



HAL
open science

**SYNTHESE PAR VOIE CATALYTIQUE ET
CARACTERISATION DE COMPOSITES
NANOTUBES DE CARBONE - METAL - OXYDE.
POUDRES ET MATERIAUX DENSES.**

Emmanuel Flahaut

► **To cite this version:**

Emmanuel Flahaut. SYNTHESE PAR VOIE CATALYTIQUE ET CARACTERISATION DE COMPOSITES NANOTUBES DE CARBONE - METAL - OXYDE. POUDRES ET MATERIAUX DENSES.. Matériaux. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 1999. Français. NNT: . tel-00674170

HAL Id: tel-00674170

<https://theses.hal.science/tel-00674170>

Submitted on 25 Feb 2012

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

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

THESE

présentée en vue de l'obtention du

DOCTORAT

de l'Université Paul Sabatier de Toulouse
(arrêté ministériel du 30 mars 1992)

Spécialité : SCIENCE DES MATERIAUX

par

Emmanuel FLAHAUT

**SYNTHESE PAR VOIE CATALYTIQUE ET CARACTERISATION
DE COMPOSITES NANOTUBES DE CARBONE - METAL - OXYDE.
POUDRES ET MATERIAUX DENSES.**

Soutenue le 9 Décembre 1999 devant la Commission d'Examen :

Président	A. ROUSSET	Professeur à l'Université de Toulouse III
Rapporteurs	F. BEGUIN	Professeur à l'Université d'Orléans
	J. L. CHERMANT	Directeur de recherche CNRS, Caen
	P. GADELLE	Maître de Conférences à l'INP de Grenoble
Examineurs	P. MASCLET	Ingénieur à la DGA
	A. PEIGNEY	Maître de Conférences à l'Université de Toulouse III

THESE

présentée en vue de l'obtention du

DOCTORAT

de l'Université Paul Sabatier de Toulouse
(arrêté ministériel du 30 mars 1992)

Spécialité : SCIENCE DES MATERIAUX

par

Emmanuel FLAHAUT

**SYNTHESE PAR VOIE CATALYTIQUE ET CARACTERISATION
DE COMPOSITES NANOTUBES DE CARBONE - METAL - OXYDE.
POUDRES ET MATERIAUX DENSES.**

Soutenue le 9 Décembre 1999 devant la Commission d'Examen :

Président	A. ROUSSET	Professeur à l'Université de Toulouse III
Rapporteurs	F. BEGUIN	Professeur à l'Université d'Orléans
	J. L. CHERMANT	Directeur de recherche CNRS, Caen
	P. GADELLE	Maître de Conférences à l'INP de Grenoble
Examineurs	P. MASCLET	Ingénieur à la DGA
	A. PEIGNEY	Maître de Conférences à l'Université de Toulouse III

A mes parents

*"La dernière chose que l'on trouve
en faisant un ouvrage
est de savoir celle qu'il faut
mettre la première."*

Blaise Pascal, *Pensées*
(1623 – 1662)

AVANT-PROPOS

Les recherches qui font l'objet de ce mémoire ont été menées au Laboratoire de Chimie des Matériaux Inorganiques (LCMI - ESA CNRS 5070) de l'Université Paul Sabatier de Toulouse, sous la direction de Monsieur le Professeur A. ROUSSET. Je le remercie vivement pour la confiance qu'il a bien voulu m'accorder en m'accueillant au sein de son laboratoire, ainsi que pour avoir accepté la présidence de ce jury.

Que Monsieur F. BEGUIN, Professeur à l'Université d'Orléans, Monsieur J. L. CHERMANT, Directeur de Recherche CNRS à Caen et Monsieur P. GADELLE, Maître de Conférences à l'INP de Grenoble, trouvent ici toute l'expression de ma reconnaissance pour avoir accepté d'être rapporteurs de ces travaux, ainsi que pour leur participation à ce jury.

Mes remerciements vont également à Monsieur P. MASCLET, Ingénieur à la DGA, pour l'intérêt qu'il a porté à ces travaux en acceptant de participer à ce jury.

Je remercie vivement Monsieur A. PEIGNEY, Maître de Conférences à l'Université Paul Sabatier de Toulouse, non seulement pour avoir pris part à ce jury, mais surtout pour sa rigueur scientifique et l'attention dont il a fait preuve à mon égard tout au long de ces travaux. Je le remercie également pour son aide précieuse en microscopie électronique à balayage. Que Monsieur Ch. LAURENT, Maître de Conférences à l'Université Paul Sabatier de Toulouse, qui a lui aussi suivi activement la progression de mes recherches, soit ici remercié pour son aide, ses conseils, ainsi que pour sa disponibilité.

Que Monsieur P. WILLMANN soit remercié ici pour les discussions enrichissantes que nous pu avoir tout au long de ces travaux.

Je remercie vivement L. DATAS pour ses compétences en microscopie électronique en transmission, ainsi que pour sa constante bonne humeur. Toute ma sympathie va également à M. G. MOLINA et P. GABAIX pour leur contribution technique, sans oublier tous ceux, permanents, contractuels et stagiaires, que je ne peux citer tous faute d'en oublier mais qui, par leur sympathie et leur amitié, m'ont encouragé et permis de mener à bien ces travaux dans d'excellentes conditions.

Je souhaite enfin remercier tout particulièrement Govinda, Révathi, Pierre, Cyril et Françoise, dont les travaux ont contribué à l'avancement de mes recherches, ainsi que Fabrice et tous les thésards que j'ai pu côtoyer au cours de ces trois ans passés au laboratoire.

SOMMAIRE

NOTATIONS ET DEFINITIONS	1
INTRODUCTION	2

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1 - <u>Nanotubes de carbone</u>	3
I.1.1 - Introduction	3
I.1.2 - Structure des NTC.....	3
I.1.3 - Propriétés et applications des NTC.....	5
I.1.3.1 - Propriétés mécaniques	5
I.1.3.2 - Propriétés électriques.....	6
I.1.3.3 - Applications des nanotubes de carbone.....	6
I.1.4 - Méthodes de synthèse et mécanismes	8
I.1.4.1 - Introduction.....	8
I.1.4.2 - Décharge d'un arc électrique	8
I.1.4.3 - Ablation laser	9
I.1.4.4 - Méthodes catalytiques	9
I.1.5 - Extraction et purification des NTC	19
I.2 - <u>Poudres nanocomposites Métal-Oxyde et NTC-Métal-Oxyde</u>	23
I.2.1 - Introduction	23
I.2.2 - Poudres nanocomposites Métal-Oxyde.....	23
I.2.3 - Poudres nanocomposites NTC-Métal-Oxyde	23
I.3 - <u>Composites massifs</u>	27
I.3.1 - Composites massifs Métal-Oxyde	27
I.3.2 - Composites massifs incluant des nanotubes de carbone	28
I.3.2.1 - Introduction.....	28
I.3.2.2 - Composites à matrice métallique	29
I.3.2.3 - Composites à matrice polymère	30
I.3.2.4 - Composites à matrice céramique.....	32

CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

II.1 - <u>Méthodes d'élaboration</u>	33
II.1.1 - Synthèse des poudres nanocomposites	33
II.1.1.1 - Synthèse des solutions solides	33
II.1.1.1.1 - Synthèse des solutions solides $Al_{2-2x}Fe_{2x}O_3$	34

II.1.1.1.2 - Synthèse des solutions solides à matrice spinelle	36
II.1.1.1.3 - Synthèse des solutions solides à matrice magnésie.....	37
II.1.1.2 - Broyage et séchage des poudres	38
II.1.1.3 - Réduction sélective	39
II.1.2 - Extraction de NTC isolés	41
II.1.3 - Préparation de composites massifs	41
II.1.3.1 - Frittage sous charge.....	42
II.1.3.2 - Extrusion à chaud.....	43
II.1.4 - Préparation des éprouvettes.....	44
II.1.4.1 - Polissage des échantillons	44
II.1.4.2 - Usinage des éprouvettes	44
II.2 - <u>Techniques analytiques</u>	45
II.2.1 - Analyses chimiques	45
II.2.2 - Analyses radiocristallographiques	45
II.2.3 - Mesure des surfaces spécifiques des poudres	46
II.2.4 - Méthode de caractérisation macroscopique	47
II.2.5 - Analyse thermique	52
II.2.5.1 - Analyse thermogravimétrique (ATG)	52
II.2.5.2 - Analyse thermique Différentielle (ATD)	52
II.2.6 - Microscopie électronique	53
II.2.6.1 - Microscope électronique à balayage	53
II.2.6.2 - Microscope électronique en transmission	54
II.2.7 - Mesure de la densité apparente des échantillons massifs.....	55
II.2.8 - Mesure des propriétés mécaniques des échantillons.....	55
II.2.8.1 - Résistance à la rupture en flexion	55
II.2.8.2 - Ténacité	56
II.2.8.3 - Dureté Vickers	58
II.2.9 - Mesure des propriétés électriques des échantillons massifs.....	58
II.2.9.1 - Préparation des échantillons	58
II.2.9.2 - Mesure de la conductivité électrique.....	59
 CHAPITRE III : POUDRES NANOCOMPOSITES A MATRICE Al_2O_3	
III.1 - <u>Introduction</u>.....	60
III.2 - <u>Température de calcination de la solution solide $Al_{1,8}Fe_{0,2}O_3$</u>.....	60

III.3 - Etude paramétrique de la réduction-carburation	62
III.3.1 - Débit du mélange réducteur H ₂ -CH ₄	62
III.3.2 - Epaisseur de poudre.....	64
III.3.3 - Durée du palier de réduction.....	65
III.3.3.1 - Analyse radiocristallographique	65
III.3.3.2 - Caractéristiques macroscopiques des poudres composites	66
III.3.3.3 - Microscopie électronique	67
III.3.3.4 - Analyses thermogravimétriques	72
III.3.3.5 - Conclusion.....	75
III.3.4 - Teneur en méthane	76
III.3.4.1 - Analyse radiocristallographique	76
III.3.4.2 - Caractéristiques macroscopiques des poudres composites	77
III.3.4.3 - Microscopie électronique	79
III.3.4.4 - Interprétation thermodynamique et analyses thermogravimétriques.....	80
III.3.4.5 - Conclusion.....	83
III.3.5 - Influence de la température de réduction.....	84
III.3.5.1 - Caractéristiques macroscopiques des poudres composites	84
III.3.5.2 - Analyse thermogravimétrique et spectroscopie Mössbauer.....	86
III.3.6 - Effets couplés durée - température	89
III.3.7 - Atmosphère de refroidissement.....	94
III.3.7.1 - Analyse radiocristallographique	95
III.3.7.2 - Caractéristiques macroscopiques des poudres composites	96
III.3.7.3 - Microscopie électronique	99
III.3.7.4 - Conclusion.....	102
III.4 - Rôle de la taille des particules catalytiques dans la formation	104
<u>et la croissance des NTC</u>	
III.4.1 - Imprégnation	104
III.4.1.1 - Préparation de la poudre d'oxydes précurseur	104
III.4.1.2 - Caractérisation du précurseur et du composite obtenu par réduction.....	105
III.4.1.3 - Microscopie électronique	106
III.4.2 - Réduction d'une solution solide avec une rampe de montée en température sous H ₂	108
III.5 - Conclusion	111

CHAPITRE IV : POUDRES NANOCOMPOSITES A MATRICE MgAl₂O₄

IV.1 - Introduction	113
----------------------------------	-----

IV.2 - Poudres composites NTC-M-MgAl₂O₄ (M = Fe, Co ou Ni)	113
IV.2.1 - Synthèse et caractérisation des solutions solides Mg _{1-x} M _x Al ₂ O ₄	113
IV.2.1.1 - Analyses radiocristallographiques des poudres d'oxydes	114
IV.2.1.2 - Mesures de surfaces spécifiques.....	116
IV.2.2 - Poudres composites	117
IV.2.2.1 - Analyses radiocristallographiques des poudres composites	117
IV.2.2.2 - Teneur en carbone des poudres composites NTC-M-MgAl ₂ O ₄	120
IV.2.2.3 - Microscopie électronique	121
IV.2.2.4 - Mesures de surfaces spécifiques.....	125
IV.2.3 - Conclusions.....	128
IV.3 - Poudres composites NTC-M_{1-x}M'_x-MgAl₂O₄ (M, M' = Fe, Co ou Ni)	130
IV.3.1 - Analyses radiocristallographiques.....	130
IV.3.2 - Caractérisations macroscopiques	130
IV.3.3 - Microscopie électronique.....	134
IV.3.4 - Conclusions.....	136
IV.4 Conclusion	137

CHAPITRE V : POUDRES NANOCOMPOSITES A MATRICE MgO - EXTRACTION ET PURIFICATION DES NANOTUBES DE CARBONE

V.1 - Introduction	138
V.2 - Poudres composites NTC-Co-MgO	139
V.2.1 - Introduction.....	139
V.2.1.1 - Préparation des solutions solides Mg _{1-x} Co _x O par combustion.....	139
V.2.1.2- Caractérisation des solutions solides	141
V.2.1.2.1 - Analyses élémentaires	141
V.2.1.2.2 - Analyses radiocristallographiques	142
V.2.1.2.3 - Surface spécifique des solution solide Mg _{1-x} Co _x O	146
V.2.1.2.4 - Microscopie électronique	146
V.2.1.2.5 - Conclusion	147
V.2.1.2 - Caractérisation des poudres composites NTC-Co-MgO.....	147
V.2.1.2.1 - Caractéristiques macroscopiques des poudres NTC-Co-MgO	148
V.2.1.2.2 - Analyses radiocristallographiques	150
V.2.1.2.3 - Microscopie électronique	151
V.2.1.2.4 - Conclusions.....	154

V.2.3 - Effet du broyage des solutions solides et de l'atmosphère.....	155
de refroidissement sur la synthèse des poudres composites NTC-Co(10)-MgO	
V.2.4 - Préparation de solution solide $Mg_{1-x}Co_xO$ homogènes	158
V.2.4.1 - Mise en solution de Co_3O_4	158
V.2.4.1.1 - Traitements sous atmosphère oxydante.....	158
V.2.4.1.2 - Autres traitements thermiques	161
V.2.4.2 - Modification des conditions de synthèse des solutions solides $Mg_{1-x}Co_xO$	162
V.2.4.3 - Conclusion.....	164
V.3 - <u>Influence de la nature du catalyseur</u>	165
V.3.1 - Introduction.....	165
V.3.2 - Caractérisation des poudres d'oxydes précurseurs	165
V.3.3 - Caractérisation des poudres composites NTC-M-MgO	166
V.3.4 - Conclusion.....	169
V.4 - <u>Extraction et purification des nanotubes de carbone</u>	171
V.4.1 - Extraction des NTC	171
V.4.1.1 - Extraction des NTC à partir des poudres composites NTC-Co(10)-MgO.....	171
V.4.1.1.1 - Introduction.....	171
V.4.1.1.2 - Analyses radiocristallographiques	172
V.4.1.1.3 - Microscopie électronique à balayage	172
V.4.1.1.4 - Analyses thermogravimétriques.....	173
V.4.1.1.5 - Microscopie électronique en transmission	175
V.4.1.1.6 - Conclusion	178
V.4.2 - Purification des NTC	179
V.4.2.1 - Oxydation modérée des poudres composites NTC-Co-MgO.....	179
V.4.2.2 - Autres méthodes de purification des extraits de NTC	183
V.4.3 - Extraction de NTC à partir d'autres poudres composites NTC-M-MgO.....	183
V.4.4 - Conclusion.....	184
V.5 - <u>Conclusion</u>	185

CHAPITRE VI : MATERIAUX DENSES

VI.1 - <u>Caractéristiques des poudres composites</u>	186
VI.2 - <u>Matériaux obtenus par frittage sous charge</u>	188
VI.2.1 - Elaboration et microstructure des composites massifs NTC-Fe- Al_2O_3	188

VI.2.2 - Elaboration et microstructure de la céramique $MgAl_2O_4$ et des composites massifs à matrice $MgAl_2O_4$	191
VI.2.3 - Oxydation sous air.....	194
VI.3 - <u>Matériaux obtenus par extrusion à chaud</u>	197
VI.3.1 - Elaboration et microstructure des composites massifs NTC-Fe- Al_2O_3	197
VI.3.1.1- Extrusion	197
VI.3.1.2- Densification et microstructure	198
VI.3.2 - Elaboration et microstructure de la céramique $MgAl_2O_4$ et	199
des composites massifs à matrice $MgAl_2O_4$	
VI.3.2.1- Extrusion à chaud	199
VI.3.2.2- Densification et microstructure	201
VI.4 - <u>Propriétés mécaniques</u>	204
VI.4.1 - Composites massifs à matrice Al_2O_3	205
VI.4.2 - Composites massifs à matrice $MgAl_2O_4$	209
VI.4.2.1 - Composites massifs obtenus par frittage sous charge	211
VI.4.2.2 - Matériaux massifs obtenus par extrusion à chaud	212
VI.5 - <u>Propriétés électriques</u>	214
VI.6 - <u>Conclusion</u>	218
CONCLUSION	220
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	224

Définitions et notations utilisées dans ce mémoire

Définitions

NTC : Nanotube(s) de carbone. Ils se composent d'un ou plusieurs feuillets cylindriques concentriques de graphène (respectivement mono- ou multi-feuillets).

Fibres : Formes creuses ou non de diamètre généralement ≥ 50 nm dont l'arrangement des plans graphène n'est pas cylindrique à longue distance.

Filament : Terme général désignant les formes carbonées unidimensionnelles.

Notations

%m : Pourcentage massique.

% mol. : Pourcentage molaire.

% cat. : Pourcentage cationique.

Cn : Teneur en carbone des poudres composites NTC-M-Oxyde (% m).

Sss : Surface spécifique de poudre de solution solide (m^2/g).

Sr : Surface spécifique de poudre composite NTC-M-Oxyde (m^2/g).

S_{to} : Surface spécifique de poudre composite après oxydation sous air à 900°C , 2h (m^2/g).

ΔS : Paramètre de quantité de NTC dans les poudres composites NTC-M-Oxyde.
($\Delta\text{S} = \text{S}_r - \text{S}_{to}$) (m^2/g) ; représente l'aire du carbone rapportée à 1g de poudre composite.

$\Delta\text{S}/\text{Cn}$: Paramètre de qualité du carbone dans les poudres composites NTC-M-Oxyde (m^2/g) ;
représente l'aire du carbone rapportée à 1g de carbone.

Ce : Teneur en carbone dans les produits d'extraction des poudres composites (% m).

Se : Surface spécifique des produits d'extraction des poudres composites (m^2/g).

Tr : Température maximale du cycle thermique de réduction ($^\circ\text{C}$).

t_r : Durée du palier de réduction.

(B) : Poudre broyée par attrition.

(NB) : Poudre non broyée - notation employée uniquement lors de comparaison avec des poudres broyées.

(CD) : Refroidissement sous H_2 (réduction).

(NCD) : Refroidissement sous $\text{H}_2\text{-CH}_4$ (réduction) - notation employée uniquement lors de comparaison avec des refroidissements sous H_2 .

INTRODUCTION

Les nanotubes de carbone (notés NTC) font l'objet de très nombreux travaux de recherche au niveau international depuis leur récente observation en 1991 par Iijima. Les premières études ont rapidement laissé entrevoir des propriétés mécaniques et électriques exceptionnelles pour cette nouvelle forme du carbone, et des applications pratiques ont été envisagées. A ce niveau, la synthèse en quantités importantes de NTC toujours plus purs constitue un verrou technologique à l'échelle mondiale.

Certaines méthodes de synthèse des NTC font appel à un catalyseur métallique qui doit être de taille nanométrique. Dans ce contexte, le Laboratoire de Chimie des Matériaux Inorganiques (LCMI) a montré que la méthode de réduction sélective de solutions solides d'oxydes, qui permet d'obtenir des particules métalliques de taille nanométrique à des températures élevées (supérieures à 800°C), est bien adaptée à la synthèse de NTC ; ceux-ci sont ainsi préparés *in situ* au sein d'une poudre composite métal-oxyde.

Les objectifs de ce travail consistent d'une part à améliorer les conditions de synthèse des poudres composites dans le but d'augmenter à la fois la quantité de NTC et la proportion de NTC parmi toutes les espèces carbonées, et d'autre part à préparer à l'aide de ces poudres composites des matériaux denses et de mesurer certaines de leurs caractéristiques mécaniques et électriques. Par ailleurs, la préparation de NTC isolés a été étudiée, ainsi que leur purification.

Ce mémoire se divise en six chapitres. Les deux premiers sont consacrés respectivement à une introduction bibliographique puis à la description des techniques expérimentales.

Le chapitre III se rapporte à l'étude de l'optimisation des conditions de synthèse des poudres composites NTC-Fe-Al₂O₃ et le chapitre IV concerne la transposition de ces résultats à la préparation de poudres composites NTC-M-MgAl₂O₄ (M = Fe, Co, Ni ou un alliage binaire).

Le chapitre V porte sur la préparation de poudres composites à matrice MgO, dans le but d'isoler les NTC. Il traite aussi de la purification des NTC ainsi obtenus.

Enfin, la préparation de composites massifs, densifiés par frittage sous charge ou par extrusion à chaud, est abordée dans le dernier chapitre, ainsi que la caractérisation mécanique et électrique des matériaux préparés.

Chapitre I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1 - Nanotubes de carbone

I.1.1 - Introduction

A la question "*Qu'est exactement un nanotube de carbone (noté NTC) ?*", Ebbesen [1] propose la réponse suivante : "*un fullerène, une fibre, un microcristal, un tube... peut-être un peu de chacun et plus encore*". Les NTC sont en effet à l'intersection de deux domaines, celui bien connu des fibres de carbone et celui, plus récent, des fullerènes [2].

Si des fibres de carbone creuses étaient déjà étudiées depuis de nombreuses années, c'est en 1991 qu'Iijima [3] rapportait le premier l'observation de tubes de carbone d'un diamètre de l'ordre du nanomètre et les mettait en relation avec les fullerènes récemment découverts. Depuis lors, de nombreux travaux tant expérimentaux que théoriques ont permis d'améliorer les méthodes de synthèse des NTC, de déterminer leur structure, de calculer et de mesurer leurs propriétés physiques.

La plupart des travaux théoriques concernent les nanotubes monofeuillets mais la mesure pratique des propriétés physiques de si petits objets s'est révélée être un défi très délicat à relever.

I.1.2 - Structure des NTC

Un nanotube de carbone monofeuillet consiste en un cylindre formé par l'enroulement sur lui même d'un plan de base du graphite (feuillelet de graphène, composé d'atomes de carbone hybridés sp^2 et arrangés de manière à former des hexagones). Chaque extrémité du tube peut être fermée par un couvercle contenant 6 pentagones, de sorte que les couvercles forment un fullerène s'ils sont regroupés [4]. Il existe différentes manière de construire un cylindre en enroulant un feuillelet de graphène. Deux seulement d'entre elles conduisent à des structures non chirales qui sont dénommées *armchair* et *zigzag* (Fig. I.1).

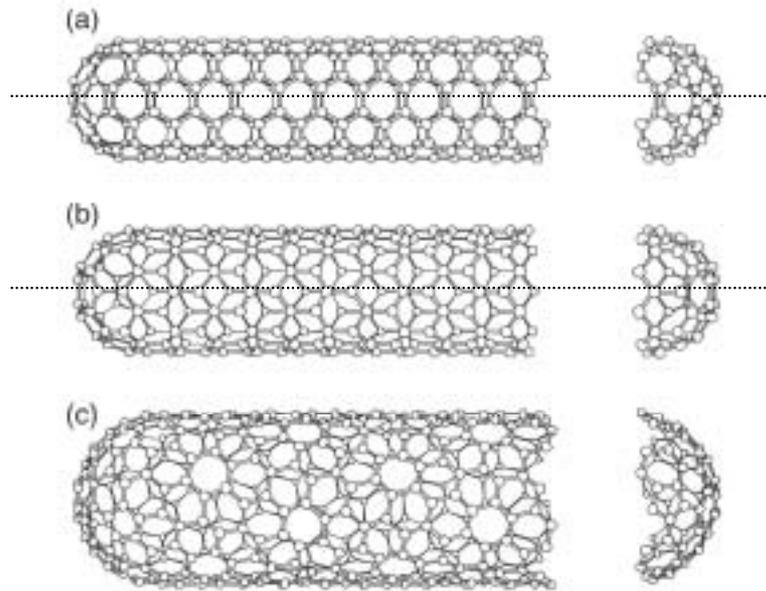


Figure I.1 : Structures des NTC armchair (a), zigzag (b) et hélicoïdal (c) [5].

L'enroulement d'un feuillet de graphène peut être représenté par un vecteur auquel correspondent deux indices entiers notés n et m . La notation (n, m) représente alors le point du réseau qui peut être utilisé pour déterminer le diamètre et l'hélicité du tube obtenu lorsque le feuillet de graphène est enroulé sur lui-même de telle sorte que les points d'origine $(0, 0)$ et (n, m) se superposent (Fig. I.2).

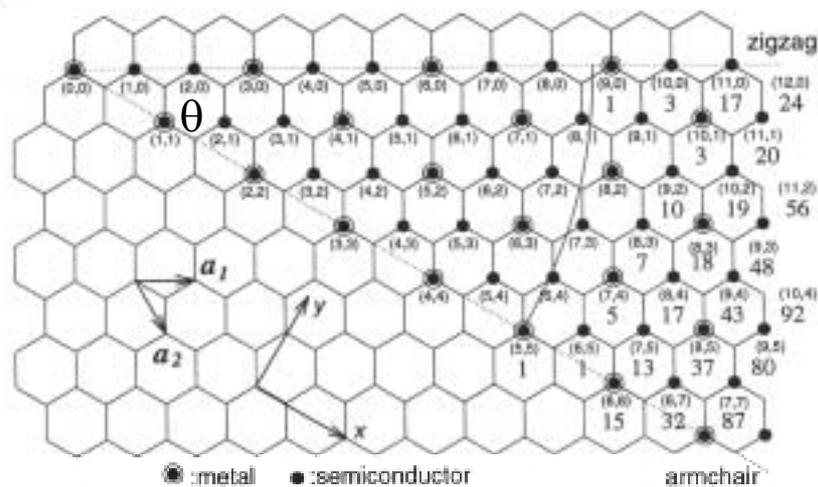


Figure I.2 : Enroulement d'un feuillet de graphène de manière à former un NTC. Le vecteur (n, m) permet de repérer chaque point du réseau. L'angle chirale est nul pour les tubes zigzag et vaut 30° pour les tubes armchair [6]

Les NTC peuvent être monofeuillets ou bien multi-feuillets s'ils sont composés de plusieurs tubes concentriques. Dans ce cas, Iijima [3] a montré par diffraction électronique que l'espacement entre deux feuillets est de 0,34 nm, soit un peu plus que la distance dans le graphite. ($d_{002} = 0.335$ nm). Endo et al. ont observé que l'espacement inter-feuillets diminue lorsque le diamètre du tube augmente [7]. Cette différence peut s'expliquer par une combinaison de l'effet de la courbure du tube, ainsi que par des interactions de type Van der Waals qui s'exercent entre les feuillets successifs.

La présence de défauts topologiques sur la partie cylindrique des tubes peut conduire à une modification de la direction de leur axe. La courbure de la surface peut être positive (vers l'intérieur) si l'on remplace un hexagone du réseau par un pentagone, ou négative (vers l'extérieur) si on le remplace par un heptagone.

I.1.3 - Propriétés et applications des NTC

I.1.3.1 - Propriétés mécaniques

Les études théoriques puis expérimentales ont montré que les NTC possèdent d'excellentes caractéristiques mécaniques.

Le module de Young d'un tube multi-feuillets a été calculé [8] comme étant jusqu'à 1,4 fois plus important que celui d'un whisker de graphite (environ 1 TPa) et des mesures ont été réalisées à partir de la fréquence de vibration thermique de NTC dans un microscope électronique en transmission, conduisant à des valeurs comprises entre 0,4 TPa et 3,7 TPa [9]. La valeur moyenne est de 1,8 TPa, ce qui est bien supérieur aux fibres de carbone commerciales (de l'ordre de 800 GPa). Une étude plus récente réalisée par Wong et al. [10] à l'aide d'un microscope à force atomique a permis de mesurer un module de Young moyen d'environ 1,28 TPa, indépendamment du diamètre du tube.

Malgré leur grande rigidité, les NTC se plient au-delà d'une certaine contrainte : l'observation directe en haute résolution au microscope électronique en transmission (MET) met immédiatement en évidence leur extraordinaire flexibilité [11, 12] ; la courbure semble en effet entièrement réversible jusqu'à un angle critique qui atteint 110° pour un tube monofeuillet [13].

I.1.3.2 - Propriétés électriques

Les études théoriques [4] suggèrent que tous les tubes armchair sont des conducteurs électroniques de type métallique, ainsi que les tubes zigzag pour lesquels l'indice n est un multiple de 3. Dans le cas général, il est prédit que seuls les tubes pour lesquels $\frac{m+2n}{3}$ prend une valeur entière peuvent être des conducteurs de type métallique. Dans le cas contraire, les tubes doivent posséder des propriétés semi-conductrices.

Les caractéristiques électriques des NTC ont été étudiées de manière théorique [14-18] et expérimentale [19-21]. La difficulté majeure consiste à travailler sur des tubes isolés et non sur des faisceaux de NTC, du fait du manque de reproductibilité des mesures sur ces derniers échantillons. Les mesures réalisées sur des tubes multi-feuillets isolés montrent que chaque tube possède ses propres caractéristiques électriques [17, 21] conduisant à un comportement métallique ou non. Les valeurs de résistivité à 300K (mesure à 4 pointes) sont comprises entre $1,2 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ et $5,1 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ [22].

Lee et al. [23] ont récemment montré qu'il est possible de diminuer jusqu'à un facteur 30 la résistivité à température ambiante des NTC en les dopant à l'aide de K ou de Br.

Les mesures les plus récentes concernent des tubes monofeuillets et montrent qu'ils se comportent comme des fils quantiques, dans lesquels la conduction semble se produire par saut d'énergie quantifiés, en bon accord avec les prédictions théoriques [24].

I.1.3.3 - Applications des nanotubes de carbone

La grande rigidité des NTC, ainsi que leur diamètre nanométrique et leur flexibilité a permis à Dai et al. [25] de réaliser dès 1996 une pointe pour microscopie à champ proche en collant un NTC sur une pointe de microscope à force atomique (AFM).

Wong et al. [26] ont développé une méthode permettant de réaliser de l'imagerie avec un contraste chimique en collant un NTC fonctionnalisé sur une pointe d'AFM commerciale.

Plus récemment, Hafner et al. [27] sont parvenus à faire croître par CVD des NTC directement sur une pointe d'AFM en Si. Le procédé (imprégnation) est rapide et peu coûteux ; il permet d'obtenir des images de haute résolution d'une qualité exceptionnelle.

L'émission de champ par les NTC est peut-être à l'heure actuelle leur application la plus prometteuse. De nombreux auteurs [28-32] ont étudié le phénomène et Saito et al. [33] (Samsung, Corée) ont réalisé des dispositifs comportant une cathode de NTC et un écran phosphorescent, capables d'émettre dans le visible avec une brillance excellente. Ces dispositifs consomment très peu d'énergie et sont d'un coût de fabrication concurrentiel. Il s'agit de la première application industrielle utilisant des NTC.

L'application des NTC en électronique moléculaire est aussi à signaler [34, 35]. Récemment, Tans et al. [36] ont réalisé le premier prototype de composant électronique moléculaire, un transistor à effet de champ constitué d'un seul NTC monofeuillet.

La jonction entre deux NTC de caractéristiques différentes (semi-conducteur ou métallique) à l'aide de défauts topologiques (pentagones, heptagones) pourrait conduire à des hétéro-jonctions dont une application possible serait la réalisation de diodes rectifiantes [37]. Plusieurs auteurs se sont intéressés à ce type de jonctions [38-40].

L'exploration spatiale fait aussi partie des nombreux domaines d'application envisagés pour les NTC, notamment pour l'allègement des véhicules spatiaux en les employant dans des composites, actuellement à l'étude par Files et al. [41] à la NASA. Toujours à la NASA, Globus et al. [42] ont imaginé des machines moléculaires (articulations diverses, ressorts, moteurs...) qui ne fonctionnent qu'à l'état de simulation à l'heure actuelle mais dont la réalisation pratique, si elle voit le jour, pourrait ouvrir la voie à des applications en nanomécanique.

Baughman et al. [43] (Allied Signal) ont très récemment réalisé et fait fonctionner les premiers nano-actionneurs à base de films de NTC monofeuillets collés sur un support isolant. Quelques volts suffisent à provoquer un fléchissement du support lorsque celui-ci est immergé dans une solution aqueuse de NaCl (électrolyte).

Enfin, les NTC peuvent aussi être utilisés pour le stockage de l'énergie [44], notamment pour des applications électrochimiques en vue de la réalisation d'accumulateurs (insertion de Li [45, 46]) ou de piles à combustible (insertion de H₂ [47]). Ye et al. [48] sont parvenus récemment à adsorber plus de 8% m de H₂ sur des faisceaux de NTC monofeuillets.

I.1.4 - Méthodes de synthèse et mécanismes

I.1.4.1 - Introduction

Les NTC peuvent être préparés par différentes méthodes. Si la synthèse par décharge d'un arc électrique entre deux électrodes de graphite [49] est historiquement la plus répandue, d'autres procédés tels que l'ablation Laser [50] ou la décomposition catalytique de molécules contenant du carbone [51] sont disponibles. Les NTC peuvent aussi être obtenus par voie électrochimique à l'aide d'électrodes de graphite en milieu sels fondus [52, 53], par vaporisation - condensation de graphite dopé (Co, Ni) à l'aide de l'énergie solaire [54, 55], par pyrolyse de polymères organiques [56].

I.1.4.2 - Décharge d'un arc électrique

L'appareillage utilisé pour la synthèse des NTC par décharge d'un arc électrique est semblable à celui mis en œuvre pour la préparation de fullerènes. Iijima [3], Ebbesen et Ajayan [57] ont proposé des améliorations en vue de la synthèse à grande échelle de NTC. Si les NTC multi-feuillets peuvent être synthétisés sans l'aide d'un catalyseur métallique (les diamètres sont généralement compris entre 2 et 30 nm [16, 58, 59], ce dernier est nécessaire à l'obtention de NTC monofeuillets. Les NTC alors obtenus possèdent un diamètre généralement compris entre 0,7 nm et 5 nm selon le catalyseur utilisé [60-63] et leur longueur n'excède pas quelques μm [49].

Les échantillons obtenus ne contiennent pas uniquement des NTC mais aussi des nanoparticules, des fullerènes, et beaucoup de carbone amorphe. La purification par traitement thermique permet d'aboutir à des tubes monofeuillets purs, mais le rendement en masse est très faible et avoisine 1% [64].

La quantité et la qualité des NTC obtenus dépend des nombreux paramètres expérimentaux inhérents au procédé mais surtout du mélange catalyseur-graphite utilisé. De nombreux métaux, purs ou alliés, ont été testés par différents auteurs et les résultats obtenus varient de façon significative [49].

I.1.4.3 - Ablation Laser

Guo et al. [65] ont proposé une méthode de synthèse de NTC monofeuillets basée sur la vaporisation d'un mélange de carbone et de métal de transition par un faisceau laser. Les NTC sont obtenus avec un rendement compris entre 70% et 90% et sont de meilleure qualité (pas de dépôts de carbone amorphe) que ceux obtenus par la méthode de l'arc électrique. Leur diamètre est compris entre 1 nm et 1,6 nm [66] et ils se regroupent en faisceaux dont la longueur peut atteindre 100 μm [67]. Contrairement à la méthode de l'arc électrique, le procédé peut fonctionner en continu. Parmi les catalyseurs utilisés, Ni conduit au meilleur rendement, suivi de Co. Pt donne peu de NTC alors que Cu et Nb n'en donnent aucun. Les alliages binaires Co-Ni et Co-Pt permettent d'augmenter le rendement en NTC monofeuillets d'un facteur 10 à 100 par comparaison avec les métaux non alliés. Un mécanisme de croissance dit du "*scooter*" [67] est proposé, dans lequel quelques atomes métalliques (voire un seul) se trouvent chimisorbés à l'extrémité ouverte du tube en formation et stabilisent les liaisons pendantes des atomes de carbone qui s'y trouvent en se déplaçant sur la circonférence du tube. Ce faisant, la vapeur de carbone qui entre en contact avec le métal diffuse dans ce dernier puis de nouveaux atomes de carbone viennent s'ajouter à l'extrémité ouverte du tube, permettant ainsi son allongement.

I.1.4.4 - Méthodes catalytiques

Les méthodes catalytiques visent à décomposer un flux gazeux contenant un hydrocarbure (principalement CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 et C_6H_6 , généralement en mélange avec H_2) ou du CO sur de petites particules d'un métal de transition. La formation de fibres de carbone par décomposition catalytique de gaz carbonés sur des particules métalliques est connue depuis longtemps [68] et les différents mécanismes de croissance proposés sont débattus depuis de nombreuses années.

De nombreux paramètres, dont la température et la durée du traitement, la composition et le débit du mélange gazeux, la nature et la taille des particules catalytiques, jouent sur la nature des espèces carbonées qui sont produites. Il peut s'agir de carbone amorphe, de particules de carbone reliées ou non aux particules de métal ou de carbure (le cas échéant), de

fibres de carbone ou encore de divers types de formes tubulaires parmi lesquelles des NTC au sens d'Iijima.

Rodriguez [69] et Laurent et al. [51] ont passé en revue les avancées les plus marquantes dans la synthèse de ces nanostructures, notamment à la lumière des progrès réalisés en microscopie électronique. Il semble que les espèces actives pour la synthèse des filaments de carbone et des NTC sont les métaux ou des alliages métal-carbone, et non les carbures correspondants (le cas échéant). Le diamètre des tubes est relié à celui des particules catalytiques et il est donc nécessaire que ces dernières soient de taille nanométrique à la température de synthèse des NTC. La taille des particules dépend de la méthode employée pour les produire [51].

Il est intéressant de noter que les NTC obtenus par les méthodes catalytiques sont généralement plus longs (de quelques dizaines de μm à quelques centaines de μm) que ceux obtenus par la méthode de décharge d'un arc électrique, mais du même ordre de grandeur que ceux produits par ablation laser [67].

Les méthodes passées en revue [51, 69] font généralement appel à des supports catalytiques préparés par imprégnation d'un substrat (graphite, alumine, silice, ou encore fibres de carbone) avec un sel du métal choisi. Un traitement de réduction ultérieur permet d'obtenir les particules métalliques catalytiques, mais leur distribution de taille est généralement si large (entre 2 et plus de 20 nm [70] selon les méthodes de préparation et les métaux employés) que ces méthodes manquent singulièrement de sélectivité pour la synthèse de NTC (mono et multi-feuillets) et conduisent souvent à la formation de fibres de carbone, creuses ou non.

Oberlin et al. [71] se sont intéressés à la préparation de fibres de carbone par pyrolyse d'un mélange $\text{H}_2\text{-C}_6\text{H}_6$ sur Fe. Ils rapportent que les filaments obtenus possèdent des formes variées et qu'un tube creux dont le diamètre varie entre 2 nm et plus de 50 nm est observé. Ils supposent que la partie interne se forme dans un premier temps puis qu'un épaissement pyrolytique intervient ensuite. L'épaisseur de ce dépôt diminue lorsque la teneur en C_6H_6 diminue dans le mélange ou que la durée du traitement diminue. Très peu de particules de cémentite ont été observées au sommet du cylindre central de chaque fibre. Ces auteurs proposent un modèle de croissance basé sur la diffusion de surface d'espèces carbonées sur la

particule catalytique [Fig. 1.3 (a)], supposée dans un état quasi-liquide. L'entité "métal-carbone" ainsi formée peut se dissocier au niveau de l'interface métal-support et former ainsi le commencement d'un feuillet de carbone. Cette étape se reproduit et des feuillets de carbone se développent par croissance latérale [Fig. 1.3 (b)] jusqu'à ce que la force exercée sur le support soit suffisamment importante pour provoquer le décrochement de la particule catalytique. Celle-ci se soulève au-dessus de son support [Fig. 1.3 (c)] et la croissance continue. Le canal central reste vide car aucune espèce carbonée ne peut atteindre la partie arrière de la particule. La croissance s'arrête du fait du piégeage progressif du métal entre les feuillets de carbone.

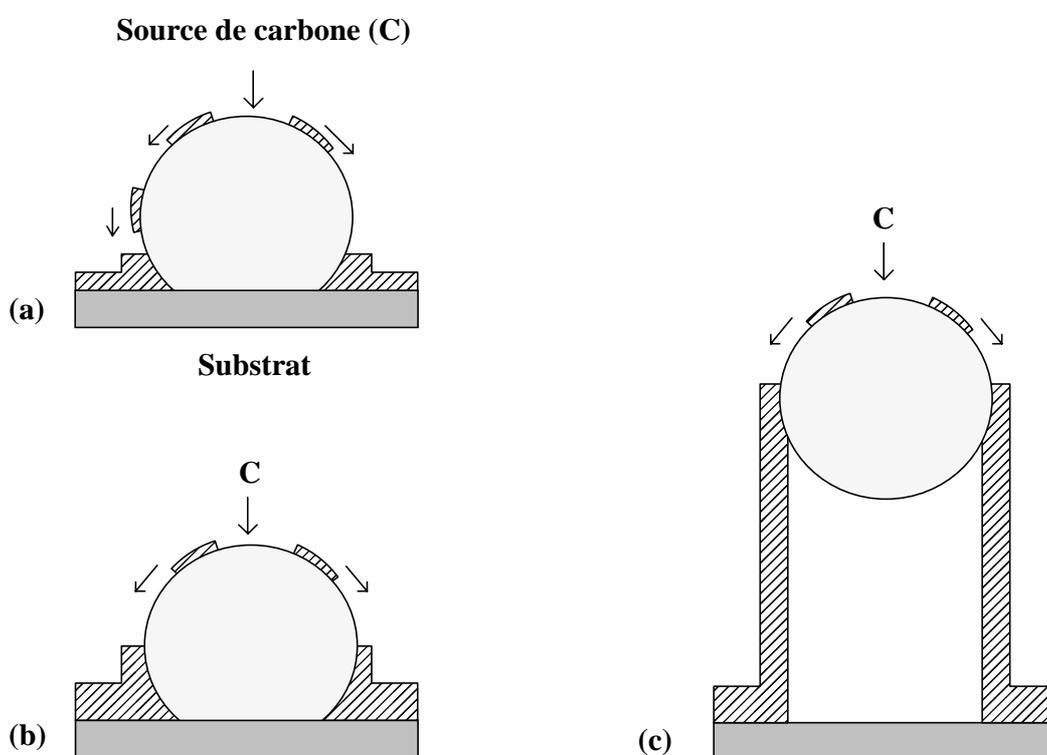


Figure 1.3 : Illustration schématique du mécanisme de formation d'un filament de carbone tubulaire (adapté de [71]).

Le modèle pour la morphologie des filaments de carbone proposé par Tibbetts [72] suppose que la décomposition des molécules gazeuses et la dissolution des espèces carbonées ainsi obtenues se déroulent sur une même face de la particule. Celle-ci devient sursaturée en carbone et le gradient de potentiel chimique qui en résulte provoque la diffusion du carbone

vers l'arrière de la particule où la précipitation se produit (Fig. I.4). Du fait de l'anisotropie d'énergie de surface du graphite, l'énergie requise pour la croissance du filament est minimale si les parois cylindriques du filament correspondent à des plans de base du graphite, qui précipitent parallèlement aux plans extérieurs en conservant un canal central creux.

Tibbetts signale que les diamètres internes calculés à l'aide de ce modèle sont en bon accord avec les observations réalisées au MET.

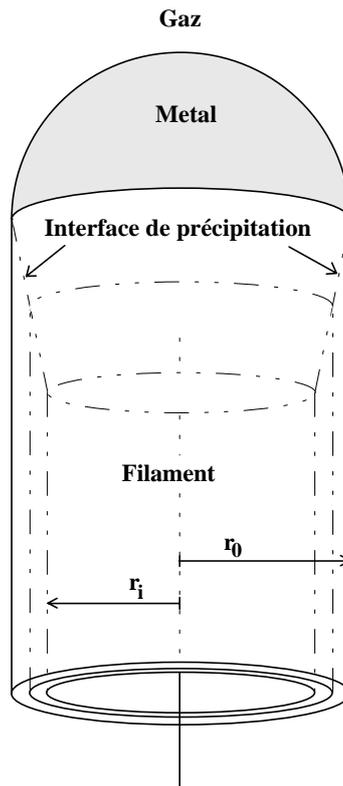


Figure I.4 : Modèle de formation de filaments tubulaires, montrant les diamètres interne et externe ainsi que l'interface de précipitation (adapté de [72]).

Bénissad et al. [73-76], puis récemment Le et al. [77] se sont intéressés à la décomposition de mélanges H_2-CH_4 sur des feuilles de graphite imprégnées de sels de Fe (nitrate, sulfate). Leurs résultats confirment en général les conclusions d'Oberlin et al. [71], Tibbetts [72], et Baker et al. [78, 79]. Ces auteurs [73-77] proposent que la nanoparticule active pour la croissance des nanotubes est à l'état liquide et supposent que l'allongement des tubes est très rapide (quelques secondes). Yacaman et al. [80] signalent eux aussi la synthèse de NTC multi-feuillets par décomposition de C_2H_2 sur du graphite imprégné de sels de Fe.

Baker et Rodriguez [78] ont préparé des filaments de carbone et des NTC par chauffage respectivement de poudre de Fe ou de nanoparticules de Fe supportées par du carbone, dans un mélange C_2H_4 -CO-He à 600°C. Ils signalent que les filaments ne se sont formés que sur les nanoparticules de Fe supportées sur le graphite (< 20 nm) et que les particules de Fe composant la poudre utilisée dans l'autre expérience, de plus grande taille (> 20 nm) n'ont donné naissance qu'à des nanofibres de carbone. Les particules de catalyseur sont situées à l'extrémité des tubes et aucun dépôt de carbone amorphe n'est observé du fait de la faible température de travail. Les travaux précédents du groupe de Baker [79] ont montré que le taux de croissance des filaments linéaires varie de façon inversement proportionnelle avec le diamètre de la particule catalytique.

Ces auteurs proposent un mécanisme de formation des filaments de carbone impliquant 4 étapes différentes :

- Adsorption du gaz sur la surface du métal puis décomposition conduisant à l'obtention d'espèces chimisorbées,
- Dissolution des espèces carbonées puis diffusion au travers de la particule jusqu'aux zones actives pour la croissance,
- Précipitation des espèces carbonées pour former le corps du filament,
- Migration des espèces carbonées restant en surface jusqu'à enrobage complet de la particule métallique.

Ce mécanisme se base sur l'observation que le carbone précipite sur la face arrière de la particule métallique et l'entraîne au-dessus de la surface qui lui servait de support.

L'arrangement cristallographique de la particule métallique va déterminer la direction dans laquelle le carbone va précipiter : parallèlement à la direction de croissance [Fig. I.5 (a)], en adoptant la structure dite "en arrêtes de poisson" (fibre creuse) [Fig. I.5 (b)], ou encore perpendiculairement à la direction de croissance [Fig. I.5 (c)].

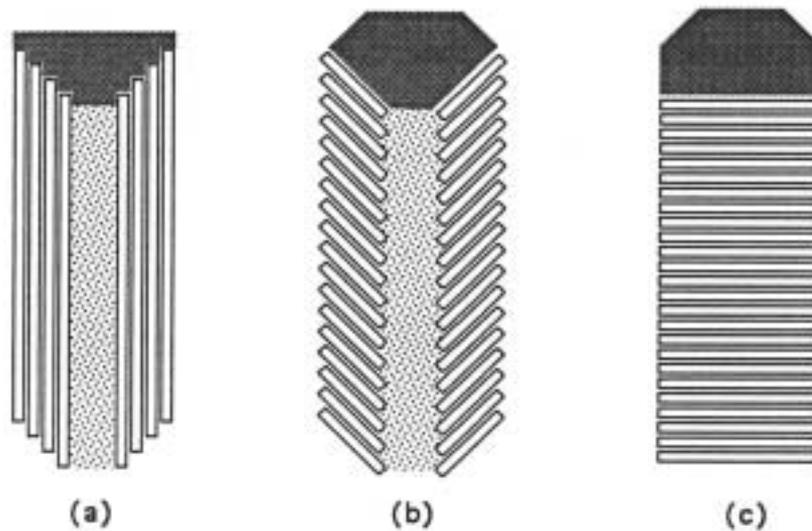


Figure 1.5 : Représentation schématique des différents arrangements possibles des parois graphitiques dans les NTC (a) ou les nanofibres de carbone (b, c). D'après [81].

La plupart des travaux évoqués précédemment ont été réalisés avant la découverte des fullerènes et des NTC ; les auteurs ne se sont pas attachés à améliorer les conditions de synthèse afin de les orienter vers la synthèse de NTC. Des études plus récentes se sont intéressées à ce problème.

Ivanov et al. [82] ont préparé des NTC par décomposition de C_2H_2 (et 1:4 $H_2:C_2H_2$) sur des particules de métal (Fe, Co, Ni, Cu) bien dispersées et solidement adsorbées sur divers supports (copeaux de graphite, silice). En utilisant Fe ou Co comme catalyseur, la plupart des filaments obtenus sont graphitiques et quelquefois recouverts d'un dépôt de carbone amorphe, alors que l'utilisation de Ni ou de Cu conduit à une quantité plus importante de produit amorphe. L'association Co-SiO₂, a conduit aux meilleurs résultats pour la synthèse de NTC multi-feuillets. Les NTC obtenus sont rectilignes ou bien hélicoïdaux, avec un diamètre interne compris entre 3 nm et 7 nm, et un diamètre externe compris entre 15 et 20 nm. Ils atteignent jusqu'à 30 μm de long. Le diamètre externe et l'épaisseur des tubes dépendent du diamètre de la particule métallique. Cependant, aucune particule métallique n'est observée à l'extrémité des NTC, indiquant que le mécanisme de croissance est différent de ceux précédemment décrits [71-79].

Ces chercheurs [82] ont optimisé la méthode de préparation du catalyseur, ainsi que les conditions de synthèse ; ils ont mis au point une méthode d'échange ionique - précipitation qui permet d'obtenir une meilleure dispersion des métaux sur la silice qu'avec la technique d'imprégnation classique. En outre, ils signalent qu'une diminution de la température de réaction (de 700°C à 600°C) conduit à une diminution importante de la proportion de carbone amorphe, accompagnée d'une moins bonne cristallisation des NTC. Une diminution de la durée de réaction (pour une température donnée) limite la formation de carbone amorphe. L'allongement des NTC a aussi été corrélé à la durée du traitement, en accord avec Yacaman et al. [80]. Cependant, il est rapporté que les tubes les plus longs sont aussi les plus épais.

Des travaux plus récents du même groupe d'auteurs [83-85] mettent en avant la meilleure sélectivité et les rendements plus importants offerts par les méthodes catalytiques par comparaison avec la méthode de l'arc électrique en matière de synthèse de NTC multi-feuillets. Une amélioration a encore été proposée par ces auteurs [84, 85], qui consiste à utiliser comme catalyseur du Co supporté par une zéolite, ce qui conduit à une répartition très homogène de particules métalliques de diamètre compris entre 1 nm et 50 nm. Il s'agit du seul support catalytique avec lequel ces auteurs ont pu observer la formation de NTC très fins (4 nm) avec généralement 2 ou trois feuillets seulement. La quantité obtenue est toutefois très faible.

Il est proposé [84] qu'un carbure de Co, et non le Co, soit l'espèce catalytiquement active pour la formation des NTC. Ce groupe a proposé des mécanismes de croissance pour les NTC hélicoïdaux [86, 87]. Ils ont aussi proposé un mécanisme permettant d'expliquer l'observation de NTC multi-feuillets dans lesquels la particule catalytique n'est pas à l'extrémité, mais à l'intérieur du tube (Fig. I.6).

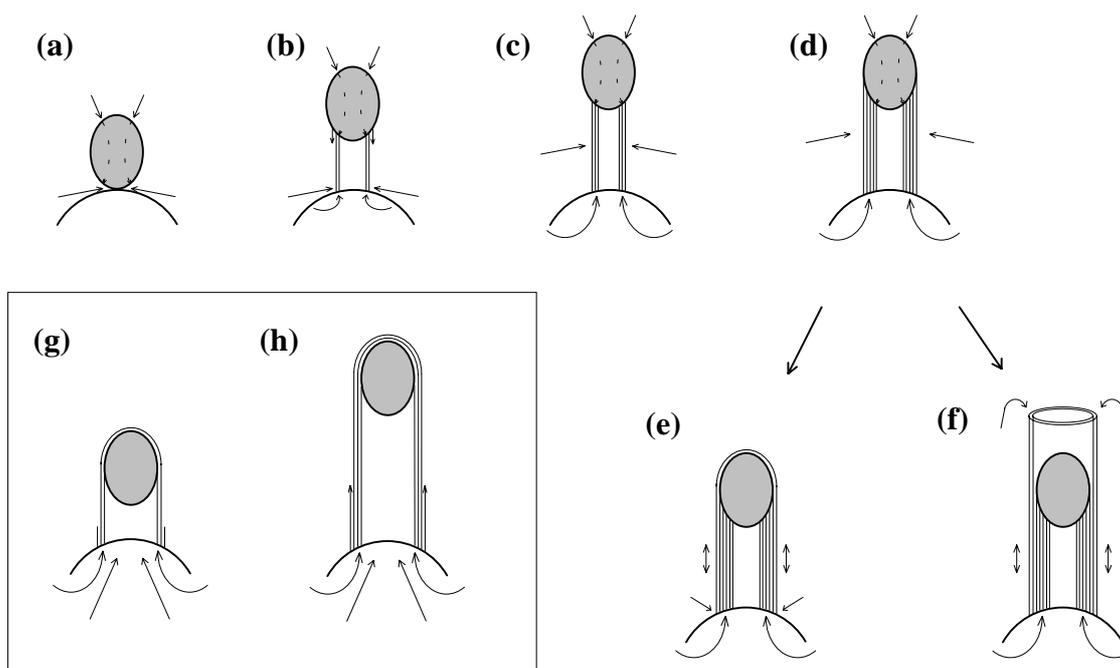


Figure I.6 : Modèle de croissance de NTC multi-feuillets proposé par Amelinckx et al. [87].

Une petite particule métallique repose sur une autre, plus grosse, qui lui sert de support [Fig. I.6 (a)] ; la petite particule est soulevée de son support par la formation de feuillets de graphène, issus de la diffusion du carbone au travers de la particule et de son support [Fig. I.6 (b, c)]. Le diamètre externe du tube finit par être égal à celui de la petite particule catalytique [Fig. I.6 (d)]. Une couche de graphite recouvre la petite particule en empêche toute croissance ultérieure par l'extrémité du tube [Fig. I.6 (e)]. Par contre, de nouveaux feuillets issus de la particule qui servait initialement de support peuvent toujours se former et englober la petite particule [Fig. I.6 (f)]. L'encadré [Fig. I.6 (g, h)] représente le cas où la petite particule est recouverte par du graphite dès le départ. Dans ce cas, la croissance a lieu par extrusion depuis la particule servant de support et diffusion le long des parois déjà formées.

Colomer et al. [88] ont préparé très récemment des NTC monofeuillets par décomposition catalytique de C_2H_4 sur Fe, Co, Ni ou leurs alliages (particules supportées sur Al_2O_3 ou SiO_2). Les NTC monofeuillets observés isolément ont un diamètre compris entre 1,6 et 5 nm ; ceux qui sont regroupés en faisceaux ont un diamètre de 0,7 nm. Lorsque le support est SiO_2 , les nanotubes sont recouverts d'un épais dépôt de carbone amorphe.

Kong et al. [89] ont synthétisé des NTC par décomposition catalytique de CH_4 sur différents oxydes (Fe_2O_3 , CoO, NiO, CoO/NiO) supportés sur Al_2O_3 ou SiO_2 . Dans le cas de

Fe_2O_3 , ils obtiennent des NTC monofeuillets de diamètre compris entre 1 et 6 nm, ainsi que des tubes bi-feuillets. Les nanotubes observés apparaissent exempts de carbone amorphe. Les auteurs n'observent pas de particules métalliques à l'extrémité des NTC. Ils soulignent que des mesures quantitatives font défaut à leur résultats.

Cassel et al. [90] sont récemment parvenus, en s'inspirant des travaux de Hafner et al. [91], à préparer des NTC monofeuillets en quantité de l'ordre du gramme. Ces derniers sont obtenus par décomposition catalytique de CH_4 sur des particules de Fe/Mo supportées sur un mélange $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Dans les meilleures conditions, le produit contient 42% m de NTC monofeuillets, exempts de carbone amorphe. L'aspect purification des NTC (élimination du support catalytique) n'est pas abordé.

Herreyre [92] a préparé des filaments et des NTC par dismutation de CO sur Fe, Co ou Fe-Co (50:50). Les tubes les plus fins (6 à 7 nm) sont obtenus avec le cobalt. L'ajout de H_2 , même en très faible proportion, favorise le dépôt de carbone mais ne modifie cependant pas la morphologie des filaments.

Hafner et al. [91] ont décomposé CO et C_2H_4 respectivement sur des particules de Mo ou Fe-Mo (9:1). Ils obtiennent essentiellement des NTC monofeuillets et bi-feuillets. Ils proposent que la croissance des NTC est limitée par la diffusion des gaz jusqu'aux particules catalytiques. Un calcul théorique basé sur des considérations énergétiques indique que la taille limite de particule pour produire des NTC se situe vers 3 nm. Au-delà, l'encapsulation est favorisée.

Dai et al. [93] ont préparé des NTC monofeuillets isolés par dismutation de CO catalysée par des particules de Mo de quelques nm de diamètre. Le diamètre des NTC obtenus est compris entre 1 nm et 5 nm ; il correspond au diamètre des particules catalytiques. Ces auteurs proposent un mécanisme de croissance nommé mécanisme du Yarmulke (calotte de carbone). La figure I.6 illustre ce mécanisme, qui s'applique aussi bien aux tubes monofeuillets qu'aux tubes multi-feuillets. Une particule métallique de taille nanométrique [Fig. I.7 (a)] contient une très grande proportion d'atomes de surface. La présence d'un capuchon de graphène [Fig. I.7 (b)], dont les bords sont solidement chimisorbés sur la particule catalytique, peut minimiser l'énergie de surface des atomes métalliques du fait de la

faible énergie de surface du plan de base du graphite. Le carbone qui continue de se déposer à la surface de la particule peut se positionner de trois façons différentes. Il peut s'ajouter à la section cylindrique du tube qui croît [Fig. I.7 (c)], ou bien contribuer à la formation d'une nouvelle calotte [Fig. I.7 (d)], sous la couche la plus interne. Les parois concentriques forment un cylindre, recouvert par la particule catalytique chimisorbée à son extrémité [Fig. I.7 (e)]. Enfin, la surface d'origine peut aussi continuer de croître autour de la particule [Fig. I.7 (f)] jusqu'à l'entourer complètement et la désactiver.

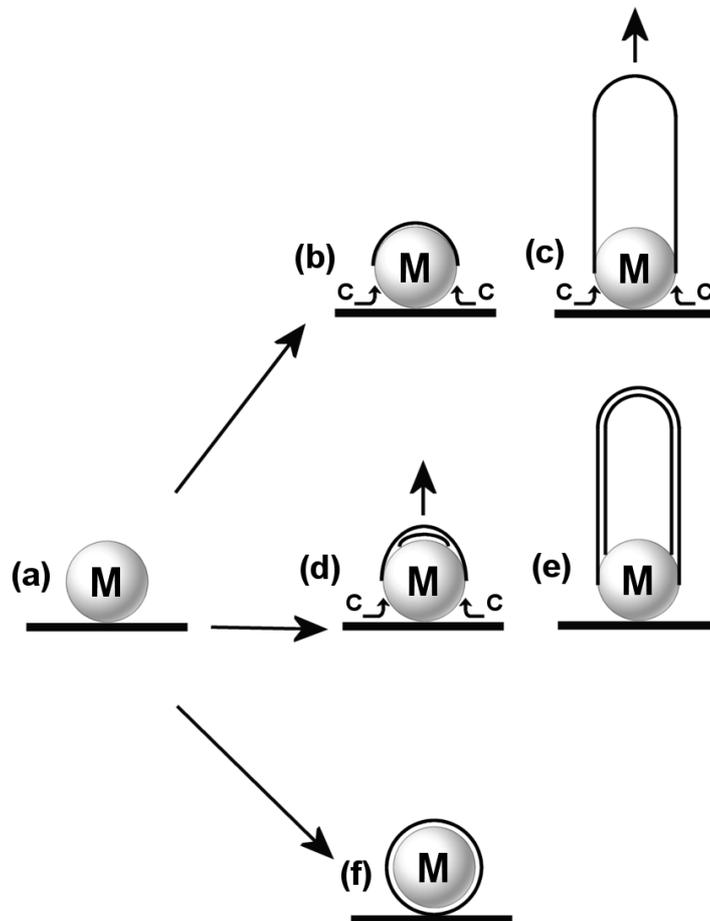


Figure I.7 : Schéma de principe du mécanisme du Yarmulke, réalisé d'après les descriptions de Dai et al. [93].

Cheng et al. [94] ont préparé des faisceaux de NTC de 1,2 à 2 nm de diamètre par décomposition thermique de ferrocène dans un mélange de thiophène, de benzène et d'hydrogène. Rao et al. [95] ont aussi utilisé le ferrocène pur (qui contient alors à la fois le catalyseur et la source de carbone) ou en mélange avec C_2H_2 . Dans le premier cas, ils

obtiennent essentiellement des nanofils de Fe recouverts de carbone. Dans le second cas, les NTC sont nombreux et alignés (le diamètre est voisin de 20 nm et la longueur est comprise entre 5 μm et 10 μm).

Enfin, le Laboratoire de Chimie des Matériaux Inorganiques (LCMI) a proposé une méthode originale permettant de produire des nanoparticules métalliques de taille compatible avec la formation de NTC au sens d'Iijima. Celle-ci sera décrite plus loin dans ce chapitre.

I.1.5 - Extraction et purification des NTC

La synthèse des NTC nécessite généralement l'utilisation d'un catalyseur métallique. Selon les conditions opératoires, les NTC ne sont pas les seuls produits de réaction et d'autres formes carbonées peuvent être présentes, notamment du carbone amorphe et des fibres de carbone. Le catalyseur se trouve souvent encapsulé dans des couches de graphène. Dans le cas de catalyseurs supportés, l'élimination du support doit aussi être envisagée. HF est utilisé pour éliminer différents supports tels que l'alumine [96], la silice [84] ou encore des zéolites [97]. La durée de traitement est le plus souvent supérieure à 48 heures. Les méthodes de purification combinent souvent une étape d'oxydation (à l'air ou en solution) et une étape physique (centrifugation, utilisation d'ultrasons, filtration). L'élimination du métal par sublimation est aussi employée [46].

L'oxydation sous air est la méthode la plus employée, seule ou combinée à d'autres procédés. Ajayan et al. [98] indiquent que la perte de masse associée à l'oxydation sous air des NTC est sensible à partir de 700°C. Les zones concernées par l'oxydation sont celles qui présentent des défauts ou bien une courbure importante (due à la présence de pentagones notamment, dans lesquels le caractère sp^3 des atomes de carbone est plus marqué). En conséquence, les extrémités des NTC et les nanoparticules sont les entités les plus touchées par l'oxydation. Ebbesen et al. [64] proposent que l'extrémité des NTC est la plus sensible et va s'oxyder très rapidement. Ensuite, l'oxydation de la partie purement cylindrique est beaucoup plus lente et s'effectue probablement feuillet par feuillet. En ce qui concerne les nanoparticules, par contre, la courbure est à peu près identique en première approximation pour toutes les couches et l'oxydation doit alors se poursuivre à vitesse constante. Il s'ensuit

qu'il existe une durée de traitement au-delà de laquelle toutes les nanoparticules doivent être oxydées alors qu'il reste encore des NTC. En fait, jusqu'à 85% de perte de masse, les auteurs ne discernent aucun effet de purification et le rendement est inférieur à 1% si l'on souhaite aboutir à des NTC purs, mais cependant endommagés.

Yao et al. [99] ont observé que les NTC sont déjà en partie ouverts après un traitement sous air de 10 minutes à 470°C.

Bacsa et al. [58] ont signalé l'élimination sélective des nanoparticules par rapport aux NTC (partiellement ouverts) après un traitement thermique sous air de 15 minutes à 650°C.

Morishita et al. [100] ont utilisé un mélange contenant 1% en volume de O₂ dans un gaz vecteur inerte et remarquent qu'à 550°C, les nanoparticules et les NTC s'oxydent de façon comparable. Par contre, à 750°C, les nanoparticules se consomment plus rapidement que les NTC et la purification est alors possible.

Des méthodes chimiques faisant appel à des oxydants puissants en solution sont aussi employées. La plupart permettent de remplir les NTC au cours de l'étape d'ouverture.

Cook et al. [101] ont utilisé HNO₃ concentré à reflux pendant 10 heures puis ont ajouté RhCl₃ en solution aqueuse. Après séchage et réduction sous H₂ à 550°C pendant plusieurs heures, environ 70% des NTC ont été ouverts et sont remplis de Rh.

Hernadi et al. [83] ont traité des NTC par HNO₃ 30% pendant 4 heures. Après dispersion du produit à l'aide d'ultra-sons dans un mélange 1:1:1 de n-hexane, acétone et iso-propanol pendant 10 minutes, la suspension sédimente 20 minutes ; la procédure est répétée 5 fois avant séchage et le rendement final en NTC (contenant cependant encore du carbone amorphe) est inférieur à 1%_m. Un traitement ultérieur sous H₂ à 900°C pendant 4 heures est nécessaire pour éliminer le restant de carbone amorphe, mais 25% de la masse restante disparaît encore au cours de cette étape.

