (d'après des analyses EDX) est observée (entourée en rouge sur la Figure 29) au milieu de ces faisceaux. Il semblerait que des phénomènes de surface seraient capables de provoquer le détachement de morceaux de la couche d'alumine native présente en surface d'Al, et que les faisceaux pourraient ensuite croître des deux côtés.

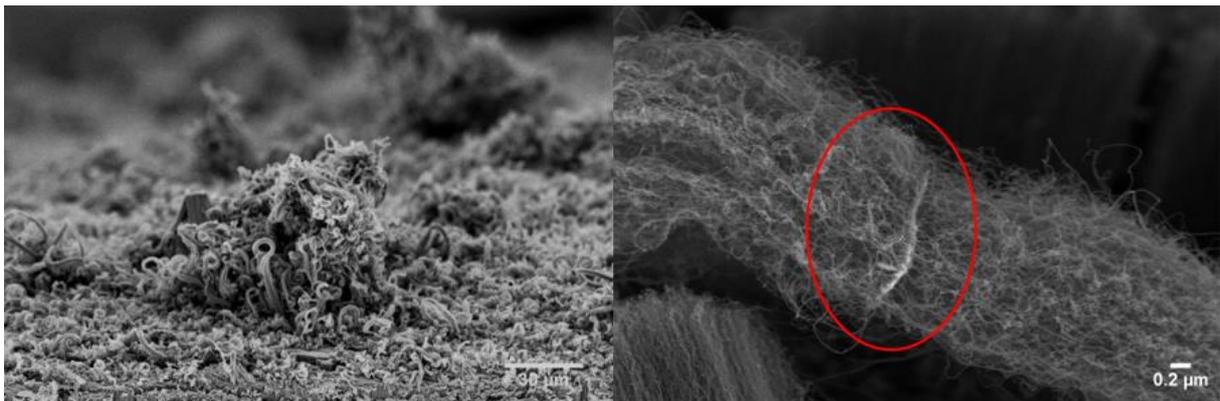


Figure 29: Images MEB de faisceaux sur un tapis de NTC à gauche, avec à droite un zoom sur un faisceau : la couche blanche entourée contient de l'aluminium et de l'oxygène, c'est donc une couche d'alumine qui s'est détachée

L'observation du dessous de tapis décollés montre effectivement que dans les conditions où des faisceaux se forment, des déformations importantes sont observées sous les tapis (Figure 30a), alors que dans les conditions où il y a peu de faisceaux, le dessous des tapis est très régulier (Figure 30b).

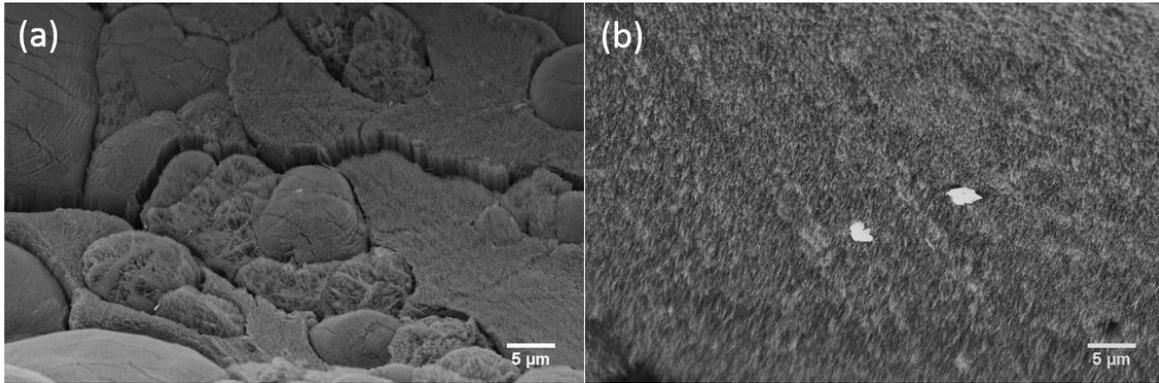


Figure 30: Images MEB de la base de tapis décollés, synthétisés avec un rapport Fe/C de (a) 5 % ; (b) 0,5 %

L'interprétation de ces phénomènes serait la suivante. L'aluminium utilisé est très rugueux, ce qui peut conduire à une accumulation importante de fer dans ces rugosités (Figure 25), qui est d'autant plus marquée que le rapport Fe/C est important. Cela va très localement augmenter l'activité catalytique, qui sera en plus exacerbée par effet de micro-confinement. Cet effet de confinement a déjà été observé dans la littérature par *Kukovitsky et al.*, qui ont constaté une production de NTC (non-alignés dans ces travaux) plus importante dans les micro-creux issus de la porosité du substrat [5]. Cette croissance beaucoup plus importante peut créer des contraintes mécaniques, qui cumulées aux contraintes thermiques, provoquent des détachements de la couche d'alumine. Ces contraintes vont jusqu'à complètement déformer les substrats dans des cas extrêmes (Figure 26d).

Afin de déterminer à quel moment de la croissance les faisceaux commencent à se former, et notamment pour ceux qui dépassent le niveau moyen de la surface des tapis, une série d'expériences a été réalisée dans les conditions les plus favorables à la formation de faisceaux (Figure 27c), avec des durées de croissance plus faibles (Figure 31). Si quelques faisceaux peuvent être observés sur les échantillons synthétisés pendant 5 min, une quantité bien plus importante apparaît après 10 min de synthèse, et celle-ci devient encore plus importante après 20 min (Figure 27).

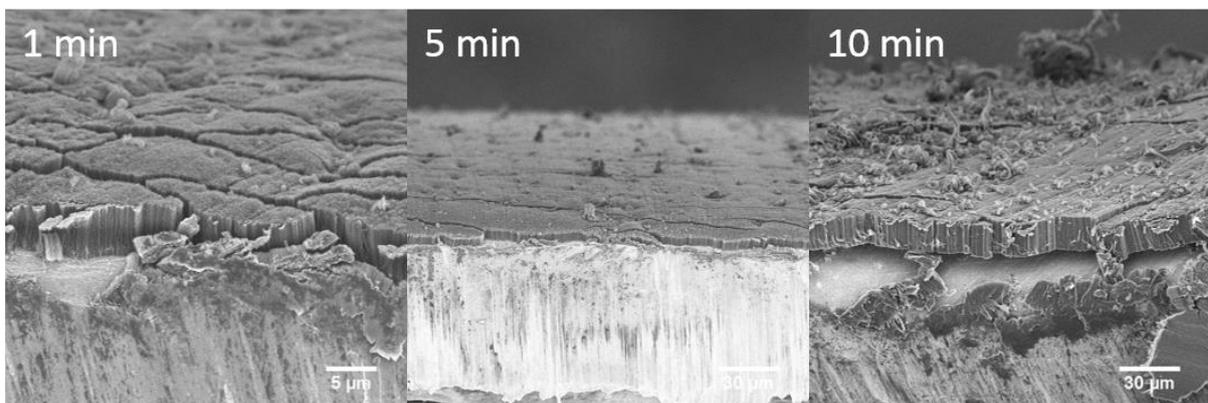


Figure 31: Images MEB de tapis de NTC verticalement alignés synthétisés à différentes durées, dans des conditions très favorables à la formation de faisceaux

1.1.5. Effet de la concentration en fer dans le milieu

Dans cette partie, l'effet du rapport Fe/C sur la pureté des NTC va être étudié. Pour cela deux synthèses ont été analysées par MET et ATG : l'une avec un fort rapport Fe/C et l'autre avec un faible rapport Fe/C (conditions de synthèse résumées dans le Tableau 1).

Chapitre III : Développement de la croissance de VACNT sur Al à basse température avec acétylène

Tableau 3 : Conditions de synthèses des échantillons analysés par MET et ATG

T (°C)	580	
Débit gaz (L/min)	0,333	1,03
Temps de résidence (s)	10	3
C(Ar) (%vol.)	75%	68%
C(H ₂) (%vol.)	10%	29%
C(C ₂ H ₂) (%vol.)	15%	3%
Débit T/F (mg/min)	10	70
C(ferrocène) (%mas.)	10%	
Fe/C (%mas.)	0,6%	4,7%

Les observations MET ont montré que pour des rapports Fe/C importants (>1 %), des particules à base de fer pouvaient être trouvées dans le cœur des tubes (Figure 32a). Pour des rapports Fe/C faibles (<1 %), quasiment aucune particule à base de fer n'est visible dans le cœur des tubes (Figure 32b). De plus, aucun produit secondaire (carbone amorphe, coques carbonées...) n'est observé autour des tubes dans les deux cas.

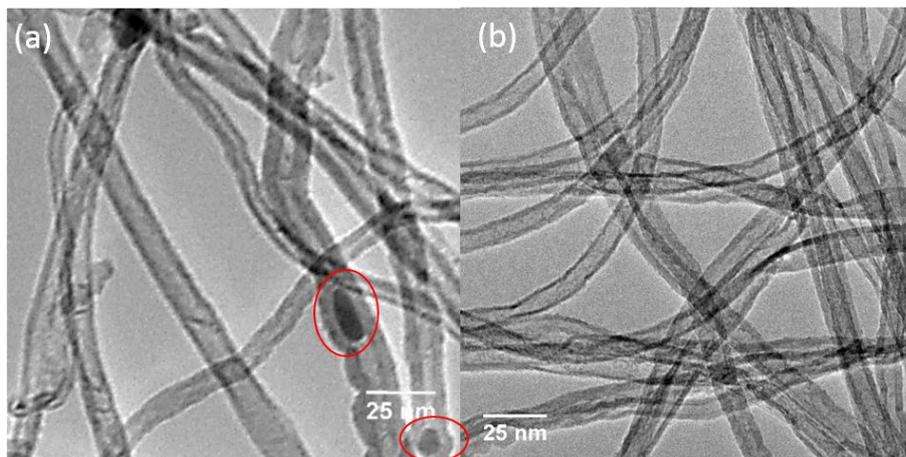


Figure 32: Images MET de NTC synthétisés avec : (a) un fort rapport Fe/C et contenant des particules à base de fer (entourées en rouge) à l'intérieur des tubes et (b) un faible rapport Fe/C

Pour avoir une idée plus quantitative de la quantité de fer contenue dans les tubes, des analyses ATG ont été réalisées. Il faut noter que pour les conditions avec faible rapport Fe/C, la synthèse a été exceptionnellement réalisée sur une bande (de 1 cm de large pour 10 cm de long), afin d'avoir une surface de synthèse plus importante et obtenir une masse de produit suffisante pour réaliser une analyse ATG (environ 10 mg).

Ces analyses en ATG montrent que le taux massique de fer dans les NTC est de 0,58 % pour un rapport Fe/C de 0,6 % comparé à 6,17 % pour un taux Fe/C de 4,7 %. Ces taux de fer mesurés sont en accord avec les observations MET indiquant une fréquence de présence de segments à base de Fe plus importante pour le fort rapport Fe/C. Le taux de fer dans les NTC est identique au rapport Fe/C injecté pour le faible rapport Fe/C, et légèrement plus élevé pour l'autre. Cela confirme qu'en injectant plus de ferrocène, plus de particules à base de fer sont formées et est cohérent avec l'hypothèse de formation des faisceaux avancée précédemment. Les échantillons formés avec un rapport Fe/C faible ont donc une très bonne pureté de 99,4 %.

Chapitre III : Développement de la croissance de VACNT sur Al à basse température avec acétylène

1.1.6. Effet de l'Augmentation de la température

Après ce premier balayage des paramètres de synthèse influençant la croissance des NTC verticalement alignés sur Al réalisé à 580 °C, une augmentation de la température a été envisagée afin d'augmenter les hauteurs. En effet comme nous l'avons vu dans le chapitre bibliographique, la croissance des NTC est un processus thermoactivé, cette augmentation de température devrait conduire à une augmentation de la vitesse de croissance.

Les paramètres de synthèse (dans la première colonne du Tableau 4) permettant d'obtenir des tapis de NTC verticalement alignés sans faisceaux à 580 °C (Figure 33a) ont été appliqués à 600 °C. Cette augmentation de température n'a pas eu les effets escomptés puisque la hauteur des tapis mesurée par MEB est quasiment la même, mais la présence de faisceaux sur les tapis a significativement augmenté (Figure 33b).

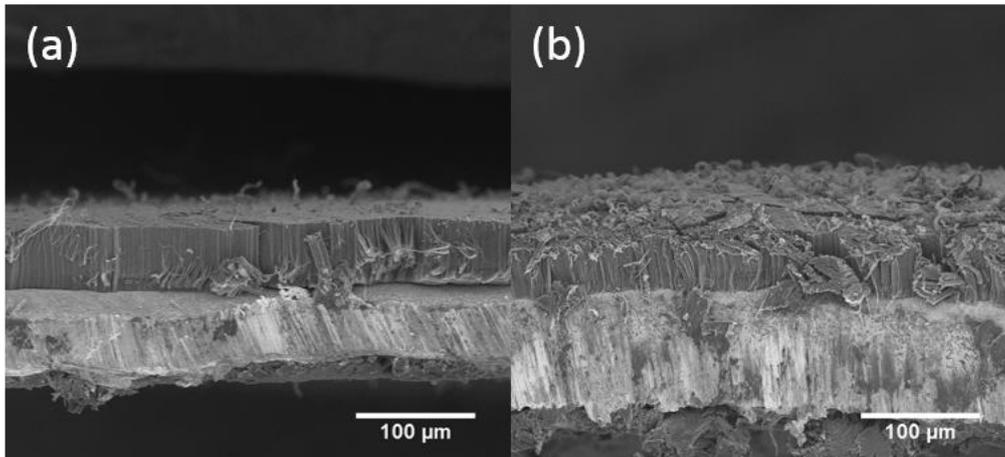


Figure 33: Images MEB d'un tapis synthétisé à (a) 580 °C et (b) 600 °C, tous les autres paramètres étant identiques

1.1.7. Bilan

Cette étude préliminaire a montré que les substrats d'aluminium industriels retenus comme futurs collecteurs de courant des électrodes de supercondensateurs avaient un état de surface très irrégulier et rugueux qui peut avoir un impact sur la croissance, notamment en favorisant des accumulations locales de fer qui conduisent à la formation de faisceaux.

L'étude paramétrique préliminaire effectuée a montré que dans le cas du C60 et du S95, les tendances sont très similaires. Au contraire avec le So95, la croissance est nulle dans des conditions favorables aux deux autres. Par conséquent seuls les résultats obtenus avec le S95 seront présentés dans ce chapitre (ceux sur le C60 figureront en annexe 1).

La première série d'expériences a montré l'importance du rapport Fe/C sur l'arrangement des NTC. Il a été montré qu'il faut le limiter afin de privilégier la croissance de NTC verticalement alignés sans formation de faisceaux. Dans la suite on travaillera donc avec un rapport Fe/C inférieur à 2,5 %. Cette série d'expériences semble aussi montrer qu'il faut garder un temps de résidence assez important (de l'ordre de 10 s) afin d'avoir une croissance sur les deux faces. Ce paramètre sera à nouveau étudié plus en détail dans la suite.

La transposition directe de ces paramètres de synthèse optimisés pour 580 °C ne fonctionnant pas à 600 °C (en termes d'augmentation des hauteurs de NTC verticalement alignés à propriété égale), cela nous a conduit à mener l'étude systématique à 580 °C et à 615 °C, afin de mieux voir l'effet de la température sur la croissance de NTC. Ces deux études seront présentées dans la suite de ce chapitre, afin de voir si des tendances similaires ou non sont communes aux deux températures.

Chapitre III : Développement de la croissance de VACNT sur Al à basse température avec acétylène

1.2. Etude systématique

Pour chaque étude paramétrique, quatre paramètres seront étudiés : le rapport Fe/C, le temps de résidence, la teneur en acétylène et la teneur en hydrogène dans le mélange réactif.

1.2.1. Effet du rapport Fe/C

L'effet de ce paramètre a déjà été discuté à 580 °C dans l'étude préliminaire. Dans cette partie, nous allons étudier son influence à 615 °C entre 0,3 et 2,2 %, en variant uniquement la concentration de ferrocène dans la solution T/F injectée entre 1,25 % et 10 %, tous les autres paramètres restants constant (Tableau 4).

Tableau 4: Conditions de synthèse retenues pour l'étude de l'effet du rapport Fe/C

T (°C)	615			
Débit gaz (mL/min)	100			
Temps de résidence (s)	34			
C (Ar) (%vol. et mL/min)	75%			
	75			
C (H ₂) (%vol. et mL/min)	10%			
	10			
C (C ₂ H ₂) (%vol. et mL/min)	15%			
	15			
Débit T/F (mg/min)	13,5	11	13	11,5
C (ferrocène) (%mas.)	1,25%	2,5%	5%	10%
Fe/C (%mas.)	0,3%	0,5%	1,2%	2,2%

a) Alignement, hauteur et masse des NTC

Pour cette série d'expériences, les hauteurs sont équivalentes sur les deux faces des pastilles d'Al quel que soit le rapport Fe/C, et sont globalement plus élevées qu'à 580 °C (jusqu'à 80 µm au lieu de 40 µm).

Les tendances observées ici à 615 °C sont similaires à celles observées à 580 °C dans l'étude préliminaire. La quantité de faisceaux au sommet des tapis augmente avec le rapport Fe/C (Figure 34a-c). Pour les rapports Fe/C les plus faibles (<1 %), la hauteur et les masses (surfiques et volumiques) varient très peu. Lorsque le rapport Fe/C augmente au-delà de 1 %, les hauteurs ont tendance à diminuer (de 80 µm à moins de 50 µm) alors que les masses (de 1 à plus de 2 mg/cm² en surfique et de 120 à 500 mg/cm³ en volumique) et le rendement de conversion de l'acétylène (de 3,5 % à presque 7 %) augmentent fortement (Figure 34d-e).

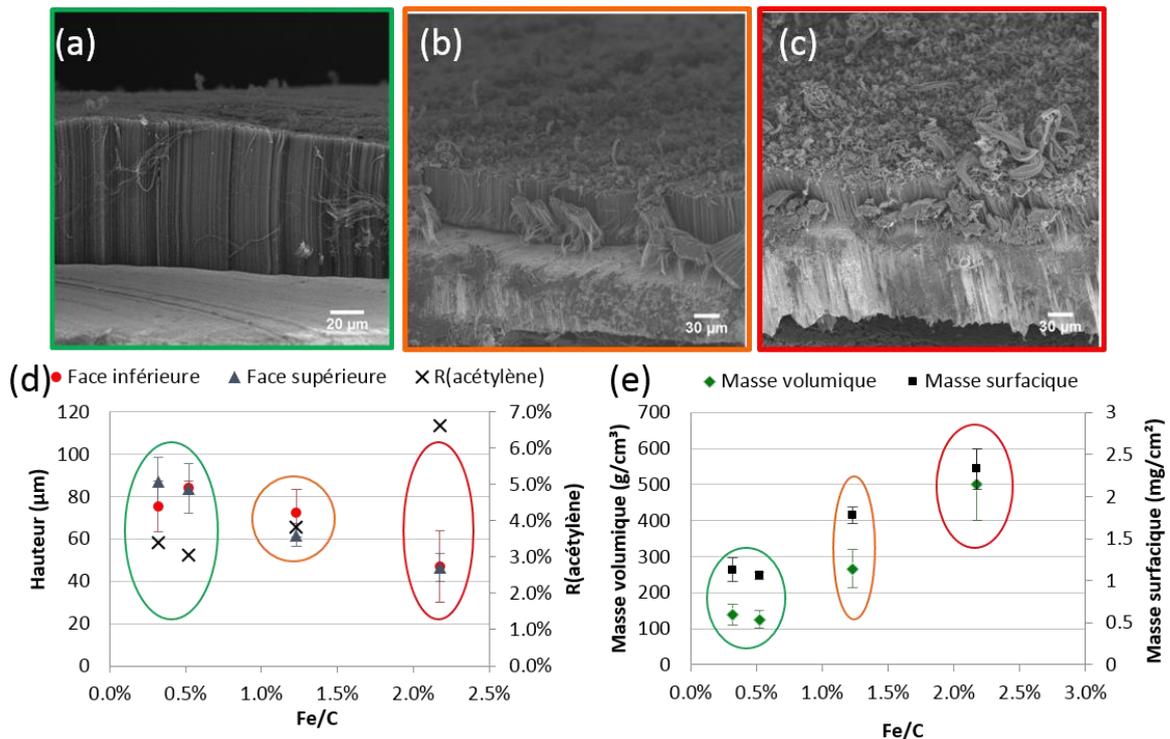


Figure 34 : Images MEB de NTC verticalement alignés synthétisés en 20 min avec un rapport Fe/C (a) 0,5 % ; (b) 1,2 % ; (c) 2,2 %. Influence du rapport Fe/C sur (d) la hauteur des NTC verticalement alignés et le rendement de conversion de l'acétylène ; (e) la masse de NTC produite

b) Diamètre et structure des NTC

Comme cela a déjà été observé dans l'étude préliminaire, des particules à base de fer peuvent se retrouver dans le cœur des tubes pour des rapports Fe/C importants (Figure 35b), ce qui n'est pas le cas pour des rapports faibles (Figure 35a). Globalement, la variation du rapport Fe/C n'a pas d'influence forte sur les diamètres des NTC, seule une légère diminution des diamètres (9 nm au lieu de 10 nm) est observée pour le rapport le plus fort (2,2 %) (Figure 35c).

Les spectres Raman des échantillons sont présentés en Figure 35e. L'on distingue principalement les bandes D et G, ainsi que la bande D3 entre les deux. En plus de ces pics l'on distingue plus loin la bande 2D (cf. chapitre II pour une description plus détaillée des bandes). L'allure de ces spectres est assez semblable. Après déconvolution des spectres en respectant les composantes G, D, D3 et 2D (aussi présentée au chapitre II), l'étude de la largeur de la bande D, des rapport I_D/I_G et I_D/I_{2D} (Figure 35d) apporteront plus d'information. Le rapport I_{D3}/I_G variant assez peu, son évolution ne sera pas suivie dans cette étude.

Chapitre III : Développement de la croissance de VACNT sur Al à basse température avec acétylène

Le rapport I_D/I_G est similaire pour tous les échantillons et est proche de 1,1-1,2, ce qui montre que les NTC sont assez défectueux (Figure 35d). L'évolution de la largeur de la bande D et du rapport I_D/I_{2D} suivent la même tendance. La largeur de la bande D, qui augmente avec la présence de défauts, atteint un minimum de 89 cm^{-1} pour un rapport Fe/C de 0,5 %, et réaugmente dans les autres cas à plus de 100 cm^{-1} . Le rapport I_D/I_{2D} , passe aussi par un minimum de 4,3 pour ensuite ré-augmenter à plus de 5-6. Il y a donc un peu moins de défauts et une organisation à longue distance légèrement meilleure dans les NTC formés avec 0,5 % de Fe/C.

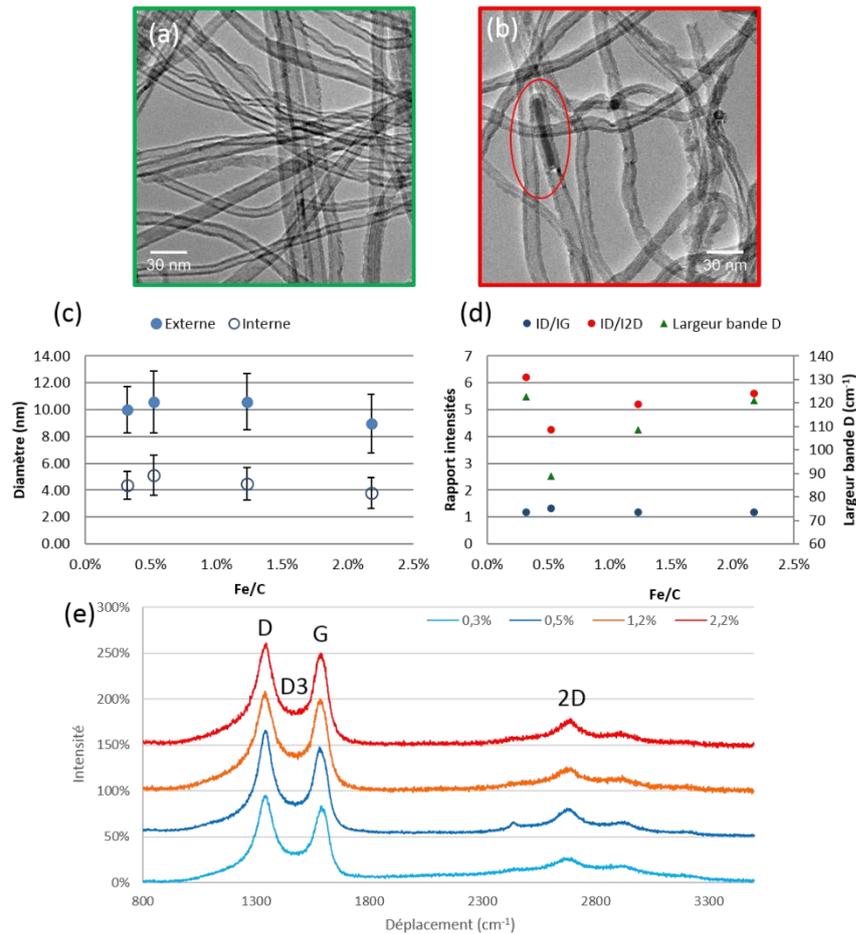


Figure 35: Images MET de NTC synthétisés avec un rapport Fe/C de (a) 0.5 % et (b) 2.2 %. Influence du rapport Fe/C sur (c) les diamètres des NTC ; (d) le rapport des bandes I_D/I_G et I_D/I_{2D} , largeur de la bande D et (e) spectres Raman correspondants avec les principaux pics

c) Bilan et discussion

Cette partie a confirmé les tendances obtenues à 580 °C lors de l'étude préliminaire. A 615 °C , lorsque le rapport Fe/C augmente : une augmentation de la quantité de faisceaux et des masses, mais une diminution des hauteurs des NTC verticalement alignés. La diminution de la hauteur du tapis pourrait être associée à une compétition entre la croissance en faisceau et en tapis.

A plus haute température, une diminution des diamètres et une augmentation de la densité est attendue avec l'augmentation du rapport Fe/C, d'après les travaux réalisés au LEDNA [6]. Une très légère diminution des diamètres (de 1 nm) est observée pour le rapport Fe/C le plus important (2,2 %), mais elle est très faible par rapport à ce qui est constaté à plus haute température. Pour rappel, nous avons vu au chapitre I que les particules catalytiques sont formées par germination homogène en phase gazeuse, à cause de la pression de vapeur partielle en fer plus importante que la pression de vapeur saturante du fer. Cette pression de vapeur saturante augmente aussi lorsque la taille des particules diminue, et cet effet devient particulièrement marqué en dessous de 10 nm. Or, en passant

Chapitre III : Développement de la croissance de VACNT sur Al à basse température avec acétylène

de 850 à 615 °C, la pression d'équilibre du fer est beaucoup plus faible (elle passe de 10^{-6} à 10^{-12} environ), alors que la pression partielle en fer est du même ordre de grandeur dans les deux cas (10-100 Pa). A basse température, l'on est donc déjà très proche de la taille minimale des particules possible, quelle que soit la pression partielle de fer, ce qui explique ces faibles variations de diamètre. Concernant la densité en NTC, elle est assez difficile à mesurer à cause des faisceaux qui faussent cette mesure (une des hypothèses nécessaires à son calcul implique d'avoir uniquement des NTC verticalement alignés).

L'augmentation du rendement de conversion de l'acétylène indique que l'augmentation de la quantité de fer dans le milieu permet de décomposer plus efficacement l'acétylène, mais en faisceaux et non en NTC verticalement alignés.

Enfin l'évolution des profils Raman montre un optimum de la structuration du C à 0,5 % de Fe/C. La présence de défauts plus importante à faible rapport Fe/C avait déjà été observée à plus haute température [6].

Dans la suite de l'étude systématique, le rapport Fe/C sera maintenu en dessous de 1 %, afin de privilégier une croissance sans faisceaux.

1.2.2. Effet du temps de résidence

Dans cette partie, nous étudierons l'effet du temps de résidence sur les caractéristiques des NTC (Tableau 5). Le temps de résidence a varié entre 10 s et 34 s à 580 °C (correspondant à un débit total de 0,333 L/min et 0,1 L/min respectivement), et entre 10 et 113 s à 615 °C (correspondant à un débit total de 0,333 L/min et 0,03 L/min respectivement). La quantité de ferrocène injectée est identique. Le taux d'acétylène est augmenté aux débits les plus faibles pour garder un rapport Fe/C inférieur à 1 %. De même, le taux en hydrogène est aussi augmenté aux débits les plus faibles afin d'avoir une quantité d'hydrogène suffisante pour bien décomposer le ferrocène. Le taux d'argon dans le mélange gazeux est ajusté afin d'obtenir le temps de résidence voulu.

Tableau 5: Conditions de synthèse d'une durée de 20 min pour l'étude de l'effet du temps de résidence

T (°C)	580			615			
Débit gaz (mL/min)	333	200	100	333	100	50	30
Temps de résidence (s)	10	17	34	10	34	68	113
C (Ar) (%vol. et mL/min)	75%		70%	75%		60%	50%
	250	150	40	250	75	30	15
C (H ₂) (%vol. et mL/min)	10%		30%	10%			20%
	33	20	30	33	10	5	6
C (C ₂ H ₂) (%vol. et mL/min)	15%		30%	15%		30%	
	50	30		50	15		9
Débit T/F (mg/min)	10			10			
C (ferrocène) (%mas.)	10%			2,5%			
Fe/C (%mas.)	0,6%	0,9%	0,9%	0,3%	0,5%	0,4%	1,0%

a) Alignement, hauteur et masse des NTC

L'observation des tapis par MEB montre une tendance similaire à 580 °C et 615 °C. Pour les temps de résidence les plus élevés, des faisceaux se forment à nouveau au sommet des tapis (Figure 36c-d), et cela malgré des rapports Fe/C inférieurs à 1 %. A 580 °C, ce phénomène arrive entre 10 et 17 s, alors qu'il intervient pour des temps de résidence plus élevés à 615 °C (entre 34 et 68 s).

Chapitre III : Développement de la croissance de VACNT sur Al à basse température avec acétylène

L'évolution des hauteurs est assez proche pour les deux températures. La hauteur est un peu plus importante sur la face inférieure (50 μm à 580 °C et 100 μm à 615 °C) par rapport à celle sur la face supérieure (30 μm à 580 °C et 90 μm à 615 °C) pour un temps de résidence de 10 s (Figure 36e). Pour des temps de résidence plus importants, les hauteurs sont identiques sur les deux faces pour une synthèse donnée. Globalement, une diminution des hauteurs est observée avec l'augmentation du temps de résidence. Elles varient sur la face inférieure de 50 μm à 20 μm à 580 °C et de 100 à 40 μm à 615 °C sur la plage de temps de résidence étudiée.

Le rendement de conversion d'acétylène suit une tendance similaire aux deux températures. Il augmente significativement entre le temps de résidence le plus faible (10 s) et le suivant pour se stabiliser ensuite. Il passe de 0,8 % à 1,4 % à 580 °C, et de 0,6 à 3 % à 615 °C sur la plage de temps de résidence étudiée.

A 580 °C, la masse surfacique n'évolue pas avec le temps de résidence, et est proche de 0,9 mg/cm² (Figure 35f). Les masses volumiques augmentent (de 200 à un peu plus de 400 mg/cm³) alors avec la diminution des hauteurs. A 615 °C, la masse surfacique augmente d'abord avec le temps de résidence entre 10 et 34 s (de 0,8 à 1 mg/cm²) tant qu'il n'y pas de faisceaux, puis elle diminue ensuite jusqu'à 0,5 mg/cm² à 113 s. La masse volumique augmente avec le temps de résidence entre 10 et 68 s (de 80 à un 160 mg/cm³), et diminue à 113 s (110 mg/cm³).

Comme cela a été décrit en introduction de cette partie, en plus des variations de temps de résidence, le débit d'acétylène et le débit d'hydrogène varient aussi au cours de cette étude, il faut donc vérifier qu'ils ne sont pas responsables des variations observées. A 580 °C, les hauteurs diminuent de 10 μm entre 17 et 34 s, alors que la quantité d'acétylène est la même. Le constat est le même à 615 °C, entre 34 et 68 s les hauteurs chutent de plus de 20 μm pour un débit d'acétylène identique. Les variations du débit d'acétylène ne permettent donc pas, à elles seules, d'expliquer les changements dans les hauteurs des NTC verticalement alignés.

Comme cela va être rediscuté dans la suite (en partie 1.2.4.), l'hydrogène facilite la décomposition du ferrocène. Or dans les cas où les hauteurs sont les plus faibles (entouré en rouge en Figure 35e-f), une formation importante de faisceaux est observée. Et comme cela a été vu dans l'étude préliminaire, la présence de faisceaux est liée à une présence de fer importante. La croissance n'est donc pas limitée par une décomposition trop limitée du ferrocène. Un excès d'hydrogène peut limiter la décomposition de l'acétylène et donc la vitesse de croissance. Cela n'est pas observé ici, les hauteurs les plus importantes sont obtenues avec les débits d'hydrogène les plus importants (entourés en vert en Figure 35e-f). Les variations du débit d'hydrogène ne permettent donc pas, à elles seules, d'expliquer les changements dans les hauteurs des NTC verticalement alignés.

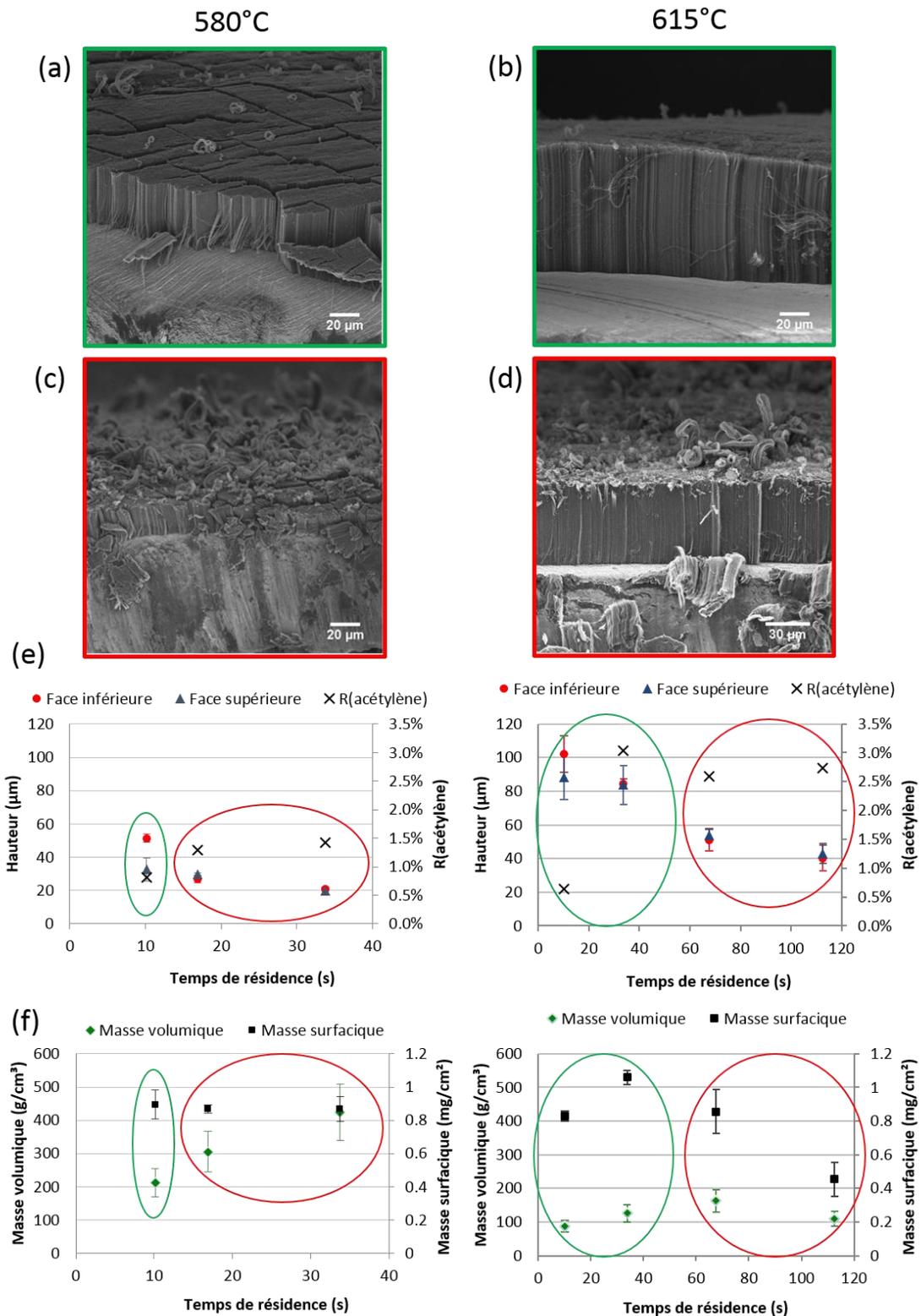


Figure 36: Images MEB représentatives de tapis obtenus avec des temps de résidence de (a) 10 s, (b) 34 s, (c) 16 s et (d) 68 s. Influence du temps de résidence sur (e) la hauteur des NTC verticalement alignés et le rendement de conversion de l'acétylène ; (f) la masse de NTC produite

b) Diamètre et structure des NTC

L'observation des NTC par MET montre que lorsque les conditions sont favorables à la formation de faisceaux (temps de résidence élevés), quelques particules à base de fer pouvaient être retrouvées dans le cœur des tubes (Figure 37c-d). Au contraire, dans des conditions défavorables à la formation de faisceaux, aucune particule à base de fer n'est observée dans le cœur des NTC (Figure 37a-b). Les diamètres externes augmentent significativement avec le temps de résidence (Figure 37e). A 615 °C les diamètres externes se stabilisent vers 13 nm au-delà de 68 s de temps de résidence. L'effet sur les diamètres internes est plus limité.

En Raman, le rapport I_D/I_G est similaire quel que soit le temps de résidence et la température de synthèse. Les variations de la largeur de la bande D et du rapport I_D/I_{2D} suivent la même évolution avec le temps de résidence quelle que soit la température. Ils atteignent un minimum pour un temps de résidence de 17 et 34 s à 580 et 615 °C respectivement (Figure 37f). Il y aurait donc un peu moins de défauts et une organisation à longue distance légèrement meilleure dans les NTC formés à ces temps de résidence.

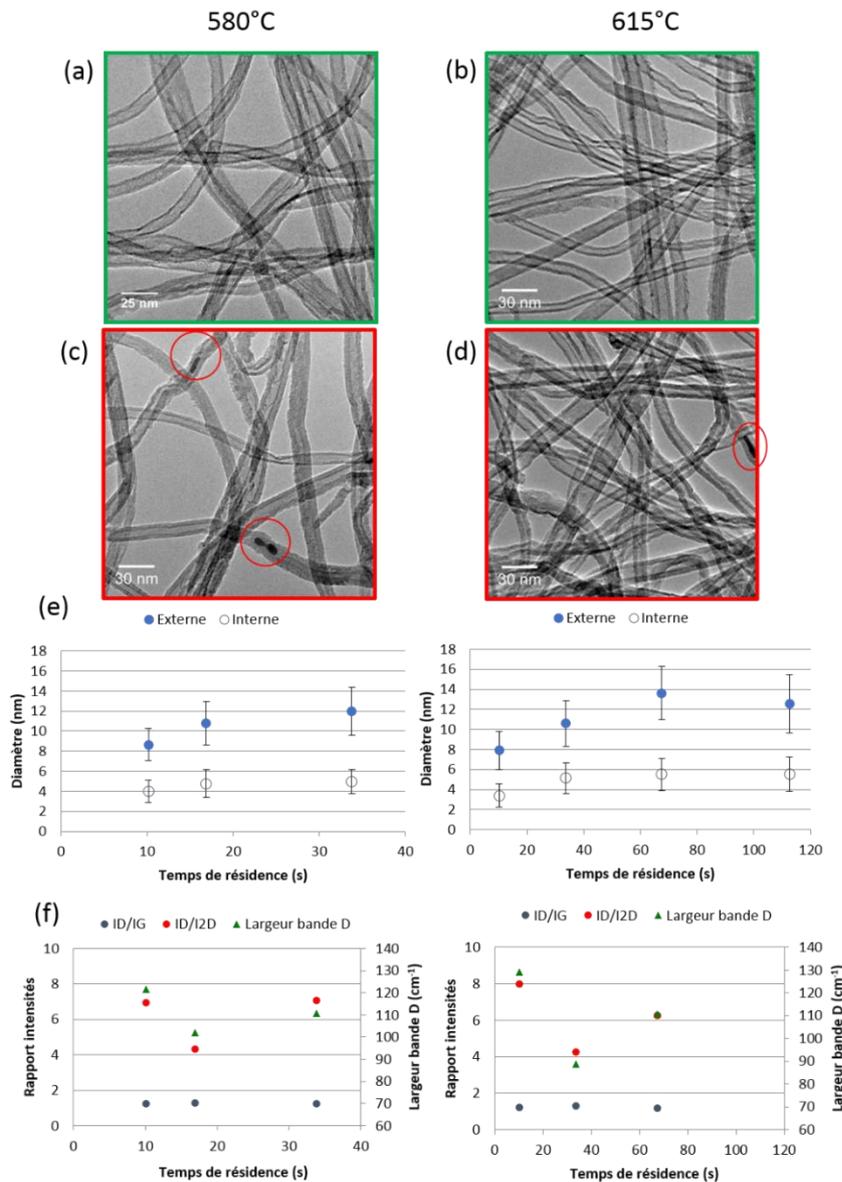


Figure 37: Images MET de NTC synthétisés à des temps de résidence de (a) 10 s, (b-c) 34 s et (d) 113 s. Influence du temps de résidence sur (e) les diamètres des NTC ; (f) le rapport des bandes I_D/I_G et I_D/I_{2D} et la largeur de la bande D

c) Bilan et discussion

Concernant la formation de faisceaux, des tendances similaires sont observées aux deux températures de synthèse. Il en va de même pour l'évolution du rendement en acétylène, ainsi que pour les évolutions des hauteurs des NTC verticalement alignés et du diamètre des NTC.

La formation des faisceaux au-dessus des tapis est observée pour les temps de résidence les plus importants et n'était pas attendue, étant donné que les rapports Fe/C étaient toujours inférieurs à 1 %. Comme nous l'avons vu précédemment, la formation de ces faisceaux est probablement liée à une accumulation locale du fer dans les creux de l'aluminium. La quantité de ferrocène injectée est la même pour tous les temps de résidence, mais un temps de résidence plus élevé peut favoriser la décomposition du ferrocène. Cette hypothèse est confortée par la présence de fer dans le cœur des NTC observée dans les conditions favorables aux faisceaux.

Les hauteurs sont un peu plus importantes sur la face inférieure pour un temps de résidence de 10 s, et s'équilibrent pour des temps de résidence plus longs. Cela peut s'expliquer par un temps de résidence trop court pour avoir une décomposition optimale des précurseurs, qui est compensé par l'effet de micro-confinement (voir étude préliminaire) sur la face inférieure. Pour des temps de résidence plus importants, la décomposition est suffisante même sur la face supérieure. L'évolution du rendement de conversion de l'acétylène, plus bas à 10 s mais qui augmente et se stabilise au-delà, va en ce sens.

La diminution de la hauteur des tapis est associée à la formation de faisceaux. Comme nous l'avons vu précédemment, lorsqu'il y a formation de faisceaux, la hauteur du tapis diminue car la croissance sous forme de faisceaux va concurrencer celles de tapis de NTC bien alignés. Cette compétition est d'autant plus forte ici que les masses restent stables ou diminuent légèrement avec l'augmentation du temps de résidence, alors qu'elles augmentaient très fortement lorsque les faisceaux se formaient à cause d'un rapport Fe/C qui devenait trop important.

Les diamètres augmentent avec le temps de résidence, ce qui est probablement lié à l'augmentation de la taille des particules catalytiques. En effet, les particules à base de fer se forment par germination homogène en phase gazeuse, et se déposent ensuite sur les substrats [6]. En augmentant le temps de résidence, ces particules restent donc plus longtemps dans la phase gazeuse, ce qui favorise le phénomène de coalescence et donc le grossissement des particules catalytiques avant qu'elles ne se déposent sur l'aluminium. Le diamètre des NTC étant corrélé à celui des particules [7], il augmente en conséquence.

D'après les analyses Raman, les NTC formés à des temps de résidence intermédiaires (17 s à 580 °C et 34 s à 615 °C) auraient une structure légèrement meilleure. Pour les temps de résidence plus courts, les défauts pourraient provenir d'une décomposition imparfaite de l'acétylène, comme le suggère le faible rendement de l'acétylène.

Pour la suite de l'étude à 580 °C, nous conserverons les paramètres conduisant à des tapis de NTC sans faisceaux et avec des hauteurs importantes, à savoir un temps de résidence de 10 s. Pour l'étude à 615 °C, un temps de résidence de 10 s serait aussi justifiable, les hauteurs sont un peu plus importantes et les diamètres un peu plus faibles, mais le rendement et la masse surfacique sont bien plus faibles. Par conséquent nous conserverons un temps de résidence de 34 s dans la suite de l'étude à 615 °C.

Chapitre III : Développement de la croissance de VACNT sur Al à basse température avec acétylène

1.2.3. Effet de la teneur en acétylène

L'effet du taux en acétylène dans le mélange gazeux sera étudié entre 10 et 30 % (Tableau 6). Cette gamme a été choisie pour conserver un rapport Fe/C inférieur à 1 % sans changer la quantité de ferrocène injectée. Le débit d'argon injecté sera ajusté pour conserver un temps de résidence identique lors de toutes les synthèses. Le débit d'hydrogène, la concentration en ferrocène de la solution T/F et son débit sont constants.

Tableau 6 : Conditions de synthèse d'une durée de 20 min pour l'étude de l'effet de la teneur en acétylène

T (°C)	580			615			
Débit gaz (mL/min)	333			100		90	
Temps de résidence (s)	10			34		38	
C (Ar) (%vol. et mL/min)	80%	75%	60%	80%	75%	70%	56%
	266	250	233	80	75	70	50
C (H ₂) (%vol. et mL/min)	10%			10%			11%
	33			10			
C (C ₂ H ₂) (%vol. et mL/min)	10%	15%	30%	10%	15%	20%	33%
	33	50	100	10	15	20	30
Débit T/F (mg/min)	10			10			
C (ferrocène) (%mas.)	10%			2,50%			
Fe/C (%mas.)	0,9%	0,6%	0,4%	0,9%	0,5%	0,6%	0,2%

a) Alignement, hauteur et masse des NTC

L'observation des tapis par MEB montre que dans la gamme de taux d'acétylène étudiée, la formation de faisceaux est très limitée aux deux températures. Les images MEB présentées en Figure 42 sont représentatives de celles obtenues dans la gamme étudiée.

A 580 °C, la hauteur sur la face supérieure est de l'ordre de 30 µm quel que soit le taux d'acétylène injecté (Figure 38a). Sur la face inférieure, un maximum de 50 µm est observé à 15 % d'acétylène, les hauteurs diminuant à nouveau vers 30 µm pour des taux d'acétylène plus ou moins importants. A 615 °C, une différence importante de hauteur entre les faces est observée à 10 %, avec une hauteur de 100 µm sur la face supérieure et de moins de 60 µm sur la face inférieure. A 15 et 20 %, les hauteurs sont de l'ordre de 80 µm sur les deux faces. Et enfin à 33 %, les hauteurs diminuent légèrement à 70 µm sur les deux faces.

Pour un taux d'acétylène de 10 à 15 %, le rendement de conversion de l'acétylène est proche de 0,8 % à 580 °C et de 3,5 % à 615 °C. Au-delà, il chute jusqu'à atteindre 0,3 % à 580 °C et 1,2 % à 615 °C. (Figure 38a).

La masse surfacique augmente entre 10 et 15 % d'acétylène à 580 °C (de 0,6 à 0,9 mg/cm²) et à 615 °C (de 0,7 à 1,1 g/cm²). A 580 °C, elle diminue légèrement à 30 % (0,8 mg/cm²). A 615 °C, elle varie très peu entre 15 et 20 %, mais diminue à 0,7 mg/cm² à 33 % (Figure 38b).

La masse volumique suit une évolution assez similaire à celle de la masse surfacique, étant donné que les hauteurs moyennes évoluent peu. A 580 °C elle augmente de 175 mg/cm³ à 250 mg/cm³ entre 10 et 30 % d'acétylène. A 615 °C, elle est proche de 90 mg/cm³ à 10 et 33 %, et proche de 130 mg/cm³ à 15 et 20 % (Figure 38b).

Chapitre III : Développement de la croissance de VACNT sur Al à basse température avec acétylène

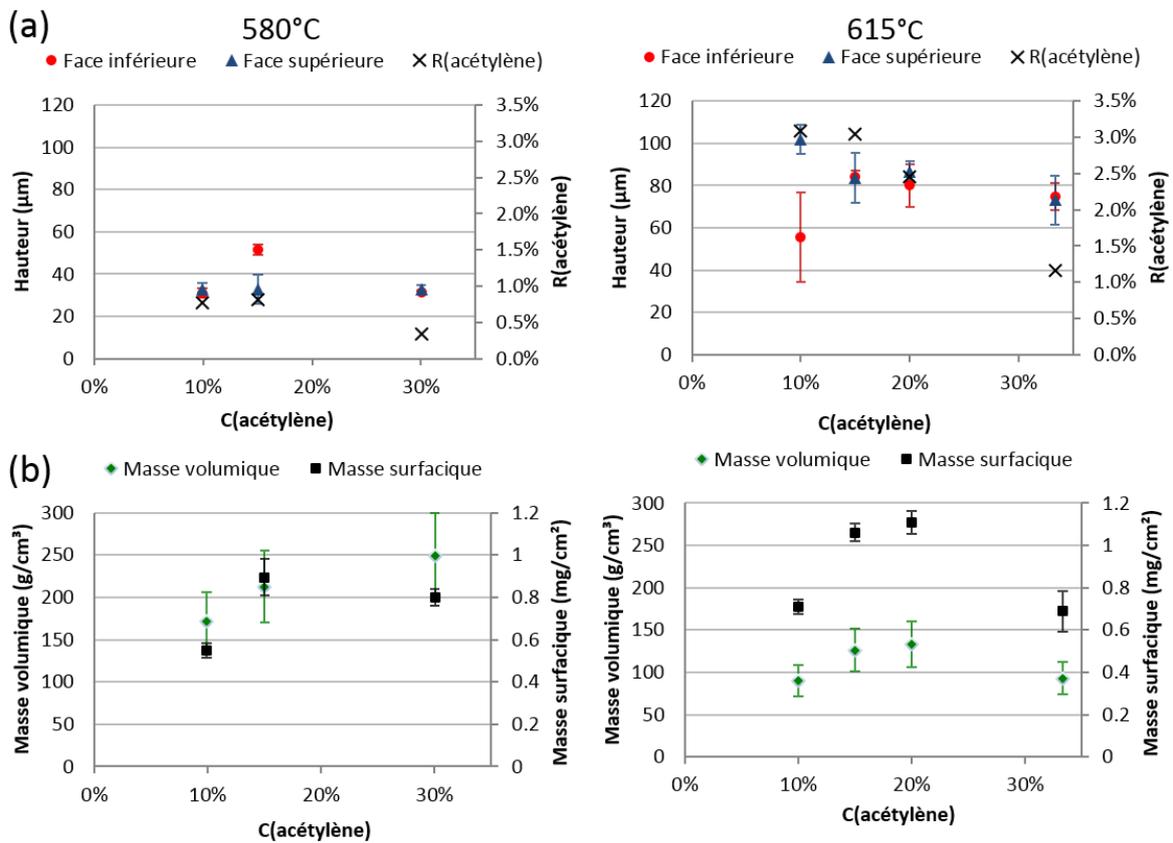


Figure 38: Influence du taux en acétylène sur (a) la hauteur des NTC verticalement alignés et le rendement de conversion de l'acétylène ; (b) la masse de NTC produite

b) Diamètre et structure des NTC

L'observation par MET des échantillons obtenus avec différents taux d'acétylène ne montre pas de différences notables entre les échantillons, et les clichés MET présentés en Figure 39a-b sont représentatifs de l'ensemble des échantillons. Le taux d'acétylène injecté n'a pas d'influence significative sur les diamètres des NTC à 580 °C. A 615 °C, les diamètres sont un peu plus faibles à 10 % d'acétylène (environ 8 nm) qu'à des taux plus élevés (environ 10 nm).

En Raman, la variation du rapport I_D/I_G n'est pas significative. La largeur de la bande D et le rapport I_D/I_{2D} varient avec le taux d'acétylène de la même façon. A 580 °C, ces variations sont assez faibles. Entre 10 et 15 % d'acétylène, la largeur de la bande D augmente de 90 à 110 cm^{-1} pour se stabiliser ensuite. Le rapport I_D/I_{2D} varie entre 5,5 et 7. A 615 °C, ces variations sont un peu plus marquées. La largeur de la bande D et le rapport I_D/I_{2D} sont plus faibles à 15 % d'acétylène (90 cm^{-1} et 4 respectivement) qu'à 10 et 20 %. Il y aurait donc un peu moins de défauts et une organisation à longue distance légèrement meilleure dans les NTC formés avec 15 % d'acétylène (voir chapitre II).

Chapitre III : Développement de la croissance de VACNT sur Al à basse température avec acétylène

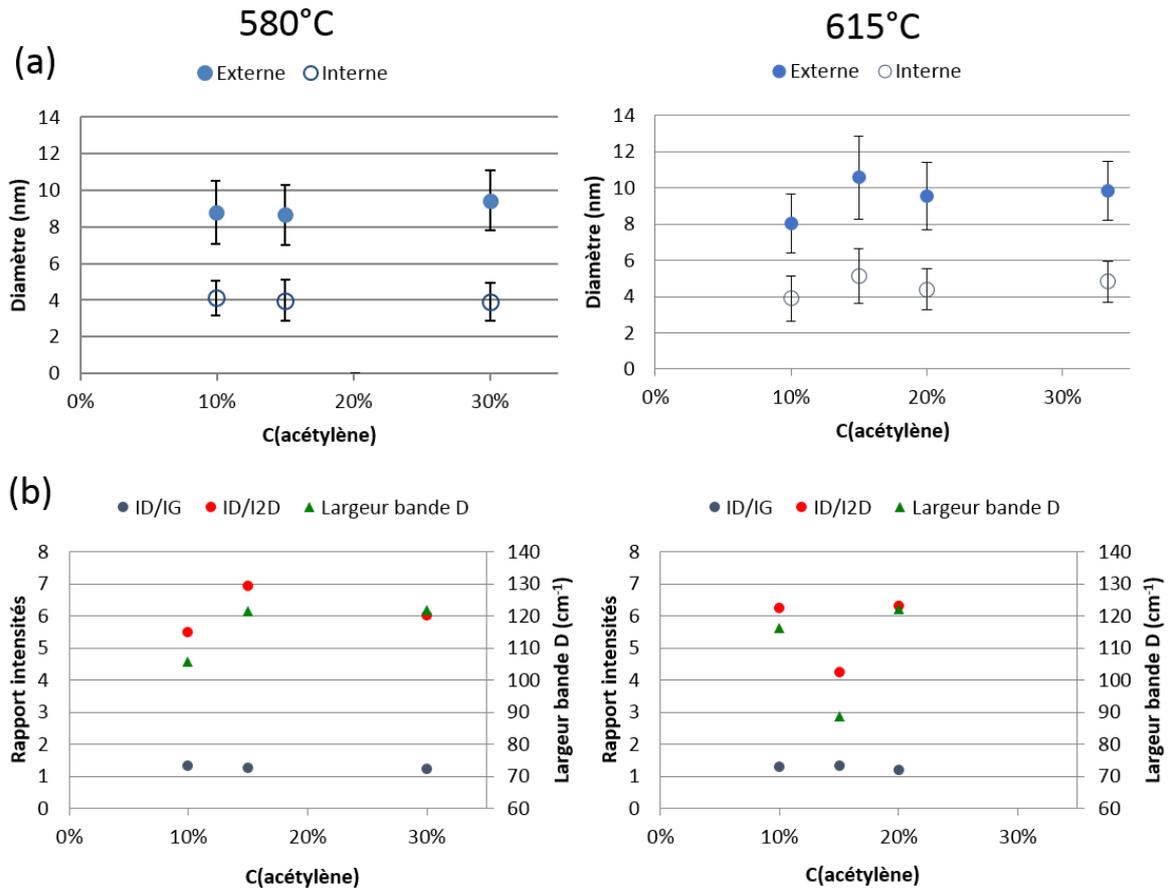


Figure 39: Influence du taux en acétylène sur (a) les diamètres des NTC ; (b) le rapport des bandes I_D/I_G et I_D/I_{2D} et la largeur de la bande D

c) Bilan et discussion

Dans la gamme de valeurs testées, la quantité de faisceaux observée est très faible quel que soit le taux d'acétylène utilisé. De plus, le taux d'acétylène a une influence assez limitée sur les hauteurs, les diamètres et la structure des NTC.

