

Université du Québec
INRS-Énergie, Matériaux et Télécommunications

**Étude de la synthèse et de la fonctionnalisation à l'azote du
noir de carbone assistée par plasma pour des applications dans
le domaine des piles à combustible**

Par
Nicholas Larouche

Thèse présentée pour l'obtention
du grade de Philosophiae doctor (Ph.D.)
en sciences de l'énergie et des matériaux

Jury d'évaluation

Présidente du jury et Examinatrice interne	Professeur Ana Tavares, INRS-EMT
Examineur externe	Professeur Jean-Luc Meunier Département de génie chimique Université Mc Gill
Examineur externe	Professeur Jean Hamelin Département de physique UQTR-IRH
Examineur interne	Professeur Mohamed Mohamedi, INRS-EMT
Directeur de recherche	Professeur honoraire Barry Stansfield, INRS-EMT

Résumé

Le noir de carbone (NC) est un nanomatériau qui a beaucoup d'application dans notre société. L'application qui nous intéresse dans cette thèse est celle de support de catalyseur dans les piles à combustible à membrane échangeuse de proton (PEMFC). La structure du NC a une influence importante sur l'activité et la stabilité de la PEMFC. De plus, pour son utilisation dans les PEMFC à base de fer, le NC doit être fonctionnalisé avec de l'azote. Les principaux objectifs de cette thèse sont: 1) de produire un NC par les méthodes plasmas, 2) de contrôler la structure de ce NC en variant les paramètres de synthèse, 3) de fonctionnaliser ce NC à l'azote avec les procédés plasmas, 4) de tester des catalyseurs préparés à partir des NC produits et 5) de tester si les NC produits par plasma ont une bonne résistance à la corrosion.

Pour produire et fonctionnaliser in situ le NC, une torche plasma micro-onde est utilisée. Pour ce faire, l'éthylène (C_2H_4) ainsi que l'azote (N_2), l'ammoniac (NH_3) et l'acétonitrile (CH_3CN) sont utilisés avec l'argon et l'hélium. La torche plasma micro-onde permet de produire des NC qui possèdent une structure et une nanostructure particulière: tout dépendamment des conditions de synthèse, différents grades de NC sont produits. La fonctionnalisation in situ est limitée par les faibles temps de résidence dans le plasma; avec la fonctionnalisation in situ, une saturation du taux d'azote fixée est observée: en ordre d'efficacité, nous avons $CH_3CN > NH_3 > N_2$ (pour CH_3CN , 6 % at. N/C est obtenu). Sans utiliser de four lors de la fonctionnalisation in situ, les fonctions azotées fixées sur le NC sont des amines et des nitriles. L'utilisation d'un four lors de la fonctionnalisation in situ avec N_2 permet de modifier les types des fonctions chimiques d'azote fixées: à haute température, les azotes en insertion graphitique, les pyrroles et les pyridines sont favorisés.

La nanostructure des NC produits a été analysée par un grand nombre de techniques de caractérisation dont principalement, la spectroscopie Raman (SR): en outre, nous avons proposé un nouvel indicateur de graphitisation issu des spectres Raman pour caractériser la distorsion et l'interconnexion des cristallites et des plans de graphène dans les particules primaires de NC. L'étude de la nanostructure des NC est complétée par

l'imagerie par électron en transmission, par des analyses thermogravimétriques et par des isothermes d'adsorption d'azote.

Pour surmonter les limites de la fonctionnalisation in situ et pour tester une approche plus 'écologique', un réacteur plasma pour la fonctionnalisation ex situ des NC a été développé. Dans ce réacteur, le brassage du NC est assuré par des mouvements thermo-convectifs dans le gaz. En traitant un NC commercial (le N234), nous avons été en mesure d'insérer près de 13 % at. N/C à sa surface avec un plasma de N₂ (mélangé avec hélium). L'utilisation d'hélium (mélangé avec l'azote) est importante pour brasser le NC et pour former le plasma.

Des mesures de résistance à la corrosion ont été effectuées sur les NC à haute graphitisation produits par la torche micro-onde: la faible résistance à la corrosion des NC semble provenir de la présence de distorsions et de courbures dans les plans de graphène produits dans le plasma.

Les NC que nous avons produits et traités ont aussi été utilisés comme support de catalyseur dans les PEMFC à base de fer. Pour caractériser l'activité des catalyseurs produits, la méthode de l'électrode tournante a été utilisée et des mesures en pile ont aussi été effectuées. L'activité de nos catalyseurs est comparable aux bons catalyseurs déjà produits dans la littérature. Tout comme les catalyseurs produits à partir des NC commerciaux, les catalyseurs produits à partir de nos NC ne sont pas stables.

Étudiant

Directeur de recherche

Remerciements

L'auteur de cette thèse remercie : Dr. Frédéric Larouche, Dr. Olivier Smiljanic et Léonard Pelletier pour leur aide au laboratoire. Je remercie aussi les stagiaires d'été pour leur contribution originale : Mathieu Balmayer (développement du réacteur plasma ex situ), Emmanuel St-Aubin (paramétrisation du réacteur plasma ex situ) et Bouchra Hanna Ouatik (étude de la spectroscopie Raman). Je tiens aussi à remercier Jean-Pol Dodelet et son équipe et plus particulièrement Juan Herranz, Laurent Birry et Fanny Charreteur pour leur aide sur les mesures électro-catalytiques. Finalement, je remercie aussi Frederik T. Wagner de GM pour sa collaboration sur les études de résistance à la corrosion du NC et Jean-Philippe Masse pour les images de microscopie en transmission. Finalement, je remercie ma Famille pour leur soutien moral et mon directeur de thèse, Barry L. Stansfield, pour son soutien scientifique et son soutien moral. Je dédie cette thèse à mes Parents, c'est l'amour que vous avez eu pour moi qui est la fondation sur laquelle j'ai pu bâtir cette thèse.

Table des matières

Résumé	III
Remerciements	V
Table des matières	VI
Liste des figures	IX
Liste des tableaux	XIV
Liste des acronymes	XVI
Introduction	1
I.1 Historique et importance économique du NC	1
I.2 Structure générale et propriétés du NC	2
I.3 Les applications du noir de carbone	3
I.4 Enjeux de la synthèse et de la fonctionnalisation du NC avec les procédés plasmas	5
I.5 Objectifs et structure de la thèse	6
Chapitre 1	8
La synthèse du noir de carbone	8
1.1 Formation du NC	8
1.2 Structure nanométrique du NC	13
1.3 Procédés de synthèse commerciaux du NC	18
1.4 Procédés de synthèse par plasma du NC	22
1.5 Montage utilisé pour la synthèse du NC.....	25
Chapitre 2	32
La fonctionnalisation à l'azote du NC.....	32
2.1 Généralités sur la fonctionnalisation à l'azote du NC	32
2.1.1 Revue de la FS par les méthodes chimiques (humides et sèches)	33
2.1.2 L'utilisation des plasmas pour la FS (in situ et ex situ).....	34
2.2 La fonctionnalisation in situ à l'azote avec la torche TIAGO.....	38
2.3 La fonctionnalisation ex situ à l'azote du NC	40
2.3.1 Présentation du réacteur plasma.....	40
2.3.2 Formation du plasma.....	46
2.3.3 Dimension de la cavité de traitement et état de surface du creuset	52

2.3.4 Procédure de mélange et d'homogénéisation	53
Chapitre 3.....	54
Les techniques de caractérisation.....	54
3.1 La spectroscopie des photo-électrons par rayons X (XPS)	55
3.2 La microscopie électronique en transmission (MET)	59
3.3 Le microscope électronique à balayage (MEB)	60
3.4 Les isothermes d'adsorption d'azote (IAA)	61
3.5 L'analyse thermogravimétrique (ATG).....	64
3.6 La diffraction des rayons X (XRD).....	66
3.7 La spectroscopie Raman (SR)	69
3.8 Spectroscopie optique	74
Chapitre 4.....	75
Les résultats pour la synthèse et la fonctionnalisation du NC	75
4.1 Analyse du rayonnement émis par le plasma	75
4.2 La structure du NC produit.....	79
4.2.1 La structure des agrégats	79
4.2.2 La nanostructure des particules primaires (PP)	83
4.2.3 Présence d'une fraction volatile	90
4.3 Paramétrisation de la torche TIAGO pour la synthèse du NC	95
4.3.1 Effet de l'utilisation d'un four	95
4.3.2 Effet de la puissance dans le plasma	101
4.3.3 Effet du débit de gaz plasmagène	105
4.3.4 Effet du type du gaz plasmagène (Ar ou He)	107
4.3.5 Effet de la concentration du précurseur de carbone (éthylène)	109
4.3.6 Effet de l'utilisation de précurseur oxygéné dans la torche TIAGO	110
4.4 Fonctionnalisation in situ à l'azote du NC	114
4.4.1 Fonctionnalisation in situ avec N ₂	114
4.4.2 Fonctionnalisation in situ avec NH ₃	120
4.4.3 Fonctionnalisation in situ avec acétonitrile	121
4.5 Fonctionnalisation ex situ à l'azote du noir de carbone	124
4.5.1 Effet du type de NC et de la localisation après le traitement.....	124
4.5.2 Pression et composition des gaz dans l'enceinte	128
4.5.3 Temps de traitement, température de traitement et masse traitée.....	129
4.5.4 Nombre de traitements successifs.....	131

4.5.5 Effet du traitement plasma ex situ sur la nanostructure du NC	134
4.6 Conclusion	135
Chapitre 5	137
Applications des NC pour les piles à combustible à membrane échangeuse de protons	137
5.1 Introduction à la pile à combustible à base de catalyseurs nobles.....	137
5.1.1 Le fonctionnement et les composantes d'une PEMFC	137
5.1.2 Les problématiques entourant les PEMFC à base de métaux nobles.....	142
5.2 Introduction à la PEMFC à base de fer.....	147
5.2.1 Les catalyseurs à base de fer.....	147
5.2.2 Les problématiques entourant les PEMFC à base de fer	149
5.3 Résultats pour la synthèse avec la torche TIAGO d'un NC résistant à la corrosion pour les PEMFC à base de platine.....	150
5.4 Résultats pour le développement des catalyseurs à base de fer à partir des NC produits par la torche TIAGO.....	156
5.5 La synthèse de catalyseurs à base de fer avec les NC traités par le réacteur plasma ex situ.....	166
5.6 Utilisation de la SR pour étudier la stabilité et l'activité des catalyseurs à base de fer produit à partir de porphyrines de fer	168
Conclusions et perspectives	173
Appendice A - Introduction à la spectroscopie Raman des matériaux carbonés	180
A.1 Introduction à la spectroscopie Raman.....	180
A.2 Revue de la littérature sur les des indicateurs de graphitisation.....	188
A.3 Introduction d'un nouvel indicateur de graphitisation L_{eq}	195
A.4 Démonstration de la validité du nouvel IG (L_{eq})	196
A.5 L'utilisation de plusieurs indicateurs de graphitisation pour étudier les nanomatériaux carbonés	202
Appendice B: Synthèse des catalyseurs non-nobles et procédure pour les mesures électrochimiques.....	206
B.1 Synthèse des catalyseurs non-nobles	206
B.1.1 Adsorption de l'acétate de fer	206
B.1.2 Activation thermique du catalyseur.....	206
B.2 Procédure pour les mesures électrochimiques	207
B.2.1 La méthode de l'électrode à disque tournant	207
B.2.2 La méthode de l'électrode à disque tournant à anneau	208
B.2.3 Les mesures en pile : les courbes de polarisation.....	209
Liste des références	212

Liste des figures

Figure I.1 : Structure hiérarchique du NC: de gauche à droite, nous avons respectivement les PP, les agrégats et les agglomérations	2
Figure 1.1 : Illustration de la croissance du NC pour différentes densités de germes initiaux (lignes a à c) et pour différentes étapes de croissance (étapes 1 à 4).....	10
Figure 1.2 : Diagramme d'équilibre de CH ₄ en fonction de la température [13]	11
Figure 1.3 : Chemin de formation des fullerènes et des NC (ou suie) [15]	12
Figure 1.4 : Schématisation d'un plan de graphène, d'un domaine graphitique (cristallites avec empilement ABA) et d'un domaine turbostratique	14
Figure 1.5 : Configuration des cristallites turbostratique dans les PP du NC (modèle de Heidenreich, Hess et Ban (1968) [16])	14
Figure 1.6 : Modèle de J.-B. Donnet de la nanostructure de la surface d'une PP [18].....	15
Figure 1.7 : Schématisation de la signification physique du paramètre L ₂ (schématisation d'une cristallite turbostratique distordue [21]).....	16
Figure 1.8 : Schématisation d'une nanostructure très distordue [19]	17
Figure 1.9 : Analyse MET de PP (A) provenant du procédé fournaise et (B) provenant du procédé noir d'acétylène	17
Figure 1.10 : Réacteur fournaise à écoulement turbulent pour produire le NC	19
Figure 1.11 : Schéma de la torche plasma micro-onde utilisée (TIAGO)	27
Figure 1.12 : Grossissement sur l'applicateur de champ électromagnétique.....	28
Figure 1.13 : Schématisation du plasma lors de la production de NC (pas à l'échelle)	31
Figure 2.1 : Différents types et catégories de réacteur de traitement par plasma ex situ...	36
Figure 2.2 : Schéma du montage utilisé pour la fonctionnalisation ex situ	41
Figure 2.3 : Schématisation de la zone de traitement et du principe de formation du plasma et de brassage du NC	41
Figure 2.4 : Illustration de la formation de grains de différentes dimensions au fond du creuset due au brassage thermo-convectifs	43
Figure 2.5 : Exemple de configuration de convection de type spirale, hexagonale et mixte [79] et de type spirale chaotique défectueuse [80] (en noir et en blanc, on a respectivement les champs de vitesse du fluide positive et négative)	44
Figure 2.6 : Exemple d'organisation des grains de NC au fond du creuset.....	44
Figure 2.7 : Images montrant l'évolution du volume du plasma à cathode creuse d'hélium et d'argon en fonction de la pression	48
Figure 2.8 : Images du réacteur plasma pour le traitement ex situ du NC (version finale)	51
Figure 3.1 : Fonctions chimiques azotées présentes dans les matériaux carbonés [83]...	56

Figure 3.2 : Exemple de spectre XPS pour le graphite polycristallin	56
Figure 3.3 : Forme du pic XPS avec une distribution d'atomes homogène en profondeur	57
Figure 3.4 : La classification des IAA selon le IUPAC [87].....	61
Figure 3.5 : Exemple de thermogramme pour le Vulcan XC72.....	65
Figure 3.6 : Intensité relative et forme des pics de diffraction pour le carbone (a) turbostratique et (b) graphitique [19]	67
Figure 3.7 : Exemple de spectre Raman pour un NC (avec déconvolution).....	70
Figure 3.8 : Schématisation des différences entre L_a et L_{eq}	72
Figure 4.1 : Spectre du rayonnement émis par la torche TIAGO après 10 min.....	76
de fonctionnement avec 10 et 200 sccm de C_2H_4	76
Figure 4.2 : Spectre de rayonnement émis par le plasma lors de la fonctionnalisation in situ du NC avec l'acétonitrile.....	78
Figure 4.3 : Analyse MEB de la structure générale du NC produit par la TIAGO.....	80
Figure 4.4 : Analyse MET de la structure générale des agrégats	80
Figure 4.5 : Analyse MET de la structure générale des agrégats avec FGF	82
Figure 4.6 : Exemple de cliché de diffraction pour le NC produit par la torche TIAGO .	83
Figure 4.7 : Image MET des PP classiques à organisation concentrique (échelle = 5 nm)	84
Figure 4.8 : Image MET de PP de type microporeuse	85
Figure 4.9 : Image MET de PP de type noir d'acétylène	86
Figure 4.10 : Image MET de PP de type FGF.....	88
Figure 4.11 : Image MET de PP à faible niveau d'organisation	89
Figure 4.12 : Spectres Raman obtenus avec différents facteurs de transmission pour un NC contaminé (échantillon 200He).....	94
Figure 4.13 : Mesures ATG (ainsi que les dérivés) pour l'échantillon 200He contaminé (lignes en trait tireté) et pour le même NC après le Traitement 3 (lignes en trait plein) ..	94
Figure 4.14 : Image MEB d'agrégats produits dans la TIAGO avec un four à 950 °C ...	96
Figure 4.15 : Les images TEM pour un NC produit avec un four et recueilli devant le four	97
Figure 4.16 : Caractérisation de l'effet d'un four sur la résistance à l'oxydation des NC en comparaison au Vulcan XC-72	99
Figure 4.17 : Les images TEM pour l'échantillon 200He produit avec un four (mais recueilli après le four) montrant différents types de PP	100
Figure 4.18 : Résultats des analyses ATG pour trois échantillons produits à 3 puissances différentes dans le plasma	101

Figure 4.19 : Les images TEM pour un même échantillon produit à différentes puissances dans le plasma (500 W et 900 W).....	103
Figure 4.20 : Spectres Raman pour les NC produit avec 3 puissances différentes.....	104
Figure 4.21 : Analyse ATG pour 2 échantillons produits avec 2 débits d'hélium.....	106
Figure 4.22 : Thermogrammes obtenus pour 2 NC produits sous argon et sous hélium.	108
Figure 4.23 : Images MET montrant les PP à haute graphitisation produites sous argon	108
Figure 4.24 : Analyse ATG de différents NC produits avec différentes concentrations d'éthylène (10 sccm, 50 sccm, 80 sccm et 200 sccm) avec une balance d'hélium.....	109
Figure 4.25 : Analyse MET des PP de type microporeuse produites (A) et (B) avec acétone et (C) et (D) avec isopropanol (échelle=2 nm pour (B), (C), (D)).....	111
Figure 4.26 : Analyse MET du NC produit avec un mélange d'éthylène et d'acétone : (A) FGF dans le NC et (B) agrandissement sur un FGF (échelle=5 nm).....	112
Figure 4.27 : Analyse Raman du NC produit avec un mélange d'éthylène et d'acétone	113
Figure 4.28 : Effet de la concentration relative de N_2/C_2H_4 sur le taux de fonctionnalisation in situ du NC produit sans four	115
Figure 4.29 : Exemple de survol XPS pour un NC fonctionnalisé avec N_2	116
Figure 4.30 : Bande N1s obtenue par XPS pour un NC fonctionnalisé par N_2 sans four	117
Figure 4.31 : Étude de l'effet de la température du four sur les fonctions azotées à la surface du NC (avec N_2) à 500 W dans Ar	118
Figure 4.32 : Évolution des principaux types de fonctions azotées en fonction de la température du four lors de la synthèse et de la fonctionnalisation à 500 W dans Ar.....	119
Figure 4.33 : Bande N1s obtenue pour la fonctionnalisation in situ avec NH_3 (sans four)	121
Figure 4.34 : Spectre XPS pour le NC produit sans éthylène avec CH_3CN dans le guide d'onde (2500 sccm de gaz porteur): (A) survol, (B) bande N1s et (C) bande N1s après le traitement thermique 2	123
Figure 4.35 : Taux de fonctionnalisation mesurés sur le bouchon et au fond du creuset après un traitement de 1 h pour différents NC	126
Figure 4.36 : Taux de fonctionnalisation obtenus pour le N234 avec plusieurs traitements successifs du NC recueilli sur le bouchon après chaque traitement	132
Figure 4.37 : Spectre XPS pour un NC avec 13 % at. N/C : (A) survol et (B) bande N1s	133
Figure 5.1 : Schéma du principe de la PEMFC [5].....	138
Figure 5.2 : Schéma du principe de la compartiment cathodique [5]	138
Figure 5.3 : Courbe de polarisation I-V (courant-tension) d'une PEMFC	141
Figure 5.4 : Composition des chaînes composant le Nafion (acide perfluorosulfonique)	142

Figure 5.5 : Différents modèles du site catalytique à base de fer.....	148
Figure 5.6 : Comparaison des spectres Raman pour GMS2 et pour Vulcan XC-72.....	151
Figures 5.7 : Analyse MET des échantillons GMS1, GMS2 et Vulcan XC-72.....	152
Figure 5.8 : Résultats des mesures galvanostatiques pour l'étude de la résistance à la corrosion des supports de carbone dans les PEMFC.....	154
Figure 5.9 : Mesures ATG pour l'oxydation de GMS1, GMS2 et V (Vulcan XC-72)...	155
Figure 5.10 : Caractérisation de l'activité catalytique par RDE (H_2SO_4 saturée avec O_2) de 200He pour 2 temps de pyrolyse sous NH_3 (5 et 30 min): (A) sans rotation de l'électrode et (B) avec rotation de l'électrode (1500 rpm).....	159
Figure 5.11 : V_{pr} en fonction de la perte de masse pour 2 séries de catalyseurs produit à 1000 °C sous NH_3 à partir des échantillons 200He et 200He+Traitement.....	160
Figure 5.12 : V_{pr} en fonction de la perte de masse pour 3 séries de catalyseurs produit sous NH_3 : (A) V_{pr} moyenné sur le premier cycle et (B) V_{pr} moyenné sur le dernier cycle	161
Figure 5.13 : (A) Courbes de polarisation et (B) courbes de stabilité pour le catalyseur produit avec 200He + CH_3CN	163
Figure 5.14 : (A) Courbes de polarisation et (B) courbes de stabilité pour le catalyseur produit avec 10He	164
Figure 5.15 : Classifications Raman obtenues pour les catalyseurs produits avec des concentrations massiques de 15, 30, 66 et 90 % de porphyrines dans le N330	170
Figure A.1 : Spectre Raman complet à température ambiante pour le silicium cristallin ayant un mode de vibration actif à 520 cm^{-1} [133]	180
Figure A.2 : À gauche, zone de Brillouin du graphène, à droite, relation de dispersion (A) pour les états vibrationnels et (B) pour les états électroniques du graphène [97].....	182
Figure A.3 : À gauche, géométrie de vibration du mode E_{2g} (mode G) dans le plan de graphène et à droite, celui du mode A_{1g} (mode D).....	184
Figure A.4 : Spectre Raman pour le HOPG avec différents lasers (en noir à 788 nm, en rouge à 632 nm, en vert à 514,5 nm et en bleu à 488 nm)	184
Figure A.5 : Spectre Raman pour le noir d'acétylène avec différents laser (en noir à 788 nm, en rouge à 632 nm, en vert à 514,5 nm et en bleu à 488 nm)	185
Figure A.6 : Trajectoire de graphitisation des matériaux carbonés (la largeur à mi-hauteur de la bande 2D en fonction de la largeur à mi-hauteur de la bande G) [138]	192
Figure A.7 : Le rapport des hauteurs de la bande D et de la bande G en fonction de L_a (deux régimes distincts) [97].....	192
Figure A.8 : (a) et (b) Spectre Raman pour le graphite et le graphène et (c) variation de la forme et de la position de la bande 2D en fonction du nombre de plans empilés en ordre AB [167].....	193

Figure A.9 : Schématisation (A) d'un petit plan de graphène droit, (B) de deux plans de graphène droits interconnectés et (C), de trois plans de graphène droits interconnectés.	193
Figure A.10 : Schématisation, à gauche, d'une petite cristallite et à droite, d'une cristallite faiblement distordue.....	196
Figure A.11 : Les spectres Raman de différents échantillons à 514.5 nm [96]	198
Figure A.12 : Analyse METHR d'une particule primaire (A) de N234, (B) d'ACB, (C) de S3B et (D) de SPLi	200
Figure A.13 : Analyse METHR (A) de PXE2, (B) de S2 et (C) de Fe1 (échelle=2 nm)	201
Figure A.14 : Classification des indicateurs de graphitisation: L_{eq} en fonction de Δw_{2D}^{-1}	203
Figure A.15 : Classification des indicateurs de graphitisation: L_{eq} en fonction de Δw_D^{-1}	203

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Éléments de structure (ou niveaux d'organisation) du NC et paramètres de caractérisation.....	3
Tableau I.2 : Paramètres de structure du NC et propriétés influencées	3
Tableau I.3 : Différents secteurs de l'industrie du NC.....	4
Tableau 1.1 : Sommaire des différents régimes de croissance des NC.....	11
Tableau 1.2 : Comparaison des procédés commerciaux de production du NC.....	21
Tableau 1.3 : Comparaison des avantages et désavantages pour différentes technologies de production du NC	25
Tableau 1.4 : Conditions et paramètres de fonctionnement du réacteur	29
Tableau 3.1 : Principaux outils de caractérisation utilisés	54
Tableau 3.2 : Conditions des mesures ATG.....	66
Tableau 3.3 : Indicateurs de graphitisation utilisés dans cette thèse.....	71
Tableau 3.4 : Caractéristiques des bandes utilisées pour la déconvolution à 514,5 nm....	74
Tableau 4.1 : Résultats obtenus pour les surfaces spécifiques BET et les taux de perte de masse lors de différents traitements thermiques (échantillon 200He)	92
Tableau 4.2 : Résumé des surfaces spécifiques BET pour un NC produit avec et sans four	98
Tableau 4.3 : Les surfaces spécifiques BET et les taux de conversion en fonction de la puissance dans le plasma.....	102
Tableau 4.4 : Les surfaces spécifiques et les taux de conversion pour différents débits d'hélium dans le cœur du plasma.....	105
Tableau 4.5: Les surfaces spécifiques et les taux de conversion	110
pour différents débits d'hélium dans le cœur du plasma.....	110
Tableau 4.6 : Concentrations relatives de N ₂ /C ₂ H ₄ utilisées dans la torche TIAGO	114
Tableau 4.7 : Taux de fonctionnalisation par XPS pour différentes concentrations d'éthylène dans le cœur du plasma (CH ₃ CN porté par 2500 sccm d'He).....	122
Tableau 4.8 : Taux de fonctionnalisation par XPS pour différentes concentrations d'éthylène dans le cœur du plasma (CH ₃ CN porté par 600 sccm d'He).....	122
Tableau 4.9 : Présentation des NC traités dans le réacteur ex situ.....	125
Tableau 4.10 : Effet de la concentration d'azote sur le taux fonctionnalisation du N234	128
Tableau 4.11 : L'effet de la température au fond du creuset sur le taux de fonctionnalisation du N234	129
Tableau 4.12 : Effet du temps de traitement sur le taux de fonctionnalisation du N234	130

Tableau 5.1 : Cibles du DOE pour les PEMFC à base de métaux nobles [107].....	143
Tableau 5.2 : Distribution des coûts des PEMFC à 2 niveaux de production en 2008 [107]	144
Tableau 5.3 : Principales problématiques pour la stabilité et la durabilité des PEMFC à catalyseur de platine.....	146
Tableau 5.4 : Conditions de synthèse pour 2 NC produits par la torche TIAGO	150
Tableau 5.5 : Résumé des caractérisations des propriétés physico-chimiques pour 2 NC produits par la torche TIAGO	151
Tableau 5.6 : Critères de la structure du NC pour obtenir des activités élevées pour les catalyseurs à base de fer.....	156
Tableau 5.7 : Principaux NC produits par la torche TIAGO à partir desquels des catalyseurs à base de fer sont produits	157
Tableau 5.8 : Deux catalyseurs de haute activité étudiés dans une PEMFC	162
Tableau 5.9 : Résumé des tests en pile pour deux catalyseurs.....	165
Tableau 5.10 : Résumé de tests préliminaires faits avec le réacteur plasma ex situ	167
Tableau 5.11 : Sommaire des caractérisations obtenues pour 2 catalyseurs produits avec 66 % massique de porphyrines de fer mélangée avec du NC sous argon ou sous NH ₃ [130].....	172
Tableau A.1 : Règles de conservation et principales bandes en SR pour le graphite	183
Tableau A.2 : Principales bandes Raman pour les matériaux carbonés à 514,5 nm.....	186
Tableau A.3 : Principales contributions de la littérature à l'étude des matériaux carbonés par SR et indicateurs de graphitisation	190
Tableau A.4 : Nanostructures de carbone étudiées par SR et par MET.....	197
Tableau A.5 : Comparaison des paramètres L _a et L _{eq} issus du Raman et du MET.....	199

Liste des acronymes

Noir de Carbone (NC)

ASTM (pour 'American Society for Testing and Materials')

Ultra-Violet (UV)

Particules Primaires (PP)

Piles à combustible à membrane échangeuse de proton (PEMFC pour 'Proton Exchange Membrane Fuel Cell')

Spectroscopie Raman (SR)

Institut National de la Recherche Scientifique (INRS)

Hydrocarbures Polyaromatiques (HPA)

Microscopie à effet tunnel (STM pour 'Scanning Tunneling Microscopy')

Radio Fréquence (RF)

Courant Continu (CC)

Feuillets Graphitiques Froissés (FGF)

Torche à Injection Axiale sur Guide d'Onde (TIAGO)

Fonctionnalisation des Surfaces (FS)

Spectroscopie des Photo-electrons par rayons X (XPS pour 'X-Ray Photoelectron Spectroscopy')

Microscopie Électronique en Transmission (MET)

Microscope Électronique à Balayage (MEB)

Isothermes d'Adsorption d'Azote (IAA)

Analyse ThermoGravimétrique (ATG)

Diffraction des Rayons X (XRD)

Brunauer-Emmett-Teller (BET)

Théorie de la fonctionnelle de densité non linéaire (NLDFE pour 'Non-Local Density Functional Theory')

Théorie de la fonctionnelle de densité des solides refroidis (QSDFE pour 'Quenched Solid Density Functional Theory').

Indicateurs de Graphitisation (IG)

General Motors (GM)

Département de l'Énergie Américain (DOE pour 'Department Of Energy')

PEMFC à base de fer (PEMFC-Fe)

Méthode de l'électrode à disque tournant (RDE, pour 'Rotary Disk Electrode')

Méthode de l'électrode à disque tournant à anneau (ou RRDE pour 'rotating ring disk electrode')

MET à Haute Résolution (METHR)

Electrode standard de calomel (SCE pour 'Standard Calomel Electrode')

Graphite pyrolytique hautement orienté (HOPG pour 'Highly Ordered Pyrolytic Graphite')

Introduction

Le noir de carbone (NC), de l'anglais 'carbon black', est le premier nanomatériau à avoir été produit à l'échelle industrielle. Macroscopiquement, le NC ressemble à une poudre noire qui est parfois mise en forme de granules. Les applications du NC sont nombreuses et nous entourent dans notre quotidien.

I.1 Historique et importance économique du NC

Les premières utilisations du NC remontent à plusieurs siècles et même à plusieurs millénaires avant Jésus Christ lorsque les Égyptiens, les Indiens et les Chinois l'utilisèrent comme un pigment d'encre pour l'écriture et la peinture. Ce n'est qu'après l'invention officielle de l'imprimerie au 15^{ième} siècle par l'allemand J. Gutenberg et la découverte des propriétés de renforcement du caoutchouc du NC par S.C. Mote, G. Percha et la compagnie Telegraph Works en 1904 que la demande mondiale en NC augmente. Le premier procédé de production à grande échelle du NC a été inventé en 1864 par J. K. Wright, un producteur d'encre de Philadelphie. En 1923, la première usine de production du NC a été mise en fonction aux États-Unis (Texas). Au milieu du 20^{ième} siècle, la production industrielle du NC a été modernisée et standardisée par l'introduction des normes ASTM (pour 'American Society for Testing and Materials'). Tout au long du 20^{ième} siècle, le NC a joué un rôle important pour le développement des pneumatiques et des transports [1]: en outre, il a permis d'augmenter la durée de vie des pneus de voiture de 5 000 km à 50 000 km et a permis aux avions d'atterrir sans danger (la pression exercée sur les pneus lors de l'atterrissage est énorme). Aujourd'hui, les pays industrialisés ont généralement leurs propres usines de production du NC. L'industrie du NC est étroitement liée à la présence de raffinerie de pétrole pour son approvisionnement en matières premières. En 2006, l'industrie du NC englobe un marché de plusieurs milliards de dollars avec une production annuelle de près de 8 millions de tonnes [2].

I.2 Structure générale et propriétés du NC

Tout comme le graphite, le NC est un matériau opaque (pour le rayonnement visible et ultra-violet (UV)), conducteur électrique et thermique et possède une bonne résistance mécanique et chimique. Comme montrée à la Figure I.1, la structure particulière du NC lui confère une porosité exceptionnelle et une grande surface de réaction par unité de masse : le NC possède une structure hiérarchique composée de l'agglomération d'agrégats de particules primaires (PP) quasi-sphériques de diamètres nanométriques [3]. La structure du NC est caractérisée par la présence de pores entre les agglomérations, entre les agrégats, entre les PP et parfois même à la surface et à l'intérieur des PP.

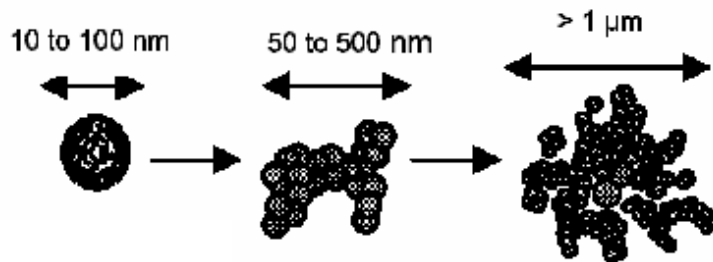


Figure I.1 : Structure hiérarchique du NC: de gauche à droite, nous avons respectivement les PP, les agrégats et les agglomérations

Les propriétés structurales fondamentales du NC sont : le diamètre des PP, la nanostructure (ou graphitisation) des PP, la longueur et la géométrie des agrégats, la porosité et sa composition chimique. Le niveau de structure est un paramètre qui caractérise la longueur des agrégats (ou le nombre de PP par agrégat) et leur géométrie (type d'embranchement). Les propriétés physico-chimiques du NC dépendent de la structure et de la composition du NC qui à leur tour dépendent du type du procédé de fabrication et des conditions de synthèse utilisées. La réactivité du NC dépend de sa surface spécifique et de la graphitisation ou cristallinité des PP: quand la graphitisation des PP augmente, la densité de défauts à la surface du NC diminue et la réactivité diminue. Le Tableau I.1 présente les paramètres de structure importants pour les 3 niveaux d'organisation du NC présentés à la Figure I.1. Le Tableau I.2 présente quelques exemples de liens entre les paramètres structuraux et les propriétés du NC.

Tableau I.1 : Éléments de structure (ou niveaux d'organisation) du NC et paramètres de caractérisation

<i>Éléments de structure</i>	<i>Dimension typique (nm)</i>	<i>Principaux paramètres de caractérisation de l'élément de structure</i>
Particules primaires (PP)	10-100	Diamètre moyen, porosité et nanostructure (graphitisation), composition chimique de surface et de volume et morphologie (texture)
Agrégats	50-500	Niveau de structure, porosité et morphologie
Agglomérations	>1000	Taille, niveau de compaction et de cohésion des agrégats, poudre ou granule, porosité

Tableau I.2 : Paramètres de structure du NC et propriétés influencées

<i>Paramètres de structure</i>	<i>Propriétés influencées</i>
Diamètre moyen des PP (pour un même niveau de structure)	Un diamètre plus faible entraîne 1) une augmentation de la surface spécifique, 2) une augmentation de l'absorption des UV, 3) une augmentation de la couleur ou de la teinte du pigment et 4) une augmentation de la viscosité du NC.
Nanostructure des PP (graphitisation)	Affecte les propriétés de surface: morphologie, absorption, surface spécifique et porosité des PP. Affecte la résistance thermique, électrique et chimique des NC ¹ . La présence de porosité diminue la densité des PP et forme des canaux.
Composition chimique des PP	Affecte les propriétés de la surface du NC (polarité, absorptivité, dispersion). Par exemple, l'oxydation du NC peut stabiliser le pigment en solution mais diminue sa conductivité électrique.
Niveau de structure des agrégats	Due à la résistance de contact entre les agrégats, la conductivité électrique d'un NC augmente avec son niveau de structure. Il affecte aussi la viscosité et la dispersion du NC lorsque mélangé à un élastomère. Le seuil de percolation est atteint pour des masses de NC plus faible quand le niveau de structure d'un NC augmente.
Cohésion des agglomérations	La mise en forme du NC affecte sa densité apparente et les propriétés de dispersion du NC.

I.3 Les applications du noir de carbone

Les applications du NC sont nombreuses et dépendent des propriétés physico-chimiques du NC. Le Tableau I.3 présente les principaux secteurs de consommation du NC.

¹ Les bordures des plans de graphène sont plus réactives que l'intérieur des plans. Quand la cristallinité est élevée, les conductivités thermique et électrique sont supérieures.

Tableau I.3 : Différents secteurs de l'industrie du NC²

<i>Secteur de consommation du NC</i>	<i>% occupé du marché</i>
Pneumatiques pour les transports	67
Caoutchouc pour les transports (sans les pneus)	9
Caoutchouc pour les applications autres que les transports	12
Renforcement des plastiques ^{3,4}	5
Pigmentation des encres (pour les photocopieuses ⁵ , les imprimantes et les crayons)	4
Pigmentation des peintures (pour les voitures) + renforcement du papier + autres applications (lubrification, additif en métallurgie, pile et batterie)	3

Les applications du NC touchent aussi le domaine des hautes technologies : ces applications comprennent à la fois son utilisation dans les batteries primaires (type alcaline et sèche) [4], les piles à combustible [5], les piles à air-métal, les batteries à lithium-ion, les supercapacités [6], les capacités électrochimiques à double-couche [7], les composants électroniques pour l'enregistrement magnétique [8] et les capteurs de pression [9].

Pour les différents secteurs d'application du NC, différents grades (différentes structures) sont utilisés. Par exemple, pour le renforcement du caoutchouc, un NC avec une faible graphitisation (*i.e.* une réactivité de surface élevée) et un haut niveau de structure (*i.e.* avec une bonne dispersion) est utilisé. Pour des applications dans les batteries et les piles, un NC à haute graphitisation (résistant en milieu corrosif) et à haut niveau de structure (bonne conductivité électrique) est utilisé. Afin de répondre aux besoins des industries, il est important de produire des NC ayant une structure et des propriétés optimisées pour chaque application: le contrôle de la structure du NC et l'accès à de nouveaux types de NC sont donc des enjeux importants pour l'optimisation des performances.

Dans cette thèse, l'application qui nous intéresse est le développement d'électrode (cathode) pour les piles à combustible à membrane échangeuse de proton (PEMFC pour

² Tiré de International Carbon Black Directory & SourceBook, Rubber World, 1997.

³ Le NC assure la protection des plastiques contre le vieillissement dû à la dégradation photochimique par le rayonnement UV.

⁴ Le NC est aussi utilisé pour la production de polymères conducteurs pour le blindage électromagnétique.

⁵ Le NC est utilisé comme accumulateur de charge statique.

‘proton exchange membrane fuel cell’). Dans les PEMFC, le NC est utilisé comme support des catalyseurs pour les réactions électrochimiques tant à l’anode qu’à la cathode: son utilisation vise principalement à conduire les électrons, à disperser les nanoparticules de catalyseurs (platine) et à les ancrer afin de limiter leur diffusion lors du fonctionnement de la pile. Pour les PEMFC à base de platine, le NC doit être résistant à la corrosion (graphitisation élevée), conducteur électrique (niveau de structure élevé), avoir une grande surface spécifique et une pureté élevée. Dans le cadre de cette thèse, nous étudions aussi la synthèse des catalyseurs à base de fer (PEMFC à base de métaux non-nobles). Dans ce cas, un NC poreux doit être fonctionnalisé avec des groupements azotés pour faciliter la formation des sites catalytiques de type Fe-N-C [10]: la fonctionnalisation à l’azote et la présence de pores sur le NC sont des pré-requis pour obtenir un catalyseur à base de fer très actif. La fonctionnalisation de la surface des NC est généralement une étape intermédiaire dans le processus de conception des produits finis à base de NC afin d’optimiser les performances.

I.4 Enjeux de la synthèse et de la fonctionnalisation du NC avec les procédés plasmas

Comme mentionné aux Sections I.2 et I.3, les applications du NC dépendent de sa structure et de ses propriétés physico-chimiques qui à leur tour, dépendent du procédé de fabrication et des conditions de synthèse utilisées. Il existe un besoin important pour l’industrie (et plus particulièrement pour les applications de hautes technologies) d’accéder à des nouveaux NC avec une structure et une composition contrôlées. Actuellement, il existe plusieurs procédés commerciaux de fabrication du NC qui ont des conditions de fonctionnement limitées par une petite fenêtre d’opération: cette fenêtre d’opération est limitée par la cinétique des réactions chimiques à l’équilibre thermodynamique. Pour palier à cet inconvénient, l’utilisation des procédés plasmas pour la synthèse du NC semble une avenue importante. Dans les procédés plasmas, étant donné l’utilisation de l’énergie électrique, les conditions de synthèse ne dépendent plus directement des cinétiques des réactions chimiques à l’équilibre thermodynamique. De plus, les procédés plasmas permettent d’atteindre des températures supérieures aux procédés de synthèse classiques donnant ainsi accès à de nouvelles conditions de

formation du NC. Étant donné la présence de rayonnement très énergétique (comme le rayonnement ultraviolet (UV)), des électrons rapides, des ions et de radicaux réactifs, les plasmas offrent aussi la possibilité de fonctionnaliser le NC. L'utilisation des technologies plasmas offre donc des opportunités pour le développement de nouveaux grades de NC.

Dans cette thèse, une torche plasma micro-onde est utilisée pour la production et la fonctionnalisation de NC en vue d'applications pour les PEMFC. Pour ces applications, il est important d'être en mesure de produire, de manière reproductible, un NC avec un bon contrôle sur sa structure et sa composition chimique. Plus particulièrement, nous devons être en mesure de produire différents grades de NC allant des grades de haute graphitisation (pour les PEMFC à base de catalyseur de platine) à des grades de faible graphitisation (pour les PEMFC à base de catalyseurs de fer) tout en assurant une grande surface spécifique de réaction et une pureté élevée. Pour les PEMFC à base de fer, la présence d'azote est essentielle pour obtenir des activités catalytiques élevées; un volet important de notre travail consiste donc à fonctionnaliser à l'azote le NC à l'aide des procédés plasmas.

I.5 Objectifs et structure de la thèse

Le sujet de cette thèse concerne l'étude de l'utilisation des technologies plasmas pour la synthèse et la fonctionnalisation du NC. Les NC produits seront évalués comme support de catalyseurs pour les PEMFC. Les objectifs principaux visés par cette étude sont:

- 1) Mettre au point un procédé plasma pour la synthèse du NC et déterminer les paramètres de contrôle de sa structure.
- 2) Utiliser ce réacteur pour fonctionnaliser le NC à l'azote durant la synthèse (fonctionnalisation in situ) et déterminer les paramètres de contrôle de la fonctionnalisation in situ.
- 3) Développer un montage pour la fonctionnalisation ex situ à l'azote des NC (à l'aide de plasmas froids) et déterminer les paramètres de contrôle de la fonctionnalisation ex situ.
- 4) Optimiser la quantité d'azote à la surface du NC avec les procédés plasmas.

- 5) Évaluer ces NC comme supports catalytiques pour des applications dans les PEMFC avec des mesures électrochimiques.

Le volet synthèse par plasma du NC vise le contrôle de la structure du NC produit: le montage pour la synthèse par torche plasma est présenté au Chapitre 1 et les résultats obtenus sont présentés à aux Sections 4.1 à 4.3. Le volet fonctionnalisation du NC vise l'insertion d'azote à la surface du NC; les approches in situ et ex situ font l'objet du Chapitre 2 et les résultats sont respectivement présentés aux Sections 4.4 e 4.5. Pour atteindre nos objectifs, il est important d'avoir à notre disposition des outils de caractérisation adéquats pour suivre les modifications structurales et chimiques du NC pour les différents paramètres à l'étude. Cette thèse met donc un accent important sur la caractérisation du NC (Chapitre 3) et en particulier, sur l'utilisation de la spectroscopie Raman (SR) pour l'analyse de la nanostructure des NC: une discussion détaillée sur la SR est présentée dans l'Appendice A. Les résultats pour l'évaluation des NC comme supports catalytiques pour les PEMFC sont présentés et discutés au Chapitre 5. Les travaux de cette thèse s'articulent autour d'une collaboration avec principalement le professeur Jean-Pol Dodelet et son équipe (INRS) et General Motors. Les mesures des activités catalytiques de nos échantillons sont effectuées en collaboration avec ces partenaires. Les procédures suivies pour les mesures électrochimiques sont présentées à l'Appendice B.

Chapitre 1

La synthèse du noir de carbone

Ce chapitre présente les éléments nécessaires à une meilleure compréhension de la structure du NC et de l'influence des conditions de synthèse sur cette dernière. La torche plasma micro-onde utilisée pour la synthèse du NC et pour sa fonctionnalisation in situ à l'azote est présentée à la dernière section.

1.1 Formation du NC

Contrairement au charbon de bois et au charbon activé⁶, le NC est produit en phase gazeuse dans un procédé où le précurseur de carbone est volatilisé, décomposé thermiquement et condensé sous la forme d'une pluie de particules primaires de carbone. Tout comme la suie⁷, le NC possède une structure aciniforme (voir la Figure I.1 à la Section I.2). Contrairement à la suie, la synthèse du NC est contrôlée avec minutie et sa pureté est élevée (> 99 % massique de carbone): la suie contient des contaminants organiques (présence d'hydrocarbures polyaromatiques (HPA)) et inorganiques comme des métaux (en anglais la fraction inorganique s'appelle le 'ash content'). La formation de nanoparticules en phase gazeuse passe généralement par 4 volets :

- 1) Formation d'une pression de vapeur sursaturée caractérisée par le taux de sursaturation S (avec $S = \frac{P}{P_o}$, où P est la pression de vapeur du précurseur et P_o est la pression de vapeur du précurseur à l'équilibre à une température donnée)
- 2) Nucléation des germes initiaux de croissance à partir du refroidissement rapide de la pression de vapeur sursaturée (formation d'un front de nucléation)

⁶ Les charbons sont principalement produits par la combustion partielle d'un matériau solide organique (comme le bois ou les coquilles de noix de coco) ou animal (comme les os).

⁷ La suie est produite naturellement dans notre environnement par les feux de forêt et de foyer, les volcans, les moteurs à combustion, la dégradation des pneus, les flammes des chandelles... La suie se retrouve partout dans notre environnement: dans les eaux, dans l'air et sur les terres.

3) Croissance de surface des germes à partir des réactifs dans la phase gazeuse pour former les PP; lors de cette étape, il peut aussi y avoir une coalescence des germes initiaux avant la formation des PP.

4) Coalescence des PP pour former les agrégats ; lors de cette étape, il y a aussi une croissance de surface due aux réactions avec la phase vapeur

Les volets 1 et 2 décrivent les aspects thermodynamiques (sursaturation et nucléation) de la formation du NC tandis que les volets 3 et 4 décrivent plutôt des aspects cinétiques (collisions et capture entre les PP et entre les germes et croissance à partir de la phase gazeuse). La croissance de surface a lieu après la nucléation et dépend du profil de température après le front de nucléation. À pression atmosphérique, la formation des agrégats est achevée après plusieurs millisecondes [11].

En utilisant les équations de la thermodynamique (germination homogène), on peut démontrer que le rayon critique (r_{crit}) de formation d'un germe stable est inversement proportionnel au logarithme du taux de sursaturation ($r_{crit} \propto (\ln S)^{-1}$) [12]: les germes avec un rayon plus grand que r_{crit} sont stables et croissent. Plus le taux de sursaturation est élevé plus le rayon critique de stabilité des germes de croissance est petit et plus le nombre de germe généré est élevé. Le taux de sursaturation dépend du profil et du gradient de température.

Au point de vue cinétique, la Figure 1.1 illustre différentes situations pouvant se produire pour différentes conditions initiales de synthèse avec différentes densités des premiers germes de croissance.

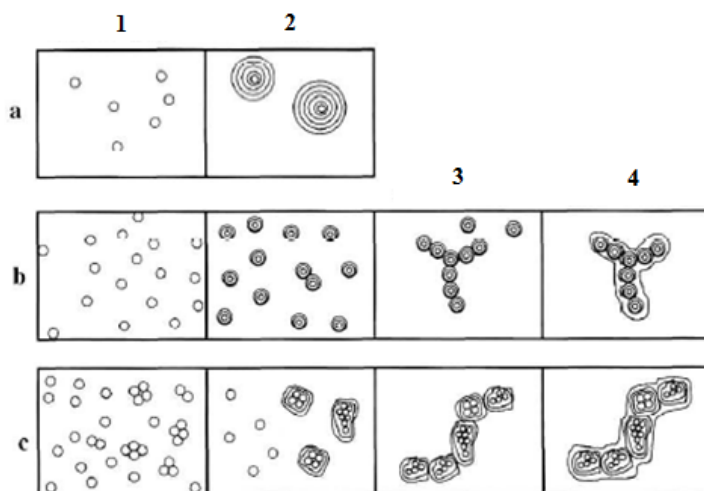


Figure 1.1 : Illustration de la croissance du NC pour différentes densités de germes initiaux (lignes a à c) et pour différentes étapes de croissance (étapes 1 à 4)

Sur la Figure 1.1, pour chaque situation (de a à c), tout d’abord, il y a formation des germes initiaux (étape 1), puis formation des PP (étape 2), puis formation des agrégats (étape 3) et finalement, il y a croissance de surface (étape 4). Dans la situation a), la densité de germes initiaux est faible, il a y un germe pour chaque PP et la probabilité de coalescence (lors de collision) de ces dernières est faible : on obtient des nanoparticules sphériques isolées sans formation d’agrégats. Dans la situation b), la densité de germes initiaux est modérée, il a y un germe dans chaque PP et la probabilité de coalescence entre les PP est élevée : on obtient des agrégats très bien développés. Dans la situation c), la densité de germes initiaux est élevée, il a y plusieurs germes dans chaque PP, les PP sont plus grosses et leur probabilité de coalescence est élevée : on obtient des agrégats bien développés ayant une porosité et une nanostructure différente.

D’un point de vue plus chimique, il existe 3 principaux régimes de croissance du NC faisant intervenir différents processus de polymérisation, d’aromatization, de polycondensation, de déshydrogénation et de condensation de différents précurseurs de carbone. Le régime de croissance du NC dépend de la température de synthèse. Pour déterminer quel régime est actif, la Figure 1.2 présente un diagramme d’équilibre du méthane en fonction de la température.

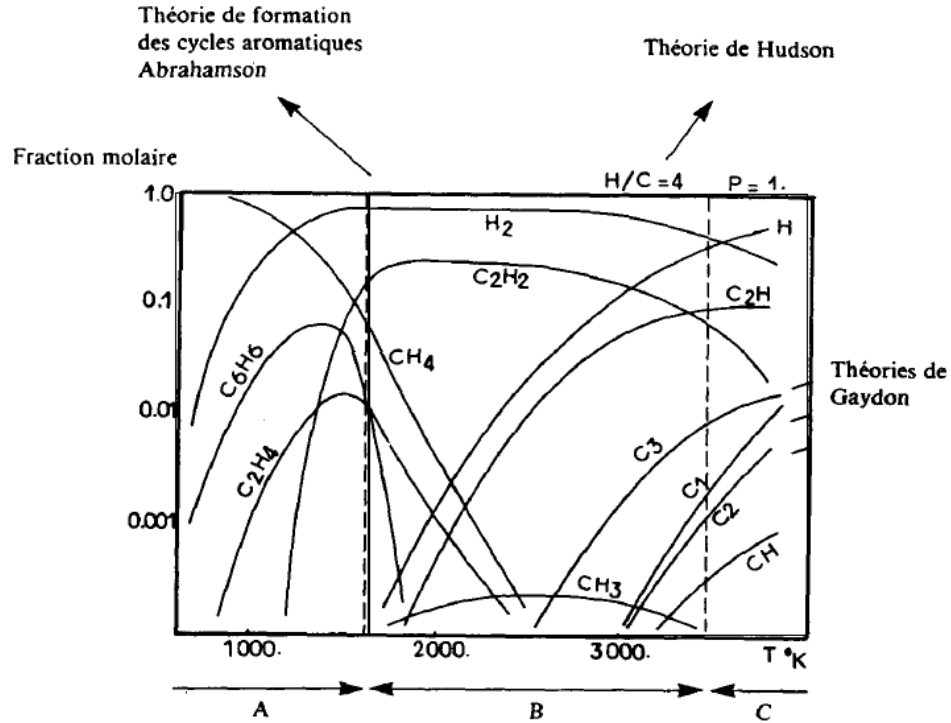


Figure 1.2 : Diagramme d'équilibre de CH_4 en fonction de la température [13]

Le Tableau 1.1 résume les régimes de croissance notés A, B et C sur la Figure 1.2. Pour obtenir plus d'information sur les différents régimes de croissance, le livre du Pr. J.-B. Donnet est une référence à consulter [14].

Tableau 1.1 : Sommaire des différents régimes de croissance des NC

Régime	A	B	C
Température (K)	<1700	1700 à 3300	3300 à 5000
Intermédiaire de croissance	précurseurs aromatiques (C_6H_6 , HPA)	précurseurs acétyléniques (C_2H_2 et C_2H)	précurseurs de carbone atomique ou polyatomiques (C_2 , C_3)
Cinétique de croissance	théorie de la polycondensation et de la polyaromatisation	théorie de l'acétylène et du polyacétylène (polymérisation, déshydrogénation et aromatisation)	théorie de la condensation du C_2 (polymérisation et aromatisation)
Commentaires	mécanisme correspond aux procédés fournaise et thermique	mécanisme correspond au procédé d'acétylène	mécanisme de croissance à haute température (procédés plasmas)

Pour le régime de croissance A, le mécanisme de croissance est souvent associé au mécanisme de la goutte liquide où la croissance se fait via une phase intermédiaire peu visqueuse (aussi appelée mésophase⁸).

Comme montré à la Figure 1.3, la formation des fullerènes peut se produire dans les flammes et dans les plasmas lors de la synthèse de NC [15].

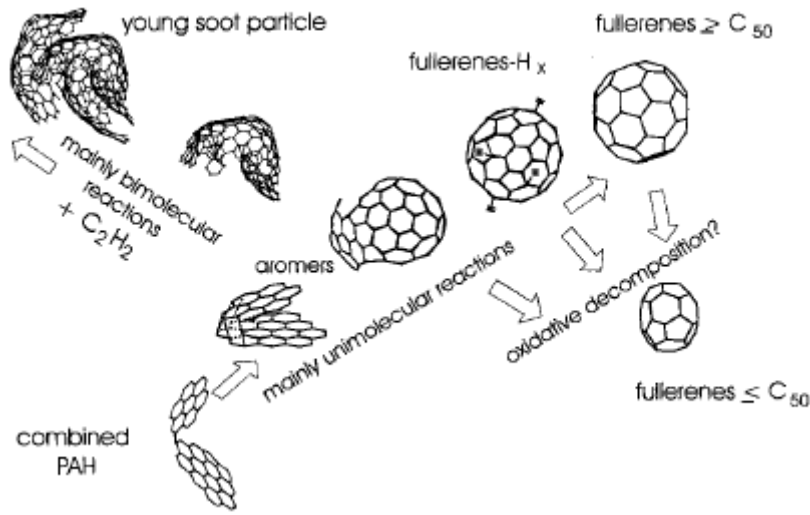


Figure 1.3 : Chemin de formation des fullerènes et des NC (ou suie) [15]

Suite à la formation d'oligomères aromatiques ou de HPA à haut poids moléculaire, la formation des fullerènes est favorisée par les réactions unimoléculaires à haute température tandis que la formation des germes de NC (ou de suie) est favorisée par réactions bimoléculaires à plus faible température. La formation des fullerènes est avantagée par la présence d'une atmosphère oxydante.

En outre, tout dépendamment des conditions de synthèse et plus particulièrement de la température de synthèse (et du profil de température), les mécanismes de croissance du NC diffèrent et mènent à la formation de différentes nanostructures de PP et de différentes microstructures d'agrégats.

⁸ Dans la phase mésophase afin de minimiser l'énergie de surface, les PP prennent une forme sphérique et les cristallites s'organise parallèlement et concentriquement à l'intérieur de la PP.

1.2 Structure nanométrique du NC

Tout comme le graphite et contrairement au diamant, le NC est constitué principalement d'atomes de carbone liés par des liaisons d'hybridation sp^2 (3 liaisons directionnelles dans un plan et une liaison π perpendiculaire au plan (électron délocalisé)). Les électrons délocalisés sont responsables de la conductivité électrique du graphite. Cependant, comme montré à la Figure 1.4, contrairement au graphite⁹, les plans de graphène formant les cristallites (ou les domaines) dans le NC sont turbostratiques: ils ne possèdent pas d'ordre d'empilement tridimensionnel (défauts d'orientation d'empilement des plans). Dans un empilement AB, l'atome du premier plan de graphène (position A) est situé au milieu de l'hexagone formé par 6 atomes de carbone du plan de graphène inférieur (position B).

Dans le graphite hexagonal (empilement AB), la distance interplanaire d_{002} séparant deux plans de graphène (d_{002}) dans une cristallite est de 3,35 Å. Les cristallites graphitiques sont aussi caractérisées par leur hauteur L_c et par leur longueur L_a . Lorsqu'il n'y a pas d'ordre tridimensionnel dans l'organisation des plans de graphène formant les cristallites turbostratique, alors $d_{002} > 3,44$ Å.

⁹ Le graphite se retrouve naturellement sous deux formes cristallines: respectivement, selon leur importance, le graphite hexagonal (avec un empilement ABAB) et le graphite rhomboédrique (avec un empilement ABCABC).

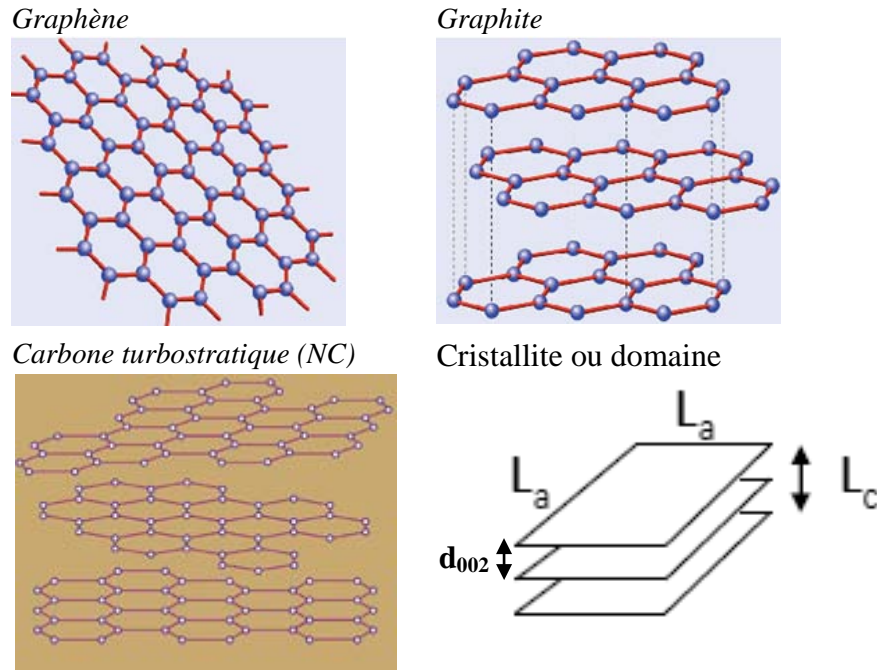


Figure 1.4 : Schématisation d'un plan de graphène, d'un domaine graphitique (cristallites avec empilement ABA) et d'un domaine turbostratique

Il existe plusieurs modèles pour décrire la nanostructure des PP dans le NC. La Figure 1.5 montre le modèle de Heidenreich, Hess et Ban [16]: dans ce modèle les PP sont formées d'un assemblage concentrique de cristallites turbostratiques de dimensions nanométriques collées entre elles par du carbone désordonné ou amorphe¹⁰.

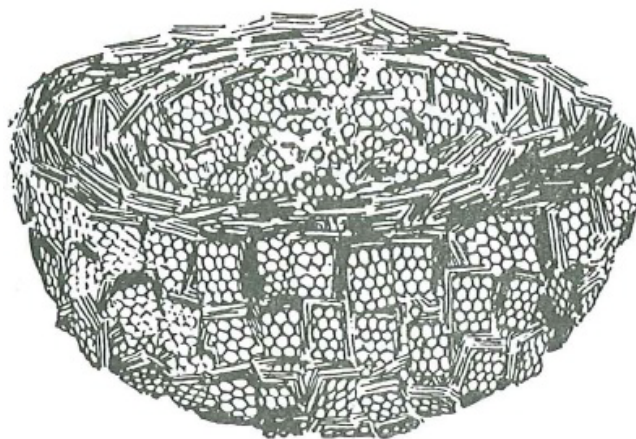


Figure 1.5 : Configuration des cristallites turbostratique dans les PP du NC (modèle de Heidenreich, Hess et Ban (1968) [16])

¹⁰ Le carbone désordonné est un mélange de liaisons d'hybridation sp^2 et sp^3 .

Le modèle de Heidenreich, Hess et Ban [16] est issu d'une analyse de la diffraction d'un faisceau d'électrons transmis. Dans ce modèle, les unités de base formant le NC sont des petites cristallites turbostratiques avec les dimensions caractéristiques suivantes: $L_c = 15 \text{ \AA}$, $L_a = 20 \text{ \AA}$ et $d_{002} = 3,5 \text{ \AA}$. Dans ce modèle, le cœur des PP est moins dense que l'extérieur; il y a plus de désordre dans le cœur.

Il existe aussi d'autres modèles pour schématiser la nanostructure des PP du NC; nous en citerons ici deux autres. Tout d'abord, il y a le modèle paracristallin d'Ergun qui est basé sur des mesures de diffraction des rayons X [17]. Dans le modèle paracristallin, les unités de base formant les PP ne sont pas des cristallites mais de simples petits plans ou segments de graphène isolés et organisés concentriquement. Ces petits plans sont vus comme un ensemble de petites unités continues qui font partie d'un grand plan de graphène enroulé contenant beaucoup de défauts où les défauts délimitent chaque petit segment de plan. Dans la même lignée que le modèle d'Ergun, plus récemment, un troisième modèle de nanostructure des PP a été proposé par J.-B. Donnet [18] basé sur des mesures de microscopie à effet tunnel. Lors de ces mesures, les images de la surface des PP ont montré une organisation non aléatoire des plans de graphène avec des formes de cisaillement. La Figure 1.6 présente une schématisation de ce modèle.

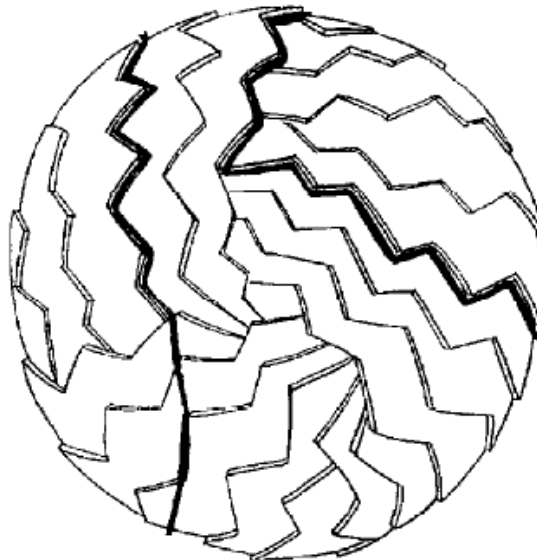


Figure 1.6 : Modèle de J.-B. Donnet de la nanostructure de la surface d'une PP [18]

Le modèle de Donnet propose que la PP soit formée par de grands plans de graphène courbés et enroulés les uns sur les autres. Les cristallites turbostratiques sont formées par le recouvrement de 2 ou plusieurs plans de graphène. L'utilisation du concept de cristallites turbostratiques isolées ne fait pas l'unanimité. La présence des plans de graphène très distordus a été observée dans les PP de différents grades de NC (en particulier pour les grades à haute graphitisation) [19]. Pour tenir en compte de la présence de ces plans de graphène distordus (ou cristallites turbostratiques distordues), X. Bourrat a mis de l'avant une nouvelle classification de la nanostructure des cristallites: cette classification fait appel à 5 types d'organisation différents et tient en compte d'un nouveau paramètre appelé la longueur des cristallites distordues L_2 [19, 20]. La Figure 1.7 schématise la signification physique du paramètre L_2 . Sur cette figure, la présence de zone planaire similaire à une cristallite droite est indiquée (voir L_a et L_c). De plus, deux zones planaires sont interconnectées via une zone de distorsion ou une zone de courbure pour former une grande cristallite distordue de longueur totale L_2 . La Figure 1.8 schématise un exemple de cristallites très distordues.

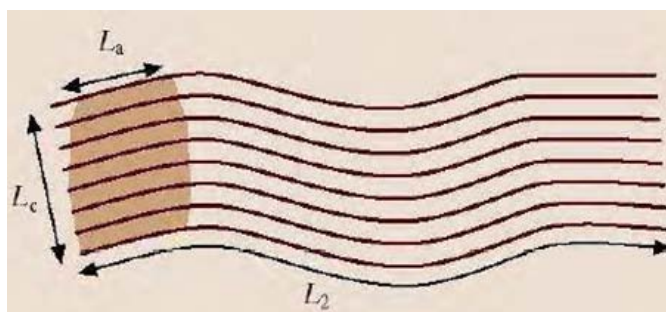


Figure 1.7 : Schématisation de la signification physique du paramètre L_2 (schématisation d'une cristallite turbostratique distordue [21])

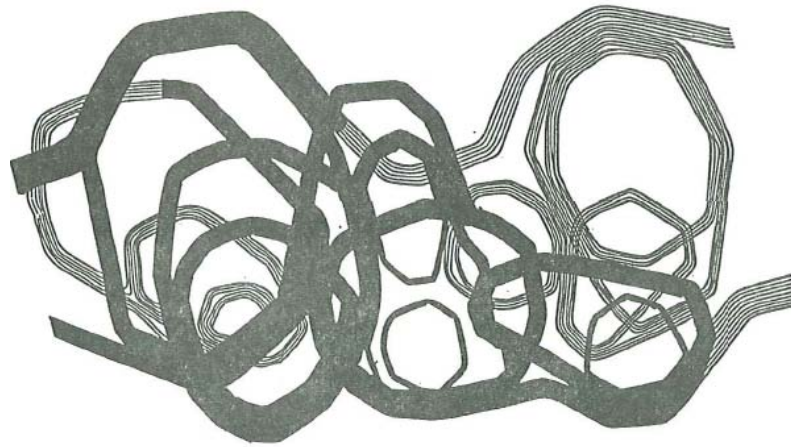
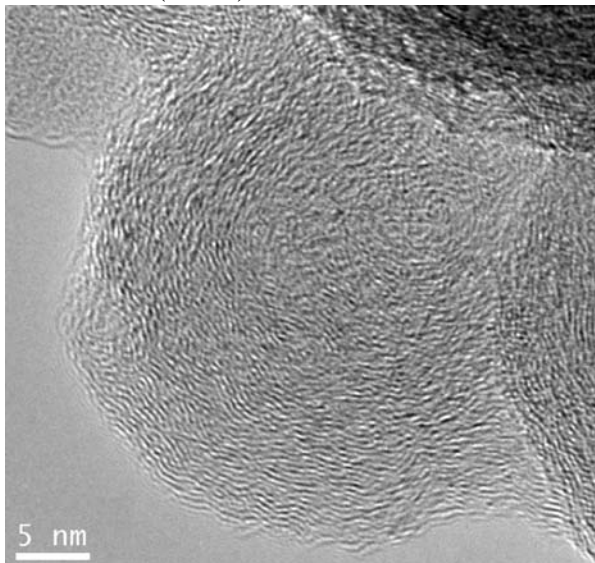


Figure 1.8 : Schématisation d'une nanostructure très distordue [19]

Sur la Figure 1.8, une série de rubans (ou de coquilles) entrelacés forment des particules contenant des porosités fermées. Des nanostructures similaires peuvent aussi être observées dans les NC à haute graphitisation comme les noirs d'acétylène et ceux produit par plasma (contrairement au NC produit avec le procédé fournaise). La Figure 1.9 montre la nanostructure par microscopie des électrons en transmission (MET), d'une PP de N330 (produit avec procédé fournaise), et de noir d'acétylène.

(A) Image MET d'une PP d'un NC de grade caoutchouc (N330)



(B) Image MET d'une PP d'un noir d'acétylène

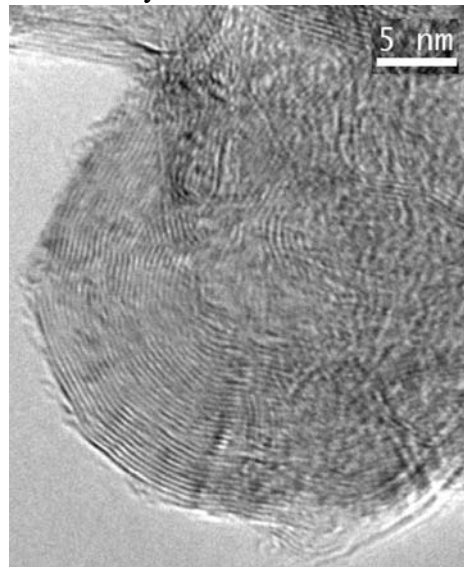


Figure 1.9 : Analyse MET de PP (A) provenant du procédé fournaise et (B) provenant du procédé noir d'acétylène

1.3 Procédés de synthèse commerciaux du NC

Le NC est produit en phase gazeuse dans un procédé qui peut être classé en deux grandes catégories: 1) le procédé de combustion incomplète d'un hydrocarbure volatil en présence limitée d'oxygène (procédé de décomposition thermo-oxydante) et 2) le procédé de décomposition thermique d'un hydrocarbure volatil (en absence d'oxygène). Il existe plusieurs procédés de fabrication commerciaux du NC [14] dont les principaux sont: 1) le procédé fournaise ou de four (en anglais 'furnace black process') basé sur la décomposition thermo-oxydante, 2) le procédé de décomposition thermique discontinu ou procédé thermique (en anglais 'thermal black process') basé sur la décomposition thermique, et 3) le procédé de décomposition thermique continu ou le procédé d'acétylène (en anglais 'acetylene black process') basé sur la décomposition thermique.

Le procédé fournaise produit plus de 95 % de la production mondiale en NC dont les grades utilisés pour l'industrie du caoutchouc et des pneumatiques. La combustion incomplète est réalisée lorsque la concentration d'oxygène est plus faible que la concentration de carbone. Les réactions entre l'oxygène et le carbone sont exothermiques et mènent à la formation de CO et de CO₂ (ainsi que la formation des molécules d'H₂O et d'H₂ en présence d'hydrogène dans les hydrocarbures). Comme un réservoir de chaleur, les réactions entre le carbone et l'oxygène fournissent l'énergie nécessaire pour la décomposition ultérieure des hydrocarbures non réagis et mènent à la formation du NC. Le NC produit par le procédé fournaise se nomme le noir de fournaise ou noir de four (de l'anglais 'furnace black'). Le procédé fournaise utilise comme précurseur de carbone des résidus pétroliers lourds (à forte teneur aromatique) et est polluant : le réacteur fournaise a une efficacité de moins de 50 % (typiquement autour de 30 %) et mène à la production annuelle de plus de 25 millions de tonnes de CO₂ (un gaz à effet de serre); les résidus de pétrole lourds contiennent aussi des impuretés comme le soufre qui mène à la formation de pluies acides et finalement, des NO_x peuvent aussi être formés. L'efficacité du procédé fournaise est liée aux conditions d'opération du procédé : par exemple, lorsque la température d'opération est augmentée, l'efficacité de production du NC est réduite. La concentration d'oxygène (ou d'air) et sa température (gaz pré-chauffé) permettent de fixer la température de synthèse et d'opération du procédé: c'est la cinétique des réactions

chimiques avec l'oxygène qui fixe la température dans la zone de formation du NC. La plage de température de fonctionnement typique du procédé fournaise se situe entre 1 200 et 1 700 °C (jusqu'à 1 900 °C). Généralement, plus la température de synthèse est élevée, plus le diamètre moyen des PP formant les agrégats est petit. Pour le procédé fournaise, le diamètre moyen des PP peut varier de 15 à 80 nm et les particules primaires ont une forme quasi-sphérique. La longueur des agrégats (ou le niveau de structure) est contrôlée par l'ajout de sels de métaux alcalins comme le potassium au précurseur de carbone: les additifs sont solubilisés dans les huiles lourdes. Des gicleurs à eau sont aussi utilisés pour contrôler le temps de croissance du NC (aussi appelé temps de résidence) et pour limiter les réactions indésirables. Le NC est typiquement séparé de l'effluent gazeux à l'aide de cyclone et de filtre en papier. Par la suite, le NC peut être densifié (par un procédé humide ou sec) et mise en forme de granules ou de boulettes (en anglais 'pelletization'). La faible densité du NC après la synthèse ('as produced') entraîne un problème d'efficacité pour son transport d'où l'intérêt de la densification. La Figure 1.10 nous illustre un exemple de réacteur pour le procédé fournaise.

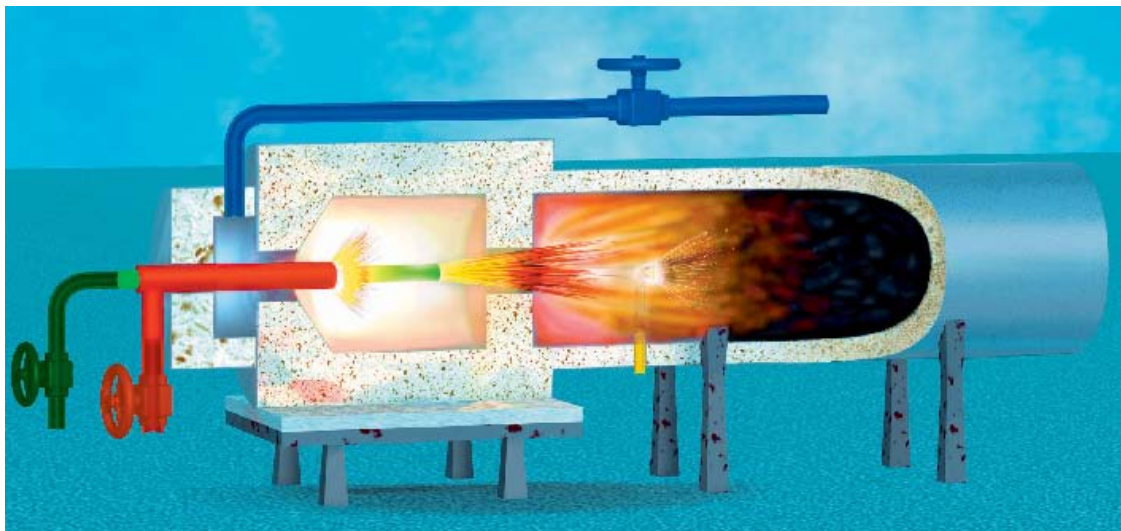


Figure 1.10 : Réacteur fournaise à écoulement turbulent pour produire le NC

Sur la Figure 1.10, nous identifions, en bleu, l'arrivée d'air ou d'oxygène qui est mélangée dans la première zone de réaction avec une quantité prédéterminée de carburant, en rouge. Dans cette première zone, la quantité d'oxygène dépasse celle du carbone et il n'y a pas ou peu de formation de NC. Avant la seconde zone de réaction,

nous avons en vert, l'arrivée des précurseurs pour la formation du NC qui sont injectés dans une zone plus étroite afin d'optimiser le mélange des gaz, l'homogénéité de la vitesse de réaction. Dans la dernière section du réacteur, la zone de croissance du NC est limitée par la présence, en jaune, de gicleurs à eau. La longueur totale du réacteur peut atteindre plusieurs mètres et son diamètre est d'environ 1 mètre.

Les procédés n'utilisant pas les réactions avec l'oxygène comme source de chaleur pour la production de NC sont appelés les procédés de décomposition thermique. Puisqu'il n'y a pas d'oxygène lors de la synthèse du NC, le produit ('byproduct') de la réaction des procédés de décomposition thermique est l'hydrogène (H_2). Le procédé de décomposition thermique le plus important est le procédé continu de décomposition de l'acétylène. La décomposition de l'acétylène est une réaction exothermique qui peut être initiée à une température au-delà de 1 500 °C. Ce procédé fonctionne typiquement à une température de moins de 2 600 °C. Les températures de fonctionnement de ce réacteur et les temps de résidence sont plus élevés que le procédé fournaise et mènent à la formation d'un NC à haute graphitisation. Le NC produit par ce procédé est appelé noir d'acétylène (de l'anglais 'acetylene black'). Le diamètre moyen des PP du noir d'acétylène peut atteindre < 30 nm. Due à la forte concentration d'acétylène lors de la synthèse, les agrégats formés sont longs et ramifiés (haut niveau de structure). Due à l'utilisation d'acétylène et de hautes températures de synthèse, le noir d'acétylène possède une pureté élevée comparativement au noir de fournaise (sans soufre). Des additifs gazeux peuvent être utilisés pour améliorer la qualité du produit (comme dans le procédé Shawinigan).

Le second procédé thermique en importance est le procédé de décomposition thermique discontinu où le précurseur de carbone est du gaz naturel. Le principe de fonctionnement de ce réacteur est le suivant: le gaz naturel est décomposé à l'aide de la chaleur emmagasinée dans la zone de réaction par un préchauffage qui utilise l'hydrogène produite lors de la décomposition thermique des cycles antérieurs. Puisque la décomposition du méthane (composante principale du gaz naturel) est endothermique, la température dans la zone de réaction diminue progressivement telle que l'on doit alterner les chambres de réaction à tous les 5 à 8 min. Ce procédé permet de former un NC avec des particules primaires très sphériques souvent isolées (pas ou peu de formation d'agrégat et à faible niveau de structure) et ayant un diamètre moyen autour de 100 nm: le

diamètre moyen est plus grand que pour le procédé fournaise et le procédé d'acétylène. Le NC produit par ce réacteur se nomme noir thermique (de l'anglais 'thermal black'). La température de fonctionnement de ce procédé se situe entre 900 et 1 400 °C. Le Tableau 1.2 présente une comparaison des matériaux produits par différents procédés de synthèse commerciaux.