Esumi et al. [102] ont traité des NTC par un mélange HNO₃:H₂SO₄ (1:3) à reflux à 140°C dans le but de créer des groupements fonctionnels acides en surface des tubes, ce qui facilite leur dispersion ultérieure.

Colomer et al. [97] ont comparé l'effet d'une oxydation sous air à 500°C pendant 3h30 (le rendement en NTC purs est de 27%) à celui d'une attaque par un mélange de H₂SO₄ 0,5 M et de KMnO₄ 3,3.10⁻³ M à 80°C pendant plus d'une heure. Après filtration et lavage à l'acide pour éliminer MnO₂, le produit est rincé et séché. Le rendement en NTC purifiés est voisin, dans ce cas, de 40%. Avec les deux procédés, les extrémités des NTC sont abîmées. Ces méthodes ne fonctionnent que sur des NTC obtenus par voie catalytique et ne donnent aucun résultat significatif sur des NTC préparés par la méthode de l'arc électrique.

Ivanov et al. [82] ont traité des NTC à l'aide d'un mélange N₂:H₂ (10% H₂) à 600°C afin d'éliminer le carbone amorphe présent dans des échantillons de NTC produits par décomposition de C₂H₂.

L'emploi d'ultrasons permet de disperser les NTC, mais n'est pas suffisant pour les décrocher de leur support catalytique, le cas échéant [84], bien que des dégâts puissent être occasionnés sur les NTC au cours de l'opération [103]. Par contre, les ultrasons permettent de maintenir en suspension les mélanges à purifier lorsqu'une filtration est réalisée [104-107] et évite la formation d'un gâteau qui serait néfaste. Shelimov et al. [104] ont filtré sous ultra-sons pendant 4 heures sur une membrane (taille de pores de 0,8 µm) puis ont effectué un lavage acide afin d'éliminer une partie du catalyseur. Ils ont obtenu un produit pur à plus de 90% avec un rendement compris entre 30% et 70%.

Bonard et al. [105] ont ajouté un surfactant (SDS, sodium dodécyl-sulfate) avant de filtrer sous ultra-sons sur une membrane de 0,4 µm de porosité. Le SDS s'élimine assez simplement par lavage à l'eau et la méthode permet une bonne séparation des nanoparticules et des NTC malgré 25% de pertes au cours des différentes étapes.

Liu et al. [106] ont traité des NTC par HNO₃ 2,6 M pendant 45 heures avant de mettre le produit en suspension aqueuse (tamponnée à pH = 10) à l'aide de triton X100. Les nanoparticules sont ensuite séparées des NTC par filtration tangentielle. Vaccarini et al. [107] se sont inspirés de cette méthode et rapportent qu'après 15 heures de filtration, la plupart des nanoparticules sont éliminées. Pourtant, suite au traitement acide (HNO₃) préalable à la filtration, les NTC sont en partie endommagés.

D'autres méthodes sont encore utilisées comme le traitement hydrothermal par Tohji et al. [108] : des suies produites par la méthode de l'arc électrique sont portées à ébullition pendant 12 heures dans de l'eau, après quoi le produit subit successivement une filtration, un séchage de 12 heures à 60 °C, une extraction par du toluène pour éliminer les traces de fullerènes, une oxydation sous air de 20 minutes à 470°C (élimination du carbone amorphe) et enfin un lavage avec HCl 6M (dissolution du catalyseur). Le produit obtenu contient 95% de carbone et le rendement est de 20%. L'analyse par spectroscopie Raman indique que tout le carbone n'est pas sous forme de NTC.

Parmi les méthodes purement physiques, la chromatographie d'exclusion stérique (CES) a été employée avec succès par Duesberg et al. [109]. Une suspension aqueuse de NTC contenant 1% m de SDS est dispersée 2 minutes à l'aide d'ultra-sons, puis sédimentée 10 minutes avant que le liquide soit chromatographié sur une colonne en verre dans la taille des pores est de 300 nm. Certaines fractions intermédiaires contiennent des NTC très purs.

Des méthodes chimiques faisant appel à l'insertion d'éléments entre les plans de base du graphite ont aussi été testées. Chen et al. [110] ont mélangé du Br liquide à l'échantillon à purifier. Après 10 jours de chauffage à 55°C, la majeure partie du Br est éliminée par chauffage sous vide à 100°C, suivi d'un nettoyage à l'aide de CCl₄, ce qui ramène la proportion de Br à environ 5% m. Seules les particules de graphite peuvent insérer du Br et l'oxydation à 530°C (grâce à un mélange O₂-He contenant 4% de O₂) du produit d'insertion ainsi formé permet d'éliminer la plupart des particules de graphite sans toucher aux NTC.

Dans la même optique, Ikazaki et al. [111] ont préparé un composé d'insertion du graphite contenant du CuCl₂ en s'inspirant des travaux de Baker [112]. Après réduction sous H₂ à 500°C pendant 1 heure, ils ont obtenu un composé d'insertion Cu-graphite qui est détruit par oxydation à 550°C sous air, puis attaque acide (dissolution de l'oxyde de Cu). Les NTC ne forment pas de composé d'intercalation et sont ici encore épargnés par ce traitement. Le carbone amorphe a disparu mais il reste du Cu.

I.2 - Poudres nanocomposites Métal-Oxyde et NTC-Métal-Oxyde.

I.2.1 - Introduction

La notion de nanocomposite a été proposée par Roy [113] qui en a donné la définition suivante : "toute combinaison de deux phases ou plus dont l'une au moins est nanométrique dans au moins une dimension". Cette définition, très générale, regroupe toutes les associations entre métaux, céramiques et polymères.

I.2.2 - Poudres nanocomposites Métal-Oxyde

Le LCMI a mis au point une technique permettant d'élaborer des nanocomposites Métal-Oxyde par réduction sélective d'une solution solide d'oxydes obtenue par décomposition d'un sel organométallique coprécipité [114-116]. Devaux [114] a préparé des composites M-Al₂O₃ (M = Fe, Cr ou Fe-Cr 8:2) et a montré que la taille des nanoparticules métalliques était directement liée à la surface spécifique de la solution solide oxyde précurseur d'une part, et à l'homogénéité de la solution solide d'autre part. La majeure partie des particules métalliques, dont la taille est inférieure à 10 nm, est dispersée de façon homogène à l'intérieur des grains cristallisés de Al₂O₃. De ce fait, ces particules nanométriques sont peu sensibles à la coalescence.

Laurent [117] a complété l'étude de composites M-Al₂O₃ (M = Fe, Cr ou un alliage) préparés de la même manière. Carles [118] a élaboré des nanocomposites M-MgO (M = Fe, Fe/Ni ou Fe/Co/Ni) par une méthode semblable. Quénard [119] a préparé par la méthode de combustion [120, 121] le spinelle MgAl₂O₄ ainsi que des solutions solides de formule Mg_{1-x-y-z}Fe_xCo_yNi_zAl₂O₄. La réduction sélective de ces poudres conduit aux nanocomposites M-MgAl₂O₄ (M = Fe, Co, Ni et leurs alliages).

I.2.3 - Poudres nanocomposites NTC-Métal-Oxyde

Si l'intérêt s'est tout d'abord porté vers les particules métalliques en position intragranulaire dans les grains d'oxyde, il a été montré [122, 123] que les particules

métalliques qui se forment en surface des grains peuvent être actives pour la formation des NTC lorsque la réduction est effectuée sous atmosphère H_2-CH_4 . Les deux variantes de la méthode de réduction des solutions solides d'oxydes sont schématisées sur la figure I.8 :

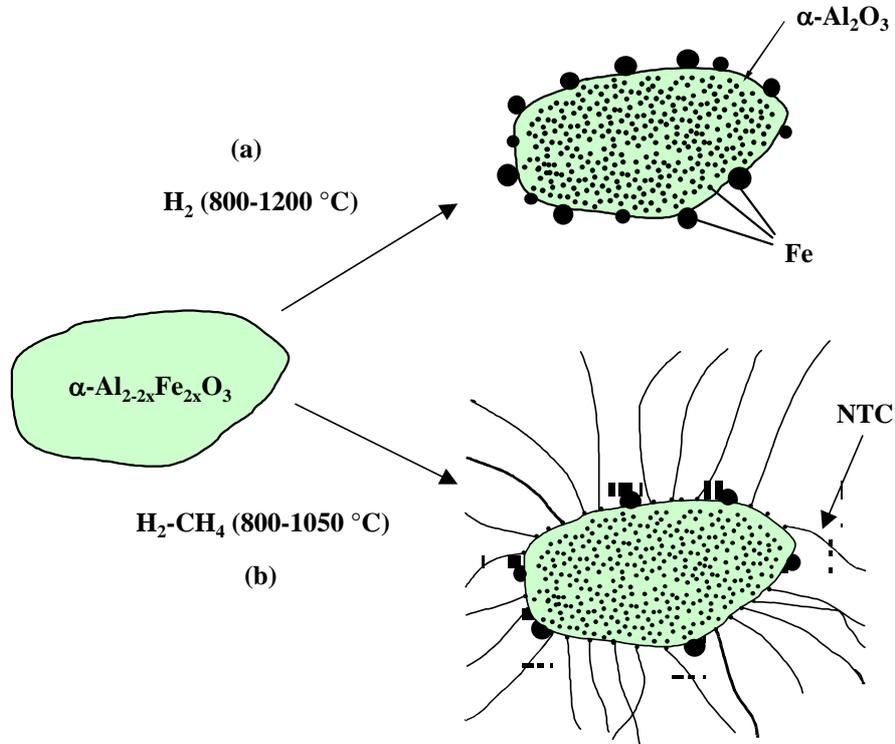


Figure I.8 : Représentations schématiques comparées de la formation des poudres composites $Fe-Al_2O_3$ (a) et $NTC-Fe-Al_2O_3$ (b).

Peigney et al. [123] ont montré que lorsqu'une solution solide $\alpha-Al_{1,9}Fe_{0,1}O_3$ est réduite à l'aide d'un mélange H_2-CH_4 contenant 18% mol. de CH_4 au lieu de H_2 pur, les nanoparticules de Fe qui se forment par réduction des ions Fe^{3+} répartis de façon très homogène en surface des grains d'oxyde sont actives dès qu'elles atteignent une taille adéquate pour la formation de NTC. La poudre nanocomposite $NTC-Fe-Al_2O_3$ ainsi obtenue contient une quantité importante de tubes monofeuillets et de tubes multi-feuillets avec des diamètres compris entre 1,5 nm et 15 nm. La plupart des tubes multi-feuillets ne semblent posséder que 2 ou 3 parois. Les NTC sont regroupés en faisceaux de diamètre inférieur à 100 nm et dont la longueur peut atteindre 100 μm . Les faisceaux apparaissent comme étant très flexibles. Une méthode de caractérisation globale des poudres nanocomposites contenant des NTC a été proposée [123], basée sur des analyses chimiques et des mesures de surfaces spécifiques. Elle

permet de se faire une idée globale de la quantité de NTC dans la poudre composite ainsi que de la qualité globale du carbone qu'elle contient. Le paramètre de qualité correspond à la surface spécifique du carbone dans la poudre composite. Une valeur élevée du paramètre de qualité correspond à un faible diamètre moyen des NTC et / ou à une proportion plus importante de carbone sous forme tubulaire dans la poudre nanocomposite. Il a été calculé à l'aide d'un modèle simple que la longueur totale des faisceaux contenus dans un gramme de poudre, mis bout à bout, dépasse les 100 000 km [123]. Les grains de composite Fe-Al₂O₃ sont uniformément entourés par un réseau dense de faisceaux de NTC et la poudre est tellement agglomérée qu'elle conserve la forme du récipient dans lequel elle a été préparée.

Les travaux de Peigney et al. [124] ont montré qu'il est plus intéressant de partir d'une solution solide Al_{2-2x}Fe_{2x}O₃ que d'un mélange d'oxydes (Al₂O₃, Fe₂O₃). L'observation du diagramme d'équilibre des phases du système (hématite - alumine) (Fig. I.9) [125] permet de distinguer 2 domaines de composition. Pour des teneurs en fer inférieures à environ 10% m, la calcination de la solution solide amorphe alumine - hématite conduit à un oxyde monphasé de structure corindon. Les travaux de Rousset [126] ont montré que la microstructure, et notamment l'état de division, joue un rôle prépondérant sur la solubilisation du fer dans la solution solide. Plus la solution solide est divisée, et plus elle peut contenir de fer, l'état de division diminuant avec la température de calcination.

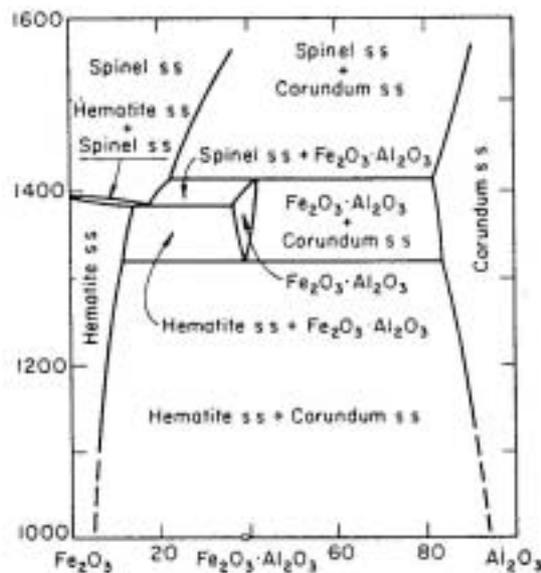


Figure I.9 - Diagramme de phases du système hématite - alumine α
Tracé pour $p(O_2) = 0,2 \text{ atm}$. [125]. L'axe des abscisses est gradué en %m.

D'une part, des travaux ultérieurs [124, 127] sur le système Fe-Al₂O₃ ont confirmé que seules les plus petites particules de surface (probablement inférieures à 5 nm) résultant de la réduction d'une solution solide riche en α -Al_{2-2x}Fe_{2x}O₃, $0 < x \leq 0,1$) sont actives pour la formation de NTC du type décrit par Iijima [3]. En opposition, les particules plus grosses, formées par réduction d'une solution solide riche en α -Fe₂O₃, donnent naissance à des fibres de carbone épaisses. Elles ont tendance à former des carbures (Fe₃C, Fe₅C₂), inactifs pour la catalyse des NTC, ou à être encapsulées par des couches de carbone graphitique.

D'autre part, une étude de la teneur en fer [124] a montré que la quantité de NTC la plus importante est obtenue en réduisant une solution solide contenant 10% cat. de Fe, bien que le facteur de qualité du carbone maximal soit obtenue avec seulement 5% cat. de Fe dans la solution solide initiale. Pour une teneur en Fe initiale $\leq 10\%$ cat. dans la solution solide, l'augmentation de la température de réduction (T_r) augmente la quantité de NTC du fait de l'accroissement du taux de sursaturation en CH₄ dans l'atmosphère réductrice, mais provoque simultanément une diminution de la qualité du carbone [127].

D'autres travaux sur les poudres composites NTC-Fe-Al₂O₃ [127] indiquent que la forme cristallisée stable α - Al_{2-2x}Fe_{2x}O₃ conduit aux meilleurs résultats en ce qui concerne la qualité du carbone. En effet, le fait de travailler avec une solution solide amorphe ou cristallisée sous la forme η conduit à la formation d'une quantité importante de carbone non tubulaire. De plus, une partie du carbone est emprisonné entre les grains d'oxyde au cours de leur cristallisation sous la forme stable α , si la température de réduction est suffisante.

La surface spécifique de la solution solide diminue quand la température de calcination augmente (frittage des grains) et il faut donc déterminer la température optimale permettant d'obtenir une solution solide α - Al_{2-2x}Fe_{2x}O₃, tout en conservant la surface spécifique la plus importante possible. Cette température optimale de calcination sous air des solutions solides amorphes alumine - hématite dépend de leur teneur en fer. L'influence de la surface spécifique des solutions solides α - Al_{1,8}Fe_{0,2}O₃ a fait l'objet d'études récentes [128] qui confirment l'intérêt de travailler avec une solution solide de la plus grande surface spécifique possible.

Une étude de l'influence de la teneur en CH_4 a été réalisée [129] et a montré, d'une part que la quantité de NTC n'augmente plus au-delà de 20% mol. de CH_4 dans le mélange H_2 - CH_4 et d'autre part que la meilleure qualité du carbone est obtenue entre 10% et 20% mol. de CH_4 .

Des poudres composites NTC-M- MgAl_2O_4 (M = Fe, Co, ou Ni) ont aussi été préparées au LCMi par Laurent et al. [130] par réduction de la solution solide $\text{Mg}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{Al}_2\text{O}_4$ (M = Fe, Co ou Ni) correspondante à 1050°C pendant une heure à l'aide d'un mélange H_2 - CH_4 contenant 12% mol. des CH_4 .

I.3 - Composites massifs

I.3.1 - Composites massifs Métal-Oxyde

Devaux [114] a préparé par frittage sous charge des composites Fe- Al_2O_3 et Fe/Cr- Al_2O_3 . La distribution des particules métalliques est bimodale. Les particules intragranulaires de métal dans les poudres composites sont retrouvées en position intragranulaire dans le matériau densifié (taille des particules inférieure à 30 nm). Les particules qui se trouvaient en surface des grains dans la poudre composite se situent aux joints de grains et aux jonctions multiples du matériau densifié. Leur taille est supérieure ou égale à 200 nm et la proportion de ces particules augmente avec la teneur en métal. Les propriétés mécaniques (charge à la rupture et ténacité) des composites denses Fe/Cr- Al_2O_3 sont nettement supérieures à celles de l'alumine. Laurent [117] a mis en évidence deux modes de renforcement. Le premier est dû aux particules intragranulaires. Ce mode de renforcement apporte l'essentiel du gain observé par rapport à l'alumine (environ un facteur 2), même lorsque la proportion de métal est très faible (2% m). Le second mode de renforcement est dû aux particules présentes aux joints de grains ; celles-ci n'apportent un complément de renforcement que si leur taille est limitée (inférieure ou égale à 1 μm) et leur dispersion bien contrôlée.

Devaux [114] a signalé que la dureté des composites massifs diminue avec la teneur en métal. Laurent [117] a indiqué que l'oxydation sous air de ces composites est négligeable jusqu'à 1000°C .

Carles [118] a préparé des composites massifs M-MgO (M = Fe, Fe-Ni et Fe-Co-Ni) de type nano-nano par frittage sous charge de poudres composites, elles aussi de type nano-nano. Dans le cas des composites massifs Fe/Ni- et Fe/Co/Ni-MgO, Carles [118] a montré que la composition des particules métalliques est identique à celle obtenue dans les poudres nanocomposites, proche de la composition souhaitée ($\text{Fe}_{0,65}\text{Ni}_{0,35}$ et $\text{Fe}_{0,47}\text{Ni}_{0,22}\text{Ni}_{0,31}$).

Quénard [119] s'est intéressé à la préparation de composites massifs à matrice MgAl_2O_4 . Des composites M- MgAl_2O_4 (M = Fe, Co, Ni) ont été préparés par frittage sous charge. Ils sont constitués d'une dispersion bimodale de particules métalliques. Une minorité, de très petite taille (inférieure à quelques dizaines de nm) pourrait être localisée à l'intérieur des grains de matrice, alors qu'une majorité d'entre elles est de plus grande taille (> 100 nm) et semble être dispersée le long des joints de grains et aux joints multiples. Pour des conditions d'élaboration similaires, il semble que la présence de particules métalliques permettent une meilleure densification des composites. Les matériaux obtenus présentent des propriétés mécaniques (charge à la rupture, ténacité) légèrement supérieures à celles du spinelle massif pur. Ce renforcement mécanique, en partie attribué à la présence des particules dispersées de manière homogène aux joints de grains de la matrice oxyde, est d'autant plus important que la proportion en phase métallique augmente dans le composite. Les composites possèdent une dureté supérieure à celle de la matrice pure et indépendante de la nature du métal.

I.3.2 - Composites massifs incluant des nanotubes de carbone

I.3.2.1 - Introduction

La préparation de composites massifs contenant des NTC a été étudiée dans le but d'augmenter la résistance mécanique de la matrice dans laquelle ils sont incorporés, ou encore de modifier la conductivité électrique de celle-ci. Ruoff et Lorents [131] ont décrit les propriétés mécaniques et thermiques de NTC et ont proposé que les composites faisant intervenir des NTC monofeuillets sont les plus à même de tirer avantage de la grande résistance mécanique des NTC. Ils ont rappelé quelques règles de base développées pour la préparation de composites "fibre - matrice" (A. Kelly, *"Strong Solids"*, Cambridge University Press, 1966), qui peuvent être appliquées aux composites comportant des NTC. Ils ont rappelé notamment l'existence d'une fraction volumique critique de fibres dans le composite en deçà de laquelle aucun effet de renforcement mécanique n'est constaté ; de même, l'interface fibres-

matrice est un des points clefs et la modification chimique de la surface des fibres peut s'avérer nécessaire pour améliorer leur accrochage avec la matrice. La répartition homogène des fibres fait aussi partie des paramètres importants et permet de profiter au mieux de l'interaction avec la matrice. Ruoff propose que les règles applicables aux composites fibres-matrice pourraient probablement être transposées aux composites NTC-matrice.

Les résultats de Lourie et Wagner [132] apportent une confirmation expérimentale aux suppositions de Ruoff [131] puisque ces auteurs ont mis en évidence dans les composites NTC-époxy un bon transfert des contraintes de la matrice vers les NTC. Ceci leur permet de supposer une interaction forte entre les NTC et la matrice. Ils concluent que malgré la différence de facteur de forme importante entre les NTC et les fibres de carbone, les concepts s'appliquant aux composites fibres-matrice conservent une certaine validité pour les composites NTC-matrice.

Plusieurs types de matrices ont été testées (métalliques, polymères ou minérales), mais peu de résultats ont été publiés concernant les composites massifs incluant des NTC. La plupart des composites massifs préparés sont à matrice polymère.

I.3.2.2 - Composites à matrice métallique

Kuzumaki et al. [133] ont préparé des composites NTC-Al par frittage sous charge (600°C, une heure sous vide, à 100 MPa) et par extrusion à chaud (500°C, sous vide, à 1 cm par minute). Les nanotubes utilisés sont multi-feuillets et synthétisés par arc électrique ; ils ont au plus 15 parois et leur diamètre varie entre 20 et 30 nm. L'observation au MET des profils de fracture des composites préparés permet de constater que les NTC n'ont pas été endommagés au cours de la densification du composite et que la réactivité à l'interface NTC - Al est nulle puisque aucun carbure d'aluminium n'est mis en évidence. Le composite NTC - Al présente une résistance à la rupture en traction comparable à celle de l'aluminium pur, mais celle-ci ne se dégrade pas avec le chauffage, contrairement à celle du métal pur, qui chute régulièrement avec l'augmentation de la durée d'un traitement thermique de recuit. Les auteurs ont signalé aussi un effet d'alignement des NTC du fait de l'extrusion.

Xu et al. [134] se sont intéressés aux propriétés électriques de composites NTC-Al préparés par frittage sous charge à 520°C (charge de 25 MPa pendant plus de 30 minutes) d'un

mélange de poudres des deux composants. Les NTC sont multi-feuillets et obtenus par décomposition catalytique. Les auteurs rapportent que la résistivité augmente avec la température et qu'un saut brutal est observé à 80K vers une résistance nulle, ce qui ressemble à une transition vers un état supraconducteur.

Li et al. [135] ont réalisé des composites NTC- $\text{Fe}_{82}\text{P}_{18}$ à matrice en verre métallique par solidification rapide de mélanges en fusion. Les NTC sont multi-feuillets et obtenus par décomposition catalytique. Les auteurs signalent la bonne dispersion des NTC dans la matrice.

I.3.2.3 - Composites à matrice polymère

Ajayan et al. [136] ont préparé des composites NTC-époxy en mélangeant des NTC à une résine liquide de type époxy qui est ensuite durcie. Les NTC sont multi-feuillets et préparés par arc électrique. Aucune mention n'est faite des propriétés mécaniques du composite obtenu, mais les auteurs signalent que le fait de découper en tranches le composite (tranches de 50 nm à 1 μm d'épaisseur) permet d'aligner les NTC dans chaque tranche, dans la direction de la découpe. La plupart des NTC sont alignés, d'autant mieux que leur diamètre est faible. Certains tubes sont déformés (écrasés, tordus), mais très peu sont cassés.

Sandler et al. [137] ont mis au point un procédé permettant de préparer des composites NTC-époxy homogènes. Les NTC employés sont multi-feuillets et obtenus par décomposition catalytique d'hydrocarbures (Hyperion Catalysis International). La méthode, basée sur une agitation énergique de la suspension alcoolique de NTC avec la résine avant durcissement, permet de rendre conducteur le composite en utilisant une fraction volumique de NTC aussi faible que 0,1%, suffisante pour atteindre le seuil de percolation dans le matériau ; la conductivité du composite atteint ainsi $0,01 \text{ S.m}^{-1}$.

Files [41] s'est intéressé lui aussi à des composites NTC-époxy. L'observation de profils de fracture a permis de conclure à un bon accrochage NTC-matrice puisque les faisceaux de NTC sont cassés et non pas déchaussés de la matrice époxy. Un alignement des NTC est visible dans le sens de la fracture.

Schandler et al. [138] ont observé que, dans des composites NTC-époxy (tubes multi-feuillets), le module d'Young en traction est inférieur au module de compression. Ils proposent qu'en traction, seul le feuillet le plus externe est mis à contribution, alors que tous les feuillets entrent en jeu lors de la compression.

Fan et al. [139] ont préparé des composites conducteurs à matrice polymère par polymérisation *in situ* de pyrrole avec des NTC multi-feuillets (obtenus par décomposition catalytique, de diamètre voisin de 70 nm). Le matériau présente une conductivité environ 5 fois supérieure à celle du polypyrrole pur (respectivement 16 S.cm^{-1} et 3 S.cm^{-1}).

Musa et al. [140] ont obtenu par coulage des composites NTC-polythiophène (les NTC, multi-feuillets, sont préparés par arc électrique) et ont signalé une augmentation de conductivité allant jusqu'à 5 ordres de grandeur par rapport au polymère non dopé.

Curran et al. [141] ont préparé des composites contenant des NTC (mono multi-feuillets, préparés par arc électrique) avec un polymère conjugué luminescent comme matrice et ont rapporté un gain de conductivité de 6 ordres de grandeur. Ils ont indiqué que la stabilité à l'air du composite est plus importante que celle du polymère non dopé.

Bower et al. [142] ont aligné les NTC (multi-feuillets) d'un composite à matrice polymère thermoplastique en étirant le composite à une température supérieure à celle de la transition vitreuse puis en le refroidissant. L'observation des profils de fracture du composite indique que les NTC ont été bien mouillés par le polymère, mais le déchaussement d'une partie des NTC a aussi été mis en évidence.

Lourie et Wagner [143] ont déterminé par spectroscopie Raman le module d'Young de NTC (monofeuillets produits par ablation laser ou multi-feuillets) inclus dans une matrice époxy. Les valeurs obtenues sont en bon accord avec celles de Treacy et al. [9], mesurées sur des NTC isolés.

I.3.2.4 - Composites à matrice céramique

Ma et al. [144] ont préparé des composites NTC-(nano-SiC) en mélangeant les composants sous forme de poudres maintenues en suspension dans de l'alcool butylique à l'aide d'ultra-sons. Les NTC (multi-feuillets) ont un diamètre moyen de l'ordre de 30-40 nm et sont plus vraisemblablement des nanofibres que des nanotubes de carbone. Après séchage, le mélange est pastillé, puis fritté sous charge (25 MPa) à 2000°C. La densification atteint 95% et les performances en résistance à la flexion 3 points et ténacité sont améliorées respectivement de 6% et 13% par rapport au SiC monolithique obtenu selon le même procédé. Une si faible différence ne nous paraît cependant pas très significative ; le cas échéant, il peut s'agir d'une légère différence de microstructure. Par ailleurs, la dispersion des nanofibres dans la poudre ne paraissait pas suffisante puisque de gros amas de nanofibres étaient mis en évidence dans le composite massif.

Enfin, le frittage sous charge des poudres composites NTC-Fe-Al₂O₃ préparées au LCMI [124] a conduit à des composites denses [145] dont les propriétés mécaniques (résistance à rupture en flexion 3 points, ténacité) ont été mesurées. Si les composites Fe-Al₂O₃ présentent des caractéristiques mécaniques améliorées par rapport à celles de l'alumine pure [146, 147], il n'a jusqu'ici pas été démontré que les NTC améliorent les caractéristiques mécaniques du composite. La charge à la rupture des composites NTC-Fe-Al₂O₃ est comparable à celle des composites Fe-Al₂O₃, mais la ténacité est plus faible et se rapproche de celle de Al₂O₃. Cependant, les images de MEB de fractures laissent penser qu'une partie des NTC absorbent de l'énergie au cours de la propagation des fissures (tubes cassés au voisinage de la surface de fracture).

L'avantage essentiel du procédé de synthèse développé au LCMI [124] réside dans le fait que la dispersion des NTC entre les grains de composite Métal-Oxyde est extrêmement homogène et qu'aucune opération de mélange n'est nécessaire, contrairement aux procédés de préparation de composites massifs incluant des NTC décrits précédemment.

Chapitre II

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

II.1 - Méthodes d'élaboration

Ce paragraphe regroupe les méthodes employées pour la synthèse des poudres d'oxydes précurseur, puis pour la préparation des poudres nanocomposites NTC-M-Oxyde par réduction sélective.

II.1.1 - Synthèse des poudres nanocomposites

Un traitement thermique de réduction sélective de solutions solides d'oxydes à l'aide d'un mélange gazeux H_2-CH_4 , mis au point au LCMI [114-116], permet d'obtenir les poudres nanocomposites NTC-M-Oxyde (M = Fe, Co, Ni ou un des alliages binaires, l'oxyde pouvant être $\alpha-Al_2O_3$, $MgAl_2O_4$ ou MgO).

En résumé, la synthèse des poudres nanocomposites comporte trois étapes principales :

- synthèse de la solution solide d'oxydes,
- broyage de la solution solide d'oxydes (produits de combustion uniquement),
- réduction sélective de la solution solide sous H_2-CH_4 .

II.1.1.1 - Synthèse des solutions solides

Trois types de solutions solides ont été préparées au cours de ces travaux :

- (a) des solutions solides à base alumine, $Al_{2-2x}Fe_{2x}O_3$
- (b) des solutions solides à base spinelle, $Mg_{1-x-y-z}Fe_xCo_yNi_zAl_2O_4$
- (c) des solutions solides à base magnésie, $Mg_{1-x}M_xO$ (M = Fe, Co ou Ni).

Les solutions solides à base alumine sont obtenues par chimie douce par décomposition thermique d'un précurseur oxalique mixte. Les solutions solides à base spinelle et magnésie sont, quant à elles, préparées par la méthode de combustion uréique de nitrates métalliques. Un broyage du produit de combustion est nécessaire et conduit à la poudre d'oxyde souhaitée.

II.1.1.1.1 - Synthèse des solutions solides $Al_{2-2x}Fe_{2x}O_3$

Les solutions solides alumine - hématite $Al_{2-2x}Fe_{2x}O_3$ ($0,08 \leq x \leq 0,10$) sont obtenues à partir de la décomposition d'un précurseur oxalique mixte [116]. Trois étapes peuvent être distinguées (Fig. II.1) : la préparation d'un oxalate mixte, la décomposition sous air de cet oxalate pour former la solution solide d'oxydes, et enfin la calcination qui permet de cristalliser la solution solide sous la forme stable de type corindon.

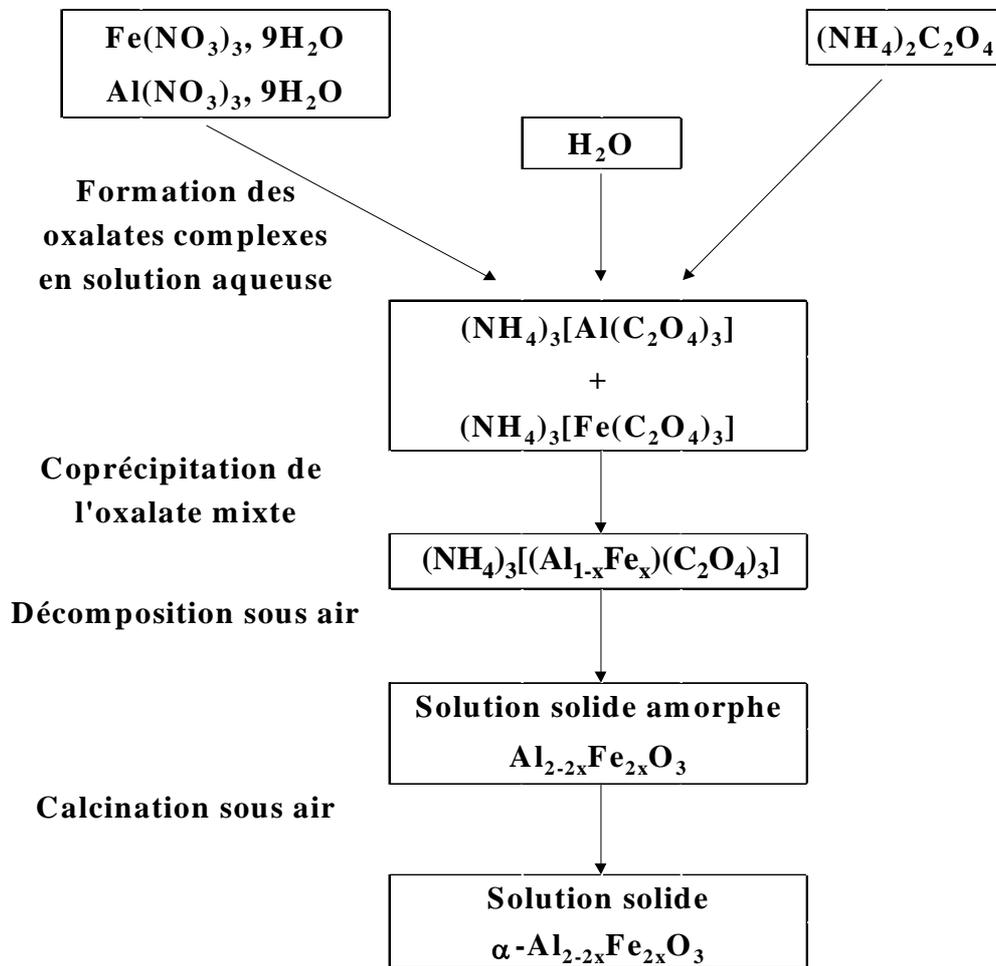
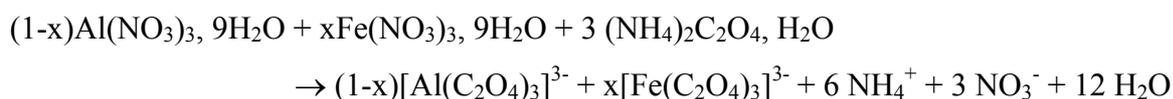


Figure II.1 : Schéma de principe de synthèse des solutions solides $Al_{2-2x}Fe_{2x}O_3$.

- Préparation du précurseur

Le mélange stoechiométrique de nitrate d'aluminium et de nitrate de fer est versé dans une solution aqueuse sursaturée d'oxalate d'ammonium, provoquant la formation des oxalates en solution aqueuse :



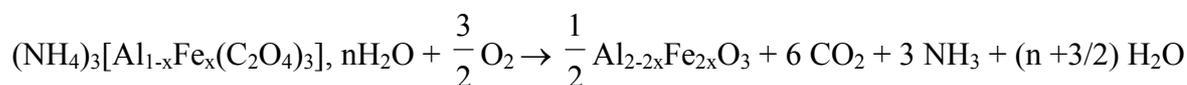
La solution est versée ensuite dans un mélange équimolaire de méthanol et d'éthylène - glycol où les deux oxalates vont précipiter pour former un oxalate mixte de formule $(\text{NH}_4)_3[\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{C}_2\text{O}_4)_3], n\text{H}_2\text{O}$.

L'oxalate est filtré puis séché pendant 48 h en étuve. Il est ensuite broyé manuellement (au mortier) et tamisé.

- Décomposition sous air

Un four à passage de type Thermatech F115-SP8 est utilisé ; il permet de traiter rapidement une grande quantité de poudre. La pyrolyse se fait sous air avec une montée de 1°C/min jusqu'à un palier de 400°C pendant 2 heures. La descente jusqu'à la température ambiante se fait à 10°C/min.

Au cours de cette pyrolyse se produit une déshydratation, puis une décomposition de l'oxalate mixte qui se transforme en un oxyde amorphe et très hygroscopique selon la réaction :



II.1.1.1.2 - Synthèse des solutions solides à matrice spinelle

Les solutions solides ont été synthétisées par la méthode de combustion uréique décrite par Kingsley et Patil [120, 121]. Cette réaction d'oxydoréduction entre des nitrates métalliques (oxydants) et l'urée (carburant réducteur) est une réaction "haute - température" ($T > 1200^{\circ}\text{C}$) auto-propageante. Les nitrates métalliques (Mg, Al, Fe, Co et Ni) et l'urée sont dissous en proportions stoechiométriques avec de l'eau distillée dans un cristalliseur en Pyrex. Les quantités sont calculées de manière à obtenir 6g de produit. La solution aqueuse obtenue est alors placée dans un four à moufle préchauffé à la température de 600°C . La solution se met aussitôt à bouillir, et la déshydratation conduit à l'obtention d'une pâte. La décomposition des nitrates engendre un important dégagement gazeux d'ammoniaque et d'oxydes d'azote. S'ensuivent alors une importante effervescence, puis une expansion de cette pâte, jusqu'à occuper tout le volume du cristalliseur. Une flamme blanche apparaît alors, conduisant à l'obtention d'un solide d'aspect spongieux occupant tout le volume du cristalliseur. Le processus total de la réaction dure moins de cinq minutes. Le broyage (manuel ou mécanique) du produit de combustion conduit enfin à la poudre d'oxyde.

La détermination de la stœchiométrie en urée ($\text{NH}_2\text{-CO-NH}_2$) est basée sur le calcul de la valence totale oxydante (VO) des nitrates de métaux (oxydants) et réductrice (VR) de l'urée. Pour cela, les espèces M^{2+} , M^{3+} , C et H sont considérées comme étant de valence +2, +3, +4, et +1, les valences des éléments oxygène et azote étant respectivement -2 et 0. Ainsi, la valence totale VR de l'urée est égale à 6. Ces valences totales servent de coefficients numériques pour le rapport équivalent $\Phi_e = \frac{\text{VR.n}}{\text{VO.1}}$ (n étant le nombre de moles d'urée nécessaires pour la combustion d'une mole de nitrate de métal) qui doit être égal à 1. Pour des valeurs de n supérieures ou inférieures à la valeur calculée précédemment ($\frac{\text{VR.n}}{\text{VO.1}} = 1$), l'urée se trouve alors respectivement en sur- ou sous-stœchiométrie.

Les valeurs absolues des valences totales VO des différents nitrates utilisés, ainsi que les rapports stoechiométriques "nitrate : urée" (n : 1) sont reportées dans le tableau II.1.

Tableau II-1. Valeur absolue de la valence oxydante (VO) et rapport stoechiométrique nitrate : urée (1 : n) pour les différents nitrates utilisés.

composé	VO	1 : n
Mg(NO ₃) ₂ , 6 H ₂ O	10	1 : 1,666
Al(NO ₃) ₃ , 9 H ₂ O	15	1 : 2,5
Fe(NO ₃) ₃ , 9 H ₂ O	15	1 : 2,5
Co(NO ₃) ₂ , 6 H ₂ O	10	1 : 1,666
Ni(NO ₃) ₂ , 6 H ₂ O	10	1 : 1,666

II.1.1.1.3 - Synthèse des solutions solides à matrice magnésie

Les solutions solides Mg_{1-x}M_xO (M = Fe, Co ou Ni avec 0 ≤ x ≤ 0,4) sont préparées en s'inspirant de la méthode de combustion uréique des nitrates métalliques précédemment décrite. Les nitrates métalliques (Mg, Fe, Co, Ni) et l'urée sont dissous en proportion stoechiométriques avec de l'eau distillée dans un cristalliseur en Pyrex. La dissolution des réactifs est endothermique et conduit - dans le cas du fer et du cobalt uniquement - à une prise en masse des sels. Ceci nécessite le chauffage modéré du mélange au bain-marie jusqu'à dissolution complète. Si la température atteint 100°C, un précipité apparaît. Dans le cas du cobalt, le précipité est stable et de couleur violet intense (nous supposons qu'il s'agit du carbonate CoCO₃). Dans le cas du fer, le précipité est de couleur rouille et il se redissout assez rapidement. Avec le nickel, aucun précipité n'est observé au cours de la préparation de la solution.

La solution aqueuse est alors placée dans un four à moufle préchauffé à la température désirée (comprise entre 450°C et 650°C). La solution entre en ébullition et s'enflamme très rapidement. Au moment où le liquide a presque disparu, la flamme s'intensifie et la combustion se déclenche alors. Dans le cas du cobalt uniquement, la combustion est très violente et prend un caractère explosif. La synthèse se termine systématiquement par un dégagement d'oxydes d'azote.

Ici encore, le processus complet se déroule en moins de 5 minutes. Contrairement à ce qui est observé avec les solutions solides à matrice spinelle, le produit ne forme pas de

soufflé dans le cristalliseur mais simplement une croûte peu épaisse au fond du récipient. Le produit est maintenu 5 minutes supplémentaires dans le four avant déchargement.

Les quantités de réactifs sont calculées de manière à préparer 6g de produit. L'obtention de quantités plus importantes n'est pas possible dans le cas du cobalt car la violence de la réaction de combustion rend la préparation dangereuse. De plus, une partie du produit est soufflé par l'explosion et perdu par projection hors du four.

II.1.1.2 - Broyage et séchage des poudres

La méthode choisie pour le broyage des poudres est celle du broyage par attrition (du latin *attritio*, frottement). Le broyeur utilisé est un attriteur Erichsen PE075 muni d'un bol (stator) et d'un arbre agitateur (rotor) en nylon. Le broyage s'effectue à l'aide de billes en $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($d = 3,97 \text{ g.cm}^{-3}$) de 2 mm de diamètre ou en zircone yttrée (q-ZrO_2 stabilisée par Y_2O_3 - $d = 5,59 \text{ g.cm}^{-3}$) de 1 mm de diamètre, selon les cas. L'utilisation d'un dispersant (Duramax D-3005) en solution aqueuse limite l'agglomération des grains qui se produirait au cours du broyage, notamment sous l'effet de l'accumulation de charges électrostatiques.

Plusieurs paramètres conditionnent le déroulement de l'opération, parmi lesquels on peut citer :

- la densité des billes, ainsi que leur diamètre,
- le rapport des masses entre la poudre à broyer et les billes ajoutées,
- le pourcentage de matière sèche dans le mélange à broyer,
- le taux de remplissage du stator,
- la vitesse de rotation du rotor (ω),
- la durée du broyage.

L'usure des billes peut être à l'origine d'une contamination de la poudre. L'augmentation de ω et de la durée de l'opération sont aussi des facteurs aggravants en matière de contamination [148]. L'usure du bol de broyage et du rotor, tous deux en Nylon, contamine également la poudre.

Ces indications nous ont amené à choisir les conditions expérimentales suivantes :

- broyage de la poudre par lots de 20g à l'aide de 460g de billes, de manière à remplir au tiers le stator,
- ajout de 30 mL d'une solution aqueuse de dispersant à 13,3 g/L de Duramax pur,
- rotation du rotor fixée à 2000 t/min.

Les solutions solides $Mg_{1-x-y-z}Fe_xCo_yNi_zAl_2O_4$ destinées aux études paramétriques du chapitre IV sont broyées 30 minutes avec les billes en $\alpha-Al_2O_3$. La poudre est récupérée par rinçage à l'éthanol et le séchage est effectué en étuve à 50°C pendant 12h.

Les solutions solides (base Al_2O_3 , base $MgAl_2O_4$ ou base MgO) destinées à la préparation de poudres composites en vue de la réalisation d'échantillons massifs sont broyées 2h15 avec les billes en $q-ZrO_2$. Cette durée a été déterminée après une étude complète des conditions de broyage. La poudre est récupérée par rinçage à l'éthanol, puis séchée à 30 °C sous vide primaire à l'aide d'un évaporateur rotatif (rotation fixée à 160 t/min.) équipé d'une trompe à eau.

Une calcination de 30 minutes à 500°C est nécessaire afin d'éliminer d'une part le dispersant et d'autre part le nylon provenant de l'usure du matériel au cours du broyage.

II.1.1.3 - Réduction sélective

Les poudres composites M-Oxyde sont obtenues par réduction sélective sous H_2 de la solution solide correspondante.

Les poudres composites NTC-M-Oxyde sont obtenues par réduction de la solution solide correspondante à l'aide d'un mélange H_2-CH_4 dont la teneur en CH_4 est comprise entre 6% mol. et 30% mol. Le gaz réducteur (débit = 15 L/h, sauf indication contraire) est desséché sur de l'anhydride phosphorique (P_2O_5). La réduction s'effectue dans un four tubulaire de type Adamel CT5HT équipé d'un réacteur en silice.

Le cycle thermique est le suivant (figure II.2) :

- montée à $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ jusqu'à la température de palier (T_r),
- palier de durée variable (t_r),
- refroidissement jusqu'à la température ambiante à $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Celui-ci s'effectue soit en restant sous l'atmosphère initiale ($\text{H}_2\text{-CH}_4$), soit sous H_2 .

Le refroidissement est normalement réalisé sous $\text{H}_2\text{-CH}_4$. Les expériences pour lesquelles le refroidissement est réalisé sous H_2 sont repérées par la notation (CD). Dans le cas de comparaisons entre des refroidissements sous H_2 ou sous $\text{H}_2\text{-CH}_4$, les refroidissements sous $\text{H}_2\text{-CH}_4$ seront repérées par l'indication (NCD).

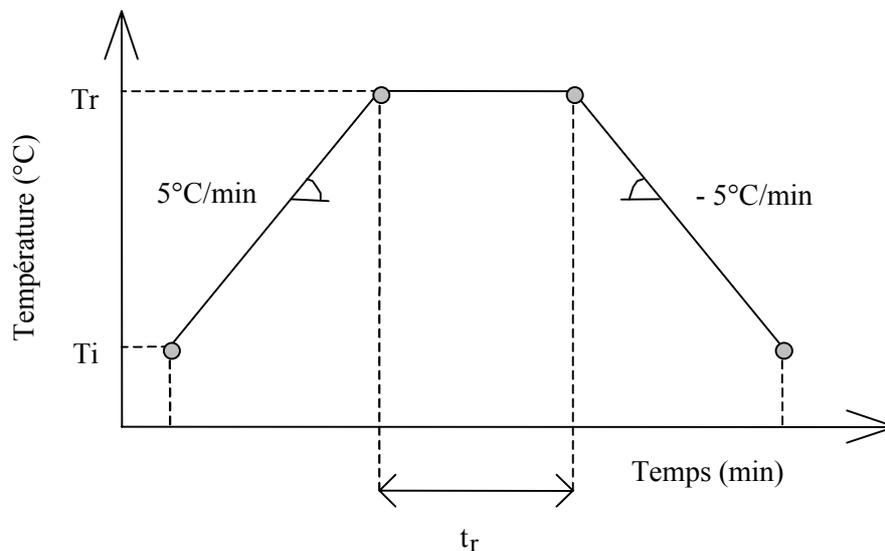


Figure II.2 : Cycle thermique des étapes de réduction des solutions solides.

La nomenclature utilisée sera la suivante : **R''Tr'' (t_r) % mol. CH_4** où la lettre "R" indique l'étape de réduction, T_r la température du palier et t_r la durée du palier. Par exemple, une poudre réduite 10 minutes à 1050°C avec un mélange $\text{H}_2\text{-CH}_4$ contenant 18% mol. de CH_4 sera notée de la façon suivante : R1050(10')18%.

II.1.2 - Extraction de NTC isolés

L'isolement des NTC est rendu possible à partir des poudres composites à matrice magnésienne, NTC-M-MgO. En effet, MgO est facilement soluble dans les acides, même dilués.

Cinq lavages à l'acide chlorhydrique (HCl 37%, pour analyses) sont réalisés successivement, dans un erlenmeyer, à raison de 15 mL de HCl par gramme de poudre composite. La décantation de la suspension de NTC est accélérée par l'application d'un champ magnétique à l'aide d'un aimant. En effet, la présence notamment de nanoparticules métalliques protégées de l'attaque acide par des couches de graphène rend la suspension magnétique (dans le cas du fer et du cobalt).

À l'issue du cinquième lavage, l'acide est incolore. Suivent alors 5 rinçages à l'eau distillée, avec décantation sous champ magnétique, qui permettent d'éliminer l'acide et de retrouver un pH neutre. Un rinçage à l'éthanol (95%) suivi d'un dernier rinçage à l'acétone permettent d'éliminer la majeure partie de l'eau et le séchage est réalisé sous courant d'air dans un verre de montre placé sous une hotte aspirante pendant 12h.

Le produit se présente généralement sous forme de paillettes et sa manipulation est délicate du fait de sa grande sensibilité aux charges électrostatiques.

II.1.3 - Préparation de composites massifs

Les composites massifs sont préparés selon deux techniques différentes : le *frittage sous charge* et l'*extrusion à chaud*. Les poudres composites comportant des NTC sont dégazées sous vide (montée à 150°C en 2h suivie de 2h de palier, après quoi le vide est cassé sous N₂ et la poudre est sortie du four).

La densification par frittage sous charge et l'extrusion à chaud d'oxydes purs et / ou de poudres composites M-Oxyde ont aussi été réalisées, à titre de comparaison.

II.1.3.1 - Frittage sous charge

La préparation des composites massifs nécessite la mise en forme des poudres composites .

(a) L'ajout d'un liant organique (solution aqueuse d'alcool polyvinylique 4/25 à 17%, Duramax B-1020) aux poudres d'oxyde ou aux poudres composites M-Oxyde est nécessaire avant compactage. Un tel ajout permet d'assurer une meilleure densification à cru. Il permet aussi d'assurer la cohésion du compact cru. Le liant est ajouté à la poudre composite en quantité juste suffisante pour former une pâte homogène. La poudre est ensuite séchée à l'étude pendant 30 minutes à 70°C, puis broyée manuellement dans un mortier en agate.

(b) La tenue mécanique des poudres composites incluant des NTC (NTC-M-Oxyde) est suffisante pour s'affranchir du liantage. De plus, le risque de l'interaction entre les NTC et les produits de la décomposition du liant organique au cours de la montée en température pendant le frittage sous charge est ainsi évité.

Dans tous les cas, les poudres sont compactées à froid (100 MPa si la poudre contient des NTC - ce qui permet d'éviter d'endommager les NTC, et surtout de faciliter ensuite le démoulage des pastilles, 200 MPa dans les autres cas) sous vide primaire au moyen d'une presse uniaxiale Specac. Les pastilles obtenues ont un diamètre de 20 mm. Les pastilles de poudre composite comportant des NTC sont à nouveau dégazées 15 minutes sous vide (ce dernier étant cassé sous N₂, comme précédemment) avant d'être chargées dans la matrice de frittage.

La densification des échantillons, par frittage sous charge, a été effectuée au moyen d'une presse uniaxiale Astro. La charge est appliquée au moyen d'un système de vérins hydrauliques. Le réglage de la pression d'admission sur les vérins se fait grâce à un détendeur contrôlé manuellement. Le chauffage du four est assuré par un résistor en graphite. Le vide primaire est obtenu à l'aide d'une pompe à palettes. La température peut atteindre 2400°C. Elle est mesurée au niveau de la surface externe de la matrice de pressage par visée latérale avec un pyromètre à radiation infrarouge Ircon 22B30 équipé de deux modules d'échelle Modline 29/16 et 15/30, permettant de couvrir à eux deux l'intervalle 900-2000°C.

Le retrait au cours du frittage est mesuré à l'aide d'un comparateur digital ayant une précision de 0,01 mm.

Du nitrure de bore est déposé sur la matrice et les poinçons de pressage en graphite afin d'éviter toute interaction entre la poudre et la matrice. Afin de faciliter le démoulage, une feuille de papier de graphite (Papyex) est intercalée entre les pastilles et les poinçons.

Les poudres ont été frittées sous vide primaire selon le cycle :

- chauffage jusqu'à 900°C à la vitesse de 30°C/min sous une charge de 4,3 MPa,
- chauffage de 900°C à la température de frittage désirée (entre 1200°C et 1600°C) à la vitesse de 10°C/min sous une charge de 43 MPa,
- palier de durée variable (jusqu'à 1h30) à cette température sous 43 MPa,
- refroidissement naturel sans application de charge.

Les échantillons obtenus se présentent sous forme de pastilles de 20 mm de diamètre et d'épaisseur supérieure ou égale à 2 mm.

II.1.3.2 - Extrusion à chaud

L'extrusion à chaud des échantillons a été effectuée au moyen de la presse à chaud Astro utilisée pour le frittage sous charge. Une matrice tronconique en graphite a été spécialement conçue pour s'adapter sur le montage déjà existant et a permis d'obtenir des pièces telles que celle représentée sur la figure II.3 :

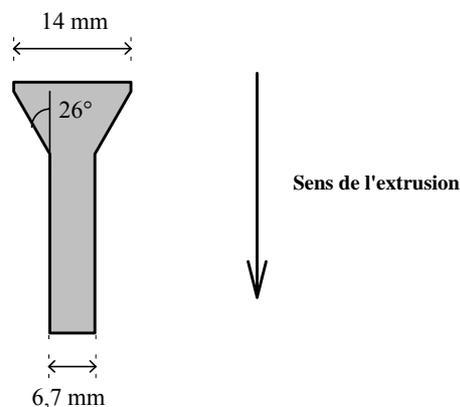


Figure II.3 : Géométrie des échantillons massifs obtenus par extrusion. La réduction de diamètre en passant du grand au petit diamètre est d'environ 48%.

Le rapport des diamètres et l'angle du cône sont conformes aux paramètres optimaux déterminés par Kellett et al. [149] pour l'extrusion de zircone stabilisée. De même, afin de faciliter l'écoulement du matériau au cours de l'extrusion, toute la surface interne de la matrice en graphite est recouverte de papier graphité.

Le chauffage s'effectue sous vide primaire jusqu'à 1500°C à environ 65°C par minute, sous une charge maintenue inférieure à 1 MPa. Lorsque l'on atteint cette température, une charge de 8,6 MPa est appliquée jusqu'à ce que le retrait de l'échantillon se stabilise. L'échantillon se densifie partiellement dans la partie supérieure du moule au cours de cette première étape. La charge est ensuite augmentée jusqu'à 43 MPa, ce qui provoque l'extrusion du matériau. Cette dernière étape dure entre 1h30 et 4h selon les matériaux. L'échantillon est alors refroidi naturellement dans le four, sans application de charge.

Uniquement dans le cas des composites à matrice MgO, les poudres subissent un frittage préliminaire de 30 minutes à 1500°C sous vide primaire, dans la matrice d'extrusion. Ceci permet de s'assurer de la densification de la poudre dans la partie supérieure du moule, avant l'opération d'extrusion.

II.1.4 - Préparation des éprouvettes

II.1.4.1 - Polissage des échantillons

Le polissage a été effectué à l'aide d'une polisseuse automatique Buehler Motopol 8. Le dégrossissage et le polissage primaire ont été effectués sur des grilles abrasives résinoïdes à base de diamant qui couvrent l'équivalent des grains 180 à 1200 (inférieurs à 6 µm pour la graduation 1200). Pour l'observation au microscope électronique à balayage, un poli "optique" a été obtenu au moyen d'un tissu imprégné d'un aérosol diamanté (suspension alcoolique) de granulométrie 0,1 µm.

II.1.4.2 - Usinage des éprouvettes

- Matériaux frittés

Les pastilles de matériaux massifs obtenus après frittage ont été découpés à l'aide d'une tronçonneuse Buehler de type Isomet Plus munie d'un disque diamanté de 0,3 mm de

largeur. La charge exercée sur l'échantillon est fixée à 200 grammes, et la vitesse de rotation de la lame à 2000 t/min. Une molette micrométrique permet de régler finement la largeur de découpe des éprouvettes. Une pastille permet d'obtenir 8 éprouvettes d'essai mécanique.

- Matériaux extrudés

Les matériaux obtenus par extrusion sont de forme complexe et leur manipulation est malaisée. Afin de faciliter les opérations de découpe, ceux-ci sont enrobés dans une résine photopolymérisable (UV). Un échantillon extrudé permet d'obtenir, au mieux, 4 éprouvettes d'essai mécanique.

II.2 - Techniques analytiques

II.2.1 - Analyses chimiques

La teneur en carbone (Cn) dans les poudres composites NTC-M-Oxyde a été mesurée au Laboratoire de Chimie de Coordination (CNRS Toulouse) par combustion éclair de l'échantillon (chauffage de l'échantillon à 1800°C durant environ 1 seconde, après un préchauffage à 925°C). La précision sur les mesures est évaluée à 2%.

Les teneurs pondérales en Al, Mg et métaux de transition (Fe, Co et Ni) ont été déterminées par spectroscopie d'absorption atomique au Service Central d'Analyse du CNRS (Vernaison), ainsi que par chromatographie ionique au LCMI pour le cobalt. Les prises d'essai sont prélevées de façon à tenir compte de l'ensemble de l'échantillon (surface et intérieur du lit de poudre).

II.2.2 - Analyses radiocristallographiques

L'identification des phases est effectuée à l'aide d'un diffractomètre Siemens D501. Le détecteur est équipé d'un compteur semi-conducteur Si/Li refroidi par effet Peltier (Kevex) qui permet d'obtenir une bonne résolution, un gain important du rapport signal / bruit et donc des temps d'acquisition 10 fois plus faibles qu'avec un compteur à scintillation classique.

Le diffractomètre est piloté par un microprocesseur Daco MP. Un logiciel permet de calculer la position, l'aire, la hauteur, et la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction. La

longueur d'onde utilisée est selon les cas, celle de la raie K_{α} du cobalt ou du cuivre, $\lambda = \frac{2K_{\alpha 1} + K_{\alpha 2}}{3}$, ce qui conduit à $\lambda_{Co} = 0,17902$ nm et $\lambda_{Cu} = 0,15418$ nm.

Outre l'identification des phases, l'analyse radiocristallographique a permis, par comparaison avec des échantillons de référence, de déterminer les proportions volumiques des phases en présence en effectuant le rapport des intensités des pics les plus intenses. De même, la taille moyenne des cristallites peut être estimée à partir de la largeur à mi-hauteur des pics les plus intenses en appliquant la formule de Scherrer :

$$D_{hkl} = \frac{0,9 \lambda}{\beta \cos \theta}$$

avec : D_{hkl} (nm) : taille apparente des cristallites (direction perpendiculaire au plan (hkl)),

λ (nm) : longueur d'onde de la radiation,

θ (rad) : angle de diffraction (correspondant au plan (hkl) considéré),

β (rad) : largeur intrinsèque déterminée selon $\beta^2 = \beta_M^2 - \beta_S^2$, avec β_M (rad) la largeur à mi-hauteur du pic de la phase analysée et β_S (rad) l'élargissement instrumental, c'est à dire la largeur à mi-hauteur du pic de l'étalon interne.

Cette méthode, applicable pour des cristallites de taille comprise entre 10 nm et 150 nm, donne des mesures avec une précision de l'ordre de 20%. Ces dernières seront donc utilisées uniquement à titre comparatif.

II.2.3 - Mesure des surfaces spécifiques des poudres

La mesure de la surface spécifique est basée sur la détermination du volume gazeux nécessaire pour former à 78 K une monocouche de gaz adsorbé à la surface de l'échantillon, selon la théorie de Brunauer, Emmett et Teller (méthode BET).

La mesure de la surface spécifique des poudres d'oxydes a été effectuée avec un appareil automatique Micromeritics Flow Sorb II 2300, par adsorption d'azote. Les échantillons ne contenant pas de NTC ont subi une dégazage de 30 minutes sous balayage

d'azote à 250°C. Les autres ont été dégazés pendant 1 heure dans les mêmes conditions mais à une température de 120°C seulement, afin d'éviter tout risque d'oxydation des NTC. Le prélèvement est réalisé de manière à être représentatif de l'ensemble de l'échantillon (surface et intérieur du lit de poudre). La précision sur les mesures de surface spécifique est de 3%.

II.2.4 - Méthode de caractérisation macroscopique

Le LCMI a mis au point une méthode de caractérisation globale, à l'échelle macroscopique, des poudres composites NTC-M-Oxyde [123]. Elle est complémentaire de la caractérisation par microscopie électronique, qui donne une information locale. Cette méthode est basée sur l'analyse de la teneur en carbone des poudres (C_n), associée à des mesures de surfaces spécifiques.

La mesure de C_n (%m) dans l'échantillon concerne autant le carbone libre (c'est à dire les NTC, mais aussi les fibres de carbone, les feuillets de graphène qui encapsulent certaines particules catalytiques et le carbone amorphe, le cas échéant) que le carbone engagé dans des alliages (Fe-C) ou encore dans des carbures, principalement la cémentite Fe_3C . Toutes ces formes sont susceptibles d'être présentes dans l'échantillon, dans des proportions diverses.

La surface spécifique de la poudre composite NTC-M-Oxyde est notée S_r (m^2/g). Elle est beaucoup plus importante que la surface spécifique de la solution solide initiale, à cause de la surface très importante représentée par les NTC. L'oxydation de ces poudres à 900°C sous air pendant 2h permet d'éliminer tout le carbone présent dans l'échantillon. La surface spécifique de la poudre à l'issue de ce traitement est notée S_{t0} (m^2/g).

La différence de surface spécifique entre la poudre composite avant et après oxydation sous air à 900°C (2h) est définie comme étant : $\Delta S = S_r - S_{t0}$, en m^2/g .

ΔS représente la surface de carbone libre pour 1g de poudre composite. Compte tenu de la grande surface spécifique des NTC par rapport aux autres formes de carbone, ΔS (m^2/g) correspond essentiellement à la *quantité de NTC* (ou plus précisément de faisceaux de NTC) présente dans la poudre composite.

Le rapport $\Delta S/C_n$ (m^2/g) correspond à la surface spécifique du carbone dans la poudre composite, c'est à dire la surface de carbone rapportée à un gramme de carbone. Nous considérons que $\Delta S/C_n$ représente un *facteur de qualité* du carbone dans la poudre composite : une valeur élevée correspond à une fraction plus importante de carbone sous

forme tubulaire et / ou à un plus faible diamètre moyen des NTC et / ou encore un plus faible nombre de parois.

La surface spécifique des NTC peut être calculée à partir d'un modèle simple, en considérant les NTC comme des cylindres parfaits formés par l'enroulement de plans graphéniques sur eux-mêmes. Dans le cas de tubes multicouches, nous supposons les cylindres concentriques (Fig. II.4).

La distance séparant deux feuillets dans le cas d'un tube multi-feuillets est notée d , avec $d = 0,34$ nm (soit un peu plus que la distance séparant deux plans graphène successifs dans le graphite, qui vaut $0,335$ nm).

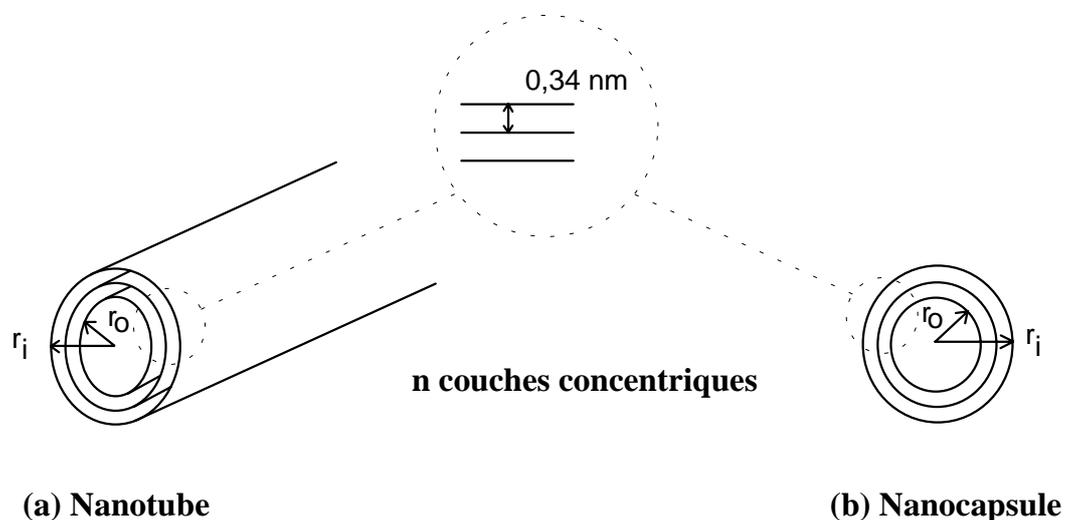


Figure II.4 : Représentation schématique d'un NTC multi-feuillets (a) et d'une nanocapsule à plusieurs parois concentriques.

La surface spécifique est le rapport de la surface externe sur la masse du tube. Pour un objet comportant n couches, on a :

$$S_w = \frac{S(n)}{\sum_{i=0}^n S(i)\delta}, \text{ ce qui conduit pour un nanotube à } S_w = \frac{1}{\delta} \frac{r_0 + nd}{\sum_{i=0}^n (r_0 + id)},$$

avec $S(n)$ la surface externe, $S(i)$ la surface d'une couche interne quelconque et δ la masse surfacique du graphène, d'une valeur de $7,684 \cdot 10^{-4} \text{ g.m}^{-2}$.