A 580 °C, les hauteurs sur la face inférieure sont légèrement supérieures à 15 % comparativement à 10 % d'acétylène, mais elles restent constantes sur l'autre face. A 615 °C, la moyenne des hauteurs sur les deux faces varie entre 80 μm pour les taux d'acétylène les plus faibles (>20 %) et 70 μm . Un écart de hauteur plus important entre les deux faces est observé à 10 % d'acétylène.

A 580 °C, les diamètres sont de l'ordre de 8 nm quel que soit le taux d'acétylène injecté. A 615 °C, ils sont de l'ordre de 10 nm, sauf pour 10 % d'acétylène où ils rechutent à 8 nm.

Des effets plus importants sont observés sur les masses et le rendement de conversion de l'acétylène aux deux températures. Le rendement est constant entre 10 et 15 % d'acétylène, et diminue pour des taux supérieurs. En théorie, l'augmentation du taux en acétylène devrait permettre d'augmenter la vitesse de croissance en apportant plus de réactifs, mais ces résultats montrent que ça n'est pas le cas. La chute des rendements de conversion de l'acétylène tend à montrer que même en

Chapitre III : Développement de la croissance de VACNT sur Al à basse température avec acétylène

apportant plus d'acétylène au milieu réactionnel, la quantité d'acétylène décomposée reste la même (de l'ordre de 10 mg). Ceci suggère que l'étape limitante de la croissance n'est pas l'apport en source de carbone mais plutôt la capacité du catalyseur à le décomposer puis le convertir en NTC. *Kimura et al.*, ont aussi testé l'influence de la concentration en acétylène. Ils ont montré qu'augmenter sa concentration augmente les rendements de conversion dans un premier temps, mais ces derniers chutent s'ils augmentent la concentration d'acétylène au-delà de 0,2 mmol/min [8]. Nos débits d'acétylène sont plus importants (de l'ordre de 1 à 9 mmol/min dans cette étude), mais nos conditions de synthèse sont très différentes de celle de l'étude précédemment citée, où ils travaillent à 750 °C. Ils considèrent que l'augmentation de la teneur en acétylène permet bien d'augmenter la vitesse de croissance au début, mais qu'elle contribue aussi à la contamination des particules catalytiques et stoppe la croissance plus tôt comparativement à des teneurs en acétylène plus faibles (voir chapitre I). L'étude de l'évolution des hauteurs en fonction de la durée de synthèse permettra de déterminer si cette hypothèse est plausible dans nos conditions.

Dans la suite de l'étude, un taux de 15 % d'acétylène sera conservé, car il permet d'obtenir des hauteurs de NTC verticalement alignés et des masses les plus importantes avec le meilleur rendement de conversion.

1.2.4. Effet de la teneur en hydrogène

L'effet du taux d'hydrogène sera étudié dans cette partie dans une gamme comprise entre 5 et 30 % (20 % à 615 °C). Le taux en argon sera à nouveau ajusté afin de conserver un temps de résidence identique pour toutes les synthèses. Tous les autres paramètres seront constants.

Tableau 7 : Conditions de synthèse retenues pour l'étude sur l'effet de la teneur en hydrogène pour une durée de synthèse de 20 min

T (°C)	580				615			
Débit gaz (mL/min)	333				100			
Temps de résidence (s)	10				34			
C (Ar) (%vol. et mL/min)	80%	75%	70%	60%	80%	75%	70%	65%
	266	250	233	200	80	75	70	65
C (H ₂) (%vol. et mL/min)	5%	10%	20%	30%	5%	10%	15%	20%
	17	33	67	100	5	10	15	20
C (C ₂ H ₂) (%vol. et mL/min)	15%				15%			
	50				15			
Débit T/F (mg/min)	10				10			
C (ferrocène) (%mas.)	10%				2,5%			
Fe/C (%mas.)	0,6%				0,6%			

a) Alignement, hauteur et masse des NTC

Quelle que soit la température, l'observation des tapis par MEB montre que dans la gamme de taux d'hydrogène étudiée, la formation de faisceaux est très limitée. Les images MEB présentées en Figure 42 sont représentatives de celles obtenues dans la gamme étudiée.

A 580 °C, un optimum ressort pour 10 % d'hydrogène, avec des hauteurs, des masses et un rendement de conversion de l'acétylène plus importants. A 10 % d'hydrogène, les hauteurs atteignent 50 µm sur la face inférieure et 30 µm sur la face supérieure, alors qu'elles sont de 30 µm sur la face inférieure, et entre 10-20 µm sur la face supérieure pour les autres taux d'hydrogène. Le rendement maximum est de 0,8 %, contre 0,2-0,4 % pour les autres taux d'hydrogène. La masse surfacique atteint au maximum 0,9 mg/cm², contre 0,2 à 0,3 mg/cm² pour les autres taux d'hydrogène. Enfin la masse volumique maximale est de 210 mg/cm³ et de 80-120 mg/cm³ pour les autres taux d'hydrogène.

Chapitre III : Développement de la croissance de VACNT sur Al à basse température avec acétylène

A 615 °C, l'hydrogène a un impact beaucoup plus limité sur la hauteur, la masse et le rendement de conversion de l'acétylène. Les hauteurs sur la face supérieure sont comprises entre 80 et 90 μm . Sur la face inférieure, les variations sont un peu plus importantes. Les hauteurs sont de 80 μm à 10 et 20 %, de presque 100 μm à 5 % et de 60 μm à 15 %. Le rendement et la masse surfacique suivent la même évolution, ils diminuent légèrement entre 5 et 15 % pour remonter à 20 %. Le rendement varie entre 3 et 4 % et la masse surfacique varie entre 0,9 et 1,3 mg/cm^2 .

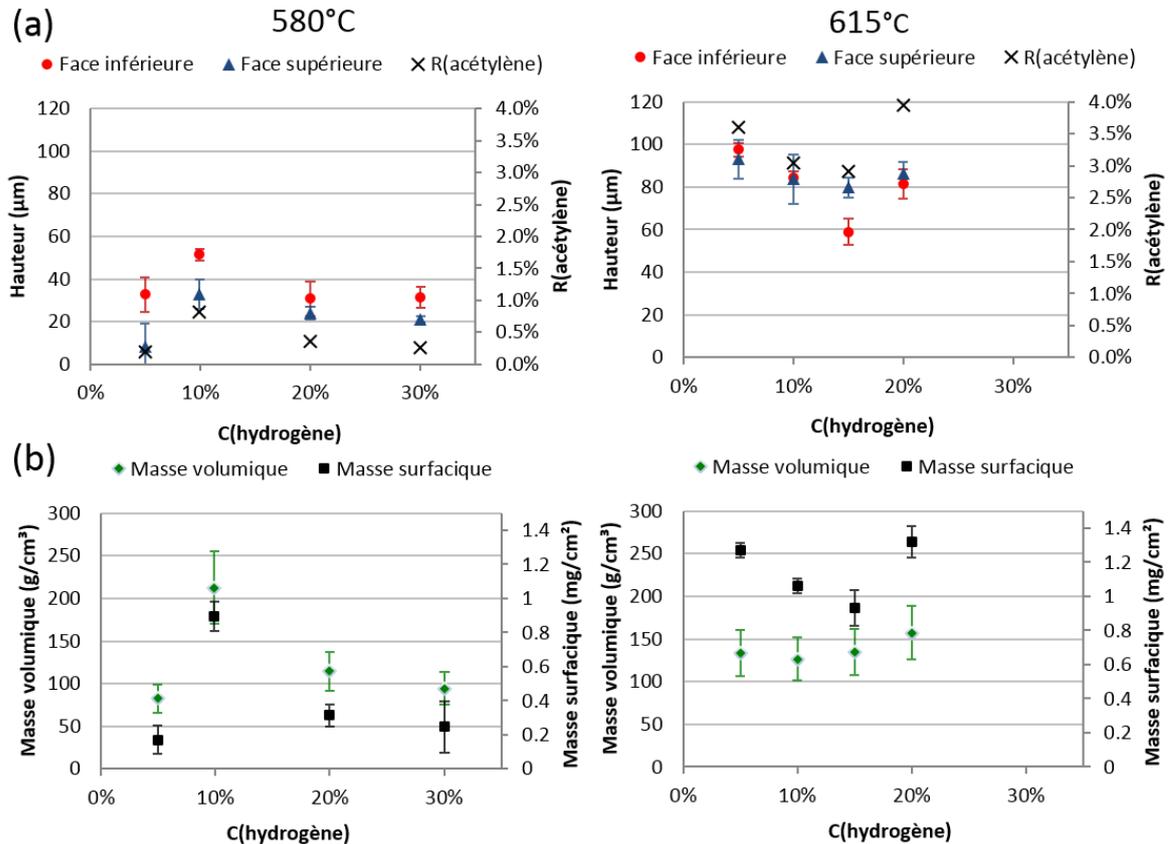


Figure 40: Influence du taux en hydrogène sur (a) la hauteur des NTC verticalement alignés et le rendement de conversion de l'acétylène ; (b) la masse de NTC produite

b) Diamètre et structure des NTC

L'observation par MET des échantillons obtenus avec différents taux d'hydrogène ne montre pas de différences notables entre les échantillons, et les clichés MET présentés en Figure 37a-b sont représentatifs de l'ensemble des échantillons. Les diamètres augmentent très légèrement (de 8 à 9,5 nm) avec le taux en hydrogène à 580 °C, mais restent quasiment constants à 615 °C.

L'hydrogène n'a pas d'influence sur le rapport I_D/I_G . A 580 °C les rapports I_{2D}/I_D évoluent assez peu (entre 6 et 7). La largeur de la bande D passe par un maximum à 10 % d'hydrogène (120 cm^{-1}), ce qui implique une présence de défauts un peu plus importante. A 615 °C le rapport I_D/I_{2D} et la largeur de la bande D varient de la même façon, ils passent par un minimum à 10 %. Le rapport I_D/I_{2D} varie entre 4 et 6, la largeur de la bande D varie entre 90 et 120 cm^{-1} . Cela signifie qu'il y aurait donc un peu moins de défauts et une organisation à longue distance légèrement meilleure dans les NTC formés pour 10 % d'hydrogène (voir chapitre 2).

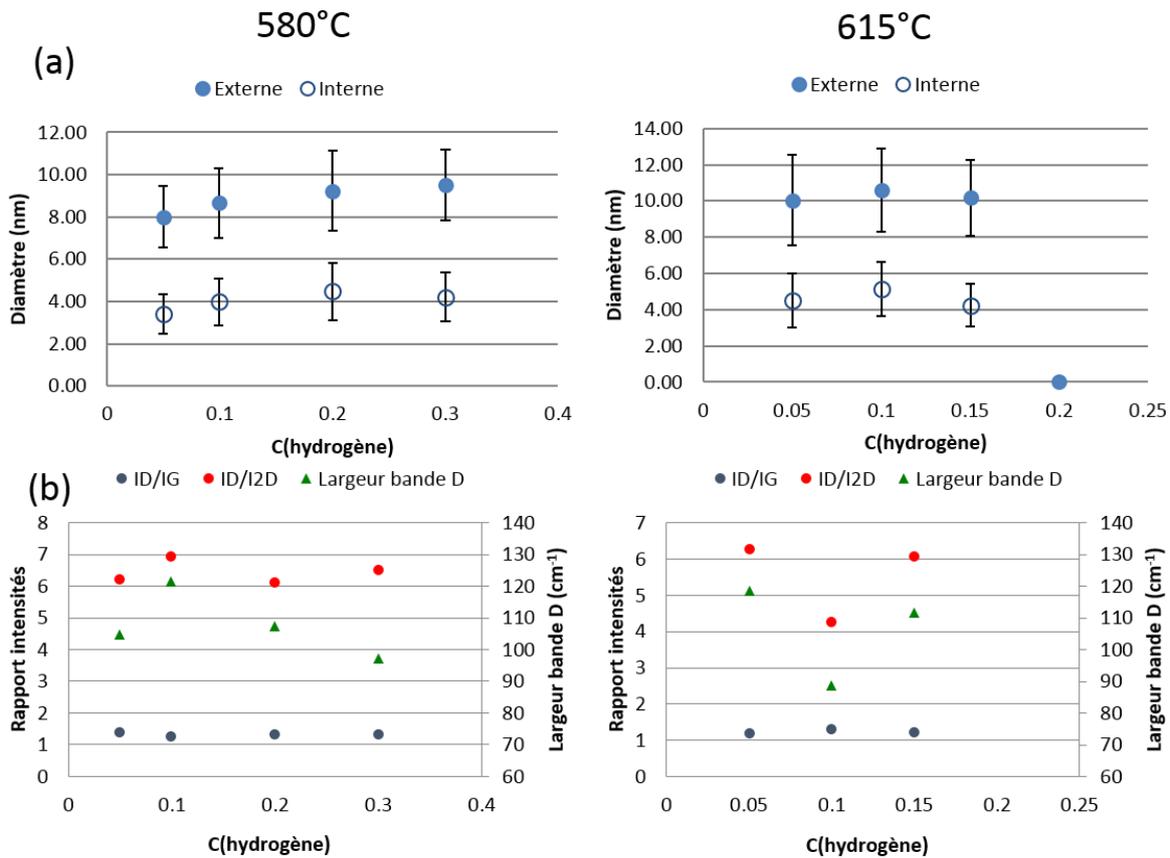


Figure 41: Influence du taux en hydrogène sur (a) les diamètres des NTC ; (b) le rapport des bandes I_D/I_G et I_D/I_{2D} et la largeur de la bande D

c) Bilan et discussion

L'hydrogène a un impact particulièrement marqué à 580 °C, et permet d'atteindre un optimum en termes de hauteurs de NTC alignés et de masse surfacique. Cela peut s'expliquer par son double rôle. D'un côté, il permet de faciliter la décomposition du ferrocène. De l'autre côté, c'est un produit de la réaction de décomposition de l'acétylène, il a donc tendance, selon le principe de Le Chatelier, à défavoriser la décomposition de l'acétylène. A 5 % les hauteurs sont particulièrement faibles sur la face supérieure, ce qui indique que la quantité d'hydrogène est insuffisante pour décomposer correctement le ferrocène. Par effet de confinement, la croissance reste correcte sur la face inférieure. Au-delà de 10 %, le surplus d'hydrogène ne permet pas de mieux décomposer le ferrocène, et défavorise trop la décomposition de l'acétylène. D'autres hypothèses peuvent expliquer la diminution des hauteurs au-delà de 10 %. Un taux d'hydrogène plus élevé peut décaler la zone de croissance vers l'entrée du réacteur, en accélérant la décomposition du ferrocène et donc en favorisant la croissance en début de zone isotherme au détriment de la fin de la zone isotherme où nos échantillons sont placés, comme cela avait été constaté à plus haute température [9]. Cette hypothèse sera vérifiée dans la partie suivante à l'aide d'une étude sur toute la zone isotherme du four.

Une très légère augmentation des diamètres est aussi observée, qui pourrait s'expliquer par la décomposition plus efficace du ferrocène qui conduirait à la formation de particules un peu plus grosses.

Chapitre III : Développement de la croissance de VACNT sur Al à basse température avec acétylène

A 615 °C, l'effet de l'hydrogène est plus limité sur les hauteurs et les masses, et nul sur les diamètres. Dès 5 % d'hydrogène, les hauteurs et les masses sont déjà à leur maximum. Cela repose probablement sur le fait, que à cette température, le ferrocène a besoin de moins d'hydrogène pour se décomposer. En sachant que la température de décomposition intrinsèque du ferrocène serait de 825 °C [6], [9], il est assez étonnant de constater qu'une augmentation de seulement 35 °C ait un impact aussi fort sur sa décomposition. Cela tend à montrer que l'hydrogène aurait avant tout un impact sur la cinétique de décomposition du ferrocène.

A 580 °C la hauteur et les masses de NTC verticalement alignés étant plus importantes à 10 % cette concentration sera retenue pour la suite de l'étude. A 615 °C, l'hydrogène a un impact assez limité sur les masses ou les hauteurs, mais la structure des NTC étant légèrement meilleure à 10 % d'hydrogène, cette valeur sera retenue.

1.3. Comparaison des NTC obtenus dans les conditions optimisées

Dans cette partie, nous allons revenir plus en détail sur les caractéristiques des NTC verticalement alignés obtenus dans les conditions optimisées à 580 et 615 °C. Ces conditions optimisées sont résumées dans le Tableau 8.

Tableau 8: Conditions optimisées à 580 et 615 °C

T (°C)	580	615
Débit gaz (L/min)	0,333	0,1
Temps de résidence (s)	10	34
C(Ar) (%vol.)	75%	
C(H2) (%vol.)	10%	
C(C2H2) (%vol.)	15%	
Débit T/F (mg/min)	10	11
C(ferrocène) (%mas.)	10%	2,5%
Fe/C (%mas.)	0,6%	0,5%

Les images MEB des tapis obtenus dans ces conditions (Figure 42) montrent qu'il y a très peu de faisceaux au-dessus des tapis. A 580 °C la hauteur des tapis est proche de 50 µm sur la face inférieure et de 30 µm sur la face supérieure. A 615 °C, la hauteur des tapis est proche de 80 µm sur les deux faces. Les NTC sont un peu plus tortueux à 615 °C qu'à 580 °C. Les masses surfaciques sont un peu plus importantes à 615 °C qu'à 580 °C (1,1 mg/cm² contre 0,9 mg/cm²). Les masses volumiques sont à l'inverse un peu plus importantes à 580 °C qu'à 615 °C (200 mg/cm³ contre 140 mg/cm³). La densité de NTC par unité de surface est environ deux fois plus importante à 580 °C (de l'ordre de 2·10¹¹ NTC/cm²) qu'à 615 °C (de l'ordre de 10¹¹ NTC/cm²).

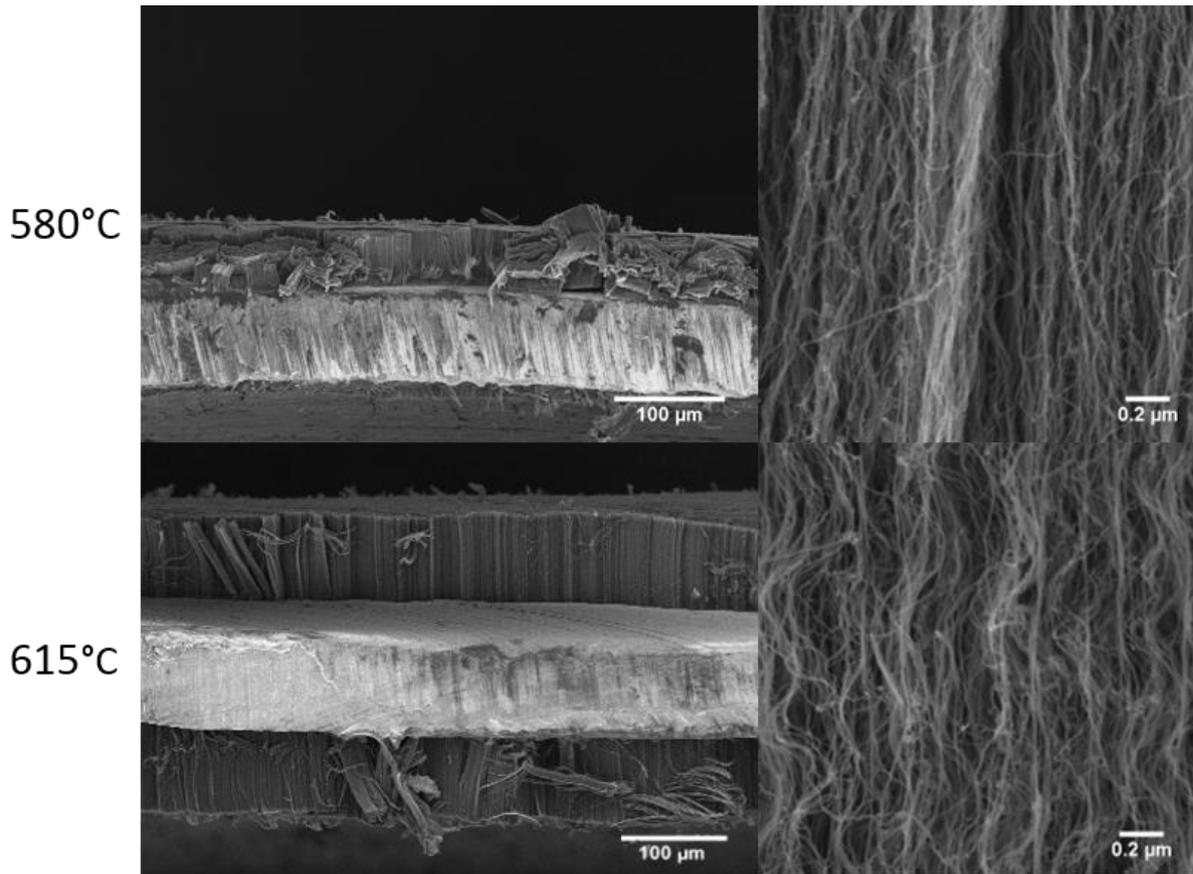


Figure 42: Images MEB de tapis obtenus dans les conditions optimisées à 580 et 615 °C

Les images MET des NTC (Figure 43a) montrent qu'il y a très peu d'impuretés autour des NTC (comme du carbone amorphe), et quasiment aucune particule à base de fer dans les NTC. Les images en haute résolution montrent bien qu'il y a peu de carbone amorphe autour des NTC, mais quelques défauts (entouré en rouge) dans leur structure en quantité un peu plus importants à 580 °C qu'à 615 °C. Cela est cohérent avec le Raman, qui montre aussi que les NTC sont un peu mieux structurés à 615 °C. En effet, le rapport I_D/I_{2D} est plus faible à 615 °C (4 à 615 °C et 7 à 580 °C), tout comme la largeur de la bande D (de 90 et 120 cm^{-1} à 615 °C et 580 °C respectivement). Les diamètres externes sont globalement assez peu dispersés par rapport à la valeur moyenne (Figure 43b), ils sont compris entre 4 nm et 13 nm à 580 °C, et entre 5 et 19 nm à 615 °C. Les NTC sont composés d'environ 6 à 9 parois à 580 °C et de 8 à 10 parois à 615 °C.

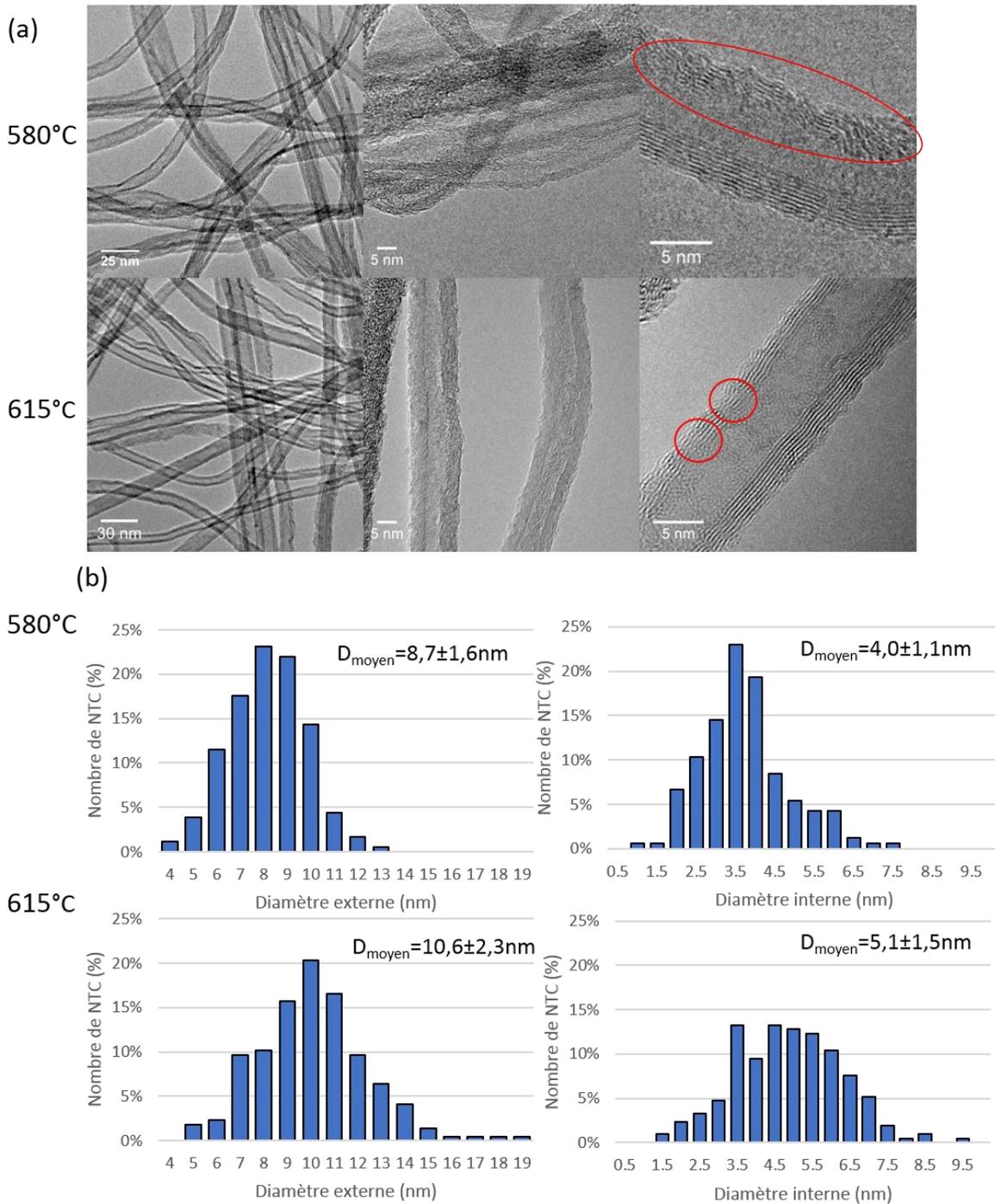


Figure 43: (a) Images MET et HR MET de NTC synthétisés à 580 et 615 °C dans des conditions optimisées. (b) Histogrammes du nombre de NTC (%) en fonction du diamètre externe et interne des NTC

1.4. Bilan et discussion

Cette étude paramétrique a permis d'obtenir, avec un procédé CVD purement thermique en une étape à pression atmosphérique et à basse température (i.e. vers 600 °C), des tapis de très bonne qualité en termes d'alignement et de propreté, avec des hauteurs et des vitesses de croissance élevées (allant jusqu'à 4-5 $\mu\text{m}/\text{min}$) par rapport à l'état de l'art (vers 3 $\mu\text{m}/\text{min}$ au maximum pour un procédé purement thermique [10]). De plus, ces croissances ont été réalisées sur deux types de substrats d'aluminium commerciaux (C60 et S95), sans préparation spécifique.

Chapitre III : Développement de la croissance de VACNT sur Al à basse température avec acétylène

La température est le paramètre le plus influent, son augmentation de 580 à 615 °C a permis d'améliorer considérablement les hauteurs maximales atteintes (de 50 à 80 µm sur la face inférieure et de 30 à 80 µm sur la face supérieure) et donc les vitesses de croissance (de 2-3 µm/min à 4-5 µm/min). La qualité structurale des NTC s'est aussi légèrement améliorée avec l'augmentation de la température d'après les analyses en MET haute résolution (Figure 43a) et Raman, mais reste assez faible avec des rapports I_D/I_G proches de 1,2. Ces résultats ne sont pas surprenants à des températures de croissance aussi faibles. En effet, des études sur l'effet de la température de synthèse sur le rapport I_D/I_G ont montré qu'il augmentait très fortement lorsque la température diminuait [4], [11]. Pour donner un ordre de grandeur, le rapport I_D/I_G passe de 0,5 à 1,3 lorsque la température diminue de 730 °C à 600 °C [4] et de 875 à 675 °C [11].

L'impact des paramètres étudiés (dans l'étude préliminaire et paramétrique) sur la croissance sont résumés dans la Figure 44. Pour chaque série de synthèse, un taux de satisfaction de 100 % est attribué à la meilleure synthèse, et il est ensuite déterminé de manière qualitative et comparative pour les autres synthèses de la série. Le choix de la meilleure synthèse et le taux de satisfaction des autres synthèses prennent en compte par ordre d'importance les critères suivants : arrangement et organisation des NTC (présence de faisceau ou non), hauteurs, masses surfacique et volumique, rendement, qualité structurale. Ainsi, le taux de ferrocène et le temps de résidence ont l'impact le plus important sur la croissance, car ils ont une influence non seulement sur la hauteur moyenne des tapis, mais surtout sur la formation de faisceaux, et sur l'homogénéité de la croissance sur les deux faces des pastilles. Le temps de résidence est le seul paramètre qui a montré une influence significative sur le diamètre des NTC qui augmente avec ce dernier. Le taux d'acétylène doit être contenu, car l'augmenter au-delà de 15 % n'améliore pas les hauteurs ou les masses, mais fait que les rendements diminuent. La variation du taux d'hydrogène semble avoir un petit effet sur les hauteurs à 580 °C, mais son effet est très faible à 615 °C.

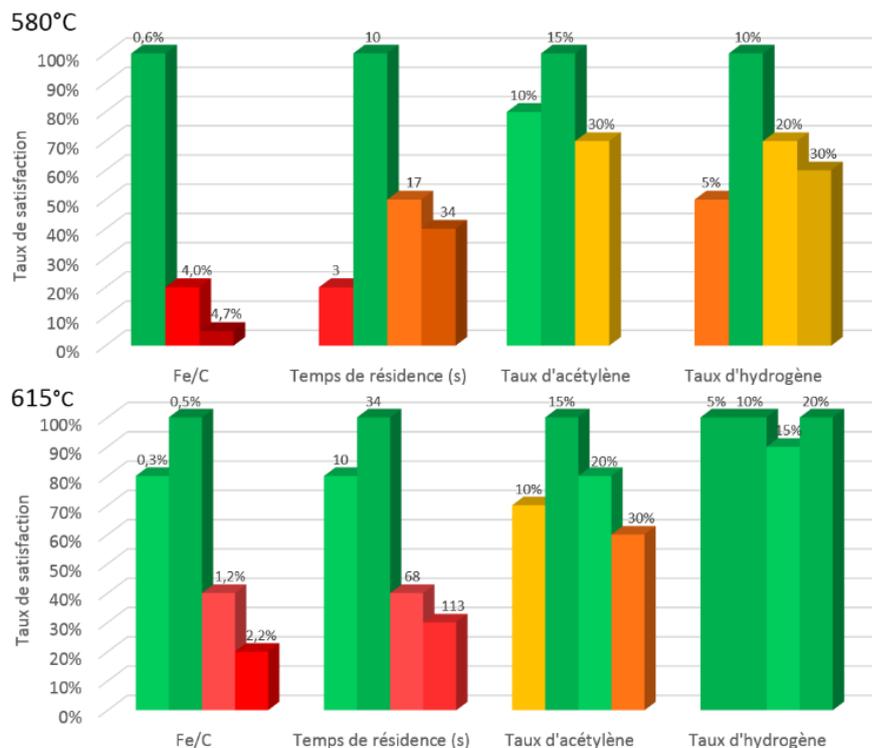


Figure 44: Récapitulatif des conditions de synthèse et de leur impact sur la croissance (les valeurs des paramètres étudiés sont en étiquette de donnée)

2. Homogénéité de la croissance dans le réacteur

Les résultats présentés jusqu'à présent correspondaient à des synthèses réalisées dans une zone restreinte du réacteur (entre 17 et 27 cm de l'entrée du réacteur), qui démarrait 9 cm après le début de la zone isotherme, ce qui laissait un certain temps aux précurseurs pour se décomposer (voir chapitre 2). Dans cette partie, l'évolution de la croissance de NTC verticalement alignés sur toute la zone isotherme (entre 8 et 33 cm) sera étudiée. Cette étude a été réalisée uniquement sur l'aluminium n'ayant pas été soumis à un traitement d'oxydation (S95). L'objectif de cette étude est de savoir si la croissance est homogène dans une zone plus grande, ce qui est important dans l'optique d'une production à plus grande échelle.

Ces expériences ont été réalisées à 580 et 615 °C à partir des conditions précédemment optimisées (Tableau 8), en variant le taux d'hydrogène à +/-10 %. Pour obtenir une croissance dès le début de la zone isotherme, la décomposition du ferrocène qui pilote la formation des particules catalytiques est un point essentiel. Par conséquent, l'effet de l'hydrogène sera à nouveau étudié, car il a un impact important sur la décomposition du ferrocène. Aussi, il est important de retenir que les paramètres de synthèse correspondant aux conditions de croissance optimales ne sont pas exactement les mêmes à 580 et 615 °C, ce qui ne permettra pas de les comparer directement.

2.1. Evolution des longueurs et masses en fonction du taux d'hydrogène

L'ensemble des résultats de ces expériences sur les hauteurs et masses des tapis de nanotubes obtenus est reporté selon le taux d'hydrogène utilisé (Figure 45). Pour chaque pastille, la hauteur donnée est issue d'une à deux mesures, les variations de hauteur étant généralement assez faibles sur une même face d'un échantillon. Ces écarts sont en moyenne de moins de 5 µm, et n'ont pas été ajoutés sur les graphiques pour une meilleure lisibilité.

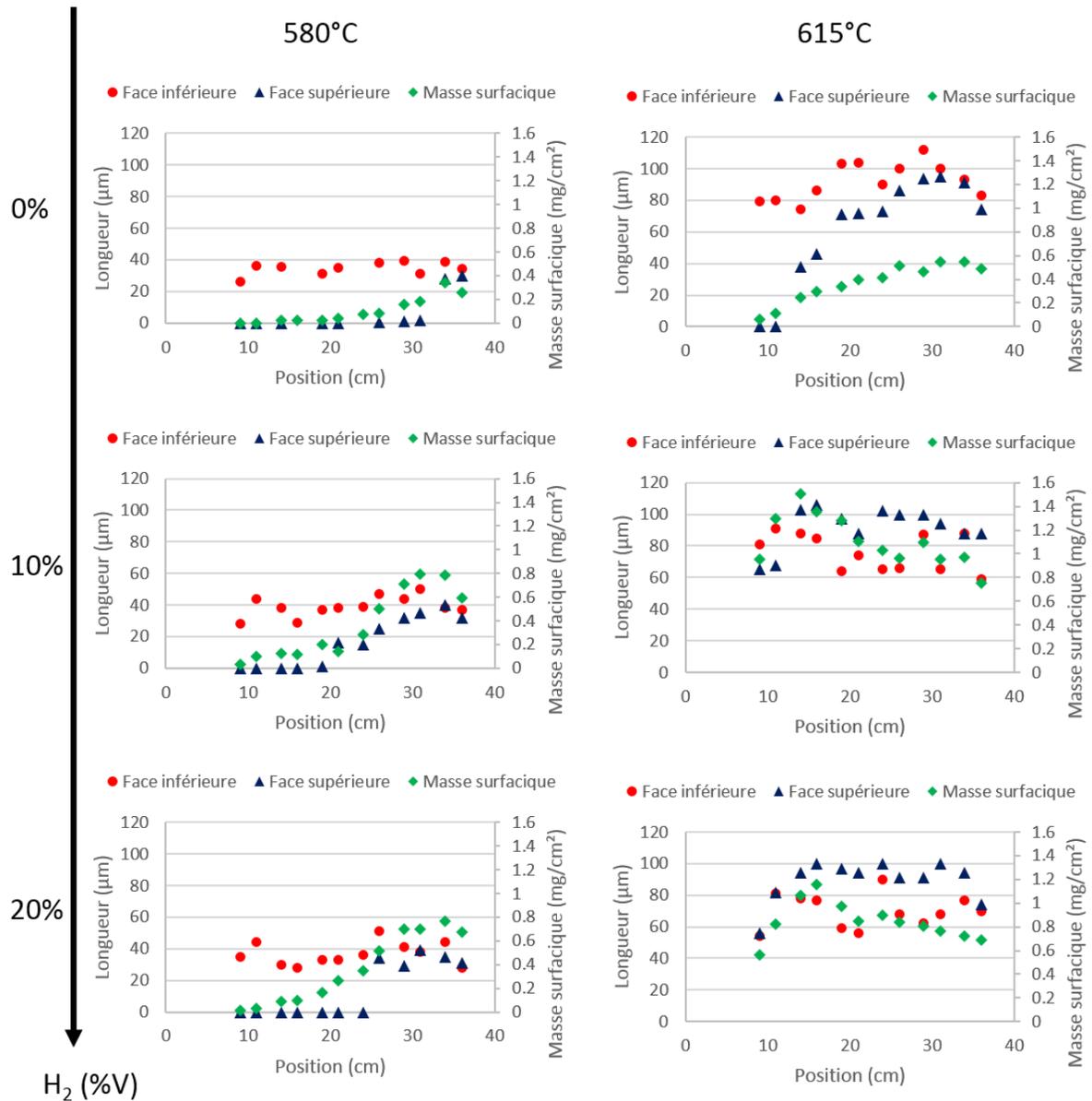


Figure 45: Evolution des hauteurs et des masses le long du réacteur

A 580 °C, la croissance est assez homogène sur la face inférieure (près de 40 µm), mais ne démarre qu'après 20 cm et 24 cm de l'entrée du four sur la face supérieure pour respectivement 10 et 20 % d'hydrogène. Les masses augmentent significativement, lorsque la croissance sur la face supérieure commence. Sans hydrogène, la croissance sur la face supérieure ne commence qu'en fin de zone isotherme sur la face exposée. Et sur la face inférieure, la croissance reste assez irrégulière avant 20 cm, comme cela est visible sur le cliché MEB en Figure 46a. Les mesures reportées sont effectuées dans les zones où les tapis poussent bien, et pas des zones où la croissance est quasiment nulle. L'homogénéité des hauteurs s'améliore le long du réacteur, et au-delà de 20 cm, la croissance est très régulière comme le montre le cliché MEB en Figure 46b.

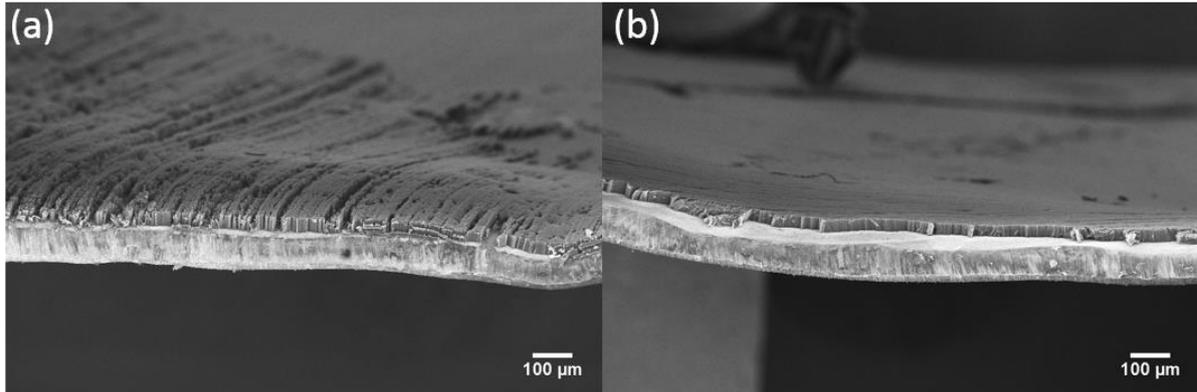


Figure 46: Images MEB de pastilles synthétisées à 580 °C sans hydrogène, (a) avant 20 cm et (b) après 20 cm

A 615 °C, les résultats obtenus avec 10 et 20 % d'hydrogène sont très proches et les épaisseurs des tapis sont globalement 2 à 3 fois plus élevées qu'à 580 °C. Sur la face inférieure, la croissance est régulière (près de 60-80 µm) sur toute la zone isotherme. Sur la face supérieure, les épaisseurs sont légèrement inférieures sur les quelques premiers centimètres de la zone isotherme (60-80 µm), mais deviennent supérieures sur le reste de la zone isotherme (90-100 µm) avec une variation beaucoup plus faible. Une augmentation de la masse (d'environ 30 %) est observée entre 11 et 19 cm, qui reste assez régulière en dehors de cette zone. Sans hydrogène, les épaisseurs sont assez homogènes sur la face inférieure (80-100 µm) le long de toute la surface isotherme. Sur la face supérieure, les épaisseurs sont nulles au départ, mais elles augmentent progressivement jusqu'à 70-90 µm après 19 cm. La masse suit la même évolution, mais elle est significativement inférieure aux masses obtenues avec 10 et 20 % d'hydrogène.

Globalement, toutes ces expériences peuvent être séparées en deux catégories : soit la croissance est assez régulière sur les deux faces (à 615 °C avec injection d'hydrogène), soit elle l'est uniquement sur la face inférieure et démarre plus tardivement sur la face supérieure (synthèses à 580 °C avec ou sans hydrogène et à 615 °C sans hydrogène). Dans le premier cas, le taux de décomposition du ferrocène est suffisant pour obtenir une bonne densité de particules convenable pour initier et faire perdurer la croissance. Dans le second cas, la décomposition du ferrocène est insuffisante au début de la zone isotherme pour obtenir une densité de particules suffisante, ce qui explique la très faible croissance sur la face supérieure. Sur la face inférieure, l'effet de confinement engendre une augmentation du temps de résidence du ferrocène, ce qui améliore son taux de décomposition et explique la bonne croissance sur cette face.

A 615 °C avec hydrogène, en début de réacteur, les masses plus importantes montrent que la germination est plus marquée dans cette zone, ce qui avait déjà été observé par *Castro et al.* [6], [9]. Au-delà de ce pic, l'homogénéité d'épaisseur le long du réacteur est très bonne ce qui montre que les particules sont bien acheminées sur toute la longueur du réacteur, et donc qu'il n'y a pas d'appauvrissement important le long du réacteur.

Les croissances sans hydrogène et notamment à 615 °C sont exceptionnelles, car à notre connaissance, une croissance aussi importante à basse température sans hydrogène n'a pas été reportée. De plus, nous avons déjà mentionné que la température de décomposition du ferrocène sans hydrogène est de 826 °C, ce qui est plus élevé que les températures de synthèse mises en œuvre dans cette étude [9]. Deux hypothèses pour expliquer la croissance dans ces conditions de température peuvent être formulées. Soit, avec les temps de résidence utilisés (qui sont 3 à 10 fois plus importants que ceux utilisés à plus haute température [9]), le ferrocène peut se décomposer à plus basse température, c'est-à-dire autour de 600 °C, mais avec des cinétiques bien plus lentes.

L'impact très important du temps de résidence dans nos conditions et l'effet de confinement sur la face inférieure vont dans ce sens. L'autre hypothèse serait que l'acétylène se décompose thermiquement dans un premier temps engendrant la formation d'hydrogène qui va aider à la décomposition du ferrocène ensuite.

La décomposition thermique de l'acétylène étant à priori assez limitée à 600°C d'après une étude de Towell et Martin [16], l'hypothèse selon laquelle le ferrocène se décomposerait grâce à l'hydrogène libéré par la décomposition de l'acétylène semble peu probable. Le ferrocène pourrait donc d'un point de vue purement thermodynamique se décomposer vers 600 °C, mais avec une cinétique très lente et l'ajout d'hydrogène permettrait d'accélérer cette cinétique.

2.2. Evolution du signal Raman des nanotubes obtenus à différentes positions le long du réacteur

Dans cette partie, nous allons étudier la qualité structurale des NTC obtenus le long de la zone isotherme. Pour cela, l'évolution du signal Raman en début, milieu et fin de zone isotherme a été étudiée pour 10 % d'hydrogène, à 580 et 615 °C (Figure 47).

Aux deux températures, la variation du rapport I_D/I_G n'est pas significative. A 580 °C une nette diminution de la largeur de la bande D est constatée au milieu de la zone isotherme (vers 20 cm), mais le rapport I_D/I_{2D} reste quasiment constant. Il y aurait donc un peu moins de défaut au centre du réacteur. A 615 °C, le rapport I_D/I_{2D} , comme la largeur de la bande D, augmentent le long du réacteur. La qualité structurale des NTC se dégrade donc le long du réacteur.

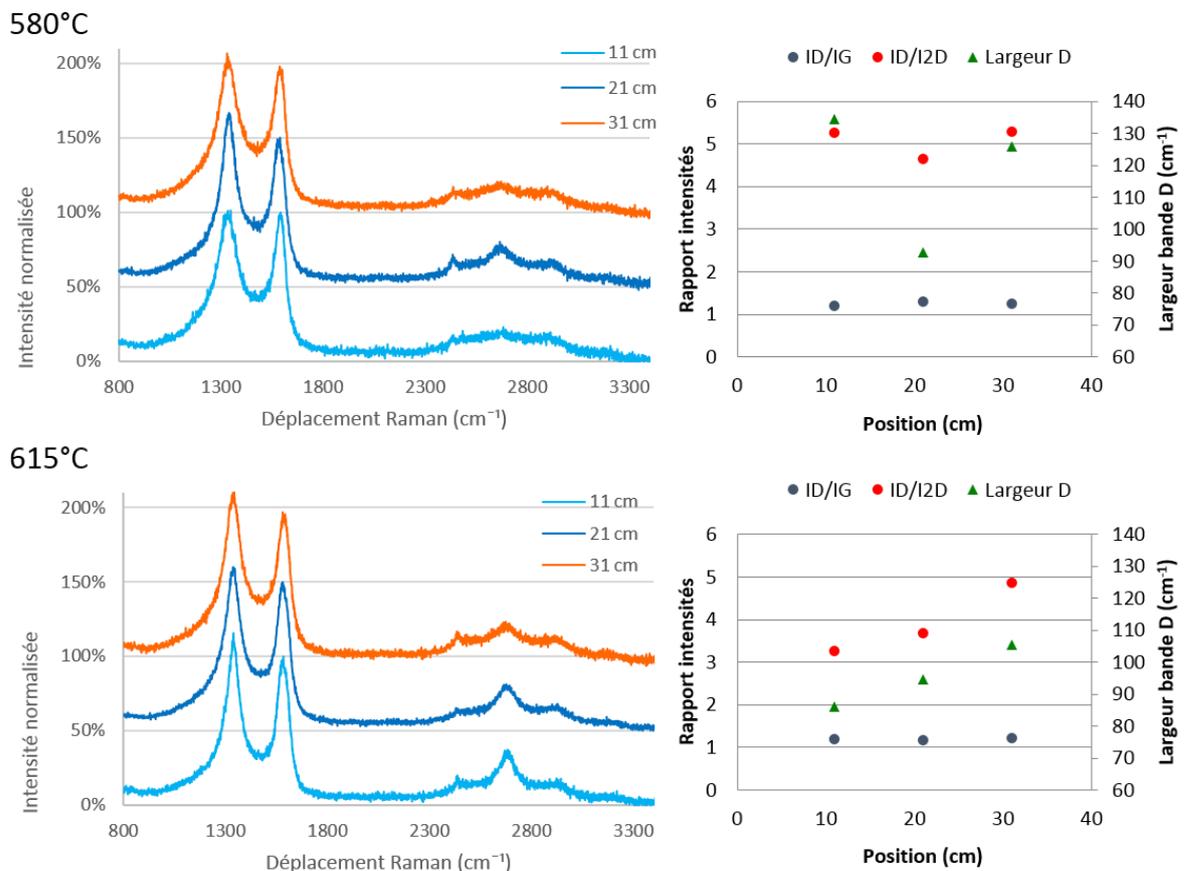


Figure 47: Evolution des spectres Raman, du rapport des bandes I_D/I_G et I_D/I_{2D} , et de largeur de la bande D le long du réacteur

2.3. Bilan

Dans cette partie, nous avons montré que les conditions optimisées à 615 °C permettent d'obtenir une croissance relativement régulière sur les deux faces et sur toute la zone isotherme. A 580 °C, la croissance sur la face inférieure est aussi régulière, mais celle sur la face supérieure est nulle en début de zone isotherme. Cette différence vient en partie de la température plus importante, mais aussi du temps de résidence plus important à 615 °C (34 s au lieu de 10 s).

Nous avons aussi montré qu'une croissance notable sans hydrogène est possible à basse température, mais avec une homogénéité des hauteurs réduite sur la face supérieure. Cela tend à montrer que la décomposition du ferrocène est plutôt limitée par des facteurs cinétiques que thermodynamiques.

Une variation de la qualité structurale des tubes est observée en fonction de leur position. A 580 °C la qualité des tubes est meilleure au milieu du réacteur, à 615 °C elle se dégrade le long du réacteur. Ces évolutions peuvent s'expliquer par l'évolution de la quantité de fer à 615 °C. En effet, comme cela a déjà été mentionné précédemment (1.2.1.), le fer a tendance à structurer le carbone. A 615 °C, une germination plus importante est observée en début de réacteur, ce qui correspond à la zone pour laquelle les NTC possèdent le meilleur signal Raman.

3. Contrôle de la hauteur par la durée de synthèse

Pour l'application supercondensateur visée (voir chapitre 1), des études sur des NTC verticalement alignés formés sur silicium ont montré qu'une hauteur de 100 µm serait optimale [12]. Nous allons donc voir si un contrôle précis de la hauteur avec la durée de synthèse est possible à l'image de ce que nous avons vérifié à plus haute température sur d'autres supports [6], [13], [14].

Pour cela, une série d'expériences a été menée à 580 °C et 615 °C, avec des durées de synthèse allant de 1 min à 80 min, selon les conditions optimisées (Tableau 8).

3.1. Evolution des hauteurs et de la masse des NTC

A 580 °C, les hauteurs évoluent de façon quasi linéaire jusqu'à 20 min et atteignent des valeurs de l'ordre de 50-60 µm sur la face inférieure et de 30-40 µm sur la face supérieure. Cette différence de hauteur entre les deux faces n'apparaît qu'à partir d'une durée de synthèse de 20 min. Ensuite, pour des durées de synthèse variant de 20 à 40 min, les hauteurs se stabilisent autour de 50-60 µm sur la face inférieure et de 30-40 µm sur la face supérieure puis, à 80 min, elles chutent brutalement (20 µm sur la face inférieure et pas de tapis sur la face supérieure) (Figure 48a). Notons qu'à 80 min les NTC ne recouvrent qu'une partie de la surface du substrat (Figure 49), et parfois la croissance se fait uniquement sous forme de faisceaux. En ce qui concerne les masses obtenues, elles augmentent avec la hauteur des tapis jusqu'à des durées de synthèse de 20 min puis elles chutent légèrement entre 20 et 40 min (de 0,9 à 0,6 mg/cm²), et chutent ensuite très brutalement au-delà de 40 min (vers 0,1 mg) (Figure 48b).

A 615 °C, les hauteurs évoluent de façon quasi linéaire sur les deux faces jusqu'à 40 min, au-delà une stagnation des hauteurs autour de 120 µm apparaît (Figure 48a). L'évolution des masses est quant à elle linéaire jusqu'à 80 min. La masse continue donc d'augmenter à 80 min malgré l'arrêt de la croissance des tapis (Figure 48b). Les observations en MEB (Figure 50) mettent en évidence en dessous des tapis une quantité importante de carbone additionnel dans lequel on distingue quelques nanotubes enchevêtrés et l'absence de nanotubes alignés.

Chapitre III : Développement de la croissance de VACNT sur Al à basse température avec acétylène

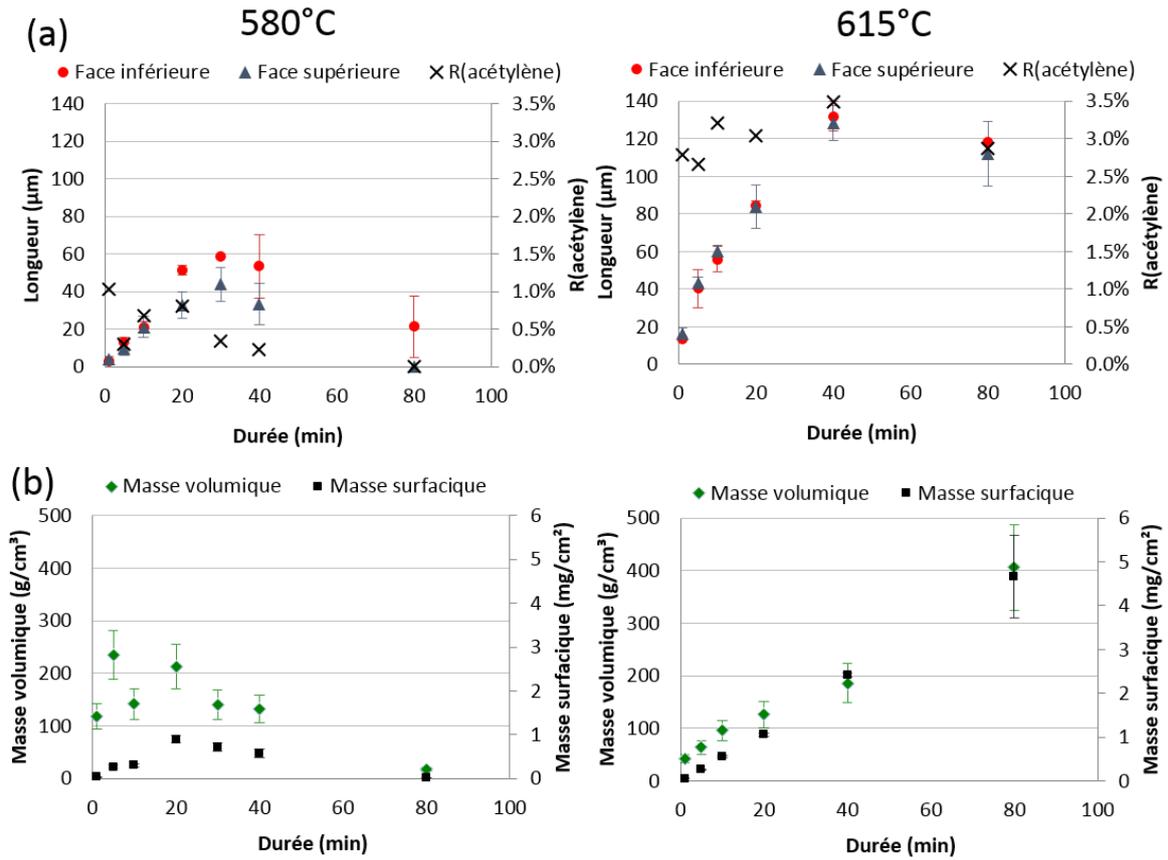


Figure 48: Influence de la durée de synthèse sur (a) la hauteur des NTC verticalement alignés et le rendement de conversion de l'acétylène ; (b) la masse de NTC produite

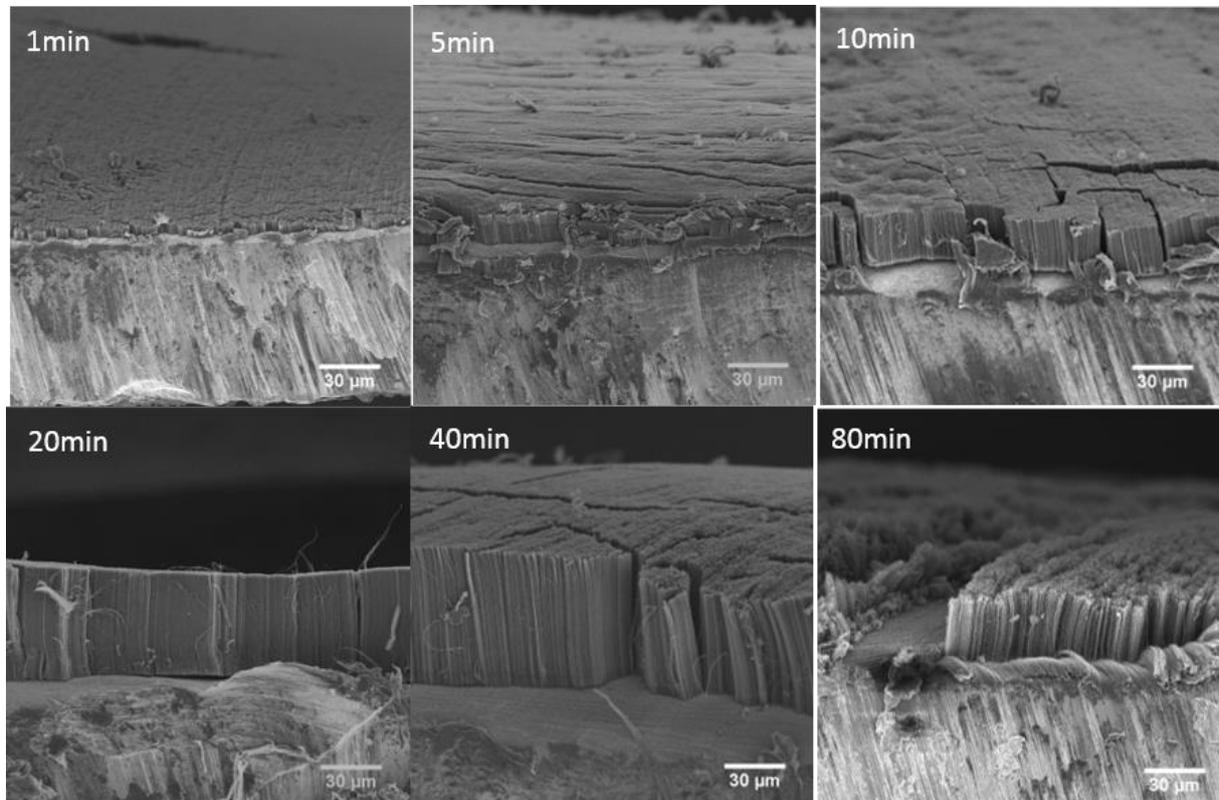


Figure 49: Images MEB de tapis synthétisés dans les conditions optimisées à 580 °C, avec des durées de synthèses allant de 1 à 80 min ; à 80 min les NTC sont partiellement consommés

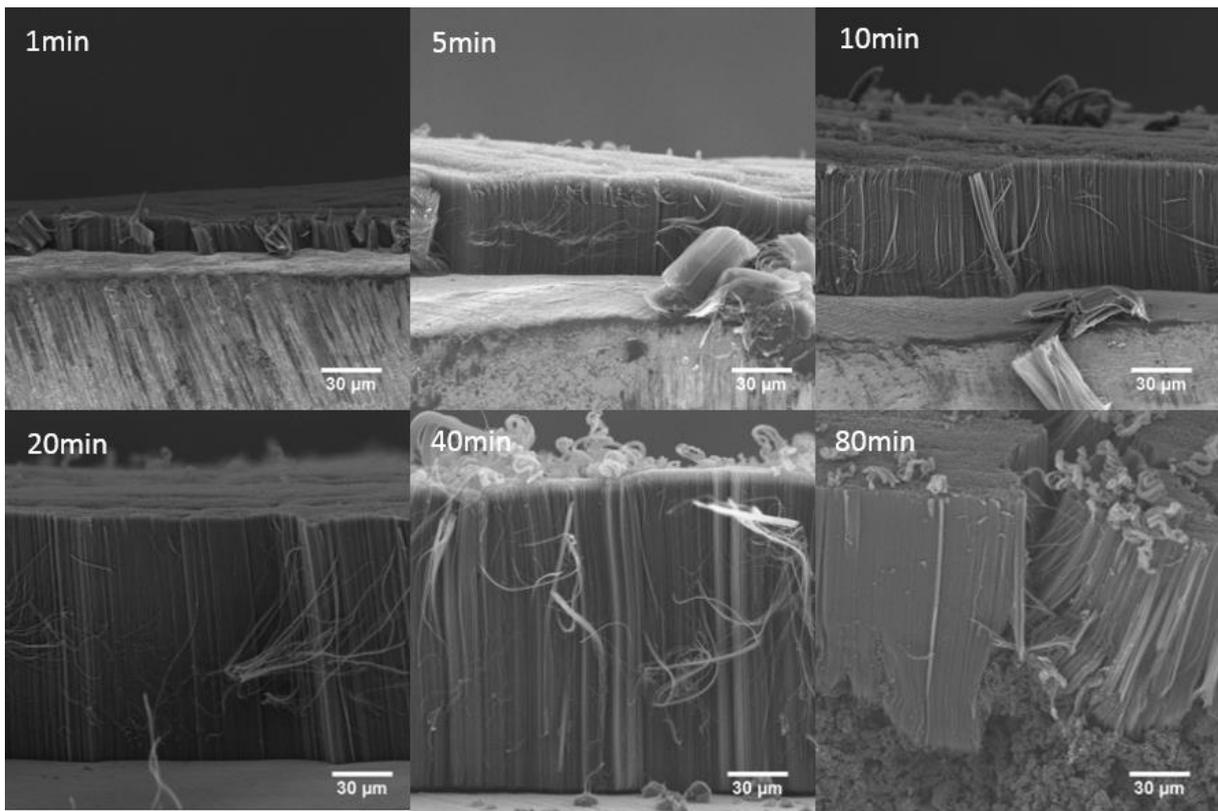


Figure 50: Images MEB de tapis synthétisés dans les conditions optimisées à 615 °C, avec des durées de synthèses allant de 1 à 80 min ; à 80 min un mélange de NTC enchevêtrés et de carbone désordonné se forme sous les tapis

3.2. Evolution des diamètres des NTC

Les diamètres augmentent avec la durée de synthèse (Figure 51). A 580 °C, ils passent de 6,7 nm à 9,7 nm pour respectivement 1 et 40 min de synthèse. A 615 °C, ils passent de 8,8 nm à 12,5 nm pour respectivement 10 et 80 min de synthèse.