Tableau 1.2 : Comparaison des procédés commerciaux de production du NC

<i>Procédés de synthèse</i>	<i>Grades</i>	<i>Description du produit</i>	<i>Avantages / Désavantages</i>
Procédé fournaise	Grade de NC pour le renforcement du caoutchouc (grade caoutchouc) et grade à haut niveau de structure (grade conducteur)	Diamètre des PP : 15-80 nm Surface spécifique : 15-450 m ² /g Niveau d'agrégation : de faible à élevé Température : entre 1200 et 1700 °C Présence d'impuretés Cristallites L _c = 15 Å, L _a = 20 Å et d ₀₀₂ = 3,5 Å (graphitisation faible à moyen)	- Grande flexibilité - Peu coûteux - Polluant - Fenêtre d'opération limitée : (la température est limitée par les réactions chimiques -Rendement : 30-40 %
Procédé acétylène	Grade à haute graphitisation et à haut niveau de structure (grade conducteur)	Diamètre des PP : 20-40 nm Surface spécifique <100 m ² /g Niveau d'agrégation élevé Produit entre 1500 et 2600 °C Faible concentration d'impuretés	- Production de grades très graphitiques - Fenêtre d'opération limitée - Ne peut pas produire des grades avec des hautes surfaces spécifiques
Procédé thermique	Grade à faible niveau de structure	Diamètre des PP: 100-500 nm Surface spécifique : 6-8 m ² /g Niveau d'agrégation faible Produit entre 900 et 1400 °C	- Procédé non continu - Fenêtre d'opération limitée -Rendement : 45 %

1.4 Procédés de synthèse par plasma du NC

Il y a un intérêt grandissant pour le développement des technologies plasmas pour la production de NC. L'avantage principal des technologies plasmas réside dans le découplage entre le gaz de réaction et la source d'énergie pour maintenir la réaction à haute température: les procédés plasmas se différencient donc des procédés commerciaux par l'utilisation d'électricité comme source de chaleur pour la production de NC. Les procédés plasmas ont aussi l'avantage de pouvoir être très efficace (masse de carbone solide recueilli / masse de carbone du précurseur): avec les plasmas thermiques une efficacité de 100 % peut être atteinte. Les plasmas peuvent aussi atteindre des températures de réaction très élevées allant de 2 600 °C jusqu'à 10 000 °C. Le procédé plasma se classe parmi la catégorie des procédés de décomposition thermique. Par rapport au procédé de combustion incomplète, les procédés plasmas ont l'avantage d'être plus verts: pas de production de CO et de CO₂¹¹, d'oxyde nitrique ou d'oxyde de soufre. Le 'byproduct' de la synthèse de NC par plasma est l'hydrogène. Comme nous le verrons dans cette section, les procédés plasmas sont en mesure de produire différents grades de NC avec de petites PP (<25 nm) dont des grades ayant des caractéristiques physico-chimiques uniques.

Plusieurs études ont démontré que les procédés plasmas étaient en mesure de produire différents types de NC (autant les grades issus du procédé de combustion incomplète que des procédés de décomposition thermique). Pour une revue complète de la littérature sur l'utilisation des procédés plasmas pour la synthèse de NC, veuillez consulter la référence [22]. L'utilisation des procédés plasmas remonte aux débuts du 20^{ème} siècle avec le dépôt des premiers brevets en 1920 par J.R. Rose pour la production de NC avec précurseur gazeux et un arc électrique [23]. En 1951, les travaux menés par D. Gardner mirent l'emphase sur le contrôle in situ des propriétés physico-chimiques du NC produits (diamètre des PP et composition chimique) [24]. Par la suite, C. Sheer et S. Korman furent les premiers à proposer une technologie plus sophistiquée pour la production continue de NC sous atmosphère de gaz noble (utilisation de précurseurs de carbone gazeux et liquides et des jets de vapeur d'eau pour contrôler le temps de réaction

¹¹ Bien sûr, on doit faire l'hypothèse que l'électricité provient d'une source d'énergie renouvelable.

et de croissance des NC) [25]. En 1966, la production de NC à haut niveau de structure fut étudiée par H.K Orbach à l'aide d'un arc électrique en courant continu (CC) en utilisant des HPA comme précurseurs de carbone [26]. Avec une torche inductrice à radio fréquence (RF), M.E. Jordan a démontré la versatilité des procédés plasmas pour produire différents grades de NC [27-29]. En 1967, Latham a porté une attention particulière à l'optimisation de la configuration des électrodes pour former un arc électrique (stabilisé par une injection de gaz hélicoïdale) et optimise l'injection du précurseur de carbone dans la zone de décomposition afin d'assurer une conversion maximale du gaz précurseur de carbone en NC [30]. En 1978, V.F. Surovikin et al. ont utilisé de la vapeur d'eau dans un plasma à arc électrique CC afin d'optimiser l'homogénéité et de contrôler les propriétés physico-chimiques du NC produits [31]. En 1984, avec une torche plasma CC, Hoffman a étudié l'effet d'ajout d'additifs pour améliorer les processus de nucléation du NC [32]. En 1986, K.S. Bolouri et al. ont utilisé une torche plasma inductive à haute fréquence afin de produire un NC comparable au noir d'acétylène [13]. En 1994, Y. Schwob et al. ont développé un nouveau procédé plasma (arc électrique alternative triphasée) très flexible qui permet de produire autant les grades caoutchouc et conducteur que de nouveaux grades uniques à haute graphitisation [33]. Au début des années 2000, la compagnie Kvaerner a développé un projet pilote de synthèse de NC avec une torche plasma CC. Même si la faisabilité économique du réacteur a été démontrée, le projet n'a pas été en mesure d'atteindre la maturité voulue et a été abandonné pour des raisons inconnues [34]. Dans la littérature, il y a plusieurs groupes de recherche qui utilisent des programmes de simulations des cinétiques réactionnelles afin d'optimiser la formation de NC (efficacité) pour le procédé plasma [35-37]. À l'Université de Sherbrooke, à l'aide d'une torche à plasma RF et avec le dodécane (précurseur de carbone), L. Merlo-Sosa et al. ont produit un NC avec des PP de diamètres entre 10-30 nm et avec une surface spécifique de 130 m²/g [36]. Ils ont noté aussi la présence de nouvelles structures à haute graphitisation dans les dépôts produits. Il est aussi intéressant de citer les travaux de K.S. Kim et al. effectués avec une torche plasma hybride (RF + CC) [38]. Ces derniers ont produits un NC avec des PP de diamètre moyen autour de 20-50 nm et avec une surface spécifique entre 52-385 m²/g. Ils ont aussi été en mesure de produire de nouvelles structures à graphitisation élevée appelées les structures épineuses ou en épine (de l'anglais

‘thornbush’). Par ailleurs, ils ont remarqué aussi que la structure du NC produit dépend de la localisation de ce dernier dans le réacteur (produit inhomogène).

Jusqu’à tout récemment, la majorité des travaux concernait principalement l’utilisation des plasmas chauds (plasmas thermiques). Le groupe de L. Fulcheri¹² a travaillé sur la production de NC par plasma chaud [39-42] et par plasma froid (plasmas non thermiques) [43]. À l’aide de leur plasma chaud (arc électrique alternative triphasée), ils ont été en mesure de produire du NC avec des PP de diamètre moyen autour de 50 nm, une surface spécifique entre 52-80 m²/g et un taux de production de l’ordre des kg/h [40]. Dans leur dépôt, ils ont aussi noté la présence des coquilles de carbone creuse similaire à des fullerènes géants et distordus. M. Moreno-Couranjoua et al. ont aussi étudié l’utilisation des plasmas froids pour la synthèse de NC [43]. Elle a en outre été en mesure de produire différents types de NC : des NC à PP de type poreuse, de type noir d’acétylène et de type noir de fournaise. Elle a aussi produit de nouvelles structures à haute graphitisation appelées les feuillets graphitiques froissés (FGF). Le Tableau 1.3 présente un sommaire des avantages et des désavantages de l’utilisation des technologies plasmas pour la production de NC en comparaison aux principaux procédés de production commerciaux.

¹² Site internet du **Centre Energétique et Procédés (CEP) à Sophia Antipolis** : <http://www-cenerg.cma.fr/>

Tableau 1.3 : Comparaison des avantages et désavantages pour différentes technologies de production du NC

<i>Procédé de synthèse du NC</i>	<i>Avantages</i>	<i>Désavantages</i>
Procédé fournaise	<ul style="list-style-type: none"> - Réacteurs et conditions de synthèse standardisés - Grande flexibilité pour la production de grade de NC pour le caoutchouc - Technologie peu coûteuse 	<ul style="list-style-type: none"> - Faible température limitée par les réactions chimiques avec O₂ - Ne peut pas produire de grades à haute graphitisation - Présence d'impuretés, polluant
Procédé acétylénique	<ul style="list-style-type: none"> - Haute température - Réacteurs et conditions de synthèse standardisés - Production de grades à graphitisation élevée - Pureté du produit élevée - Production d'H₂ 	<ul style="list-style-type: none"> - Température d'opération limitée par la cinétique de décomposition d'acétylène - Ne peut pas produire des grades avec de hautes surfaces spécifiques
Procédé plasma	<ul style="list-style-type: none"> - Possibilité de très haute température (> 3000 °C) - Pureté du produit élevée - Production d'H₂ - Possibilité de produire de nouveaux grades de NC à haute graphitisation 	<ul style="list-style-type: none"> - Aucune standardisation - Coûteux (électricité) - Complexité technologique - Utilisation de gaz rares - Source d'électricité à partir des énergies non renouvelables

1.5 Montage utilisé pour la synthèse du NC

Dans le cadre de cette thèse, une torche plasma micro-onde de type Torche à Injection Axiale sur Guide d'Onde (TIAGO) est utilisée pour la production de NC (voir la Figure 1.11): cette torche permet de produire un plasma froid¹³. La torche TIAGO a été conçue par le professeur Michel Moisan de l'Université de Montréal pour la neutralisation des effluents gazeux nocifs [44]. Pour produire le NC, le design initial de la TIAGO proposé par le professeur M. Moisan a été légèrement modifié afin de permettre un meilleur contrôle et une plus grande stabilité d'opération. Ces modifications ont permis l'introduction d'un gaz de gaine qui stabilise le plasma : comme montré à la Figure 1.12,

¹³ En réalité, ce plasma est plutôt tiède car la température des ions et du gaz peut-être élevée localement, même si elle est plus faible que la température des électrons.

les modifications ont mené à l'introduction d'un tube central en molybdène en position coaxiale avec la buse d'injection et dont l'extrémité est en forme de tuyère.

La Figure 1.11 schématise les principaux éléments du montage utilisé pour la production du NC. Le réacteur plasma est composé des éléments suivants: un magnétron de marque CoberMuegge en alimentation continue à 2,45 GHz pouvant fournir 3 kW et refroidi par une circulation d'eau continue, un guide d'onde de forme rectangulaire, un aimant pour rediriger le rayonnement micro-onde réfléchi en direction de la source vers une charge (l'eau), un applicateur de champ électromagnétique composé d'une buse en molybdène (diamètre interne de 2,8 mm) et d'un guide d'onde à section restreinte, un tube en molybdène pour l'injection centrale (diamètre interne de 0,8 mm), un court-circuit positionné de manière à optimiser le transfert de puissance au plasma et à minimiser la fraction de la puissance incidente réfléchi vers la source magnétron, une chambre de réaction composée d'un tube en quartz ayant un diamètre interne de 6,6 cm, et d'un module de sortie où un filtre en papier permet de retenir le NC produit dans l'enceinte de production.

Les gaz sont insérés dans la zone de réaction à l'aide de plusieurs contrôleurs de masse de type MKS Instruments. Inc. (qui sont contrôlés par un ordinateur à l'aide du programme Labview). Au besoin, un four cylindrique de marque Omegalux est utilisé autour du tube de quartz pour contrôler la température dans la zone de formation du NC (jusqu' à 950 °C); dans ce cas, une circulation d'eau est utilisée pour refroidir la base du tube de quartz. Il est très important d'utiliser un bouclier autour du réacteur pour bloquer les micro-ondes (blindage avec une cage de Faraday); un grillage dont la dimension des mailles est beaucoup plus petite que la longueur d'onde des micro-ondes entoure le tube du quartz. Sur la Figure 1.11, il est important de noter que la section du guide d'onde contenant l'applicateur du champ électromagnétique est isolée de l'air par des feuilles en téflon. Avant chaque expérience, l'enceinte de réaction est purgée pendant plus de 20 min avec des gaz nobles (typiquement avec un débit de 5 slpm d'argon et d'hélium) de manière à évacuer l'air initialement présent.

Le principe de formation du plasma est le suivant : les micro-ondes sont générés par la source magnétron et se propagent dans le guide d'onde rectangulaire selon le mode fondamentale TE_{10} pour établir une onde stationnaire dont un ventre (maximum du

champ électrique) coïncide avec la position de la buse d'injection du plasma. La buse permet de convertir le mode fondamentale de propagation en un mode TEM coaxiale [45] et de concentrer le champ électrique: l'accélération des électrons libres dans le gaz permet d'initier les avalanches¹⁴ qui génère le plasma à l'apex de la buse.

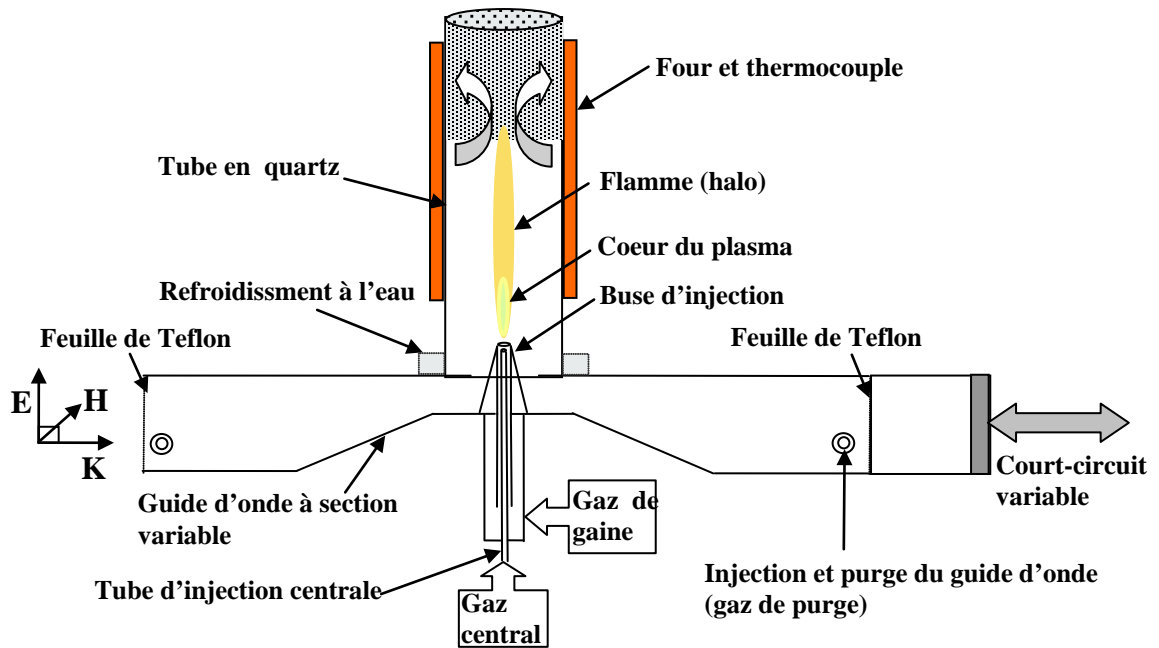


Figure 1.11 : Schéma de la torche plasma micro-onde utilisée (TIAGO)

¹⁴ L'avalanche se produit quand un électron accéléré par le champ électromagnétique permet de produire plus d'un ion et d'un électron dans le gaz avant d'être thermalisé ou recombiné.

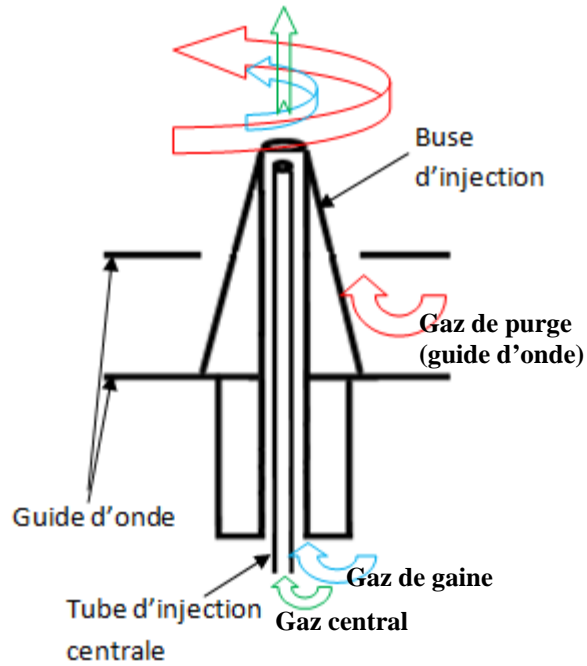


Figure 1.12 : Grossissement sur l'applicateur de champ électromagnétique

Pour faciliter l'initiation de la décharge, un filament métallique (en tungstène) est introduit près de la buse: ce dernier amplifie le champ électrique (effet de pointe) et émet des électrons. Dès que le plasma est initié, le filament métallique est retiré de la zone de réaction. Le Tableau 1.4 présente les principales conditions de fonctionnement de la torche TIAGO.

Tableau 1.4 : Conditions et paramètres de fonctionnement du réacteur

<i>Paramètres</i>	<i>Descriptions</i>	<i>Commentaires</i>
Puissance	300-900 W Puissance standard : 500 W	Maximum 1kW pour notre système ¹⁵
Débit et composition du gaz central (gaz plasmagène)	Ar et/ou He avec C ₂ H ₄ Débit standard : 1,25 slpm avec balance d'hélium	Flexibilité dans le choix des précurseurs de carbone. Au besoin, on y introduit un gaz précurseur d'azote pour la fonctionnalisation. Au besoin, on y introduit un gaz précurseur de carbone contenant de l'oxygène.
Débit et composition du gaz de gaine	Débit standard : 2,2 slpm d'un mélange Ar /He (30/70)	Composition fixe Permet de stabiliser le plasma
Débit et composition du gaz de purge (guide d'onde)	Débit standard : 2,5 slpm d'hélium avec une faible quantité de CH ₄ (0,015 slpm) ou d'acétonitrile (pour la fonctionnalisation)	Le CH ₄ , ou un gaz polyatomique, est essentiel pour stabiliser le plasma et limiter l'arcage dans le guide d'onde. Au besoin, on introduit un gaz précurseur d'azote pour la fonctionnalisation.
Pression	≈ 1 atm	La formation de dépôt sur le filtre de sortir peut affecter la pression interne.
Taux de production	0,1 à 5 g/h	Dépend fortement de la composition du gaz (précurseur de carbone, gaz de fonctionnalisation..) et des conditions de synthèse (puissance, temps de résidence, température du four, composition des gaz)
Efficacité de conversion ¹⁶	<20-25 % (≈ 100 kWh/kg)	Idem
Paramètres typique de la décharge TIAGO [46]	Densité électronique ≈ 10 ¹⁵ cm ⁻³ Température électronique ≈ 1 eV Température gaz ≈ 3000 K (typiquement entre 1000-4000 K)	Plasma de type filamentaire La profondeur de peau est entre 0,1 à 1mm Plasma tiède

¹⁵ Les torche TIAGO peuvent aller jusqu'à 10 kW quand la buse est refroidie.

¹⁶ = masse de NC recueillie / masse de carbone totale du précurseur

Comme schématisé à la Figure 1.13, la flamme du plasma produit par la torche TIAGO est composée de deux régions distinctes : un cœur et un halo. Le cœur du plasma est très lumineux (de couleurs blanche et verte) et ne peut pas être observé à l'œil nu : le port de lunette de sécurité est nécessaire lors de l'utilisation de la TIAGO. C'est dans le cœur du plasma que la densité et la température des électrons sont maximales (si on ne tient pas en compte des phénomènes de filamentation¹⁷) et que la température du gaz est maximale (> 3 000 K). Le cœur du plasma mesure moins de 5 mm de diamètre et se déplace sur la buse d'injection : ce mouvement crée de l'inhomogénéité spatiale et temporelle. Le halo est de couleur jaunâtre (similaire au jaune observé dans les flammes classiques ou pour les flammes de chandelle ou d'allumette). La couleur du halo est caractéristique de l'émission d'un corps noir en équilibre thermique autour de 1 200 °C (la température du halo a été estimée à l'aide d'un pyromètre optique). Le rayonnement dans le halo est produit par les particules de carbone très chaudes (après leur formation) qui se refroidissent.

Les principaux mécanismes de perte de chaleur du plasma de la torche TIAGO sont le rayonnement (gaz plasmagène, C₂, particules de carbone chaudes) et le chauffage du gaz par les collisions dans le plasma. De plus, il n'est pas exclu que les particules de carbones formées puissent être chauffé directement par le rayonnement micro-onde non absorbé dans par le plasma (chauffage inductif). À 500 W de puissance micro-onde, la température du quartz est typiquement de 125 à 185 °C après 5 min de fonctionnement: lorsque la température est mesurée à différentes positions sur le tube en quartz, d'importantes variations de température en fonction de la distance par rapport au plasma sont notées. Cette inhomogénéité spatiale et temporelle de la température peut avoir des conséquences négatives sur la production de NC.

Dans le cadre de cette thèse, le NC est recueilli en grattant, à l'aide d'une pelle, la paroi intérieure du tube en quartz. Le NC est ensuite passé au mortier pour finalement obtenir une poudre 'homogène'.

¹⁷ Le cœur du plasma de la torche TIAGO est formé par un assemblage de décharges filamenteuses.

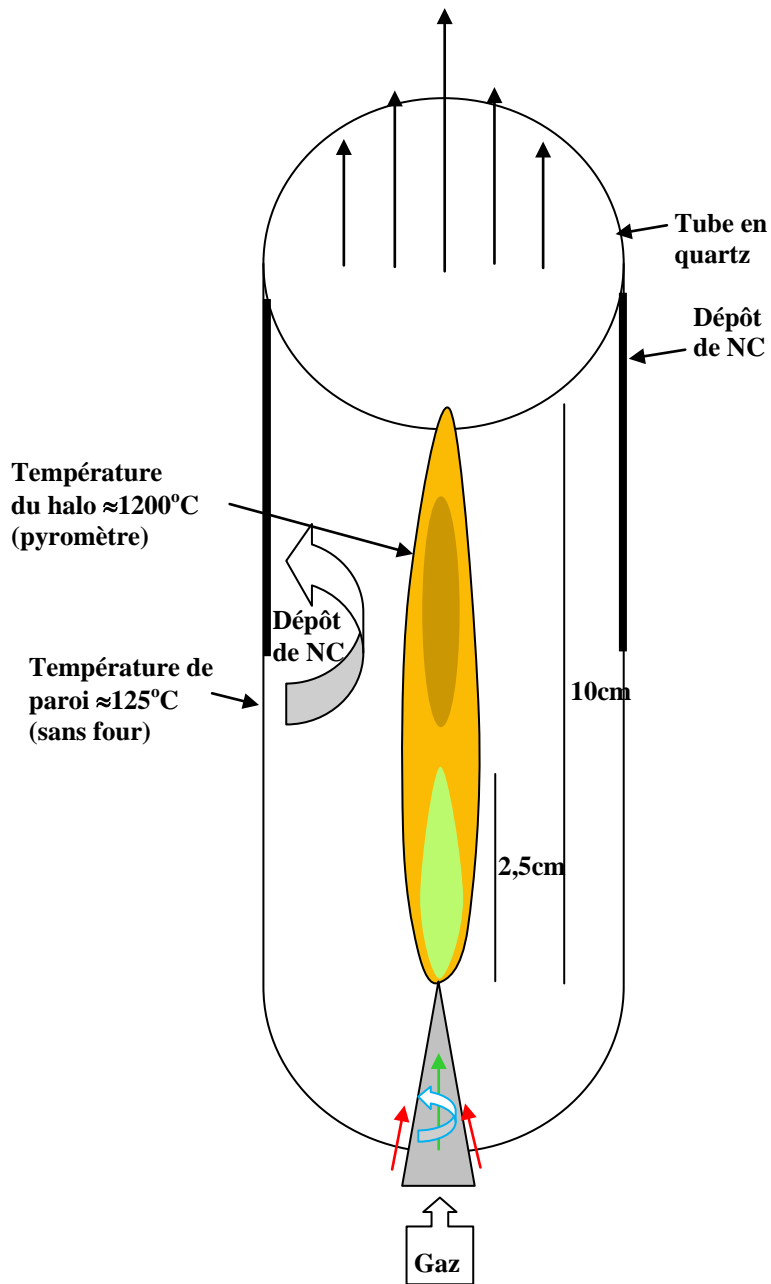


Figure 1.13 : Schématisation du plasma lors de la production de NC (pas à l'échelle)

Chapitre 2

La fonctionnalisation à l'azote du NC

2.1 Généralités sur la fonctionnalisation à l'azote du NC

La fonctionnalisation des surfaces (FS) est un domaine important de la recherche scientifique. La FS est l'ingénierie de l'état de surface (composition et structure) d'un matériau visant à assurer un rendement optimal pour une application donnée. Voici quelques exemples de l'utilisation de la FS pour les matériaux carbonés :

- 1- Pour le charbon activé et les fibres de carbone activé, on fixe des fonctions chimiques sélectives à des polluants spécifiques pour des applications en décontamination de l'eau et de l'air: en fixant de l'azote sur le carbone, ses propriétés d'adsorption des cations métalliques Cd^{2+} , Ni^{2+} et Cu^{2+} en solution sont améliorées [47], l'ajout de fonctions azotées sur le carbone augmente aussi ses propriétés pour la désulfuration [48, 49] et pour capter le cyanure d'hydrogène [50].
- 2- Dans le domaine des piles à combustible, certaines fonctionnalités chimiques sélective peuvent être ajoutées à la surface du NC avant la déposition des nanoparticules de catalyseurs afin d'optimiser leur dispersion et leur adhésion [51]. Pour les piles à combustibles à base de catalyseur de fer, la présence de fonctionnalités azotées à la surface du NC est essentielle pour obtenir des activités catalytiques élevées [52].

La FS est donc une thématique importante pour l'industrie du NC et des piles à combustible. Dans la littérature, deux principales approches se distinguent pour la FS : les méthodes humides ou les méthodes sèches. Les méthodes humides utilisent un agent de fonctionnalisation liquide (ou mise en solution) comme l'acide nitrique (HNO_3) pour attaquer chimiquement la surface du NC et pour fixer des fonctionnalités azotées et oxygénées. Des fonctions chimiques peuvent aussi être greffées par électro-déposition en

appliquant un potentiel électrique entre deux électrodes mises en solution. Les méthodes chimiques sèches utilisent généralement les réactions chimiques entre un précurseur gazeux et une surface à fonctionnaliser: par exemple, pour ajouter des fonctions azotées sur le NC [53] ou le charbon activé [54], l'équipe du professeur J.-P. Dodelet (l'équipe de l'INRS) utilise un traitement sous NH_3 à haute température dans un tube de quartz (méthode sèche chimique). L'utilisation des plasmas pour la FS fait partie de la catégorie des méthodes sèches (méthode sèche physique): par exemple, un plasma de N_2 permet d'ajouter des fonctions azotées à la surface d'un matériau carboné. Dans la méthode chimique, le taux de fonctionnalisation est limité par la cinétique des réactions chimiques à l'équilibre thermodynamique se produisant à la surface du matériau. Les méthodes chimiques sont généralement plus simples, moins coûteuses et plus répandues que l'utilisation des plasmas.

2.1.1 Revue de la FS par les méthodes chimiques (humides et sèches)

L'équipe de l'INRS observe que le taux de fonctionnalisation dépend du type de NC utilisé lors de la pyrolyse sous NH_3 à $950\text{ }^\circ\text{C}$: plus un NC est désordonné et plus il est facile de fixer des fonctions azotées [55]. Le recuit sous NH_3 permet d'introduire à la surface du NC des fonctions chimiques principalement de type pyridine, pyrrole et en insertion graphitique [56]. Le taux de fonctionnalisation maximal obtenu est autour de 4 % at. N/C (mesurée par spectroscopie des photo-électrons par Rayons-X (XPS)). Le taux de fonctionnalisation est généralement de 1 à 3 % at. N/C et dépend aussi de la température, du temps et de la concentration de NH_3 lors du traitement. Le traitement thermique sous NH_3 entraîne une gazéification partielle de l'échantillon qui se traduit par une perte de masse et par la formation de pores.

Dans une collaboration privée avec la compagnie Sid Richardson Carbon Company (SRCC) et l'équipe de l'INRS, SRCC a produit des NC fonctionnalisés avec $\leq 1\text{ } \%$ at. N/C [53]. Pour ce faire, SRCC a introduit de l'ammoniac dans une zone du réacteur (procédé fournaise) en aval du point de formation du NC (dans la section de droite du réacteur de la Figure 1.10 de la Section 1.3). En traitant ce NC enrichi par un recuit sous NH_3 , Frédéric Jaouen a noté que les concentrations d'azote provenant des 2 traitements s'additionnent lorsqu'ils sont combinés: il obtient une concentration d'azote

de 3 % at. N/C après la pyrolyse. Pour le même NC non-enrichi, il obtient 2 % at. N/C pour le traitement sous NH_3 . Ce résultat est important car il nous indique que dans ce cas particulier, une combinaison de plusieurs traitements successifs est bénéfique pour augmenter la concentration de fonctionnalités azotées.

La FS du charbon activé¹⁸ est un domaine connexe à la FS du NC. Suite à une pyrolyse sous NH_3 à 1000 °C, Jia et al. [47] ont noté la présence principalement des fonctions pyrroles, pyridines et en insertion graphitique sur le charbon activé¹⁹. Pour un traitement à l'ammoniac standard, ils obtiennent 2 % at. N/C. S'ils combinent le traitement sous ammoniac avec un prétraitement dans HNO_3 (FS par méthode humide), ils obtiennent 4,6 % at. N/C. Jia et al. ont aussi produit directement un charbon activé fonctionnalisé (fonctionnalisation in situ) à partir du polyacrylonitrile: ils obtiennent alors plus de 8 % at. N/C [47].

Par voie humide, le HNO_3 s'avère peu efficace pour fixer des groupements azotés : des concentrations d'azote < 1 % at. N/C sont obtenus [57]. Le traitement dans HNO_3 favorise la présence, de manière sélective, de fonctions oxygénées acide (COOH) [57, 58]. Les traitements dans HNO_3 endommagent la surface des matériaux : ils augmentent la surface spécifique et la fraction volatile. Par voie humide, un précurseur d'azote peut aussi être polymérisé ou réduit sur la surface d'un matériau: par exemple, avec des phthalocyanines sur des nanotubes, ou avec des sels de diazonium sur une poudre de carbone [59].

2.1.2 L'utilisation des plasmas pour la FS (in situ et ex situ)

Un plasma est constitué de charges (des électrons et des ions), d'atomes neutres (gaz et radicaux) et émet du rayonnement. Dans les plasmas, les électrons sont très efficaces pour exciter des molécules et générer des ions et des radicaux réactifs. La présence de rayonnement UV influence aussi le taux de réaction chimique: l'absorption des UV à la surface d'un matériau peut générer des sites radicalaires [60]. Les plasmas froids ont l'avantage de rendre réactifs les gaz très stables comme N_2 même si la température du gaz

¹⁸ Le charbon activé est formé de plans de graphène à caractère turbostratique ayant des dimensions nanométriques et courbés.

¹⁹ Les fonctions chimiques sont caractérisées par XPS, par spectroscopie infrarouge (FTIR) et par spectroscopie de structure près du front d'absorption des rayons X (XANES).

reste faible ($< 100\text{ }^{\circ}\text{C}$): les dommages thermiques peuvent être évités. Dans la littérature, deux approches de FS par plasma se distinguent: l'approche in situ et ex situ.

2.1.2.1 Fonctionnalisation in situ à l'azote par plasma

Dans les procédés plasmas, normalement avec un plasma chaud ou tiède, pour la fonctionnalisation in situ, un précurseur d'azote est ajouté dans la zone de synthèse ou de formation du NC. En général, l'utilisation de l'azote comme gaz plasmagène est évitée pour limiter la formation des acides cyanuriques (HCN) toxiques [61]. Dans les plasmas où le gaz est chauffé à $> 1\ 000\text{ }^{\circ}\text{C}$, des concentrations de fonctions azotées relativement faibles sont obtenus avec la fonctionnalisation in situ puisque l'azote a une faible affinité avec le carbone et est très volatil à haute température. Les faibles temps de résidences lors de la fonctionnalisation in situ peuvent aussi limiter les taux de fonctionnalisation obtenus. La fonctionnalisation in situ du NC en phase gazeuse permet d'obtenir un produit relativement homogène puisque les agrégats sont bien dispersés dans le gaz lors du traitement. Nous présentons maintenant quelques exemples de fonctionnalisation in situ dans la littérature.

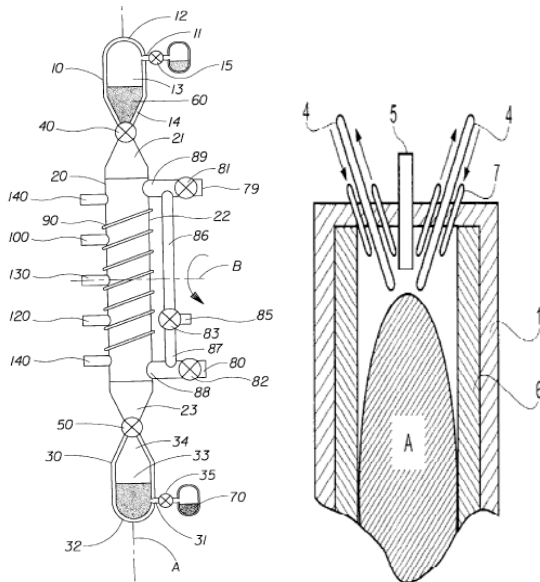
- 1- En utilisant N_2 , L. Juan et al. notent la présence de groupements azotés de type amines et nitriles (caractérisés par spectroscopie d'absorption infra-rouge) sur un NC produit par une torche plasma CC. Ils n'observent pas la formation des acides cyanuriques dans les produits de réactions [62].
- 2- T. Bezl et al. [63] ont été en mesure de fonctionnaliser in situ à l'azote des nanostructures carbonées produites par la décomposition d'une électrode de graphite par un arc électrique dans une atmosphère contenant N_2 : ils obtiennent des concentrations d'azote de 1 à 4,5 % at. N/C.
- 3- Dernièrement, N. Li et al. ont fait la synthèse et la fonctionnalisation de nanomatériaux carbonés similaire à des feuillets graphitiques froissés à l'aide d'un plasma à arc électrique [64]. En outre, ils arrivent à contrôler la concentration de fonctions chimiques fixées en modifiant la fraction d'ammoniac présente dans la zone de synthèse: ils obtiennent des concentrations d'azote autour de 1 % at. N/C.

- 4- Pour la fonctionnalisation in situ à l'azote (et le dopage) des nanotubes de carbone mono-parois, M. Glerup et al. ont introduit avec un arc électrique près de 1 % at. N/C en ajoutant du N₂ lors de la synthèse [65].

2.1.2.2 Fonctionnalisation ex situ à l'azote par plasma

La fonctionnalisation ex situ par plasma consiste à traiter une poudre déjà formée dans un réacteur plasma (en général, avec un plasma froid) dans des conditions prédéterminées (composition des gaz, type de plasma, temps de traitement, pression et température de traitement). La fonctionnalisation ex situ des poudres par plasma est un domaine de recherche important. Le traitement par plasma ex situ d'une poudre nécessite un brassage adéquat pour que le traitement soit homogène. La Figure 2.1 présente deux catégories de réacteur plasma pour le traitement des poudres : les réacteurs plasma à lit fluidifié et les réacteurs plasma à brassage mécanique.

A) Types de réacteur par fluidification : à gauche, un plasma inductif sans électrode²⁰, et à droite, un plasma avec électrode²¹



B) Types de réacteur par brassage mécanique²² : en haut, un plasma inductif sans électrode avec cavité en rotation et en bas, un plasma avec électrodes et avec support vibrant

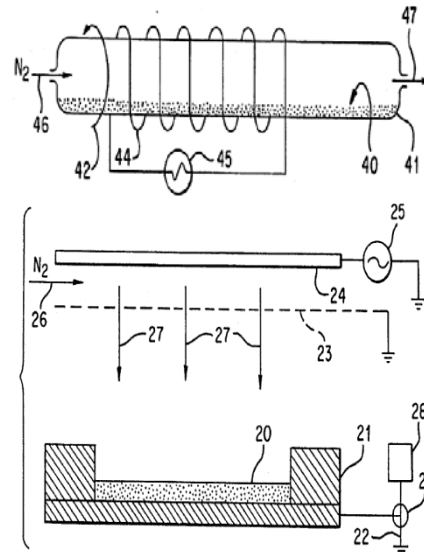


Figure 2.1 : Différents types et catégories de réacteur de traitement par plasma ex situ

²⁰ US patent 6,428,861 B2

²¹ US Patent 6,358,375 B1

²² US Patent 5,476,826

Dans la Figure 2.1.A, pour le type de réacteur par lit fluidifié, le NC est volatilisé et amené par un gaz porteur dans une zone de réaction : c'est dans la zone de réaction que la poudre est en contact avec le plasma (faible temps de résidence). Généralement, les lits fluidifiés classiques consistent à faire circuler, à plusieurs reprises, la poudre fluidifiée dans la zone de réaction afin d'augmenter le taux de fonctionnalisation. Les réacteurs à lit fluidifié ne peuvent pas traiter les poudres avec un diamètre de plus de 40 μm [66]. Plusieurs réacteurs plasmas par lit fluidifié ont été utilisés pour le traitement des poudres dans la littérature [67-71]. Chez *Timcal*²³, comme dans le réacteur de droite de la Figure 2.1.A, le NC fluidifié est injecté dans un plasma formé entre deux électrodes. Ce type de réacteur a l'avantage d'avoir des taux de production élevés. Le principal avantage d'un traitement par lit fluidifié est une plus grande homogénéité du produit. Dans les lits fluidifiés, il y a formation de dépôt de poudre tout au long du parcours à cause des effets de thermophorèse et d'électrophorèse (ou de diélectrophorèse). De plus, la densité de poudre dans le plasma doit rester faible de manière à limiter la formation d'une gaine trop volumineuse autour des poussières fluidifiées (dans la gaine, il n'y a pas de plasma).

Dans les réacteurs plasmas à brassage mécanique (Figure 2.1.B), la rotation ou la vibration est utilisée pour brasser la poudre et augmenter l'homogénéité du traitement; lorsque la poudre est brassée, elle est continuellement en contact avec le plasma (haut temps de résidence). Dans la littérature, il y a plusieurs exemples de réacteur-plasma pour le traitement ex situ par brassage mécanique [72-74]. En Espagne, J. Herranz et N.T. Rosell [73] ont développé un réacteur à plasma pour la fonctionnalisation ex situ à l'azote du NC. Pour traiter le NC, ils utilisent un plasma inductif (sans électrode comme sur la Figure 2.1.B en haut) dans un tube de verre et positionnent le NC en aval du plasma (dans une cavité de verre). Lors du traitement, le NC est brassé à l'aide d'un aimant en rotation (mélange mécanique par couplage magnétique). Avec ce réacteur, ils étaient en mesure d'obtenir des taux de fonctionnalisation ≤ 2 % at. N/C en utilisant N_2 , l'air ou NH_3 dans le plasma. Dans ce cas, l'homogénéité du traitement est faible.

Il est intéressant d'analyser les travaux faits par Jones et al. sur le traitement plasma à l'azote de surface des fibres de carbone²⁴ [75, 76] (les fibres ne sont pas sous la

²³ TIMCAL est une compagnie européenne qui se spécialise dans la production de matériaux carbonés.

²⁴ Les fibres de carbone ont une nanostructure similaire aux NC (cristallites turbostratiques nanométriques).

forme d'une poudre). Pour leur traitement, ils utilisent un réacteur à basse pression (0,1 Torr) avec un plasma de N_2 ou de NH_3 avec une puissance de 1 W en excitation RF. Par XPS, Jones et al. ont observé la présence de fonctionnalités de type amines (aromatiques et aliphatiques) et imines présent sur les fibres de carbone. Dans ces travaux, Jones conclut que NH_3 favorise un taux de fonctionnalisation plus élevée: ils obtiennent typiquement 7 % at. N/C. En polarisant la cible de fibre en carbone (augmentation de l'énergie des ions incidents sur la surface des fibres), ils sont en mesure d'obtenir des taux de 18 % at. N/C.

Il existe un brevet²⁵ dans la littérature qui couvre l'utilisation des réacteurs plasma pour la fonctionnalisation ex situ du NC à l'azote pour des taux de fonctionnalisation allant jusqu'à 10 % at. N/C. Les techniques plasmas ex situ peuvent donc permettre d'obtenir des taux de fonctionnalisation extrêmement élevés. Dans la Section 2.3, un nouveau type de réacteur-plasma pour la fonctionnalisation ex situ du NC entièrement développé à l'INRS-EMT est présenté.

2.2 La fonctionnalisation in situ à l'azote avec la torche TIAGO

La torche TIAGO (Section 1.5) a été utilisée pour la fonctionnalisation in situ à l'azote du NC. Pour ce faire, nous avons introduit différents précurseurs d'azote dans la zone de formation du NC. Le précurseur d'azote peut être injecté dans le gaz plasmagène ou dans le gaz du guide d'onde (voir la Figure 1.12). Plusieurs précurseurs d'azote ont été utilisés : l'azote gazeux (N_2), l'ammoniac (NH_3) et l'acétonitrile (CH_3CN). L'acétonitrile est un précurseur d'azote qui possèdent une structure chimique particulière : la molécule $H_3C-C\equiv N$, lors de sa dissociation, produit facilement le fragment CN. Les débits de N_2 sont mesurés à l'aide de contrôleurs de type MKS, pour NH_3 , les débits sont mesurés à l'aide d'un rotamètre à bille et pour CH_3CN , étant donné que ce précurseur est sous forme liquide à température ambiante, un bulleur est utilisé pour entraîner sa pression de vapeur à l'équilibre.

Le principe du bulleur est simple: un gaz sec est introduit dans un liquide de manière à générer une multitude de bulles dans le volume du liquide et à former une pression de

²⁵ US Patent 5,476,826 (1995, Greenwald)

vapeur du liquide à l'équilibre dans le gaz qui circule. Le gaz porteur et la vapeur de CH₃CN sont ensuite introduits dans la zone de formation du NC. Pour estimer la concentration de CH₃CN dans le gaz porteur, deux hypothèses principales doivent être effectuées : 1) la pression de vapeur du liquide à l'équilibre est atteinte dans le réservoir et 2) la température du réservoir est constante²⁶. Avec ces hypothèses et à l'aide d'un raisonnement simple, on peut estimer le débit de vapeur de CH₃CN entraîné par un débit donné de gaz porteur.

Avant le réservoir de CH₃CN, la pression du gaz porteur (P_p) est environ égale à la pression atmosphérique. Dans le réservoir, la pression totale est égale à la somme des pressions partielles des 2 composantes (CH₃CN + gaz porteur) et est environ égale à la pression atmosphérique. La pression partielle de CH₃CN est égale à la pression de vapeur à l'équilibre du liquide à une température de 20 °C qui est d'environ 70 Torr. Ainsi, pour un débit d'He entrant dans le réservoir (Q_{He}), le débit de CH₃CN entraîné (Q_{CH_3CN}) est donné, en première approximation par:

$$Q_{CH_3CN} = \delta * Q_{He} * 70/760, \quad (2.1)$$

où δ est le facteur de proportionnalité qui tient en compte d'un écart à l'équilibre de la pression de vapeur du liquide (δ est compris entre 0 et 1). Pour cette étude²⁷, $\delta=1$.

Dans le cadre de cette thèse, plusieurs paramètres de fonctionnalisation in situ sont étudiés: 1) la concentration relative du gaz précurseur d'azote par rapport au gaz précurseur de carbone 2) le type de précurseurs d'azote et 3) la température de fonctionnalisation. Les résultats obtenus sont présentés à la Section 4.4.

²⁶ Ce qui est difficilement réalisable pour un réservoir de petite dimension étant donné le refroidissement engendré par l'évaporation du liquide.

²⁷ On fait l'hypothèse que la pression de vapeur du liquide est à l'équilibre à 20 °C dans le réservoir.

2.3 La fonctionnalisation ex situ à l'azote du NC

La fonctionnalisation ex situ à l'azote par plasma permet d'obtenir des taux de fonctionnalisation plus élevés que les autres méthodes de fonctionnalisation présentées à la Section 2.1 et 2.2. L'utilisation de plasma froid de N_2 permet de limiter la formation des acides cyanuriques puisque la température du gaz reste faible et qu'il n'y a pas d'hydrogène lors du traitement. Le défi principal d'un réacteur de traitement de poudre par plasma est d'assurer un taux de fonctionnalisation élevé et homogène à la surface de la poudre: les poudres ont souvent des surfaces spécifiques de plusieurs centaines de m^2/g . Les résultats obtenus pour la fonctionnalisation à l'azote avec le réacteur plasma ex situ sont présentés à la Section 4.5.

2.3.1 Présentation du réacteur plasma

Pour maximiser les taux de fonctionnalisation ex situ (le rapport N/C), on doit augmenter le temps de résidence, optimiser le contact entre le plasma et le NC et assurer un bon brassage du NC pour obtenir un traitement homogène. Pour contrôler le temps de résidence du NC dans le plasma, un nouveau type de réacteur plasma ex situ pour le traitement des NC et des poudres a été développé. La Figure 2.2 schématise les composantes du réacteur plasma développé: dans un enceinte sous vide en acier inoxydable, à l'aide d'une source de tension-courant, un plasma est initié dans une atmosphère contrôlée et est confiné dans une cavité de traitement en graphite (creuset de traitement) dans laquelle le NC à traiter est brassé dû à la présence d'un gradient de température (brassage naturel). Le gradient de température est généré par un élément chauffant en tungstène localisé juste au-dessous du creuset de traitement. La Figure 2.3 présente une schématisation de la zone de traitement et du principe de formation du plasma et de brassage du NC. Dans le cadre de cette étude, les pressions de fonctionnement du réacteur sont comprises entre 1 Torr à plus de 150 Torr et sont limités par les mécanismes de brassage complexe du NC et par les phénomènes de filamentation ou de contraction du plasma. Pour travailler à haute pression (>30 Torr), l'utilisation d'un mélange de N_2/He est essentiel.

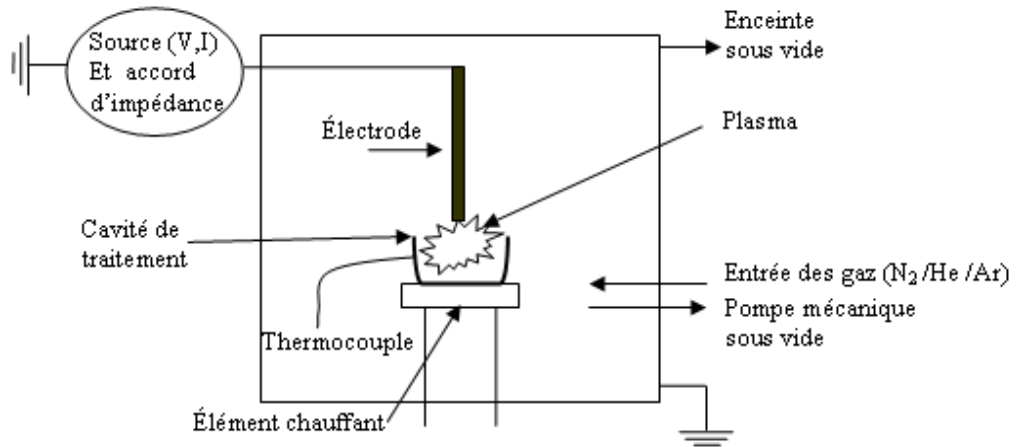


Figure 2.2 : Schéma du montage utilisé pour la fonctionnalisation ex situ

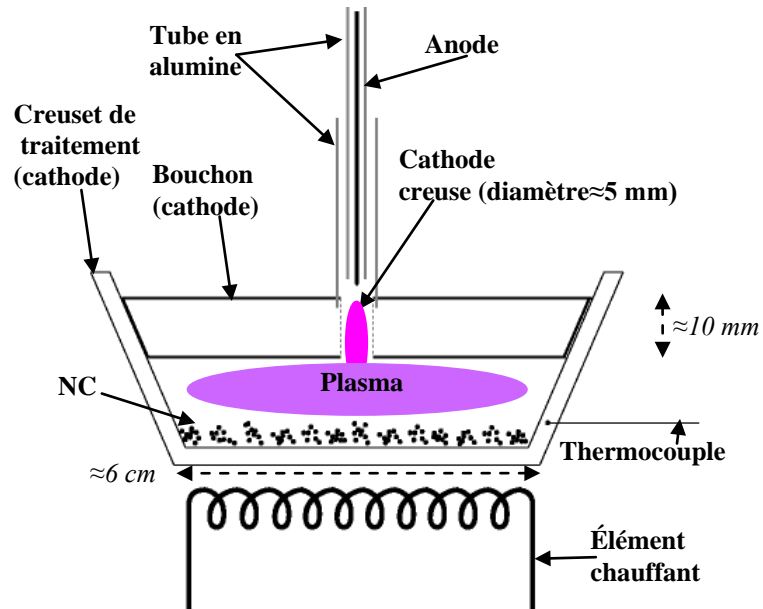


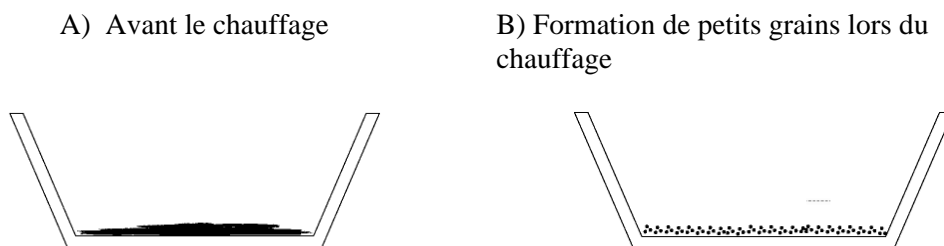
Figure 2.3 : Schématisation de la zone de traitement et du principe de formation du plasma et de brassage du NC

Dans la Figure 2.3, la cathode en graphite (le creuset et le bouchon) est mise à la masse tandis que l'anode en tungstène est mise à un potentiel élevé et est isolée par une double gaine tubulaire en alumine. Le bouchon est percé de manière à allumer un plasma à cathode creuse [77, 78]. Lors du traitement, le plasma occupe toute la cavité de traitement et est en contact continu avec le NC qui est brassé au fond du creuset par des cellules thermo-convectives: la poudre de NC lévite et forme des grains, ces grains se déforment

et se reforment sous l'effet des forces thermiques et électrostatique (fluidification partielle ou localisée). L'avantage d'utiliser une cavité de traitement fermée est de contenir le NC et d'assurer un bon contact et un temps de résidence élevé entre le plasma et le NC. Pour générer le plasma, nous avons utilisé différentes sources électriques: une source haute tension CC (de marque Fluke, model 410B, 10 000 V, 20 mA) et une source haute fréquence et haute tension de type Tesla Coil (marque Electro-Technic Products, Inc. model BD-10A (120 V et 0,35 A), 45 kV, 500 kHz, < 1 mA). Pour assurer un mélange optimum, un bras de transfert de vibration est positionné entre la pompe à vide mécanique et la chambre de réaction (cette vibration facilite le brassage en synergie avec l'effet de brassage thermique). Le plasma et le bras de vibration ne sont pas essentiels pour activer le brassage de la poudre mais ils aident. Pour activer le brassage thermique du NC, il y a une température minimale à atteindre: pour le NC; cette température critique est près de 200 °C et dépend de la géométrie du réacteur, de la pression et de la composition des gaz dans l'encontre, de la quantité et du type de NC (ou de poudre) utilisé.

2.3.2 Optimisation des mécanismes de brassage

Pour assurer une homogénéité du traitement élevée, le NC doit être en mouvement continu au fond du creuset. Dans le réacteur de traitement ex situ, les mouvements thermo-convectifs dans le gaz (convection naturelle) permettent d'entraîner le NC, de le mettre en mouvement et d'assurer un brassage continu. Comme illustré à la Figure 2.4, avec les conditions thermiques appropriées, le NC au fond du creuset de traitement s'organise en grains qui se déplacent et dont le diamètre moyen dépend des conditions de traitement et plus particulièrement, de la pression de traitement.



C) Formation de grains moyens (chauffage) D) Formation de gros grains (chauffage)

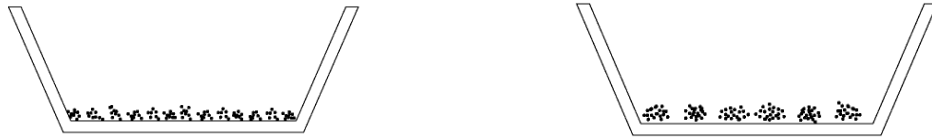
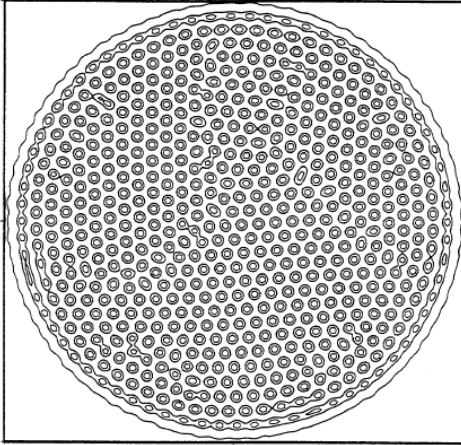


Figure 2.4 : Illustration de la formation de grains de différentes dimensions au fond du creuset due au brassage thermo-convectifs

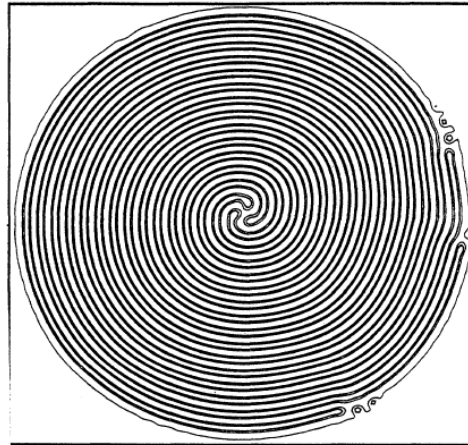
La convection naturelle est un phénomène de la mécanique des fluides qui se produit quand un volume de gaz plus chaud que son environnement se déplace sous l'effet de la poussée d'Archimède: le changement de température du fluide modifie sa densité par rapport au fluide froid l'environnant et engendre un mouvement ascendant du fluide chaud. Dans la cavité de traitement, il y a 3 mécanismes de pertes de chaleur : la conduction, la convection et le rayonnement. Les pertes de rayonnement sont négligeables pour des températures < 500 °C. La conduction dépend de la pression. Quand la conduction ne permet pas d'évacuer suffisamment de chaleur, les mécanismes de convection s'activent: la convection apparaît lorsque le nombre de Rayleigh atteint un seuil critique appelé le nombre de Rayleigh critique. Le nombre de Rayleigh est défini comme le rapport entre la poussée d'Archimède (moteur de la propulsion du fluide chaud) et la viscosité (la résistance au déplacement du fluide). Au delà du nombre critique de Rayleigh, le régime convectif apparaît dans le gaz, tandis qu'en dessous, c'est le régime de conduction qui domine. Le régime convectif peut-être turbulent ou organisé (apparition de cellules de convection à grande échelle).

Dans la littérature, plusieurs instabilités thermo-convectives ont été étudiées [79, 80]. La Figure 2.5 présente des exemples de géométrie d'instabilités observées : géométrie hexagonale, spirale, mixte et spirale chaotique défectueuse. Ces cellules de convection sont obtenues à haut nombre de Rayleigh dans la géométrie de type Rayleigh-Bénard: une mince couche de fluide est chauffé par le dessous ou refroidie par le dessus avec un gradient thermique parallèle au champ gravitationnel. La Figure 2.6 présente des photos montrant des géométries observées dans l'organisation des grains de NC en mouvement au fond du creuset. Des similitudes dans la géométrie des instabilités sont présentes sur ces figures.

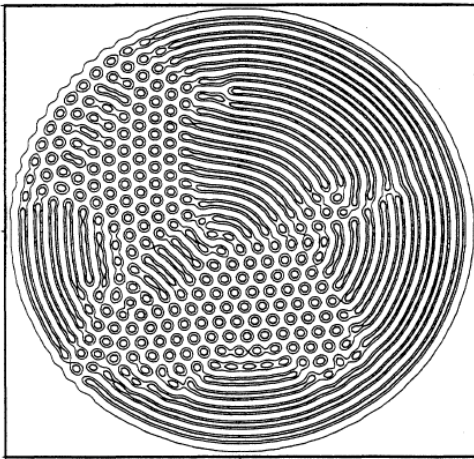
A) Cellules convectives hexagonales



B) Cellules convectives spirales (à trois bras)



C) Cellules convectives intermédiaires



D) Cellules spirales chaotiques défectueuses

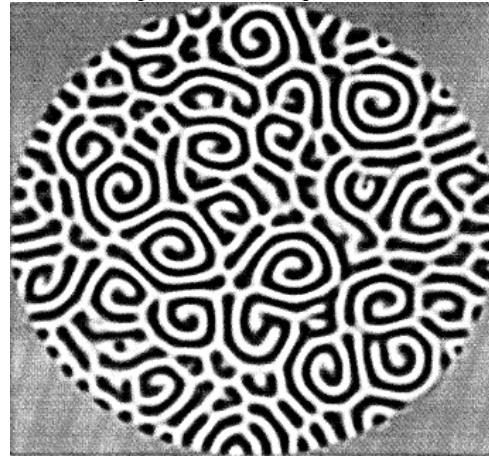


Figure 2.5 : Exemple de configuration de convection de type spirale, hexagonale et mixte [79] et de type spirale chaotique défectueuse [80] (en noir et en blanc, on a respectivement les champs de vitesse du fluide positive et négative)

A) Exemple de petits grains en mouvement



B) Exemple de plus gros grains



Figure 2.6 : Exemple d'organisation des grains de NC au fond du creuset

Dans les conditions de traitement adéquates, le NC s'agglomère en grains ayant des dimensions de l'ordre du mm qui lèvent et se déplacent sous l'effet du brassage thermoconvectif (Figure 2.6). Ces grains de NC sont maintenus par des interactions de van der Waals (liaisons électrostatiques) et ont tendance à se défaire et à se reconstituer. La force qui entraîne la lévitation des grains est de type thermophorétique. En 1 dimension, la force thermophorétique (F_{Therm}) devient [81]:

$$F_{Therm} = \frac{8}{3} \frac{r_p^2}{v} \Lambda \frac{dT}{dx}, \quad (2.3)$$

où r_p est le rayon de la particule soumise au gradient de température dT/dx , $v = (8kT/\pi m)^{1/2}$ est la vitesse thermique moyenne des molécules de gaz de masse m à la température T (k est la constante de Boltzmann) et Λ est le coefficient de conductivité thermique du gaz. D'après l'Équation 2.3, F_{Therm} est proportionnelle à la conductivité thermique du gaz : pour l'argon $\Lambda=1,61 \times 10^{-2}$ W/mK et pour hélium $\Lambda=14,28 \times 10^{-2}$ W/mK. Pour les gaz rares, on peut réécrire l'Équation 2.3 sous la forme suivante [81]:

$$F_{Therm} \propto nk\lambda_{lpm}r_p^2 \frac{dT}{dx}, \quad (2.4)$$

où λ_{lpm} est le libre parcours moyen dans le gaz et n la densité dans le gaz. La force thermophorétique sur une particule de rayon r_p est proportionnelle au gradient de température locale et à la densité (ou la pression) et au libre parcours moyen dans le gaz. Puisque le libre parcours moyen est inversement proportionnel au produit de la densité du gaz et de la section efficace de collision entre les atomes ou molécules du gaz, en première approximation, F_{Therm} est donc proportionnel au gradient de température et à l'inverse la section efficace de collisions dans le gaz. Par conséquent, la nature des gaz dans l'enceinte de traitement (section efficace de collisions) ainsi que la pression de traitement (qui affectera le gradient de température) sont des paramètres importants pour les processus de mélange au fond du creuset: tout dépendamment des conditions de traitement du NC, les mécanismes de brassage diffèrent: la taille des grains en lévitation au fond du creuset et leur vitesse de déplacement sont modifiées.

Lors du brassage thermo-convectif, il y a deux principaux processus actifs : 1) le brassage rapide des grains au fond du creuset (comme décrit ci-haut) et 2) la fluidification lente des agrégats formant les grains et leur passage dans le volume du plasma (se déposent sur le bouchon). Lors du brassage thermo-convectif, les grains de NC au fond du creuset ont tendance à se défaire en de fins agrégats qui se volatilisent et vont se coller sur le bouchon: le processus de fluidification engendre une perte de masse du NC au fond du creuset. Le processus de fluidification des agrégats provient probablement d'explosions coulombiennes dues aux chargements différentiels des agrégats composant le grain (le NC se charge due à la friction engendrée par les molécules de gaz en convection). Le processus de fluidification des agrégats est important puisque le NC fluidifié est traité d'une manière plus efficace que le NC au fond du creuset. De plus, après le traitement, le NC recueilli sur le bouchon a une densité apparente plus faible que le NC localisé au fond du creuset. Il est important de noter que la présence de vibration lors du traitement amplifie et aide le brassage thermo-convectif. La présence du plasma facilite aussi les processus de fluidification des agrégats et le brassage thermo-convectif du NC: le plasma à pour effet de charger le NC et d'introduire un composante électrostatique aux processus de brassage des grains. Lorsque que le gradient thermique appliqué n'est plus assez grand pour activer les processus de mélange, seul le brassage électrostatique est actif (régime de brassage électrostatique).

La formation d'une multitude de petits grains de NC assurent un brassage optimum lors du traitement tandis que la formation de plus gros grains limite l'accès à une grande fraction du NC à l'intérieur de ces derniers. À haute pression, les grains formés au fond du creuset sont plus petits qu'à faible pression. Pour obtenir un brassage adéquat à haute pression (>30 Torr), l'utilisation de l'hélium est essentielle pour assurer un brassage adéquat.

2.3.2 Formation du plasma

Tout d'abord, pour obtenir des taux de fonctionnalisation élevés, il est important de choisir une source électrique et des conditions appropriées pour former le plasma et pour traiter le NC. Pour limiter les dommages à la structure du NC traité, il est préférable de limiter la puissance du plasma et de limiter le bombardement ionique et la pulvérisation

du NC. Afin d'assurer une homogénéité du traitement élevée, il est préférable de générer un plasma luminescent dans le volume de la cavité et d'éviter la formation de décharges filamenteuses: les phénomènes de contraction des plasmas deviennent importants pour des pressions $> 5-10$ Torr (les effets de contraction dépendent de la composition des gaz dans l'enceinte (conductivité thermique) et du type d'excitation du plasma (effet de peau, profondeur de pénétration)). Il est important de noter que le chauffage du plasma dans la cavité de traitement permet de le dilater légèrement (voir la Figure 2.8). La Figure 2.7 présente des exemples de contraction du plasma sous argon et sous hélium pour différentes pressions: les phénomènes de contraction sont moins importants dans l'hélium (avec source CC).

A) He- 30 Torr



B) He- 20 Torr



C) He- 10 Torr



D) Ar- 15 Torr



E) Ar- 7 Torr



F) Ar- 5 Torr



Figure 2.7 : Images montrant l'évolution du volume du plasma à cathode creuse d'hélium et d'argon en fonction de la pression

2.3.2.1 Décharge en courant continu (type capacitive)

Les premiers tests faits avec le réacteur plasma ex situ ont été menés à l'aide d'une source d'excitation en tension ou courant continue (CC) à faible courant (le courant est limité par une résistance de charge externe connectée en série au plasma). Les problèmes de contraction apparaissent très rapidement en CC : ainsi, la fenêtre d'opération du procédé

est limitée à des pressions inférieures à 15-20 Torr. De plus, dans la configuration de décharge capacitive, le plasma luminescent formé en excitation CC n'est pas stable à haute température: lorsque le creuset est chauffé, le volume de la colonne positive du plasma augmente et le plasma se déstabilise (il se met à tourner en rond sur la paroi verticale interne de la cavité et n'est plus en contact avec la poudre au fond du creuset). Avec un plasma CC en configuration capacitive, il est difficile de fermer la cavité du traitement avec un bouchon sans altérer le plasma (et le NC fluidifié est perdu).

2.3.2.2 Décharge à cathode creuse en courant continu (avec bouchon)

Le défi sous jacent à l'utilisation d'un bouchon pour fermer la cavité de traitement et de confiner le NC réside dans la formation d'un plasma pouvant être stable dans cette géométrie. À cette fin, de manière innovatrice, le principe des décharges à cathode creuse a été utilisé: les décharges à cathode creuse sont produites quand une anode (souvent sous la forme d'une pointe ou d'un anneau) est amenée près d'une cavité creuse servant de cathode (de forme cylindrique ou de formes variables). Dans la géométrie cathode creuse, les électrons secondaires, émis des parois de la cathode par bombardement ionique, sont accélérés par la gaine pour ensuite être rétro-réfléchis par la paroi cathodique lui faisant face (les électrons ont un mouvement de pendule dans la cathode creuse); le mouvement de pendule des électrons rend ce type de plasma très efficace. Finalement, les électrons thermalisés retournent à l'anode.

Dans le bouchon, un cylindre (ou plusieurs cylindres) de 5 mm de diamètre (cathode creuse) sont percés: la dimension du trou doit être choisie de manière à assurer que le produit de la pression de traitement et du diamètre se situe environ entre 1 et 10 Torr-cm. La longueur du cylindre (épaisseur du bouchon) doit être choisie de manière à limiter les pertes de masse liées à la fluidification des agrégats lors du traitement: le rapport d'aspect du cylindre (*i.e.* la longueur du cylindre divisée par son diamètre) doit être maximisé. L'utilisation d'une cathode creuse en graphite a pour avantages de stabiliser le plasma à haute température et de faciliter la formation des espèces CN actives pour la fonctionnalisation due à l'érosion et aux bombardements ioniques par l'azote dans la cathode creuse [82].

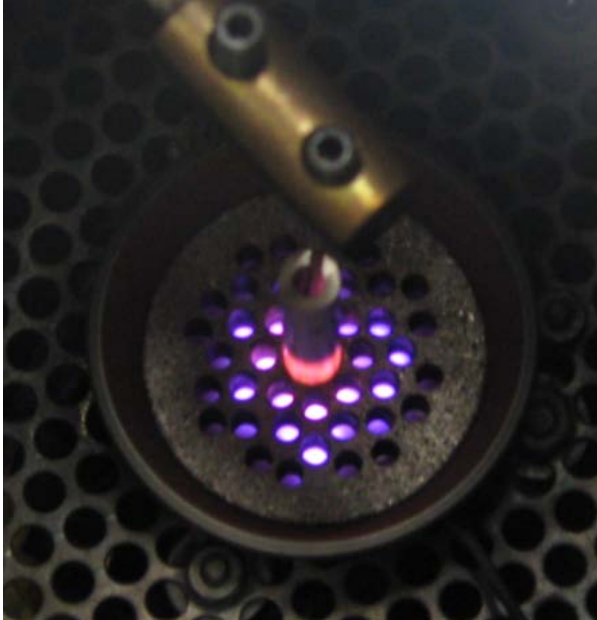
L'utilisation d'une excitation CC avec un seul trou dans le bouchon ne permet pas d'effectuer des traitements de longue durée. En alimentation CC, la génération des électrons secondaires de la surface de la cathode joue un rôle capital pour la stabilisation du plasma. Étant donné la fluidification du NC et sa déposition sur le bouchon, les conditions d'émission des électrons secondaires de la surface de la cathode sont modifiées ce qui perturbe temporellement et spatialement le plasma. La présence de NC sur le bouchon facilite la génération des électrons secondaires (effet de pointe) et engendre la contraction du plasma. En augmentant le nombre des trous dans le bouchon (cathodes creuses secondaires), les phénomènes de contraction sont moins importants car chaque trou secondaire agit comme une source d'électrons. Malgré la présence de plusieurs trous, le plasma en CC a toujours tendance à se contracter suite à la déposition de NC sur le bouchon. Un des problèmes supplémentaires rencontrés avec une excitation CC est que le NC présent au fond du creuset a tendance à former des grains qui se vitrifient sous l'effet du bombardement ionique intense (les ions sont accélérés devant la cathode par la gaine du plasma (≈ 400 V)). Les phénomènes de vitrification limitent l'homogénéité du traitement puisque le NC situé dans les grains n'est plus accessible pour le plasma.

2.3.2.3 Décharge haute tension/haute fréquence (bobine Tesla)

Pour palier à aux problèmes liés à l'utilisation d'une source CC, une source d'excitation du plasma à haute tension et à haute fréquence (faible courant) de type bobine Tesla (ou 'Tesla Coil') a été utilisée. L'utilisation d'une bobine Tesla facilite l'ionisation de volume dans du plasma (génération d'électrons secondaires) et limite l'importance des électrons secondaires provenant du bombardement cathodique. En conséquence, avec la bobine Tesla les phénomènes de contraction du plasma suite à la déposition de NC sur le bouchon sont fortement atténués. Avec la bobine Tesla, les ions sont moins énergétiques qu'avec la source CC et les phénomènes de vitrification des grains de NC au fond du creuset ne sont pas observés. Pour fonctionnaliser à l'azote le NC, un mélange d'azote et d'hélium est utilisé. La Figure 2.8 présente deux photos du réacteur-plasma (bobine

Tesla) lors d'un traitement à basse et à haute²⁸ température dans un mélange d'hélium et d'azote à une pression typique de 40 Torr.

A) Plasma sans chauffage



B) Plasma avec chauffage (500 °C)



Figure 2.8 : Images du réacteur plasma pour le traitement ex situ du NC (version finale)

La Figure 2.8 montre une vue du dessus de la cavité de traitement; on note la présence de l'anode (avec un blindage constitué de tubes d'alumine) et du bouchon (contenant des dizaines de cathode creuses secondaires). À faible température, le plasma s'initie et occupe une fraction du volume de la cavité. À haute température, le plasma se dilate et change de couleur (il devient plus bleuté au détriment du rose-violet), il occupe maintenant la totalité de la cavité. Dans la configuration de la Figure 2.8, le plasma est dans un état stationnaire et n'est pas affecté par la déposition de NC sur le bouchon suite à sa fluidification.

Sur la Figure 2.8, lors de l'allumage du trou principal de l'applicateur de plasma (le trou central), il se produit une réaction rapide qui mène à l'allumage des cathodes creuses secondaires; les cathodes creuses secondaires stabilisent la décharge. Les pressions typiques de fonctionnement du réacteur de la Figure 2.8 sont de 1 à 200 Torr.

²⁸ Cette configuration (à 500 °C) est utilisée dans la majorité des traitements effectués dans le cadre de cette thèse.

Dans cette gamme de pression, nous sommes en mesure d'obtenir un plasma recouvrant la majorité de la poudre tout en assurant un brassage thermo-convectif adéquat. Avec ce réacteur, nous sommes en mesure de récupérer plus de 90 % de la masse initiale de NC introduite dans la cavité de traitement après 1 h de traitement.

2.3.3 Dimension de la cavité de traitement et état de surface du creuset

La distance entre la partie inférieure du bouchon et le fond du creuset est environ 4-6 mm. L'épaisseur typique de poudre au fond du creuset est de 2-3 mm. Avec ce creuset, de 50 à 150 mg de NC peuvent être traité simultanément tout dépendamment de sa densité apparente; ce qui donne une densité de surface de NC de 1,8 à 5,3 mg/cm² au fond du creuset (diamètre de 6 cm).

La dimension de la cavité est critique vis-à-vis des processus de mélange et de formation du plasma. Tout d'abord, si la distance entre la partie inférieure du bouchon et du fond du creuset est trop grande, le contact entre le plasma et la poudre est difficile et le taux de fonctionnalisation reste faible: on doit alors diminuer la pression pour dilater le plasma. Une variation de la pression va cependant aussi affectée le brassage thermo-convectif du NC: des conditions optimales de traitement doivent donc être déterminées. Une cavité trop petite est néfaste pour les processus de brassage. Quand la distance entre la partie inférieure du bouchon et du fond du creuset est trop petite, le volume du plasma est faible (moins d'espèces actives) et le brassage thermo-convectif est moins efficace.

L'état de surface du fond du creuset est aussi un paramètre qui influence le brassage thermo-convectif. En effet, si la surface du fond de creuset est rugueuse, le mouvement des grains au fond du creuset sera inadéquat du à un brassage non homogène: certains grains sont piégés par les défauts de la surface du creuset. Il est donc préférable d'utiliser une surface de creuset très lisse (minimiser sa rugosité) pour minimiser le frottement avec les grains en mouvement. Rappelons aussi que la mise au niveau du creuset est fondamentale pour obtenir un mouvement des grains de NC homogène au fond du creuset: le gradient de température doit être parallèle au champ gravitationnel.

2.3.4 Procédure de mélange et d'homogénéisation

Les analyses XPS ont montré que le NC traité par le réacteur-plasma ex situ ('as produced') est fonctionnalisé de manière inhomogène: le taux locale des fonctions azotées varie à la surface de l'échantillon analysé. Afin d'obtenir des valeurs représentatives lors des mesures de caractérisation (pour tout le volume du NC traité), une procédure de mélange et d'homogénéisation du NC est effectuée. Cette procédure consiste à disperser le NC traité dans un solvant (le méthanol) en utilisant des ultra-sons pendant quelques secondes (typiquement < 1 min). Suite aux mélanges sous ultra-sons, le solvant est évaporé²⁹ dans une enceinte chauffée à 60 °C à pression réduite (50 Torr) et le NC est recueilli. Le traitement aux ultra-sons permet de réorganiser les agrégats. Avant d'effectuer la procédure de mélange et d'homogénéisation, le NC recueilli au fond du creuset et sur le bouchon sont séparés puisqu'ils possèdent un taux de fonctionnalisation différent.

²⁹ Lors de l'évaporation du solvant, les agglomérations se reforment.

Chapitre 3

Les techniques de caractérisation

Pour obtenir un maximum d'information sur la structure des nanomatériaux de carbone, il est important d'utiliser, en synergie, plusieurs outils de caractérisation. Le Tableau 3.1 présente les principaux outils de caractérisation utilisés dans le cadre de cette thèse pour étudier la structure des NC produits et traités (structure et fonctionnalisation) et le plasma.

Tableau 3.1 : Principaux outils de caractérisation utilisés

<i>Sections</i>	<i>Outils de caractérisation</i>	<i>Descriptions</i>
3.1	Spectroscopie par rayons X des photo-electrons (XPS)	Évaluer la composition de la surface des échantillons et identifier les fonctionnalités présentes
3.2	Microscopie électronique en transmission (MET)	Visualisation de la structure des agrégats et de la nanostructure des PP
3.3	Microscope électronique à balayage (MEB)	Visualisation de la structure des agglomérations, des agrégats et de la morphologie des PP
3.4	Isothermes d'adsorption d'azote (IAA)	Mesurer la surface spécifique BET des échantillons et évaluation de la distribution des pores (pour des diamètres de pores <40 nm)
3.5	Analyse thermogravimétrique (ATG)	Étudier la combustion ou la résistance à l'oxydation thermique des échantillons
3.6	La diffraction des rayons X (XRD)	Évaluer la nanostructure du NC (estimation de L_a , L_c et d_{002})
3.7	Spectroscopie Raman (SR)	Évaluer le niveau de graphitisation et de désordre des NC produits (estimation de L_a et L_{eq}^{30})
3.8	Spectroscopie optique	Visualiser le rayonnement émis par les espèces actives dans le plasma

³⁰ L_{eq} est la longueur moyenne des plans de graphène formant les cristallites incluant les zones de courbure présente dans le plan de graphène. Plus d'informations sur ce paramètre sont fournies à la Section 3.7 et à l'Appendice A.

3.1 La spectroscopie des photo-électrons par rayons X (XPS)

Pour étudier la composition chimique de la surface des NC, le XPS est utilisé. Le XPS permet de quantifier et d'identifier les fonctions chimiques présentes sur le NC. Le principe du XPS est le suivant: un échantillon qui est illuminé par des rayons X, émet des électrons (dû à l'effet photoélectrique), dont l'énergie cinétique est caractéristique de l'atome duquel il provient. Étant donné que l'énergie du rayonnement incident est élevée (rayons X mous de plus de 1 keV), les électrons produits dans le XPS proviennent des couches de cœur des atomes. En mesurant l'énergie cinétique des électrons émis (E_C) et connaissant l'énergie des rayons X incidents ($h\nu$), on peut déterminer l'énergie de liaison de l'électron dans l'atome source (E_L). Pour le XPS, la loi de conservation de l'énergie permet de formuler la relation suivante :

$$h\nu - E_C = E_F - E_I = E_L, \quad (3.1)$$

où E_I et E_F sont les énergies de l'état initial et final de l'atome qui a subi l'ionisation. L'Équation 3.1 est valide pour les électrons n'ayant pas subi de pertes inélastiques après l'ionisation. Pour un ensemble d'atomes, E_I (l'état initial) dépend de l'environnement chimique à travers l'électronégativité des atomes voisins³¹ (modèle des sphères chargées) et E_F (l'état final) dépend de la relaxation extra-atomique (polarisabilité des atomes voisins) due à l'ionisation.