Le même type de calcul peut être repris pour les nanocapsules ; il conduit à la formule suivante :

$$S_w = \frac{1}{\delta} \frac{(r_0 + nd)^2}{\sum_{i=0}^n (r_0 + id)^2}$$

La surface spécifique d'un NTC ne dépend donc que de son diamètre (interne ou externe, puisque les deux sont liés) et du nombre de feuillets. La valeur maximale est obtenue pour les tubes monofeuillet qui atteignent $1301 \text{ m}^2/\text{g}$ (surface spécifique d'une face du feuillet graphène).

La figure II.5 illustre les variations de la surface spécifique des NTC en fonction de leur nombre de couches et de leur diamètre externe. Elle illustre l'importance de la corrélation entre le nombre de feuillets, le diamètre externe des NTC (dans une moindre mesure) et leur surface spécifique. La mesure de cette grandeur est donc essentielle pour caractériser les NTC au niveau macroscopique.

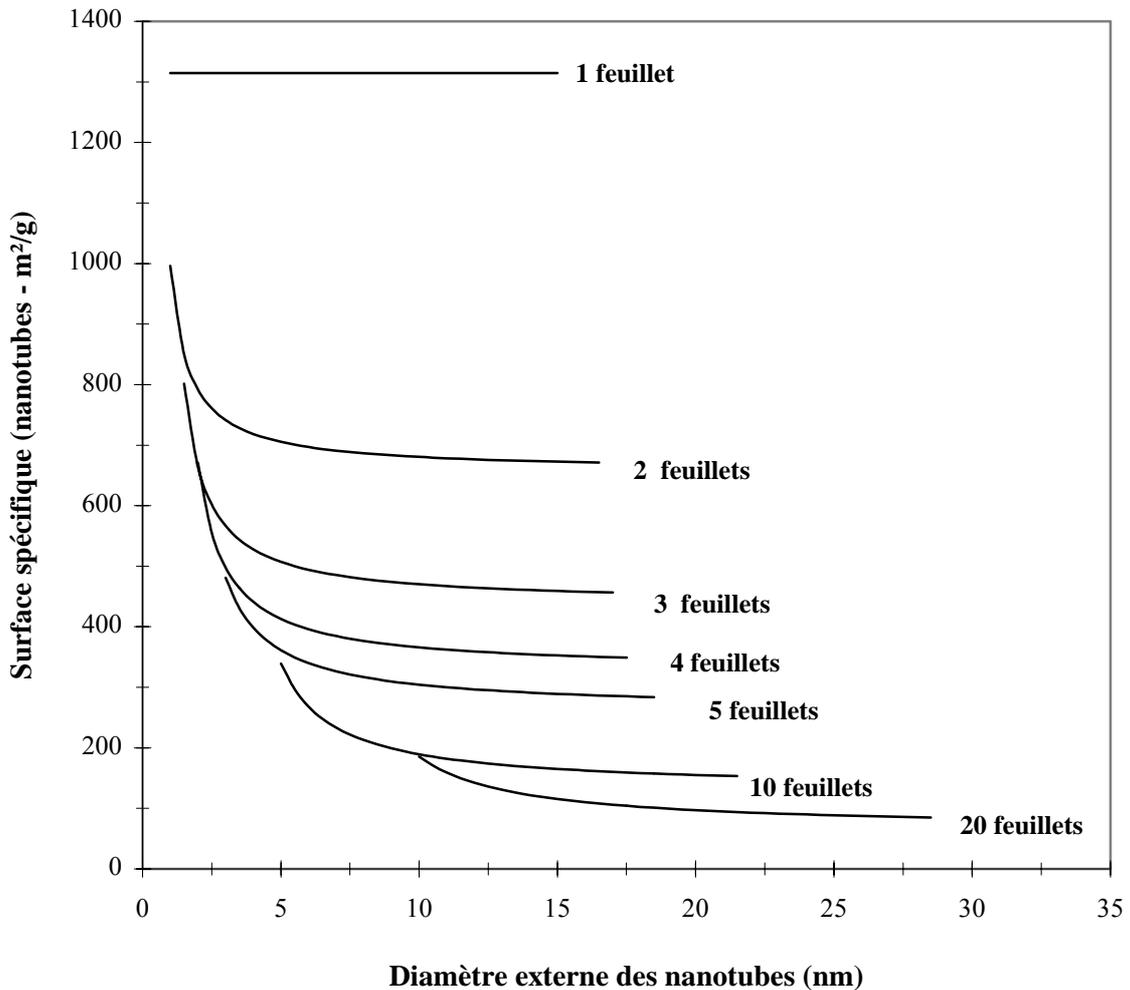


Figure II.5 : Evolution de la surface spécifique des NTC en fonction de leur diamètre, pour différents nombres de feuillets.

En ce qui concerne les nanocapsules de carbone, leur surface spécifique est toujours supérieure à celle d'un NTC, pour un diamètre et un nombre de parois identique. La seule exception est le cas de la paroi unique, dans lequel les nanocapsules et le NTC possèdent la même surface spécifique, égale à celle d'une face du feuillet graphène. L'écart entre les surfaces spécifiques des nanocapsules et des NTC diminue très vite lorsque le diamètre augmente.

Il est important de signaler que dans le cas de nos poudres composites NTC-M-Oxyde, les nanocapsules sont majoritairement remplies de métal, ce qui rend alors

leur surface spécifique négligeable par rapport à celle des NTC. De ce fait, les nanocapsules ne contribuent que très peu à ΔS .

Calcul d'erreurs sur les grandeurs macroscopiques

Les incertitudes sur la teneur en carbone (C_n) et sur les mesures de surfaces spécifiques (S) ont été estimées à partir de la dispersion constatée après un grand nombre de mesures effectuées sur le même échantillon :

$$\frac{\delta C_n}{C_n} = \pm 2\% \quad (1) \quad \text{et} \quad \frac{\delta S}{S} = \pm 3\% \quad (2)$$

Pour $\Delta S = S_r - S_o$, nous avons :

$$\frac{d\Delta S}{\Delta S} = \frac{d(S_r - S_o)}{S_r - S_o}, \quad \text{soit} \quad \frac{\delta \Delta S}{\Delta S} = \frac{\delta S_r + \delta S_o}{|S_r - S_o|}$$

et $\delta S = 0,03S$ d'après la relation (2), donc :

$$\frac{\delta \Delta S}{\Delta S} = \frac{0,03(S_r + S_o)}{|S_r - S_o|} \quad (3)$$

Calculons maintenant l'erreur sur $\frac{\Delta S}{C_n}$: $d(\ln \frac{\Delta S}{C_n}) = d(\ln \Delta S) - d(\ln C_n)$

$$\text{donc : } \frac{d \frac{\Delta S}{C_n}}{\frac{\Delta S}{C_n}} = \frac{d\Delta S}{\Delta S} - \frac{dC_n}{C_n} \quad \text{soit} \quad \frac{\delta \frac{\Delta S}{C_n}}{\frac{\Delta S}{C_n}} = \frac{\delta \Delta S}{\Delta S} + \frac{\delta C_n}{C_n}$$

A l'aide des relations (1) et (3), nous obtenons :

$$\frac{\delta \frac{\Delta S}{C_n}}{\frac{\Delta S}{C_n}} = \frac{0,03(S_r + S_o)}{|S_r - S_o|} + 0,02 \quad (4)$$

II.2.5 - Analyses thermiques

II.2.5.1 - Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'étude du comportement en température des nanocomposites, aussi bien sous forme de poudres que d'échantillons massifs, a été effectuée avec une thermobalance Setaram TAG 24. Elle est équipée d'une unité de gestion et d'un système informatique qui fournit la courbe thermogravimétrique, ainsi que sa dérivée. Le logiciel de traitement permet de connaître les températures des phénomènes et les variations de masse qu'ils engendrent avec une précision de l'ordre du microgramme. La quantité de produit utilisée pour les analyses de poudres composites est toujours de l'ordre de 40 mg.

La thermobalance est équipée de deux fours symétriques, l'un contenant la référence (alumine α) et l'autre l'échantillon. Nous avons pris soin d'utiliser comme référence l'oxyde pur correspondant à la matrice du composite étudié, soit α -Al₂O₃, MgAl₂O₄ ou MgO, selon les cas. Les creusets utilisés lors de nos mesures sont en platine. La température maximale d'utilisation du four est de 1600°C, la vitesse de chauffe pouvant varier entre 0,01 et 90°C/min. Il est possible de travailler sous atmosphère contrôlée.

Le cycle thermique utilisé est le suivant : montée sous air à 1°C / min jusqu'à 1300°C, puis descente à 20°C / min jusqu'à la température ambiante.

II.2.5.2 - Analyse thermique différentielle (ATD)

Les ATD ont été réalisées sur un appareil Netzsch 404S. Celui-ci dispose de deux creusets distincts, l'un pour la référence (α -Al₂O₃, MgAl₂O₄ ou MgO, selon la poudre analysée) et l'autre pour l'échantillon. La quantité de produit analysé est de l'ordre de 40 mg. Les analyses ont été réalisées sous air en procédant à une montée en température rapide jusqu'à 1200°C, à la vitesse de 20°C / min.

De manière à déterminer la position de la ligne de base, l'échantillon est soumis (après un temps de refroidissement du four programmé de 3h) à une seconde analyse dans des conditions identiques. Lors du second cycle thermique, le matériau ne subit pas de nouvelle transformation et la courbe obtenue est soustraite à la courbe initiale.

II.2.6 - Microscopie électronique

II.2.6.1 - Microscope électronique à balayage

Un microscope électronique à balayage JEOL JSM 6400 a été utilisé. Cet appareil a une tension d'accélération allant jusqu'à 40 kV, les images étant généralement réalisées sous 20kV. Il offre la possibilité d'observation en images résultant des électrons secondaires (contraste topographique) ou en images résultant des électrons rétrodiffusés (contraste chimique). De plus il est équipé d'un analyseur X à dispersion d'énergie Link eXLII qui permet l'analyse qualitative et quantitative des échantillons.

Les poudres d'oxydes ont été dispersées aux ultrasons dans l'éthanol et déposées sur un support en aluminium. Les poudres composites sont soigneusement découpées et placées sur le support en aluminium de manière à disposer d'une première découpe qui nous permet d'observer la surface de la poudre composite et d'une deuxième découpe qui montre la partie inférieure (au fond de la nacelle) du composite. Les échantillons ont été métallisés à l'argent afin de faciliter l'écoulement des charges.

Certaines images ont été obtenues sur des microscopes "à effet de champ" (Jeol 6300F et Hitachi 4500), en collaboration avec le LDV, de l'Université de Montpellier II.

L'observation au MEB a permis de déterminer la taille des grains dans les composites massifs. Pour ce faire, le matériau a subi un polissage (fini "optique") suivi d'un traitement chimique ou thermique destiné à attaquer sélectivement les joints de grains. Dans le cas des composites à matrice $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ et MgAl_2O_4 , l'attaque des joints de grains a été réalisée par chauffage sous air à 1400°C pendant quelques secondes (la durée dépend du matériau). Pour les composites à matrice MgO, l'attaque a été réalisée par trempage dans HCl bouillant pendant quelques secondes. Les résultats des attaques sont de qualités inégales et n'ont pas permis une mesure de taille de grains par analyse automatique d'image. Les mesures de tailles de grains ont donc été réalisées grâce à la méthode des intersections [150], par pointage sur une image de MEB de la surface traitée, à l'aide d'une table graphique électronique reliée à un ordinateur. Un coefficient correcteur de 1,56 est appliqué pour tenir compte de l'orientation

statistique des grains [150]. Un programme permet d'obtenir la distribution en fréquence en fonction de la taille. Les classes de distribution sont de 1 μm .

II.2.6.2 - Microscope électronique en transmission

Un microscope électronique en transmission Jeol 2010 a été utilisé. Sa tension d'accélération peut aller jusqu'à 200 kV. Il est équipé d'un analyseur X à dispersion d'énergie Tracor Voyager (détecteur au Ge) dont la taille de sonde a été généralement réglée entre 4 et 7 nm, ce qui a permis une analyse quantitative de la composition des nanoparticules métalliques.

Les poudres ont été dispersées par ultrasons dans l'éthanol. Quelques gouttes de la suspension ont été déposées sur une grille porte-échantillon comportant un film de carbone à trous. Les NTC sont observés au niveau des trous de manière à éviter toute interférence avec le film de carbone.

L'utilisation d'une caméra numérique à bas niveau de lumière (LH4036.B) permet l'acquisition des images en temps réel, puis le stockage direct sous forme numérisée. La rapidité d'acquisition est un paramètre important lors de l'observation des NTC monofeuillets notamment, car leur sensibilité au faisceau électronique ne permet généralement pas la prise d'images de bonne qualité par les moyens photographiques classiques.

Réalisation d'histogrammes de distribution en fréquence

Lors de l'observation d'échantillons comportant des NTC, l'analyse de nombreuses images montrant des NTC isolés du reste de l'échantillon, au moins localement, permet de déterminer leur nombre de feuillet et de mesurer leur diamètre. Ces données permettent de tracer des histogrammes de distribution en fréquence des NTC en fonction de leur nombre de feuillets ou de leur diamètre (interne ou externe). Les statistiques sont généralement réalisées sur des populations de plus de 60 NTC isolés et peuvent être considérées comme représentatives des échantillons étudiés, **pour des classes de diamètre fixées à 1 nm**.

Sauf indication contraire, le diamètre mentionné pour les NTC est le diamètre externe.

Composites massifs

Les composites massifs nécessitent une préparation préalable. Ils sont amincis mécaniquement par polissage jusqu'à moins de 200 μm d'épaisseur. Ils sont ensuite découpés

à l'aide d'une "carotteuse" à ultrasons Gatan 601, en utilisant comme abrasif une poudre de carbure de silicium de granulométrie inférieure à 7 μm . Les échantillons obtenus sont de forme cylindrique, avec un diamètre de 3 mm. Ils sont ensuite amincis jusqu'à une épaisseur inférieure à 30 μm à l'aide d'une cuvetteuse Fischione Model 2000. Enfin, un amincisseur ionique Iontech B304 permet, par bombardement ionique, d'obtenir des échantillons minces transparents aux électrons.

II.2.7 - Mesure de la densité apparente des échantillons massifs

La détermination de la densité des échantillons frittés sous charge ou extrudés à chaud est réalisée par l'intermédiaire de la mesure de la poussée d'Archimède exercée sur le volume d'échantillon immergé dans de l'eau distillée de température connue. Les mesures sont réalisées à l'aide d'une balance Mettler H6T, précise au dixième de mg.

Si m_1 est la masse de l'objet dans l'air et m_2 sa masse une fois complètement immergé dans de l'eau distillée, on définit $\Delta m = m_1 - m_2$. La connaissance de la masse volumique de l'eau à la température de travail (ρ_{eau}^T) permet de calculer la masse volumique de l'objet :

$$V = \frac{\Delta m}{\rho_{eau}^T} \quad \text{et} \quad \rho = \frac{m_1}{V} = \frac{m_1 \times \rho_{eau}^T}{\Delta m}$$

II.2.8 - Mesure des propriétés mécaniques des échantillons

Les dimensions des éprouvettes (environ 1,8 mm x 1,8 mm x 16 mm) sont mesurées à l'aide d'un palmer. Afin d'éliminer les fissures occasionnées lors de la découpe, des chanfreins à 45° ont été réalisés sur les arêtes avec du papier abrasif au carbure de silicium.

II.2.8.1 - Résistance à la rupture en flexion

La résistance à la rupture a été mesurée par la méthode de flexion trois-points. Les points d'appui inférieurs de l'équipage de flexion sont des rouleaux d'acier distants de 13 mm (Fig. II.6).

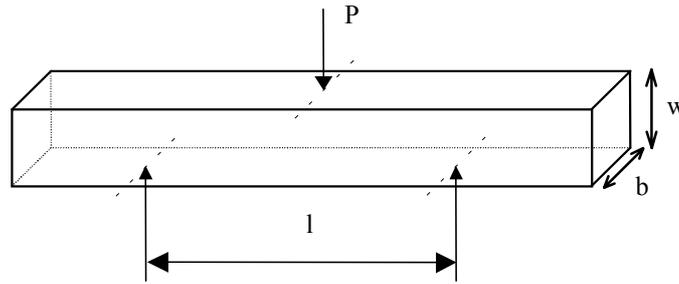


Figure II.6. Epreuve de résistance en flexion trois-points.

La vitesse de mise en charge a été fixée à 0,1 mm / min. La résistance à la rupture σ_f est calculée à partir de la formule suivante :

$$\sigma_f = \frac{3 P l}{2 b w^2} \quad (\text{MPa})$$

avec :

P : charge à la rupture	(N)
l : distance entre les points d'appui	(mm)
b : largeur de l'éprouvette	(mm)
w : épaisseur de l'éprouvette	(mm)

II.2.8.2 - Ténacité

Nous avons choisi la méthode SENB (Single Edge Notched Beam). Le facteur critique d'intensité de contrainte en mode I (déformation par ouverture), K_{Ic} , a été évalué par la mesure de la charge à la rupture en flexion trois-points d'éprouvettes présentant une entaille de dimensions supérieures aux défauts existant dans le matériau. La contrainte nécessaire pour propager cette "fissure" de dimensions connues permet de calculer la ténacité.

Les éprouvettes ont été entaillées en leur milieu (Fig. II.7) au moyen d'une scie diamantée d'épaisseur 0,4 mm. La profondeur de l'entaille (a) est telle que $\frac{a}{w}$ soit proche de 0,4 ; le rayon du fond de l'entaille (r) est d'environ 0,2 mm. Les valeurs de a et r sont mesurées au microscope optique.

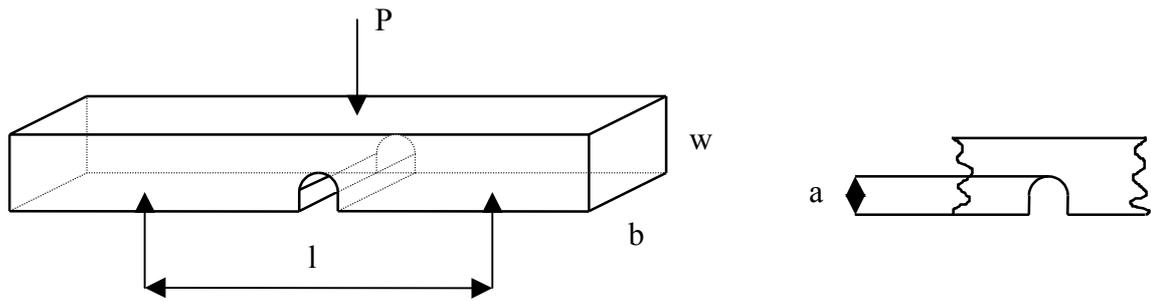


Figure II.7 : Eprouvette de ténacité en flexion trois-points.

Le calcul de K_{Ic} nécessite la connaissance précise de la contrainte appliquée au moment de la rupture, ainsi que la longueur de la fissure au point d'instabilité, a_c [151].

$$K_{Ic} = \sigma_f Y \sqrt{a_c}$$

Dans le cas des éprouvettes utilisées dans l'essai SENB, nous avons :

$$K_{Ic} = \frac{3 P l}{2 b w^2} Y \sqrt{a}$$

avec :

a : profondeur de l'entaille, en mm

Y : paramètre de forme.

Le paramètre de forme Y a été calculé par Brown et Srawley [152] pour une éprouvette de flexion trois points :

$$Y = \sum_{n=0}^4 A_n \left(\frac{a}{w} \right)^n, \text{ avec :}$$

$$A_0 = 1,90 + 0,0075 \left(\frac{1}{w} \right)$$

$$A_1 = -3,39 + 0,0800 \left(\frac{1}{w} \right)$$

$$A_2 = 15,40 - 0,2175 \left(\frac{1}{w} \right)$$

$$A_3 = -26,24 + 0,2815 \left(\frac{1}{w} \right)$$

$$A_4 = 26,38 - 0,1450 \left(\frac{1}{w} \right)$$

II.2.8.3 - Dureté Vickers

Les mesures de dureté Vickers ont été effectuées sur des échantillons massifs par indentation à l'aide d'un microduromètre Shimadzu HMV 2000, pourvu du système CAMS, permettant une mesure automatique de la taille de l'empreinte.

Le poinçon Vickers est constitué d'un diamant ayant la forme d'une pyramide à base carrée dont l'angle entre les faces opposées au sommet est de 136°.

La dureté Vickers est calculée à partir de la charge appliquée et de la longueur de la diagonale de l'empreinte résultante, selon l'équation :

$$H_V = 1,854 \frac{F}{D^2}$$

- avec
- H_V la dureté Vickers,
 - F la charge appliquée (en kg),
 - D la longueur de la diagonale de l'empreinte (en mm).

Dans notre étude, une charge de 300 g est appliquée pendant 20 secondes.

II.2.9 - Mesure des propriétés électriques des échantillons massifs

II.2.9.1 - Préparation des échantillons

Les mesures de conductivité électrique ont été réalisées sur des éprouvettes parallélépipédiques de longueur l dont les deux extrémités sont fracturées de façon à obtenir une section rectangulaire notée S . Le fait de fracturer les extrémités permet de faire affleurer des NTC, ce qui assure un meilleur contact électrique. Les échantillons sont collés sur des supports présentant une zone isolante (bakélite) de manière à ce que seules les extrémités soient en contact avec les électrodes en cuivre (figure II.8).

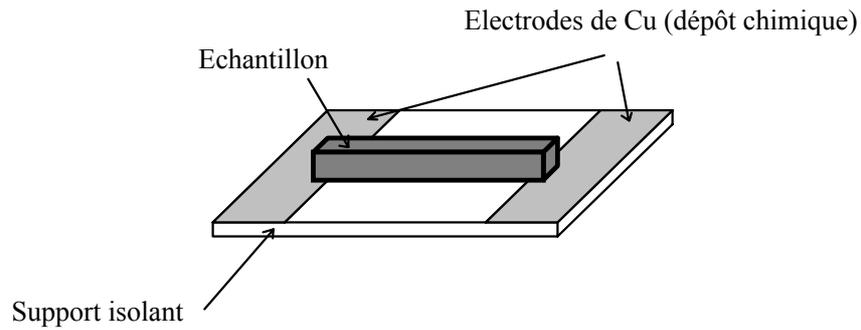


Figure II.8 : Représentation du support utilisé pour les mesures de conductivité.

La bande isolante est réalisée par décapage chimique (HNO_3) du dépôt de Cu qui recouvre initialement la totalité de la surface du substrat en bakélite.

Le contact entre les extrémités de l'échantillon et chaque électrode est obtenu grâce à une laque à l'argent conductrice (Provac AG), déposée au pinceau. Le séchage est effectué en étuve à 55°C pendant 35 minutes. Un temps de refroidissement minimum de 15 minutes est observé avant de réaliser les mesures.

II.2.9.2 - Mesure de la conductivité électrique

L'échantillon se voit imposer une rampe de potentiel entre 0,1 V et 0,28 V (générateur Keithley, modèle 237) et la pente de la caractéristique courant - tension (toujours linéaire) donne accès à la résistance de l'échantillon. Celle-ci conduit ensuite à la conductivité σ ($\Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$) :

$$\sigma = \frac{l}{RS}$$

avec R la résistance en Ω et S la section de l'échantillon, en cm^2 .

La densité de courant traversant les échantillons ne dépasse jamais $160 \text{ mA}.\text{cm}^{-2}$.

Chapitre III

POUDRES NANOCOMPOSITES A MATRICE Al_2O_3

III.1 - Introduction

Ce chapitre présente les différentes études réalisées afin de déterminer l'influence des paramètres expérimentaux de synthèse sur les caractéristiques macroscopiques des poudres composites NTC-Fe-Al₂O₃ [123].

D'après les travaux antérieurs réalisés au LCMI concernant la teneur en fer [124] et l'état de cristallisation de la poudre de solution solide précurseur [127, 128], nous avons choisi de travailler avec une solution solide α -Al_{1,8}Fe_{0,2}O₃.

Après avoir passé en revue l'influence des différents paramètres expérimentaux, les résultats de nos travaux concernant l'influence de la taille des particules catalytiques seront présentés.

III.2 - Température de calcination de la solution solide Al_{1,8}Fe_{0,2}O₃

La calcination à température élevée (1100°C ou plus) des solutions solides amorphes Al_{2-2x}Fe_{2x}O₃ assure leur cristallisation sous forme corindon, mais diminue considérablement la surface spécifique de la poudre. Il est important de conserver une surface spécifique suffisamment grande afin de produire un maximum de particules de fer en surface lors de la réduction, les particules de fer intragranulaires étant inactives pour la croissance des NTC [128]. Nous avons donc cherché à déterminer la température et la durée de calcination minimales qui assurent cependant la cristallisation de la solution solide Al_{1,8}Fe_{0,2}O₃ sous la forme corindon.

L'ATD sous air de la solution solide amorphe Al_{1,8}Fe_{0,2}O₃ indique que la transformation de phase η -Al₂O₃ → α -Al₂O₃ se déroule vers 990°C ; nous avons donc décidé de calciner les poudres de solution solide Al_{1,8}Fe_{0,2}O₃ sous air à 1000°C pendant 10 minutes. L'analyse par diffraction des rayons X du produit calciné permet de confirmer qu'il possède bien la structure corindon (Fig. III.1).

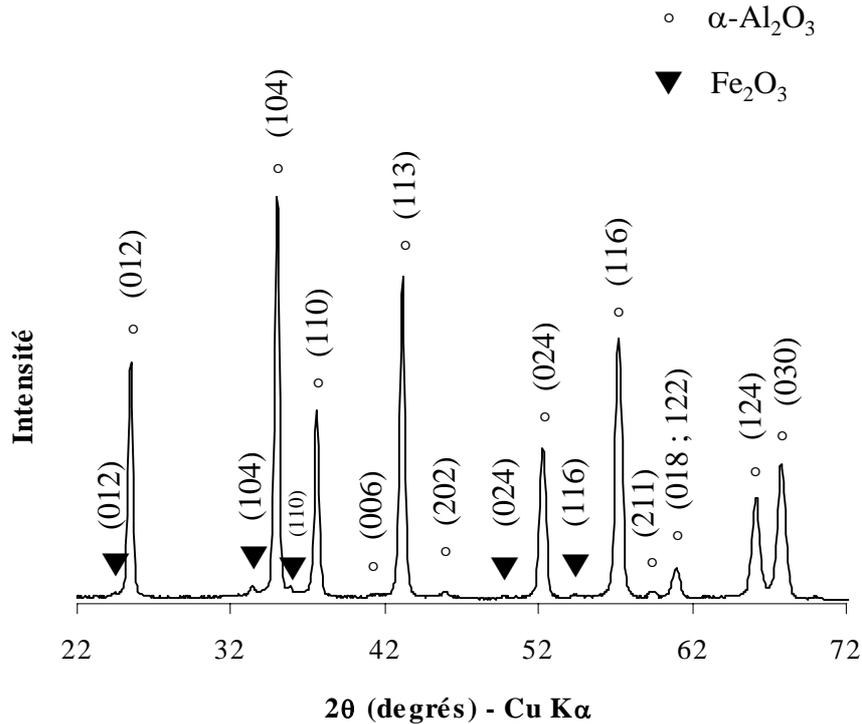


Figure III.1 : Diagramme de diffraction des rayons X du produit obtenu après calcination sous air à 1000°C pendant 10 min de la solution solide amorphe $Al_{1.8}Fe_{0.2}O_3$

La solution solide obtenue possède une surface spécifique de l'ordre de 9 m²/g. Le diagramme de diffraction des rayons X (Fig. III.1) révèle la présence de traces d'hématite α -Fe₂O₃. Une analyse par spectroscopie Mössbauer de cette poudre montre que seulement 90% du fer est réellement en substitution de l'aluminium, formant une solution solide $Al_{2-2x}Fe_{2x}O_3$ ($x \geq 0,09$). Le restant du fer se trouve sous forme de solution solide riche en hématite $Fe_{2-2y}Al_{2y}O_3$ ($y \leq 0,01$).

Les travaux de Raffetin [153] indiquent que, dans nos conditions de synthèse, la limite de solubilité de α -Fe₂O₃ dans α -Al₂O₃ semble se situer entre 8 et 9% cat. de fer substitué à l'aluminium.

III.3 - Etude paramétrique de la réduction-carburation

Les principaux paramètres de synthèse sont la température (T_r) et le cas échéant la durée du palier de réduction (t_r), ainsi que la teneur molaire en CH_4 dans le mélange réducteur $\text{H}_2\text{-CH}_4$. Nous verrons que l'atmosphère de refroidissement joue également un rôle important. Sauf indication contraire, le refroidissement a lieu sous l'atmosphère $\text{H}_2\text{-CH}_4$ initiale. Sinon, il s'agit d'un refroidissement sous H_2 pur. Pour différencier ces deux types de refroidissement, la notation suivante sera utilisée :

(CD), pour repérer le refroidissement sous H_2 pur,

(NCD), pour repérer le refroidissement sous $\text{H}_2\text{-CH}_4$.

Les effets respectifs du débit de CH_4 et de la quantité de poudre réduite par opération sont aussi examinés.

Les travaux présentés dans ce paragraphe concernent la réduction d'une solution solide $\alpha\text{-Al}_{1,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$ obtenue par calcination sous air pendant 10 min à 1000°C du précurseur amorphe.

III.3.1 - Débit du mélange réducteur $\text{H}_2\text{-CH}_4$

Trois débits différents (et compatibles avec le réacteur utilisé) ont été testés. La figure III.2 regroupe les variations de la teneur en carbone (Cn), de la quantité de NTC (ΔS) ainsi que du paramètre de qualité du carbone ($\Delta S/\text{Cn}$) pour une réduction réalisée dans les conditions suivantes : R1050°C(10 min)18%.

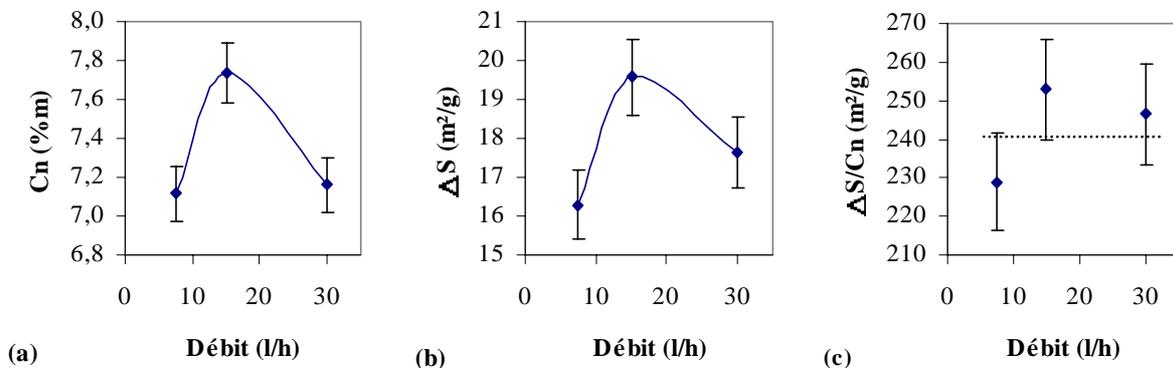


Figure III.2 : Evolution de la teneur en carbone (Cn), de la quantité de NTC (b) et de la qualité du carbone (c) en fonction du débit du mélange $\text{H}_2\text{-CH}_4$.

L'influence du débit est très nette en ce qui concerne la teneur en carbone [Fig. III.2 (a)] dans les poudres composites NTC-Fe-Al₂O₃ et un débit de 15 l/h permet d'obtenir une quantité de carbone maximale.

En ce qui concerne la quantité de NTC [Fig. III.2 (b)], l'augmentation n'est vraiment nette que jusqu'à 15 l/h. Au-delà, il semble que ΔS diminue à nouveau mais les incertitudes sur les mesures ne permettent pas d'en avoir la certitude.

La qualité du carbone [Fig. III.2 (c)], quant à elle, peut être considérée comme constante quel que soit le débit utilisé.

L'observation au MEB permet de mettre en évidence des différences entre la surface du lit de poudre composite, balayée par le flux gazeux, et l'intérieur. La surface est toujours plus riche en NTC que l'intérieur. Cet effet est d'autant plus marqué que le débit est faible, comme l'illustre la figure III.3.

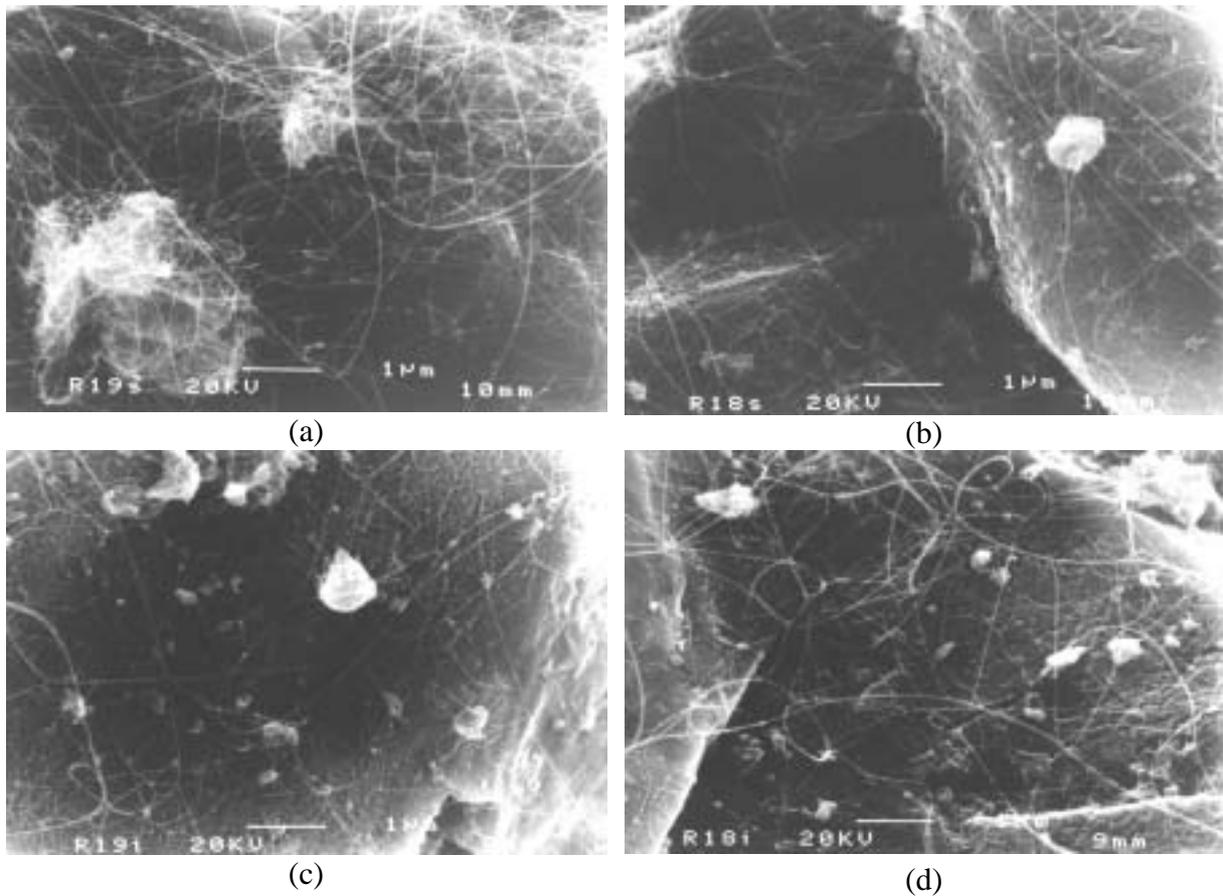


Figure III.3 : Images de MEB. Influence du débit du mélange H₂-CH₄ sur la quantité de NTC, en surface du lit de poudre [(a) 7,5 l/h ; (b) 30 l/h] et dans le volume [(c) 7,5 l/h ; (d) 30 l/h].

Pour toute la suite des expérimentations, le débit sera systématiquement fixé à 15 l/h, ce qui correspond à un optimum pour la teneur en carbone et pour la quantité de NTC.

III.3.2 - Epaisseur de poudre

L'observation au MEB ayant fait ressortir une différence entre la surface et l'intérieur des échantillons de poudre composite NTC-Fe-Al₂O₃, nous nous sommes demandé s'il s'agissait uniquement d'un effet de surface ou si il y avait un gradient de quantité de NTC, voire de qualité du carbone, dans le volume. Pour répondre à cette question, un échantillon de poudre composite d'une épaisseur d'environ 1 cm a été découpé en 4 tranches dans le sens de la hauteur (Fig. III.4). La tranche N°1 correspond à la surface du lit de poudre balayée par le courant gazeux.

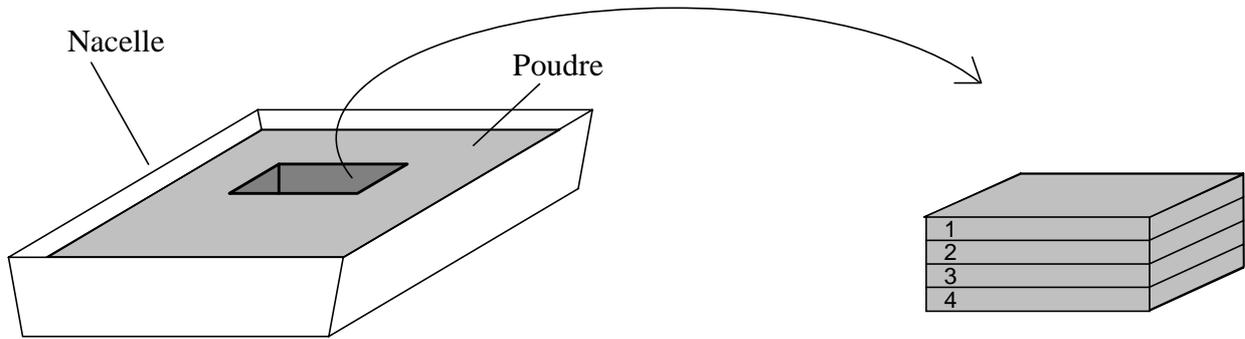


Figure III.4 : Découpage en tranches d'un échantillon de poudre composite NTC-Fe-Al₂O₃ selon la hauteur. L'épaisseur de chaque tranche est d'environ 2,5 mm.

Les caractéristiques macroscopiques de chacune de ces couches sont reportées dans le tableau III.1 :

Tableau III.1 : Evolution des caractéristiques d'une poudre NTC-Fe-Al₂O₃ en fonction de la distance par rapport à la surface du lit de poudre.

Tranche N°	Cn (%m)	ΔS (m ² /g)	$\Delta S/Cn$ (m ² /g)
1	9,2 ± 0,2	18,4 ± 1,0	200 ± 11
2	7,9 ± 0,2	15,5 ± 0,9	196 ± 11
3	7,8 ± 0,2	15,3 ± 0,9	195 ± 11
4	7,9 ± 0,2	15,3 ± 0,9	194 ± 11

Nous pouvons constater que la teneur en carbone est plus importante pour la couche superficielle, mais qu'elle est ensuite constante pour le reste de l'échantillon, quelle que soit la profondeur par rapport à la surface. Compte - tenu des observations de MEB, la quantité plus importante de NTC dans la couche N°1 est attribuable à un effet de surface. Il n'existe pas de gradient de quantité en profondeur.

Ces observations nous permettent d'augmenter de façon importante (facteur 10) la quantité de poudre qui peut être réduite dans le réacteur en une opération, passant ainsi de 1,5g en général à plus de 15g si nécessaire.

III.3.3 - Durée du palier de réduction

Afin d'étudier l'influence de la durée du palier de réduction (t_r) sur les caractéristiques macroscopiques des poudres composites NTC-Fe- Al_2O_3 , la température du palier, T_r , a été fixée à 1050°C et la teneur en CH_4 du mélange réducteur a été fixée à 18% mol.

III.3.3.1 - Analyse radiocristallographique

Le diagramme de diffraction des rayons X des poudres composites (fig. III.5) fait ressortir la présence de α -Fe et du carbure Fe_3C . Il faut noter la disparition des traces d'hématite présentes dans la solution solide de départ (Fig. III.1), celle-ci ayant été réduite et contribuant maintenant aux signaux du fer et de la cémentite.

La comparaison des diagrammes de diffraction des rayons X de ces échantillons dans le domaine d'angle 2θ compris entre 46 et 66° [Fig. III.5 (b)] permet de révéler la légère augmentation de la proportion du carbure Fe_3C avec t_r , surtout visible pour l'échantillon réduit avec un palier de 120 minutes. L'intensité relative du pic (110) de α -Fe ne semble pas varier en fonction de t_r .

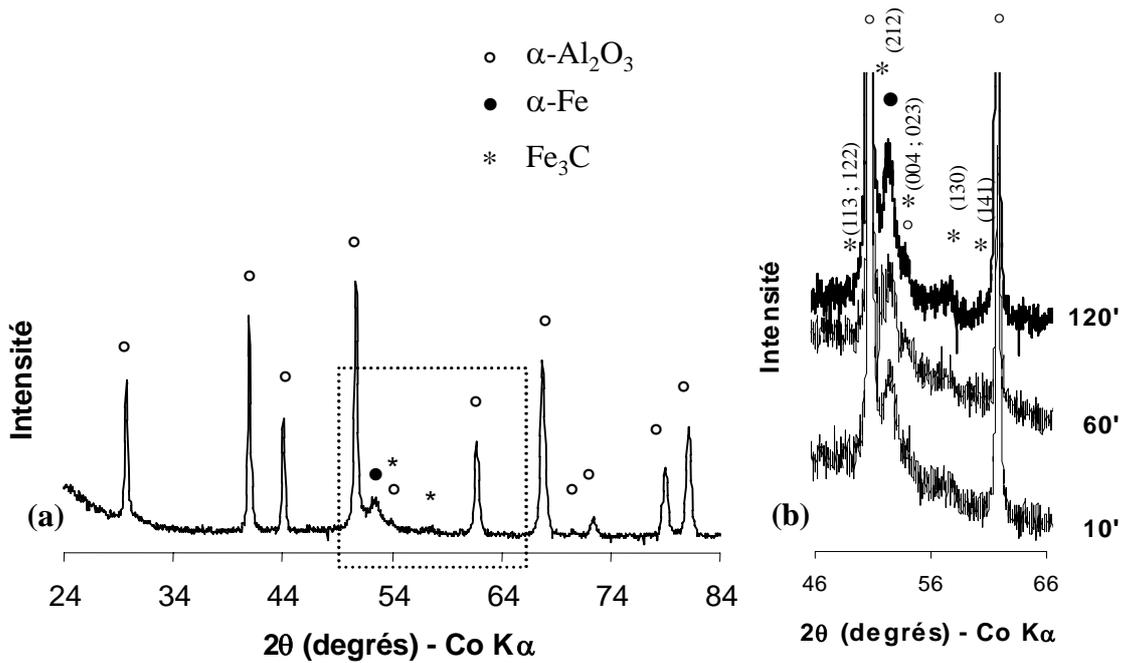


Figure III.5 : (a) Diagramme de diffraction des rayons X de la poudre composite R1050(120 min)18% ; (b) Agrandissement de l'encadré de la figure (a) : formation progressive du carbure Fe_3C avec l'augmentation de t_r (10 min, 60 min, 120 min).

III.3.3.2 - Caractéristiques macroscopiques des poudres composites

Le tableau III.2 regroupe les caractéristiques des poudres composites NTC-Fe- Al_2O_3 pour des durées de palier de 10, 60 et 120 minutes.

Tableau III.2 : Effet de t_r sur les caractéristiques macroscopiques de la poudre composite NTC-Fe- Al_2O_3 ; la surface spécifique de la solution solide précurseur est de $8,6 \text{ m}^2/\text{g}$.

t_r (min)	Cn (%m)	Sr (m^2/g)	Sto (m^2/g)	ΔS (m^2/g)	$\Delta S/\text{Cn}$ (m^2/g)
10	$8,1 \pm 0,2$	25,1	7,2	$17,8 \pm 1,0$	221 ± 12
60	$11,6 \pm 0,2$	26,4	6,9	$19,5 \pm 1,0$	168 ± 9
120	$16,4 \pm 0,3$	26,6	7,0	$19,6 \pm 1,0$	119 ± 6

La teneur en carbone, Cn, augmente linéairement avec t_r : pour une teneur en CH_4 donnée, la décomposition de CH_4 en carbone se fait à vitesse constante.

Le paramètre de quantité, ΔS , peut être considéré comme constant du fait de l'incertitude sur les mesures. Sa valeur moyenne est voisine de $19 \text{ m}^2/\text{g}$. Si ΔS est constant

quelle que soit la durée du palier, cela signifie probablement que les NTC se forment déjà lors de la montée en température parce que les conditions de formation sont atteintes avant la température de palier (1050°C). Nous faisons l'hypothèse que l'ajout de feuillets supplémentaires aux NTC déjà existants, pendant le temps de palier, n'aura pas ou très peu d'effet sur ΔS et c'est probablement la raison pour laquelle la quantité de NTC reste constante malgré l'augmentation de C_n .

En conséquence, le rapport de ces deux grandeurs, $\Delta S/C_n$, décroît de façon quasi linéaire quand le temps de palier augmente. Ceci indique qu'une partie du carbone ajouté au cours du palier n'est pas sous forme de NTC (fibres de carbone, carbure Fe_3C par exemple). La conséquence est une dégradation régulière de la qualité du carbone dans l'échantillon.

III.3.3.3 - Microscopie électronique

L'observation au MEB permet de vérifier que les quantités de NTC sont effectivement semblables quelle que soit la durée du palier de réduction. La figure III.6 regroupe les deux valeurs extrêmes de t_r , 10 min et 120 min. Il semble que les faisceaux de NTC soient globalement plus épais pour l'échantillon réduit 120 minutes.

Seules quelques traces d'autres espèces carbonées (fibres courtes et épaisses) sont observées, quelle que soit la valeur de t_r . Ceci implique qu'une durée du palier de réduction plus importante n'augmente pas la quantité de ces espèces, dont l'origine est attribuée à la réduction des particules de solution solide riche en hématite [124, 128].

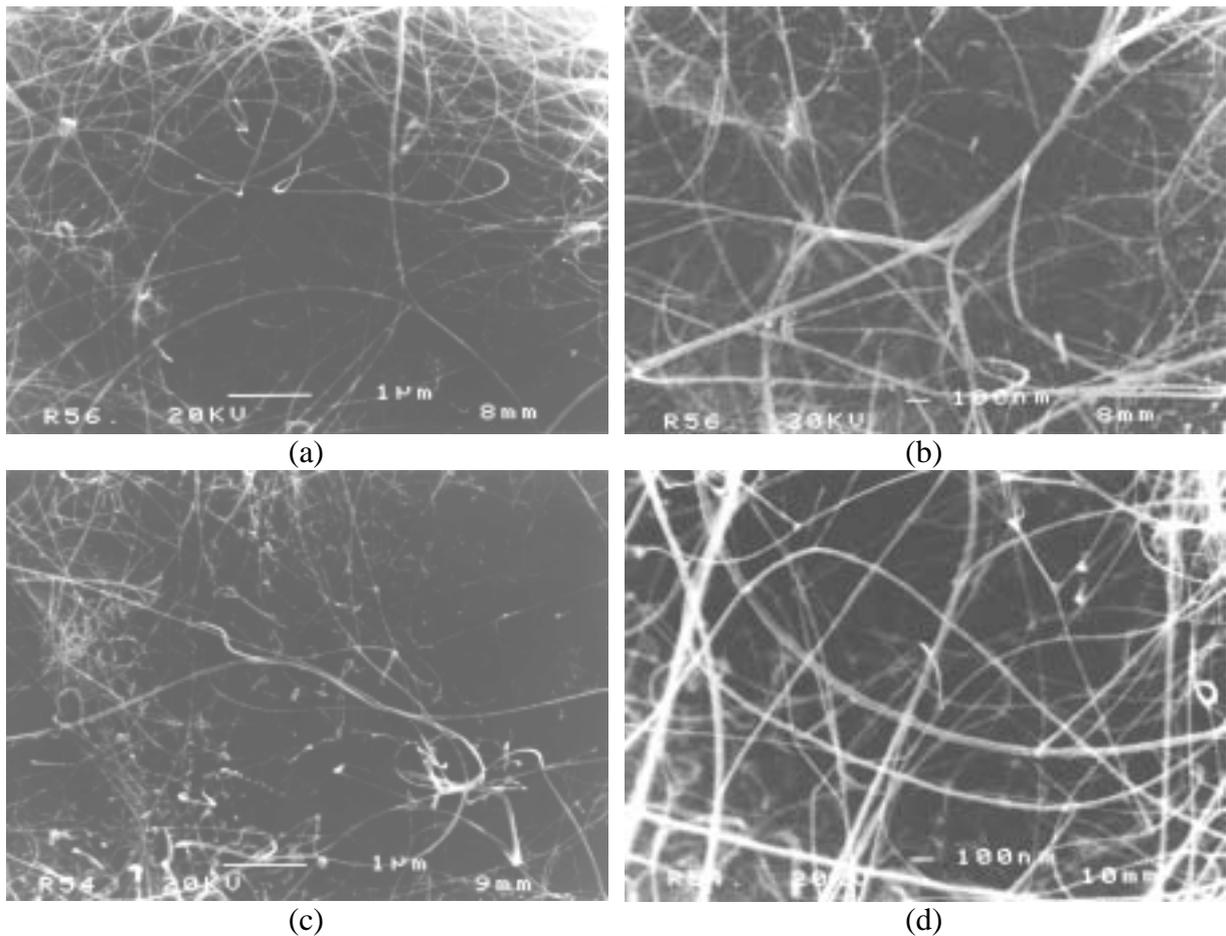


Figure III.6 : Image de MEB des poudres composites NTC-Fe-Al₂O₃ obtenues par réduction 10 min (a, b) et 120 min (c, d).

Les figures III.7 et III.8 représentent quelques unes des images obtenues respectivement pour 10 minutes ou pour 120 minutes de palier.

Sur la figure III.7, le tube monofeuillet de l'image (b) a un diamètre de 3 nm. Le tube bi-feuillets (c) mesure 1,8 nm, le tube tri-feuillets (d) mesure 4 nm. L'image (e) représente un faisceau duquel s'échappe un tube tri-feuillets de diamètre 2,8 nm [observé à plus fort grandissement sur l'image (f)].

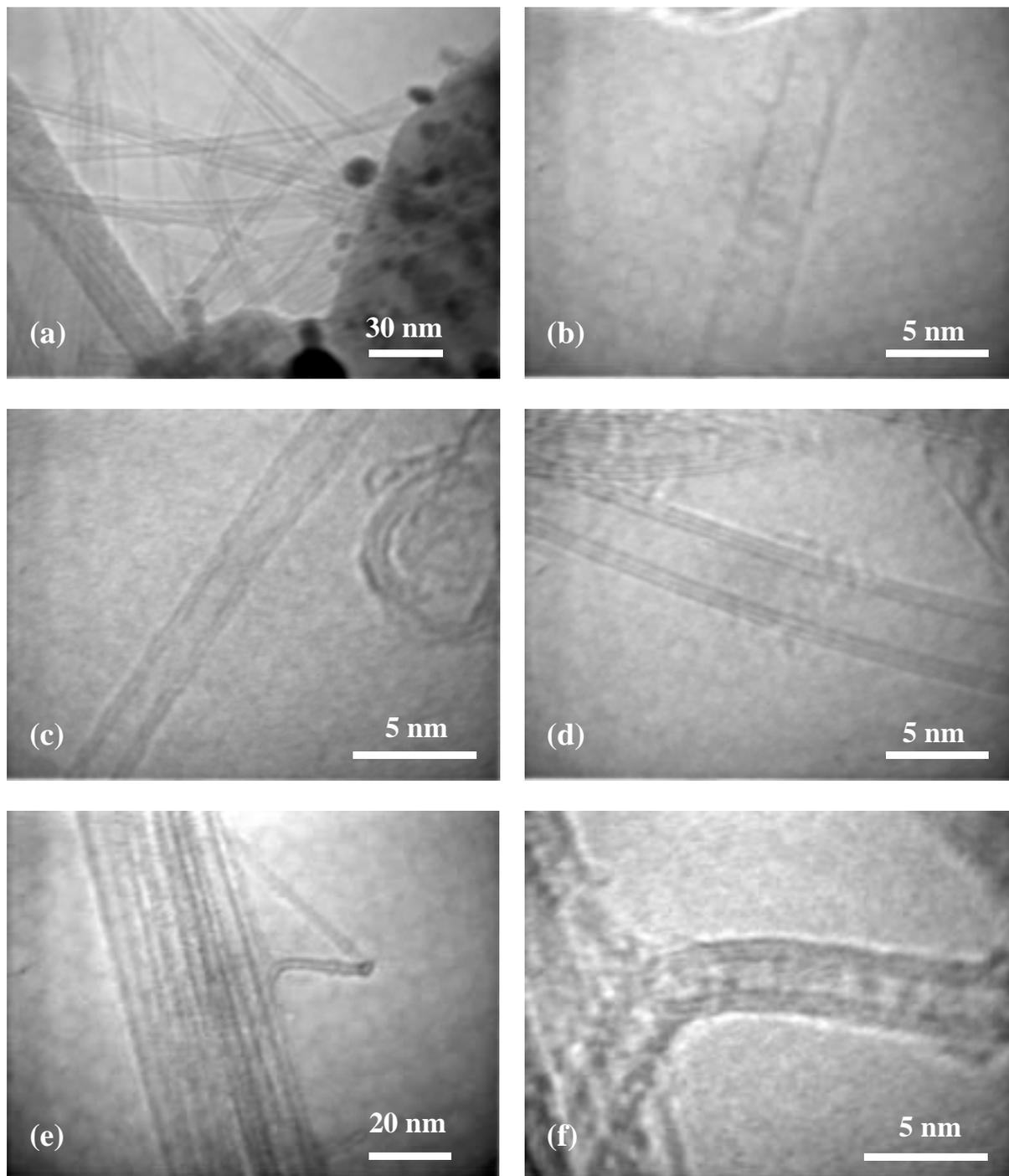


Figure III.7 : Images de MET de la poudre composite NTC-Fe-Al₂O₃ réduite 10 minutes.

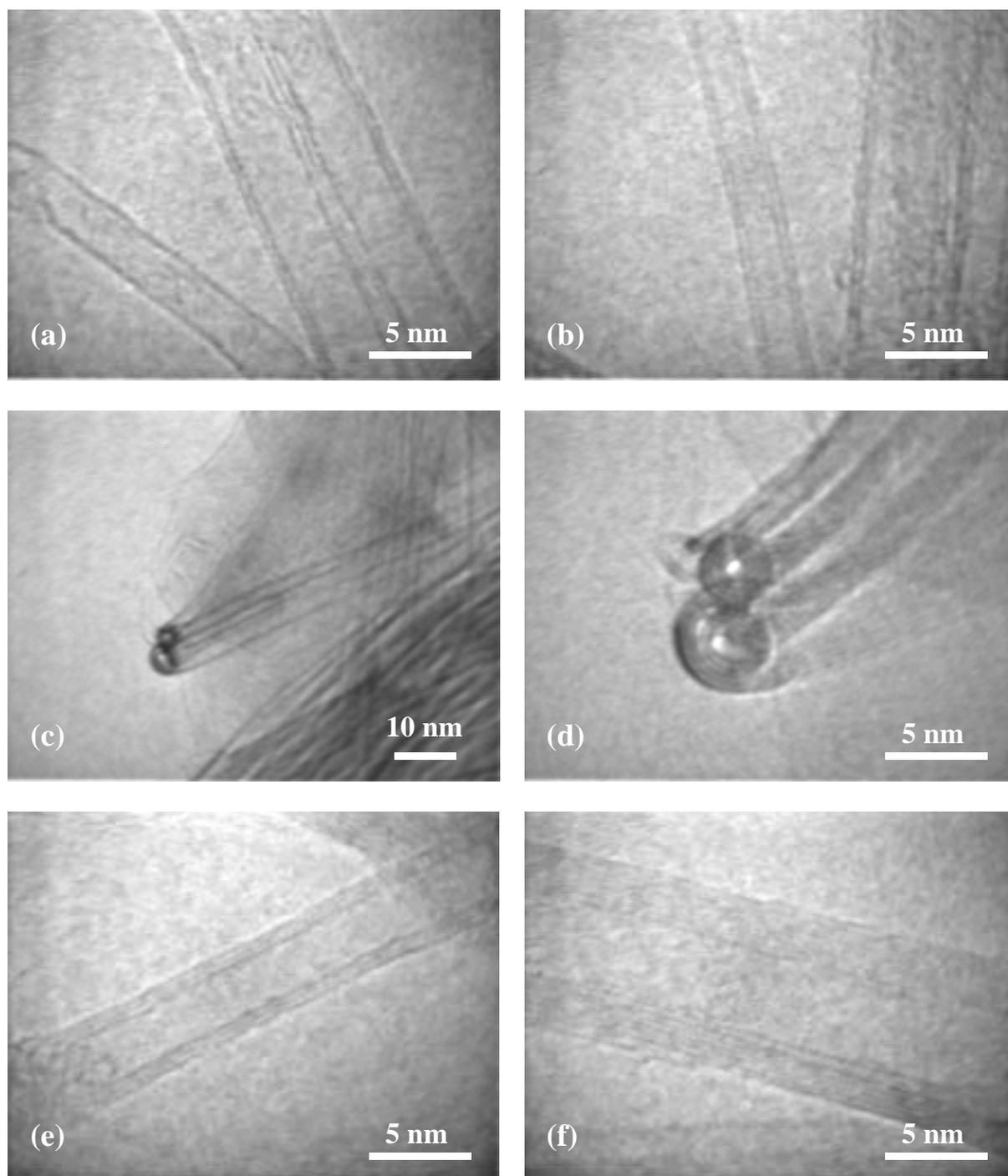


Figure III.8 : Images de MET de la poudre composite NTC-Fe-Al₂O₃ réduite avec un palier de 120 minutes.

Sur la figure III.8, l'image (a) montre 1 tube monofeuillet de 2,5 nm de diamètre, accompagné de deux tubes bi-feuillets de 3,7 nm de diamètre. Le tube bi-feuillets de l'image (b) a un diamètre de 2,5 nm. L'image (c) montre un faisceau composé d'un tube à 4 feuillets et d'un autre à 5 feuillets. Le faisceau traverse le plan image et l'agrandissement (d) permet de les observer en coupe. L'image (e) représente un tube tri-feuillets de 4 nm de diamètre.

L'image (f) montre un tube plus épais (8 couches, 8,7 nm de diamètre) ; il semble que la couche externe soit interrompue.

Ces observations confirment l'arrangement des NTC en faisceaux, ainsi que l'absence de carbone amorphe.

Afin de comparer de manière plus représentative ces deux échantillons, des histogrammes représentant la répartition des NTC en fonction de leur nombre de couches ou de leur diamètre ont été tracés (Fig. III.9). Ceux-ci font la synthèse des observations réalisées sur plus de 60 tubes isolés pour chaque échantillon.

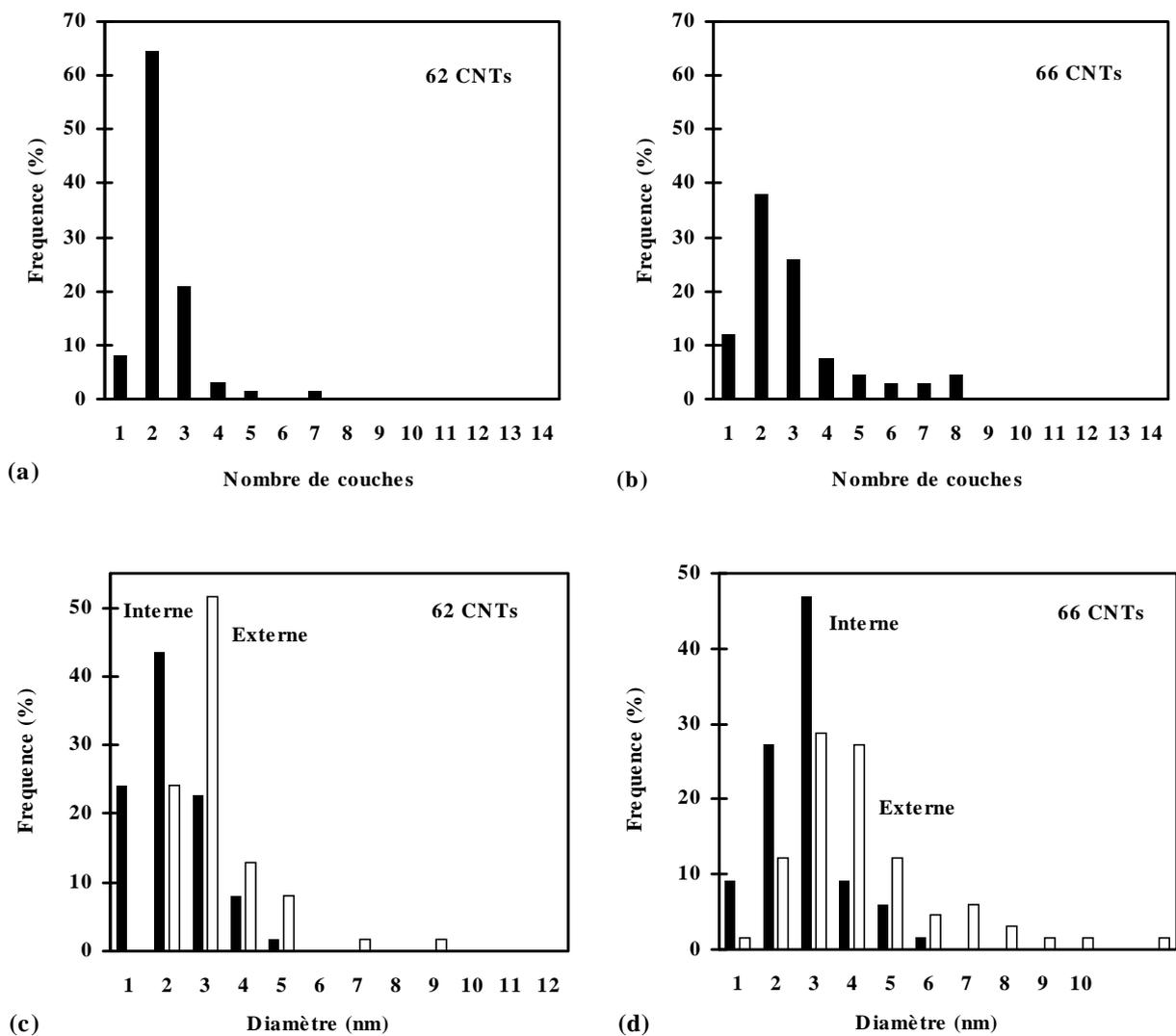


Figure III.9 : Histogrammes de répartition en fréquence en fonction du nombre de feuillets (a, b) et du diamètres (c, d) pour les échantillons réduits 10 minutes (a, c) et 120 minutes (b, d).

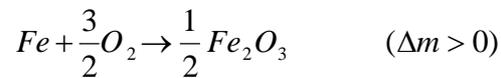
On notera l'épaississement des tubes, ainsi que l'augmentation des diamètres interne et externe lorsque t_r augmente. Ceci confirme l'hypothèse selon laquelle l'augmentation de t_r provoque l'épaississement des tubes par ajout de parois supplémentaires.

La formation de tubes avec de plus gros diamètres internes peut être reliée à l'apparition tardive des particules de surface formées pendant le palier en température. En effet, ces particules pourraient être plus susceptibles de coalescer que celles apparaissant à *plus basse température*, lors de la rampe de chauffage.

III.3.3.4 - Analyses thermogravimétriques

L'analyse thermogravimétrique des échantillons permet de calculer le taux de réduction du fer dans chaque cas, ainsi que la proportion de fer(0) en position intragranulaire dans les grains d'oxyde de la poudre composite NTC-Fe-Al₂O₃.

L'oxydation sous air des poudres composites NTC-Fe-Al₂O₃ conduit à des prises de masse (oxydation du fer de surface, puis du fer en position intragranulaire) et à des pertes de masse (oxydation du carbone) qui se chevauchent partiellement. La variation de masse globale ne peut donc renseigner simultanément sur la quantité de fer et sur la quantité de carbone dans l'échantillon. La détermination de Cn étant réalisée par une autre méthode (II.2.1), il est possible de remonter à la quantité de fer et donc au taux de réduction. Les deux phénomènes à prendre en compte sont donc, de manière globale :



Pour une masse initiale m_0 de poudre composite NTC-Fe-Al₂O₃ analysée, la perte de masse due à l'oxydation du carbone, Δm_c , est définie comme suit : $\Delta m_c = m_0 \times Cn$. De même, la prise de masse liée à l'oxydation du fer est notée Δm_{Fe} . La variation de masse globale au cours de l'ATG, Δm_{totale} , est définie comme étant la différence entre la masse initiale (m_0) et la masse finale de l'échantillon.

On montre que la masse de fer est alors donnée par la relation suivante :

$$m_{Fe} = \frac{m_0 \times Cn - \Delta m_{totale}}{0,429}$$

L'oxydation du fer en position intragranulaire intervient généralement une fois que tout le carbone a disparu (ceci a été vérifié par le suivi in situ de l'émission de CO₂ au cours de l'ATG). Toutefois, il semble que pour certains échantillons la fin de l'oxydation du carbone et le début de l'oxydation des particules de fer en position intragranulaire puisse se chevaucher. Ceci conduit à une sous-estimation de la proportion de fer en position intragranulaire.

La figure III.10 présente les thermogrammes des poudres composites. Les informations données par ces tracés sont récapitulées dans le tableau III.3.