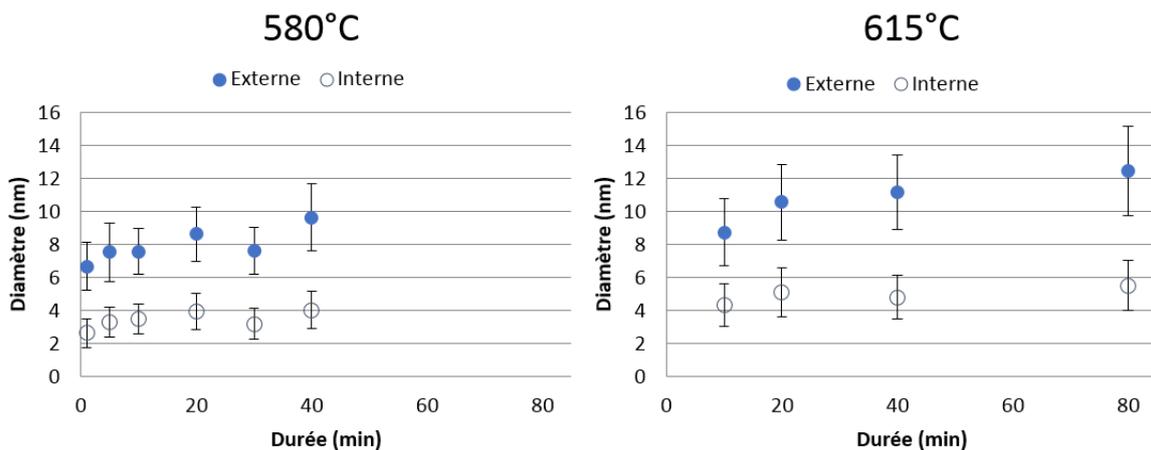


Figure 51: Influence de la durée de synthèse sur les diamètres des NTC

3.3. Bilan et discussion

Ces expériences montrent qu'il est possible de contrôler la hauteur des tapis sur les deux faces entre quelques microns et 120 μm à 615 $^{\circ}\text{C}$, ce qui était recherché pour l'application supercondensateur. A 580 $^{\circ}\text{C}$ les hauteurs peuvent atteindre jusqu'à 40 μm sur la face supérieure, et 60 μm sur la face inférieure.

Cependant, quelle que soit la température de synthèse, au-delà de 20-40 min, la croissance s'arrête. Ce type de phénomène est couramment rapporté dans la littérature (voir chapitre 1), et est généralement attribué soit à une désactivation catalytique, soit à un problème de diffusion des espèces réactives au sein du tapis de NTC. Dans le chapitre suivant, ce phénomène sera étudié plus en détail, notamment à l'aide de modèles.

Après saturation des hauteurs à 580 $^{\circ}\text{C}$, les tapis sont attaqués jusqu'à leur quasi-disparition à 80 min. Une faible quantité d'oxygène est présente dans notre réacteur, qui provient de la bouteille d'argon (qui peut contenir jusqu'à 5 ppm d'oxygène), du réacteur qui n'a pas été dégazé sous vide avant la synthèse, ... Cet oxygène qui pourrait se combiner à l'hydrogène pour former de l'eau qui oxyderait les NTC. Comme cela a déjà été décrit au chapitre 1, Szabó *et al.* [15] avaient rencontré un phénomène similaire (arrêt de la croissance puis disparition des NTC), qu'ils expliquaient par l'attaque des NTC par l'eau, présente dans leur procédé, après l'arrêt de la croissance. A 615 $^{\circ}\text{C}$, une fois le palier atteint les tapis ne sont pas attaqués, mais une quantité importante de carbone additionnel se forme dans lequel on distingue quelques nanotubes enchevêtrés et l'absence de nanotubes alignés. Cette différence de comportement entre les deux températures provient probablement du débit d'hydrogène plus faible à 615 $^{\circ}\text{C}$ (de 0,01 L/min à 615 $^{\circ}\text{C}$ contre 0,333 L/min à 580 $^{\circ}\text{C}$), qui serait donc insuffisant pour consommer les NTC et le carbone additionnel à 615 $^{\circ}\text{C}$. Ce carbone additionnel est peut-être responsable de la désactivation catalytique, ce qui sera discuté dans la partie suivante.

Quelle que soit la température, une augmentation des diamètres avec la durée de synthèse est constatée.

4. Conclusion et perspectives

Grâce à l'étude paramétrique, nous mettons en évidence que le procédé de CVD en une étape, à basse température et à pression atmosphérique, permet d'obtenir des tapis de NTC verticalement alignés propres, dont la hauteur peut atteindre jusqu'à 120 μm . La vitesse de croissance atteint des valeurs de 4-5 $\mu\text{m}/\text{min}$. Pour rappel dans la littérature, avec ce type de procédé à basse température, les hauteurs ne dépassaient pas les 60 μm , et les vitesses de croissance maximales obtenues étaient de l'ordre de 2 $\mu\text{m}/\text{min}$.

L'influence de chaque paramètre a été mise en évidence. La température joue un rôle majeur, son augmentation de 35 $^{\circ}\text{C}$ a permis de doubler les vitesses de croissance et les hauteurs de tapis obtenues. Le rapport Fe/C et le temps de résidence ont une influence très importante sur l'organisation des NTC. Un taux Fe/C ou un temps de résidence trop important favorise l'apparition de faisceaux. L'homogénéité des hauteurs et les diamètres des NTC augmentent avec le temps de résidence. L'augmentation du taux d'acétylène au-delà de 15 % n'a pas d'impact important sur la croissance, il doit donc être limité à cette valeur pour avoir le meilleur rendement. Le taux d'hydrogène a un impact assez net sur les hauteurs des tapis à 580 $^{\circ}\text{C}$, mais négligeable dans la gamme étudiée à 615 $^{\circ}\text{C}$ (5-20 %).

L'étude de la croissance le long du réacteur a montré que l'augmentation de la température de 580 $^{\circ}\text{C}$ à 615 $^{\circ}\text{C}$ a permis d'améliorer significativement l'homogénéité des hauteurs le long du réacteur sur la face supérieure. Les hauteurs sur les faces inférieures sont assez homogènes quelles

Chapitre III : Développement de la croissance de VACNT sur Al à basse température avec acétylène

que soient les conditions. Il a aussi été montré qu'une croissance sans hydrogène était possible à basse température. La croissance en début de réacteur sans hydrogène est globalement plus faible (hauteur nulle sur la face supérieure, problèmes d'homogénéité sur une même face à 580 °C,...) et les masses surfaciques sont deux fois plus faibles que celles obtenues avec hydrogène, mais en fin de réacteur les hauteurs sont très proches de ce qui est obtenu avec hydrogène. Ces résultats impliquent que la décomposition du ferrocène serait plutôt limitée par des phénomènes cinétiques, et non thermodynamiques.

Enfin, il a été montré que la hauteur des tapis évolue quasiment linéairement entre 1 min et 20 min à 580 °C et entre 1 min et 40 min à 615 °C. Au-delà, un palier est observé. Pour les durées de synthèse les plus importantes (80 min), les tapis avaient partiellement disparu à 580 °C, alors qu'à 615 °C ils étaient toujours présents, mais soulevés par un carbone additionnel dans lequel on distingue quelques nanotubes enchevêtrés et l'absence de nanotubes alignés. Ces phénomènes feront l'objet d'une étude détaillée dans le chapitre suivant.

Les paramètres optimisés dans cette étude sur un dispositif de laboratoire de petite taille, ont pu être transférés sur un four de plus grande taille au laboratoire. Puis ils ont été transférés sur le dispositif industriel de Nawatechnologies, qui permet de synthétiser des tapis de VACNT en roll-to-roll (Figure 52).

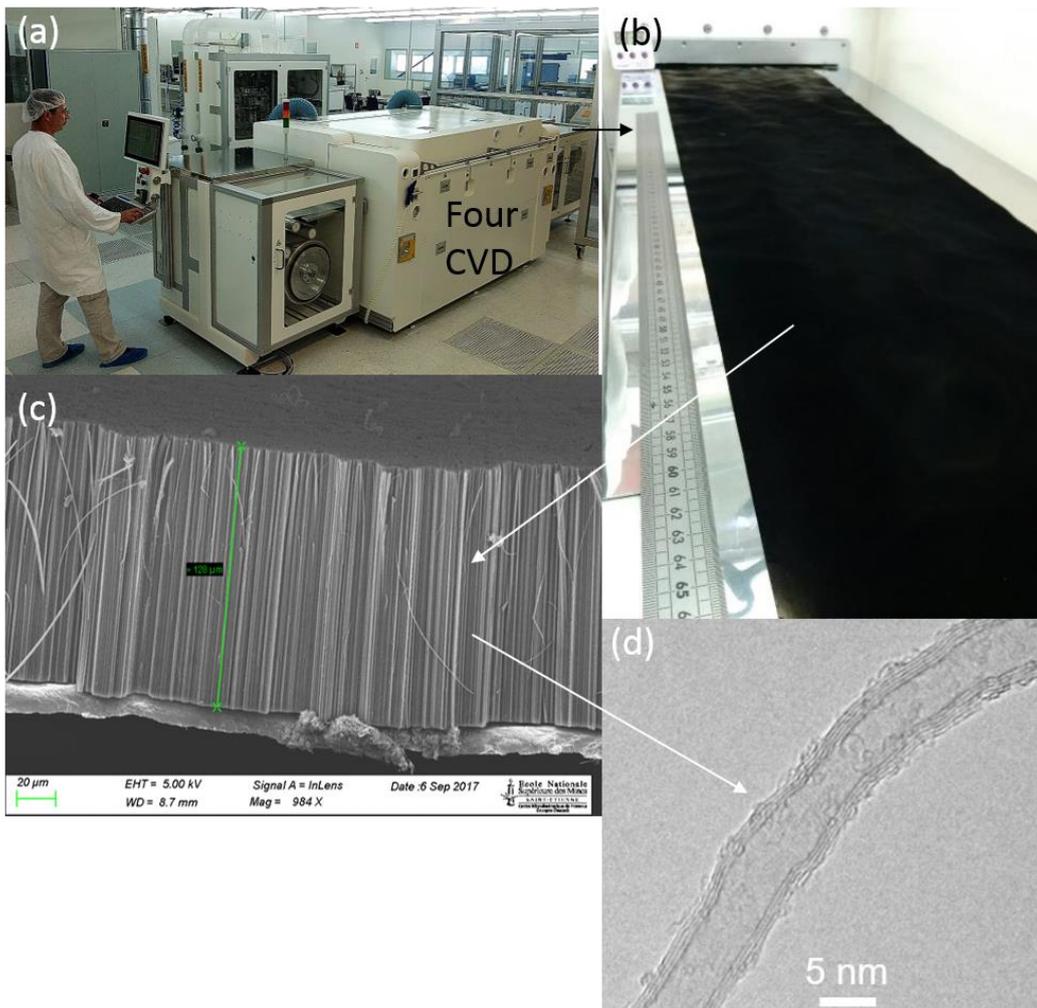


Figure 52: Photos (a) du four de CVD industriel de Nawatechnologies et (b) d'une bande d'aluminium en sortie du four CVD après synthèse. Images (c) MEB de tapis de NTC alignés et (d) MET HR d'un NTC obtenu avec ce four.

5. Références

- [1] E. Charon, M. Pinault, M. Mayne-L'Hermite, et C. Reynaud, « Vertically aligned carbon nanotubes from aerosol-assisted chemical vapor deposition at high catalytic rate », *Submitted*, 2017.
- [2] E. F. Kukovitsky et S. G. Lvov, « Increased Carbon Chemical Vapor Deposition and Carbon Nanotube Growth on Metal Substrates in Confined Spaces », *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, vol. 2, n° 1, p. M1-M8, nov. 2012.
- [3] S. Dörfler *et al.*, « High power supercap electrodes based on vertical aligned carbon nanotubes on aluminum », *J. Power Sources*, vol. 227, p. 218-228, avr. 2013.
- [4] C. Singh, M. S. P. Shaffer, et A. H. Windle, « Production of controlled architectures of aligned carbon nanotubes by an injection chemical vapour deposition method », *Carbon*, vol. 41, n° 2, p. 359-368, févr. 2003.
- [5] E. F. Kukovitsky, S. G. Lvov, V. A. Shustov, et N. M. Lyadov, « Surface Integrity and Carbon Chemical Vapor Deposition on Nickel Foil: Surface Abrasive Treatment », *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, vol. 4, n° 9, p. M51-M59, 2015.
- [6] C. Castro, « Mécanismes de croissance de nanotubes de carbone alignés: relation catalyseur-nanotube », Université Paris Sud-Paris XI, 2009.
- [7] C. J. Lee, S. C. Lyu, Y. R. Cho, J. H. Lee, et K. I. Cho, « Diameter-controlled growth of carbon nanotubes using thermal chemical vapor deposition », *Chem. Phys. Lett.*, vol. 341, n° 3, p. 245-249, juin 2001.
- [8] H. Kimura *et al.*, « Unexpectedly High Yield Carbon Nanotube Synthesis from Low-Activity Carbon Feedstocks at High Concentrations », *ACS Nano*, vol. 7, n° 4, p. 3150-3157, avr. 2013.
- [9] C. Castro, M. Pinault, D. Porterat, C. Reynaud, et M. Mayne-L'Hermite, « The role of hydrogen in the aerosol-assisted chemical vapor deposition process in producing thin and densely packed vertically aligned carbon nanotubes », *Carbon*, vol. 61, p. 585-594, sept. 2013.
- [10] N. Yoshikawa, T. Asari, N. Kishi, S. Hayashi, T. Sugai, et H. Shinohara, « An efficient fabrication of vertically aligned carbon nanotubes on flexible aluminum foils by catalyst-supported chemical vapor deposition », *Nanotechnology*, vol. 19, n° 24, p. 245607, juin 2008.
- [11] E. R. Meshot, D. L. Plata, S. Tawfick, Y. Zhang, E. A. Verploegen, et A. J. Hart, « Engineering Vertically Aligned Carbon Nanotube Growth by Decoupled Thermal Treatment of Precursor and Catalyst », *ACS Nano*, vol. 3, n° 9, p. 2477-2486, sept. 2009.
- [12] S. Lagoutte, P.-H. Aubert, M. Pinault, F. Tran-Van, M. Mayne-L'Hermite, et C. Chevrot, « Poly(3-methylthiophene)/Vertically Aligned Multi-walled Carbon Nanotubes: Electrochemical Synthesis, Characterizations and Electrochemical Storage Properties in Ionic Liquids », *Electrochimica Acta*, vol. 130, p. 754-765, juin 2014.
- [13] M. Pinault, V. Pichot, H. Khodja, P. Launois, C. Reynaud, et M. Mayne-L'Hermite, « Evidence of Sequential Lift in Growth of Aligned Multiwalled Carbon Nanotube Multilayers », *Nano Lett.*, vol. 5, n° 12, p. 2394-2398, déc. 2005.
- [14] J. Bouillonnet, « Elaboration et étude des propriétés mécaniques et thermiques de matériaux constitués de nanotubes de carbone verticalement alignés », Université Paul Sabatier-Toulouse III, 2015.
- [15] A. Szabó *et al.*, « Influence of synthesis parameters on CCVD growth of vertically aligned carbon nanotubes over aluminum substrate », *Sci. Rep.*, vol. 7, n° 1, déc. 2017.
- [16] G. D. Towell et J. J. Martin, « Kinetic data from nonisothermal experiments: Thermal decomposition of ethane, ethylene, and acetylene », *AIChE J.*, vol. 7, n° 4, p. 693-698, déc. 1961.

Chapitre IV :

Etude des phénomènes
physico-chimiques mis en
œuvre pour la croissance des
NTC sur aluminium à basse
température

IV. Etude des phénomènes physico-chimiques mis en œuvre pour la croissance des NTC sur aluminium à basse température

Les phénomènes physico-chimiques mis en œuvre lors de la croissance de NTC à basse température sur aluminium ne sont pas encore bien connus, en particulier sur les procédés en une étape. Cette étude va permettre de vérifier si les phénomènes régissant la croissance et précédemment déterminé à haute température sont toujours valables à basse température. L'on vérifiera en particulier que nous avons un mode de croissance par la base. Nous étudierons également l'évolution et l'arrangement des NTC au cours de la progression de la croissance. La compréhension de ces phénomènes est nécessaire afin de mieux comprendre les tendances dégagées lors de l'étude paramétrique effectuée au chapitre précédent. Nous avons notamment vu précédemment que les hauteurs saturaient au-delà d'une certaine durée de synthèse. Dans la littérature, plusieurs raisons sont évoquées pour expliquer ce phénomène : diffusion des précurseurs dans le tapis limitée, désactivation catalytique par encapsulation des particules à base de fer, ou encore diffusion des particules catalytiques dans l'alumine ou grossissement de ces particules par murissement d'Ostwald. Afin de déterminer quel phénomène est à l'œuvre dans notre procédé, nous allons, d'une part, modéliser l'évolution des hauteurs et, d'autre part, réaliser une analyse multi technique de l'interface. Nous avons aussi lors de l'étude paramétrique observé une absence de croissance sur le So95 (aluminium recouvert d'une couche d'alumine déposée par électrochimie), dans des conditions où la croissance était bonne sur les autres substrats. La surface de ce substrat sera donc aussi étudiée dans ce chapitre, afin de comprendre pour quelles raisons la croissance n'a pas lieu.

Ce chapitre sera divisé en deux grandes parties. Dans la première, nous suivrons l'évolution des tapis par MEB, dès les premiers instants de croissance (< 1 min). Nous allons ainsi vérifier le mode de croissance et la limitation des hauteurs grâce à une variante de mise en œuvre spécifique de notre procédé CVD : la synthèse en mode séquencé [1]. Nous modéliserons l'évolution des hauteurs avec les modèles vus au chapitre 1. Dans la seconde partie, l'évolution chimique et structurale de l'interface sera étudiée pour différentes durées de synthèse avec trois techniques d'analyses : (1) l'XPS qui nous donnera des informations globales sur la composition chimique de la surface et sur les liaisons entre les éléments, (2) le GDOES qui permettra de suivre l'évolution de chaque élément en fonction de la profondeur et (3) le MET/EDX qui permettra d'avoir une cartographie chimique locale des éléments et d'observer les particules catalytiques.

1. Evolution de la hauteur et de l'arrangement des tapis en fonction de la durée de synthèse

Nous avons vu dans le chapitre précédent qu'il était possible de contrôler la hauteur des tapis dans une certaine mesure (entre 5 et 120 μm), en jouant sur la durée de synthèse. Dans cette partie nous allons revenir plus en détail sur l'évolution des hauteurs et l'arrangement des NTC, et plus particulièrement sur les premiers instants de croissance (< 1 min), le mode de croissance et sur les phénomènes de saturation des hauteurs.

1.1. Premiers instants de croissance ($t < 1$ min)

Nous avons vu au chapitre 3, qu'au bout de 1 min de synthèse un tapis de NTC de quelques μm est formé sur substrat d'Al à 580 °C. Afin de savoir à quel moment un tapis commence à se former, trois synthèses d'une durée de 10, 30 s et 1 min ont été effectuées à 580 °C dans les conditions optimisées déterminées au chapitre III.

Les observations MEB montrent que pour une durée de synthèse de 10 s, aucun NTC n'a pu être observé (Figure 53a-b). Il faut noter que pour cette durée, un seul pulse de T/F a été injecté dans

le réacteur puisque la fréquence d'injection est de 0,1 Hz. On pourrait donc attribuer la quasi absence de croissance à la très faible quantité de fer injectée.

Pour une durée de 30 s, la densité en NTC est beaucoup plus importante, mais reste assez inégale sur la surface du substrat. En effet, les clichés MEB mettent en évidence des zones où la densité en NTC est beaucoup plus faible, l'aluminium reste même visible par endroit (Figure 53c). L'alignement des NTC n'est pas encore atteint (Figure 53d).

Pour une durée de 1 min, les NTC sont bien alignés (Figure 53f) et un tapis de 4-5 μm est obtenu (Figure 53f).

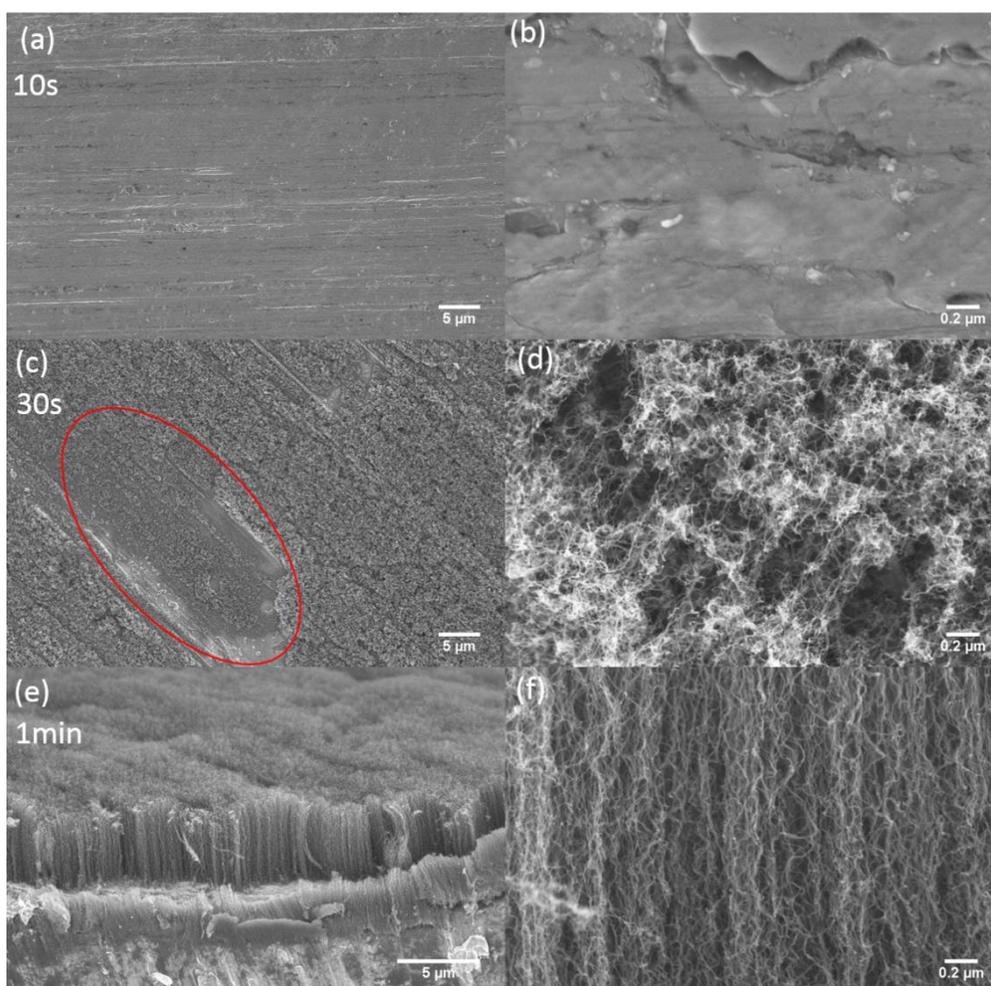


Figure 53: Images MEB du dessus de la surface d'un échantillon sur la face supérieure après 10 s (a-b), 30 s (la croissance dans la zone entourée en rouge est bien plus faible) (c-d) et 1min (e-f).

En résumé, la croissance débute entre 1 et 30 s. A 30 s une quantité importante de NTC est observée mais ils ne sont pas encore alignés. Entre 30 s et 1 min, les NTC s'alignent à cause de la gêne stérique entre les NTC qui augmente avec la densité en particules catalytiques. Ces observations sont en accord avec celles effectuées à plus haute température lors d'un suivi par MEB [1] et par DRX [2] .

1.2. Détermination du mode de croissance et suivi de la croissance par synthèse séquencée

Les synthèses séquencées, décrites au chapitre I, vont ici nous permettre de répondre à deux problématiques : premièrement, confirmer que nous avons bien un mécanisme de croissance par la base sur aluminium et à basse température, et deuxièmement, obtenir des données plus précises sur l'évolution des hauteurs en fonction de la durée de synthèse et ainsi confirmer la limitation de la croissance observée précédemment. En effet, les synthèses séquencées ont deux avantages : elles permettent d'effectuer un suivi de la hauteur des tapis sur une longue durée de synthèse en une seule expérience, et surtout elles limitent les problèmes de reproductibilité d'une expérience à l'autre.

Dans toutes les expériences présentées dans cette partie, les conditions utilisées reposent sur les paramètres de synthèse optimaux déterminés à 580 °C et 615 °C (chapitre 3). Brièvement, le protocole de synthèse séquencée consiste à injecter les précurseurs pendant une durée déterminée puis à stopper l'injection (pause) en alimentant le réacteur seulement en argon et en hydrogène pendant une durée déterminée. Cet enchaînement est répété plusieurs fois et le nombre et la durée de chaque séquence sont deux paramètres variables, qui seront indiquée en début de chaque partie. Pendant les séquences, tous les précurseurs et les gaz sont injectés normalement. Une pause d'une durée de 5 min est effectuée entre chaque séquence, où l'injection des précurseurs (solution de T/F et acétylène) est coupée, mais l'argon et l'hydrogène restent au même débit et la température est maintenue.

1.2.1. Vérification du mécanisme de croissance par la base

Pour vérifier le mécanisme de croissance par la base, nous nous sommes limités à une durée totale d'injection des précurseurs de 15 min, afin d'éviter la limitation de la croissance des NTC. Une première séquence d'injection des précurseurs pendant 5 min (S1), et une seconde de 10 min (S2), entrecoupée par une pause de 5 min, ont été appliquées pour cette expérience. Pour une croissance de cette durée, la hauteur des tapis est proportionnelle à la durée d'injection d'après nos précédents résultats : le tapis de la deuxième séquence devrait donc être deux fois plus long que celui de la première. C'est effectivement ce que l'observation des tapis par MEB (Figure 54) montre : le tapis le plus court (10 μm) se situe en haut et est bien deux fois plus court que celui du bas (22 μm). Ceci indique que la seconde séquence d'injection donne lieu à un tapis qui se forme à la surface du substrat, c'est-à-dire à l'endroit où sont situées les particules catalytiques, ce qui est similaire à ce qui a déjà été observé à plus haute température (850 °C) [1] et qui confirme un mode de croissance par la base.

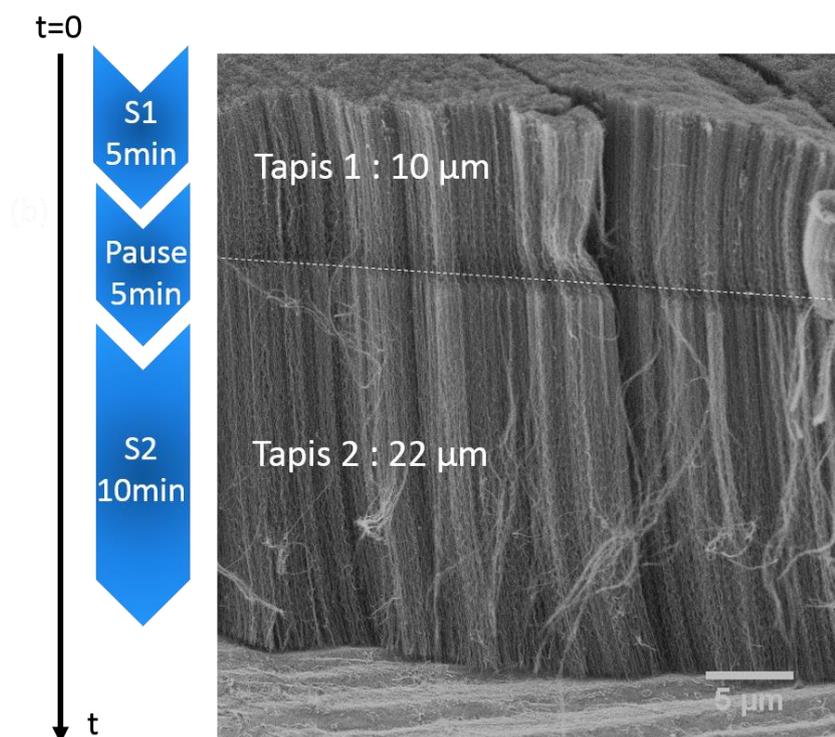


Figure 54: Image MEB du tapis obtenu avec une séquence de 5 min et une séquence de 10 min à 580°C

1.2.2. Vérification de la limitation de la croissance des NTC

Contrairement à l'expérience précédente, une synthèse séquencée de longue durée et comportant soit quatre séquences de 10 min à 580 °C soit 8 séquences de 10 min à 615 °C a été effectuée de manière à vérifier la limitation de la croissance et à obtenir des informations complémentaires. La durée totale de la synthèse à 580 °C est limitée à 40 min en raison de la diminution des hauteurs observée lors de la synthèse de 80 min, qui est à priori due à la réaction de l'hydrogène avec le carbone (voir chapitre 3). De plus, la limitation de la croissance était déjà nette entre 20 et 40 min à 580 °C, il n'est donc pas nécessaire de réaliser l'expérience avec une durée de synthèse plus importante pour obtenir les informations voulues. Par contre, à 615 °C, il est intéressant d'explorer une durée totale de 80 min, car l'augmentation des hauteurs est importante entre 20 et 40 min.

Les images MEB des tapis obtenus à l'issue de ces deux expériences sont présentées en Figure 55. Quatre et huit couches sont observées sur les échantillons issus des synthèses à 580 °C et 615 °C respectivement. Dans les deux cas, la hauteur de ces couches diminue lorsqu'on passe d'une séquence à la suivante, alors que les durées d'injection des différentes séquences sont les mêmes, ce qui montre qu'il y a bien une diminution de la vitesse de croissance au cours du temps. Les hauteurs totales des tapis sont d'environ 70 µm à 580 °C et 190 µm à 615 °C. Elles sont significativement plus élevées que les hauteurs obtenues avec les synthèses continues classiques pour une durée totale d'injection équivalente (qui était de 50 µm à 580 °C et de 120 µm à 615 °C). Une autre différence majeure est observée entre les deux modes opératoires à 615 °C : lors de la synthèse standard de 80 min, une quantité importante de carbone désordonné s'est formée sous le tapis (Figure 57), ce qui n'est pas le cas ici.

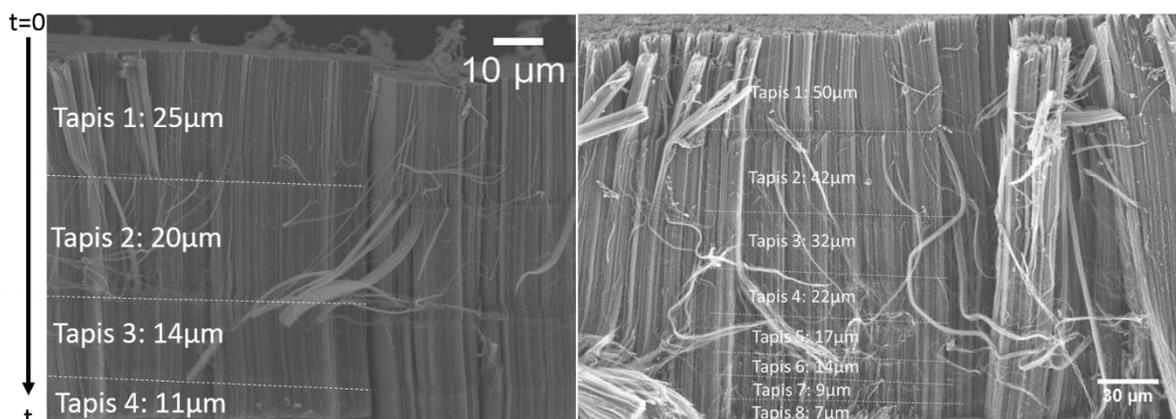


Figure 55: Images MEB de tapis issus de la synthèse séquentielle à 580 °C (gauche) et à 615 °C (droite)

Enfin, si l'on compare l'évolution des hauteurs mesurées par MEB en fonction de la durée de synthèse (Figure 4), on constate que l'allure des courbes est assez différente entre les synthèses standards en mode continu et les synthèses séquentielles. Pour les synthèses standards, un palier est clairement observé au-delà de 20 min à 580 °C et de 40 min à 615 °C, alors que dans le cas des synthèses séquentielles, les hauteurs augmentent toujours légèrement.

1.3. Modélisation de l'évolution de la vitesse de croissance

Dans le chapitre 1, nous avons présenté les différents modèles permettant de reproduire l'évolution des hauteurs des NTC verticalement alignés au cours du temps quand celle-ci n'est pas linéaire. Nous avons distingué deux cas : la vitesse de croissance est contrôlée par la diffusion des réactifs au sein du tapis : modèle diffusionnel (1), la vitesse de croissance est contrôlée par la désactivation catalytique, provoquée par l'encapsulation des particules par du carbone désordonné. Dans ce dernier cas, nous avons vu qu'il existait 2 modèles pour représenter cette désactivation catalytique : le modèle exponentiel (2) et le modèle KMA (3).

$$h(t) = 0,5\sqrt{A^2 + 4Bt} - 0,5A \quad (1)$$

$$h(t) = \gamma_0\tau \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right) = h_{max} \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right) \quad (2)$$

$$\gamma(t) = \frac{a}{be^{\frac{t}{\tau^3}} + 1} \quad (3)$$

Ces trois équations donnant la variation de la hauteur (1-2) ou de la vitesse de croissance (3) en fonction de la durée de synthèse ont été utilisées pour modéliser nos données expérimentales, et les courbes obtenues sont représentées en Figure 56. Les coefficients du modèle de diffusion (1) dépendent du coefficient de diffusion, de la constante de réaction, de la concentration en précurseur carboné à la surface du tapis et de la densité du tapis (voir chapitre 1). Les coefficients du modèle exponentiel (2) sont les suivants : τ est la durée de vie des particules (en min), γ_0 est la vitesse de croissance à l'origine (en μm/min) et h_{max} est la valeur de l'asymptote (en μm) (Tableau 9). Ces mêmes coefficients peuvent aussi être déterminées à partir de a, b et τ dans le modèle KMA (voir chapitre 1).

Dans tous les cas de figure, le modèle diffusionnel ne représente pas correctement nos données expérimentales. Sur les synthèses standards, il ne permet pas de prendre en compte l'existence d'un palier aussi marqué. Pour les synthèses séquencées, l'écart entre les données et le modèle est plus faible, mais le modèle exponentiel permet de bien mieux modéliser nos données. C'est donc bien un phénomène de désactivation catalytique qui explique la diminution des vitesses de croissance, et nous allons étudier plus en détail les coefficients des deux modèles (2-3).

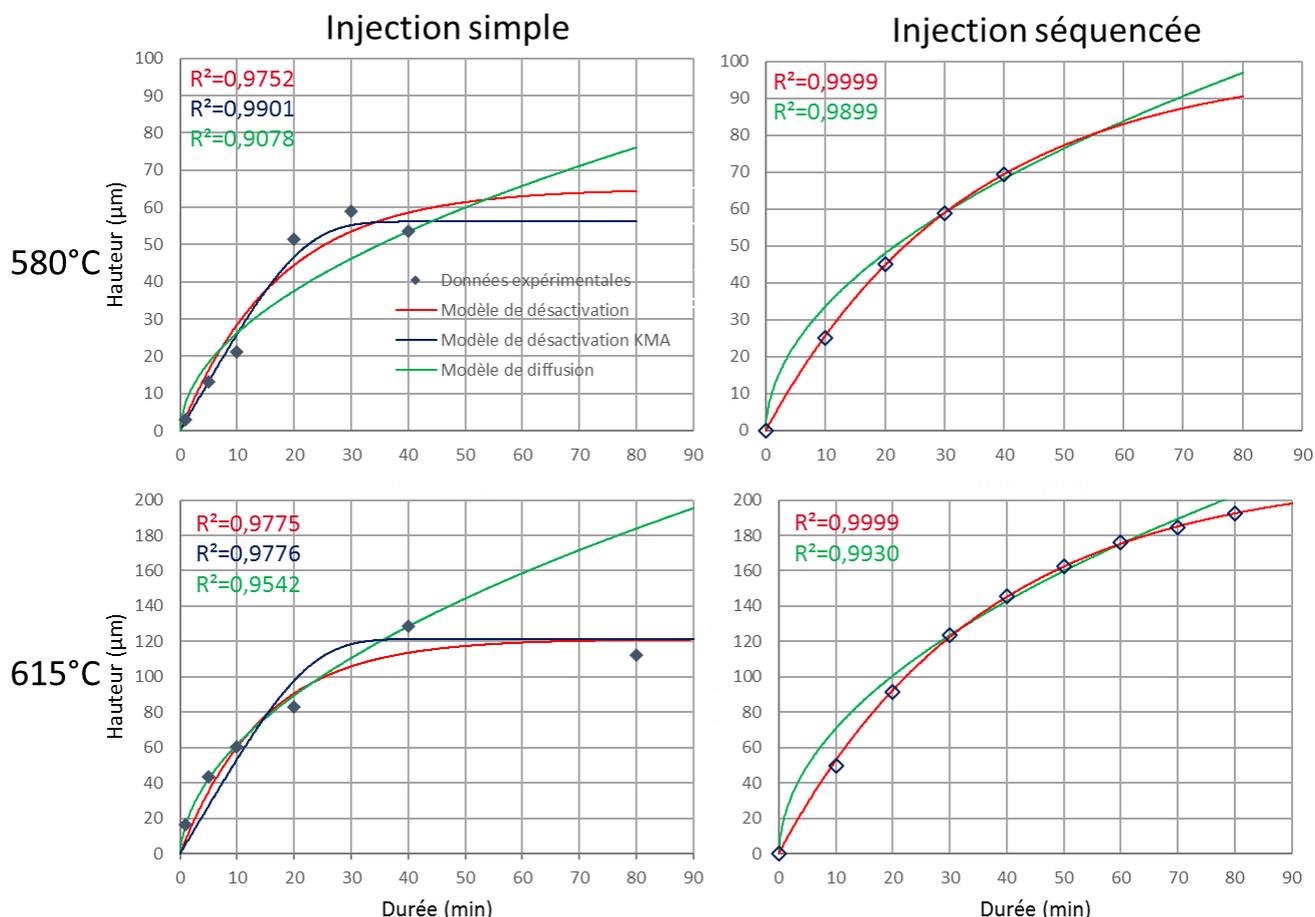


Figure 56: Evolution des hauteurs en fonction de la durée de synthèse et modélisation des résultats expérimentaux. Les données expérimentales sont issues des tapis situés sur les faces inférieures des pastilles à 580 °C et supérieures à 615 °C. Le point à 80 min à 580 °C a ici été mis de côté étant donné que les tapis avaient été consommés, ce qui n'est pas pris en compte dans les modèles.

Commençons par étudier les synthèses standards. D'après les coefficients de corrélations (R^2), le modèle KMA (3) semble un peu plus adapté à 580 °C, alors qu'à 615 °C les deux modèles sont à peu près équivalents. Globalement, les vitesses de croissance à l'origine sont un peu plus faibles avec le modèle KMA (3), mais la durée de vie des particules catalytiques est un peu plus importante. Les asymptotes sont équivalentes pour les deux modèles.

Pour les deux modèles, la durée de vie catalytique varie peu entre 580 et 615 °C (elle varie de 17 à 15 min avec le modèle (2) et de 22 à 23 min avec le modèle (3)). La vitesse à l'origine augmente de plus de 100 % entre 580 et 615 °C (elle varie de 3,8 à 8,3 $\mu\text{m}/\text{min}$ avec le modèle (2) et de 2,6 à 5,4 $\mu\text{m}/\text{min}$ avec le modèle (3)). L'asymptote augmente de plus de 100 % entre 580 et 615 °C (elle varie de 65 à 121 μm avec le modèle (2) et de 58 à 123 μm avec le modèle (3)).

Dans le cas des synthèses séquencées, le modèle de désactivation exponentielle correspond très bien aux données expérimentales. L'évolution des différents coefficients est similaire à ce qui a

été observé pour les synthèses standard : peu de variation des durées de vie catalytique, mais des vitesses de croissance à l'origine et des asymptotes environ deux fois plus importantes.

Mais si l'on compare les coefficients des synthèses standard et séquencées, des différences importantes sont constatées, malgré des conditions de synthèse identiques. Si les vitesses de croissance à l'origine sont assez comparables (elles sont légèrement plus faibles pour les synthèses séquencées), les durées de vie catalytique et les hauteurs sont environ deux fois plus importantes pour les synthèses séquencées.

Tableau 9: Coefficients issus des modèles de désactivation catalytique (les coefficients qui ont été ajustés lors de la modélisation sont en gras)

Modèle	Décroissance exponentielle			KMA				
	h_{max}	γ_0	τ	a	b	τ	γ_0	h_{max}
Synthèse standard 580°C	65	3,8	17	8,0	2,0	22	2,6	58
Synthèse standard 615°C	121	8,3	15	13,0	1,4	23	5,4	123
Synthèse séquencée 580°C	100	3,0	33					
Synthèse séquencée 615°C	215	6,0	36					

1.4. Mise en évidence de la contamination par le carbone

Comme cela a été vu au chapitre 1, le phénomène à l'origine de la désactivation catalytique est le plus souvent associé à une contamination des particules par du carbone amorphe, qui provient, dans notre cas, de l'acétylène. En réduisant la quantité d'acétylène injecté, l'on devrait donc retarder et/ou limiter cette contamination. Une expérience spécifique a été effectuée pour vérifier cela.

Cette expérience a été réalisée à 615 °C pendant 20 min dans les conditions optimisées (avec donc 15 % d'acétylène) pour maximiser les hauteurs, puis pendant 60 min avec un débit d'acétylène réduit à 5 % (et un débit d'argon ajusté afin d'avoir le même débit total et donc un temps de résidence constant). Nous allons comparer cette expérience avec celle réalisée dans les mêmes conditions à 615 °C pendant 80 min, mais sans réduction du débit d'acétylène dans une seconde séquence. Les observations en MEB montrent que la réduction du débit d'acétylène au cours de la synthèse de 80 min, engendre la disparition du carbone désorganisé qui se formait sous le tapis de NTC (Figure 57). Le tapis atteint alors des hauteurs de 180 μm en moyenne sur la face supérieure et de 167 μm sur la face inférieure, comparées à 112 et 117 μm pour une synthèse de 80 min avec un taux constant d'acétylène.

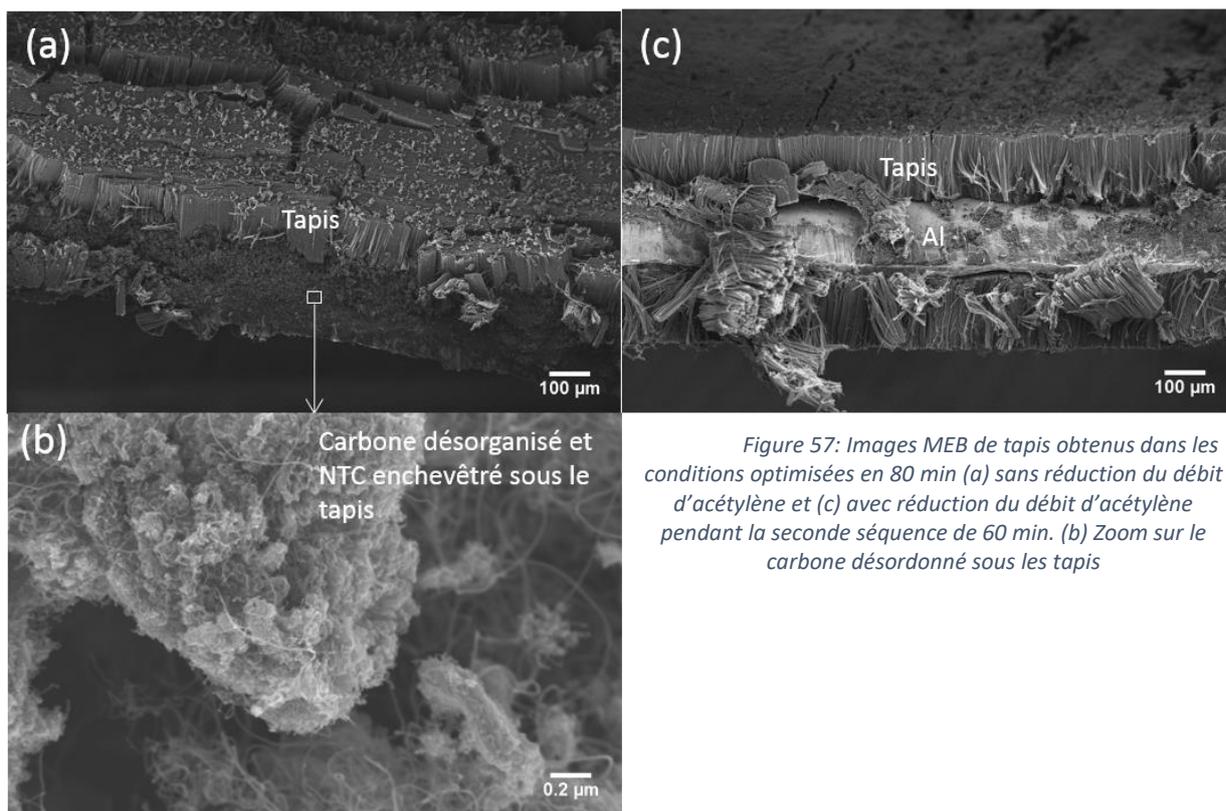


Figure 57: Images MEB de tapis obtenus dans les conditions optimisées en 80 min (a) sans réduction du débit d'acétylène et (c) avec réduction du débit d'acétylène pendant la seconde séquence de 60 min. (b) Zoom sur le carbone désordonné sous les tapis

1.5. Bilan et discussion

Les expériences sur les premiers instants de croissance montrent que la transition entre les NTC non-alignés et les NTC alignés se situe vers 30 s. Ainsi la progression de la croissance à basse température est comparable à celle qui se produit à haute température (850 °C). En dessous de 30 s, l'initiation de la croissance des NTC se fait sous forme enchevêtrés car chaque particule catalytique ne donne pas encore naissance à un NTC. Au-delà de 30 s, chaque particule participe progressivement à la croissance et les NTC s'alignent progressivement et rapidement pour former un tapis [1], [2].

En injection simple comme en injection séquencée, une diminution de la vitesse de croissance est observée pour des durées de synthèse relativement courtes (de l'ordre de 20 à 40 min) par rapport à ce qui est observé à plus haute température. La modélisation des résultats expérimentaux montre que cette désactivation est due à une perte d'activité catalytique, et pas à des problèmes de diffusion des précurseurs carbonés à travers le tapis. Cette perte est fort probablement associée à la contamination des particules catalytiques par du carbone désorganisé, qui provient de la décomposition de l'acétylène. L'étude à l'interface entre la surface du substrat aluminium et les NTC verticalement alignés (notée Al/VACNT dans la suite) dans la partie suivante devrait permettre de mettre en évidence la formation et la nature de ce carbone.

Dans un même mode d'injection (continu ou séquencé) la durée de vie catalytique varie très peu avec la température. De plus, les vitesses de croissance initiales et donc les hauteurs maximales sont environ deux fois plus importantes à 615 °C qu'à 580 °C, ce qui est cohérent avec le mécanisme de croissance thermoactivé.

Des différences importantes sont observées entre les synthèses classiques et les synthèses séquencées. A une même température, les vitesses de croissance à l'origine sont assez comparables

mais les durées de vie catalytiques et les hauteurs sont environ deux fois plus importantes pour les synthèses séquencées. Ces différences entre les deux protocoles expérimentaux ont également été reportées dans la littérature par Zhang et al. [3]. Leur procédé est assez différent du nôtre (prédépot d'une couche d' Al_2O_3 (10 nm), Fe (1 nm) par PVD sur le substrat en silicium, utilisation d'éthanol et d'éthylène comme précurseurs carbonés, et synthèse à 825 °C sous atmosphère He/ H_2), mais ils ont constaté les mêmes évolutions que nous. Ils ont conclu que les pauses entre les séquences permettent de réactiver les particules grâce à l'eau libérée par l'éthanol, et que cela pourrait être utilisé dans un procédé industriel pour augmenter les hauteurs. Cette hypothèse est celle qui nous paraît la plus probable. Comme nous l'avons évoqué au chapitre III, nous pensons que de l'eau peut aussi se former dans notre cas (à partir des impuretés en oxygène et de l'hydrogène).

Afin de limiter la désactivation, la diminution de l'apport en acétylène au cours de la synthèse s'est aussi montrée efficace pour retarder la désactivation des particules et donc la hauteur des tapis obtenus. Pour atteindre des hauteurs de plus de 100 μm , les phénomènes de désactivation catalytiques sont donc à prendre en compte, et il faut ajuster le protocole et les paramètres de synthèse.

Nous avons aussi vu dans la littérature, que les hauteurs peuvent être limitées par la diffusion des particules de fer dans l'alumine, ou par leur agglomération par murissement d'Ostwald. Les nettes améliorations de hauteur observées avec les synthèses séquencées contredisent ces hypothèses. En effet, les temps de pause entre les séquences devraient favoriser ces phénomènes, et donc conduire à une désactivation plus rapide, ce qui n'est pas du tout observé. Les analyses à l'interface Al/VACNT alignés dans la partie suivante permettront de suivre l'évolution du fer à l'interface, et donc de confirmer si ces phénomènes sont bien négligeables ou non.

2. Evolution de l'interface Al/VACNT au cours de la synthèse

Dans cette partie, nous allons nous concentrer sur l'évolution de la surface de l'aluminium et de l'interface Al/VACNT d'un point de vue chimique et morphologique à différentes durées de synthèse afin de tenter de comprendre les phénomènes constatés dans la partie précédente. Pour cela, trois méthodes d'analyse complémentaires ont été utilisées : XPS, GDOES et STEM/EDX (voir détail des méthodes au chapitre 2). L'XPS permettra d'obtenir la composition chimique de surface au niveau de l'interface Al/VACNT, ainsi que des informations sur les liaisons entre les atomes, notamment Al, Fe, O et C. Le GDOES permettra de connaître l'évolution de la composition chimique à une échelle plus globale depuis la surface du substrat et plus en profondeur. Et les analyses en STEM/EDX permettront de réaliser une analyse chimique locale de l'interface à l'échelle de quelques dizaines de nanomètres.

Ces analyses multi techniques étant assez longues, nous avons seulement étudié les échantillons synthétisés à 580 °C en raison de la cinétique de croissance plus faible qui pourrait permettre de mieux décliner les différents phénomènes à l'œuvre lors de la croissance.

2.1. Analyse par XPS de la surface à l'interface Al/VACNT

Dans cette partie, les modifications chimiques de la surface de l'aluminium à différents stades de la synthèse seront étudiées. Deux types d'aluminium seront analysés : le Satma (S95) et le Satma oxydé (So95) (voir chapitre 2). Pour rappel, le So95 est une nuance oxydée du S95 par électrochimie. Rappelons que dans les conditions optimisées pour le S95, la croissance sur le So95 est nulle (voir chapitre 3). L'analyse XPS de sa surface devrait permettre d'identifier des différences de composition chimique à la surface entre les deux types d'aluminium.

Un échantillon brut de chaque aluminium a été étudié comme point de référence. Des échantillons issus de synthèses de différentes durées ont été étudiées (1 min, 20 min et 40 min), toutes effectuées dans les conditions optimisées à 580 °C (voir chapitre 3) ainsi que des échantillons issus de recuits de 20 min dans des conditions proches des conditions de synthèses (i.e. avec les mêmes débits d'Ar/H₂, à 580 °C, mais sans injection de T/F ni d'acétylène). Cela permettra de différencier les évolutions dues à la température et au mélange de gaz porteur (Ar et H₂), de celles dues à la croissance de VACNT. Les différents échantillons analysés sont présentés dans le Tableau 10.