Les pics XPS sont donc caractérisés par des déplacements chimiques (ou énergétiques) sensibles à l'environnement chimique de l'atome ionisé: le XPS permet de distinguer différents niveaux d'oxydoréduction d'un atome. Pour voir les déplacements chimiques, un balayage précis d'une largeur de fenêtre spectrale d'environ 20 eV (centrée sur l'énergie de l'élément à analyser) est effectué. La Figure 3.1 montre une série d'exemples de groupements chimiques azotés sur le carbone qui ont des énergies de liaisons connues [83]. Au XPS, la largeur des pics est aussi un paramètre important: en effet, pour une liaison pure (par exemple, des liaisons C-C sp^2 dans le graphite), la largeur du pic doit être équivalente à la résolution expérimentale de l'appareil. Lorsque le pic

³¹ Distribution spatiale du nuage électronique environnant avant l'ionisation.

s'élargit cela permet de conclure qu'il y a plus d'un type de liaisons présentes (présence de liaison C-C sp^3 ou de liaisons C-O) et que le niveau de graphitisation du NC diminue [84].

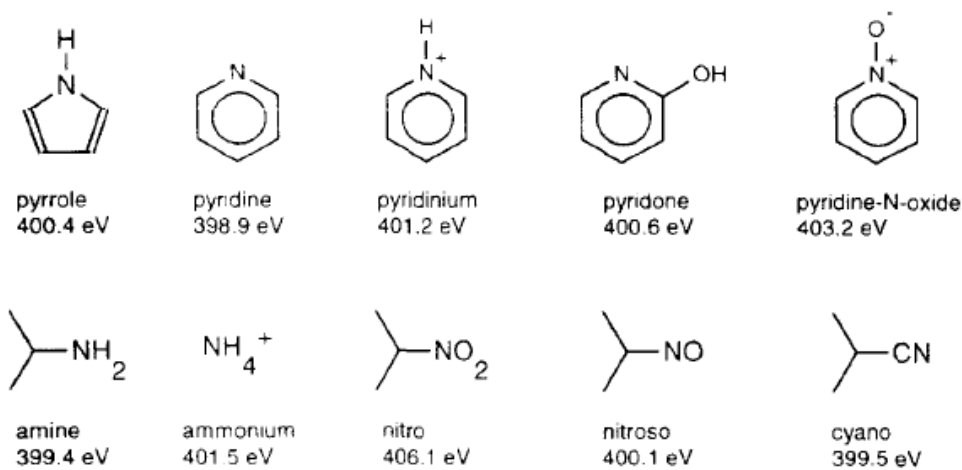


Figure 3.1 : Fonctions chimiques azotées présentes dans les matériaux carbonés [83]

Pour le carbone graphitique (hybridation sp^2), l'énergie de liaison du pic C1s est typiquement entre 284,3-284,5 eV [85]. La Figure 3.2 présente un exemple de spectre XPS pour le graphite polycristallin. Sur cette Figure, deux pics principaux sont notés: le carbone (C1s) et l'oxygène (O1s). Le pic de carbone (C1s) possède un important bruit de fond qui diminue après le pic principal.

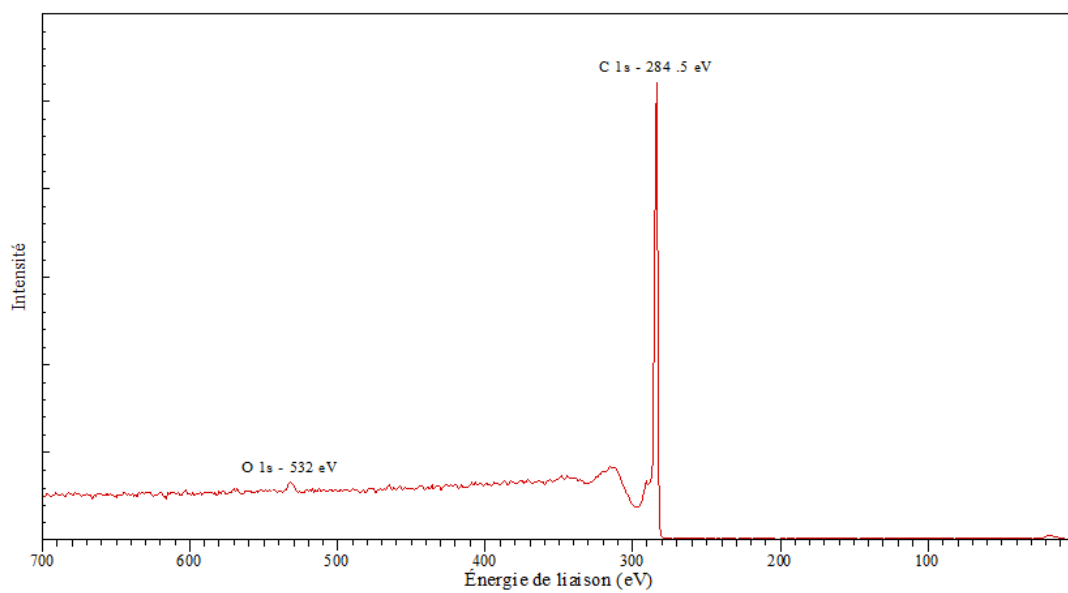


Figure 3.2 : Exemple de spectre XPS pour le graphite polycristallin

La profondeur d'analyse du XPS est limitée par les pertes inélastiques des électrons sortant du matériau: elle dépend du type de matériau et de l'énergie cinétique des électrons émis. Pour le carbone, avec une énergie cinétique de $1486,6 - 284,3 = 1202,3$ eV, les électrons ont un libre parcours moyen inélastique dans le matériau d'environ 3,1 nm [86]. La profondeur d'analyse du XPS est typiquement 2-3 fois le libre parcours moyen inélastique (6-9 nm): il y a cependant une contribution plus marquée des couches de surface puisque la densité des électrons émis diminue de manière exponentielle en fonction de la profondeur d'émission. Au XPS, la forme du bruit de fond peut être utilisée pour caractériser la distribution spatiale de l'élément en question: par exemple, si un élément est présent en profondeur, le pic XPS de l'élément sera suivi par une augmentation importante du bruit de fond. Comme montré la Figure 3.3, les pertes d'énergie des électrons dans le matériau (pertes inélastiques) génèrent un bruit de fond.

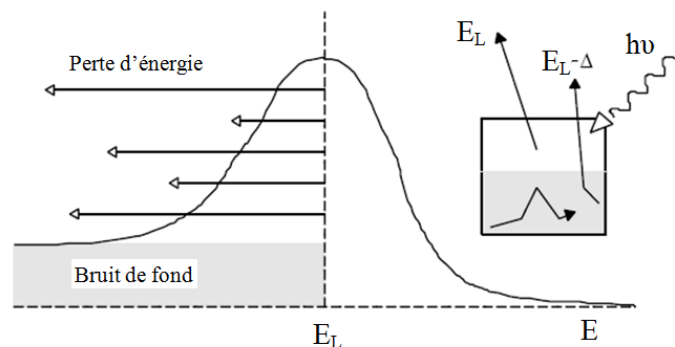


Figure 3.3 : Forme du pic XPS avec une distribution d'atomes homogène en profondeur

Lorsque l'élément est principalement localisé à la surface de l'échantillon, comme pour le pic O1s de la Figure 3.2, il n'y a pas de bruit de fond après ce dernier.

Afin de quantifier la composition avec XPS, pour chaque élément, l'intensité des photoélectrons éjectés d'une orbital atomique (I) est donné par l'Équation 3.2 :

$$I = JC\sigma F\lambda_{in}, \quad (3.2)$$

où J est l'intensité des rayons X, C est la concentration des atomes, σ est la section efficace de photoémission, F est l'efficacité de l'analyseur / détecteur (fonction de

transmission de l'appareil) et λ_{in} est le libre parcours moyen inélastique des photoélectrons. Pour utiliser l'Équation 3.2, les hypothèses suivantes sont effectuées: l'intensité des photoélectrons est proportionnelle à la concentration d'atomes, la surface est homogène et il n'y a pas de dégradation lors de la mesure. Finalement, il suffit de calculer les rapports $I/\sigma F \lambda_{in}$ pour différents éléments pour obtenir les rapports des concentrations de ces derniers. Pour l'analyse et la quantification élémentaire de nos spectres, le programme CASAXPS est utilisé³². Dans ce programme, à l'aide de constantes de calibration empirique, l'Équation 3.2 prend la forme:

$$I = C/RSF, \quad (3.3)$$

où RSF est le facteur de sensibilité relatif des atomes. La forme des pics XPS choisie pour la déconvolution des bandes est une fonction mixte gaussienne (70 %) et lorentzienne (30 %) et la forme du bruit de fond choisie est de type Shirley³³. La déconvolution du spectre XPS entraîne une diminution de l'exactitude des valeurs quantitatives. Les valeurs de composition par XPS sont généralement acceptées avec une incertitude d'environ 10 %. La concentration minimale que le XPS peut détecter est de l'ordre de 0,2 % at. tout dépendamment de l'appareil utilisé.

L'appareil utilisé pour les mesures XPS (et disponible à l'INRS-EMT) est un VG Escalab 200i fonctionnant principalement avec une source de Rayons X monochromatique Al K α (1486,6 eV) et ayant une résolution spectrale d'environ 0,4 eV. L'analyse XPS comprend une source de Rayons X, un système de vide poussé (avec différents niveaux de vide intermédiaire) allant jusqu'à 10⁻⁹ Torr, un collecteur d'électron, un analyseur hémisphérique et un détecteur (détecteur à 6 channeltrons). La résolution spatiale de la mesure (la surface de l'échantillon analysée) est de l'ordre du mm².

³² Pour la quantification, on utilise une valeur de correction de la profondeur d'échappement de -0,6. Cette valeur doit être entrée manuellement par l'utilisateur lors de la quantification dans le programme CASAXPS.

³³ Cette forme de bruit de fond est normalement utilisée pour les métaux.

3.2 La microscopie électronique en transmission (MET)

Le MET est un outil de caractérisation de pointe pour la nanotechnologie: il permet de produire des images à haute résolution à partir des électrons transmis et diffractés dans le matériau. Il est utilisé pour visualiser la structure et la nanostructure des NC. Le contraste dans les images MET dépend principalement de la diffraction des électrons par les plans cristallins de l'échantillon mais aussi de leur absorption (qui dépend du type de matériau, de l'épaisseur et de sa densité): pour éviter les problèmes liés à l'absorption, l'échantillon doit avoir une épaisseur < 100 nm. Le MET permet d'obtenir des images en fond clair (image à partir du faisceau d'électrons transmis (non diffractés) où les plans atomiques à l'angle de Bragg apparaissent noirs) et des images en champ sombre (image à partir du faisceau d'électrons diffractés où les plans atomiques à l'angle de Bragg apparaissent blanc). La diffraction électronique suit la loi de Bragg :

$$n\lambda_e=2d\sin\theta, \quad (3.4)$$

où n est l'ordre de diffraction, λ_e est la longueur d'onde de Planck des électrons ($\lambda_e=h/(2m_e eV)^{1/2}$ où h , m_e , e et V sont respectivement la constante de Planck, la masse de l'électron, la charge électronique et la tension d'accélération des électrons), d est la distance interplanaire (pour une direction cristalline donnée) et θ est l'angle de Bragg.

En mode imagerie, pour le NC, le MET peut servir à estimer le diamètre moyen des PP et le niveau de structure des agrégats. En haute résolution, le MET peut être utilisé pour visualiser la nanostructure du NC: les cristallites qui sont au bon angle de diffraction peuvent être visualisés et les paramètres structuraux locaux L_a , L_c , L_2 et d_{002} peuvent être estimés (voir la Section 1.2). Au MET, les cristallites apparaissent comme une série de lignes alternées, noires et blanches, avec un contraste déterminé par leur écart à l'angle de Bragg: le contraste est maximum lorsque les plans graphitiques sont parfaitement à l'angle de Bragg. La théorie pour expliquer quantitativement les contrastes observés au TEM est très complexe; ainsi, l'interprétation des images TEM laisse place à des erreurs (incertitudes). La masse analysée au MET est très faible, de l'ordre du ng; en

conséquence, nous devons faire attention pour la représentativité des interprétations faites pour des échantillons inhomogène.

Dans le cas des NC, la préparation des échantillons pour le MET est simple. Tout d'abord, on choisit un type de grille MET donné : les grilles MET avec une membrane de carbone sont utilisées pour visualiser les agrégats tandis que des grilles sans membrane sont utilisées pour visualiser la nanostructure du NC. Le NC est dissout dans du méthanol à l'aide d'un bain à ultrasons; après obtention d'un mélange homogène, la grille MET est trempée dans la solution et séchée.

Le MET est principalement composé d'un canon électronique, de lentilles magnétiques, de diaphragmes, d'un système de vide poussée, d'un écran de visualisation et de détecteurs. L'appareil utilisé et disponible à l'École Polytechnique (CM2) est de type JEOL 2100-F. Cet appareil fonctionne typiquement avec une tension d'accélération des électrons primaires de 200 kV avec une densité de courant électronique de 15 pA/cm². La résolution spatiale de l'appareil est de l'ordre de la dimension minimale du faisceau d'électron qui est de 0,2 nm.

3.3 Le microscope électronique à balayage (MEB)

Le MEB est aussi utilisé pour imager les NC produits. Le principe du MEB est le suivant: un faisceau d'électrons primaires est accéléré sur un échantillon; les interactions de ce dernier avec la surface de l'échantillon génèrent des électrons secondaires de faible énergie et des électrons rétrodiffusés à partir desquels on peut produire des images. Le mode rétrodiffusé permet d'obtenir un contraste Z (numéro atomique) tandis le mode d'électrons secondaires permet d'imager la surface avec, principalement, un contraste de morphologie. Dans cette thèse, uniquement l'imagerie avec les électrons secondaires a été utilisée. Le MEB permet d'estimer le diamètre des PP de NC et d'observer les différentes morphologies et textures d'agrégats.

L'appareil utilisé dans cette thèse et disponible à l'INRS-EMT est un JEOL JSM-6300F. Le MEB est composé d'un canon à électron à effet de champ, d'une tension d'accélération, de lentilles et de diaphragmes, d'un système de vide et de détecteurs (on retrouve principalement 2 détecteurs d'électrons et 1 détecteur de rayon X dans un MEB). Il est opéré à une tension d'accélération de 20 kV et a une résolution spatiale de 5 nm.

3.4 Les isothermes d'adsorption d'azote (IAA)

La technique des isothermes d'adsorption d'azote permet d'obtenir la surface spécifique et la porosité du matériau (volume et distribution des pores). Le principe de la mesure est le suivant : à la température de l'azote liquide (77 K), de petites quantités d'azote sont introduites progressivement et la fraction de gaz qui s'adsorbe sur la surface du NC est mesurée (la quantité de gaz adsorbée est calculée en mesurant la différence de pression après un temps de relaxation). Puis progressivement, la pression de vapeur partielle d'azote (P) est augmentée jusqu'à la condensation: la condensation se produit pour une pression de vapeur égale à la pression de vapeur à l'équilibre à 77 K (P_0). On obtient finalement une mesure de la quantité d'azote adsorbée en fonction de la pression de vapeur relative d'azote (P/P_0). Lors des mesures IAA, P/P_0 varie entre 5×10^{-7} et 1 avec des incréments plus fins dans la région des faibles P/P_0 . Comme montré à la Figure 3.4, selon l'IUPAC (pour 'International Union of Pure and Applied Chemistry'), il existe 6 principaux types d'isotherme et 3 catégories de pores: les micropores < 2 nm, les mésopores, 2-50 nm et les macropores > 50 nm. Les micropores sont classés en deux sous groupes : les ultra-micropores de 0,3 à 0,7 nm et les super-micropores de 0,7 à 2 nm.

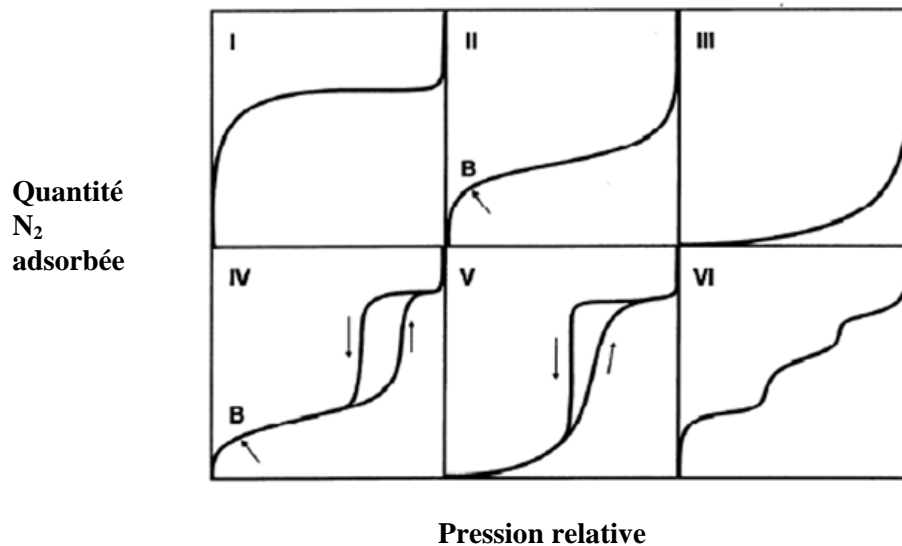


Figure 3.4 : La classification des IAA selon le IUPAC [87]

Dans la Figure 3.4, le type I correspond aux échantillons microporeux, les types II et III correspondent à des échantillons macroporeux et les types IV et V, due à la présence d'une hystérésis, correspondent aux échantillons mésoporeux. Dans le type VI, la présence de paliers provient de la complétion de chaque couche atomique (première, deuxième et troisième). La condensation d'azote sur l'échantillon se produit à P/P_0 élevé ($P/P_0 \approx 1$): quand la quantité de N_2 adsorbée augmente rapidement. Sur les IAA de type II et IV de la Figure 3.4, un point d'inflexion B est identifié. Le point B est considéré comme le point de formation de la première monocouche et permet d'estimer la surface spécifique BET. Pour quantifier les mesures IAA, le programme 'Autosorb' de la compagnie Quantachrome est utilisé.

Les données obtenues pour une plage de pression relative (P/P_0) comprise entre 0,05-0,30 sont traitées à l'aide du modèle de Brunauer-Emmett-Teller (BET) pour obtenir la surface spécifique BET (en m^2/g) [88]. La méthode BET est une extension de la méthode Langmuir (modèle pour l'adsorption d'une monocouche) pour tenir en compte de l'adsorption de plusieurs couches. Dans la méthode BET, en utilisant l'Équation 3.5, le nombre de molécules qui recouvre complètement une monocouche de la surface de l'adsorbant (le NC) est déterminée comme suit:

$$\frac{1}{n_{ad}} \left(\frac{P/P_0}{1-P/P_0} \right) = \frac{1}{n_m C} + P/P_0 \left(\frac{C-1}{n_m C} \right), \quad (3.5)$$

où n_{ad} est le nombre de molécules d'azote adsorbé, n_m le nombre de molécules d'azote dans une monocouche complète et C est la constante de BET. L'Équation 3.5 est normalement linéaire pour des valeurs de P/P_0 comprises entre 0,05 et 0,30 (dépendant de la porosité du matériau). À partir des mesures expérimentales, en traçant l'expression de gauche de l'Équation 3.5 en fonction de P/P_0 , l'expression à droite peut être obtenue. À partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la droite tracée, les valeurs de n_m et C sont déterminées. Connaissant la section efficace (σ) d'une molécule d'azote ($16,2 \text{ \AA}^2$), la surface spécifique BET (SS_{BET}) de l'échantillon est donnée par:

$$SS_{BET} = \frac{n_m \sigma}{m}, \quad (3.6)$$

où m est la masse de l'échantillon (préalablement mesurée). Les hypothèses principales du modèle BET sont: 1) les molécules de N_2 s'adsorbent individuellement sur chaque site et n'interagissent pas entre elles et 2) le modèle de Langmuir s'applique indépendamment pour chaque couche superposée. La constante C est défini par l'Équation 3.7:

$$C = \exp\left(\frac{E_1 - E_{liq}}{kT}\right), \quad (3.7)$$

où E_1 est l'enthalpie d'adsorption de la première couche d'azote, E_{liq} est l'enthalpie d'adsorption des couches supplémentaires (enthalpie libre de condensation), k est la constante de Boltzmann et T est la température. Plus la valeur de la constante C est élevée plus la différence entre l'énergie d'adsorption de la première couche et des couches subséquentes est élevée: plus C est élevée, plus l'interaction avec la surface est grande et plus il y a d'inhomogénéité dans les sites d'adsorption surfaciques. Normalement, la valeur de C est positive et typiquement comprise entre 1 et 1000.

En général, la théorie BET est difficilement applicable au carbone microporeux. L'imprécision de la méthode BET provient principalement de l'incertitude dans la détermination de la pression relative où une monocouche équivalente est réalisée (position du point B sur la Figure 3.4). Pour un échantillon avec une surface hétérogène, l'incertitude sur les mesures BET est typiquement < 20 % [87].

Les IAA permettent aussi d'obtenir une estimation de la porosité de l'échantillon. Le programme 'Autosorb' permet l'analyse de la distribution du diamètre des pores de l'échantillon à l'aide de différents modèles : 1) la théorie de la fonctionnelle de densité non linéaire (NLDFIT pour 'non-local density functional theory') ou 2) la théorie de la fonctionnelle de densité des solides refroidis (QSDFT pour 'quenched solid density functional theory'). Pour appliquer la modèle NLDFIT, l'utilisateur doit sélectionner la forme des pores : il a le choix entre la forme en fente (rectangulaire), en cylindre ou un mélange des deux (fente pour les pores < 2 nm et cylindre pour les pores > 2 nm). Pour les matériaux graphitiques, il est admis que les pores sont typiquement de forme en fente. Le modèle QSDFT vient automatiquement avec la forme de pore en fente. Le modèle

QSDFT est un modèle plus récent que le modèle NLDFT et mieux adapté³⁴ pour l'étude des nanomatériaux carbonés [89]: le modèle NLDFT a tendance à sous estimer le contenu des pores < 10 nm (jusqu'à 30 % de la valeur obtenue par QSDFT). La méthode QSDFT s'applique mieux aux échantillons comme le NC et le charbon activé car elle tient en compte des hétérogénéités et de la rugosité de surface des pores. Avec ces méthodes, la distribution des pores entre 0,5 et 40 nm et la surface cumulée³⁵ pour les pores < 40 nm sont mesurées.

Pour les mesures IAA, un appareil Autosorb-1 de marque Quantachome Instruments est utilisé. Avant les mesures, les NC sont traités thermiquement à 200 °C sous vide réduit pendant 2 h afin d'évacuer les contaminants de surface qui risquent de limiter l'accessibilité aux petits pores de la structure (comme l'eau ou les vapeurs d'hydrocarbure). Lors de ce traitement, un dépôt jaunâtre se forme si l'échantillon est contaminé aux HPA; dans ce cas, il est préférable d'effectuer une extraction préalable des contaminants comme nous en discuterons à la Section 4.1.3.

3.5 L'analyse thermogravimétrique (ATG)

Le principe de l'ATG est le suivant: une quantité prédéterminée de poudre est déposée sur une balance dans l'enceinte de l'appareil, puis, sous une atmosphère oxydante, l'évolution de la masse de l'échantillon dans le temps ou en fonction de la température (une rampe linéaire de chauffage est appliquée à l'échantillon) est mesurée. On obtient finalement une courbe (ou un thermogramme) de la masse de l'échantillon en fonction de la température.

Lorsqu'un échantillon de carbone est chauffé en présence d'oxygène, le carbone solide se volatilise et produit des oxydes de carbone (CO, CO₂). La combustion du carbone est une réaction exothermique. Afin de limiter les taux de réaction et d'obtenir une résolution élevée sur le thermogramme, une faible concentration d'oxygène et une

³⁴ Dans le modèle NLDFT, on assume des surfaces graphitiques parfaites où les pores sont droits et sans défauts. Le modèle NLDFT ne peut pas tenir en compte des hétérogénéités dans la surface des plans graphitiques. Dans le modèle QSDFT, les hétérogénéités et les défauts dans les pores sont tenus en compte.

³⁵ Pour certains échantillons microporeux, la surface cumulée obtenue par le modèle QSDTF peut dépasser la valeur de la surface spécifique BET ; dans ce cas, nous considérons que la valeur obtenue par le modèle comme une meilleure estimation de la surface spécifique de l'échantillon.

faible rampe de température sont utilisées. Le taux d'oxydation (ou la vitesse de combustion) dépend de la structure et de la nanostructure de l'échantillon. Plusieurs autres facteurs affectent la vitesse de combustion: 1) l'accessibilité du gaz oxydant à la structure de l'échantillon (niveau de structure, porosité et surface spécifique), 2) la présence d'additifs pour catalyser la combustion et 3) la présence de plusieurs phases (plus ou moins résistante) et leur distribution spatiale dans le volume de l'échantillon.

La mesure de la masse en fonction du temps (ou de la température) peut montrer des paliers: ces paliers proviennent de la présence de différentes phases ou structures qui ont des vitesses d'oxydation différentes dans l'échantillon. La température critique des paliers est caractéristique du composé (ou de la phase) s'oxydant. Il est parfois utile de tracer la dérivée de la mesure ATG: cela permet en outre d'obtenir rapidement les températures critiques des différentes phases présentes dans l'échantillon.

La Figure 3.5 présente un exemple de thermogramme pour un NC (le Vulcan XC72). Sur la Figure 3.5, différentes températures caractéristiques sont identifiées: 1) T_c : la température critique du pic de la dérivée, 2) $T_{50\%}$: la température à 50 % de perte de masse et 3) T_{seuil} : la température seuil de l'activation de la combustion.

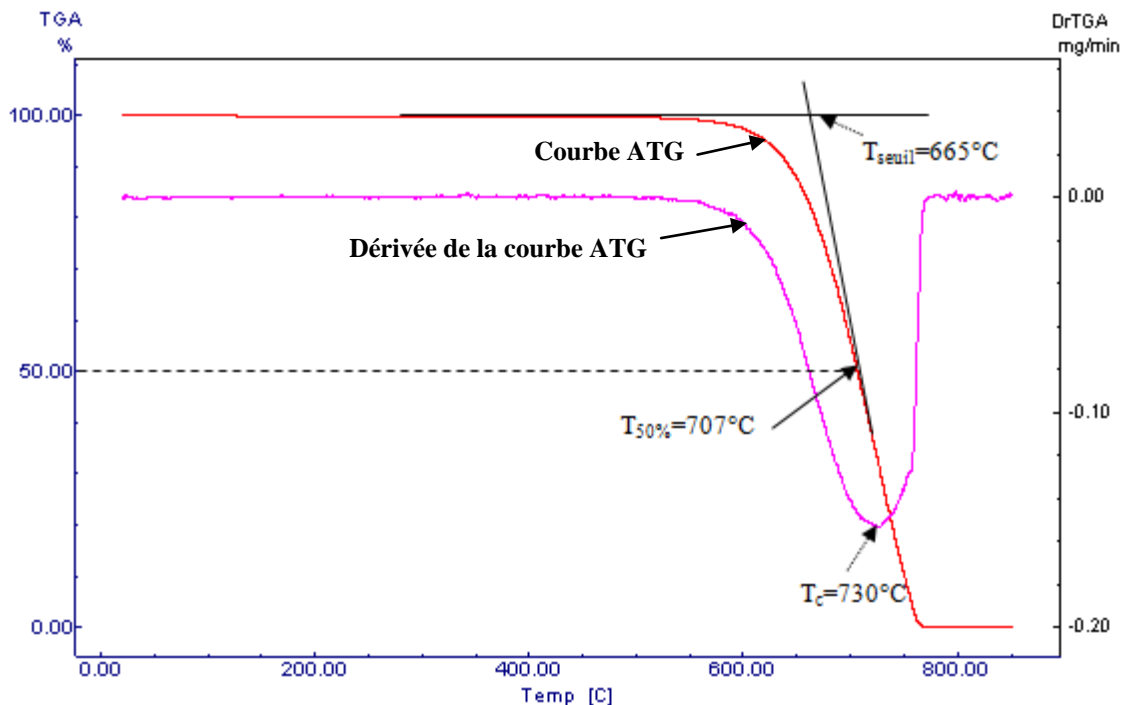


Figure 3.5 : Exemple de thermogramme pour le Vulcan XC72

En ATG, lorsqu'une partie de l'échantillon brûle, cela fournit de l'énergie, via les réactions exothermiques, pour activer la combustion des structures l'entourant. Ainsi, la présence d'une phase moins résistante à l'oxydation affecte la combustion des phases plus résistantes. Pour le carbone graphitique, il est généralement admis que la vitesse d'oxydation des atomes de carbone formant les bordures des cristallites est un ordre de grandeur plus élevée que pour les atomes dans le plan. La présence de défauts dans les plans de graphène (comme des lacunes) accélère aussi l'oxydation des atomes de carbone avoisinants.

Dans les mesures ATG, quand une fraction non volatile est contenue dans l'échantillon, il y a une masse résiduelle qui demeure après à la fin du test. Un des avantages majeurs de l'ATG est de pouvoir analyser une masse d'échantillon élevée (quelques mg): ainsi, il permet d'obtenir une mesure plus représentative du volume de l'échantillon que le MET, le XPS et le Raman.

L'appareil pour les mesures ATG est principalement composé d'une balance très sensible, d'une enceinte à atmosphère contrôlée (à pression atmosphérique) et d'un four programmable avec un système d'acquisition. L'appareil utilisé est un système TGA-50 de Shimadzu (température maximale de 1 000 °C). Le Tableau 3.2 donne un résumé des conditions expérimentales utilisées.

Tableau 3.2 : Conditions des mesures ATG

Composition de l'atmosphère	5 % O ₂ +95 % N ₂
Débit total de gaz	35 sccm
Rampe de Température	5 °C/min
Masse	≈5 mg

3.6 La diffraction des rayons X (XRD)

En général, le XRD peut être utilisé pour analyser la composition et la nanostructure des poudres (phases et dimension des cristallites). Historiquement, le XRD est l'outil le plus important pour l'étude de la nanostructure des matériaux carbonés comme le NC [90, 91]. Encore aujourd'hui, le XRD est grandement utilisé pour la caractérisation du NC au niveau industriel. Cependant, de nos jours, le XRD est aussi complétement par la spectroscopie Raman. Pour le NC et les autres matériaux graphitiques, le XRD permet

d'estimer les longueurs caractéristiques L_a , L_c et d_{002} (voir la Section 1.2) à partir du cliché de diffraction du NC.

Le principe du XRD est le suivant : en utilisant une source de rayons X, un échantillon placé sur un support amovible est irradié; ensuite, l'intensité du signal diffracté en fonction de l'angle entre la source de rayon X et le détecteur est mesuré. Le support amovible effectue une rotation qui permet de balayer les différents angles de diffraction. La diffraction se produit lorsque la loi de Bragg est réalisée (Équation 3.4, en utilisant la longueur d'onde des Rayons-X): *i.e.* quand les dimensions interplanaires des plans cristallins permettent de générer des interférences constructives (à un angle donnée).

En utilisant la loi de Bragg (Équation 3.4) et la position des pics du cliché de diffraction, les dimensions interplanaires sont obtenues. La Figure 3.6 montre la forme, l'intensité et la distance interplanaire (inverse) des principaux pics obtenus pour des échantillons de carbone graphitique et turbostratique. Il est important de noter sur la Figure 3.6 que l'échelle des X est en unité de dimension interplanaire inverse, par exemple, pour $d_{002}=3,44 \text{ \AA}$, $1/d \approx 0,29 \text{ \AA}^{-1}$.

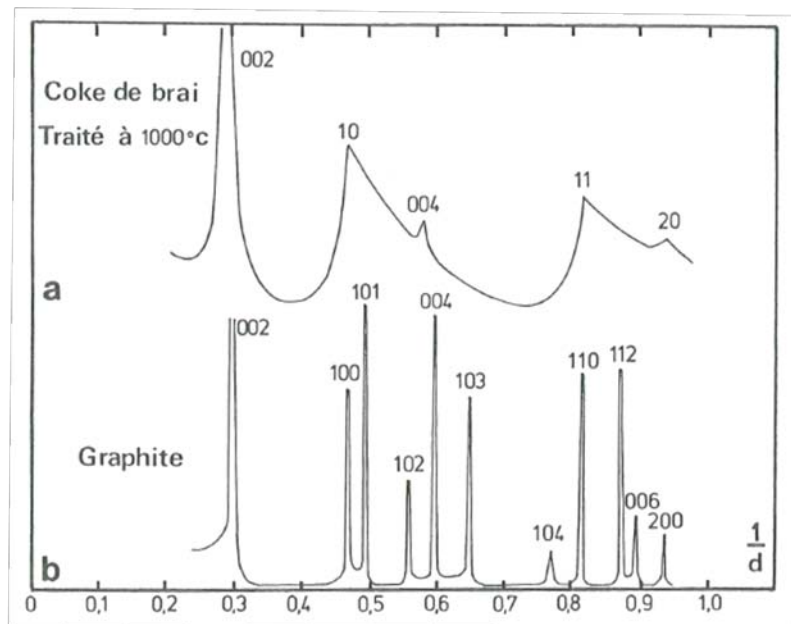


Figure 3.6 : Intensité relative et forme des pics de diffraction pour le carbone (a) turbostratique et (b) graphitique [19]

Dans la Figure 3.6, il est important de noter les différences entre le spectre du carbone graphitique et turbostratique. Notamment, pour le carbone turbostratique, l'absence de certains pics, des différences d'intensité relative entre les pics et une augmentation des largeurs à mi-hauteur des pics sont observées.

Pour un cristal infini, le signal diffracté à l'angle de Bragg (θ) prend la forme d'un pic de Dirac; lorsque les dimensions des cristallites deviennent nanométriques, il y a un élargissement des pics sur le cliché de diffraction. Les élargissements des pics XRD sont utilisés dans les équations de Scherrer pour déterminer la dimension moyenne des cristallites. Par exemple, pour le graphite, L_c peut être estimé à partir de la largeur du pic 002 à l'aide de l'Équation 3.8:

$$L_c = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}, \quad (3.8)$$

où $K=0,91$ est un facteur de forme [92], λ est la longueur d'onde des rayons X et β est la largeur à mi-hauteur du pic 002 en radian.

Pour les échantillons de carbone graphitique, L_a , L_c et d_{002} sont estimés directement des clichés de diffraction: pour estimer L_a , une équation similaire à l'Équation 3.8 est utilisé pour les pics (110) et/ou (100) (pour plus d'information concernant le calcul de L_a voir la référence [92]). Pour les échantillons de carbone désordonné et turbostratique, l'estimation des valeurs de L_a , L_c et d_{002} doit être effectuée avec des méthodes raffinées tenant en compte de corrections dues à la présence de désordre. Ces méthodes raffinées consistent à proposer un modèle structural de départ et à effectuer une rétroaction basée sur les résultats expérimentaux pour faire 'fitter' les paramètres du modèle de départ. Certaines méthodes de raffinement sont plus adéquates que d'autres pour les nanomatériaux carbonés défectueux puisqu'ils tiennent en compte de plus de facteurs structuraux (turbostraticité, désordre, distorsions) [93-95]. L'équipe du professeur Dodelet a eu recours à la méthode Rietveld pour l'analyse du NC [92]. L'utilisation des méthodes d'analyse raffinées pour estimer adéquatement L_a , L_c et d_{002} par XRD n'est pas triviale pour les nanomatériaux de carbone.

Un des avantages du XRD est de sonder un grand volume de l'échantillon (profondeur d'analyse de centaines de μm) comparativement au MET et au Raman. Un

des désavantages majeurs du XRD est la caractérisation d'échantillons de carbone contaminés par des particules métalliques: dans ce cas, il est fort probable que les particules métalliques génèrent un signal plus intense que le signal diffracté par le carbone (l'information sur la phase de carbone est perdue³⁶). Un des désavantages supplémentaires du XRD par rapport aux MET et à la spectroscopie Raman est le long temps de mesure (plusieurs h). Dans cette thèse, nous avons utilisé un XRD de type Bruker D8 en mode de diffraction Bragg-Brentano avec source Cu K α ($\lambda_{\text{CuK}\alpha}$ = 1,541874 Å).

3.7 La spectroscopie Raman (SR)

Complémentaire au XRD et au MET (et plus rapide), la spectroscopie Raman est un outil de pointe pour l'étude de la nanostructure des matériaux carbonés. Dans cette thèse, la SR sert d'outil principal pour l'étude de la nanostructure des NC produits. La SR consiste à mesurer l'énergie et le nombre des photons ayant subis une interaction inélastique par effet Raman après diffusion à la surface d'un échantillon. La profondeur d'analyse de la SR est limitée par l'absorption de la lumière dans le graphite et est <100 nm à une longueur d'onde laser de 514,5 nm.

Dans l'effet Raman standard, un photon excite un électron à travers un niveau d'excitation virtuel du cristal (ou de la molécule) et l'électron excité interagit (à peu près 1 fois sur 1 000 000) avec les états vibrationnels du cristal pour générer (ou absorber) un phonon avant d'être recombinaison avec un trou. Un phonon est un quantum de vibration d'un cristal. Dans l'effet Raman résonnant, le niveau d'excitation électronique est un niveau réel et l'intensité du signal diffusé est plus élevée: on parle alors d'absorption du photon. Quand l'électron excité se recombine avec un trou, il émet un photon dont l'énergie dépend du phonon (ou des phonons) généré (décalage Stokes) ou annihilé (décalage anti-Stokes). À la température ambiante, les décalages Stokes sont plus intenses: la génération des phonons à la surface du matériau est favorisée. Pour mesurer l'effet Raman, on filtre les photons n'ayant pas subi de pertes d'énergie à l'aide d'un filtre optique de type 'notch filter'. Finalement un spectre du nombre de photons diffusés

³⁶ Dans ce cas, l'utilisation de la spectroscopie Raman est très utile.

(intensité diffusée) en fonction des pertes d'énergie qu'ils ont subis (ou des phonons générés) est obtenu.

Une revue détaillée de l'utilisation de la SR pour les matériaux carbonés est présentée dans l'Appendice A. Comme montré à la Figure 3.7, pour les nanomatériaux graphitiques, il y a 3 bandes principales dans le spectre Raman situées à un décalage Raman (ou déplacement) de 1345, de 1580 et de 2700 cm^{-1} (avec un laser vert à une longueur d'onde de 514,5 nm) et respectivement nommées la bande D (pour désordre), la bande G (pour graphitique) et la bande 2D (car c'est la bande de second ordre³⁷ de la bande D). Pour les nanomatériaux carbonés, il y a aussi une multitude d'autres bandes présentes dans le spectre Raman qui sont décrites dans le Tableau A.2 de l'Appendice A. Étant donné la présence de plusieurs bandes, il est important de déconvoluer les spectres Raman pour obtenir des valeurs quantitatives: les bandes utilisées sont présentées au Tableau 3.4 à la fin de cette section.

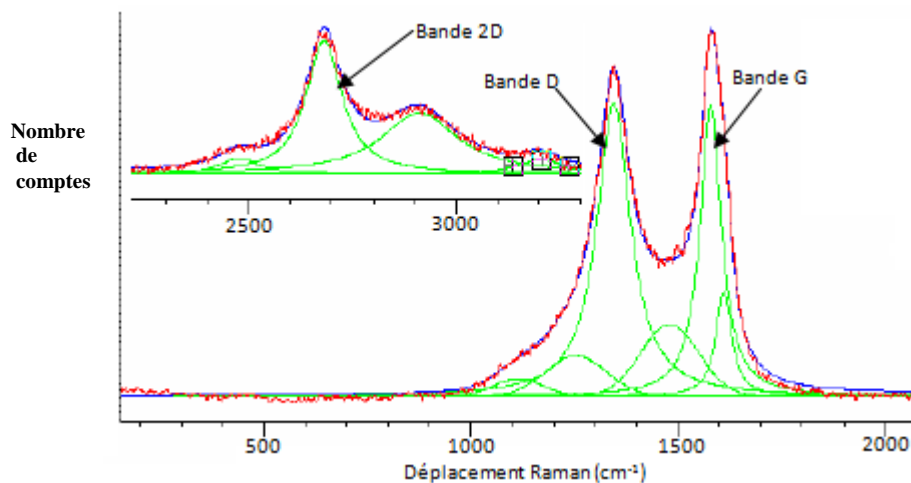


Figure 3.7 : Exemple de spectre Raman pour un NC (avec déconvolution)

Dans la littérature, il existe plusieurs indicateurs de graphitisation (IG). Les IG sont des facteurs dérivés d'éléments spectraux issus des spectres Raman. Pour une revue détaillée des indicateurs de graphitisation proposée dans la littérature, veuillez consulter le Tableau A.3 de l'Appendice A. Pour les nanomatériaux de carbone, les IG les plus utilisés dans la littérature sont L_a (calculé à partir des aires des bandes D et G) et Δw_D (la largeur à mi-

³⁷ Génération de deux phonons d'énergie $\approx 1350 \text{ cm}^{-1}$.

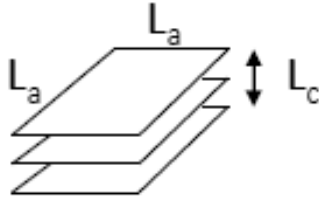
hauteur de la bande D). Cependant, ces paramètres ne permettent pas de caractériser la courbure (et l'interconnexion) ou l'ordre tridimensionnel des cristallites pour les nanomatériaux de carbone. Étant donné la présence de courbure et d'interconnexion dans les cristallites (ou plans de graphène) formant les nanostructures de carbone, nous avons proposé le paramètre L_{eq} [96] (calculé à partir des aires des bandes D et 2D): L_{eq} est la longueur moyenne des cristallites graphitiques (ou des plans de graphène) distordues (incluant la courbure). La position de la bande 2D (w_{2D}) peut être aussi utilisée pour caractériser l'ordre tridimensionnel dans les cristallites (voir la Figure A.8 de l'Appendice A). Le Tableau 3.3 présente les principaux IG utilisés dans le cadre de cette thèse (L_a , Δw_D^{-1} , L_{eq} , Δw_{2D}^{-1} et w_{2D}). La Figure 3.8 schématise la différence entre les IG, L_a et L_{eq} .

Tableau 3.3 : Indicateurs de graphitisation utilisés dans cette thèse

<i>Indicateur de graphitisation</i>	<i>Description /commentaires</i>	<i>Équation utilisée</i>
L_a	La longueur moyenne des cristallites droites (ou des plans de graphène droits)	$L_a = 4,4 \left(\frac{A_D}{A_G} \right)^{-1} \text{ nm}$
Δw_D^{-1}	Inverse de la largeur à mi-hauteur de la bande D. Il représente la qualité cristalline aux défauts ou aux bordures des plans (ou cristallites)	--
L_{eq}	La longueur moyenne des cristallites (ou plans de graphène) continues incluant les distorsions. Paramètre similaire à L_2 (introduit à la Section 1.2).	$L_{eq} = 8,8 \left(\frac{A_{2D}}{A_D} \right) \text{ nm}$
Δw_{2D}^{-1}	Inverse de la largeur à mi-hauteur de la bande 2D. Il représente la qualité cristalline à la courbure ou à l'interconnexion des plans ou cristallites.	--
w_{2D}	La position de la bande 2D renseigne sur l'ordre tridimensionnel dans les cristallites. À 514,5 nm, $w_{2D} > 2700 \text{ cm}^{-1}$ quand l'ordre tridimensionnel est élevée (empilement AB) et $w_{2D} < 2700 \text{ cm}^{-1}$ lorsque l'ordre tridimensionnel est absent (turbostratique).	--

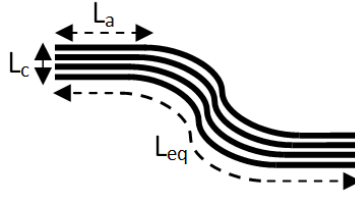
* A_G , A_{2D} et A_D sont respectivement les aires des bandes G, 2D et D (après déconvolution)

L_a - Cristallite nanométrique



$L_{eq} \approx L_a$
 (L_{eq} peut être légèrement supérieur à L_a)
 (ΔW_{2D}^{-1} faible 0,004)

L_{eq} - Cristallite distordue



$L_{eq} > L_a$
 Pour ΔW_{2D}^{-1} entre 0,006 à 0,01, $L_{eq} \approx 2-3L_a$
 Pour ΔW_{2D}^{-1} élevé (0,015), $L_{eq} \approx 5L_a$

Figure 3.8 : Schématisation des différences entre L_a et L_{eq}

Pour obtenir un maximum d'information provenant du spectre Raman pour caractériser un nanomatériau graphitique, il est essentiel d'utiliser différents IG en synergie les uns avec les autres (voir la Section A.4 de l'Appendice A). Pour les NC, l'utilisation des 5 paramètres présentés au Tableau 3.3 augmente la compréhension de la nanostructure de l'échantillon à l'étude. Dans certains cas, le choix des IG étudiés dépend du type de matériaux à l'étude : par exemple, lorsque L_a devient très grand, la largeur à mi-hauteur de la bande G peut aussi être utilisé comme un IG et permet d'estimer L_a et d_{002} .

Pour utiliser les IG en synergie, il devient utile de les tracer sur un graphique. Pour ce faire, 2 IG sont positionnés en abscisse et en ordonné du graphique (par exemple L_{eq} vs ΔW_D^{-1} ou L_{eq} vs ΔW_{2D}^{-1} , voir les Figures A.14 et A.15 de l'Appendice A). Pour L_{eq} vs ΔW_{2D}^{-1} , la longueur moyenne des cristallites (ou plans de graphène) continues, incluant les distorsions en fonction de la qualité cristalline à la courbure ou à l'interconnexion, est obtenue.

L'utilisation de ce type de classification est très utile pour suivre l'évolution de la structure d'un matériau carboné lors d'une réaction étape par étape (comme pour le traitement d'un NC par ammoniac ou lors d'une croissance catalytique). Il est néanmoins important de noter que la nature résonante des processus Raman pour les nanostructures de carbones entraîne une grande incertitude lors de l'interprétation des spectres pour des échantillons inhomogènes : pour les NC, la diffusion Raman pondère davantage les petites cristallites que les grosses [97] (voir la Figure A.7 de l'Appendice A).

Pour tous les spectres Raman présentés dans le cadre de cette thèse, nous avons utilisé un appareil de type micro-Raman inVia Reflex confocal de la compagnie

Renishaw en mode rétrodiffusé. L'appareil est constitué d'un microscope de marque Leica utilisant un objectif 50X (avec une longueur focale de 1,27 cm), d'un spectrographe avec un réseau de diffraction (1800 l/mm), d'une caméra photosensible (CCD) et d'une multitude de laser (488, 514,5, 632,8 et 780 nm (différent réseau de diffraction)). Une fente de 65 μm est positionnée devant l'entrée du spectrographe. Pour la majorité des mesures, le laser à 514,5 nm est utilisé avec une puissance de laser de 25 mW et avec un facteur de transmission de 5 %; dans cette configuration, le diamètre de la zone d'analyse est d'environ 3 μm et la puissance effective irradiée sur cette zone est d'environ 300 μW , ce qui donne une densité de puissance irradiée de $4 \times 10^7 \text{ W/m}^2$. La densité de puissance irradiée est choisie de manière à éviter les dommages à l'échantillon: pour modifier la densité de puissance irradiée, différents filtres avec des facteurs de transmission allant de 0,1 à 50 % sont utilisés. Avant de prendre les mesures Raman, le système est calibré (étalonné) à l'aide d'une référence (le silicium à un pic étroit à 520 cm^{-1}): la résolution finale de l'appareil est $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$ sur la position du pic (ou de la bande) et de $\pm 5 \text{ cm}^{-1}$ sur la largeur du pic ou de la bande. Généralement, les spectres Raman sont acquis pour une plage de déplacement Raman allant de 150 à 3500 cm^{-1} .

En utilisant le programme Wire 2.0, la déconvolution des spectres est faite typiquement avec 10 bandes (les bandes sont représentées par une fonction gaussienne ou lorentzienne): le Tableau 3.4 présente les bandes utilisées ainsi que leurs principales caractéristiques. Avant la déconvolution, le bruit de fond (ou 'background') du spectre est soustrait: cette étape augmente la dispersion sur les valeurs obtenues si le bruit de fond varie d'un échantillon à l'autre.

Tableau 3.4 : Caractéristiques des bandes utilisées pour la déconvolution à 514,5 nm

Bande	Fonction	Déplacement Raman (cm ⁻¹)	Largeur à mi-hauteur (cm ⁻¹)
P ₁	Gaussienne	1105-1135	115-140
P ₂	Gaussienne	1250-1280	160-185
P ₃ → D	Lorentzienne	1335-1355	57-162
P ₄	Gaussienne	1485-1510	165-175
P ₅ → G	Lorentzienne	1575-1595	30-90
P ₆	Lorentzienne	1605-1620	30-60
P ₇	Lorentzienne	2455-2575	55-225
P ₈ → 2D	Lorentzienne	2680-2730	65-280
P ₉	Lorentzienne	2900-2945	140-270
P ₁₀	Lorentzienne	3130-3240	55-200

3.8 Spectroscopie optique

Le rayonnement émis par le plasma peut être utilisé pour caractériser les processus physico-chimiques actifs et peut permettre de relier les conditions d’opération du plasma aux structures des NC produits. Différentes mesures optiques du rayonnement émis par la torche plasma TIAGO ont été effectuées. Pour effectuer ces mesures, une lentille de collection du rayonnement est positionnée sur le guide d’onde rectangulaire à l’extérieur du réacteur vis-à-vis du tube en quartz face au plasma (voir la Figure 1.11 de la Section 1.5). Une lentille convergente focalise (distance focale de 5 cm) le rayonnement émis par le plasma à l’entrée d’une fibre optique connectée à un spectromètre. La résolution spatiale du spectre est de plusieurs centimètres et la résolution temporelle est de quelques secondes. Sur le parcours optique, en plus du tube en quartz, une couche de NC se dépose progressivement sur le quartz au cours d’une expérience: cette couche absorbe (atténue) le rayonnement émis du plasma (à cause de ceci, le spectre mesuré ne donne que des informations qualitatives). L’appareil utilisé est un spectromètre de modèle HR 2000 CG-UV-NIR d’Ocean Optics. Le spectromètre a été calibré en longueur d’onde. Les spectres sont enregistrés à l’aide du programme OOIBase32 d’Ocean Optics.

Chapitre 4

Les résultats pour la synthèse et la fonctionnalisation du NC

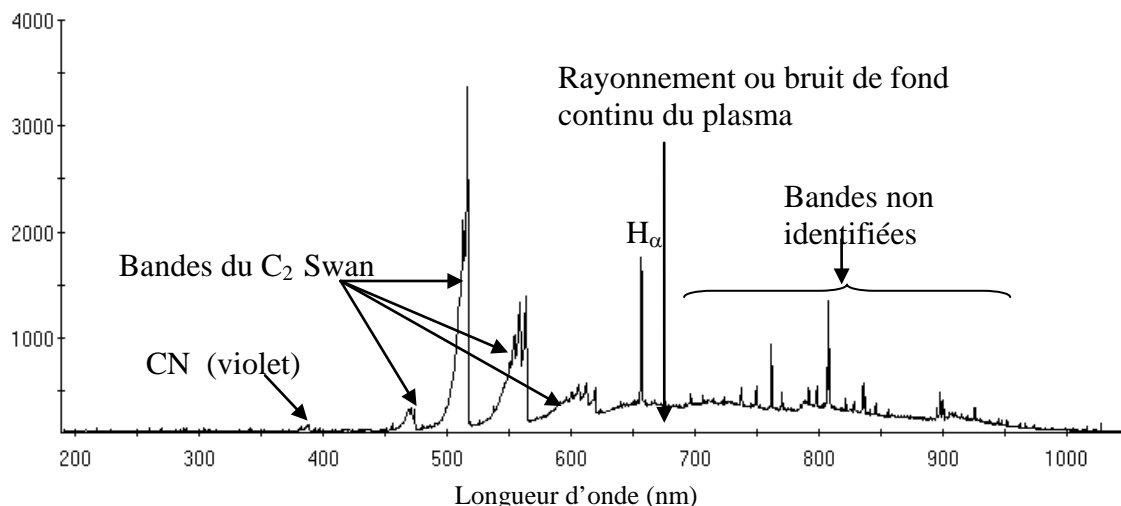
Ce chapitre présente les principaux résultats expérimentaux obtenus pour la synthèse et la fonctionnalisation in situ à l'azote du NC (avec la torche TIAGO) et pour la fonctionnalisation ex situ à l'azote avec le réacteur plasma à pression réduite. Pour tous les résultats présentés avec la torche TIAGO, sauf si indiqué, le four cylindrique autour du tube de quartz n'est pas utilisé.

4.1 Analyse du rayonnement émis par le plasma

La Figure 1.13 de la Section 1.5 présente une schématisation du plasma de la torche TIAGO lors de la production de NC: à l'œil, les couleurs dominantes du rayonnement émis par le cœur du plasma sont le vert et le blanc. À l'aide d'un spectromètre optique, le rayonnement émis lors de la synthèse et de la fonctionnalisation in situ du NC a été mesuré (voir la Section 3.8). Les mesures optiques permettent d'identifier qualitativement les espèces actives dans le plasma. Les Figures 4.1.A et 4.1.B présentent les spectres obtenus pendant la production de NC pour deux concentrations d'éthylène dans le cœur du plasma (sans azote).

Sur la Figure 4.1.A, la contribution la plus importante au spectre provient des 4 principales bandes du système Swan C_2 entre 400 et 700 nm (transition entre les états $d^3\Pi_g$ et $a^3\Pi_u$) de la molécule C_2 (dont la couleur caractéristique est verte). La seconde contribution en importance provient du rayonnement continu (continuum) du plasma (dont la couleur caractéristique est blanche). Le rayonnement continu augmente avec l'augmentation de la concentration de C_2H_4 dans le cœur du plasma (*i.e.* quand le taux de production du NC est augmenté): ce continuum est produit par les PP chaudes formées dans le plasma (similaire à un corps noir en équilibre thermique à plusieurs milliers de degré Celsius); il est une signature de la synthèse du NC.

(A) 10 sccm C₂H₄ (cœur) / 15 sccm CH₄ (guide d'onde) / balance He



(B) 200 sccm C₂H₄ (cœur) + 15 sccm CH₄ (guide d'onde) / balance He

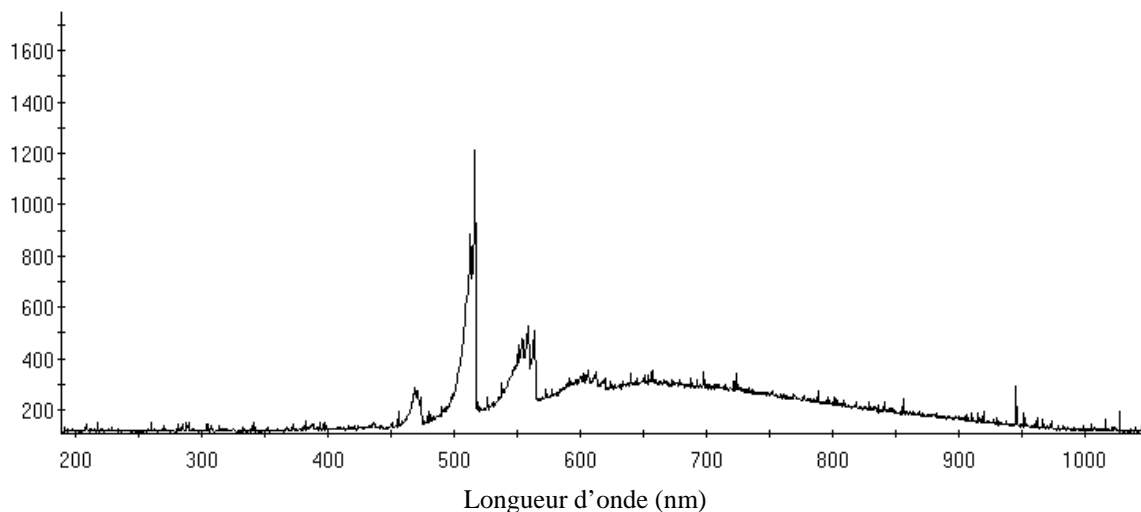


Figure 4.1 : Spectre du rayonnement émis par la torche TIAGO après 10 min de fonctionnement avec 10 et 200 sccm de C₂H₄

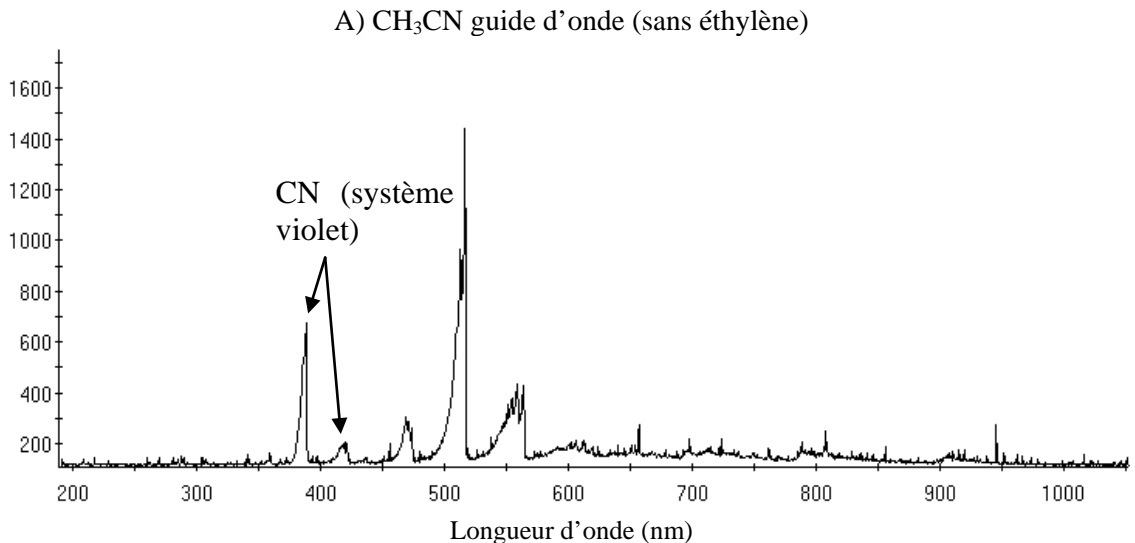
Sur la Figure 4.1.A, seule la raie H_α (à 656,28 nm) de l'hydrogène est présente dans le spectre émis du plasma : les raies H_β (à 486,13 nm), H_γ (à 434,05 nm) et H_δ (à 410,17 nm) sont absentes ou très faibles. L'intensité de la raie H_α diminue quand la concentration d'éthylène dans le cœur du plasma augmente par rapport à la concentration de méthane dans le guide d'onde. Sur la Figure 4.1.A, plusieurs bandes comprises entre 700 nm et

1000 nm sont présentes mais sont atténuées à forte concentration d'éthylène (Figure 4.1.B).

Sur la Figure 4.1.A, une faible bande autour de 388 nm (décalée vers le bleu) qui provient du système violet de la molécule CN est présente: la formation de CN provient de l'azote résiduel présent lors de la production de NC après la purge initiale du réacteur³⁸. Après quelques minutes de production de NC, *i.e.* lorsque tout l'azote résiduel est consommé, cette bande disparaît.

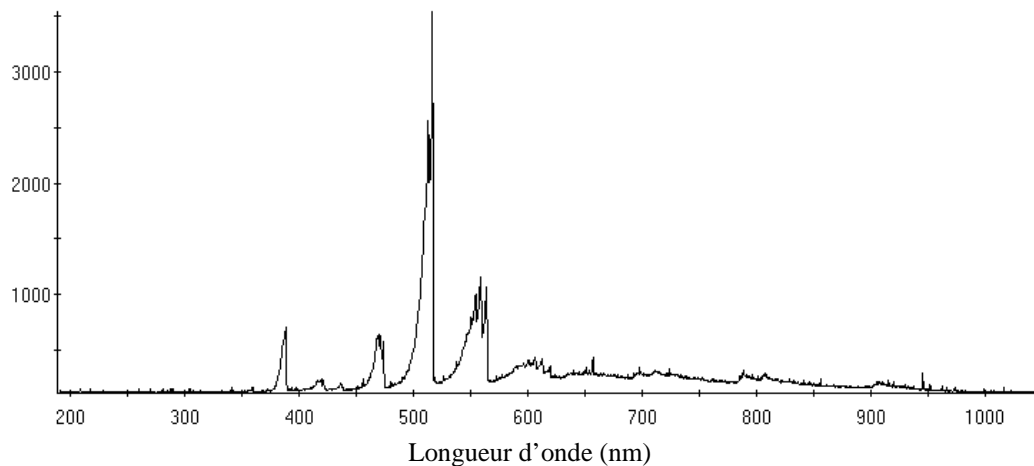
La faible intensité de la raie H_{α} dans la Figure 4.1.B souligne que la production d'hydrogène atomique est faible lorsque la concentration d'éthylène est élevée. Les atomes d'hydrogène présents dans C_2H_4 évoluent donc de manière à former directement des molécules d' H_2 et un radical C_2 . En se référant à la Section 1.1, on arrive à la conclusion que le mécanisme de formation du NC à partir du C_2 (régime C du Tableau 1.1 de la Section 1.1) est actif dans le cœur du plasma de la torche TIAGO. Ce mécanisme est différent de ceux des procédés fournaise et acétylénique.

La Figure 4.2 présente les spectres de rayonnement émis par le plasma lors de l'ajout d'acétonitrile (CH_3CN) dans le guide d'onde avec et sans éthylène dans le cœur du plasma dans une balance d'hélium.

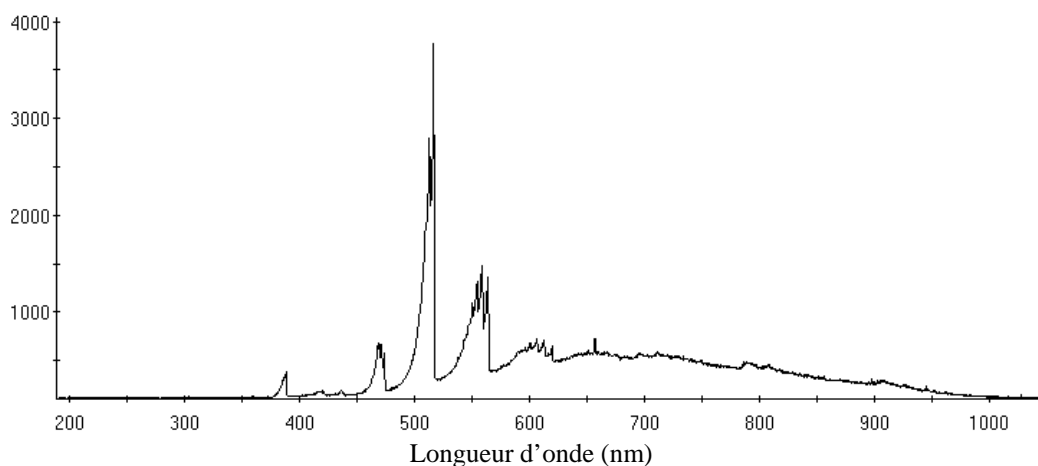


³⁸ La purge étant faite à pression atmosphérique, nous ne sommes pas en mesure d'éliminer tout l'air initial.

B) CH₃CN guide d'onde + 50 sccm C₂H₄ dans le cœur (après quelques secondes)



C) CH₃CN guide d'onde + 50 sccm C₂H₄ dans le cœur (après quelques minutes)



D) CH₃CN guide d'onde + 50 sccm C₂H₄ dans le cœur (après 10 min)

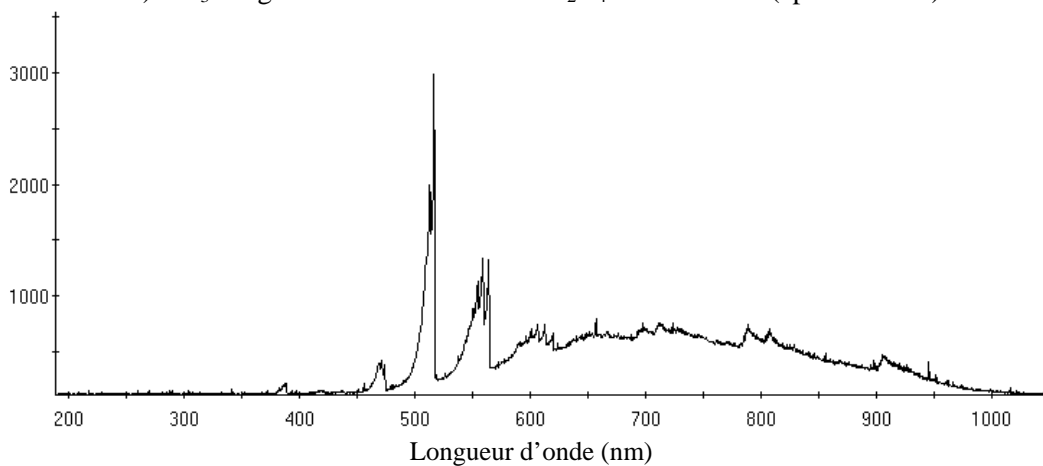


Figure 4.2 : Spectre de rayonnement émis par le plasma lors de la fonctionnalisation in situ du NC avec l'acétonitrile

Sur la Figure 4.2.A, le spectre de rayonnement montre la décomposition de CH_3CN (sans C_2H_4 dans le cœur du plasma). La décomposition du CH_3CN entraîne la formation des bandes du système violet CN, des bandes du C_2 et d'un faible rayonnement continu. La présence d'un faible rayonnement continu indique la formation de NC. Les Figures 4.2.B, 4.2.C et 4.2.D présentent les spectres de rayonnement mesurés à 3 temps différents lorsque C_2H_4 est ajouté dans le cœur du plasma. Sur ces figures, les intensités des bandes C_2 et l'intensité du rayonnement continu du plasma augmentent progressivement par rapport à la bande CN. Dans la Figure 4.2.D, l'augmentation de l'intensité du rayonnement continu indique une augmentation du taux de production du NC comparativement à la Figure 4.2.B.

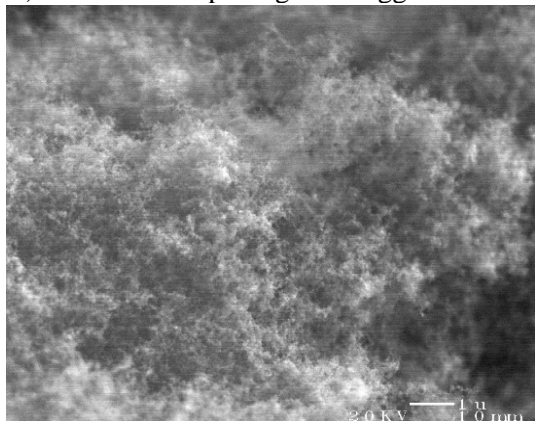
4.2 La structure du NC produit

Cette section présente les résultats obtenus pour la synthèse et la caractérisation de NC par la torche plasma TIAGO.

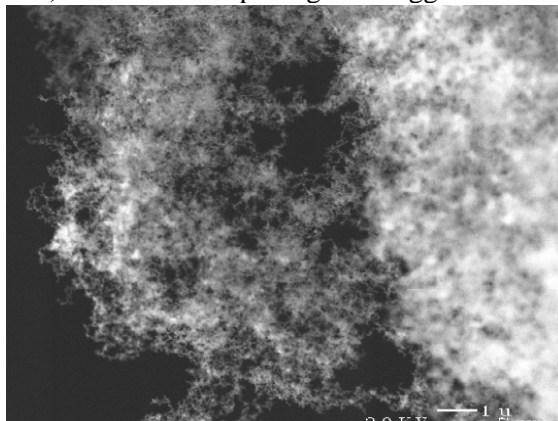
4.2.1 La structure des agrégats

Comme montré aux Figures 4.3.A à D, l'analyse MEB des NC produits avec la torche TIAGO montre qu'ils possèdent une structure similaire au NC classique (voir la Section I.2): il est formé d'agglomérations (Figures 4.3.A et B) d'agrégats (Figure 4.3.C) de PP (Figure 4.3.D). Dans la Figure 4.3.C, similairement au NC de grade conducteur, les agrégats produits par la torche TIAGO peuvent contenir un grand nombre de PP et plusieurs embranchements (haut niveau structure). Dans la Figure 4.3.D, les PP formant les agrégats ont un diamètre moyen d'environ 25 nm et ont une forme quasi-sphérique. Comme montré à la Figure 4.4, il y a une distribution de la dimension des agrégats (*i.e.* le nombre de particules primaires par agrégat) dans les échantillons produits. De plus, la distribution de la dimension des agrégats des NC produits varie en fonction des conditions de synthèse.

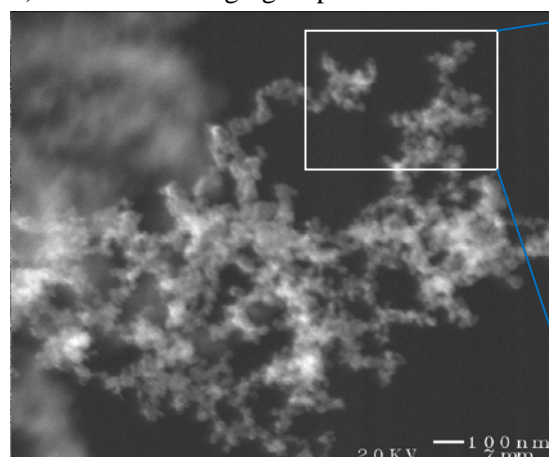
A) Allure et morphologie des agglomérats



B) Allure et morphologie des agglomérats



C) Structure des agrégats produits



D) Grandissement des PP de l'image C

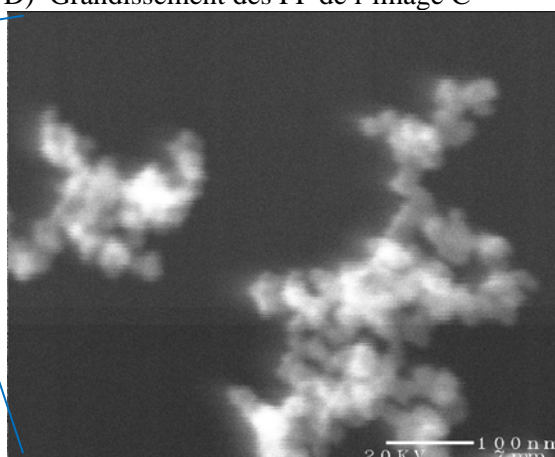
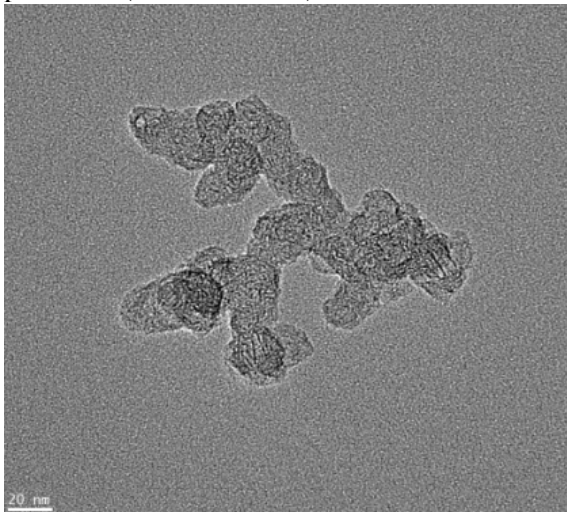


Figure 4.3 : Analyse MEB de la structure générale du NC produit par la TIAGO

A) Agrégat contenant peu de particules primaires (échelle=20 nm)



B) Agrégat contenant plusieurs particules primaires (échelle=20 nm)

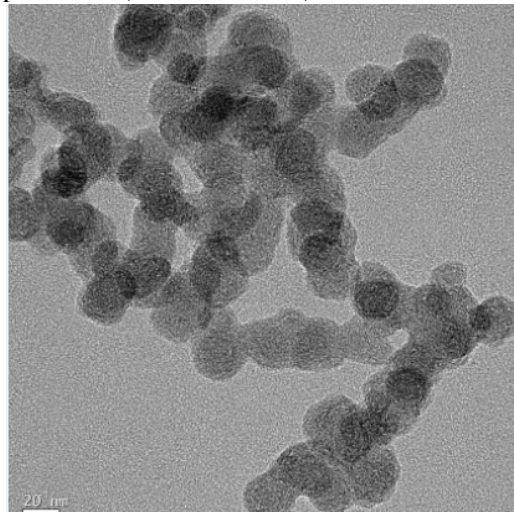


Figure 4.4 : Analyse MET de la structure générale des agrégats

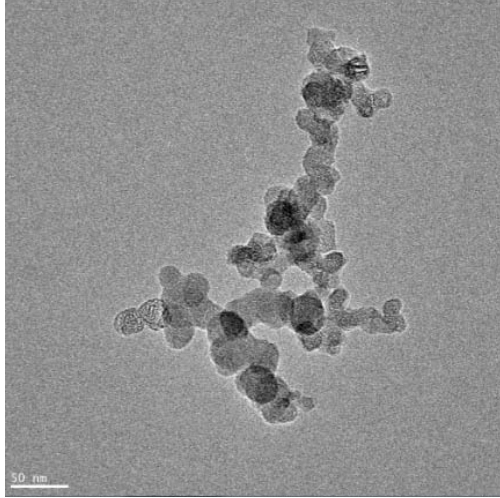
La présence d'une distribution dans la dimension des agrégats souligne que la croissance du NC est inhomogène dans le volume du plasma: tout dépendamment de la vitesse, de la distance et du trajet parcouru dans le plasma, les paramètres de croissance du NC diffèrent localement. Dans la torche TIAGO, l'homogénéité est limitée par: 1) le faible diamètre de la zone à haute énergie du plasma (5 mm), 2) le manque de stabilité du plasma (la flamme peut scintiller et se déplacer), 3) les uniformités hydrodynamiques liées à l'injection des gaz plasmagènes et de gaine³⁹ et 4) la présence de cellules de convection qui entraînent une recirculation dans la zone de réaction des agrégats de NC et 5) de l'atteinte de conditions opératoires stationnaires.

La torche TIAGO a permis de produire différents types de NC (similaire au noir de fournaise et au noir d'acétylène) et différents types de PP (des PP à organisation concentrique, des PP microporeuse, des PP plus graphitique, et des PP ou plutôt, des nanostructures en forme de feuillets graphitiques froissés (FGF)). Les FGF sont uniquement produits par les procédés plasmas. La concentration des différents types de PP dépend des conditions de synthèse.

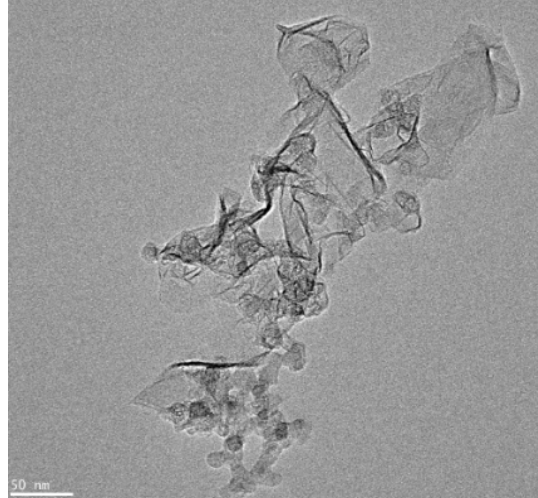
Comme montré aux Figures 4.5.A et 4.5.B, la présence des FGF modifie la morphologie des agrégats du NC. Comme montré aux Figures 4.5.C et D, certains agrégats sont composés d'un mélange de PP quasi-sphériques et de FGF.

³⁹ Aussi liées à l'alignement de la buse et du tube central et à la formation de dépôts de carbone sur l'applicateur du plasma.

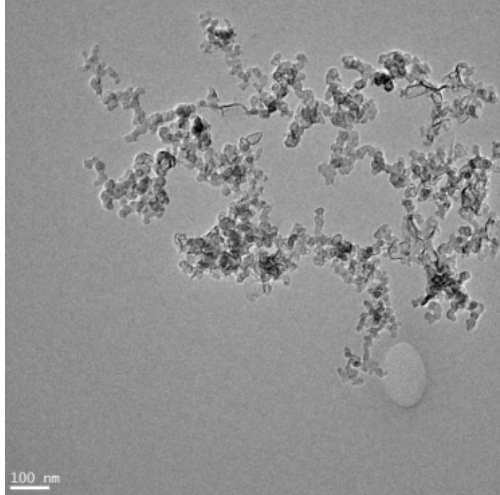
A) Agrégat de forme conventionnel avec PP sphériques (sans FGF)



B) Agrégats avec FGF



C) Agrégat avec mélange de PP sphériques et de FGF



D) Agrégat avec mélange de PP sphériques et de FGF

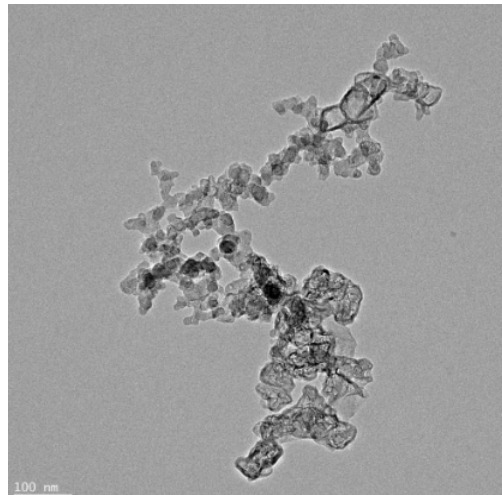


Figure 4.5 : Analyse MET de la structure générale des agrégats avec FGF

Les caractérisations XRD des NC produits par la torche TIAGO suggèrent que les cristallites formant les PP sont de nature turbostratique: les raies tridimensionnelles sont absentes du cliché de diffraction de la Figure 4.6 (voir la Figure 3.6 de la Section 3.6). De plus, la présence de bandes très larges est caractéristique de domaines ou de cristallites ayant des dimensions de l'ordre du nanomètre : la largeur du pic (002) est lié à L_c et la largeur des pics (100) et (110) à L_a .