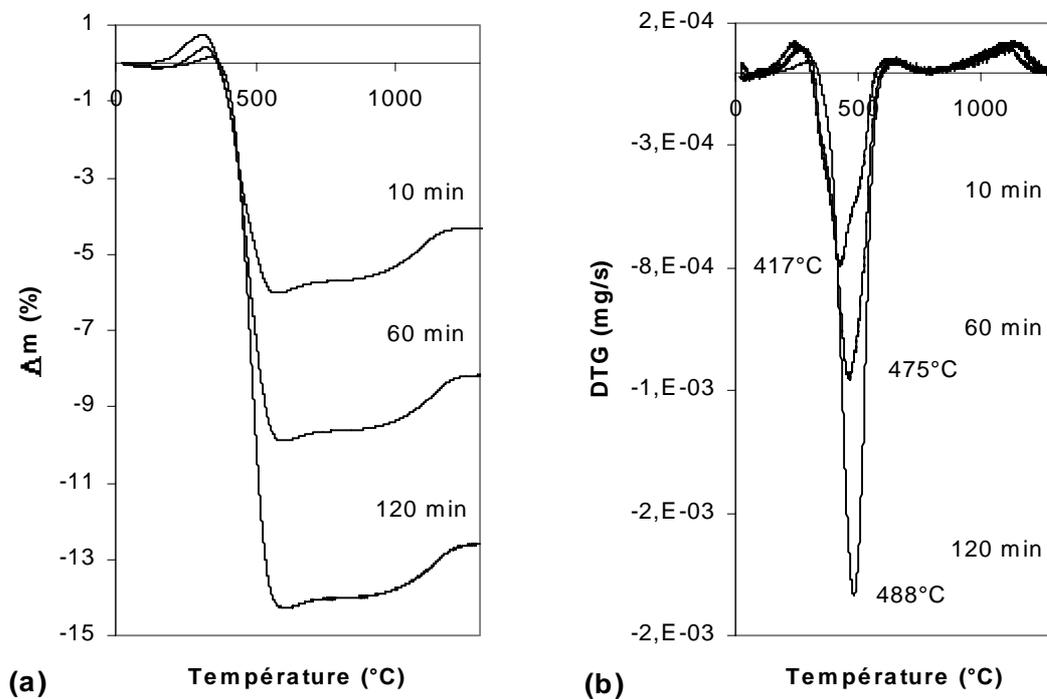


Figure III.10 : Comparaison des thermogrammes des poudres composites NTC-Fe-Al₂O₃ pour $t_r = 10, 60$ ou 120 minutes.

Tableau III.3 : calcul du taux de réduction des poudres composites NTC-Fe-Al₂O₃ d'après l'analyse thermogravimétrique.

t _r (min)	Taux de réduction (%)	Proportion de Fe(0) intragranulaire (%)
10	90,9	19,5
60	90	20,8
120	97	20,4

Le calcul du taux de réduction est généralement légèrement faussé et donne une valeur inférieure à la valeur réelle du fait de la superposition possible, dans certains cas, de la fin de la perte de masse due à l'oxydation du C et du début de la prise de masse liée à l'oxydation du fer intragranulaire.

Le taux de réduction est déjà très élevé pour t_r = 10 min. Il augmente légèrement avec t_r mais la proportion de fer intragranulaire reste constante et voisine de 20% du Fe(0). Cela signifie qu'en début de palier la grande majorité des particules de fer de surface sont déjà formées. Ces particules se forment donc essentiellement au cours de la montée en température par réduction sélective des ions Fe(III) situés en surface des grains de solution solide.

La décomposition de CH₄ sur ces nanoparticules de fer donne naissance à des NTC dès que le diamètre de la nanoparticule est convenable (≤ 3 nm selon Hafner et al. [91]). Nous pouvons donc supposer que dès le début du palier, la grande majorité des NTC qui peuvent se former sont déjà synthétisés. Par la suite, au cours du palier, quelques nouvelles nanoparticules de Fe(0) se forment, autant en position intragranulaire qu'en surface, puisque la proportion reste constante). Celles qui se forment en surface pourront catalyser la formation de nouveaux nanotubes mais leur très faible nombre ne suffit pas à faire augmenter ΔS de façon significative. Nous proposons que le carbone qui continue de se former au cours du palier peut prendre différentes formes :

- épaissement des NTC déjà formés, par ajout de couches externes supplémentaires,
- formation de carbures avec le fer de surface,
- formation de carbone non tubulaire (fibres de carbone creuses, carbone pyrolytique, encapsulation de particules de métal ou de carbure).

III.3.3.5 - Conclusion

Lors de la réduction de solutions solides $\alpha\text{-Al}_{1,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$ à 1050°C à l'aide d'un mélange $\text{H}_2\text{-CH}_4$ contenant 18% mol. de CH_4 , la quantité de NTC est constante quelle que soit la durée du palier, ce qui montre que la formation des NTC se déroule probablement en grande partie avant d'atteindre le palier, lors de la montée en température.

L'augmentation de la durée du palier de réduction conduit à une diminution de la qualité du carbone formé. Nous avons montré que celle-ci peut être attribuée à différents phénomènes qui se déroulent probablement conjointement :

- l'épaississement des NTC par ajout de parois supplémentaires et l'augmentation de leur diamètre interne qui conduit à une diminution de leur surface spécifique,
- l'incorporation de carbone dans le fer et la formation de carbures, notamment Fe_3C , dont la proportion semble légèrement plus importante au fur et à mesure que t_r augmente.

Nous pensons que l'essentiel de la formation des NTC se déroule lors de la montée en température et nous avons vérifié que l'absence de palier de température conduit à des résultats similaires à ceux obtenus avec un palier de 10 minutes ; par la suite, et sauf indication contraire, le palier en température sera donc supprimé.

III.3.4 - Teneur en méthane

L'influence de la durée du palier de réduction sur la qualité du carbone justifie de compléter les travaux concernant l'étude de l'influence de la teneur en CH_4 réalisés précédemment au LCMI en utilisant un palier de 1h [129].

La présente étude a été réalisée sans palier, d'après les conclusions du chapitre précédent. La température maximale était de 1050°C . La surface spécifique de la solution solide précurseur $\alpha\text{-Al}_{1,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$ était de $10,2 \text{ m}^2/\text{g}$.

Les teneurs en CH_4 choisies ont été les suivantes : 3, 6, 9, 12, 18, 24 et 30 % mol. en CH_4 dans le mélange $\text{H}_2\text{-CH}_4$.

III.3.4.1 - Analyse radiocristallographique

L'observation des diagrammes de diffraction des rayons X des différents échantillons (Fig. III.11) indique l'apparition progressive du pic du carbone et des pics du carbure Fe_3C lorsque la teneur en CH_4 augmente.

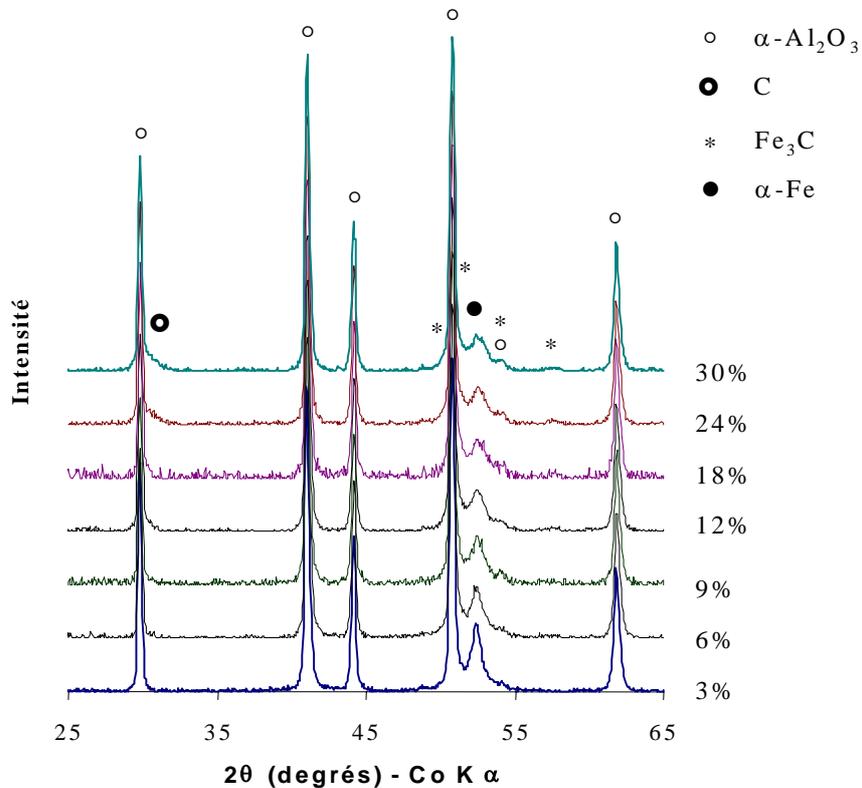


Figure III.11 : Comparaison des diffractogrammes des poudres composites NTC-Fe- Al_2O_3 obtenues avec différentes teneurs en CH_4 (% mol.).

Conjointement, l'intensité relative du pic (110) de α -Fe est divisée par deux lorsque l'on passe de 3% à 30% mol. de CH_4 , au profit de la formation de carbure. En ce qui concerne le pic du carbone (épaulement à droite du pic (102) de α - Al_2O_3), il correspond à l'espacement entre deux feuillets graphène ($d_{002} \approx 0,34$ nm) dans le graphite ou dans les NTC. Aucune des autres réflexions (hkl) n'est observée pour le carbone et ces dernières seraient de toute façon encore moins intenses. Il n'est donc pas possible de différencier le graphite des autres formes de carbone, et notamment des NTC, à partir de ces diagrammes de diffraction des rayons X.

III.3.4.2 - Caractéristiques macroscopiques des poudres composites

Le tableau III.4 récapitule les caractéristiques macroscopiques des différentes poudres composites.

Tableau III.4 : Caractéristiques macroscopiques des poudres composites réduites à 1050°C (sans palier) avec différentes teneurs en CH_4 .

Teneur CH_4 (% mol.)	Cn (%m)	Sr (m^2/g)	S_{to1} (m^2/g)	S_{to2} (m^2/g)	ΔS (m^2/g)	$\Delta S/\text{Cn}$ (m^2/g)
3	$0,65 \pm 0,01$	10,7	6,9	6,8	$4,0 \pm 0,5$	609 ± 82
6	$1,56 \pm 0,03$	13,6	6,8	6,8	$6,8 \pm 0,6$	435 ± 40
9	$2,77 \pm 0,06$	15,1	6,9	6,8	$8,3 \pm 0,7$	299 ± 24
12	$5,34 \pm 0,11$	18,3	6,5	6,8	$11,5 \pm 0,7$	215 ± 14
18	$7,74 \pm 0,15$	21,6	6,7	6,8	$14,9 \pm 1,0$	192 ± 13
24	$10,73 \pm 0,21$	27,4	7,2	7,2	$20,2 \pm 1,2$	188 ± 11
30	$13,02 \pm 0,26$	32,5	7,9	7,9	$24,6 \pm 1,2$	189 ± 9

Les variations de S_{to1} (surface de la poudre composite oxydée) pour les échantillons entre 3 et 18% mol. de CH_4 sont comprises dans les barres d'erreur ; nous avons donc recalculé une valeur moyenne $S_{\text{to2}} = 6,8$ m^2/g pour les 5 premières teneurs en CH_4 . ΔS est calculé en utilisant les valeurs de S_{to2} . La figure III.12 regroupe les tracés de ces grandeurs en fonction de la teneur en CH_4 .

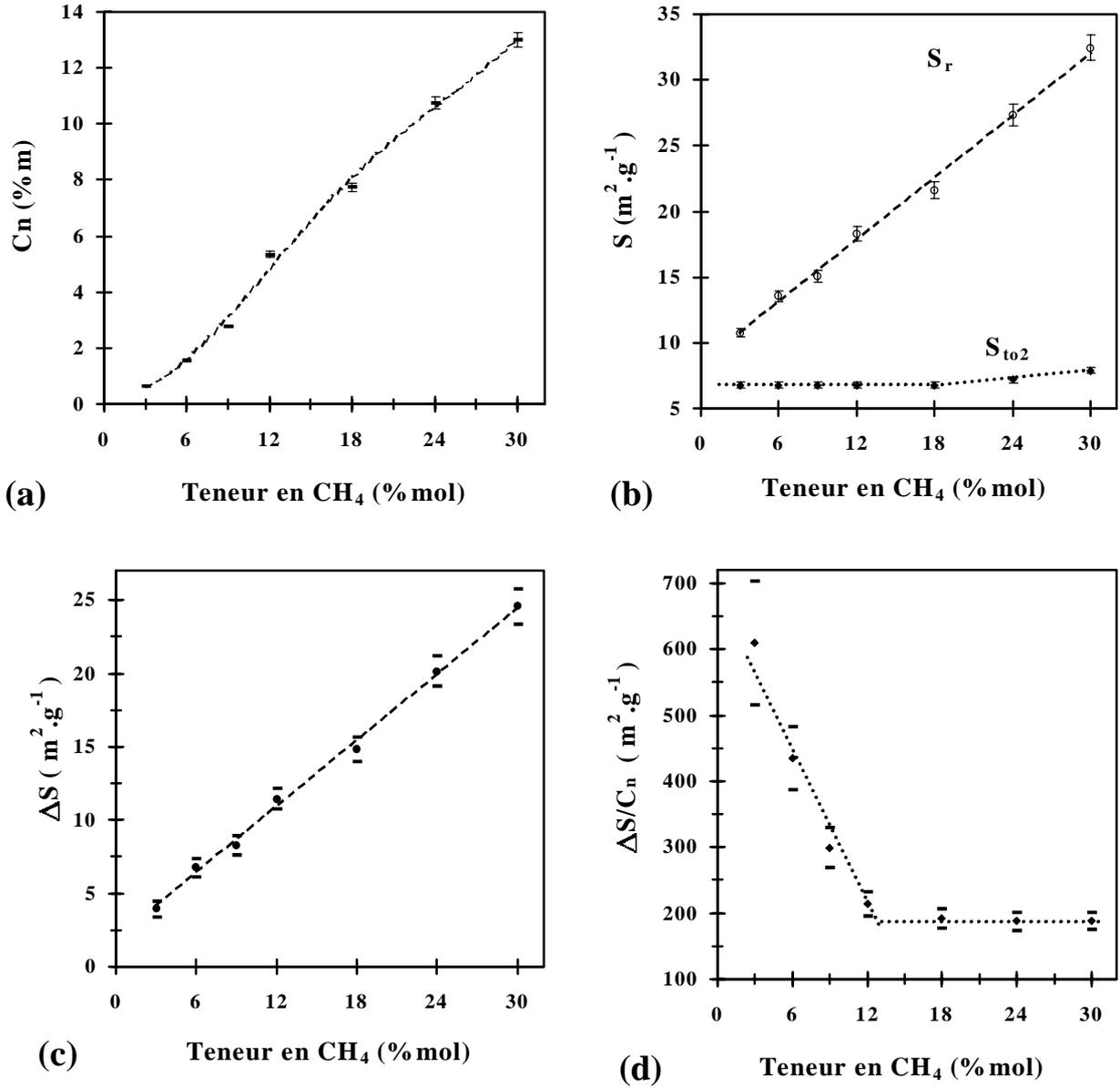


Figure III.12 : Evolution des caractéristiques macroscopiques des poudres composites réduites à 1050°C (sans palier) avec différentes teneurs en CH₄. (a) Teneur en carbone, (b) surface avant et après oxydation, (c) quantité de NTC et (d) qualité globale du carbone.

La teneur en carbone augmente régulièrement avec la teneur en CH₄. De même, la quantité de NTC, représentée par ΔS, augmente linéairement avec la teneur en CH₄ mais proportionnellement moins que la teneur en carbone. En conséquence, le paramètre de qualité, ΔS/C_n, suit une évolution qui peut être approximée par deux segments de droites, l'un décroissant entre 3 et 12% mol. de CH₄, l'autre, horizontal, entre 12% et 30% mol.

III.3.4.3 - Microscopie électronique

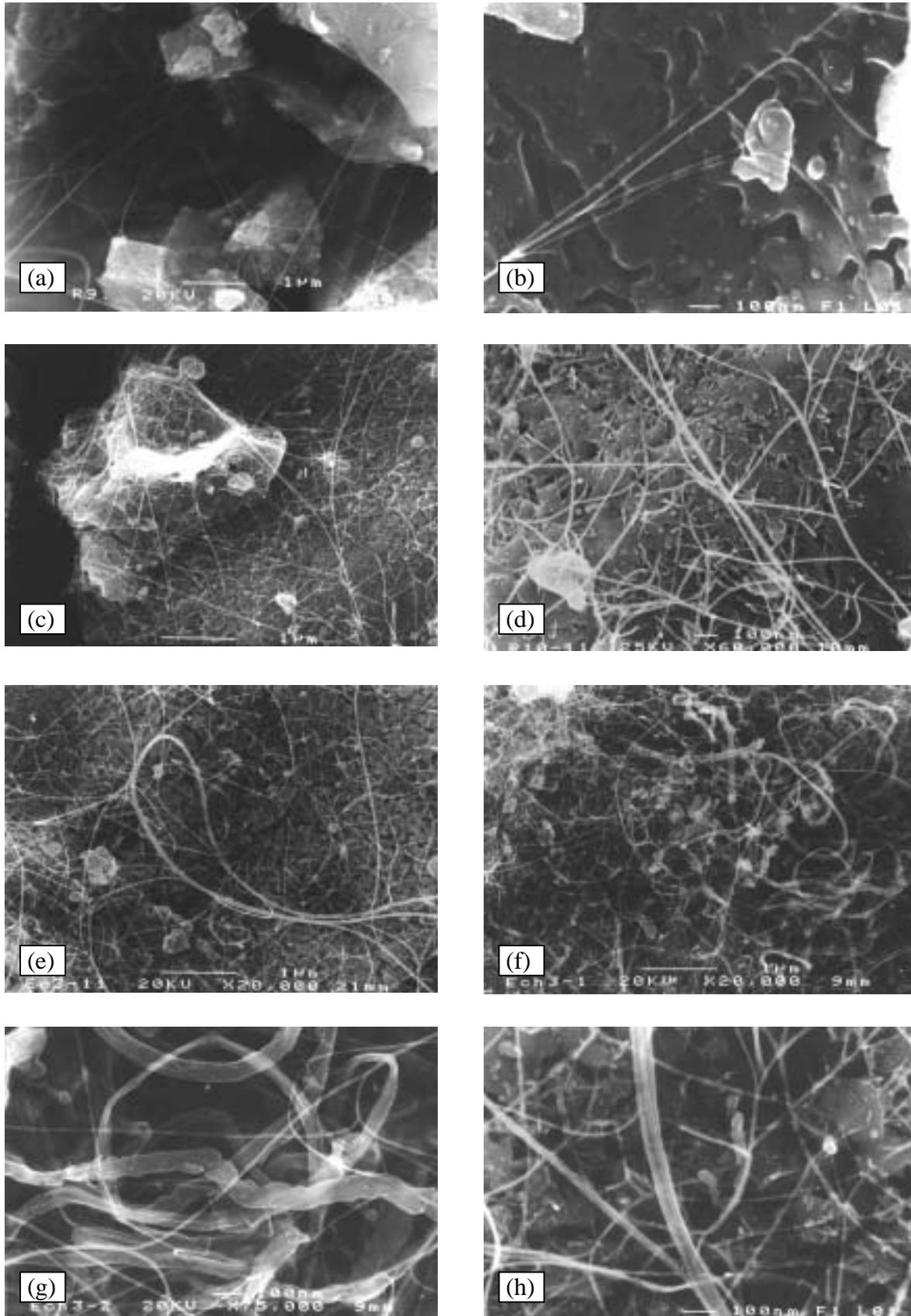


Figure III.13 : Images de MEB des poudres composites NTC-Fe-Al₂O₃ obtenues avec différentes teneurs en CH₄ : (a) et (b), 3% CH₄ ; (c) et (d) : 12% CH₄ ; (e) – (h) : 30% CH₄.

La figure III.13 rassemble des images de MEB correspondant aux poudres composites NTC-Fe-Al₂O₃ obtenues par réduction avec différentes teneurs en CH₄.

Avec seulement 3% de CH₄ [Fig. III.13 (a, b)], très peu de faisceaux de NTC sont observés. Leur diamètre est inférieur à 20 nm. Des particules métalliques de 10 à 20 nm n'ayant pas catalysé la formation de NTC sont nettement visibles en surface du grain d'alumine sur la figure III.13 (b).

Pour 12% de CH₄, la quantité de NTC est nettement plus importante. Les faisceaux sont aussi un peu plus épais (diamètre inférieur à 30 nm). Il est toujours possible d'observer la présence de particules métalliques à la surface des grains d'alumine [Fig. III.13 (d)] mais le plus intéressant est de remarquer la présence de petites fibres de carbone, très courtes (longueur inférieure à 200 nm), bien plus épaisses que les faisceaux de NTC (environ 50 nm) et relativement peu nombreuses.

Enfin, pour 30% de CH₄ [Fig. III.13 (e - h)], la quantité de NTC augmente encore ainsi que l'épaisseur des faisceaux qui atteint quelquefois les 100 nm [Fig. III.13 (h)]. Cependant, les quelques fibres épaisses et courtes déjà observées pour 12% de CH₄ se sont développées de façon beaucoup plus marquée du fait de la teneur plus importante en CH₄ [Fig. III.13 (f, g)]. L'origine de ces fibres est liée à la présence de grosses particules de Fe, issues de la réduction des particules de solution solide riche en hématite présentes dans la poudre d'oxyde précurseur.

III.3.4.4 - Interprétation thermodynamique et analyses thermogravimétriques

Au fur et à mesure que la teneur en CH₄ augmente, l'équilibre chimique entre CH₄ et C se déplace dans le sens de la décomposition du méthane selon l'équation bilan suivante :



Les données thermodynamiques publiées par Wagman et al. [154] permettent de calculer, par extrapolation, la teneur en CH₄ à l'équilibre dans les conditions de synthèse employées, c'est à dire à 1050°C, sous 1 atmosphère.

Nous calculons une teneur en CH₄ à l'équilibre de 0,68% mol., ce qui nous permet de remonter au taux de sursaturation en CH₄, noté χ , pour chaque teneur en méthane :

$$\chi = \frac{(\% CH_4)_{\text{imposé}}}{(\% CH_4)_{\text{équilibre}}}$$

Les valeurs du taux de sursaturation χ sont regroupées dans le tableau III.5. La variation de χ est linéaire dans le domaine de travail considéré (entre 6 et 30 % mol. de CH₄ à la température constante de 1050°C).

Tableau III.5 : Valeur du taux de sursaturation en méthane, χ , en fonction de la teneur en CH₄ du mélange réducteur.

Teneur en CH ₄ (% mol.)	χ (sans unité)
3	4,41
6	8,81
9	13,22
12	17,62
18	26,43
24	35,24
30	44,05

Il est normal de constater que la teneur en carbone augmente dans les poudres composites au fur et à mesure que la teneur en CH₄ augmente puisque avec l'augmentation de χ , la décomposition de CH₄ est de plus en plus favorisée thermodynamiquement.

Peigney et al. [129] indiquent que le pouvoir réducteur du mélange H₂-CH₄ est toujours supérieur à celui de H₂ pur, et qu'il varie légèrement avec la teneur en CH₄. En effet, plus la teneur en CH₄ est importante, et moins le mélange est réducteur. Les résultats des analyses thermogravimétriques réalisées sur les échantillons réduits avec (3, 9 et 18 % mol. CH₄), reportés dans le tableau III.6, vont dans ce sens.

Tableau III.6 : Taux de réduction et proportion de Fe intragranulaire pour 3 teneurs en CH₄ croissantes.

Teneur en CH ₄ (% mol.)	Taux de réduction (%)	Proportion de Fe intragranulaire (% du fer total)
3	92,7	20,63
9	81,7	17,76
18	81,3	17

Au fur et à mesure que le taux de réduction augmente, la proportion de Fe(0) intragranulaire diminue au profit du fer de surface.

L'augmentation de χ avec la teneur en CH₄ favorise de plus en plus la décomposition du méthane et la formation d'espèces carbonées. Il est possible par exemple que pour 30% mol. de CH₄, une partie du carbone se dépose sans intervention du catalyseur.

Toutes les conditions sont réunies pour obtenir des NTC de la meilleure qualité lorsque la teneur en CH₄ est faible. Le mélange gazeux, plus réducteur que H₂ pur, permet l'apparition rapide d'une quantité maximale de nanoparticules métalliques de surface. Celles-ci ne disposent, en contrepartie, que de très peu de CH₄ et seule une partie d'entre elles participeront par conséquent à la formation de NTC, de bonne qualité (petit diamètre, peu de feuillets).

Lorsque la teneur en CH₄ devient plus importante, l'augmentation de χ fait chuter considérablement la sélectivité de la réaction CH₄ → NTC + H₂, au profit de la formation de carbone non tubulaire excédentaire. Par contre, une partie plus importante des nanoparticules va pouvoir s'activer et participer à la formation de NTC supplémentaires du fait d'une quantité de CH₄ disponible plus élevée. De ce fait, la quantité de NTC augmente alors que la qualité diminue, conformément à la présence de plus en plus marquée de carbone non tubulaire. Nous ne sommes pas parvenus à expliquer l'existence d'une "*qualité minimale*" voisine de 200 m²/g au-delà d'une valeur de la teneur en CH₄ de 12 % mol.

L'effet du gain de surface par la formation de NTC supplémentaires est contrebalancé par la formation d'espèces carbonées non tubulaires de sorte que l'augmentation de surface et de quantité de carbone reste toujours dans la même proportion.

Ces résultats sont à comparer avec ceux obtenus au LCMI par Peigney et al. [129], dans des conditions expérimentales toutefois assez différentes puisque la solution solide de départ, de formule $\alpha\text{-Al}_{1,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_3$ contenait moitié moins de fer. De plus, le traitement thermique de cristallisation de cette solution solide (calcination à 1100°C sous air pendant 2h) lui conférait une surface spécifique de seulement 5 m²/g (à comparer aux 10,18 m²/g pour les présents travaux). Enfin, un maintien en palier d'une heure à la température de réduction (1050°C) était observé. Si l'évolution de la teneur en carbone dans les poudres composites NTC-Fe-Al₂O₃ est très similaire à nos résultats, la quantité de NTC atteint par contre un palier dès 24% mol. de CH₄.

L'évolution avec la teneur en CH_4 du paramètre de qualité du carbone, $\Delta S/\text{Cn}$, est par contre très différente, notamment pour les faibles teneurs en CH_4 . Il semble dans ce cas que pour des teneurs en CH_4 inférieures ou égales à 9% mol. le carbone participe essentiellement à la formation d'alliages (Fe,C), de carbure Fe_3C ou encore de capsules autour des nanoparticules de fer de surface, le tout évidemment au détriment des NTC. Pour les teneurs supérieures ou égales à 18% mol., nous retrouvons la diminution régulière de $\Delta S/\text{Cn}$, sans toutefois atteindre une valeur limite comme c'est le cas dans la présente étude.

Les différences de résultats entre les travaux précédents [129] et la présente étude proviennent probablement du maintien en palier de 1 heure lors de la réduction, alors que nous avons réduit sans palier. En effet, nous avons vu précédemment que l'augmentation de la durée du palier entraîne une augmentation importante de la teneur en carbone, associée à une diminution marquée de $\Delta S/\text{Cn}$.

III.3.4.5 - Conclusion

La quantité de NTC augmente régulièrement avec la teneur en CH_4 . D'autre part, la meilleure qualité du carbone est obtenue pour la teneur en CH_4 la plus faible, soit 3% mol.

Le fait que la qualité ait une valeur constante au-delà de 12% mol. pourrait nous inciter à travailler avec une teneur de 30% mol. de CH_4 , ce qui conduit pour la même qualité du carbone à une quantité de NTC supérieure de 50%.

Cependant, l'observation au MEB des poudres composites permet de constater que si la qualité globale reste constante, la présence de fibres de carbone non tubulaire est de plus en plus marquée. Le choix d'une teneur de 18% mol., en accord avec les travaux antérieurs [129], présente un compromis acceptable entre la quantité de NTC et la qualité du carbone.

Pour la suite des études paramétriques sur les conditions de synthèse des poudres composites NTC-Fe- Al_2O_3 , la teneur en CH_4 sera donc systématiquement fixée à 18% mol.

III.3.5 - Influence de la température de réduction

Cette étude a pu être réalisée une fois seulement que les conditions de durée de palier et de teneur en CH₄ ont été fixées : le cycle thermique ne comprend pas de palier en température, et la teneur en CH₄ dans le mélange H₂-CH₄ a été fixée à 18% mol.). Les températures testées varient entre 800 et 1070 °C

III.3.5.1 - Caractéristiques macroscopiques des poudres composites

Le tableau III.7 regroupe les caractéristiques macroscopiques des diverses poudres composites NTC-Fe-Al₂O₃ préparées.

Tableau III.7 : Caractéristiques macroscopiques des poudres composites NTC-Fe-Al₂O₃ réduites à différentes températures (sans palier) avec 18%mol. de CH₄.

Tr (°C)	χ	Cn (%m)	Sr (m ² /g)	S _{to1} (m ² /g)	S _{to2} (m ² /g)	ΔS (m ² /g)	$\Delta S/Cn$ (m ² /g)
800	4,23	1,7 ± 0,1	9,9	7,7	7,6	2,3 ± 0,5	134 ± 31
850	6,37	2,9 ± 0,1	14,4	7,6	7,6	6,8 ± 0,7	233 ± 23
910	10,06	4,4 ± 0,1	18,2	7,4	7,6	10,6 ± 0,8	239 ± 17
990	17,69	5,3 ± 0,1	20,4	7,8	7,6	12,8 ± 0,8	240 ± 16
1050	26,43	7,5 ± 0,2	21,9	7,1	7,0	14,9 ± 0,9	200 ± 10
1070	30,11	8,5 ± 0,2	21,8	6,9	6,9	14,9 ± 0,9	177 ± 12

De même que précédemment pour l'étude de l'influence de la teneur en méthane, les variations des valeurs de S_{to1} pour Tr allant de 800°C à 990°C sont comprises dans les barres d'erreur et nous avons recalculé une valeur moyenne pour l'ensemble, S_{to2} = 7,6 m²/g ; cette valeur est celle qui est utilisée pour le calcul de ΔS . Pour ces quatre poudres, Tr était inférieure à 1000°C, température à laquelle a été calcinée la solution solide α -Al_{1,8}Fe_{0,2}O₃. Pour les températures de 1050°C et 1070°C, par contre, le fait de réduire à plus de 1000°C a provoqué un léger frittage de la poudre et ce d'autant plus que l'on s'éloigne de 1000°C. Ceci explique les variations de S_{to} avec Tr et justifie, a fortiori, le fait de moyenniser les quatre

premières valeurs. L'évolution des différents paramètres avec la température est présentée sur la figure III.14.

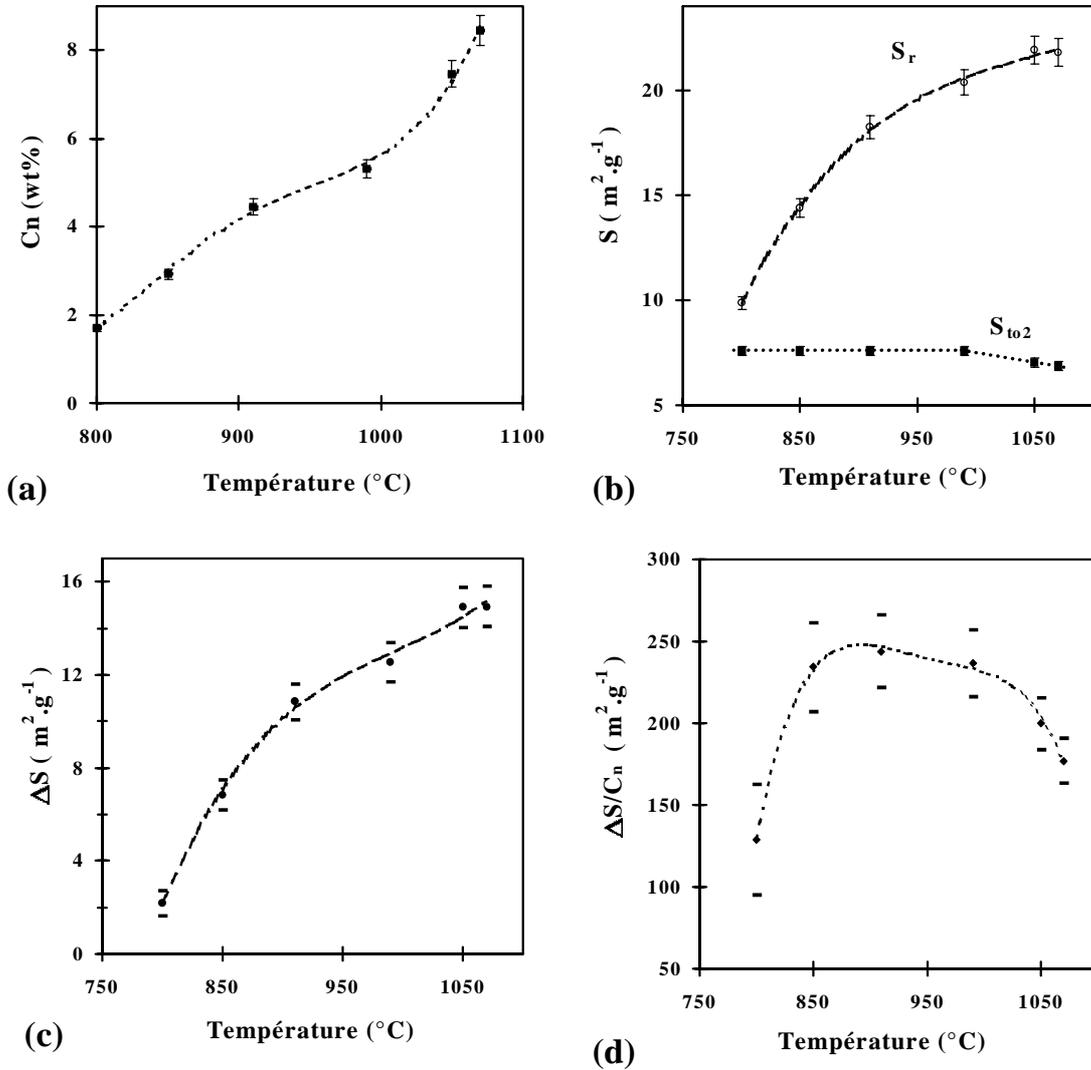


Figure III.14 : Evolution des caractéristiques macroscopiques des poudres composites NTC-Fe-Al₂O₃ avec la température.

La teneur en carbone augmente avec Tr de façon non linéaire [Fig. III.14 (a)], avec un point d'inflexion aux environs de 950°C qui n'est probablement pas significatif.

L'augmentation de ΔS avec Tr est continue [Fig. III.14 (c)], tout en se ralentissant aux plus hautes températures (supérieures ou égales à 900°C).

La variation de $\Delta S/C_n$ [Fig. III.14 (d)] indique une augmentation de la qualité du carbone jusque vers 850°C, puis un plateau entre 850°C et 990°C et enfin une diminution marquée. Le plateau se situe à environ 240 m²/g.

III.3.5.2 - Analyse thermogravimétrique et spectroscopie Mössbauer

L'analyse thermogravimétrique de ces composites permet de calculer pour chaque température le taux de réduction du fer et la proportion de fer intragranulaire, mais les valeurs obtenues pour cette dernière grandeur peuvent être faussées (valeurs minorées) du fait de la superposition de phénomènes antagonistes (perte de masse due à l'oxydation du carbone et prise de masse due à l'oxydation du fer) ; elles sont cependant reportées, à titre indicatif, dans le tableau III.8.

Tableau III.8 : Détermination du taux de réduction et de la proportion de fer intragranulaire par analyse thermogravimétrique pour les poudres NTC-Fe-Al₂O₃ réduites à différentes températures.

Tr (°C)	Taux de réduction	Proportion de fer intragranulaire	
		en % du Fe(0)	en % du Fe total
850	0,268	6,5	1,75
910	0,453	11,12	5
990	0,597	20	11,9
1070	0,97	20,4	18,7

L'analyse par diffraction des rayons X est en bon accord et montre très clairement l'augmentation de l'intensité du pic (100) de α -Fe lorsque Tr augmente.

Une analyse par spectroscopie Mössbauer à 80K de ces poudres composites a aussi été réalisée, en collaboration avec l'Université de Gand, en Belgique. Le tableau III.9 rassemble les résultats et la figure III.15 donne une représentation graphique de l'évolution des proportions des différentes espèces contenant du fer.

Tableau III.9 : Proportion des espèces Fe^{3+} , α -Fe, Fe_3C et γ -Fe dans les poudres composites NTC-Fe- Al_2O_3 obtenues à différentes températures; γ -Fe représente le fer non ferromagnétique : γ -Fe ou alliage (γ -Fe, C)

Tr (°C)	α -Fe (%)	Fe_3C (%)	γ -Fe (%)	Fe^{3+} (%)	(α -Fe + Fe_3C) (%)	Taux de réduction
800	13		3	84	13	0,16
850	8	14	7	71	22	0,29
910	12	18	11	59	30	0,41
990	26	23	18	33	49	0,67
1070	32	32	24	12	64	0,88

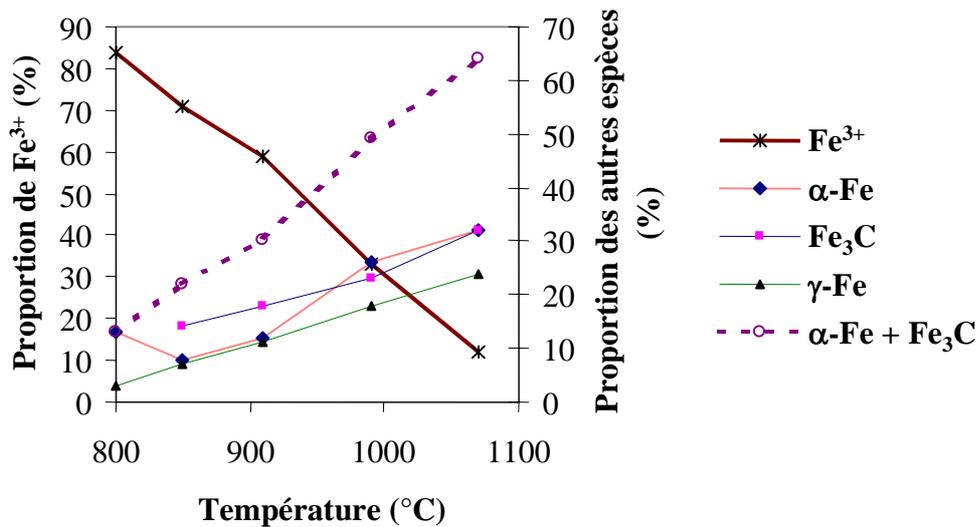


Figure III.15 : Evolution de la proportion (en %) de Fe^{3+} , α -Fe, Fe_3C et γ -Fe dans les poudres composites NTC-Fe- Al_2O_3 . Les barres d'erreur ($\pm 2\%$) sont superposées aux symboles.

Le taux de réduction du fer augmente avec la température, en accord avec les résultats de l'analyse thermogravimétrique. Si l'on retient l'hypothèse que la réduction commence à s'effectuer en surface, puis progresse ensuite vers le cœur des grains d'oxyde, les particules intragranulaires sont formées en second lieu. La proportion de fer intragranulaire augmente donc jusqu'à une valeur de 18,7% du fer total, soit 20% du Fe(0). On peut supposer que la quantité de fer de surface va peu évoluer et que seule la proportion de fer intragranulaire va augmenter avec l'élévation de température.

L'analyse par spectroscopie Mössbauer et l'ATG sont en contradiction avec cette hypothèse, indiquant que la proportion de l'ensemble des espèces (α -Fe + de Fe_3C), supposées situées à la surface des grains, continue d'augmenter.

La température va jouer un rôle sur la plupart des phénomènes mis en jeu lors de la formation et de la croissance des NTC, qu'ils soient d'ordre thermodynamique ou cinétique. Par exemple, lorsque la température augmente :

- le taux de sursaturation en CH_4 augmente,
- la cinétique de la réaction de décomposition de CH_4 en carbone est activée,
- la solubilité du carbone dans le fer augmente,
- les phénomènes de diffusion sont accélérés.

L'étape de diffusion du carbone dans le catalyseur (diffusion superficielle ou en volume, selon les modèles proposés) est thermiquement activée [69]. En supposant que les vitesses relatives des étapes de décomposition de CH_4 en carbone et de diffusion-précipitation du carbone pour donner des NTC aient des énergies d'activation différentes, on peut imaginer le schéma représenté sur la figure III.16

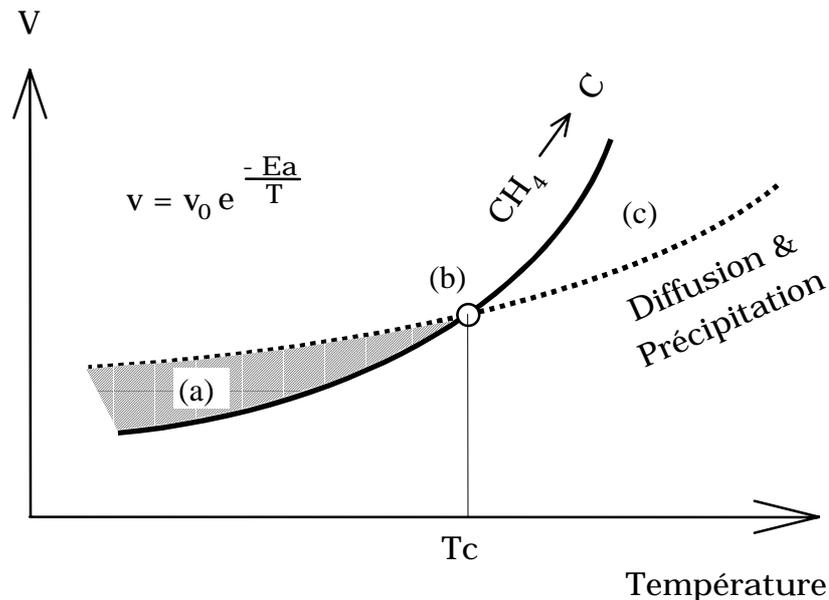


Figure III.16 : Schéma illustrant les valeurs relatives des vitesses de décomposition de CH_4 et de diffusion - précipitation, en fonction de la température.

Zone (a) : $T < T_c$; (b) : $T = T_c$; Zone (c) : $T > T_c$

Il est possible de considérer trois cas de figure différents sur la figure III.16 :

- $T < T_c$: la décomposition de CH_4 est plus lente que la diffusion - précipitation du carbone : dans ce cas, on peut produire des NTC, mais en quantité relativement faible. Très peu de carbone étant disponible, beaucoup de particules métalliques dissolvent chacune un peu de carbone, mais seules quelques unes parviennent à atteindre la concentration nécessaire pour engager la précipitation et donc la formation d'un nanotube. La majorité du carbone dans l'échantillon n'est pas sous forme tubulaire, et $\Delta S/C_n$ est faible (compris entre 103 et 165 m^2/g en tenant compte des incertitudes, cf. tableau III.7).

- $T = T_c$: les deux vitesses sont équivalentes : tout le carbone formé en surface des particules catalytiques est immédiatement mis en œuvre pour produire des NTC. $\Delta S/C_n$ est optimum (compris entre 210 et 256 m^2/g , cf. tableau III.7).

- $T > T_c$: la décomposition de CH_4 est maintenant beaucoup plus rapide que la diffusion du carbone et ce dernier s'accumule à la surface. La formation des NTC a atteint une *vitesse limite* et l'excédent de carbone va finir par empoisonner la particule et la désactiver, par exemple, en l'encapsulant par des couches de graphène ou encore en formant des carbures de surface très instables [155] ; une partie du méthane peut se décomposer directement sur les tubes déjà existants et participer à leur épaissement, ce qui revient à faire diminuer $\Delta S/C_n$.

Au fur et à mesure que la température augmente, au-delà de T_c , la sélectivité de la réaction $\text{CH}_4 \rightarrow \text{NTC}$ diminue, au profit de la formation d'autres espèces contenant du carbone.

III.3.6 - Effets couplés durée - température

Lorsque l'on souhaite travailler à différentes températures tout en gardant les mêmes rampes de chauffage et de refroidissement, le fait de choisir systématiquement la même durée de palier ne permet pas de s'affranchir d'une durée d'expérience différente. En effet, le temps supplémentaire nécessaire pour atteindre des températures plus élevées doit être pris en compte, même s'il ne s'agit pas de *durée de palier* à proprement parler.

Afin de nous aider à découpler les effets de la durée et de la température, nous avons choisi de réaliser quatre expériences à des températures différentes et pour lesquelles la durée de palier est ajustée de sorte que le temps passé au dessus d'une température donnée (850°C) soit identique pour chaque expérience (Figure III.17).

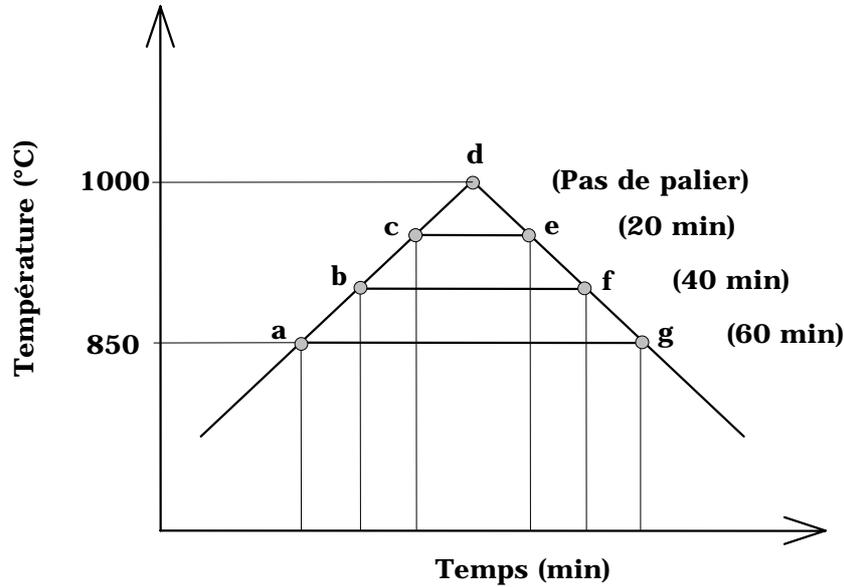


Figure III.17 : Représentation schématique des expériences menées. Les trajets a-g, a-b-f-g, a-c-e-g et a-d-g ont la même durée totale de 60 minutes passées au dessus de 850°C.

Le tableau III.10 rassemble les résultats obtenus au cours de cette étude et les tracés de l'évolution des caractéristiques macroscopiques des poudres composites NTC-Fe-Al₂O₃ sont représentés sur la figure III.18.

Tableau III.10 : Evolution des caractéristiques macroscopiques des poudres composites NTC-Fe-Al₂O₃ en fonction de la température et de la durée du palier (le cas échéant).

Tr (°C)	t _r (min)	Cn (%m)	Sr (m ² /g)	Sto (m ² /g)	ΔS (m ² /g)	ΔS/Cn (m ² /g)
850	60	4,0 ± 0,1	18,0	7,1	10,9 ± 0,7	273 ± 19
900	40	4,9 ± 0,1	20,5	7,2	13,2 ± 0,8	273 ± 17
950	20	5,1 ± 0,1	21,0	7,1	13,9 ± 0,8	276 ± 17
1000	0	6,15 ± 0,12	24,0	7,0	17,0 ± 0,9	276 ± 15

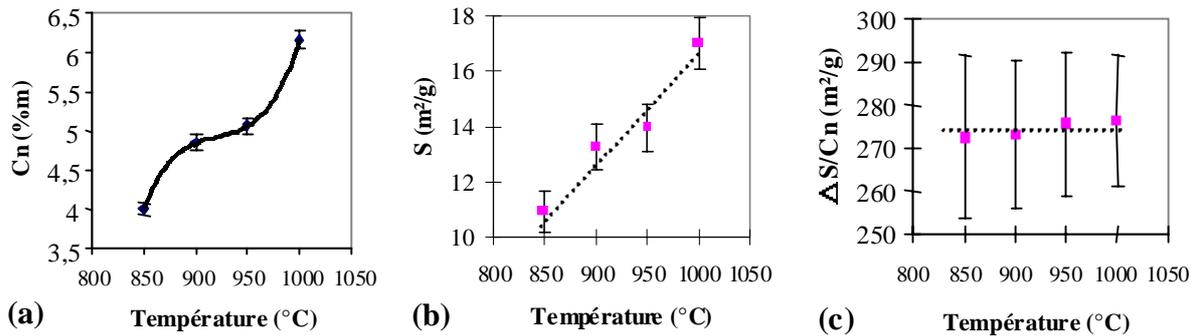


Figure III.18 : Evolution des caractéristiques macroscopiques des poudres composites NTC-Fe-Al₂O₃ en fonction de la température et de la durée du palier de réduction.

- Ces résultats indiquent que la teneur en carbone [Fig. III.18 (a)] augmente avec t_r ; de la même façon, Cn augmente aussi lorsque Tr augmente. Le protocole expérimental que nous avons choisi ici fait diminuer t_r lorsque Tr augmente, ce qui conduit à deux effets antagonistes quant à la teneur en carbone. Expérimentalement, nous constatons l'augmentation globale de Cn, ce qui permet de conclure que l'effet observé est essentiellement d'origine thermique.

- Nous avons vu précédemment que pour une teneur en CH₄ donnée, la durée du palier n'a pas d'influence sur ΔS. L'augmentation de ΔS [Fig. III.18 (b)] n'est donc pas imputable à la diminution de t_r , mais plutôt à l'augmentation de Tr, conformément à ce que nous avons déjà montré.

- La constance de ΔS/Cn représente par contre un fait nouveau, mais celle-ci peut être rapprochée du plateau observé pour ΔS/Cn entre 850°C et 990°C lors de l'étude de l'effet de Tr (voir figure III.19). La valeur constante de ΔS/Cn signifie que le carbone supplémentaire qui est produit ajoute de la surface toujours dans la même proportion.

La synthèse des différentes expériences nous permet de proposer l'hypothèse illustrée sur la figure III.19. Il ne s'agit que d'une *représentation schématique* utile pour fixer les idées, et *non pas d'une modélisation*. Notamment, cette représentation ne prend pas en compte la teneur en CH_4 et la validité des hypothèses en fonction du domaine de température resteraient à déterminer.

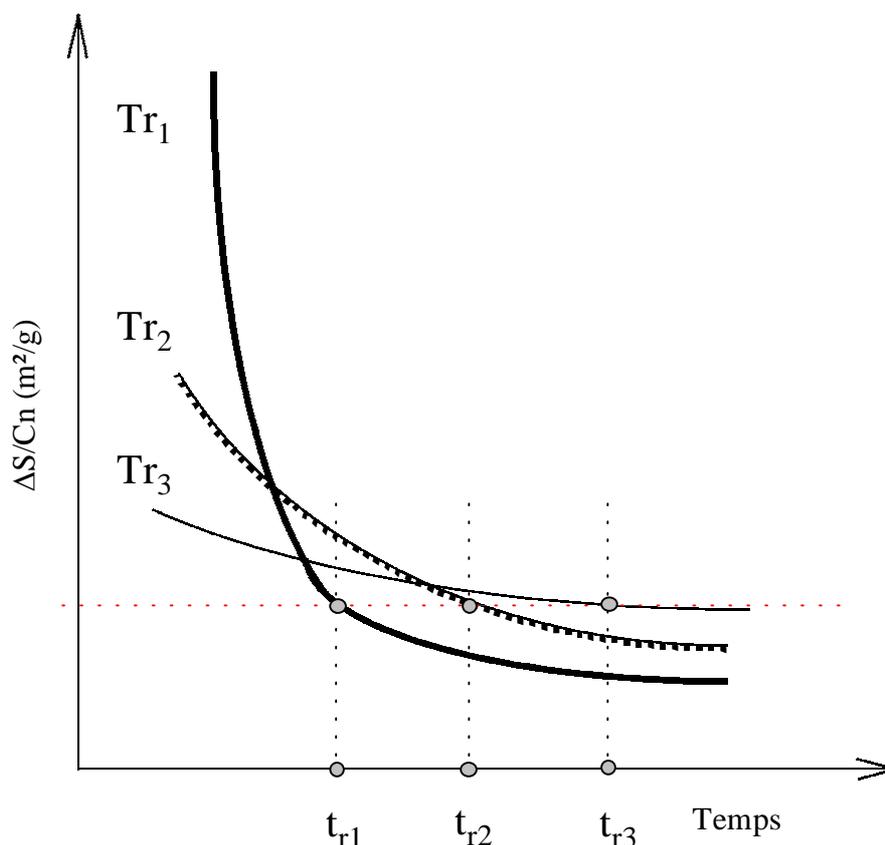


Figure III.19 : Représentation schématique de l'évolution de la qualité du carbone dans les poudres composites NTC-Fe- Al_2O_3 en fonction de la température de travail avec $Tr_1 > Tr_2 > Tr_3$. On notera qu'une qualité donnée est obtenue pour des durées de palier d'autant plus longues que Tr est faible.

- La quantité de NTC formés est gouvernée principalement par la température, Tr .
- la qualité du carbone, quant à elle, dépend de la durée de l'expérience **et** de la température, la variation avec le temps étant d'autant plus marquée que la température est élevée ; plus Tr est importante et plus il est impératif que la durée du palier soit courte. Il est donc possible de compenser une augmentation de température par une diminution de durée, conduisant à des quantités plus importantes de carbone de qualité identique, comme l'illustre l'observation au MEB des poudres composites (figure III.20).

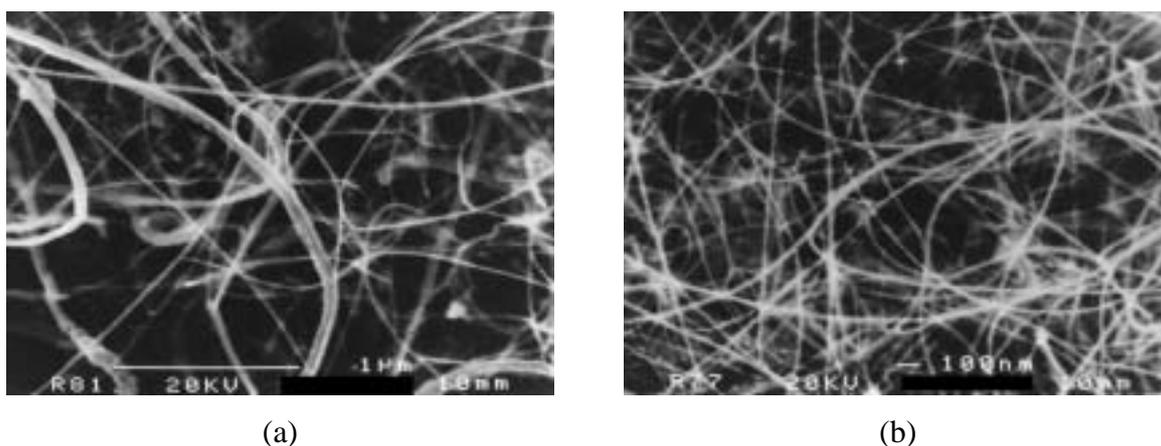


Figure III.20 : Images de MEB comparant deux poudres composites NTC-Fe-Al₂O₃ réduites (a) : 850°C, 1h de palier et (b) : 1000°C : pas de palier. La qualité des NTC est comparable.

L'augmentation de ΔS peut correspondre à plusieurs types de phénomènes, notamment la création de nouveaux NTC ou l'allongement des tubes déjà présents. Les observations réalisées par Baker et al. [79] laissent penser, bien que les mécanismes de croissance de fibres de carbone ou de croissance de nanotubes de carbone puissent présenter des différences, que les NTC se forment très rapidement. L'arrêt de la croissance peut s'expliquer par exemple par l'empoisonnement de la particule catalytique (formation du carbure Fe₃C, par exemple), par son encapsulation dans des couches de graphène, ou encore par un appauvrissement local en CH₄.

Pour être capables de donner naissance à un nanotube, il faut que les particules dissolvent du carbone, issu de la décomposition de CH₄ à leur surface. Nous supposons que la formation et la croissance du tube ne pourra commencer qu'à partir du moment où la particule contient une quantité suffisante de carbone dissous pour permettre un gradient de concentration assez important afin que les phénomènes de diffusion puissent entrer en jeu. La particule est alors *activée* et le tube commence à se former. Si l'on suppose que la particule activée consomme alors le CH₄ nécessaire à la croissance du tube, celui-ci aura d'autant plus de chances d'être long que la température sera importante ; en effet, à haute température, le taux de sursaturation en CH₄ est plus important et les mécanismes de transport de matière plus rapides. En contrepartie, le risque d'empoisonnement de la particule active est aussi plus grand et il est difficile de faire la part des choses entre les différents phénomènes concurrents.

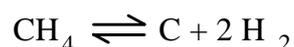
Le fait que ΔS reste constant pour un taux de sursaturation en CH₄ (χ) donné (teneur en CH₄ et température fixées) semble indiquer que c'est l'augmentation de χ qui est responsable de l'augmentation de la quantité de NTC. Ceci peut être obtenu à température

constante en augmentant la teneur en CH₄, ou bien, pour une teneur en CH₄ donnée, en augmentant la température. Cela signifie qu'une quantité donnée de NTC se forme dès que les conditions expérimentales sont réunies (présence de nanoparticules catalytiques et quantité de carbone disponible suffisante), mais que la formation de nouveaux tubes nécessite un apport énergétique supplémentaire.

Si l'on part du principe (généralement admis) que les NTC se forment sur les particules les plus petites (d'après la corrélation entre le diamètre du tube et celui de la particule catalytique), les nouveaux tubes devront germer et croître soit sur de nouvelles particules de surface qui continuent de se former, soit sur des particules déjà formées, mais de plus grande taille (du fait de leur probable coalescence), nécessitant vraisemblablement une énergie plus importante qui ne pourra être fournie que par une élévation de la température ou une augmentation de la teneur en CH₄ (rappel : la réaction de décomposition de CH₄ en carbone est endothermique).

III.3.7 - Atmosphère de refroidissement

Nous avons vu au cours des études précédentes que la formation des NTC est liée à la décomposition catalytique de CH₄, et donc à l'équilibre chimique entre CH₄, H₂ et C, selon la réaction :



Différents auteurs ont mis à profit le déplacement de cet équilibre en traitant des NTC dans une atmosphère contenant de l'hydrogène, dans le but d'éliminer la contamination par du carbone amorphe. Ivanov [82] a procédé à un recuit à 600°C à l'aide d'un mélange N₂-H₂ contenant 10% de H₂. De même, Hernadi [83] a fait un traitement de 4h sous H₂ pur à 900°C.

Afin de tester expérimentalement ces hypothèses, nous avons décidé de procéder à des expériences au cours desquelles le refroidissement du four sera réalisé sous H₂, l'alimentation en CH₄ étant coupée en fin de palier (le cas échéant).

Cette étude a été réalisée pour différents temps de palier à la température de 1070°C et peut être comparée aux résultats précédents concernant l'étude de l'influence de la durée du palier. La solution solide $\alpha\text{-Al}_{1,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$ de départ possédait une surface spécifique de 9 m²/g.

III.3.7.1 - Analyse radiocristallographique

Les diffractogrammes des différentes poudres refroidies sous H₂-CH₄ ou sous H₂ pur sont regroupés sur la figure III.21 et mettent en évidence la décarburation du fer pour les échantillons refroidis sous H₂.

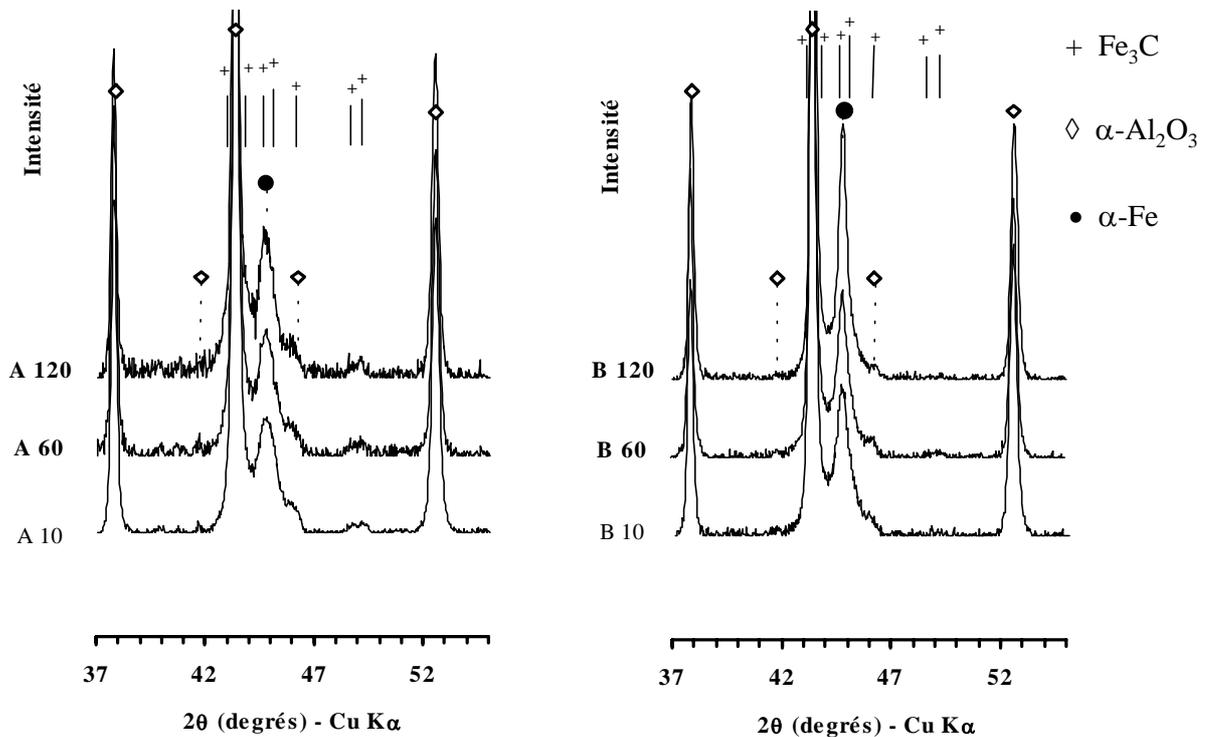


Figure III.21 : Diffractogrammes comparés des poudres composites NTC-Fe-Al₂O₃ refroidies sous H₂-CH₄ (série A) ou sous H₂ (série B) pour différents temps de palier (10 min, 60 min, 120 min).

Nous pouvons observer conjointement l'augmentation importante de l'intensité du pic (110) de $\alpha\text{-Fe}$, qui peut être attribuée à la disparition d'une quantité de Fe₃C d'autant plus

importante que le palier a été de longue durée. L'affinement de ce pic peut être relié à une augmentation de la taille des particules de fer, qui pourrait s'expliquer par le fait que Fe_3C aura contribué, lors de la décarburation, à former des particules de $\alpha\text{-Fe}$ de plus grande taille.

III.3.7.2 - Caractéristiques macroscopiques des poudres composites

La figure III.22 rassemble les tracés des données reportées dans le tableau III.11. Elles comparent les caractéristiques macroscopiques des poudres selon le type de refroidissement, sous $\text{H}_2\text{-CH}_4$ (noté NCD) ou sous H_2 pur (noté CD).

Tableau III.11 : Evolution des caractéristiques macroscopiques des poudres composites NTC-Fe- Al_2O_3 on fonction de l'atmosphère de refroidissement (sous $\text{H}_2\text{-CH}_4$: NCD ou sous H_2 pur : CD).

Atmosphère	t_r (min)	Cn (%m)	Sr (m^2/g)	Sto (m^2/g)	ΔS (m^2/g)	$\Delta S/\text{Cn}$ (m^2/g)
NCD	10	$8,5 \pm 0,2$	23,0	6,8	$16,1 \pm 0,9$	190 ± 14
NCD	60	$15,0 \pm 0,3$	24,3	6,6	$17,7 \pm 0,9$	118 ± 9
NCD	120	$20,9 \pm 0,4$	21,0	6,7	$14,3 \pm 0,8$	68 ± 5
CD	10	$4,9 \pm 0,1$	20,5	7,1	$13,4 \pm 0,8$	272 ± 22
CD	60	$7,1 \pm 0,2$	24,2	6,8	$17,4 \pm 0,9$	247 ± 18
CD	120	$5,4 \pm 0,1$	20,2	6,4	$13,8 \pm 0,8$	255 ± 20

Après l'élimination complète du carbone par le traitement sous air à 900°C , la surface spécifique de la poudre (S_{t0}) est inférieure à celle de la solution solide de départ ($S_{ss} = 9 \text{ m}^2/\text{g}$).

Ceci peut s'expliquer par le fait que la réduction a eu lieu à une température supérieure à celle du traitement thermique de cristallisation de la solution solide (1000°C) et qu'il y a eu un frittage des grains d'oxyde.