Tableau 10: Echantillons analysés

Echantillon	Traitement
B	Brut
R20	Recuit de 20 min
S1	Synthèse de 1 min
S20	Synthèse de 20 min
S40	Synthèse de 40 min

Pour pouvoir analyser la surface de l'aluminium après une croissance de VACNT, il a été nécessaire de décapier les échantillons de S95 avec un coton-tige afin de retirer les NTC. Cette méthode a été choisie afin d'éviter au maximum de retirer les particules de fer à la surface du substrat. Globalement, plus la durée de synthèse est importante, plus le décapage est difficile. La croissance étant quasiment absente sur les échantillons de So95, ils n'ont pas été décapés.

2.1.1. Identification des principaux éléments présents

Les surveys d'échantillons de S95 et de So95 ayant subi une synthèse de 20 min sont donnés en Figure 58. Sur les deux types de substrat, l'on observe de l'aluminium, du carbone, de l'oxygène et du fer. L'on observe aussi du bore, qu'on retrouve sur tous les échantillons de ce So95, qui provient probablement du procédé électrochimique qui a été utilisé pour oxyder l'aluminium. Sur les échantillons B et R20 de chaque substrat (S95 et So95), les pics liés au fer ne sont pas observés.

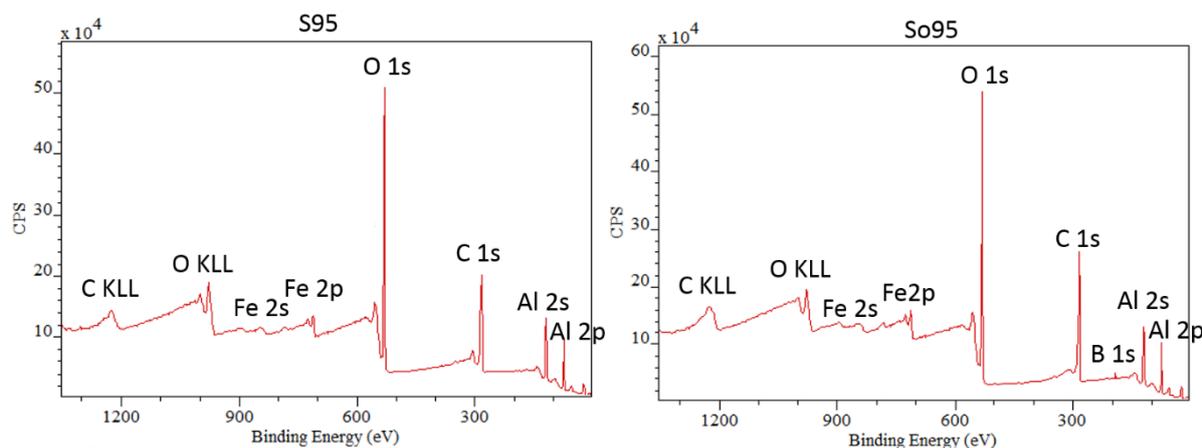


Figure 58: Survey d'un échantillon de S95 (à gauche) et de So95 (à droite) après une synthèse de 20 min et identification des éléments présents

2.1.2. Analyse de la position et de la forme des pics XPS

L'analyse de la position des pics peut apporter deux informations : la nature des éléments chimiques présents, ainsi que les liaisons entre eux. Dans cette partie, nous allons étudier les pics liés à chaque élément présent à la surface des échantillons, et plus particulièrement à l'aluminium, au carbone et à l'oxygène. Les pics de ces éléments sont présentés en Figure 59 pour le S95 et en Figure 60 pour le So95.

La calibration en énergie des pics a été assez complexe. Initialement, une calibration avec une référence en or a été envisagée, mais cela n'a pas fonctionné (les positions des pics après calibration étaient aberrantes). Le problème étant que le décalage d'énergie était différent entre les échantillons d'aluminium et la référence à l'or, notamment en raison de la couche d'oxyde à la surface de l'aluminium qui peut être assez différente d'un échantillon à l'autre et qui engendre des phénomènes de charge conduisant à des déplacements de pics. Par conséquent, pour les échantillons bruts et recuits, le pic C-C du carbone de contamination a été pris comme référence (à 284,8 eV), comme cela est couramment effectué dans la littérature [4], [5]. Mais pour les échantillons obtenus après synthèse des nanotubes, des variations trop importantes au niveau du pic C 1 s rendaient cette référence difficilement utilisable. Le pic Al 2 p ox de l'aluminium, situé vers 74,5 eV [6]–[8] sur le S95, et vers 74,7 eV sur le So95 sera utilisé pour la calibration des échantillons ayant subi une synthèse car sa position et sa forme varient peu.

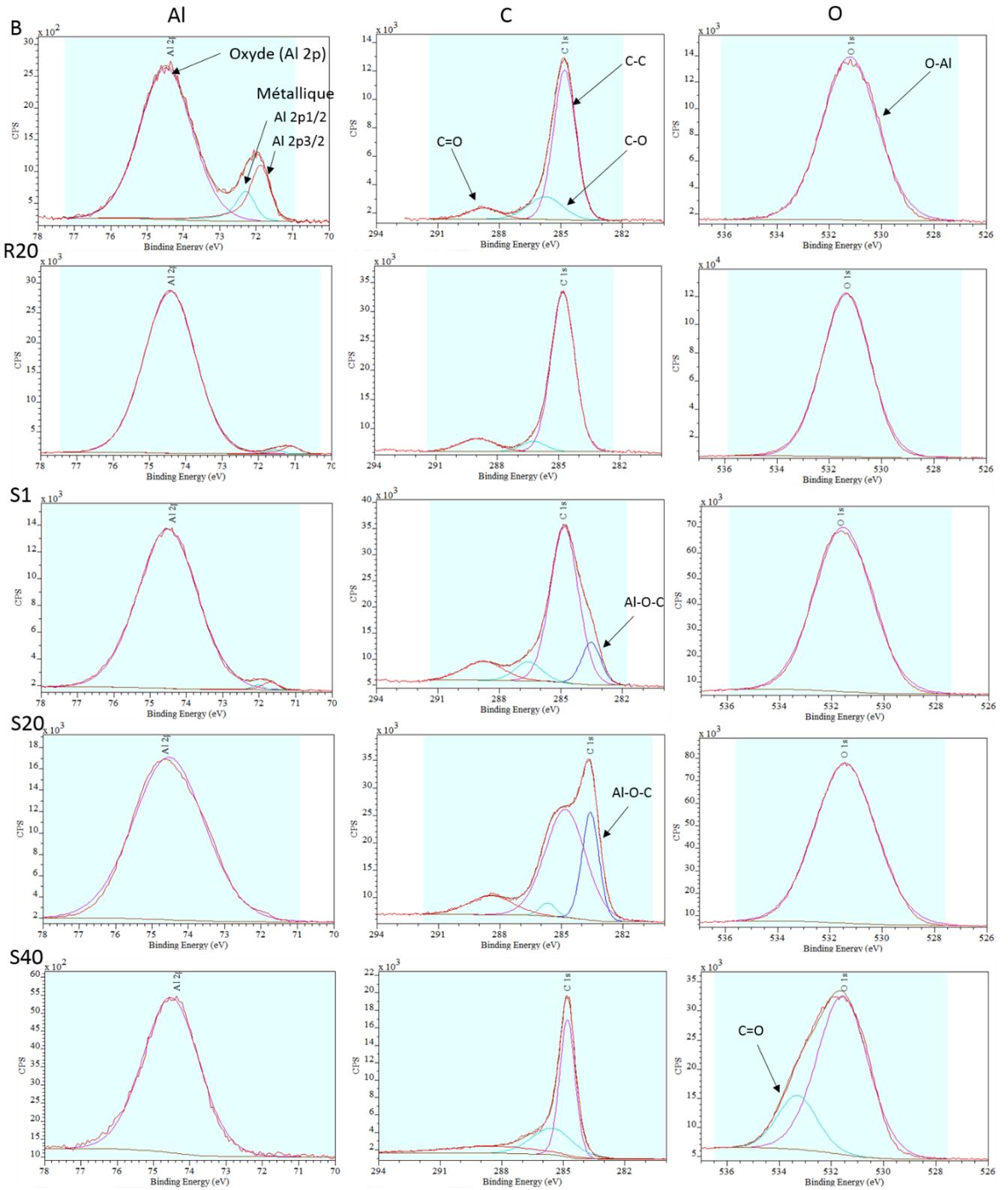


Figure 59: Spectres XPS de l'aluminium, du carbone et de l'oxygène sur S95 sur des échantillons bruts, recuits et ayant subi une synthèse de NTC de différentes durées

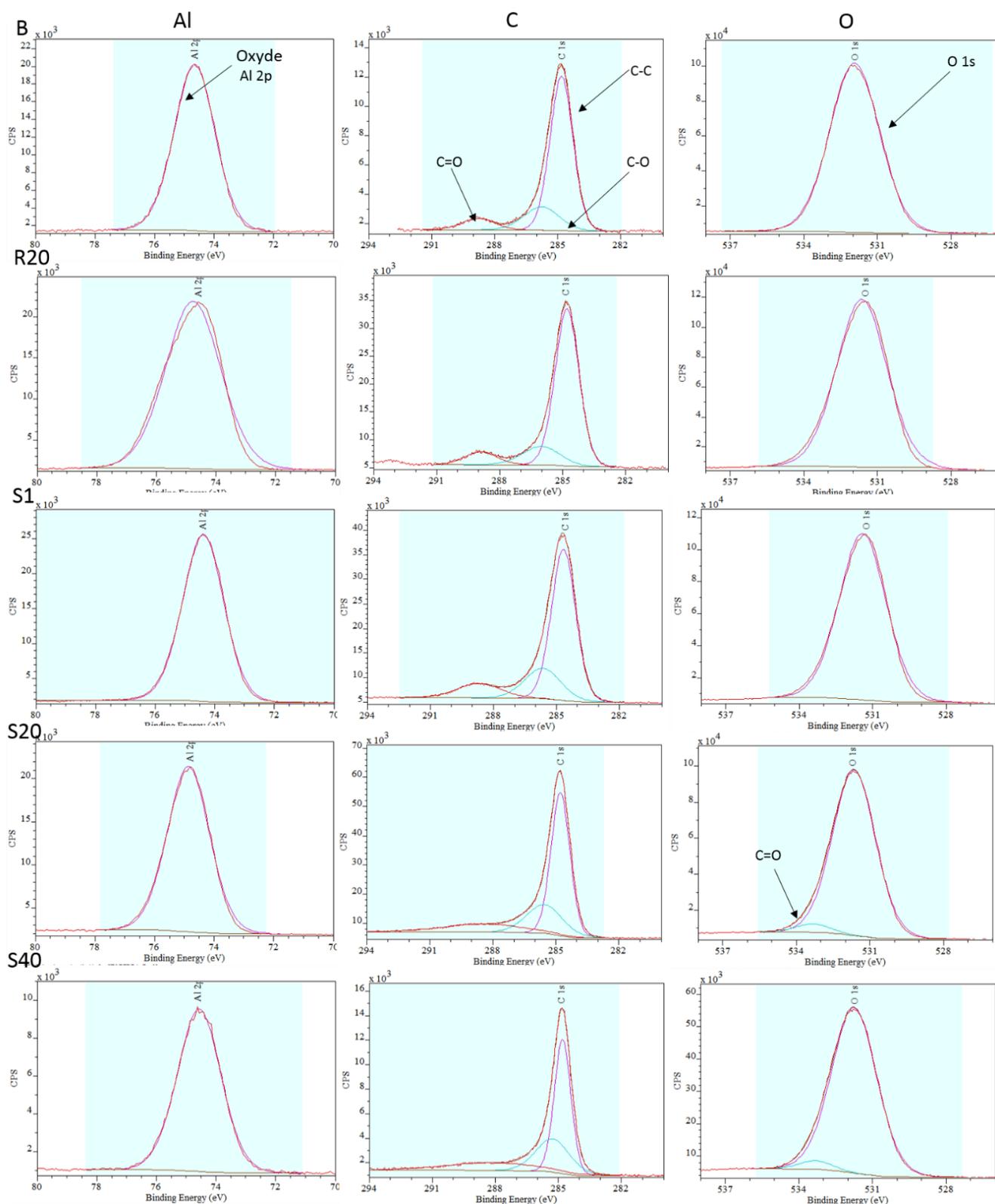


Figure 60: Spectres XPS de l'aluminium, du carbone et de l'oxygène sur So95 sur des échantillons bruts, recuits et ayant subi une synthèse de NTC de différentes durées

a) Carbone

Le pic au seuil du carbone est celui qui évolue le plus au cours de la synthèse. Il comporte de nombreuses composantes dont l'occurrence et la position sont reportées dans la Figure 61 pour l'ensemble des échantillons. Il faut garder à l'esprit que la mesure XPS est effectuée sur une zone relativement large (de l'ordre de $100 \mu\text{m}^2$), qui n'est probablement pas très homogène et peut expliquer en partie la présence de nombreuses composantes. Globalement, le pic du carbone prend trois formes dans cette étude.

La première (que l'on nommera « Type 1 ») est celle du carbone de contamination présent sur tous les spectres des échantillons B et R20, ainsi que sur le S1 du So95, avec le pic C-C à 284,8 eV (qui nous sert de référence pour la calibration des échantillons B et R20), le pic C-O à 286 eV et le pic C=O à 289 eV [9]–[11].

Sur la seconde forme (que l'on nommera « Type 2 »), observée dans le cas des échantillons S1 et S20 de S95 (Figure 61), un nouveau pic apparaît vers 283,5 eV que nous attribuons à un composé Al-O-C, reporté dans la littérature dans les travaux de *Bou et al.*, *Joshi et al.*, *Huang et al.* [12]–[14] (Figure 61). Ce pic est bien plus important dans le cas de S20 que de S1. Pour ces échantillons, le pic C-C s'élargit considérablement, sa largeur à mi-hauteur double quasiment, mais sa position ne varie pas. La position du pic C-O se décale de presque 1 eV vers les basses énergies entre S1 et S20, alors que le pic C=O évolue peu.

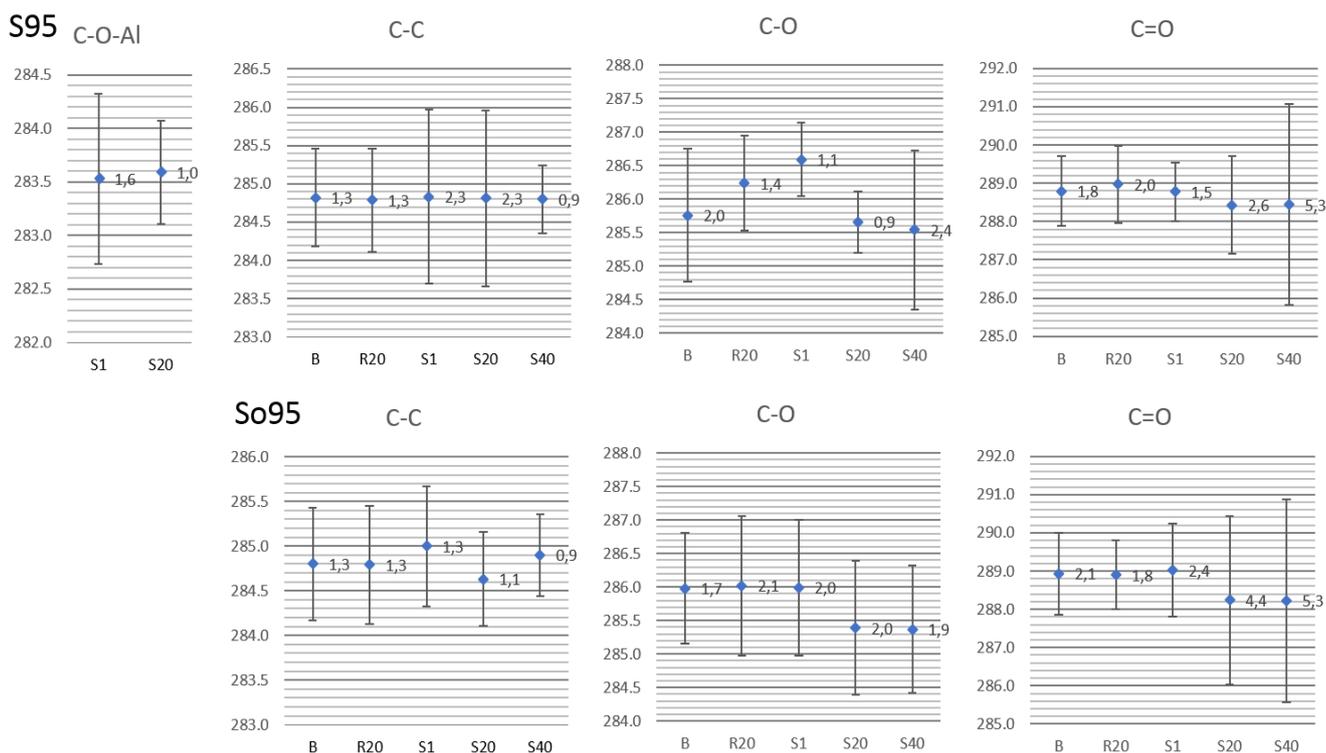


Figure 61 : Position des pics de l'Al (en eV), les barres d'erreur représentent la largeur à mi-hauteur des pics (aussi indiquée en étiquette)

La troisième forme (que l'on nommera « Type 3 »), observable sur l'échantillon S40 du S95, et sur les échantillons S20 et S40 du So95, se distingue notamment par un pic dû au C=O avec une largeur à mi-hauteur deux fois plus large. De plus, les pics dus à C-O et C=O sont décalés vers des énergies un peu plus basses (de 0,2 à 0,5 eV), ce phénomène est plus accentué sur le So95. Il a été comparé à celui des NTC, car ils sont à première vue assez semblables (Figure 62). Pour le pic des NTC (Figure 62a), l'on distingue un pic sp² (284,5 eV) associé aux liaisons dans les NTC, un pic C-C vers 284,8 eV qui peut provenir des défauts dans les NTC et les pics C-O (286,3 eV) et C=O (290 eV) [15]. Si l'on superpose les deux (Figure 62b), deux différences sont notables. Premièrement, le pic principal normalement centré sur 284,5 eV (sp²), signature des NTC, n'est pas visible sur le S40, l'on observe uniquement celui centré sur 284,8 eV. Deuxièmement, le pic C=O apparaît à bien plus basse énergie (288 eV pour S40 contre 290 eV pour les NTC).

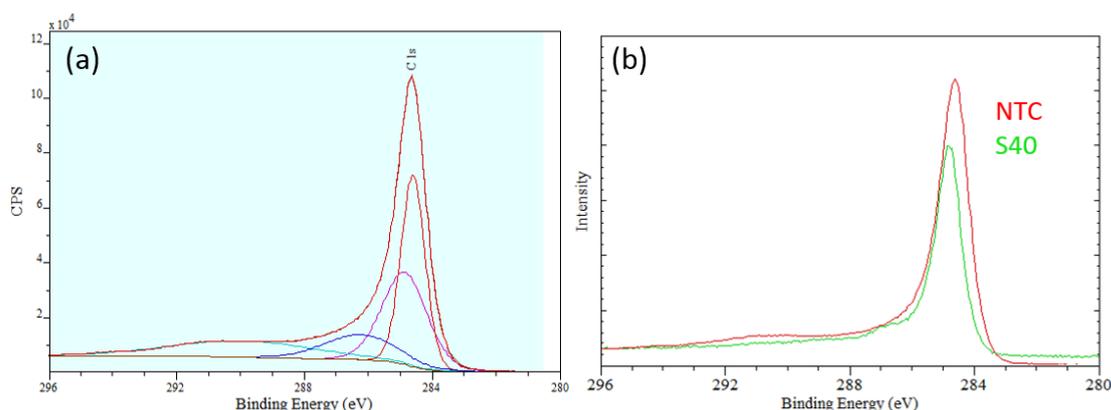


Figure 62: (a) Pic C1 s d'un échantillon de NTC analysé par le dessus après 1 min de synthèse : Csp² 284,5 eV (largeur à mi-hauteur : 0,5), C-C 284,8 eV (0,9), C-O 286,3 eV (1,3) et C=O 290 eV (2,5). (b) Comparaison du spectre C1 s de NTC et de la surface de

Pour tenter d'identifier la nature de ce carbone, la surface d'un échantillon de S95 présentant ce type de signal XPS a été observée par microscopie. Les clichés MEB (Figure 63a) montrent que la surface est très irrégulière, il y a beaucoup de zones sombres, et ces zones semblent correspondre à des NTC couchés mélangés avec un autre matériau, qui doit probablement être du carbone désorganisé (Figure 63b). Ces tâches sont aussi observables par microscopie optique (Figure 63c) et quelques zones noires plus grandes et intenses sont aussi observées (voir la flèche rouge).

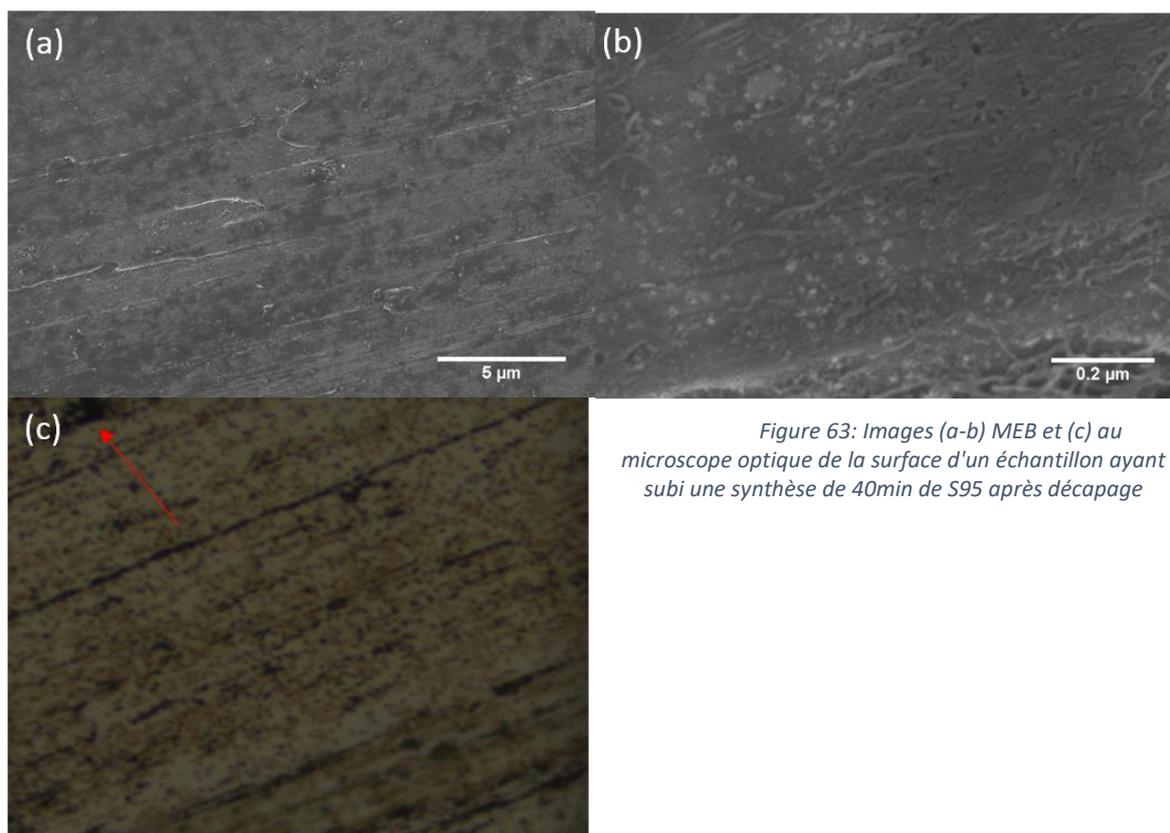


Figure 63: Images (a-b) MEB et (c) au microscope optique de la surface d'un échantillon ayant subi une synthèse de 40min de S95 après décapage

Afin d'identifier la nature et la structure de ce matériau, l'évolution de la bande Raman du carbone sur les échantillons d'aluminium S95 a été analysée afin de la comparer à celle des NTC alignés obtenus précédemment (voir chapitre précédent) (Figure 64). Sur chaque échantillon, 2 à 4 spectres ont été réalisés dans des zones différentes.

Les spectres obtenus peuvent être classés en trois catégories, chacune représentée par une couleur différente. A titre de comparaison, un spectre typique de NTC pris sur le dessus du tapis avant décapage est donné pour l'échantillon S40 (voir chapitre III). Sur les spectres bleus, une seule grosse bande entre 1000 et 2000 cm^{-1} est observée. Sur les spectres orange, les bandes D, G et D3 sont observées, mais pas la bande 2 D (voir chapitre II). De plus la bande D est très large (environ 160 cm^{-1}), et l'intensité de la bande D3 est aussi très forte (le rapport ID3/IG est de l'ordre de 0,4, contre 0,2 sur les NTC). Ce signal orange est donc caractéristique d'un carbone très désordonné. Les spectres gris sont plus proche de ceux des NTC (en noir), les bandes D, G, D3 et 2 D sont clairement identifiables, mais avec des différences importantes en termes de rapport d'intensité et de largeur de pic. En comparant par exemple le m3 sur l'échantillon S40 et le spectre des NTC, l'on note que le rapport ID/2 D est plus important (9 contre 5) et la bande D plus large (120 cm^{-1} contre moins de 100 cm^{-1}), ce qui indique respectivement un ordre à longue distance moins bon et plus de défauts. Ce signal gris proviendrait donc probablement des NTC couchés, qui sont plus défectueux.

Il faut ici avoir en tête que la zone d'analyse du Raman est de l'ordre de 1 μm , ce qui est de l'ordre de grandeur des tâches précédemment observées (Figure 63). Sur l'aluminium brut, qui contient une part non négligeable de carbone de contamination, on obtient seulement des spectres bleus quelle que soit la zone analysée. Mais sur les échantillons ayant subi une synthèse, une corrélation a été établie entre les endroits où le spectre a été effectué et son allure. Les spectres bleus visibles sur le S1 sont obtenus sur des zones grises de l'échantillon. Les spectres gris, obtenus pour toutes les durées de synthèse, ont été obtenus sur des zones très noires (zone désignée par une flèche

rouge sur la Figure 63c). Les spectres orange, obtenus pour toutes les durées de synthèse, ont été obtenus sur des zones noircies plus petites, ou grises pour S20 et S40.

En résumé, du carbone très désordonné, à la signature Raman différente de celle du carbone de contamination, est observé à la surface de l'aluminium dès la première minute de synthèse. A ce stade il ne recouvre cependant pas toute la surface de l'aluminium. Il provient très probablement de la décomposition de l'acétylène. Un carbone au signal proche de celui des NTC est aussi observé plus localement pour toutes les durées de synthèse, qui provient probablement de quelques NTC qui n'ont pas été retirés lors du décapage, mais dont la structure s'est abimée sous l'effet mécanique du décapage.

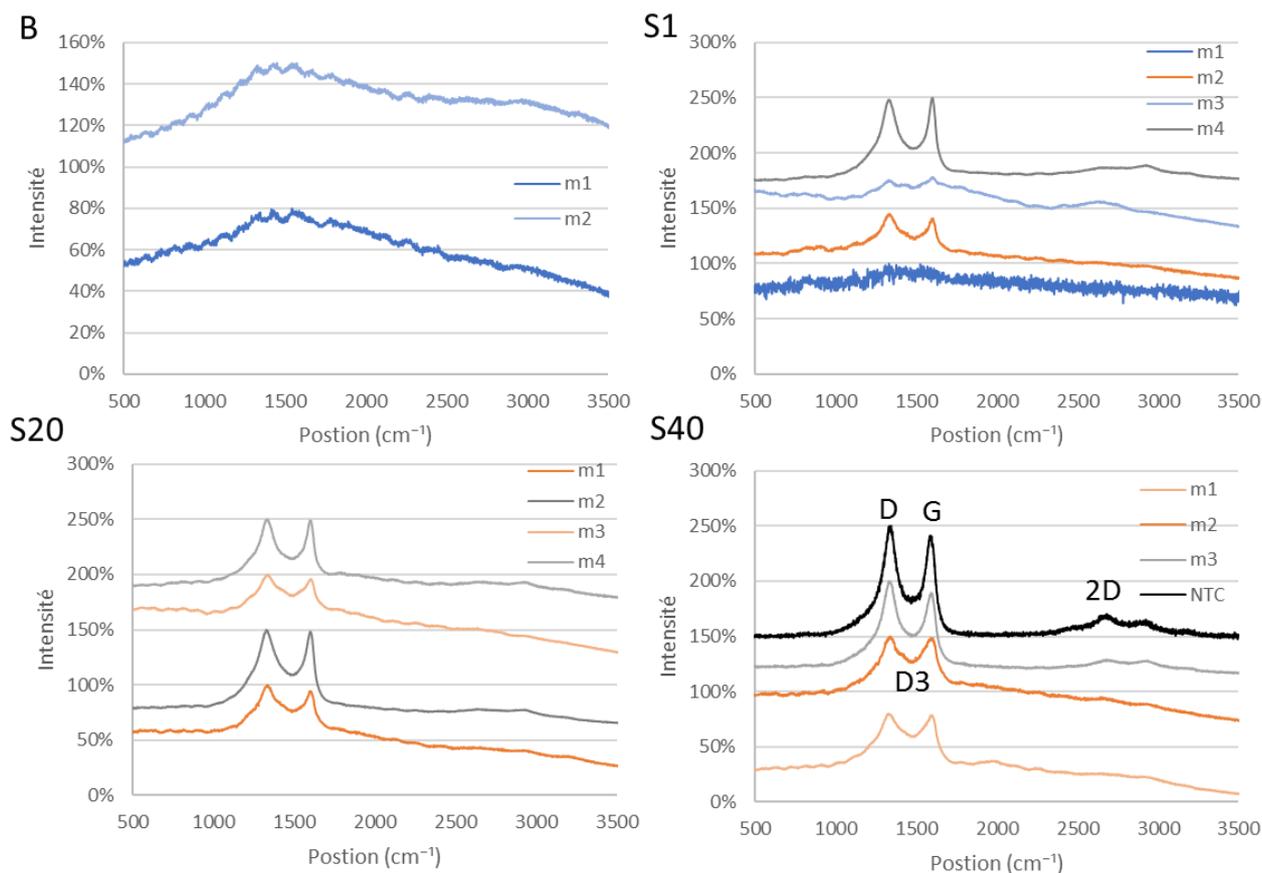


Figure 64: Spectres Raman sur différentes zones de la surface, code couleur des spectres : Bleu : pris sur une zone grise, orange : pris sur une « petite » tache noire, gris : pris sur une « grosse » tache noire et noir : spectre sur les NTC non décapé

b) Aluminium

L'analyse des pics de l'aluminium permet d'avoir une information sur son degré d'oxydation. En effet, les pics liés à l'aluminium métallique (Al 2 p_{1/2} et Al 2 p_{3/2}) se situent vers 72 eV [12], [16], alors que le pic de l'aluminium oxydé (Al 2 p_{ox}) se trouve vers 74,5 eV [6]–[8] (Figure 65). Dans le cas du substrat S95, la contribution des pics métalliques est très faible pour R20 et S1, et a quasiment disparu pour S20 (un très léger épaulement est encore visible vers 72 eV). Dans le cas du So95, seul l'aluminium oxydé est visible, et son pic est décalé vers 74,7 eV.

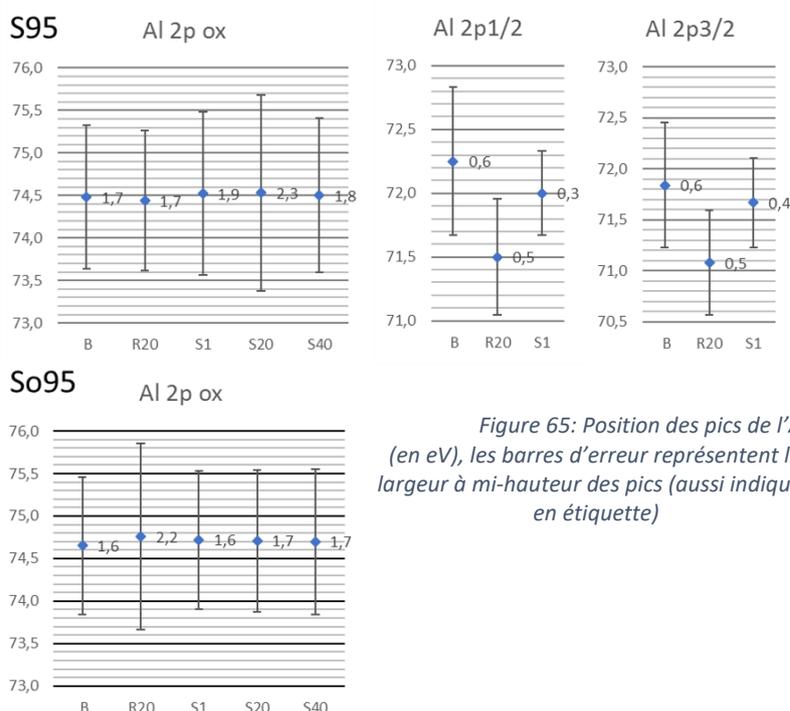


Figure 65: Position des pics de l'Al (en eV), les barres d'erreur représentent la largeur à mi-hauteur des pics (aussi indiquée en étiquette)

Globalement, le degré d'oxydation de l'aluminium augmente de façon significative après un recuit sous Ar/H₂ ou une synthèse de NTC, comme le montre l'évolution du rapport entre l'aluminium oxydé et l'aluminium métallique (Tableau 11). Avec la méthode décrite au chapitre 2, l'épaisseur de la couche d'oxyde d'aluminium a été déterminée à partir de l'intensité des pics : elle a doublé après un recuit ou une synthèse, malgré l'atmosphère réductrice du milieu.

Tableau 11 : Evolution du ratio d'aluminium métallique/oxydé sur S95 et, estimation des épaisseurs d'oxyde d'aluminium (en nm)

	B	R	S1	S20	S40
I _o	64,4%	94,3%	95,5%	100,0%	100,0%
I _m	35,6%	5,7%	4,5%	0,0%	0,0%
d _{ox}	5,1	11,6	12,4	N/A	N/A

Si l'on s'intéresse aux largeurs à mi-hauteur sur le S95, l'on s'aperçoit que pour les échantillons S1, et surtout S20, le pic Al-O 2 p s'élargit, il passe de 1,7 eV pour le B et R20, à 1,8 eV pour S1 et 2,3 eV pour S20. Sur le So95, seul le pic du R20 est particulièrement large (2,2 eV contre 1,6-1,7 eV pour tous les autres échantillons).

c) Oxygène

Sur tous les échantillons, un pic a été identifié vers 531,5 eV (Figure 66), qui correspond à l'oxyde d'aluminium [17], [18]. Sur les échantillons où le profil du carbone ressemble à celui des NTC (S20 avec l'aluminium S95 et S40 avec les deux types d'aluminium), un second pic ressort vers 533,3 eV, et est associé à la présence plus importante de liaisons C=O [12].

Les largeurs à mi-hauteur augmentent sur les échantillons S1 et S20 du S95, comme celles de l'Al-O 2 p.

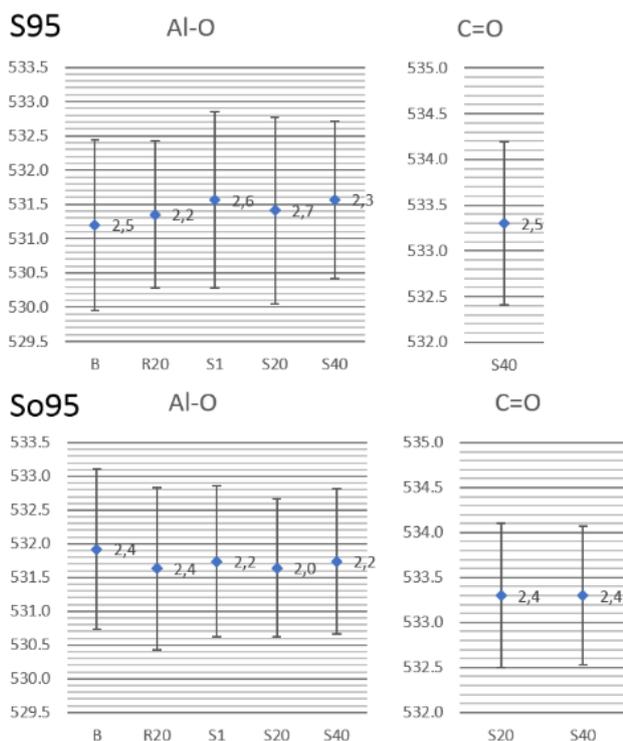


Figure 66: (a) Position des pics de l'O (en eV), les barres d'erreur représentent la largeur à mi-hauteur des pics (aussi indiquée en étiquette)

d) Fer

Le fer est uniquement détecté dans le cas des échantillons issus d'une synthèse. Le spectre est assez bruité car le fer est présent en faible quantité par rapport aux autres éléments (Figure 67a). Pour tous les échantillons, le fer est uniquement sous forme d'oxyde, d'après la position du pic Fe 2 p_{3/2} vers 711 eV [19] (Figure 67b). La déconvolution de ce pic est connue pour être assez complexe et dépend de la structure de l'oxyde fer et du degré d'oxydation du fer [20]. Dans tous les cas à l'exception du S40 de S95, le pic étant asymétrique, deux pics ont été nécessaires à la déconvolution. Le pic satellite, visible sur la plupart des échantillons (S1 pour les deux types d'aluminium et S40 pour S95) à environ 719 eV indique que le fer est sous forme Fe₂O₃ [19]. Si du fer était sous forme métallique, le pic Fe 2 p_{3/2} devrait être visible vers 707 eV [21]. S'il était sous forme de carbure de fer (Fe₃C), ce pic devrait être vers 707,9 eV [22].

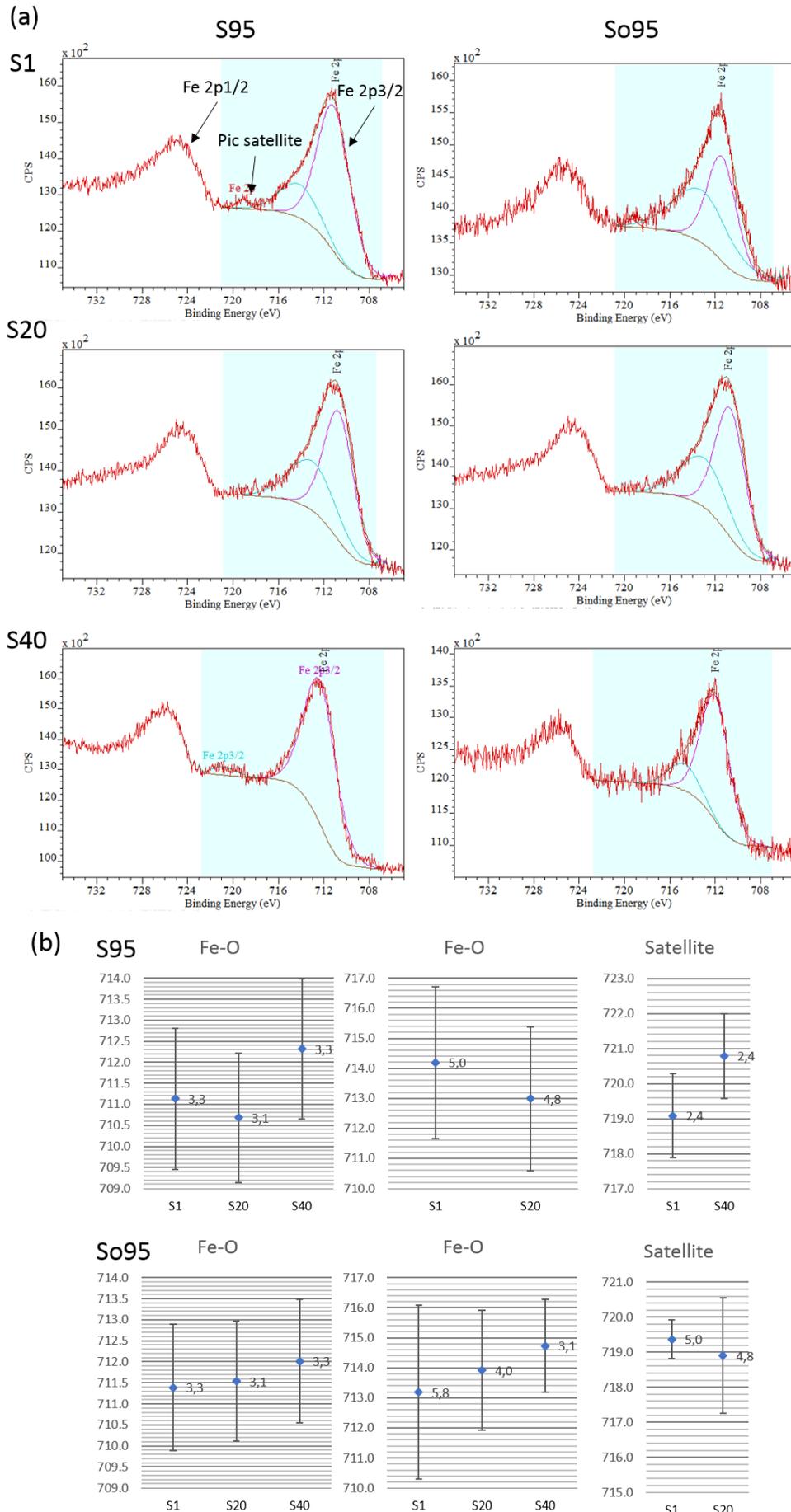


Figure 67: (a) Spectres XPS du fer. (b) Position des pics de l'Al (en eV), les barres d'erreur représentent la largeur à mi-hauteur des pics (aussi indiquée en étiquette)

e) Bore

Le bore est uniquement présent dans le cas des échantillons de So95 (spectre et position et largeur à mi-hauteur en annexe 2). Il est probable qu'il provienne du traitement électrochimique qu'a subi cet échantillon qui pourrait être à base de Bore, utilisé pour obtenir une couche d'oxyde plus importante. La position du pic vers 192,5 eV indique que le bore est présent sous forme oxydée [23]. Il ne forme pas de liaison avec le fer, sinon un pic devrait apparaître vers 188 eV. Cependant, il est possible qu'il forme des liaisons avec le fer pendant la synthèse, et qu'après oxydation à l'air il s'oxyde à nouveau.

2.1.3. Evolution de la composition de la surface

La composition chimique de la surface des différents échantillons, issue du calcul de l'aire sous les pics (voir chapitre 2), est donnée en Figure 68.

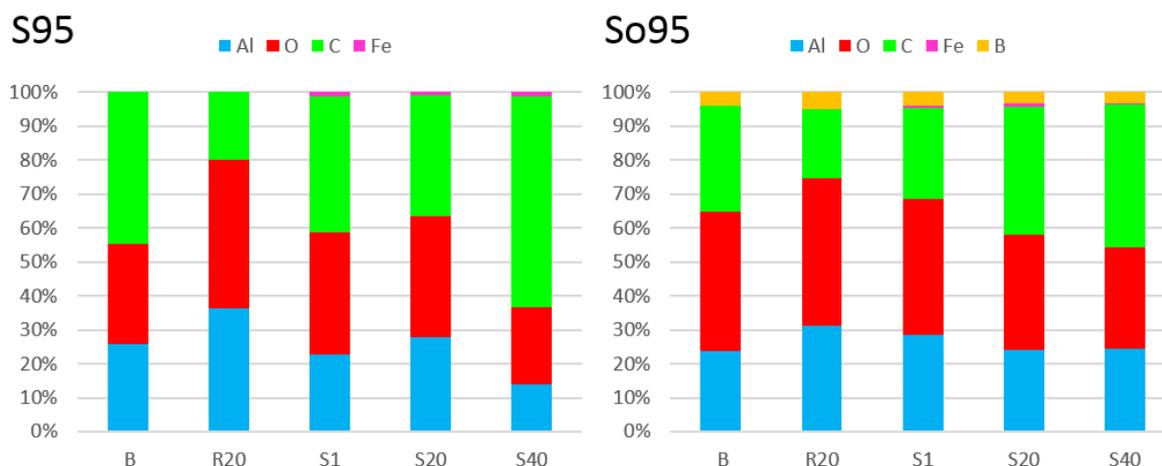


Figure 68: Composition chimique en % atomique de la surface des échantillons

Pour les deux types d'aluminium, la concentration en carbone diminue après un recuit, ce qui est probablement dû à la consommation du carbone de contamination par l'hydrogène. Globalement, le taux de carbone augmente avec la durée de synthèse (il est quasi constant entre 1 et 20 min sur S95, mais augmente significativement à 40 min). Lorsque la concentration en carbone est supérieure à 40 % après synthèse, le spectre du carbone a un profil de type 3, associé à un carbone désorganisé comme le révèle l'analyse Raman.

Sur tous les échantillons, le pourcentage d'aluminium diminue lorsque celui du carbone augmente, car le carbone va cacher l'aluminium.

La quantité de fer détectée est relativement faible et varie dans une gamme étroite entre 0,5 et 1,2 %. Il est assez difficile d'en discuter à cause du décapage qui pourrait en retirer une partie variable d'un échantillon à l'autre.

Le bore est présent sur tous les échantillons de So95, et sa concentration varie entre 3,2 et 4,9 %, ce qui est significatif notamment par rapport au fer.

L'évolution de la concentration en oxygène est assez difficile à commenter, étant donné que cet élément est lié à tous les autres éléments (Al, C et Fe) comme mentionné précédemment. Aussi, il est plus pertinent d'analyser et de quantifier la part des liaisons chimiques autour du carbone (Figure 69a) ainsi que la stœchiométrie de l'alumine (Figure 69b).

Pour les deux types d'aluminium, le recuit entraîne une réduction du taux de carbone oxydé. Après synthèse, l'oxydation du carbone devient de plus en plus importante avec la durée de synthèse

sur So95. Sur le S95, le carbone avec un profil de type 2 (S1 et S20) reste assez peu oxydé, alors que le carbone avec un profil de type 3 est beaucoup plus oxydé (S40).

L'alumine du S95 et du So95 sont légèrement sur-stœchiométriques avant synthèse ou recuit, et deviennent légèrement sous-stœchiométriques (à l'exception de S1 sur S95) après synthèse.



Figure 69: (a) Composition du carbone par type de liaison chimique et (b) concentration en aluminium et oxygène dans l'alumine (le trait rouge représente un mélange stœchiométrique Al_2O_3)

2.1.4. Bilan

L'évolution du spectre du carbone en fonction de la durée de synthèse et du type d'aluminium apporte beaucoup d'informations. A 1 et 20 min de synthèse sur le S95, le pic Al-O-C suggère qu'il existe une interaction entre le carbone et l'oxyde d'aluminium. Lorsque ce pic est visible, le pic Al 2 p et O1 s'élargissent, d'autant plus que le pic Al-O-C est intense. Ce pic n'est pas visible sur le So95 où la croissance est quasiment nulle, et n'est pas non plus visible à 40 min sur le S95 lorsque l'activité catalytique est très faible (cf. 1. Evolution de la hauteur et de l'arrangement des tapis en fonction de la durée de synthèse). Cela nous conduit à penser que cette interaction pourrait jouer un rôle dans la croissance des NTC, et que son absence pourrait limiter fortement cette dernière.

Le profil du pic carbone prend une allure proche de celui des NTC, pour les synthèses de plus longue durée (S40 sur S95, S20 et S40 sur So95), mais avec un pic principal trop haut en énergie pour correspondre aux NTC. Des analyses complémentaires en Raman et en MEB ont montré que malgré le décapage sur S95, il restait des NTC couchés, qui semblaient être mélangés à du carbone désorganisé d'après les analyses Raman. Ce type de profil est uniquement observé lorsque la concentration de carbone à la surface est supérieure à environ 40 %, mettant ainsi en évidence la présence de ce type de carbone.

Chapitre IV : Compréhension des mécanismes de croissance

Le fer se présente uniquement sous forme oxydée. Cette oxydation peut s'être produit soit pendant la synthèse, soit après exposition à l'air. Le deuxième cas nous paraît plus probable pour deux raisons. Premièrement une oxydation pendant la synthèse ne serait pas en accord avec la littérature qui suit l'évolution des particules in-situ et qui montre que les particules sont sous forme de carbure de fer pendant la croissance [2], [24]–[26] (voir chapitre 1). Deuxièmement, le décapage des échantillons a directement exposé les particules à l'air, ce qui facilite leur oxydation.

2.2. Analyse chimique globale, et selon la profondeur, de l'interface VACNT/aluminium par GDOES

Le GDOES (Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy) est une technique qui permet d'abraser progressivement la surface d'un échantillon à l'aide d'un plasma, et de mesurer la concentration en éléments ainsi abrasés par spectroscopie (voir chapitre 2). Les échantillons analysés, ainsi que leur préparation par décapage des tapis de VACNT sont les mêmes que pour l'analyse XPS.

Les profils obtenus avec cette méthode sont présentés en Figure 70 pour le S95 et en Figure 71 pour So95. Sur ces profils, l'intensité (en unité arbitraire) du signal de chaque élément est tracée en fonction de la durée d'abrasion. Cette intensité est proportionnelle à la concentration de l'élément. Dans un souci de comparaison, afin de pouvoir tracer les profils de tous les éléments, l'intensité du signal de l'Al a été divisé par 10, celle du C par 5 et celle de l'oxygène par 2 pour tous les échantillons. Des pics très fins et intenses apparaissent pour tous les échantillons pendant les 0,2 premières secondes de l'analyse, dû à de la contamination de surface, et ont été tronqués ici pour une meilleure lisibilité.

Les profils présentés dans cette partie sont zoomés sur la zone d'oxyde d'aluminium et sur la surface de l'échantillon pour une meilleure lisibilité. Les profils complets sont disponibles en annexe 3, la valeur de chaque signal en fin d'analyse est reportée en Tableau 12. En fin d'analyse, l'on a creusé suffisamment dans l'échantillon pour atteindre l'aluminium métallique pur à 99,99 %, où le signal de tous les éléments devrait être nul à l'exception de celui de l'aluminium. Or sur les profils complets, l'on constatera que même dans l'aluminium métallique, le signal de chaque élément ne retombe jamais strictement à 0, il se stabilise en dessous de 1 ce qui sera considéré comme nul. Les valeurs des signaux stabilisés sont reportées dans le Tableau 12. Elles correspondent à la sensibilité de la mesure, et à des résidus (de C, O et H) présents dans le plasma. On les considérera comme nul dans la suite.

Tableau 12: Analyse GDOES : Valeur des signaux stabilisés (en unité arbitraire) avant application des coefficients

S95	H	O	C	Fe	Al
B	0,60	0,52	0,24	0,02	102,36
R20	0,64	0,58	0,31	0,02	104,98
S1	0,82	0,42	0,35	0,02	98,12
S20	0,80	0,72	1,59	0,02	98,65
S40	0,75	1,27	0,41	0,02	101,96

So95	H	O	C	Fe	Al
B	0,66	0,65	0,82	0,02	99,75
R20	0,65	0,65	0,33	0,02	102,68
S1	0,60	0,71	0,50	0,02	105,12
S20	0,29	0,08	0,27	0,02	106,36
S40	0,60	0,76	0,43	0,02	101,20

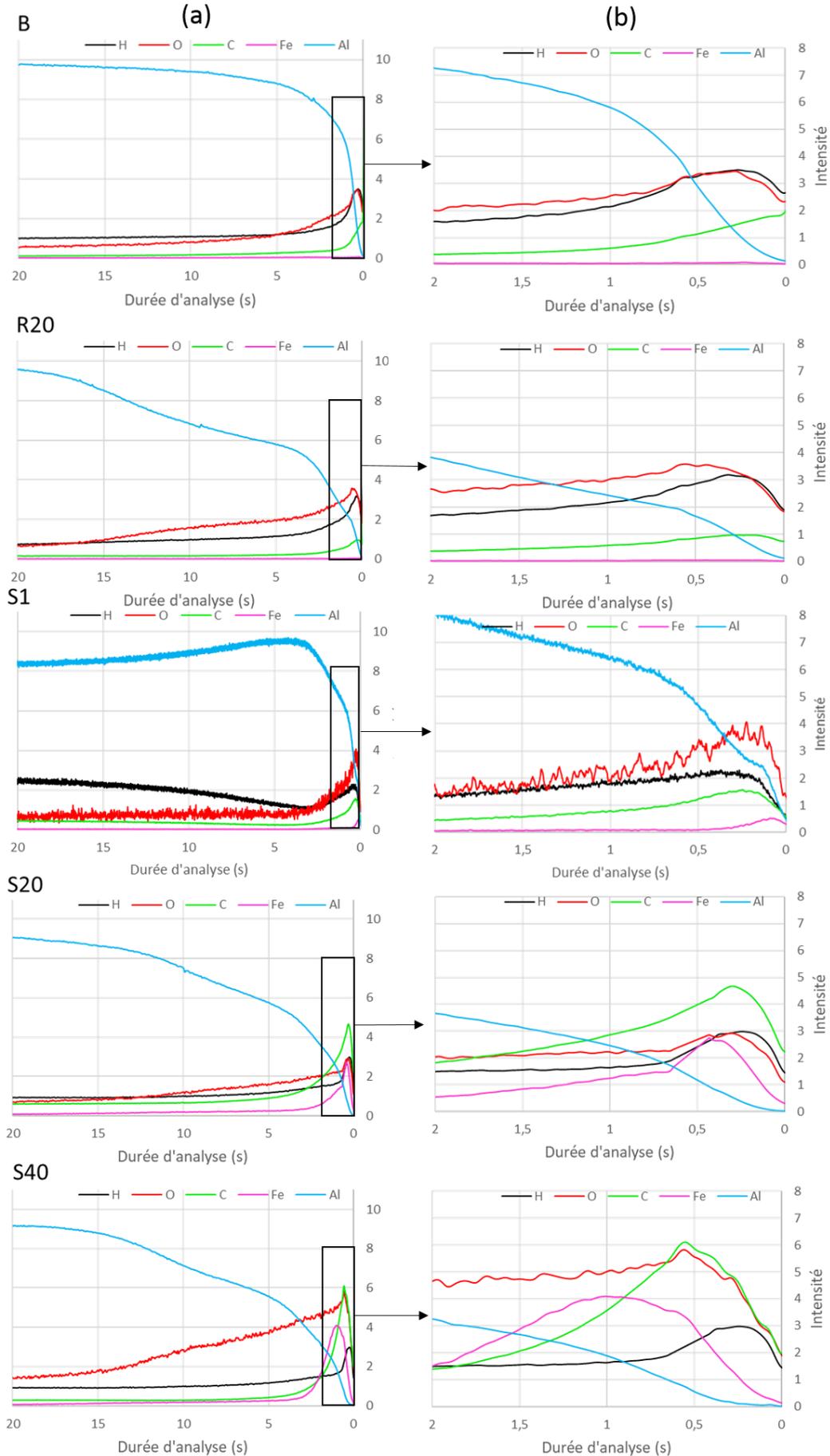


Figure 70: Profils GDOES des échantillons de S95, zoomés sur (a) la couche d'oxyde et (b) sur la surface du substrat

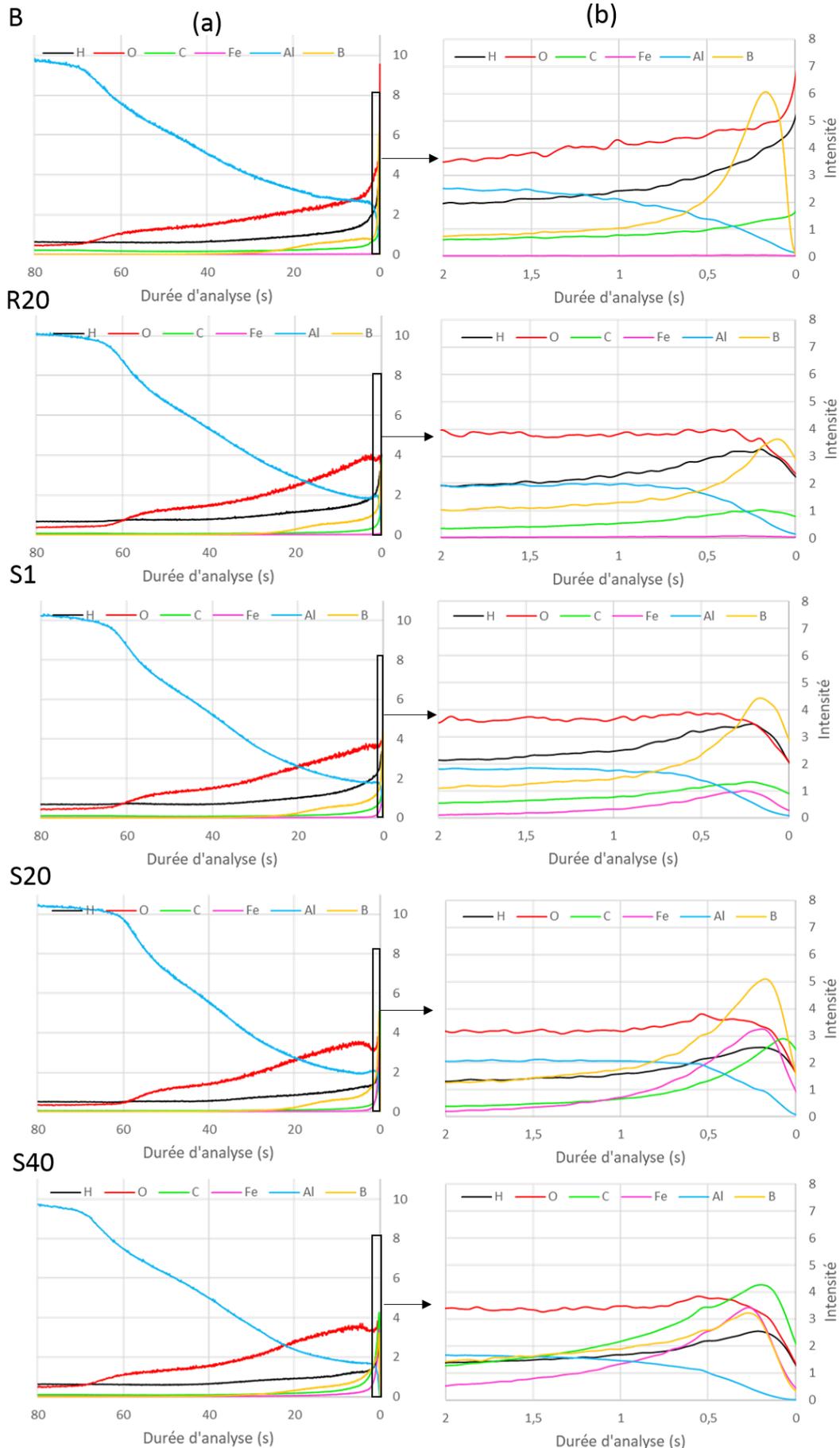


Figure 71: Profils GDOES des échantillons de So95, zoomés sur (a) la couche d'oxyde et (b) sur la surface du substrat

Nous avons tenté de déterminer la profondeur en fonction de la durée d'analyse. Pour cela, la méthode la plus classique consiste à mesurer la profondeur finale du creux, et d'en déduire une vitesse d'abrasion moyenne. Cette vitesse permet de connaître la profondeur d'abrasion à chaque instant. Mais cette méthode pose deux problèmes. Premièrement, pour faire ce calcul, il faut supposer que la vitesse d'abrasion est constante, ce qui n'est pas vrai. On estime qu'elle est deux fois plus élevée dans l'aluminium métallique que dans l'oxyde. L'autre problème vient des échantillons, qui sont loin d'être parfaitement plans, ce qui rend cette mesure assez compliquée et peu précise. Il est toutefois possible de l'estimer d'une autre façon sur nos échantillons. En connaissant l'épaisseur de la couche d'oxyde par d'autres méthodes (XPS, et MET/EDX dans la partie suivante), on peut estimer qu'on abrase environ 1 nm/s dans l'aluminium oxydé. Dans les premiers instants d'abrasion, cette valeur est à considérer avec précaution étant donné que la composition chimique est assez différente de celle de la couche d'oxyde. Dans la suite, nous tracerons donc les intensités de concentration en fonction du temps pour être rigoureux, mais on gardera en tête que la vitesse d'abrasion est de l'ordre de 1 nm/s.