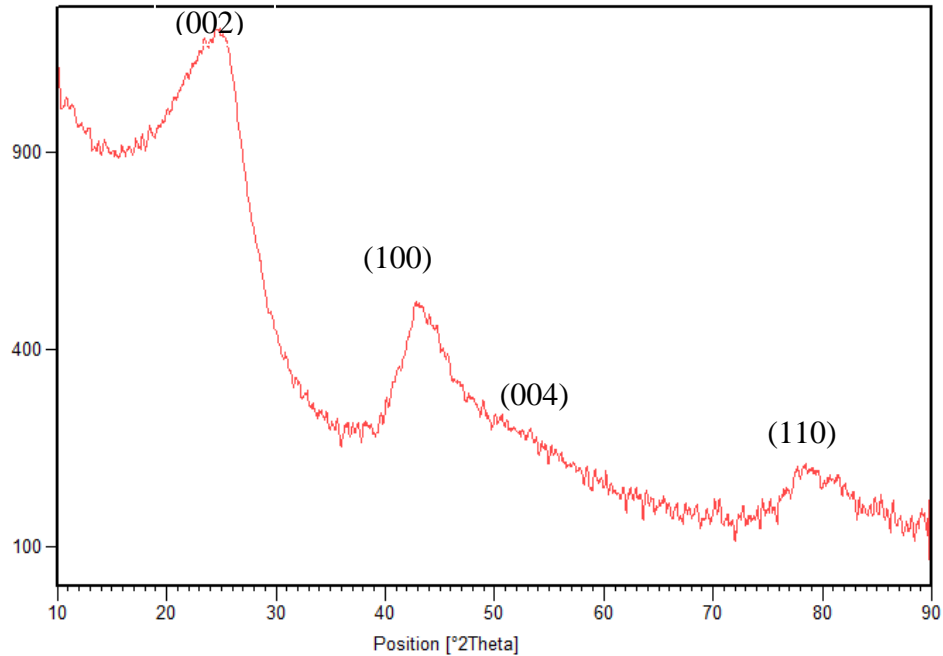


Figure 4.6 : Exemple de cliché de diffraction pour le NC produit par la torche TIAGO

Pour évaluer la pureté du NC produit, des mesures XPS (voir la Section 3.1) ont été effectuées sur différents échantillons: aucun contaminant n'a été identifié. Généralement, la composition de surface du NC est 99 % at. carbone et 1 % at. oxygène (le XPS ne détecte pas l'hydrogène). L'oxygène peut provenir des réactions dans l'air après la synthèse ou de réactions non voulus lors de la synthèse dus à la présence de contaminant.

4.2.2 La nanostructure des particules primaires (PP)

La torche TIAGO permet de produire différents types de PP et différents grades de NC. Les concentrations des différents types de PP dépendent des conditions de synthèse. Les différentes nanostructures de carbone produites avec la torche TIAGO sont semblables à celles obtenues par M. Moreno [21]. Cette section présente les différentes nanostructures de PP produites.

PP classiques à organisation concentrique

Les PP classiques à organisation concentrique (voir la Figure 4.7) sont similaires aux PP du NC de grade caoutchouc obtenu par le procédé fournaise (voir les Figures 1.5 et 1.9.A de la Section 1.2): les PP des grades caoutchouc sont composées d'un amalgame de petites cristallites turbostratiques organisées de manière concentrique dans les PP et reliées entre elles par du carbone désordonné. La forme des PP est quasi-sphérique. Les paramètres typiques (L_a , L_c et d_{002}) de ces PP sont donnés au Tableau 1.2 de la Section 1.4. Pour les PP des grades caoutchouc, on a typiquement $L_{eq} \approx L_a$ (voir la Figure 3.8 de la Section 3.7). Ce type de PP croît à basse température ($< 1\ 700\ ^\circ\text{C}$) selon le Régime A via la décomposition des HPA (voir Tableau 1.1 de la Section 1.1). Puisque nous avons identifié le mécanisme du C_2 (voir la Section 4.1) comme mécanisme de croissance du NC dominant dans le cœur du plasma, les PP classiques à organisation concentrique doivent être formés en aval du cœur du plasma.

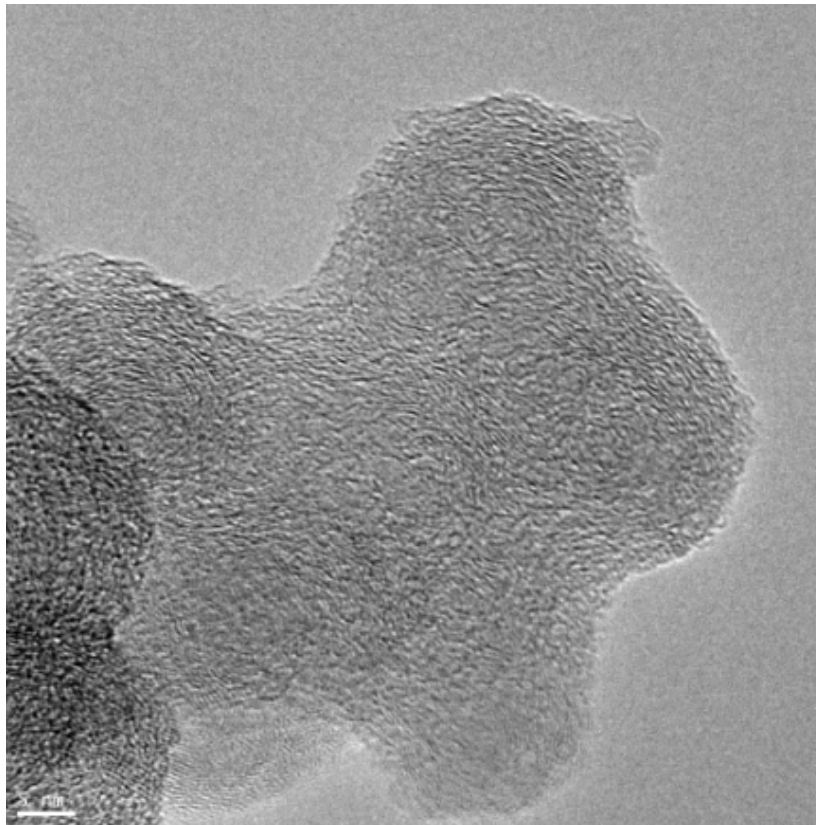


Figure 4.7 : Image MET des PP classiques à organisation concentrique (échelle = 5 nm)

PP de type microporeuse

Les PP de type microporeuse possèdent une nanostructure différente des PP classiques à organisation concentrique. Dans les PP de type microporeuse (Figure 4.8), les plans de graphène sont distordus (courbure) et forment parfois des cavités (pores). Les plans de graphène distordus prennent parfois l'allure de structure fullerénique. Dans les PP de type microporeuse, on a typiquement $L_a \geq 2$ nm et $L_c < 1,5$ nm, $d_{002} \geq 3,5$ nm et $L_{eq} > L_a$ ($L_{eq} \approx 2L_a$). Le niveau de contrainte dans les plans de graphène distordus est élevé en comparaison à des cristallites droites. Les PP de type microporeuse sont probablement formées à plus haute température et avec un gradient thermique plus élevé que les PP classiques à organisation concentrique: les plans distordus n'ont pas eu le temps de dissiper les contraintes via une phase intermédiaire peu visqueuse. La formation des structures fulleréniques dans la PP est aussi favorisée par les hautes températures et par la présence d'oxydants dans la zone de réaction (voir la Figure 1.3 de la Section 1.1).

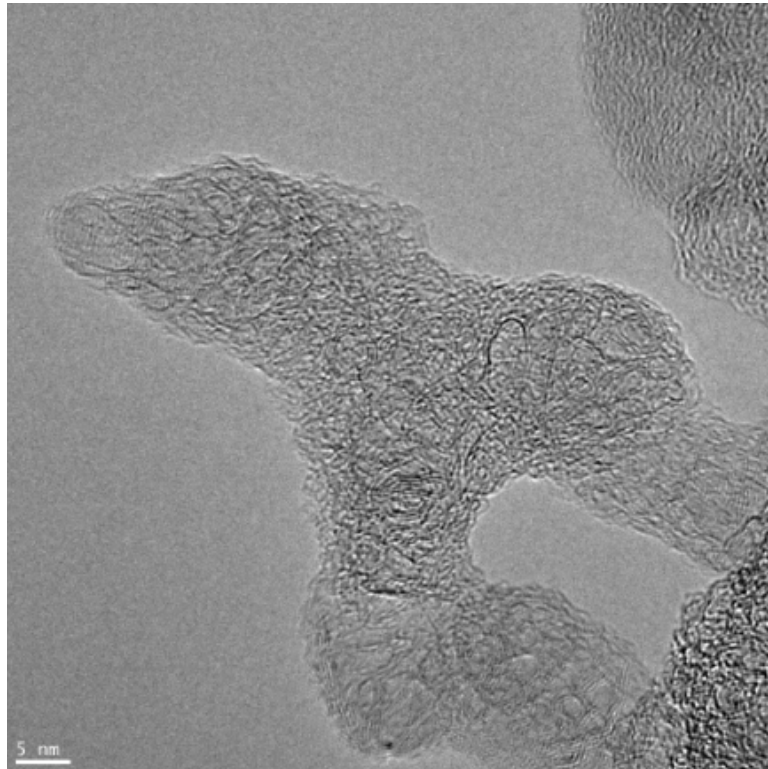


Figure 4.8 : Image MET de PP de type microporeuse

PP de type noir d'acétylène

Comme montré à la Figure 4.9, des PP à haut niveau d'organisation ressemblant à celles présentes dans le noir d'acétylène sont produites par la torche TIAGO. La faible porosité de ces PP et la présence d'un cœur moins bien organisé sont similaires aux noirs d'acétylène (voir la Figure 1.9.B de la Section 1.2). Les PP de type noir d'acétylène ont une nanostructure très développée et sont composées de longs plans de graphène droits (de plus de 5 nm) qui sont interconnectés via la courbure. Dans les PP de type noir d'acétylène, on a typiquement $L_a > 2 \text{ nm}$ ($\approx 5 \text{ nm}$) et $L_c > 1,5 \text{ nm}$, $d_{002} \leq 3,5 \text{ nm}$ et $L_{eq} \gg L_a$ ($L_{eq} \approx 3L_a$). La présence des grands plans de graphène bien organisés indique que la croissance de ces structures se produit à haute température. Ces PP croissent via le régime B (via les intermédiaires acétyléniques, voir la Section 1.1) à haute température ($>2 \text{ 000 } ^\circ\text{C}$) et avec des gradients thermiques assez faibles afin d'obtenir une structure à organisation concentrique à haute cristallinité.

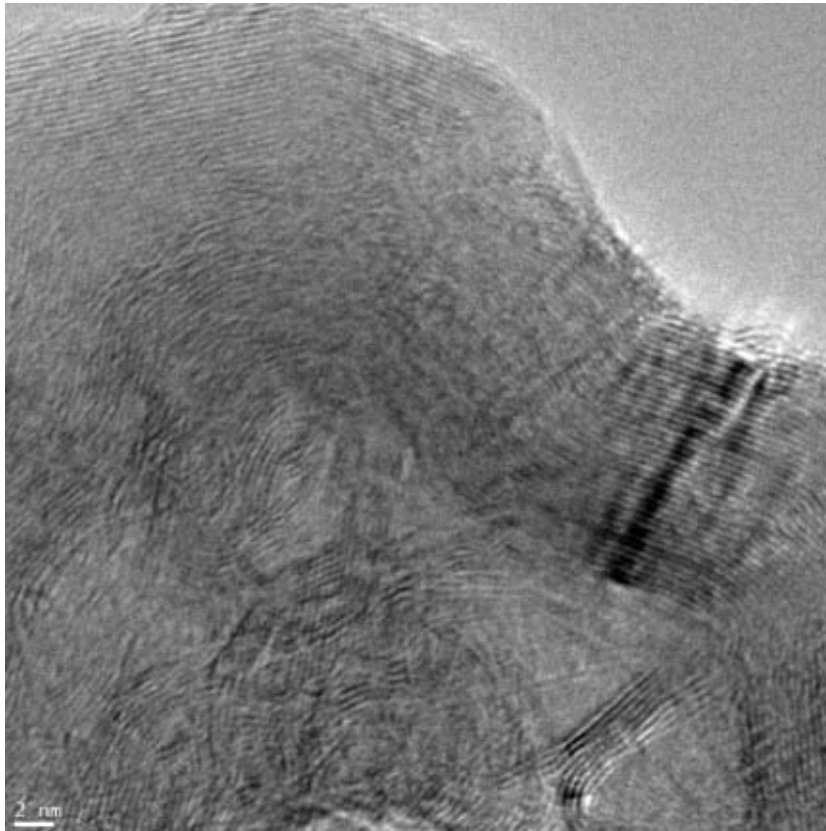


Figure 4.9 : Image MET de PP de type noir d'acétylène

PP de type feuillet graphitique froissé (FGF)

Comme montré à la Figure 4.10, des nanostructures en forme de FGF ont aussi été produites. Les FGF sont produits uniquement par les procédés plasmas et peuvent être caractérisés par une haute ou une faible nanotexture tout dépendamment du niveau de distorsions dans les plans de graphène⁴⁰ formant les FGF. Dans les PP de FGF, on a typiquement $L_a \gg 2$ nm (plus de 10 nm) et $L_c > 1,5$ nm (plusieurs nm), $d_{002} \leq 3,5$ nm et $L_{eq} \gg L_a$ ($L_{eq} \approx 5L_a$). Moreno [21] a aussi observé la formation de FGF à l'aide d'un plasma froid : dans son cas, les FGF à haut niveau d'organisation ont $L_a > 50$ nm (mesurée par MET) et $L_c > 10$ nm. Les grandes dimensions des plans de graphène continus (L_a) pour les FGF suggèrent qu'ils sont issus d'une croissance latérale (laminaire) se produisant à haute température. Les FGF croissent à des températures élevées probablement via le Régime C (voir la Section 1.1) qui fait intervenir le C_2 à plus de 3 000 °C. Le haut niveau de contraintes dans ces nanostructures suggère aussi un refroidissement rapide lors de leur formation. Les FGF ne sont pas présents dans les grades commerciaux de NC et sont incompatibles avec une croissance en phase liquide via les PAH. Moreno a montré que les FGF avec faible et haute nanotexture ont respectivement des surfaces spécifiques BET de 290 et 159 m²/g [21].

⁴⁰ Un FGF de faible nanotexture est caractérisé par un plus haut niveau de distorsions dans les plans de graphène.

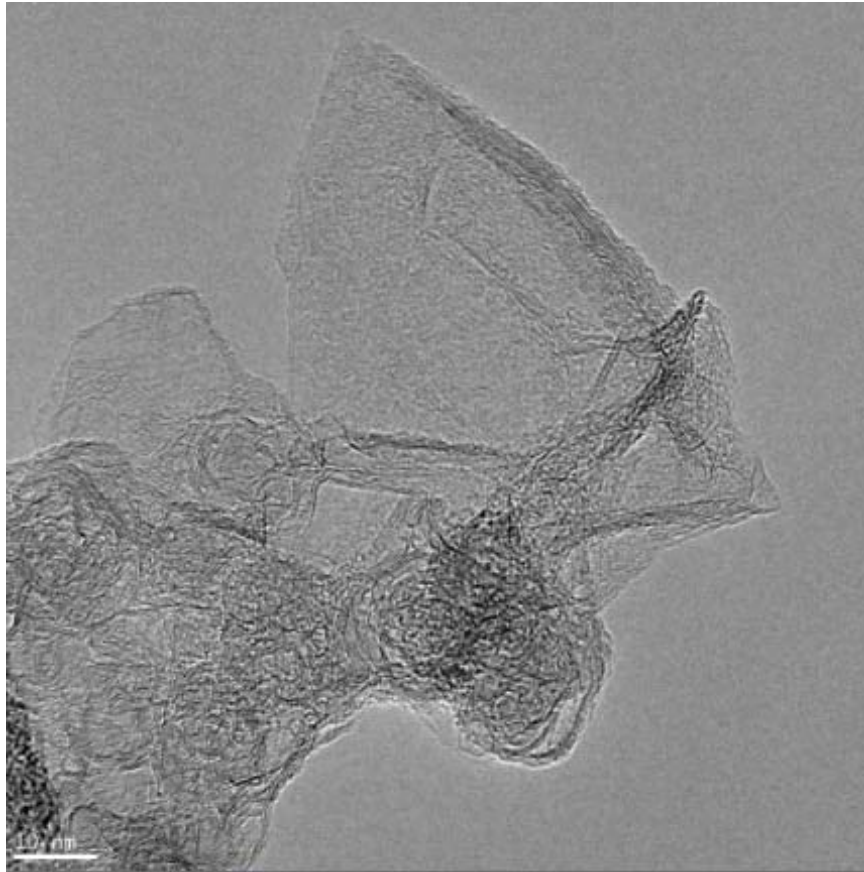


Figure 4.10 : Image MET de PP de type FGF

PP à faible niveau d'organisation

Finalement, la Figure 4.11 présente le cas des PP à faible niveau d'organisation. Les PP à faible niveau d'organisation sont difformes. Leur forme irrégulière laisse suggérer que leur croissance s'est produite via une germination hétérogène dans le gaz. La nanostructure des PP à faible niveau d'organisation est composée de petits segments de graphène agencés parallèlement mais sans organisation concentrique. Dans les PP à faible niveau d'organisation, on a typiquement $L_a \leq 2$ nm et $L_c < 1$ nm, $d_{002} > 3,5$ nm et $L_{eq} = L_a$. Dans les PP à faible niveau d'organisation, la présence de carbone désordonné (haut contenu de carbone amorphe) est observée: ils contiennent plus de carbone désordonné que les PP à organisation concentrique. On conclut que les PP à faible niveau d'organisation sont formées par un processus de croissance de surface (à faible température) à partir des HPA.

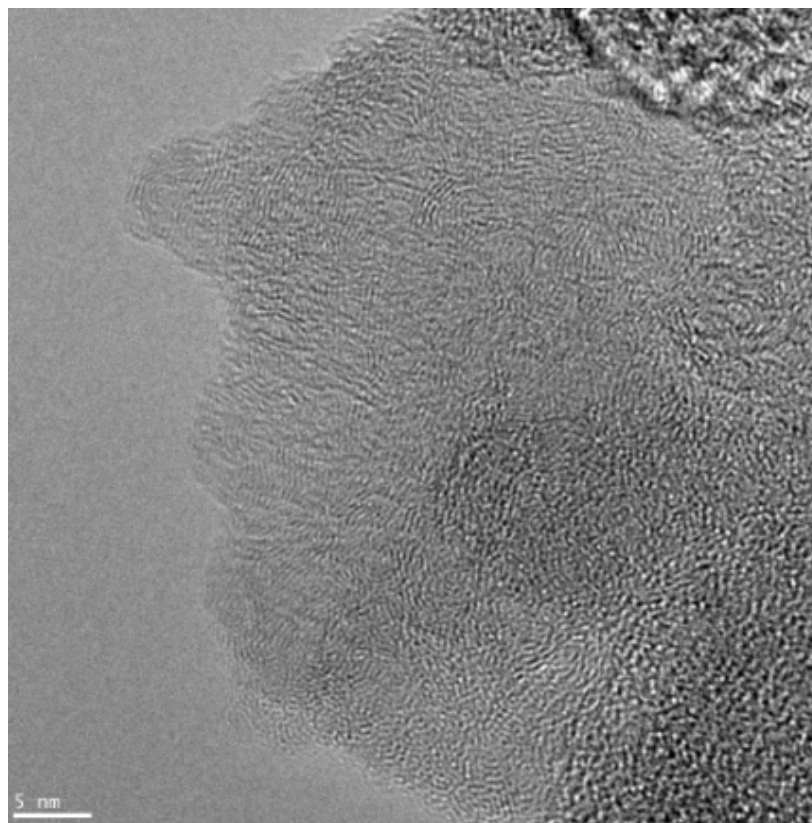


Figure 4.11 : Image MET de PP à faible niveau d'organisation

Il est aussi important de noter que des PP de forme intermédiaire (*i.e.* combinaison de différents types de PP présentées ci-haut) sont aussi observées dans les dépôts produits par la torche TIAGO. Des analyses préliminaires de diffraction des électrons par MET ont été effectuées pour confirmer le caractère cristallin plus élevé de certains type de PP par rapport aux autres: de façon qualitative, d_{002} a été estimé à partir de la position du premier anneau de diffraction (correspondant au plan (002)). Pour les structures FGF et de type acétylénique, nous obtenons 0,34 nm tandis que pour les PP classiques à organisation concentrique et de type microporeuse, nous obtenons 0,35 nm. De plus, la présence de point distinct sur les clichés de diffraction électronique des PP de type FGF suggèrent la présence de gros domaine graphitique avec des L_a et L_c plus élevés en comparaison des autres types de PP produits.

4.2.3 Présence d'une fraction volatile

Lors de la synthèse des NC avec la torche TIAGO sans four cylindrique (voir la Figure 1.11 de la Section 1.5), le NC produit possède une fraction volatile élevée. Cette fraction volatile n'est plus présente quand la température du four dépasse 600 °C. À basse température, les hydrocarbures polyaromatiques (HPA) sont actifs pour la croissance du NC (voir Régime A, Section 1.1). En conséquence, la fraction volatile doit contenir une grande concentration de HPA non réagis. Trois observations différentes nous permettent de conclure que la fraction volatile contient des HPA: 1) une odeur nauséabonde se dégage du NC qui est contaminé, 2) lorsque le NC est mis en contact avec un solvant organique (comme de l'acétone), le solvant prend une couleur jaunâtre⁴¹ et 3) une fumée et un dépôt de couleur jaunâtre se forme à la sortie du tube de quartz suite aux traitements thermiques des NC.

La concentration de la fraction volatile sur le NC produit dépend fortement des conditions de synthèse. Dans l'industrie, la méthode par extraction d'un solvant organique (reflux Soxhlet) comme le toluène, est utilisée pour extraire la fraction volatile. Dans cette thèse, différents traitements thermiques ont été effectués afin d'extraire et de quantifier la fraction volatile : 3 traitements thermiques différents ont été étudiés.

Traitement 1 : Nettoyage par traitement thermique à basse pression

Dans une première étape, dans un tube de quartz à pression atmosphérique, le NC est chauffé lentement jusqu'à 300 °C sous argon pendant 3 h (avec une rampe de 1 °C/min entre 120 et 300 °C), puis l'échantillon est refroidi jusqu'à la température ambiante⁴². Puis, dans un système à vide avec une pression de 10⁻⁵ Torr, le NC est chauffé lentement jusqu'à une température de 200 °C. À partir de cette température, et en appliquant une rampe d'environ 0,5 °C/min, la température est progressivement augmentée jusqu'à 400 °C et l'échantillon est laissé à cette température pour plus de 30 min. Finalement, l'échantillon est refroidi durant une

⁴¹ La couleur jaunâtre est typique de certains HPA comme le coronene C₂₄H₁₂

⁴² Il est important de mentionner ici que cette première étape de traitement n'a pas entraîné de perte de masse notable de l'échantillon.

période de plus de 4 h dans le système à vide (à 10^{-6} Torr) pour atteindre la température ambiante.

Traitement 2 : Nettoyage par traitement thermique à pression atmosphérique

Dans un tube de quartz à la pression atmosphérique et sous un débit de 2 slpm d'argon, le NC est chauffé par un four cylindrique avec une rampe d'environ 10-15 °C/min afin d'atteindre une température finale de 500 °C (durée totale=30 min). Le NC est chauffé à 500 °C pendant 1 h. Le traitement dure au total 90 min. L'échantillon est refroidit sous atmosphère d'argon jusqu'à la température ambiante.

Traitement 3 : Nettoyage par traitement thermique en deux étapes à pression atmosphérique

Le premier traitement thermique est identique au Traitement 2 mais la durée totale est limitée à 60 min. Après 60 min, la température est augmentée progressivement avec une rampe de 15-25 °C/min jusqu'à 1 000 °C (ce qui prend environ 20 min). Le NC est laissé à cette température pendant 10 min. Le traitement dure au total 90 min. Finalement, l'échantillon est refroidit sous atmosphère d'argon jusqu'à la température ambiante.

Afin d'évaluer l'influence du traitement thermique sur la structure du NC, les 3 traitements ci-hauts ont été effectués sur un même échantillon. L'échantillon de NC est appelé 200He et est produit dans les conditions standards (voir le Tableau 1.4 de la Section 1.5): à 500 W, avec 0,2 slpm C_2H_4 + 1,05 slpm He dans le cœur du plasma, un mélange de 2,2 slpm d'Ar/He (30/70) dans la gaine du plasma et 2,5 slpm d'He + 15 sccm de CH_4 dans le guide d'onde. Les résultats obtenus pour les surfaces spécifiques BET et pour les taux de perte de masse pour les différents traitements thermiques sont donnés au Tableau 4.1 (les résultats obtenus pour un échantillon auquel seulement le contenu en eau a été extrait sont aussi donnés).

Tableau 4.1 : Résultats obtenus pour les surfaces spécifiques BET et les taux de perte de masse lors de différents traitements thermiques (échantillon 200He)

<i>Traitement de la fraction volatile</i>	<i>Surface spécifique BET (m^2/g)</i>	<i>Constante BET</i>	<i>Surface des micropores cumulée par QSDFT (m^2/g)</i>	<i>Perte de masse lors du traitement (%)</i>
Traitement pour extraire l'eau ⁴³	169	47	46	Non mesurée
Traitement 1	242	100	110	15
Traitement 2	233	98	---	7
Traitement 3	217	216	126	7

Dans le Tableau 4.1, le traitement thermique utilisé a une grande influence sur la perte de masse du NC: pour le Traitement 1, une perte de masse deux fois plus élevée que pour les Traitements 2 et 3 est obtenue. Ainsi, pour les Traitements 2 et 3, une partie importante de la fraction volatile réagit thermiquement sur la surface du NC pour être convertie en carbone désordonné. De plus, le traitement thermique utilisé influence la surface spécifique BET finale du NC : la valeur maximale est obtenue pour le Traitement 1. Le Traitement 1 est utilisé pour estimer la concentration réelle de la fraction volatile. Cependant, due à sa complexité, en pratique, le Traitement 3 (et parfois le Traitement 2) est utilisé.

Dans le Tableau 4.1, une grande différence entre la surface spécifique BET initiale du NC ($169 m^2/g$) et celles obtenues après les différents traitements thermiques est observée. Pour mieux comprendre l'effet de la fraction volatile, une étude de la porosité des NC du Tableau 4.1 a été effectuée avec la méthode QSDFT (voir Section 3.4). Il est important de noter qu'il existe une différence entre la valeur de surface spécifique cumulée pour le modèle QSDFT et par la méthode BET⁴⁴. Après le Traitement 1, la surface cumulée de micropores passe de $46 m^2/g$ (pour le NC initial avec Traitement pour extraire l'eau) à $110 m^2/g$. Après le Traitement 3, elle passe de 46 à $126 m^2/g$. Après le Traitement 3, la concentration d'ultramicro-pores (voir la Section 3.1) est plus grande qu'après le Traitement 1: des surfaces cumulées d'ultramicro-pores de 73 et de $38 m^2/g$

⁴³ Dans l'appareil de Quantachrome, nous avons chauffé le NC pendant 1 h à 100°C et sous une pression réduite d'environ 1 Torr afin d'évacuer l'eau.

⁴⁴ La méthode BET n'est pas précise pour l'analyse des matériaux microporeux et inhomogènes. Dans le cas de ces matériaux, la surface cumulative QSDFT s'avère une meilleure estimation de la surface spécifique réelle du matériau.

sont respectivement obtenues pour les Traitements 3 et 1. Ces résultats permettent de conclure que 1) la fraction volatile (ou les HPA) ont tendance à bloquer les micropores du NC, 2) que la conversion de HPA en carbone désordonné favorise la formation d'ultramicropores et 3) que la porosité finale de l'échantillon dépend du traitement d'extraction utilisé (température, pression et rampe de température).

Puisque la présence de la fraction volatile sur les NC affecte les mesures de caractérisation, il est important de les nettoyer avant de les caractériser. Par exemple, lors de l'analyse Raman des NC contaminés, il y a apparition d'un bruit de fond très intense et non linéaire (plus intense que le signal d'intérêt lui-même). Ce bruit de fond continu provient des propriétés de fluorescence des HPA [98]. Avec une longueur d'onde d'excitation de 514,5 nm, un maximum de fluorescence est normalement observé pour un déplacement Raman autour de 6000 cm^{-1} (*i.e.* à une longueur d'onde de réémission autour de 740 nm)⁴⁵.

Comme montré à la Figure 4.12, lorsque la fraction volatile est présente sur l'échantillon, l'intensité du bruit de fond du spectre Raman du NC dépend de la densité de puissance du laser: la densité de puissance du laser est modifiée en utilisant différents facteurs de transmission (1 %, 5 %, 10 % et 50 %) de la puissance incidente (voir la Section 3.7). Sur la Figure 4.12, la forme et la hauteur des bandes D, G et 2D varient énormément en fonction de la densité de puissance. Pour un facteur de transmission de 50 % (*i.e.* pour une densité de puissance de $4 \times 10^8\text{ W/m}^2$), un spectre sans fluorescence est obtenu; cependant, à cette puissance, le microscope optique montre que le NC est brûlé par le chauffage localisé induit par le laser (il y a un trou visible à la surface du NC). Le spectre Raman obtenu avec 5 % de facteur de transmission après le Traitement 3 est similaire au spectre obtenu à 50 % de transmission dans la Figure 4.12. Après les Traitements 1 et 2, il y a toujours un léger bruit de fond sur les spectres Raman provenant de HPA non réagis avec un facteur de transmission de 5 %. Comme présenté à la Figure 4.13, la fraction volatile affecte aussi les mesures ATG.

⁴⁵ Généralement, en spectroscopie Raman (SR), l'acquisition du spectre est effectuée pour des déplacements chimiques $<3500\text{ cm}^{-1}$ et le maximum de la bande de fluorescence est absent du spectre.

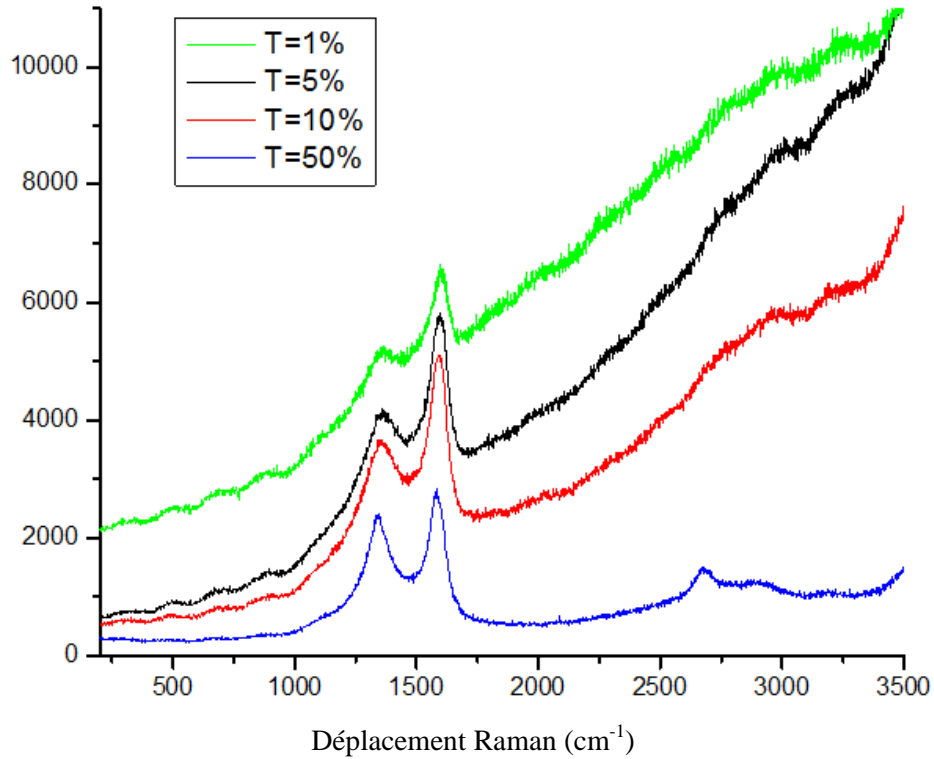


Figure 4.12 : Spectres Raman obtenus avec différents facteurs de transmission pour un NC contaminé (échantillon 200He)

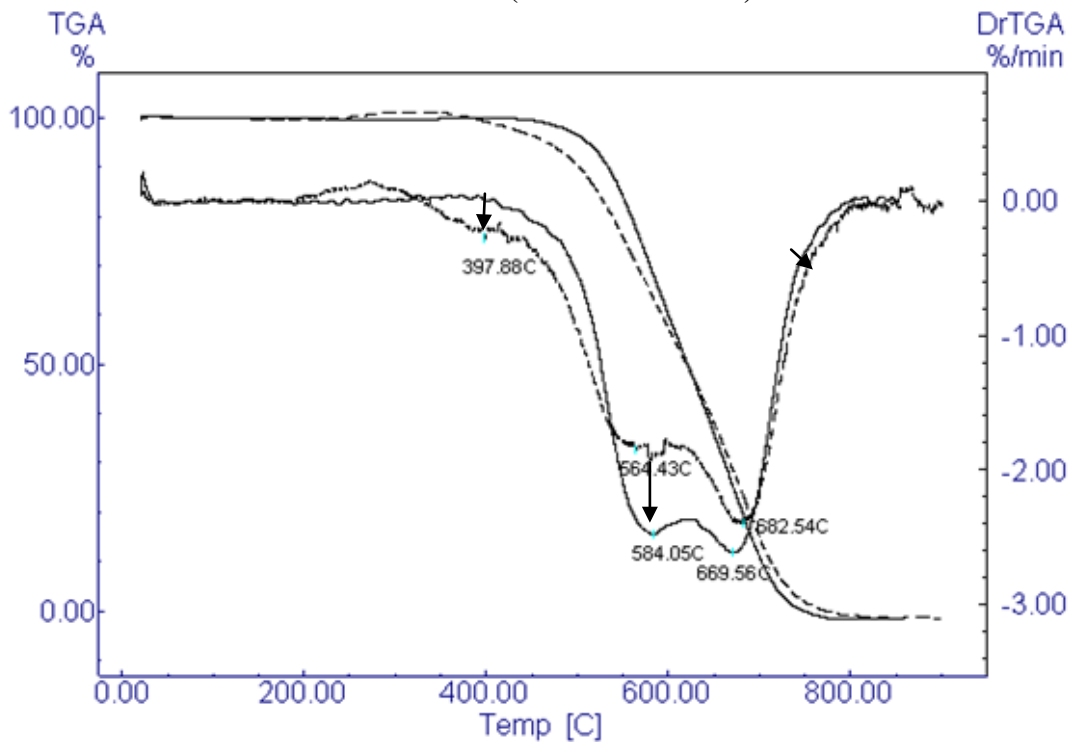


Figure 4.13 : Mesures ATG (ainsi que les dérivés) pour l'échantillon 200He contaminé (lignes en trait tireté) et pour le même NC après le Traitement 3 (lignes en trait plein)

Sur la Figure 4.13, la volatilisation du NC s'initie après 350 °C : les HPA présents sur le NC ont une température d'évaporation supérieure à environ 350 °C et donc, sont probablement composés de plusieurs cycles aromatiques⁴⁶. Étonnamment, avant 350 °C, il y a une légère montée de masse à partir de 250 °C: cette montée de masse est difficile à expliquer mais peut être liée à l'oxydation de la fraction volatile car la montée de masse n'est pas présente pour l'échantillon décontaminé. Sur la Figure 4.13, la dérivée de la courbe ATG montrent deux bandes principales: il y a donc deux énergies d'activation d'oxydation différentes pour ce NC. La bande à faible température correspond à l'oxydation des structures plus désordonnées comme les PP à faible niveau d'organisation, les PP de type microporeuse et les PP classiques à organisation concentrique tandis que la bande à haute température correspond davantage à l'oxydation des structures plus graphitiques comme les FGF et les PP de type acétylène (voir la Section 4.2.2). La présence de la fraction volatile accélère le début de la combustion du NC et par conséquent, retarde sa fin.

4.3 Paramétrisation de la torche TIAGO pour la synthèse du NC

Dans cette section, les différents paramètres de synthèse ainsi que les résultats obtenus pour contrôler la structure et la nanostructure des NC produits par la torche TIAGO sont présentés.

4.3.1 Effet de l'utilisation d'un four

Un des paramètres à cerner pour la synthèse de NC avec la torche plasma TIAGO est l'utilisation d'un four cylindrique autour de la zone de réaction (voir la Figure 1.11 de la Section 1.5). La présence d'un four a pour principal effet de dilater le dard et le halo du plasma (voir le Figure 1.13 de la Section 1.5). Pour des conditions données (sans précurseur d'azote), la présence d'un four cylindrique augmente le taux de conversion d'éthylène en carbone solide (NC). Les NC recueillis devant le four (à haute température)

⁴⁶ Par exemple, le coronene (C₂₄H₁₂) a une température de fusion de 438 °C.

ne possède pas de fraction volatile, tandis que les NC recueillis après le four en possèdent une. Comme montré à la Figure 4.14, lors de l'utilisation d'un four à 950 °C, pour le NC recueilli devant le four, l'apparition d'une seconde distribution dans le diamètre des PP est observée: il y a une première distribution autour de 30 nm et un seconde autour de 60 nm. La présence d'une seconde distribution dans le diamètre des PP a aussi été observée pour d'autres températures de four (500 °C et 800 °C).

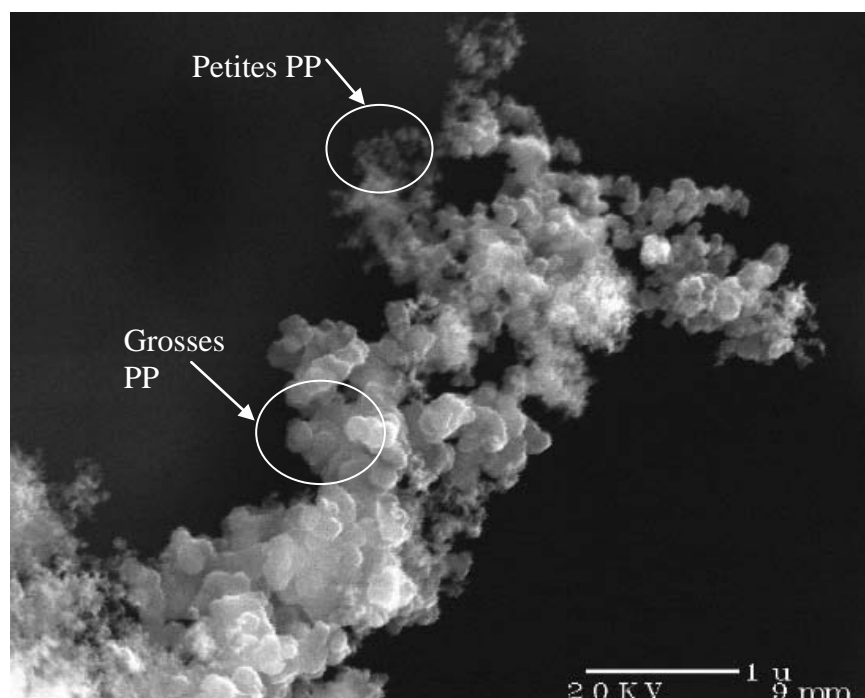
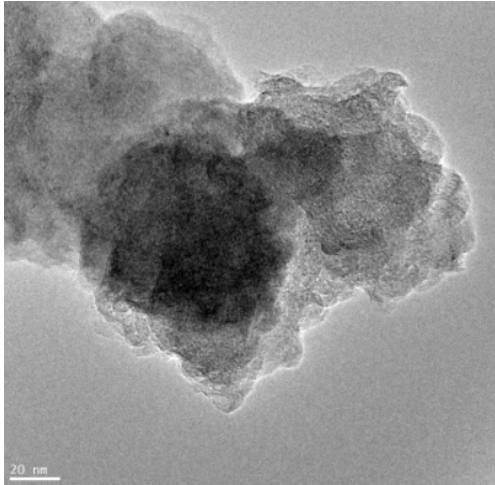


Figure 4.14 : Image MEB d'agrégats produits dans la TIAGO avec un four à 950 °C

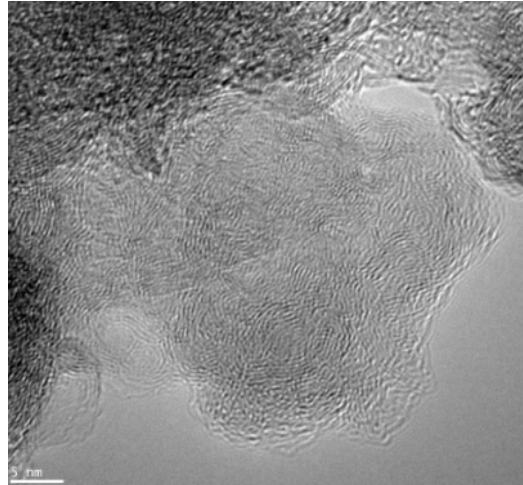
Comme le montre la Figure 4.15, les grosses PP produites avec un four possèdent une structure différente des petites. Les grosses PP sont parfois rugueuses (Figure 4.15.A) ou sphériques (Figure 4.15.C). La présence de grosses PP suggère des mécanismes de croissance différents : avec un four, la contribution à la croissance du NC par les réactions en phase gazeuse (croissance hétérogène) est importante. Les grosses PP de la Figure 4.15.A ressemblent aux PP présentes dans certains noirs d'acétylène. Les grosses PP sphériques de la Figure 4.15.C proviennent d'une germination homogène avec l'intermédiaire d'une phase peu visqueuse. Leur présence peut être reliée à la diminution

du gradient thermique due à l'utilisation du four dans la zone où la température du gaz est plus faible que 1 700 °C (régime A, Section 1.1).

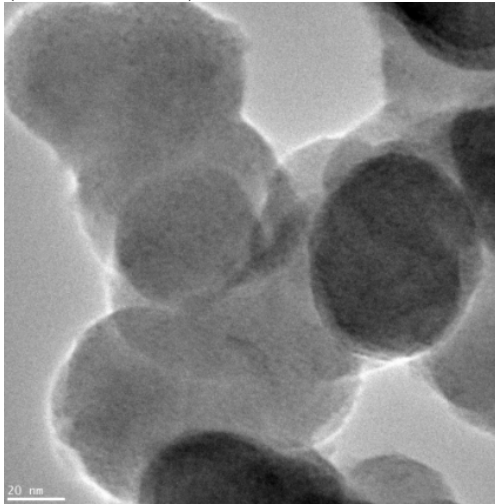
A) Exemple de grosses PP rugueuse
(échelle=20 nm)



B) Exemple d'une petite PP
(échelle=5 nm)



C) Exemple de grosses PP sphériques
(échelle=20 nm)



D) Exemple de petites PP
(échelle=5 nm)

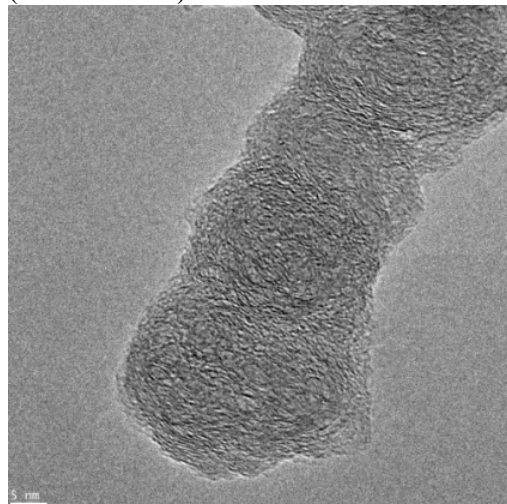


Figure 4.15 : Les images TEM pour un NC produit avec un four et recueilli devant le four

Le Tableau 4.2 présente les surfaces spécifiques BET de quelques échantillons produits avec et sans four.

Tableau 4.2 : Résumé des surfaces spécifiques BET pour un NC produit avec et sans four

<i>NC</i>	<i>Four</i>	<i>Lieu où le NC est recueilli</i>	<i>Surface spécifique BET⁴⁷ (m²/g)</i>	<i>Fraction volatile</i>
200He	non	---	220	Oui
200He	800 °C	Devant four	74	Non
200He	800 °C	Après four	Non mesurée (>100)	Oui
50Ar	non	---	259	Oui
50Ar	800 °C	Devant four	105	Non
50Ar	800 °C	Après four	165	Oui

Comme montré au Tableau 4.2, la surface spécifique BET diminue pour l'échantillon produit à 800 °C et recueilli devant le four. Cette diminution est associée à la présence de grosses PP et à une diminution de leur porosité. Due à la présence d'un four, le NC produit contient une fraction de carbone amorphe élevée: les HPA sont convertis in situ, par le four, en carbone désordonné. Comme montré à la Figure 4.16, la conséquence de la diminution de la porosité du NC et de l'augmentation du contenu en carbone amorphe est de produire un NC beaucoup plus résistant à l'oxydation que le NC produit sans four.

⁴⁷ La surface spécifique BET est mesurée après le Traitement 3 (voir Section 4.2.3).

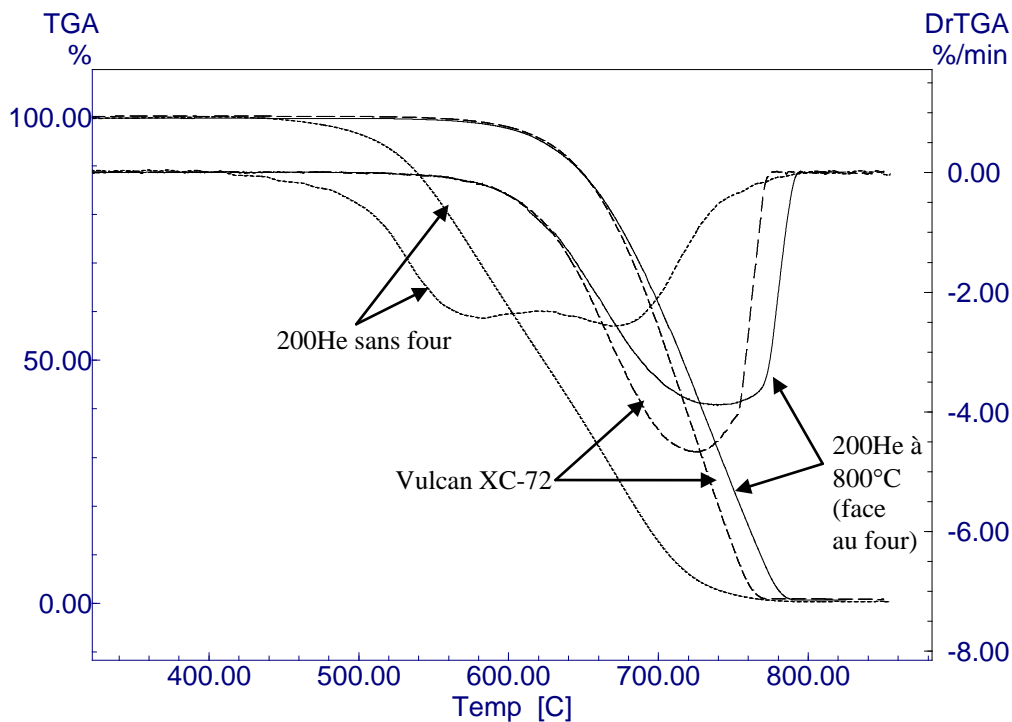
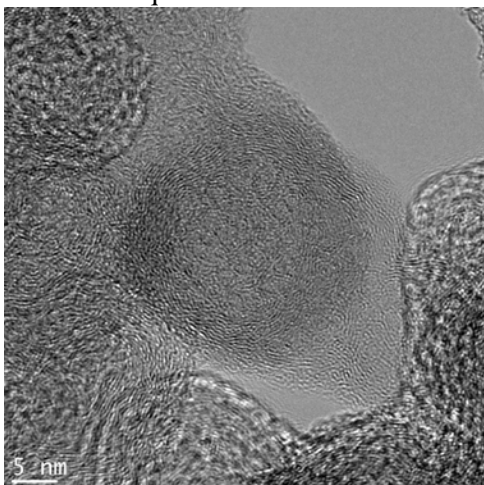


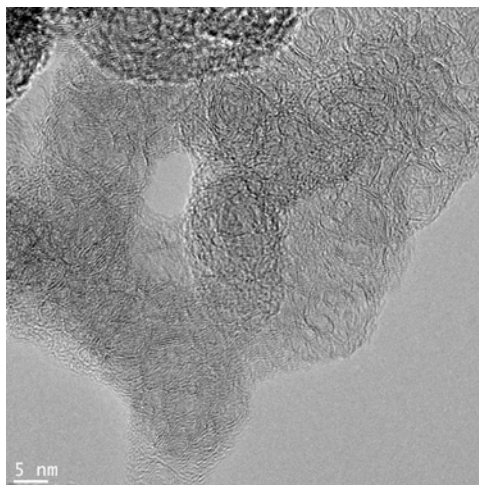
Figure 4.16 : Caractérisation de l'effet d'un four sur la résistance à l'oxydation des NC en comparaison au Vulcan XC-72

Expérimentalement, pour le NC recueilli devant le four (*i.e.* continuellement chauffé par le four lors de l'expérience), la formation d'un tissu ou d'une membrane de NC peu rigide est observée. La formation de cette membrane semble provenir de la réaction de décomposition thermique des HPA dans le volume du dépôt (ce qui produit un liant). Le NC recueilli après le four ne forme pas de membrane et possède des propriétés différentes du NC recueilli face au four: il ressemble davantage au NC produit sans four. Le NC recueilli après le four possède une surface spécifique BET plus élevée (voir Tableau 4.2), une fraction volatile non nulle et ne contient pas de grosses PP sphérique ou rugueuse. La Figure 4.17 présente une analyse TEM des PP recueillies après le four pour l'échantillon produit à 800 °C: ces PP sont généralement observées dans les NC produit sans four (voir Section 4.2.2).

A) PP classique à organisation concentrique



B) Exemple de PP de type microporeuse



C) Exemple de PP de type FGF

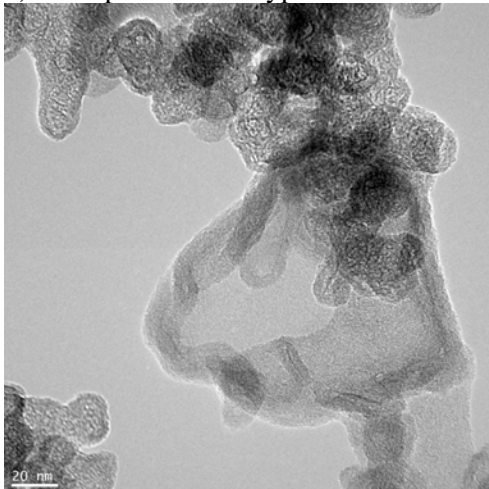


Figure 4.17 : Les images TEM pour l'échantillon 200He produit avec un four (mais recueilli après le four) montrant différents types de PP

Les analyses Raman effectuées sur les NC produit avec (recueilli devant le four) et sans four (résultats non montrés ici) tendent à indiquer que la concentration de carbone amorphe sur les NC augmente quand le four est présent : L_a , L_{eq} , Δw_D^{-1} et Δw_{2D}^{-1} diminuent pendant que la bande qui signale le carbone amorphe (à 1550 cm^{-1}) augmente. À partir de ces résultats et observations, on conclut 1) que le four favorise les réactions en phase gazeuse (croissance hétérogène), 2) qu'il permet la conversion des HPA en carbone amorphe pour le NC situé à la hauteur du four et 3) qu'il augmente le degré

d'inhomogénéité des NC produits. Puisque l'utilisation d'un four génère des problèmes d'homogénéité du NC produit; son utilisation a été limitée dans le cadre de cette thèse.

4.3.2 Effet de la puissance dans le plasma

Pour étudier l'effet de la puissance dans le plasma sur la structure du NC, les conditions standards de synthèse ont été choisies (voir le Tableau 1.4 de la Section 1.5) et 3 échantillons ont été produits à 3 puissances différentes (500, 700 et 900 W). Expérimentalement, en augmentant la puissance, le plasma de la torche TIAGO devient plus volumineux et plus lumineux. Pour déterminer l'effet de ce paramètre sur la nanostructure du NC, des mesures de surface spécifique BET, d'ATG et de Raman ont été effectuées. La Figure 4.18 présente les résultats ATG obtenus pour l'échantillon 200He⁴⁸.

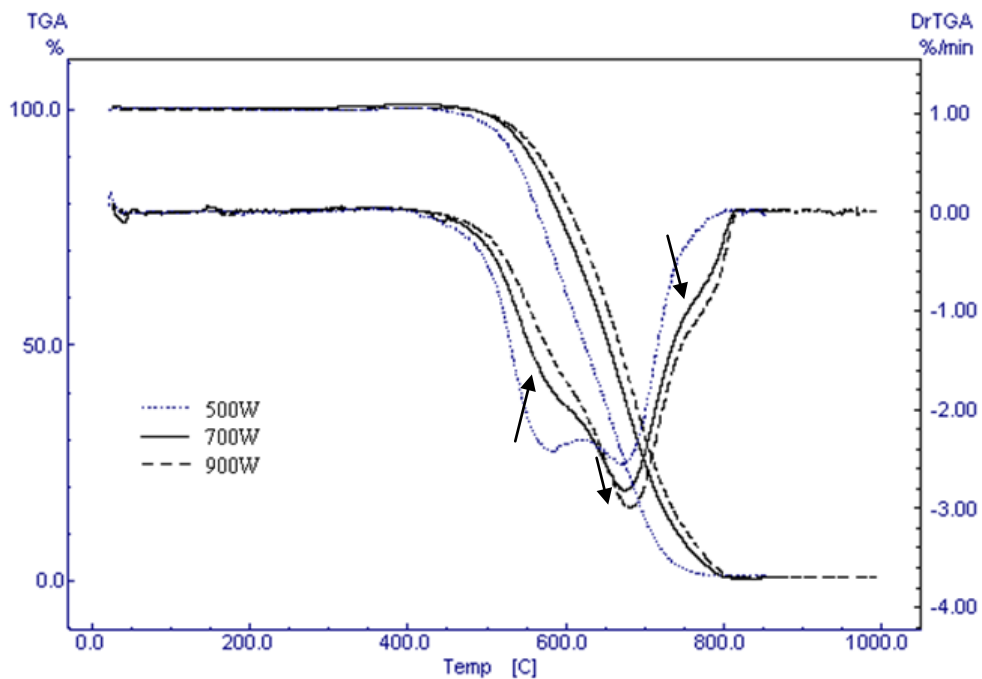


Figure 4.18 : Résultats des analyses ATG pour trois échantillons produits à 3 puissances différentes dans le plasma

⁴⁸ Dans les conditions standards, 200He est normalement produit à 500 W avec 0,2 slpm C₂H₄ + 1,05 slpm He dans le cœur du plasma, avec un mélange de 2,2 slpm d'Ar/He (30/70) dans la gaine du plasma et avec 2,5 slpm d'He + 15 sccm de CH₄ dans le guide d'onde.

Sur la Figure 4.18, plus la puissance dans le plasma augmente et plus la résistance à l'oxydation du NC est grande : $T_{50\%}$ (voir Section 3.5) augmente quand la puissance dans le plasma augmente. Pour le NC produit à 500 W, il y a 2 pics présents dans la dérivée de la courbe ATG tandis qu'il y en a 3 pour les NC produits à 700 et 900 W. L'apparition d'un pic à haute température (entre 750 et 800 °C) pour les NC indique une augmentation de la concentration des PP à haute graphitisation comme les FGF ou les PP de type noir d'acétylène. De plus, la diminution de la contribution du pic à basse température indique une diminution de la concentration des PP de faible graphitisation. Les mesures MET présentées à la Figure 4.19 montre qu'il y a une augmentation de la concentration des PP de type FGF pour le NC produit à 900 W comparativement à celui produit à 500 W (la différence est moins importante entre l'échantillon produit à 500 W en comparaison à celui à 700 W, mais les tendances sont les mêmes). Pour supporter ces conclusions, le Tableau 4.3 présente les surfaces spécifiques BET obtenues pour ces échantillons.

Tableau 4.3 : Les surfaces spécifiques BET et les taux de conversion en fonction de la puissance dans le plasma

<i>Puissance dans le plasma (W)</i>	<i>Surface spécifique BET (m^2/g)⁴⁹</i>	<i>Constante BET</i>	<i>% de fraction volatile (Traitement 3)</i>	<i>Taux de conversion (%)</i>
500	217	216	7,0	15
700	190	190	3,5	20
900	180	170	2,5	24

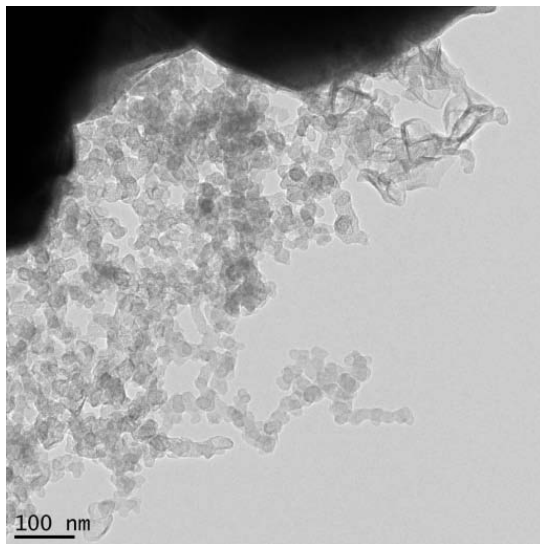
Dans le Tableau 4.3, une augmentation de la puissance dans le plasma permet 1) d'augmenter le taux de conversion du plasma (conversion massique du carbone gazeux (éthylène) en carbone solide) et 2) de diminuer la surface spécifique BET⁵⁰ et la concentration de la fraction volatile. L'observation 1) est consistante avec le fait expérimental que le volume et l'intensité du rayonnement émis du plasma augmentent avec la puissance fournie. L'augmentation du volume de la zone très chaude du plasma

⁴⁹ Mesurée après la Traitement 3 (voir la Section 4.2.3)

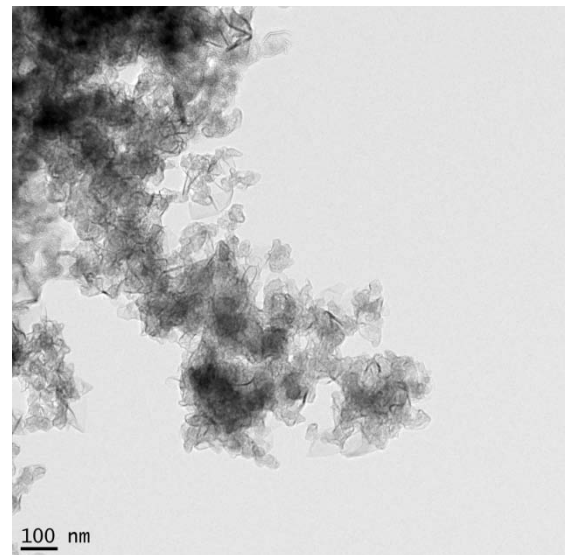
⁵⁰ En général, plus la surface spécifique BET (et la constante C) est élevée et plus le niveau de désordre dans les échantillons est élevé (voir la Section 3.4).

peut aussi être reliée à l'augmentation de la concentration de PP à haute graphitisation comme les FGF pour l'échantillon produit à haute puissance. La diminution de la fraction volatile indique aussi qu'il y a une augmentation de la température locale du gaz quand la puissance du plasma est augmentée, qui favorise la décomposition thermique des HPA (ou qui limite leur formation).

A) Vue générale pour le NC produit à 500 W



B) Vue générale pour le NC produit à 900 W



C) Grossissement pour le NC produit à 900 W

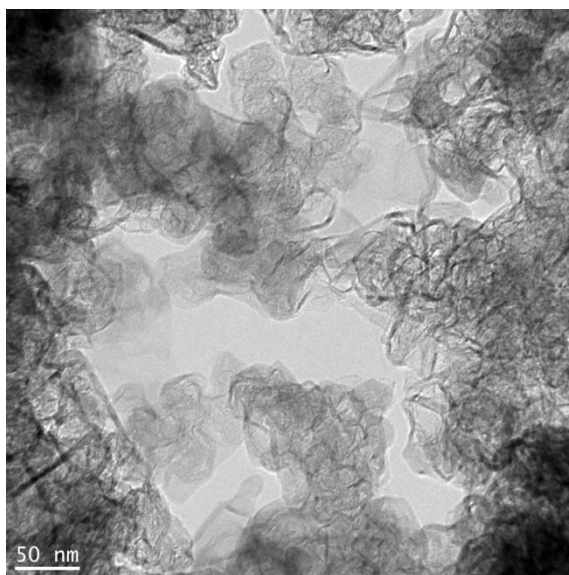


Figure 4.19 : Les images TEM pour un même échantillon produit à différentes puissances dans le plasma (500 W et 900 W)

L'augmentation du niveau de graphitisation des NC a été confirmée par la SR. La Figure 4.20 montre les spectres obtenus. Pour souligner le caractère inhomogène des échantillons de haute graphitisation (voir l'Appendice A), 2 spectres Raman sont présentés pour le NC produit à 900 W.

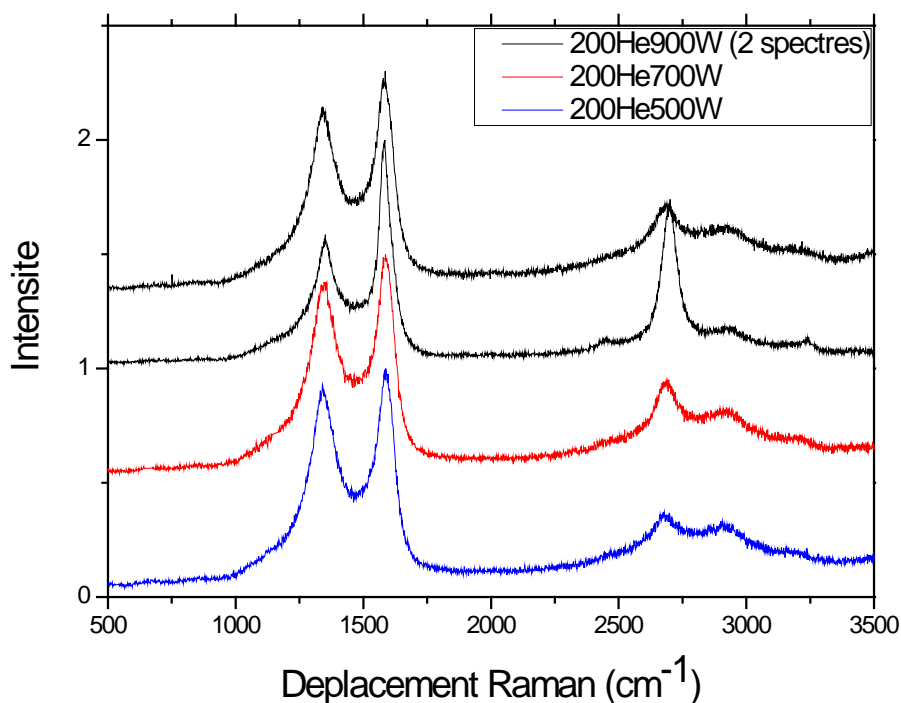


Figure 4.20 : Spectres Raman pour les NC produit avec 3 puissances différentes

Sur la Figure 4.20, quand la puissance dans le plasma augmente, l'intensité de la bande D diminue pendant que celle de la bande 2D augmente par rapport à la bande G: les valeurs de L_a et de L_{eq} augmentent. De plus, quand la puissance dans le plasma augmente, les bandes D et 2D s'amincissent: Δw_D^{-1} et Δw_{2D}^{-1} augmentent.

Le caractère inhomogène de l'échantillon produit à 900 W (et contenant une grande fraction de PP de type FGF) tend à démontrer que les PP de type FGF ont une signature Raman particulière (où la bande D est peu intense comparativement à la bande G et où la bande 2D est intense par rapport à la bande G). Ces observations sont très importantes puisqu'ils indiquent que le spectre Raman obtenu est fortement dépendant des concentrations des différents types de PP présents dans le NC. Le spectre très

graphitique obtenu pour l'échantillon produit à 900 W est le 'meilleur spectre' obtenu dans cette thèse (pour la production de NC de haute graphitisation). Il est aussi important de noter que la position de la bande 2D n'est pas la même sur le spectre très graphitique du NC produit à 900 W. En effet, cette dernière se trouve à des déplacements Raman supérieurs aux autres bandes 2D de la Figure 4.20: en conséquence, l'ordre tridimensionnel entre les plans de graphène formant les cristallites est meilleur pour les PP de type FGF (voir la Figure A.8 de l'Appendice A). À 900 W, la formation d'un NC de haute graphitisation contenant des FGF est favorisée.

4.3.3 Effet du débit de gaz plasmagène

Pour étudier l'effet du temps de résidence dans le plasma, une série d'échantillons a été produite dans les conditions de synthèse 'standard' (voir le Tableau 1.4 de la Section 1.5) mais en changeant le débit de gaz porteur (hélium) dans le cœur du plasma (un débit d'hélium variable est mélangé avec 200 sccm de C₂H₄). Le Tableau 4.4 donne un sommaire des surfaces spécifiques BET (mesurées après le Traitement thermique 3) et des taux de conversion pour les 3 NC produits.

Tableau 4.4 : Les surfaces spécifiques et les taux de conversion pour différents débits d'hélium dans le cœur du plasma

<i>Débit d'hélium dans le cœur du plasma (slpm)</i>	<i>Surface spécifique BET (m²/g)</i>	<i>Taux de conversion (%)</i>
1,05	217	16
2,3	262	11
3,3	309	7

Dans le Tableau 4.4, le taux de conversion de C₂H₄ en NC diminue progressivement avec l'augmentation du débit d'hélium: plus le temps de résidence dans le plasma est faible, plus la production de NC est élevée. Dans le Tableau 4.4, la surface spécifique BET augmente avec l'augmentation du débit d'hélium dans le plasma: plus le temps de résidence dans le plasma est faible, plus le niveau de désordre du NC est élevé. Les analyses Raman effectuées sur ces NC ont permis d'obtenir des spectres similaires pour

les 3 échantillons : le niveau de graphitisation moyen est donc similaire pour ces échantillons. Les analyses MET ont mis en évidence que les NC produits avec des débits de 2,3 et 3,3 slpm d'hélium contiennent une plus grande concentration PP de type microporeuse : il semble donc qu'un écoulement plus rapide (plus turbulent) et qu'un taux de refroidissement plus élevé favorisent l'apparition des PP de type microporeuse et favorisent l'augmentation de la surface spécifique BET. La Figure 4.21 présente les analyses ATG faites pour deux NC.

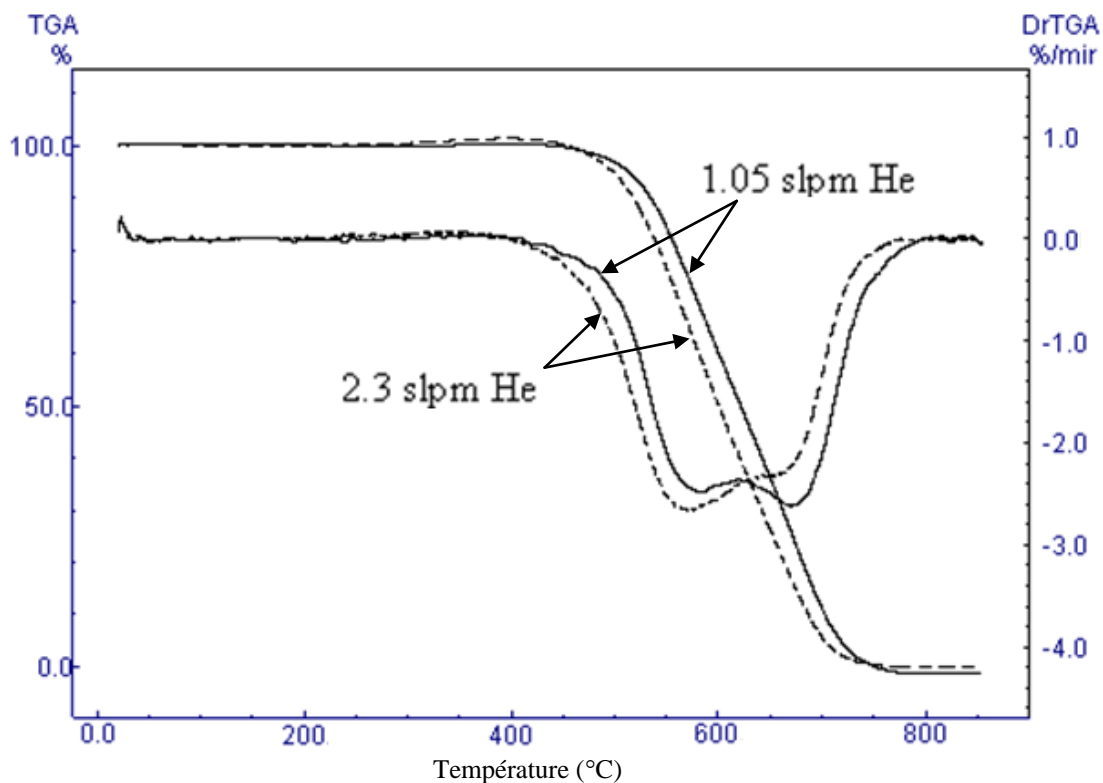


Figure 4.21 : Analyse ATG pour 2 échantillons produits avec 2 débits d'hélium

Sur la Figure 4.21, le NC produit à faible débit est plus résistant à la corrosion. Le pic dans la dérivée de l'ATG à haute température est aussi plus important pour ce NC. Par conséquent, l'augmentation du débit d'hélium lors de la synthèse favorise l'apparition de PP plus désordonnées et diminue le niveau de graphitisation moyen du NC.

4.3.4 Effet du type du gaz plasmagène (Ar ou He)

Dans les conditions de synthèse ‘standard’ (voir le Tableau 1.4 de la Section 1.5), des NC sont produits sous He (échantillon 200He) et sous Ar (échantillon 200Ar) dans le cœur du plasma de la torche TIAGO. Tout d’abord, il est important de mentionner que les propriétés thermiques de l’hélium et de l’argon sont très différentes: l’hélium a une conductivité thermique (à 0 °C et 760 Torr) de 142,64 mW/(m.K) tandis qu’elle est de 16,36 mW/(m.K) pour l’argon. Par conséquent, quand l’hélium est en contact avec un bain de chaleur, la température locale du gaz près de la source de chaleur sera plus faible mais la zone chaude sera plus grande (en comparaison avec l’argon). Autrement dit, l’argon confinera mieux la chaleur près de la source et engendrera des températures locales plus élevées et spatialement confinées près de la source. L’augmentation de la température locale peut aussi mener à une augmentation des gradients thermiques locaux.

La Figure 4.22 présente les résultats obtenus par ATG pour 2 NC produits sous argon et hélium. Ces résultats montrent que l’argon permet de produire un NC ayant un niveau de graphitisation plus élevé que l’hélium: la résistance à l’oxydation est plus grande pour le NC produit sous argon. De plus, sur la Figure 4.22, pour le NC produit sous argon, il y a une troisième bande (autour de 750 °C) qui apparaît dans la dérivée de la mesure ATG. Cette bande supplémentaire indique que l’argon favorise la présence en grande concentration de PP à haute graphitisation comme les PP de type noir d’acétylène et de type FGF. La Figure 4.23 présente une analyse MET des PP à haute graphitisation produit sous argon. Il est important de noter que les PP de faible niveau de graphitisation sont toujours présentes pour le NC produit sous argon mais avec une concentration plus faible. Pour un mélange d’hélium et d’argon, la graphitisation augmente avec la concentration d’argon dans le mélange (résultats non présentés ici).

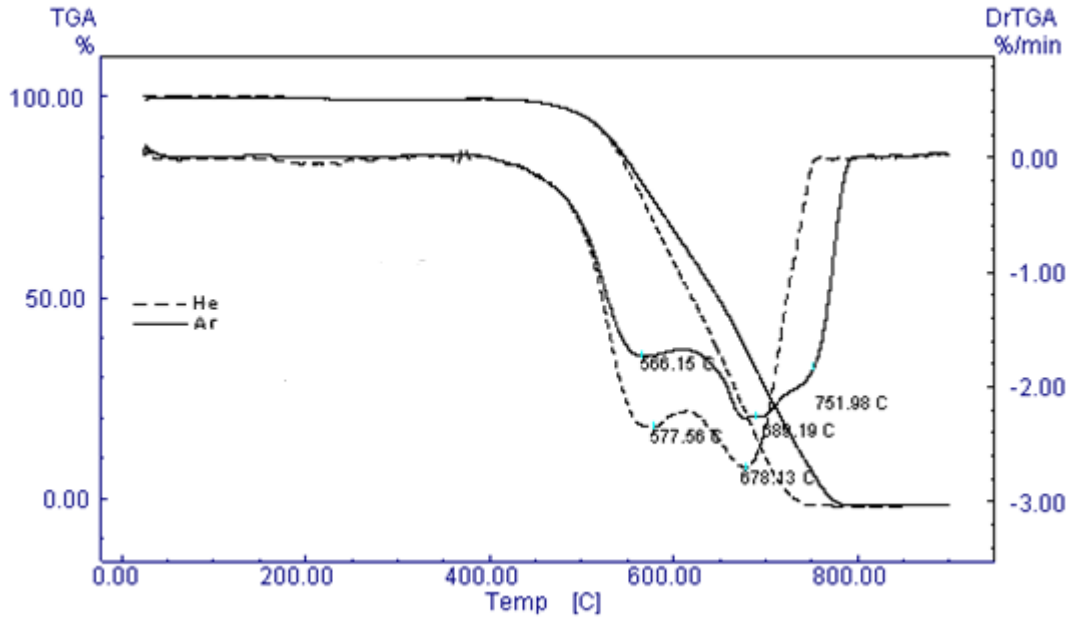
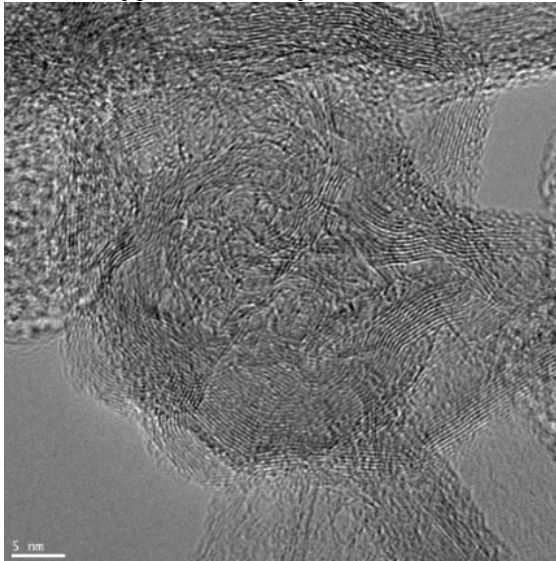


Figure 4.22 : Thermogrammes obtenus pour 2 NC produits sous argon et sous hélium

A) PP de type noir d'acétylène (échelle=5 nm)



B) PP de type FGF (échelle=5 nm)

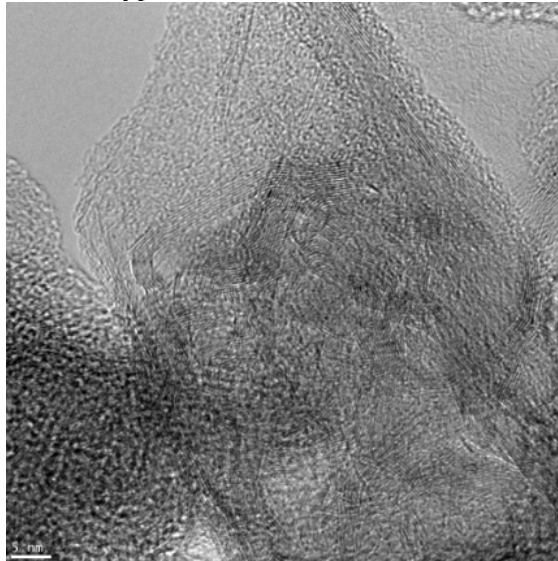


Figure 4.23 : Images MET montrant les PP à haute graphitisation produites sous argon

Il est important de noter que la fraction volatile pour le NC produit sous hélium (estimée à 7 % après le traitement 3) est plus grande que celle produit sous argon (estimée à 4 % après le traitement 3): ceci indique que la température locale est plus élevée pour l'argon que pour l'hélium. Les analyses Raman effectuées sur ces échantillons ont montré que le niveau de graphitisation du NC augmente grandement sous argon puisque toutes les

valeurs des principaux indices de graphitisation (L_a , L_{eq} , Δw_D^{-1} et Δw_{2D}^{-1}) sont plus élevées. Par ailleurs, les analyses Raman ont aussi montré une plus grande variabilité du spectre obtenu en fonction de la position d'analyse pour le NC produit sous argon (inhomogénéité plus élevée). La présence d'un volume de gaz plus petit mais plus chaud (avec gradients thermiques plus élevés) sous argon peut amplifier le problème d'inhomogénéité des NC produits.

4.3.5 Effet de la concentration du précurseur de carbone (éthylène)

Pour étudier l'effet de la concentration du précurseur de carbone dans le plasma sur la nanostructure du NC produit, une série d'expériences a été effectuée dans les conditions de synthèse 'standard' (voir le Tableau 1.4 de la Section 1.5) mais en injectant différentes concentrations de C_2H_4 (de 10 à 330 sccm) dans le gaz plasmagène (avec une balance d'hélium ou d'argon)⁵¹. Les résultats obtenus pour une série de tests sous He ont permis de mettre en évidence que le niveau de graphitisation moyen des NC produits augmente quand la concentration de C_2H_4 augmente (confirmé par les analyses Raman et ATG). La Figure 4.24 montre les résultats mesurés par ATG pour ces NC.