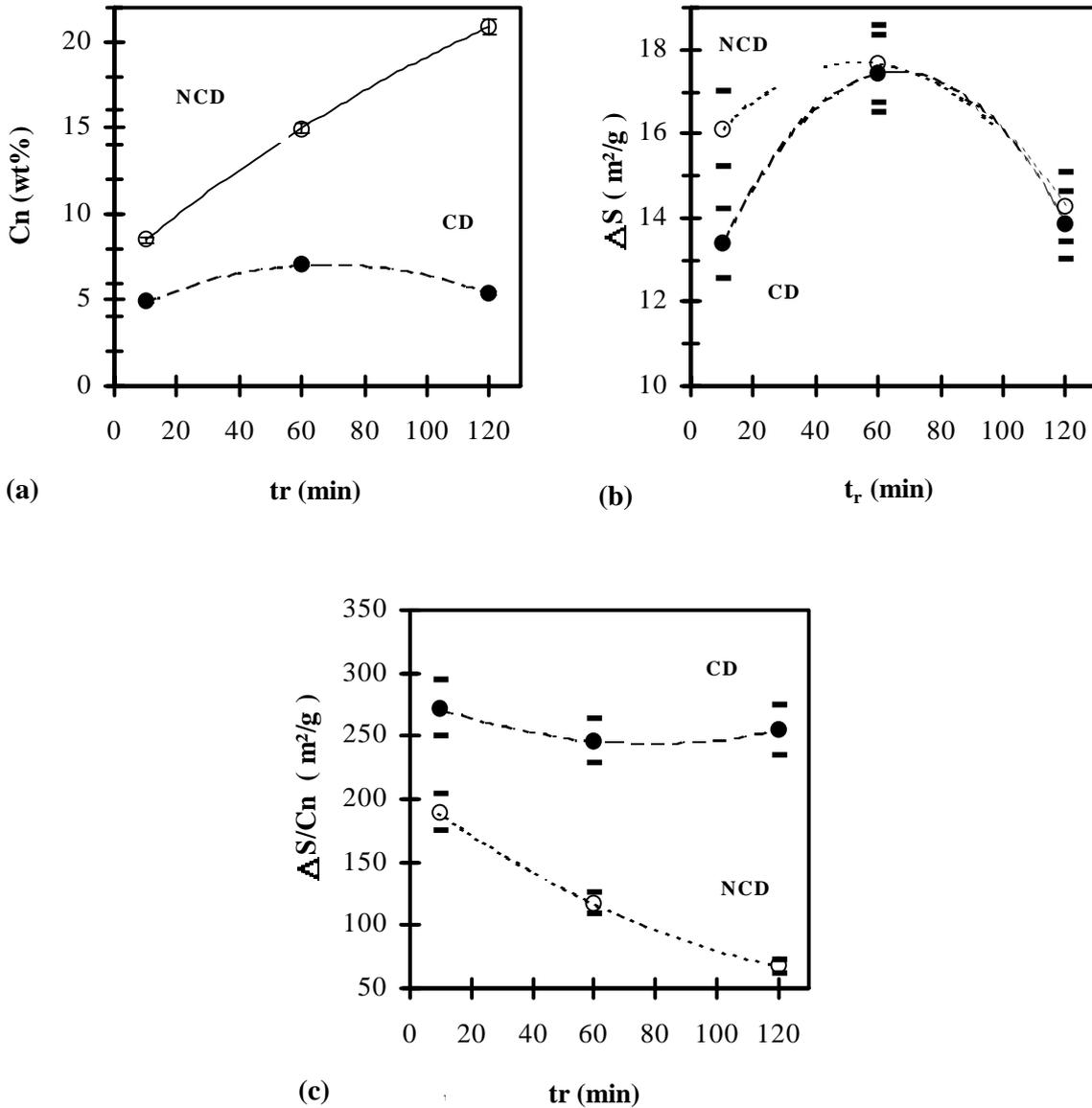
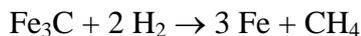
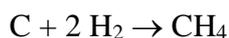


Figure III.22 : Evolution des caractéristiques macroscopiques des poudres composites NTC-Fe-Al₂O₃ en fonction de la durée de palier (t_r) et de l'atmosphère de refroidissement.

L'augmentation de la teneur en carbone [Fig III.22 (a)] est linéaire avec le temps si l'on refroidit sous H₂-CH₄ et l'on retrouve ainsi les résultats du paragraphe III.3.3.2.

En revanche, en ce qui concerne le refroidissement sous H₂ pur, C_n est systématiquement très inférieure et reste comprise entre 4,91 et 7,20 %m. Le fait que la courbe représentant l'évolution de C_n en fonction de t_r présente un maximum pourrait signifier que le refroidissement sous H₂ pur a deux effets complémentaires :

(a) il élimine une partie du carbone qui s'est formé précédemment :



(b) il empêche la formation de nouvelles espèces carbonées à partir du carbone dissous dans les particules métalliques ; en effet, la solubilité du carbone dans le métal diminue au fur et à mesure que ce dernier refroidit.

Dans le cas de l'hypothèse (a), les conditions de refroidissement étant les mêmes pour chaque expérience, l'écart sur les tracés entre les deux atmosphères devrait rester constant.

Dans le cas de l'hypothèse (b), plus le palier a été long et plus le métal a eu la possibilité de dissoudre du carbone. Au cours du refroidissement sous $\text{H}_2\text{-CH}_4$, cette quantité de carbone ne peut qu'augmenter encore et conduire, au cours du refroidissement, à des espèces carbonées non tubulaires ou à du carbure Fe_3C , qui apportent peu de surface géométrique. Par contre, au cours d'un refroidissement sous H_2 pur, ce carbone excédentaire va pouvoir être éliminé au lieu de conduire à la formation d'espèces indésirables (c'est à dire autres que des NTC). L'écart entre les deux types de refroidissement sera alors d'autant plus marqué que le temps de palier aura été important.

Il est probable que les deux hypothèses, (a) et (b), entrent en jeu simultanément dans nos conditions de travail.

Quelle que soit l'atmosphère de refroidissement, les évolutions de ΔS avec t_r sont similaires [Fig III.22 (b)] et présentent un maximum pour $t_r = 60$ minutes. L'augmentation de ΔS peut s'expliquer comme suit : la présence de traces de solution solide riche en hématite provoque au cours de la réduction la formation de grosses particules métalliques, ainsi que nous l'avons déjà signalé.

La comparaison de l'évolution de ΔS en fonction de l'atmosphère de refroidissement indique que les différences de comportement ne sont significatives que pour les temps courts. Au delà d'une heure de palier, la quantité de NTC est identique.

Ceci corrobore notre hypothèse selon laquelle les NTC sont les premières espèces carbonées qui se forment, et ce dès que les conditions nécessaires à leur croissance sont atteintes, après quoi ils s'épaississent. Le fait d'ôter CH_4 au cours du refroidissement déplace l'équilibre entre C , H_2 et CH_4 dans le sens de la décomposition du carbone. Les différentes

espèces carbonées sont touchées par ce phénomène et notamment les NTC qui doivent être la forme principale sous laquelle se trouve le carbone aux temps courts. Si la disparition du carbone se produit par l'élimination successive des couches superficielles des NTC, les tubes les moins épais (obtenus aux temps les plus courts) seront les plus sensibles et auront tendance à disparaître, faisant ainsi chuter Sr. Pour des durées plus longues (≥ 1 heure), ces tubes ont eu suffisamment de temps pour s'épaissir avant que le CH_4 ne soit coupé et le carbone qui disparaît ensuite lors du refroidissement sous H_2 pur ne conduit pas à une diminution de Sr.

En ce qui concerne la qualité de carbone [Fig III.22 (c)], l'hypothèse (b) explique aussi pourquoi la qualité reste constante (les variations observées ne sont pas significatives) lors du refroidissement sous H_2 pur, alors qu'elle chute constamment sous $\text{H}_2\text{-CH}_4$, du fait que le carbone qui quitte les particules métalliques conduit à une quantité importante d'espèces carbonées non tubulaires, responsables de la diminution de la qualité globale du carbone. Ceci est confirmé par l'analyse en diffraction des rayons X des différents échantillons, qui met en évidence la décarburation du fer pour les échantillons refroidis sous H_2 pur.

III.3.7.3 - Microscopie électronique

La microscopie électronique permet de confirmer encore l'interprétation proposée. L'observation au MEB met en évidence la disparition préférentielle des formes non tubulaires du carbone (disparition des fibres, visibles sur l'image (c), dont il reste quelques vestiges sur l'image (d) de la figure III.23), bien que les faisceaux de NTC ne soient pas toujours épargnés (comparaison des images (a) et (b) de la figure III.23).

Il est toutefois possible de constater que les NTC sont généralement peu touchés par le refroidissement sous H_2 pur, comparés aux autres espèces carbonées. Ils peuvent subsister en quantités très importantes. Le diamètre des faisceaux de NTC semble généralement plus petit dans le cas des temps de palier importants.

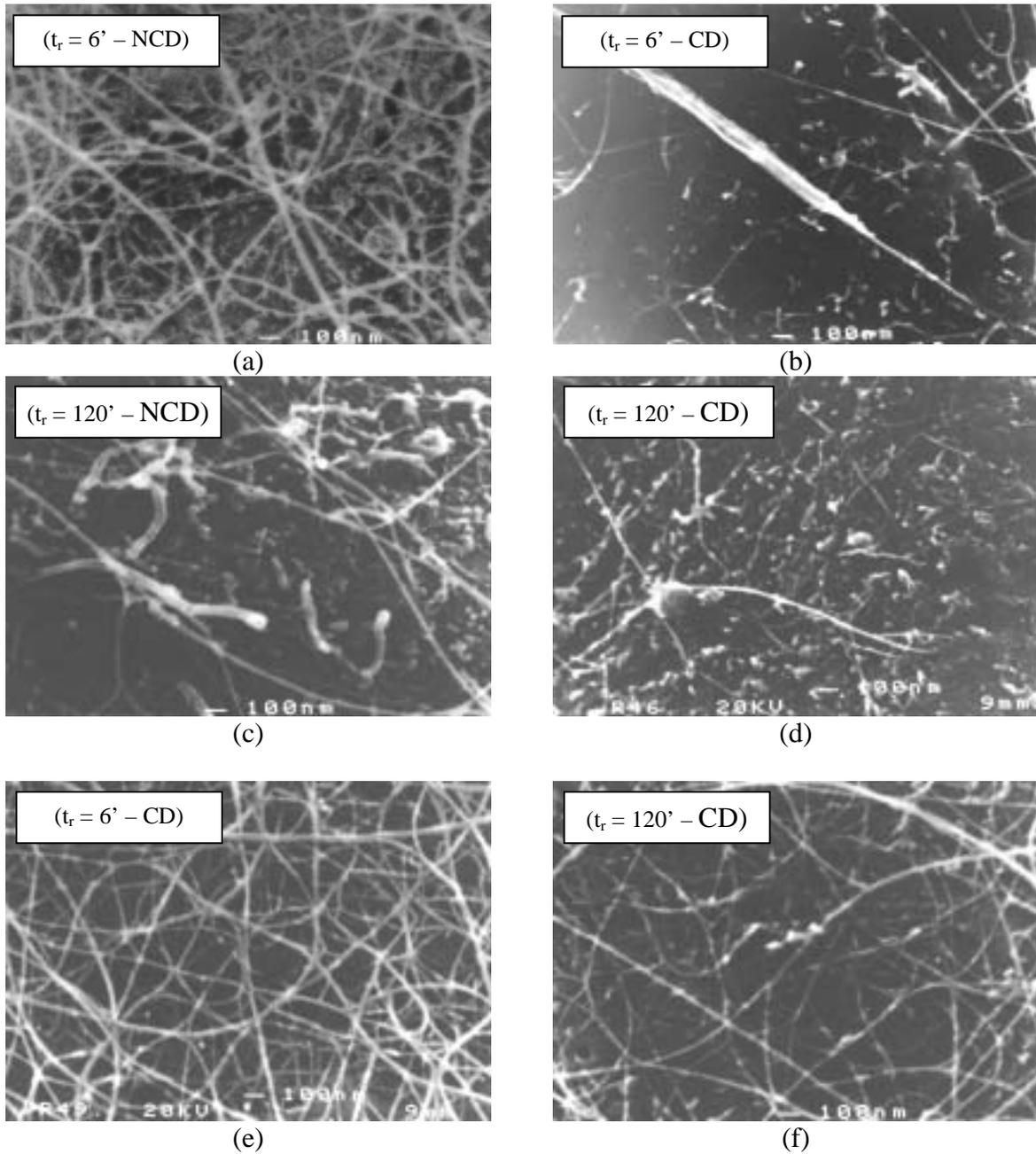


Figure III.23 : Images de MEB illustrant l'effet du refroidissement sous H_2 pur des poudres composites $NTC-Fe-Al_2O_3$.

Les images (e) et (f) de la figure III.23 montrent que certaines zones demeurent cependant relativement intactes.

L'observation au MET (figure III.24) permet d'obtenir des informations complémentaires, notamment en ce qui concerne la distribution des NTC en matière de nombre de couches (figure III.25).

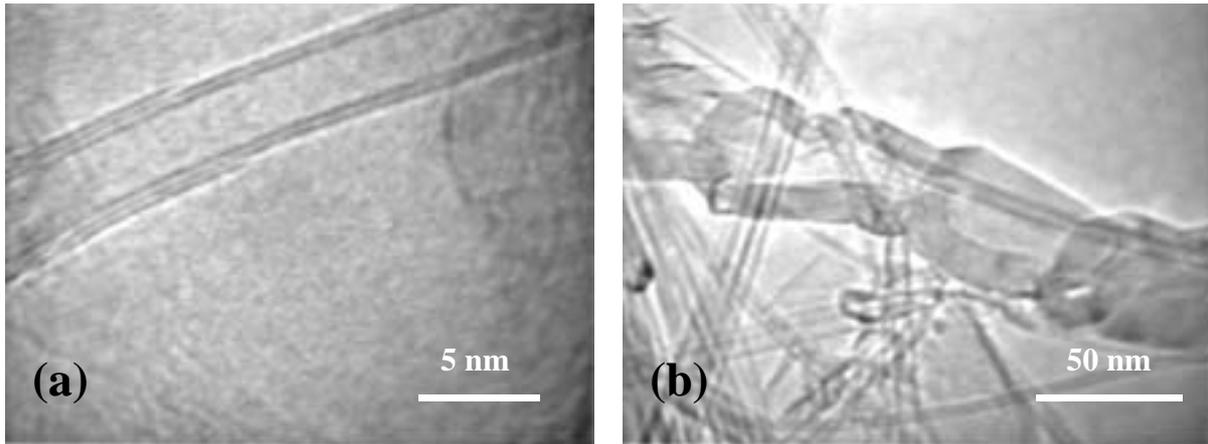


Figure III.24 : Images de MET de la poudre composite NTC-Fe- Al_2O_3 obtenue par réduction à 1070°C pendant 2h et refroidie sous H_2 .

L'image III.24 (a) présente un tube tri-feuillets dont la couche superficielle a partiellement disparu. L'image III.24 (b) présente un exemple de forme de carbone non tubulaire que le refroidissement sous H_2 pur n'a pas suffi à éliminer. Ces fibres de carbone creuses sont liées aux traces d'hématite dans la solution solide qui conduisent à la formation de grosses particules de fer lors de la réduction.

Il faut noter la détérioration observée de quelques NTC, notamment la disparition partielle de certaines parois externes. Certains tubes semblent ouverts, mais il est délicat d'observer l'extrémité des NTC du fait de leur vibration sous l'effet de l'irradiation électronique au cours de l'observation au MET.

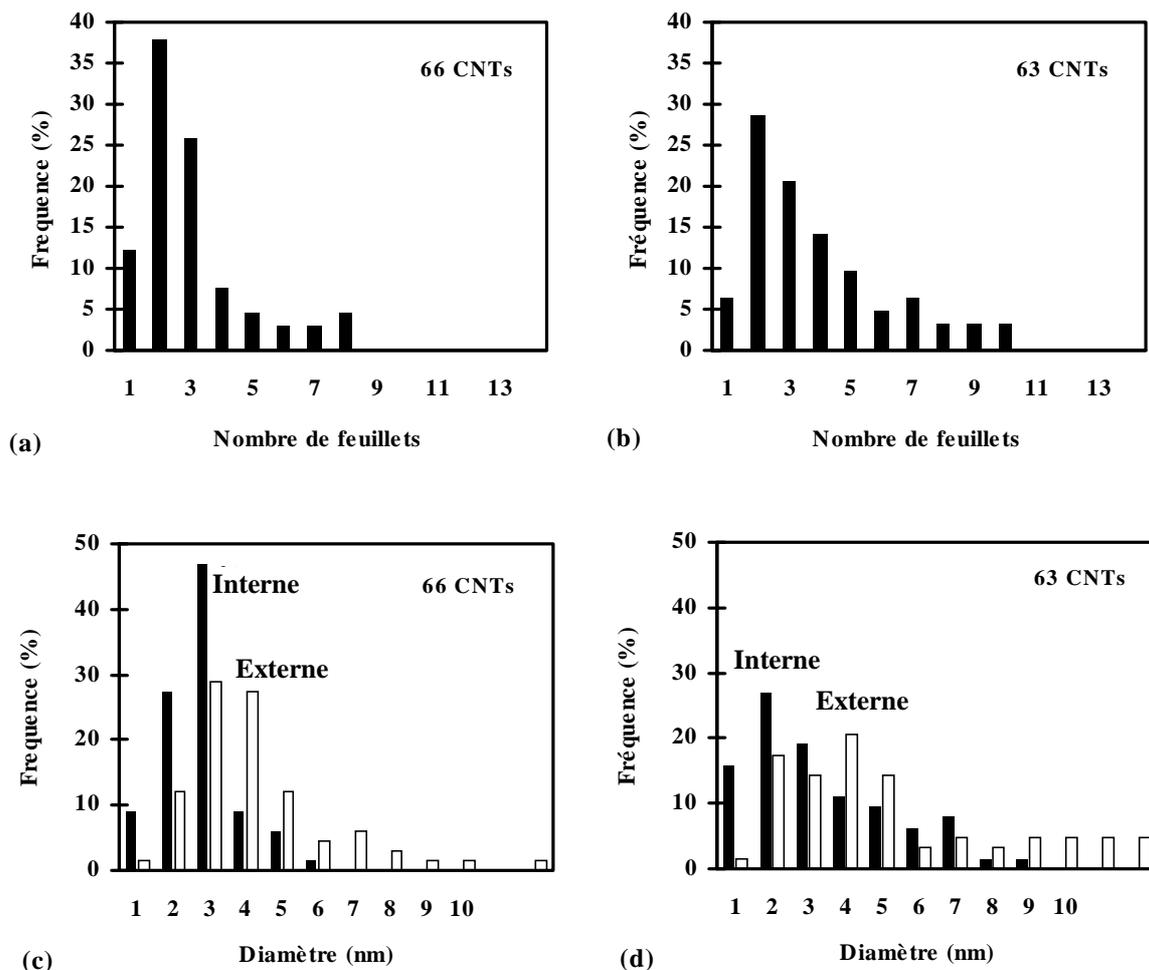


Figure III.25 : Répartition de fréquence en fonction du nombre de feuillets et des diamètres (interne en plein et externe en évidé) des NTC dans les poudres composites NTC-Fe-Al₂O₃.
(a, c) : 120 min de palier, NCD ; (b, d) : 120 min de palier, CD.

Il est intéressant de noter l'étalement de la distribution en fréquence (nombre de feuillets) pour l'échantillon refroidi sous H₂ pur (Fig. III.25) : les tubes les plus fragiles (petit diamètre, faible nombre de couches) ont été les plus touchés par le traitement de refroidissement sous H₂ pur ; leur fréquence diminue dans la distribution qui se retrouve décalée vers les nombres de couches importants et les grands diamètres.

III.3.7.4 - Conclusion

Le refroidissement sous H₂ pur à la fin de l'étape de réduction permet d'éliminer une partie importante du carbone non tubulaire présent dans l'échantillon, selon deux mécanismes différents.

Tout d'abord, l'équilibre entre le carbone et le méthane est déplacé dans le sens de la disparition du carbone. Nous constatons expérimentalement que les NTC sont aussi concernés par le traitement (disparition partielle des couches externes de certains tubes, ouverture probable d'autres), mais dans une proportion bien plus faible que les autres formes de carbone.

Ensuite, il est probable qu'une partie du carbone non tubulaire, et en particulier sous forme de cémentite, se forme normalement au cours du refroidissement. Le fait de refroidir sous H_2 décompose ces espèces au fur et à mesure de leur apparition, au moins en partie.

Ce type de refroidissement permet d'améliorer de façon considérable la qualité du carbone dans les poudres composites, au niveau macroscopique, sans diminution notable de la quantité de NTC. L'effet est d'autant plus marqué que le temps de palier est important, ce qui confirme encore que la majorité des NTC se forment très rapidement et déjà lors de la montée en température, et que le temps supplémentaire passé en palier ne peut que nuire à la qualité du carbone dans la poudre composite NTC-Fe- Al_2O_3 .

Il faut toutefois rappeler que l'amélioration macroscopique de la qualité du carbone, due au refroidissement sous H_2 pur, a aussi pour conséquence une moins bonne qualité des NTC puisque certains d'entre eux sont en effet localement dégradés par ce traitement.

En fonction de l'application visée pour les NTC, il sera intéressant d'opter pour l'un ou pour l'autre de ces deux modes de refroidissement, selon que l'on souhaite obtenir un produit ne contenant que des NTC (dont une partie sera abîmée) ou que l'on tolère la présence de fibres de carbone.

III.4 - Rôle de la taille des particules catalytiques dans la formation et la croissance des NTC

Afin d'améliorer notre compréhension des phénomènes à l'origine de la formation des NTC par la méthode de réduction sélective employée, nous avons cherché à confirmer nos hypothèses en modifiant par deux moyens différents la taille des particules catalytiques. Le fait de réduire une solution solide sous H_2-CH_4 permet la germination, puis la croissance des NTC sur des particules catalytiques formées in situ, et donc disponibles pour catalyser leur formation dès que les conditions requises sont atteintes (taille de particule, quantité de carbone dissous, température, teneur en CH_4 ...).

La première expérience avait pour but de valider l'utilisation d'une solution solide en comparant les résultats obtenus en réduisant un oxyde imprégné de nitrate de fer et calciné de manière à obtenir un mélange d'oxydes qui puisse être comparé à la solution solide $\alpha-Al_{1,8}Fe_{0,2}O_3$.

La deuxième expérience consistait, quand à elle, à laisser grossir les nanoparticules de fer par la réduction de la solution solide $\alpha-Al_{1,8}Fe_{0,2}O_3$ sous H_2 préalablement à l'introduction d'un mélange H_2-CH_4 à la fin de la rampe de chauffage.

III.4.1 - Imprégnation

III.4.1.1 - Préparation de la poudre d'oxydes précurseur

L'alumine utilisée pour cette expérience est $\alpha-Al_2O_3$ pure, préparée par combustion uréique. Sa surface spécifique est de $6,1 \text{ m}^2/\text{g}$ et l'imprégnation est réalisée en mélangeant de la poudre de $\alpha-Al_2O_3$ avec une solution dans l'éthanol de nitrate de Fe (III) ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O$) contenant la quantité de Fe(III) nécessaire pour obtenir une poudre de formule globale ($1,8 \alpha-Al_2O_3 + 0,2 Fe_2O_3$).

Après avoir mélangé la poudre et la solution alcoolique de nitrate de fer, le séchage est réalisé à l'étude ($90^\circ C$) tout en mélangeant régulièrement la préparation de manière à la conserver la plus homogène possible. En fin de séchage, la poudre est broyée manuellement au mortier, puis calcinée à $1000^\circ C$ sous air pendant 10 minutes de manière à former le mélange ($1,8 \alpha-Al_2O_3, 0,2 \alpha-Fe_2O_3$).

III.4.1.2 - Caractérisation du précurseur et du composite obtenu par réduction

Les diagrammes de diffraction des rayons X du mélange d'oxydes et du produit obtenu après réduction à 1000°C sous H₂-CH₄ (18% mol. de CH₄, sans palier, refroidissement sous H₂-CH₄) sont présentés sur la figure III.26. Les caractéristiques de la poudre composite ainsi obtenue (notée **A**) sont reportées dans le tableau III.12 et comparées à celles d'une poudre composite (notée **B**) obtenue par réduction d'une solution solide α -Al_{1,8}Fe_{0,2}O₃ dans des conditions identiques.

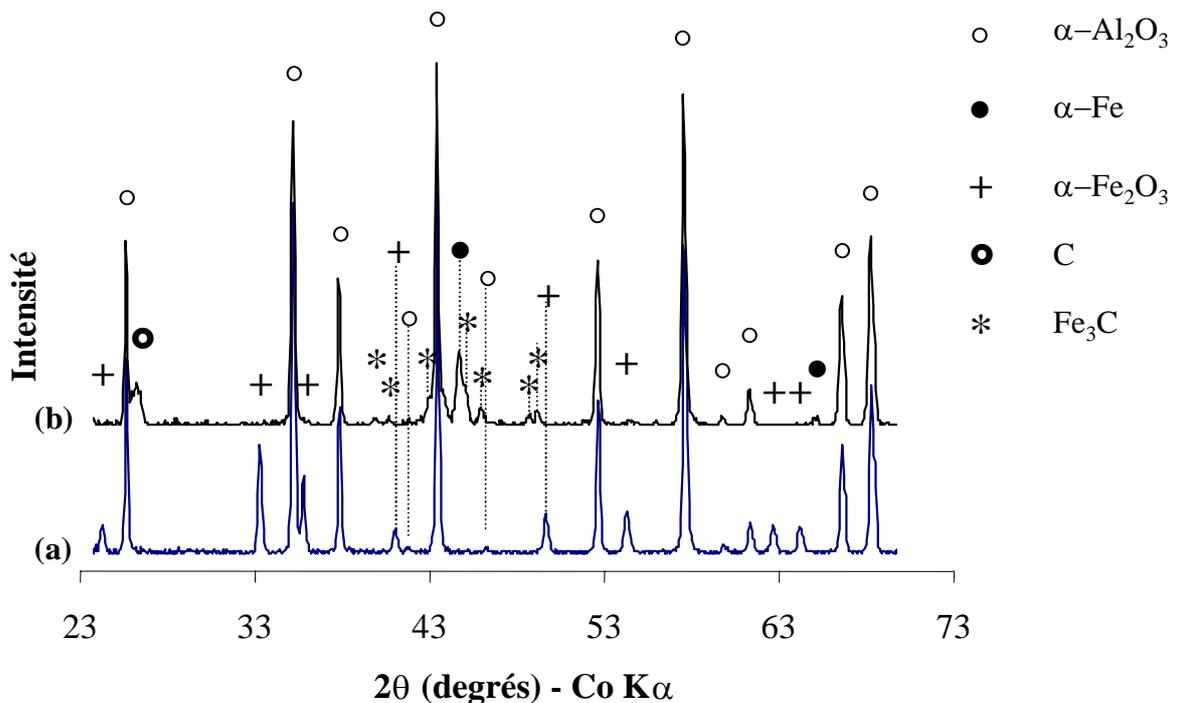


Figure III.26 : Diffractogrammes de la poudre obtenue par imprégnation avant (a) et après (b) réduction à 1000°C sous 18% mol. de CH₄. On distingue nettement les pics de l'hématite sur la poudre (a) et l'on constate qu'ils ont disparu après réduction (b).

Le diagramme de diffraction des rayons X du mélange d'oxydes révèle les pics de l'hématite et ceux de l'alumine α (figure III.26).

Le diagramme de diffraction des rayons X de la poudre composite obtenue après réduction ressemble, en revanche, beaucoup à ceux des poudres composites issues de la réduction de la solution solide $\alpha\text{-Al}_{1,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$, mis à part l'intensité et surtout la finesse accrues des pics du fer et du carbure Fe_3C , indiquant une taille de particules plus importante qu'à l'accoutumée.

Tableau III.12 : Caractéristiques macroscopiques de la poudre composite C-Fe- Al_2O_3 obtenue par réduction d'une poudre de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ imprégnée à l'aide de nitrate de fer.

	Cn	Sr	S _{to}	ΔS	$\Delta S/\text{Cn}$
	(%m)	(m ² /g)	(m ² /g)	(m ² /g)	(m ² /g)
A	20,98 ± 0,42	8,77	1,63	7,14 ± 0,31	34 ± 2
B	6,15 ± 0,12	24,00	7,04	16,96 ± 0,93	276 ± 15

L'examen des caractéristiques macroscopiques de la poudre composite **A** indique que Cn est très importante. Par contre, ΔS est faible et il s'ensuit que $\Delta S/\text{Cn}$ est exceptionnellement faible comparativement à la poudre **B**.

III.4.1.3 - Microscopie électronique

La figure III.27 présente quelques images de MEB de la poudre composite. L'observation révèle une très grande hétérogénéité de la répartition du métal et du carbone par rapport aux grains d'oxyde [Fig. III.27 (a)], ainsi que la présence de "rubans" de carbone, structures plates et allongées, larges d'environ 120 nm [Fig. III.27 (b, c)].

Quelques gros faisceaux de l'ordre de 150 nm de diamètre sont aussi observés, ainsi que des filaments de carbone épais et courts (de l'ordre de quelques μm). Quelques rares faisceaux de NTC, de petit diamètre (environ 15 nm en moyenne), sont mis en évidence.

L'aspect de cette poudre est complètement différent (hétérogénéité, microstructure) de celui d'une poudre composite obtenue par réduction d'une solution solide de même teneur en Fe, dans des conditions identiques [Fig. III.27 (d)].

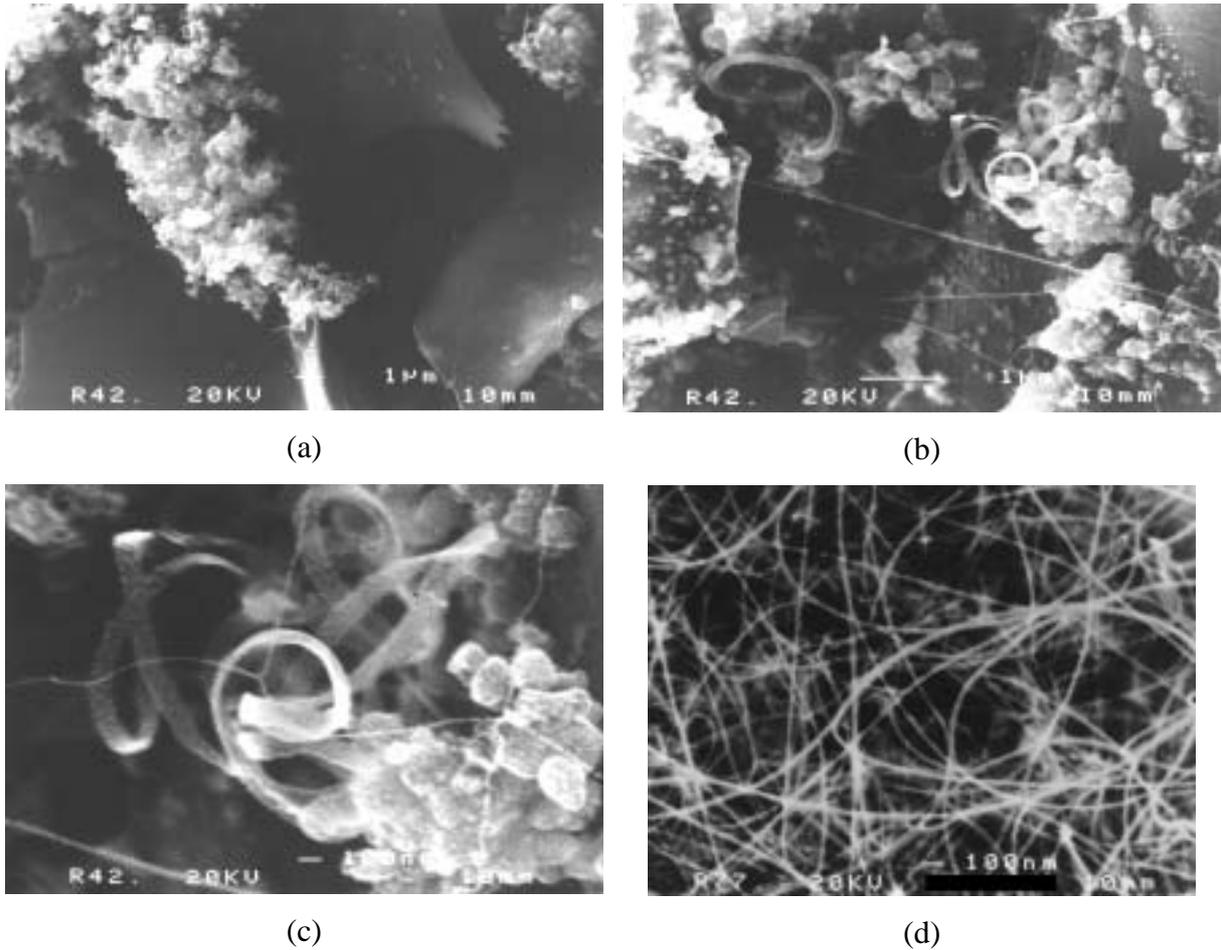


Figure III.27 : Images de MEB de la poudre composite C-Fe-Al₂O₃ obtenue par réduction d'une poudre de α-Al₂O₃ imprégnée de nitrate de fer et calcinée à 1000°C sous air pendant 10 minutes (a-c) ; l'image (d) correspond à un composite NTC-Fe-Al₂O₃ obtenu par réduction de Al_{1,8}Fe_{0,2}O₃ dans des conditions expérimentales identiques (R1000(18% CH₄)).

Cette expérience confirme l'intérêt majeur de travailler avec des solutions solides. Ces dernières permettent en effet d'obtenir une grande quantité de particules catalytiques de très petite taille (quelques nm). De plus, la croissance des NTC *in situ* entre les grains de matrice leur assure une excellente répartition. Dans le cas de l'imprégnation, la proportion importante d'hématite conduit à la formation, au cours de la réduction, de grosses particules métalliques qui sont à l'origine de très faibles rendements en NTC (quantité et qualité) du fait de la formation privilégiée d'espèces non tubulaires.

III.4.2 - Réduction d'une solution solide avec une rampe de montée en température sous H₂

Le fait de réaliser une montée en température sous H₂ permet, bien que le pouvoir réducteur soit légèrement inférieur à celui du mélange H₂-CH₄, de former et de laisser croître les nanoparticules de fer situées en surface des grains d'oxyde avant d'ajouter le mélange H₂-CH₄. En effet, en présence de CH₄ la formation d'un nanotube de carbone sur une particule intervient dès que cette dernière, activée, a atteint la taille minimale requise. De ce fait, les particules qui catalysent la formation d'un NTC restent de petit diamètre, toute coalescence avec d'autres particules métalliques de surface étant rendue impossible par la présence du tube.

Nous nous attendons à ce que les particules obtenues au cours de la montée sous H₂ aient pu, au contraire, coalescer ; ceci doit conduire à une quantité beaucoup plus faible de NTC, ces derniers se formant préférentiellement sur les particules de très petite taille.

La température de réduction est de 1070°C et le mélange H₂-CH₄ injecté à la fin de la rampe de chauffage contient 18% mol. de CH₄. La poudre composite obtenue est repérée par la lettre **C**. Pour comparaison, la poudre **D** est obtenue par réduction à 1070°C dans les conditions habituelles (cycle thermique complet sous H₂-CH₄).

Le tableau III.13 regroupe les caractéristiques de la poudre composite obtenue. La solution solide de départ a une surface spécifique de 9 m²/g.

Tableau III.13 : Caractéristiques macroscopiques des poudres composites NTC-Fe-Al₂O₃ : **C** (montée en température sous H₂) et **D** (montée en température classique sous H₂-CH₄).

	Cn (%m)	Sr (m ² /g)	S ₁₀ (m ² /g)	ΔS (m ² /g)	ΔS/Cn (m ² /g)
C	2,6 ± 0,1	11,2	6,8	4,4 ± 0,5	170 ± 21
D	8,7 ± 0,2	22,1	7,7	14,5 ± 0,9	166 ± 11

L'analyse comparée par diffraction des rayons X des poudres composites **C** et **D** indique, de par la finesse et l'intensité relative du pic (110) de α-Fe (poudre **C**) que les

particules de métal sont plus grosses dans le cas d'une montée en température sous H_2 que dans le cas habituel de la montée sous H_2-CH_4 .

L'observation au MEB permet de vérifier que la faible valeur mesurée pour ΔS correspond réellement à une très faible quantité de NTC (figure III.28).

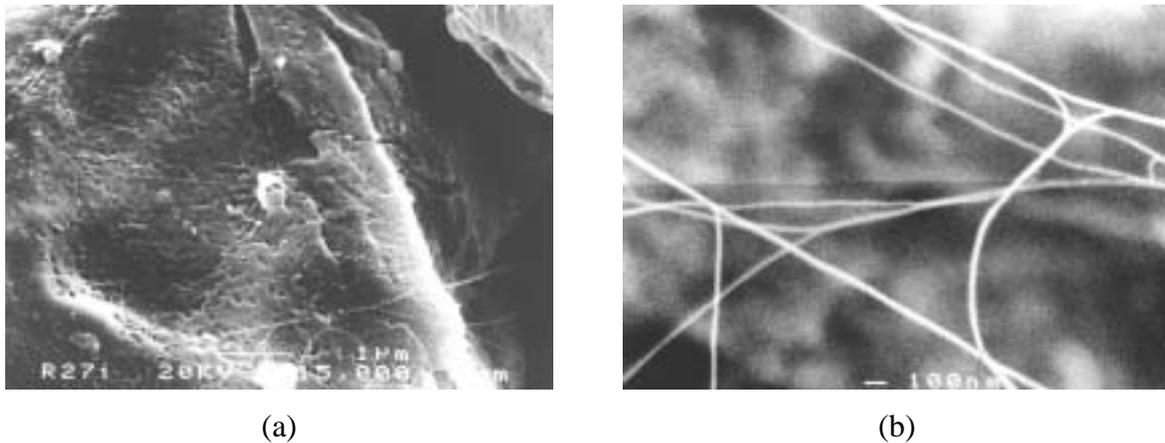


Figure III.28 : Images de MEB de la poudre composite NTC-Fe- Al_2O_3 obtenue avec une rampe de chauffage sous H_2 . Noter la très faible quantité de NTC (a), mais aussi leur bonne qualité (b).

Nous pouvons constater que les NTC sont regroupés en faisceaux dont le diamètre apparent est voisin de 20 nm.

L'observation de cet échantillon au MET (figure III.29) permet de constater la présence de particules de α -Fe de plus grande taille que dans le cas d'une rampe de montée en température classique, sous H_2-CH_4 . Les particules les plus grosses qui ont été observées atteignent 115 nm de diamètre, la répartition moyenne étant plutôt bimodale avec les particules intragranulaires de l'ordre de 2 nm et les particules de surface de l'ordre de 30 nm. [Fig. III.29(a)]. Les grosses particules ont tendance à former des NTC épais [Fig. III.29(b)] ou encore à se recouvrir de couches graphéniques [Fig. III.29(c)]. Les faisceaux de NTC observés ont bien un diamètre de l'ordre de 15 à 20 nm [Fig. III.29(d)], comme nous l'avons remarqué au MEB.

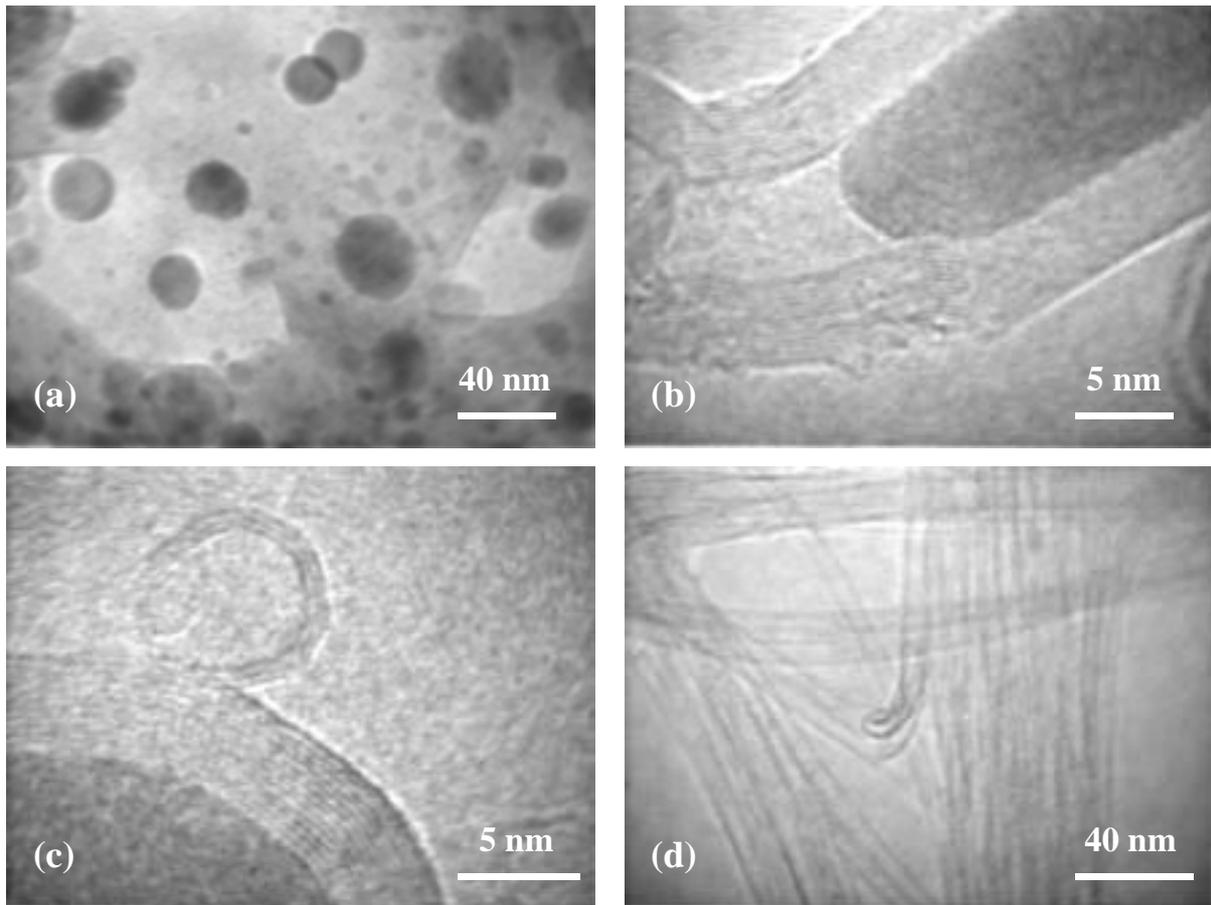


Figure III.29 : Images de MET de la poudre composite NTC-Fe- Al_2O_3 obtenue avec une rampe de chauffage sous H_2 (C)

Toutes ces observations permettent de penser que les NTC qui se sont formés lorsque CH_4 a été introduit, à haute température, ont germé et crû sur des particules de surface de petite taille qui étaient encore présentes ou qui se sont formées ultérieurement.

Les particules de l'ordre de 30 nm de diamètre, qui étaient présentes au moment de l'injection du CH_4 , se sont quant à elles recouvertes de couches graphéniques ou ont donné naissance à des tubes épais. L'ensemble de ces phénomènes conduit finalement à une faible valeur de ΔS , correspondant à une faible quantité de NTC. La qualité globale du carbone, $\Delta S/\text{Cn}$, reste cependant inchangée.

Cette expérience permet, par comparaison avec les conditions expérimentales habituelles (montée en température sous H_2 - CH_4) de confirmer une fois de plus qu'une partie importante des NTC se forment déjà au cours de la rampe de chauffage, avant d'atteindre le palier de température, le cas échéant.

Ceci renforce encore l'intérêt de la méthode de synthèse, qui autorise la formation simultanée des NTC et de leurs supports catalytiques dès que les conditions de synthèse sont réunies.

III.5 - Conclusion

Nous avons étudié les paramètres relatifs aux conditions de réduction au cours de la synthèse de poudres composites NTC-Fe-Al₂O₃.

L'intérêt principal de la méthode de synthèse réside dans le fait que les particules catalytiques, qui doivent être de très petite taille (quelques nm) pour catalyser la formation des NTC, sont formées *in situ* à haute température et sont donc immédiatement disponibles. La formation des NTC a lieu pour l'essentiel lors de la montée en température et débute vers 800°C. La répartition des NTC entre les grains de composite Fe-Al₂O₃ est d'une homogénéité sans équivalent. Les analyses par spectroscopie Mössbauer et l'ATG ont permis de montrer que la quantité de particules de surface (Fe, Fe₃C) dépend de la température de réduction et non de la durée du palier.

Des quantités très importantes de NTC peuvent être obtenues, allant jusqu'à environ 15 m² de NTC par gramme de poudre composite, que ce soit à haute température (jusqu'à 1070 °C) sans palier ou bien à plus basse température avec un palier (à partir de 800°C). Les NTC ainsi obtenus se présentent sous forme de faisceaux dont le diamètre est inférieur à 100 nm. Nous avons montré que les meilleures qualités de carbone sont obtenues pour des températures comprises entre 850 et 1000°C, sans palier en température. Généralement, 95% des NTC ont 1, 2 ou 3 feuillets, la majorité étant bi-feuillets (plus de 60% en nombre). Les diamètres présentent une distribution entre 0,8 et 5 nm, centrée sur 3 nm. Ceci pourrait indiquer que les particules catalytiques actives ont une taille inférieure à 5 nm, en bon accord avec les résultats de Hafner et al [91]. Lorsque la température est maintenue en palier, les tubes s'épaississent par ajout de parois et la distribution en diamètre s'élargit et se décale vers les grandes valeurs.

La dégradation de la qualité est due à la formation d'espèces carbonées autres que les NTC (fibres de carbone épaisses, creuses et souvent courtes, rubans de carbone, couches de graphène encapsulant les particules catalytiques) et de cémentite. L'épaississement des NTC, qui se produit si la température est trop élevée ou si la durée d'expérience est trop importante, est aussi une cause de diminution de la qualité du carbone.

L'atmosphère de refroidissement a une importance capitale puisque le fait de refroidir la poudre composite sous H_2 permet une décarburation du métal et l'élimination préférentielle des espèces carbonées non tubulaires, sans toutefois les éliminer complètement ni laisser entièrement indemnes les NTC. Ceci a pour conséquence une augmentation importante du paramètre de qualité, avec en contrepartie une dégradation partielle de certains NTC. Celle-ci correspond à l'ouverture des tubes, ou encore à la disparition progressive des feuillets superficiels.

En fonction des applications visées, un compromis entre la quantité de NTC et la qualité du carbone doit être trouvé.

Chapitre IV

POUDRES NANOCOMPOSITES A MATRICE MgAl_2O_4

IV.1 - Introduction

L'utilisation de la matrice Al_2O_3 limite la synthèse des composites NTC-M- Al_2O_3 à l'emploi de métaux donnant des cations trivalents, comme par exemple Fe ou Cr [114, 117]. L'utilisation du spinelle, MgAl_2O_4 , autorise les cations divalents et permet ainsi de préparer des solutions solides contenant du cobalt ou du nickel. Nous rapportons ici la synthèse de poudres composites NTC-M- MgAl_2O_4 , où M représente un métal parmi Fe, Co, Ni ou un alliage binaire de deux de ces métaux. L'influence de la nature du métal ou de la composition de l'alliage, le cas échéant, a été étudiée en utilisant les conditions expérimentales choisies pour les composites à matrice alumine, à partir des résultats obtenus précédemment.

Dans une première partie seront présentés les résultats concernant l'étude de poudres composites NTC-M- MgAl_2O_4 dans lesquelles M représente un métal de transition (M = Fe, Co ou Ni). La seconde partie traitera quant à elle des poudres composites contenant un alliage binaire de deux de ces métaux.

L'utilisation des techniques de caractérisation macroscopique précédemment décrites permettra de comparer de façon globale les différentes poudres composites et de suivre l'influence de la nature du métal (métal pur ou alliage) sur la qualité des NTC.

IV.2 - Poudres composites NTC-M- MgAl_2O_4 (M = Fe, Co ou Ni)

IV.2.1 - Synthèse et caractérisation des solutions solides

$\text{Mg}_{1-x}\text{M}_x\text{Al}_2\text{O}_4$

Les solutions solides $\text{Mg}_{1-x}\text{M}_x\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ($0,1 \leq x \leq 0,4$) sont préparées par combustion uréique [120]. Un broyage par attrition est réalisé à l'aide de billes en $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ dans du matériel en nylon ; l'usure de ce dernier provoque une contamination qui nécessite, afin de l'éliminer, une calcination ultérieure sous air (30 min à 500°C).

IV.2.1.1 - Analyses radiocristallographiques des poudres d'oxydes

L'analyse par diffraction des rayons X des différentes solutions solides ($0,1 \leq x \leq 0,4$ - figures IV.1 à IV.3) révèle la présence d'une faible quantité d'alumine dans chaque échantillon. La comparaison avec les diagrammes de diffraction des rayons X enregistrés avant broyage par attrition des poudres d'oxydes montre que la présence de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ dans les échantillons est due à l'usure des billes en alumine au cours du broyage.

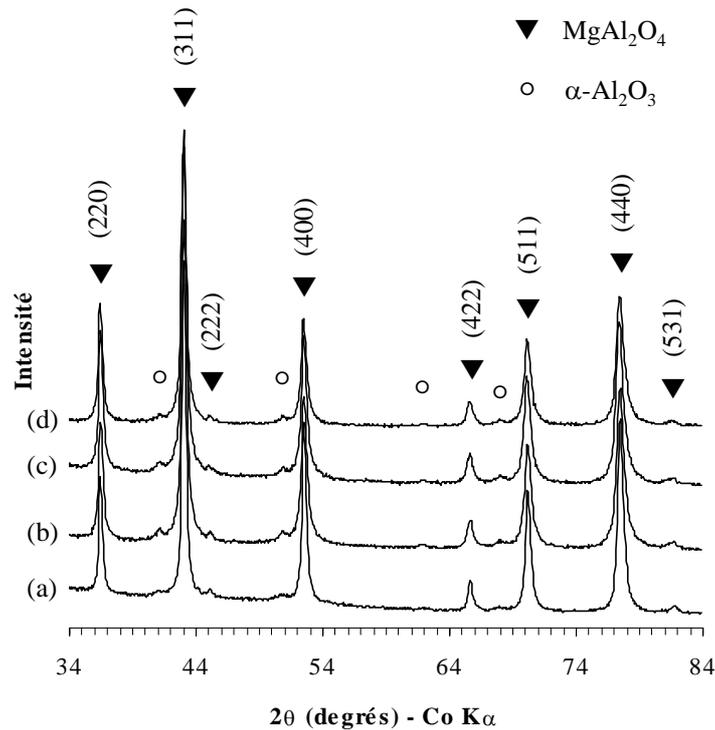


Figure IV.1 : Diagrammes de diffraction des rayons X des poudres $\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ avec $x = 0,1$ (a), $x = 0,2$ (b), $x = 0,3$ (c) et $x = 0,4$ (d).

Bien que $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ soit la seule phase supplémentaire détectée dans les solutions solides $\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Al}_2\text{O}_4$, de petites quantités de MgO (Fig. IV.2) ou de NiO (Fig. IV.3) sont détectées respectivement dans les solutions solides $\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ et $\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Al}_2\text{O}_4$.

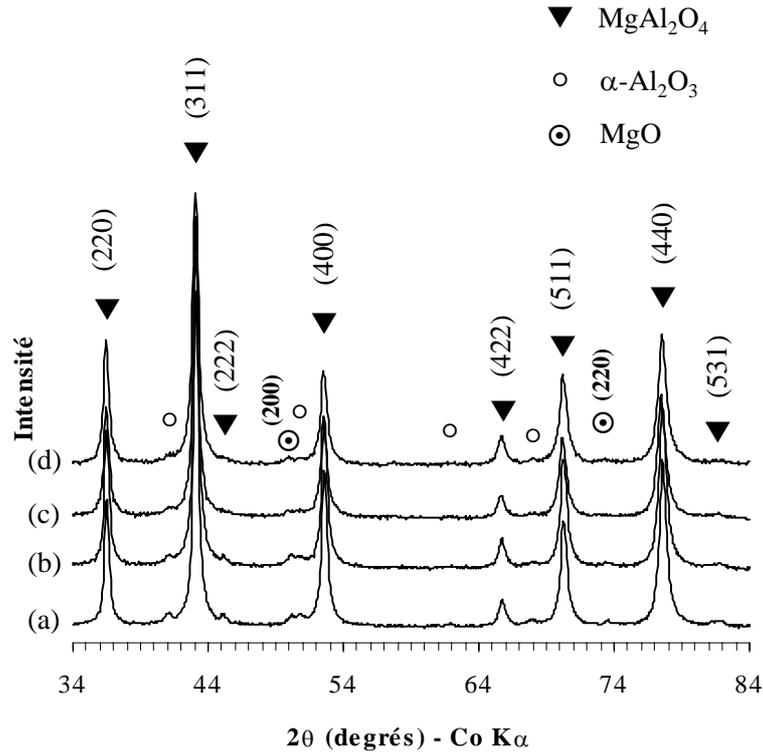


Figure IV.2 : Diagrammes de diffraction des rayons X des poudres $\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ avec $x = 0,1$ (a), $x = 0,2$ (b), $x = 0,3$ (c) et $x = 0,4$ (d). Noter la présence de MgO .

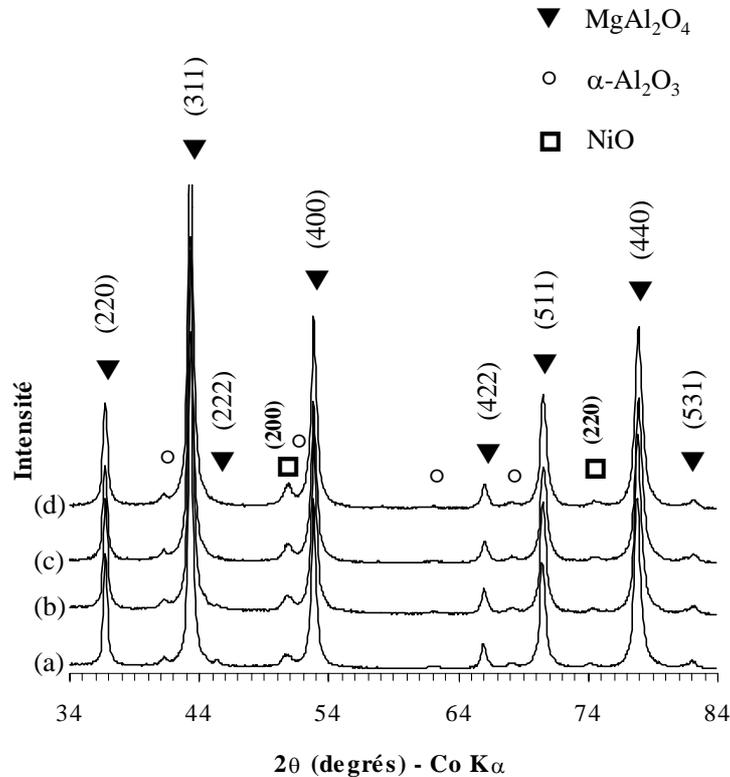


Figure IV.3 : Diagrammes de diffraction des rayons X des poudres $\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ avec $x = 0,1$ (a), $x = 0,2$ (b), $x = 0,3$ (c) et $x = 0,4$ (d). Noter la présence de NiO .

Ces observations sont en accord avec les travaux de Quénard et al. [156] réalisés sur des composés similaires, montrant que les produits de combustion sont généralement des spinelles lacunaires avec un excès de cations trivalents de formule générale $D_{1-3a}T_{2+2a}\square_aO_4$ (avec D : cations divalents, T : cations trivalents, \square : lacunes cationiques). Dans le cas des oxydes contenant du fer, il a été montré qu'une partie des ions Fe^{2+} sont oxydés en ions Fe^{3+} au cours de la combustion et que les produits obtenus sont des spinelles monophasés [156].

Dans le cas des oxydes contenant du Co ou du Ni, une partie des ions Mg^{2+} et Ni^{2+} n'entrent pas dans le réseau spinelle et se présentent respectivement sous forme de MgO et NiO [157].

IV.2.1.2 - Mesures de surfaces spécifiques

Les surfaces spécifiques des poudres $Mg_{1-x}Fe_xAl_2O_4$ après broyage par attrition sont comprises entre 15,7 m²/g et 21,4 m²/g (moyenne 19 ± 2 m²/g), la valeur mesurée pour $x = 0,1$ étant la plus faible (15,7 m²/g). Pour les poudres $Mg_{1-x}Co_xAl_2O_4$, la surface spécifique est voisine de 23 m²/g pour $x = 0,1$ et $x = 0,2$ et de 33 m²/g pour $x = 0,3$ et $x = 0,4$. Pour les poudres $Mg_{1-x}Ni_xAl_2O_4$, les surfaces spécifiques sont comprises entre 15,1 m²/g et 19,1 m²/g, et la distribution est plus resserrée que pour les autres poudres (17 ± 2 m²/g).

L'origine des différences observées provient probablement de la synthèse par combustion elle-même qui, de par sa rapidité, ne permet pas de contrôler la surface spécifique des produits aussi étroitement que par la voie "chimie douce" suivie d'une calcination. Même après broyage manuel, la taille des grains d'oxyde des produits de combustion peut atteindre 15 μ m. Le broyage par attrition des poudres conduit à une taille de grains beaucoup plus faible (< 400 nm), mais aussi à une distribution de taille plus large [119].

IV.2.2 - Poudres composites

Les poudres composites NTC-M-MgAl₂O₄ sont obtenues par réduction à 1070°C des solutions solides correspondantes à l'aide d'un mélange H₂-CH₄ contenant 18% mol. de CH₄. Le cycle thermique ne comporte pas de palier.

Pour des raisons de commodité d'écriture, les poudres composites NTC-M-MgAl₂O₄ sont repérées par la nature du métal, suivie entre parenthèses du pourcentage de substitution du magnésium par ce métal dans la solution solide précurseur. Par exemple, le composite NTC-Fe-MgAl₂O₄ issu de la réduction de la solution solide Mg_{0,8}Fe_{0,2}Al₂O₄ sera noté Fe(20).

IV.2.2.1 - Analyses radiocristallographiques des poudres composites

L'observation des diagrammes de diffraction des rayons X des poudres composites (figures IV.4 à IV.6) révèle la présence des phases métalliques. Le pic (110) de α -Fe ($d = 0,203$ nm) n'est pas détecté de façon très nette du fait de sa superposition avec le pic (400) de la matrice spinelle ($d = 0,202$ nm) (Fig. IV.4). L'intensité relative de ce pic par rapport à celle du pic (311) de la matrice suggère tout de même la présence de α -Fe. La présence de γ -Fe ou d'alliages γ -Fe-C n'est pas détectable pour les mêmes raisons de superposition avec les pics de la matrice spinelle. Des études réalisées par spectroscopie Mössbauer laissent pourtant penser qu'une phase γ -Fe-C pourrait être présente. La cémentite Fe₃C est aussi détectée et l'intensité de ses pics augmente avec la teneur en fer dans le composite. Un pic large correspondant à la distance entre les plans graphène ($d_{002} = 0,34$ nm) est aussi détecté aux petits angles. Etant donné que ni les réflexions (hk0) ni les autres réflexions (hkl) ne sont détectées (elles seraient de toute façon moins intenses, pour les NTC comme pour le graphite [158]), il est impossible de distinguer les NTC du graphite au vu des diagrammes de diffraction des rayons X.

Les pics (111) de ϵ -Co ($d = 0,205$ nm) et du Ni ($d = 0,203$ nm) sont difficiles à détecter pour les composites M(10) et M(20), du fait du chevauchement avec le pic (400) de la matrice spinelle ($d = 0,202$ nm). Un épaulement est toutefois observé du côté des petits angles de ce pic et il devient de plus en plus visible au fur et à mesure que la teneur en métal augmente (Fig. IV.5 et IV.6).

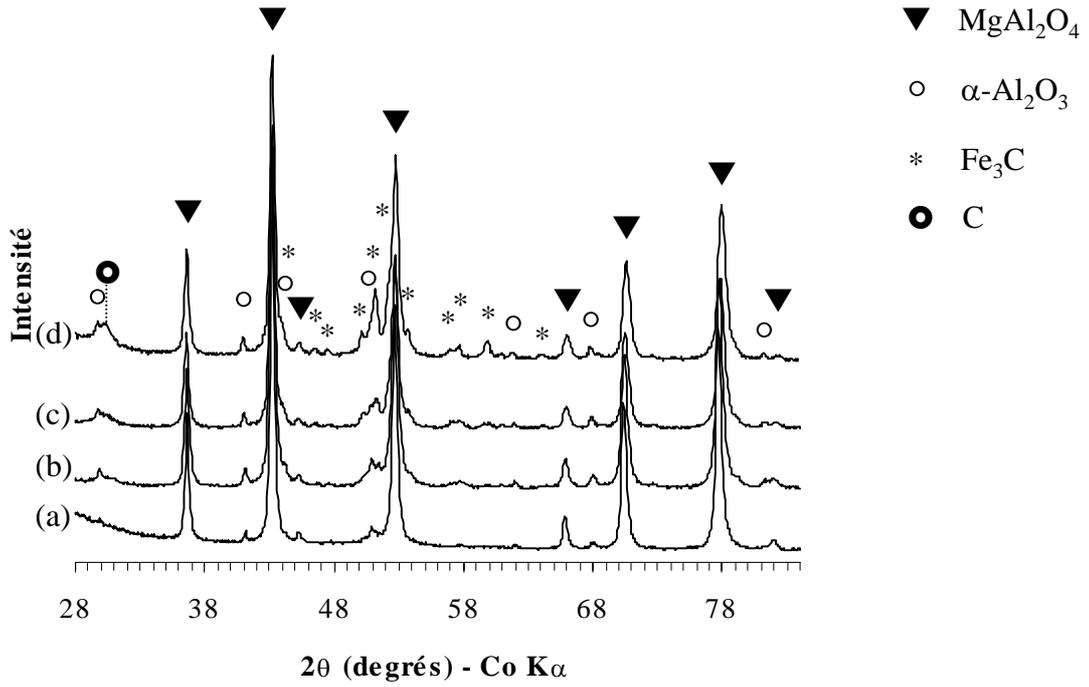


Figure IV.4 : Diagrammes de diffraction des rayons X des composites NTC-Fe- MgAl_2O_4 ;
 (a) : Fe(10) ; (b) : Fe(20) ; (c) : Fe(30) ; (d) : Fe(40).

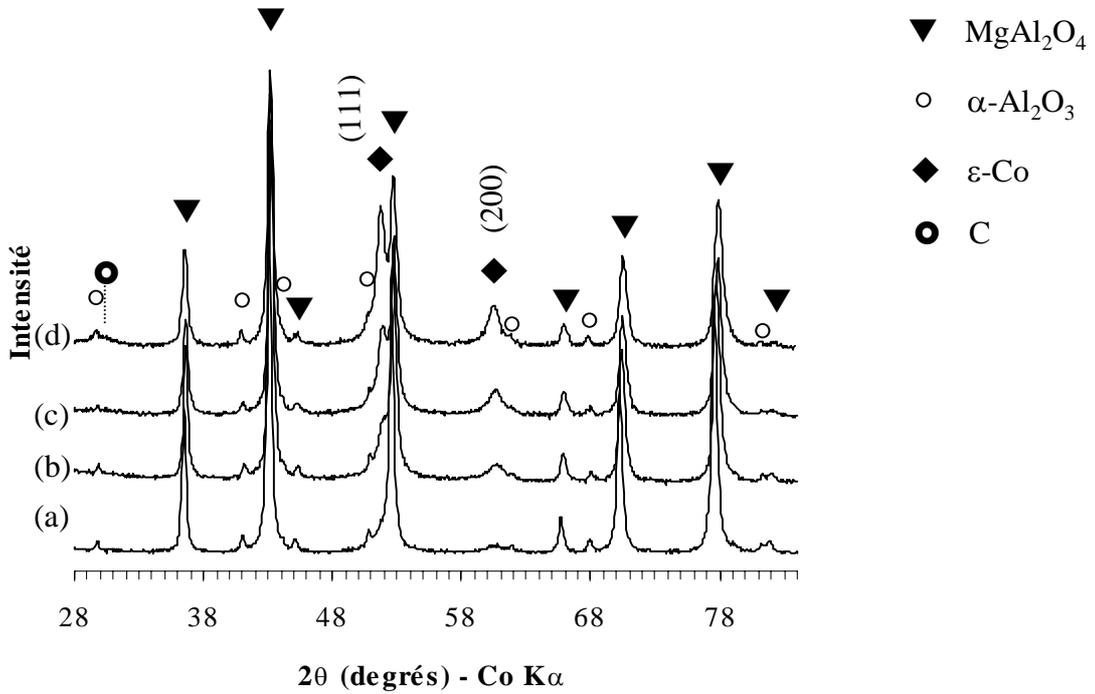


Figure IV.5 : Diagrammes de diffraction des rayons X des composites NTC-Co- MgAl_2O_4 ;
 (a) : Co(10) ; (b) : Co (20) ; (c) : Co (30) ; (d) : Co (40).