2.2.1. Analyse de l'aluminium brut et recuit

Les profils zoomés sur la couche d'oxyde montrent que pour le S95, le profil de l'aluminium est significativement modifié par le recuit (Figure 70a : B-R20). Sur l'échantillon brut, le signal augmente progressivement jusqu'à 80 % de sa valeur maximale en 3 s environ, et il faut compter 5-6 secondes pour abraiser entièrement la couche d'alumine. Sur l'échantillon recuit, le profil de l'aluminium est différent, il augmente toujours mais selon deux étapes : une première augmentation assez rapide à 50 % en 3 s environ, puis une seconde étape où il n'atteint 80 % de sa valeur maximale qu'au bout de 13 s. Dans le même temps, on constate bien que la teneur en oxygène reste plus élevée pendant une durée plus longue sur l'échantillon recuit, comparativement à l'échantillon brut, ce qui suggère la présence d'une couche d'aluminium oxydé plus épaisse après recuit.

Sur le So95, déjà beaucoup plus oxydé au départ, l'effet du recuit est négligeable sur le profil de l'Al et donc de l'oxygène (Figure 71a -B, R20), la couche d'alumine est totalement abrasée entre 60 et 70 s. Du bore est aussi présent pendant les 20 premières secondes d'analyse, avec une intensité bien plus importante sur la première seconde, ce qui montre qu'il est essentiellement concentré à la surface de l'alumine.

Si l'on s'intéresse maintenant au zoom sur l'interface, un pic du signal du carbone, de l'hydrogène, et de l'oxygène qui proviennent de la couche de carbone de contamination déjà identifiée en XPS sont présents sur tous les échantillons entre 0 et 0,7 s (Figure 70b et Figure 71b : B-R20). Les signaux de ces éléments sont un peu plus faibles sur les échantillons recuits, ce qui est cohérent avec les résultats de l'analyse XPS. Le maximum du signal du bore diminue avec le recuit de 6 à 4.

2.2.2. Analyse des échantillons obtenus pour différentes durées de synthèse

A l'exception de l'échantillon S1 sur le substrat de S95 (Figure 70a-S1), pour tous les échantillons les profils de l'aluminium et de l'oxygène sur la zone d'oxyde d'aluminium sont très similaires à ceux des recuits (Figure 70a et Figure 71a). Deux différences sont observées sur le profil de l'échantillon S1. Premièrement, le signal de l'aluminium augmente très rapidement à 80 % (en moins de 3 s), ce qui indique que la couche d'oxyde est plus mince par rapport à celles des synthèses plus longues ou du recuit. Cela est dû à deux facteurs : (1) l'échantillon étant exposé un peu moins longtemps à la température de synthèse, l'épaisseur de la couche d'oxyde a eu moins de temps pour croître ; (2) l'échantillon n'a pas été analysé exactement dans les mêmes conditions (voir chapitre 2). Deuxièmement, après avoir atteint plus de 90 %, le signal de l'aluminium redescend ensuite au-delà de 5 s, en même temps que le signal de l'hydrogène remonte. Cela provient de la présence importante

d'hydrogène. Il sera donc difficile de comparer les positions de pic entre le S1 et les autres échantillons, mais le maximum des signaux restera un bon élément de comparaison, car la valeur des signaux stabilisés est très proche (Tableau 12).

Si l'on s'intéresse à nouveau au zoom sur l'interface (Figure 70b et Figure 71b : S1-S20-S40), un maximum du signal de l'hydrogène présent entre 0 et 0,7 s est observé sur tous les échantillons obtenus après croissance de NTC, qui est assez semblable à celui observé sur les échantillons bruts et recuits. Il est attribué à de la contamination.

Dans le cas des échantillons de S95, les intensités du signal du carbone et du fer augmentent avec la durée de synthèse. Pour le carbone, le maximum d'intensité passe de 1,5 pour S1 à 4,8 pour S20 et monte jusqu'à un peu plus de 6 pour S40. Le maximum d'intensité du fer passe de 0,5 pour S1, à 2,6 pour S20 et 4,2 pour S40. La position de ces maxima évolue également. Sur S1, le maximum du fer (0,1 s) survient avant celui du carbone (0,25 s). Alors que sur S20, le maximum du carbone (0,3 s) survient avant celui du fer (0,4 s). Sur S40, l'écart entre les deux maxima est encore plus important, avec le maximum du carbone vers 0,5 s et celui du fer à presque 1 s.

En ce qui concerne les échantillons de So95, une augmentation du maximum d'intensité pour le fer et le carbone est aussi observée, mais elle est moins marquée. Pour le carbone, le maximum d'intensité passe de 1,3 pour S1 à 3 pour S20 et monte jusqu'à un peu plus de 4,3 pour S40. Le maximum d'intensité du fer passe de 0,5 pour S1, à 3,3 pour S20, mais n'augmente quasiment pas à 40 min (3,5). Dans le cas de S1, les positions du maximum de fer et du carbone sont confondues (0,25 s). Dans le cas de S20, le carbone est à son maximum (vers 0,1 s) avant le fer (vers 0,2 s), tandis que pour S40, les deux maxima sont un peu plus rapprochés (0,2 s pour le carbone et 0,3 s pour le fer).

Enfin, nous allons nous intéresser aux signaux du fer et de l'aluminium, afin de déterminer s'il y a diffusion ou non du fer dans l'aluminium. Il faut garder en tête que le fer recouvre partiellement la surface de l'aluminium, et que par conséquent même sans diffusion du fer, il est normal d'avoir en même temps le signal du fer et de l'aluminium.

Commençons par le cas de l'aluminium S95 entre 20 et 40 min de synthèse, l'on constate que l'intersection entre le signal du fer et l'aluminium passe de 0,6 s à 1,5 s, alors que l'intersection entre le signal du carbone et de l'aluminium évolue très peu (il passe de 1,2 s à 1,3 s) (Figure 70a : S20-S40). Si l'on regarde maintenant les profils zoomés sur la couche d'oxyde, l'on constate qu'il n'y a quasiment plus de fer entre 2 et 3 s à 20 min de synthèse, et entre 3 et 4 s à 40 min de synthèse. Il y aurait donc une légère diffusion en subsurface du fer dans l'alumine à 40 min de synthèse.

Sur le So95, l'intersection entre le signal du fer et l'aluminium évolue de façon plus modérée entre 20 et 40 min (Figure 71a : S20-S40), il passe respectivement de 0,5 à 0,9 s. La diffusion du fer serait donc plus limitée sur ce substrat.

2.2.3. Bilan

Ces analyses confirment l'évolution de la couche d'oxyde d'aluminium sous l'effet du recuit sur les échantillons de S95. L'épaisseur de cette couche augmente significativement. Le palier sur le profil de l'aluminium suggère que de l'oxygène a diffusé dans l'aluminium métallique lors du recuit. Le So95 ayant déjà une couche d'oxyde beaucoup plus importante au départ, il n'a pas été affectée par le recuit ou les synthèses.

Concernant le fer, ces analyses mettent en évidence deux aspects importants à propos des particules à base de fer déposées sur le S95. Premièrement, la quantité de fer à la surface de l'aluminium augmente avec la durée de synthèse, ce qui prouve que le fer diffuse bien à la base des tapis, même lorsque la croissance n'a plus lieu (durée de 40 min pour S95). Sur le So95, la quantité de fer est la même entre 20 et 40 min, ce qui indiquerait que la surface serait saturée en fer. Deuxièmement le fer ne diffuse pratiquement pas dans l'alumine jusqu'à 20 min, et à 40 min une légère diffusion en subsurface est observée.

Ces analyses montrent bien aussi qu'une couche de carbone d'une épaisseur de plus en plus importante est observable à la surface lorsque la durée de synthèse augmente, malgré le décapage des échantillons, ce qui est en accord avec les observations en XPS.

2.3. Analyse locale de l'interface Al/VACNT par STEM/EDX

L'analyse de l'interface NTC/Al par MET/EDX permet d'avoir des informations locales sur son évolution avec la synthèse ou les recuits, et cette fois sans décapage de la surface. Cela nous permettra de mesurer l'épaisseur de la couche d'oxyde, d'analyser la localisation et tailles des particules à base de fer à la surface et l'éventuelle diffusion du fer à l'interface avec l'aluminium.

2.3.1. Méthode de préparation des échantillons

L'observation de l'interface par MET n'a pas été immédiate et a soulevé un défi technique en termes de préparation de l'échantillon adapté. En effet, l'échantillon sous forme de lame mince doit avoir une épaisseur de l'ordre de 100 nm pour être observable par MET. Plusieurs techniques existent pour obtenir des échantillons de cette épaisseur, comme la découpe au microtome ou le FIB (voir chapitre 2). Cependant, ces méthodes requièrent des échantillons relativement rigides. Or l'aluminium est très ductile, il a donc été nécessaire de mettre les échantillons en résine pour augmenter sa rigidité et maintenir la cohésion du tapis pendant la découpe (voir chapitre 2).

Dans le chapitre deux, nous avons décrit deux méthodes pour préparer les lames minces (microtome et FIB). Dans cette partie les échantillons préparés selon les deux méthodes ont été observés en MET.

a) Découpe par microtome

Les premiers tests ont été effectués avec le microtome, un appareil permettant de préparer des lames minces par découpe mécanique. L'échantillon analysé est issu d'une synthèse de 1 min, dans les conditions optimisées à 580 °C.

Nous nous sommes rapidement heurtés à un problème avec cette méthode, la résine et les NTC se décollaient systématiquement du substrat (Figure 73a), quels que soient les paramètres de découpe (vitesse du couteau, épaisseur de la lame) utilisés. Même sur les échantillons où à l'œil nu la résine semblait tenir au substrat, au MET des légers décollements ou des replis de la résine sur l'aluminium sont observés (Figure 73b-c). Des NTC ont tout de même pu être observés dans la résine (Figure 73d).

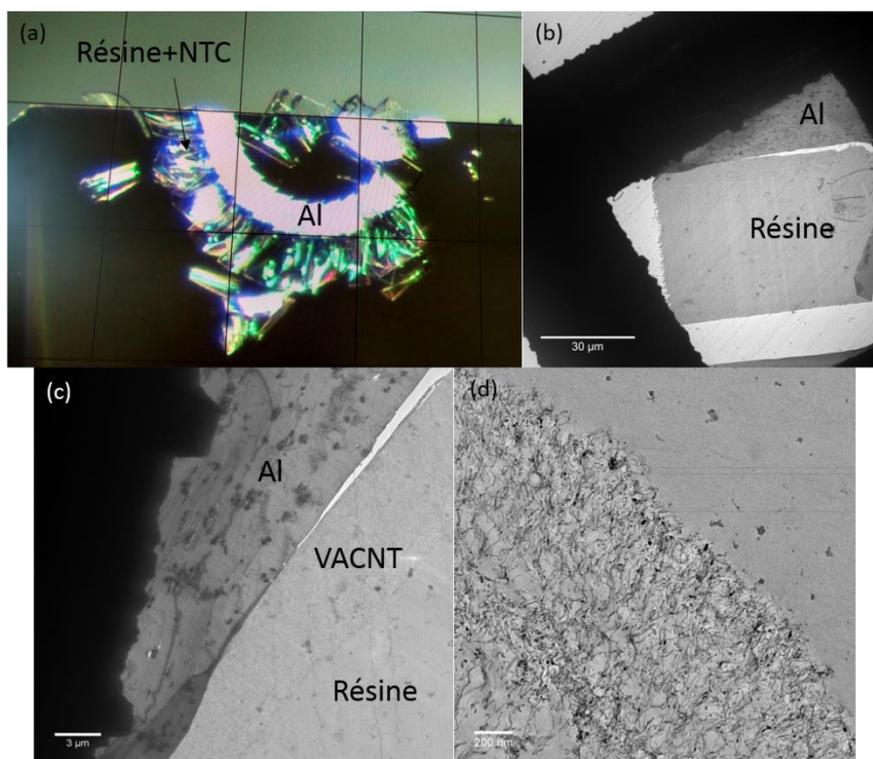


Figure 73: (a) Photo d'une lame pliée lors de la découpe, (b-c) image MET d'une lame mince, (d) NTC dans la résine

Nous avons tout de même tenté des observations en MET/HR avec ces échantillons. Avec l'analyse en EDX, il n'est pas possible de distinguer les NTC de la résine, car ces deux derniers sont composés essentiellement de carbone. Aucune trace de particules de fer à la surface de l'aluminium (celles qui était en contact avec les NTC), ni même de couche d'oxyde d'aluminium, n'a pu être détectée. En revanche, des particules de taille très importante (100-200 nm) par rapport aux particules catalytiques dont le diamètre attendu doit être proche de celui des NTC (i.e. 7-10 nm), sont observées sur la surface de l'aluminium qui, ont à priori, été engendrées par le processus de découpe (Figure 72). L'analyse EDX montre que ces particules sont essentiellement constituées de fer et entourées de cuivre, qui provient des grilles MET sur lesquelles les lames sont déposées (Figure 72 b-c).

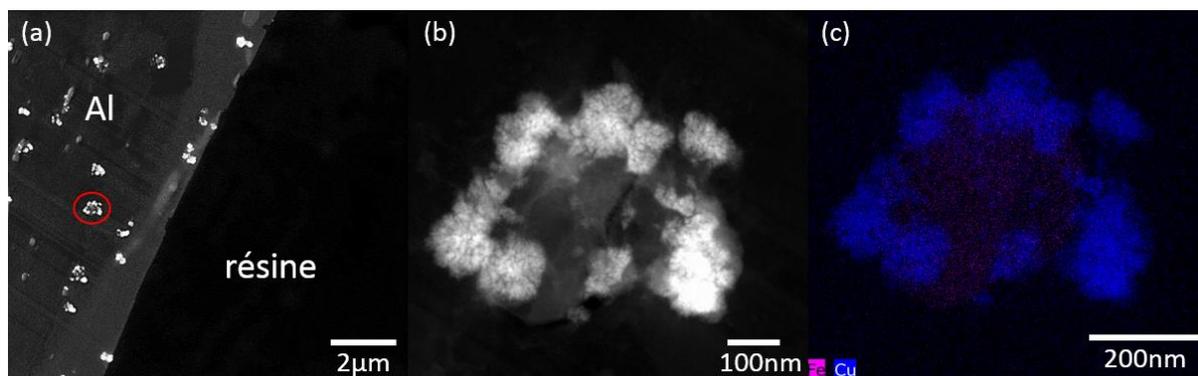


Figure 72: (a) Image MET de la surface de l'aluminium issue de la découpe recouverte de particules, (b) zoom sur une particule de Fe recouverte de Cu et (c) analyse EDX d'une particule (Fe : rose et Cu : bleu)

Ce procédé de découpe n'est donc pas adapté à la préparation de nos échantillons, et a donc été abandonnée au profit d'une voie de préparation de lame mince sollicitant mécaniquement moins fortement l'interface fragile de nos matériaux.

b) Découpe par FIB

Ces différentes problématiques nous ont amenés à essayer une autre méthode de préparation : la découpe par FIB. Elle a l'avantage d'éviter les contraintes mécaniques sur l'échantillon (toutes les coupes se font avec un faisceau d'ions gallium, voir chapitre II pour plus de détails). Comme le montre les images MET en Figure 74, cette méthode permet de bien mieux conserver l'interface. Sur l'image de gauche, on distingue la couche de Pt déposée pendant la préparation FIB, la résine avec les NTC et l'aluminium. Sur l'image au centre, on distingue les NTC alignés, dont la direction est indiquée par le trait en pointillé. Enfin sur l'image de droite, centrée sur l'interface, on distingue une couche, qui est probablement l'alumine, et des particules à base de fer à la surface de la couche d'alumine. Cette méthode a donc été privilégiée pour préparer tous les échantillons.

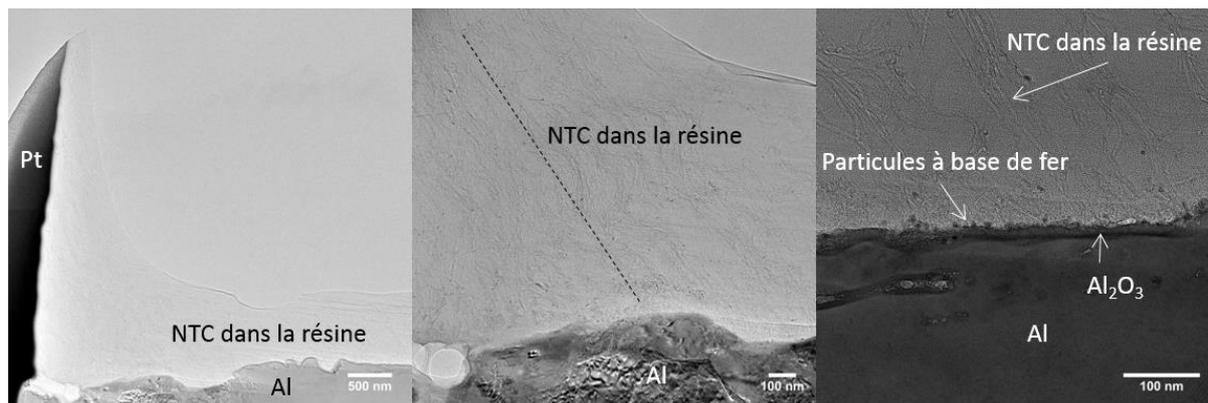


Figure 74: Images TEM de l'échantillon S20

2.3.2. Evolution de l'interface

Les échantillons analysés sont les mêmes que pour les analyses XPS et GDOES, sauf pour le So95. La préparation et l'analyse d'un échantillon étant très longue avec cette méthode, un seul échantillon a été analysé dans le cas de So95 (le S20).

a) Images STEM/EDX

Les cartographies obtenues par EDX sur l'échantillon d'aluminium brut (B) et d'aluminium recuit (R20) sont présentées en Figure 75. L'on distingue trois éléments sur ces images : en haut le carbone (vert) qui provient de la mise en résine, l'aluminium en bas, et entre les deux une zone mixte avec de l'oxygène et de l'aluminium, qui est donc la couche d'alumine. La présence de résine ne nous permettra pas de discuter de l'évolution de la couche de carbone à la surface des substrats, il ne sera donc pas affiché par la suite pour rendre l'interface plus visible. On constate une augmentation de l'épaisseur de la couche d'oxyde de 6 nm à 10 nm quand on compare B et R20, ce qui est cohérent avec les résultats de l'analyse XPS et GDOES.

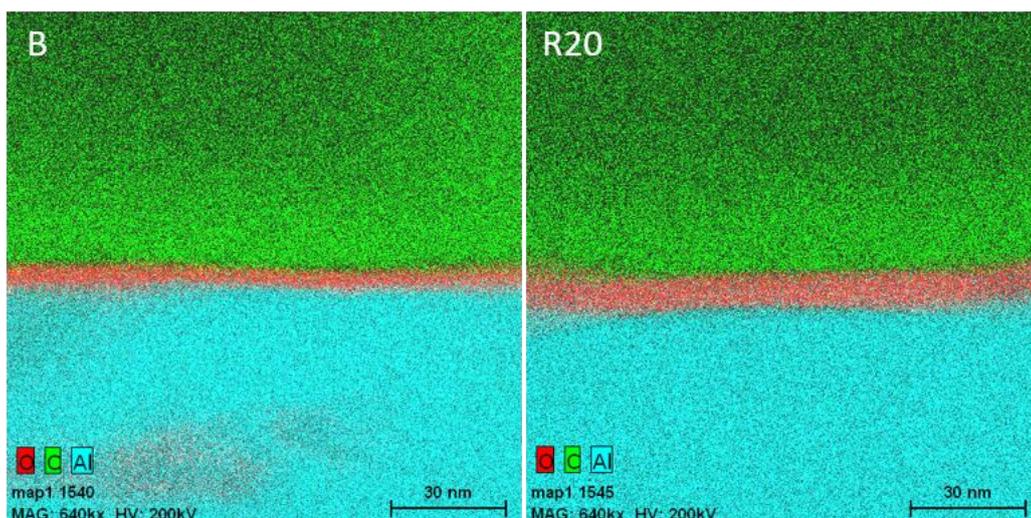


Figure 75: Image STEM/EDX de l'interface du S95 brut (B) et après un recuit (R20) (Al : bleu clair, O : rouge, C : Vert)

Les clichés STEM/EDX de l'interface d'échantillons issus de synthèses de 1, 20 et 40 min sont présentés en Figure 77. L'épaisseur de la couche d'oxyde augmente pour les échantillons obtenus pendant des durées inférieures ou égales à 20 min (17 nm), mais reste stable au-delà. Cette tendance est cohérente avec les évolutions obtenues par analyse XPS et GDOES. Une couche de particules à base de fer est visible à la surface de tous les échantillons, ce qui est en bonne adéquation avec le mécanisme de croissance par la base reportée en première partie du chapitre. La quantité de particules à base de fer augmente avec la durée de synthèse, ce qui montre que le fer issu de la décomposition du ferrocène en phase gazeuse diffuse bien jusqu'à la surface de l'Al. En analysant les clichés de face, il semble que le fer diffuse légèrement dans l'alumine à 20 min, et de manière plus prononcée à 40 min. Cependant, il ne faut pas oublier la rugosité de l'aluminium qui n'est pas négligeable à cette échelle (la rugosité moyenne est proche de 300 nm, c.f. chapitre 3), cette rugosité est d'ailleurs bien visible en Figure 74. S'il y a un creux dans la zone analysée, en regardant l'échantillon sous cet angle, on aura l'impression que le fer diffuse, comme illustré sur le schéma de la Figure 76. En regardant la surface de l'aluminium par le dessus, les zones de la cartographie chimique où une forte densité de fer est observée (S40) correspondent à des particules de fer visibles à la surface. La taille moyenne de ces particules (estimée sur une dizaine de particules) varie entre 6 nm pour 1 min de synthèse et 8-9 nm pour 20 et 40 min, ce qui est cohérent avec les diamètres des NTC (proches de 7 nm pour 1 min, et proches de 8 et 10 nm pour 20 et 40 min respectivement, voir chapitre 3).

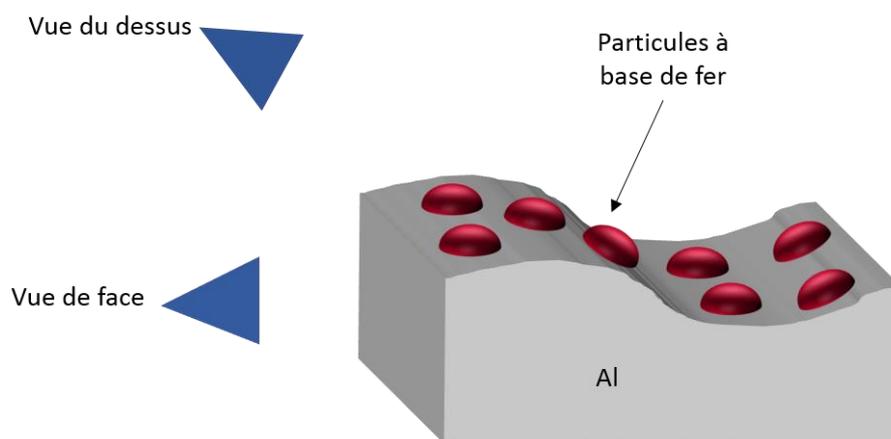


Figure 76: Schéma d'un échantillon après synthèse (note : les NTC sur les particules ne sont pas représentés)

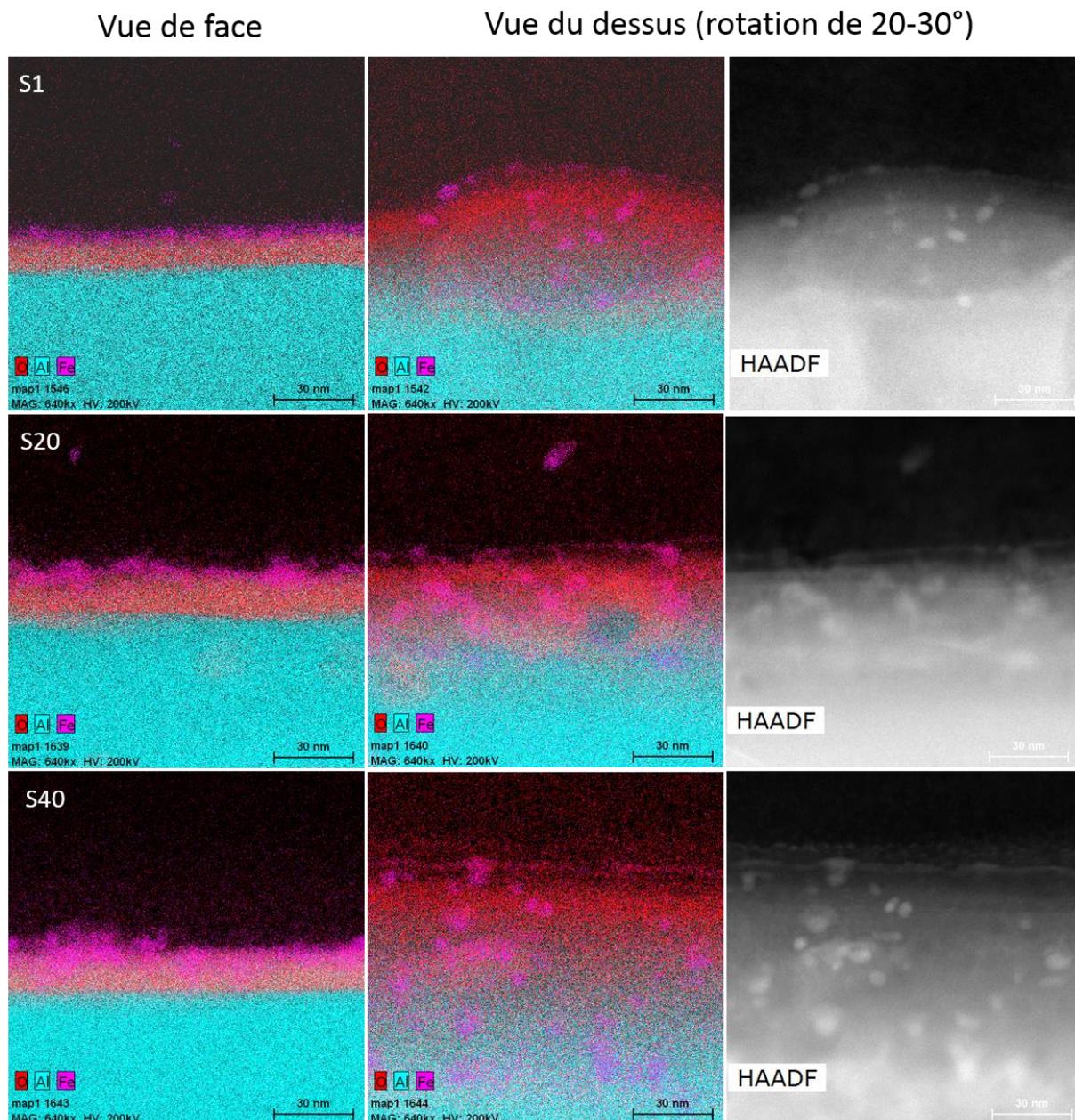


Figure 77: Cartographies chimique et images STEM (tout à droite) de l'interface Al/NTC d'échantillon issu de synthèse de 1, 20 et 40 min (toutes les images sont à la même échelle)

Les cartographies STEM/EDX de l'échantillon de So95 issu d'une synthèse de 20 min sont présentées en Figure 78. La couche d'oxyde est beaucoup plus importante (50-70 nm). La présence de fer est cependant beaucoup moins marquée, et il est réparti de manière bien plus diffuse, il n'est pas sous la forme de particules mais semble plutôt former un film sur la surface, ce qui expliquerait l'absence de croissance de NTC.

Vue de face

Vue du dessus
(rotation de 24°)

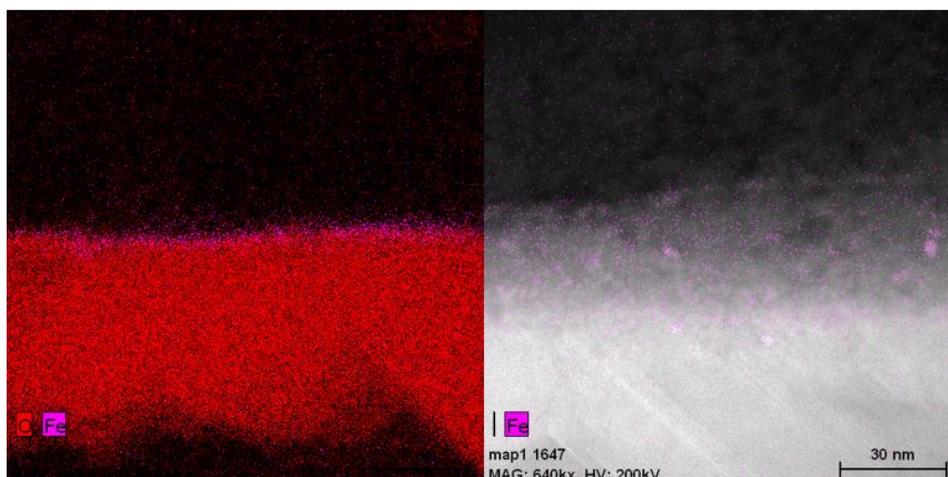


Figure 78: Cartographie chimique (à gauche) et image STEM (à droite) du So95 après 20 min de synthèse (les deux images ont la même échelle)

b) Profils

Les profils indiquent la concentration d'un élément, par rapport à sa concentration maximale, en fonction de la position. Les profils de l'interface Al/CNT seront étudiés sur tous les échantillons. Tous les profils représentés suivent la direction de l'aluminium métallique vers les NTC et vers la résine.

Les profils de l'interface des échantillons B et R20 sont en Figure 79. Le signal du carbone provient de la résine époxy, qui explique aussi le fait que le signal de l'oxygène ne retombe pas à zéro au-delà de l'oxyde d'aluminium.

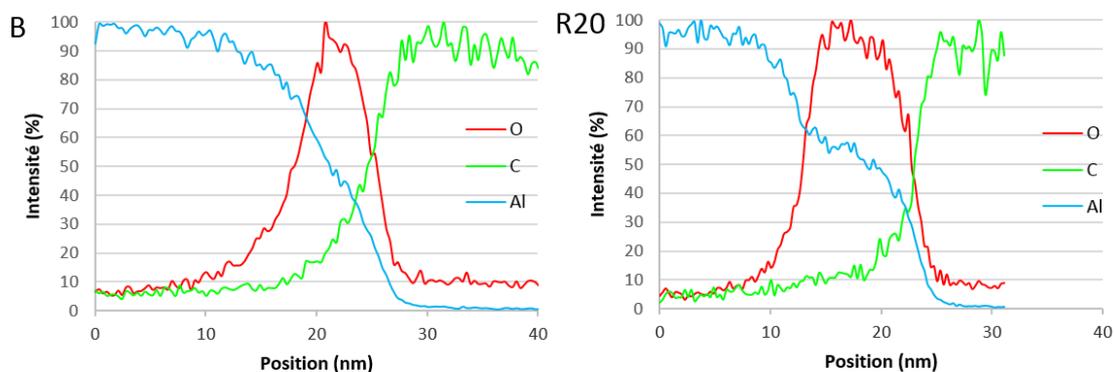


Figure 79: Profil à l'interface de l'échantillon B et R20

Deux principales différences sont à noter entre les profils des échantillons B et R20. D'abord, la largeur à mi-hauteur du pic d'oxygène augmente avec le recuit et correspond aux épaisseurs des couches d'oxyde mesurées précédemment (environ 6 nm pour B et 10 nm pour O). Deuxièmement, l'allure du signal de l'aluminium est assez différente. Dans l'échantillon brut, le signal de l'Al diminue de façon continue, alors qu'avec le recuit, il marque un petit palier à 50-60 % (vers 10 à 15 nm), en même temps que celui de l'oxygène. Concrètement, cela signifie que le recuit augmente non seulement l'épaisseur de la couche d'oxyde, mais il a aussi tendance à l'homogénéiser (stabilisation des concentrations d'Al et d'O au palier).

Les profils des échantillons ayant subi une synthèse sont présentés en Figure 80. Pour le S40, la répartition du fer étant assez inégale à la surface (Figure 77), deux profils ont été tracés, l'un dans une zone où la couche de fer est fine (nommé Fe-) et un autre où elle est plus épaisse (Fe+).

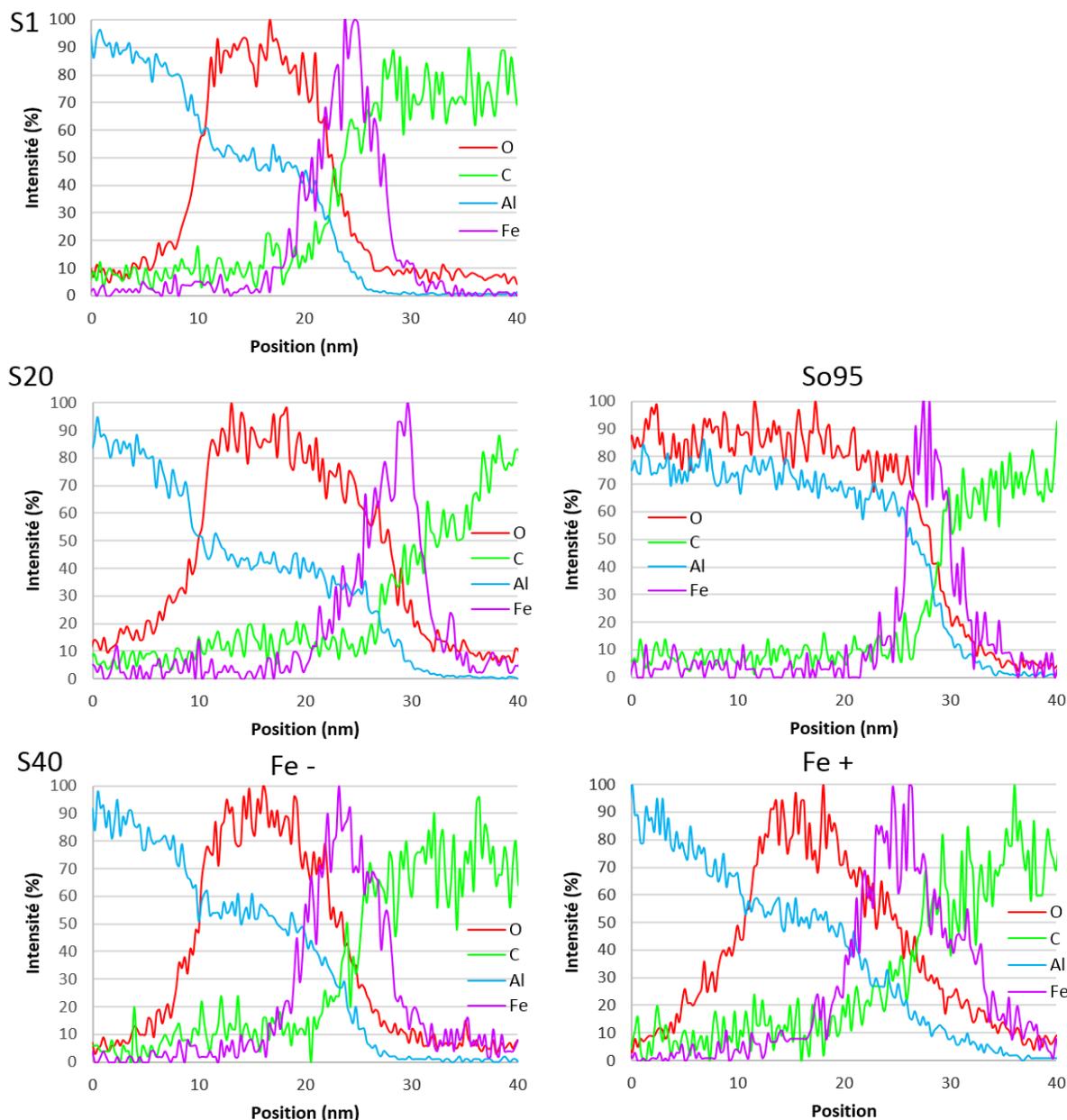


Figure 80 : Profil à l'interface des échantillons S1, S20 et S40 (Fe- désigne la zone très chargée en fer, Fe+ celle très chargée en fer)

Le palier sur le profil de l'aluminium, concomitant avec le palier du signal de l'oxygène, est encore plus net sur les échantillons ayant subi une synthèse (S1, S20 et S40) comparativement aux échantillons B et R20. Avec le So95, le palier de l'aluminium est un peu plus haut (vers 70-80 %) qu'avec le S95 (vers 50 %).

Sur le S95, la largeur à mi-hauteur du pic du fer, est comprise entre 6-7 nm à 1 et 20 min sur substrat d'aluminium pur. Pour S40, dans la zone avec le moins de fer la largeur à mi-hauteur de ce pic est de l'ordre de 8 nm, et dans la zone plus chargée en fer le pic est très asymétrique, ce qui rend difficile l'estimation de la largeur à mi-hauteur du pic. Sur le So95 l'épaisseur du pic du fer est beaucoup

plus faible, seulement 3 nm, ce qui est cohérent avec les cartographies mettant en évidence une couche plus fine que sur aluminium pur.

Dans tous les cas, l'intersection entre le signal de l'aluminium et celui du carbone se fait entre 20 et 30 % de l'intensité, soit un peu après le palier de l'aluminium. De même, l'intersection entre le signal de l'aluminium et celui du fer a toujours lieu un peu avant l'intensité entre le signal d'aluminium et le signal du carbone, soit à la fin du palier de l'aluminium vers 40 %. Cependant, un déplacement du maximum du signal du fer par rapport au signal de l'aluminium est observé : à 1 et 20 min, le signal de l'aluminium est à environ 10 % lorsque le signal du fer est à son maximum, alors qu'à 40 min il est proche de 30 % lorsque le signal du fer est à son maximum. A 40 min, il y aurait donc une légère diffusion du fer dans l'alumine en subsurface.

2.3.3. Bilan

Ces analyses ont permis d'obtenir une mesure assez précise de l'épaisseur de la couche d'oxyde d'aluminium sur tous les échantillons. Sur S95, elle passe de 6 nm sur le brut à 10 nm après un recuit sous argon/hydrogène. Cette évolution est encore plus marquée après une synthèse, puisqu'après seulement 1 min de synthèse elle passe à 12 nm, et à 17 nm pour 20 min et plus.

Ces analyses ont permis de localiser les particules à base de fer à la base du tapis, sur les substrats d'aluminium, et de vérifier que leur diamètre moyen était proche de celui des NTC. Cela est cohérent avec un mode de croissance par la base. Trois principales tendances sont à retenir sur ces particules. Premièrement, leur quantité augmente avec la durée de synthèse, et ce même à 40 min. Cela montre donc que les particules de fer, formées par germination homogène en phase gazeuse puisque la pression partielle de fer (100 Pa) est bien plus élevée que la pression de vapeur saturante (10^{-12} Pa, valeur extrapolé à partir de [27], voir chapitre I), diffusent bien jusqu'à la base du tapis. Deuxièmement, à durée de synthèse égale (20 min) la quantité de fer sur l'aluminium préalablement oxydé (So95) est bien plus faible que sur l'aluminium brut (S95) (la largeur du pic de fer est de 3 nm sur So95, contre 7 sur S95). De plus, le fer est réparti de façon diffuse à la surface de l'aluminium oxydé et ne se présente pas sous forme de particules. Le fer se dépose donc moins facilement sur le So95 et ne forme pas de nanoparticules, ce qui explique la faible croissance de nanotubes sur ce substrat. Troisièmement, ces analyses montrent que le fer ne diffuse quasiment pas dans l'aluminium, jusqu'à 20 min de synthèse, et qu'à 40 min une très légère diffusion en subsurface est observée. Mais malgré cette légère diffusion, les particules de fer restent bien à la surface et leur diffusion ne peut donc pas expliquer l'arrêt de la croissance des NTC.

2.3. Bilan et discussions

Les analyses XPS et GDOES montrent que la quantité de carbone présente à la surface de l'aluminium augmente avec la durée de synthèse pour les 2 types de substrat d'aluminium et malgré un décapage de la surface sur le S95. Ce carbone supplémentaire est lié à la décomposition de l'acétylène, et les analyses en XPS permettent d'avoir des informations sur sa nature chimique. Un pic associé à un environnement Al-O-C apparaît uniquement à 1 min et 20 min sur S95, c'est-à-dire sur les deux seuls échantillons où la désactivation catalytique n'a pas encore eu lieu. Comparativement à l'échantillon obtenu à 40 min pour lequel la croissance est stoppée et aucun signal lié à Al-O-C n'est détecté, nous pourrions proposer que ce environnement pourrait être propice à la croissance, mais cela soulève une question : est-ce qu'à 40 min il n'est plus visible car il n'existe pas ou parce qu'il est masqué par la couche de carbone qui se dépose par-dessus ? L'élargissement des pics Al 2p et O1s, corrélé à la présence de cet environnement Al-O-C, ne se produit pas pour l'échantillon obtenu à 40 min, ce qui est en faveur de la première hypothèse. Lorsque la quantité de carbone dépasse les 40 % (ce qui est le cas à 40 min sur S95, et dès 20 min sur So95), son signal évolue et ressemble à celui des NTC, avec un pic principal à une énergie plus haute (284,8 eV, alors que ce pic est attendu vers

284,5 eV pour les NTC). Les images MEB montrent qu'il reste bien des NTC couchés, mais mélangés avec du carbone, qui est très désorganisé d'après les analyses Raman.

L'ensemble des analyses menées dans ce chapitre montre que l'épaisseur de la couche d'oxyde d'aluminium augmente après un recuit (de 6 à 10 nm), et augmentent encore plus après une synthèse (17 nm pour une synthèse de même durée) sur S95. Cela est, à première vue assez étonnant étant donné qu'on travaille avec une atmosphère réductrice (sous hydrogène). Mais d'une part, il est connu que l'hydrogène ne peut pas, dans ces conditions, réduire la couche d'alumine massive [28]. D'autre part, il y a très probablement de l'oxygène dans le réacteur qui provient de la bouteille d'argon (qui peut contenir jusqu'à 5 ppm d'oxygène) qui alimente continuellement le réacteur avec les autres gaz (hydrogène et acétylène). Si l'on considère uniquement l'oxygène apporté par les impuretés d'argon lors de la synthèse, la quantité d'oxygène apportée serait suffisante pour augmenter l'épaisseur de la couche d'alumine de 10 nm. De plus des travaux de *Gulbransen et al.* [29] et de *Smetlzer et al.* [30] montrent que la vitesse d'oxydation de l'aluminium dépend très peu de la pression, mais augmente très fortement avec la température. En revanche, sur So95, l'épaisseur de la couche d'oxyde n'est pas affectée par les recuits ou les synthèses, et estimée à environ 60-70 nm. De même sur le S95, la couche d'oxyde augmente entre 1 et 20 min, mais n'augmente plus au-delà. Par conséquent la couche d'oxyde jouerait le rôle de couche protectrice au-delà d'une certaine épaisseur.

Les analyses en XPS ont montré que le fer à la surface est complètement oxydé. Son oxydation a cependant probablement eu lieu après synthèse, car dans la littérature il est connu pour être sous forme de carbure de fer pendant la croissance des NTC. Les analyses en GDOES et MET/EDX ont montré que la quantité de fer déposée à la surface augmentait bien avec la durée de synthèse, ce qui montre qu'il diffuse bien à travers les tapis, et que la croissance n'est donc pas limitée par un manque de fer, contrairement à ce qui a déjà été avancé dans la littérature pour justifier l'arrêt de la croissance dans un procédé en une étape [31] (voir chapitre I). Le fer déposé sur l'alumine native diffuse très peu, seulement en subsurface pour des durées de synthèse longues mais cela ne perturbe pas la présence de nanoparticules à base de fer qui restent bien en surface du substrat et donc disponibles pour la croissance. Cela est conforme avec ce qui est observé dans la littérature : le coefficient de diffusion du fer est très faible dans l'alumine ($9 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ à 900 °C [32]) mais dans la diffusion en subsurface via les joints de grain a déjà été observé lors de croissance à basse température [33]–[35] (voir chapitre 1). De plus, le diamètre des particules ne semble pas augmenter par murissement d'Ostwald, comme cela a aussi déjà pu être reporté dans la littérature [35], [36]. Enfin, les analyses ont montré que le fer ne se dépose pas sous forme de particules à la surface du So95, mais sous forme de film mince (3 nm), où le fer est présent sous forme très diffuse ce qui explique l'absence de croissance sur ce substrat. Cette absence de formation de particules de fer, mais également l'absence de formation d'un environnement Al-O-C suggère une inertie chimique plus importante de l'alumine obtenue par électrochimie. De plus la présence de bore en quantité non négligeable pourrait modifier la chimie de surface de cette couche d'alumine prédéposée et ainsi limiter sa réactivité vis-à-vis de la phase gazeuse réactive et contribuer à une mouillabilité différente des nanoparticules à base de fer.

3. Conclusion et perspectives

Grâce à des modélisations de hauteurs des NTC alignés, et des analyses multi techniques à l'interface, cette étude a permis de mieux comprendre et connaître l'évolution des tapis en termes d'arrangement et de hauteur sur le substrat recouvert de sa couche d'alumine native (S95). L'évolution de la croissance des NTC à basse température, et pendant les premiers instants de croissance est similaire à ce qui est observé à plus haute température sur notre procédé, avec d'abord une croissance NTC enchevêtrés (entre 10 et 30 s), puis un arrangement sous forme de tapis de NTC verticalement alignés (entre 30 et 1 min). Au-delà de ces durées de synthèse, les hauteurs augmentent de façon quasi-linéaire pour ensuite atteindre un palier (vers 20 à 40 min). De plus, le mode de croissance par la base déjà identifié à plus haute température, a été confirmé sur notre procédé opéré à basse température sur aluminium.

La modélisation de l'évolution des hauteurs des NTC verticalement alignés, montrent que la hauteur des tapis est limitée par un phénomène de désactivation catalytique, où les particules à base de fer sont contaminées par du carbone désorganisé. Cela est aussi confirmé à plusieurs niveaux par les analyses multi techniques à l'interface. En effet, elles montrent la présence d'un carbone désordonné dès 1 min de synthèse, dont la quantité augmente avec la durée de synthèse. De plus, les particules à base de fer continuent bien à diffuser au travers du tapis de NTC verticalement alignés et jusqu'à la surface, quelle que soit la durée de synthèse, et donc que la croissance n'est pas limitée par un manque de fer. En outre, elles montrent que les particules de fer peuvent légèrement diffuser en subsurface pour des durées de synthèse longues, mais ces particules restent malgré tout disponibles à la surface du substrat pour la croissance des NTC. De plus, leur taille reste à peu près constante au-delà de 20 min, ce qui exclut aussi un arrêt de la croissance par murissement d'Ostwald.

Pour limiter ce phénomène de contamination des particules catalytiques, plusieurs voies ont été identifiées, qui ont déjà permis d'aller jusqu'à des hauteurs proches de 200 μm . La première est l'utilisation de pauses dans le protocole de synthèse séquentielle, qui permettraient de « nettoyer » les particules avec de l'hydrogène ou de la vapeur d'eau issue de la présence d'oxygène dans l'argon. La seconde consiste à limiter l'apport en acétylène au cours de la synthèse, afin de réduire la production de ce carbone désorganisé. Une troisième voie, qui sera explorée dans le chapitre suivant, est d'utiliser un autre précurseur carboné qui produirait moins de carbone désorganisé.

L'analyse à l'interface a aussi mis en évidence une augmentation de l'épaisseur de la couche d'oxyde d'aluminium, inattendue dans notre atmosphère essentiellement réductrice. Cela s'explique par les conditions qui d'une part ne permettent pas à l'hydrogène de réduire l'alumine, et d'autre part conduisent à une oxydation partielle de la couche d'alumine native en raison d'une faible pression partielle présente dans le gaz porteur (Ar). Cette oxydation est cependant limitée au-delà d'une certaine épaisseur d'alumine (de l'ordre de 16 nm).

Enfin, l'absence de croissance sur l'aluminium So95, est dû à l'absence de particules de fer à sa surface. Le fer est bien présent, mais il se dépose de manière diffuse sous forme de couche mince. La raison de cette absence de particules n'a pas encore été clairement identifiée. Le bore pourrait jouer un rôle, en modifiant la chimie de la surface ou en modifiant la mouillabilité du fer.

4. Références

- [1] M. Pinault, V. Pichot, H. Khodja, P. Launois, C. Reynaud, and M. Mayne-L'Hermite, 'Evidence of Sequential Lift in Growth of Aligned Multiwalled Carbon Nanotube Multilayers', *Nano Lett.*, vol. 5, no. 12, pp. 2394–2398, Dec. 2005.
- [2] P. Landois *et al.*, 'In situ time resolved wide angle X-ray diffraction study of nanotube carpet growth: Nature of catalyst particles and progressive nanotube alignment', *Carbon*, vol. 87, pp. 246–256, Jun. 2015.
- [3] Y. Zhang, J. M. Gregoire, R. B. van Dover, and A. J. Hart, 'Ethanol-Promoted High-Yield Growth of Few-Walled Carbon Nanotubes', *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, no. 14, pp. 6389–6395, Apr. 2010.
- [4] J. van den Brand, W. G. Sloof, H. Terryn, and J. H. W. de Wit, 'Correlation between hydroxyl fraction and O/Al atomic ratio as determined from XPS spectra of aluminium oxide layers', *Surf. Interface Anal.*, vol. 36, no. 1, pp. 81–88, Jan. 2004.
- [5] T. L. Barr, S. Seal, Li Mei Chen, and Chi Chang Kao, 'A new interpretation of the binding energies in X-ray photoelectron studies of oxides', *Thin Solid Films*, vol. 253, no. 1, pp. 277–284, Dec. 1994.
- [6] J. A. Rotole and P. M. A. Sherwood, 'Gamma-Alumina (γ -Al₂O₃) by XPS', *Surf. Sci. Spectra*, vol. 5, no. 1, pp. 18–24, Jan. 1998.
- [7] P. M. A. Sherwood, 'Introduction to Studies of Aluminum and its Compounds by XPS', *Surf. Sci. Spectra*, vol. 5, no. 1, p. 1, Jan. 1998.
- [8] J. A. Rotole and P. M. A. Sherwood, 'Valence band x-ray photoelectron spectroscopic studies to distinguish between oxidized aluminum species', *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films*, vol. 17, no. 4, pp. 1091–1096, Jul. 1999.
- [9] D. Rats *et al.*, 'Characterization of diamond films deposited on titanium and its alloys', *Thin Solid Films*, vol. 270, no. 1, pp. 177–183, Dec. 1995.
- [10] P. Brault, P. Ranson, H. Estrade-Szwarczkopf, and B. Rousseau, 'Chemical physics of fluorine plasma-etched silicon surfaces: Study of surface contaminations', *J. Appl. Phys.*, vol. 68, no. 4, pp. 1702–1709, Aug. 1990.
- [11] 'XPS Interpretation of Carbon'. [Online]. Available: <https://xpssimplified.com/elements/carbon.php>. [Accessed: 05-Dec-2017].
- [12] M. Bou, J. M. Martin, T. Le Mogne, and L. Vovelle, 'Chemistry of the interface between aluminium and polyethyleneterephthalate by XPS', *Appl. Surf. Sci.*, vol. 47, no. 2, pp. 149–161, Feb. 1991.
- [13] R. Joshi *et al.*, 'Catalyst Composition, Morphology and Reaction Pathway in the Growth of "Super-Long" Carbon Nanotubes', *ChemCatChem*, vol. 2, no. 9, pp. 1069–1073, Sep. 2010.
- [14] S. Huang, M. Woodson, R. Smalley, and J. Liu, 'Growth Mechanism of Oriented Long Single Walled Carbon Nanotubes Using "Fast-Heating" Chemical Vapor Deposition Process', *Nano Lett.*, vol. 4, no. 6, pp. 1025–1028, Jun. 2004.
- [15] M. Landry *et al.*, 'Early signs of multi-walled carbon nanotubes degradation in macrophages, via an intracellular pH-dependent biological mechanism; importance of length and functionalization', *Part. Fibre Toxicol.*, vol. 13, no. 1, Dec. 2016.
- [16] G. McGuire, G. K. Schweitzer, and T. A. Carlson, 'Core electron binding energies in some Group IIIA, VB, and VIB compounds', *Inorg. Chem.*, vol. 12, no. 10, pp. 2450–2453, 1973.
- [17] C. D. Wagner, *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*. Perkin-Elmer, 1979.
- [18] S. Thomas and P. M. Sherwood, 'Valence band spectra of aluminum oxides, hydroxides, and oxyhydroxides interpreted by X. alpha. calculations', *Anal. Chem.*, vol. 64, no. 21, pp. 2488–2495, 1992.
- [19] T. Yamashita and P. Hayes, 'Analysis of XPS spectra of Fe²⁺ and Fe³⁺ ions in oxide materials', *Appl. Surf. Sci.*, vol. 254, no. 8, pp. 2441–2449, Feb. 2008.
- [20] A. P. Grosvenor, B. A. Kobe, M. C. Biesinger, and N. S. McIntyre, 'Investigation of multiplet splitting of Fe 2 p XPS spectra and bonding in iron compounds', *Surf. Interface Anal.*, vol. 36, no. 12, pp. 1564–1574, Dec. 2004.