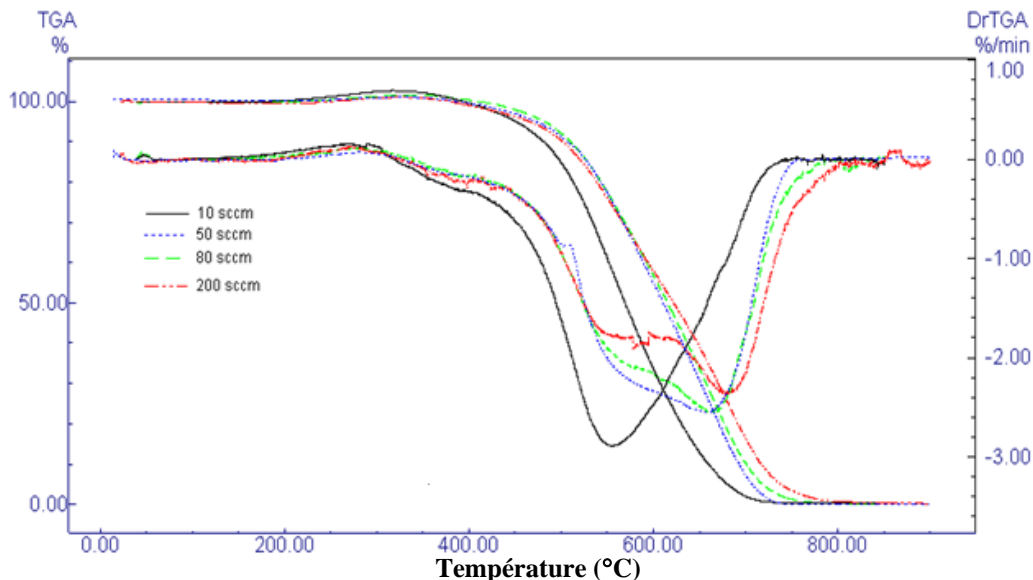


Figure 4.24 : Analyse ATG de différents NC produits avec différentes concentrations d'éthylène (10 sccm, 50 sccm, 80 sccm et 200 sccm) avec une balance d'hélium

⁵¹ En tout temps, le débit total du gaz de cœur du plasma (débit de C_2H_4 + débit d'He ou d'Ar) est constant à 1,25 slpm.

Sur la Figure 4.24, la résistance à l'oxydation des NC augmente quand la concentration de C_2H_4 dans le gaz plasmagène augmente. De plus, pour les échantillons produits avec plus de 50 sccm d'éthylène, la dérivée de l'ATG contient deux pics distincts qui s'oxydent à plus haute température et dont l'aire du pic à haute température augmente avec la concentration de C_2H_4 dans le plasma.

Les analyses MET ont montré que le NC produit avec 10 sccm de C_2H_4 ressemble au NC classique (grade caoutchouc) et contient des agrégats courts (*i.e.* un faible niveau de structure): à faible concentration de C_2H_4 (10 sccm), le NC produit est très désordonné et principalement composé des PP à faible cristallinité (principalement des PP classiques à organisation concentrique et à faible niveau de graphitisation). Au contraire, à haute concentration de C_2H_4 (200 sccm), l'analyse MET montre un NC qui possède des PP à haut niveau de graphitisation (PP de type FGF et type acétylène) et des agrégats longs (haut niveau de structure). Le Tableau 4.5 présente certaines caractéristiques des NC produits avec 10 et 200 sccm d'éthylène sous He et sous Ar: les NC produits avec 10 sccm de C_2H_4 ont une surface spécifique BET et une fraction volatile plus élevées.

Tableau 4.5: Les surfaces spécifiques et les taux de conversion pour différents débits d'hélium dans le cœur du plasma

<i>Gaz plasmagène</i>	<i>Débit de C_2H_4 dans le cœur du plasma (sccm)</i>	<i>Surface spécifique BET ⁵² (m^2/g)</i>	<i>Fraction volatile ⁵³ (%)</i>
He	10	260	14
He	200	217	7
Ar	10	279	11
Ar	200	239	4

4.3.6 Effet de l'utilisation de précurseur oxygéné dans la torche TIAGO

Pour modifier la nanostructure des NC produits, des vapeurs d'acétone ($(CH_3)_2CO$) et d'isopropanol ($(CH_3)_2CHOH$) ont été introduites dans le cœur du plasma en utilisant un bulleur (entraînées par un débit total de gaz porteur de 1,25 slpm, voir la Section 2.2).

⁵² Mesurée après le traitement 3

⁵³ Mesurée avec le traitement 3

Avec les conditions standards de synthèse (voir le Tableau 1.4 de la Section 1.5), en injectant l'acétone ou l'isopropanol dans le cœur de la torche TIAGO, le NC est produit sans éthylène. Comme montré à la Figure 4.25, les NC produits possèdent une concentration élevée de PP de type microporeuse. Les NC produits à partir d'acétone et d'isopropanol contiennent aussi une grande concentration de PP de type FGF. Pour les NC produits à partir d'acétone, une surface spécifique BET de $219 \text{ m}^2/\text{g}$ est obtenue.

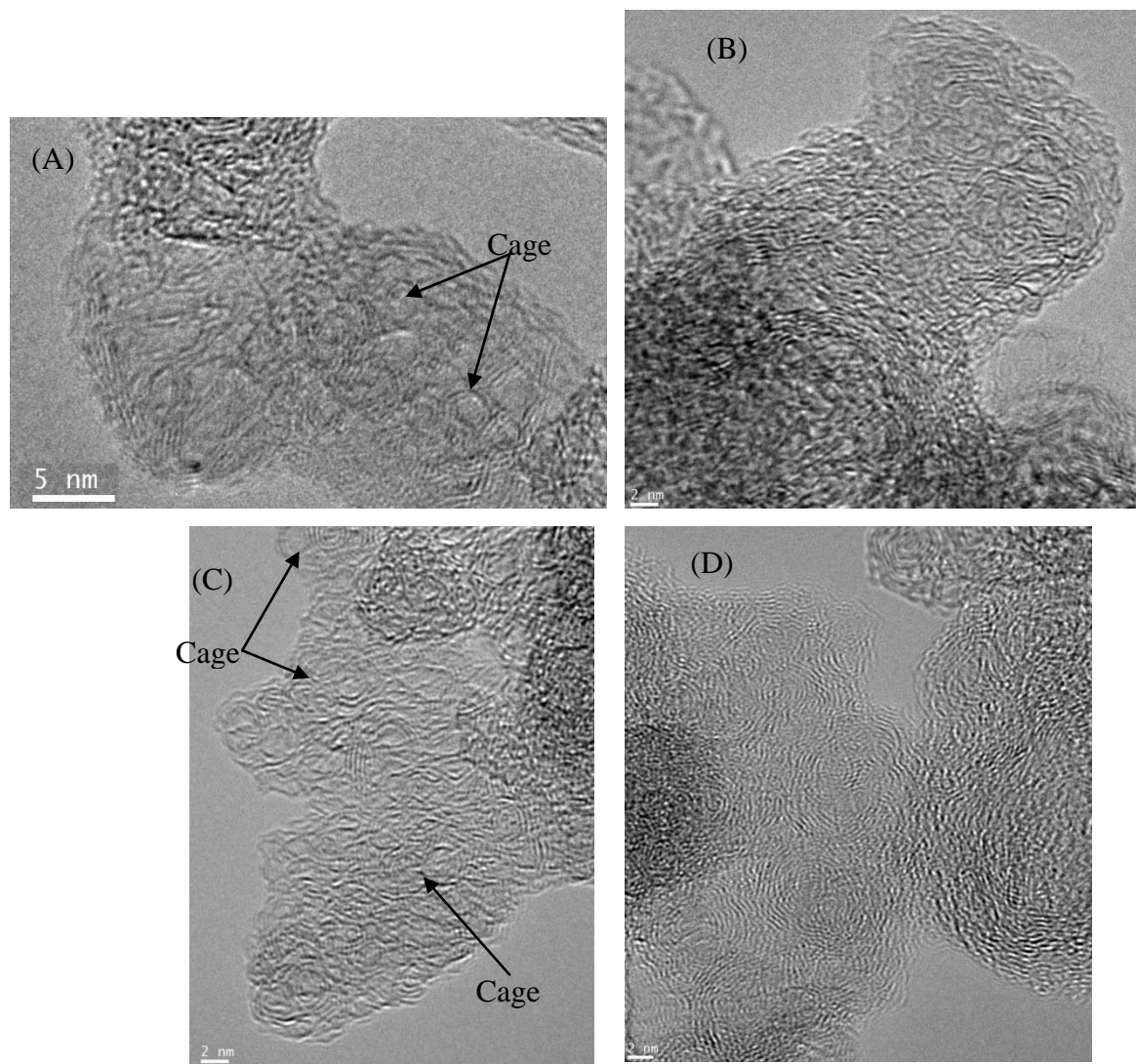


Figure 4.25 : Analyse MET des PP de type microporeuse produites (A) et (B) avec acétone et (C) et (D) avec isopropanol (échelle=2 nm pour (B), (C), (D))

Sur les Figures 4.25.A et 4.25.C, des cages fulleréniques ayant des diamètres autour de 1 à 2 nm sont observés. Ces nanostructures particulières proviennent probablement de l'atmosphère oxydante engendrée par la présence de l'oxygène dans les précurseurs de carbone utilisés pour la synthèse du NC (voir la Figure 1.3 de la Section 1.1).

Avec les conditions standards de synthèse, un NC a été produit en injectant un mélange d'acétone et d'éthylène (200 sccm) dans le cœur du plasma (balance hélium). L'ajout d'acétone augmente la concentration des PP de type FGF (voir la Figure 4.26) et de type microporeuse (des cages fulleréniques sont aussi observées). Lors de l'ajout d'acétone, la surface spécifique BET du NC passe de 217 à 208 m²/g.

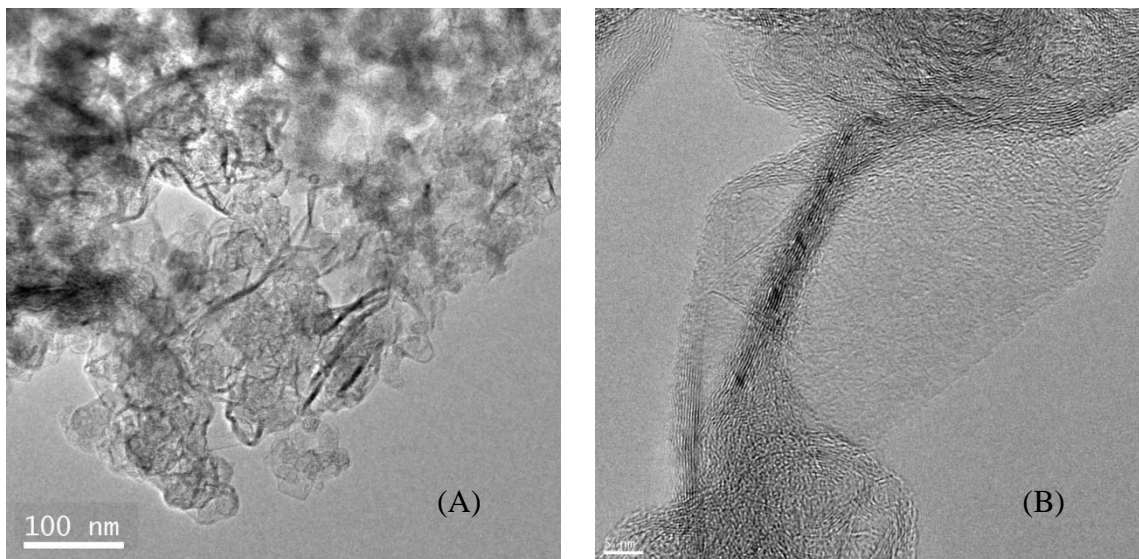


Figure 4.26 : Analyse MET du NC produit avec un mélange d'éthylène et d'acétone : (A) FGF dans le NC et (B) agrandissement sur un FGF (échelle=5 nm)

Les analyses XPS faites sur le NC produit sous acétone indique que la concentration d'oxygène dans le NC produit est inférieure à 1 % at. O/C. L'ajout de précurseur oxygéné dans la torche lors de la synthèse du NC permet de produire un NC avec des plans de graphène plus longs et contenant beaucoup de distorsions. La Figure 4.27 présente un spectre Raman obtenu pour le NC produit dans un mélange d'acétone et d'éthylène: dans ce cas, L_{eq} et Δw_{2D}^{-1} sont plus élevée que pour le NC produit sans acétone (voir la Figure 4.19 (à 500 W) de la Section 4.3.2).

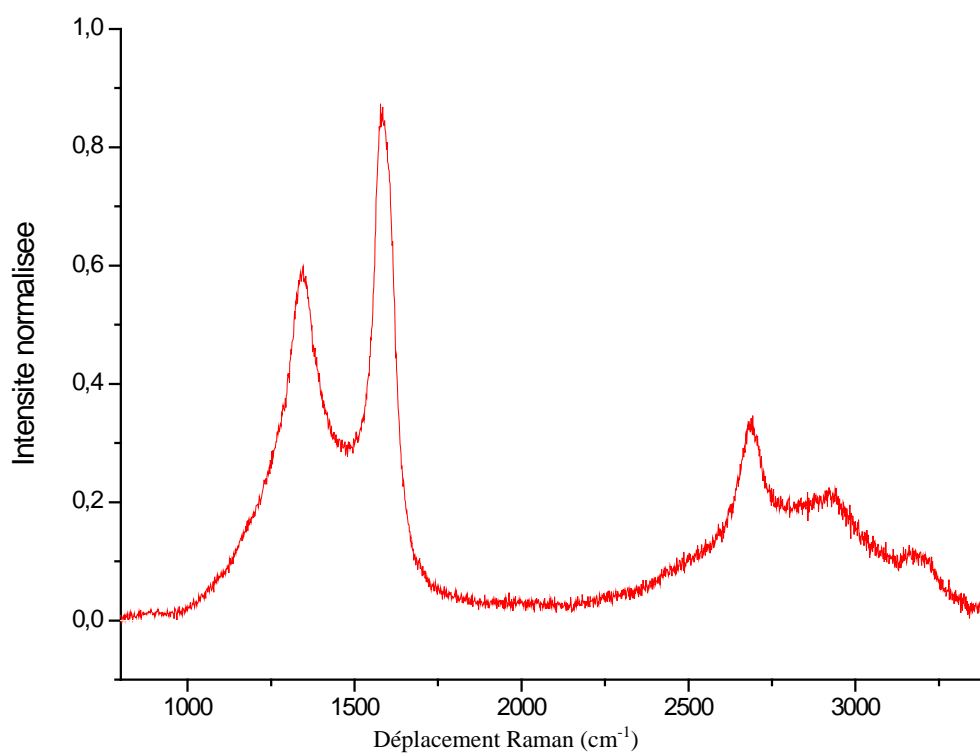


Figure 4.27 : Analyse Raman du NC produit avec un mélange d'éthylène et d'acétone

4.4 Fonctionnalisation in situ à l'azote du NC

Cette section présente les résultats obtenus au niveau de la fonctionnalisation in situ à l'azote avec la torche TIAGO. Les premiers tests ont été effectués avec l'azote gazeux (N_2) qui est mélangé au gaz plasmagène (dans le tube d'injection centrale). L'ammoniac (NH_3) et l'acétonitrile (CH_3CN) ont aussi été étudiés. Les analyses XPS des échantillons fonctionnalisés par la torche TIAGO montrent que la concentration d'azote est homogène dans le dépôt.

4.4.1 Fonctionnalisation in situ avec N_2

Cette section se divise en deux parties : la fonctionnalisation in situ avec N_2 avec et sans four cylindrique autour du tube de quartz (voir la Figure 1.11 de la Section 1.5). L'effet de la concentration relative entre le précurseur d'azote et de carbone dans le gaz plasmagène est tout d'abord étudié sans utiliser de four.

4.4.1.1 Fonctionnalisation in situ avec N_2 sans four

Nous avons produit et fonctionnalisé le NC en introduisant différentes concentrations relatives de N_2/C_2H_4 dans le cœur du plasma de la torche TIAGO. Pour ces tests, dans les conditions de synthèse 'standard' (voir le Tableau 1.4 de la Section 1.5), les débits de N_2 et d'He sont variés de manière à conserver un débit total dans le cœur de 1,25 slpm ($He+N_2+ C_2H_4$) pour différentes concentrations de N_2/C_2H_4 . Le Tableau 4.6 donne les différentes concentrations relatives de N_2/C_2H_4 testées:

Tableau 4.6 : Concentrations relatives de N_2/C_2H_4 utilisées dans la torche TIAGO

$[N_2/C_2H_4]$ (%)	N_2 (sccm)	C_2H_4 (sccm)
17	10	60
50	30	60
100	60	60
167	100	60
1000	500	50
2000	1000	50

Les mesures XPS ont permis de confirmer la présence des groupements azotés à la surface des NC produits pour tous ces échantillons. La Figure 4.28 présente les résultats du taux de fonctionnalisation (obtenus par XPS) pour les NC du Tableau 4.6.

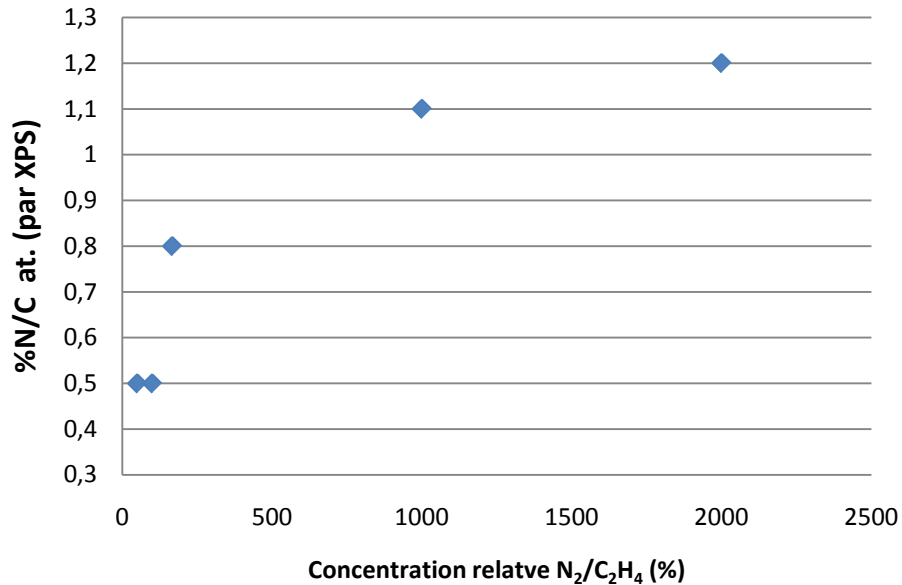


Figure 4.28 : Effet de la concentration relative de N₂/C₂H₄ sur le taux de fonctionnalisation in situ du NC produit sans four

Dans la Figure 4.28, une saturation du taux de fonctionnalisation à moins de 1,5 % at. N/C est observée pour des concentrations relatives de N₂/C₂H₄ qui dépassent 1000 %. À partir d'une concentration relative N₂/C₂H₄ > 2000 %, expérimentalement, le plasma devient plus rose et le taux de production du NC chute jusqu'à devenir pratiquement nul: la couleur plus rose du plasma provient de la désexcitation des fragments azotés. Quand la concentration de N₂ augmente dans le plasma, le taux de production de NC diminue à cause de la formation d'espèces volatiles (probablement du HCN). Par conséquent, la présence de N₂ dans le plasma affecte la formation du NC (sans toutefois changer drastiquement leurs propriétés telle que la surface spécifique).

Sur la Figure 4.29, la bande d'azote N1s (vers 400 eV) et la bande d'oxygène O1s (vers 530 eV) ne possède pas de bruit de fond provenant des électrons inélastiques contrairement à la bande de carbone C1s (vers 285 eV). En conséquence, les fonctions

azotées et oxygénées sont localisées à la surface du NC uniquement (voir la Figure 3.3 de la Section 3.1).

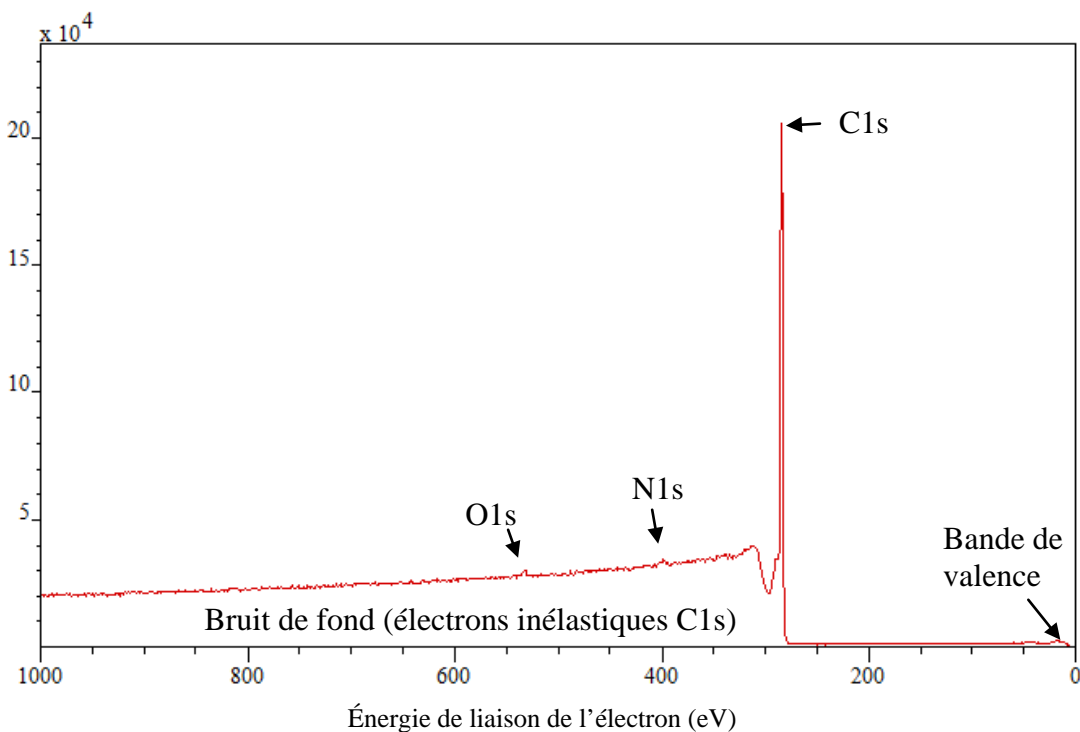


Figure 4.29 : Exemple de survol XPS pour un NC fonctionnalisé avec N₂

Comme montré à la Figure 4.30, les bandes d'azote (N1s) obtenus sans four montrent une même tendance : 1 bande mince localisé autour de 399 eV (s'étalant de 398 à 400 eV). La faible largeur à mi-hauteur de cette bande indique que la fonctionnalisation est sélective à certaines fonctions chimiques spécifiques. La position de la bande peut être associée aux groupements chimiques suivants : imines (-C=NH), amines aromatiques (-NH₂) et nitriles (-C≡N) (voir la Figure 3.1 de la Section 3.1). Ces différentes fonctions chimiques sont difficilement distinguables par XPS. La présence d'une bande similaire a aussi été observée par Jones [75, 76] (voir la Section 2.1.2.2) lors du traitement de fibres de carbone avec un plasma froid en utilisant un plasma d'azote et d'ammoniac.

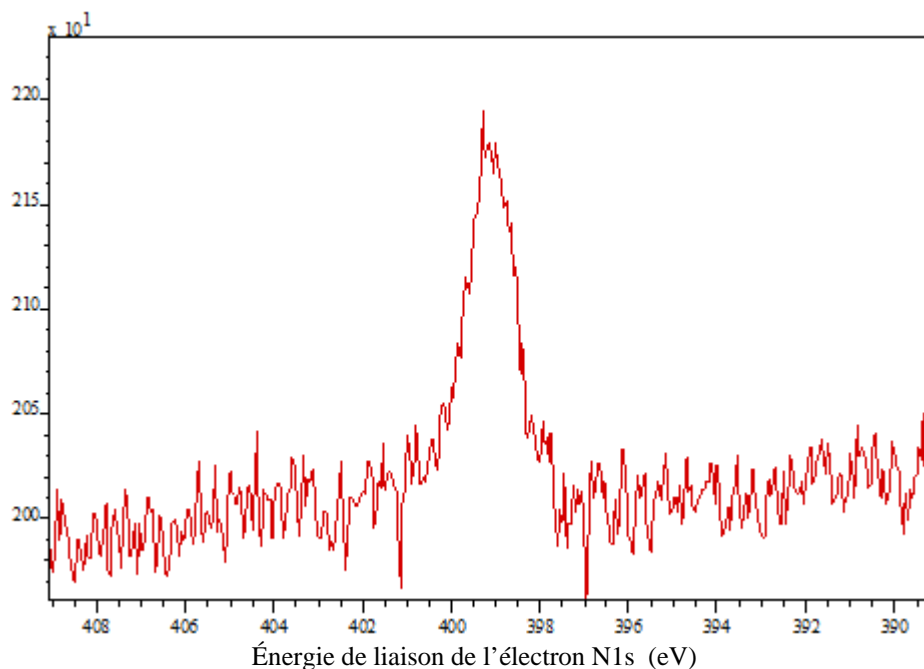


Figure 4.30 : Bande N1s obtenue par XPS pour un NC fonctionnalisé par N₂ sans four

Les fonctions imines, nitriles et amines ne sont pas stables à hautes températures (>600 °C) contrairement aux fonctions pyridines, pyroles et en insertion graphitique. Pour confirmer que les fonctions de type imines, nitriles et amines sont présentes à la surface du NC de la Figure 4.30, une mesure de stabilité thermique a été effectuée. Cette mesure consiste à chauffer l'échantillon jusqu'à une température de 600 °C dans une atmosphère d'argon (avec une rampe de température d'environ 20 °C/min). Suite à ce traitement thermique, les NC produits et fonctionnalisés sans four perdent la totalité de leurs fonctionnalités d'azote: le XPS n'est plus en mesure de détecter les atomes d'azote à la surface des NC après le recuit à 600 °C. À partir de ces résultats, on conclut que la fonctionnalisation avec N₂ sans four permet principalement de fixer des fonctions azotées de type amine, nitrile et imine. Ces fonctions chimiques peuvent être localisées sur la fraction volatile de l'échantillon (sur les HPA).

4.4.1.2 Fonctionnalisation in situ dans N₂ avec un four

En général, le rendement de fonctionnalisation obtenu sans four est supérieur à celui obtenu avec un four: au lieu de 0,5 % at. N/C sans four, à 600 °C pour N₂/C₂H₄ de 50 %,

nous obtenons 0,25 % at. N/C. Les principaux effets d'une augmentation de la température dans la zone de formation du NC à l'aide d'un four sont : 1) d'augmenter la cinétique (*i.e.* la vitesse) des réactions chimiques en phase gazeuse, 2) d'augmenter la vitesse des écoulements et 3) de convertir la fraction volatile en fraction de carbone amorphe. Pour étudier l'effet de l'utilisation d'un four lors de la fonctionnalisation du NC avec N₂, la concentration de N₂/C₂H₄ est fixée à 1000 % et la température du four est varié de 500 à 950 °C. Les résultats obtenus sont présentés à la Figure 4.31 et montrent que la température a pour principal effet de modifier les types des fonctions d'azote fixées sur la surface du NC **recueillis au niveau du four**.

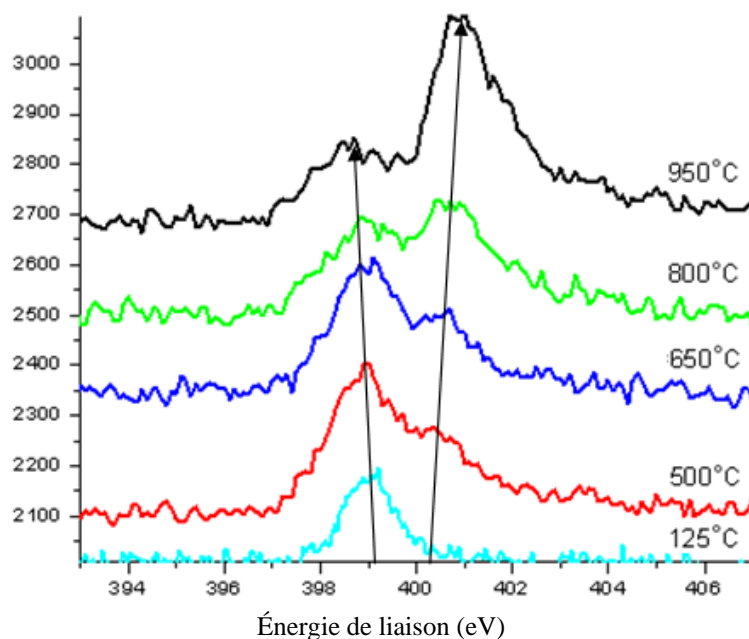


Figure 4.31 : Étude de l'effet de la température du four sur les fonctions azotées à la surface du NC (avec N₂) à 500 W dans Ar

Sans four (*i.e.* à 125 °C), comme mentionné à la Section 4.4.1.1, uniquement les fonctions amine, nitrile ou imine (bande à 399 eV) semblent présentes tandis qu'avec un four à 500 °C, les fonctions pyridine (bande à 398,5 eV) et pyrrole (bande à 400,5 eV) sont aussi présentes. Entre 500 et 800 °C, la concentration des fonctions pyrroles augmente par rapport aux pyridines. Pour des hautes températures de four (950 °C), la concentration d'azote en insertion dans les plans graphitiques (à 401,5 eV) augmente au détriment de la concentration des pyridines et pyrroles. Les fonctions d'azote obtenues à >500 °C sont

thermiquement stables: lors d'un recuit thermique à 600 °C (voir la Section 4.4.1.1), la concentration d'azote reste inchangée. La Figure 4.32 présente l'évolution de la concentration des différents types de fonctions azotées en fonction de la température du four après la déconvolution des bandes XPS (voir la procédure de déconvolution dans la référence [99]).

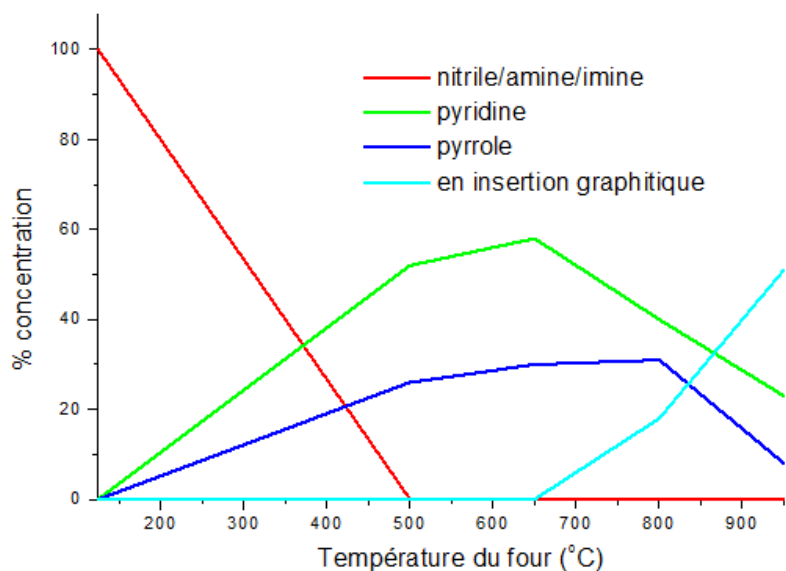


Figure 4.32 : Évolution des principaux types de fonctions azotées en fonction de la température du four lors de la synthèse et de la fonctionnalisation à 500 W dans Ar

Lors de l'utilisation d'un four, le NC recueilli après le four est fonctionnalisé différemment du NC recueilli au niveau du four: le NC recueilli après le four montre des fonctionnalités chimiques similaires au NC produit et fonctionnalisé sans four. Le chauffage continu du NC par le four est responsable de la formation des fonctions pyridine, pyrrole et en insertion graphitique: le four permet de convertir des fonctions chimiques de types amine, nitrile et imine en pyridine, pyrrole et en insertion graphitique. Quand le four est utilisé et que la puissance du plasma augmente de 500 W à 700 W, les températures nécessaires à l'apparition des fonctions pyridine, pyrrole et en insertion graphitique diminuent. Pour toutes les expériences réalisées avec N₂, la concentration maximale d'azote insérée à la surface des NC est 1,6 % at. N/C (avec N₂/C₂H₄=1000 % à 950 °C).

4.4.2 Fonctionnalisation in situ avec NH₃

Jones a observé que l'utilisation de NH₃ permet d'augmenter la quantité d'azote fixée à la surface du NC comparativement à l'utilisation de N₂ [75, 76] (voir la Section 2.1.2.2). Pour la fonctionnalisation avec NH₃, NH₃ est injecté dans le tube central de la torche TIAGO dans un mélange contenant de l'éthylène et de l'argon. Tout d'abord, il est important de mentionner que pour la fonctionnalisation in situ avec NH₃, la concentration relative de NH₃/C₂H₄ nécessaire pour obtenir un taux de fonctionnalisation de plus de 1 % at. N/C est de l'ordre de 50 à 100 % : c'est une concentration beaucoup plus faible qu'avec N₂. Avec NH₃, la température du four lors de la fonctionnalisation doit être <600 °C sinon le taux de production du NC chute drastiquement pour devenir presque nul (probablement due à la haute réactivité de l'hydrogène dans le plasma à haute température). Étant donné cette limitation, il est impossible d'exercer un contrôle sur le type de groupements azotés fixés sur le NC en fonction de la température du four avec NH₃ comme s'était possible avec N₂.

En utilisant NH₃, une saturation du taux de fonctionnalisation a été observée: la valeur de saturation est cependant légèrement supérieure pour NH₃ en comparaison avec N₂ mais demeure < 2 % at. N/C. Avec une concentration relative de NH₃/C₂H₄ de 50 % à 125 °C (sans four), à 250 °C (avec four) et à 350 °C (avec four), les taux de fonctionnalisation obtenus sont respectivement de 1,2, 1,7, et 1,5 % at. N/C: l'utilisation d'une température de four entre 200 et 400 °C favorise un plus haut taux de fonctionnalisation à la surface du NC. À 500 °C avec NH₃/C₂H₄ de 100 %, le taux de fonctionnalisation obtenu est 1 % at. N/C. La Figure 4.33 montre la bande N1s du spectre XPS obtenue pour un NC fonctionnalisé avec NH₃: elle ressemble à celle de la Figure 4.30. Les fonctions chimiques sur la surface du NC fonctionnalisé sous NH₃ (sans four) sont similaires à celles produites sous N₂ sans four (amines, nitriles ou imines). Les NC produits et fonctionnalisés avec NH₃ à T < 500 °C montrent une bande N1s similaire à la Figure 4.33. Les tests de stabilité thermique effectués sur ces NC (à 600 °C) permettent de conclure que les fonctions chimiques fixées sont instables thermiquement: initialement, le NC possède 1 % at. N/C, mais après le recuit, le taux de fonctionnalisation chute en dessous du seuil de détection du XPS.

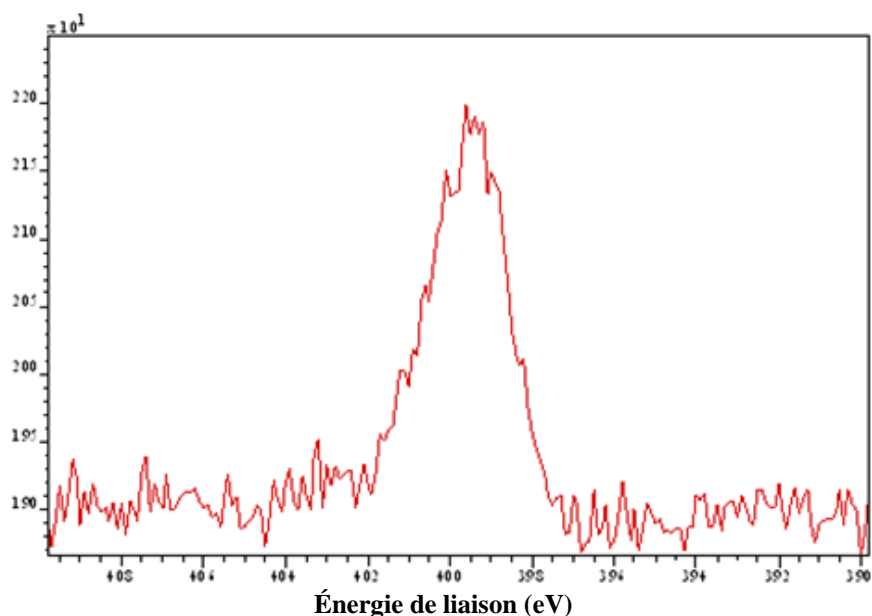


Figure 4.33 : Bande N1s obtenue pour la fonctionnalisation in situ avec NH_3 (sans four)

4.4.3 Fonctionnalisation in situ avec acétonitrile

Le bulleur est utilisé pour introduire l'acétonitrile (CH_3CN) dans la zone de formation du NC (voir la Section 2.2). CH_3CN est introduit dans le guide d'onde ou dans le cœur du plasma avec l'hélium comme gaz porteur: pour conserver l'intégralité des fragments CN de la molécule CH_3CN , il est peut être préférable de l'injecter dans le guide d'onde. Toutes les expériences avec CH_3CN ont été faites sans four. Du NC fonctionnalisé à l'azote peut être produit en utilisant uniquement CH_3CN comme précurseur de carbone et d'azote (sans éthylène). Avec CH_3CN , une saturation de la concentration des fonctions azotées sur le NC est observée à près de 6 % at. N/C (3 fois plus qu'avec NH_3 et 4 fois plus qu'avec N_2). La saturation observée pour la fonctionnalisation in situ dépend donc du type de précurseurs d'azote.

Pour étudier l'effet de la concentration relative de $\text{CH}_3\text{CN}/\text{C}_2\text{H}_4$, la concentration de CH_3CN dans le guide d'onde est fixée et le débit de C_2H_4 dans le cœur du plasma varie (conditions de synthèse 'standard' sans méthane dans le guide d'onde, voir le Tableau 1.4 de la Section 1.5). Le Tableau 4.7 présente les résultats du taux de fonctionnalisation

obtenus pour différentes concentrations de C_2H_4 ainsi que ceux obtenus après le traitement thermique 2 (voir la Section 4.2.3).

Tableau 4.7 : Taux de fonctionnalisation par XPS pour différentes concentrations d'éthylène dans le cœur du plasma (CH_3CN porté par 2500 sccm d'He)

C_2H_4 (sccm)	0	10	200
% at. N/C	5,4	5,8	2,8
% at. N/C après le traitement 2	1,8	2,8	1,4

Dans le Tableau 4.7, quand la concentration de CH_3CN est grande par rapport à C_2H_4 , le taux de fonctionnalisation est élevé. Le traitement thermique 2 diminue la concentration des fonctions azotées de plus de 50 % de la valeur initiale. La Figure 4.34 présente un survol du spectre XPS mesuré pour le NC produit sans C_2H_4 dans le Tableau 4.7 ainsi qu'un agrandissement de la bande N1s de ce NC avant et après le traitement thermique 2.

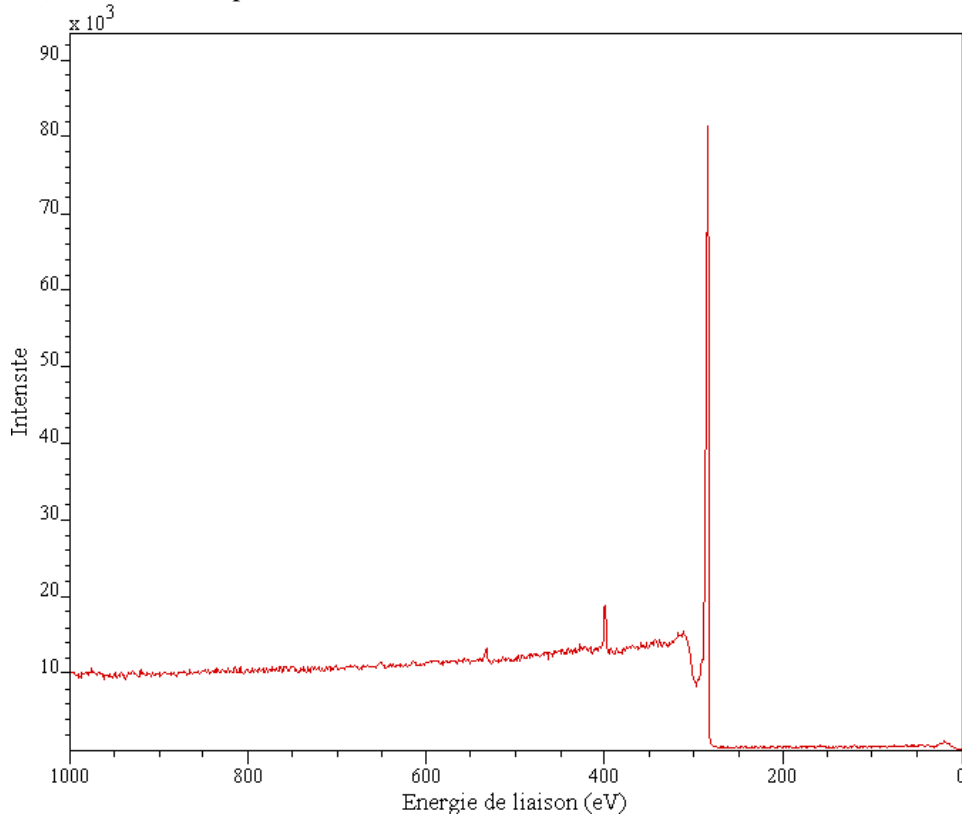
La bande N1s sur la Figure 4.34.B ressemble aux bandes N1s obtenues pour la fonctionnalisation in situ à l'azote sans four (Figure 4.30 de la Section 4.4.1.1) et à l'ammoniac (Figure 4.33 de la Section 4.4.2). La présence d'une bande mince à 399,5 eV indique la présence des fonctions de type amine, nitrile ou imine. Après le traitement thermique 2, comme montré à la Figure 3.34.C, la bande N1s se divise en deux sous-bandes similaires aux spectres obtenus à 500 °C et à 650 °C à la Figure 4.31 de la Section 4.4.1.2. Dans ce cas, les fonctions chimiques azotées sont plutôt de type pyridine et pyrrole. Le Tableau 4.8 présente une seconde série de résultats pour un débit de gaz porteur de CH_3CN de 600 sccm injecté dans le guide d'onde.

Tableau 4.8 : Taux de fonctionnalisation par XPS pour différentes concentrations d'éthylène dans le cœur du plasma (CH_3CN porté par 600 sccm d'He)

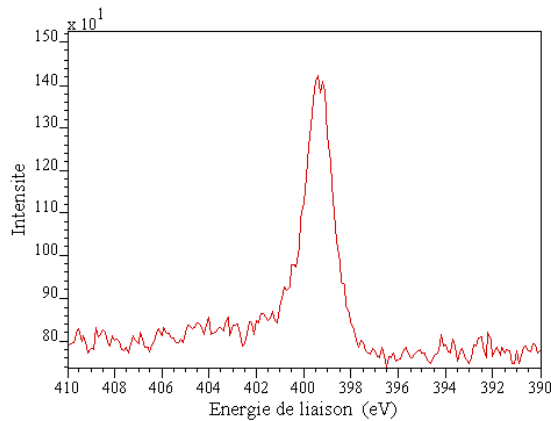
C_2H_4 (sccm)	50	200
% at. N/C	2,7	1,1
% at. N/C après le traitement 2	1,3	0,3

Sans utiliser C_2H_4 , avec un débit de gaz porteur de CH_3CN de 700 sccm injecté dans le cœur du plasma, un NC avec 2,9 % at. N/C est produit ; après le traitement thermique 2, ce taux diminue à 1,8 % at. N/C.

(A) Survol XPS pour un NC avec un taux de fonctionnalisation de 5,4 % at. N/C



(B) Bande N1s pour le NC avec 5,4 % at. N/C



(C) Bande N1s pour ce NC après traitement thermique 2 (avec 1,8 % at. N/C)

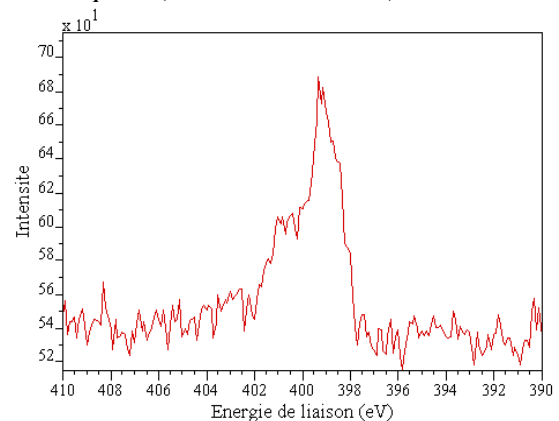


Figure 4.34 : Spectre XPS pour le NC produit sans éthylène avec CH_3CN dans le guide d'onde (2500 sccm de gaz porteur): (A) survol, (B) bande N1s et (C) bande N1s après le traitement thermique 2

4.5 Fonctionnalisation ex situ à l'azote du noir de carbone

Suite à la saturation du taux de fonctionnalisation observée avec la torche TIAGO, nous avons mis au point un réacteur plasma pour la fonctionnalisation ex situ du NC à l'azote (voir la Section 2.3). Dans ce réacteur, un NC commercial ou un NC produit par la torche TIAGO peut être fonctionnalisé par un plasma de N_2 . Les objectifs visés par le réacteur de traitement à l'azote ex situ sont: 1) d'optimiser le rendement de fonctionnalisation à l'azote du NC et 2) de cerner les conditions optimales de fonctionnalisation.

Une étude préliminaire des principaux paramètres du réacteur de traitement à l'azote ex situ a été effectuée. Les paramètres de traitement étudiés sont la température de traitement, la pression et la composition des gaz dans l'enceinte, le type de NC, la masse de NC traitée, le temps de traitement et le nombre de traitement. Tous les taux de fonctionnalisation sont mesurés par XPS après une étape d'homogénéisation du NC telle que présentée au Chapitre 2 à la Section 2.3.4.

4.5.1 Effet du type de NC et de la localisation après le traitement

Lors du traitement, le type de NC influence l'efficacité des processus de brassage: la mise en forme initiale du NC est importante pour assurer un bon brassage. Par exemple, pour le Vulcan XC-72 et le N234, les processus de brassage thermo-convectif sont facilement activables en comparaison au noir d'acétylène et au N330: pour le noir d'acétylène et le N330, il y a pas ou peu de grains en mouvement au fond du creuset (ce qui est possiblement causé par leur plus haute densité apparente (voir Tableau 4.9)). En effectuant un prétraitement aux ultra-sons du noir d'acétylène (voir la Section 2.3.4), le brassage thermo-convectif peut être activé pour ce NC. Le Tableau 4.9 résume les différents NC commerciaux fonctionnalisés dans le réacteur de traitement ex situ. Les valeurs de densité apparente présentées dans ce Tableau sont mesurées à l'aide d'un contenant de référence ayant un volume de 1 cm^3 : ce dernier est rempli par le NC (sans compaction) et la masse du NC contenu dans ce volume est mesurée.

Tableau 4.9 : Présentation des NC traités dans le réacteur ex situ

<i>NC commercial</i>	<i>Commentaires</i>	<i>Densité apparente (mg/cm³)</i>	<i>Surface spécifique BET (m²/g)</i>
N234	NC pour le renforcement du caoutchouc (haut niveau de structure) et à faible graphitisation	77	120
N234 + traitement	Le traitement est une oxydation sous oxygène. L'oxydation a entraînée une perte de masse de 35 %.	78	≈500
Vulcan XC-72R	NC conducteur à haut niveau de structure et à faible graphitisation	34	230
Noir d'acétylène	NC conducteur à haut niveau de structure et à haute graphitisation	104	80
N330	NC pour le renforcement du caoutchouc (haut niveau de structure) et faible graphitisation	127	74

La Figure 4.35 présente les résultats préliminaires obtenus pour trois différents NC: pour obtenir ces résultats, un traitement d'une durée de 1 h a été effectué sur 50 mg de NC à 350 °C dans un mélange d'He/N₂ (400 sccm/600 sccm) à 30 Torr. Les taux de fonctionnalisation du NC recueilli au fond du creuset et sur le bouchon de la cavité de traitement sont différents: à l'exception du noir d'acétylène, le NC recueilli sur le bouchon possède un taux de fonctionnalisation supérieur. De plus, la densité apparente du NC recueilli sur le bouchon, après le traitement, est plus faible que celui recueilli au fond du creuset.

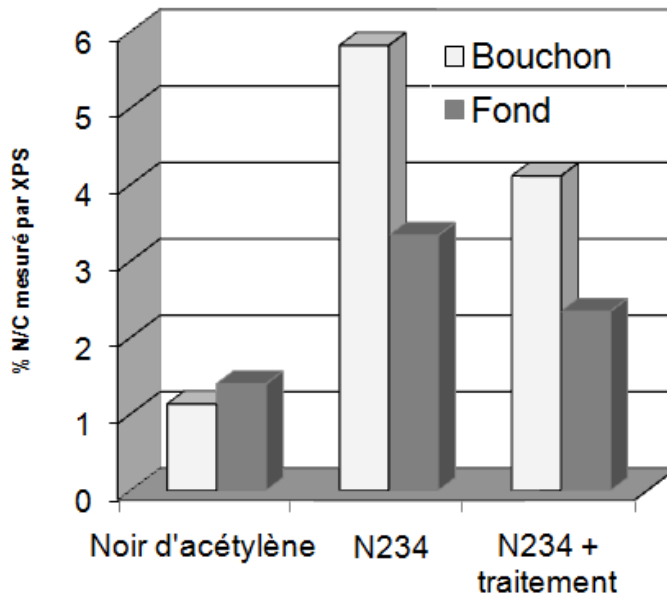


Figure 4.35 : Taux de fonctionnalisation mesurés sur le bouchon et au fond du creuset après un traitement de 1 h pour différents NC

Sur la Figure 4.35, le taux de fonctionnalisation le plus faible est obtenu pour le noir d'acétylène. Ce faible taux de fonctionnalisation s'explique par le niveau de graphitisation élevé de ce NC: plus la cristallinité du NC est élevée, plus il est difficile de le fonctionnaliser avec des taux de fonctionnalisation élevés.

Lors du traitement d'oxydation du N234 pour produire N234+traitement, le carbone désordonné est volatilisé (35 % de perte de masse) ce qui augmente la fraction du contenu graphitique. Lors du traitement d'oxydation, la surface spécifique BET du N234 passe de 112 m²/g à plus de 500 m²/g (avec un contenu de micropores de 400 m²/g) [100]. Le taux de fonctionnalisation du N234+traitement diminue d'environ 30 % par rapport à N234 (voir la Figure 4.35). Cette différence peut s'expliquer par le fait que la fonctionnalisation des micropores par le plasma est limitée: la présence des micropores sur le N234+traitement limite l'accès du plasma (et des ions) aux pores si l'épaisseur de la gaine du plasma est supérieure à la dimension des pores; dans ce cas, seuls les radicaux peuvent fonctionnaliser l'intérieur des pores.

Pour le N234 et N234+traitement, le taux de fonctionnalisation du NC recueilli sur le bouchon est presque 2 fois plus élevé que celui recueilli au fond du creuset. Ce résultat permet de générer trois hypothèses: 1) le bouchon est à une température plus

faible que le fond du creuset ce qui facilite la fonctionnalisation à l'azote, 2) la fluidification lente des agrégats au fond du creuset (voir la Section 2.3.2) entraîne leur passage à travers le plasma (et leur déposition sur le bouchon) et assure un bon contact entre le plasma et le NC pour obtenir un traitement plus efficace et 3) puisque le bouchon contient les cathodes creuses, ces dernières entraînent localement la formation d'une grande concentration d'espèces azotées actives pour la fonctionnalisation (comme des espèces CN [82]). L'hypothèse 1) n'est pas valide pour le noir d'acétylène. L'hypothèse 3) est supportée par le fait que des dépôts de NC recueillis à l'intérieur de la cathode creuse primaire montrent des taux de fonctionnalisation supérieur à 30 % at. N/C: ces dépôts sont colorés (rouge-orange).

Pour le N330, dans les mêmes conditions que les résultats de la Figure 4.35 mais pour une température de 450 °C, le taux de fonctionnalisation obtenu sur le bouchon est de plus de 3,4 % at. N/C. Pour le N330, les mécanismes de brassage sont moins efficaces que pour le N234: comme le noir d'acétylène, au préalable, le N330 doit être mise en forme par un traitement aux ultra-sons.

Pour traiter un NC produit par la torche TIAGO, la fraction volatile doit d'abord être extraite: pour ce faire, le traitement 2 a été utilisé (voir la Section 4.2.3). Afin de convertir la fraction volatile en carbone amorphe, un second traitement thermique qui consiste à chauffer rapidement⁵⁴ le NC contaminé jusqu'à 1000 °C, est effectué sur une autre partie du même échantillon. Lorsque ces 2 NC sont traités avec le réacteur de traitement ex situ (dans les mêmes conditions pendant 1h), les taux de fonctionnalisation des NC recueillis sur le bouchon (pour les 2 expériences) varient par un facteur 2, même si les 2 échantillons ont plus ou moins la même surface spécifique: dans ce cas, le NC avec le plus haut taux de désordre (ayant subit un recuit spécial) permet d'obtenir un taux de fonctionnalisation supérieur (2,8 % at. N/C). En conséquence, plus il y a de carbone désordonné sur le NC, plus il est facile d'obtenir des taux de fonctionnalisation élevés.

⁵⁴ Ce traitement thermique spécial consiste à insérer rapidement le NC via un bateau de quartz dans un tube de quartz préalablement chauffé à plus de 1000 °C à pression atmosphérique et sous argon.

4.5.2 Pression et composition des gaz dans l'enceinte

L'utilisation de l'argon ou de l'azote (ou d'un mélange Ar/N₂) ne permet pas d'obtenir des mécanismes de brassage adéquats à des pressions supérieures à 15 Torr: l'utilisation de l'hélium est essentielle au bon fonctionnement des mécanismes de brassage et de formation du plasma à haute pression. Avec un mélange He/N₂, les pressions de fonctionnement du réacteur de traitement ex situ vont jusqu'à plus de 150 Torr: cependant le régime optimal de traitement où nous avons effectué nos expériences est entre 15 et 50 Torr. Dans le réacteur de traitement ex situ, une diminution de la pression permet 1) de former des grains plus gros au fond de la cavité de traitement, 2) d'amplifier le processus de fluidification menant à la déposition du NC sur le bouchon et 3) de dilater le plasma. À haute pression (> 40 Torr), les grains de NC formés au fond du creuset sont très petits et assurent un traitement plus homogène. À plus de 60 Torr, les grains au fond du creuset ont un diamètre de moins de 1 mm tandis qu'ils ont un diamètre de plus de 5 mm à 1 Torr.

La composition des gaz dans l'enceinte de traitement a été optimisée de manière à maximiser les processus de brassage et de traitement du NC. Le Tableau 4.10 présente les résultats obtenus pour l'étude de l'effet de la concentration d'azote sur le taux de fonctionnalisation du NC (1h de traitement à 350 °C avec 50 mg de N234). Pour chaque traitement la pression est ajustée de manière à optimiser le volume du plasma: à haute pression, l'ajout de N₂ engendre la contraction du plasma.

Tableau 4.10 : Effet de la concentration d'azote sur le taux fonctionnalisation du N234

<i>Composition des gaz He/N₂ (sccm/sccm)</i>	<i>N/C at. % B = Bouchon, F = Fond</i>	<i>Pression (Torr)</i>
1000/0	0	---
800/200	3,5 (B) et --- (F)	40
400/600	6,3 (B) et 2,5 (F)	30
0/1000	5,6 (B) et 2,6 (F)	20

Dans le Tableau 4.10, pour un débit d'azote de moins de 600 sccm, le taux de fonctionnalisation augmente quand la concentration de N₂ augmente. Le taux de fonctionnalisation semble saturer pour un débit de N₂ de plus 600 sccm: pour 1 h de

traitement, le taux de fonctionnalisation sature à près de 6 % at. N/C (pour le NC recueilli sur le bouchon).

4.5.3 Temps de traitement, température de traitement et masse traitée

La température est un facteur important pour la fonctionnalisation à l'azote du NC. Dans le réacteur de traitement ex situ, la chaleur est le moteur du brassage du NC: il existe une température minimale critique pour activer le brassage. Cette température critique dépend des conditions de traitement (composition des gaz, pression et type de NC). La température minimale pour l'activation du brassage dans le réacteur de traitement ex situ est autour de 200 °C. Le Tableau 4.11 présente les taux de fonctionnalisation obtenus pour le N234 (50 mg, pendant 1 h à 30 Torr dans un mélange He/N₂ (400 sccm/600 sccm)) en fonction de la température au fond du creuset.

Tableau 4.11 : L'effet de la température au fond du creuset sur le taux de fonctionnalisation du N234

<i>Température de traitement (°C)</i>	<i>N/C at. % par XPS B = Bouchon, F = Fond</i>
300	6,8 (B) et 2,6 (F)
350	6,3 (B) et 2,5 (F)
400	5,4 (B) et 2,1 (F)
450	2,4 (B) et 1,2 (F)
500	2,5 (B) et 1,3 (F)

Plus la température au fond du creuset est faible, plus le taux de fonctionnalisation du NC est élevé: à 300 °C, le taux de fonctionnalisation est plus du double de celui obtenu à 500 °C. La borne supérieure de température de traitement dans le réacteur ex situ est limitée par l'obtention de mécanismes de brassage adéquat: à des températures trop élevées (> 600 °C), les processus de mélange sont si intenses que la poudre peut difficilement rester au fond du creuset (elle se volatilise rapidement ou forme un dépôt sur la paroi interne du creuset). La rampe de chauffage appliquée au creuset est aussi un paramètre important pour le brassage du NC: si le creuset est chauffé rapidement, le mouvement des grains est accéléré en comparaison à un chauffage lent. De plus, à faible température de traitement et si la température s'équilibre dans le creuset, le brassage thermique du NC peut se désactiver pour

laisser place à un processus de brassage purement électrostatique (causé par la présence du plasma): le brassage thermique peut alors être réactivé en augmentant le chauffage de la cavité.

Le Tableau 4.12 présente les résultats obtenus pour l'étude du temps de traitement sur le taux de fonctionnalisation à l'azote du N234 (50 mg à 350 °C).

Tableau 4.12 : Effet du temps de traitement sur le taux de fonctionnalisation du N234

<i>Temps de traitement (min)</i>	<i>N/C at. % par XPS Bouchon=B, Fond=F</i>	<i>Composition des gaz (sccm) et pression</i>
60	6,3 (B) et 2,5 (F)	400/600 (He/N ₂) à 30 Torr
120	7,5 (B) et 3,5 (F)	400/600 (He/N ₂) à 30 Torr
60	3,5 (B) et --- (F)	800/200 (He/N ₂) à 40 Torr
60 (2 X 30)	5,3 (B) et 2,3 (F)	800/200 (He/N ₂) à 40 Torr

Avec un mélange He/N₂ (400 sccm/600 sccm), quand le temps de traitement du N234 est doublé (de 1 h à 2 h), le taux de fonctionnalisation du NC recueilli sur le bouchon passe de 6,3 à 7,5 % at. N/C (augmentation de moins de 20 %). Avec un mélange He/N₂ (800 sccm/200 sccm), quand deux traitements consécutifs de 30 min sont effectués (au lieu d'un traitement de 1 h), le taux de fonctionnalisation du NC recueilli sur le bouchon passe de 3,5 à 5,3 % at. N/C (augmentation de plus de 50 %). Entre les 2 traitements successifs, le NC sur le bouchon est remis au fond du creuset (le réacteur est mis à l'atmosphère) et le traitement est redémarré pour un autre 30 min après avoir refait le vide.

Dans le réacteur de traitement ex situ, la masse maximale de NC traitée dépend de l'obtention des mécanismes de brassage: lorsque la masse de NC est trop grande, le brassage devient inactif: la cohésion électrostatique entre les agglomérats de NC est élevée et seule une fluidification lente des agrégats est observée. La masse de NC traitée dépend aussi de sa densité. Pour 31 et 51 mg de N234 traitée dans un mélange d'He/N₂ (400 sccm/600 sccm) à 30 Torr et 350 °C pendant 1 h, les taux de fonctionnalisation obtenus sont respectivement de 6,7 (bouchon) et 2,1 % at. N/C (fond) et de 6,3 (bouchon) et 2,5 % at. N/C (fond). Pour ces deux échantillons, la différence entre les taux de fonctionnalisation est faible. Par contre, pour une masse >51 mg, plus la masse de NC traitée augmente plus le taux de fonctionnalisation diminue (ces résultats ne sont pas présentés ici).

4.5.4 Nombre de traitements successifs

Afin d'optimiser le taux de fonctionnalisation, plusieurs traitements successifs d'une heure ont été effectués sur 50 mg de N234 dans un mélange d'He/N₂ (400 sccm/600 sccm) à 30 Torr et 350 °C dans un creuset très lisse. Pour ces conditions de traitements, les processus de brassage du NC sont très actifs (formation des grains en mouvement au fond du creuset + fluidification lente de ces derniers). De plus, dans ces conditions, le plasma occupe la totalité du volume de la cavité de traitement.

Après 1 h de traitement, 50 % de la masse du NC traitée est localisée sur le bouchon et 50 % au fond du creuset. Les deux parties de l'échantillon sont séparées. Plusieurs traitements identiques et successifs sont effectués pour être en mesure de traiter, pour un second traitement, 50 mg de NC du bouchon provenant du premier traitement: le NC localisé sur le bouchon est utilisé pour un second traitement car il possède un taux de fonctionnalisation plus élevé que le NC localisé au fond du creuset. Après le second traitement, le NC recueilli au niveau du bouchon est à nouveau séparé pour effectuer un troisième traitement successif. Entre les traitements successifs, une procédure d'homogénéisation du NC aux ultrasons est effectuée pour densifier le NC recueilli sur le bouchon (voir la Section 2.3.4). La Figure 4.36 présente les taux de fonctionnalisation obtenus pour les différents traitements successifs.

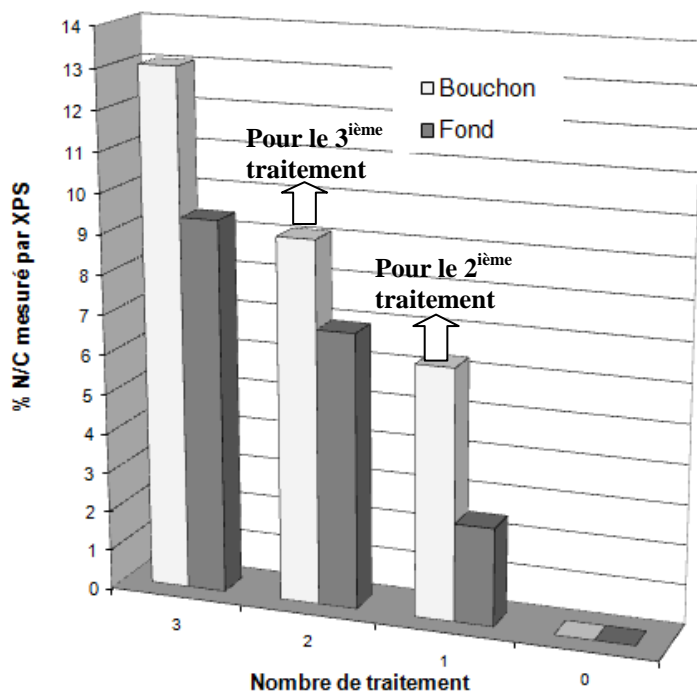


Figure 4.36 : Taux de fonctionnalisation obtenus pour le N234 avec plusieurs traitements successifs du NC recueilli sur le bouchon après chaque traitement

Sur la Figure 4.36, les 1^{er}, 2^{ième} et 3^{ième} traitement permettent d’obtenir des taux de fonctionnalisation respectifs, pour le NC localisé sur le bouchon, de 6, 9 et 13 % at. N/C. Un taux de fonctionnalisation de 13 % at. N/C est, à notre connaissance, une des valeurs les plus élevées obtenues dans la littérature pour un NC. La Figure 4.37 présente le spectre XPS obtenu pour cet échantillon. Il est important de noter que pour les 2^{ième} et 3^{ième} traitements, la concentration des fonctionnalités azotées pour le NC localisé au fond du creuset augmente peu. Ce comportement peut être expliqué par la présence des cathodes creuses sur le bouchon qui génèrent une grande concentration locale d’espèces azotées actives pour la fonctionnalisation. En effectuant un 4^{ième}, 5^{ième} et 6^{ième} traitement, nous croyons que le taux de fonctionnalisation peut être augmenté jusqu’à plus de 20 % at. N/C. Avec notre réacteur de traitement ex situ, des taux de fonctionnalisation aussi élevées que 30 % at. N/C ont déjà été observés⁵⁵.

⁵⁵ Pour le NC contenant 30 % at. N/C, la distribution d’azote à la surface du NC est très inhomogène et des couleurs orange et rouge apparaissent localement sur les zones très riches en fonctionnalités azotées.

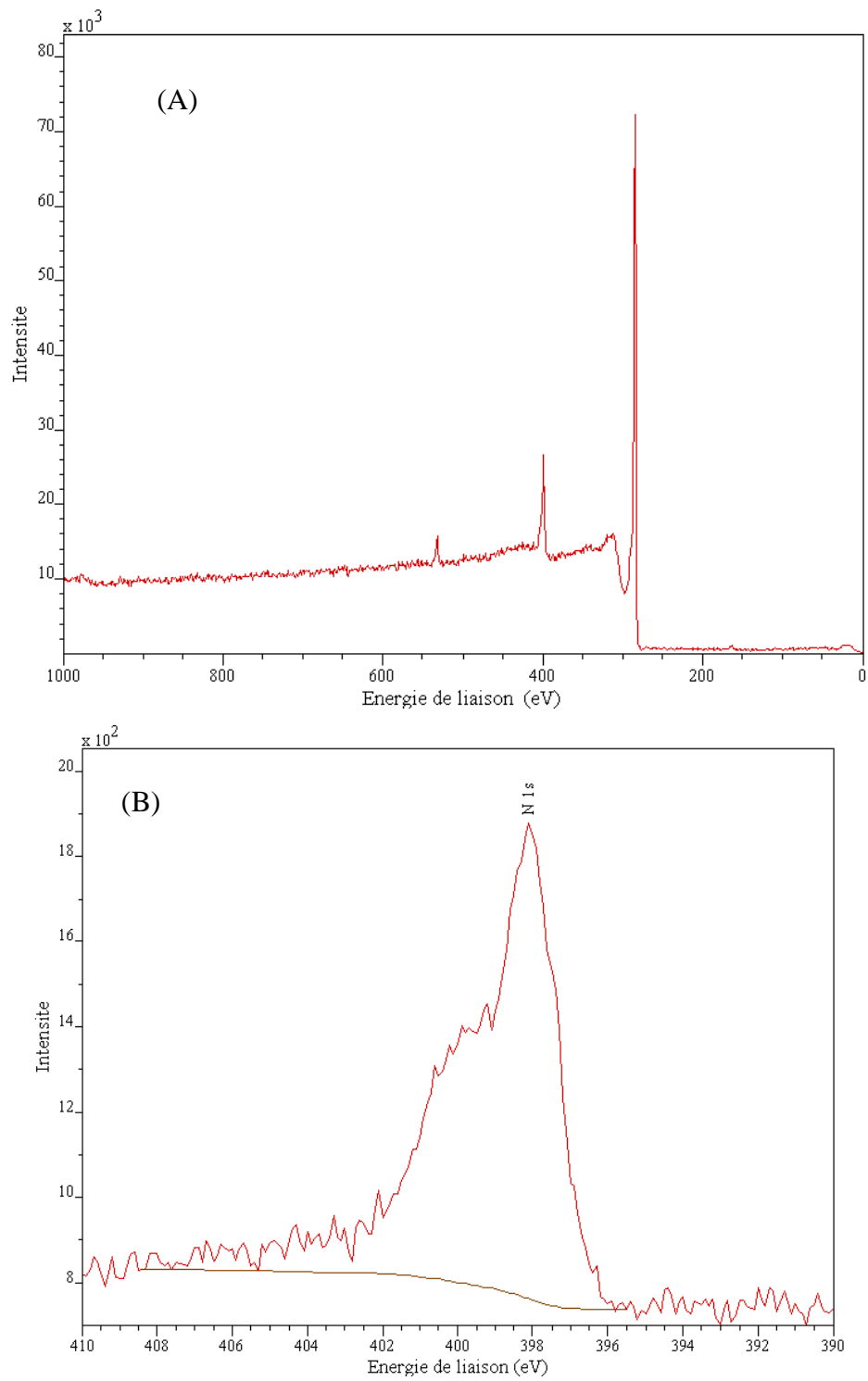


Figure 4.37 : Spectre XPS pour un NC avec 13 % at. N/C : (A) survol et (B) bande N1s

Sur la Figure 4.37.A, la bande N1s à 400 eV possède un bruit de fond qui témoigne que les fonctions d'azote sont présentes à la surface du NC mais aussi dans les premières couches atomiques en profondeur (voir la Figure 3.3 la Section 3.1). Sur la Figure 4.37.B, la forme de la bande N1s ressemble à celles des spectres obtenus à 500 °C et à 650 °C pour la fonctionnalisation in situ avec N₂ (voir la Figure 4.31 de la Section 4.4.1.2): par conséquent, la présence des fonctions chimiques de type pyridine et pyrrole semble être favorisé pour ce NC.

À la lueur des résultats présentés dans cette section, nous concluons que le faible temps de résidence est le facteur limitatif qui engendre la saturation du taux de fonctionnalisation in situ du NC dans la torche TIAGO. De plus, pour un traitement de fonctionnalisation sous NH₃ (méthode chimique), c'est la cinétique des réactions chimique à l'équilibre thermodynamique (*i.e.* la température) qui limite le taux de fonctionnalisation du NC. Le réacteur-plasma de traitement ex situ permet de s'affranchir de ces 2 facteurs limitatifs.

4.5.5 Effet du traitement plasma ex situ sur la nanostructure du NC

Tout d'abord, les modifications et les dommages à la structure ou à la nanostructure du NC dépendent fortement de la densité et de l'énergie, de la masse et de la réactivité des ions et radicaux qui entre en collision avec la surface du NC [101]. En outre, l'énergie des ions dépend de la chute de potentiel dans la gaine du plasma (face à la cathode), de la fréquence du champ électrique appliquée et de la pression (*i.e.* du taux de collision). En utilisant une source haute fréquence haute tension (bobine Tesla) pour former le plasma, le traitement affecte légèrement la surface spécifique du NC en créant des ultramicropores (< 0,7 nm) qui diminuent la résistance du NC à l'oxydation ou à un traitement thermique sous NH₃. De plus, les spectres Raman des NC traités ne sont pas ou légèrement modifiés après un traitement; seul un petit élargissement des bandes est perceptible. Par contre, l'utilisation d'une excitation CC augmente les dommages à la structure du NC (résultats non présentés ici).

4.6 Conclusion

Les points majeurs qui rend ce travail unique sont : 1) d'avoir utilisé une torche plasma micro-onde à faible puissance pour la synthèse de NC et d'avoir produit, de manière contrôlée, différentes structures de NC avec des propriétés variables (surface spécifique, graphitisation...), 2) d'avoir fonctionnalisé à l'azote les NC produits avec la torche plasma avec différents précurseurs d'azote (N_2 , NH_3 et CH_3CN) et 3) d'avoir mis au point un nouveau type de réacteur plasma pour la fonctionnalisation ex situ du NC qui permet d'obtenir des taux de fonctionnalisation très élevées avec une bonne homogénéité.

En utilisant la torche micro-onde, nous avons montré que la présence des PP de type acétylénique et FGF sont favorisées (comparativement aux structures à faible niveau d'organisation et à organisation concentrique) quand la température du plasma augmente et quand la concentration des précurseurs de carbone dans le plasma augmente. Nous avons aussi cerné les conditions de synthèse favorisant la présence des PP de type microporeuse (contenant des fullerènes géants). La synthèse du NC avec la torche plasma a mis en évidence les problèmes d'inhomogénéité liés à ce type de décharge et aussi liés à l'utilisation d'un four lors de la synthèse. Le NC produit avec la torche TIAGO sans four contiennent une fraction volatile aromatique: une étude originale de l'effet de ces composés sur différents outils de caractérisation a aussi été présentée.

En utilisant la torche micro-onde, nous avons fonctionnalisé, in situ, à l'azote les NC produits. Les analyses XPS ont montré que dans ce cas, les fonctionnalités sont homogènement distribuées sur la surface du NC. De plus, en utilisant N_2 comme précurseur d'azote et en variant la température du four lors de la synthèse du NC, nous avons contrôlé les types de groupements d'azote fixés à la surface du NC: à faible température du four (< 500 °C), les fonctions amines, nitriles et imines sont favorisées tandis qu'à haute température de four (> 500 °C), les fonctions pyridines, pyrroles et en insertion graphitique sont favorisées. Pour la fonctionnalisation in situ, nous avons remarqué que des fonctions azotées sont localisées dans la fraction volatile du NC produit. Lorsque la concentration de précurseur d'azote devient trop élevée (relativement à la concentration de précurseur de carbone), le taux de production de NC chute: la présence du précurseur d'azote peut modifier les processus de formation du NC. Pour

limiter les dommages structuraux de la fonctionnalisation in situ, nous pouvons utiliser la fonctionnalisation ex situ: la fonctionnalisation ex situ permet d'obtenir des taux de fonctionnalisation très élevés sur la surface du NC (plus élevés que pour la fonctionnalisation in situ) mais, elle est cependant moins homogène. Pour la fonctionnalisation ex situ, le NC recueilli sur le bouchon possède des taux de fonctionnalisation plus élevés que celui recueilli au fond du creuset. De plus, pour la fonctionnalisation in situ, les taux de fonctionnalisation maximaux sont obtenus en utilisant CH_3CN comme précurseur d'azote. Ces deux dernières observations nous laissent conclure que la présence des fragments CN facilite les processus de fonctionnalisation et que leur formation est une étape cruciale.

Étant donné la nature unique des nanostructures produites et fonctionnalisées à l'azote par plasma, ces NC ont été testés comme support de catalyseur pour les piles à combustible à membrane échangeuse de protons; les résultats sont présentés dans le Chapitre 5. D'une part, puisque nous avons produit des nanostructures de haute graphitisation et possédant une surface spécifique élevée, les propriétés de résistance à la corrosion de ces NC ont été mesurées. Ce volet de recherche a été effectué en collaboration avec GM et visait à utiliser ces NC dans les piles à combustible à base de platine. D'un autre côté, puisque nous avons été en mesure de produire des NC poreux et désordonnés et contenant de l'azote, ces NC ont été testés comme support de catalyseur pour les piles à combustible à base de fer. Ce volet de recherche a été effectué en collaboration avec l'équipe du professeur Jean-Pol Dodelet et GM. L'objectif de ce second volet de recherche est de produire un catalyseur à base de fer très actif et stable pour les piles à combustible à membrane échangeuse de protons.

Chapitre 5

Applications des NC pour les piles à combustible à membrane échangeuse de protons

Il existe deux catégories d'applications pour les piles à combustible à membrane échangeuse de proton (PEMFC, pour 'Proton Exchange Membrane Fuel Cell'): les applications stationnaires et pour les transports. Il existe plusieurs défis à surmonter avant l'utilisation des PEMFC à grande échelle [102, 103]. Contrairement aux batteries, la PEMFC permet de convertir l'énergie d'une réaction électrochimique en électricité et peut fonctionner en continu (sans charge et sans décharge): l'apport continu d'hydrogène à l'anode permet de générer une puissance de sortie continue. Ce chapitre présente les concepts et la problématique entourant les PEMFC à base de métaux nobles (*i.e.* le platine) et non-nobles (dans notre cas, le fer) et présente les résultats obtenus dans le cadre d'une collaboration avec le professeur Jean-Pol Dodelet et son équipe (l'équipe de l'INRS) et General Motors (GM).

5.1 Introduction à la pile à combustible à base de catalyseurs nobles

L'objectif des PEMFC est de diminuer la dépendance des sociétés modernes vis-à-vis des combustibles fossiles et de diminuer les effets pervers de son utilisation (pollution). Dans le futur, l'économie basée sur l'hydrogène est pressentie pour remplacer l'économie basée sur le pétrole. Un des avantages des PEMFC provient du fait que le produit de réaction est l'eau et donc, si l'hydrogène provient d'une source d'énergie renouvelable, l'empreinte écologique de son utilisation est moindre que pour le pétrole.

5.1.1 Le fonctionnement et les composantes d'une PEMFC

La Figure 5.1 montre les composantes principales d'une PEMFC (Figure 5.1.A) et un agrandissement de la couche catalytique (Figure 5.1.B). Les composantes principales

d'une PEMFC sont : deux plaques bipolaires, deux couches de diffusion⁵⁶, deux couches catalytiques et une membrane conductrice de protons (Nafion) séparant les deux électrodes de la pile. La membrane permet d'isoler électriquement les deux électrodes de la PEMFC et permet de conduire les protons (H+) produits à l'anode jusqu'à la cathode où l'eau est produite. La membrane et les couches catalytiques sont les composants clés des PEMFC.

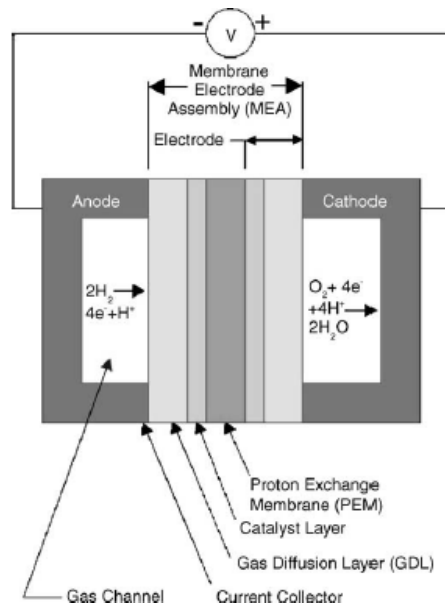


Figure 5.1 : Schéma du principe de la PEMFC [5]

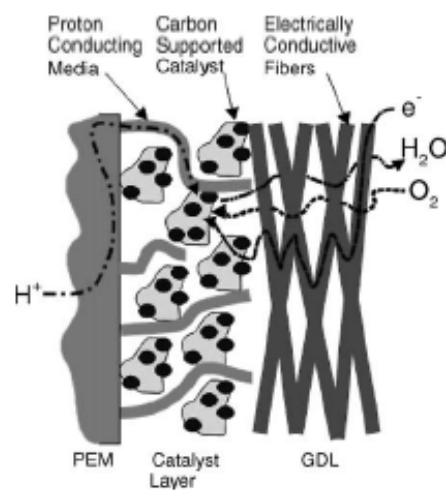


Figure 5.2 : Schéma du principe de la compartiment cathodique [5]

⁵⁶ La couche de diffusion est constituée d'un papier de fibres de carbone à porosité élevée.