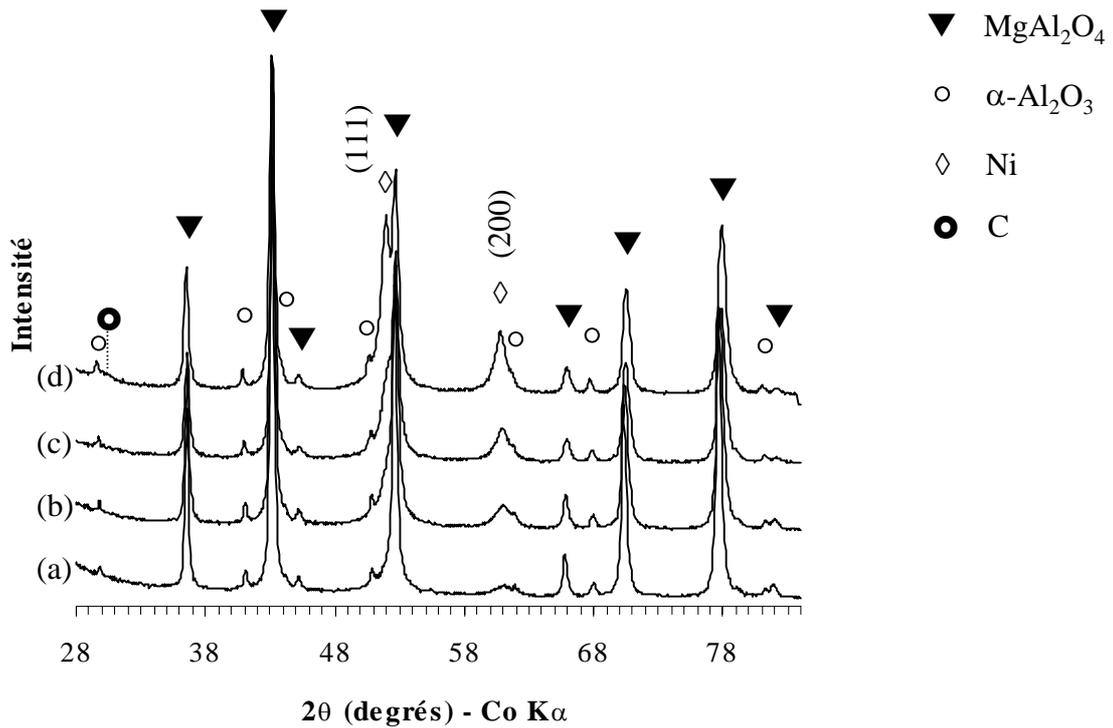


Figure IV.6 : Diagrammes de diffraction des rayons X des composites NTC-Ni- MgAl_2O_4 ;
 (a) : Ni(10) ; (b) : Ni(20) ; (c) : Ni(30) ; (d) : Ni(40).

De plus, le pic (200) de $\epsilon\text{-Co}$ ou du nickel est clairement détecté sur tous les diagrammes de diffraction des rayons X. Dans le cas des composites NTC-Co- MgAl_2O_4 , et en accord avec les résultats rapportés par Quénard et al. [156, 157], l'intensité des pics (200) et (220) de MgO est plus faible que sur le diagramme de la poudre d'oxydes précurseur correspondante, ce qui laisse penser qu'une partie des ions Mg^{2+} entrent progressivement dans le réseau spinelle au fur et à mesure que les ions Co^{2+} fraîchement réduits en sortent. Il en est de même pour le nickel dans les poudres composites NTC-Ni- MgAl_2O_4 . Aucune phase carbure n'est détectée pour ces deux métaux. Le pic (002) du carbone, quand il est présent, est beaucoup moins intense que pour les poudres comportant du fer, à teneur identique.

IV.2.2.2 - Teneur en carbone des poudres composites NTC-M-MgAl₂O₄

Le tableau IV.1 rassemble les caractéristiques macroscopiques des poudres composites NTC-M-MgAl₂O₄ préparées.

Tableau IV.1 : Caractéristiques macroscopiques (surfaces spécifiques, teneur en carbone) des différentes poudres composites NTC-M-MgAl₂O₄. La première colonne donne le pourcentage de substitution du magnésium par le métal dans la solution solide avant réduction.

Composite	Teneur en métal (%m)	C _n (%m)	S _r (m ² /g)	S ₁₀ (m ² /g)	ΔS (m ² /g)	ΔS/C _n (m ² /g)
Fe(10)	4,3	1,8 ± 0,1	7,1	4,1	3,0 ± 0,3	167 ± 20
Fe(20)	9,42	5,8 ± 0,1	18,2	10,5	7,7 ± 0,9	133 ± 15
Fe(30)	15,53	9,2 ± 0,2	20,6	11,9	8,7 ± 1,0	95 ± 11
Fe(40)	22,79	11,8 ± 0,2	20,1	11,4	8,7 ± 1,0	74 ± 8
Co(10)	4,52	2,6 ± 0,1	19,2	10,0	9,2 ± 0,9	354 ± 34
Co(20)	9,89	3,8 ± 0,1	23,3	10,5	12,8 ± 1,0	337 ± 27
Co(30)	16,25	5,1 ± 0,1	27,5	13,8	13,7 ± 1,2	269 ± 25
Co(40)	23,75	7,1 ± 0,1	29,2	15,6	13,6 ± 1,4	192 ± 19
Ni(10)	4,51	1,2 ± 0,1	11,7	9,4	2,3 ± 0,6	192 ± 53
Ni(20)	9,86	2,0 ± 0,1	13,5	9,2	4,3 ± 0,7	215 ± 35
Ni(30)	16,19	3,3 ± 0,1	16,0	9,4	6,6 ± 0,8	200 ± 23
Ni(40)	23,68	5,2 ± 0,1	16,0	9,6	6,4 ± 0,8	123 ± 15

Indépendamment de la nature du métal de transition (Fe, Co ou Ni), la teneur en carbone augmente avec la teneur en métal dans la solution solide initiale (Fig. IV.7).

Il est clair que la nature du métal de transition (structure électronique) influence beaucoup la décomposition de CH₄ qui donne naissance aux diverses espèces carbonées lors de la réduction. Notamment, le fer est le seul de ces trois métaux qui conduise à la formation de carbures. Dans le cas du nickel, l'adsorption de H₂ est marquée et très dissociative, ce qui pourrait conduire d'une part à des phénomènes de compétition entre l'adsorption de CH₄ et de H₂, et d'autre part à la disparition d'une partie du carbone de surface par réaction avec l'hydrogène atomique adsorbé.

A partir de 20% de substitution dans la solution solide initiale, le fer donne les teneurs en carbone les plus élevées et le nickel les plus faibles, le cobalt se situant en position intermédiaire. Ces résultats sont en accord qualitatif avec les travaux de Jablonski et al. [159] concernant la décomposition de différents gaz contenant du carbone sur des feuilles de Fe, Co et Ni.

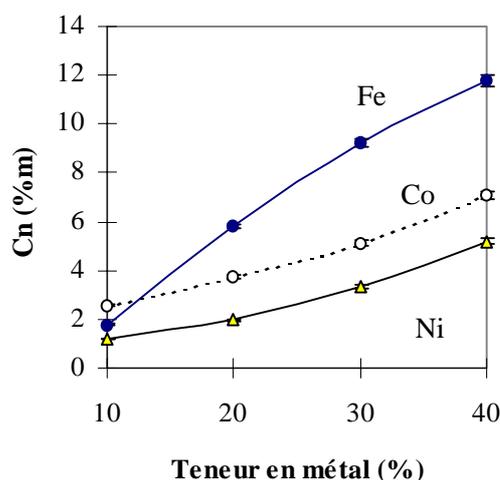


Figure IV.7 : Evolution de la teneur en carbone dans les poudres composites NTC-M-MgAl₂O₄ en fonction de la nature et de la quantité de métal de transition (% de substitution du magnésium dans la solution solide précurseur).

IV.2.2.3 - Microscopie électronique

L'observation en MEB des poudres composites (Fig. IV.8) révèle que les grains de la matrice oxyde (tailles comprises entre 0,1 et 2 μm de diamètre) sont uniformément recouverts d'un réseau en toiles d'araignées de faisceaux de filaments de carbone [Fig. IV.8 (a)], de quelques dizaines de μm de long. Quelques nanoparticules peuvent être observées en surface des grains d'oxyde. Quelques unes de ces particules pourraient être des nanostructures de carbone du type *oignon de carbone* [127]. Des différences sont visibles à fort grossissement selon la nature et la quantité du catalyseur. Dans le cas du composite Fe(20) [Fig. IV.8 (b)], la plupart des fils de carbone sont en fait des faisceaux de NTC. Ces faisceaux n'ont pas plus de 50 nm de diamètre et certains font moins de 10 nm de diamètre. Dans le cas du composite Fe(40), des rubans et d'autres formes de carbone [Fig. IV.8 (c)] sont aussi visibles en plus des

faisceaux de NTC. Il a été plus difficile de révéler les faisceaux de NTC dans le composite Co(20) [Fig. IV.8 (d)], probablement parce que les diamètres sont plus petits.

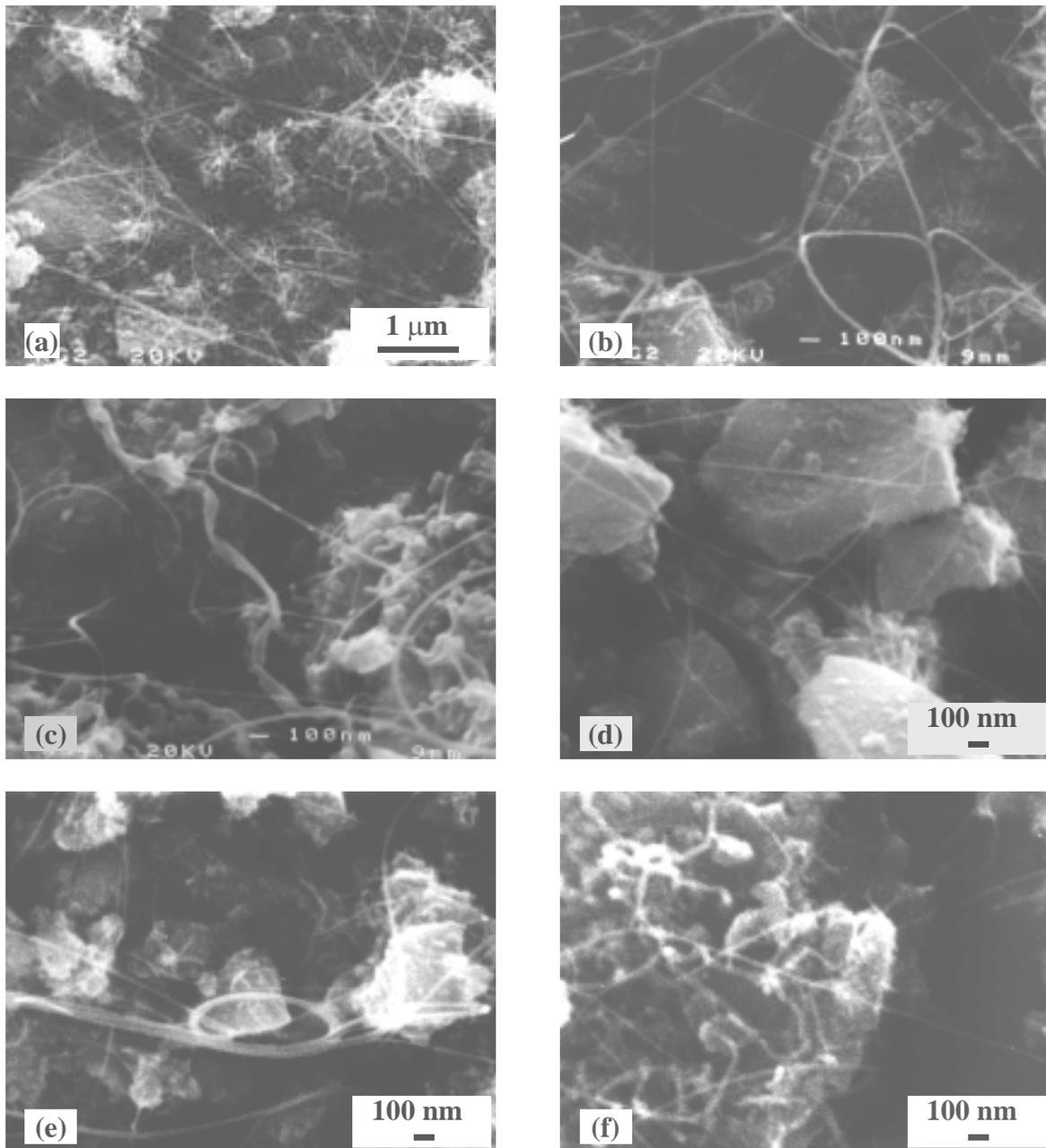


Figure IV.8 : Images de MEB de poudres composites NTC-M-MgAl₂O₄.
(a, b) : Fe(20) ; (c) Fe(40) ; (d) : Co(20) ; (e) : Co(40) ; (f) : Ni(20).

La plupart des faisceaux sont maintenus en tension entre les grains de matrice. Le composite Co(40), par contre, révèle nettement la présence de faisceaux de NTC de diamètre plus important ; certains d'entre eux se recourbent jusqu'à former des boucles [Fig. IV.8 (e)], mais aucun ruban de carbone ou filament court de gros diamètre n'est mis en évidence. Dans

le cas du composite Ni(20) [Fig. IV.8 (f)], ce type de filaments apparaît par contre sur certains grains de matrice, en plus de longs faisceaux de NTC de petit diamètre.

Certaines poudres composites ont été observées au MET pour caractériser les tubes composant les faisceaux ainsi que les autres espèces carbonées. Les images reproduites sur la Fig. IV.9 présentent quelques exemples parmi les plus typiques des différentes espèces observées dans les poudres composites.

Dans l'échantillon Fe(20), [Fig. IV.9 (a)], nous vérifions que les filaments observés au MEB sont bien des NTC, dont la plupart se sont révélés être monofeuillets avec des diamètres proches de 4 nm. Des tubes de plus petit diamètre (2,5 nm) sont aussi observés. Les NTC sont flexibles et certains d'entre eux sont très fortement vrillés et courbés. La plupart des NTC se détériorent sous le faisceau d'électrons du MET, ce qui rend leur observation exceptionnellement difficile. Il est possible d'observer, parfois, des dépôts de carbone amorphe en surface des tubes. Des particules de Fe et / ou Fe₃C avec des diamètres compris entre 5 et 20 nm apparaissent sous la forme de points noirs sur les images. Ces particules sont recouvertes de couches de graphène et certaines se retrouvent à la surfaces des tubes. Il est évident que des particules de cette taille ne sont pas connectées à la partie interne des NTC. Nous observons très rarement la terminaison des tubes. Une fibre de carbone creuse (diamètre interne voisin de 5 nm) de structure "en arrêtes de poisson" (décrite par Baker et Rodriguez [78]) est observée de façon exceptionnelle dans le composite Fe(20) [Fig. IV.9 (b)]. Son origine peut être attribuée à la présence de grosses particules de fer de surface (entre 50 et 200 nm) signalée par Quénard [119] pour les composites Fe-MgAl₂O₄. Nous pouvons aussi observer sur la Fig. IV.9 (b) une capsule de carbone vide et des nanotubes fins : un tube tri-feuillets en haut de l'image et un tube monofeuillet abîmé, qui traverse en diagonale.

Quénard et al. [119, 156, 157] ont rapporté que la distribution de taille des particules de Co et de Ni formées par réduction sous H₂ est unimodale (environ 15 nm pour les composites correspondant à Co(20) et Ni(20)), alors qu'elle est multi-modale pour les particules de Fe, avec une seconde population de particules plus larges (environ 200 nm) dispersées en surface des grains de matrice.

Ces particules sont trop grosses pour la formation des NTC et ont plutôt tendance à se carburer ou à finir recouvertes de couches de graphène, comme dans les cas des composites à matrice Al₂O₃.

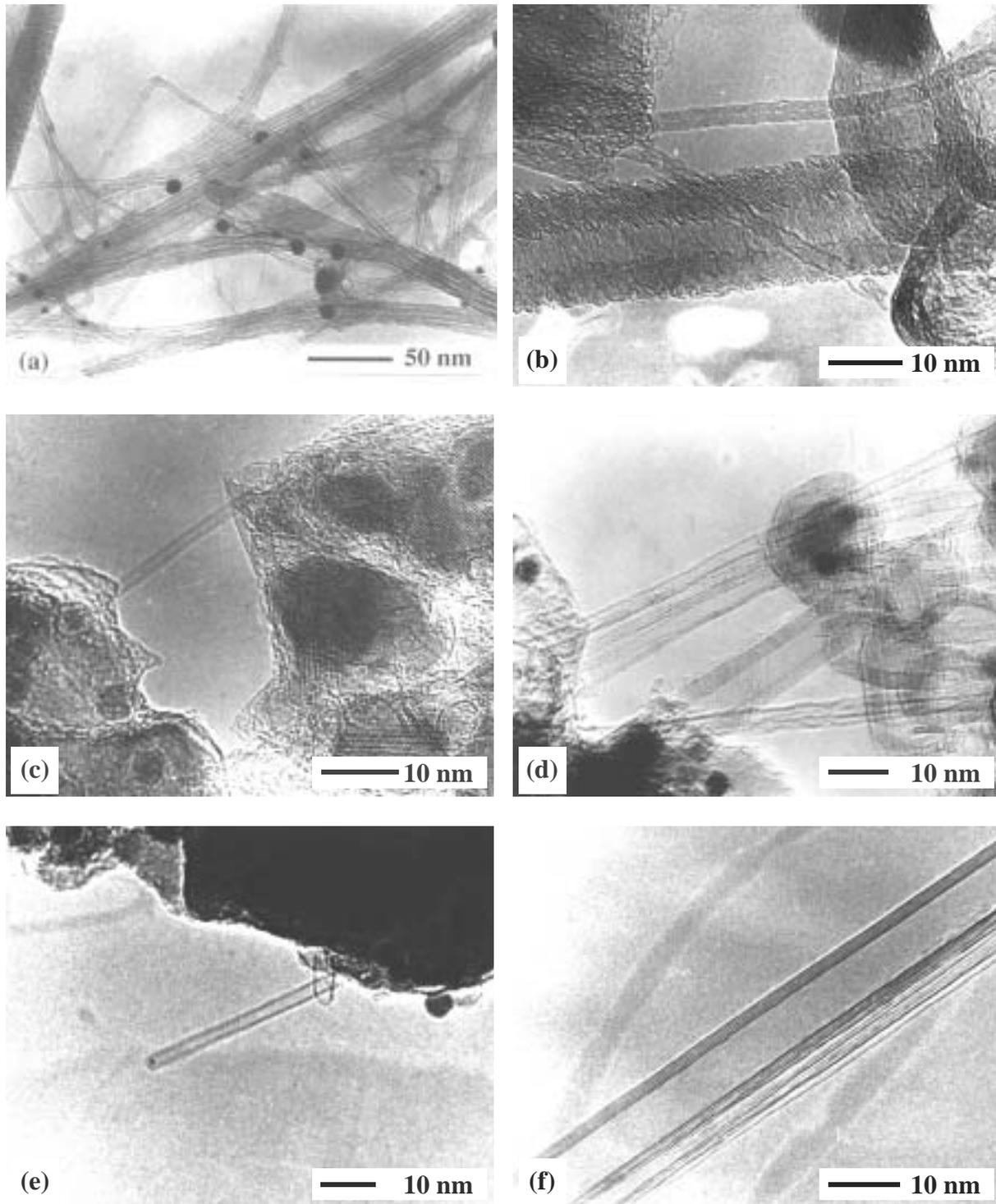


Figure IV.9 : Images de MET des poudres composites NTC-M-MgAl₂O₄.
 (a, b) : Fe(20) ; (c) : Co(10) ; (d) : Co(20) ; (e, f) : Ni(20)

Un tube bi-feuillets (d'un diamètre externe de 2 nm) est visible sur la Fig. IV.9 (c), reliant deux grains de poudre composite Co(10). Une image du composite Co(20)

[Fig. IV.9 (d)] présente des faisceaux de NTC ainsi qu'une particule de Co (diamètre de 10 nm) encapsulée dans des couches de graphène.

Un tube épais est aussi visible [Fig. IV.9 (d)] et il faut noter que le nombre de parois n'est pas constant sur toute la longueur observée ; un dépôt de carbone amorphe est visible dans la zone où le tube possède 7 parois d'un côté et 9 de l'autre.

Sur l'image du composite Ni(20) [Fig. IV.9 (e)], un tube fermé de diamètre 2,5 nm comporte une particule métallique à son extrémité, dont le diamètre est estimé à environ 2 nm par comparaison avec le diamètre interne du tube. Un tube à 5 feuillets d'un diamètre plus important (environ 6 nm) est présenté sur la figure IV.9 (f).

Ces observations suggèrent que la croissance et l'épaississement de ces NTC pourrait se produire, au moins pour certains d'entre eux, par formation puis croissance d'îlots de graphène sur la surface des NTC déjà formés [60, 160], à moins qu'il ne s'agisse d'une détérioration des feuillets externes. Les NTC pourraient aussi avoir été endommagés lors de la préparation des échantillons pour l'observation au MET, notamment au cours de la dispersion de la poudre à l'aide d'ultra-sons.

IV.2.2.4 - Mesures de surfaces spécifiques

La quantité de NTC, représentée par ΔS , (Tableau IV.1 et Fig. IV.10) augmente avec la teneur en métal de transition, quelle que soit sa nature, jusqu'à la composition M(30) (environ 16% m de métal dans le composite), puis reste constante lorsque la teneur augmente encore.

Les valeurs de ΔS sont plus importantes pour les composites contenant du Co (comprises entre 9,2 m²/g et 13,6 m²/g) que pour ceux qui contiennent du Fe (entre 3,0 m²/g et 8,7 m²/g) ou du Ni (entre 2,3 m²/g et 6,4 m²/g). La faible valeur de ΔS pour le composite Fe(10) est probablement due à la faible surface spécifique de la poudre de solution solide d'oxydes de départ (15,7 m²/g).

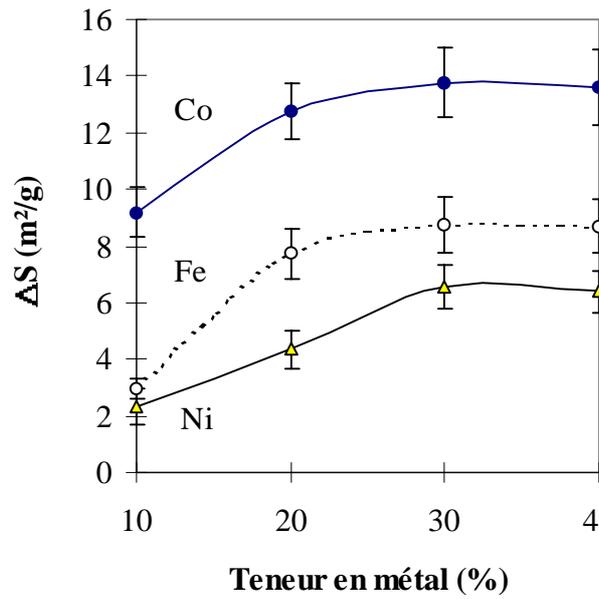


Figure IV.10 : Evolution de ΔS pour les poudres composites NTC-M-MgAl₂O₄ en fonction de la nature et de la quantité de métal de transition (% de substitution du magnésium dans la solution solide précurseur).

L'évolution de $\Delta S/C_n$ pour les différentes poudres composites NTC-M-MgAl₂O₄ est présentée sur la figure IV.11.

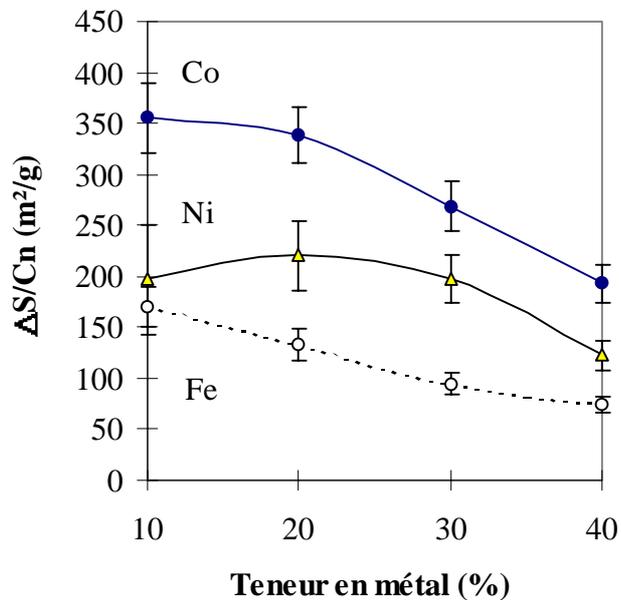


Figure IV.11 : Evolution de $\Delta S/C_n$ pour les poudres composites NTC-M-MgAl₂O₄ en fonction de la nature et de la quantité de métal de transition (% de substitution du magnésium dans la solution solide précurseur).

Pour les composites contenant du Fe ou du Co, $\Delta S/C_n$ décroît avec la teneur en métal de transition, alors que dans le cas du nickel un maximum est observé pour la composition Ni(20). Les valeurs de $\Delta S/C_n$ sont beaucoup plus importantes pour les composites contenant du cobalt (comprises entre 192 m²/g et 354 m²/g) que pour ceux contenant du fer (entre 74 m²/g et 167 m²/g) ou du Ni (entre 123 m²/g et 215 m²/g).

L'analyse des données ci-dessus montre que le fait d'augmenter la teneur massique en métal de transition dans le composite jusqu'à environ 16%*m* [soit M(30)] augmente la quantité de NTC. Ceci nous semble dû à un nombre de plus en plus important de particules catalytiques actives en surface des grains d'oxyde. Au-delà de cette composition, le métal excédentaire donne naissance à de grosses particules qui ne catalysent pas la formation de NTC mais celle de fibres de carbone, ou qui sont tout simplement désactivées par encapsulation dans des couches de graphène. La qualité globale du carbone diminue généralement lorsque la teneur en métal augmente, en partie parce que la proportion de tubes multi-feuillets augmente par rapport à celle des tubes monofeuillets, et en partie du fait de la quantité plus importante d'espèces non tubulaires de faible surface spécifique.

Ces résultats indiquent qu'une fois encore il faut trouver un compromis entre la quantité de NTC et leur qualité. Ce compromis semble se situer à la composition M(20), soit pour une teneur massique en métal de transition voisine de 10%*m*. Parmi les trois métaux testés, le cobalt apparaît comme étant le catalyseur qui donne les meilleurs résultats, tant en matière de quantité que de qualité des NTC. Le fer conduit à des quantités de NTC plus importantes que le nickel, mais la qualité est nettement diminuée du fait de la formation du carbure Fe₃C qui retient une partie du carbone sous une forme non tubulaire.

Les particules actives pour la formation des NTC sont probablement composées d'un alliage métal-carbone, mais il semble que l'apparition de carbures - dans le cas du fer uniquement - soit plutôt un signe d'empoisonnement, contrairement aux hypothèses avancées par Ivanov et al. [84]. Dans le cas du fer, la formation de carbures (dont Fe₃C, révélé par diffraction des rayons X) piège une partie du carbone et ne peut qu'entraîner une diminution de $\Delta S/C_n$. De plus, les grosses particules de fer (environ 20 nm de diamètre) qui se forment en grande quantité lors de la réduction seraient inactives pour la formation de NTC et sont simplement encapsulées dans des couches de graphène ou carburées.

Etant donné que la distribution de taille des particules métalliques est tout à fait semblable pour les composites Co- et Ni-MgAl₂O₄ (obtenus par réduction sous H₂ des mêmes lots de solutions solides précurseurs), les différences observées en matière de synthèse des NTC reflètent un effet intrinsèque des phénomènes chimiques liés à la nature des métaux.

IV.2.3 - Conclusion

Des NTC ont été synthétisés *in situ* au sein de poudres nanocomposites NTC-M-MgAl₂O₄ par réduction à 1070°C à l'aide d'un mélange H₂-CH₄ contenant 18% mol. de CH₄ de solutions solides Mg_{1-x}M_xAl₂O₄ (M = Fe, Co ou Ni avec x = 0,1, 0,2, 0,3 ou 0,4). Dans le cas du fer, la formation de particules de cémentite est observée en plus de celle des particules de α-Fe. L'observation au microscope électronique révèle que les grains de composite M-MgAl₂O₄ sont uniformément recouverts de faisceaux de NTC de plusieurs dizaines de μm de long, formant un véritable réseau en toile d'araignée. La plupart des NTC sont monofeuillets, avec un diamètre voisin de 4 nm ; ils semblent très flexibles. Un peu de carbone amorphe est présent à la surface de certains tubes. Seules les plus petites particules métalliques dont le diamètre est inférieur à 5 nm semblent être à l'origine de la formation des NTC.

La caractérisation macroscopique des poudres composites NTC-M-MgAl₂O₄ permet de comparer l'effet de la nature et de la teneur en métal de transition dans les poudres. Cette étude montre clairement que l'augmentation de la teneur en catalyseur permet d'obtenir des quantités plus importantes de NTC jusqu'à une composition limite Mg_{0,7}M_{0,3}Al₂O₄ de la solution solide de départ, mais que la qualité du carbone en pâtit. La composition Mg_{0,8}M_{0,2}Al₂O₄ de la solution solide représente un bon compromis entre quantité et qualité, quelle que soit la nature du métal de transition. Le tableau IV.2 présente le classement des performances des métaux testés, en fonction des différentes caractéristiques macroscopiques.

Tableau IV.2 : Comparaison des performances de Fe, Co et Ni en fonction des différentes caractéristiques macroscopiques.

Cn (%m)	Fe ^(*) > Co > Ni
ΔS (m ² /g)	Co > Fe > Ni
ΔS/Cn (m ² /g)	Co > Ni > Fe

(*) Sauf pour les très faibles teneurs en métal, inférieures à 6% m.

Le cobalt donne les meilleurs résultats, tant en matière de quantité que de qualité. Dans le cas du fer, la qualité du carbone est nettement altérée par la formation du carbure Fe_3C . Les différences observées entre les composites contenant du Co et du Ni fait ressortir l'importance de la nature chimique du catalyseur.

La comparaison (Tableau IV.3) des poudres composites NTC-Fe(20)- MgAl_2O_4 et NTC-Fe(10)- Al_2O_3 permet d'observer l'effet de la matrice sur les caractéristiques macroscopiques des poudres. En effet, ces poudres ont toutes deux une teneur en fer voisine de 10 %m et sont obtenues dans des conditions de réduction identiques (R1070, 18% mol. de CH_4).

Tableau IV.3 : Effet de la matrice sur les caractéristiques macroscopiques des poudres composites contenant du fer

Matrice	Cn (%m)	Sr (m^2/g)	$S_{\text{t}0}$ (m^2/g)	ΔS (m^2/g)	$\Delta S/\text{Cn}$ (m^2/g)
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	$8,5 \pm 0,2$	21,8	6,9	$14,9 \pm 1,0$	177 ± 12
MgAl_2O_4	$5,8 \pm 0,1$	18,2	10,5	$7,7 \pm 0,9$	133 ± 15

Dans le cadre de la matrice $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, Laurent et al. [127] ont montré que ΔS correspond bien à la quantité de NTC. Cependant lorsque la surface spécifique de la solution solide précurseur est importante, comme c'est le cas pour les solutions solides à matrice MgAl_2O_4 , un frittage des grains de matrice au cours de l'oxydation à 900°C sous air (en vue de la mesure de $S_{\text{t}0}$) peut augmenter ΔS et ainsi conduire à surestimer la quantité de NTC. Ceci impose de prendre des précautions lors de la comparaison de poudres composites de matrices différentes.

Cependant, il est clair que la poudre à matrice $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ contient une quantité de NTC plus importante et de meilleure qualité que la poudre à matrice MgAl_2O_4 . En matière de quantité, cette conclusion est d'ailleurs confirmée par la microscopie électronique. L'observation au MEB permet en effet de constater que la poudre à matrice alumine contient plus de NTC que son homologue à matrice spinelle.

Il est toutefois délicat de confirmer les conclusions en matière de qualité entre ces deux matrices, si ce n'est que l'observation au MET révèle très peu de carbone amorphe dans la poudre à matrice spinelle, alors qu'elle n'en montre que des traces pour la poudre à matrice alumine.

IV.3 - Poudres composites NTC- $M_{1-x}M'_x$ - $MgAl_2O_4$ (M, M' = Fe, Co ou Ni)

L'étude réalisée sur les poudres composites NTC-M- $MgAl_2O_4$ a mis en évidence que la composition optimale de la solution solide initiale est $Mg_{0,8}M_{0,2}Al_2O_4$. Nous avons souhaité étudier l'influence de l'effet d'alliage entre Fe, Co et Ni en réalisant les alliages binaires de compositions différentes $M_{1-x}M'_x$ avec $x = 0,25, 0,5$ et $0,75$ et en comparant les résultats obtenus avec ceux des composites faisant intervenir les métaux non alliés. Les solutions solides $Mg_{0,8}M_{0,2-y}M'_yAl_2O_4$ ($0 \leq y \leq 0,2$) sont préparées par combustion. Un broyage par attrition est réalisé à l'aide de billes en $\alpha-Al_2O_3$ dans du matériel en nylon, nécessitant une calcination sous air (30 min à $500^\circ C$) ultérieure destinée à éliminer la contamination due à l'usure du polymère ; la surface spécifique des poudres broyées est comprise entre 15 et 22 m^2/g , sans corrélation avec la nature de l'alliage.

Pour simplifier les notations, les composites NTC- $M_{1-x}M'_x$ - $MgAl_2O_4$ seront nommés par la composition de l'alliage, sous la forme $M_{1-x}M'_x$.

IV.3.1 - Analyses radiocristallographiques

L'analyse par diffraction des rayons X des différentes poudres composites met en évidence la présence des pics du métal ou de l'alliage métallique. En ce qui concerne les composites contenant du fer, les pics de la cémentite Fe_3C ne sont jamais détectés. γ -Fe et / ou un alliage γ -Fe-C ne sont pas détectables aux rayons X du fait de la superposition de leurs pics avec ceux de la matrice spinelle.

Le traitement sous H_2-CH_4 des solutions solides $Mg_{0,8}M_{0,2-y}M'_yAl_2O_4$ permet de réduire les ions des métaux de transition à l'état métallique, mais aussi de former des alliages binaires, si les ions de deux métaux différents sont présents simultanément [119].

IV.3.2 - Caractérisations macroscopiques

Le tableau IV.4 rassemble les caractéristiques macroscopiques des poudres composites $M_{1-x}M'_x$ préparées.

Tableau IV.4 : Caractéristiques macroscopiques des différentes poudres composites $NTC-M_{1-x}M'_x-MgAl_2O_4$ ($x = 0 ; 0,25 ; 0,5 ; 0,75 ; 1$).

Composite	Cn (%m)	Sr (m ² /g)	S _{to} (m ² /g)	ΔS (m ² /g)	ΔS/Cn (m ² /g)
Fe	5,81 ± 0,12	18,2	10,5	7,7 ± 0,9	133 ± 15
Fe _{0,75} Co _{0,25}	7,1 ± 0,14	25,1	10,1	14,9 ± 1,1	210 ± 15
Fe _{0,50} Co _{0,50}	6,99 ± 0,14	31,7	11,8	19,9 ± 1,3	284 ± 19
Fe _{0,25} Co _{0,75}	5,61 ± 0,11	25,3	10,4	14,9 ± 1,1	265 ± 19
Co	3,77 ± 0,08	23,3	10,5	12,8 ± 1,0	338 ± 27
Fe	5,81 ± 0,12	18,2	10,5	7,7 ± 0,9	133 ± 15
Fe _{0,75} Ni _{0,25}	5,12 ± 0,10	20,0	10,1	10,0 ± 0,9	195 ± 18
Fe _{0,50} Ni _{0,50}	4,07 ± 0,08	19,6	10,2	9,4 ± 0,9	231 ± 22
Fe _{0,25} Ni _{0,75}	2,58 ± 0,05	15,2	8,8	6,4 ± 0,7	249 ± 28
Ni	1,97 ± 0,04	13,5	9,2	4,3 ± 0,7	220 ± 35
Co	3,77 ± 0,08	23,3	10,5	12,8 ± 1,0	338 ± 27
Co _{0,75} Ni _{0,25}	2,39 ± 0,05	19,1	11,3	7,9 ± 0,9	328 ± 38
Co _{0,50} Ni _{0,50}	1,75 ± 0,04	13,2	8,7	4,5 ± 0,7	258 ± 38
Co _{0,25} Ni _{0,75}	2,00 ± 0,04	15,7	8,9	6,7 ± 0,7	337 ± 37
Ni	1,97 ± 0,04	13,5	9,2	4,3 ± 0,7	220 ± 35

La variation de la teneur en carbone [Fig. IV.12 (a)] dans les poudres composites est très différente selon la nature de l'alliage.

L'alliage Fe-Co est le seul dont la courbe $Cn = f(x)$ [Fig. IV.12 (a)] présente un maximum (pour x compris entre 0,25 et 0,5), les autres courbes ayant une allure décroissante continue avec un ralentissement de la diminution quand la teneur en Ni augmente (très marqué pour le composite Co-Ni, pour lequel la teneur en carbone stagne dès que $x \geq 0,5$).

La variation de ΔS est reportée en fonction de la composition des alliages sur la figure IV.12 (b).

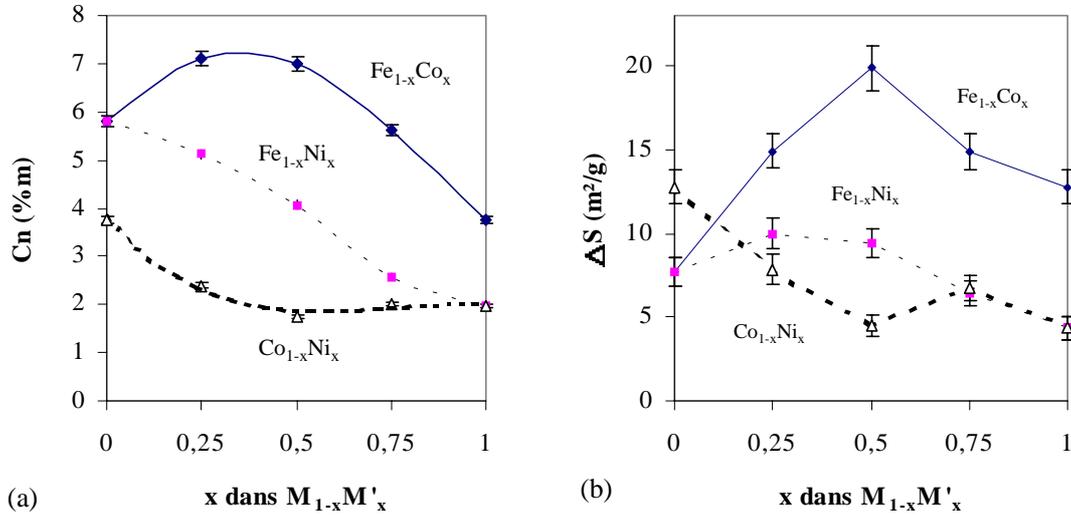


Figure IV.12 : Variations de la teneur en carbone (a) et de la quantité de NTC (b) avec la composition des alliages $M_{1-x}M'_x$ dans les poudres composites NTC-MM'- $MgAl_2O_4$.

Les composites faisant intervenir des alliages contiennent généralement plus de NTC que les composites contenant les métaux non alliés correspondants, et les valeurs les plus importantes sont obtenues avec les alliages Fe-Co.

Les variations de la qualité globale du carbone, $\Delta S/Cn$, sont reportées sur la figure IV.13 en fonction de la composition de l'alliage métallique contenu dans les poudres composites.

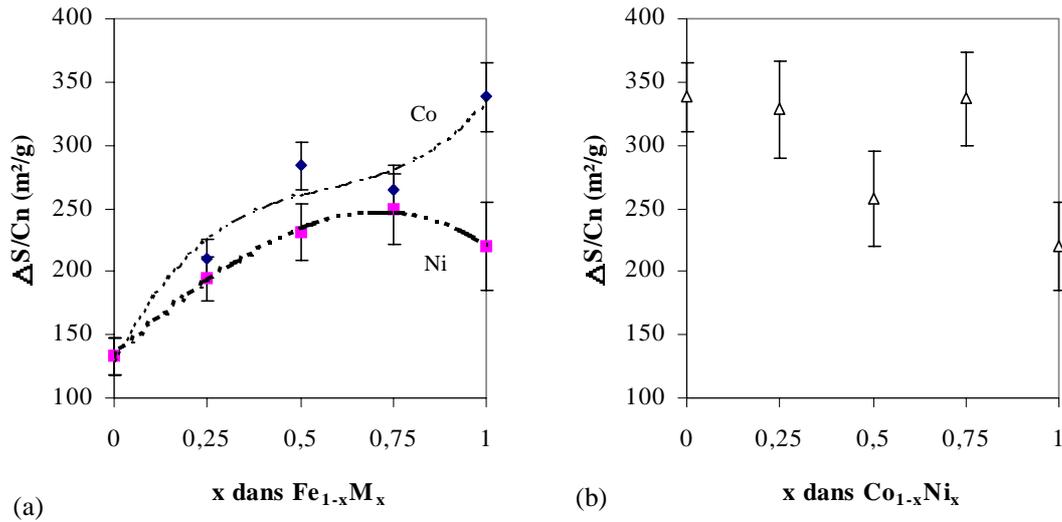


Figure IV.13 : Evolution de la qualité du carbone en fonction de la composition des alliages $M_{1-x}M'_x$ dans les poudres composites NTC-MM'-MgAl₂O₄. Les lignes tiretées ne sont destinées qu'à guider les yeux dans la lecture des figures.

Une augmentation progressive de $\Delta S/Cn$ est observée pour les composites Fe-Co [Fig. IV.13 (a)], ainsi que pour les alliages Fe-Ni, du moins jusqu'à la composition équimolaire. Au-delà, la valeur de $\Delta S/Cn$ peut être considérée comme constante du fait de l'incertitude sur les mesures. Dans le cas des alliages Co-Ni [Fig. IV.13 (b)], $\Delta S/Cn$ semblerait diminuer globalement avec l'augmentation de la teneur en nickel, mais la valeur importante relevée pour $x = 0,75$ ne permet pas d'affirmer clairement cette tendance. Cependant, $\Delta S/Cn$ est toujours plus important avec les alliages Ni-Co qu'avec le nickel seul.

Les valeurs de $\Delta S/Cn$ pour les composites faisant intervenir des alliages sont généralement comprises entre 195 m^2/g et 338 m^2/g , les valeurs les plus importantes correspondant à celles obtenues avec les composites NTC-Co-MgAl₂O₄, contenant des particules de Co non allié. Nos résultats permettent de conclure que le Co est à l'origine de l'augmentation de la qualité du carbone dans les composites faisant intervenir ce métal en alliage avec le Fe ou le Ni.

IV.3.3 - Microscopie électronique

La figure IV.14 regroupe différentes images de MEB obtenues au cours de l'observation des poudres composites $Fe_{0,5}Co_{0,5}$ et $Fe_{0,5}Ni_{0,5}$.

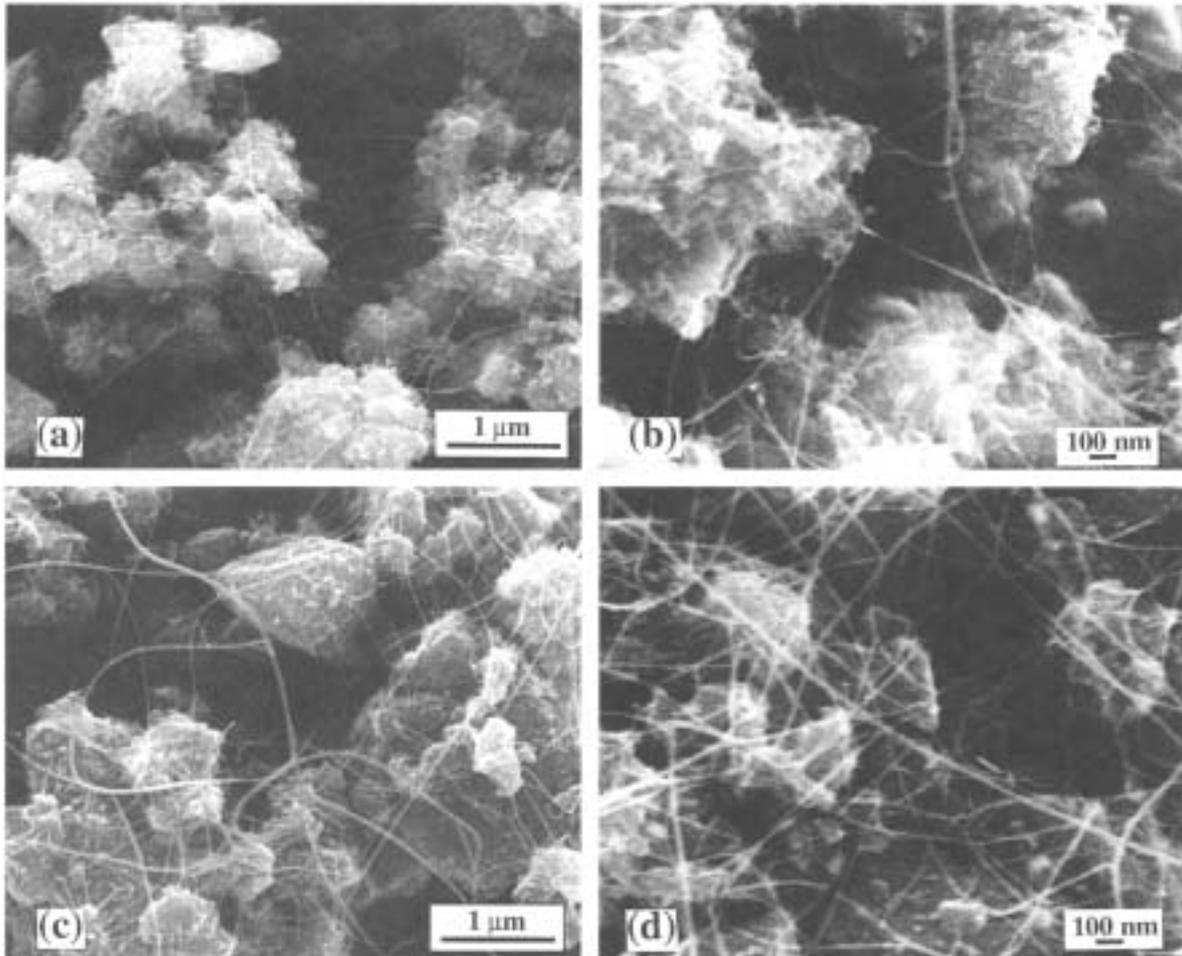


Figure IV.14 : Images de MEB des composites (a, b) : $Fe_{0,5}Co_{0,5}$; (c, d) : $Fe_{0,5}Ni_{0,5}$.

De nombreux faisceaux de NTC peuvent être observés, dont le diamètre varie généralement avec la composition de l'alliage. Le diamètre des faisceaux est compris entre 20 et 50 nm pour le composite $Fe_{0,5}Ni_{0,5}$ [Fig. IV.14 (c, d)] et entre 10 et 20 nm pour le composite $Co_{0,5}Ni_{0,5}$. Les filaments de carbone qui se détachent des faisceaux ont généralement moins de 5 nm de diamètre.

Les images du composite $Fe_{0,5}Co_{0,5}$ [Fig. IV.14 (a, b)] révèlent beaucoup moins de NTC et les faisceaux sont de diamètres bien plus petits (< 10 nm).

Le MEB ne permet pas de mettre en évidence les tubes monofeuillets du fait du manque de résolution, mais l'observation au MET de cette poudre (Fig. IV.15) permet d'observer ces tubes, aussi bien isolés qu'en faisceaux.

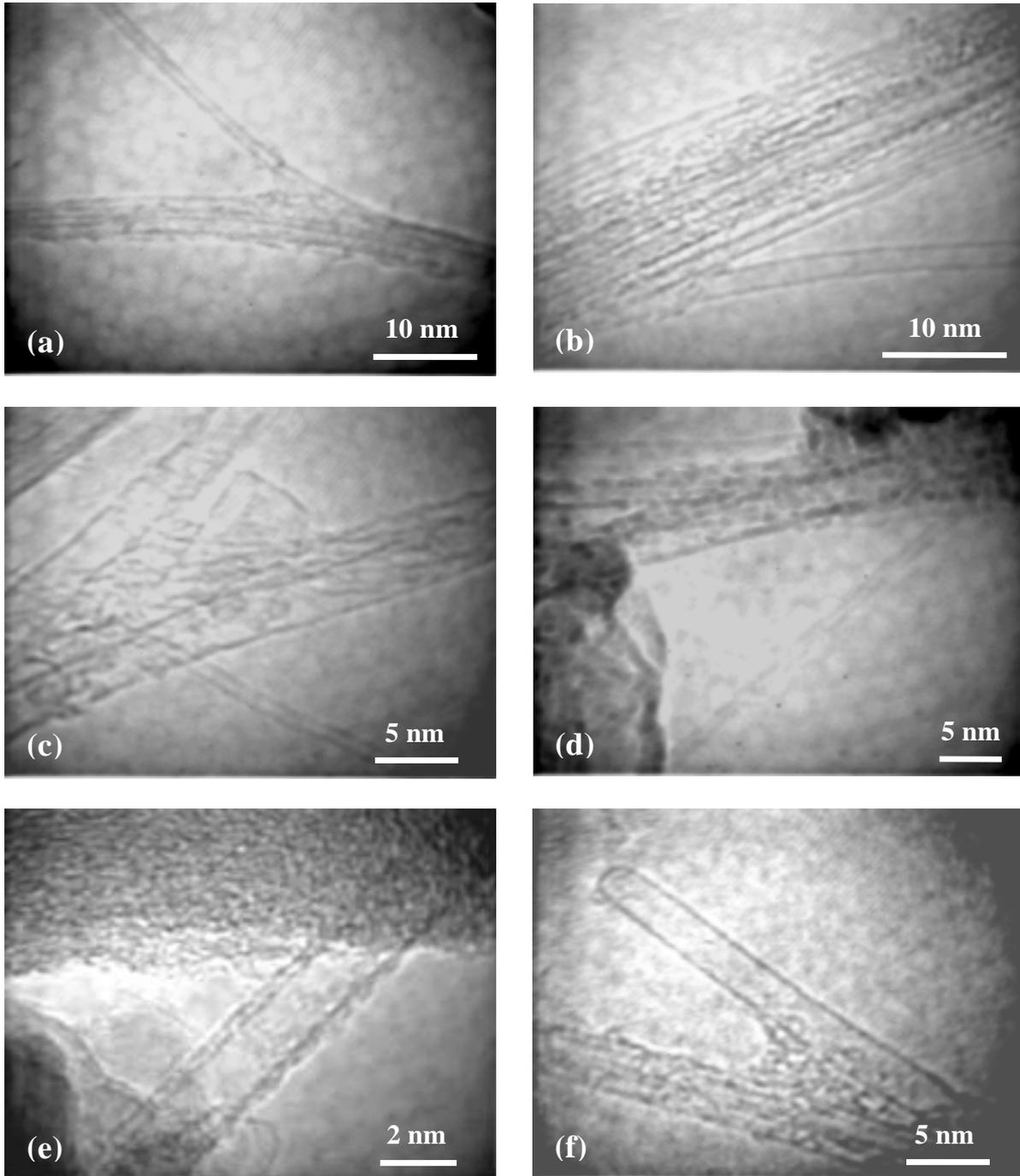


Figure IV.15 : Images de MET du composite $Fe_{0,5}Co_{0,5}$.

Le composite $\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}$ est celui qui comporte la plus grande proportion de NTC monofeuillets. La figure IV.15 (a) présente un tube monofeuillet de 1,1 nm de diamètre qui quitte un faisceau d'environ 4 nm de diamètre. Le dépôt de carbone amorphe visible sur le faisceau résulte de la dégradation des NTC sous le faisceau électronique du MET. Le faisceau le plus large observé [Fig. IV.15 (b)] a un diamètre de l'ordre de 14 nm. Un tube bi-feuillets s'en échappe (2 nm de diamètre), en bas de l'image. L'image (c) de la figure IV.15 montre le tube monofeuillet le plus fin que nous avons pu observer (diamètre de 0,8 nm). Il se superpose en partie avec deux autres tubes monofeuillets, plus larges, dont les parois ont été dégradées par le faisceau d'électrons.

Un autre tube monofeuillet, rectiligne, peut être observé sur la figure IV.15 (d). Il a un diamètre de 0,85 nm et est entouré d'autres tubes monofeuillets de diamètres plus importants (1,6 et 2,8 nm). Un tube bi-feuillets est présenté sur la figure IV.15 (e). Il est intéressant de noter que la majeure partie des tubes qui sont ainsi observés isolés (c'est à dire non superposés à d'autres objets, ce qui permet de déterminer sans erreur leur diamètre et leur nombre de parois) sont monofeuillets, avec un diamètre compris entre 0,8 et 5 nm. Les tubes multi-feuillets qui sont observés sont généralement bi-feuillets et leur diamètre ne dépasse pas 10 nm. Des tubes à 3, 4 ou 5 feuillets sont très rarement observés.

La figure IV.15 (f) présente un tube monofeuillet de 2,5 nm de diamètre dont l'extrémité est fermée et présente une forme hémisphérique. Aucune particule catalytique n'est observée à cette extrémité.

IV.3.4 - Conclusions

La réduction de solutions solides $\text{Mg}_{0,8}\text{M}_{0,2-y}\text{M}'_y\text{Al}_2\text{O}_4$ à l'aide d'un mélange $\text{H}_2\text{-CH}_4$ contenant 18% mol. de CH_4 à la température de 1070°C permet de synthétiser des poudres composites NTC- $\text{M}_{1-x}\text{M}'_x\text{-MgAl}_2\text{O}_4$ (M, M' = Fe, Co, Ni). La présence de cobalt en alliage avec le fer semble empêcher la formation de cémentite, observée dans les composites NTC-Fe- MgAl_2O_4 [161].

La quantité de NTC maximale est obtenue avec l'alliage Fe-Co équimolaire, qui permet une amélioration de plus de 50% par rapport au Co non allié, sans baisse importante de la qualité (seulement 20% de moins). La carburation du fer n'a pas lieu lorsque celui-ci est allié au cobalt. Ces observations sont en bon accord avec les travaux d'Audier [162], qui a montré un effet protecteur du cobalt vis à vis de la carburation du fer (effet maximal pour

l'alliage Fe-Co 50/50 en masse). La présence de carbure est en effet à l'origine d'une diminution de la quantité des NTC et de la qualité du carbone puisque le carbone piégé dans le carbure n'intervient pas dans ΔS . Cet alliage représente le meilleur compromis en matière de quantité de NTC et de qualité globale du carbone dans la poudre composite.

IV.4 Conclusion

Nous avons montré qu'il est possible de synthétiser des composites NTC-M-MgAl₂O₄ par réduction de solutions solides Mg_{1-x}M_xAl₂O₄ ($0 < x \leq 0,4$) ou Mg_{0,8}M_{0,2-y}M'_yAl₂O₄ (M, M' = Fe, Co ou Ni).

En matière de quantité de NTC et de qualité du carbone dans les poudres composites contenant des métaux non alliés, les meilleurs résultats sont obtenus pour $x = 0,2$. Le cobalt est le métal le plus performant et permet d'atteindre une très bonne qualité ($\Delta S/C_n = 350 \text{ m}^2/\text{g}$) pour le composite NTC-Co(10)-MgAl₂O₄.

Pour une teneur massique en fer équivalente (environ 10%*m*), la poudre à matrice MgAl₂O₄ contient une quantité de NTC moins importante et de moins bonne qualité que la poudre à matrice α -Al₂O₃.

En ce qui concerne les composites faisant intervenir des alliages, l'ajout de cobalt au fer ou au nickel améliore leurs performances pour la synthèse des NTC. Les résultats sont intermédiaires entre ceux obtenus avec chacun des métaux pris séparément.

Dans le cas des alliages Fe-Co, nous obtenons une quantité maximale de NTC pour la composition équimolaire, la qualité du carbone étant un peu plus faible que dans le cas du cobalt non allié. En effet, la carburation du fer n'a pas lieu lorsque celui-ci est allié au cobalt, l'effet protecteur étant maximal pour cette composition [162]. Les NTC sont majoritairement monofeuillets et leur diamètre est compris entre 0,8 et 5 nm. Les NTC multi-feuillets observés ont un diamètre inférieur à 10 nm.

Chapitre V

POUDRES NANOCOMPOSITES A MATRICE MgO

-

EXTRACTION ET PURIFICATION DES NANOTUBES DE CARBONE

V.1 - Introduction

Nous nous intéresserons dans ce chapitre à la synthèse de poudres composites NTC-M-MgO obtenues par réduction sous H_2-CH_4 de solutions solides d'oxydes de composition $Mg_{1-x}M_xO$. S'agissant de préparer des NTC isolés, le choix d'une matrice oxyde facile à éliminer nous a orienté vers MgO. En effet, un simple lavage de la poudre composite par HCl est suffisant pour extraire les NTC. Il faut signaler que Chen et al. [164] se sont intéressés, en parallèle avec nos travaux, à la synthèse de NTC par décomposition catalytique de CH_4 ou CO sur une poudre Ni-MgO obtenue préalablement par réduction sous H_2 d'une solution solide $Mg_{0,6}Ni_{0,4}O$. Le produit qu'ils ont obtenu a été lavé dans une solution diluée de HNO_3 afin d'éliminer le catalyseur et son support. Les NTC qui ont été obtenus par ces auteurs sont des tubes multi-feuillets épais et de grand diamètre (compris entre 15 et 20 nm).

Le tableau V.1 reporte la liste des composites préparés, ainsi que le pourcentage de substitution du métal par rapport au magnésium dans la solution solide de départ et le pourcentage massique du métal dans le composite NTC-M-MgO.

Tableau V.1 : Composition des solutions solides d'oxydes et pourcentage de substitution du métal par rapport au magnésium. Les composites sont notés sous la forme NTC-M (% de substitution dans la solution solide)-MgO. La dernière colonne donne la teneur massique en métal dans le composite.

Métal	Précurseur	% subst. / Mg	Composite	%m
Co	$Mg_{0,975}Co_{0,025}O$	2,5	NTC-Co(2,5)-MgO	3,58
	$Mg_{0,95}Co_{0,05}O$	5	NTC-Co(5)-MgO	7,01
	$Mg_{0,925}Co_{0,075}O$	7,5	NTC-Co(7,5)-MgO	10,3
	$Mg_{0,9}Co_{0,1}O$	10	NTC-Co(10)-MgO	13,47
	$Mg_{0,85}Co_{0,15}O$	15	NTC-Co(15)-MgO	19,43
	$Mg_{0,8}Co_{0,2}O$	20	NTC-Co(20)-MgO	24,96
	$Mg_{0,7}Co_{0,3}O$	30	NTC-Co(30)-MgO	34,88
	$Mg_{0,6}Co_{0,4}O$	40	NTC-Co(40)-MgO	43,53
Fe	$Mg_{0,9}Fe_{0,1}O$	10	NTC-Fe(10)-MgO	12,85
Fe-Co	$Mg_{0,9}Fe_{0,05}Co_{0,05}O$	5 & 5	NTC-Fe(5),Co(5)-MgO	Fe : 6,40 ; Co : 6,76
Ni	$Mg_{0,9}Ni_{0,1}O$	10	NTC-Ni(10)-MgO	13,42

Les résultats obtenus dans le chapitre précédent avec les composites à matrice MgAl_2O_4 [161, 163] ont orienté notre choix du catalyseur vers le cobalt. Dans un premier temps, nous avons étudié l'influence de la teneur en cobalt dans les solutions solides $\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ sur les caractéristiques macroscopiques des poudres composites NTC-Co-MgO. Nous nous sommes aussi intéressés à des poudres composites faisant intervenir du fer, un alliage Fe-Co équimolaire et du nickel.

Nous avons ensuite cherché à préparer des NTC isolés en éliminant la matrice oxyde et le catalyseur métallique. Enfin, nous avons étudié divers moyens permettant d'augmenter la pureté des NTC préparés, notamment en éliminant le plus possible de catalyseur métallique (qui représente l'impureté principale).

V.2 - Poudres composites NTC-Co-MgO

V.2.1 - Introduction

Nous nous sommes intéressés dans un premier temps à la préparation et à la caractérisation des solutions solides $\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ par combustion, ainsi qu'à l'effet d'un broyage par attrition de ces poudres.

Les composites NTC-Co-MgO correspondants ont ensuite été préparés par réduction sous $\text{H}_2\text{-CH}_4$ et leurs caractéristiques macroscopiques ont été comparées.

V.2.1.1 - Préparation des solutions solides $\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ par combustion

La quantité d'eau servant à la dissolution des nitrates, ainsi que la température de chauffage du four sont les deux paramètres de la synthèse dont l'influence a été étudiée.

Quantité d'eau

Une série d'expériences a montré que la quantité d'eau utilisée pour dissoudre les réactifs (nitrates et urée) n'a aucune influence ni sur la composition ni sur la surface spécifique de la solution solide obtenue (celle-ci étant en moyenne égale à $20 \text{ m}^2/\text{g}$).

Il est d'ailleurs possible de travailler sans ajout d'eau et de dissoudre les réactifs dans leur eau de cristallisation, libérée lors de leur chauffage au bain-marie. L'augmentation de la quantité d'eau fait simplement augmenter la durée de l'étape de combustion, proportionnellement au volume d'eau excédentaire qu'il est nécessaire d'évaporer. Pour des raisons pratiques (commodité de préparation des solutions, gain de temps pour la dissolution et homogénéité de la solution), une quantité de 10 ml d'eau distillée a été systématiquement employée. Ceci correspond à la quantité d'eau nécessaire pour obtenir une solution proche de la saturation à *température ambiante*.

Température d'allumage

En ce qui concerne la température d'allumage de la combustion, des essais réalisés entre 400°C et 700°C indiquent que l'augmentation de celle-ci joue essentiellement sur la durée de l'opération, qui diminue lorsque la température augmente (le processus est plus de deux fois plus rapide à 650°C qu'à 450°C).

L'augmentation de température d'allumage favorise aussi la croissance des cristallites, mise en évidence par diffraction des rayons X grâce à l'affinement des pics de diffraction de la solution solide (tableau V.2).

Tableau V.2 : Variation de la largeur à mi-hauteur du pic (200) de MgO, notée ω , en fonction de la température d'allumage de la combustion.

Température d'allumage (°C)	ω (2 θ)
450	0,629
500	0,602
550	0,525
600	0,521
650	0,47

Elle permet encore de limiter la démixtion de l'oxyde CoO, dont l'oxydation sous air conduit ensuite à la formation de l'oxyde Co₃O₄, et donc d'obtenir des poudres d'oxydes plus homogènes ; pour des températures inférieures ou égales à 600°C, le produit obtenu présente, pour un même lot, des zones de couleurs différentes (zones claires et zones plus sombres).

L'analyse élémentaire (Mg, Co) montre que les zones claires sont sous-stœchiométriques en cobalt, alors que les zones sombres ont la composition souhaitée. Les zones claires correspondent au point d'allumage du mélange.

La surface spécifique du produit de combustion brut diminue lorsque la température augmente et peut varier entre 50 m²/g à 500°C et 9 m²/g à 700°C. La méthode de combustion ne permet pas de contrôler précisément la surface spécifique des produits. En effet, pour des conditions expérimentales identiques, la surface spécifique des produits de combustion peut varier entre 11 et 37 m²/g, la moyenne se situant aux environs de 20 m²/g.

En conséquence, la température d'allumage a été fixée à 650°C, ce qui permet d'obtenir en quelques minutes des produits homogènes avec un rendement compris entre 80% et 95%. Nous observons que la durée de la réaction de combustion diminue avec la teneur en cobalt dans la solution solide préparée.

V.2.1.2- Caractérisation des solutions solides

V.2.1.2.1 - Analyses élémentaires

Les différentes solutions solides Mg_{1-x}Co_xO synthétisées sont répertoriées dans le tableau V.3. Les résultats de l'analyse chimique des teneurs en Mg et Co permettent de vérifier que les poudres d'oxydes préparées sont très proches de la stœchiométrie attendue. Nous constatons pour la majorité des produits un léger déficit en cobalt (quelques %), la seule exception étant mesurée pour la composition $x = 0,3$.

Tableau V.3 : La première colonne contient les valeurs attendues de x Co, la fraction de Co en substitution du Mg dans le mélange. Le rapport des pourcentages massiques mesurés pour Co et Mg (colonne 3) permet de remonter à la fraction de cobalt réelle (colonne 4).

x Co attendu	Mg/Co attendu	Mg/Co mesuré	x Co mesuré	Ecart sur x Co (%)
0,025	16,088	16,632	0,024	- 3,2
0,05	7,338	8,152	0,048	- 3,7
0,075	5,088	5,226	0,073	- 2,4
0,1	3,713	3,850	0,097	- 3,2
0,15	2,338	2,412	0,146	- 2,6
0,2	1,650	1,665	0,199	- 0,7
0,3	0,963	0,944	0,304	+ 1,4
0,4	0,619	0,632	0,395	- 1,2

V.2.1.2.2 - Analyses radiocristallographiques

Le diagramme d'équilibre des phases du binaire MgO-CoO [165, 166] présenté sur la figure V.1 indique que, pour des températures comprises entre 1600°C et 2800°C, le système forme une série de solutions solides continues (entre 1800°C et 2800°C) de type NaCl sur tout le domaine de composition. En revanche, dans le domaine de composition qui nous concerne ($0 < x \leq 0,4$), il peut y avoir (pour des températures inférieures à 800°C et sous une atmosphère) démixtion et formation de spinelle à côté d'un protoxyde (Fig. V.1 b), correspondant *a priori* respectivement à Co_3O_4 et $\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$.