- [21] A. S. Lim and A. Atrens, 'ESCA studies of nitrogen-containing stainless steels', *Appl. Phys. A*, vol. 51, no. 5, pp. 411–418, Nov. 1990.
- [22] D. Briggs and M. P. Seah, 'Practical surface analysis', 1992.
- [23] B. Oprea *et al.*, 'Growth and characterization of FeB nanoparticles for potential application as magnetic resonance imaging contrast agent', *Mater. Res. Express*, vol. 1, no. 2, p. 025008, Apr. 2014.
- [24] S. Mazzucco *et al.*, 'Direct evidence of active and inactive phases of Fe catalyst nanoparticles for carbon nanotube formation', *J. Catal.*, vol. 319, no. Supplement C, pp. 54–60, Nov. 2014.
- [25] C. T. Wirth *et al.*, 'The Phase of Iron Catalyst Nanoparticles during Carbon Nanotube Growth', *Chem. Mater.*, vol. 24, no. 24, pp. 4633–4640, Dec. 2012.
- [26] S. Hofmann *et al.*, 'In situ Observations of Catalyst Dynamics during Surface-Bound Carbon Nanotube Nucleation', *Nano Lett.*, vol. 7, no. 3, pp. 602–608, Mar. 2007.
- [27] A. Moisa, A. G. Nasibulin, and E. I. Kauppinen, 'The role of metal nanoparticles in the catalytic production of single-walled carbon nanotubes—a review', *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 15, no. 42, p. S3011, 2003.
- [28] O. Braaten, A. Kjekshus, and H. Kvannd, 'The possible reduction of alumina to aluminum using hydrogen', *JOM*, vol. 52, no. 2, pp. 47–53, Feb. 2000.
- [29] E. A. Gulbransen and W. S. Wysong, 'Thin Oxide Films on Aluminum.', *J. Phys. Colloid Chem.*, vol. 51, no. 5, pp. 1087–1103, May 1947.
- [30] W. W. Smeltzer, 'Oxidation of aluminum in the temperature range 400–600 c', *J. Electrochem. Soc.*, vol. 103, no. 4, pp. 209–214, 1956.
- [31] R. Xiang *et al.*, 'Encapsulation, Compensation, and Substitution of Catalyst Particles during Continuous Growth of Carbon Nanotubes', *Adv. Mater.*, vol. 19, no. 17, pp. 2360–2363, Sep. 2007.
- [32] G. M. Hood, 'The diffusion of iron in aluminium', *Philos. Mag.*, vol. 21, no. 170, pp. 305–328, 1970.
- [33] Z. Gao, X. Zhang, K. Zhang, and M. M. F. Yuen, 'Growth of Vertically Aligned Carbon Nanotube Arrays on Al Substrates through Controlled Diffusion of Catalyst', *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, no. 27, pp. 15636–15642, Jul. 2015.
- [34] O. Pitkänen *et al.*, 'The Effect of Al Buffer Layer on the Catalytic Synthesis of Carbon Nanotube Forests', *Top. Catal.*, vol. 58, no. 14–17, pp. 1112–1118, Oct. 2015.
- [35] S. Jeong *et al.*, 'Direct observation of morphological evolution of a catalyst during carbon nanotube forest growth: new insights into growth and growth termination', *Nanoscale*, vol. 8, no. 4, pp. 2055–2062, Jan. 2016.
- [36] P. B. Amama *et al.*, 'Influence of Alumina Type on the Evolution and Activity of Alumina-Supported Fe Catalysts in Single-Walled Carbon Nanotube Carpet Growth', *ACS Nano*, vol. 4, no. 2, pp. 895–904, Feb. 2010.

Chapitre V :

Développement de la croissance de VACNT sur Al à basse température avec des précurseurs carbonés renouvelables

V. Développement de la croissance de VACNT sur Al à basse température avec des précurseurs carbonés renouvelables

Dans ce dernier chapitre, une étude exploratoire visant à remplacer l'acétylène et le toluène, issus de sources fossiles, par des précurseurs carbonés renouvelables est menée. Cette étude s'inscrit dans le contexte actuel où l'enjeu est de remplacer les produits issus de source fossile par des produits renouvelables, et c'est en particulier la volonté de Nawatechnologies que de développer un procédé durable, privilégiant l'utilisation de matières premières renouvelables. Si comme nous l'avons vu au chapitre I, la littérature est déjà assez limitée sur les procédés en une étape à basse température, elle l'est d'autant plus si l'on se concentre sur des précurseurs carbonés renouvelables. Il sera donc nécessaire d'étendre le champ des potentiels précurseurs carbonés, afin d'en trouver de nouveaux issus de la biomasse et du bioraffinage, qui pourrait fonctionner à plus basse température, et de les tester en utilisant notre procédé de synthèse.

Dans un premier temps, une étude bibliographique a été réalisées sur les composés carbonés biosourcés utilisables et leurs voies d'élaboration ou disponibilité, le critère principal étant de savoir s'ils présentent des caractéristiques convenables à leur utilisation en tant que précurseur. En s'appuyant sur cette étude bibliographique, les précurseurs carbonés biosourcés qui auront le meilleur potentiel pour la croissance de NTC seront sélectionnés pour des tests sur notre dispositif expérimental de synthèse. Pour chaque précurseur sélectionné, des expériences seront menées à basse température en sélectionnant les paramètres de synthèses les plus pertinents sur la base des résultats obtenus au chapitre III. L'objectif est de montrer la faisabilité de la croissance de tapis de NTC alignés sur aluminium par voie de CVD, et le cas échéant de caractériser ces NTC et de les comparer avec ceux obtenus à partir de précurseurs carbonés conventionnels (i.e. toluène et acétylène).

1. Identification de précurseurs carbonés biosourcés pour la synthèse de VACNT

Dans un premier temps, l'on s'intéressera à des précurseurs issus de la biomasse (ensemble de la matière organique d'origine végétale ou animale) sans procédé de transformation complexe. Dans un second temps, les précurseurs issus de procédés de bioraffinage plus complexes et dont le développement est relativement récent seront étudié. Les travaux de synthèse de VACNT à partir de précurseurs carbonés biosourcés sont abondants pour des températures >750 °C, mais commencent à se raréfier en dessous de cette température. D'autre part, le rendement et l'efficacité issus de ces précurseurs sont fluctuants et dépendent énormément des conditions expérimentales (dispositif, catalyseurs, substrats, température, atmosphère, etc.). Pour surmonter cette problématique, j'ai focalisé mon attention sur les travaux qui reportent un rendement important, produisent des nanotubes alignés de qualité à 800 °C et surtout compatibles avec les dispositifs de CVD injection utilisées au laboratoire, tout en se fixant comme perspective de les tester à 600 °C.

1.1. Précurseurs issus de la biomasse

Dans cette partie, on s'intéressera aux précurseurs « directement » disponibles, soit dans la biomasse soit issus du recyclage de déchets. Le principal avantage de ces précurseurs est qu'ils sont abondants et sont déjà produits à l'échelle industrielle (disponible, faibles coûts, ...) car déjà employés dans des secteurs de large envergure comme l'agroalimentaire, le cosmétique ou encore l'industrie de l'emballage. Globalement, la majorité des précurseurs issus de la biomasse utilisés pour la synthèse de NTC sont des huiles d'origine végétale, mais parfois d'autres composés plus surprenants sont utilisés comme le beurre [1] ou la graisse de poulet [2].

Chapitre V : Développement de la croissance de VACNT sur Al à basse température avec précurseurs renouvelables

1.1.1. Les précurseurs solides

L'utilisation de précurseur solide n'est pas facilement adaptable à notre procédé. En effet, dans le cas où le précurseur solide n'est pas soluble dans un liquide carboné, il est nécessaire de mettre en œuvre un procédé par sublimation qui est bien souvent difficile à contrôler en termes de reproductibilité.

a) Les polymères recyclés

Bien entendu, les polymères ne sont pas issus de la biomasse, et ne représentent pas une ressource qui peut être considérée comme renouvelable. Cependant au vu de la quantité très importante de déchets plastiques générés par notre société, cette source issue du recyclage a l'avantage d'être très abondante et peu coûteuse. C'est pourquoi elle a déjà attiré l'attention et fait l'objet de plusieurs études relatives à son recyclage [3].

Parmi ces études, celle de *Yang et al.* [4] semble particulièrement intéressante. Ils ont synthétisé des NTC alignés en testant trois polymères comme source de carbone (le polypropylène (PP), le polyéthylène (PE) et le polychlorure de vinyle (PVC)) et en utilisant du ferrocène comme précurseur catalytique. Ils utilisent un four de CVD à trois zones. Dans la première zone, du ferrocène est sublimé à 140 °C. Dans la deuxième, la pyrolyse du polymère a lieu à 450 °C. La croissance des NTC a lieu dans la troisième zone à 800 °C, directement sur les parois du réacteur en quartz sous un flux d'Ar (500 sccm) et de H₂ (30 sccm) pendant 30 min. Ils ont obtenu des tapis de 100 µm de haut avec le PP et le PE. La pureté en carbone des NTC est bonne (97,4 %) d'après les analyses en ATG et il semble que les NTC obtenus aient peu de défauts dans leur structure d'après les clichés MET et le rapport I_D/I_G de 0,65 obtenu par analyses Raman à 633 nm. Les résultats avec le PVC sont moins bons en termes de qualité structurale, à cause du chlore que contient ce polymère d'après les auteurs.

Ce procédé est intéressant, mais il a assez peu de chance de fonctionner vers 600 °C. En effet la vitesse de croissance est très faible pour une synthèse à 800 °C (de l'ordre de 3 µm/min), et par conséquent a de forte chance d'être quasiment nulle vers 600 °C. Ces vitesses de croissance assez limitées peuvent s'expliquer par le nombre important d'atomes de carbone dans les molécules employées qui rendent leur décomposition difficile. En effet, d'après *Kruse et al.* [5], seul 36 % des produits de décomposition des polymères ont un nombre d'atomes de carbone relativement faible (inférieur à 15, comme mentionné dans cet article).

b) Le camphre solide

Le camphre solide est une poudre blanche extraite du camphrier, de formule brute C₁₀H₁₆O (voir Figure 83). Les résultats de travaux sur la synthèse de VACNT à partir de ce précurseur, obtenus par *Kumar et al.* [6], [7], *Pavese et al.* [8] et *Porro et al.* [9] sont résumés dans le Tableau 13. Le protocole dans ces travaux est assez comparable, un mélange de camphre et de ferrocène est placé dans un premier four chauffé à environ 200 °C, et transporté par de l'argon ou de l'azote dans un deuxième four où règne une température entre 800 et 900 °C dans lequel la croissance a lieu.

Tableau 13 : Récapitulatif des travaux effectués avec du camphre

Réf.	Substrat	T (°C)	Durée (min)	Gaz	Débit (sccm)	C (ferrocène) (%)	Caractéristiques	
							h (µm)	d (nm)
6	quartz	900	15	Ar	50	1%	170	20-40
7	Si, Si/Ni, Si/Co	850	5	Ar	100	0,5-2,5%	100	N/A
9	Si	800	N/A	N2	420	3,3%	100	50
8	Si	850	90	N2	400	5%	2000	30-80

Chapitre V : Développement de la croissance de VACNT sur Al à basse température avec précurseurs renouvelables

Des vitesses de croissance de l'ordre de 20 $\mu\text{m}/\text{min}$ et des hauteurs allant jusqu'à 2 mm sont atteintes, ce qui est relativement correcte par rapport aux résultats obtenus avec des précurseurs conventionnels. En revanche, très peu d'informations sont données sur la pureté ou la qualité structurale des NTC dans ces publications.

Kumar et Ando [7] ont aussi synthétisé des NTC à 650 °C, mais avec un procédé différent. Le camphre est injecté de la même manière, mais la croissance a lieu sur des zéolites imprégnées de Fe/Co pendant une heure. Ils obtiennent un rendement de l'ordre de 50 %. Les NTC ont une pureté de l'ordre de 88 %, et un diamètre moyen proche de 10 nm. Les tubes ne sont pas alignés, mais ces travaux montrent que le camphre peut bien former des NTC à une température proche de 600 °C

1.1.2. Les huiles

Des synthèses de VACNT ont été réalisées avec diverses huiles, qu'on peut classer en deux catégories : les huiles végétales et les huiles essentielles. Les premières sont composées d'acides gras. Les compositions des huiles essentielles sont généralement plus variées et complexes. Elles dépendent de l'huile en question, mais on y retrouve généralement des terpènes, des alcools, des esters, des cétones, ... Les huiles auraient un intérêt pratique par rapport aux précurseurs solides avec notre procédé : la dissolution du ferrocène y est généralement possible, et elles pourraient donc remplacer à la fois le toluène (vecteur du ferrocène) et l'acétylène. Les précurseurs solides précédemment vu, nécessiteraient une adaptation de notre procédé, avec une zone de préchauffe pour les sublimer.

a) Les huiles végétales

Les travaux dans cette partie proviennent de l'équipe de Kumar et de l'équipe de Suriani. Les conditions expérimentales et les résultats de leurs travaux en termes de caractéristiques morphologiques et structurale des NTC sont résumés dans le Tableau 14.

Tableau 14: Récapitulatif des travaux effectués avec des huiles végétales (¹croissance sur la paroi du réacteur, ²huile de friture)

Procédé	Réf.	Substrat	Conditions		Précurseur		Caractéristiques			
			T (°C)	Durée (min)	Huile	C (ferrocène) (mg/mL)	h (μm)	d (nm)	I_D/I_G	Pureté
Spray	10	Quartz ¹	825	10	Margousier	20	20-40	15-30	0,265	99,77%
	11	Quartz ¹	825	15	Tournesol	10	25	35	1	N/A
	12	Si/SiO ₂	800	20	Sésame	20	50	50-60	0,5	N/A
Pré-pyrolyse	13	Si	750	30	Palme	48	110	N/A	0,52	90%
	14				Palme usagée ²		100	20-50	0,64	85%

Kumar *et al.* ont travaillé sur des huiles de margousier (aussi appelée huile de neem) [10], de tournesol [11], et de sésame [12]. Leur protocole est très similaire dans chacun de leurs travaux : l'huile est mélangée au ferrocène et injectée par spray dans le réacteur avec un débit d'argon de 80 sccm. La hauteur des tapis obtenus avec ces huiles ne dépasse pas les 50 μm , pour des durées de synthèse de 20 min. L'huile de margousier semble particulièrement intéressante, car elle permet d'obtenir, à 825 °C, la vitesse de croissance la plus importante (de 2 à 4 $\mu\text{m}/\text{min}$), avec les diamètres et le rapport I_D/I_G les plus faibles.

L'équipe de Suriani *et al.*, qui travaille avec de l'huile de palme [13], ont un procédé légèrement différent. Ils n'injectent pas le mélange huile/ferrocène par spray, mais ils le placent dans une zone préchauffée à 450 °C, sous un balayage d'argon de 150 sccm. Ils obtiennent, à 750 °C, un tapis de 110 μm avec une vitesse de croissance de l'ordre de 4 $\mu\text{m}/\text{min}$. Le rapport I_D/I_G de 0,52 (la longueur d'onde du laser n'est pas précisée) laisse penser que la structure des NTC comporte assez peu de défauts. La pureté en NTC est de 90 % (les 10 % restants sont constitués de 5 % de carbone amorphe, 4 % de fer et 1 % d'hydrocarbures). Ils ont aussi tenté une croissance à 600 °C, mais n'obtiennent

Chapitre V : Développement de la croissance de VACNT sur Al à basse température avec précurseurs renouvelables

quasiment pas de NTC. Cependant, indépendamment de son intérêt pour l'élaboration de matériaux carbonés, la culture et l'exploitation de l'huile de palme étant déjà sujette à controverse, son utilisation dans le cadre d'une démarche écoresponsable serait problématique. En ce sens, leur seconde étude avec l'huile de palme issu du recyclage de bacs de friture [14] est intéressante, car ils obtiennent avec le même protocole des résultats assez proches en recyclant une huile usagée.

Globalement, les hauteurs et les vitesses de croissance sont assez faibles par rapport à ce qui est obtenu avec des précurseurs « classiques » à haute température. Cette constatation n'est pas étonnante si on regarde la composition de ces huiles (Figure 81 [15]–[17]) qui contiennent essentiellement des acides gras d'une taille importante avec 16-18 atomes de carbone. En effet, ces grosses molécules sont probablement difficiles à décomposer à basse température, mais à notre connaissance, la littérature reportant leur utilisation pour la croissance de NTC ne fait pas état d'étude cinétique et thermodynamique sur leur décomposition.

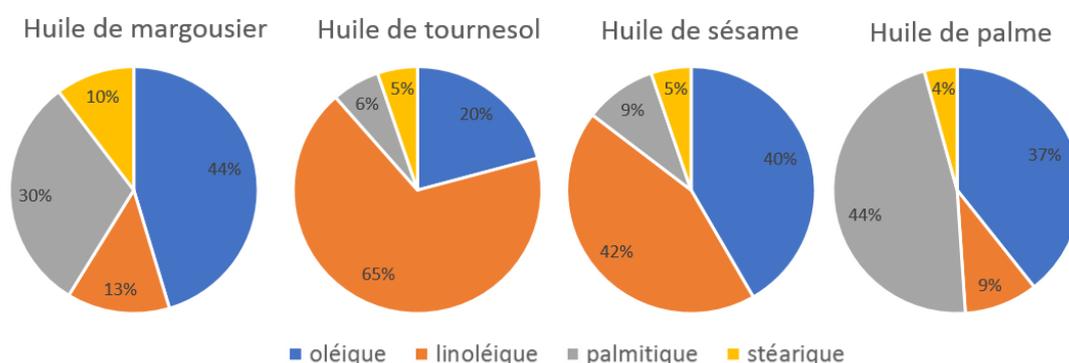


Figure 81: Composition chimique des huiles végétales : acide gras oléique ($C_{18}H_{34}O_2$) ; acide gras linoléique ($C_{18}H_{32}O_2$) ; acide gras palmitique ($C_{16}H_{32}O_2$) ; acide gras stéarique ($C_{18}H_{36}O_2$).

b) Les huiles essentielles

Comme nous allons le voir avec l'huile de camphre et de térébenthine, les huiles essentielles ont une composition chimique généralement assez complexe et très variable selon l'origine et les parties des plantes extraites. Cela pose un problème pour comparer les travaux, car la composition exacte de l'huile est difficile à connaître (elle est généralement étudiée avec de la chromatographie en phase gazeuse couplée à de la spectrométrie de masse), et il est fort possible qu'elle ait un impact non-négligeable sur la formation des NTC.

Chapitre V : Développement de la croissance de VACNT sur Al à basse température avec précurseurs renouvelables

L'huile de térébenthine

L'huile de térébenthine est extraite du pistachier térébinthe (*Pistacia terebinthus*). Elle est principalement composée de α -pinène et de β -pinène à hauteur de 20 à 59 % (voir 7 % pour des jeunes pousses), mais aussi de limonène (de 9 et 34 %) et de germacrène (de 4 à 20 %) (Figure 82) [18].

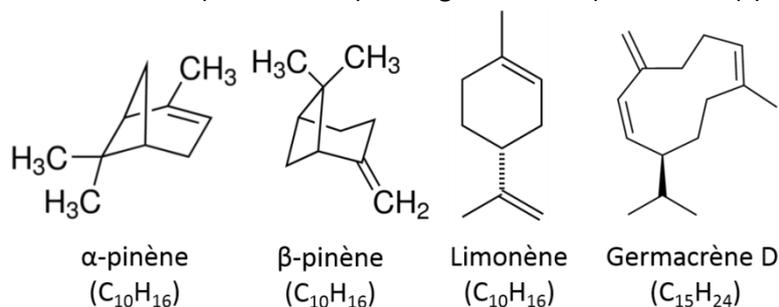


Figure 82 : Principaux composant de l'huile de térébenthine

Chatterjee et al. [19] ont synthétisé des NTC à 675 °C en utilisant une poudre de Co comme précurseur catalytique. L'huile est en amont chauffée à 200 °C pour l'évaporer, sous un flux d'argon en amont de la zone de croissance des NTC.

Afre et al. [20] ont réalisé des synthèses de NTC par spray sur un gel de silice imprégné de particules de Co/Fe entre 500 et 900 °C. Ils ont obtenu des NTC dès 500 °C, mais ils sont recouverts d'une couche de carbone amorphe d'après les analyses HR MET. Ils attribuent la présence de ce carbone amorphe à une décomposition partielle du précurseur carbonée due à une température trop basse. A 600 °C, la décomposition des précurseurs est plus efficace, la qualité des NTC est donc meilleure et il y a moins de carbone amorphe autour des tubes. Dans une autre publication, ils ont réussi à synthétiser des tapis de 300 μ m à 700 °C en une heure sur silicium, en injectant une solution de ferrocène et d'huile sous atmosphère d'azote [21]. Sur le quartz dans les mêmes conditions, ils n'ont obtenu que 10 μ m. Ils attribuent cette différence de croissance à la couche native de SiO₂, qui serait plus favorable à la croissance.

Awasthi et al. [22] ont obtenu avec un protocole similaire (injection d'un spray d'une solution contenant 25 mg/mL de ferrocène et d'huile de térébenthine, sous un flux d'argon de 100 sccm) des tapis de 130 μ m en 15 min (soit presque 9 μ m/min) sur les parois du réacteur en quartz à 800 °C. Les NTC ont un diamètre compris entre 15 et 40 nm (la majorité a un diamètre de 20 nm), et leur qualité structurale est excellente d'après le MET HR et le rapport I₀/I_G de 0,245 (λ =514 nm).

L'huile de camphre

Comme nous l'avons vu dans la partie précédente, le camphre a un potentiel intéressant pour la croissance de VACNT à basse température. Cela nous a conduits à nous intéresser à l'huile de camphre, qui serait plus facile à utiliser avec notre dispositif et qui contient essentiellement du camphre.

Chapitre V : Développement de la croissance de VACNT sur Al à basse température avec précurseurs renouvelables

L'huile de camphre est extraite à partir du camphrier (*Cinnamomum camphora*) et sa composition varie notamment en fonction de la partie de l'arbre servant à son extraction (racine, écorce, fruit, ...). Sa teneur en camphre varie entre 28,1 % et 51,3 % d'après *Guo et al.* [23]. Elle peut aussi contenir du safrole (jusqu'à 29 %), du linalool (jusqu'à 22,9 %), du 1,8-cinéol (de 4,4 à 11,3 %) ou encore du α -terpinéol (jusqu'à 3,8 %) (Figure 83) et une cinquantaine d'autres éléments. Ce qu'on peut retenir par rapport à l'huile de térébenthine, c'est qu'ici beaucoup d'éléments contiennent de l'oxygène.

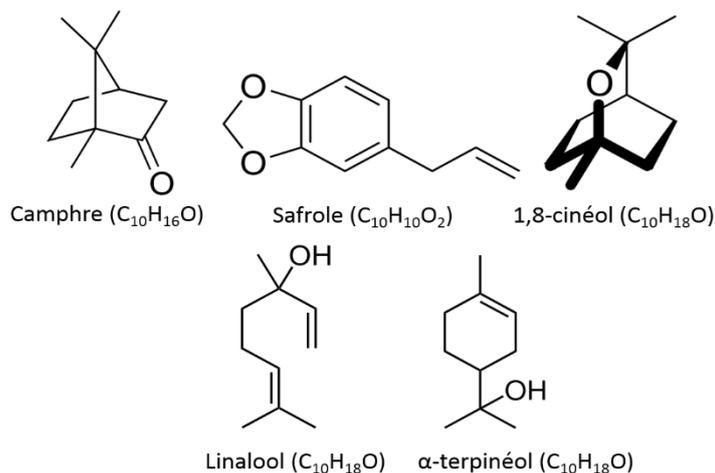


Figure 83: Composants principaux de l'huile de camphre

Quelques travaux ont déjà été effectués avec l'huile de camphre. *Salifairus et al.* [24] ont placé l'huile de camphre et le ferrocène dans deux creusets en alumine distincts dans un premier four chauffé à 200 °C sous un balayage d'azote. La synthèse a lieu directement sur les parois du réacteur dans un deuxième four chauffé entre 500 et 900 °C. Ils ont réussi à obtenir des VACNT de 14 μm à 600 °C en une heure, ce qui montre que la croissance est bien possible à basse température. De plus, le rapport ID/IG de ces NTC est de 0,68 ($\lambda=514 \text{ nm}$), ce qui indique que la qualité structurale des NTC est bonne.

L'équipe de *TermehYousefi et al.* [25] chauffe le mélange d'huile de camphre et de ferrocène dans un évaporateur à 180 °C, et la synthèse a lieu dans un deuxième four chauffé entre 750 et 850 °C. Le mélange est transporté par un flux d'argon de 600 sccm pendant 10 min, 400 sccm pendant 20 min, puis à 200 sccm pendant 30 min (jusqu'à épuisement des précurseurs). Ils ont un mode de croissance par le haut et obtiennent 3 tapis superposés de respectivement 2,4 μm , 1,7 μm et 17,8 μm , avec des diamètres (mesurés au MEB sans statistiques a priori) de respectivement 160 nm, 71 nm et 31 nm. Ils ne donnent pas d'interprétation précise, mais c'est probablement des effets de temps de résidence qui sont à l'œuvre et qui ont déjà été discuté au chapitre III.

Chapitre V : Développement de la croissance de VACNT sur Al à basse température avec précurseurs renouvelables

Des travaux exploratoires, réalisés dans notre laboratoire par *Belkhadi et al.* [26] avec l'huile de camphre ont donné des résultats très encourageants. Le procédé de croissance est basé sur le procédé « classique » du laboratoire mise en œuvre à haute température (850 °C), où le toluène est remplacé par l'huile de camphre. Des tapis de nanotubes alignés ont ainsi été obtenus avec des vitesses de croissance élevées (de l'ordre de 150 à 200 $\mu\text{m}/\text{min}$) notamment sur substrats de silicium (Figure 84).

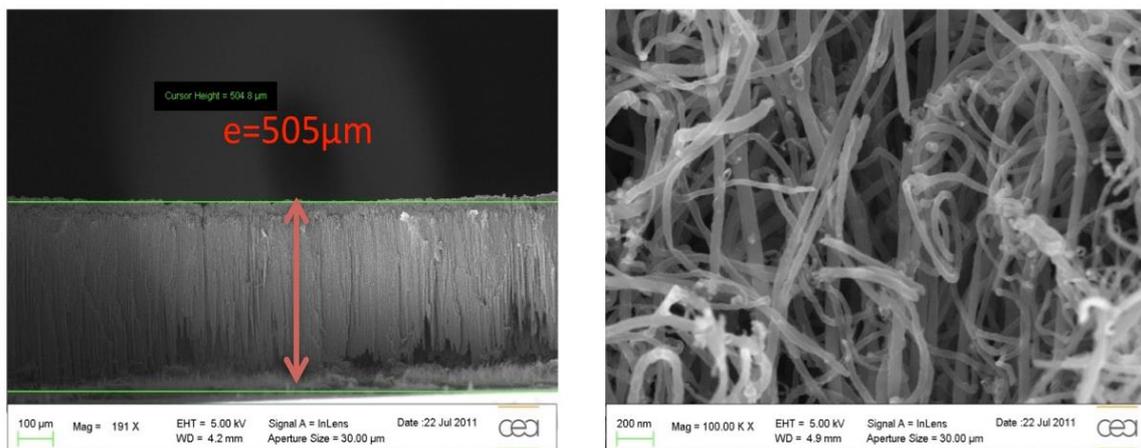


Figure 84: Images MEB de NTC obtenus avec de l'huile de camphre sur Si avec 2,5% de ferrocène

1.1.3. Bilan

En conclusion, les huiles essentielles de camphre et de térébenthine, ainsi que le camphre solide semblent avoir le meilleur potentiel pour la croissance de NTC à basse température. En effet, des synthèses de NTC ont déjà été réalisées à basse température avec ces précurseurs conduisant à la formation de nanotubes avec les vitesses de croissance les plus importantes à haute température (allant jusqu'à 150 $\mu\text{m}/\text{min}$ avec l'huile de camphre). En revanche, les huiles végétales et les polymères permettent d'obtenir des tapis de VACNT seulement vers 800 °C, mais avec des vitesses de croissance assez faibles (de l'ordre de 3-4 $\mu\text{m}/\text{min}$) et aucune référence ne montre qu'une croissance est possible à basse température avec ces composés. Ces résultats peuvent être reliés à la composition chimique des différents précurseurs : ceux qui donnent les meilleurs résultats sont ceux dont les molécules sont les plus petites. En effet le camphre et les huiles essentielles étudiées ici contiennent environ 10 atomes de C, contre plus de 16 pour les huiles végétales, et généralement plus de 15 pour les molécules issues de la décomposition des polymères. Il est donc attendu que ces molécules de plus grosse taille soient plus difficiles à décomposer, mais les travaux de la littérature relatifs à la croissance de nanotubes ne discutent pas ces phénomènes de manière détaillée.

Finalement, assez peu de précurseurs directement issus de la biomasse semblent bien adaptés à la croissance de NTC particulièrement à basse température. L'une des raisons qui paraît évidente est la taille des molécules, et donc le nombre d'atomes de carbone associé, qui rend leur décomposition complexe et difficile à basse température. Le bioraffinage apparaît alors comme une solution intéressante pour contourner ce problème, car il permet d'obtenir des molécules plus petites.

1.2. Précurseurs issus du bioraffinage

L'Agence Internationale de l'Énergie, définit le bioraffinage comme le traitement durable de la biomasse en un ensemble de produits biologiques (nourriture ou produits chimiques) et en bioénergie (biocarburant, électricité et/ou chaleur) [27]. Ce qui va nous intéresser ici plus spécifiquement, ce sont les produits chimiques issus du bioraffinage.

Chapitre V : Développement de la croissance de VACNT sur Al à basse température avec précurseurs renouvelables

Dans cette partie, nous allons dans un premier temps décrire brièvement les procédés de raffinage, et identifier quels produits peuvent être obtenus industriellement grâce à ces procédés. Dans une seconde partie, nous reviendrons sur le potentiel de synthèse de quelques-uns de ces précurseurs.

1.2.1. Procédés de bioraffinage

Selon l'Institut Français du Pétrole et Energies Nouvelles, le bioraffinage est classé historiquement selon trois générations, chacune s'appuie sur une source issue de la biomasse afin de générer les produits hydrocarbures souhaités. Le développement des procédés de bioraffinage est assez récent, la première génération datant de 2005. Le principal frein au développement de ces sources est le coût de fabrication encore souvent trop élevé par rapport aux équivalents issus de l'industrie pétrochimique.

L'objectif de cette partie est d'avoir une vue d'ensemble sur les procédés de bioraffinage, et plus particulièrement sur les matières premières et les produits raffinés obtenus.

a) Bioraffinage de première génération (lancé en 2005)

Les procédés de cette génération utilisent principalement deux matières premières : des huiles végétales (tournesol, colza, palme, soja) ou des sucres (issus de betteraves sucrières, de canne à sucre ou de l'hydrolyse enzymatique d'amidon de grain de maïs ou de blé). Les huiles végétales sont transformées en biodiesel par transestérification, et les sucres en biodiesel par fermentation [28].

Le principal inconvénient de ces procédés est l'utilisation de produits alimentaires, ce qui risque de créer une compétition avec l'usage alimentaire. Cela a conduit au développement du bioraffinage de seconde génération.

b) Bioraffinage de deuxième génération (lancé en 2011)

Ces procédés exploitent la biomasse lignocellulosique (e.g. de la paille, des résidus forestiers, des rafles de maïs,...), beaucoup plus abondante que les sources précédentes, et qui entre moins en compétition avec l'agriculture alimentaire [28]. De plus ces procédés seraient moins énergivores et moins émetteurs de gaz à effet de serre [29].

Les procédés utilisés dans cette génération sont présentés en Figure 85 [30]. Les procédés thermochimiques sont basés sur la gazéification, la liquéfaction ou encore la pyrolyse pour obtenir des biocarburants. Les procédés biochimiques, basés sur la digestion anaérobique ou l'hydrolyse, ont l'avantage d'être moins énergivores (car développés à des températures plus basses), et d'être plus sélectifs dans les produits obtenus.

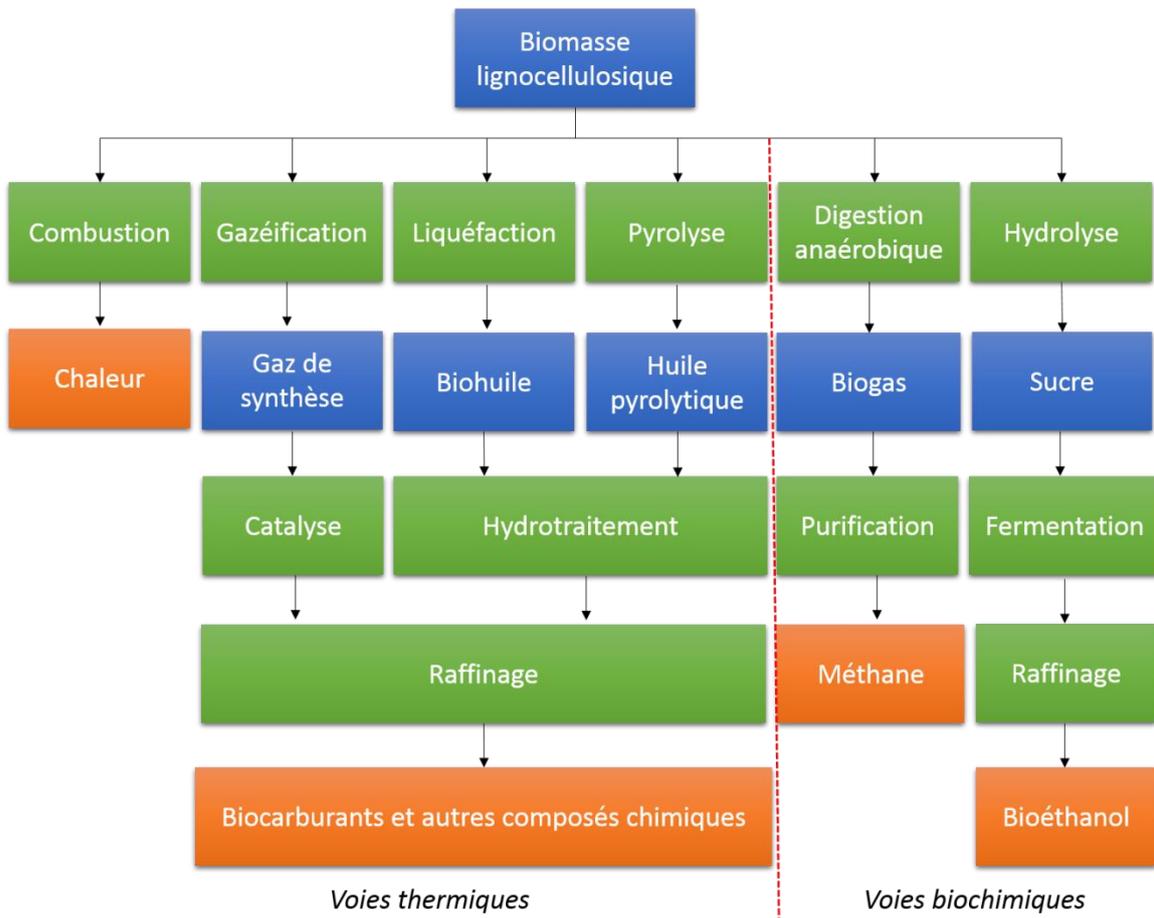


Figure 85: Vue d'ensemble des procédés de bioraffinage de seconde génération (Bleu : produits intermédiaires, vert : procédés et orange : produits finaux) (adapté de [30])

c) Bioraffinage de troisième génération (vers 2020)

Ce procédé encore en cours de développement, est basé sur l'exploitation d'algues. Des lipides sont extraits des algues, et peuvent ensuite être transformés par plusieurs procédés comme la liquéfaction, la pyrolyse, l'hydrolyse, pour obtenir des biocarburants ou d'autres produits [30]–[32].

d) Projets industriels

Dans cette partie, nous avons identifié quelques sociétés industrielles utilisant les procédés de seconde génération, qui pourraient devenir des fournisseurs de bio-précurseurs pour la synthèse de VACNT.

Futurol

Lancé en 2008 [33], [34], le projet Futurol vise le développement et la commercialisation d'une solution complète de production de bio-éthanol ou de bio-carburant, depuis les matières premières (coproduits agricoles et résidus forestiers) jusqu'à l'obtention du produit fini. Leur procédé est basé sur l'utilisation d'un cocktail enzymatique produit in situ, ainsi que sur des levures permettant de fermenter tous les sucres susceptibles de produire de l'éthanol. Une usine pilote a été lancée en 2011 [34], l'industrialisation de la technologie issue du projet est prévue d'ici 2020 et le procédé sera commercialisé par Axens [35]. Ils développent deux principaux procédés : l'un par voie biochimique

Chapitre V : Développement de la croissance de VACNT sur Al à basse température avec précurseurs renouvelables

(hydrolyse) pour obtenir du bio-éthanol et le second par voie thermique (gazéification) pour obtenir du biocarburant (voir Figure 85).

Global Bioenergies

Global Bioenergies est une startup qui développe un procédé de conversion de ressources renouvelables en hydrocarbures par fermentation. Un pilote industriel produit déjà de l'isobutène, une molécule de base pour beaucoup de produits dérivés (carburant, polymères, peintures, ...). La construction d'un démonstrateur industriel en Allemagne a été achevée cette année et la construction d'une première usine au travers d'une Joint-Venture avec Cristal Union nommée IBN-One est en projet [36]. L'entreprise a également réussi à produire avec son procédé du propylène et du butadiène, deux autres molécules de la famille des oléfines gazeuses très utilisées dans l'industrie chimique.

Dans un communiqué de presse du 6 avril 2016 [37], Global Bioenergies en partenariat avec Processium, une entreprise française de génie chimique, annonce avoir purifié des lots d'isobutène à 99,77 %, les 0,23 % restants étant essentiellement composés de CO₂. Ce niveau de pureté élevé est intéressant dans l'optique de synthèse de NTC, procédé qui est justement assez sensible aux impuretés.

Le procédé de Global Bioénergies permet de convertir la biomasse (sucre, céréales, déchets agricoles et forestiers) en gaz à l'aide de microorganismes. Pour mettre en œuvre ce procédé, des microorganismes modifiés génétiquement ont été développés afin d'incruster dans leur voie métabolique, une succession de réactions enzymatiques qui permettent la conversion des sucres en isobutène [38]. L'isobutène ainsi obtenu, mélangé essentiellement avec de l'air, du CO₂, et de la vapeur d'eau, est ensuite purifié.

Chapitre V : Développement de la croissance de VACNT sur Al à basse température avec précurseurs renouvelables

1.2.2. Sélection de précurseurs issus du bioraffinage pour la synthèse de NTC

Maintenant que nous avons vu les procédés de bioraffinage, nous allons revenir plus en détail sur les produits qui en sont issus. Pour cela, nous sommes partis d'un rapport de l'Agence Internationale de l'Energie [39] listant des produits issus de ce procédé, en se limitant à des molécules relativement petites qui devraient se décomposer plus facilement [40] (Tableau 15).

Tableau 15: Produits pouvant être obtenus par bioraffinage et quelques propriétés [29]

	Molécule	Formule	Masse molaire (g/mol)	T _{évaporation} (°C)
C1	Méthanol	CH ₄ O	32,04	64,7
	Méthane	CH ₄	16,0425	-151,52
	Monoxyde de carbone	CO	28,0101	-191
	Dioxyde de carbone	CO ₂	44,0095	-56,6
C2	Ethanol	C ₂ H ₆ O	46,0684	79
	Ethylène	C ₂ H ₄	28,0532	-103,9
	Ethylène glycol	C ₂ H ₆ O ₂	62,0678	197,3
C3	Glycérol	C ₃ H ₈ O ₃	92,0938	290
	Propane	C ₃ H ₈	44,0956	-42,1
	Propylène	C ₃ H ₆	42,08	-47,62
	Isopropanol	C ₃ H ₈ O	60,095	-88,5
	Propylène glycol	C ₃ H ₈ O ₂	76,0944	-59
	Ethyl lactate	C ₅ H ₁₀ O ₃	118,13	151
C4	Butanol	C ₄ H ₁₀ O	74,1216	-90
	Isobutanol	C ₄ H ₁₀ O	74,1216	108
	Isobutane	C ₄ H ₁₀	58,1222	-11,7
	Isobutène	C ₄ H ₈	56,1063	-6,93

Mais il n'est pas évident de déterminer expérimentalement la cinétique et la température de décomposition d'une molécule, notamment de ces familles de molécules biosourcées, comme le montre une étude de *Hernadi et al.* [41]. Ils ont réalisé des synthèses de NTC avec une sélection de précurseurs, vers 700-800 °C. Ils s'attendaient à ce que les précurseurs se décomposent d'autant mieux que leur énergie de formation était importante. Or l'expérience a montré un résultat bien différent (Tableau 16). Les auteurs expliquent ces différences par la structure des molécules et leur adsorption à la surface du catalyseur qui peuvent influencer considérablement leur réactivité. En particulier, ils appuient leurs propos sur le fait que les hydrocarbures insaturés sont plus réactifs que les hydrocarbures saturés, ou encore que les aromatiques sont moins réactifs en raison de la difficulté à casser leur cycle.

Chapitre V : Développement de la croissance de VACNT sur Al à basse température avec précurseurs renouvelables

Tableau 16: Classement des précurseurs en fonction de leur rendement en NTC (à gauche) et de leur énergie de formation (à droite) (données extraites de [41])

Précurseur	Rendement (%)	Précurseur	E _{formation} (kJ/mol)
Acétylène	83%	Acétylène	226,73
Acétone	75%	Ethylène	52,26
Ethylène	43%	Toluène	50
Pentane	29%	Propylène	20,42
Propylène	20%	Méthane	-74,81
Méthane	0%	Pentane	-146,44
Toluène	0%	Méthanol	-238,66
Méthanol	0%	Acétone	-248,1

L'ensemble de ces données nous permettent d'effectuer une première sélection de composés, certains nous semblent particulièrement intéressants pour la synthèse de NTC.

a) Ethanol

L'éthanol nous semble particulièrement intéressant pour deux raisons. Premièrement, c'est un produit « classique » issu du bioraffinage, et sa production à l'échelle industrielle est déjà mature (c.f. le projet Futurol). Deuxièmement, des synthèses de VACNT sur aluminium à basse température ont déjà été réalisées par Yoshikawa et al. [42] et Lou et al. [43], (cf. chapitre I). Les premiers utilisent un prédépôt de Fe et de Co, et obtiennent un tapis de 90 μm en 30 min à 650 °C. Les seconds utilisent un procédé plus proche du notre (one-step) en injectant une solution ferrocène/éthanol à 640 °C, et obtiennent un tapis de 60 μm en 30 min.

b) Ethylène

L'éthylène a aussi déjà été utilisé pour la synthèse de VACNT à basse température sur aluminium, comme nous l'avons déjà vu au chapitre 1. Huang et al. [44] ont obtenu un tapis de 10 μm avec un procédé en une étape à 645 °C. Dorfler et al. [45] ont obtenu un tapis allant jusqu'à 80 μm en 1 h avec un procédé en deux étapes à 650 °C.

c) Isobutène

L'isobutène est potentiellement un bon candidat pour la production de VACNT. Tout d'abord, il serait disponible en quantité industrielle et avec une bonne pureté (c.f. Global Bioenergy). Aucune publication ne mentionne la synthèse de VACNT avec isobutène à basse température. Des premiers calculs thermodynamiques, menés en collaboration avec le LSPM – Université Paris 13, montrent que l'isobutène pourrait être un bon candidat en tant que précurseur pour la croissance des nanotubes. En effet, d'après une simulation numérique [46] sa décomposition à 600 °C et à pression atmosphérique produit essentiellement des petites molécules comme CH₄, C₂H₄, C₂H₆ et C₂H₂ (Figure 86), parmi lesquelles certaines (C₂H₄, C₂H₂ notamment) sont propices à la croissance de NTC à basse température.

Chapitre V : Développement de la croissance de VACNT sur Al à basse température avec précurseurs renouvelables

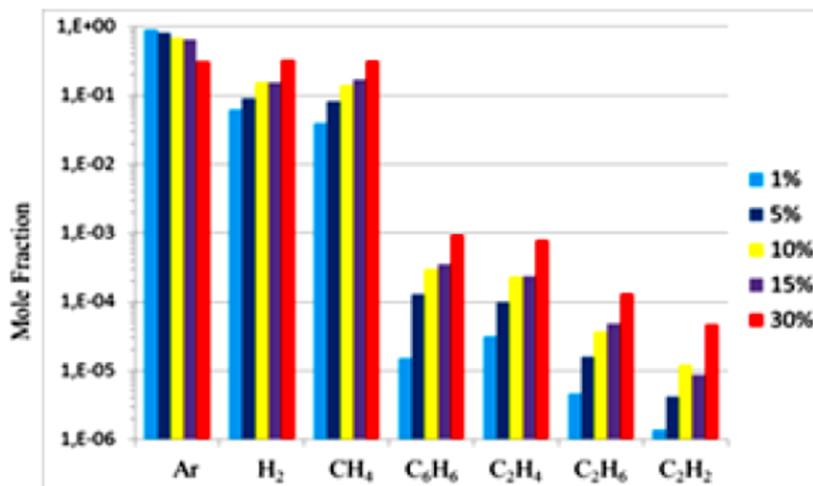


Figure 86: Fraction molaire des espèces de carbone issues de la décomposition thermique de l'isobutène à 600°C, 1atm et sous flux d'Ar/H₂ dont les ratios sont indiqués en légende à droite [46]

1.2.3. Bilan

Les molécules issues de procédés de bioraffinage représentent une alternative intéressante aux produits directement issus de la biomasse, du fait de leur taille plus réduite, qui a tendance à favoriser leur décomposition à basse température. Leur pureté est aussi intéressante, compte tenu de l'influence de la présence d'impuretés (par exemple l'eau, l'acétone...) sur le processus de croissance de CNT ou le rendement du procédé. Certaines d'entre elles ont déjà été utilisées pour la synthèse de VACNT à basse température (éthylène et éthanol). L'isobutène, qui n'a jamais été testé pour la croissance de nanotubes pourrait être un précurseur potentiel. Les calculs thermodynamiques montrant qu'il se décompose à 600 °C en libérant des molécules carbonées de petites tailles qui sont très souvent utilisées pour la croissance des nanotubes sont encourageants. Par conséquent, nous allons tester dans la suite l'éthanol et l'isobutène.

2. Synthèses de VACNT réalisées avec des précurseurs biosourcés

Dans cette partie, nous allons donner les résultats expérimentaux obtenus avec les différents précurseurs.

Le protocole expérimental est quasiment identique à celui décrit au chapitre 2, à l'exception du précurseur carboné (l'acétylène) qui est remplacé. Pour l'huile de camphre (Sigma Aldrich) et l'éthanol (Merck, 99,9 %), le ferrocène est dissous directement dans ces composés, jouant le rôle du précurseur de carbone et du solvant du ferrocène, qui remplacent donc complètement le toluène. Pour les tests sur l'isobutène (Air Liquide, 99,6 %), le ferrocène est dissous dans du toluène, et l'isobutène est injecté au lieu de l'acétylène. Les pastilles sont disposées sur le porte substrat en quartz et prélevée de la même façon que pour l'étude avec l'acétylène.

Pour chaque précurseur, une étude exploratoire de faisabilité a été effectuée sur la base des paramètres discriminants déterminés dans le cas de l'acétylène au chapitre 3. L'utilisation des précurseurs biosourcés a été investiguée en effectuant une série d'expérience pour essayer de maximiser la hauteur et la masse des NTC obtenus. Cette étude permettra aussi de voir, si malgré un précurseur carboné différent, des tendances similaires à celles obtenues dans le cas de l'acétylène peuvent être déterminées. Dans une seconde partie, les meilleurs échantillons (en termes de hauteur) obtenus avec chaque précurseur ont été analysés par MET, HR MET, et Raman pour obtenir plus d'informations sur la structure des NTC.

2.1. Etude de faisabilité

2.1.1. Huile de camphre

a) Premier balayage rapide des paramètres : température, temps de résidence, débit de précurseur

Une première série d'expérience a été réalisée, où l'effet de la température de synthèse, du temps de résidence et de la quantité de précurseurs injectée (huile de camphre et ferrocène) a été étudié. Les paramètres de l'expérience HC1 sont transposés depuis les conditions optimisées à plus haute température avec l'huile de camphre [26]. Les autres conditions sont inspirées de l'étude sur l'acétylène (chapitre III). Les conditions expérimentales, ainsi que les hauteurs et masse surfacique des NTC obtenus sur pastilles d'Al sont résumées dans le Tableau 17.

Tableau 17 : Influence de la température, du temps de résidence et de la quantité de précurseur injectée sur la croissance (FI/FS : Face inférieure/supérieure)

N° expérience	HC1	HC2	HC3	HC4	HC5
Durée (min)	20				
T (°C)	580	600		615	
Débit gaz (L/min)	1	0,333	0,333	0,333	0,1
Temps de résidence (s)	3	10	10	10	34
C (Ar) (%vol.)	70%				
C (H2) (%vol.)	30%				
Débit HC/F (mg/min)	85	50	420	40	45
C (ferrocène) (%mas.)	2,5%				
Fe/C (%mas.)	9,5%				
Hauteur FI (µm)	2	1	5	6	6
Hauteur FS (µm)	0	0	0	0	2
Masse surfacique (mg)	0,01	0,02	0,02	0,07	0,07
Rendement (%mas.)	0,01%	0,03%	0,00%	0,11%	0,10%

Chapitre V : Développement de la croissance de VACNT sur Al à basse température avec précurseurs renouvelables

L'on peut tout d'abord constater que quel que soit les conditions, des NTC verticalement alignés sont observés. A 580 °C (HC1), une croissance d'un tapis est observée sur la face inférieure avec les paramètres optimisés à plus haute température, mais avec une hauteur assez faible (Figure 87). Aucune croissance n'est observée sur l'autre face.

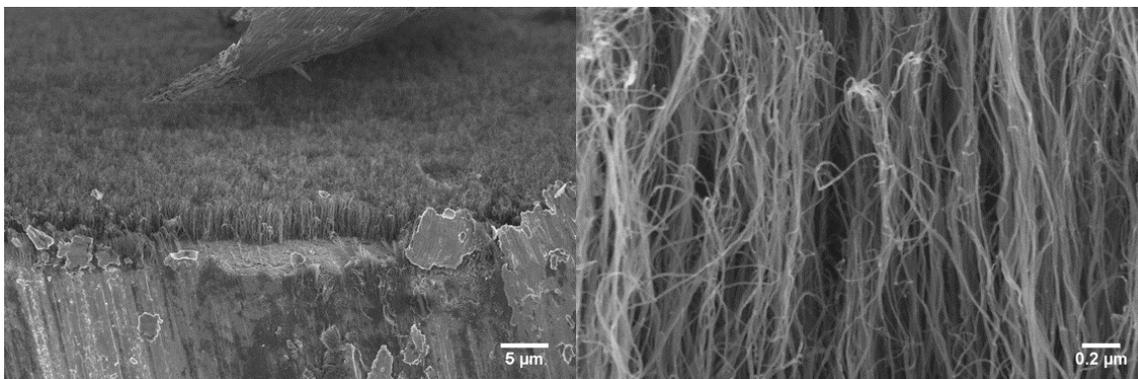


Figure 87: Images MEB de VACNT obtenus à 580°C sur la FI (HC1)

En augmentant la température à 600 °C et en triplant le temps de résidence de 3 à 10 s (HC2), aucune amélioration significative n'est observable en termes de hauteur, de masse ou d'alignement (Figure 88a). L'augmentation importante de l'apport en précurseurs (HC3), permet d'augmenter les hauteurs sur la face inférieure (Figure 88b), et des NTC très courts (<1 μm) se forment sur l'autre face (Figure 88c). Mais la masse surfacique reste très faible (0,02 mg/cm²), par conséquent le rendement devient quasiment nul. La quantité de précurseur supplémentaire apportée n'est donc que très peu consommée, ce qui est comparable à ce qui était obtenu au chapitre lorsqu'on augmentait le débit d'acétylène. Tous ces résultats vont dans le sens d'une décomposition incomplète de l'huile de camphre, ce qui nous a conduit à augmenter la température.

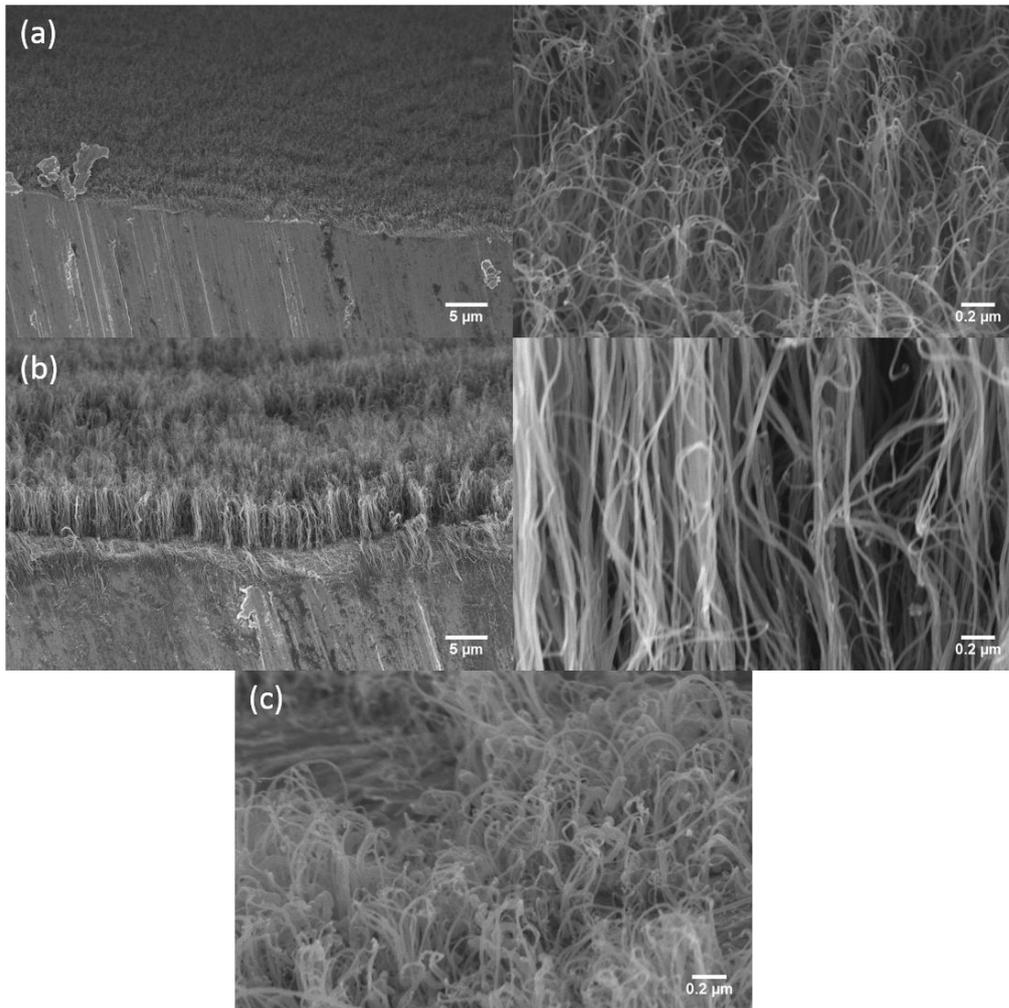


Figure 88: Images MEB de VACNT obtenus à 600°C, avec une injection de précurseur de (a) 50mg/min sur la FI (HC2), et une injection de 420mg/min (HC3) sur la (b) FI et la (c) FS

L'augmentation de la température à 615 °C (HC4) permet d'avoir une augmentation significative des hauteurs sur la face inférieure (de 1 à 5 µm), de la masse surfacique et donc du rendement, mais il n'y a toujours pas de croissance sur la face supérieure (Figure 89a). En augmentant le temps de résidence de 10 à 34 s à cette même température (HC5), des VACNT sont formés sur la face supérieure mais leur longueur reste très limitée. Les hauteurs sur la face inférieure et la masse surfacique ne varient pas significativement par rapport à l'échantillon HC4, mais l'alignement des NTC s'améliore (Figure 89b).

On retrouve ici l'effet de confinement sur la face inférieure qui permet d'augmenter localement le temps de résidence et d'améliorer la croissance (voir chapitre III). Ces premiers résultats semblent montrer que les paramètres les plus influents (température et temps de résidence) sur la croissance sont semblables à ceux identifiés dans le cas de l'étude menée avec acétylène (chapitre III).