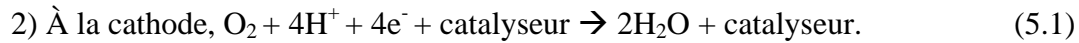
Comme montré aux Figures 5.2, la couche catalytique (ou couche active) est constituée 1) d'un support de carbone (le noir de carbone (NC)), 2) du catalyseur (le platine) et 3) d'une membrane de Nafion (une membrane de polymère rigide (isolante électrique) et conductrice de protons (H^+)). Étant donné que les réactions électrochimiques ont lieu dans la couche catalytique, celle-ci doit être poreuse (distribution et gestion adéquate des réactifs et produits), conduire les électrons et acheminer les protons aux sites catalytiques. Dans la couche catalytique, il y a donc un problème de quadruple percolation (proton, électron, O_2 et H_2O). Le NC est utilisé comme support de catalyseur car il offre plusieurs avantages : 1) une surface spécifique élevée (pour disperser et ancrer les catalyseurs), 2) une bonne conductivité thermique et électrique, 3) une porosité adéquate pour assurer un bon transport des réactifs et des produits et 4) une bonne stabilité chimique en milieu corrosif.

La présence de Nafion (préalablement mise en solution) dans la couche catalytique permet d'augmenter son épaisseur active (électrode de volume) en augmentant la conduction protonique (H^+). La couche de diffusion permet d'assurer un apport en gaz homogène (à l'échelle macroscopique) dans la couche active, d'évacuer l'eau et doit aussi conduire les électrons. Les plaques bipolaires sont conçues de manière à optimiser la distribution du gaz et la gestion de l'eau des couches de diffusion (et doivent conduire les électrons). Dans les couches actives, le platine⁵⁷ est utilisé comme catalyseur autant pour la réduction de l'oxygène (O_2) du côté cathodique que pour l'oxydation de l'hydrogène (H_2) du côté anodique. La réduction de l'oxygène est cependant plus lente que l'oxydation de l'hydrogène et elle se produit à un potentiel plus élevé. Comme montré à la Figure 5.1, la réduction de l'oxygène se produit à la cathode et mène à la formation d'eau⁵⁸ suite aux réactions suivantes :

1) À l'anode, $2H_2 + \text{catalyseur} \rightarrow 4H^+ + 4e^- + \text{catalyseur}$;

⁵⁷ Dans les PEMFC-Pt, le catalyseur peut être constitué de plusieurs métaux et/ou alliage (platine, rhodium, ruthénium, palladium, or, métaux de transition).

⁵⁸ Il existe une réaction concurrente à la formation d'eau dans les PEMFC ; il s'agit de la formation de peroxyde (H_2O_2). La réaction de formation de l'eau est un chemin à 4 électrons tandis que la réaction de formation du peroxyde est un chemin à 2 électrons. Les produits de la décomposition du peroxyde sont reconnus comme étant une source d'instabilité de la pile: les radicaux formés s'attaquent à la membrane.



Globalement, la réaction de formation d'eau dans une PEMFC se résume à:



Comme indiqué à la Figure 5.3, cette réaction engendre un changement d'enthalpie (ΔH) de -285,83 kJ/mol et d'entropie ($T\Delta S$) de -48,7 kJ/mol. Le changement d'entropie produit de la chaleur. L'énergie électrique de sortie est donc égale au changement d'énergie libre de Gibbs ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$) et est idéalement de -237,1 kJ par mole d'hydrogène. Ainsi, l'efficacité théorique de la Réaction 5.2 est 83 % ($100 \cdot \Delta G / \Delta H$). La force électromotrice théorique ou la tension à en circuit ouvert produite par la Réaction 5.2 est de $E_0 = 1,23$ V pour une pile fonctionnant à 25°C (avec de l'oxygène et de l'hydrogène à une pression de 1 atmosphère). En pratique, lorsqu'un courant circule dans la pile, la tension fournie est généralement entre 0,5 et 0,8 V : la perte de potentiel est associée à différents processus affectant les électrodes, la membrane et le transport des réactifs et des produits de réaction dans la PEMFC. Ces mécanismes de pertes limitent l'efficacité pratique de la PEMFC. Typiquement, une efficacité globale de 55 % de conversion énergétique est atteinte à un potentiel de 0,677 V. La courbe I-V (courant-tension) typique d'une PEMFC est présentée à la Figure 5.3 ainsi que les différents processus de pertes. Dans l'industrie, pour obtenir une tension pratique dans une PEMFC, plusieurs unités membranes-électrodes sont assemblées dans un circuit électrique en série.

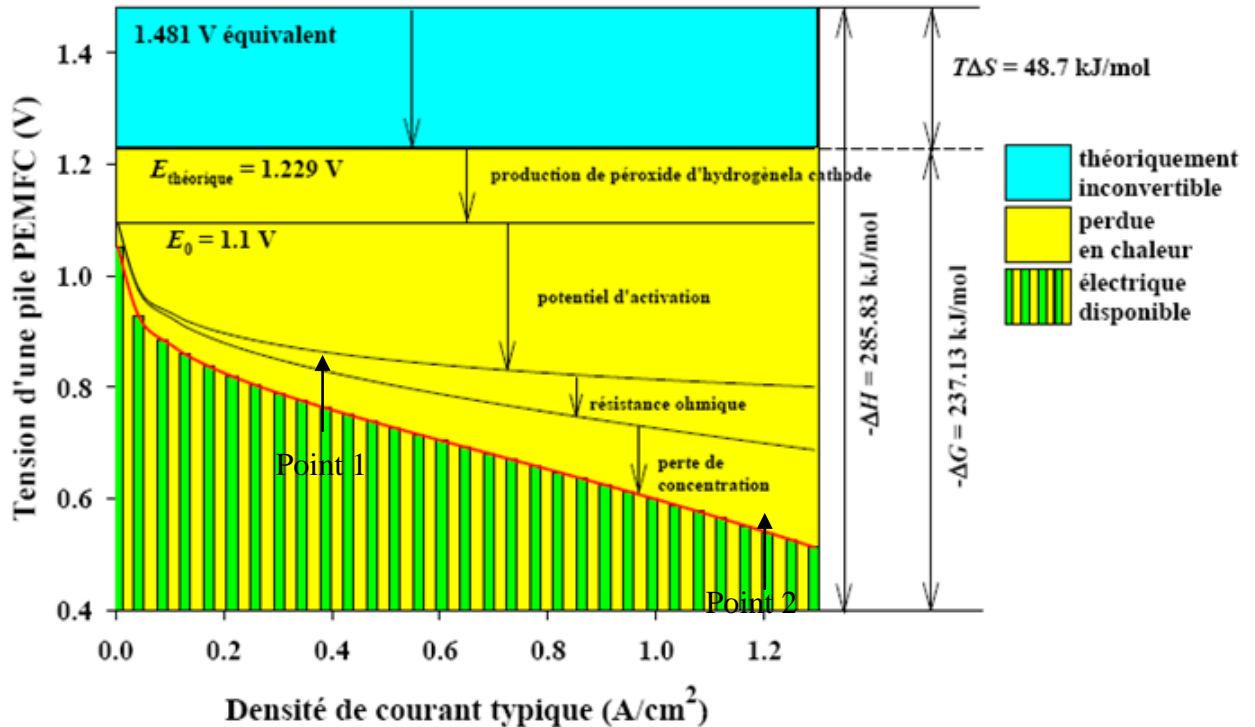


Figure 5.3 : Courbe de polarisation I-V (courant-tension) d'une PEMFC ⁵⁹

Comme indiqué sur la Figure 5.3, tout dépendamment des tensions pratiques de fonctionnement des PEMFC, il existe différents processus de pertes. Dans la région des faibles courants, les pertes de potentiel proviennent de l'activation des sites catalytiques et de la vitesse de cinétique des transferts de charges pour la réduction de l'oxygène. En augmentant le courant, les pertes dues aux résistances ohmiques (partie linéaire) s'ajoutent aux pertes d'activation. Les pertes de résistances ohmiques sont liées à la résistance ionique de la membrane. À plus fort courant, les pertes de transport et de diffusion des réactifs et des produits s'ajoutent aux pertes d'activation et aux pertes résistives. À fort courant, la condensation d'eau entraîne des inondations et diminue l'accessibilité de l'oxygène aux sites catalytiques. Tous ces processus de pertes limitent les puissances pratiques extractibles de la Réaction 5.2.

La membrane de Nafion permet la conduction des protons dans la PEMFC; elle est solide et commercialement disponible. Comme montré à la Figure 5.4, le Nafion est un polymère composé de chaînes fluorées hydrophobiques et de groupements sulfonés hydrophiliques (le Nafion à un $\text{pH} \approx 1$). La conduction des protons dans la PEMFC se fait

⁵⁹ L'échelle de courant est linéaire. Cette figure est fournie par le professeur Jean Hamelin.

via les zones hydrophiles; les protons sont solvatés. Dans le Nafion, les chaînes de polymère ont tendance à s'assembler pour former des fibrilles de quelques nm de diamètre et les molécules d'eau tendent à former des agrégats ayant un diamètre de dizaines de nm. Il doit exister un réseau de percolation des zones humides dans la membrane pour obtenir une conductivité protonique élevée. En général, l'humidification des gaz réactifs (côté cathode et anode) permet d'assurer l'hydratation de la membrane de la PEMFC. La température de fonctionnement d'une PEMFC est limitée par l'utilisation de la membrane de Nafion (< 100 °C).

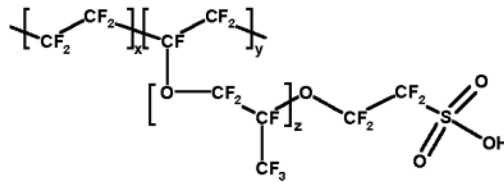


Figure 5.4 : Composition des chaînes composant le Nafion (acide perfluorosulfonique)

5.1.2 Les problématiques entourant les PEMFC à base de métaux nobles

Bien que la PEMFC soit une solution pratique pour palier au moteur à combustion, il y a encore beaucoup de défis à surmonter afin d'assister à une utilisation à grande échelle de cette technologie (autant du point de vue des applications stationnaires que non-stationnaires). Les conditions extrêmes prévalant dans les PEMFC (pH=1, haut taux d'humidité et potentiel élevé) limitent les performances et la durabilité des PEMFC. Selon un rapport du Sénat français [104], l'utilisation du platine comme catalyseur est un point bloquant à la commercialisation des PEMFC: le platine est très coûteux et rare et la localisation des ressources est conflictuelle (l'Afrique du Sud (75 %) et la Russie (15 %) produisent la majorité du platine). De plus, le platine est un matériau indispensable pour le développement de la société moderne: ses applications actuelles sont très diverses et importantes et vont de son utilisation dans les traitements médicaux anti-cancer à son utilisation comme catalyseur pour la synthèse des fertilisants et des engrais et des plastiques. Une autre problématique majeure d'une mise à l'échelle industrielle de la

production des PEMFC est liée au stockage de l'hydrogène (et à sa production) mais ne sera pas abordée dans cette thèse.

Le département de l'énergie américain (DOE pour 'Department Of Energy') a proposé des cibles à atteindre pour l'activité, la stabilité et le coût des PEMFC pour des applications dans le secteur des transports. Les différentes problématiques entourant le développement des PEMFC visent à atteindre ces cibles. Le Tableau 5.1 donne les principales cibles proposées par le DOE pour 2015 ainsi qu'une comparaison avec les niveaux actuels de la technologie.

Pour augmenter la densité de puissance des PEMFC tout en conservant des quantités de platine faibles ($<0,2 \text{ mg/cm}^2$), les principales stratégies proposées dans la littérature sont: 1) d'augmenter la dispersion et optimiser la dimension des nanoparticules de platine (afin d'augmenter l'activité massique (en A/mg de platine) du catalyseur), 2) de modifier la composition des nanoparticules de platine avec des alliages de métaux de transition [103] et 3) de produire de nouvelles nanostructures de platine (comme les filaments (ou 'whisker'), les dendrites [105] ou les nano-fleurs (ou 'nanoflowers')) [106]. Le Tableau 5.2 présente une analyse comparative de la distribution des coûts de fabrication des PEMFC en fonction du nombre de système produit selon la technologie disponible en 2008.

Tableau 5.1 : Cibles du DOE pour les PEMFC à base de métaux nobles [107]

<i>Paramètres de la PEMFC</i>	<i>En 2008</i>	<i>Cible de 2015</i>
Concentration de platine (mg/cm^2)	0,21	0,2
Densité de puissance fournie (mW/cm^2)	525	1000
Voltage (V/cellule) et efficacité (%)	0,677 (55)	0,677 (55)
Pression d'opération (atm)	2,3	1,5
Puissance totale fournie par pile (kW)	90,3	87,1
Durée de vie	Milliers d'heures	5000 h ou 150 000 miles
Coût de fabrication pour une PEMFC de $80 \text{ kW}_{\text{net}}$ ($\$/\text{kW}_{\text{net}}$)	270^{60}	30^{61}

⁶⁰ Pour une production de 1000 systèmes/an (à faible échelle). Dans l'hypothèse d'une production à grande échelle ($>500\ 000$ systèmes/an), en 2008, le coût de fabrication pour PEMFC serait de $81 \text{ \$/kW}_{\text{net}}$.

⁶¹ Pour une production de 500 000 systèmes/an (à grande échelle). Prix pour une PEMFC intégré dans la voiture. La cible pour la PEMFC uniquement est de $15 \text{ \$/kW}_{\text{net}}$. Ce qui renforce la nécessité de développer des catalyseurs sans platine.

Tableau 5.2 : Distribution des coûts des PEMFC à 2 niveaux de production en 2008 [107]

<i>Éléments de la PEMFC</i>	<i>1000 systèmes/an (en %)</i>	<i>500 000 systèmes / an (en %)</i>
Plaques bipolaires	5	15
Membrane	47	9
Catalyseur (Nafion + platine ⁶²)	12	43
Catalyseur (application) avec 0,21 mg/cm ² de platine	2	0
Couche de diffusion (GDL pour 'gas diffusion layer')	22	12
Assemblage membrane et électrode ou MEA (structure et joints d'étanchéité)	3	13
Refroidissement des joints d'étanchéité ('Coolant gaskets')	1	1
Joints d'étanchéité ('End gaskets')	1	0
Plaques de fermeture ('End plates')	1	1
Autres	6	6

Pour une production de 1000 systèmes/an, la membrane est l'élément le plus coûteux de la PEMFC avec près de 47 % du coût total de la PEMFC tandis que pour une production de 500 000 systèmes/an, avec l'hypothèse d'une diminution importante du coût de la membrane, le catalyseur de platine devient l'élément le plus coûteux de la PEMFC avec près de 43 % du coût total. Actuellement, près de la moitié de la production mondiale en platine est dédiée aux applications comme catalyseur des pots d'échappement de voiture: la masse de platine utilisée dans un catalyseur pour voiture est l'ordre du gramme ($\approx 2-5$ g). Pour une PEMFC de 75kW_{net} avec une concentration de platine de 0,2 mg/cm², la quantité nécessaire de platine est de l'ordre de 25g [103]. En conséquence, la production mondiale actuelle de platine est insuffisante pour répondre au besoin des applications en transport à grande échelle.

Pour les PEMFC avec platine, les problématiques prioritaires à court et moyen terme sont d'abaisser le coût et d'augmenter la durabilité de la pile. La problématique de la durabilité englobe différents aspects des PEMFC. Le DOE a fixé une cible de durabilité à atteindre pour les applications en transport: en outre, la PEMFC doit assurer la génération d'électricité avec une puissance plus ou moins constante pendant plus de 5000

⁶² Avec une valeur fixe de 1100\$ par once troy (=31,1034 gr). Le 1 mars 2010, le prix du platine est de 1500\$/once...

h ou de 150 000 miles. Pour l'instant, dans la littérature des temps de fonctionnement 'stables' des PEMFC de l'ordre de plus ou moins 3000 h sont obtenus. L'environnement très acide et humide dans les PEMFC génère des problèmes de corrosion du support carboné (surtout à haut potentiel) qui limite la performance à long terme en dégradant le catalyseur. Dans la littérature, plusieurs études ont déjà mis en évidence l'importance du niveau de structure et de graphitisation du NC vis-à-vis du rendement et de la stabilité dans les PEMFC [5, 108-110] et plus particulièrement, des problèmes liés à la corrosion. Le choix d'un support dépend donc de la structure du NC. Le Tableau 5.3 présente les principaux problèmes liés à la stabilité et à la durabilité des PEMFC. Les différentes problématiques présentées dans le Tableau 5.3 sont couplées: l'optimisation d'un élément de la PEMFC peut être faite au détriment d'un autre.

Tableau 5.3 : Principales problématiques pour la stabilité et la durabilité des PEMFC à catalyseur de platine

<i>Problèmes</i>	<i>Commentaires</i>	<i>Solutions</i>
Corrosion du support de carbone [103, 111-113]	Corrosion électrochimique du NC facilitée par la présence de platine, d'eau et par l'acidité de la pile. La corrosion du NC est accélérée lors des démarrages et arrêts de la pile ⁶³ et entraîne la formation de CO et de gaz sulfuré. Après plusieurs milliers d'heures d'opération, le NC a perdu la moitié de sa masse initiale.	Utiliser un support résistant à la corrosion (plus graphitique) ou utiliser un oxyde conducteur comme le TiO ₂
Problème de gestion de l'eau, et de diffusion [108, 114, 115]	Le problème de gestion de l'eau est important ⁶⁴ : la condensation d'eau génère l'inondation de l'électrode qui limite l'accès des réactants aux sites catalytiques et limite la cinétique des réactions. Les propriétés hydrophiles des pores du NC sont étroitement liées à la gestion de l'eau.	Support à porosité contrôlée avec canalisation hydrophiles et hydrophobes
Agglomération des nanoparticules de catalyseur et dissolution du platine [116, 117]	La corrosion du support entraîne la migration des nanoparticules de catalyseur (mauvais ancrage à la surface du support) et leur agglomération. La dissolution du platine ainsi que sa re-déposition (sur le NC ou dans la membrane) est aussi responsable de pertes de surface actives.	Assurer un meilleur ancrage des nanoparticules et limiter la corrosion du support
Empoisonnement du catalyseur de platine [5, 102, 103, 118]	La corrosion du support produit du CO et des oxydes de soufre qui empoisonnent le catalyseur de platine. L'introduction d'H ₂ dans la pile peut générer des impuretés qui empoisonnent le catalyseur lorsque H ₂ provient du reformage d'un hydrocarbure.	Limiter la corrosion, purifier les gaz réactants. Mettre des additifs
Détérioration de la membrane [116, 118]	Les produits de décomposition du H ₂ O ₂ produit par une réaction non-désirée à la cathode, s'attaquent à la membrane. La corrosion des plaques bipolaires peut introduire des métaux de transition qui s'attaque à la membrane. La dissolution du platine (Pt) peut mener à sa re-déposition de Pt à la membrane. La membrane peut être déshydratée.	Limiter la production de peroxyde, limiter la dissolution du platine et la corrosion des plaques bipolaires

⁶³ Lors des démarrages et arrêts de la pile, la différence de potentiel aux bornes de cette dernière peut devenir très élevée et peut mener à une accélération de la corrosion du support et à une détérioration rapide la puissance fournie par la PEMFC.

⁶⁴ Le problème de gestion de l'eau dans les PEMFC est la problématique historique qui a mené la NASA à développer les piles alcalines avant les piles à membrane à base de Nafion pour les applications spatiales.

5.2 Introduction à la PEMFC à base de fer

La problématique principale des PEMFC à base de platine est d'augmenter leur stabilité et leur durabilité tout en diminuant leur coût. Puisque le platine et les métaux de la famille du platine sont rares et coûteux, la recherche tente de produire des catalyseurs alternatifs en utilisant des matériaux plus commun et moins coûteux. Dans le cadre de cette thèse, nous étudions les catalyseurs à base de fer. Pour les PEMFC à base de fer (PEMFC-Fe), le site catalytique est principalement moléculaire: il est constitué de fer, d'azote et de carbone [119]. Avant 2009, seuls les PEMFC à base de platine permettaient d'obtenir des activités assez élevées pour rencontrer les exigences pour des applications dans le secteur des transports. La problématique des PEMFC-Fe comporte deux volets principaux : l'optimisation de l'activité et l'optimisation de la stabilité des catalyseurs.

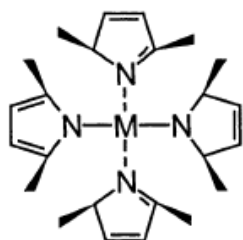
5.2.1 Les catalyseurs à base de fer

Depuis maintenant plus de 40 ans, un nouveau type de catalyseurs a vu le jour basé sur l'utilisation des macromolécules de type porphyrine ou phtalocyanine qui contiennent un atome de métal (sous la forme d'un ion) [120]. Dans ce type de catalyseur, le métal, souvent du fer ou du cobalt, est localisé dans un complexe moléculaire (liaisons avec l'azote et le carbone) [121]. C'est la présence d'un complexe moléculaire qui stabilise le site catalytique en milieu acide où, normalement, le fer se dissout rapidement s'il n'est pas protégé. En 1964, Jasinsky [120] découvre que les phthalocyanines de cobalt sont très actives pour la réaction de réduction de l'oxygène (ORR) en milieu alcalin. D'autres molécules similaires possèdent aussi des activités relativement élevées pour l'ORR en milieux acide et alcalin [122]. Ultérieurement, il fut démontré qu'un recuit thermique de ces molécules sur un support carboné permet d'augmenter grandement la stabilité et l'activité des catalyseurs [123]. Il existe toujours un débat sur la nature exacte du site après le recuit. En 1989, Yeager et al. [124] ont montré qu'un catalyseur est obtenu par un recuit sous argon à 800 °C de sel de fer ou de cobalt et de polyacrylonitrile (chaînes de -CH₂-CH(CN)-). Ces travaux montrèrent l'importance d'avoir simultanément, dans le réacteur de synthèse, un précurseur de fer, un précurseur d'azote (solide ou gazeux) et un

précurseur de carbone pour obtenir un catalyseur actif pour l'ORR suite à un recuit à haute température (> 600 °C).

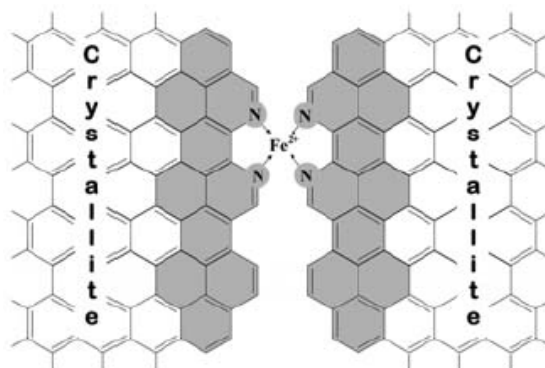
L'équipe de l'INRS se sont inspirés de ces travaux pour développer une nouvelle procédure pour la production de catalyseurs à base de fer [125]. Dans cette procédure, ils utilisent un acétate de fer (précurseur de fer) préalablement adsorbé sur un NC (précurseur de carbone) et le tout est recuit (gazéification) sous ammoniac (précurseur d'azote), typiquement à 950 °C. La réaction entre l'ammoniac et le NC entraîne la formation sur la surface du NC des fonctionnalités d'azote (pyridines, pyrroles, azote en insertion...). La Figure 5.5 montre différents sites catalytiques à base de carbone, de fer et d'azote proposés par la littérature.

Type 1 :
FeN₄/C
[121]



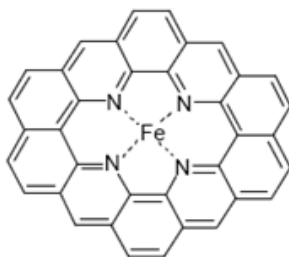
Le site FeN₄/C (où M est le fer) possède des azotes de type pyrroliques. Sa symétrie particulière empêche son intégration facile sur le NC.

Type 2 :
FeN₂₊₂/C
[119]



Modèle du site proposé à l'INRS avec des azotes pyridiniques (la présence de micropores avec des dimensions critiques est importante).

Type 3 :
FeN₂₊₂/C
[126]



Modèle du site où le fer est en insertion dans une lacune d'un plan de graphène (avec des azotes pyridiniques)

Figure 5.5 : Différents modèles du site catalytique à base de fer

Comme montré à la Figure 5.5, les sites catalytiques à base de fer nécessitent la présence de fonctionnalités d'azote à la surface du NC [52]: les groupements pyrroles sont importants pour les sites de type 1 tandis que les groupements pyridines sont importants pour les sites de types 2 et 3. Dans les sites de type 2, la présence des micropores est importante pour la formation du site catalytique: l'équipe de l'INRS a démontré que pour un NC donné, il y a un optimum d'activité catalytique atteint lorsque le contenu en micropore (formé lors de la pyrolyse sous ammoniac) est maximal [127]. Pour les sites de type 3, la présence des lacunes dans le plan de graphène est importante.

5.2.2 Les problématiques entourant les PEMFC à base de fer

Avant 2009, les principaux désavantages des catalyseurs à base de fer étaient leur faible activité et leur faible stabilité. Avant 2009, la puissance maximale fournie par les catalyseurs de fer produits par l'équipe de l'INRS était plus de deux ordres de grandeur plus faible que celles des catalyseurs standards à base de platine [53]. Dans la référence [53], les activités volumétriques obtenues sont d'environ 1 A/cm^3 pour les catalyseurs de fer tandis que la cible du DOE pour ces catalyseurs est autour de 130 A/cm^3 [103]. Tous les catalyseurs produits sous ammoniac, par l'équipe de l'INRS, sont instables dans les PEMFC et perdent rapidement plus de la moitié de leur activité initiale (de quelques min à quelques h).

Pour augmenter l'activité des catalyseurs à base de fer, la densité des sites catalytiques actifs doit être augmentée [53]. Les articles de l'équipe de l'INRS ont mis en évidence l'importance de plusieurs paramètres : 1) la structure du NC (présence de désordre [55]), 2) le contenu en azote sur le NC (le taux de fonctionnalisation) [52], 3) la formation des micropores et la perte de masse lors de la gazéification [127], et 4) le type de précurseurs de fer et leur concentration. Avant 2009, les solutions proposées pour augmenter l'activité étaient d'augmenter le taux de désordre dans le support de carbone (afin de favoriser la formation de micropores) et d'augmenter la concentration des fonctionnalités azotées (qui par la procédure chimique est limitée à 3 % at. N/C).

En 2009, l'équipe de l'INRS a été en mesure de produire le catalyseur à base de fer le plus actif de la planète (avec une activité volumétrique autour de 100 A/cm^3) [119]. Ce catalyseur est produit par une procédure alternative (étape par étape) où une phase

désordonnée riche en azote est volontairement ajoutée dans le NC de départ (ce NC doit être microporeux). En conséquence, les objectifs des recherches ont évolué grandement au cours des dernières années. Il est cependant important de noter que ces catalyseurs sont toujours instables. Nous discuterons de la stabilité des catalyseurs de fer à la Section 5.6.

5.3 Résultats pour la synthèse avec la torche TIAGO d'un NC résistant à la corrosion pour les PEMFC à base de platine

Puisque la corrosion électrochimique du support des catalyseurs limite les performances à long terme dans les PEMFC, GM nous a demandé de produire un NC de grade conducteur à haute graphitisation avec la torche plasma TIAGO. Les tests de corrosion ont été effectués dans les laboratoires de GM à Honeoye Falls sous la supervision de Dr. F.T. Wagner. Deux échantillons ont été testés et leurs performances ont été comparées avec les performances du Vulcan XC-72 (V), du Vulcan XC-72 graphités (Gr-V) et des nanotubes de carbone (CNT). L'hypothèse de travail est la suivante : plus le caractère graphitique d'un NC est élevé et plus il sera résistant à la corrosion. Pour évaluer le caractère graphitique des NC testés, la spectroscopie Raman (SR), le MET et les mesures IAA ont principalement été utilisées. Le Vulcan XC-72 est un NC de type conducteur à faible graphitisation normalement utilisé comme électrode dans les PEMFC. Suite aux résultats obtenus pour le contrôle de la structure du NC avec la torche TIAGO (voir la Section 4.3), les conditions de synthèse afin de produire 2 NC à haute graphitisation ont été déterminées : le Tableau 5.4 résume ces conditions de synthèse.

Tableau 5.4 : Conditions de synthèse pour 2 NC produits par la torche TIAGO

<i>Échantillon</i>	<i>Gaz porteur</i>	<i>Concentration de C₂H₄ dans argon (sccm)</i>	<i>Puissance du plasma (W)</i>	<i>Additif</i>	<i>Four</i>	<i>Type</i>
GMS1	Argon	élevée (330)	500	non	Non	NC conducteur
GMS2	Argon	élevée (330)	700	Acétone (bulleur)	Non	NC conducteur

Avant d'être testés pour leur résistance à la corrosion, GMS1 et GMS2 ont été décontaminés (pour enlever leur fraction volatile) à l'aide du traitement thermique 3 (présenté à la Section 4.2.3). Les spectres Raman de ces NC ont été analysés dans l'Appendice A à la Section A.4 (voir les échantillons S1 et S2 du Tableau A.4). Le Tableau 5.5 présente les propriétés physico-chimiques des 2 échantillons produits.

Tableau 5.5 : Résumé des caractérisations des propriétés physico-chimiques pour 2 NC produits par la torche TIAGO

<i>Échantillons</i>	<i>Surface spécifique (m²/g)</i>	<i>Raman L_a/L_{eq} (nm/nm)</i>	<i>ATG (T₅₀%)</i>	<i>MET : diamètre moyen des PP sphérique (nm)</i>	<i>Allure macroscopique</i>
GMS1	243	3,0/5,2	655	22	Non densifié
GMS2	160	2,8/4,2	685	18	Non densifié

La Figure 5.6 présente une comparaison des spectres Raman obtenus pour GMS2 et pour le Vulcan XC-72. La Figure 5.7 présente une analyse MET de la nanostructure des NC produits ainsi que du Vulcan XC-72.

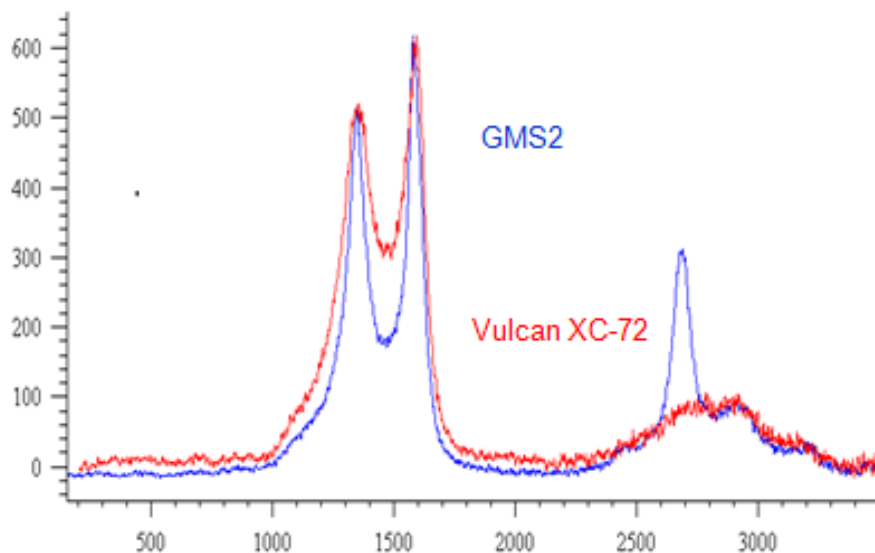
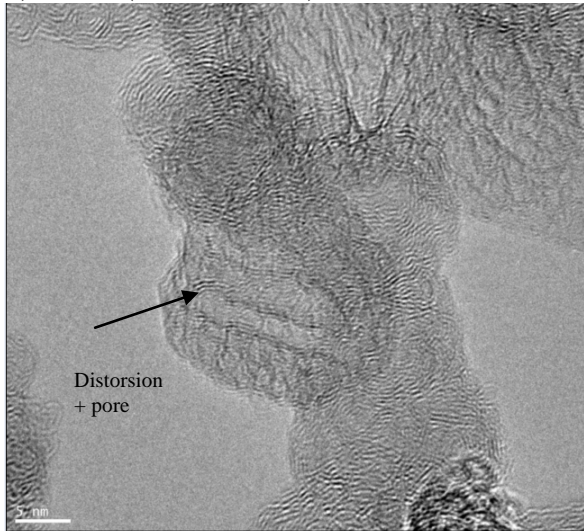


Figure 5.6 : Comparaison des spectres Raman pour GMS2 et pour Vulcan XC-72

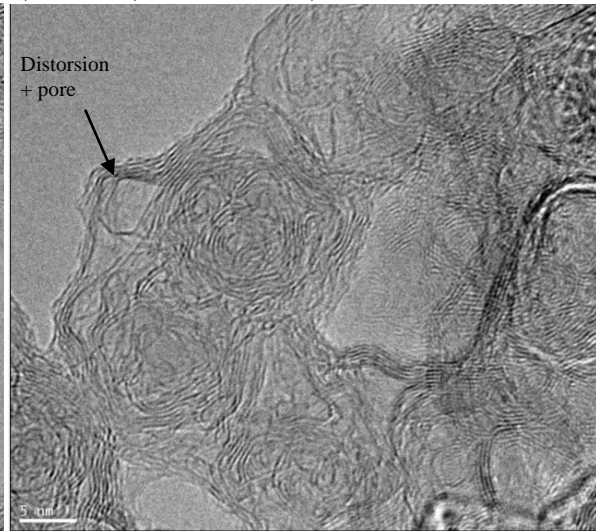
Sur la Figure 5.6, les bandes D, G et 2D (voir la Section 3.7) de GMS2 ont une largeur à mi-hauteur beaucoup plus faible que le Vulcan XC-72. L_a et L_{eq} sont plus faibles pour le Vulcan XC-72. Dans ces spectres Raman, le niveau de graphitisation est supérieur pour

GMS2 en comparaison au Vulcan XC-72 (il en est de même pour GMS1). Le caractère graphitique de GMS2 est aussi plus élevé que pour GMS1 (voir les Figures A.14 et A.15 de l'Appendice A).

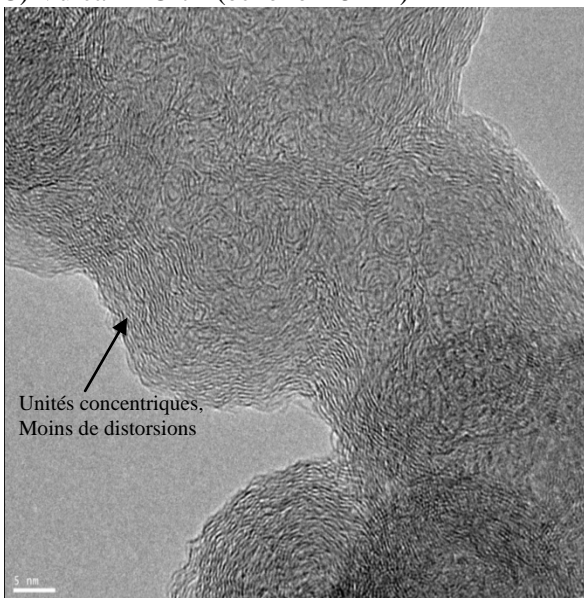
A) GMS1 (échelle = 5 nm)



B) GMS2 (échelle = 5 nm)



C) Vulcan XC-72 (échelle = 5 nm)



Figures 5.7 : Analyse MET des échantillons GMS1, GMS2 et Vulcan XC-72

Pour GMS1 et GMS2, les analyses MET montrent que les particules primaires (PP) sont moins denses que pour V (le contraste des PP est faible). Sur les Figures 5.7.A et 5.7.B, les PP de GMS1 et de GMS2 contiennent de long plans de graphène distordus et des

pores. La concentration des PP à haute graphitisation est plus élevée pour GMS2 en comparaison à GMS1 (résultats non montrés ici). Sur la Figure 5.7.C, les PP de Vulcan XC-72 sont constitués de petits segments de graphène organisés de manière concentrique et formant de cristallites turbostratiques. Due à un plus faible niveau de tortuosité, la porosité des PP est faible pour le Vulcan XC-72 et la densité des PP est supérieure.

Les mesures de résistance à la corrosion sont appelées les tests de corrosion galvanostatique; la Figure 5.8 montre les résultats obtenus. Pour ces tests, une PEMFC contenant 1 assemblage membrane-électrode de 50 cm² à 80 °C et à pression atmosphérique est utilisée. Le principe des mesures de corrosion galvanostatique est de mesurer l'évolution de la tension aux bornes de la PEMFC en fonction du temps pour un courant de corrosion constant. Pour les tests, un courant de corrosion constant de 1 mA/cm² circule dans la pile. Les échantillons GMS1 et GMS2 (sans platine) sont utilisés à la cathode tandis qu'une anode standard avec platine (commerciallement disponible) est utilisée pour le test. 1 sccm d'un mélange de 5 % H₂ + 95 % N₂ (avec 100 % d'humidité) et 1 sccm de N₂ (avec 100 % d'humidité) sont respectivement injectés du côté anodique et cathodique. Lors de ces tests, un échantillon très résistant à la corrosion (comme les CNT) engendre une montée rapide du potentiel (due à la formation de la double couche et des oxydes de surface). Par la suite, un plateau de potentiel est atteint: la hauteur et la longueur du plateau sont proportionnelles à la résistance à la corrosion de l'échantillon. À la fin du plateau, il y a une seconde montée de potentiel qui se produit normalement quand le NC a une perte de masse élevée due à la corrosion: typiquement 30 % de perte de masse.

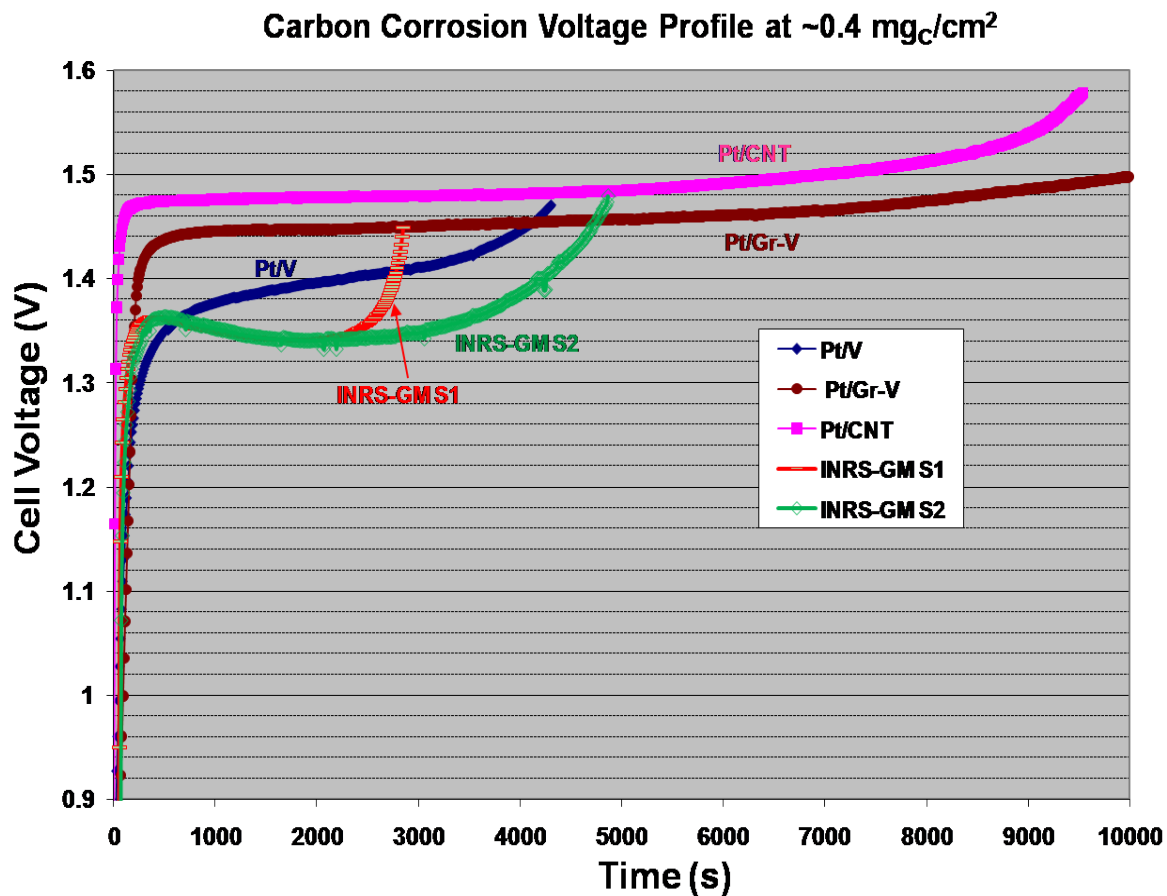


Figure 5.8 : Résultats des mesures galvanostatiques pour l'étude de la résistance à la corrosion des supports de carbone dans les PEMFC

Sur la Figure 5.8, les échantillons les plus résistants à la corrosion sont respectivement les CNT et le Gr-V : leurs courbes atteignent rapidement un haut et long plateau de potentiel. En comparant GMS1 et GMS2 avec le V, au début du test, pour un temps $< 500 \text{ s}$, GMS1 et GMS2 sont plus résistants à la corrosion car la montée du potentiel est plus rapide et atteint des valeurs plus élevées. Cependant après 500 s, GMS1 et GMS2 deviennent moins résistants que le V puisque la courbe de V atteint un potentiel plus élevé. L'allure des courbes GMS1 et GMS2 est atypique: GMS1 et GMS2 atteignent un maximum de potentiel qui est suivi par une descente (comportement tout à fait inexplicable par l'équipe de GM). Pour de longues mesures de résistance à la corrosion, GMS1 et GMS2 sont moins résistants que V. GMS2 est plus résistant à la corrosion que GMS1 car le plateau de potentiel atteint est plus long. À la lueur de nos mesures de caractérisation (SR, MET, IAA), les performances de GMS1 et GMS2 face à V sont surprenantes puisque leur

niveau de graphitisation est supérieure à celui de V; il semble donc y avoir des éléments incompris vis-à-vis de la relation entre la corrosion électrochimique et la graphitisation du NC. La Figure 5.9 présente les mesures ATG obtenus pour ces NC (GMS1, GMS2 et V).

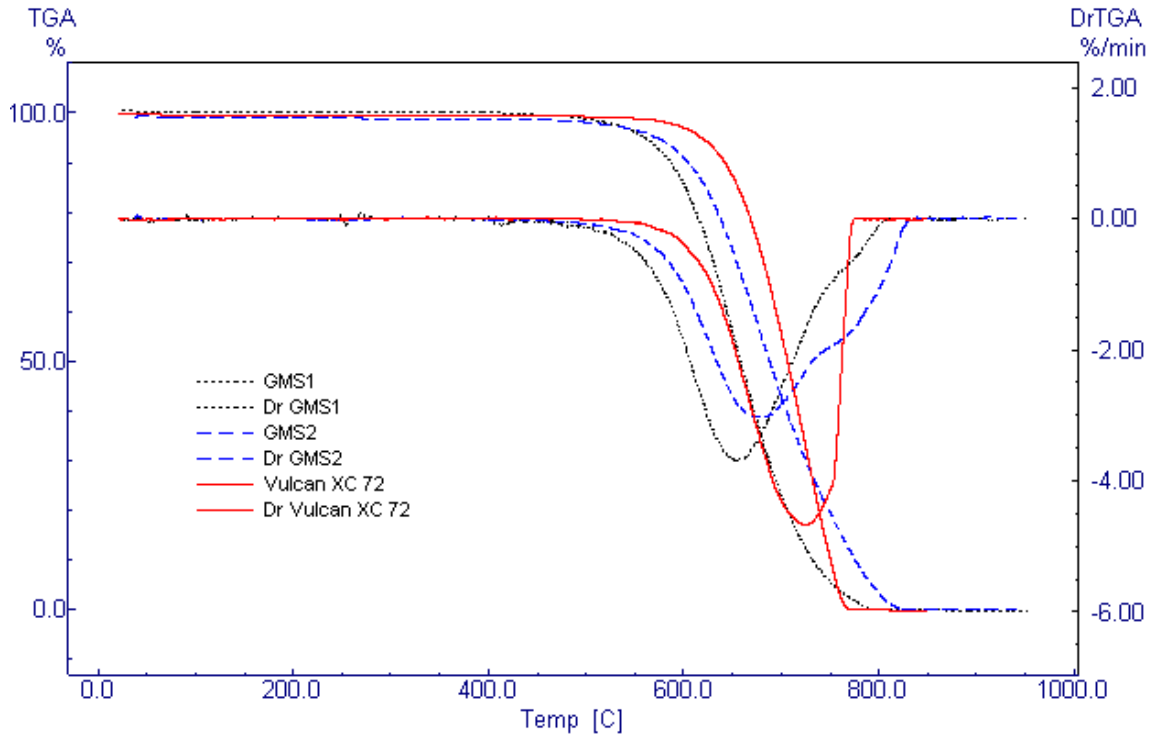


Figure 5.9 : Mesures ATG pour l'oxydation de GMS1, GMS2 et V (Vulcan XC-72)

Sur la Figure 5.9, à faible température, V est plus résistant à l'oxydation que GMS1 et GMS2 tandis qu'à haute température, GMS2 a une résistance plus grande à l'oxydation que V. Les paramètres L_a et L_{eq} ne permettent pas de prédire les propriétés de résistance à la corrosion électrochimique et de résistance à l'oxydation d'un NC. À la lueur des caractérisations physico-chimiques effectuées pour GMS1 et GMS2, nous concluons que la faible densité des PP et la présence de tortuosité agissent de manière à accélérer (catalyser) la corrosion électrochimique du NC et donc, à limiter les performances de résistance à la corrosion. Cette conclusion a aussi été proposée par la référence [128]. La présence de tortuosité dans les plans de graphène pour GMS1 et GMS2 a pour principal

effet d'augmenter la réactivité locale en diminuant l'énergie de liaison des atomes⁶⁵ et en amplifiant le champ électrique local (par effet de pointe). La faible densité des PP pour GMS1 et GMS2 entraîne que leur surface spécifique corrodable augmente rapidement pendant la corrosion due à la formation de canaux entre les pores.

5.4 Résultats pour le développement des catalyseurs à base de fer à partir des NC produits par la torche TIAGO

Suite aux travaux de l'équipe de l'INRS (avant 2009), les critères sur la structure des NC produits par la torche TIAGO pour obtenir des catalyseurs à base de fer très actifs suivant la procédure standard d'activation sous NH₃ ont été établis: le Tableau 5.6 résume ces critères.

Tableau 5.6 : Critères de la structure du NC pour obtenir des activités élevées pour les catalyseurs à base de fer

	<i>Graphitisation et porosité</i>	<i>Fonctions azotées</i>
<i>Recommandations</i>	Plus le NC est désordonné plus l'activité du catalyseur augmente. Plus le catalyseur contient des micropores, plus il est actif.	Obtenir de hautes concentrations d'azote
<i>Commentaires</i>	Quand le NC est très graphitique, il est peu actif. La formation des micropores sur les NC graphitiques est difficile.	Typiquement, 1 % at. N/C est suffisant pour activer les sites catalytiques.
<i>Références</i>	[55, 127]	[52]

Suivant ces critères, le Tableau 5.7 présente les principaux NC produits par la torche TIAGO à être utilisés pour produire des catalyseurs. La procédure standard de synthèse des catalyseurs à partir de ces NC est donnée à la Section B.1 de l'Appendice B. Elle consiste à effectuer une pyrolyse du NC (pré-imprégné avec 0,2 % massique Fe/C à partir de l'acétate de fer) sous NH₃ à haute température (typiquement entre 900 et 1000 °C). Pour chaque NC testé comme support de catalyseur, la perte de masse lors du traitement

⁶⁵ La tortuosité modifie la structure de la bande électronique et agit de manière à déstabiliser la densité électronique locale et à amplifier la réactivité dû à l'abaissement du travail d'extraction électronique.

sous NH₃ est optimisée de manière à trouver le maximum d'activité pour ce NC : en général, l'optimum d'activité est obtenu pour perte de masse est autour de 30 %.

Tableau 5.7 : Principaux NC produits par la torche TIAGO à partir desquels des catalyseurs à base de fer sont produits

<i>NC produit par la TIAGO</i>	<i>Conditions de synthèse</i>	<i>Caractéristiques du NC</i>	<i>% at. N/C</i>	<i>Surfaces spécifiques BET (m²/g)</i>	<i>Commentaires</i>
200He	Conditions de synthèse 'standard' ⁶⁶ : 200 sccm de C ₂ H ₄ dans He	Fraction volatile ⁶⁷ ≈15 % massique, niveau de structure élevé, bonne graphitisation	0	Avec la fraction volatile : <169	NC avec fraction volatile et sans azote
200He + décontamination thermique ⁶⁸	idem	Sans fraction volatile, haut niveau de structure, bonne graphitisation	0	Après traitement 3 : 217	NC sans fraction volatile et sans azote
200He + CH ₃ CN	Conditions de synthèse 'standard' (200 sccm de C ₂ H ₄ dans He) + injection de CH ₃ CN dans guide d'onde	Fraction volatile similaire à 200He, haut niveau de structure, bonne graphitisation	1	Après traitement 3 : 251	Ajout de désordre et d'azote à la surface de 200He
10He	Conditions de synthèse 'standard' : 10 sccm de C ₂ H ₄ dans He	Fraction volatile élevée (≈29 % massique), faible niveau de structure, faible graphitisation	0	Après traitement 3 : 260	NC très désordonné sans azote et à faible niveau de structure
10 He + CH ₃ CN	Conditions de synthèse 'standard' : 10 sccm de C ₂ H ₄ dans He + injection de CH ₃ CN dans guide d'onde	Fraction volatile présente (% similaire à 200He), faible graphitisation	3,5	Après traitement 3 : 225	NC très désordonné avec azote

⁶⁶ Voir le Tableau 1.4 de la Section 1.5

⁶⁷ Évaluer à l'aide du traitement thermique 1 présenté à la Section 4.2.3.

⁶⁸ Décontaminer avec le traitement thermique 3 voir la Section 4.2.3.

Pour mesurer l'activité des catalyseurs, la méthode de l'électrode à disque tournant (RDE) et les tests en pile avec un assemblage membrane-électrode de 1 cm^2 (courbe de polarisation) sont utilisés. Tous les détails expérimentaux de ces techniques sont donnés à la Section B.2 de l'Appendice B. L'équipe de l'INRS a démontré que les mesures de RDE (un diagnostic rapide) permettent d'obtenir une estimation de l'activité qui corrèle bien avec les activités mesurées en pile (diagnostic plus long). La Figure 5.10 présente les résultats obtenus avec la méthode RDE pour 2 catalyseurs produits avec l'échantillon 200He (voir le Tableau 5.7) et ayant subi 2 temps de traitement différents (*i.e.* ayant subi 2 pertes de masse différentes).

Il existe deux mesures distinctes et complémentaires avec la méthode RDE. Tout d'abord, sans faire tourner l'électrode, la position du pic de réduction d' O_2 ou le potentiel de réduction d' O_2 appelé V_{pr} est mesuré (voir la Figure 5.10.A): le V_{pr} est mesuré en référence à une électrode de calomel saturée (0,241 V par rapport à l'hydrogène). Pour chaque électrode, le V_{pr} est mesuré pour 4 cycles. En second lieu, l'électrode est mise en rotation à 1500 tours/min; puisque la rotation favorise la diffusion d' O_2 , le pic de réduction disparaît pour laisser place à un plateau de saturation (voir la Figure 5.10.B). À partir de cette seconde mesure, le courant de saturation et le courant cinétique sont déterminés: le courant cinétique est mesuré pour un potentiel de 0,5 V par rapport à l'électrode de calomel.

Sur la Figure 5.10.A, quand le V_{pr} varie d'un cycle à l'autre (diminution), le catalyseur n'est pas stable. Pour un NC donné, le V_{pr} dépend du temps de pyrolyse sous NH_3 (*i.e.* de la perte de masse du NC); il y a une perte de masse critique pour obtenir une valeur maximale de V_{pr} pour chaque NC. La Figure 5.11 montre différents V_{pr} (moyennés pour les différents cycles de RDE) en fonction de la perte de masse pour les 2 premiers échantillons du Tableau 5.7.

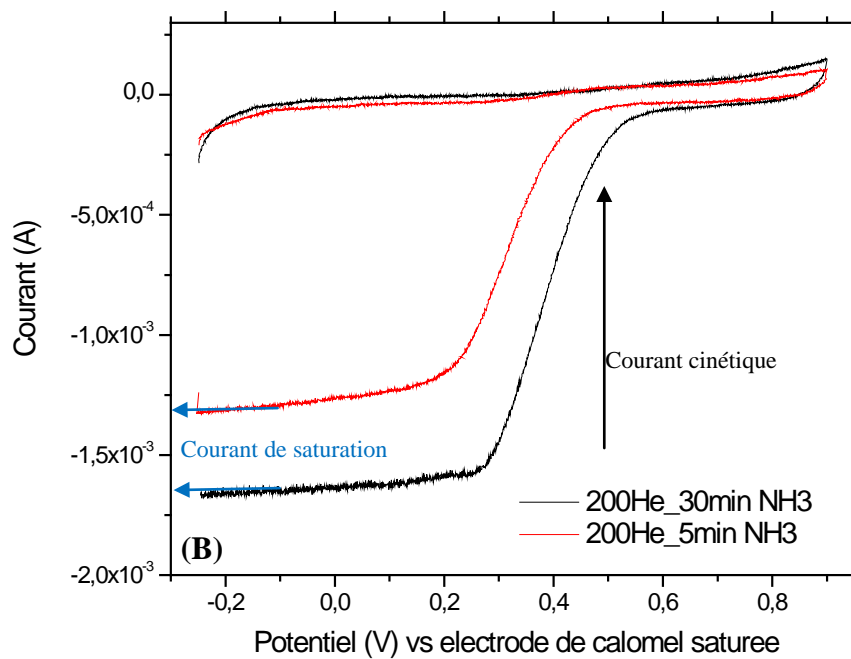
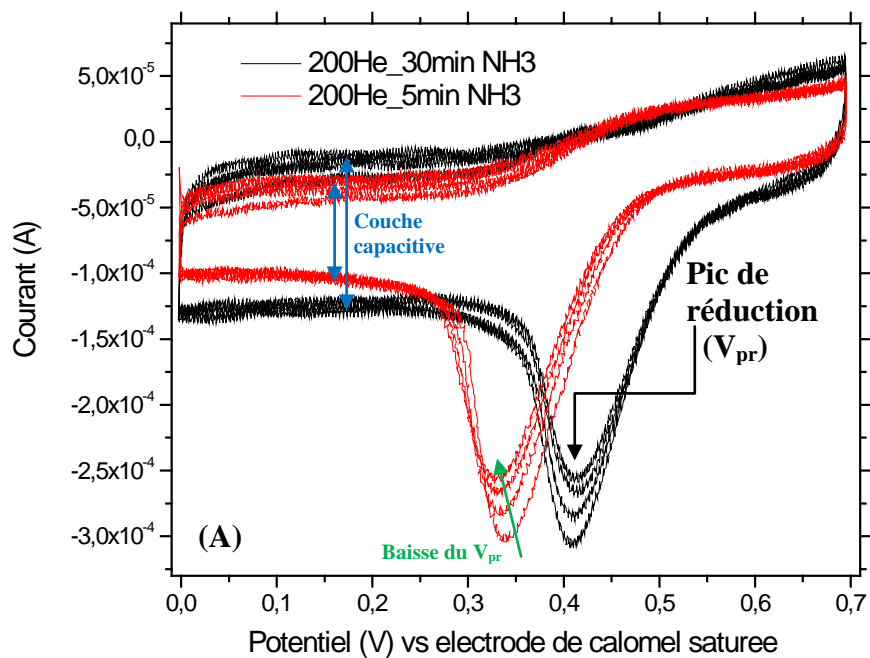


Figure 5.10 : Caractérisation de l'activité catalytique par RDE (H_2SO_4 saturée avec O_2) de 200He pour 2 temps de pyrolyse sous NH_3 (5 et 30 min): (A) sans rotation de l'électrode et (B) avec rotation de l'électrode (1500 rpm)

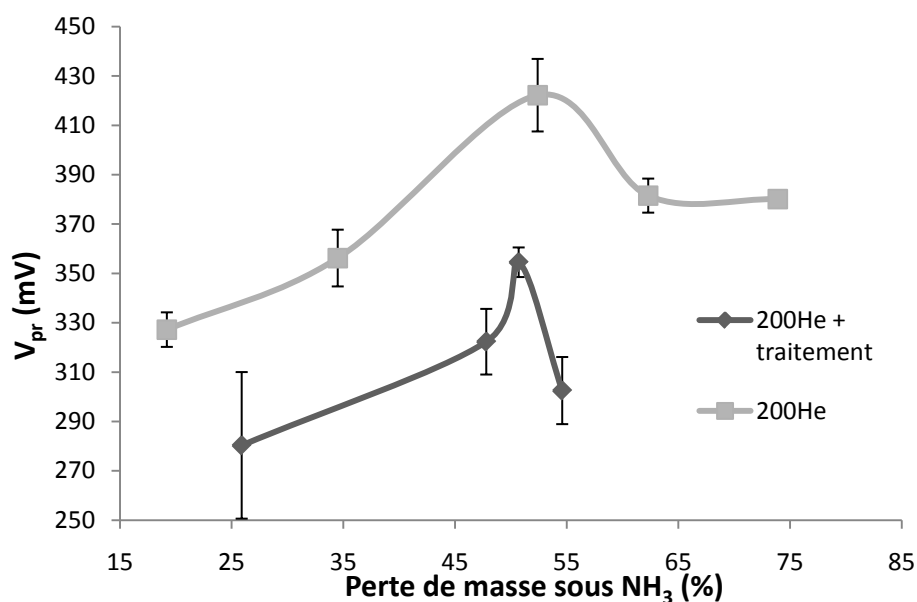


Figure 5.11 : V_{pr} en fonction de la perte de masse pour 2 séries de catalyseurs produit à 1000 °C sous NH_3 à partir des échantillons 200He et 200He+Traitement

Pour les 2 NC de la Figure 5.11, le V_{pr} maximum est atteint pour une perte de masse d'environ 50 %. La seule différence entre les deux échantillons de la Figure 5.11 réside dans la présence ou l'absence d'une fraction volatile sur le NC : seul un prétraitement thermique différencie ces échantillons. Sur la Figure 5.11, la présence d'une fraction volatile a pour conséquence d'augmenter le V_{pr} de plus de 70 mV pour 200He. Une augmentation de 70 mV du potentiel de réduction correspond à une augmentation d'environ un facteur 10 de la densité des sites catalytiques actifs. En conséquence, la présence de la fraction volatile sur le NC facilite grandement la formation des sites catalytiques: c'est en fait la réaction préférentielle avec NH_3 et la fraction désordonnée (volatile) dans le NC qui entraîne l'apparition de la microporosité et également la rétention de groupements azotés, deux facteurs nécessaires à la production des sites catalytiques. Pour les synthèses de catalyseurs ultérieures, la fraction volatile sur chaque NC sera conservée. Un V_{pr} maximal de 420 mV, obtenu pour l'échantillon 200He (surface spécifique BET de $597 \text{ m}^2/\text{g}$ et surface de micropores par NLDFT de $330 \text{ m}^2/\text{g}$), est comparable aux très bons catalyseurs produits par l'équipe de l'INRS avant 2009. Les meilleurs catalyseurs produits par la procédure standard, avant 2009 avaient une activité

maximale autour de 450-480 mV. Cependant, tout comme les échantillons produits par l'équipe de l'INRS (avec la procédure standard sous NH_3), l'échantillon 200He n'est pas stable dans les PEMFC.

Afin d'augmenter l'activité catalytique, des NC plus désordonnés et contenant de l'azote (voir Tableau 5.7) ont été testés. La Figure 5.12 présente les résultats des caractérisations électrochimiques obtenus avec la méthode RDE. Par RDE, pour chaque catalyseur, 4 cycles d'oxydoréduction pour 3 électrodes différentes sont mesurés. La Figure 5.12.A présente les V_{pr} moyennés sur le premier cycle, tandis que la Figure 5.12.B présente les V_{pr} moyennés sur le dernier cycle; cela nous permet d'évaluer qualitativement la stabilité de ces catalyseurs.

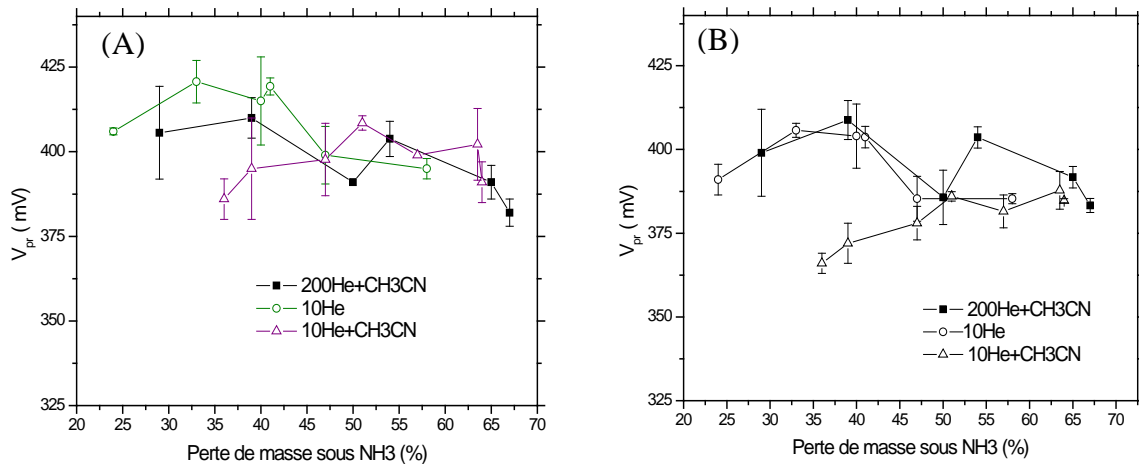


Figure 5.12 : V_{pr} en fonction de la perte de masse pour 3 séries de catalyseurs produit sous NH_3 : (A) V_{pr} moyenné sur le premier cycle et (B) V_{pr} moyenné sur le dernier cycle

Sur la Figure 5.12.A, une augmentation du niveau d'azote et de désordre pour les échantillons 200He + CH_3CN , 10He et 10He+ CH_3CN (en comparaison à 200He) ne permet pas d'augmenter le V_{pr} maximal. Pour tous les catalyseurs de la présente étude, le V_{pr} maximal, moyenné au premier cycle, est autour de 410-420 mV indépendamment des paramètres structuraux énoncés au Tableau 5.7. Sur la Figure 5.12.A, le V_{pr} maximum est atteint beaucoup plus rapidement pour les échantillons 10He et 200He + CH_3CN en comparaison à 200He. De plus, pour 10He, le V_{pr} demeure élevé ($V_{pr} > 390$ mV) pour une plus grande plage de perte de masse que pour 200He. L'ajout de désordre et d'azote facilite donc la formation des sites catalytiques sur une plus grande plage de perte de

masse mais sans pour autant augmenter l'activité maximale. Sur la Figure 5.12.B, une baisse importante de l'activité pour 10He est observée pour les 4 cycles mesurés avec la méthode RDE (*i.e.* la différence de V_{pr} moyenné sur le premier cycle et sur le dernier cycle est grande) en comparaison à 200He + CH₃CN: un catalyseur plus graphitique est légèrement plus stable qu'un catalyseur à haut niveau de désordre.

Pour une des électrodes de l'échantillon 10He, nous avons mesuré un V_{pr} autour de 450 mV mais ce résultat n'a pas été reproduit pour d'autres électrodes. Cette observation amène à la question d'homogénéité de la synthèse du catalyseur. En effet, lorsque le NC est traité dans un bateau de quartz, nous avons noté que le V_{pr} dépend de la position du NC dans le bateau (que nous avons divisé en trois zones pour faire le test: début, centre et fin). Cette inhomogénéité est amplifiée par la présence de la fraction volatile sur les NC produits par la torche TIAGO.

Puisque nous avons observé que la présence de la fraction volatile est très importante pour obtenir des activités élevées (voir la Figure 5.11), nous avons effectué plusieurs expériences de manière à modifier la température de pyrolyse et la rampe de chauffage⁶⁹ afin d'optimiser la réaction entre la fraction volatile et la surface du NC pour l'échantillon 10He+ CH₃CN. Ces tests ont cependant été vains: nous n'avons pas été en mesure d'augmenter significativement le V_{pr} maximum.

Afin de compléter les mesures RDE, des tests en pile ont aussi été effectués sur certains catalyseurs: le Tableau 5.8 présente les catalyseurs étudiés dans une PEMFC (1 assemblage membrane-électrode de 1 cm², avec 1 mg de catalyseur par cm²). Les conditions expérimentales des mesures en pile sont fournies à la Section B.2.3 de l'Appendice B.

Tableau 5.8 : Deux catalyseurs de haute activité étudiés dans une PEMFC

<i>NC utilisé</i>	<i>Temps/température de pyrolyse sous NH₃ (min/°C)</i>	<i>Perte de masse (%)</i>	<i>V_{pr} (mV)</i>	<i>Contenu d'azote (% at. N/C)</i>
200He + CH ₃ CN	10/1000	39	410 ± 6	1,7
10He	5/1000	33	421 ± 6	2,0

⁶⁹ La rampe de chauffage est modifiée en insérant plus rapidement ou plus lentement le bateau de quartz dans la zone chaude (à 1000 °C): normalement, l'insertion est faite en 3 étapes de 30 sec (voir Appendice B).

Les Figures 5.13 et 5.14 présentent les courbes de polarisation et les tests de stabilité obtenus dans une PEMFC avec les catalyseurs présentés au Tableau 5.8.

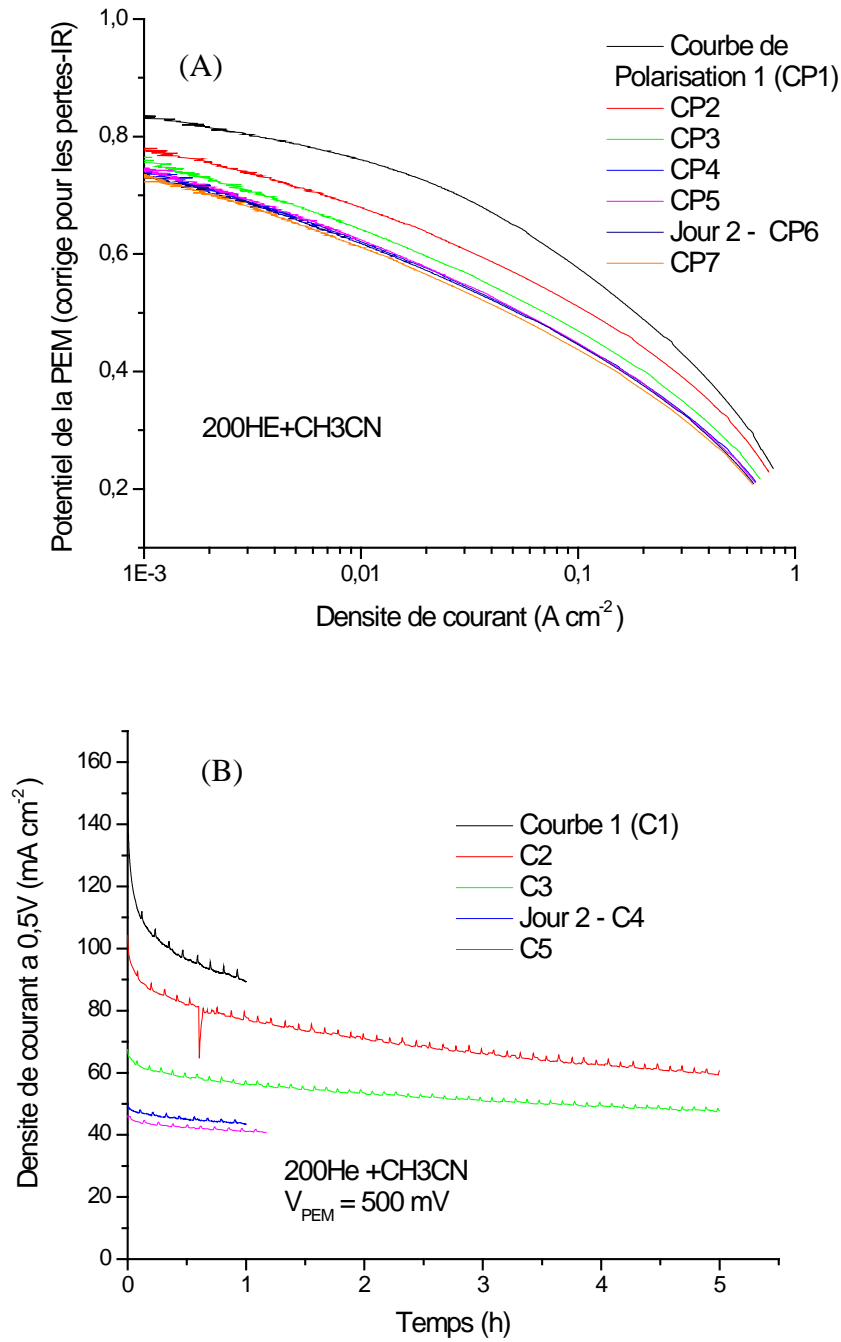


Figure 5.13 : (A) Courbes de polarisation et (B) courbes de stabilité pour le catalyseur produit avec 200He + CH₃CN

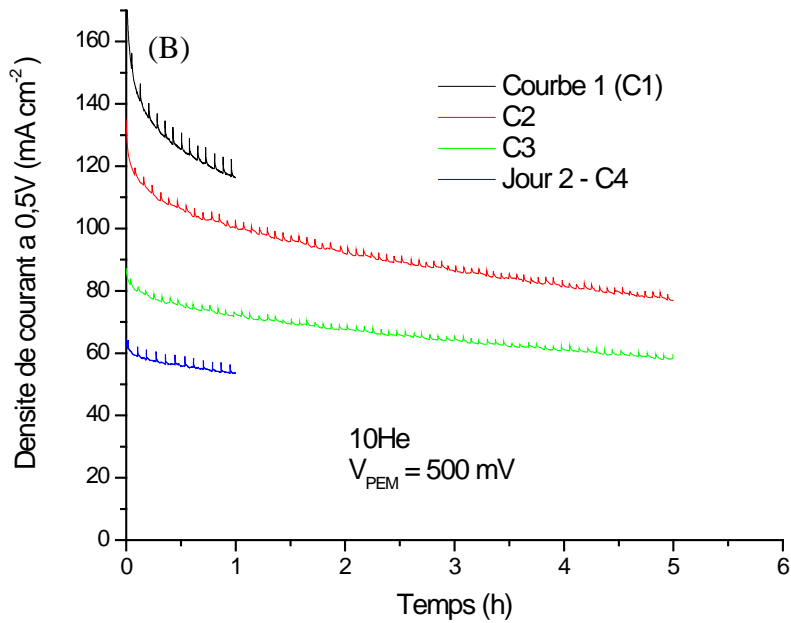
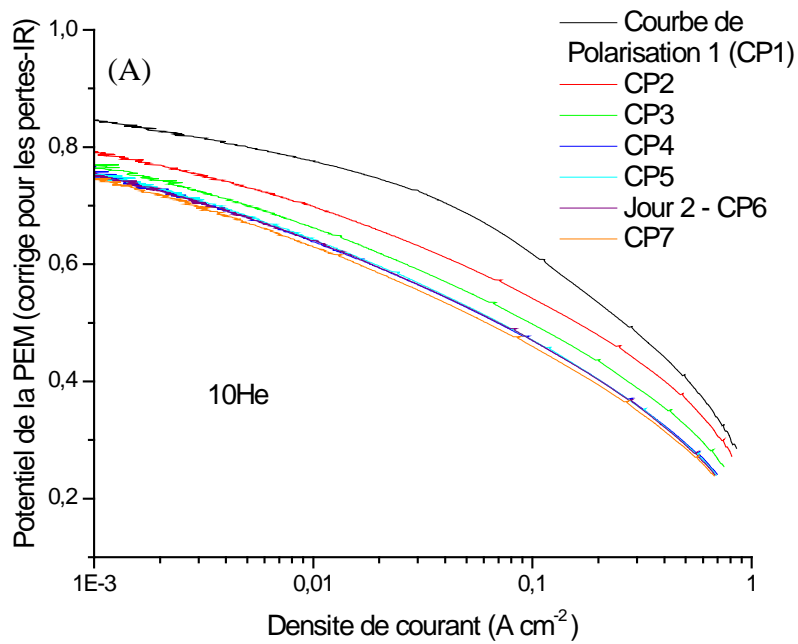


Figure 5.14 : (A) Courbes de polarisation et (B) courbes de stabilité pour le catalyseur produit avec 10He

L'évolution temporelle des courbes de polarisation des Figures 5.13.A et 5.14.A montre que les 2 catalyseurs testés ne sont pas stables : le courant et la tension de la PEMFC

diminue progressivement de la première courbe de polarisation (CP1) à la dernière (CP7). Les tests de stabilité (Figures 5.13.B et 5.14.B) montrent une perte de courant rapide lors de la 1^{ière} h du test et plus particulièrement, lors des premières minutes. Le Tableau 5.9 présente un sommaire des résultats obtenus en pile pour les 2 catalyseurs du Tableau 5.8 (Figures 5.13 et 5.14).

Tableau 5.9 : Résumé des tests en pile pour deux catalyseurs

<i>NC de source</i>	<i>CP1 – densité de courant à 0,8 V (mA/cm²)</i>	<i>Différence de courant ou de taux de perte à 0,5 V après 1 h entre le jour 1 et le jour 2 (mA/cm² ou %)</i>
200He + CH ₃ CN	3,4	90-43=47 ou 52 %
10He	5,0	117-54=63 ou 54 %

Le Tableau 5.9 montre que l'échantillon 10He (l'échantillon ayant le plus haut niveau de désordre) est plus actif que l'échantillon 200He + CH₃CN. Le pourcentage de perte de courant après 1 h entre les jours 1 et 2 est proportionnel à l'activité initiale du catalyseur: plus l'échantillon est actif et plus il se désactive rapidement. À partir de la Figure 5.14.A (CP1), la puissance de sortie maximale de la pile a été estimée (en incluant les pertes résistives et avec une résistance de la membrane de 0,21 Ωcm²): le catalyseur produit avec 10He a une puissance maximale de sortie de 153 mW/cm² à un potentiel de 0,41 V (à 80 °C avec 15 psig de pression relative à l'anode et à la cathode). Le potentiel en circuit ouvert de la PEMFC pour les catalyseurs du Tableau 5.9 est initialement autour de 0,9 V.

5.5 La synthèse de catalyseurs à base de fer avec les NC traités par le réacteur plasma ex situ

Plusieurs expériences effectuées avec le réacteur ex situ ont permis d'avancer notre connaissance sur la synthèse des catalyseurs non-nobles. Dans une première série d'expérience, tout d'abord, à partir d'un NC microporeux (des microporosités sont générées sur le N234 à l'aide d'une pyrolyse sous O_2). Ensuite, ce NC microporeux est traité dans un plasma froid d'azote (N_2) à 500 °C et à 5 Torr dans le réacteur ex situ. Le traitement au plasma ex situ introduit les fonctionnalités azotées requises pour l'activation des sites catalytiques à base de fer [100]. Suite à la formation des fonctionnalités azotées fixées par le plasma, 0,2 % massique de fer est imprégné sur le NC à partir de l'acétate de fer. Le NC imprégné est ensuite recuit sous argon à une température typiquement de 900 °C pendant 10 min pour activer les sites catalytiques. Cette procédure étape par étape permet d'éliminer le traitement d'activation sous NH_3 .

Le catalyseur produit avec le traitement au plasma de N_2 possède une activité similaire au catalyseur produit selon la procédure standard sous NH_3 (V_{pr} de plus de 400 mV) mais a l'avantage de produire moins de peroxyde (dû à la présence d'une plus grande concentration de fonctionnalités oxygénées à sa surface [100]). Cependant, tout comme les catalyseurs produits sous ammoniac, les catalyseurs produits par un traitement plasma ne sont pas stables dans les PEMFC. L'instabilité des catalyseurs de fer ne provient donc pas exclusivement de l'utilisation de NH_3 lors de leur synthèse. Les deux catalyseurs produits par plasma ou par la pyrolyse sous NH_3 ont un contenu de micropore d'environ 400 m^2/g . Le catalyseur produit sous plasma possède 2,7 % at. N/C à sa surface tandis que le catalyseur produit par la procédure sous NH_3 possède 2,2 % at. N/C. À partir de ces résultats, on peut conclure que l'instabilité des catalyseurs de fer est causée par la présence des pores formés lors de la pyrolyse (sous NH_3 ou O_2) qui contiennent des fonctions azotées.

Plusieurs autres tests préliminaires ont été effectués avec le réacteur ex situ afin de dégager des avenues nouvelles pour la synthèse des catalyseurs à base de fer. Le Tableau 5.10 résume les principaux résultats obtenus avec le réacteur plasma ex situ.