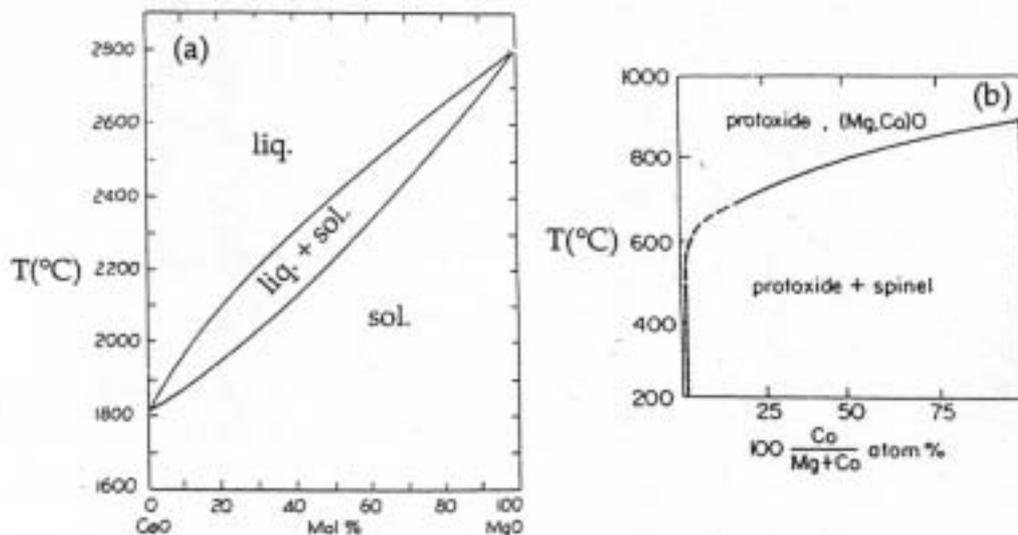


Figure V.1 : Diagrammes d'équilibre du système MgO-CoO. (a) Domaine de température 1600°C - 2800°C [165], (b) domaine de température 200°C - 1000°C [166].

Données pour une pression de une atmosphère.

L'analyse des diagrammes de diffraction des rayons X réalisés pour chaque composition (Fig. V.2) permettent effectivement de mettre en évidence la présence de Co_3O_4 pour $x \geq 0,15$.

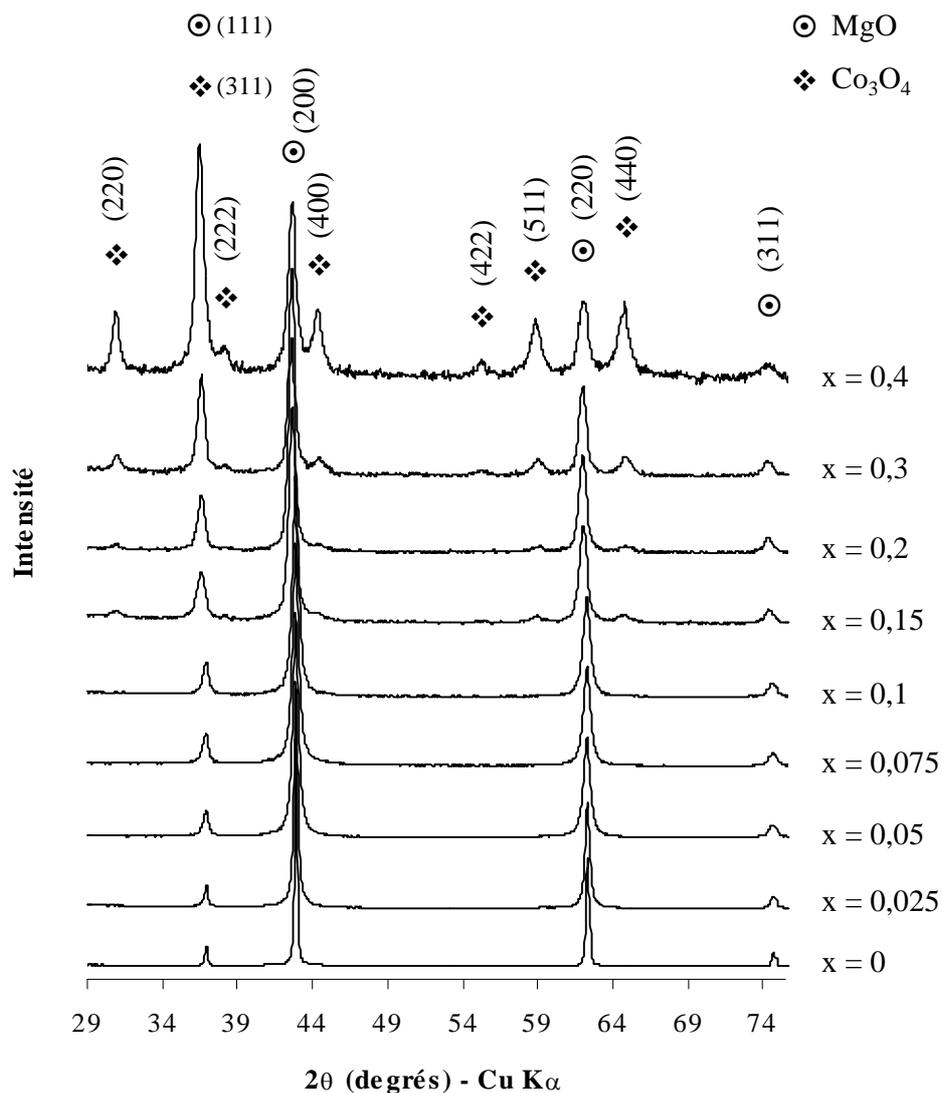


Figure V.2 : Diagrammes de diffraction des rayons X des produits de combustion $Mg_{1-x}Co_xO$.

Pour Co_3O_4 , le pic (311) est le pic le plus intense. Il se superpose au pic (111) de la solution solide $Mg_{1-x}Co_xO$ et il est donc difficile de déterminer exactement à partir de quelle teneur la démixtion se produit et peut être détectée aux rayons X. De plus, la dissolution de CoO dans MgO provoque une augmentation de l'intensité du pic (111) de la solution solide. Afin de lever l'indétermination sur la quantité de cobalt présente en solution solide, un étalonnage a été réalisé à partir de mélanges de MgO et de Co_3O_4 dans des proportions connues.

Dans un souci de clarté, les proportions de cobalt dans les mélanges sont indiquées en fraction cationique, ce qui peut être comparé directement au taux de substitution du Mg par le cobalt dans les solutions solides. La figure V.3 regroupe les diagrammes de diffraction des rayons X des différents étalons préparés.

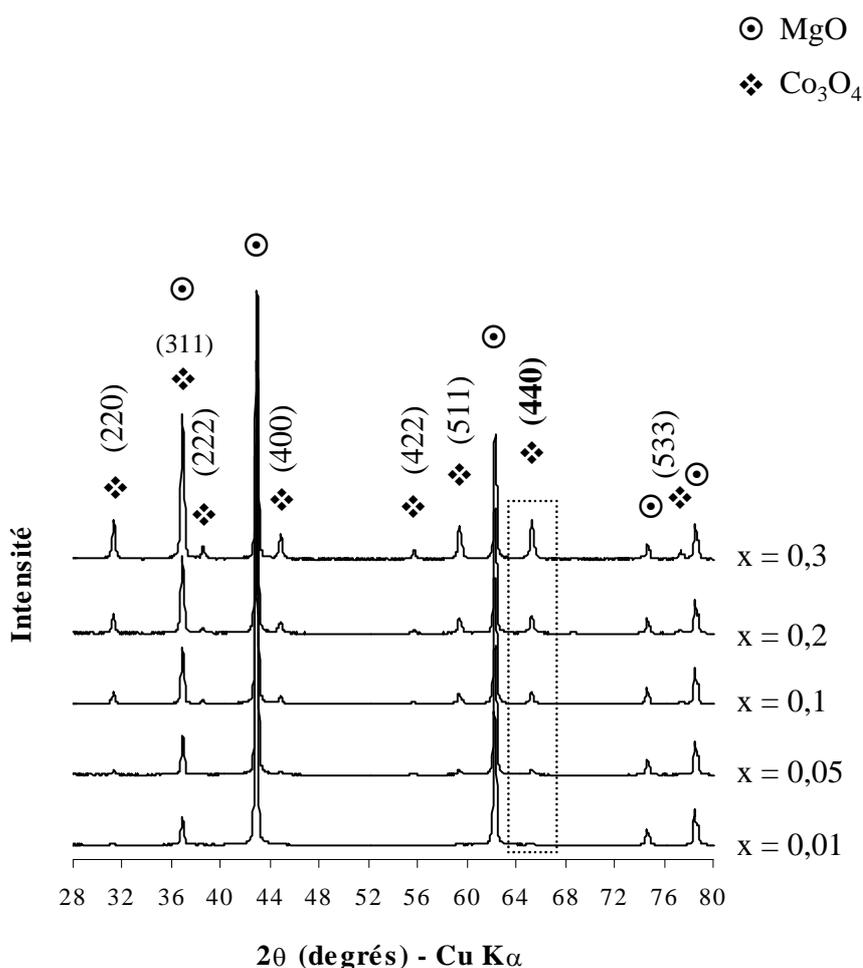


Figure V.3 : Diagrammes de diffraction des rayons X des mélanges étalons MgO-Co₃O₄.

Le pic de diffraction (440) de Co₃O₄ a une intensité relative théorique de 45% du pic principal de l'oxyde. Sur nos diagrammes, il n'est superposé à aucun autre pic et peut donc être utilisé pour réaliser la droite d'étalonnage représentant l'augmentation de l'intensité du pic (440) de Co₃O₄ en fonction de la teneur en cobalt. L'équation de la droite d'étalonnage expérimentale (déterminée par régression linéaire) est la suivante : $I(440) = 43,67 x$, avec x la teneur globale en cobalt dans le mélange d'oxydes, exprimée en fraction cationique de cobalt. Le coefficient de corrélation de la régression linéaire est de 0,994.

Le tableau V.4 reporte les valeurs de l'intensité relative du pic (440) de Co₃O₄ par rapport à celle du pic (111) de MgO, ainsi que la fraction de cobalt sous forme de Co₃O₄. La fraction de cobalt en solution solide est obtenue par différence.

Tableau V.4 : Répartition du Co entre la solution solide $Mg_{1-x}Co_xO$ et l'oxyde Co_3O_4 . Les valeurs obtenues pour $x = 0,4$ sont aberrantes.

x Co (théorique)	I(440)/I(111) (%)	x Co dans Co_3O_4	x Co dans $Mg_{1-x}Co_xO$
0,025	0,2	0,00	0,025
0,05	0	0,00	0,050
0,075	0,2	0,00	0,075
0,1	0,1	0,00	0,100
0,15	3,6	0,08	0,070
0,2	3,1	0,07	0,130
0,3	8,9	0,20	0,100
0,4	45	-	-

Pour les compositions contenant jusqu'à 10% cat. de cobalt, nous pouvons considérer que la majeure partie du cobalt est en solution solide. Par contre, à partir de 15% cat., il est évident qu'une partie importante du cobalt se trouve sous forme de Co_3O_4 .

L'évolution du paramètre de maille des solutions solides $Mg_{1-x}Co_xO$ en fonction de la teneur en cobalt est pratiquement nulle pour les solutions solides que nous avons synthétisées et les mesures ne suivent pas la loi de Végard, contrairement à ce que montrent les travaux de Kannan et al. [167]. Le paramètre de maille garde une valeur constante de 0,4214 nm (le paramètre de maille de MgO est de 0,4213 nm et celui de CoO est de 0,4260 nm) quel que soit x compris entre 0,025 et 0,15. Quénard [119] a montré que, pour les solutions solides $Mg_{1-x}M_xAl_2O_4$, la présence d'un gradient de concentration du cation M^{2+} en substitution - les grains étant plus riches en métal en surface qu'à l'intérieur - peut être à l'origine d'une variation du paramètre de maille en surface des grains seulement. Il pourrait en être de même pour les solutions solides que nous avons synthétisées ; l'analyse par diffraction des rayons X étant une méthode volumique, elle ne permet pas de rendre compte de variations de paramètres uniquement en surface des grains. Ceci peut expliquer pourquoi la loi de Végard n'est pas suivie.

L'application de la formule de Scherrer permet aussi de calculer la taille des cristallites dans les poudres d'oxydes. Pour la phase MgO, la taille des cristallites diminue de 100 nm (± 20 nm) pour MgO à 50 nm (± 10 nm) pour $Mg_{0,975}Co_{0,025}O$, puis à environ 25 nm

(± 5 nm) pour les fractions en cobalt $\geq 0,05$. La taille des cristallites de Co_3O_4 dans $\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ reste constante et égale à 15 nm (± 3 nm) quel que soit $x \geq 0,15$. Pour $x < 0,15$, Co_3O_4 n'est pas détecté.

V.2.1.2.3 - Surface spécifique des solution solide $\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$

La surface spécifique augmente avec la teneur en cobalt jusqu'à une valeur de 10% cat. ; au-delà, la surface spécifique reste à peu près constante et sa valeur est voisine de 18 m^2/g (Fig. V.4).

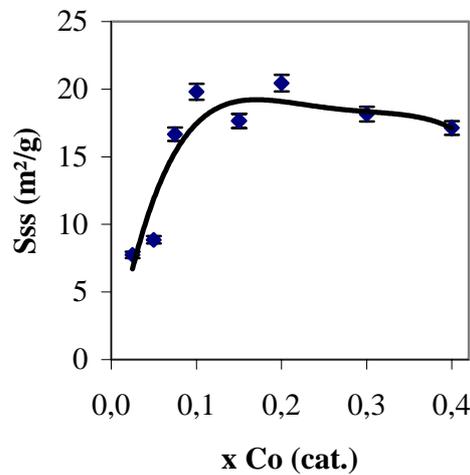


Figure V.4 : Variation de la surface spécifique des solutions solides $\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ en fonction de la teneur en cobalt.

V.2.1.2.4 - Microscopie électronique

Les poudres de solutions solides présentent des grains de forme isotrope. Le diamètre des grains est compris entre 100 nm et 1 μm pour $\text{Mg}_{0,975}\text{Co}_{0,025}\text{O}$ (Fig. V.5a et b). Ces grains sont plus ou moins agglomérés (Fig. V.5c) et leur taille diminue avec l'augmentation de la teneur en cobalt (Fig. V.5d).

Nous avons obtenu une poudre de MgO sphérique par la même méthode. Avec l'introduction du cobalt, et au fur et à mesure que sa teneur augmente, il y a dégradation de la morphologie sphérique.

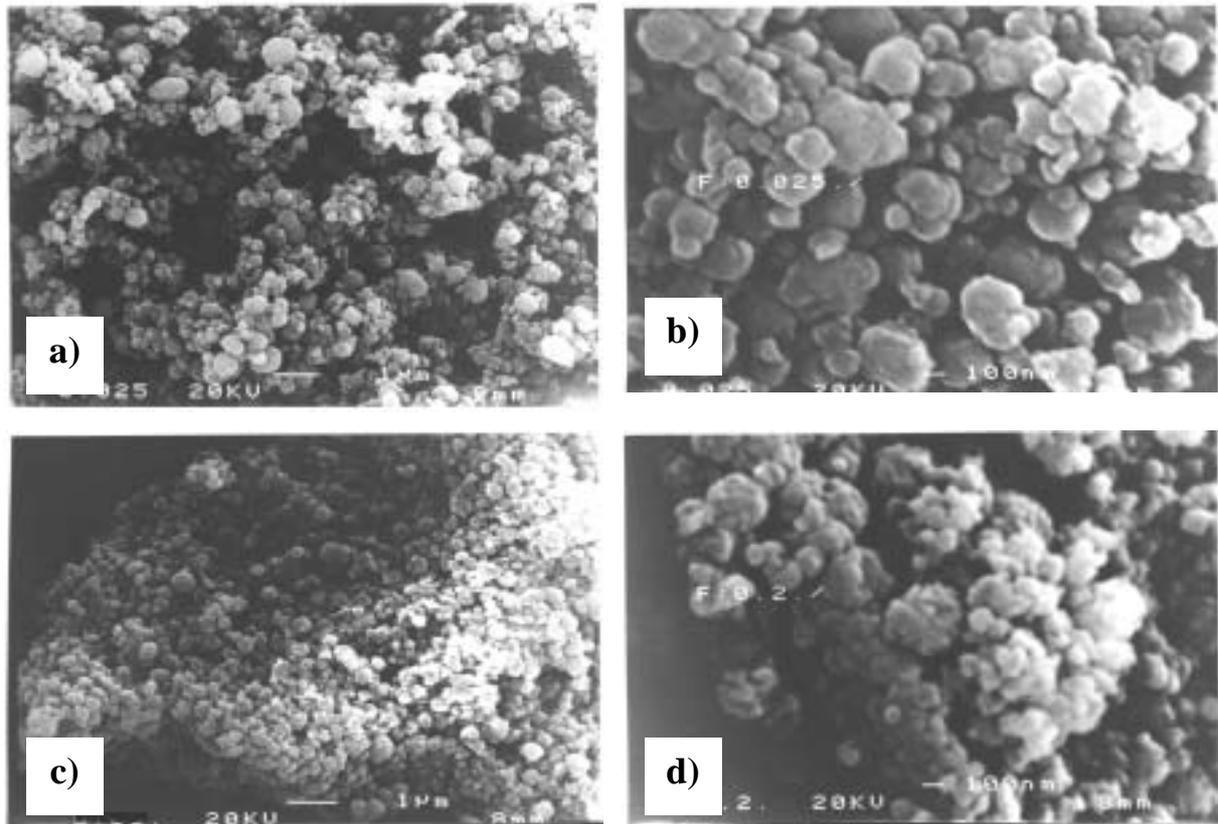


Figure V.5 : Images de MEB des poudres $Mg_{0,975}Co_{0,025}O$ (a et b), $Mg_{0,95}Co_{0,05}O$ (c), $Mg_{0,8}Co_{0,2}O$ (d).

V.2.1.2.5 - Conclusion

Nous avons cherché à préparer des solutions solides de composition $Mg_{1-x}Co_xO$ ($0,025 \leq x \leq 0,4$). Ces solutions solides ont été obtenues jusqu'à $x = 0,1$. Au-delà de cette valeur une partie importante du cobalt n'est plus en solution solide, mais sous forme de Co_3O_4 et la poudre obtenue est donc un mélange de solution solide $Mg_{1-x}Co_xO$ et d'oxyde Co_3O_4 .

V.2.1.2 - Caractérisation des poudres composites NTC-Co-MgO

Les poudres d'oxydes sont toutes réduites dans les mêmes conditions expérimentales, à savoir une rampe de chauffage sous H_2-CH_4 (18% mol. en CH_4) à $5^\circ C / min$ jusqu'à $Tr = 1000^\circ C$, puis un refroidissement sous H_2 pur à $5^\circ C / min$.

V.2.1.2.1 - Caractéristiques macroscopiques des poudres NTC-Co-MgO

Le tableau V.5 rassemble les caractéristiques macroscopiques des poudres composites préparées.

Tableau V.5 : Caractéristiques macroscopiques des poudres composites en fonction de leur teneur en Co (R1000, 18% CH₄).

Composite	Cn (%m)	S _{ss} (m ² /g)	S _r (m ² /g)	S _{to} (m ² /g)	ΔS (m ² /g)	ΔS/Cn (m ² /g)
NTC-Co(2,5)-MgO	0,8 ± 0,1	7,8	7,6	6,4	1,2 ± 0,4	142 ± 54
NTC-Co(5)-MgO	3,8 ± 0,1	8,9	13,9	7,5	6,4 ± 0,6	171 ± 20
NTC-Co(7,5)-MgO	6,5 ± 0,1	16,7	24,4	5,6	18,7 ± 0,9	288 ± 20
NTC-Co(10)-MgO	7,5 ± 0,2	19,8	36,1	4,0	31,1 ± 1,2	427 ± 16
NTC-Co(15)-MgO	14,7 ± 0,3	17,7	42,3	3,4	38,8 ± 1,4	264 ± 15
NTC-Co(20)-MgO	15,6 ± 0,3	20,5	41,9	2,0	40 ± 1,3	257 ± 14
NTC-Co(30)-MgO	21,3 ± 0,4	18,2	40,5	2,2	38,2 ± 1,3	180 ± 6
NTC-Co(40)-MgO	23,2 ± 0,5	17,1	39,0	1,8	37,2 ± 1,2	160 ± 8

L'évolution de ces grandeurs est représentée sur la figure V.6. Pour plus de commodité, les tracés sont portés en fonction de la fraction cationique théorique de cobalt dans les poudres d'oxydes Mg_{1-x}Co_xO précurseurs.

La teneur massique en carbone (Fig. V.6a) augmente de façon non linéaire avec la quantité de catalyseur. Le rendement du cobalt pour la transformation de CH₄ en C diminue donc lorsque $x \geq 0,2$.

Les mesures de surface spécifique indiquent que S_r augmente (Fig. V.6b) jusqu'à une teneur en x en Co voisine de 0,15, puis se stabilise. De son côté, S_{to} diminue dès que $x \geq 0,05$. L'évolution de ΔS (Fig. V.6c) indique que la quantité de NTC augmente jusqu'à une teneur en cobalt un peu inférieure à 0,15. Au-delà, la valeur peut être considérée comme constante. Ceci peut être corrélé à l'apparition de l'oxyde Co₃O₄ dans les solutions solides précurseurs pour $x \geq 0,15$. Tant que la teneur en cobalt est inférieure à cette valeur limite, l'augmentation de la teneur en cobalt conduit à augmenter le nombre de particules catalytiques qui pourront se former ultérieurement au cours de la réduction, et être efficaces pour donner ensuite naissance à des NTC.

A partir de $x = 0,15$, l'excès de cobalt n'est pas en solution solide et forme des particules de Co_3O_4 . Au cours de la réduction, celles-ci vont conduire à de grosses particules de cobalt, vraisemblablement à l'origine de fibres de carbone épaisses. La formation de ces fibres consomme beaucoup de carbone mais n'apporte que peu de surface, ce qui peut expliquer la valeur constante de ΔS . Cette hypothèse sera confirmée par l'observation ultérieure au MEB des poudres composites.

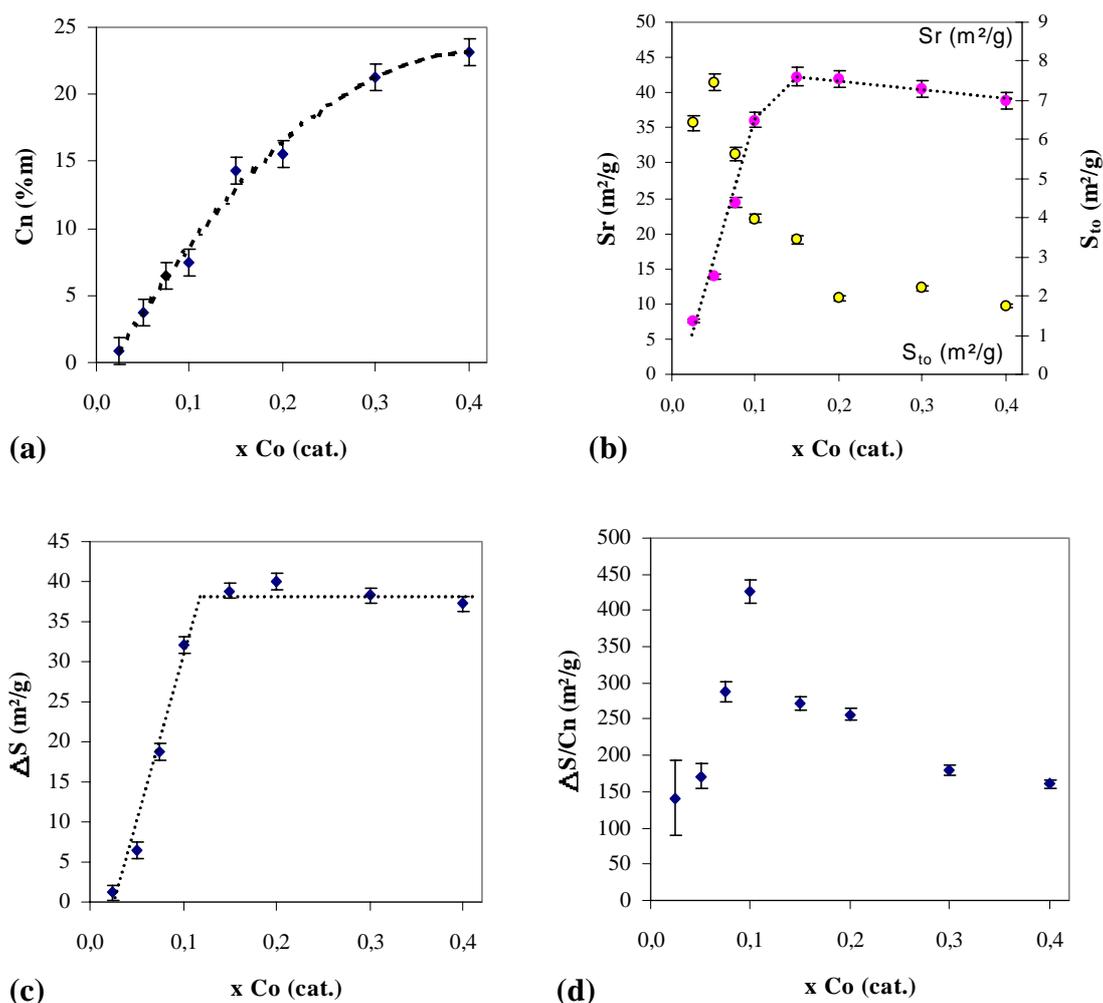


Figure V.6 : Evolution des caractéristiques macroscopiques des poudres composites NTC-Co-MgO en fonction de la teneur en Co. (a) : Cn ; (b) : Sr ; (c) : ΔS ; (d) : $\Delta S/Cn$.

$\Delta S/Cn$ augmente jusqu'à $x = 0,1$ ce qui indique que jusqu'à cette teneur, le carbone ajouté correspond à des quantités toujours croissantes de NTC. Ensuite, $\Delta S/Cn$ diminue régulièrement avec l'augmentation de la teneur en cobalt. En effet, pour $x > 0,1$ la quantité de NTC reste constante, mais la teneur en carbone continue de croître : le carbone

supplémentaire qui se forme n'est pas sous forme de NTC et la qualité $\Delta S/Cn$ chute régulièrement.

V.2.1.2.2 - Analyses radiocristallographiques

La comparaison des diagrammes de diffraction des rayons X des poudres composites NTC-Co-MgO montre une augmentation de l'intensité relative des pics (111), (200) et (220) du cobalt métallique (Fig. V.7)

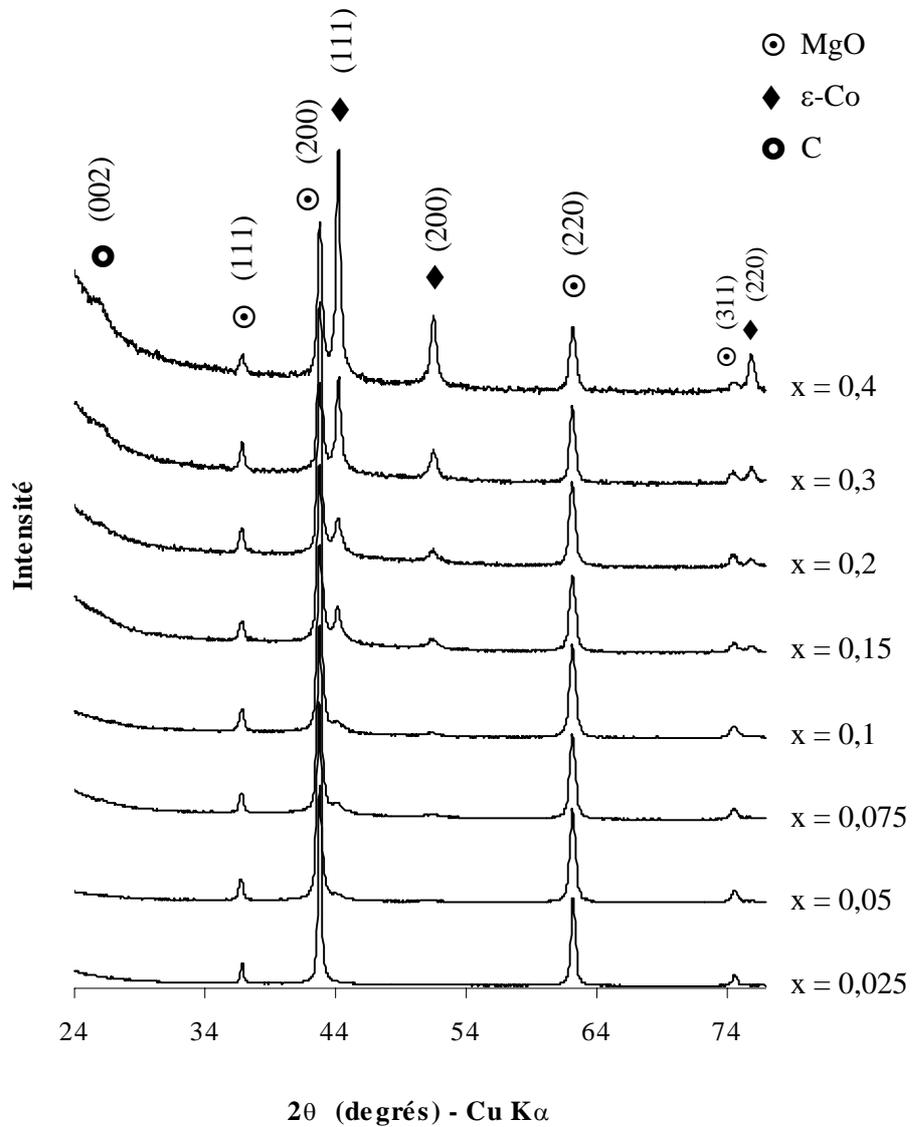


Figure V.7 : Comparaison des diagrammes de diffraction des rayons X des poudres composites NTC-Co-MgO en fonction de la teneur en Co.

L'apparition progressive du pic (002) caractéristique du carbone est aussi visible, dénotant une quantité de carbone d'autant plus grande que la quantité de cobalt est élevée.

V.2.1.2.3 - Microscopie électronique

La figure V.8 regroupe quelques images de MEB représentatives des observations des diverses poudres composites NTC-Co-MgO.

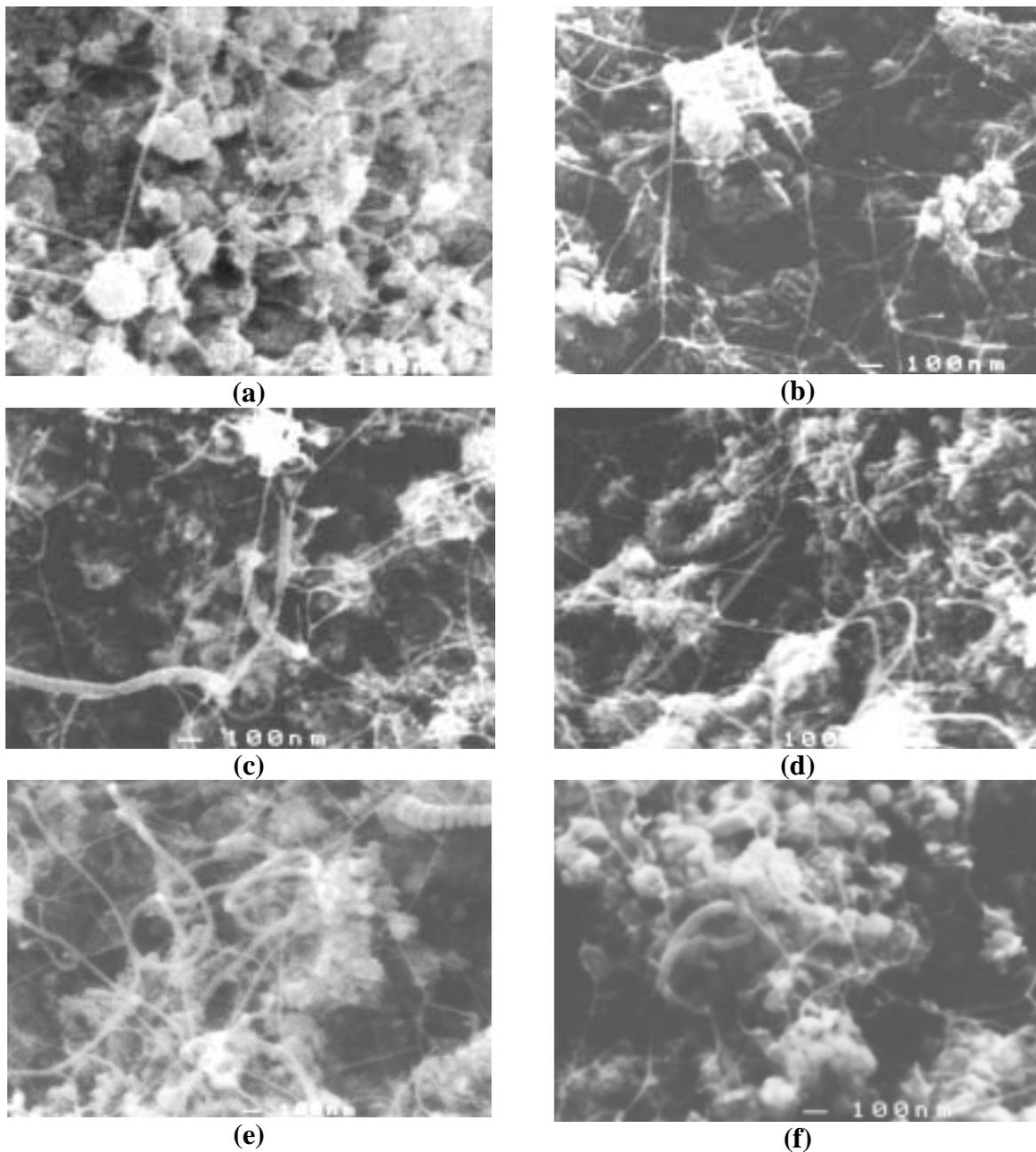


Figure V.8 : Images de MEB des poudres composites NTC-Co-MgO pour différentes teneurs en Co : (a) Co(2,5), (b) Co(10), (c) Co(15), (d) Co(20), (e) Co(30), (f) Co(40).

Nous distinguons très nettement l'augmentation de la quantité de NTC avec la quantité de cobalt pour les faibles teneurs ($x \leq 0,1$). A partir de $x = 0,15$, on peut noter la présence supplémentaire de fibres de carbone de gros diamètre (100 nm) et dont la longueur ne dépasse généralement pas quelques μm . Il faut aussi noter le fait que ces espèces sont beaucoup moins rectilignes que les NTC, ce qui suggère qu'ils contiennent beaucoup plus de défauts que les NTC. L'apparition de ces espèces est reliée à la présence de grosses particules de Co issues de la réduction des particules de Co_3O_4 , dont la présence est détectée aux rayons X dans les poudres d'oxydes à partir de $x = 0,15$. Ces fibres de carbone peuvent être comparées avec celles obtenues dans les composites NTC-Fe- Al_2O_3 issus de poudres de solutions solides d'oxydes contenant plus de 10% de fer en substitution de l'aluminium [124].

L'observation au MET de la poudre composite NTC-Co(10)-MgO (Fig. V.9) permet de mettre en évidence de nombreux NTC, dont une proportion importante (30% en nombre) de monofeuillets. Les NTC ont un diamètre généralement compris entre 1 et 3 nm. Ils se regroupent en faisceaux (a, b), mais il est possible localement d'en observer certains séparés des autres, notamment un tube monofeuillet de 2,6 nm de diamètre (c), un tube bi-feuillets de 2,7 nm de diamètre (d) ou encore un tube tri-feuillet de 3,7 nm de diamètre (f). L'image (e) présente un faisceau de tubes bi-feuillets de 2 nm de diamètre. Sur l'image (g), on voit un tube avec une particule métallique à l'une de ses extrémités (pointée par une flèche noire) ; cette configuration est toutefois rarement rencontrée. L'image (h) est celle d'un tube à 7 parois qui traverse le plan image du microscope et peut donc être observé en coupe transverse (son diamètre est voisin de 7,6 nm).

Les histogrammes reportés sur la figure V.10 ont été réalisés à partir de l'observation de 71 NTC isolés. Ils permettent de constater que plus de 75% des NTC sont mono ou bi-feuillets et que 85% possèdent moins de 4 parois. Leur diamètre interne est inférieur à 4 nm et 85% d'entre eux ont un diamètre externe inférieur ou égal à 4 nm.

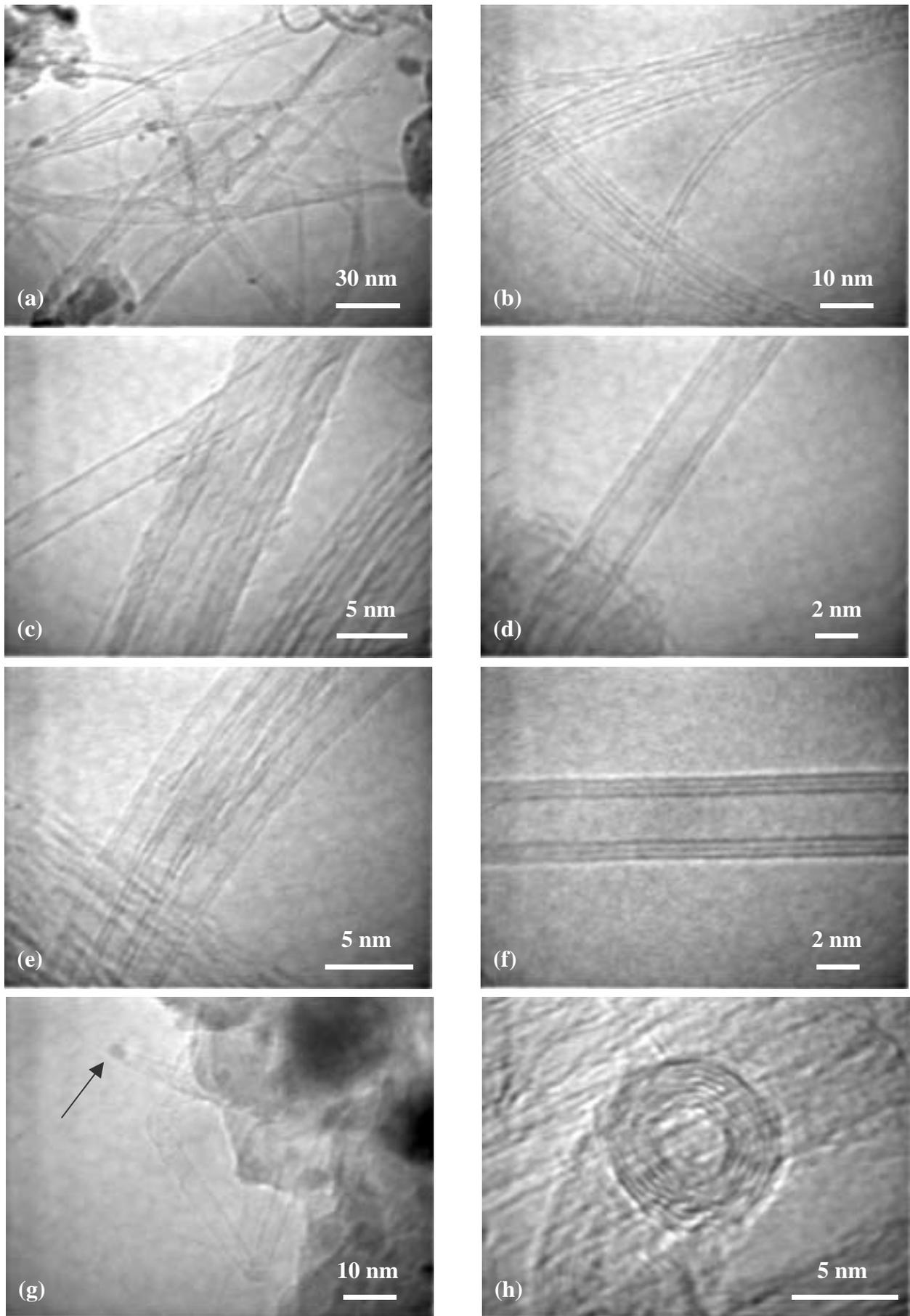


Figure V.9 : Images de MET de la poudre composite NTC-Co(10)-MgO.

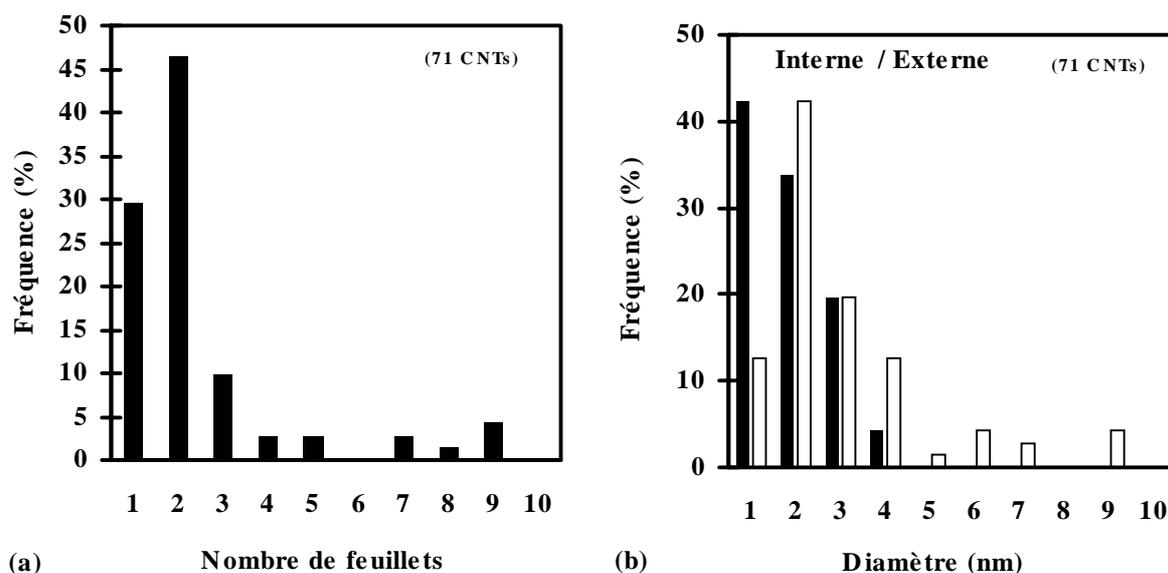


Figure V.10 : Histogrammes de répartition en fréquence (%) des NTC dans la poudre composite NTC-Co(10)-MgO en fonction de leur nombre de feuillets (a) ou de leur diamètre (b).

V.2.1.2.4 - Conclusion

Les poudres d'oxydes préparées par combustion uréique forment des solutions solides homogènes jusqu'à une teneur cationique en cobalt de 10%. Au-delà, une partie du cobalt se démixe et se trouve sous forme de Co_3O_4 .

La réduction sous $\text{H}_2\text{-CH}_4$ des grains de la solution solide conduit à de petites particules métalliques. Celles qui sont situées en surface des grains d'oxyde catalysent la formation de NTC. Les grains de Co_3O_4 (détectés par diffraction des rayons X pour $x \geq 0,15$) donnent quant à eux naissance à de grosses particules qui produisent non pas des NTC mais des fibres de carbone, généralement creuses, de diamètre compris entre 50 et 100 nm. L'observation de ces fibres liées à la présence de l'oxyde Co_3O_4 est à rapprocher du cas des poudres à matrice Al_2O_3 , pour lesquelles la présence de 2 solutions solides dont l'une riche en l'hématite (pour les teneurs en fer $\geq 10\%$ cat.) conduit aussi au cours de la réduction à la formation de grosses particules métalliques, à l'origine de fibres de carbone creuses tout à fait semblables.

Un compromis entre la quantité de NTC et la qualité globale du carbone doit donc être trouvé : la quantité optimale est obtenue pour $x_{\text{Co}} = 0,15$ (il est inutile d'aller au-delà) et la qualité maximale est obtenue avec $x_{\text{Co}} = 0,1$.

La solution solide $\text{Mg}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}$ présente le meilleur compromis, permettant d'obtenir une quantité importante des tubes de la meilleure qualité possible. La valeur de 10% de substitution correspond aussi à celle au delà de laquelle nous observons en diffraction des rayons X la présence de l'oxyde Co_3O_4 dans les poudres d'oxydes. Il est donc préférable de ne pas dépasser cette valeur. Dans ce composite, les NTC se trouvent essentiellement sous forme de tubes mono et bi-feuillets (75% de la population) et leur diamètre est généralement compris entre 1 et 4 nm. Quelques fibres de carbone creuses sont observés mais leur présence est très peu fréquente.

V.2.3 - Effet du broyage des solutions solides et de l'atmosphère de refroidissement sur la synthèse des poudres composites NTC-Co(10)-MgO

Un lot de poudre de solution solide $\text{Mg}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}$ a été séparé en deux moitiés dont une seule a été broyée par attrition pendant 2h15 à l'aide de billes en zircone (q-ZrO_2) ; la poudre est repérée par la notation (B). L'analyse par diffraction des rayons X du produit broyé ne montre aucune contamination par la zircone au cours du broyage et la taille des cristallites (entre 20 et 25 nm, mesurée par la méthode des Scherrer) n'est pas modifiée. La poudre non broyée est repérée par la notation (NB) pour éviter toute confusion.

Les deux lots de solution solide, broyée ou non, subissent la même réduction à 1000°C (pas de palier) à l'aide d'un mélange $\text{H}_2\text{-CH}_4$ comportant 18% mol. de CH_4 . Chaque réduction est effectuée deux fois, une fois avec un refroidissement sous $\text{H}_2\text{-CH}_4$ - noté (NCD) - et une fois avec un refroidissement sous H_2 pur - noté (CD).

Le tableau V.6 regroupe les caractéristiques macroscopiques des différentes poudres préparées.

Tableau V.6 : Comparaison des caractéristiques macroscopiques des poudres composites NTC-Co(10)-MgO en fonction du broyage de la solution solide et de l'atmosphère de refroidissement.

Broyage	Refroidissement	Cn (%m)	S _{ss} (m ² /g)	S _r (m ² /g)	S _{to} (m ² /g)	ΔS (m ² /g)	ΔS/Cn (m ² /g)
(NB)	(CD)	7,5 ± 0,1	19,8	36,1	4,0	32,1 ± 1,0	427 ± 25
(NB)	(NCD)	10,3 ± 0,2	19,8	34,9	4,3	30,6 ± 0,9	297 ± 17
(B)	(CD)	7,9 ± 0,2	32,4	46,9	10,4	36,5 ± 1,1	460 ± 31
(B)	(NCD)	10,2 ± 0,2	32,4	48,2	10,0	38,2 ± 1,1	375 ± 25

- Les différences observées entre les teneurs en carbone sont uniquement dues à l'atmosphère de refroidissement. Le fait que la teneur en carbone soit plus faible après un refroidissement sous H₂ pur a déjà été rapporté pour les composites à matrice Al₂O₃ (chapitre III).

- L'effet du broyage est immédiatement visible sur l'augmentation de la surface spécifique de la solution solide, qui se trouve multipliée par 1,6.

- La surface spécifique des poudres broyées réduites, S_r, est multipliée par un facteur voisin de 1,3 par rapport aux poudres non broyées, quel que soit le type de refroidissement. Après broyage, la surface spécifique des poudres ayant subi le traitement d'oxydation sous air visant à éliminer tout le carbone (900°C, 2h) est multipliée par un facteur valant environ 1,5.

- Les différences qui en résultent pour ΔS ne sont pas liées à l'atmosphère de refroidissement, mais seulement au broyage de la solution solide précurseur, les valeurs étant un peu plus élevées pour les poudres broyées, quel que soit le type de refroidissement. Le paramètre ΔS/Cn n'est influencé *de façon significative* que par l'atmosphère de refroidissement et l'on retrouve ici encore les résultats obtenus avec les composites NTC-Fe-Al₂O₃.

Le tableau V.7 regroupe ces informations de façon synthétique.

Tableau V.7 : Récapitulatif des effets observés du broyage ou de l'atmosphère de refroidissement sur différentes caractéristiques macroscopiques des poudres composites. Le symbole "+" signale qu'un effet est observé et le symbole "-" signale au contraire qu'aucun effet n'est observé.

	Cn	ΔS	$\Delta S/Cn$
Broyage	-	+	-
Atmosphère de refroidissement	+	-	+

Le broyage a un effet positif en augmentant très légèrement la quantité de NTC. Le refroidissement sous H₂ pur permet quant à lui d'améliorer de façon importante la qualité du carbone dans les poudres composites. Il faut toutefois ajouter que si le paramètre de qualité $\Delta S/Cn$ est effectivement plus élevé, nous avons vu que le refroidissement sous H₂ pur peut être à l'origine d'une dégradation de la surface des NTC (élimination partielle de couches superficielles, ou encore ouverture de certains NTC) qui conduit à l'élimination d'une partie des NTC monofeuillets.

V.2.4 - Préparation de solution solide $Mg_{1-x}Co_xO$ homogènes

Nous avons montré que la préparation de poudres d'oxydes $Mg_{1-x}Co_xO$ par la méthode de la combustion uréique (conditions stoechiométriques) conduit à l'obtention de solutions solides homogènes jusqu'à une teneur cationique en Co de 10%. Au-delà, il y a démixtion et l'excès de Co forme des particules de Co_3O_4 , détectées par diffraction des rayons X (Fig.V.2).

Dans un premier temps, nous avons cherché à traiter des poudres d'oxydes déjà synthétisées présentant des traces de Co_3O_4 , dans le but de dissoudre celui-ci dans la solution solide. Dans un second temps, nous avons modifié les conditions de synthèse par combustion afin d'obtenir directement une solution solide homogène de la composition souhaitée.

V.2.4.1 - Mise en solution de Co_3O_4

V.2.4.1.1 - Traitements thermiques sous atmosphère oxydante

Les analyses thermogravimétriques indiquent que la température de la transformation $Co_3O_4 \rightarrow CoO + \frac{1}{2} O_2$ sous air est de $920^\circ C$. Le chauffage sous air des poudres d'oxydes à des températures supérieures ou égales à $920^\circ C$ pendant un certain temps doit permettre de transformer l'oxyde Co_3O_4 en CoO et donc de faire passer tout l'oxyde de cobalt en solution solide dans MgO .

La figure V.11 compare les diagrammes de diffraction des rayons X de la poudre d'oxydes $Mg_{0,8}Co_{0,2}O$ (broyée par attrition pendant 2h15) avant (A) et après (B) calcination sous air pendant 10 heures à $970^\circ C$, ainsi que les produits obtenus par réduction (conditions identiques, R1000, 18% CH_4 , CD) des poudres A et B, notées respectivement AR et BR.

L'analyse par diffraction des rayons X montre que le traitement thermique à $970^\circ C$ est suffisant pour éliminer toute trace de Co_3O_4 . Celui-ci, transformé en CoO , s'est entièrement dissout dans la solution solide. Le paramètre de maille de la poudre d'oxydes non calcinée (A) vaut 0,4218 nm et il est intéressant de le comparer à celui de la poudre calcinée (B), qui vaut 0,4222 nm. Cette dernière valeur correspond exactement à ce qui est obtenu par le calcul en appliquant la loi de Végard [167], indiquant que les ions cobalt sont répartis de façon homogène dans l'ensemble des grains d'oxyde.

Des résultats identiques sont obtenus avec une solution solide $Mg_{0,6}Co_{0,4}O$. Tout l'oxyde de cobalt présent est mis en solution solide par le traitement sous air à $970^{\circ}C$ (10h) et le paramètre de maille mesuré pour la solution solide calcinée (0,4232 nm) est lui aussi égal à celui calculé à l'aide de la loi de Végard.

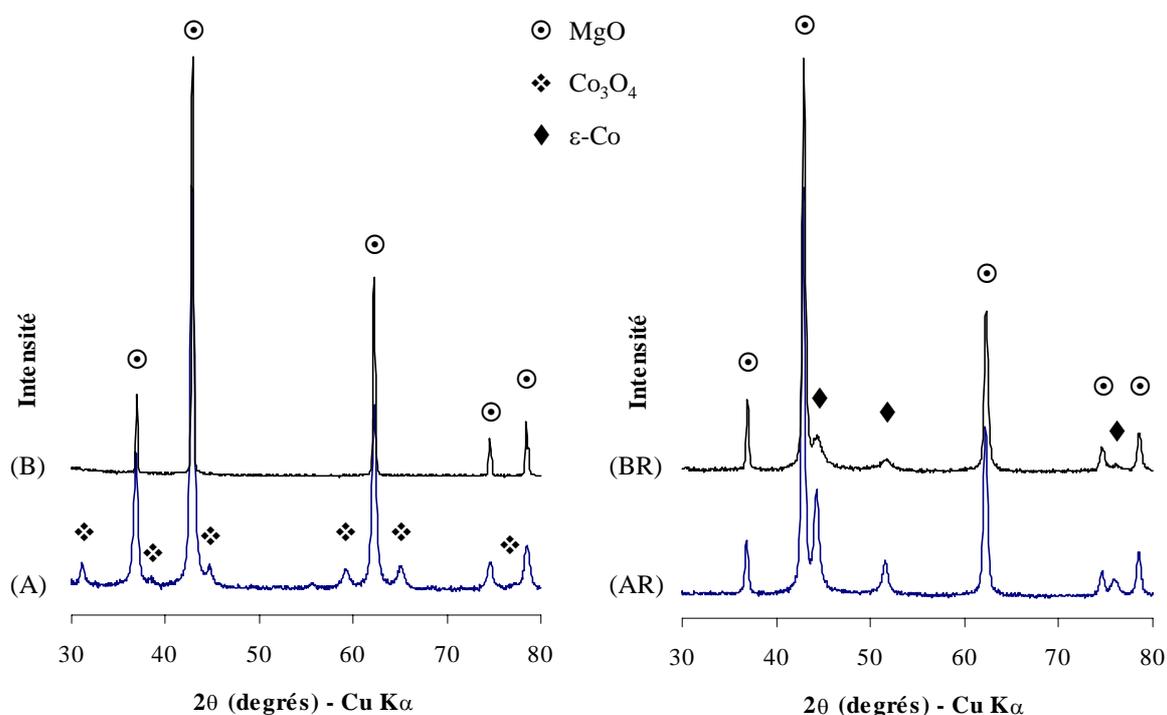


Figure V.11 : La poudre notée **A** correspond à $Mg_{0,8}Co_{0,2}O$ avant calcination. Après calcination pendant 10 heures à $970^{\circ}C$, la poudre est notée **B**. La lettre "R" indique que la poudre a été réduite et qu'il s'agit d'un composite NTC-Co(20)-MgO (**AR**, **BR**).

Les valeurs reportées dans le tableau V.8 permettent de comparer les caractéristiques macroscopiques des poudres composites NTC-Co(20)-MgO notées AR et BR (Fig. V.11).

Tableau V.8 : Caractéristiques macroscopiques des poudres composites NTC-Co(20)-MgO avant et après calcination de la poudre d'oxydes précurseur.

Composé	Cn (%m)	S _{ss} (m ² /g)	S _r (m ² /g)	S _{to} (m ² /g)	ΔS (m ² /g)	ΔS/Cn (m ² /g)
AR	13,0 ± 0,3	34,25	42,6	5,6	37,0 ± 1,4	285 ± 12
BR	2,9 ± 0,1	17,27	23,2	5,4	17,8 ± 0,9	630 ± 30

Après le traitement de calcination, la surface spécifique de la poudre d'oxydes (Sss) est divisée par deux. Le passage en solution solide de l'oxyde de cobalt diminue énormément la quantité de carbone formée au cours de la réduction. La quantité de NTC, ΔS , est divisée par deux, mais ce phénomène est imputable, du moins en partie, à la diminution importante de la surface spécifique de la poudre d'oxydes (Sss).

La qualité du carbone est par conséquent grandement améliorée puisqu'elle est plus que doublée. L'observation au MEB de ces deux poudres (Fig. V.12) permet de constater la disparition totale des fibres de carbone. L'observation au MET de la poudre BR n'a pas permis de mettre en évidence *une seule* fibre de carbone. La valeur de $\Delta S/C_n$ mesurée pour cette poudre ($620 \text{ m}^2/\text{g}$) correspond à la meilleure qualité jamais obtenue.

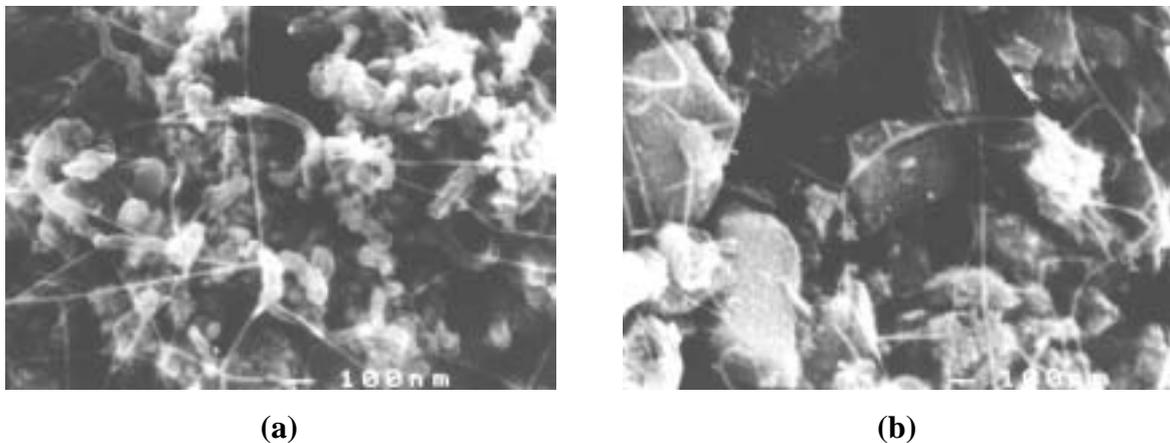


Figure V.12 : Images de MEB des poudres composites NTC-Co(20)-MgO avant (a) et après (b) le traitement de calcination visant à éliminer Co_3O_4 .

Ces observations confirment une nouvelle fois nos hypothèses selon lesquelles la formation des espèces carbonées non tubulaires est liée à une contamination par un oxyde issu de la démixtion de la solution solide. Qu'il s'agisse de Co_3O_4 pour les solutions solides $\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ ou de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ pour les solution solide $\alpha\text{-Al}_{2-2x}\text{Fe}_{2x}\text{O}_3$, l'oxyde qui ne se trouve pas en solution solide se réduit plus facilement et conduit à la formation de grosses particules de métal. Ces dernières sont responsables de la formation des espèces carbonées autres que les NTC (Fe_3C mis à part, dans le cas des poudres NTC-Fe- Al_2O_3).

Nous avons montré que l'utilisation d'un traitement thermique sous air à 970°C pendant 10 heures permet de solubiliser l'excès de Co présent dans les poudres d'oxydes $\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ sous forme de Co_3O_4 , et ce jusqu'à des teneurs cationiques en Co de 40%.

Ce traitement conduit à une forte diminution de la surface spécifique de la solution solide de la poudre d'oxydes, ce qui entraîne une baisse de la quantité de NTC par diminution du nombre de particules catalytiques en surface. Cependant, il permet d'augmenter considérablement la qualité du carbone formé au cours de la réduction en évitant la formation de fibres de carbone.

V.2.4.1.2 - Autres traitements thermiques

Le diagramme d'équilibre des phases du système binaire MgO-CoO (Fig.V.1) laisse penser qu'un traitement thermique à une température plus basse que 970°C serait suffisant. De plus, l'utilisation d'une température moins élevée permet de limiter la diminution de la surface spécifique de la poudre traitée.

La calcination d'une solution solide $Mg_{0,8}Co_{0,2}O$ à 700°C pendant 1h sans balayage d'air permet d'éliminer complètement les traces de Co_3O_4 [Fig. V.13(b)], mais provoque une diminution considérable de la surface spécifique, qui passe de 20,5 m²/g à 7,3 m²/g. Le même traitement sous N₂ permet lui aussi d'éliminer les traces de Co_3O_4 [Fig. V.13(c)] tout en limitant beaucoup la diminution de surface spécifique, qui est dans ce cas de 16,2 m²/g en fin de traitement.

Une étude par ATD sous N₂ permettrait de déterminer la température minimale de calcination permettant d'aboutir à la dissolution complète de l'oxyde de cobalt dans la solution solide, tout en limitant au maximum la diminution de surface spécifique de cette dernière.

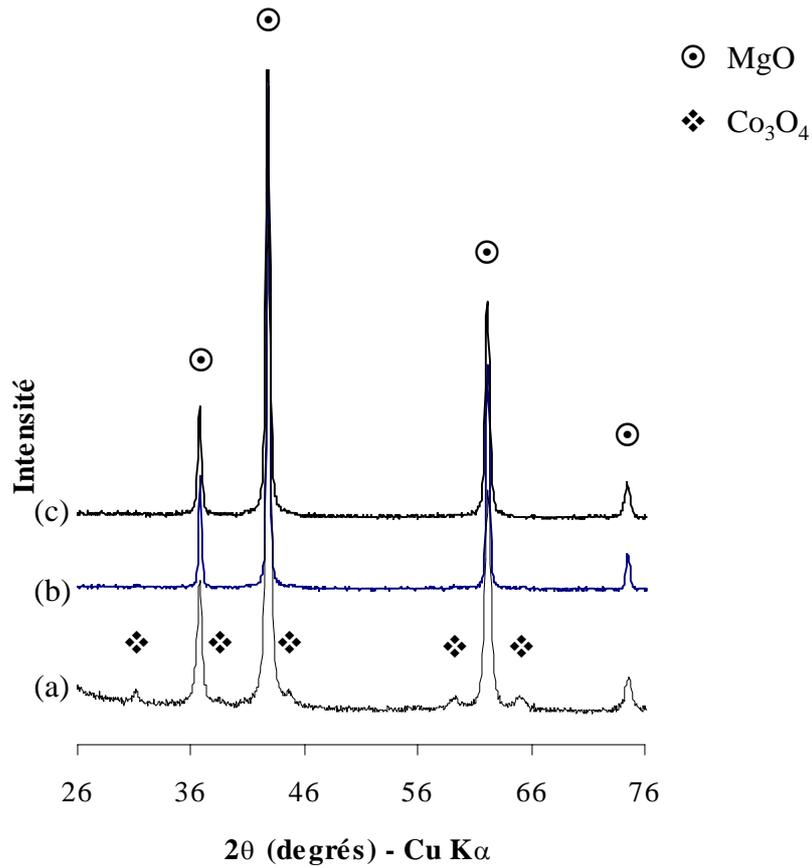


Figure V.13 : Dissolution de l'oxyde de cobalt dans la solution solide par traitement thermique de la poudre $\text{Mg}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}$ (a), sans balayage d'air (b) ou sous N_2 (c).

V.2.4.2 - Modification des conditions de synthèse des solutions solides $\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$

Le calcul des quantités de nitrates métalliques et d'urée mises en jeu au cours de la réaction de synthèse par combustion a été réalisé de manière à vérifier les conditions stoechiométriques. Si la synthèse dans les conditions stoechiométriques fait ressortir la présence de l'oxyde Co_3O_4 , cela signifie que les conditions ne sont probablement pas suffisamment réductrices et qu'un excès d'urée permettrait peut-être de résoudre le problème.

Afin de vérifier cette hypothèse, la synthèse de la poudre d'oxydes $\text{Mg}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}$, qui contient l'oxyde Co_3O_4 dans les conditions de synthèse stoechiométriques, a été préparée en multipliant par deux la quantité d'urée mise en œuvre.

L'analyse par diffraction des rayons X du produit de combustion obtenu (Fig. V.14) permet de vérifier le bien fondé de cette hypothèse ; en effet, l'oxyde Co_3O_4 n'est pas détecté aux rayons X (comparer au diagramme (a) de la figure V.13).

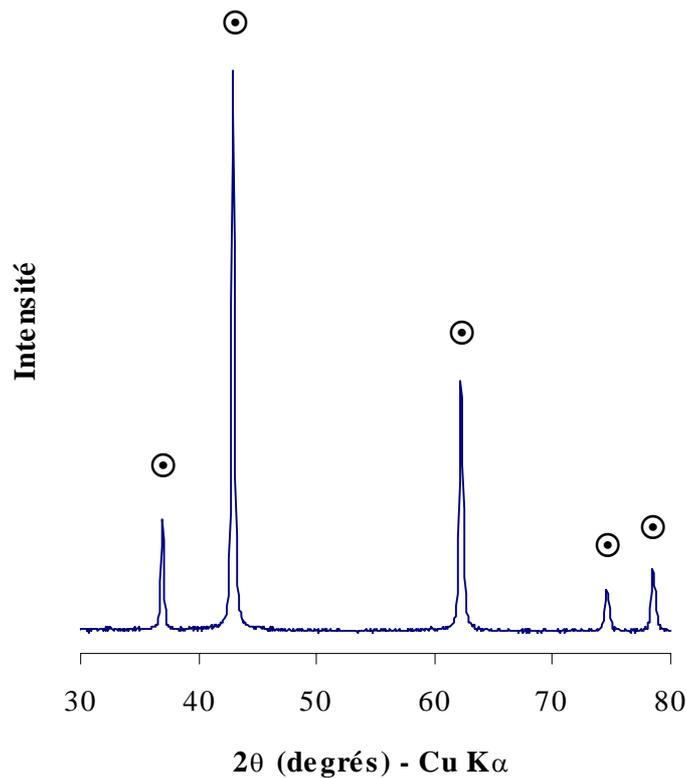


Figure V.14 : Diagramme de diffraction des rayons X de la solution solide $\text{Mg}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}$ obtenue par combustion en multipliant par deux la quantité d'urée utilisée.

Cette expérience a permis de montrer qu'il est possible d'éviter la démixtion d'une partie du Co au cours de la synthèse par combustion et d'obtenir par conséquent directement des solutions solides homogènes. Nous pensons que les résultats obtenus avec 20% cationiques de cobalt sont directement transposables aux solutions solides contenant des teneurs en cobalt plus faibles (la quantité minimale d'urée en excès nécessaire restant cependant à déterminer expérimentalement) et que l'augmentation de la quantité d'urée en excès permet probablement de préparer directement des solutions solides homogènes pour des teneurs en cobalt supérieures à 20% cationiques.