Chapitre V : Développement de la croissance de VACNT sur Al à basse température avec précurseurs renouvelables

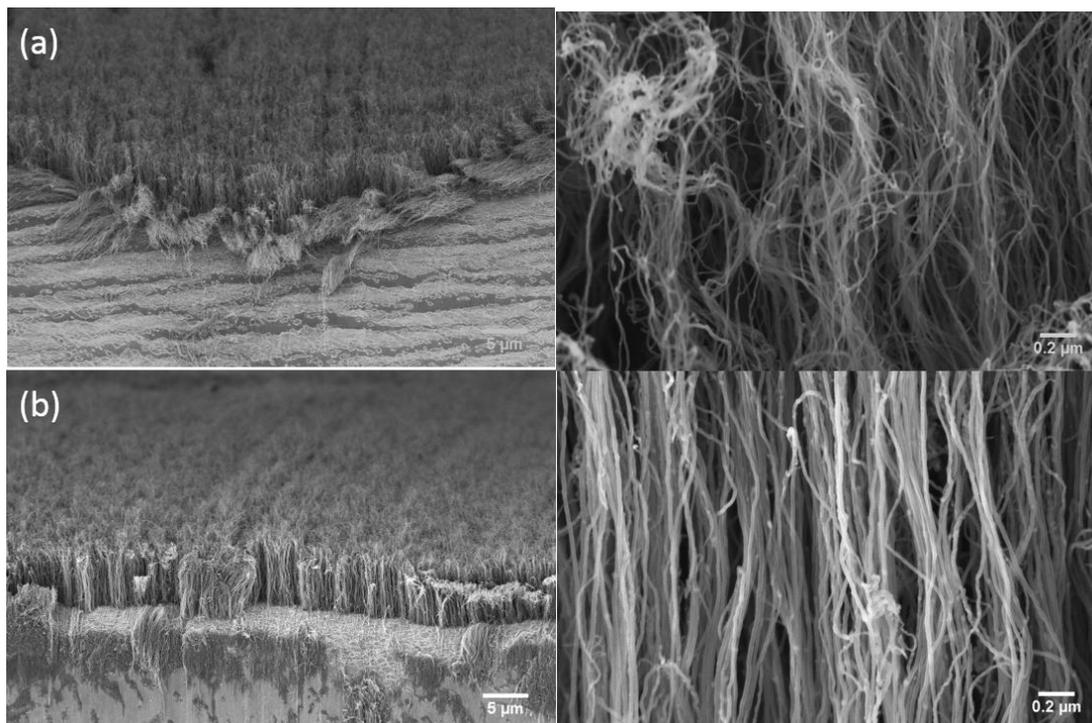


Figure 89: Images MEB de VACNT obtenus à 615°C sur la FI, avec un temps de résidence de (a) 10s (HC4) et (b) 34s (HC5)

b) Influence de la concentration en ferrocène et de la durée de synthèse

Le rapport Fe/C (voir définition au chapitre 2), qui dépend ici uniquement de la concentration en ferrocène de la solution HC/F. Sa concentration a varié entre 1,25 % et 5 % dans la première série d'expérience réalisée pour une durée de synthèse de 20 min (Tableau 18). Dans la seconde série de synthèse (HC8 et HC9), la concentration en ferrocène a varié entre 2,5 et 5 % alors que la durée de synthèse a été doublée.

Tableau 18: Influence du taux de ferrocène et de la durée de synthèse sur la croissance

N° expérience	HC6	HC5	HC7	HC8	HC9
Durée (min)	20			40	
T (°C)	615				
Débit gaz (L/min)	0,1				
Temps de résidence (s)	34				
C (Ar) (%vol.)	70%				
C (H2) (%vol.)	30%				
Débit HC/F (mg/min)	45	50	45	50	30
C (ferrocène) (%mas.)	1,25%	2,5%	5%	2,5%	5%
Fe/C (%mas.)	4,8%	9,5%	19,0%	9,5%	19,0%
Hauteur FI (μm)	0	6	5	10	9
Hauteur FS (μm)	0	2	4	7	10
Masse surfacique (mg)	0,00	0,07	0,11	0,17	0,29
Rendement (%mas.)	0,00%	0,09%	0,16%	0,11%	0,32%

Chapitre V : Développement de la croissance de VACNT sur Al à basse température avec précurseurs renouvelables

Commençons par analyser l'effet du rapport Fe/C sur la croissance (HC6-7). Avec un rapport Fe/C de 4,8 % (HC6), aucune croissance n'est observée. Cette absence de croissance à 4,8 % suggère que la quantité de catalyseur est insuffisante pour assurer la croissance. En passant de 9,5 % à 19 % (HC7), les hauteurs sur la face supérieure ont doublé, la masse surfacique et le rendement ont augmenté d'environ 50 % (Figure 90). La quantité de fer plus importante apportée permettrait alors d'avoir suffisamment de particules catalytiques sur la face supérieure.

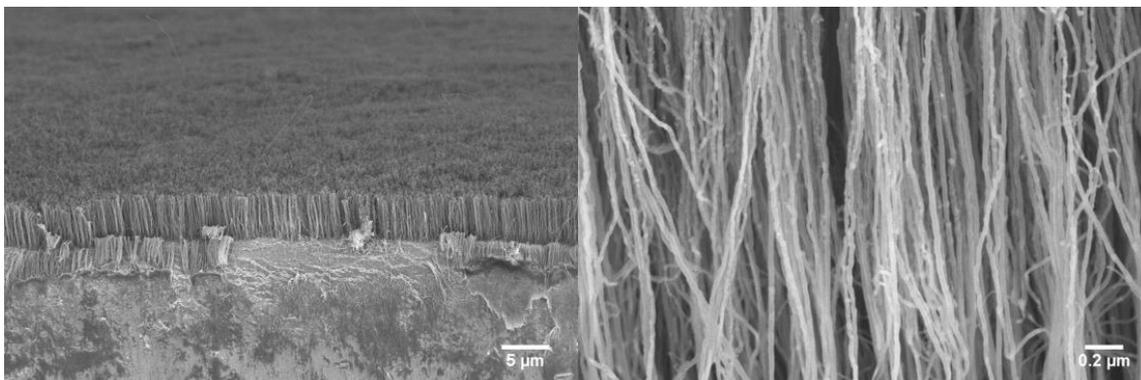


Figure 90 : Images MEB de VACNT sur la FI synthétisés à 615°C avec un taux Fe/C de 19%

L'augmentation du taux Fe/C a aussi un impact très important sur la pureté des NTC. En augmentant le ratio Fe/C de 9,5 % à 19 %, la quantité de particules de fer retrouvées dans le cœur des NTC est plus importante, ce qui n'est pas surprenant étant donné que la densité massique et les hauteurs des tapis ont peu augmenté entre HC5 et HC7.

La valeur du rapport Fe/C nécessaire afin d'obtenir une croissance est ici beaucoup plus importante qu'avec l'acétylène. En effet, d'après l'étude paramétrique du chapitre 3, le rapport Fe/C idéal est proche de 0,5 % avec l'acétylène, et au-delà de 1 % l'apparition de faisceaux au-dessus des tapis est observée, et au-delà de 5 % les pastilles se déforment. Avec l'huile de camphre, la valeur minimale du rapport Fe/C nécessaire à la formation des NTC est proche de 10 %. Cela montre bien que l'huile de camphre se décompose mal à basse température, et qu'une quantité de catalyseur plus importante est nécessaire. Augmenter le rapport Fe/C, au-delà d'une valeur limite qui est comprise entre 10 et 19 %, charge les NTC en fer, sans augmenter les hauteurs.

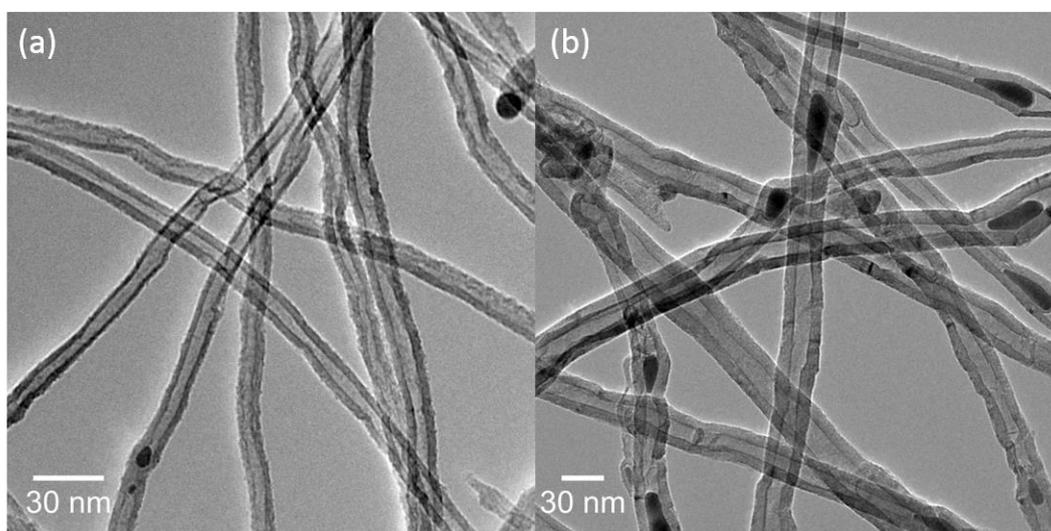


Figure 91: Images MET de NTC synthétisés en 40min avec un taux Fe/C de (a) 9,5% et (b) 19%

En doublant la durée de synthèse (HC8), les hauteurs sur la face inférieure ont quasiment doublé (Figure 92). Sur la face supérieure, cette augmentation est encore plus importante. L'augmentation de la masse surfacique est aussi supérieure à 100 %. L'on ne distingue donc pas encore de phénomène de désactivation catalytique vu avec l'acétylène à ce stade (voir chapitre IV), ce qui peut être expliqué par deux facteurs. D'une part la décomposition de l'huile de camphre étant bien plus lente, elle va probablement former moins rapidement le carbone de contamination. D'autre part, la décomposition du camphre qui contient un groupe alcool peut former de l'eau, qui est connue dans la littérature pour attaquer ce carbone de contamination [47]–[49].

En augmentant avec le rapport Fe/C 19 % (HC9), des faisceaux sont observés sur le dessus du tapis (Figure 92b). Cela est cohérent avec la formation de faisceaux observé avec l'acétylène pour des forts rapports Fe/C, même si ce phénomène est ici plus limité en raison de la réactivité moindre de l'huile de camphre

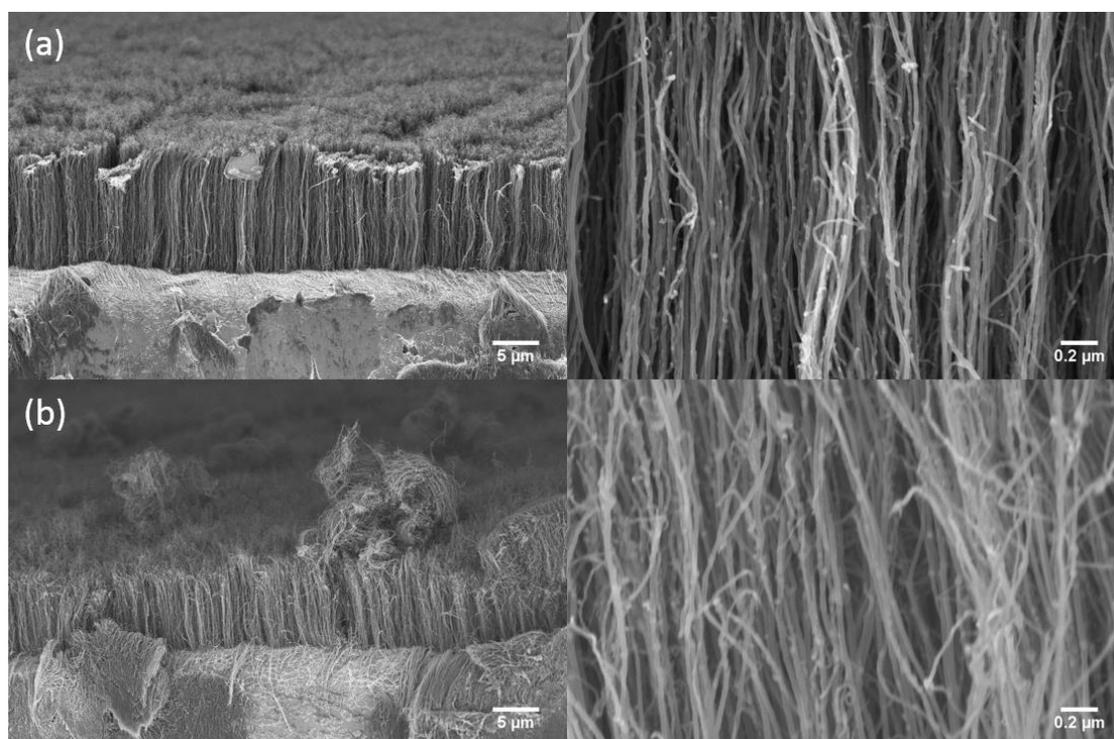


Figure 92 : Images MEB de VACNT synthétisés en 40min avec un taux Fe/C de (a) 9,5% et (b) 19%

c) Influence de la concentration en hydrogène

La concentration en hydrogène a varié entre 10 et 50 %, et les résultats sont résumés dans le Tableau 19. La concentration en hydrogène de 10 % a été testée car c'est le taux optimal avec l'acétylène. La concentration de 50 % avait pour objectif d'exacerber la décomposition du ferrocène afin d'avoir plus de fer en phase gazeuse, qui devrait favoriser la décomposition des « grosses » molécules de l'huile de camphre. Comme nous l'avons vu juste avant la quantité de ferrocène nécessaire à la croissance est sensiblement plus élevée ici. Par conséquent la quantité d'hydrogène injectée, qui permet de mieux décomposer le ferrocène, devrait aussi avoir un impact significatif.

Chapitre V : Développement de la croissance de VACNT sur Al à basse température avec précurseurs renouvelables

Tableau 19: Influence du taux de ferrocène et de la durée de synthèse sur la croissance

N° expérience	HC10	HC8	HC11
Durée (min)	40		20
T (°C)	615		
Débit gaz (L/min)	0,1		
Temps de résidence (s)	34		
C (Ar) (%vol.)	90%	70%	50%
C (H2) (%vol.)	10%	30%	50%
Débit HC/F (mg/min)	45	50	45
C (ferrocène) (%mas.)	2,50%		
Fe/C (%mas.)	9,5%		
Hauteur FI (µm)	8	10	0
Hauteur FS (µm)	0	7	0
Masse surfacique (mg)	0,01	0,17	0,00
Rendement (%mas.)	0,01%	0,11%	0,00%

Un optimum est clairement obtenu à 30 % d'hydrogène en termes de hauteur et de masse (HC8). A 50 % d'hydrogène, aucune croissance n'est observée (HC11). A 10 % d'hydrogène, les hauteurs sur la face inférieure sont proches de celles obtenues à 30 %, mais la masse surfacique déposée est très faible et il n'y a plus de croissance sur la face supérieure.

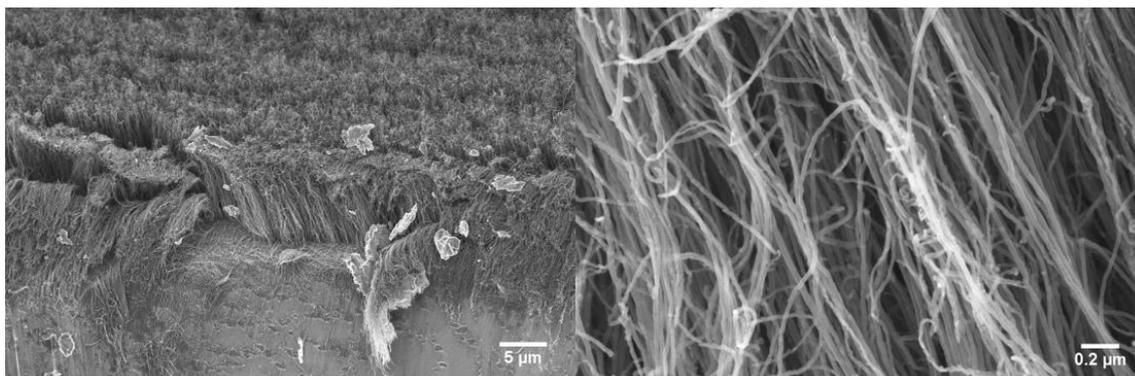


Figure 93: Images MEB de VACNT synthétisés à 615°C avec 10% d'hydrogène

Comme nous l'avons vu précédemment, l'hydrogène aide à la décomposition du ferrocène. En passant de 10 à 30 %, sa décomposition et donc la croissance sont améliorées. Mais en mettant trop d'hydrogène, soit la décomposition de l'huile de camphre est trop défavorisée par effet Le Chatelier, soit la zone de croissance est décalée vers l'entrée du réacteur (voir chapitre III).

d) Bilan

Cette étude a montré que la croissance de NTC alignés est bien possible avec l'huile de camphre à basse température sur aluminium, mais avec des vitesses de croissance bien moins importantes (de l'ordre de 0,25 µm/min). Comparativement aux croissances avec acétylène (voir chapitre III), des tendances similaires sont observées. La température a l'effet le plus important sur la croissance, une augmentation de la température de croissance permet d'augmenter significativement les hauteurs des NTC verticalement alignés. Nous avons vu qu'il est important d'ajuster la quantité minimale de ferrocène pour que la croissance ait lieu, mais un excès de fer va aussi charger les NTC en fer et peut, dans une moindre mesure, conduire à la formation de faisceaux. Dans le même sens, un taux d'hydrogène plus élevé qui conduit à une meilleure décomposition du ferrocène est ici souhaitable, mais un excès d'hydrogène reste néfaste à la croissance. En revanche le temps de résidence a un effet plus limité sur la gamme étudiée (3 à 34 s), il permet tout de même d'obtenir une croissance sur la face supérieure à 34 s. L'augmentation du débit de HC/F montre vite ses limites :

Chapitre V : Développement de la croissance de VACNT sur Al à basse température avec précurseurs renouvelables

l'augmentation des hauteurs des NTC verticalement alignés et de la masse surfacique est très limitée par rapport à la quantité supplémentaire de HC/F injectée. Cependant, les phénomènes de saturation de la hauteur des tapis à partir d'une certaine durée n'ont pas été observés, contrairement aux synthèses utilisant l'acétylène (chapitre IV).

2.1.2. Isobutène

Une série d'expériences, dont les résultats sont résumés dans le Tableau 20, a été réalisée avec l'isobutène. Les conditions de synthèse avec uniquement du toluène (numéro d'expérience I0, tableau 9) sont rappelées ici, afin d'identifier l'effet de l'isobutène sur la croissance.

Tableau 20 : Conditions expérimentales et résultats des synthèses réalisées avec l'isobutène

N° expérience	I1	I2	I3	I4	I5	I0
Durée (min)	20					
T (°C)	580	615				
Débit gaz (L/min)	0,333	0,1				
Temps de résidence (s)	10	34				
C (Ar) (%vol.)	75%				10%	90%
C (H2) (%vol.)	10%					
C (C4H8) (%vol.)	15%				80%	0%
Débit T/F (mg/min)	10	10	10	10	10	10
C (ferrocène) (%mas.)	10,0%		1,25%	0,625%	1,25%	2,5%
Fe/C (%mas.)	0,21%	1,04%	0,11%	0,06%	0,02%	0,06%
Hauteur FI (µm)	2	4	8	4	9	2
Hauteur FS (µm)	0,2	2	7	4	9	0
Masse surfacique (mg/cm ²)	0,01	0,24	0,10	0,01	0,13	0,03
Rendement (%mas.)	0,003%	0,33%	0,13%	0,01%	0,04%	0,19%

Commençons par comparer les résultats entre une synthèse avec isobutène et toluène (I4), et une synthèse avec uniquement du toluène (I0) dans des conditions proches (en termes de température, temps de résidence, débit d'hydrogène et de rapport Fe/C). Le gain apporté par l'ajout d'isobutène en termes de hauteur (4 µm sur chaque face comparée à 2 µm uniquement sur la FI avec toluène) est significatif. La masse obtenue avec l'isobutène est cependant toujours aussi faible, mais l'on verra dans la suite qu'elle peut être largement améliorée. L'on notera aussi que des tapis de NTC sont bien obtenus quel que soit les conditions de synthèse.

Les conditions de la première expérience à 580 °C (I1) correspondent aux conditions optimisées lors de l'étude avec l'acétylène. Ces conditions permettent d'obtenir un tapis sur la face inférieure, même si son épaisseur reste très faible (Figure 94). Sur la face supérieure un tapis très court est formé. Ces faibles performances peuvent s'expliquer par des conditions non optimisées, en particulier par une température trop basse pour décomposer efficacement l'isobutène.

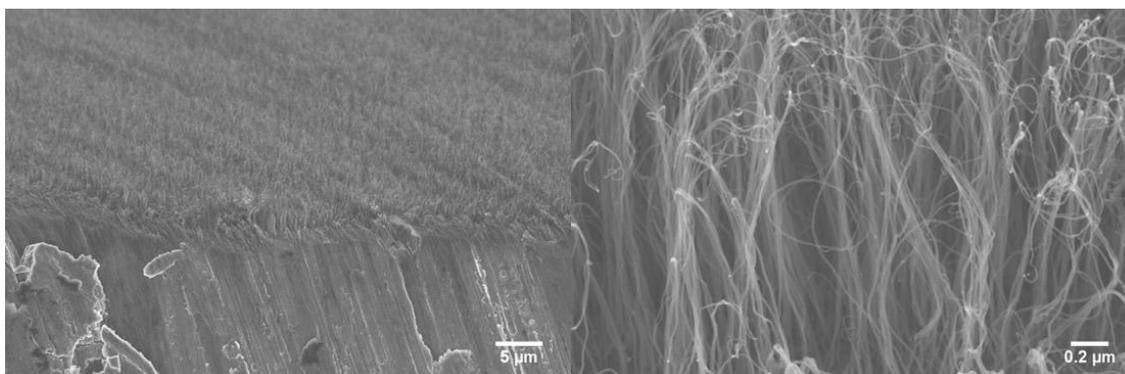


Figure 94: Images MEB de VACNT synthétisés à 580°C avec l'isobutène (I1) sur la FI

Chapitre V : Développement de la croissance de VACNT sur Al à basse température avec précurseurs renouvelables

En augmentant la température et en diminuant le temps de résidence (I_2), la hauteur des tapis, la masse surfacique et donc le rendement ont augmenté significativement. Mais des faisceaux au-dessus des tapis sont observés sur la face supérieure (Figure 96b), alors que sur la face inférieure, les tapis sont assez propres (Figure 96a).

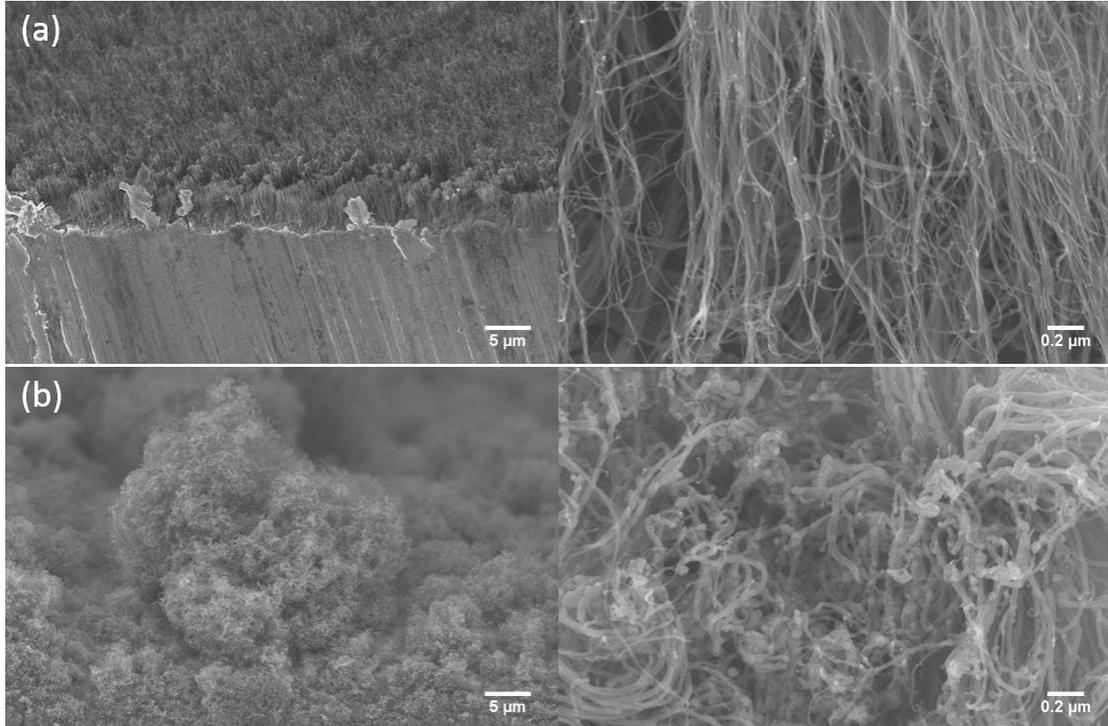


Figure 96 : Images MEB de (a) VACNT synthétisés à 615°C sur la FI et de (b) faisceaux sur la FS (I_2)

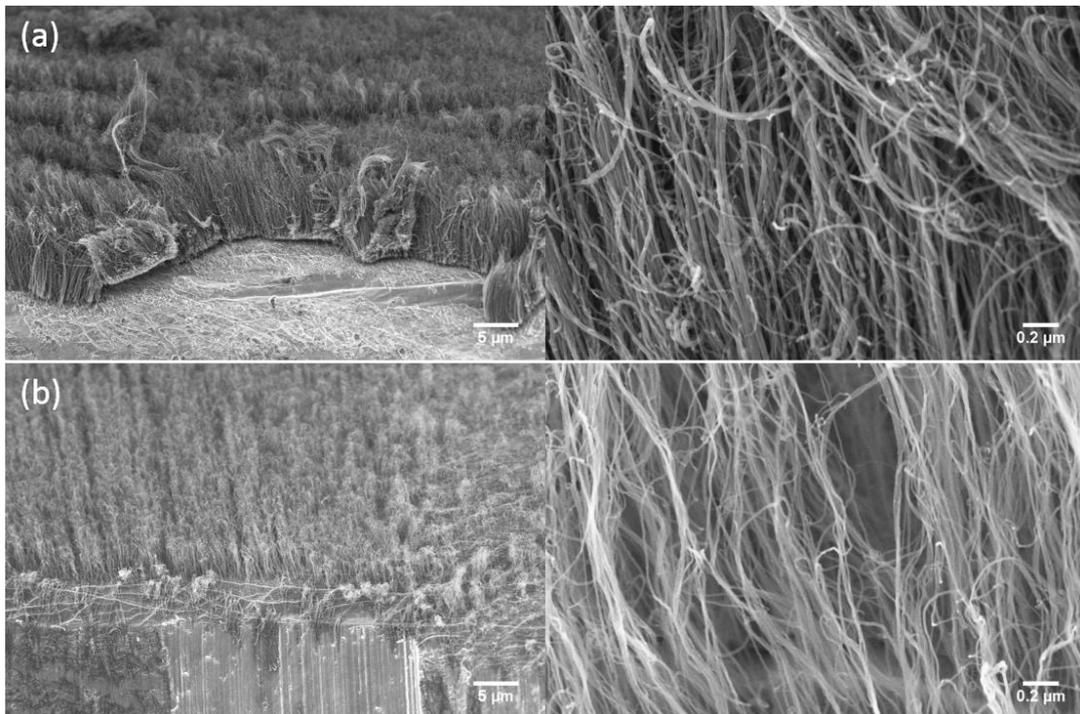


Figure 95: Images MEB de (a) VACNT synthétisés avec une solution T/F de (a) 1,25 % (I_3) et de (b) 0,625 % (I_4) sur la FI

Chapitre V : Développement de la croissance de VACNT sur Al à basse température avec précurseurs renouvelables

La formation de faisceaux ayant été corrélée à un rapport Fe/C trop important dans l'étude avec l'acétylène (chapitre III), leur présence nous a conduits à diminuer le rapport Fe/C dans l'expérience suivante (I3). Cela a permis de considérablement diminuer la présence de faisceau au-dessus du tapis (Figure 95a). La masse surfacique a diminué de 50 %, mais les hauteurs ont augmenté d'environ un facteur 2 sur les deux faces pour atteindre 7-8 μm . Si le rapport Fe/C est d'avantage diminué, la hauteur et la masse surfacique diminuent fortement (I4). Cela se traduit par une diminution de la densité en nombre de NTC par unité de surface, qui est visible sur les clichés MEB (Figure 95b comparativement à Figure 95a). Dans ce cas la quantité de ferrocène injectée est probablement insuffisante pour assurer une densité de particules satisfaisante.

La forte augmentation de la concentration en isobutène dans le mélange réactif (I5) a permis d'améliorer très légèrement les hauteurs sur les deux faces et la masse surfacique. Toutefois, ce gain est très faible au regard de l'augmentation de la concentration, ce qui fait chuter le rendement de 0,13 à 0,04 %. Ceci est conforme à ce qui a été observé avec l'acétylène au chapitre III et l'huile de camphre.

Bilan

En conclusion, l'isobutène permet de synthétiser des tapis de NTC verticalement alignés, mais toujours avec une vitesse moindre par rapport à l'acétylène (0,4 $\mu\text{m}/\text{min}$) comparativement à l'acétylène. Ces vitesses plus faibles pourraient être attribuées à la décomposition plus limitée de l'isobutène, mais également à des conditions de synthèse non optimales suite à cette étude. L'on peut toutefois noter l'importance de la température et du rapport Fe/C.

2.1.3 Ethanol

Les études réalisées avec l'éthanol et les caractéristiques des NTC obtenus sont résumées dans le Tableau 21. Le ferrocène est dissous dans l'éthanol, le rapport Fe/C dépend donc uniquement de la concentration en ferrocène dans la solution éthanol/ferrocène (E/F). Au vu des résultats obtenus avec les précurseurs testés précédemment, nous avons décidé de travailler directement à 615 °C et avec un temps de résidence de 34 s.

Tableau 21: Conditions expérimentales et résultats des synthèses réalisées avec l'éthanol

N° expérience	E1	E2	E3	E4	E5
Durée (min)	20			40	20
T (°C)	615				
Débit gaz (L/min)	0,1				
Temps de résidence (s)	34				
C (Ar) (%vol.)	90%		80%	90%	75%
C (H ₂) (%vol.)	10%		20%	10%	10%
C (C ₂ H ₂) (%vol.)	0%				15%
Débit E/F (mg/min)	16	31	18	17	23
C (ferrocène) (%mas.)	1,25%				
Fe/C (%mas.)	1,44%				
Hauteur FI (μm)	10	14	8	21	49
Hauteur FS (μm)	16	17	14	28	68
Masse surfacique (mg/cm ²)	0,10	0,12	0,07	0,24	0,11
Rendement (%mas.)	0,38%	0,25%	0,24%	0,46%	0,17%

Chapitre V : Développement de la croissance de VACNT sur Al à basse température avec précurseurs renouvelables

Pour toutes les conditions testées, la croissance est toujours meilleure sur la face supérieure. Les conditions E1, proches des conditions optimales pour l'acétylène à 615 °C serviront de point de référence. Dans ces conditions, le tapis n'est pas très régulier, les NTC semblent pousser sous forme de faisceaux très resserrés présentant des hauteurs similaires (Figure 97). L'alignement au centre des faisceaux est assez bon, comparé à ceux obtenus avec l'acétylène.

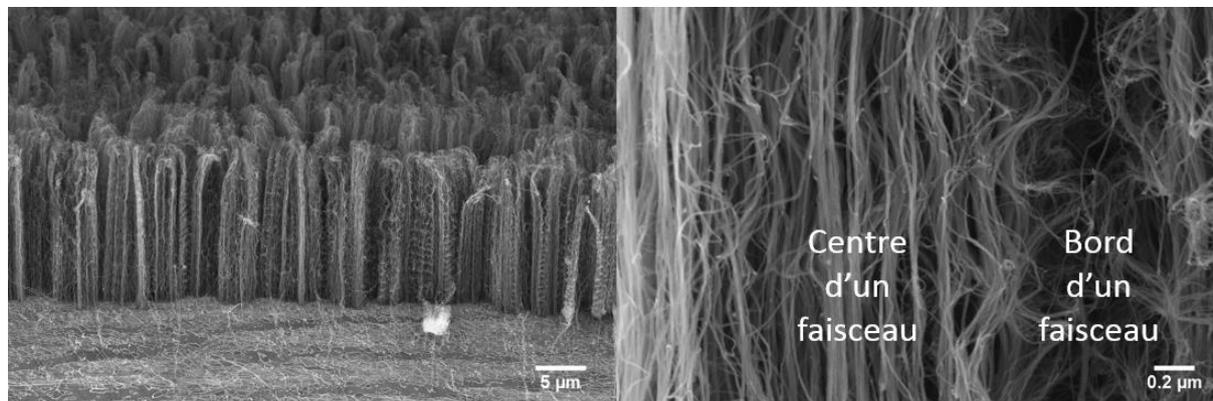


Figure 97: Images MEB de VACNT obtenues avec de l'éthanol dans les conditions E1

En doublant le débit d'injection de précurseurs (E2) et donc la quantité d'éthanol injectée, une légère augmentation des hauteurs et masses surfaciques est constatée. Comme pour tous les autres précurseurs carbonés, au-delà d'un certain point, on atteint la quantité maximale de précurseur décomposé et il est inutile d'en ajouter plus. Cela se traduit en effet par une diminution du rendement qui passe de 0,38 % à 0,25 %. Cependant, le tapis ne pousse plus sous forme de faisceaux dans ces conditions (Figure 98).

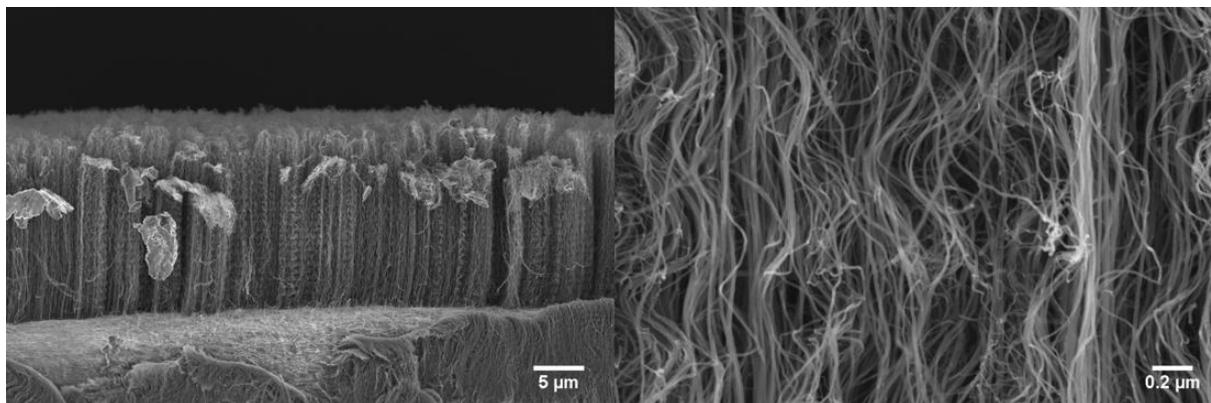


Figure 98: Images MEB de VACNT obtenues avec une injection plus importante de précurseur (E2)

En doublant le ratio d'hydrogène dans le mélange de gaz (E3), une légère diminution des hauteurs et de la masse surfacique et donc du rendement est constatée (par rapport à E1). Cela signifie que la décomposition du ferrocène n'est pas améliorée, mais que la décomposition de l'éthanol est peut-être légèrement inhibée selon le principe de Le Chatelier. Au niveau de la morphologie, aucune modification significative n'est notée par rapport aux conditions de référence (E1).

En doublant la durée de synthèse (E4), les hauteurs et la masse surfacique doublent, alors que le rendement reste quasiment constant. Cela signifie que jusqu'à 40 min, la croissance évolue dans un régime linéaire et qu'il n'y a aucun phénomène de désactivation catalytique visible, comme pour l'huile de camphre. Cette absence de désactivation, peut s'expliquer comme pour le camphre, par une

Chapitre V : Développement de la croissance de VACNT sur Al à basse température avec précurseurs renouvelables

formation de carbone de contamination plus lente avec l'éthanol ou par l'action de l'eau, issue de la décomposition de l'éthanol [50], sur le carbone de contamination. Au niveau de la morphologie des tapis, aucune évolution significative n'est observée.

L'éthanol permet donc bien de synthétiser des tapis de NTC alignés à des vitesses (de l'ordre de 0,8 $\mu\text{m}/\text{min}$ sur la FS) un peu plus importantes comparées aux autres précurseurs biosourcés, mais qui restent bien en dessous des vitesses obtenues avec l'acétylène. Une voie intermédiaire a donc été explorée avec cette dernière expérience (E5), visant à remplacer uniquement le toluène qui participe très peu à la croissance, par de l'éthanol, et de converser l'acétylène comme source de carbone principale.

Pour rappel, avec l'acétylène et le toluène, des tapis d'environ 80 μm ont été observés sur les deux faces, et une masse surfacique d'environ 1 mg/cm^2 est obtenue dans les conditions optimisées. En remplaçant le toluène par de l'éthanol (E5), les hauteurs sont globalement plus faibles (entre 50 et 70 μm), et la masse surfacique est environ huit fois plus faible. Cette diminution de la masse surfacique peut s'expliquer par différents facteurs. D'une part, les diamètres moyens obtenus sur l'expérience E5 sont plus faibles (8,4 nm) que ceux obtenus avec l'acétylène (10 nm) dans les mêmes conditions. D'autre part, la croissance est assez irrégulière, les hauteurs des tapis étant assez inhomogènes (Figure 99). L'eau est un des produits de décomposition de l'éthanol [50], et est connue dans les procédés en deux étapes, pour améliorer la synthèse en s'attaquant au carbone amorphe qui contamine les particules catalytiques [47], [49] dans une certaine mesure. Si la quantité d'eau dans le mélange réactif devient trop importante, cela peut nuire à la croissance en oxydant les particules ou les NTC. C'est peut-être ce qui se produit dans les conditions E5, une quantité trop importante d'eau libérée par l'éthanol, pourrait oxyder les NTC et expliquer ces creux dans le tapis. Il faudrait donc faire des tests complémentaires avec un débit d'éthanol plus faible afin de vérifier cela.

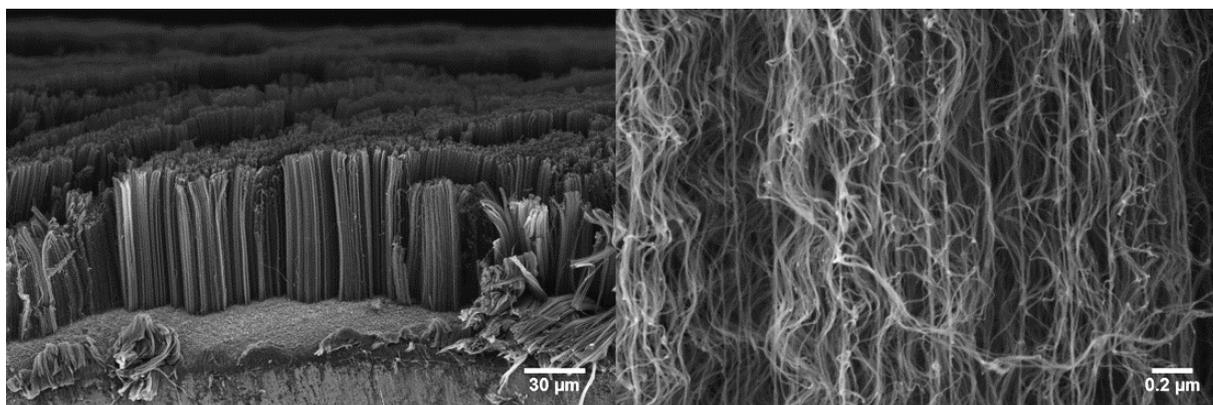


Figure 99: Images MEB de VACNT obtenues avec de l'éthanol et de l'acétylène

Bilan

L'éthanol est le précurseur biosourcé le plus efficace parmi les trois testés pour la croissance NTC verticalement alignés, avec une vitesse de croissance allant jusqu'à 0,8 $\mu\text{m}/\text{min}$, mais qui reste relativement faible par rapport à celle obtenue avec l'acétylène. Comme avancé précédemment, ces vitesses plus faibles pourraient être attribuées à la décomposition plus limitée de l'éthanol, mais également à des conditions de synthèse non optimales suite à cette étude. L'on notera que, comme pour l'huile de camphre, les phénomènes de saturation de la hauteur des tapis à partir d'une

certaine durée n'ont pas été observées. Enfin l'utilisation d'un mélange éthanol et acétylène permet d'obtenir des vitesses de croissance plus proches de celles obtenues avec l'acétylène et le toluène, mais les masses surfaciques sont bien plus faibles.

2.2. Caractérisation de la morphologie et de la structure des NTC

Dans cette partie, les diamètres, la morphologie et la qualité structurale des NTC obtenus avec les différentes biosources seront étudiés.

Les clichés MET et MET haute résolution des différents échantillons sont représentés en Figure 100. Ces clichés permettent de voir que les NTC formés à partir d'isobutène (Figure 100b) contiennent beaucoup plus de particules à base de fer dans le cœur des tubes que ceux formés avec les autres précurseurs, et ceci en dépit d'un ratio Fe/C à l'injection plus faible qu'avec les autres précurseurs. Sur les images en haute résolution, les parois des NTC sont globalement d'assez bonne qualité, quel que soit le précurseur utilisé, avec des plans graphéniques bien alignés. Des disparités assez importantes au niveau des diamètres en fonction du précurseur sont aussi observées sur ces images. Le diamètre moyen et la dispersion des diamètres varient beaucoup d'une biosource à l'autre.

Avec l'huile de camphre (Figure 101a), les diamètres moyens externes et internes sont proches de 10 et 4 nm respectivement. La dispersion des diamètres est assez faible.

Les diamètres moyens externes et internes les plus importants sont obtenus avec l'isobutène (Figure 101b), avec une valeur proche de 18 et 7 nm respectivement. L'augmentation des diamètres internes est beaucoup plus faible que celle des diamètres externes, ce qui implique une augmentation importante de l'épaisseur des parois. La dispersion des diamètres, externes en particulier, est aussi beaucoup plus importante. En effet, les diamètres externes sont beaucoup plus étalés (entre 5 et 32 nm)

Avec l'éthanol (Figure 101c), les diamètres moyens (de 13 et 6 nm) et la dispersion sont un peu plus faible qu'avec l'isobutène, mais restent importants par rapport au camphre. En ajoutant une quantité d'acétylène équivalente à celle de l'éthanol (Figure 101d) dans le mélange gazeux (E5), les diamètres moyens chutent à 8,5 et 4,2 nm respectivement, avec une très faible dispersion.

Pour interpréter ces résultats, il faut noter que tous les échantillons présentés ici sont issus de synthèses effectuées avec le même débit d'hydrogène et surtout à la même température et avec le même temps de résidence. La quantité de ferrocène injectée est aussi assez proche pour les expériences utilisant l'isobutène et l'éthanol, mais plus importante avec l'huile camphre. Outre la taille des particules catalytiques, la nature du précurseur carboné semble donc jouer un rôle sur le diamètre des NTC. Un tel résultat a déjà été reporté dans la littérature au travers d'une étude comparative mettant en œuvre plusieurs précurseurs carbonés sur catalyseurs supportés [41]. Les auteurs mettent en évidence que le contrôle du diamètre des NTC est non seulement lié à la taille des particules catalytiques, mais aussi aux précurseurs carbonés et à leur réactivité au contact de la particule catalytique.

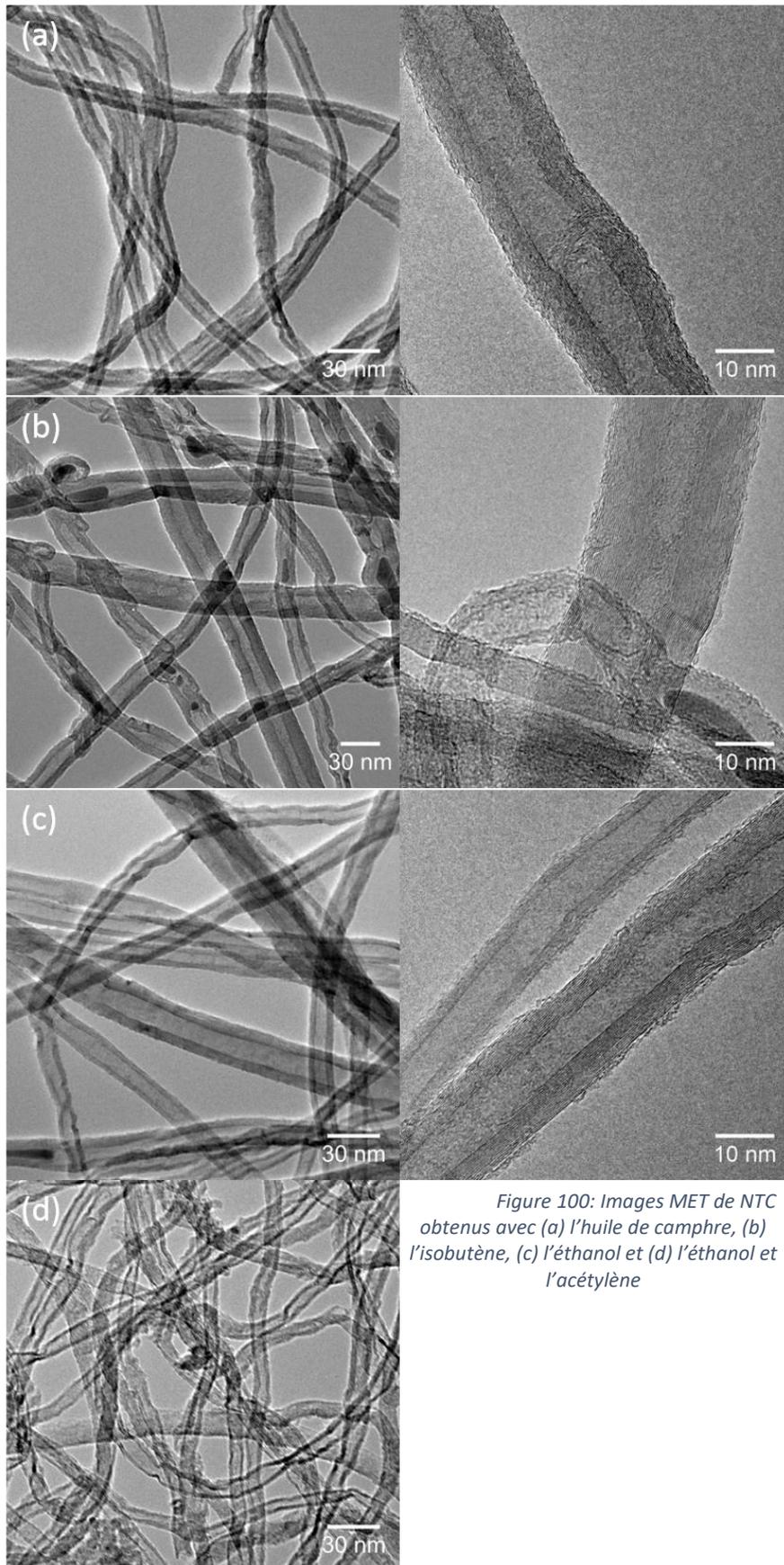


Figure 100: Images MET de NTC obtenus avec (a) l'huile de camphre, (b) l'isobutène, (c) l'éthanol et (d) l'éthanol et l'acétylène

Chapitre V : Développement de la croissance de VACNT sur Al à basse température avec précurseurs renouvelables

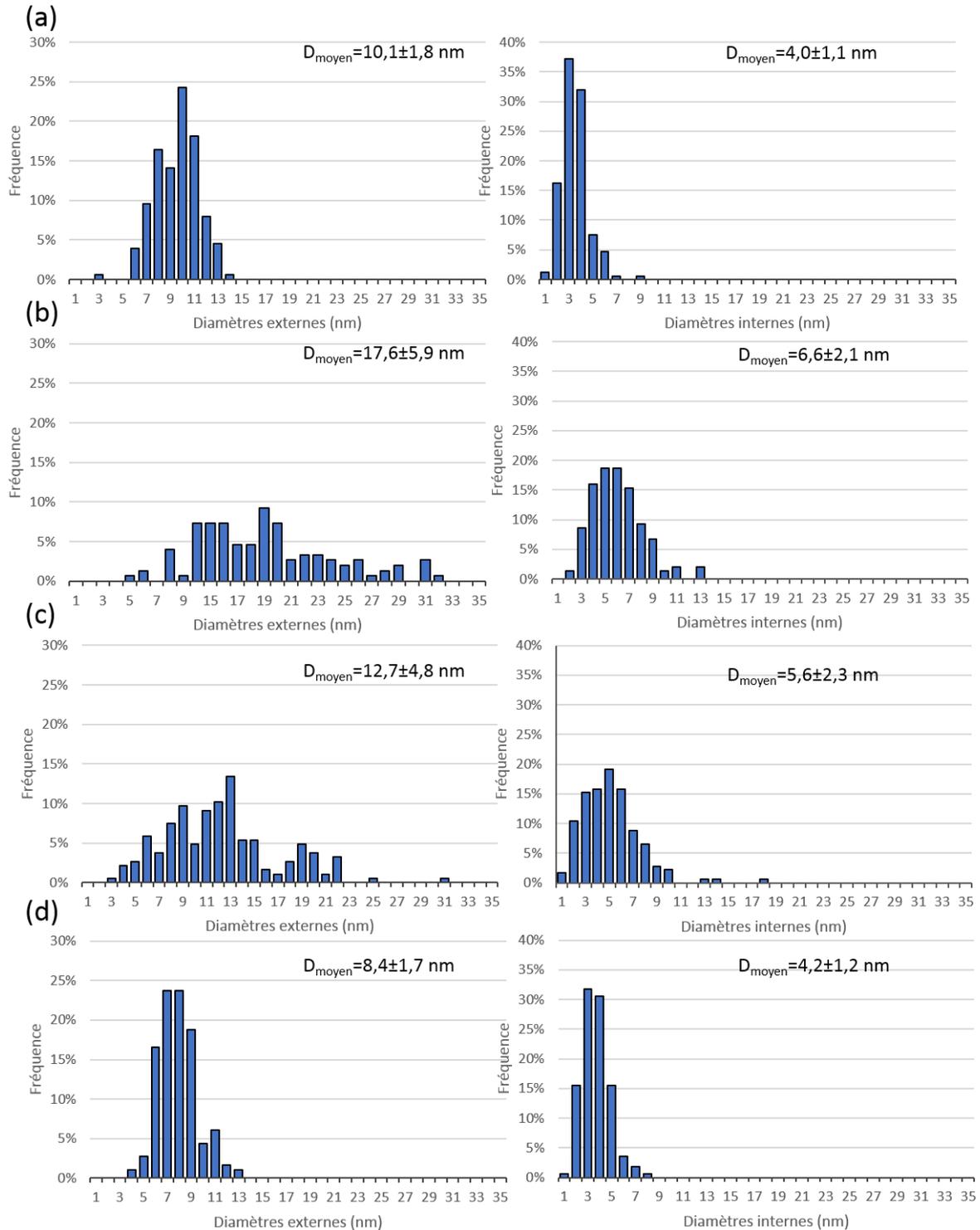
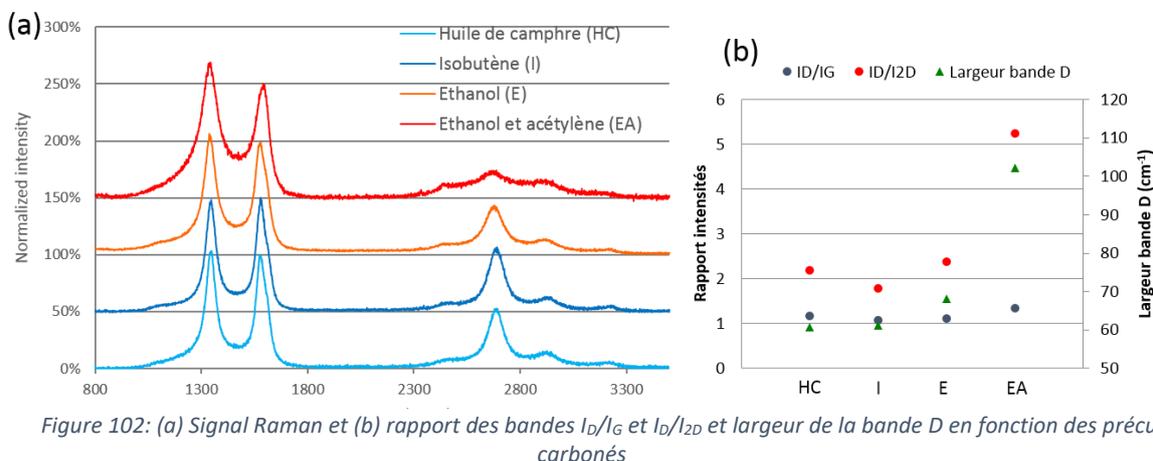


Figure 101: Histogrammes du nombre de NTC (%) en fonction du diamètre externe et interne des NTC obtenus avec (a) l'huile de camphre, (b) l'isobutène, (c) l'éthanol et (d) l'éthanol et l'acétylène

Les analyses Raman montrent qu'il n'y a aucune différence significative entre les échantillons issus des trois précurseurs biosourcés testés mais les NTC synthétisés sans acétylène ont une meilleure qualité structurale. En effet sur les spectres Raman (Figure 102), la bande 2D est plus importante, et la bande D est un peu plus basse. Le rapport ID/IG est très proche de 1, le rapport ID/I2D est proche de 2 et la largeur de la bande D est inférieure à 70 cm^{-1} . Même la bande D3 est un peu plus faible, avec un ratio ID3/IG proche de 0,1. Lorsqu'on ajoute de l'acétylène avec l'éthanol, les ratios sont tous plus

importants (en particulier le rapport ID/I_{2D} qui passe à plus de 5), et le largeur de la bande D augmente significativement jusqu'à 100 cm⁻¹ environ. Ces résultats sont similaires à ceux obtenus avec l'acétylène et le toluène (voir chapitre 3), ce qui signifie que c'est l'acétylène qui produit des NTC avec une qualité structurale inférieure. Ces résultats sont en accord avec les images MET en HR, qui montrent que les NTC synthétisés à partir de précurseurs biosourcés ont assez peu de défauts.



2.3. Bilan et discussion

Les trois précurseurs biosourcés (huile de camphre, isobutène et éthanol) testés dans cette partie, ont permis d'obtenir des tapis de NTC sur notre dispositif de synthèse à basse température sur aluminium. La faisabilité technique est donc démontrée.

L'huile de camphre a permis d'avoir des tapis de NTC dont les diamètres (10 nm) sont proches de ceux obtenus avec acétylène. Les NTC obtenus avec l'huile de camphre ont une meilleure qualité structurale, mais une vitesse de croissance bien plus faible (0,25 µm/min, comparée à 4 µm/min avec l'acétylène). D'autre part, aucun phénomène de limitation des hauteurs des NTC verticalement alignés n'a pas été observé pour les synthèses plus longues (40 min). Comparativement à la littérature, à notre connaissance, aucune synthèse de tapis de NTC mettant en œuvre l'huile de camphre à basse température n'est reportée.

Les NTC obtenus avec l'isobutène ont un diamètre moyen (17,6 nm) et une dispersion en diamètre bien plus importante par rapport à ceux obtenus avec le camphre ou l'acétylène. La qualité structurale des NTC obtenues avec l'isobutène est très proche de celle obtenue avec l'huile de camphre. Les vitesses de croissance sont un peu plus importantes par rapport au camphre (0,4 µm/min), mais restent très faibles par rapport à l'acétylène. Comme pour l'huile de camphre, la croissance à partir d'isobutène n'a pas encore été reportée dans la littérature à notre connaissance.

Les NTC obtenus avec l'éthanol ont un diamètre moyen (de 12,7 nm) et une dispersion un peu plus faible par rapport à l'isobutène, mais qui reste très importante par rapport à l'huile de camphre ou l'acétylène. Lou et al. [43], qui ont un procédé très proche du notre (voir 1.2.2.a), ont obtenu des NTC avec un diamètre moyen quasiment identique (12,6 nm). La qualité structurale des NTC que nous avons obtenus avec l'éthanol est semblable à celle obtenues avec les autres bioprécurseurs testés ici. L'utilisation d'éthanol conduit aux vitesses de croissance les plus importantes (0,8 µm/min), mais qui restent tout de même en dessous de celle de l'acétylène. Les vitesses de croissance et hauteurs des NTC alignés obtenues dans notre étude sont plus faibles par rapport à celles obtenues par Lou et al. [43], qui obtiennent respectivement 2 µm/min et 60 µm, ce que nous expliquons essentiellement par la température de synthèse plus importante (640 °C) mise en œuvre dans l'étude de Lou et al. D'autre

Chapitre V : Développement de la croissance de VACNT sur Al à basse température avec précurseurs renouvelables

part, nous n'observons aucun phénomène de limitation des hauteurs pour les synthèses plus longues (40 min) dans notre étude.