Tableau 5.10 : Résumé de tests préliminaires faits avec le réacteur plasma ex situ

<i>Traitements</i>	<i>Objectifs</i>	<i>Résultats</i>	<i>Commentaires</i>
Traitement plasma (N ₂) d'un NC non poreux+ activation par la procédure classique (NH ₃) après adsorption d'acétate de fer	Pré-enrichir en azote un NC afin d'obtenir une meilleure activité finale avec la procédure classique sous NH ₃ .	L'activité optimale du catalyseur reste la même, mais elle est atteinte 3 fois plus rapidement lors de la pyrolyse sous NH ₃ (dans les mêmes conditions).	Ces tests sont effectués avec un prototype du réacteur ex situ sans optimisation de la procédure.
Traitement plasma (N ₂) d'un catalyseur classique (produit par la procédure sous NH ₃)	Le but est de vérifier si un traitement au plasma augmente l'activité ou la stabilité d'un catalyseur déjà actif.	Le catalyseur est aussi actif avant qu'après le traitement : le traitement plasma ne détruit pas les sites. Pas d'effet sur la stabilité.	Ce résultat est important mais peu de tests ont été effectués.
Traitement plasma (N ₂) à >700 °C d'un NC microporeux (produit sous O ₂) et imprégné d'acétate de fer	Activation directe d'un catalyseur dans le réacteur ex situ sans l'intermédiaire de la pyrolyse	Nous avons réussi à obtenir de faibles activités catalytiques (V _{pr} autour de 350 mV).	Procédure non optimisée: problème au niveau du brassage du NC lors du chauffage (traitement non homogène).

Puisque le réacteur ex situ est un prototype, nous avons rencontré plusieurs défis et problèmes expérimentaux à résoudre pour évaluer le potentiel réel de ce type de réacteur. Les principales limitations que nous avons rencontrées proviennent des conditions expérimentales : 1) formation d'un plasma stable, 2) chauffage homogène de la cavité de traitement, 3) homogénéité du traitement (mécanisme de brassage des poudres) et 4) faible quantité de poudre traitable dans le prototype. Néanmoins, les résultats obtenus à partir du prototype ont été très riches en information; les récentes améliorations faites sur le réacteur plasma ex situ laissent envisager un avenir prometteur pour la synthèse de catalyseur en utilisant le réacteur de traitement ex situ.

5.6 Utilisation de la SR pour étudier la stabilité et l'activité des catalyseurs à base de fer produit à partir de porphyrines de fer

Il est important de noter que tous les catalyseurs à base de fer produits par la procédure classique (sous NH_3) de l'équipe de l'INRS sont instables dans les PEMFC. Les catalyseurs stables obtenus par l'équipe de l'INRS sont produits sous argon à l'aide d'une procédure de synthèse alternative [129] et ont une activité faible. Pour une revue de la littérature concernant les travaux entourant la stabilité des catalyseurs non-nobles dans les PEMFC, consulter la référence [130].

Dans le cadre d'études faites en collaboration avec l'équipe de l'INRS, et plus particulièrement avec F. Charreteur, H. Meng et F. Jaouen, nous avons été en mesure de corréler partiellement l'activité et la stabilité de catalyseurs non-nobles à base de fer (produit à partir de porphyrines de fer) avec leur nanostructure (*i.e.* leur porosité et leur graphitisation). Préalablement à cette étude, F. Jaouen avait démontré que la décomposition thermique à $900\text{ }^\circ\text{C}$ sous argon des porphyrines de fer pures produit un catalyseur très stable, mais peu actif, pendant au moins 20 h dans une PEMFC. Dans ce cas, les catalyseurs sont produits par la pyrolyse de mélanges de porphyrine de fer ($\text{C}_{48}\text{H}_{36}\text{ClFeN}_4\text{O}_4$) et de NC (N330), avec différentes concentrations massiques, sous argon à $900\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 10 min [129]: l'azote et le fer nécessaire pour la formation des sites catalytiques proviennent des porphyrines. Les travaux de F. Charreteur ont permis de mettre en évidence qu'on obtient un catalyseur stable quand la concentration de porphyrines est supérieure à 66 % massique (par rapport au NC); tandis qu'on obtient un catalyseur instable, mais généralement plus actif, pour une concentration de porphyrines < 66 % massique. Nous avons analysé par spectroscopie Raman (SR) les échantillons produits par F. Charreteur. Comme présenté à la Figure 5.15, les valeurs de L_{eq} , de Δw_{2D}^{-1} , et de Δw_D^{-1} sont plus élevées pour les catalyseurs stables: les valeurs obtenues pour l'échantillon à 90 % massique sont même comparables à celles du noir d'acétylène (voir ACB dans l'Appendice A). Il est cependant important de noter que la graphitisation des catalyseurs stables est inhomogène dans le volume de l'échantillon (à l'échelle du micron): les spectres Raman obtenus varient en fonction de la position de la mesure. Pour cette série d'échantillons, la stabilité des catalyseurs coïncide avec l'apparition des processus de graphitisation catalytique lors de la pyrolyse. La décomposition thermique

des porphyrines sous argon mène à la formation d'une phase de carbure (voir les études par XRD dans [129]). À haute température, le carbure de fer se décompose pour produire du carbone graphitique [131]. La graphitisation catalytique est possiblement amplifiée par la présence de chlore dans les porphyrines de fer: dans ce cas, la graphitisation peut aussi se faire via la chloration des carbures [132].

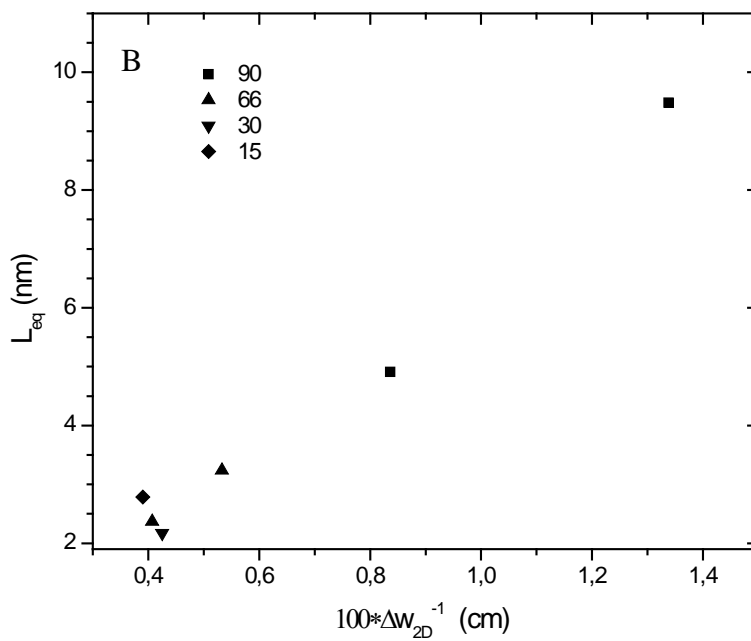
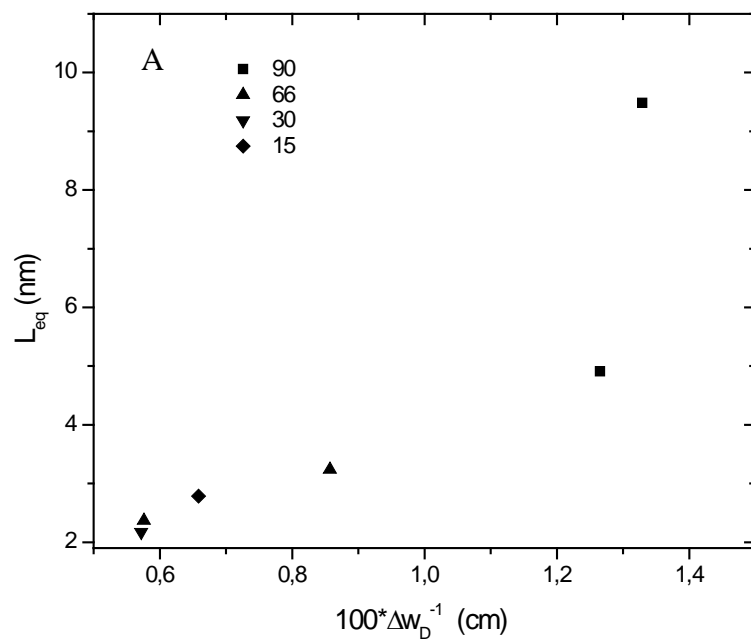


Figure 5.15 : Classifications Raman obtenues pour les catalyseurs produits avec des concentrations massiques de 15, 30, 66 et 90 % de porphyrines dans le N330

Sur le spectre Raman du catalyseur stable produit à 90 % massique (voir FeTMPP sur la Figure A.11 de l'Appendice A), la position de la bande 2D est à une fréquence supérieure en comparaison avec celle du noir d'acétylène (ACB) ou celle des NC produits par la torche TIAGO (S1 ou S2). Dans la littérature, la position de la bande 2D est liée à l'ordre tridimensionnel entre les plans de graphène formant les cristallites (voir la Figure A.8 de l'Appendice A). Les conclusions obtenues par Raman sont aussi supportées par les analyses MET (voir la Figure A.13.C de l'Appendice A): pour le FeTMPP, la présence de long plans bien organisés dans des domaines de formes pyramidales et prismatique est observée. Pour tous les catalyseurs que nous avons analysés par Raman lors de cette thèse, seul cet échantillon montre une telle particularité. La présence de longs et hauts domaines graphitiques provient de la décomposition de grosses particules de carbure (formées par le recuit thermique des porphyrines de fer sous argon).

Dans le cadre de travaux plus récents, en collaboration avec H. Meng [130], nous avons poursuivi les études de F. Charreter de manière à évaluer l'effet de l'ajout de NH_3 sur l'activité et la stabilité d'un catalyseur non-noble obtenu par pyrolyse sous argon d'un mélange de porphyrines de fer (66 % massique) et de N330. Pour évaluer l'effet de l'ajout de NH_3 lors de la pyrolyse, nous avons testé différentes concentrations volumiques de NH_3 dans l'argon (de 0 % à 100 % vol. NH_3). Les analyses Raman, XRD et MET faites dans le cadre de cette étude et présentées dans la référence [130], permettent de conclure que l'ajout de NH_3 modifie progressivement les processus de graphitisation catalytique: sous argon, et à faible concentration de NH_3 , la phase de carbure de fer est favorisée et la graphitisation catalytique peut être active⁷⁰ tandis que sous NH_3 (et à forte concentration de NH_3), la phase de nitrure de fer est favorisée et la graphitisation catalytique est inactive⁷¹. Quand la concentration d'ammoniac dans le mélange de gaz augmente, la graphitisation catalytique diminue progressivement et l'activité catalytique augmente. Pour des mélanges d'Ar et NH_3 , la graphitisation catalytique permet de produire des structures filamenteuses et tubulaires. Les nanoparticules de nitrure de fer observées pour les échantillons produits avec > 66 % vol. NH_3 possèdent une couche d'oxyde native ayant une épaisseur typique de 5 nm. Les catalyseurs produits sous NH_3 (ou dans un

⁷⁰ Les particules de carbure de fer sont généralement recouvertes ou encapsulées par des coquilles graphitiques.

⁷¹ Il n'y a pas de coquilles graphitiques ou d'encapsulation des nanoparticules de nitrure de fer.

mélange NH₃/Ar) sont plus actifs (jusqu'à 20 fois) que ceux produits sous argon mais ne sont pas stables: dès que NH₃ est inséré dans la zone de synthèse du catalyseur, ce dernier n'est plus stable (même avec un 1,1 % vol. de NH₃). Le Tableau 5.11 donne un résumé des performances de deux catalyseurs produits sous 100 % argon ou sous 100 % NH₃.

Tableau 5.11 : Sommaire des caractérisations obtenues pour 2 catalyseurs produits avec 66 % massique de porphyrines de fer mélangée avec du NC sous argon ou sous NH₃ [130]

% vol. NH ₃	Micro-pore (m ² /g)	Courant à 0,8 V (mA/cm ²)	Perte d'activité à 0,8V après 4h (%)	%H ₂ O ₂ à 0,5V par RDDE	d ₀₀₂ (Å) Par XRD	L _C (nm) Par XRD	L _{eq} (nm)	%at. N/C	Phase de fer Par XRD
0	80	1	0 (Stable)	30	3,48	1,81	3,3	1,4	Fe ₃ C
100	300	20	75	4	3,55	1,35	2,7	2,5	Fe ₃ N

Voici les tendances claires qui se dégagent de ces travaux: 1) le catalyseur stable produit **plus** de peroxyde que les catalyseurs instables, 2) dans certaines conditions, les carbures de fer favorisent la formation de carbone graphitique et de sites catalytiques stables, 3) NH₃ influence négativement les processus de graphitisation catalytique (via la formation des nitrures) et permet de produire des catalyseurs plus actifs mais instables, 4) l'activité augmente avec la concentration de NH₃ et avec la microporosité du catalyseur et 5) la stabilité diminue avec la présence de NH₃ et la formation des microporosités par NH₃. Sous NH₃, plus un catalyseur est actif, plus il est instable.

Conclusions et perspectives

Le développement de nouveaux supports de carbone est important pour optimiser l'activité et la durabilité des PEMFC: la corrosion des noirs de carbone (NC) est un problème important menant à une perte d'activité. Par rapport aux procédés conventionnels de synthèse du NC, les procédés plasmas offrent des conditions de synthèse et de fonctionnalisation unique: les températures de formation du NC peuvent être plus élevées dans les procédés plasmas. Puisque le platine est rare et coûteux, des catalyseurs alternatifs doivent être développés pour assister à une expansion à grande échelle des PEMFC: il y a beaucoup d'efforts mis à l'INRS afin de développer des catalyseurs à base de fer. Pour les catalyseurs à base de fer, la présence de fonctions azotées et la présence de micropores sur le NC sont essentielles pour obtenir de haute activité.

Les principaux objectifs de cette thèse sont: 1) de développer un procédé plasma pour la synthèse et pour la fonctionnalisation in situ à l'azote du NC, 2) de contrôler la structure et la composition du NC produit, 3) de développer un procédé plasma pour optimiser le taux de fonctionnalisation à l'azote des NC (fonctionnalisation ex situ), 4) de développer un NC résistant à la corrosion électrochimique pour les PEMFC à base de platine et 5) de développer des catalyseurs pour les PEMFC à base de fer à partir des NC produits et traités.

Synthèse de NC avec la torche TIAGO

La torche TIAGO permet de produire plusieurs gr/h de NC à partir de différents précurseurs de carbone (principalement avec C_2H_4). Les paramètres importants pour la synthèse du NC sont la concentration du précurseur de carbone (et le type de précurseur), la puissance dans le plasma et le type et le débit de gaz plasmagène. Tout dépendamment de la concentration du précurseur de carbone lors de la synthèse, la torche TIAGO permet de produire différents grades de NC: des grades à faible et à haut niveau de structure sont respectivement obtenus à faible et à grande concentration de C_2H_4 . Tout dépendamment des conditions de synthèse, la torche TIAGO permet de produire différents types de particules primaires (PP) allant des PP classiques observées dans le procédé fournaise et

dans le procédé acétylénique, à de nouvelles nanostructures à haute graphitisation uniques aux procédés plasmas (appelées les feuillets graphitiques froissés ou FGF). La présence des hautes températures de gaz dans le plasma est responsable de la formation des FGF. Plus la puissance dans le plasma et plus la concentration de C_2H_4 sont élevées, plus la concentration des PP à haute graphitisation (comme les FGF) est élevée. L'utilisation de l'argon dans le gaz plasmagène favorise aussi la présence des PP à haute graphitisation comparativement à l'hélium. Sans utiliser de four, les dépôts formés par la torche TIAGO possèdent une fraction volatile élevée: cette fraction volatile peut être extraite ou convertie en carbone désordonné par un traitement approprié. La présence d'un four lors de la synthèse du NC modifie la structure du NC recueilli devant le four en favorisant la conversion in situ de la fraction de carbone volatile en carbone amorphe.

Production de NC résistant à la corrosion pour les PEMFC à base de platine

Les résultats obtenus pour la caractérisation de la résistance à la corrosion électrochimique des NC produits par la torche TIAGO indiquent que la présence de tortuosité dans les plans de graphène est néfaste. L'état très distordu des plans de graphène produits et la faible densité des particules primaires obtenues par la torche TIAGO rend cette technologie (ou les conditions de synthèse utilisées) inadéquate pour la production de NC résistant à la corrosion. Dans l'avenir, il serait préférable d'utiliser un plasma plus chaud (plus près de l'équilibre thermodynamique) comme un arc électrique ou une torche RF pour produire des NC résistants à la corrosion. En outre, des structures comme les nano-onions, les nanotubes ou les nano-murs (de l'anglais 'nanowalls') pourraient être des nanostructures candidates pour devenir des supports de catalyseurs résistant. Suite aux résultats obtenus, nous concluons que les paramètres Raman (L_a et L_{eq}) ne permettent pas de prédire adéquatement les propriétés de résistance à la corrosion des NC.

Fonctionnalisation in situ à l'azote du NC

Nous avons montré qu'il est possible de fonctionnaliser le NC pendant sa synthèse en introduisant différents précurseurs d'azote dans le plasma de la torche TIAGO (N_2 , NH_3

et CH_3CN). Les paramètres importants de la fonctionnalisation in situ sont le type de précurseur d'azote, la concentration relative des précurseurs d'azote et de carbone et la température du four. Pour tous les précurseurs d'azote utilisés, nous avons fait face à une saturation du taux de fonctionnalisation: cette saturation est limitée par le faible temps de résidence du NC dans le plasma de la torche TIAGO. CH_3CN permet d'obtenir des taux de fonctionnalisation plus élevés que NH_3 et que N_2 (N_2 est le moins performant agent de fonctionnalisation). Les taux de fonctionnalisation in situ obtenus varient typiquement entre (1-6 % at. N/C) et sont similaires à ceux obtenus pour les méthodes chimiques (dans HNO_3 ou par une pyrolyse sous NH_3). À faible température de fonctionnalisation (ou sans four), nous avons montré que les fonctions chimiques fixées sont de type imine, amine et nitrile. Pour ces NC, une grande fraction des fonctions azotées est localisée dans la fraction volatile des échantillons: lorsque nous effectuons un recuit thermique (à 600 °C) du NC fonctionnalisé à froid, une baisse importante de la concentration d'azote sur le NC est notée; lorsque la rampe de chauffage du recuit est augmentée, une quantité plus élevée de fonctions azotées est conservée à la surface du NC. En utilisant un four et N_2 , nous avons été en mesure de contrôler le type de fonctionnalités chimiques fixé à la surface du NC en variant la température du four. L'évolution thermique du type de fonctions chimiques provient des réactions in situ de conversion de la fraction volatile en carbone désordonné et en carbone graphitique: plus la température de fonctionnalisation est grande et plus la fraction volatile a tendance à s'insérer dans le réseau graphitique pour former des pyridines, des pyrroles et finalement, à haute température, des azotes en insertion graphitique.

Fonctionnalisation ex situ à l'azote du NC

Les paramètres importants de la fonctionnalisation ex situ sont le type de NC traité, la concentration d'azote (N_2) dans l'enceinte, la température de traitement et le nombre des traitements successifs. Le réacteur de traitement ex situ permet d'obtenir des taux de fonctionnalisation beaucoup plus élevés que la fonctionnalisation in situ: les tests préliminaires effectués sur le N234 ont permis d'obtenir près de 13 % at. N/C. Dans le réacteur de traitement ex situ, la formation de fragments CN dans les cathodes creuses

semblent faciliter la fonctionnalisation. De plus, la présence d'UV et la présence de désordre et de défauts sur le NC facilitent la fonctionnalisation.

Le réacteur pour la fonctionnalisation ex situ du NC ouvre de nouvelles avenues pour la synthèse des catalyseurs à base de fer: par exemple, nous avons été en mesure de démontrer que la procédure classique sous NH_3 (utilisé par l'équipe de Jean-Pol Dodelet) n'est pas essentielle pour la synthèse des catalyseurs à base de fer. En effet, elle peut être substituée par une combinaison de traitement: premièrement, on génère des microporosités à partir d'un recuit sous O_2 , puis les fonctions azotées sont ajoutées avec le plasma de N_2 et finalement, après avoir imprégné le fer, le tout est recuit sous argon. Cependant le catalyseur ainsi obtenu n'est toujours pas stable: le mécanisme de perte d'activité des catalyseurs ne dépend pas directement de l'utilisation de NH_3 mais semble plutôt être lié à la présence des micropores (générés lors de la pyrolyse) fonctionnalisés à l'azote. La présence de fonctionnalités azotées dans les pores modifie les propriétés chimiques surfaciques du NC et peut mener à des problèmes locaux de gestion d'eau.

Le traitement d'un catalyseur dans le réacteur ex situ ne désactive pas les sites catalytiques préalablement produit par la procédure standard. En conséquence, on peut imaginer une série de post-traitement afin d'optimiser la composition de la surface, la stabilité et potentiellement, l'activité d'un catalyseur. Le réacteur ex situ à aussi le potentiel de générer directement des catalyseurs: cependant, pour effectuer ces études, une optimisation du prototype est requise afin d'augmenter la température de traitement à plus de $700\text{ }^\circ\text{C}$ (c'est la température minimale pour activer les sites à base de fer). Il existe un grand potentiel de développement futur pour le réacteur de traitement ex situ dans le domaine de la catalyse autant pour le NC que pour d'autres types de poudre.

Spectroscopie Raman des matériaux carbonés

Afin de réaliser les objectifs de cette thèse, plusieurs outils de caractérisation ont été utilisés et plus particulièrement, la spectroscopie Raman (SR): la spectroscopie Raman (SR) est un outil important pour l'étude de la nanostructure des matériaux carbonés. La SR permet de caractériser la qualité cristalline des matériaux: les défauts, la longueur des cristallites (L_a), l'ordre tridimensionnel et l'état de distorsion des plans. Lorsque l'intensité de la bande G augmente par rapport à la bande D, la longueur des cristallites

droites (L_a) augmente. Lorsque l'intensité de la bande 2D augmente par rapport à la bande G, la courbure et la distorsion dans les cristallites augmentent. Lorsque l'intensité de la bande 2D augmente par rapport à la bande D, la longueur continue des cristallites distordues et interconnectées (L_{eq}) augmente. La bande D permet de caractériser les défauts et les frontières des cristallites: quand elle s'amincie, la qualité cristallite locale augmente. La bande 2D permet de caractériser la courbure et l'interconnexion des petites cristallites: quand la bande s'amincie, la qualité cristallite locale augmente. Si la position de la bande 2D (à 514,5 nm) est supérieure ou égale à 2700 cm^{-1} , l'ordre tridimensionnel entre les plans de graphène formant la cristallite est élevée (empilement AB) et les cristallites sont plutôt droites (*i.e.* faible niveau de courbure et de distorsion). Pour obtenir un NC résistant davantage à la corrosion électrochimique, il serait préférable de minimiser la courbure des cristallites et de produire un matériau carboné avec un ordre tridimensionnel élevée dans les cristallites (et donc avec la position de la bande 2D à 2700 cm^{-1} (à 514,5 nm)). Afin d'obtenir un maximum d'information sur les nanostructures étudiées, il est important d'utiliser différents indicateurs de graphitisation en synergie. L'utilisation de la SR en synergie avec d'autres outils de caractérisation est aussi importante pour optimiser la compréhension des nanostructures à l'étude: dans cette thèse, l'imagerie par électron en transmission, les analyses thermogravimétriques et les isothermes d'adsorption d'azote sont aussi utilisés.

PEMFC-Fe

Tous les catalyseurs produits sous NH_3 sont instables dans les PEMFC. En général, plus le catalyseur est actif et plus il est instable: il y a une balance entre l'activité et la stabilité. En utilisant la procédure de synthèse des catalyseurs sous NH_3 , l'activité augmente quand le niveau de désordre du NC de départ augmente: l'activité obtenue dépend de la formation des micropores contenant de l'azote. Cependant, la présence de micropores fonctionnalisés à l'azote est aussi néfaste pour la stabilité.

Nous avons été surpris par le fait que nos NC ne sont pas capables de produire des catalyseurs avec un V_{pr} plus élevé que 420mV lorsqu'on augmente le taux de désordre, la fraction volatile et le contenu en azote du NC utilisé pour produire le catalyseur. Il doit y avoir des facteurs inconsiderés préalablement qui interviennent pour nos échantillons.

Dans cette thèse, nous avons observé que l'activité catalytique obtenue dépend fortement de la présence d'une fraction volatile ou non: la présence d'une fraction volatile sur le NC de départ permet d'augmenter la densité de sites catalytiques (et l'activité) par un facteur de 10.

Il est important de noter qu'à une température supérieure à 500 °C à pression atmosphérique, la réaction de vaporisation et de conversion de la fraction volatile en fraction de carbone désordonné est très rapide. Ainsi, pour optimiser la réaction entre la fraction volatile et le NC (et obtenir des activités catalytiques supérieures), il conviendrait mieux de faire la pyrolyse des NC à des pressions de plusieurs atmosphères. Afin d'augmenter le temps d'interaction entre la fraction volatile et la surface du NC, il conviendrait mieux de faire l'activation du catalyseur avec un chauffage inductif comme un four micro-onde. Dans le cas du chauffage inductif, la rampe de chauffage du NC et les taux de réaction obtenus peuvent être beaucoup plus élevés que pour le chauffage classique.

Les catalyseurs stables à base de fer ont été produits par une pyrolyse sous argon d'un mélange de plus de 66 % massique de porphyrines et de N330. Dans ce cas, les analyses Raman ont montré que les catalyseurs stables sont formés par une graphitisation catalytique des porphyrines de fer. La décomposition des porphyrines de fer sous argon produit des carbures de fer. La graphitisation catalytique se produit quand la phase de carbure se décompose pour former du carbone graphitique et du fer métallique. La décomposition du carbure en carbone graphitique s'accompagne par une diffusion des atomes de fer en insertion entre les plans graphitiques extrudés. Ces atomes de fer mobiles peuvent se lier aux fonctions azotées présentes dans les plans graphitiques extrudés et former des sites catalytiques. Les catalyseurs stables contiennent des micropores. Dès que l'ammoniac est introduit dans la réaction, le catalyseur formé n'est plus stable (même avec 1,1 % vol. NH_3). Dans le cas des catalyseurs instables produits sous NH_3 à partir d'un mélange de porphyrines de fer et de NC, la formation de nitrure de fer est favorisée (au détriment des carbures de fer). Les particules de nitrure de fer observées par MET sont quasi-sphériques et montrent une couche d'oxyde native de plus de 5 nm à leur surface (la couche d'oxyde de fer stabilise les nitrures métastables). À 950 °C, le nitrure formé est poreux et les espèces Fe-N sont mobiles (apparition de la phase

liquide). Par conséquence, dans la procédure standard de l'équipe du Professeur Jean-Pol Dodelet, il est fort probable que le site catalytique, produit sous NH_3 , contient aussi de l'oxygène (oxyde natif). Ceci suggère que l'étude des oxydes métalliques est importante pour le développement futur des catalyseurs alternatifs non-nobles.

Appendice A - Introduction à la spectroscopie Raman des matériaux carbonés

A.1 Introduction à la spectroscopie Raman

La diffusion Raman a été découverte par Sir Chandrasekhara Venkata Raman en 1928 et lui a valu le prix Nobel en 1930. Suite à l'arrivée du laser, la spectroscopie Raman (SR) est devenue un diagnostic de pointe pour la caractérisation des matériaux polarisables comme le graphite. Généralement, la diffusion de la lumière sur les atomes est élastique (diffusion Rayleigh): le photon diffusé a la même énergie que le photon incident. À peu près un photon sur un million génère un phonon dans le cristal et le photon diffusé à une énergie différente; c'est l'effet Raman. Comme montré à la Figure A.1, en SR, une fraction des photons diffusés à la surface de l'échantillon perde (effet Stokes) ou gagne (effet anti-Stokes) une petite quantité d'énergie afin de générer (effet Stokes) ou d'annihiler (effet anti-Stokes) des phonons dans le matériau. Les pertes ou gains d'énergie des photons incidents s'expriment en cm^{-1} et sont nommés déplacements Raman (de l'anglais 'Raman shift'). Comme montré à la Figure A.1, à température ambiante, l'effet Stokes est plus important que l'effet anti-Stokes puisque le niveau fondamental des états vibrationnels est préférentiellement peuplé.

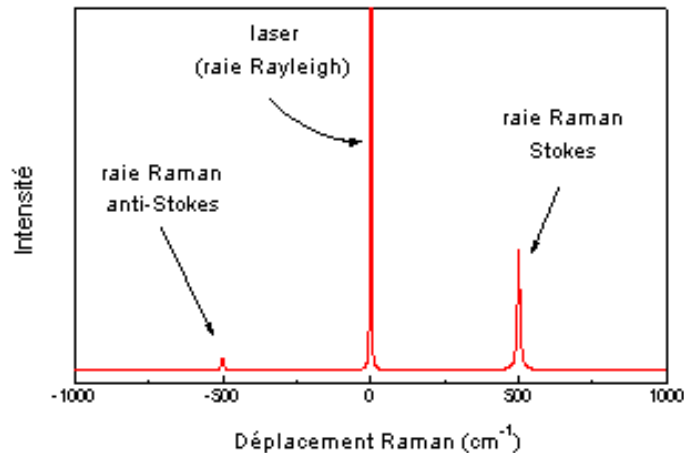


Figure A.1 : Spectre Raman complet à température ambiante pour le silicium cristallin ayant un mode de vibration actif à 520 cm^{-1} [133]

Dans la SR, lors de la diffusion du photon incident, un électron excité (ou un trou) génère un phonon dans le cristal avant de se recombiner pour réémettre un photon de plus grande longueur d'onde (effet Stokes). L'électron excité génère un phonon dû à un couplage entre la bande électronique et la bande vibrationnelle du cristal. L'effet Raman dépend de la polarisabilité du mode vibrationnel excité, de la densité d'états des bandes vibrationnelle et électronique et au couplage entre ces dernières. La structure de la bande électronique et la structure de la bande vibrationnelle sont données par les relations de dispersion: ces dernières donnent l'énergie d'un mode (ou état) en fonction du vecteur d'onde (dans le réseau réciproque). Le réseau réciproque est la représentation dans le domaine des ondes (fréquentielles) de la distribution spatiale des atomes et des électrons. Comme montré à la Figure A.2, dans le réseau réciproque, la zone de Brillouin du graphène est un hexagone qui possède 3 points caractéristique: le centre de l'hexagone (Γ), le centre des arêtes (M) et les apex de l'hexagone (K). Les relations de dispersion pour les bandes vibrationnelles et électroniques du graphène sont présentées à la Figure A.2. En SR, seuls les phonons optiques sont générés par la diffusion des photons visibles. Les phonons optiques sont les phonons de haute énergie dont les branches de la densité d'état n'ont pas une énergie nulle au centre de la zone de Brillouin.

Pour un cristal idéal de graphite, les phonons actifs pour la diffusion Raman sont ceux qui engendrent un changement de polarisation du cristal et qui respectent les lois de conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement⁷². Puisque le vecteur d'onde de la lumière est petit en comparaison au dimension de la zone de Brillouin des solides ($\approx 1/1000$), seuls les modes au centre de cette dernière (autour du point de symétrie Γ) sont actifs, en première ordre (génération de 1 phonon par 1 photon) pour un cristal idéal: on a donc $\vec{k}_{\text{phonon}} \approx 0$ (où \vec{k}_{phonon} est le vecteur d'onde du photon généré). Lorsque la dimension L_a des cristallites devient petite, il y a un assouplissement des règles de sélection : $\vec{k}_{\text{phonon}} \leq 2\pi/L_a$. Comme montré sur la Figure A.2, autour du point K, due à la résonance entre certains états électroniques, il existe une quasi-règle de sélection qui prend la forme: $k=q$ où k est $\vec{k}_{\text{électron excité}}$ (le vecteur d'onde correspondant aux états

⁷² La quantité de mouvement est $p = \hbar k$ où $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ avec h , la constante de Planck et k , le vecteur d'onde.

électroniques en résonance avec l'énergie du laser utilisé) et q est \vec{k}_{phonon} . Dans ce cas, $\vec{k}_{\text{phonon}} > 2\pi/L_a$ et les défauts sont nécessaires pour respecter la loi de conservation de la quantité de mouvement.

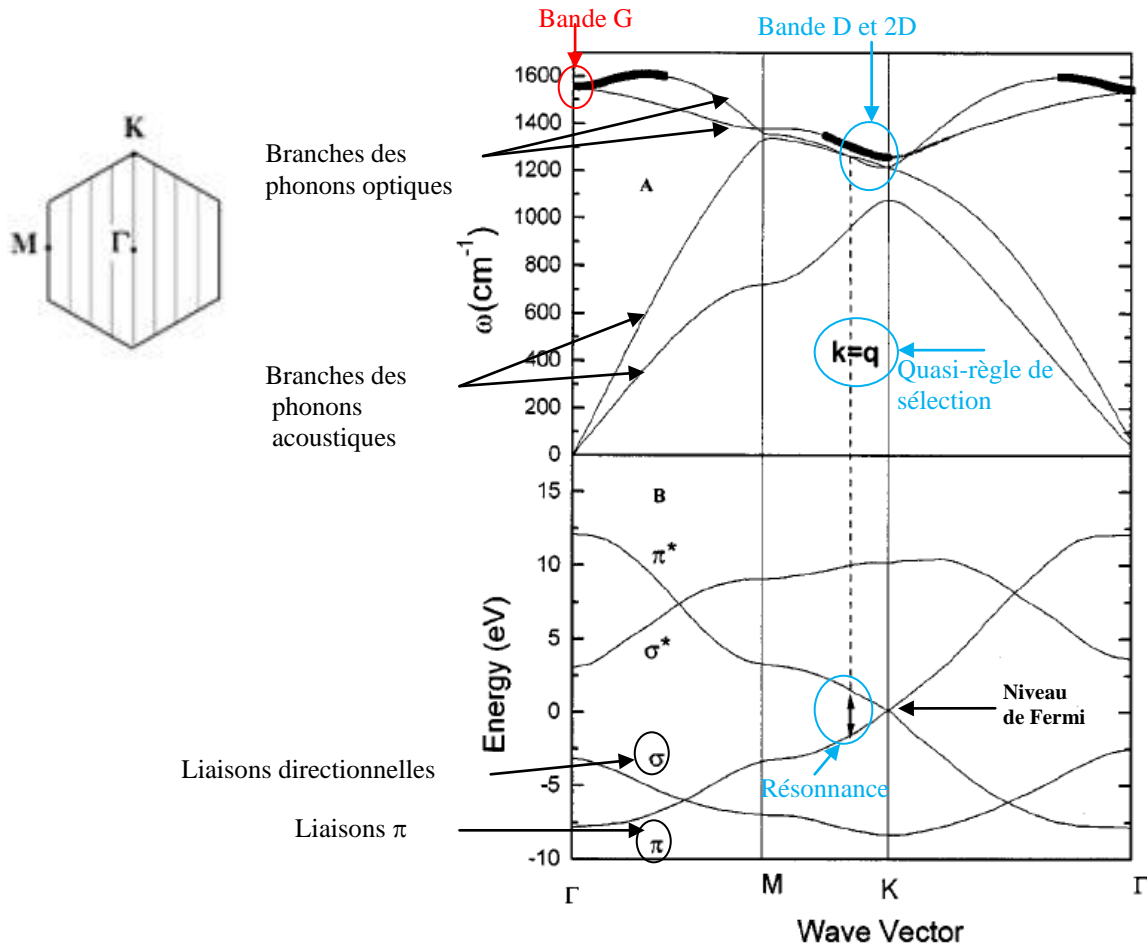


Figure A.2 : À gauche, zone de Brillouin du graphène, à droite, relation de dispersion (A) pour les états vibrationnels et (B) pour les états électroniques du graphène [97]

Pour le graphite (sans défaut), en plus de la bande G à 1581 cm^{-1} , on observe aussi la bande 2D autour de 2700 cm^{-1} (pour le graphite, cette bande est un doublet). Ce pic provient d'une diffusion du photon avec la génération de **deux** phonons. Pour les matériaux graphitiques défectueux, la bande D apparaît autour de 1350 cm^{-1} due à la présence de défauts comme des trous dans le plan de graphène ou des frontières de cristallite. Le Tableau A.1 résume les différents critères applicables aux principales bandes Raman (effet Stokes) pour le graphite. E_{phonon} est l'énergie du phonon créé, E_{laser}

est l'énergie du laser, $E_{\text{photon diffusé}}$ est l'énergie du photon diffusé et \vec{k}_{phonon1} et \vec{k}_{phonon2} sont les vecteurs d'onde des 2 phonons générés en second ordre.

Comme montré à la Figure A.3, la bande D est liée physiquement à un mode de respiration des hexagones dans le plan de graphène (symétrie A_{1g}) et la bande G est physiquement associé à un mouvement déphasé des atomes dans le plan de graphène (symétrie E_{2g}). La bande G est un doublet dont la dégénérescence dépend de la courbure dans le plan de graphène: les deux composantes de la bande G⁷³ sont clairement visibles, par exemple, pour les nanotubes mono-paroi [134].

Tableau A.1 : Règles de conservation et principales bandes en SR pour le graphite

	1 ^{er} ordre (1 phonon)	2 ^{ième} ordre (2 phonon)	1 ^{er} ordre (1 phonon +1 défaut) ⁷⁴
Conservation de l'énergie	$E_{\text{phonon}} = E_{\text{laser}} - E_{\text{photon diffusé}}$	$E_{\text{phonon1}} + E_{\text{phonon2}} = E_{\text{laser}} - E_{\text{photon diffusé}}$	$E_{\text{phonon}} = E_{\text{laser}} - E_{\text{photon diffusé}}$
Conservation de la quantité de mouvement	$\vec{k}_{\text{phonon}} = 0$	$\vec{k}_{\text{phonon1}} + \vec{k}_{\text{phonon2}} = 0$	$\vec{k}_{\text{phonon}} = \vec{k}_{\text{électron excité}}$
Bande principale observée (514,5 nm)	Bande G à 1581 cm^{-1}	Bande 2D à 2700 cm^{-1}	Bande D à 1345 cm^{-1}
Origine dans la zone de Brillouin	Γ	K (inter-vallée)	K (inter-vallée)
Propriétés du mode de vibration	Mode E_{2g} Mode stationnaire avec grande longueur d'onde (faible vecteur d'onde)	Mode A_{1g} Mode de propagation avec courte longueur d'onde (grand vecteur d'onde)	Mode A_{1g} Mode de propagation avec courte longueur d'onde (grand vecteur d'onde)
Commentaires	Non dispersif (pour le carbone graphitique)	Dispersif (résonance)	Dispersif (résonance)

⁷³ Pour les nanotubes mono-paroi, la bande G est générée via une transition résonnante dans la densité électronique.

⁷⁴ Certains auteurs qualifient le phonon issu de la bande D de second ordre puisqu'il peut être généré aux bordures de la zone de Brillouin.



Figure A.3 : À gauche, géométrie de vibration du mode E_{2g} (mode G) dans le plan de graphène et à droite, celui du mode A_{1g} (mode D)

Les Figures A.4 et A.5 présentent respectivement des spectres Raman du HOPG (pour ‘Highly Ordered Pyrolytic Graphite’) et du noir d’acétylène pris avec différents lasers (ou différentes longueurs d’onde). Sur la Figure A.4, la position de la bande 2D se déplace vers des énergies plus élevées quand l’énergie du laser utilisé augmente. Sur la Figure A.4, à 514,5 nm, la hauteur relative des bandes 2D et G est approximativement $\frac{1}{2}$.

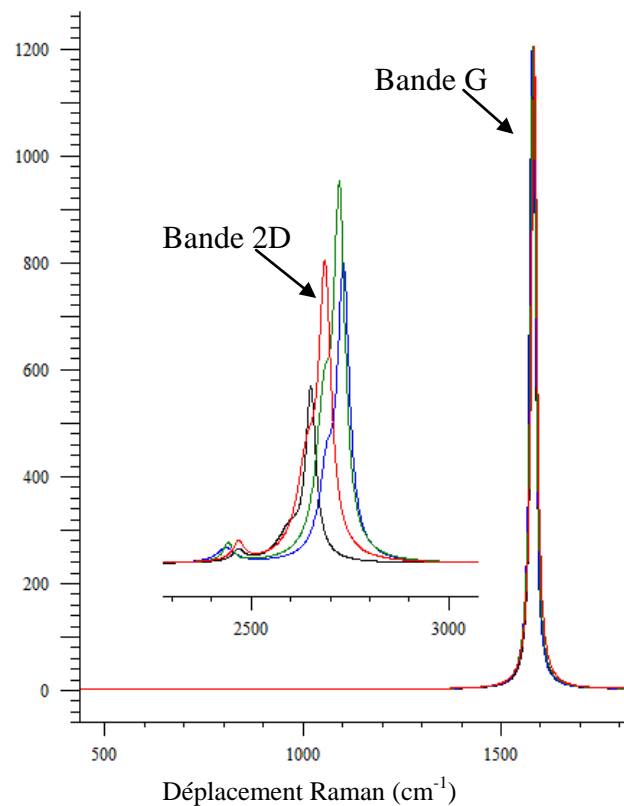


Figure A.4 : Spectre Raman pour le HOPG avec différents lasers (en noir à 788 nm, en rouge à 632 nm, en vert à 514,5 nm et en bleu à 488 nm)

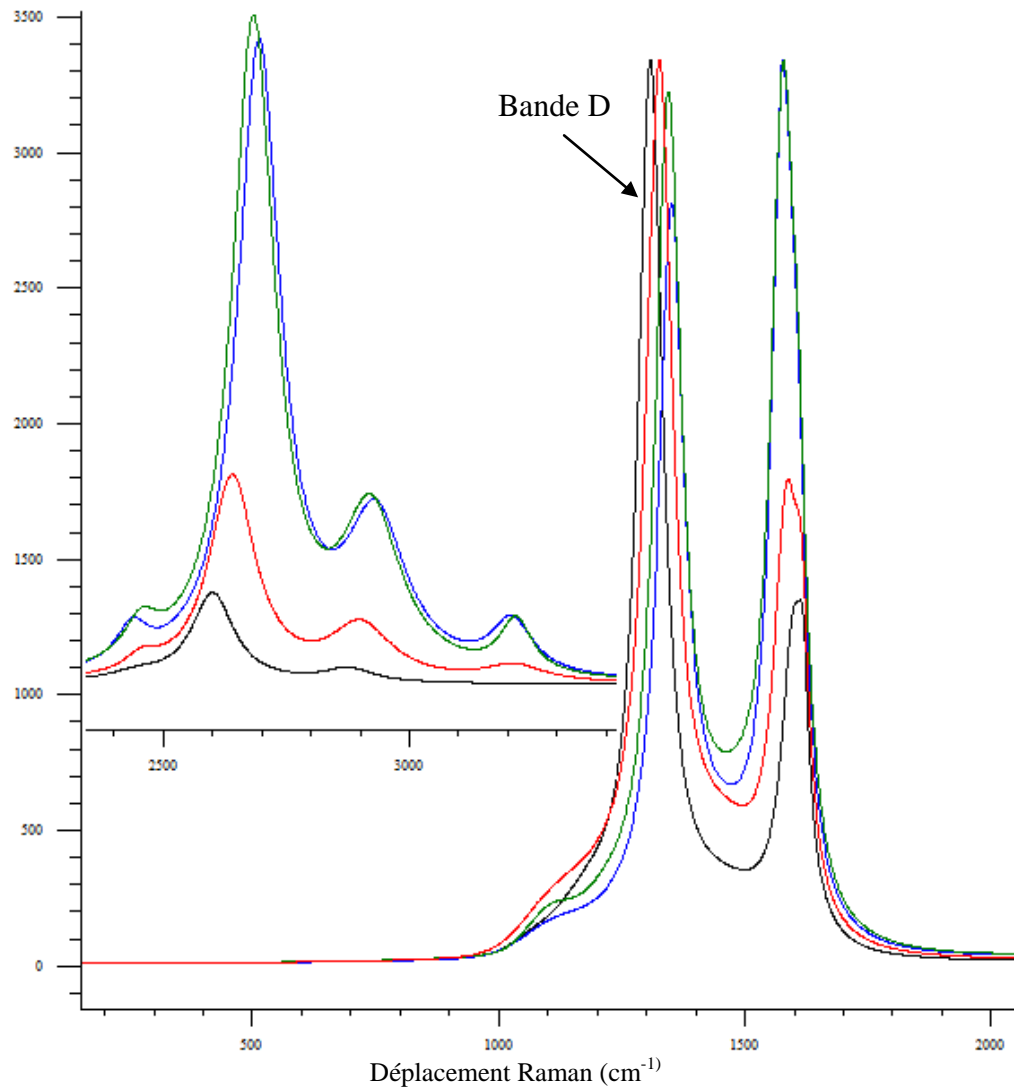


Figure A.5 : Spectre Raman pour le noir d'acétylène avec différents laser (en noir à 788 nm, en rouge à 632 nm, en vert à 514,5 nm et en bleu à 488 nm)

Sur la Figure A.5, pour le noir d'acétylène, la bande D est présente. Pour le noir d'acétylène, les bandes D et 2D sont dispersives tandis que la bande G l'est légèrement. Le noir d'acétylène est composé d'une fraction de carbone graphitique et d'une fraction de carbone plus désordonné. Pour le carbone désordonné, Ferrari et al. ont noté que la bande G est dispersive [97]. En plus des bandes D, G et 2D, il y a une multitude de bandes plus faibles qui apparaissent dans le spectre Raman pour un nanomatériau carboné (due à l'assouplissement des règles de sélection). Nemanich et al. [135] ont noté que pour $L_a < 30$ nm, les pics principaux (G, D et 2D) s'élargissent et de nombreux nouveaux pics apparaissent. Sur la Figure A.5, le rapport des aires et des intensités des principales

bandes (bandes D, G et 2D) varient beaucoup en fonction du laser utilisé; pour interpréter les spectres Raman des nanomatériaux carbonés, on doit tenir en compte du laser utilisé. En SR des nanomatériaux carbonés, la déconvolution du spectre Raman est normalement effectuée pour obtenir des informations spectrales représentatives [136]. Le Tableau A.2 présente la majorité des bandes actives pour différents matériaux à base de carbone.

Tableau A.2 : Principales bandes Raman pour les matériaux carbonés à 514,5 nm

<i>Matériaux</i>	<i>Position de la bande</i>	<i>Commentaires</i>
<i>Graphène [137]</i>	Bande G $\approx 1580 \text{ cm}^{-1}$	Mode E_{2g} (liaisons sp^2 dans les plans aromatiques)
	Bande D $\approx 1350 \text{ cm}^{-1}$	Mode A_{1g} (associée à la présence défaut dans les plans aromatiques)
	Bande 2D $\approx 2700 \text{ cm}^{-1}$	Mode A_{1g} (deux phonons générés dans le plan aromatique). La bande est symétrique et est plus intense que la bande G.
<i>Graphite, nanographite, carbone turbostratique et charbon activé [97, 136, 138-142]</i>	Bande G $\approx 1580 \text{ cm}^{-1}$	Idem graphène. Dispersif pour le carbone désordonné.
	Bande D $\approx 1350 \text{ cm}^{-1}$	Idem graphène
	Bande 2D $\approx 2700 \text{ cm}^{-1}$	Mode A_{1g} (deux phonons générés dans le plan aromatique). La bande est symétrique pour le carbone turbostratique. Pour $d_{002} < 3,38 \text{ \AA}$, il y a apparition d'un doublet (la bande n'est plus symétrique) : elle est sensible à l'organisation en trois dimensions des plans de graphène.
	Bande à 1620 cm^{-1}	Défauts dans les plans graphitiques (contrainte ou distorsion dans le plan graphitique, plan de surface de la cristallite)
	Bande à 1550 cm^{-1}	Cycles aromatiques non organisés, carbone amorphe... liaisons sp^2 désordonnées
	Bande à 1200 cm^{-1}	Liée à la présence de polyènes, des hydrocarbures polyaromatiques et des structures fulleréniques.
	Bande à 2450 cm^{-1}	Présente pour la majorité des matériaux de carbone à caractère graphitique ou turbostratique. C'est une bande à deux phonons : $2 * 1220 \text{ cm}^{-1}$.
	Bande à 2950 cm^{-1}	Présente dans les nanostructures de carbone et associée à la présence des défauts. C'est une bande à deux phonons : \approx bande D + bande G.
	Bande à 3250 cm^{-1}	Présente dans les nanostructures de carbone. C'est une bande à deux phonons : $2 * 1620 \text{ cm}^{-1}$.
	Bande G $\approx 1550 \text{ cm}^{-1}$	Cycles aromatiques non organisés, carbone amorphe, liaisons sp^2 dans carbone. La bande G est dispersive pour le carbone amorphe.
	Bande D $\approx 1350 \text{ cm}^{-1}$	Mode A_{1g} : dépend de l'organisation à grande

<i>Carbone amorphe</i> [143]		échelle des cycles aromatiques
	Bruit de fond	Le bruit de fond peut être associé à la présence d'hydrogène. La pente du bruit de fond permet d'estimer la concentration d'hydrogène dans les couches de carbone amorphe.
<i>Diamant</i> [144-146]	Bande principale $\approx 1332 \text{ cm}^{-1}$	Mode de vibration principal des cristaux de diamant (liaisons sp^3)
	Bandes autour de $1140, 1420$ et 1600 cm^{-1}	Provient des nanocristaux de diamant
	Bande à 2450 cm^{-1}	Bande de second ordre (deux phonons générés). Cette bande est sensible au dopage et à la température.
<i>Fullerènes</i> [147, 148]	Pics à $1175, 1225, 1425, 1450,$ et 1580 cm^{-1}	C_{70} (autres pics non mentionnés ici)
	Pics à 1480 cm^{-1}	C_{60} (autres pics non mentionnés ici)
	Pics $< 1000 \text{ cm}^{-1}$	Plusieurs pics pour le C_{60} et C_{70}
<i>Nanotube multi-parois</i> [149]	Bande G $\approx 1580 \text{ cm}^{-1}$	Mode de vibration longitudinal du nanotube. La forme de la bande est symétrique
	Bande D $\approx 1350 \text{ cm}^{-1}$	Défauts dans les nanotubes multi-parois
	Bande 2D $\approx 2700 \text{ cm}^{-1}$	Bande de second ordre généralement de forme symétrique et sensible au diamètre des tubes.
	Bande à 1620 cm^{-1}	Défauts et contraintes dans les nanotubes multi-parois
<i>Nanotube mono-paroi</i> [134]	Autres bandes	Idem carbone turbostratique
	Bande G $\approx 1580 \text{ cm}^{-1}$	La forme de la bande est assymétrique et les deux composantes G^+ et G^- sont dissociées (typiquement à 1590 et 1575 cm^{-1}). Activée par une résonance électronique entre les singularités de Van Hove.
	Bande D $\approx 1350 \text{ cm}^{-1}$	Sensible aux défauts dans les nanotubes
	Bande 2D $\approx 2700 \text{ cm}^{-1}$	Généralement de forme symétrique. Sensible au diamètre des tubes, au dopage, à la chiralité et à la formation de fagot
	Bandes entre 100 et 500 cm^{-1}	Mode de respiration radial des nanotubes mono-parois. Liée au diamètre des nanotubes (effet de résonance – graphique de Kataura)
<i>HPA</i> [150, 151]	Autres bandes	Idem carbone turbostratique
	Autres bandes entre $1650-2000 \text{ cm}^{-1}$ et entre $500-1000 \text{ cm}^{-1}$	
	Pic entre 1000 cm^{-1} et 1600 cm^{-1}	La position des bandes dépend de la nature des HPA (géométrie et poids)
	Bruit de fond continu	L'apparition d'un bruit de fond continu (fluorescence) nuit grandement à l'interprétation quantitative : les principales bandes Raman sont déformées

En SR, l'aire d'une bande Raman est relié au nombre de photons ayant subis la perte d'énergie comprise dans cette bande. Pour le silicium monocristallin, la largeur du pic est la somme de l'élargissement instrumental et de la contribution intrinsèque provenant du temps de vie des phonons dans le cristal. La contribution à l'élargissement provenant du temps de vie fini des phonons est inversement proportionnelle à ce dernier: plus court est le temps de vie, plus l'élargissement de la bande Raman est élevé. Pour le système Raman utilisé dans cette thèse, avec le laser à 514,5 nm, nous obtenons une largeur à mi-hauteur de 5 cm^{-1} pour le pic principal de Si ; cet élargissement est dominé par la contribution instrumentale puisque l'élargissement lié au temps de vie du phonon est d'environ 1 cm^{-1} pour le Si monocristallin. Pour le HOPG, on obtient une largeur à mi-hauteur de la bande principale (pic G) d'environ 19 cm^{-1} . Cette valeur est dominée par le temps de vie plus court des phonons dans le graphite (par rapport au silicium monocristallin) et à une anisotropie des liaisons cristalline plus élevée. Pour les nanomatériaux carbonés, nous avons aussi une contribution à l'élargissement des bandes provenant de la distribution de la taille des cristallites graphitiques. En général, plus la largeur des bandes Raman est grande, plus l'anisotropie cristalline est élevée et plus la densité de défauts est élevée.

A.2 Revue de la littérature sur les des indicateurs de graphitisation

Pour bien interpréter les spectres Raman, nous devons déterminer les meilleurs indicateurs spectraux pour corréliser la cristallinité de nos échantillons (communément nommés les indicateurs de graphitisation). Les indicateurs de graphitisation (IG) doivent être liés à la nanostructure de l'échantillon: les paramètres de graphitisation de la nanostructure des matériaux carbonés sont L_a , L_c , L_2 , d_{002} et l'ordre tridimensionnel entre les plans de graphène formant les cristallites (voir la Section 1.2).

Un travail pionnier de la SR pour les matériaux graphitiques a été présenté en 1970 par F. Tuinstra et J.L. Koenig [152]. Dans cet article important, ils présentent une relation empirique entre le rapport de l'intensité des bandes D et G et le paramètre L_a (mesurée par XRD). Les résultats obtenus par F. Tuinstra et J.L. Koenig ont été repris par D.S. Knight et W.B. White [145]. À partir de ces résultats, ils ont généralisé la relation de

manière à obtenir des valeurs quantitatives reliant le spectre Raman et la structure du matériau graphitique (valide à 514,5 nm) qui est donnée par:

$$L_a = 4,4 \left(\frac{I_D}{I_G} \right)^{-1} \quad (nm), \quad (A.1)$$

où I_D et I_G sont respectivement l'intensité maximale des bandes D et G. L'Équation A.1, valide à 514,5 nm, est encore aujourd'hui la relation la plus utilisée dans la littérature pour obtenir une estimation de L_a . Plusieurs auteurs ont affirmé que la précision de la relation A.1 est relativement faible [153, 154].

Idéalement, pour bien interpréter les éléments spectraux en SR, on doit tenir en compte des phénomènes de résonance liés à la présence de certains défauts ou d'une distribution de taille des cristallites résonnante (avec l'énergie du laser utilisé). Pour les nanomatériaux graphitiques, certains auteurs interprètent la variation de la hauteur de la bande D par rapport à la bande G comme étant révélatrice d'une petite population résonnante de cristallites et considèrent plutôt, que l'aire de la bande est reliée à la distribution des cristallites [97]. Certains auteurs ont utilisé l'Équation A.1 en changeant le rapport des hauteurs des bandes par le rapport de leurs aires (valide à 514,5 nm), ce qui donne:

$$L_a = 4,4 \left(\frac{A_D}{A_G} \right)^{-1} \quad (nm). \quad (A.2)$$

L'Équation A.1 est plutôt utilisé pour les matériaux ayant une faible intensité de bande D (très graphitique) et l'Équation A.2 est plutôt utilisée pour l'étude des matériaux désordonnés (*i.e.* avec une bande D intense) [53, 155, 156]. Cançado *et al.* [157] ont proposé une relation similaire à l'Équation A.2 mais avec un coefficient de 16,6 (au lieu de 4,4) pour une longueur d'onde de 514,5 nm. Dans cet article, ils proposent différents coefficients de proportionnalité en fonction de la longueur d'onde du laser utilisé. Cançado *et al.* [157] concluent que la différence entre les coefficients de proportionnalité des relations donnant L_a provient des différentes distributions dans la taille des cristallites dans les échantillons utilisés pour formuler la relation: le XRD est plus sensible aux

grandes cristallites graphitiques (due à des effets d'interférence constructive) tandis que le Raman est plus sensible aux petites cristallites (due à des effets de résonance) [97]. En conséquence, pour un L_a moyen constant, différentes distributions de dimension des cristallites d'un échantillon engendrent une différence dans la constante de proportionnalité de l'Équation A.2.

Dans le cadre de cette thèse, nous avons déterminé que l'Équation A.2 est la meilleure approximation de L_a pour les NC typiques. Avec la méthodologie adoptée, nous obtenons une valeur de L_a autour de 2 nm pour les NC typique comme le N234 et le N330; ces valeurs sont représentatives des valeurs présentées dans la littérature [14]. Plusieurs IG ont été présentés dans la littérature: le Tableau A.3 présente un résumé des principales contributions et des principaux IG utilisés pour les matériaux carbonés dans la littérature.

Tableau A.3 : Principales contributions de la littérature à l'étude des matériaux carbonés par SR et indicateurs de graphitisation

Indices de graphitisation	Auteurs	Sommaire de la contribution
$L_a \propto (I_D/I_G)^{-1}$	Tuinstra et Koenig [152]	Le ratio des intensités (<i>i.e.</i> des hauteurs) des bandes D et G (respectivement, I_D et I_G) est inversement proportionnel au paramètre physique L_a (supporté par des mesures XRD, pour $L_a < 100$ nm).
$(I_D/I_G)^{-1}$	Lespades <i>et al.</i> [138]	Ils corrélient le ratio $(I_D/I_G)^{-1}$ avec L_a et d_{002} à partir de mesures de susceptibilité diamagnétique ⁷⁵ et de mesures XRD.
$L_a = 4,4 (I_D/I_G)^{-1}$	White et Knight [145]	Ils définissent la constante de proportionnalité dans la relation formulée par Tuinstra et Koenig : à 514,5 nm, ils obtiennent un coefficient de 4,4.
$L_a = 4,4 (I_D/I_G)^{-1}$	[153, 154]	Ils observent une grande incertitude reliée à l'utilisation de la relation formulée par White et Knight pour des cristallites avec $L_a < 5$ nm (en corrélation avec des mesures XRD)
$L_a \propto (A_D/A_G)^{-1}$	[53, 155, 156]	Ils utilisent le ratio des aires des bandes D (A_D) et G (A_G) dans la relation de Tuinstra et Koenig (avec le coefficient de White et Knight) afin d'évaluer le paramètre physique L_a et parfois d_{002} .
$L_a \propto (A_D/A_G)^{-1}$	[157]	Ils définissent de nouveaux coefficients de proportionnalité pour la relation utilisant le ratio des aires des bandes D et G (pour estimer L_a) pour différentes longueur d'onde. Cependant, les valeurs de L_a obtenues avec les différentes relations ne donnent pas la même valeur de L_a . À 514,5 nm, le coefficient est 16,6.

⁷⁵ Pour les matériaux graphitiques, la susceptibilité diamagnétique provient des électrons délocalisés dans les cycles aromatiques. Plus un matériau à un caractère graphitique élevé et plus sa susceptibilité diamagnétique est élevée.

$L_a \propto (I_D/I_G)^{-1}$	Ferrari <i>et al.</i> [97]	Cette relation est valide quand $L_a > 2$ nm (voir Figure A.7).
$L_a \propto (I_D/I_G)^{1/2}$	Ferrari <i>et al.</i> [97]	Cette relation est valide quand $L_a < 2$ nm (voir Figure A.7).
Δw_D	Sadezky <i>et al.</i> [136]	Δw_D (la largeur à mi hauteur de la bande D) est l'indice de graphitisation le plus pertinent pour comparer (classer) différents grades de noir de carbone et de suie.
$\Delta w_D, \Delta w_G$	Nakamura <i>et al.</i> [158]	Une relation linéaire est établie pour Δw_D et Δw_G (la largeur à mi hauteur de la bande G) en fonction de L_a (L_a est calculé en utilisant $L_a = 4,4*(A_D/A_G)^{-1}$)
$\Delta w_G, \Delta w_{2D}$	Lespades <i>et al.</i> [138]	Ils corrèlent aussi Δw_G et Δw_{2D} (la largeur à mi hauteur de la bande 2D) avec L_a et d_{002} (à partir de mesures de susceptibilité diamagnétique et de mesures XRD). En traçant les valeurs de Δw_{2D} en fonction Δw_G , ils obtiennent une trajectoire universelle de graphitisation pour tous les matériaux carbonés (voir la Figure A.6)
Δw_G	[159]	Il existe une relation entre Δw_G et d_{002} (mesuré par XRD) pour une certaine plage de Δw_G
w_G	Lespades <i>et al.</i> [138]	La position du pic G (w_G) est un indicateur de graphitisation important
w_G	Ferrari <i>et al.</i> [160]	La position du pic G (w_G) est dispersive pour le carbone amorphe et désordonné (pas pour le carbone graphitique)
Bande 2D	[135]	La forme de la bande 2D est fonction de la structure cristalline de l'échantillon et de L_a
Bande 2D	Ferrari <i>et al.</i> [97]	Pour $L_a < 2$ nm, la bande 2D se dégenère avec les bandes l'entourant pour former une bosse n'ayant pas une structure de pic bien définie ('small modulated bump').
	[139]	La forme et la position des pics de la bande 2D dépendent de l'organisation tridimensionnelle d'empilement des plans de graphène (voir la Figure A.8).
	[161]	Ils observent que les variations de la hauteur de la bande 2D par rapport à la bande à 2950 cm^{-1} et les variations de Δw_{2D} sont les meilleurs indicateurs de graphitisation pour suivre l'évolution de la cristallinité des échantillons.
	[162]	Les variations de la hauteur de la bande 2D par rapport à la bande à 2950 cm^{-1} est un bon indicateur pour différencier les grades des roches métamorphiques. La bande 2D est symétrique dans les roches à faible grade métamorphique et devient asymétrique dans les roches à haut grade métamorphique.
	[163]	Ils produisent une relation à partir de la bande 2D band et la bande à 2950 cm^{-1} pour estimer la température métamorphique maximale d'une roche avec une précision ± 50 °C.
	[164, 165]	L'intensité de la bande 2D est sensible à la structure et au degré de graphitisation
	[166]	La bande 2D est utilisée pour étudier la fracture à l'interphase dans les matériaux composites de fibres de carbone. La position de la bande dépend du rayon de courbure de la fibre et est le paramètre spectral le plus sensible.

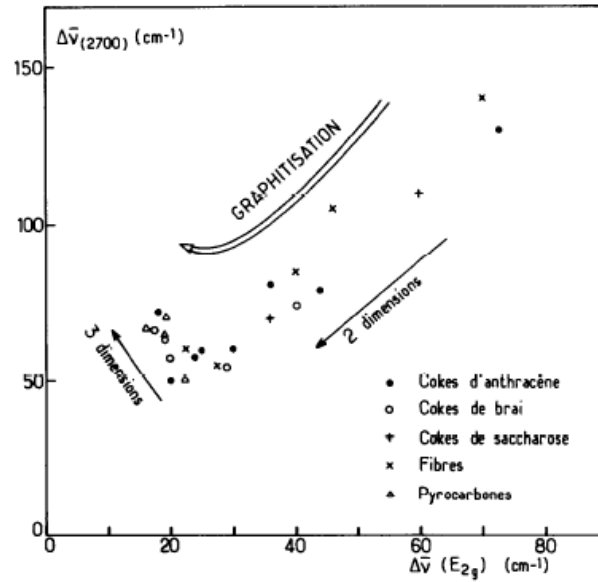


Figure A.6 : Trajectoire de graphitisation des matériaux carbonés (la largeur à mi-hauteur de la bande 2D en fonction de la largeur à mi-hauteur de la bande G) [138]

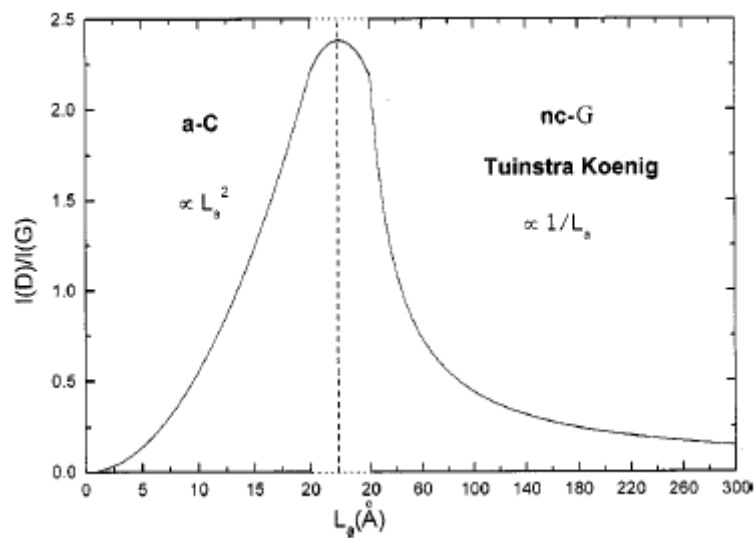


Figure A.7 : Le rapport des hauteurs de la bande D et de la bande G en fonction de L_a (deux régimes distincts) [97]

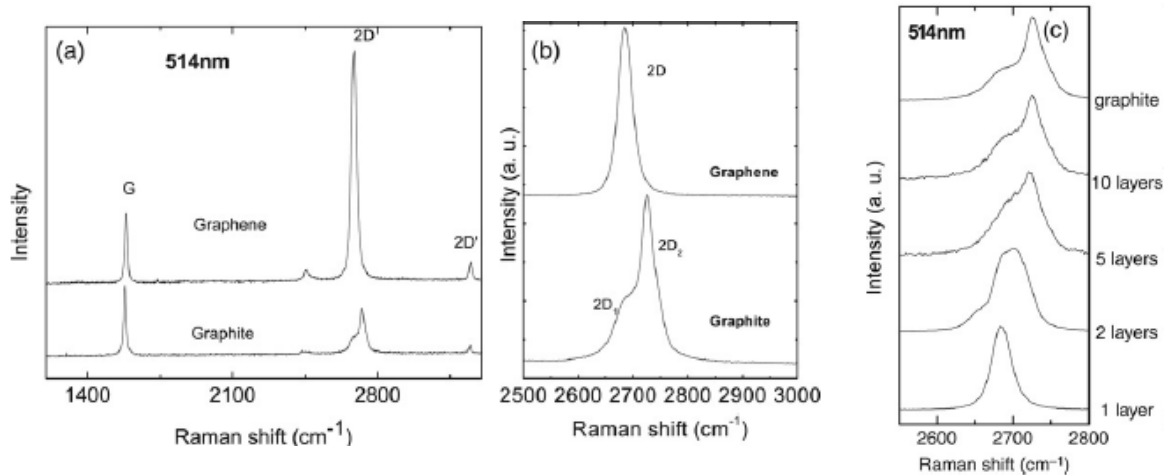


Figure A.8 : (a) et (b) Spectre Raman pour le graphite et le graphène et (c) variation de la forme et de la position de la bande 2D en fonction du nombre de plans empilés en ordre AB [167]

Une des limitations importantes du paramètre L_a dérivé par Raman est qu'il ne permet pas d'estimer la longueur d'un plan de graphène continu tortueux (ou d'une série de cristallites interconnectées), similairement à L_2 (voir la Section 1.2). Dans la Figure A.9, pour les 3 cas schématisés, la valeur de L_a obtenue par Raman sera similaire même si la longueur totale distordue varie; cependant, dans ces 3 cas, les largeurs à mi-hauteur des bandes Raman sont affectées (particulièrement, pour la bande 2D).

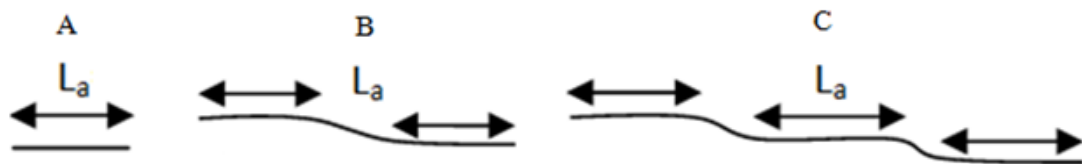


Figure A.9 : Schématisation (A) d'un petit plan de graphène droit, (B) de deux plans de graphène droits interconnectés et (C), de trois plans de graphène droits interconnectés

Suite aux récentes découvertes sur la synthèse de graphène [168-170], il a été observé que la forme et la position des sous-bandes de la bande 2D dépendent fortement de l'organisation en trois dimension des plans de graphène (voir la Figure A.8): à 514,5 nm, la bande 2D passe d'une bande symétrique pour un plan de graphène à une bande asymétrique lorsque le nombre de plan empilé dépasse 5-6 [137, 167]. Il existe toujours un débat dans la littérature sur la sensibilité de la bande 2D à l'ordre d'empilement AB

[171]. De plus, pour un plan de graphène (et contrairement au graphite), la bande 2D a une intensité supérieure à la bande G (par un facteur 4) [137, 167] (voir la Figure A.8). Lorsque le nombre de plans empilés augmente, l'intensité de la bande 2D diminue pour devenir plus faible que la bande G [137].

Certains autres matériaux carbonés montrent un comportement similaire, *i.e.* une intensité de la bande 2D plus intense que la bande G: les whiskers de graphite [141, 172] et les nanostructures graphitiques non planaires et courbées [173]. Parfois, l'intensité de la bande 2D peut être un ordre de grandeur plus élevée que celle de la bande G. Ce comportement particulier s'explique par la présence de courbure dans les plans de graphène. Pour expliquer ce comportement, Dong et al. [172] proposent que les défauts de courbure (ou les disclinations) engendrent une rotation de la zone de Brillouin (voir la Figure A.2) et la transforment, progressivement, d'un hexagone en un cercle. Les disclinations sont des défauts d'orientation cristalline qui génèrent de la tortuosité et de la courbure dans le plan de graphène [174, 175]. La présence des disclinations affecte aussi la densité d'état local des bandes électroniques et vibrationnelles [174, 176, 177]. L'effet de la courbure ou des disclinations est donc d'augmenter la probabilité d'interaction au bordure de la zone de Brillouin (au point K) en comparaison au centre de cette dernière (point Γ) et donc, d'augmenter l'intensité de la bande 2D par rapport à la bande G.

Pour un plan de graphène, l'intensité de la bande 2D est élevée (par rapport à la bande G) étant donné la présence de corrugations nanométriques [178]. Les corrugations sont des distorsions dans le plan graphitique qui ont typiquement une longueur d'onde caractéristiques entre 5 à 10 nm et une faible amplitude (de l'ordre du Å). En pratique, obtenir un long plan de graphène parfaitement droit est difficile voire impossible; les corrugations apparaissent pour minimiser l'énergie totale du plan (en l'absence des plans voisins). Quand plusieurs plans de graphène sont empilés, les plans voisins agissent de manière à atténuer les corrugations [179] et l'intensité de la bande 2D diminue par rapport à la bande G [137].

A.3 Introduction d'un nouvel indicateur de graphitisation L_{eq}

Une des problématiques majeurs en SR est de définir un nouvel IG pour estimer la longueur continue du plan de graphène (ou de la cristallite) incluant la tortuosité ou l'interconnexion de petits plans (voir la Figure A.9). Pour ce faire, dans cette section, un nouvel IG (L_{eq}) est proposé par l'auteur de cette thèse [96].

Tout d'abord, nous nous inspirons des travaux de Dong et al. [172, 180] pour introduire R_{Tor} , le ratio de tortuosité. R_{Tor} est le rapport entre le nombre de phonons générés en second ordre au point de symétrie K dans la zone de Brillouin ($2A_{2D}$) et le nombre de phonons générés en premier ordre au point de symétrie Γ au centre de la zone de Brillouin (A_G) :

$$R_{Tor} = D(\lambda) \cdot \left(\frac{2A_{2D}}{A_G} \right). \quad (A.3)$$

Dans l'Équation A.3, puisque R_{Tor} est une fonction de la bande 2D, alors R_{Tor} est aussi dispersif : un coefficient de normalisation $D(\lambda)$ qui dépend du laser utilisé est introduit. Dans le cadre de ce travail, afin de standardiser et de calibrer les valeurs de L_{eq} , nous avons utilisé un coefficient de 1 à 514,5 nm. Le facteur 2 dans l'Équation A.3 provient du fait que 2 phonons sont générés par chaque photon pour la bande 2D. Pour introduire l'IG le plus pertinent pour la caractérisation des matériaux partiellement graphités (avec courbure), nous devons faire le produit entre R_{Tor} (Équation A.3) et L_a (Équation A.2) : le résultat est présenté dans l'Équation A.4. L'IG résultant est L_{eq} , la longueur moyenne du plan de graphène (ou de cristallites) continue incluant les distorsions. L_{eq} a des unités de distance (comme L_a) et est une meilleure estimation du libre parcours moyen équivalent des phonons que L_a dans les nanostructures de carbone défectueuses. L_{eq} s'écrit :

$$\begin{aligned} L_{eq} &= R_{Tor} \cdot L_a = \left(\frac{2A_{2D}}{A_G} \right) \cdot 4,4 \left(\frac{A_G}{A_D} \right) \text{ nm} \\ L_{eq} &= 8,8 \left(\frac{A_{2D}}{A_D} \right) \text{ nm}. \end{aligned} \quad (A.4)$$

La Figure A.10.B schématise la différence entre L_{eq} et L_a pour une cristallite distordue. L_{eq} est un paramètre complémentaire à L_a et augmente le niveau de connaissance sur les nanostructures étudiées pour les nanomatériaux de carbone défectueux ou partiellement graphités. Nous croyons que le paramètre L_{eq} est plus important pour estimer les propriétés dynamiques des matériaux (transports d'électrons et de phonons).

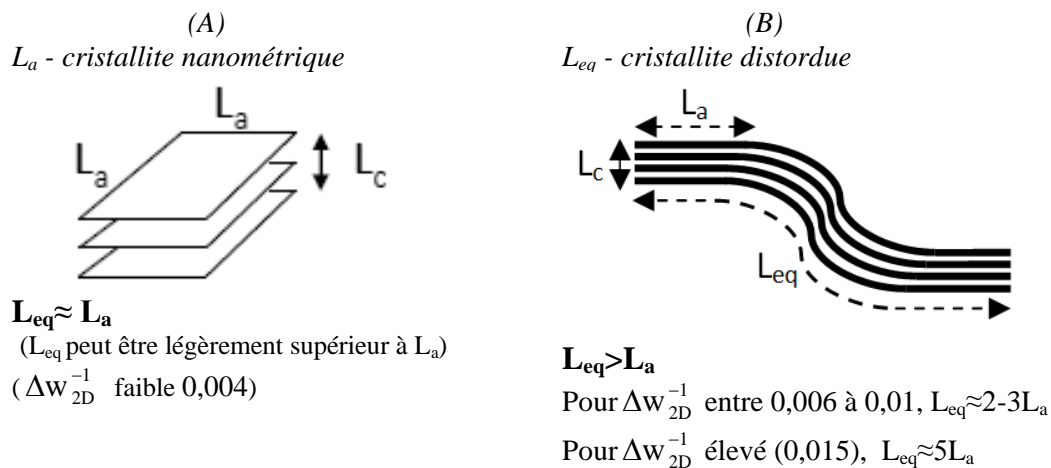


Figure A.10 : Schématisation, à gauche, d'une petite cristallite et à droite, d'une cristallite faiblement distordue

A.4 Démonstration de la validité du nouvel IG (L_{eq})

Due à la présence de courbure dans la nanostructure de carbone, le paramètre L_a est insuffisant pour la caractérisation des nanomatériaux carbonés; on doit aussi utiliser L_{eq} . Pour évaluer L_{eq} , on doit mesurer sur un spectre les bandes D, G et 2D dans le spectre Raman. Afin de valider l'utilité du paramètre L_{eq} , plusieurs nanomatériaux carbonés ont été étudiés par SR (à 514,5 nm) et par MET. Le Tableau A.4 présente les différents échantillons utilisés dans cette étude et donne les valeurs de la surface spécifique BET pour la majorité de ces échantillons.

Tableau A.4 : Nanostructures de carbone étudiées par SR et par MET

Échantillons	Production ou producteur	Surface spécifique BET (m ² /g)	Étiquettes
Tige de carbone vitreux	Alfa Aesar	Très faible	GCR
Noir d'acétylène	Alfa Aesar	80	ACB
Super P Li	Timcal	67	SPLi
Ensaco 350 G	Timcal	756	E350G
Printex XE2	Degussa	1014	PXE2
Ketjenblack EC-600JD	Akzo Nobel	1388	KJB
Black Pearl 2000	Cabot	1380	BP
Norit SX Ultra CAT 940921 (charbon activé)	Norit	Non mesurée mais élevée	Norit
Charbon activé (6-14 mesh 5-685A)	Fisher Scientific	Idem	AC
N234	Sid Richardson Carbon Company (SRCC)	112	N234
NC par plasma 1	NC produit par une torche inductive (ICP torch) à McGill	156	ICP10
NC par plasma 2	NC produit par une torche microonde (TIAGO) à INRS	242	S1 (GMS1)
NC par plasma 3	NC produit par une torche microonde (TIAGO) à INRS	165	S2 (GMS2)
NC par plasma 4 + 0.2 % wt d'acétate de fer	NC produit par une torche microonde (TIAGO) à INRS, traité sous NH ₃ à 1000°C pendant 5 (S3A), 30 (S3B) et 55 min (S3C)	378 (S3A), 597 (S3B), 640 (S3C)	S3 (200He-catalyseur)
Porphyries de fer graphitées [129] (C ₄₈ H ₃₆ ClFeN ₄ O ₄ d'Aldrich)	Produit à INRS par pyrolyse sous argon à 900°C pendant 10 min	310	Fe1 (FeTMPP)
Porphyries de fer graphitées	Échantillon Fe1 après 5 min de broyage mécanique	Non mesurée	Fe2
Porphyries de cobalt graphitées (C ₄₈ H ₃₆ CoN ₄ O ₄ d'Aldrich)	Produit à INRS par pyrolyse sous argon à 900°C pendant 20 min	Idem	Co1
Mélange de 50 % poids + 50 % poids de N330 (SRCC)	Produit à INRS par pyrolyse sous NH ₃ à 950°C pendant 5 min	Idem	Fe3

Parmi les échantillons présentés au Tableau A.4, nous retrouvons des grades de NC à faible graphitisation comme le N234 (qui est produit entre 1200°C à 1700°C) et des grades de NC plus graphitique comme l'ACB (qui est produit autour de 2500°C), différents grades de NC commerciaux (SPLi, E350G, PXE2, KJB, BP) et différents grades de NC produits par plasma (ICP10, S1, S2, S3). Pour les NC produits par plasma, deux torches ont été utilisées : une torche inductive à McGill [37] et la torche micro-onde (TIAGO) à INRS-EMT. L'échantillon S3 est un NC produit par plasma à INRS-EMT (échantillon 200He dans les conditions 'standards') qui a été soumis à une pyrolyse sous

ammoniac à 1000 °C pendant plusieurs minutes (voir Tableau A.4) après avoir été imprégné par 0,2 % poids de fer via l'adsorption d'acétate de fer. Des spectres Raman du carbone vitreux, de charbons activés et de matériaux carbonés issus de la pyrolyse de porphyrines (Fe1, Fe2, Fe3, Co1) ont aussi été mesurés. La Figure A.11 présente les spectres Raman obtenus à 514,5 nm, pour la majorité des échantillons du Tableau A.4.