L'injection simultanées d'acétylène et d'éthanol dans le réacteur a permis d'obtenir des vitesses de croissance (d'environ 3 $\mu\text{m}/\text{min}$) plus proches de celles obtenues avec l'acétylène et le toluène, mais avec une masse surfacique bien moins importante. Cet effet sur la masse surfacique pourrait s'expliquer par des diamètres plus faibles (8,4 nm au lieu de 10 nm) et à une éventuelle dégradation des NTC par l'eau issue de la décomposition de l'éthanol. Ce mélange de précurseurs n'a, à notre connaissance, pas été testé à basse température sur aluminium. Il a été testé à plus haute température (à 800 °C) [51], mais ces conditions ne sont pas comparables aux nôtres.

3. Conclusion et perspectives

L'étude bibliographique a permis de montrer les limites des précurseurs directement issus de la biomasse, pour une utilisation en tant que précurseur pour la croissance de NTC par CVD à basse température. En effet ils sont généralement composés de molécules de taille assez importante et sont donc difficiles à décomposer à basse température. Le camphre, l'huile de camphre et l'huile de térébenthine sont les seuls précurseurs qui permettraient d'obtenir des NTC à basse température, selon la littérature. Cependant, la composition des huiles peut varier de façon non-négligeable selon la partie de la plante utilisée pour l'extraction et sa provenance, ce qui peut poser des problèmes de reproductibilité. L'influence de la composition de l'huile sur la croissance, n'a à notre connaissance, jamais été étudiée. Pour pallier à ces problématiques, les produits issus du bioraffinage semblent plus prometteurs. Ils permettent d'obtenir des molécules de petite taille et avec une bonne pureté, donc a priori plus faciles à décomposer. Compte tenu de l'état de l'art, dans l'étude de faisabilité, nous nous sommes uniquement concentrés sur trois précurseurs (huile de camphre, isobutène et éthanol). Mais le camphre solide, l'huile de térébenthine, et l'éthylène seraient aussi intéressants à tester.

L'étude de faisabilité a montré qu'il était possible d'obtenir des tapis de VACNT sur aluminium à basse température avec trois bio-précurseurs (l'huile de camphre, l'isobutène et l'éthanol). Les NTC obtenus avec ces précurseurs présentent une bonne qualité structurale comparée à ceux obtenus avec l'acétylène. Cependant les vitesses de croissance sont pour l'instant assez faibles par rapport à celles obtenues avec l'acétylène (environ 0,8 μm comparé à 4 $\mu\text{m}/\text{min}$ avec l'acétylène). Les expériences réalisées pour des durées de synthèse plus importantes et allant jusqu'à 40 min n'ont pas montré de saturation de la hauteur des tapis de NTC. Ceci pourrait être associé à une décomposition moins efficace de ces précurseurs biosourcés comparativement à l'acétylène, limitant ainsi la formation de carbone désorganisé et donc l'empoisonnement des particules catalytiques. Des expériences à des durées encore plus importantes permettraient donc de confirmer ou non cette tendance, et potentiellement d'obtenir des hauteurs plus importantes. De façon plus générale, une optimisation plus poussée au travers d'une étude paramétrique systématique reste à faire, ce qui pourrait permettre d'aboutir à des vitesses de croissance et des rendements plus importants.

Les premiers tests réalisés avec le mélange éthanol et acétylène montrent que des tapis de NTC peuvent être obtenus avec vitesses de croissance raisonnables, comparativement à celles obtenues avec le mélange toluène et acétylène. Cette mise en œuvre, qui consiste à garder l'acétylène qui se décompose bien mieux à basse température et remplacer le toluène participant très peu à la croissance, par un bio-précurseur liquide, est un bon compromis qui pourrait donner des résultats à plus court terme. Ce compromis permettrait d'avoir un procédé moins dangereux (le toluène est toxique et reprotoxique) et un peu plus vert, tout en conservant des vitesses de croissances raisonnables grâce à l'acétylène. De plus des précurseurs comme l'éthanol ou l'huile de camphre peuvent apporter de l'eau dans le mélange réactif, qui peut attaquer le carbone amorphe responsable de la désactivation catalytique. Mais si la quantité d'eau devient trop importante, cela va plutôt défavoriser la croissance, comme cela est probablement arrivé lors de notre expérience avec le mélange éthanol et acétylène. Des expériences complémentaires seront donc nécessaires pour trouver les paramètres de synthèses optimaux et notamment la bonne composition du mélange.

4. Références

- [1] A. Nath, D. D. Purkayastha, M. Sharon, and C. R. Bhattacharjee, 'Catalyst free low temperature synthesis and antioxidant activity of multiwalled carbon nanotubes accessed from ghee, clarified butter of cow's milk', *Mater. Lett.*, vol. 152, pp. 36–39, Aug. 2015.
- [2] A. B. Suriani *et al.*, 'Parametric study of waste chicken fat catalytic chemical vapour deposition for controlled synthesis of vertically aligned carbon nanotubes', *Cogent Phys.*, vol. 3, no. 1, Oct. 2016.
- [3] A. Bazargan and G. McKay, 'A review – Synthesis of carbon nanotubes from plastic wastes', *Chem. Eng. J.*, vol. 195–196, no. Supplement C, pp. 377–391, Jul. 2012.
- [4] Z. Yang, Q. Zhang, G. Luo, J.-Q. Huang, M.-Q. Zhao, and F. Wei, 'Coupled process of plastics pyrolysis and chemical vapor deposition for controllable synthesis of vertically aligned carbon nanotube arrays', *Appl. Phys. A*, vol. 100, no. 2, pp. 533–540, Aug. 2010.
- [5] T. M. Kruse *et al.*, 'Binary mixture pyrolysis of polypropylene and polystyrene: A modeling and experimental study', *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 73, no. 2, pp. 342–354, Jun. 2005.
- [6] M. Kumar and Y. Ando, 'A simple method of producing aligned carbon nanotubes from an unconventional precursor – Camphor', *Chem. Phys. Lett.*, vol. 374, no. 5, pp. 521–526, Jun. 2003.
- [7] M. Kumar and Y. Ando, 'Carbon Nanotubes from Camphor: An Environment-Friendly Nanotechnology', *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 61, no. 1, p. 643, 2007.
- [8] M. Pavese, S. Musso, S. Bianco, M. Giorcelli, and N. Pugno, 'An analysis of carbon nanotube structure wettability before and after oxidation treatment', *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 20, no. 47, p. 474206, 2008.
- [9] S. Porro, S. Musso, M. Giorcelli, A. Chiodoni, and A. Tagliaferro, 'Optimization of a thermal-CVD system for carbon nanotube growth', *Phys. E Low-Dimens. Syst. Nanostructures*, vol. 37, no. 1, pp. 16–20, Mar. 2007.
- [10] R. Kumar, R. S. Tiwari, and O. N. Srivastava, 'Scalable synthesis of aligned carbon nanotubes bundles using green natural precursor: neem oil', *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 6, p. 92, Jan. 2011.
- [11] R. Kumar, R. M. Yadav, K. Awasthi, R. S. Tiwari, and O. N. Srivastava, 'Effect of nitrogen variation on the synthesis of vertically aligned bamboo-shaped c–n nanotubes using sunflower oil', *Int. J. Nanosci.*, vol. 10, no. 04 n05, pp. 809–813, Aug. 2011.
- [12] R. Kumar, R. K. Singh, P. Kumar, P. K. Dubey, R. S. Tiwari, and O. N. Srivastava, 'Clean and Efficient Synthesis of Graphene Nanosheets and Rectangular Aligned-Carbon Nanotubes Bundles Using Green Botanical Hydrocarbon Precursor: Sesame Oil', *Sci. Adv. Mater.*, vol. 6, no. 1, pp. 76–83, Jan. 2014.
- [13] A. B. Suriani, A. A. Azira, S. F. Nik, R. Md Nor, and M. Rusop, 'Synthesis of vertically aligned carbon nanotubes using natural palm oil as carbon precursor', *Mater. Lett.*, vol. 63, no. 30, pp. 2704–2706, Dec. 2009.
- [14] A. B. Suriani, R. M. Nor, and M. Rusop, 'Vertically aligned carbon nanotubes synthesized from waste cooking palm oil', *J. Ceram. Soc. Jpn.*, vol. 118, no. 1382, pp. 963–968, 2010.
- [15] J. G. Speight and others, *Lange's handbook of chemistry*, vol. 1. McGraw-Hill New York, 2005.
- [16] 'Food Composition Databases Show Foods -- Oil, palm'. [Online]. Available: <https://ndb.nal.usda.gov/ndb/foods/show/661?n1=%7BQv%3D1%7D&fgcd=&man=&lfacet=&count=&max=35&sort=&qlookup=palme+oil&offset=&format=Full&new=&measureby=&Qv=1&ds=&qt=&qp=&qa=&qn=&q=&ing=>. [Accessed: 26-Nov-2017].
- [17] A. Thomas, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 6th Edition. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.
- [18] M. Couladis, M. Özcan, O. Tzakou, and A. Akgül, 'Comparative essential oil composition of various parts of the turpentine tree (*Pistacia terebinthus* L) growing wild in Turkey', *J. Sci. Food Agric.*, vol. 83, no. 2, pp. 136–138, Jan. 2003.

- [19] A. K. Chatterjee, M. Sharon, R. Banerjee, and M. Neumann-Spallart, 'CVD synthesis of carbon nanotubes using a finely dispersed cobalt catalyst and their use in double layer electrochemical capacitors', *Electrochimica Acta*, vol. 48, no. 23, pp. 3439–3446, Oct. 2003.
- [20] R. A. Afre *et al.*, 'Carbon nanotubes by spray pyrolysis of turpentine oil at different temperatures and their studies', *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 96, no. 1, pp. 184–190, Nov. 2006.
- [21] R. A. Afre, T. Soga, T. Jimbo, M. Kumar, Y. Ando, and M. Sharon, 'Growth of vertically aligned carbon nanotubes on silicon and quartz substrate by spray pyrolysis of a natural precursor: Turpentine oil', *Chem. Phys. Lett.*, vol. 414, no. 1–3, pp. 6–10, Oct. 2005.
- [22] K. Awasthi, R. Kumar, R. S. Tiwari, and O. N. Srivastava, 'Large scale synthesis of bundles of aligned carbon nanotubes using a natural precursor: turpentine oil', *J. Exp. Nanosci.*, vol. 5, no. 6, pp. 498–508, Dec. 2010.
- [23] S. Guo *et al.*, 'The Chemical Composition of Essential Oils from Cinnamomum camphora and Their Insecticidal Activity against the Stored Product Pests', *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 17, no. 11, Nov. 2016.
- [24] M. J. Salifairus, M. S. Shamsudin, M. Maryam, and M. Rusop, 'Raman Spectroscopy Study of Carbon Nanotubes Prepared at Different Deposition Temperature Using Camphor Oil as a Precursor', *Adv. Mater. Res.*, vol. 832, pp. 628–632, 2014.
- [25] A. TermehYousefi, S. Bagheri, K. Shinji, J. Rouhi, M. Rusop Mahmood, and S. Ikeda, 'Fast Synthesis of Multilayer Carbon Nanotubes from Camphor Oil as an Energy Storage Material', *BioMed Res. Int.*, vol. 2014, pp. 1–6, 2014.
- [26] P. Boulanger *et al.*, 'Towards large scale aligned carbon nanotube composites: an industrial safe-by-design and sustainable approach', *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 429, no. 1, p. 012050, 2013.
- [27] G. Jungmeier *et al.*, 'The "Biorefinery Fact Sheet" and its Application to Wood Based Biorefining-Case Studies of IEA Bioenergy Task 42 "Biorefining"', *NWBC 2015*, p. 62, 2015.
- [28] P. Laurent, J. Roiz, J.-L. Wertz, A. Richel, and M. Paquot, 'Le bioraffinage, une alternative prometteuse à la pétrochimie', *BASE*, Nov. 2011.
- [29] P. R. D. Williams, D. Inman, A. Aden, and G. A. Heath, 'Environmental and Sustainability Factors Associated With Next-Generation Biofuels in the U.S.: What Do We Really Know?', *Environ. Sci. Technol.*, vol. 43, no. 13, pp. 4763–4775, Jul. 2009.
- [30] M. Fatih Demirbas, 'Biorefineries for biofuel upgrading: A critical review', *Appl. Energy*, vol. 86, no. Supplement 1, pp. S151–S161, Nov. 2009.
- [31] R. A. Lee and J.-M. Lavoie, 'From first- to third-generation biofuels: Challenges of producing a commodity from a biomass of increasing complexity', *Anim. Front.*, vol. 3, no. 2, pp. 6–11, Apr. 2013.
- [32] C. S. Goh and K. T. Lee, 'A visionary and conceptual macroalgae-based third-generation bioethanol (TGB) biorefinery in Sabah, Malaysia as an underlay for renewable and sustainable development', *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 14, no. 2, pp. 842–848, Feb. 2010.
- [33] 'Projet Futurol Procethol 2 G', *Projet Futurol Procethol 2G*. [Online]. Available: <http://www.projetfuturol.com>. [Accessed: 27-Nov-2017].
- [34] 'Dossier de presse - Inauguration'. [Online]. Available: <http://www.projetfuturol.com/attachment/464340/>. [Accessed: 27-Nov-2017].
- [35] 'Le PROJET FUTUROL en phase finale de développement pour la production d'éthanol cellulosique'. [Online]. Available: <http://www.ifpenergiesnouvelles.fr/Actualites/Communiqués-de-presse/Le-PROJET-FUTUROL-en-phase-finale-de-developpement-pour-la-production-d-ethanol-cellulosique>. [Accessed: 27-Nov-2017].
- [36] 'Global Bioenergies - Hydrocarbures par fermentation'. [Online]. Available: <http://www.global-bioenergies.com>. [Accessed: 27-Nov-2017].
- [37] 'Le bio-isobutène de GLOBAL BIOENERGIES atteint désormais un niveau de pureté de 99,77 % | Global Bioenergies'. [Online]. Available: <http://www.global-bioenergies.com/le-bio-isobutene-de-global-bioenergies-atteint-desormais-un-niveau-de-purete-de-9977/> [Accessed: 27-Nov-2017].

- [38] 'Le procédé Isobutène | Global Bioenergies'. [Online]. Available: <http://www.global-bioenergies.com/le-groupe/procede-isobutene-petrole-ressources-renouvelables/> [Accessed: 27-Nov-2017].
- [39] E. de Jong, A. Higson, P. Walsh, M. Wellisch, and others, 'Bio-based chemicals value added products from biorefineries', *IEA Bioenergy Task42 Biorefinery*, 2012.
- [40] D. He, 'Formation of hybrid structures of carbon nanotubes and alumina microparticles by CVD method : mechanisms and chemical kinetics', Theses, Ecole Centrale Paris, 2010.
- [41] K. Hernadi, A. Fonseca, J. B. Nagy, A. Siska, and I. Kiricsi, 'Production of nanotubes by the catalytic decomposition of different carbon-containing compounds', *Appl. Catal. Gen.*, vol. 199, no. 2, pp. 245–255, 2000.
- [42] N. Yoshikawa, T. Asari, N. Kishi, S. Hayashi, T. Sugai, and H. Shinohara, 'An efficient fabrication of vertically aligned carbon nanotubes on flexible aluminum foils by catalyst-supported chemical vapor deposition', *Nanotechnology*, vol. 19, no. 24, p. 245607, Jun. 2008.
- [43] F. Lou, H. Zhou, F. Huang, F. Vullum-Bruer, T. D. Tran, and D. Chen, 'Facile synthesis of manganese oxide/aligned carbon nanotubes over aluminium foil as 3D binder free cathodes for lithium ion batteries', *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, no. 11, p. 3757, 2013.
- [44] S. Huang, M. Woodson, R. Smalley, and J. Liu, 'Growth Mechanism of Oriented Long Single Walled Carbon Nanotubes Using "Fast-Heating" Chemical Vapor Deposition Process', *Nano Lett.*, vol. 4, no. 6, pp. 1025–1028, Jun. 2004.
- [45] S. Dörfler *et al.*, 'High power supercap electrodes based on vertical aligned carbon nanotubes on aluminum', *J. Power Sources*, vol. 227, pp. 218–228, Apr. 2013.
- [46] S. Farhat, 'Calcul à l'équilibre de la décomposition de l'isobutene', LSPM - UP13, Mar. 2016.
- [47] H. Liu *et al.*, 'Aligned synthesis of multi-walled carbon nanotubes with high purity by aerosol assisted chemical vapor deposition: Effect of water vapor', *Appl. Surf. Sci.*, vol. 256, no. 14, pp. 4692–4696, May 2010.
- [48] A. Szabó *et al.*, 'Influence of synthesis parameters on CCVD growth of vertically aligned carbon nanotubes over aluminum substrate', *Sci. Rep.*, vol. 7, no. 1, Dec. 2017.
- [49] D. N. Futaba, K. Hata, T. Yamada, K. Mizuno, M. Yumura, and S. Iijima, 'Kinetics of Water-Assisted Single-Walled Carbon Nanotube Synthesis Revealed by a Time-Evolution Analysis', *Phys. Rev. Lett.*, vol. 95, no. 5, Jul. 2005.
- [50] J. Li, A. Kazakov, and F. L. Dryer, 'Experimental and Numerical Studies of Ethanol Decomposition Reactions', *J. Phys. Chem. A*, vol. 108, no. 38, pp. 7671–7680, Sep. 2004.
- [51] R. Xiang, E. Einarsson, J. Okawa, Y. Miyauchi, and S. Maruyama, 'Acetylene-Accelerated Alcohol Catalytic Chemical Vapor Deposition Growth of Vertically Aligned Single-Walled Carbon Nanotubes', *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, no. 18, pp. 7511–7515, May 2009.

Conclusion générale et perspectives

Les travaux de thèse reportés dans ce manuscrit avaient pour motivation le développement d'un procédé de croissance de NTC verticalement alignés sur aluminium, dans la perspective de son industrialisation, et la compréhension des mécanismes physico-chimiques à l'œuvre lors de leur croissance. Ce développement s'appuyait sur l'utilisation de la méthode CVD d'aérosol en une étape (bas coût), c'est-à-dire avec injection simultanée et continue du précurseur catalytique (ferrocène) et du précurseur carboné (acétylène ou précurseur biosourcé), à basse température (580-615 °C soit en dessous de la température de fusion de l'aluminium) et à pression atmosphérique. Les objectifs de ces travaux étaient triples :

- Développer le procédé CVD d'aérosol à basse température afin d'obtenir des tapis de NTC verticalement alignés propres avec une vitesse de croissance maximale et une hauteur contrôlée dans l'optique d'un transfert technologique vers un procédé sur grandes surfaces nécessaire à la fabrication de supercondensateurs innovants à base de NTC alignés.
- Mieux comprendre les phénomènes physico-chimiques à l'œuvre lors de la croissance des NTC verticalement alignés à basse température sur aluminium, notamment à l'interface Al/VACNT.
- Lancer une étude prospective visant à remplacer les précurseurs carbonés actuels (l'acétylène et le toluène) par des composés biosourcés.

Le développement du procédé CVD d'aérosol à basse température qui a été mené, et son optimisation, ont permis d'obtenir des tapis de NTC verticalement alignés et propres, avec des hauteurs contrôlées dans une gamme allant de 4 μm à presque 200 μm et des vitesses de croissance allant jusqu'à 4 à 5 $\mu\text{m}/\text{min}$. Ces développements ont été réalisés sur des substrats fins d'aluminium disponibles commercialement sans prétraitement particulier du substrat d'aluminium. Ces performances sont meilleures que celles obtenues dans l'état de l'art par ce type de procédé en une étape, où les hauteurs et vitesses de croissance reportées restaient limitées à respectivement 60 μm et 2 $\mu\text{m}/\text{min}$. Les NTC obtenus sont multi-parois, avec des diamètres compris entre 8 et 10 nm dans les conditions optimisées, ce qui permet d'avoir une densité en NTC élevée (de l'ordre de 10^{11} NTC/cm²). En dépit d'une structure relativement défectueuse (avec des rapports ID/IG en Raman de l'ordre de 1,1-1,2) directement associée à la faible température de synthèse, les caractéristiques des tapis de NTC verticalement alignés obtenus sont suffisamment intéressantes pour évaluer leur intérêt pour l'application visée dans le domaine des supercondensateurs. De plus l'étude de l'homogénéité de la croissance des NTC verticalement alignés le long du réacteur a montré qu'il était possible d'obtenir des NTC avec des caractéristiques très proches sur la quasi-totalité de la zone isotherme de notre réacteur, ouvrant la voie au transfert de ce procédé de croissance sur des dispositifs de croissance de laboratoire de plus grande taille voire industriels.

L'étude paramétrique effectuée a aussi permis de mettre en évidence l'influence des paramètres de synthèse sur la croissance. La température est le paramètre le plus discriminant, son augmentation de 35 °C a permis de multiplier par deux la vitesse de croissance des NTC. Il a également été démontré que, quelle que soit la température, le rapport Fe/C et le temps de résidence ont une très forte influence sur la morphologie des NTC. En effet, un rapport Fe/C ou, dans une moindre mesure, un temps de résidence trop important, conduisent à une croissance sous forme de faisceaux, au détriment de la croissance sous forme de tapis de NTC verticalement alignés. De plus,

Conclusion générale et perspectives

l'homogénéité des hauteurs des NTC s'améliore et le diamètre des NTC augmente lorsque le temps de résidence augmente. Le taux d'acétylène et le taux d'hydrogène n'ont pas montré d'impact significatif sur l'organisation des NTC dans la gamme étudiée, mais peuvent tout de même avoir un impact sur le rendement du procédé, ainsi que sur les hauteurs et les masses des tapis de NTC. Il a aussi été montré qu'il était possible d'obtenir une croissance sans hydrogène dès 580 °C, mais avec une homogénéité des hauteurs et des densités plus faibles, particulièrement en début de réacteur. Cela confirme que l'hydrogène a un impact sur la cinétique de décomposition du ferrocène.

Cette étude a aussi montré que le substrat a une très forte influence sur la croissance. En effet, dans des conditions où la croissance des NTC était optimale sur les substrats d'aluminium avec une couche d'alumine native, elle était nulle sur le substrat ayant subi un traitement électrochimique pour augmenter l'épaisseur de la couche d'alumine.

En ce qui concerne le mécanisme de croissance, il ne semble pas y avoir de différences entre la croissance à basse température (vers 600 °C) et la croissance standard à plus haute température (vers 800 °C). Pendant les premiers instants de croissance (entre 10 et 30 s), les NTC sont d'abord enchevêtrés, puis ils s'arrangent sous forme de tapis de NTC verticalement alignés (entre 30 s et 1 min). De plus, le mode de croissance par la base a été confirmé sur notre procédé opéré à basse température sur aluminium.

Par contre, une différence notable est mise en évidence quand on étudie la variation de la hauteur des tapis en fonction de la durée de synthèse. Alors qu'à température élevée la hauteur est proportionnelle à la durée sur une grande gamme, ici la durée de synthèse permet bien de contrôler la hauteur des tapis entre 5 et 120 μm . Une évolution quasi linéaire de la hauteur en fonction de la durée de synthèse est constatée, mais seulement pour des durées allant jusqu'à 40 min à 615 °C, alors que pour des durées de synthèse plus importantes, une saturation des hauteurs est observée.

La modélisation de l'évolution de la hauteur des NTC verticalement alignés a montré que la saturation n'était pas liée à un problème de diffusion des précurseurs dans le tapis mais était plutôt liée à un phénomène de désactivation catalytique. Ce résultat est confirmé par les résultats obtenus, suivant l'approche en analyses multi techniques, à l'interface Al/VACNT. En effet, ils mettent notamment en évidence la présence à la surface de l'échantillon de particules de fer d'un diamètre voisin de celui des nanotubes de carbone qui correspondent bien aux particules catalytiques, ce qui est cohérent avec le mode de croissance par la base. Cela montre d'une part que les nanoparticules à base de fer formées en phase gazeuse diffusent bien à travers le tapis de NTC jusqu'à la surface du substrat. Cela montre d'autre part que ce n'est pas la diffusion des nanoparticules de fer dans le substrat qui est à l'origine de la désactivation catalytique. En effet, ces particules catalytiques peuvent légèrement diffuser en subsurface pour des durées de synthèse longues, mais elles restent malgré tout disponibles à la surface du substrat pour la croissance des NTC alignés.

Par contre, les résultats obtenus montrent qu'une couche de carbone désordonné se forme pendant la synthèse à la surface de l'aluminium, dès la première minute de synthèse, et que l'épaisseur de cette couche augmente avec la durée de synthèse. Cette couche pourrait engendrer la contamination des particules catalytiques à base de fer par du carbone désordonné et ainsi provoquer leur désactivation catalytique. Ceci implique que le processus de renouvellement de la particule catalytique par l'apport continu du précurseur métallique, à l'œuvre dans ce procédé en une étape, n'est pas aussi efficace à 600°C qu'il l'est au-delà de 800°C.

Conclusion générale et perspectives

L'analyse de l'interface entre le tapis de NTC et le substrat d'aluminium révèle aussi que l'épaisseur de la couche d'alumine augmente avec la durée de synthèse jusqu'à 20 min. Cette oxydation est probablement provoquée par la quantité d'oxygène non-négligeable issue d'impuretés dans les gaz utilisés. Ces analyses à l'interface ont aussi permis de mieux comprendre la cause de l'absence de croissance sur le substrat d'aluminium comportant une couche d'alumine déposée par électrochimie. Le fer y est détecté sous forme diffuse formant une couche mince, et non sous forme de particules sur ce substrat, ce qui empêche la croissance des NTC. La raison de cette morphologie n'a pas été clairement identifiée. Le bore présent dans cet échantillon pourrait jouer un rôle, en modifiant la chimie de la surface ou en modifiant la mouillabilité du fer.

Plusieurs approches ont été explorées afin de limiter la désactivation des particules catalytiques : soit avec une injection séquencée des précurseurs où les particules sont « réactivées » entre deux séquences, soit en diminuant progressivement l'apport en acétylène et donc la formation du carbone désordonné. C'est grâce à la mise en place de ces approches que des hauteurs proches des 200 μm ont pu être atteintes.

Il reste à déterminer pourquoi le fer arrivant bien à la base des tapis ne permet pas de renouveler les particules catalytiques, comme cela est observé à plus haute température. Une hypothèse serait que la mobilité du fer à la surface du substrat, probablement plus faible à basse température, ne serait pas suffisamment rapide pour renouveler les particules et ainsi compenser les effets de contamination des particules catalytiques par le carbone désordonné.

L'étude exploratoire visant à utiliser des précurseurs biosourcés afin de remplacer l'acétylène et le toluène, a montré qu'il était possible d'obtenir sur aluminium à basse température des tapis de NTC verticalement alignés à partir d'huile de camphre, d'isobutène et d'éthanol. Les NTC obtenus à partir de ces précurseurs biosourcés ont une qualité structurale légèrement meilleure par rapport à ceux obtenus avec l'acétylène. Le diamètre moyen des NTC dépend du précurseur utilisé : il est très proche de celui obtenu par utilisation de l'acétylène avec l'huile de camphre, et il est plus important dans le cas de l'emploi de l'isobutène et de l'éthanol. Cependant, les vitesses de croissance obtenues avec les précurseurs biosourcés (de l'ordre de 0,8 $\mu\text{m}/\text{min}$ au mieux) sont, à l'issue de cette étude de faisabilité, bien plus faibles que celles obtenues avec l'acétylène. C'est pour cela, qu'un compromis consistant à remplacer uniquement le toluène par un précurseur biosourcé tout en gardant l'acétylène, plus rapide à se décomposer, semble prometteur pour donner des résultats à court terme, d'après les premiers tests effectués.

Ce travail de thèse conduit à plusieurs perspectives à différents niveaux. En termes de compréhension des mécanismes de croissance des NTC, des analyses plus poussées, notamment par HRMET, EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy) ou DRX (Diffraction des Rayon X), sur les particules catalytiques, permettraient d'obtenir plus d'informations sur leur état structural. Mais pour aller plus loin, la mise en place d'analyses in situ devraient permettre d'avoir des informations supplémentaires sur l'état physique et structural de la particule pendant la synthèse, et ainsi de déterminer si les phénomènes d'oxydations observés au cours de nos analyses ex-situ ont lieu pendant la synthèse ou après refroidissement. Des dispositifs spécifiques permettant d'observer la croissance in-situ ont déjà été développés au laboratoire pour des synthèses de NTC alignés à plus haute température, et pourraient être adaptés à la croissance à basse température sur aluminium.

Conclusion générale et perspectives

D'autres perspectives ouvertes par ce travail sont déjà initiées. L'optimisation du procédé de synthèse CVD de NTC alignés sur aluminium développé au cours de ces travaux permet la production d'échantillons de tapis de NTC verticalement alignés utilisés pour les travaux de R&D actuellement en développement dans le cadre du laboratoire commun NawaLab. Les connaissances et le savoir-faire acquis sur les phénomènes physico chimiques à l'œuvre lors de la croissance des NTC alignés à basse température constituent un socle solide servant de base aux travaux (thèses) de ce laboratoire commun. Cela permet notamment l'utilisation des NTC alignés sur collecteur d'aluminium en les associant, par dépôt électrochimique, à des polymères conducteurs pour l'élaboration de dispositifs supercondensateurs innovants.

Le procédé de synthèse CVD développé à l'échelle du laboratoire, a ainsi déjà fait l'objet d'un transfert technologique vers Nawatechnologies pour le développement d'un prototype industriel qui permet de produire des tapis de NTC alignés sur substrat d'aluminium en configuration roll-to-roll.

Concernant l'étude prospective visant à réduire l'empreinte environnementale du procédé, en remplaçant les précurseurs carbonés actuels par des composés biosourcés, des précurseurs qui n'ont pu être testés lors de cette étude de faisabilité, comme l'éthylène et l'huile de térébenthine, ont aussi un potentiel intéressant pour une croissance à basse température. De plus et de façon plus générale, l'utilisation des précurseurs biosourcés testés au cours de ce travail de thèse nécessite une optimisation plus poussée au travers d'une étude paramétrique systématique afin de maximiser les hauteurs des tapis de NTC, à l'image de l'approche réalisée en utilisant les précurseurs actuels. De plus, les premières expériences avec ces précurseurs n'ont pas montré de signe de saturation des hauteurs, ce qui serait à confirmer avec des expériences plus longues.

Annexes

Annexe 1 : Etude paramétrique sur le substrat d'aluminium C60

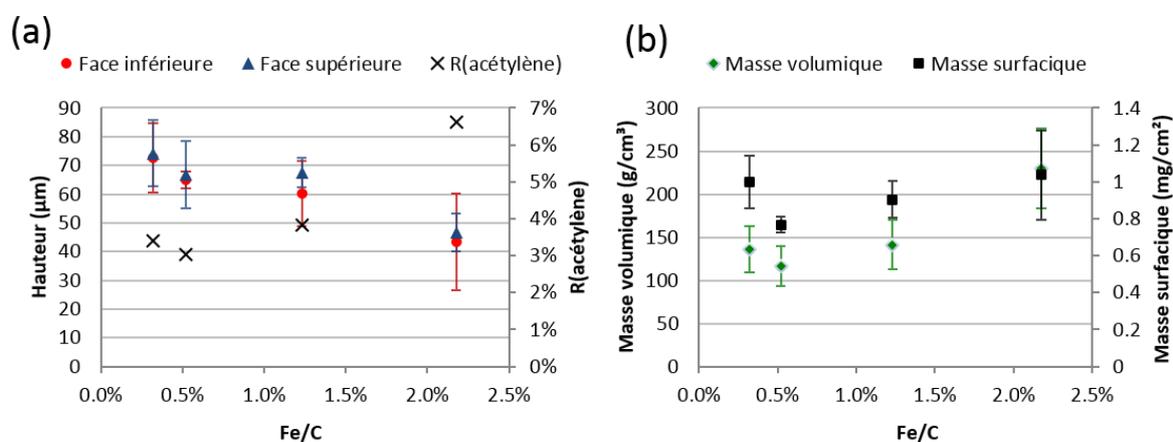


Figure 104 : Influence du rapport Fe/C sur (a) la hauteur des NTC verticalement alignés et le rendement de conversion de l'acétylène ; (b) la masse de NTC produite

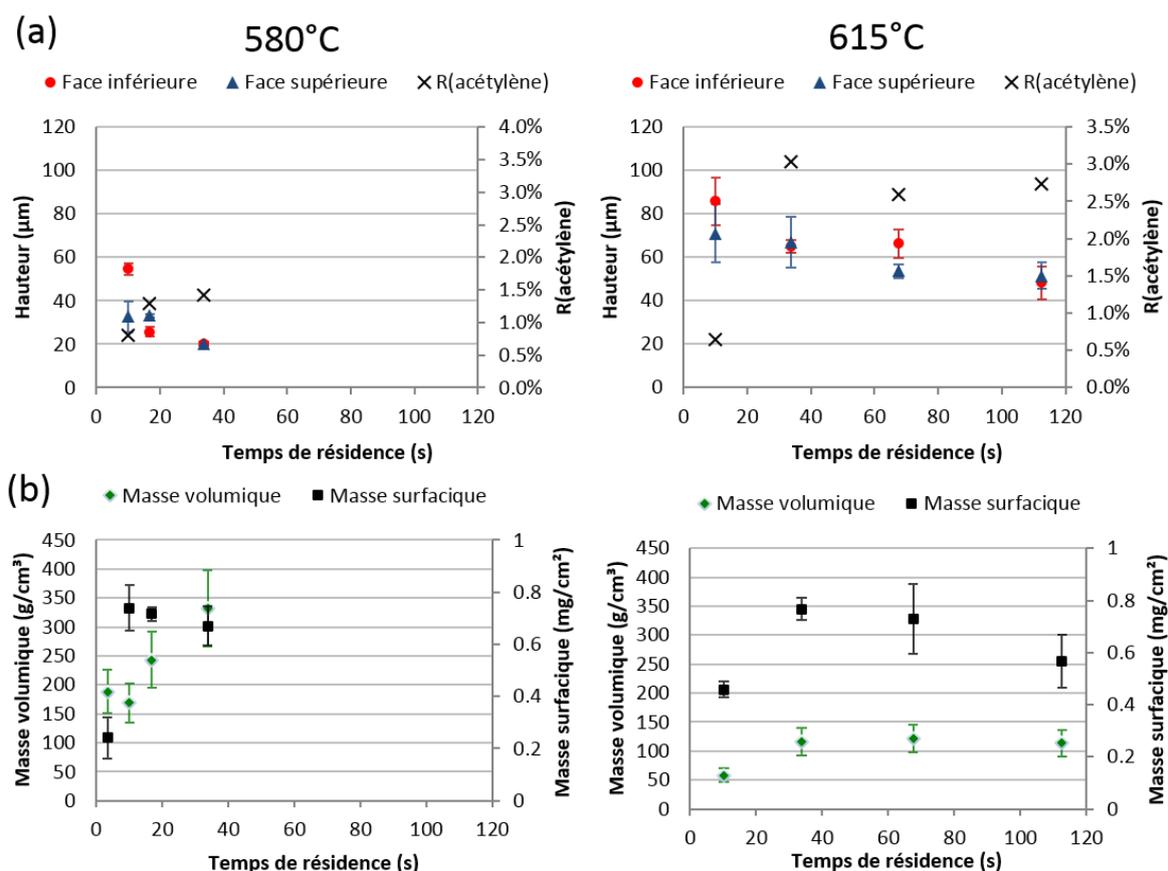


Figure 103 : Influence du temps de résidence sur (a) la hauteur des NTC verticalement alignés et le rendement de conversion de l'acétylène ; (b) la masse de NTC produite

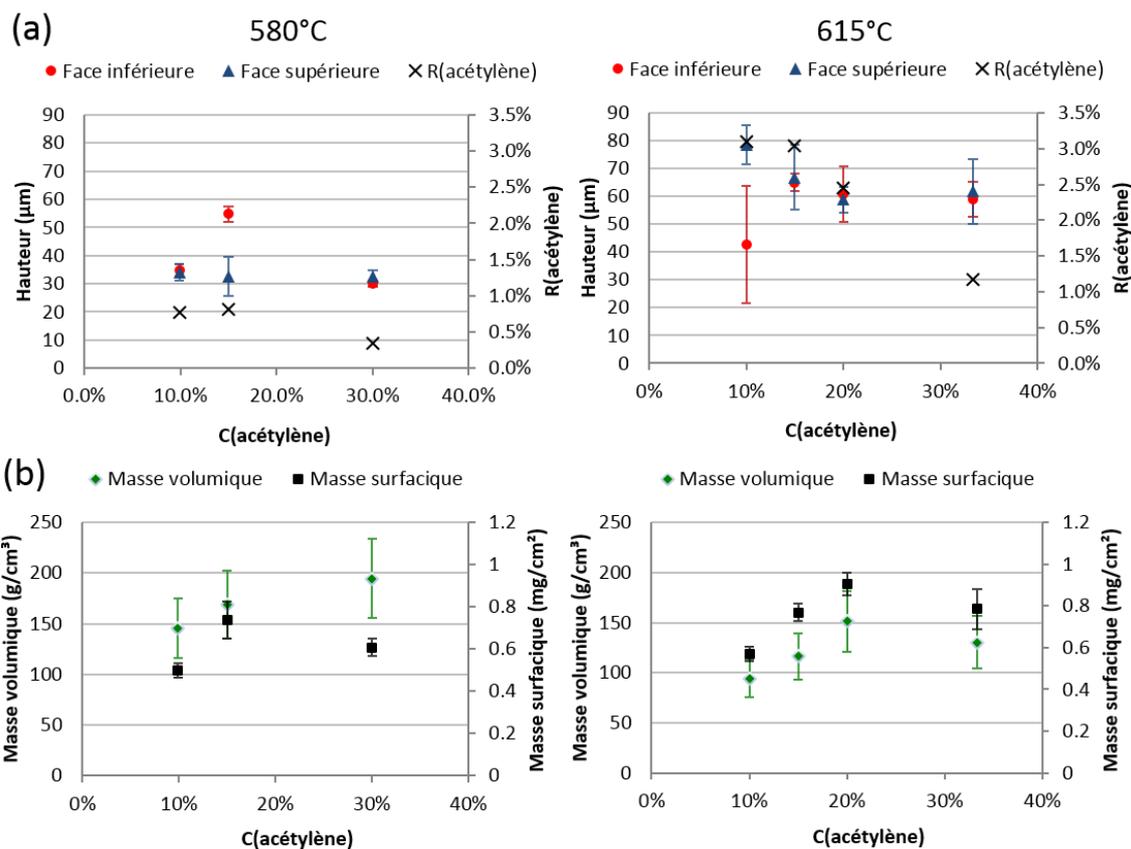


Figure 105: Influence du taux en acétylène sur (a) la hauteur des NTC verticalement alignés et le rendement de conversion de l'acétylène ; (b) la masse de NTC produite

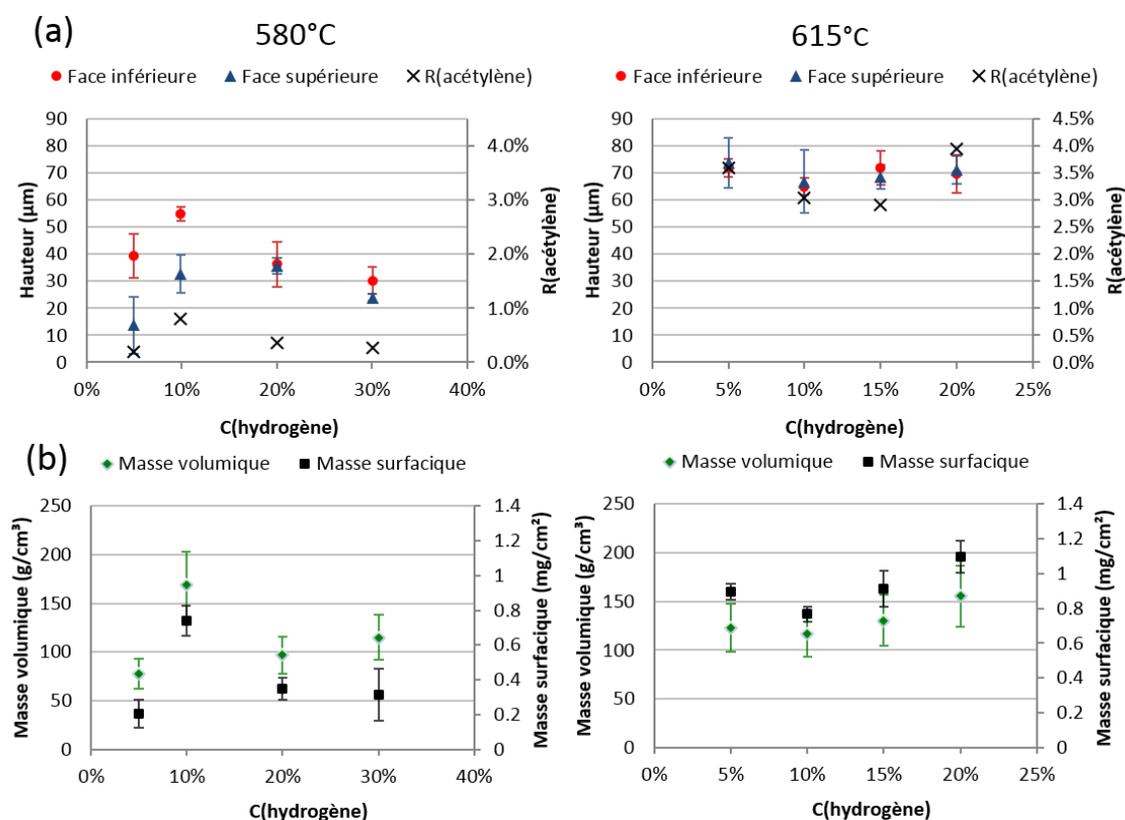


Figure 106 : Influence du taux en hydrogène sur (a) la hauteur des NTC verticalement alignés et le rendement de conversion de l'acétylène ; (b) la masse de NTC produite

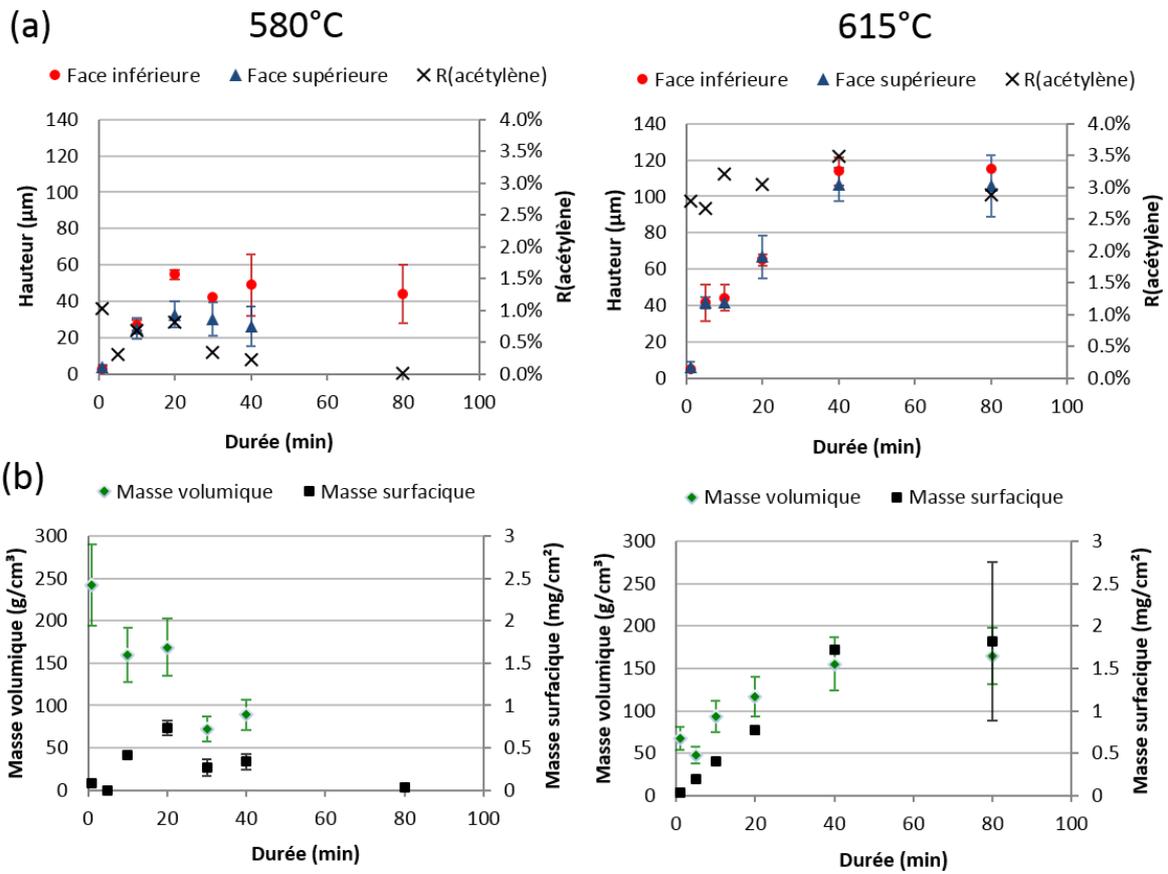


Figure 107 : Influence de la durée de synthèse sur (a) la hauteur des NTC verticalement alignés et le rendement de conversion de l'acétylène ; (b) la masse de NTC produite

Annexe 2 : Spectres XPS du bore sur le substrat d'aluminium So95

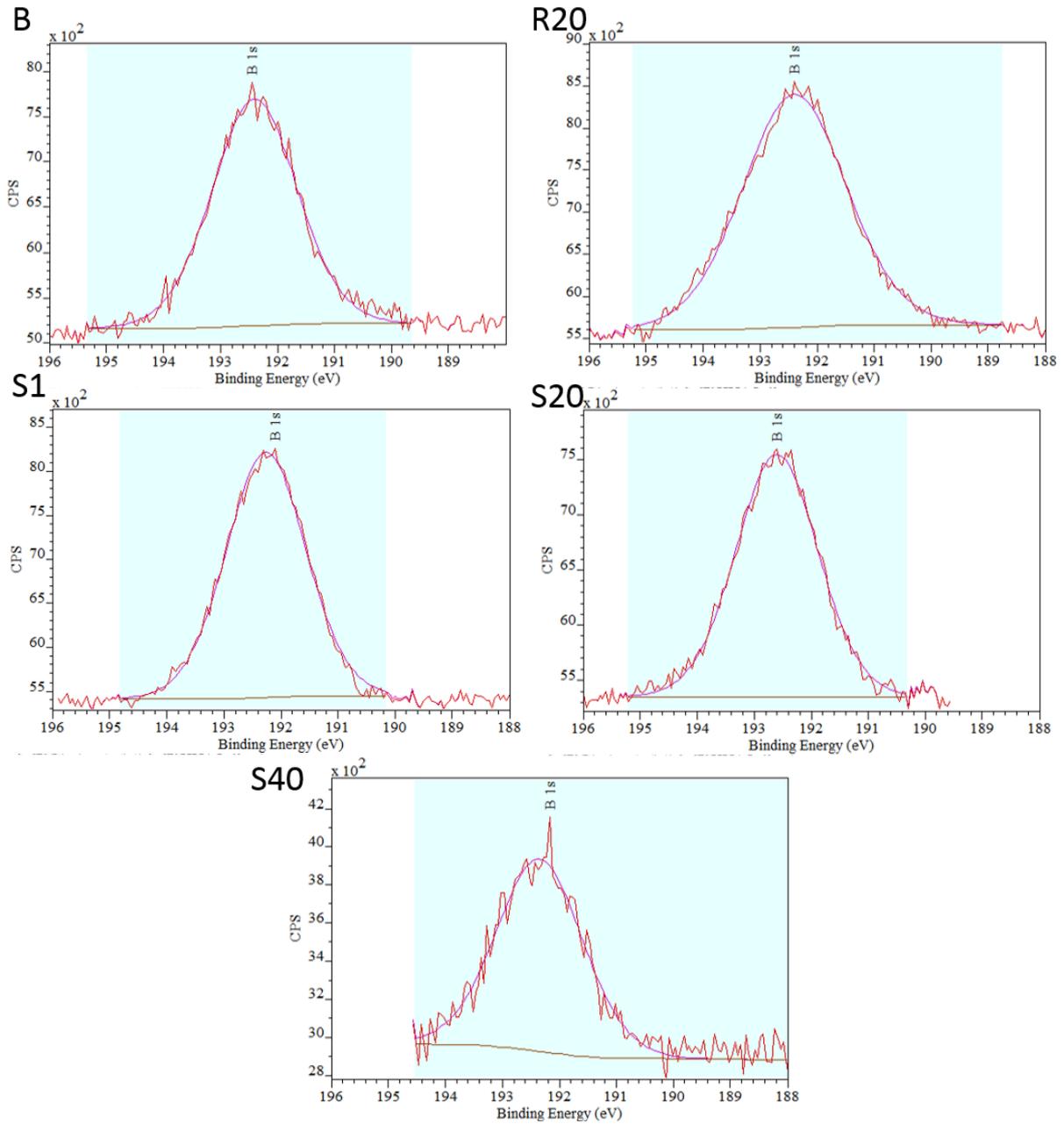


Figure 108: Spectres XPS du Bore sur les échantillons de So95

Annexe 3 : Profils GDOES complets

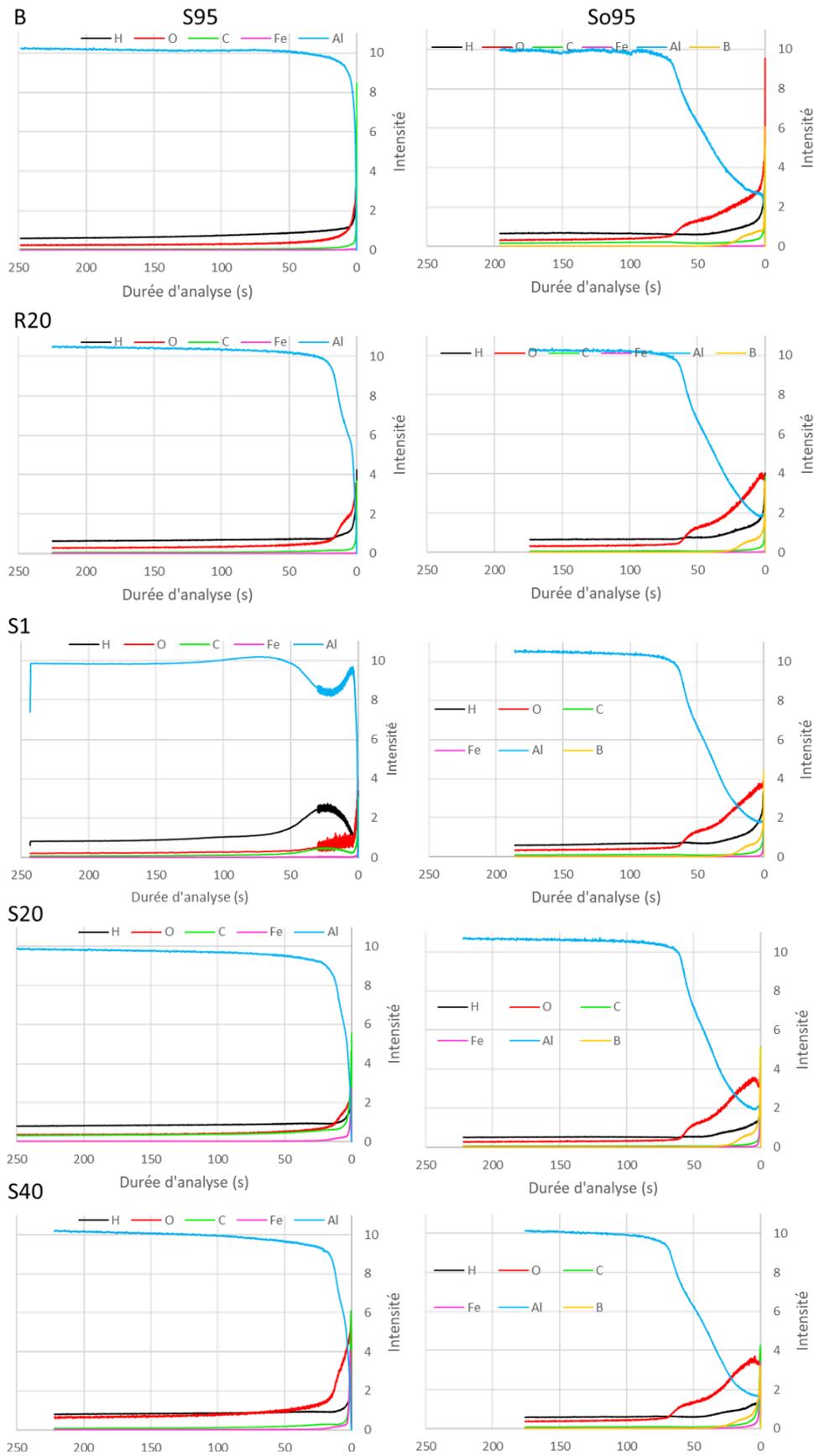


Figure 109: Profils GDOES complets

Titre : Développement et étude de la synthèse par CVD à basse température de nanotubes de carbone alignés sur substrat d'aluminium

Mots clés : Nanotubes de carbone verticalement alignés, Dépôt chimique en phase vapeur, Substrat en aluminium, Supercondensateurs

Les supercondensateurs, basés sur des cycles rapides de charge/décharge d'ions, sont une solution intéressante pour répondre à la problématique du stockage d'énergie. Les nanomatériaux carbonés, couplés ou non à des matériaux actifs, présentent des potentialités en tant qu'électrode comparativement au carbone activé couramment utilisé. Dans le cadre d'un laboratoire commun, le CEA, Nawatechnologies et les universités de Tours et Cergy, cherchent à développer des électrodes plus efficaces mettant en œuvre des tapis de nanotubes de carbone verticalement alignés (VACNT) sur collecteur d'aluminium. C'est dans ce contexte que se situe ma thèse CIFRE avec comme objectif le développement et la compréhension de la croissance de nanotubes alignés sur feuille d'aluminium par une méthode de dépôt chimique en phase vapeur (Chemical Vapor Deposition (CVD)) assistée par aérosol. Au démarrage de ma thèse, cette technique était maîtrisée par le LEDNA (UMR-NIMBE), mais seulement pour des températures relativement élevées (>800°C). L'enjeu était donc d'étendre cette méthode pour répondre à l'utilisation de l'aluminium comme substrat, ce qui nécessitait un abaissement de la température de croissance des VACNT au-dessous du point de fusion de l'Al (660°C). Dans ce cas, les précurseurs catalytiques et carbonés utilisés à plus haute température ne se décomposent pas efficacement, c'est pourquoi il a été nécessaire d'ajouter deux composés : l'hydrogène qui favorise la décomposition du précurseur catalytique et l'acétylène dont la décomposition thermique et catalytique est plus favorable à basse température. La thèse est structurée autour de trois axes : l'optimisation du procédé de synthèse, la compréhension des mécanismes de croissances et une étude visant à remplacer l'acétylène par des précurseurs biosourcés.

Title : Development and study of CVD synthesis at low temperature of aligned carbon nanotubes on aluminum substrate

Keywords : Vertically aligned carbon nanotubes, Chemical vapor deposition, Aluminium foil, Supercapacitor

Supercapacitors, with fast charge / discharge cycles, represent an interest for energy storage. Carbon nanomaterial have a great potential as electrode as compared to common activated carbon based electrodes. CEA, Nawatechnologies, university Tours and Cergy develop electrodes based on vertically aligned carbon nanotubes (VACNT) on aluminium substrate in a joint laboratory. In this context, the aim of my thesis is to develop and understand the growth of VACNT on aluminum foil by aerosol assisted Chemical Vapor Deposition (CVD). At the beginning of my thesis, this technique was mastered by the LEDNA (UMR-NIMBE), but only for relatively high temperatures (>800°C). The challenge was therefore to extend this method to respond to the use of aluminium as a substrate, which necessitated a lowering of the growth temperature of VACNT below the melting point of Al (660°C). In this case, the catalytic and carbonaceous precursors used at higher temperatures do not decompose effectively, so it was necessary to add two compounds : hydrogen which increases decomposition of the catalyst precursor and acetylene with a catalytic and thermal decomposition more favorable around 600° C. Therefore, the approach in this work is first to identify the most relevant synthesis parameters to reach VACNT growth at such a low temperature by varying them and analyzing subsequently the products obtained. Moreover, attention is paid on study of Al surface before growth or during the initial steps of VACNT growth, and of CNT / Al interface to understand VACNT formation mechanisms at lower temperatures.