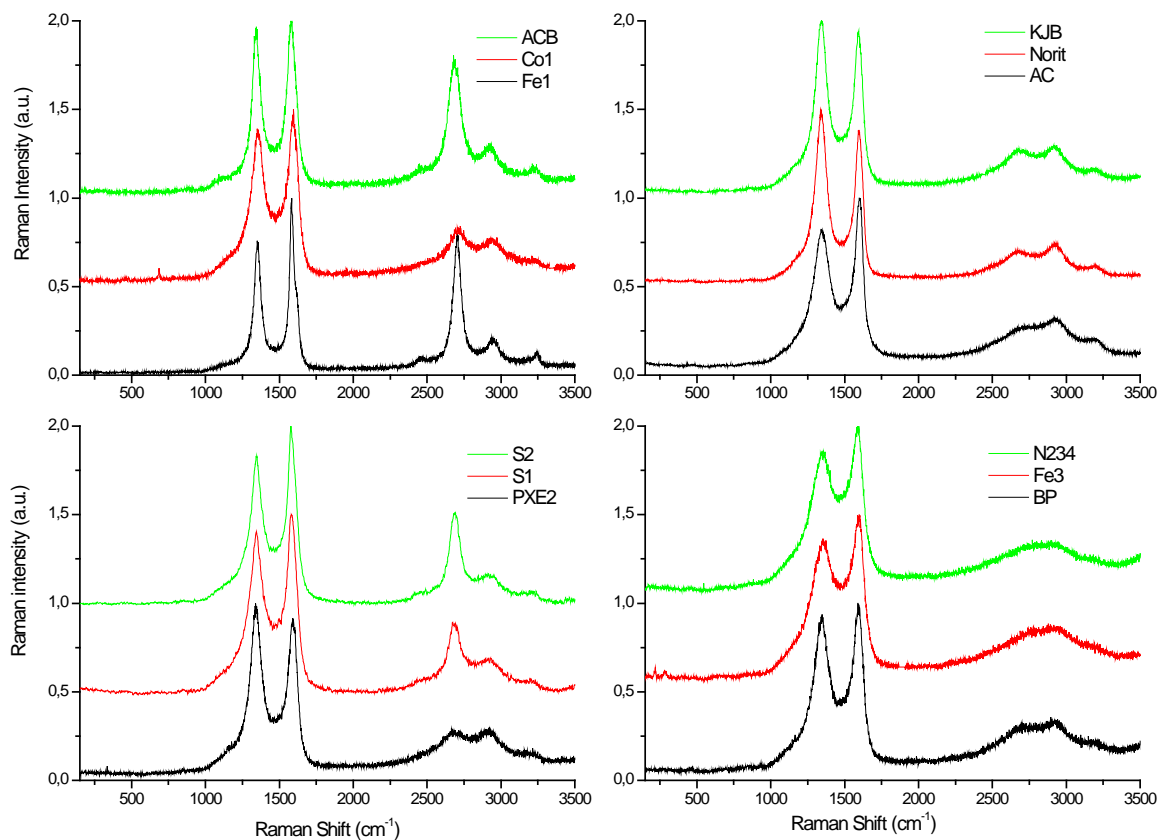


Figure A.11 : Les spectres Raman de différents échantillons à 514.5 nm [96]

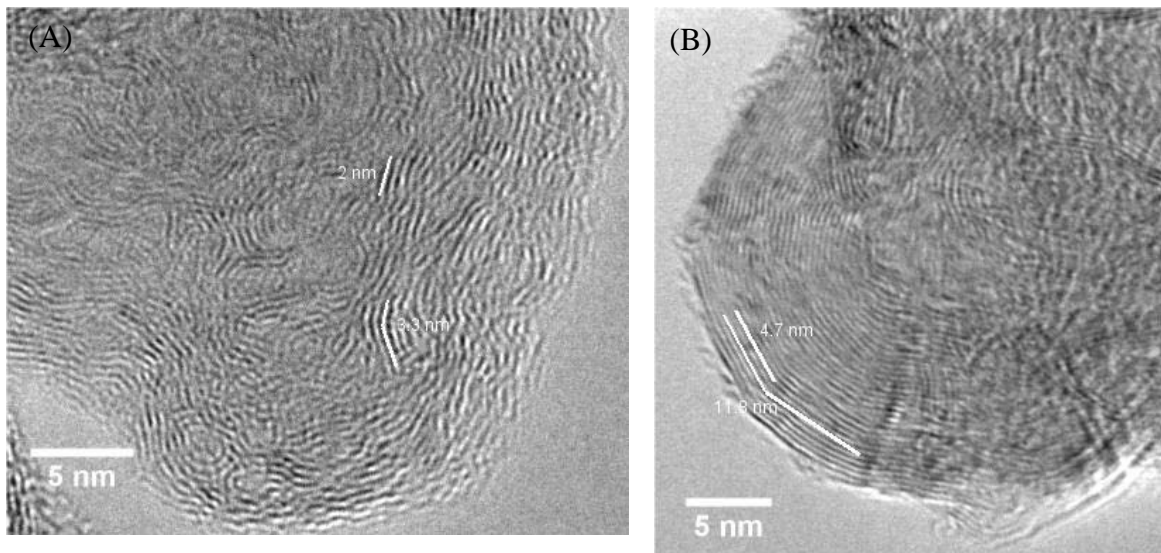
À partir des bandes de premier ordre (bandes G et D), il n'est pas évident de déterminer le bon indicateur de cristallinité ; pour tous les matériaux carbonés du Tableau A.4 (en excluant ICP 10), le paramètre L_a calculé à partir de l'Équation A.2 après déconvolution, varie entre 2 et 4,5 nm. Le spectre Raman du N234 est typique d'un NC à faible graphitisation (avec $L_a \approx L_{eq} \approx 2$ nm). Pour le N234, une valeur de L_a de 2 nm est généralement acceptée dans la littérature pour ce type de NC [18]. Les spectres Raman d'ACB et de Fe1 sont typique d'un matériau plus graphitique (et avec $L_{eq} > L_a$). Le

Tableau A.5 présente les valeurs de L_a et L_{eq} obtenues pour différents échantillons du Tableau A.4 (notées L_a -Raman et L_{eq} -Raman).

Tableau A.5 : Comparaison des paramètres L_a et L_{eq} issus du Raman et du MET

Échantillons	L_a -Raman (nm)	L_{eq} -Raman (nm)	L_a -TEM (nm)	L_{eq} -TEM (nm)
N234	2,0	2,2	2,0	3,3
SPLi	2,7	4,6	2,7	5,5
ACB	4,0	11,0	4,7	11,8
S3B	2,3	4,0	2,0	4,2
ICP10	9,2	44,9	-	-
PXE2	2,3	4,6	2,3	4,8
S2	3,0	5,5	2,7	5,7

Pour supporter la validité du nouvel indicateur de cristallinité (L_{eq}), la Figure A.12 présente une analyse MET à haute résolution (METHR) de la nanostructure de certains échantillons du Tableau A.5 (à l'exception d'ICP10). À partir de ces images, nous avons mesuré directement les paramètres L_a et L_{eq} (noté L_a -TEM et L_{eq} -TEM), voir les lignes superposées à ces images: les valeurs obtenues sont transcrites dans Tableau A.5.



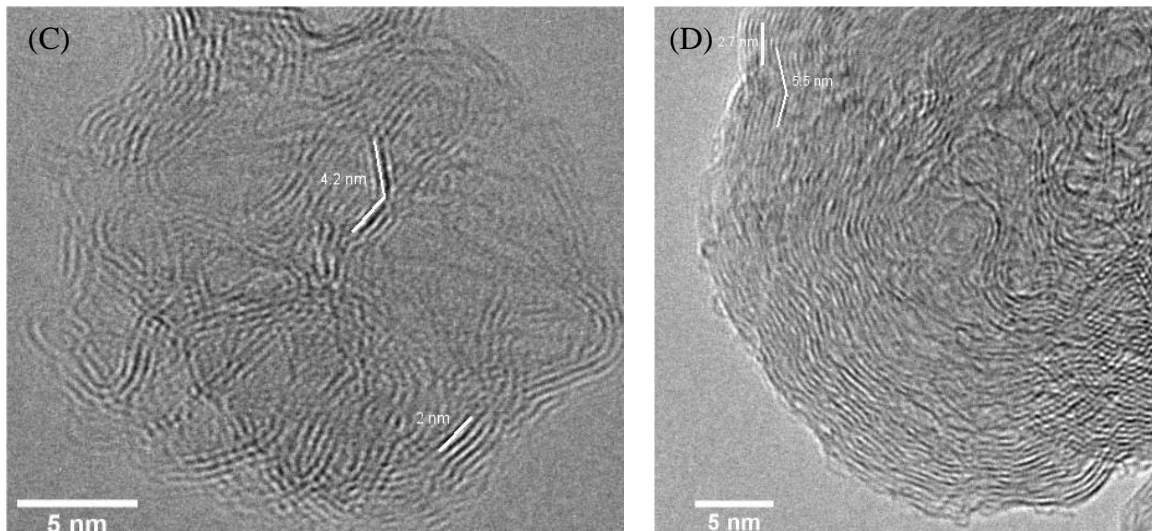


Figure A.12 : Analyse METHR d'une particule primaire (A) de N234, (B) d'ACB, (C) de S3B et (D) de SPLi

Dans le Tableau A.5, les évaluations directes de L_a et L_{eq} par TEM (L_a -TEM et L_{eq} -TEM) supportent les valeurs obtenues par Raman (L_a -Raman et L_{eq} -Raman): ces deux indicateurs correspondent à une réalité physique différente de la nanostructure des échantillons. Sur la Figure A.12.A, la PP de N234 est constituée d'une multitude de petites cristallites légèrement orientées les unes par rapport aux autres et enrobées dans une matrice de carbone amorphe. Les cristallites sont généralement droites et ont un faible niveau de tortuosité: pour N234, L_a -Raman \approx L_{eq} -Raman. Sur la Figure A.12.B, la PP d'ACB est constituée de longs segments droits de graphène bien interconnectés et enroulés. Pour ACB, L_{eq} -Raman \approx 3 L_a -Raman. Sur la Figure A12.C, la PP de S3B est constituée de long plans de graphène (ou de cristallites) avec beaucoup de courbure. Les dimensions des plans de graphène formant la PP varient grandement. Pour S3B, L_{eq} -Raman \approx 2 L_a -Raman. La PP de S3B est peu dense (faible contraste) puisqu'une bonne partie du matériel a été volatilisé lors de la pyrolyse sous NH_3 (voir le Tableau A.4). Sur la Figure A12.D, la PP de SPLi est constituée d'une multitude de segments de graphène plus ou moins droits (léger niveaux de courbure) et plus ou moins bien interconnectés qui sont organisés de manière concentrique: la PP semble constituée de long plans de graphène enroulés contenant une densité de défauts élevée. Pour SPLi, L_{eq} -Raman \approx 2 L_a -Raman. La Figure A.13 présente une série d'images METHR complémentaires.

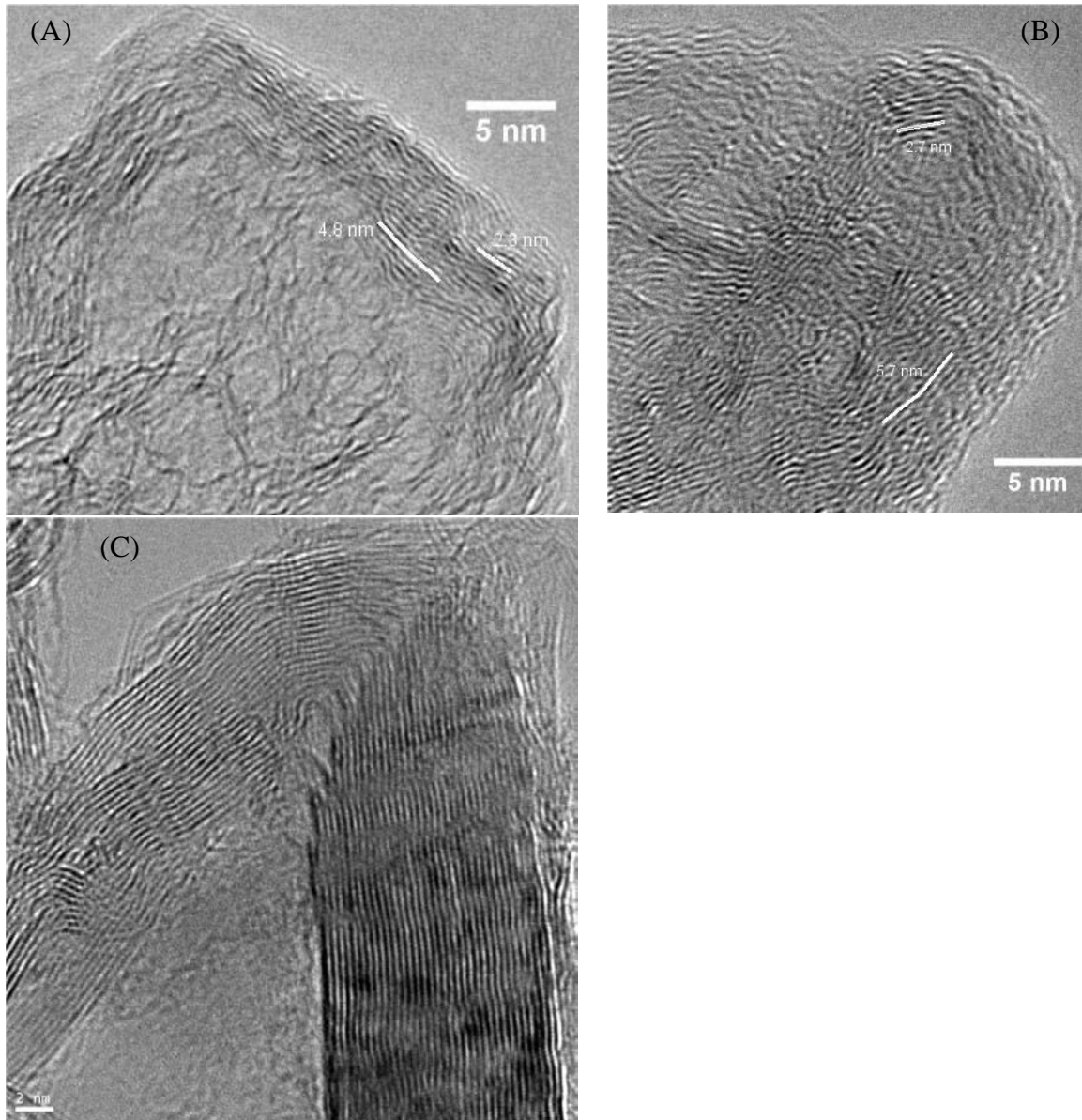


Figure A.13 : Analyse METHR (A) de PXE2, (B) de S2 et (C) de Fe1 (échelle=2 nm)

Sur la Figure A13.A, la PP de PXE2 est constituée de rubans enroulés distordus contenant une grande densité de défauts aux interconnexions: la PP a un cœur moins dense que la périphérie. La PP de PXE2 est poreuse et peu dense (haute surface spécifique). Pour PXE2, $L_{eq} - Raman \approx 2 L_a - Raman$ (voir Tableau A.5). Sur la Figure A13.B, la PP de S2 est constituée d'un réseau complexe de plans de graphène droits et courbés : sur d'autres images MET (voir la Figure 5.7.B de la Section 5.3), plusieurs porosités fermées sont observées. Pour S2, $L_{eq} - Raman \approx 2 L_a - Raman$ (voir Tableau A.5). Sur la Figure A13.C,

une portion à haute graphitisation de l'échantillon Fe1, la présence d'un domaine graphitique de forme pyramidale est observée. Fe1 possède localement (puisqu'il est inhomogène) une organisation graphitique exceptionnelle par rapport aux autres échantillons de cette étude. Sur la Figure A.11, la position de la bande 2D est à une fréquence supérieure pour Fe1 comparée aux autres échantillons: l'ordre tridimensionnel est meilleur localement pour Fe1 (voir la Figure A.8). Pour une portion hautement graphitique de Fe1, L_a -Raman= 3,4 nm et L_{eq} -Raman= 10,8 nm, tandis que pour une portion faiblement graphitique, L_a -Raman= 2,5 nm et L_{eq} -Raman= 4,0 nm.

L'importance du paramètre L_{eq} est grande puisqu'il complète l'information donnée par L_a . Pour certains échantillons très graphitique, L_{eq} peut être plus de 5 fois la valeur de L_a (par exemple pour ICP 10).

A.5 L'utilisation de plusieurs indicateurs de graphitisation pour étudier les nanomatériaux carbonés

Pour obtenir un maximum d'information provenant du spectre Raman pour caractériser un nanomatériau graphitique, il est essentiel d'utiliser différents IG en synergie les uns avec les autres. Les IG les plus populaires pour les nanomatériaux carbonés sont L_a , L_{eq} , Δw_{2D}^{-1} , w_{2D} , Δw_D^{-1} et Δw_G^{-1} . Normalement, w_{2D} est utilisé pour caractériser l'ordre tridimensionnel des cristallites (voir la Figure A.8). Dans certains cas, le choix des IG utilisés dépend du type de matériaux à l'étude : par exemple, lorsque L_a devient très grand, Δw_G^{-1} peut être utilisé pour estimer L_a et d_{002} [159].

Dans le cadre de cette thèse, les paramètres les plus utilisés sont L_{eq} , Δw_{2D}^{-1} , et Δw_D^{-1} . Pour utiliser ces IG en synergie, il devient utile de les tracer sur un graphique: pour ce faire, 2 IG sont positionnés en abscisse et en ordonné. La Figure A.14 présente L_{eq} vs Δw_{2D}^{-1} , la longueur moyenne des cristallites (ou plans de graphène) continues incluant les distorsions en fonction de la qualité cristalline à la courbure ou à l'interconnexion. La Figure A.15 présente L_{eq} vs Δw_D^{-1} , la longueur moyenne des cristallites (ou plans de graphène) continues incluant les distorsions en fonction de la qualité cristalline aux défauts (défauts dans le plan, bordures des cristallites...).

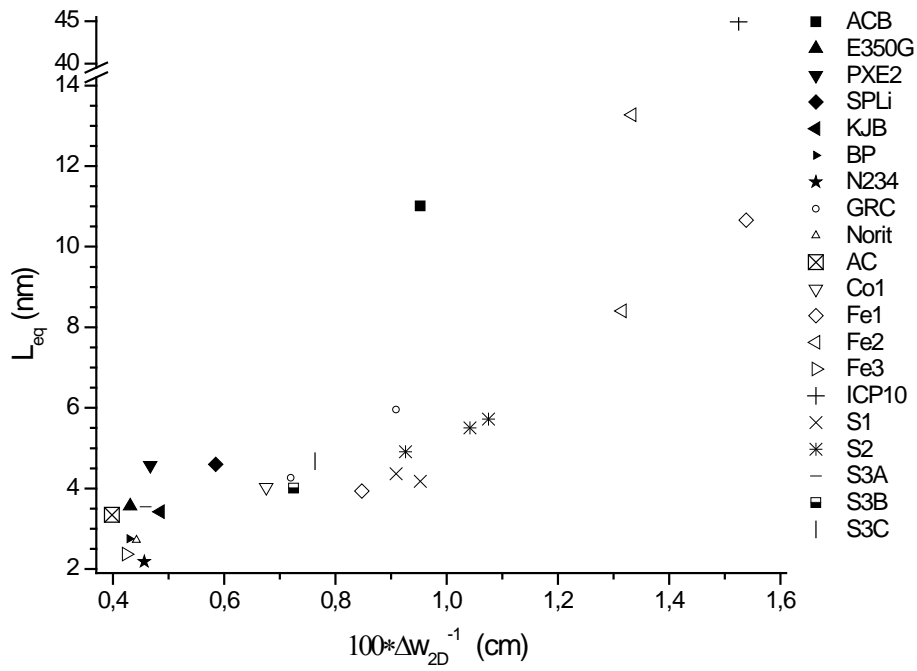


Figure A.14 : Classification des indicateurs de graphitisation: L_{eq} en fonction de Δw_{2D}^{-1}

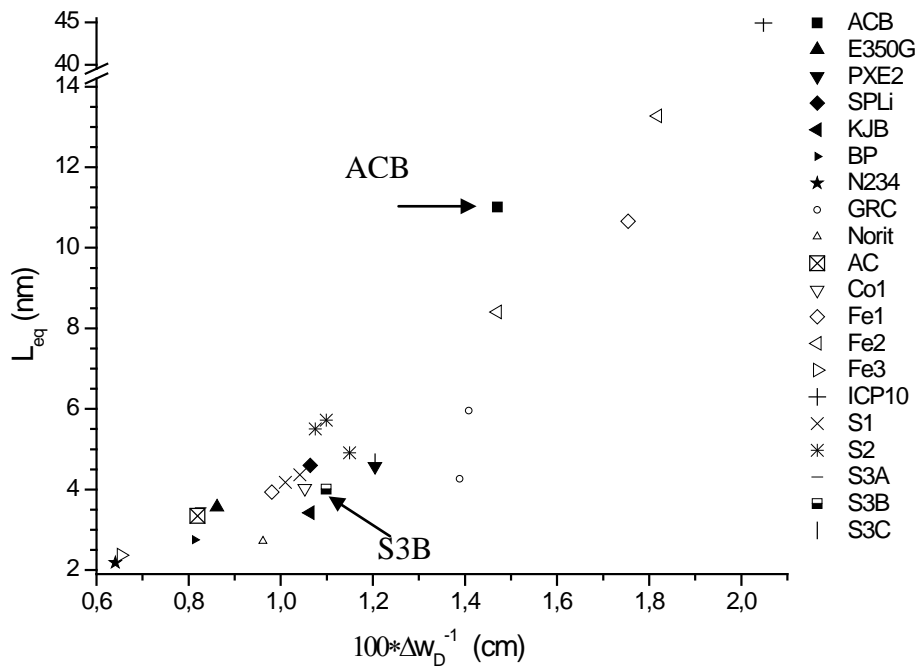


Figure A.15 : Classification des indicateurs de graphitisation: L_{eq} en fonction de Δw_D^{-1}

Les Figures A.14 et A.15 présentent les classifications des échantillons du Tableau A.4: la position de chaque point dépend de la nanostructure de l'échantillon. Pour ces 2 classifications, les directions de graphitisation sont données par le sens positif des axes X et Y. Dans les Figures A.14 et A.15, une brisure dans l'axe des Y (l'ordonnée) est présente. Cette brisure provient du fait que l'échantillon ICP10 (produit à McGill [37]) montre une graphitisation extraordinaire comparativement à tous les autres échantillons du Tableau A.4: ICP10 montre simultanément des valeurs de L_{eq} , L_a , Δw_{2D}^{-1} et Δw_D^{-1} élevées. ICP10 (produit à McGill) ressemble au NC de haute graphitisation produit par Moreno [43] (les feuillets graphitiques froissés, voir Section 4.2.2). Dans les Figures A.14 et A.15, pour certains échantillons, il y a plus d'un point tracé; ceci souligne le fait que ces échantillons sont inhomogènes. En général, les échantillons de haute cristallinité sont plus inhomogènes que les échantillons très désordonnés.

Dans les Figures A.14 et A.15, les échantillons sont localisés dans une bande délimitée à l'extrême inférieur gauche par les NC désordonnés (comme le N234 et Fe3) et à l'extrême supérieure droite, par les échantillons possédant la cristallinité la plus élevée du Tableau A.4 (ICP, ACB, Fe1, Fe2). Dans la Figure A.14, tous les noirs de spécialité (sauf SPLi et ACB) montrent une valeur très faible de Δw_{2D}^{-1} : ils sont donc regroupés dans le coin inférieur gauche dans cette classification. Pour ces NC, la concentration de défauts est élevée à la courbure et à l'interconnexion des plans de graphène (ou des cristallites) entraînant une qualité cristalline locale faible. SPLi et ACB sont les seuls noirs de spécialité à montrer une valeur de Δw_{2D}^{-1} plus élevée: ACB montre la valeur la plus élevée. Les NC produits par plasma (S1, S2, S3, et ICP10) montrent une valeur de Δw_{2D}^{-1} beaucoup plus élevée par rapport aux NC commerciaux (à l'exception d'ACB): S1, S2, S3 et ICP10 possèdent une qualité cristalline plus élevée à la courbure (ou à l'interconnexion) des plans de graphène (ou des cristallites). La torche TIAGO favorise la présence de plans de graphène courbés: les plans courbés sont générés à haute température dans le plasma (voir la Section 1.1) et ressemblent parfois à des structures fulleréniques.

Il est intéressant d'utiliser les Figures A.14 et A.15 pour suivre une réaction étape par étape pour un nanomatériau carboné: prenons par exemple l'échantillon S3.

L'échantillon S3 est un NC produit par plasma qui a été soumis à une pyrolyse sous NH_3 à 1000 °C pendant 5 (S3A), 30 (S3B) et 55 min (S3C) après avoir été imprégné de 0,2 % poids de fer à partir d'acétate de fer. Pour les échantillons S3A, S3B et S3C, pendant que L_a est constant en fonction du temps de pyrolyse, L_{eq} augmente légèrement et Δw_{2D}^{-1} et Δw_D^{-1} augmentent significativement. À l'aide des Figures A.14 et A.15 et A.12.C, on conclut que NH_3 attaque premièrement le carbone plus désordonné et les sites plus réactifs afin de laisser une ossature graphitique de meilleure qualité cristalline (avec des PP moins denses): la pyrolyse sous NH_3 augmente la qualité cristallite aux défauts (comme les bordures) et aux points de courbure et d'interconnexion.

Sur les Figures A.14 et A.15, PXE2 possède une valeur de Δw_D^{-1} élevée et une valeur de Δw_{2D}^{-1} faible. Ces résultats supportent les observations MET (voir Figure A.12.A): la PP est formée par un enroulement concentrique de rubans ou de coquilles graphitiques contenant une grande densité de défauts aux interconnexions des petits segments droits mais ayant une bonne qualité cristalline dans les segments droits. Une discussion similaire est valable aussi pour KJB et E350G mais n'est pas présentée ici.

Il est important de noter que la méthodologie présentée dans cet appendice est applicable à d'autres nanomatériaux de carbone : comme les fibres de carbone, les nanomurs (ou 'nanowalls'), les nanotubes multi-parois et mono-paroi et d'autres... Cependant, la signification physique des IG peut changer pour différents matériaux. Il est important de noter que la nature résonante des processus Raman pour les nanostructures de carbones entraîne une grande incertitude lors de l'interprétation des spectres pour des échantillons inhomogènes: la diffusion Raman pondère davantage les petites cristallites que les grosses (voir la Figure A.7). Pour un matériau inhomogène, les petites cristallites contribuent davantage à la bande D tandis que les grosses contribuent davantage à la bande 2D. Il est toujours préférable d'augmenter le nombre d'outils de caractérisation pour optimiser la compréhension des nanostructures à l'étude.

Appendice B: Synthèse des catalyseurs non-nobles et procédure pour les mesures électrochimiques

B.1 Synthèse des catalyseurs non-nobles

Dans cette section, nous présentons la procédure standard utilisée par l'équipe du professeur J.P. Dodelet pour la synthèse des catalyseurs non-nobles à base de fer [10, 55, 127].

B.1.1 Adsorption de l'acétate de fer

Pour adsorber l'acétate de fer sur le NC, nous mesurons la masse requise d'acétate (m_{FeAc}), afin d'obtenir une concentration massique (x) de 0,2 % poids de fer par rapport au carbone pour une masse donnée de NC (m_{NC}), avec l'Équation B.1:

$$m_{\text{FeAc}} \cdot t(1-x)/x = m_{\text{NC}}, \quad (\text{B.1})$$

où $t=0.3212$ est la masse de fer dans l'acétate de fer et $x=2 \cdot 10^{-3}$ (*i.e.* 0,2 % poids de fer). L'adsorption de l'acétate de fer sur le NC se fait en milieu aqueux: typiquement dans 100-120 mL d'eau. Au besoin, quelques gouttes d'éthanol sont ajoutées afin de faciliter la dispersion du NC dans la solution. Le tout est mélangé pendant plus de 2 h à l'aide d'un brasseur magnétique; un bécher contenant la solution de NC et de précurseur de fer est placé sur une plaque chauffante et la solution est évaporée progressivement. Pour finaliser le séchage du NC, le bécher est placé dans un four à près de 80 °C pour plusieurs heures (pour la nuit). La poudre résultante est par la suite récupérée (en grattant les parois du bécher) et est homogénéisée à l'aide d'un mortier.

B.1.2 Activation thermique du catalyseur

Suite à l'adsorption, la masse du NC+acétate de fer (m_i) est placée dans un bateau de quartz qui est inséré dans un tube de quartz en amont d'un four cylindrique (de marque Thermcraft) qui entoure le tube. Après une purge sous argon (1000 sccm pendant 30

min), le tube de quartz est chauffé lentement pour atteindre la température désirée⁷⁶ pendant plus de 100 min sous un mélange Ar/H₂ (1000 sccm/100 sccm): la zone chaude a une longueur d'environ 40 cm, le bateau est gardé dans une zone froide. Lorsque la température adéquate est atteinte, un débit de 2000 sccm de NH₃ est inséré 20 min préalablement au début du traitement. Le traitement débute lors de l'introduction du bateau⁷⁷ dans la zone chaude du tube en quartz qui se fait en 3 étapes de 30 secondes chacune afin de ne pas créer de convection qui modifiera la température locale. À la fin d'un temps donné, le tube de quartz est rapidement extrait du four cylindrique et est laissé pour refroidir sous NH₃ pendant 10 min et sous Ar pendant encore 10 min. La masse finale du catalyseur est mesurée (m_f) et la perte de masse (W) est calculé avec l'Équation B.2:

$$W = 100 \cdot (m_i - m_f) / m_i . \quad (\text{B.2})$$

B.2 Procédure pour les mesures électrochimiques

B.2.1 La méthode de l'électrode à disque tournant

La méthode de l'électrode à disque tournant (RDE 'pour rotary disk electrode') permet de mesurer l'activité catalytique rapidement: les mesures RDE permettent d'estimer les activités en pile tout en étant plus rapides. Les mesures de RDE sont effectuées dans une solution H₂SO₄ (pH≈1) saturée en O₂ à la température ambiante. Dans les mesures RDE, le potentiel de réduction de l'oxygène est mesuré pour une électrode de catalyseur en référence à une seconde électrode: pour obtenir un potentiel de réduction (V_{pr}), l'électrode est gardé stationnaire (sans rotation). On obtient alors une activité catalytique exprimée en terme de V_{pr} (vs. SCE pour 'standard calomel electrode'). Pour obtenir le V_{pr}, l'appareil de mesure balaie avec une fréquence de 10mV/sec les potentiels de -0,25 à 0,75 V vs SCE: le V_{pr} est obtenu quand le courant de réduction de l'oxygène est maximal (pic de réduction). Pour les mesures de V_{pr}, quatre cycles ou quatre voltammogrammes

⁷⁶ Les températures de synthèse utilisée dans cette thèse varient entre 900°C et 1000°C.

⁷⁷ On utilise un aimant et un tube magnétique contenant un aimant pour positionner le bateau au bon endroit dans le tube de quartz.

sont mesurés par électrode et 3 électrodes différentes sont testées: la moyenne de la moyenne des deux derniers cycles pour chaque électrode est calculée ainsi que l'erreur associée. Le V_{pr} (sans rotation de l'électrode) est corrélé expérimentalement et théoriquement avec la densité de courant d'échange de la réaction de réduction de l'oxygène dans une PEMFC. Théoriquement, la position du pic de réduction est une fonction logarithmique de la densité de courant d'échange.

Dans les mesures RDE, une seconde mesure de l'activité catalytique est obtenue en faisant tourner l'électrode : on obtient ainsi le courant cinétique à un potentiel donné et le courant de saturation.

Pour obtenir les mesures RDE, une encre de catalyseur est préparée et est déposée sur une électrode de carbone vitreux ($0,2 \text{ cm}^2$ ou $4,57 \text{ mm}$ de diamètre). L'encre de catalyseur est formée par 10 mg de catalyseur + $95 \text{ }\mu\text{L}$ d'une solution de 5% poids de Nafion[®] (Aldrich) + $350 \text{ }\mu\text{L}$ d'éthanol. L'homogénéisation de l'encre est effectuée pendant $30\text{-}60 \text{ min}$ à l'aide d'ultrasons et d'un brasseur rotatif mécanique. Pour former l'électrode, $7 \text{ }\mu\text{L}$ d'encre est déposée sur l'électrode de carbone vitreux: une concentration de $0,8 \text{ mg/cm}^2$ de catalyseur est obtenue. L'encre doit être séchée adéquatement afin de former une électrode ayant une surface lisse. L'appareil pour les mesures RDE est un Pine potentiostat, Model AFCBP1 contrôlé par un ordinateur (avec le programme Pine 2.8.0). Une électrode de platine est utilisé comme contre électrode et une électrode de calomel saturée comme référence ($0,241 \text{ V}$ par rapport à l'hydrogène).

B.2.2 La méthode de l'électrode à disque tournant à anneau

La méthode de l'électrode à disque tournant à anneau (ou RRDE pour 'rotating ring disk electrode') permet d'estimer le pourcentage de production de peroxyde⁷⁸ ($\% \text{ H}_2\text{O}_2$) d'un catalyseur. Pour la mesure RDDE, une électrode de catalyseur à partir de $7 \text{ }\mu\text{L}$ de la même encre décrite précédemment est déposée sur une électrode en carbone vitreux et insérée dans une solution de H_2SO_4 ($\text{pH}\approx 1$) saturée en oxygène. En RDDE, un anneau⁷⁹ de platine entoure l'électrode-disque. Pour la RDDE, une électrode de référence de

⁷⁸ Dans une pile à combustible, la réaction concurrente et indésirable à la production d'eau (réaction à 4 électrons) est la production de peroxyde H_2O_2 .

⁷⁹ L'anneau a des diamètres interne et externe respectivement de $4,92\text{mm}$ et $5,38\text{mm}$.

calomel saturée et une contre-électrode de platine sont aussi utilisées. Comme l'anneau de platine a tendance à se contaminer, avant chaque mesure, il est activé⁸⁰ en cyclant pendant 5 min à une fréquence de 50 mV/s pour une plage de potentiel de -0,3 V vs SCE (le seuil pour l'évolution de H₂) à 1,2 V vs SCE (le seuil pour l'évolution de O₂). Lors des mesures, l'électrode tourne avec une fréquence de 200 tours par min pour assurer un flux laminaire de réactifs à la surface de l'électrode de catalyseur. Pour le disque, la voltammométrie⁸¹ est effectuée entre 0,8 et -0,3 V vs SCE et le potentiel de l'anneau est laissé constant à 1,1 V vs SCE (valeur à laquelle la fraction de H₂O₂ produite au disque est ré-oxydée en condition de diffusion contrôlée). L'efficacité de collection (N) mesurée de l'électrode est 0,2. La fréquence de balayage est fixée à 5 mV.s⁻¹. Après ce premier scan, la solution de H₂SO₄ est saturée avec N₂ et la même procédure de mesure est répétée pour obtenir le courant capacitif. Le courant Faradique est calculé en soustrayant le courant capacitif. Le taux de production de peroxyde (% H₂O₂) est ensuite calculé [10] :

$$\% \text{H}_2\text{O}_2 = 100 \cdot \frac{2 \cdot I_r / N}{I_d + I_r / N}, \quad (\text{B.3})$$

où I_d et I_r sont respectivement le courant Faradique au disque et à l'anneau.

B.2.3 Les mesures en pile : les courbes de polarisation

Une courbe de polarisation donne le potentiel aux bornes de la pile en fonction du courant débité par cette dernière. Pour obtenir les courbes de polarisation, les catalyseurs sont testés avec un banc d'essai de pile à combustible comprenant un assemblage membrane-électrode avec une électrode de 1 cm². Les essais en pile permettent de mesurer l'activité catalytique pour la réduction de l'oxygène ainsi que la stabilité du catalyseur pendant plusieurs heures. Pour mesurer l'activité, une première courbe de polarisation est obtenue. Pour mesurer la stabilité, plusieurs courbes de polarisation à des temps différents sont mesurées. Pour les mesures en piles, une électrode est préparée à partir d'une encre composée du catalyseur et de Nafion[®] (rapport massique de catalyseur/Nafion de 1/1,5).

⁸⁰ Cette opération d'activation est effectuée avant toute mesure RDDE sous O₂ ou N₂.

⁸¹ Mesure du courant en fonction du potentiel

L'électrode contient 1 mg de catalyseur (par cm²) qui est déposé (et séché) sur un papier carbone d'E-Tek (couche de diffusion). Après le séchage de l'encre, l'assemblage électrode-membrane est pressé et les gaz réactifs sont insérés du côté anode et cathode pour mesurer les courbes de polarisation. Pour un test en pile complet (mesure de l'activité et de la stabilité sur 2 jours), la procédure suivante est utilisée:

Jour 1 :

1. 1^{ère} courbe de polarisation (**pour mesurer l'activité**)
2. Potentiel en circuit ouvert (OCP, pour 'open circuit potentiel') 15 min
3. Mesure de l'impédance (EIS pour 'Electrochemical Impedance Spectroscopy') à OCP (**pour corriger les pertes de la membrane**)
4. Polarisation à 500 mV 1h (**pour mesurer la stabilité**)
5. OCP 15 min
6. 2^{ème} courbe de polarisation
7. OCP 15 min
8. 2^{ème} EIS à OCP
9. 2^{ème} polarisation à 500 mV 5 h
10. OCP 15 min
11. 3^{ème} courbe de polarisation
12. OCP 15 min
13. 3^{ème} EIS à OCP
14. 3^{ème} polarisation 500 mV 5 h
15. OCP 15 min
16. 4^{ème} courbe de polarisation
17. OCP 15 min
18. 4^{ème} EIS à OCP
19. 5^{ème} courbe de polarisation

Jour 2 :

20. 6^{ème} courbe de polarisation
21. OCP 15 min
22. 5^{ème} EIS à OCP
23. 4^{ème} Polarisation à 500 mV 1 h
24. OCP 15 min
25. 7^{ème} courbe de polarisation
26. OCP 15 min
27. 6^{ème} EIS à OCP
28. 7^{ème} polarisation à 500 mV 5 h

Les valeurs obtenues dans les tests en pile doivent être corrigées de manière à tenir en compte des pertes d'impédance (communément appelé corrections IR)⁸² dans la membrane de Nafion (mesure d'impédance). L'appareil utilisé pour les tests en pile est de marque Globetech et la température de fonctionnement de la pile est de 80 °C. Les débits de gaz respectivement à la cathode et à l'anode sont O₂ à 259 sccm (humidifié à 90 °C) et H₂ à 316 sccm (humidifié à 105 °C). La pression d'entrée à la cathode et à l'anode est de 15 psig.

⁸² Cette correction est effectuée suite à la mesure de la résistivité de la membrane par la méthode de l'impédance (méthode du demi-cercle) qui utilise une excitation électrique alternative.

Liste des références

- [1] http://www.astm.org/SNEWS/DECEMBER_2006/melsom_dec06.html.
- [2] http://www.carbon-black.org/what_is.html.
- [3] *Carbon Black User's guide Safety Health & Environmental Information* <http://www.carbon-black.org/carbonblackuserguide.pdf> International Carbon Black Association, 2004.
- [4] P.N. Ross et H. Sokol, *The corrosion of carbon black anodes in alkaline electrolyte*. J. Electrochem. Soc.: Electrochemical science and technology, 1984. **131**: p. 1742-1750.
- [5] S. Litster et G. McLean, *PEMFC fuel cell electrodes*. Journal of Power Source, 2004. **130**: p. 61-76.
- [6] K.W. Leitner, M. Winter, et J.O. Besenhard, *Composite supercapacitor electrodes*. J Solid State Electrochem, 2003. **8**: p. 15-16.
- [7] O. Barbieri, M. Hahn, A. Herzog, et R. Kötz, *Capacitance limits of high surface area activated carbons for double layer capacitors*. Carbon, 2005. **43**: p. 1303-1310.
- [8] <http://www.carbonblack.jp/en/cb/youto.html>.
- [9] J.P. Reboul, P. Malacan, A. Toureille, S. Hadjri-Mebarki, et P. Merle, *Phénomènes de piézoconductivité dans les composites polymère-noir de carbone. Application aux capteurs*. Revue de physique appliquée 1990. **25**: p. 347-352.
- [10] J. Herranz, M. Lefèvre, N. Larouche, B. Stansfield, et J.-P. Dodelet, *Step-by-Step Synthesis of Non-Noble Metal Electrocatalysts for O₂ Reduction under Proton Exchange Membrane Fuel Cell Conditions*. J. Phys. Chem. C 2007. **111**: p. 19033-19042.
- [11] J.P. Borra, *Nucleation and aerosol processing in atmospheric pressure electrical discharges : powders production, coatings and filtration*. J. Phys. D: Appl. Phys., 2006. **39**: p. R19-R54.
- [12] X.Y. Liu, *New understandings for three-dimensional nucleation (1)*. Surface Review and Letters, 2001. **8**: p. 415-422.
- [13] K.S. Bolouri et J. Amouroux, *Reactor Design and Energy Concepts for a Plasma Process of Acetylene Black Production*. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 1986. **6**: p. 335-348.
- [14] J.-B. Donnet, R.C. Bansal, et M.-J. Wang, eds. *Carbon Black, second edition*. 1993, Marcel Dekker Inc.: New York.
- [15] K.-H. Homann, *Fullerenes and soot formation- new pathways to large particles in flame*. Angew. Chem. Int. Ed. , 1998. **37**: p. 2434-2451.
- [16] R.D. Heidenreich, W.M. Hess, et L.L. Ban, *A test object and criteria for high resolution electron microscopy*. J. Appl. Cryst., 1968. **1**: p. 1-19.
- [17] J. Bayer et S. Ergun, *An X-ray study of carbon blacks produced from coals*. Carbon, 1967. **5**: p. 107-108.
- [18] J.-B. Donnet, *Fifty year of research and progress on carbon black*. Carbon, 1994. **32**: p. 1305-1310.

- [19] X. Bourrat, *Contribution à l'étude de la croissance du carbone en phase vapeur (Etude des noirs conducteurs par microscopie électronique, RPE et modélisation fractale)*. 1987.
- [20] L. Fulcheri, Y. Schwob, et G. Flamant, *Comparison between new carbon nanostructures produced by plasma with industrial carbon black grades*. J. Phys. III, France, 1997. **7**: p. 491-503.
- [21] M. Moreno, *Synthèse en phase gazeuse de nanoparticules de carbone par plasma hors équilibre*, in *Science énergétique* 2006.
- [22] J. Gonzalez-Aguilar, M. Moreno, et L. Fulcheri, *Carbon nanostructures production by gas-phase plasma processes at atmospheric pressure*. J. Phys. D: Appl. Phys., 2007. **40**: p. 2361–2374.
- [23] J.R. Rose, *Process of and apparatus apparatus for producing carbon and gaseous fuel*. 1920, : brevet US # 1,352,085
- [24] D. Gardner, *Production of carbon by electrical discharge*. 1951: brevet US # 2,572,851.
- [25] C. Sheer et S. Korman, *Production of carbon black*. 1961: brevet US # 3,009,783.
- [26] H.K. Orbach, *Production of carbon black*. 1966: brevet US # 3,288,696.
- [27] M.E. Jordan, *Method for producing carbon black*. 1967: brevet US # 3,331,664.
- [28] M.E. Jordan et H.M. Cole, *Carbon black product and method of preparation thereof*. 1967: brevet US # 3,342,554.
- [29] M.E. Jordan, *the production of highly amorphous carbon black* 1969: brevet US # 3,431,074.
- [30] B.F. Latham, *B.F. Latham*. 1967: brevet US # 3,344,051.
- [31] V.F. Surovikin, V. Sazhin, M.I. Romanov, et N.K. Korenyak, *Process for production of carbon black*. 1978: brevet US # 4,101,639.
- [32] H. Hoffmann, J. Spangenberg, J. Lachmann, et F. Schierhorn, *Herstellung von russ durch pyrolyse*. 1984: brevet DD # 211,457.
- [33] Y. Schwob, F. Fischer, L. Fulcheri, et P. Willemez, *Conversion of carbon or carbonated compounds in a plasma*. 1994: brevet WO # 9,417,908.
- [34] B. Gaudernack et S. Lynum, *Int J. Hydrogen Energy* 1998. **23**: p. 1087-1093.
- [35] J.R. Fincke, R.P. Anderson, T.A. Hyde, et B.A. Detering, *Plasma pyrolysis of methane to hydrogen and carbon black*. Ind Eng Chem Res 2002. **41**: p. 1425–1435.
- [36] L. Merlo-Sosa et G. Soucy, *Dodecane Decomposition in a Radio-Frequency (RF) Plasma Reactor*. International Journal of Chemical Reactor Engineering 2005. **3**: p. A4.
- [37] R. Pristavita, N. Mendoza-Gonzalez, J.-L. Meunier, et D. Berk, *Carbon Blacks Produced by Thermal Plasma: the Influence of the Reactor Geometry on the Product Morphology*. Plasma Chem Plasma Process, 2010.
- [38] K.S. Kim, J.H. Seo, J.S. Nam, W.T. Ju, et S.H. Hong, *Production of Hydrogen and Carbon Black by Methane Decomposition Using DC-RF Hybrid Thermal Plasmas*. IEEE Transactions on Plasma Science, 2005. **33**: p. 813-823.
- [39] L. Fulcheri et Y. Schwob, *From methane to hydrogen. Carbon black and water*. Int J. Hydrogen Energy, 1995. **20**: p. 197-202
- [40] L. Fulcheri, N. Probst, G. Flamant, F. Fabry, E. Grivei, et X. Bourrat, *Plasma processing : a step towards the production of new grades of Carbon Black*. Carbon, 2002. **40**: p. 169-176.

- [41] J. Gonzalez-Aguilar, I. Deme, L. Fulcheri, T.M. Gruenberger, F. Fabry, G. Flamant, et B. Ravary, *3D Modelling of Carbon Black Formation and Particle Radiation during Methane Cracking by Three-Phase Plasma Processing*. Plasma Processing, High Temp. Material Processes, 2003. **7**: p. 51-56
- [42] L. Fulcheri et Y. Schwob, High Temp. Chem. Process 1994. **3**: p. 575-583.
- [43] M. Moreno-Couranjoua, M. Monthieux, J. Gonzalez-Aguilara, et L. Fulcheri, *A non-thermal plasma process for the gas phase synthesis of carbon nanoparticles*. Carbon 2009. **47**: p. 2310-2321.
- [44] M. Moisan, Z. Zakrzewski, et J.C. Rostaing, *Waveguide-based single and multiple nozzle plasma torches: the TIAGO concept*. Plasma Sources Sci. Technol., 2001. **10**: p. 387-394.
- [45] A. Ricard, L. St-Onge, H. Malvos, A. Gicquel, J. Hubert, et M. Moisan, *Torche à plasma à excitation micro-onde : deux configurations complémentaires*. Journal de Physique III, France, 1995. **5**: p. 1269-1285.
- [46] M. Jasiński, J. Mizeraczyk, et Z. Zakrzewski, *Stark broadening in investigations of atmospheric-pressure microwave torch plasmas*, in *Proceedings of the XVth International Conference on Gas Discharges and their Applications*. 2004.
- [47] Y.F. Jia, B. Xiao, et K.M. Thomas, *Adsorption of Metal Ions on Nitrogen Surface Functional Groups in Activated carbon*. Langmuir, 2002. **18**: p. 470-478.
- [48] J. Bimer, P.D. Satbut, S. Bertozeki, J.-P. Boudou, E. Broniek, et T. Siemieniewska, *Modified active carbon from precursors enriched with nitrogen function : sulfur removal capabilities*. Fuel, 1998. **77**: p. 519-525.
- [49] W. Feng, E. Borguet, et R.D. Vidic, *Adsorption of HS or SO on an activated carbon cloth modified by ammonia treatment*. Carbon, 2003. **41**: p. 1999-2007.
- [50] M. Seredych, M.v.d. Merwe, et T.J. Bandosz, *Effects of surface chemistry on the reactive adsorption of hydrogen cyanide on activated carbons*. Carbon, 2009. **47**: p. 2456-2465.
- [51] V. Kamavaram, V. Veedu, et A.M. Kannan, *Synthesis and characterization of platinum nanoparticles on in situ grown carbon nanotubes based carbon paper for proton exchange membrane fuel cell cathode*. Journal of Power Sources, 2009. **188**: p. 51-56.
- [52] G. Lalande, R. Cote, D. Guay, J.P. Dodelet, et L.T. Weng, *Is nitrogen important in the formation of Fe-based catalysts for oxygen reduction in solid polymer fuel cells?* Electrochimica Acta, 1997. **42**: p. 1379-1388.
- [53] F. Jaouen, F. Charretour, et J.P. Dodelet, *Fe-Based Catalysts for Oxygen Reduction in PEMFCs*. Journal of the Electrochemical Society, 2006. **153**: p. A689-A698.
- [54] S. Barazzouk, M. Lefevre, et J.-P. Dodelet, *Oxygen Reduction in PEM Fuel Cells: Fe-Based Electrocatalysts Made with High Surface Area Activated Carbon Supports*. Journal of the Electrochemical Society 2009. **156**: p. B1466-B1474.
- [55] F. Charretour, S. Ruggeri, F. Jaouen, et J.P. Dodelet, *Increasing the activity of Fe/N/C catalysts in PEMFC fuel cell cathodes using carbon blacks with a high-disordered carbon content*. Electrochimica Acta, 2008. **53**: p. 6881-6889.
- [56] G. Faubert, R. Cote, J.P. Dodelet, M. Lefevre, et P. Bertrand, *Oxygen reduction catalysts for polymer electrolyte fuel cells from the pyrolysis of FeII acetate adsorbed on 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic dianhydride*. Electrochimica Acta, 1999. **44**: p. 2589-2603.

- [57] A.M.T. Silva, B.F. Machado, J.L. Figueiredo, et J.L. Faria, *Controlling the surface chemistry of carbon xerogels using HNO₃-hydrothermal oxidation*. Carbon, 2009. **47**: p. 1670.
- [58] Y. Zhang, A.A. Broekhuis, M.C.A. Stuart, T.F. Landaluce, D. Fausti, P. Rudolf, et F. Picchioni, *Cross-Linking of Multiwalled Carbon Nanotubes with Polymeric Amines*. Macromolecules, 2008. **41**: p. 6141-6146.
- [59] M. Pandurangappa, T. Ramakrishnappa, et R.G. Compton, *Nitroazobenzene Functionalized Carbon Powder: Spectroscopic Evidence for Molecular Cleavage*. Int. J. Electrochem. Sci., 2008. **3**: p. 1218-1235.
- [60] M. Zhanga et Y. Nakayama, *Effect of ultraviolet light irradiation on amorphous carbon nitride films*. J. Appl. Phys., 1997. **82**.
- [61] K.S. Kim, J.H. Seo, J.S. Nam, W.T. Ju, et S.H. Hong, *Production of Hydrogen and Carbon Black by Methane Decomposition Using DC-RF Hybrid Thermal Plasmas*. IEEE Transactions on Plasma Science, 2005. **33**: p. 813-823.
- [62] L. Juan, H. Fangfang, L. Yiwen, Y. Yongxiang, D. Xiaoyan, et L. Xu, *A New Grade Carbon Black Produced by Thermal Plasma Process*. Plasma Science & Technology, 2003. **1.5**(3).
- [63] T. Belz, A. Bauer, J. Find, M. Gunter, D. Herein, H. Mockel, N. Pfander, H. Sauer, G. Schulz, J. Schutze, O. Timpe, U. Wilds, et R. Schlogl, *Structural and chemical characterization of N-Doped nanocarbons*. Carbon 1998. **36**(5-6): p. 731-741.
- [64] N. Li, Z. Wang, K. Zhao, Z. Shi, Z. Gu, et S. Xu, *Large scale synthesis of N-doped multi-layered graphene sheets by simple arc-discharge method*. Carbon, 2010. **48**: p. 255-259.
- [65] M. Glerup, J. Steinmetz, D. Samaille, O. Stéphan, S. Enouz, A. Loiseau, S. Roth, et P. Bernier, *Synthesis of N-doped SWNT using the arc-discharge procedure*, Chemical Physics Letters 387, 193-197 (2004). Chemical Physics Letters, 2004. **387**: p. 193-197
- [66] L.G. Gibilaro, R.D. Felice, et P.U. Foscolo, *On the minimum bubbling voidage and the Geldart classification for gas-fluidised beds*. Powder Technology, 1988. **56**: p. 21-29.
- [67] S.H. Jung, S.H. Park, D.H. Lee, et S.D. Kim, *Surface modification of HDPE powders by oxygen plasma in a circulating fluidized bed reactor*. Polymer Bulletin, 2001. **47**: p. 199-205.
- [68] C. Arpagaus, A. Rossi, et P.R.v. Rohr, *Short-time plasma surface modification of HDPE powder in a Plasma Downer Reactor - process, wettability improvement and ageing effects*. Applied Surface Science, 2005. **252**: p. 1581-1595.
- [69] M. Heintze, V. Bruser, W. Brandl, G. Marginean, H. Bubert, et S. Haiber, *Surface functionalization of carbon nano-fibers in fluidized bed plasma*. Surface and Coatings Technology, 2003. **174-175**: p. 831-834.
- [70] S. Morooka, T. Okubo, et K. Kusakabe, *Recent work on fluidized bed processing of fine particles as advanced materials*. Powder Technology, 1990. **63**: p. 105-112.
- [71] F. Bretagnol, M. Tatouliau, F. Arefi-Khonsari, G. Lorang, et J. Amouroux, *Surface modification of polyethylene powder by nitrogen and ammonia low pressure plasma in a fluidized bed reactor*. Reactive & Functional Polymers, 2004. **61**: p. 221-232.

- [72] V.Brüser, M.Heintze, W. Brandl, G.Marginean, et H.Bubert, *Surface modification of carbon nanofibres in low temperature plasmas*. Diamond and Related Materials, 2004. **13**.
- [73] N.T. Rosell, *Plasma modification of carbon black surface : from reactor design to final applications*. 2006, Thèse de Doctorat à l'Université Ramon Llull: Barcelone.
- [74] S.J. Park et J.S. Kim, *Influence of plasma treatment on microstructures and acid-base surface energetics of nanostructured carbon blacks: N2 plasma environment*. Journal of Colloid and Interface Science, 2001. **244**: p. 336-341.
- [75] C. Jones et E. Sammann, *The effect of low power plasmas on carbon fibre surfaces*. Carbon, 1990. **28**: p. 509-514.
- [76] C. Jones et E. Sammann, *The effect of low power plasmas on carbon fiber surfaces : A comparison between low and high modulus PAN based fibres with pitch based carbon fibres*. Carbon, 1990. **28**: p. 515-519.
- [77] S.A. Janjua, M. Ahmad, S. Khan, R. Khalid, A. Aleem, et S. Ahmad, *C3 as the dominant carbon cluster in high pressure discharges in graphite hollow cathodes*. J. Phys. D: Appl. Phys., 2007. **40**: p. 1416–1421.
- [78] G. Stockhausen et M. Kock, *Proof and analysis of the pendulum motion of beam electrons in a hollow cathode discharge*. J. Phys. D: Appl. Phys., 2001. **34**: p. 1683–1689.
- [79] H.-W. Xi, J.D. Gunton, et J. Vinals, *Spiral-pattern formation in Rayleigh-Bénard Convection*. Phys. Rev. E, 1993. **47**: p. R2987-R2990.
- [80] H.-W. Xi, J.D. Gunton, et J. Vinals, *Spiral Defect Chaos in a model of Rayleigh-Bénard convection*. Phys. Rev. Lett. , 1993. **71**: p. 2030-2033.
- [81] H. Rothermel, T. Hagl, G.E. Morfill, M.H. Thoma, et H.M. Thomas, *Gravity compensation in complex plasma by application of a temperature gradient*. Phys. Rev. Lett., 2002. **89**: p. 175001.
- [82] E. Anwaar et A. Shoaib, *Formation of CN in N2 + He discharges in graphite hollow cathodes*. J. Phys. D: Appl. Phys., 2005. **38**: p. 1565-1570
- [83] J.R. Pels, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, Q. Zhu, et K.M. Thomas, *Evolution of nitrogen functionalities in carbonaceous materials during pyrolysis*. Carbon, 1995. **33**: p. 1641-1653.
- [84] H. Darmstadt et C. Roy, *Surface spectroscopic study of basic sites on carbon black*. Carbon, 2003. **41**: p. 2653-2689
- [85] <http://srdata.nist.gov/xps/Default.aspx>.
- [86] S. Tanuma, C.J. Powell, et D.R. Penn, *Calculations of electron inelastic mean free paths for 31 materials*. Surface and Interface analysis, 1988. **11**: p. 577-589.
- [87] S.J. Gregg et K.S.W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity, second ed.* 1991, San Diego: Academic Press Inc.
- [88] S. Brunauer, P.H. Emmett, et E. Teller, *Adsorption of gases in multimolecular layers*. Journal of the American Chemical Society, 1938. **60**: p. 309-319.
- [89] P.I. Ravikovitch et A.V. Neimark, *Density functional theory mode of adsorption on amorphous and microporous silica materials*. Langmuir 2006. **22**: p. 11171-11179.
- [90] R.E. Franklin, *The Interpretation of Diffuse X-ray Diagrams of Carbon*. Acta Cryst. , 1950. **3**: p. 107-121.
- [91] R.E. Franklin, *The structure of graphitic carbons*. Acta Crystallographica, 1951. **4**: p. 253-261.

- [92] S. Ruggeri et J.P. Dodelet, *Influence of Structural Properties of Pristine Carbon Blacks on Activity of Fe/N/C Cathode Catalysts for PEMFCs*. J. Electrochem. Soc., 2007. **154**: p. B761-B769
- [93] Z.Q. Li, C.J. Lu, Z.P. Xia, Y. Zhou, et Z. Luo, *X-ray diffraction patterns of graphite and turbostratic carbon*. Carbon, 2007. **45**: p. 1686–1695.
- [94] H. Shi, J.N. Reimers, et J.R. Dahn, *Structure-Refinement Program for Disordered Carbons*. J. Appl. Cryst., 1993. **26**: p. 827-836.
- [95] H. Fujimoto, *Theoretical X-ray scattering intensity of carbons with turbostratic stacking and AB stacking structures*. Carbon, 2003. **41**: p. 1585–1592.
- [96] N. Larouche et B.L. Stansfield, *Classifying nanostructured carbons using graphitic indices derived from Raman spectra*. Carbon, 2010. **48**: p. 620-629.
- [97] A. Ferrari et J. Robertson, *Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon*. Phys Rev B, 2000. **61**: p. 14095-14107.
- [98] <http://www.tempe.mi.cnr.it/zizak/pah/cld2-eng.htm>.
- [99] J. Herranz, M. Lefèvre, et J.-P. Dodelet, *Metal-precursor adsorption effects on Fe-based catalysts for Oxygen reduction in PEM fuel cells*. Journal of The Electrochemical Society, 2009. **156**: p. B593-B601.
- [100] J. Herranz, M. Lefèvre, N. Larouche, B. Stansfield, et J.-P. Dodelet, *Step-by-Step Synthesis of Non-Noble Metal Electrocatalysts for O₂ Reduction under Proton Exchange Membrane Fuel Cell Conditions*. J. Phys. Chem. C, 2007. **111**: p. 19033-19042.
- [101] M.J. Nowakowski, J.M. Vohs, et D.A. Bonnell, *Effects of Sputtering and Plasma Etching on the Surface Reactivity of Graphite*. J. Am. Ceram. Soc., 1993. **76**: p. 279-283.
- [102] P. Costamagna et S. Srivivasan, *Quantum jumps in the PEMFC science and technology from the 1960s to the year 2000. Part II Engineering, technology development and application aspects*. Journal of Power Sources, 2002. **102**: p. 253-269.
- [103] H.A. Gasteiger, S.S. Kocha, B. Sompalli, et F.T. Wagner, *Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloys, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFC*. Applied Catalysis B : Environmental, 2005. **56**: p. 9-35.
- [104] C. Cabal et C. Gatignol, *La définition et les implications du concept de voiture propre*. 2005-2006, Sénat Français : Office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques. p. <http://www.senat.fr/rap/r05-125/r05-1251.pdf>.
- [105] B. Lim, M. Jiang, P.H.C. Camargo, E.C. Cho, J. Tao, X. Lu, Y. Zhu, et Y. Xia, *Pd-Pt Bimetallic Nanodendrites with High Activity for Oxygen Reduction* Science, 2009. **324**: p. 1302-1305.
- [106] S. Sun, D. Yang, D. Villers, G. Zhang, E. Sacher, et J.-P. Dodelet, *Template- and Surfactant-free Room Temperature Synthesis of Self-Assembled 3D Pt Nanoflowers from Single-Crystal Nanowires*. Advanced Materials, 2008. **20**: p. 571-574.
- [107] B. James, J. Kalinoski, et K. Baum, *Mass production cost estimation for direct H₂ PEMFC fuel cell systems for automotive applications*, in www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/dti_fc_cost_analysis_dfma.pdf, P.b.D.T. Inc., Editor. Sept. 24 2008.
- [108] M. Eikerling, A.A. Kornyshev, et A.R. Kucerhak, *Water in polymer electrolyte FCs: Friend or Foe?* Physics Today,, 2006. **59**.

- [109] E. Antolini, *Recent developments in polymer electrolyte fuel cell electrodes*. Journal of applied Electrochemistry, 2004. **34**: p. 563-576.
- [110] P.N. Ross et M. Sattler, *The corrosion of Carbon Black Anodes in Alkaline Electrolyte*. J. Electrochemical Soc., 1988. **135**: p. 1464-1470.
- [111] L.M. Roen, C.H. Paik, et T.D. Jarvi, *Electrocatalytic Corrosion of Carbon Support in PEMFC Cathodes*. Electrochem. Solid-State Lett, 2004. **7**: p. A19-A22.
- [112] M.K. Debe, A.K. Schmoeckel, G.D. Vernstrom, et R. Atanasoski, *High voltage stability of nanostructured thin film catalysts for PEM fuel cells*. Journal of Power Sources, 2006. **161** p. 1002–1011.
- [113] S.K. Natarajan et J. Hamelin, *Electrochemical Durability of Carbon Nanostructures as Catalyst Support for PEMFCs*. Journal of The Electrochemical Society, 2009. **156**: p. B210-B215.
- [114] C.Y. Wang, *Transport Issues in Polymer Electrolyte Fuel Cells*. Purdue Heat Transfer Celebration, West Lafrayette, IN, 3-5 avril 2003: p. 89-93.
- [115] F.Y. Zhang, D. Spornjak, A.K. Prasad, et S.G. Advani, *In situ Characterization of the catalyst layer in a polymer electrolyte membrane fuel cell*. Journal of The Electrochemical Society, 2007. **154**: p. B1152-B1157.
- [116] G. Hinds, *Performance and Durability of PEM Fuel Cells: A Review*. NPL Report DEPC-MPE 002, National Physical Laboratory Teddington, septembre 2004.
- [117] M. Schulze, A. Schneider, et E. Gülzow, J. Power Sources, 2004. **127** p. 213-221.
- [118] B.C. Steele et A. Heinzl, *Materials for fuel-cell technologies*. Nature, 2001. **414**: p. 345-352.
- [119] M. Lefevre, E. Proietti, F. Jaouen, et J.P. Dodelet, *Iron-Based Catalysts with Improved Oxygen Reduction Activity in Polymer Electrolyte Fuel Cells*. Science 2009. **324**: p. 71-74.
- [120] R. Jasinsky, *A new fuel cell cathode catalyst*. Nature, 1964. **201**: p. 1212-1213.
- [121] A.L. Bouwkamp-Wijnoltz, W. Visscher, J.A.R.v. Veen, E. Boellaard, A.M.v.d. Kraan, et S.C. Tang, *On Active-Site Heterogeneity in Pyrolyzed Carbon-Supported Iron Porphyrin Catalysts for the Electrochemical Reduction of Oxygen: An In Situ Mössbauer Study*. J. Phys. Chem B, 2002. **106**: p. 12993–13001
- [122] H. Jahnke, M. Schönborn, et G. Zimmermann, *Organic dyestuffs as catalysts for fuel cells* Top. Cur. Chem., 1976. **61**: p. 133-181.
- [123] V.S. Bagotzky, M.R. Tarasevich, K.A. Radyushkina, O.A. Levina, et S.I. Andrusyova, *Electrocatalysis of the oxygen reduction process on metal chelates in acid electrolyte*. J. Power Sources 1977. **233-240**.
- [124] S. Gupta, D. Tryk, I. Bae, W. Aldred, et E. Yeager, *Heat-treated polyacrylonitrile-based catalysts for oxygen reduction*. J. Appl. Electrochem. , 1989. **19-27**.
- [125] F. Jaouen, S. Marcotte, J.P. Dodelet, et G. Lindbergh, *Oxygen Reduction Catalysts for Polymer Electrolyte Fuel Cells from the Pyrolysis of Iron Acetate Adsorbed on Various Carbon Supports*. Journal of Physical Chemistry B, 2003. **107**: p. 1376-1386.
- [126] H. Schulenburg, S. Stankov, V. Schünemann, J. Radnik, I. Dorbandt, S. Fiechter, P. Bogdanoff, et H. Tributsch, *Catalysts for the Oxygen Reduction from Heat-Treated Iron(III) Tetramethoxyphenylporphyrin Chloride: Structure and Stability of Active Sites*. J. Phys. Chem. B, 2003. **107**: p. 9034–9041.

- [127] F. Jaouen, M. Lefevre, J.-P. Dodelet, et M. Cai, *Heat-Treated Fe/N/C Catalysts for O₂ Electroreduction: Are Active Sites Hosted in Micropores?*. Journal of Physical Chemistry B, 2006. **110**: p. 5553-5558.
- [128] R.L.V. Wal et A.J. Tomasek, *Soot oxidation: dependence upon initial nanostructure*. Combustion and Flame 2003. **134**: p. 1–9.
- [129] F. Charretre, F. Jaouen, et J.P. Dodelet, *Iron porphyrin-based cathode catalysts for PEMFC fuel cells: influence of pyrolysis gas on activity and stability*. Electrochim Acta 2009. **54**: p. 6622–6630.
- [130] H. Meng, N. Larouche, M. Lefevre, F. Jaouen, B. Stansfield, et J.P. Dodelet, *Iron porphyrin-based cathode catalysts for PEMFC fuel cells: Using mixtures of NH₃ and Ar as pyrolysis gas and their effect on catalytic activity and stability*. Submitted to Electrochimica Acta, 2010.
- [131] S. Esconjauregui, C.M. Whelana, et K. Maex, *The reasons why metals catalyze the nucleation and growth of carbon nanotubes and other carbon nanomorphologies*. Carbon, 2009. **47**: p. 659–669.
- [132] S. Dimovski, A. Nikitin, H. Ye, et Y. Gogotsi, *Synthesis of graphite by chlorination of iron carbide at moderate temperatures*. J. Mater. Chem., 2004. **14**: p. 238–243.
- [133] <http://pcml.univ-lyon1.fr/raman/raman.html>.
- [134] A. Jorio, A.G.S. Filho, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, A.K. Swan, M.S. Unlu, B.B. Goldberg, M.A. Pimenta, J.H. Hafner, C.M. Lieber, et R. Saito, *G-band resonant Raman study of 62 isolated single-wall carbon nanotubes*. Phys. Rev. B, 2002. **65**: p. 155412.
- [135] R.J. Nemanich et S.A. Solin, *First- and second-order Raman scattering from finite-size crystals of graphite*. Phys Rev B 1979. **20**: p. 392-401.
- [136] A. Sadezky, H. Muckenhuber, H. Grothe, R. Niessner, et U. Pöschl, *Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information*. Carbon, 2005. **43**: p. 1731–1742.
- [137] A.C. Ferrari, J.C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, et F. Mauri, *Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers*. Phys Rev Lett 2006. **97**: p. 187401.
- [138] P. Lespades et A. Marchand, *Caractérisation de matériaux carbonés par microspectrométrie Raman*. Carbon 1984. **22**: p. 375-385.
- [139] M.A. Pimenta, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, L.G. Cançado, A. Jorio, et R. Saito, *Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy*. Phys Chem Chem Phys, 2007: p. 1276–1291.
- [140] Y. Wang, D.C. Alsmeyer, et R.L. McCreery, *Raman Spectroscopy of Carbon Materials: Structural Basis of Observed Spectra*. Chem. Mater., 1990. **2**: p. 557-563.
- [141] P. Tan, C. Hu, J. Dong, W. Shen, et B. Zhang, *Polarization properties, high-order Raman spectra, and frequency asymmetry between Stokes and anti-Stokes scattering of Raman modes in a graphite whisker*. Phys Rev B, 2001. **64**: p. 214301.
- [142] R. Al-Jishi et G. Dresselhaus, *Lattice-dynamical model for graphite*. Phys Rev B, 1982. **26**: p. 4514-4522.
- [143] L.H. Zhang, H. Gong, et J.P. Wang, *Kinetics and mechanisms of the thermal degradation of amorphous carbon films*. J. Appl. Phys., 2002. **91**: p. 9646-9651.

- [144] B. Zhang et S. Chen, *Morphological evolution of diamonds in combustion synthesis*. J. Appl. Phys., 1996. **79**: p. 7241.
- [145] D.S. Knight et W.B. White, *Characterization of diamond films by Raman spectroscopy*. J. Mater Res, 1989. **4**: p. 386-393.
- [146] Y.G. Gogotsi, A. Kailer, et K.G. Nickel, *Pressure-induced phase transformations in diamond*. J. Appl. Phys., 1998. **84**: p. 1299-1304.
- [147] T. Ishigaki, S. Suzuki, H. Kataura, W. Krätschmer, et Y. Achiba, *Characterization of fullerenes and carbon nanoparticles generated with a laser-furnace technique*. Appl. Phys. A, 2000. **70**: p. 121–124.
- [148] J. Jehlicka, O. Frank, J. Pokorny, et J.-N. Rouzaud, *Evaluation of Raman spectroscopy to detect fullerenes in geological materials*. Spectrochimica Acta Part A, 2005. **61**: p. 2364–2367.
- [149] E.F. Antunes, A.O. Lobo, E.J. Corat, et V.J. Trava-Airoldi, *Influence of diameter in the Raman spectra of aligned multi-walled carbon nanotubes*. Carbon, 2007. **45**: p. 913-921.
- [150] M. Nakamizo, R. Kammereck, et P.L.J. Walker, *Laser Raman studies on carbons*. Carbon, 1974. **12**: p. 259-267.
- [151] C. Castiglioni, C. Mapelli, F. Negri, et G. Zerbi, *Origin of the D line in the Raman spectrum of graphite: a study based on Raman frequencies and intensities of polycyclic aromatic hydrocarbon molecules*. J Chem Phys, 2001. **114**: p. 963–974.
- [152] F. Tuinstra et J.L. Koenig, *Raman spectrum of graphite*. J Chem Phys, 1970. **53**: p. 1126-1130.
- [153] A. Cuesta, P. Dhamelincourt, J. Laureyns, A. Martinez-Alonso, et J. Tascona, *Comparative performance of X-ray diffraction and Raman microprobe techniques for the study of carbon materials*. J Mater Chem 1998. **8**: p. 2875–2879.
- [154] G.A. Zickler, B. Smarsly, N. Gierlinger, H. Peterlik, et O. Paris, *A reconsideration of the relationship between the crystallite size L_a of carbons determined by X-ray diffraction and Raman spectroscopy*. Carbon, 2006. **44**: p. 3239–3246.
- [155] T. Jawhari, A. Roid, et J. Casado, *Raman spectroscopic characterization of some commercially available carbon black materials*. Carbon, 1995. **33**: p. 1561-1565.
- [156] L. Nikiel et P. Jagodzinski, *Raman Spectroscopic Characterization of Graphites: A Re-Evaluation of Spectra Structure Correlation*. Carbon 1993. **31**: p. 1313-1317.
- [157] L.G. Cançado, K. Takai, T. Enoki, M.Y. Endo, Y.A. Kim, et H. Mizusaki, *General equation for the determination of the crystallite size L_a of nanographite by Raman spectroscopy*. Appl Phys Lett, 2006. **88**: p. 163106.
- [158] K. Nakamura, M. Fujitsuka, et M. Kitajima, *Disorder-induced line broadening in first-order Raman scattering from graphite* Phys Rev B 1990. **41**: p. 12260-12263.
- [159] A. Yoshida, A. Kaburagi, et Y. Hishiyama, *Full width at half maximum intensity of the G band in the first-order Raman spectrum of carbon material as a parameter for graphitization*. Carbon, 2006. **44**: p. 2330–2356.
- [160] A.C. Ferrari et J. Robertson, *Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamondlike carbon*. Phys Rev B 2001. **64**: p. 075414.
- [161] Y.-J. Lee, *The second order Raman spectroscopy in carbon crystallinity*. J Nucl Mater 2004. **325**: p. 174–179.
- [162] O. Beyssac, J.-N. Rouzaud, B.G. B, F. Brunet, et C. Chopin, *Graphitization in a high-pressure, low-temperature metamorphic gradient: a Raman*

- microspectroscopy and HRTEM study*. Contrib Mineral Petrol, 2002. **143**: p. 19-31.
- [163] O. Beyssac, B. Goffe, C. Chopin, et J.-N. Rouzaud, *Raman spectra of carbonaceous material in metasediments: a new geothermometer*. J Metamorphic Geol 2002. **859–871**: p. 859–871.
- [164] Y. Sato, M. Kamo, et N. Setaka, *Raman Spectra of Carbons at 2600-3300 cm⁻¹ region*. Carbon, 1970. **16**: p. 279-280.
- [165] R. Vidano et D.B. Fischbach, *New lines in the Raman spectra of carbons and graphite*. J American Ceramic Society, 1978. **61**: p. 13-17.
- [166] K.W. Brzezinka, I.P. Reich, A. Hampe, et E. Schulz, *Micro Raman spectroscopy on a single carbon fibre under stress*. Fresenius J Anal Chem, 1995. **352**: p. 486-488.
- [167] A.C. Ferrari, *Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects*. Solid State Communications 2007. **143**: p. 47–57
- [168] A.K. Geim et P. Kim, *Carbon wonderland*. Scientific American, 2008. **298**: p. 90-97.
- [169] M.I. Katsnelson, *Graphene: carbon in two dimensions*. Materials Today, 2007. **10**: p. 1-2.
- [170] C. Berger, Z. Song, T. Li, X. Li, A.Y. Ogbazghi, et R. Feng, *Ultrathin epitaxial graphite: 2D electron gas properties and a route toward graphene-based nanoelectronics*. J Phys Chem B, 2004. **108**: p. 19912-19916.
- [171] P. Poncharal, A. Ayari, T. Michel, et J.L. Sauvajol, *Raman spectra of misoriented bilayer graphene*. Phys Rev B, 2008. **78**: p. 113407.
- [172] J. Dong, W. Shen, et B. Tatarchuk, *Origin of strong G' band in Raman spectra of carbon whiskers*. Appl Phys Lett, 2002. **80**: p. 3733-3735.
- [173] P. Tan, S. Dimovski, et Y. Gogotsi, *Raman scattering of non-planar graphite: arched edges, polyhedral crystals, whiskers and cones*. Phil Trans R Soc Lond A 2004. **362**: p. 2289–2310.
- [174] R. Tamura et M. Tsukada, *Disclinations of monolayer graphite and their electronic states*. Phys. Rev B, 1994. **49**: p. 7697-7708.
- [175] E. Kroner et K.-H. Anthony, *Dislocations and disclinations in material structures: The basic topological concepts*. Ann Rev Mater Sci, 1975. **5**: p. 43-72.
- [176] A. Castro-Neto et E. Kim, *Charge inhomogeneity and the structure of graphene sheets* cond-mat/0702562, 2007.
- [177] S. Azevedo, C. Furtado, et P. Moraes, *Charge localization around disclinations in monolayer graphite*. Phys Stat Sol (b), 1998. **207**: p. 387-392.
- [178] J.C. Meyer, A.K. Geim, M.I. Katsnelson, K.S. Novoselov, T.J. Booth, et S. Roth, *The structure of suspended graphene sheets*. Nature, 2007. **446**: p. 60-63.
- [179] J.C. Meyer, A.K. Geim, M.I. Katsnelson, K.S. Novoselov, D. Obergfell, et S. Roth, *On the roughness of single- and bi-layer graphene membranes*. Solid State Communications, 2007. **143**: p. 101-109.
- [180] P. Tan, C.Y. Hu, J. Dong, W. Shen, et B. Zhang, *Polarization properties, high-order Raman spectra, and frequency asymmetry between stokes and anti-Stokes scattering of Raman modes in a graphite whisker*. Phys Rev B 2001. **64**: p. 214301.