V.2.4.3 - Conclusion

La préparation de poudres d'oxydes $Mg_{1-x}Co_xO$ par la méthode de combustion, dans les conditions stoechiométriques, conduit à la formation de solutions solides jusqu'à une teneur cationique en Co de 10%. Au-delà, il y a démixtion d'une partie du Co et formation de l'oxyde Co_3O_4 . Nous avons montré que des traitements thermiques appropriés sous air permettent d'éliminer les traces de Co_3O_4 . Les traitements sous N_2 donnent d'aussi bons résultats tout en permettant de travailler à plus basse température avec des durées de traitement plus courtes, ce qui limite la diminution de surface spécifique de la solution solide.

La meilleure solution consiste encore à préparer *directement* une solution solide homogène. Nous avons montré en préparant une solution solide $Mg_{0,8}Co_{0,2}O$ que l'ajout d'un excès d'urée permet d'aboutir à ce résultat et rend inutile tout traitement thermique ultérieur.

L'élimination de l'oxyde Co_3O_4 conduit à une qualité accrue du carbone dans les poudres composites NTC-Co-MgO, en évitant complètement la formation de fibres de carbone.

V.3 - Influence de la nature du catalyseur

V.3.1 - Introduction

Sans rentrer dans une étude exhaustive, nous avons cherché à préparer des poudres composites NTC-M-MgO avec d'autres métaux que le Co. Les métaux testés ont été le fer et le nickel, ainsi qu'un alliage Fe-Co (par analogie avec l'alliage de même composition utilisé dans les composites à matrice MgAl_2O_4). Les poudres d'oxydes précurseurs ont été préparées par combustion uréique dans les conditions stoechiométriques. Nous présenterons brièvement les composites obtenus, en comparant leurs caractéristiques respectives. Les conditions de réduction seront identiques pour toutes les poudres : réduction à 1000°C avec un mélange $\text{H}_2\text{-CH}_4$ contenant 18% mol. de CH_4 , le refroidissement étant assuré sous H_2 pur.

V.3.2 - Caractérisation des poudres d'oxydes précurseurs

Le tableau V.9 regroupe les différentes poudres d'oxydes préparées.

Tableau V.9 : Nature des phases détectées par diffraction des rayons X et surface spécifique des solutions solides à matrice MgO préparées par combustion. Les poudres contenant du fer ne sont pas homogènes aux rayons X et la présence du spinelle MgFe_2O_4 est détectée.

	Phases détectées aux rayons X	S _{ss} (m ² /g)
A - $\text{Mg}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}$	ss- $\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$ + MgFe_2O_4	30,5
B - $\text{Mg}_{0,9}\text{Fe}_{0,05}\text{Co}_{0,05}\text{O}$	ss- $\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$ + MgFe_2O_4	27,2
C - $\text{Mg}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}$	ss- $\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$	6,1

Les solutions solides FeO-MgO sont connues pour être continues à température supérieure à 1000°C et sous des conditions fortement réductrices [168]. En dehors de ces conditions, les limites dans lesquelles les phases $\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$ sont stables (température, pression partielle de O_2 , composition) ne sont pas bien définies.

L'analyse par diffraction des rayons X [Fig. V.15 (a) et (b)] des poudres d'oxyde contenant du fer met en évidence un pic parasite dû à la présence de la phase spinelle MgFe_2O_4 (caractérisée par spectroscopie Mössbauer).

La question de la proportion du fer présent en solution solide se pose, puisque nous avons montré que le métal hors de la solution solide est responsable de la formation de carbone non tubulaire au cours de la réduction.

Les solutions entre NiO et MgO ont une miscibilité totale à l'état solide, quelle que soit la température [165]. Ceci est vérifié sur le diagramme de diffraction des rayons X de la solution solide $Mg_{0,9}Ni_{0,1}O$ préparée par combustion uréique [Fig. V.15 (c)].

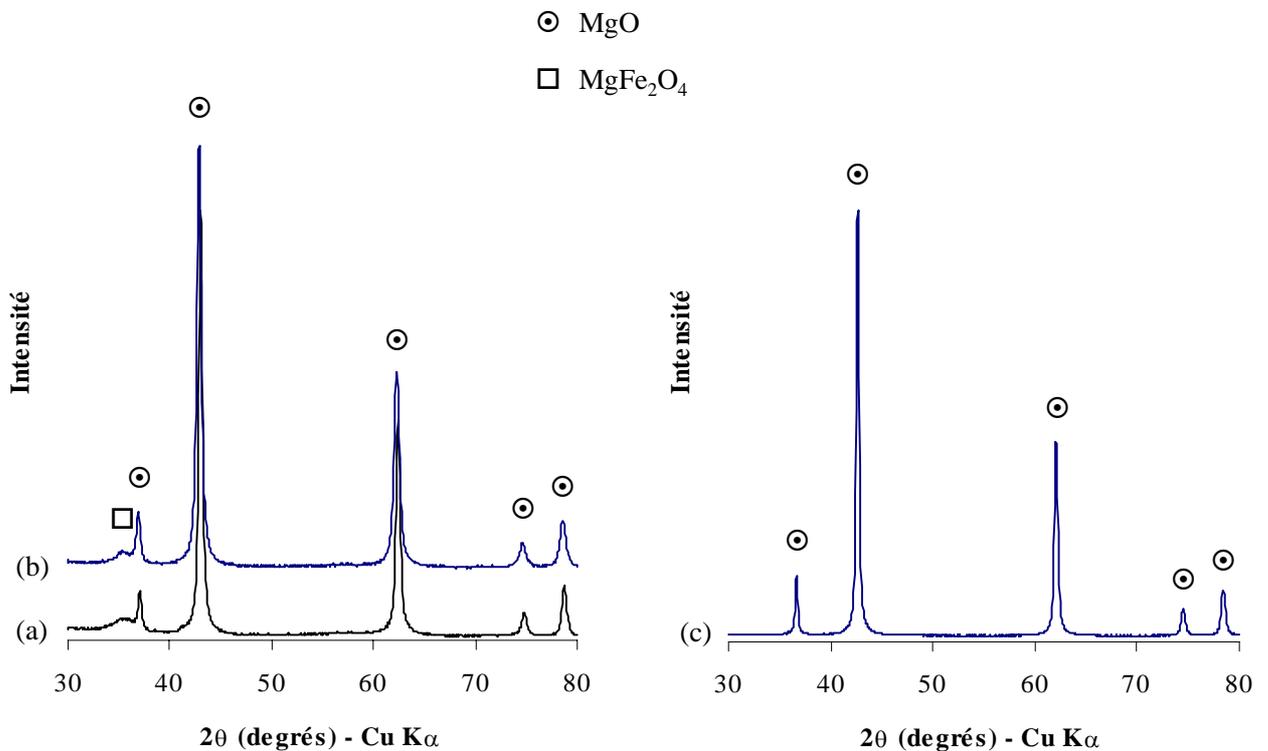


Figure V.15 : Diagrammes de diffraction des rayons X des différentes poudres d'oxydes préparées.
(a) : $Mg_{0,9}Fe_{0,1}O$; (b) $Mg_{0,9}Fe_{0,05}Co_{0,05}O$; (c) $Mg_{0,9}Ni_{0,1}O$.

V.3.3 - Caractérisation des poudres composites NTC-M-MgO

Le tableau V.10 récapitule les caractéristiques macroscopiques des poudres composites préparées à partir des poudres d'oxydes $Mg_{0,9}Fe_{0,1}O$, $Mg_{0,9}Fe_{0,05}Co_{0,05}O$ et $Mg_{0,9}Ni_{0,1}O$ (R1000, 18% mol. de CH_4). Les résultats typiques obtenus avec une poudre composite NTC-Co(10)-MgO sont aussi reportés, à titre de comparaison.

Tableau V.10 : Caractéristiques macroscopiques comparées des poudres composites NTC-M-MgO en fonction du métal employé.

	Cn (%m)	Sr (m ² /g)	S _{to} (m ² /g)	ΔS (m ² /g)	ΔS/Cn (m ² /g)
NTC-Fe(10)-MgO	18,6 ± 0,4	30,8	4,1	26,7 ± 0,8	144 ± 8
NTC-Fe(5)Co(5)-MgO	23,26 ± 0,5	41,2	8,3	32,85 ± 1,0	141 ± 9
NTC-Ni(10)-MgO	2,8 ± 0,1	3,4	4,4	-1 ± 0,03	-36 ± 9
NTC-Co(10)-MgO	7,51 ± 0,15	36,05	3,98	32,1 ± 1,0	427 ± 25

Les caractéristiques des poudres contenant du fer (Fe et Fe-Co) sont très comparables, mis à part le fait que l'alliage produit un peu plus de NTC. Le composite contenant du nickel, quant à lui, contient exclusivement des fibres de carbone en très faible quantité. Un frittage excessif au cours du traitement d'oxydation destiné à éliminer tout le carbone (mesure de ΔS) explique la valeur négative de ΔS, puis de ΔS/Cn. Des valeurs négatives pour ces deux grandeurs n'ont aucun sens en termes de quantité et de qualité.

Les données relatives au composite NTC-Co(10)-MgO indiquent que le cobalt donne les meilleurs résultats en matière de synthèse de poudres composites à matrice magnésienne comportant des NTC.

La figure V.16 permet de comparer entre eux les diagrammes de diffraction des rayons X des différents composites NTC-M-MgO.

Il est intéressant de constater que la présence de cobalt en alliage avec le fer protège celui-ci de la formation du carbure Fe₃C dont les pics, bien visibles sur la figure V.16 (a), ne sont pas détectés sur la figure V.16 (b).

Sur la figure V.16 (c), les pics (111), (200) et (220) du nickel sont visibles sur le diagramme de diffraction des rayons X de la poudre composite C-Ni-MgO.

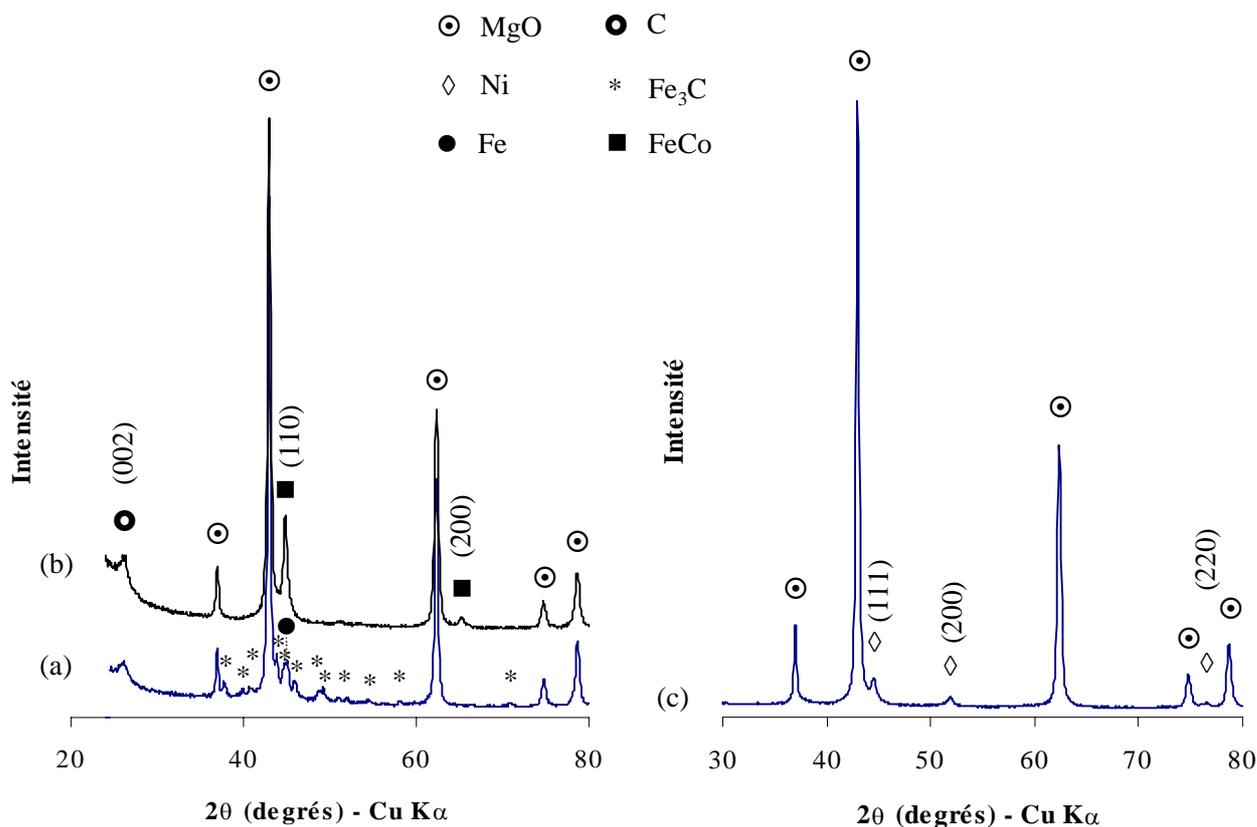


Figure V.16 : Comparaison des diagrammes de diffraction des rayons X des poudres composites NTC-Fe(10)-MgO (a), NTC-Fe(5),Co(5)-MgO (b) et C-Ni(10)-MgO (c). Le pic (002) du carbone n'est pas observé dans le composite contenant du Ni.

L'observation au MEB de la poudre C-Ni(10)-MgO n'a pas permis de visualiser de NTC [Fig. V.17 (a, b)]. Seuls quelques rares fibres de carbone (diamètre de l'ordre de 100 nm, quelques μm de longueur) sont mises en évidence, ce qui a également été confirmé par l'observation au MET.

Les poudres NTC-Fe(10)-MgO [Fig. V.17 (c, d)] et NTC-Fe(5),Co(5)-MgO [Fig. V.17 (e)] contiennent des faisceaux de NTC de quelques dizaines de nm de diamètre, mais la plupart du carbone se trouve sous forme de fibres de carbone dont le diamètre va de 100 à 200 nm, pour une longueur de quelques μm . L'origine de ces fibres de carbone est attribuée à la présence de MgFe_2O_4 dans les solutions solides d'origine. En effet nous supposons qu'au cours de la réduction MgFe_2O_4 forme de grosses particules de fer, qui catalysent la formation de fibres de carbone plutôt que de NTC.

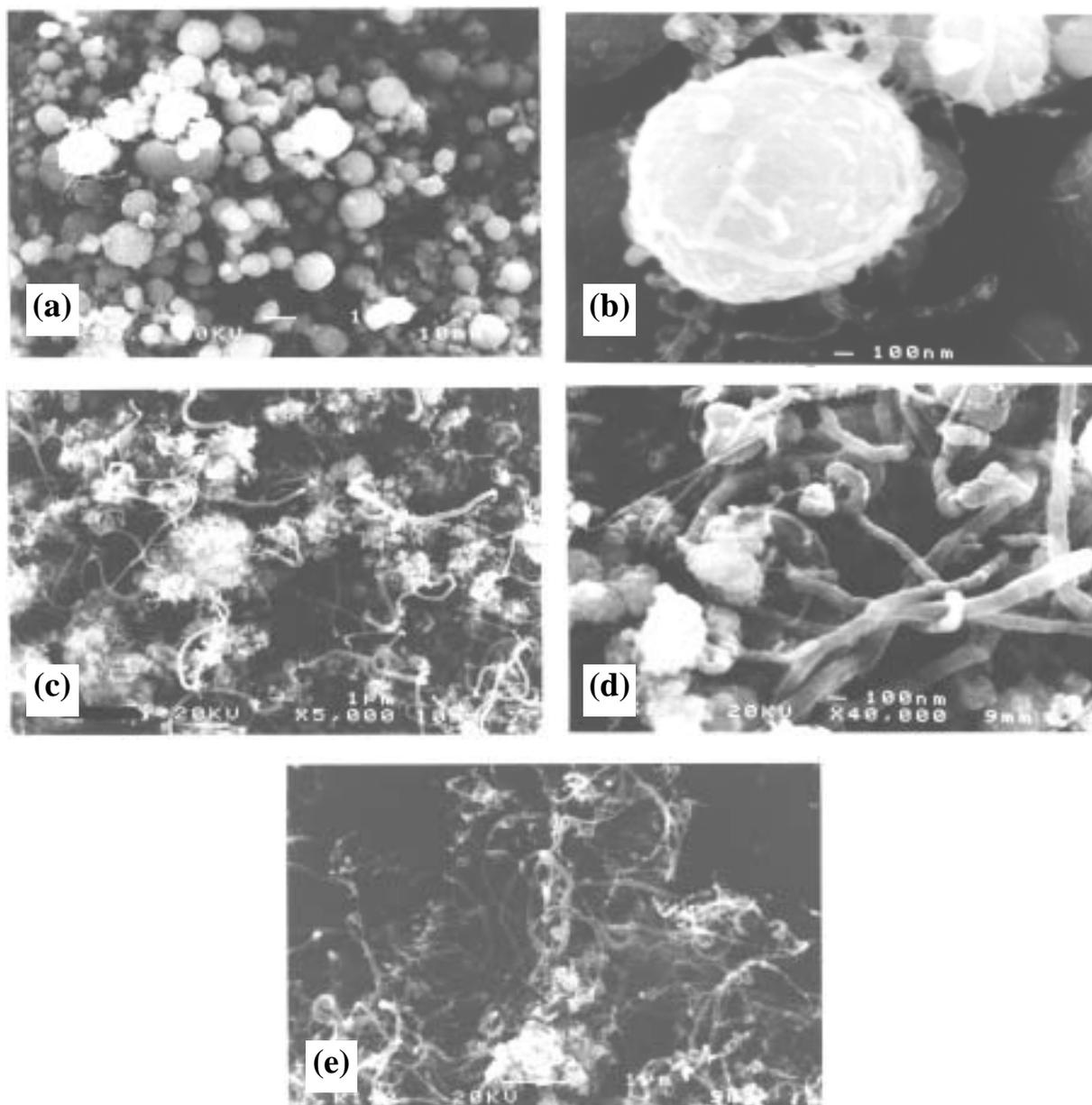


Figure V.17 : Images de MEB des poudres composites C-Ni(10)-MgO (a, b) ; NTC-Fe(10)-MgO (c, d) et NTC-Fe(5)Co(5)-MgO (e).

V.3.4 - Conclusion

Les composites réalisés avec différents catalyseurs métalliques (Fe, Co, alliage Fe-Co et Ni) ont été comparés et il apparaît que le Co conduit aux meilleurs résultats, tant en matière de quantité de NTC que de qualité globale du carbone. L'effet bénéfique de l'alliage Fe-Co équimolaire qui a été démontré pour les composites à matrice MgAl_2O_4 n'est pas observé avec

la magnésie. En effet dans le cas des composites à matrice MgAl_2O_4 , l'ajout de cobalt au fer évite la formation de carbure de fer et améliore ainsi la quantité de NTC ainsi que la qualité du carbone. Dans le cas de la matrice MgO , nous avons vu que l'ajout de cobalt n'empêche pas la formation de MgFe_2O_4 lors de la synthèse des solutions solides. Le seul effet positif de l'ajout de cobalt est d'éviter la carburation du fer lors de la réduction.

Le Ni ne conduit à la formation que de très peu de carbone, parmi lequel on ne distingue aucun nanotube, mais seulement des filaments de carbone.

Le meilleur compromis entre quantité et qualité est donc obtenu, pour les poudres à matrice MgO , en réduisant une solution solide $\text{Mg}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}$ à 1000°C à l'aide d'un mélange $\text{H}_2\text{-CH}_4$ contenant 18% mol. de CH_4 , le refroidissement du réacteur étant assuré sous H_2 pur.

V.4 - Extraction et purification des nanotubes de carbone

V.4.1 - Extraction des NTC

La synthèse in situ de poudres composites NTC-M-Oxyde par réduction de solutions solides d'oxydes permet d'aboutir à une répartition homogène des NTC qu'il serait impossible d'égaliser par simple mélange des différents constituants. Cependant, la présence de l'oxyde et également du métal peut poser problème pour l'utilisation des NTC dans certaines applications où leur présence est seule requise (la matrice oxyde constitue une masse inerte supplémentaire, le métal peut conduire à des effets chimiques indésirables). La répartition des NTC dans la poudre rend difficile leur séparation des grains de composite M-Oxyde.

V.4.1.1 - Extraction des NTC à partir des poudres composites NTC-Co(10)-MgO

V.4.1.1.1 - Introduction

Une méthode simple permettant d'attaquer sélectivement la matrice tout en conservant le carbone permettrait d'atteindre cet objectif.

Les poudres composites à matrice MgO ont été choisies car elles se prêtent bien à l'extraction des NTC. En effet, un simple lavage à l'acide chlorhydrique froid (HCl 37%) suffit à éliminer l'oxyde et une partie du métal. La répétition de l'étape de lavage à l'acide permet d'éliminer par ailleurs tout le métal qui peut encore être dissous, c'est à dire tout le métal non protégé par du carbone, quelle que soit la forme sous laquelle il se présente : NTC, capsules de graphène, carbone amorphe, etc.). L'utilisation des ultra-sons au cours des étapes d'attaque acide est à proscrire car le temps de décantation qui est ensuite nécessaire (même avec l'aide d'un champ magnétique) est prohibitif et ralentit considérablement la préparation.

La poudre composite utilisée pour l'extraction des NTC et dont il est question dans ce paragraphe est une poudre NTC-Co(10)-MgO puisque cette composition correspond à l'optimum quantité - qualité en matière de NTC.

V.4.1.1.2 - Analyses radiocristallographiques

L'analyse par diffraction des rayons X du produit noir obtenu après attaque acide et séchage (Fig. V.18) révèle que la matrice oxyde a entièrement disparu, mais que le métal (ϵ -Co) est encore présent.

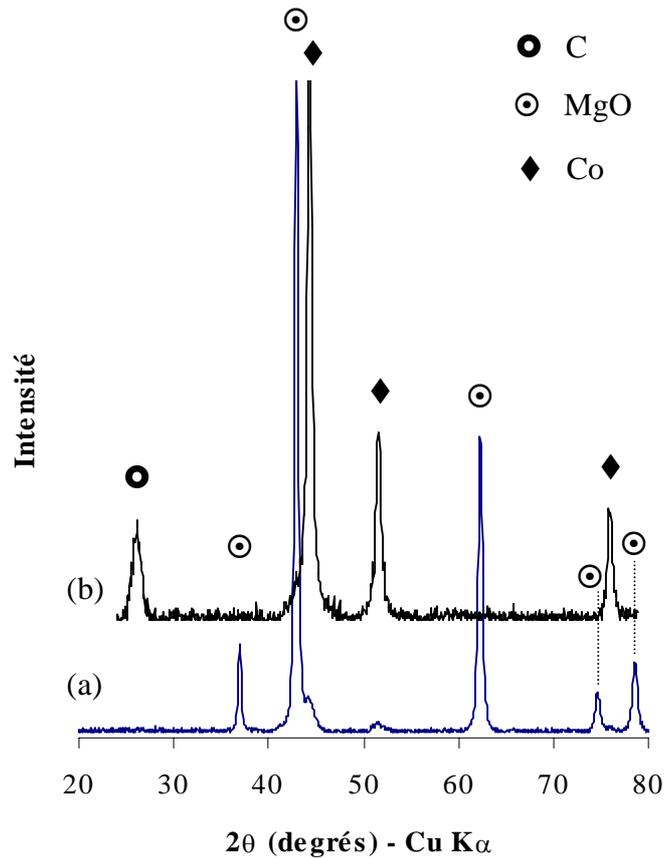


Figure V.18 : Diagrammes de diffraction des rayons X de la poudre composite NTC-Co(10)-MgO (a) et de l'extrait obtenu après attaque acide (b).

V.4.1.1.3 - Microscopie électronique à balayage

L'observation au MEB [Fig. V.19 (a)] permet de se faire une idée de la morphologie du produit. L'observation à plus fort grossissement [Fig. V.19 (b, c)] met en évidence la présence de petits agrégats globalement sphériques de diamètre inférieur à $1\ \mu\text{m}$ sur lesquels on distingue très nettement des particules de Co (taches claires).

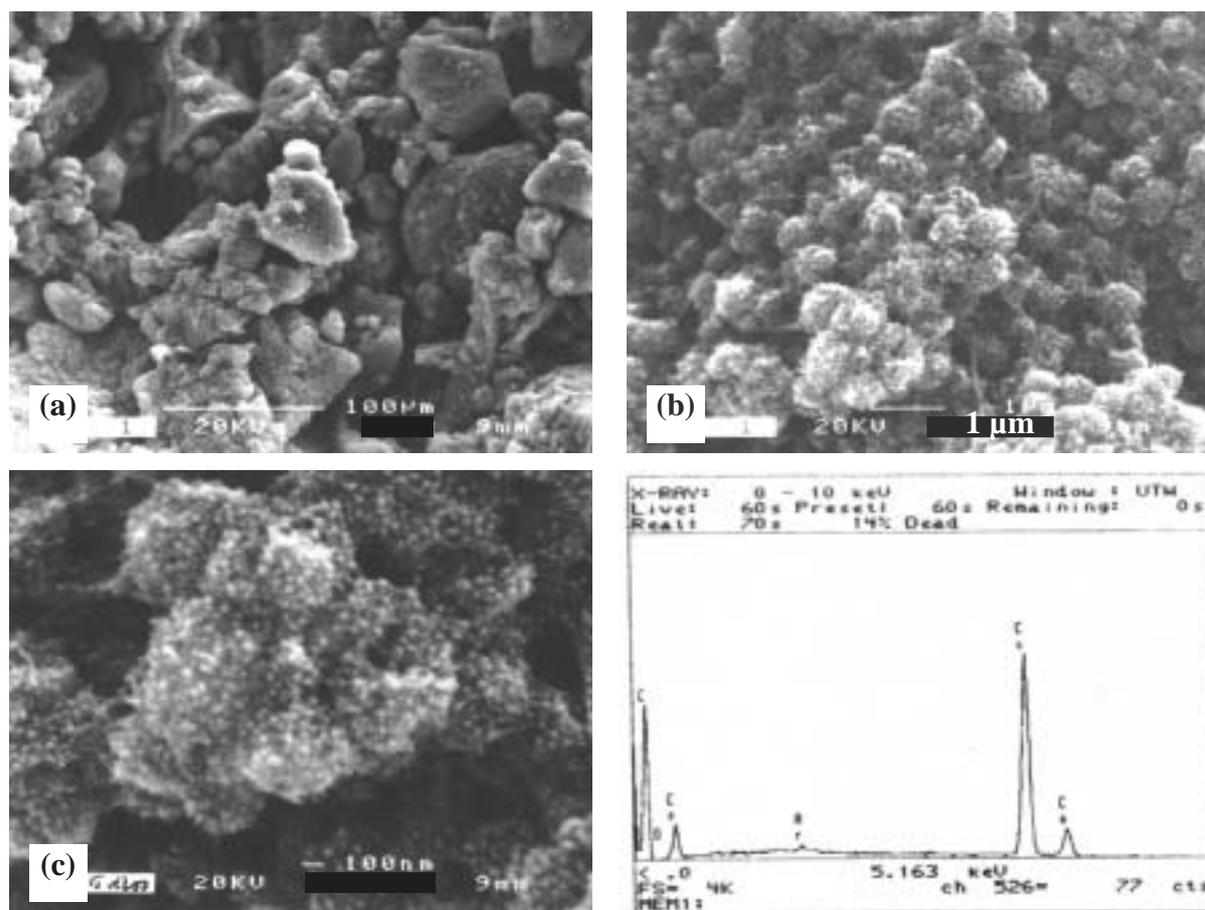


Figure V.19 : Images de MEB de l'extrait obtenu par attaque acide de la poudre composite NTC-Co(10)-MgO (a - c) et analyse par EDX (d).

L'analyse par EDX a confirmé l'absence de la matrice, MgO et la présence des seuls éléments carbone et cobalt [Fig. V.19 (d)].

V.4.1.1.4 - Analyses thermogravimétriques

L'analyse par ATG (Fig. V.20) de l'extrait préparé confirme ces observations et permet de connaître précisément les proportions de carbone et de cobalt dans l'échantillon.

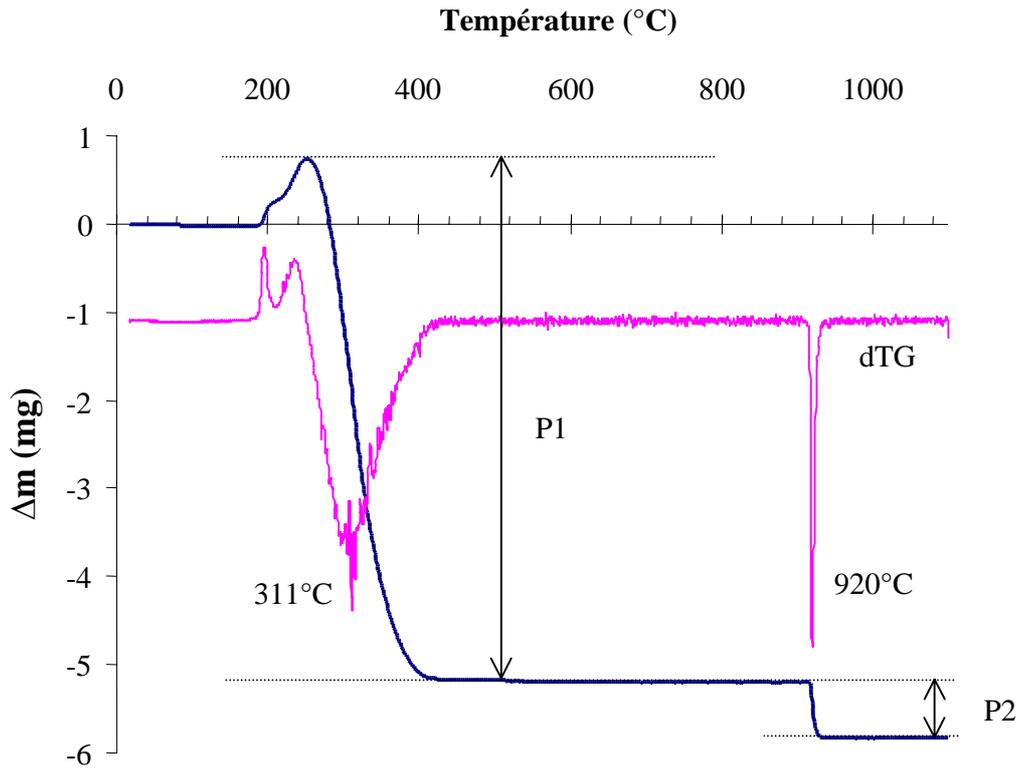


Figure V.20 : ATG du produit d'extraction d'une poudre composite NTC-Co(10)-MgO. Le signal dérivé de la variation de masse est noté dTG ; il est reporté ici sans unité.

La prise de masse observable entre 190°C et 250°C correspond à l'oxydation du cobalt métallique en Co_3O_4 (la forme stable sous air à cette température), en deux étapes. A partir de 250°C, le produit subit une perte de masse globale liée probablement toujours à la prise de masse due à l'oxydation du cobalt, mais compensée par la perte de masse occasionnée par le départ du produit d'oxydation du carbone, CO_2 . La perte de masse (P1) se poursuit jusqu'à disparition complète du carbone. Vers 920°C, une nouvelle perte de masse (P2) est observée. Celle-ci correspond à la transformation de Co_3O_4 en CoO , la forme la plus stable sous air à haute température.

Si la superposition des phénomènes jusqu'à 400°C ne permet pas de quantifier les teneurs respectives en carbone et en cobalt, l'étude de la transformation finale de Co_3O_4 en CoO permet par contre de remonter à la teneur en métal dans l'échantillon ; il est alors aisé de calculer la teneur en carbone par différence.

On montre facilement que la teneur en carbone dans l'extrait, notée Ce, est obtenue grâce à la formule suivante :

$$\text{Ce}(\%m) = \text{P1}(\%m) + 4 \text{P2}(\%m)$$

avec P1 et P2 les valeurs (en %m) de la première et de la deuxième perte de masse, respectivement (Fig. V.20). L'échantillon étant composé uniquement de C et de Co, la teneur en Co est alors obtenue par différence. La détermination de Ce est aussi réalisée par combustion éclair, de la même façon que pour les poudres composites, et conduit exactement au même résultat.

Le tableau V.11 récapitule les informations relatives à la poudre composite NTC-Co(10)-MgO de départ et du produit obtenu par extraction. Le rendement massique de l'extraction, noté R%, correspond au rapport des masses de l'extrait et de la poudre composite d'origine.

Tableau V.11 : Caractéristiques des NTC extraits, ainsi que de la poudre composite dont ils sont issus.

Poudre NTC-Co(10)-MgO			Extrait		
Cn (%m)	ΔS (m ² /g)	$\Delta S/Cn$ (m ² /g)	R%	Ce (%m)	Se (m ² /g)
5,98 ± 0,12	24 ± 1	402 ± 17	9,75	64,4 ± 1,3	235 ± 7

V.4.1.1.5 - Microscopie électronique en transmission

Quelques images provenant de l'observation de l'extrait au MET sont présentées sur la figure V.21. L'image (a) présente un faisceau de nanotubes. Sur l'image (b) on peut voir deux tubes monofeuillets, respectivement de diamètres 2,4 nm et 2,6 nm. L'image (c) est celle d'un autre tube monofeuillet de 3,2 nm de diamètre, dont l'extrémité est fermée. Des tubes bi-feuillets (d) et tri-feuillets sont aussi observés (e). L'image (f) représente une particule de Co encapsulée dans des couches graphéniques qui l'ont protégée de l'attaque acide.

La figure V.22 présente les histogrammes de distribution en fréquence (en fonction du nombre de feuillets ou du diamètre) des NTC observés au MET. Les statistiques sont réalisées sur 79 NTC isolés.

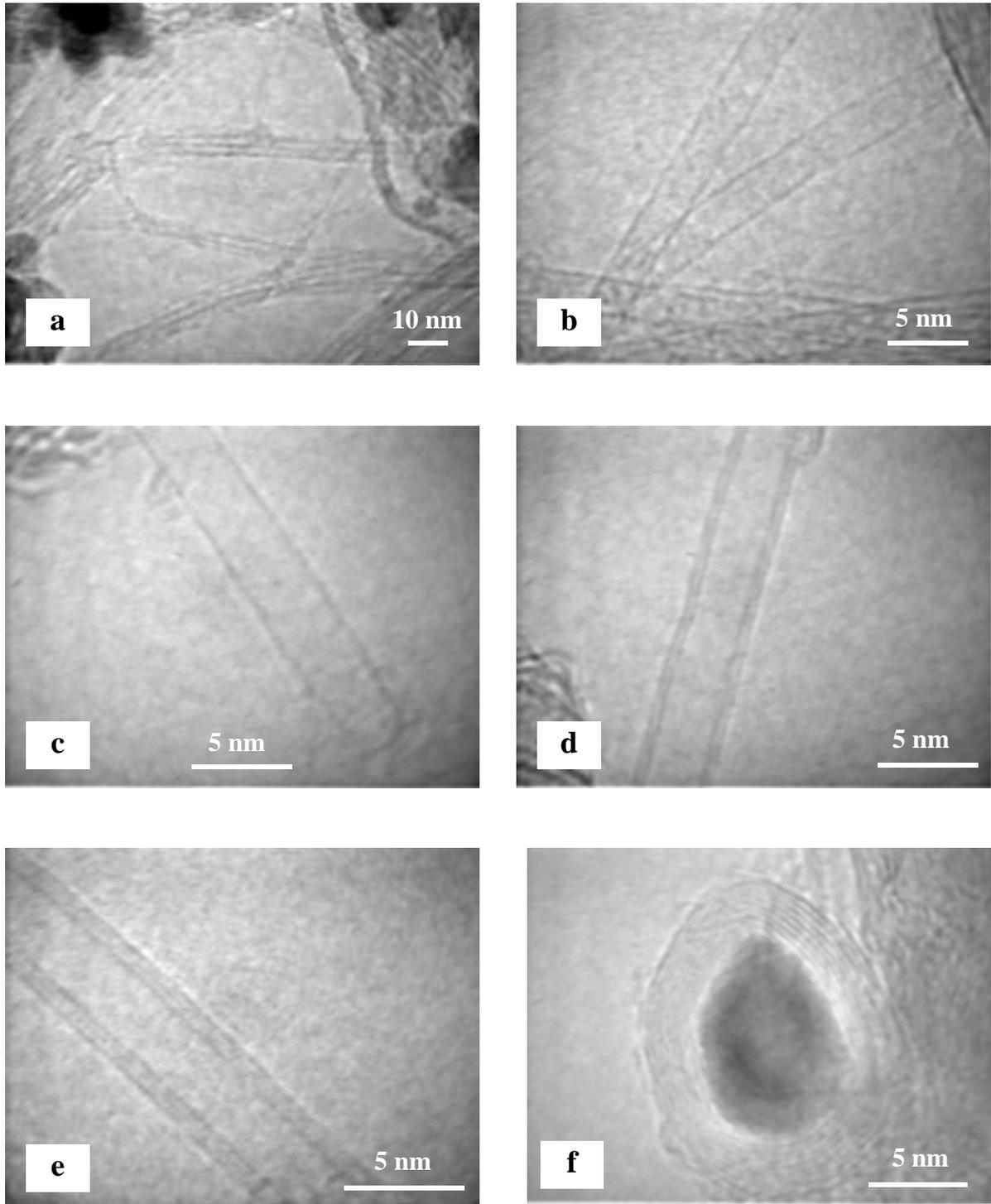


Figure V.21 : Images de MET de l'extrait NTC-Co obtenu par attaque acide d'une poudre composite NTC-Co(10)-MgO.

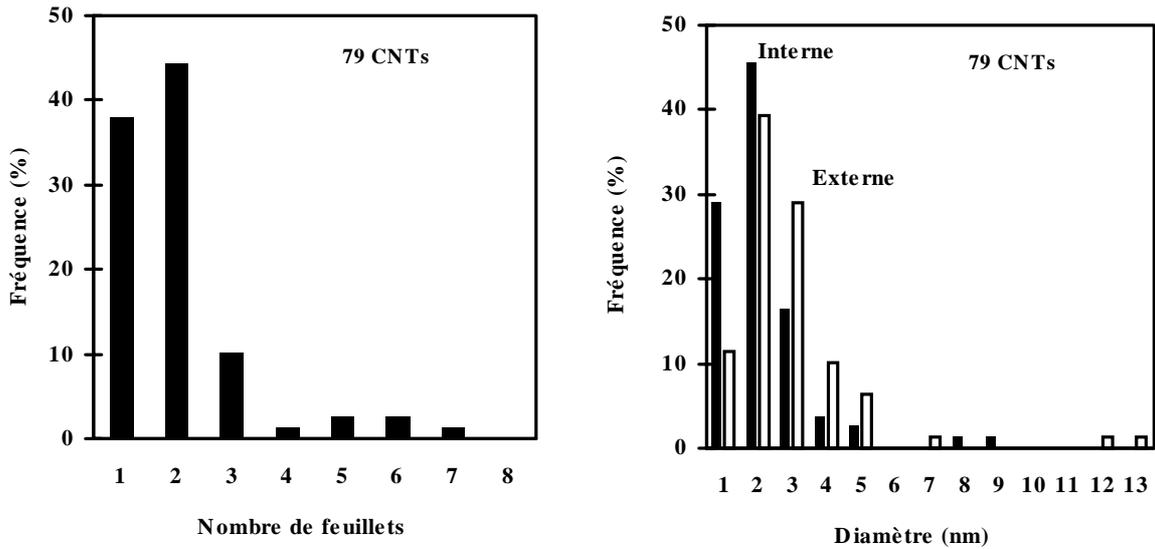


Figure V.22 : Histogrammes de distribution en fréquence des NTC dans l'extrait obtenu par attaque acide d'une poudre composite NTC-Co(10)-MgO.

Il apparaît que les tubes sont majoritairement mono et bi-feuillets (pour plus de 80%), plus rarement tri-feuillets. 90% des NTC ont un diamètre interne ≤ 3 nm, ce qui est en bon accord avec le modèle proposé par Hafner et al. [91]. Cependant, des tubes monofeuillets avec un diamètre allant jusqu'à 3,2 nm sont aussi mis en évidence, ce qui laisse penser que des particules métalliques un peu plus larges peuvent aussi être actives pour la formation de NTC sans être forcément recouvertes de couches graphéniques. Quelques tubes bi-feuillets ont un diamètre interne inférieur à celui de la plupart des tubes monofeuillets, ce qui laisse penser qu'ils ont pu se former par le mécanisme du *Yarmulke* proposé par Dai et al. [93], selon lequel la couche la plus externe se forme en premier lieu.

La comparaison avec les histogrammes de distribution en fréquence des NTC dans la poudre composite d'origine (Fig. V.10) indique que les caractéristiques des NTC n'ont été que très peu modifiées par le traitement d'extraction. Il semble seulement que la proportion de NTC monofeuillets soit un peu plus faible, ainsi que la proportion de NTC de petit diamètre.

V.4.1.1.6 - Conclusion

L'utilisation de solutions solides $Mg_{1-x}Co_xO$ permet d'obtenir par réduction sélective des composites NTC-Co-MgO dont la matrice, ainsi qu'une partie du métal, peuvent être éliminés par dissolution à froid dans HCl.

Le rendement après extraction est de l'ordre de 10% en masse et le produit contient encore environ 36%*m* de catalyseur. L'observation au MET permet de constater que celui-ci se trouve protégé de l'attaque acide par un revêtement de carbone (couches de graphène). Elle permet aussi de vérifier que les NTC ne sont pas abîmés par l'opération d'extraction puisque des tubes fermés sont observés et que les feuillets superficiels des NTC ne semblent pas endommagés.

Les NTC sont majoritairement mono et bi-feuillets (pour plus de 80%) et 90% d'entre eux ont un diamètre inférieur à 3 nm. Cependant, quelques NTC monofeuillets avec un diamètre supérieur à 3 nm sont aussi mis en évidence.

D'autres catalyseurs peuvent être employés pour préparer des poudres composites NTC-M-MgO. Le fer, un alliage équimolaire Fe-Co et le nickel ont été testés et conduisent à des résultats différents, mais les performances de ces métaux sont toujours inférieures à celle obtenues avec le cobalt pur. Ceci est en partie dû, notamment pour les composites contenant du fer (pur ou en alliage), à la formation de la phase $MgFe_2O_4$ au cours de la préparation des solutions solides. Lors de synthèse de la poudre composite par réduction, $MgFe_2O_4$ conduit à la formation de grosses particules métalliques qui catalysent la formation de fibres de carbone plutôt que de NTC. Pour les composites contenant du nickel, aucun nanotube de carbone n'est observé, mais seulement quelques rares fibres de carbone. Ceci est probablement lié à la nature chimique du catalyseur et non pas à un problème de taille des particules.

V.4.2 - Purification des NTC

V.4.2.1 - Oxydation modérée des poudres composites NTC-Co-MgO

L'observation en microscopie électronique (MEB, MET) des NTC extraits, ainsi que les différentes analyses chimiques, révèlent qu'une partie du catalyseur (Co) demeure dans le produit. Le cobalt qui résiste à l'attaque acide est protégé par des couches de graphène qui l'encapsulent et interdisent l'accès à l'acide chlorhydrique. L'ATG indique qu'au-delà de 250°C sous air, le carbone commence à s'oxyder. Si l'on parvenait à oxyder les couches de graphène qui protègent les particules de catalyseur suffisamment pour y créer des défauts et permettre ensuite à l'acide de progresser jusqu'au métal, les échantillons pourraient alors être purifiés.

Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons réalisé l'oxydation ménagée sous balayage d'air d'une poudre NTC-Co(10)-MgO à 250°C pendant différentes durées comprises entre 2h et 3h. La figure V.23 compare les diagrammes de diffraction des rayons X de la poudre composite de départ (a) avec celui obtenu après 2h d'oxydation ménagée et celui de la poudre composite ayant subi le traitement destiné à éliminer tout le carbone (c) (calcination à 900°C sous air pendant 2h). L'intensité relative des pics de ϵ -Co diminue légèrement après le traitement d'oxydation ménagée, dénotant qu'une partie du cobalt s'est oxydé en CoO et redissout dans la matrice MgO.

Le tableau V.12 rassemble les résultats d'analyse des différents extraits préparés par attaque acide de la poudre composite initiale (notée A) et de cette même poudre ayant subi préalablement le traitement d'oxydation ménagée pendant 2h, 2h30 ou 3h (respectivement notées B, C, et D). La poudre composite NTC-Co(10)-MgO d'origine possède les caractéristiques suivantes : $C_n = 5,35 \pm 0,11$ %m, $\Delta S = 18,45 \pm 0,8$ m²/g et $\Delta S/C_n = 346 \pm 16$ m²/g. L'indice "ext" signale qu'il s'agit de l'extrait obtenu à partir de la poudre considérée.

Tableau V.12 : Caractéristiques comparées des différentes poudres composites (A - D) et des extraits correspondants (notés avec l'indice "ext"), en fonction de la durée du traitement d'oxydation ménagée.

Poudre composite NTC-Co-MgO			Produit d'extraction			
	Durée d'oxydation	Cn (%m)		Ce (%m)	Ce (%at.)	Se (m ² /g)
A	0 min	5,35 ± 0,11	A_{ext}	59,6 ± 1,2	86,9	208,5 ± 6,2
B	120 min	5,03 ± 0,10	B_{ext}	76,4 ± 1,5	94,1	266,5 ± 8,0
C	150 min	4,49 ± 0,09	C_{ext}	75,2 ± 1,5	93,7	264,2 ± 7,9
D	180 min	4,37 ± 0,09	D_{ext}	76,3 ± 1,5	94	267,1 ± 8,0

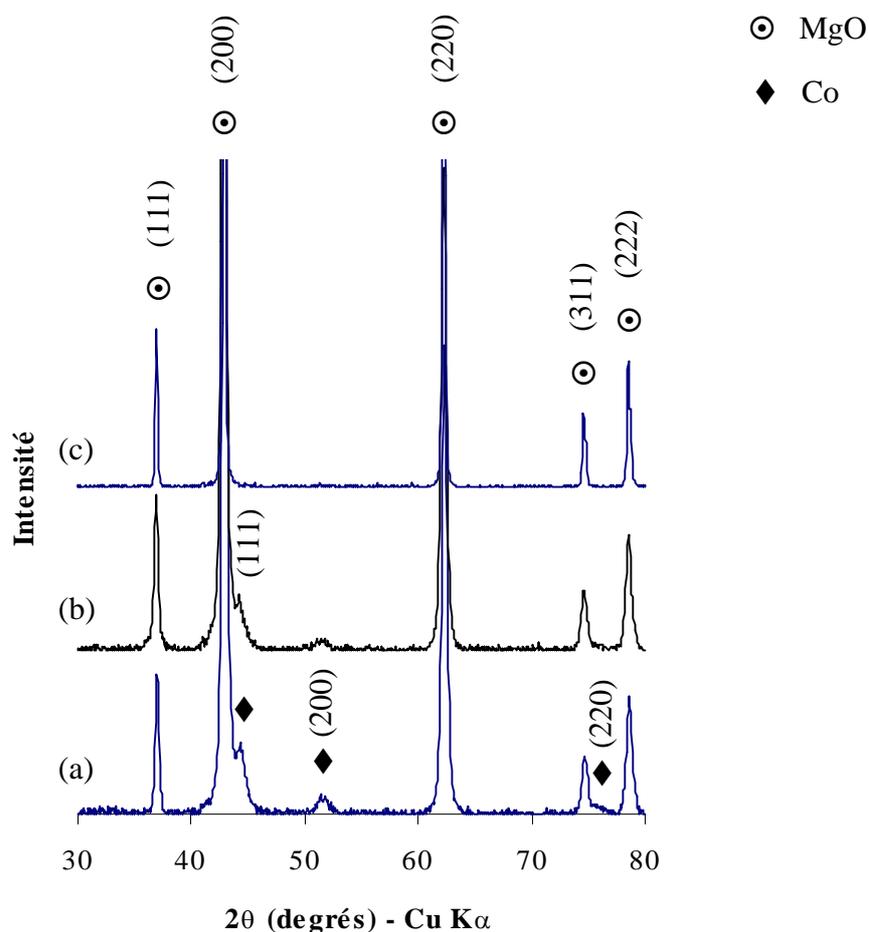


Figure V.23 : Comparaison des diagrammes de diffraction des rayons X d'une poudre composite NTC-Co(10)-MgO (a), de la même poudre après oxydation ménagée à 250°C pendant 2h (b) et après oxydation totale du carbone (c).

Au fur et à mesure que la durée du traitement d'oxydation ménagée augmente, la teneur en carbone dans la poudre composite (Cn) diminue de façon continue. Par contre, la teneur en carbone de l'extrait (Ce) est toujours identique quelle que soit la durée du traitement d'oxydation ménagée, de même que sa surface spécifique (Se). Il n'est donc pas intéressant de prolonger ce traitement pendant plus de 2h.

La comparaison des ATG des extraits de NTC correspondant aux poudres A et B (A_{ext} et B_{ext}), représentée sur la figure V.24, met elle aussi en évidence la diminution de la teneur en cobalt suite au traitement thermique d'oxydation ménagée. Elle indique que l'oxydation du cobalt se fait en deux étapes [Fig. V.24 (2), courbe (a)] si le traitement d'oxydation ménagée à 250°C n'a pas eu lieu. Dans le cas contraire, l'oxydation du cobalt se fait en une seule étape [Fig. V.24 (2), courbe (b)].

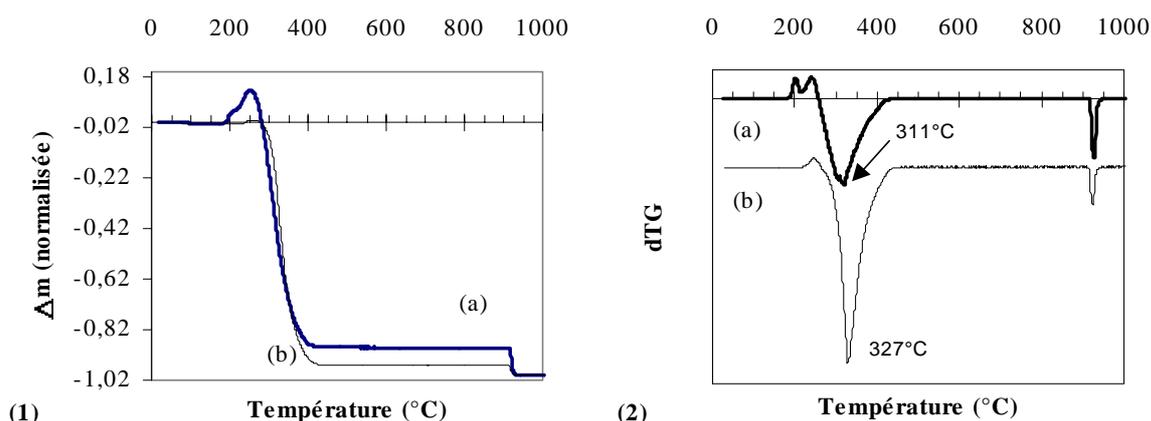


Figure V.24 : Comparaison des ATG de NTC extraits (a) d'une poudre composite n'ayant pas subi de traitement d'oxydation ménagée ; (b) d'une poudre composite ayant subi le traitement d'oxydation ménagée. Les tracés de perte de masse (1) sont normalisés pour faciliter la comparaison.

La quantité de cobalt résiduelle est beaucoup plus faible dans l'extrait de la poudre qui a subi le traitement d'oxydation ménagée. Il semble, de même, que le carbone présent dans cet extrait s'oxyde à une température légèrement plus haute, d'après la température à laquelle se produit le premier pic négatif de dTG, correspondant à l'oxydation du carbone (327 $^{\circ}\text{C}$ au lieu de 311 $^{\circ}\text{C}$).

Les informations livrées par le tableau V.12, mises en relation avec les indications fournies par l'ATG, permettent d'avancer l'hypothèse suivante : au cours de l'oxydation ménagée à 250 $^{\circ}\text{C}$, l'oxydation du cobalt en Co_3O_4 commence à se produire dès que suffisamment de défauts ont été créés dans le revêtement de couches de graphène qui protège

ces particules. Très peu de carbone, voire une quantité tout à fait négligeable, disparaît mais la masse de la poudre augmente du fait de l'oxydation du cobalt, et ce d'autant plus que la durée du traitement est plus importante. De ce fait, la teneur massique en carbone diminue sans que la quantité de carbone n'ait réellement varié. Quelle que soit la durée du traitement, le résultat final est identique (Fig. V.25) : même teneur en carbone, C_e , et même surface spécifique, S_e .

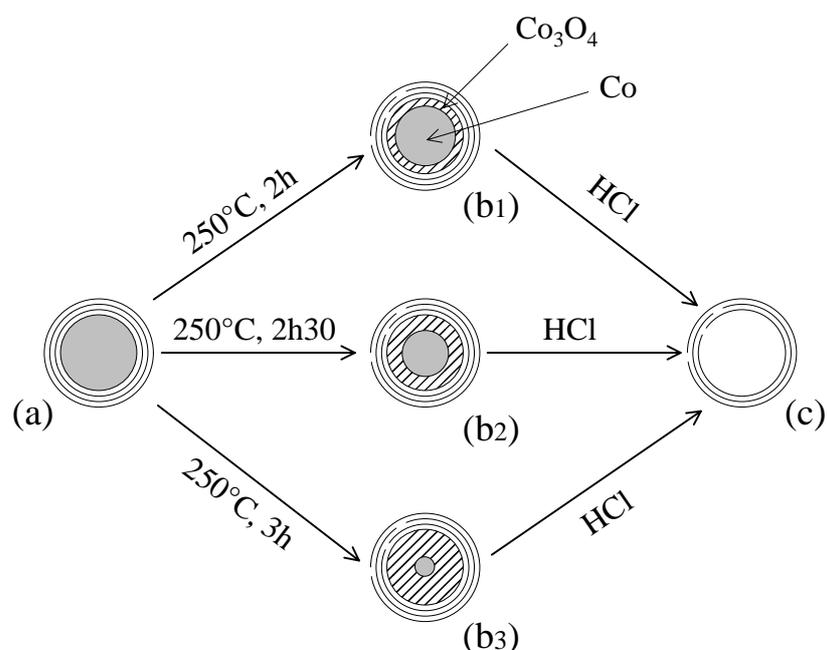


Figure V.25 : Schéma illustrant l'hypothèse proposée en vue d'expliquer l'augmentation de la surface spécifique, S_e , et de la teneur en carbone, C_e , jusqu'à une valeur constante des extraits de poudres.

En conclusion, le traitement d'oxydation modérée à 250°C permet d'éliminer plus de cobalt qu'il ne serait possible de le faire en attaquant directement à l'acide la poudre composite. L'élimination d'une partie du cobalt provoque une augmentation de la teneur massique en carbone et de la surface spécifique du produit extrait. L'augmentation de surface spécifique est aussi due à l'accès supplémentaire aux capsules qui ont été partiellement entrouvertes par le traitement d'oxydation ménagée, puis vidées du cobalt qu'elles contenaient lors de l'attaque acide. Le résultat final est indépendant de la durée de traitement.

V.4.2.2 - Autres méthodes de purification des extraits de NTC

D'autres techniques ont été testées dans le but de séparer notamment les nanoparticules encapsulées et les NTC, en jouant essentiellement sur leurs différences de propriétés géométriques (facteur de forme) ou magnétiques.

La séparation magnétique à l'aide d'aimants permanents n'a donné aucun résultat : les nanoparticules encapsulées ne sont pas retenues de façon préférentielle et le produit final contient toujours la même teneur en Co.

La filtration classique sur une membrane en fibres de verre (Whatman GF/C 1,2 μm) ne permet aucune séparation, bien que les nanoparticules puissent théoriquement seules traverser le milieu poreux. En pratique, un gâteau se forme très rapidement et sert à son tour de milieu poreux supplémentaire, ne laissant passer que le liquide. Le fait de disperser les NTC en utilisant un bain à ultra-sons ne change rien au problème et la filtration, bien que beaucoup plus longue, n'en est pas plus efficace en termes de séparation des nanoparticules et des NTC.

V.4.3 - Extraction de NTC à partir d'autres poudres composites NTC-M-MgO

L'extraction de NTC par la méthode de l'attaque acide décrite précédemment pour les poudres NTC-Co-MgO peut être étendue à tous les composites à matrice MgO. Les résultats obtenus sur différents composites sont regroupés dans le tableau V.13, pour comparaison. Aucune des poudres composites de départ n'a subi de traitement d'oxydation ménagée.

Les résultats concernant les composites comportant du cobalt sont cohérents avec les résultats déjà présentés : au-delà d'un certain seuil, l'augmentation de la quantité de catalyseur favorise la formation d'espèces carbonées différentes des NTC, ce qui correspond ici à un produit d'extraction de surface spécifique beaucoup plus faible (facteur deux entre NTC-Co(10)-MgO et NTC-Co(30)-MgO).

Tableau V.13 : Caractéristiques des extraits issus de l'attaque acide de poudres composites NTC-M-MgO faisant intervenir différents métaux : Co, Fe (A), alliage équimolaire Fe-Co (B), Ni (C).

	Composite	Cn (%m)	Ce (%m)	Se (m ² /g)
	NTC-Co(10)-MgO	5,33 ± 0,10	59,63 ± 1,20	209 ± 6
	NTC-Co(30)-MgO	27,16 ± 0,54	64,47 ± 1,29	105 ± 3
A	NTC-Fe(10)-MgO	20,07 ± 0,40	71,31 ± 1,43	86 ± 3
B	NTC-Fe(5),Co(5)-MgO	23,23 ± 0,46	77,44 ± 1,55	116 ± 4
C	C-Ni(10)-MgO	3,79 ± 0,07	72,10 ± 1,44	-

Dans tous les cas, l'analyse par diffraction des rayons X des produits d'extraction révèle la disparition complète de la matrice MgO. Par contre, le catalyseur métallique (protégé de l'attaque par un revêtement de carbone) est toujours détecté.

V.4.4 - Conclusion

Nous avons montré que dans le cas de poudres composites NTC-M-MgO (M = Fe, Co, l'alliage Fe-Co équimolaire ou encore Ni), l'extraction des NTC est possible par attaque acide à froid (HCl 37%). L'analyse par diffraction des rayons X permet de constater que la matrice oxyde disparaît sans laisser de trace, quelle que soit la poudre utilisée.

Les produits obtenus sont de qualité égale à celle du composite initial et l'observation au MET révèle même des NTC fermés, gage de la douceur du traitement. En contrepartie, le produit contient une proportion encore importante de catalyseur métallique, ce dernier étant protégé de l'attaque acide par un revêtement de carbone. Un traitement d'oxydation ménagée sous air à 250°C - préalablement à l'attaque acide - permet de créer suffisamment de défauts dans le revêtement (couches de graphène) pour permettre par la suite une élimination plus efficace lors de l'attaque acide. Il faut toutefois signaler qu'à la suite de ce traitement, l'observation au MET révèle sur certains NTC des dégâts localisés (interruption des couches superficielles, extrémités de tubes endommagées).

Les poudres composites NTC-Co(10)-MgO, qui présentent la meilleure qualité de carbone, conduisent après extraction aux meilleures qualités de NTC.

V.5 - Conclusion

Dans le but d'obtenir des NTC isolés, nous avons synthétisé des poudres composites NTC-Co-MgO, dont la matrice MgO peut être éliminée par dissolution dans un acide.

Il n'est possible de synthétiser des poudres composites exemptes de fibres de carbone que si la totalité du cobalt est en solution solide dans la poudre de départ.

En effet, si les conditions de synthèse de la solution solide ne sont pas optimisées, une partie du cobalt peut se trouver sous forme d'oxyde Co_3O_4 . Celui-ci conduit au cours de la réduction à la formation de grosses particules de cobalt qui catalysent la formation de fibres de carbone, ou bien sont recouvertes de couches de graphène, toujours au détriment de la quantité de NTC et de la qualité du carbone. En utilisant différentes méthodes, la présence de l'oxyde Co_3O_4 dans les solutions solides peut être évitée, ce qui permet d'obtenir une qualité de carbone pouvant atteindre $620 \text{ m}^2/\text{g}$.

Nous avons mis au point une méthode permettant d'extraire les NTC de la poudre composite NTC-Co-MgO. La pureté du produit est limitée par la présence de catalyseur, mais une purification est possible en procédant à une oxydation ménagée de la poudre composite avant l'attaque acide. Ce traitement d'oxydation permet ensuite d'éliminer une proportion de catalyseur plus importante au cours de l'attaque acide. Dans les produits obtenus, plus de 80% du catalyseur initialement présent a été éliminé. Le produit, dont la surface spécifique peut dépasser $260 \text{ m}^2/\text{g}$, contient alors 76% m de carbone, soit environ 94% atomiques.

Chapitre VI

MATERIAUX DENSES

L'objectif de ce chapitre est de présenter les matériaux composites massifs préparés par densification de poudres composites NTC-Fe-Al₂O₃ et NTC-Fe/Co-MgAl₂O₄, selon deux méthodes différentes : le frittage sous charge ou l'extrusion à chaud. Cette dernière méthode peut permettre d'orienter les NTC et donc de conférer au matériau des propriétés (électriques, mécaniques) dans une direction privilégiée.

Dans le cas des composites à matrice MgAl₂O₄, le choix de l'alliage Fe-Co (50:50) résulte de l'étude sur les poudres composites à matrice MgAl₂O₄, rapportée au chapitre IV. En effet, l'alliage équimolaire Fe-Co, reconnu pour sa résistance à la carburation [162], correspond à un bon compromis entre une quantité de NTC importante et une bonne qualité du carbone. Nous avons aussi préparé, dans des conditions identiques, des céramiques MgAl₂O₄ et des composites Fe/Co-MgAl₂O₄ et NTC-Fe/Co-MgAl₂O₄ dans le but de déterminer par comparaison l'effet de chacun des constituants du composite sur les propriétés étudiées (charge à la rupture, ténacité, dureté Vickers, conductivité électrique).

VI.1 - Caractéristiques des poudres composites

Les caractéristiques macroscopiques (teneur en métal ; teneur en carbone, Cn ; quantité de NTC, ΔS et qualité du carbone, ΔS/Cn) des poudres composites utilisées pour la préparation des matériaux massifs sont regroupées dans le tableau VI.1. Dans tous les cas, lors de la synthèse des poudres NTC-M-Oxyde, le refroidissement du four a été effectué sous une atmosphère H₂-CH₄ contenant 18% mol. de CH₄. La notation (B) est employée dans le cas des poudres dont la solution solide d'origine a été broyée par attrition (2h15 à l'aide de billes en zircon), avant réduction.

Les caractéristiques des poudres NTC-Fe-Al₂O₃ sont comparables entre elles, notamment en ce qui concerne la qualité du carbone. Des différences importantes apparaissent si l'on compare les caractéristiques de ces poudres avec celles des poudres utilisées par Peigney et al. [145, 169] pour préparer des composites similaires. En ce qui concerne les poudres composites issues de la réduction de solutions solides non broyées, la quantité de NTC est 5 fois supérieure et la qualité du carbone est environ 2 fois plus grande (Cn = 1,6 %m, ΔS = 2,6 m²/g et ΔS/Cn = 155 m²/g [169]). Pour ce qui est des poudres issues

de la réduction de solutions solides broyées par attrition, les écarts sont plus faibles mais la quantité de NTC et la qualité du carbone sont quand même toutes les deux une fois et demie supérieures ($C_n = 5,8 \text{ \%m}$, $\Delta S = 10,1 \text{ m}^2/\text{g}$ et $\Delta S/C_n = 174 \text{ m}^2/\text{g}$ [169]).

Tableau VI.1 : Caractéristiques des poudres composites utilisées pour la préparation des matériaux denses par frittage sous charge ou par extrusion.

Solution solide d'origine	Composite	Teneur en métal (%m)	Cn (%m)	ΔS (m^2/g)	$\Delta S/C_n$ (m^2/g)
$\text{Al}_{1,84}\text{Fe}_{0,16}\text{O}_3$	NTC-Fe- Al_2O_3	8,38	$4,8 \pm 0,1$	$13,8 \pm 0,8$	288 ± 18
$\text{Al}_{1,84}\text{Fe}_{0,16}\text{O}_3$ (B)	NTC-Fe- Al_2O_3 (B)	8,38	$5,7 \pm 0,1$	$15,1 \pm 1,2$	264 ± 22
$\text{Al}_{1,84}\text{Fe}_{0,16}\text{O}_3$ (B)	NTC-Fe- Al_2O_3 (B)	8,38	$6,1 \pm 0,1$	$17,4 \pm 0,1$	283 ± 21
$\text{Mg}_{0,8}\text{Fe}_{0,1}\text{Co}_{0,1}\text{Al}_2\text{O}_4$	Fe/Co-Mg Al_2O_4 (B)	Fe(4,70) Co(4,96)	-	-	-
$\text{Mg}_{0,8}\text{Fe}_{0,1}\text{Co}_{0,1}\text{Al}_2\text{O}_4$	NTC-Fe/Co-Mg Al_2O_4 (B)	Fe(4,70) Co(4,96)	$4,9 \pm 0,1$	$10,3 \pm 0,8$	208 ± 17

L'analyse par diffraction des rayons X révèle, pour les poudres issues de la réduction de solutions solides broyées par attrition, la présence de zircone (quadratique, cubique, monoclinique) provenant de l'usure des billes de broyage. La contamination des échantillons dépend de leur nature et de l'état d'usure des billes. Dans tous les cas, la contamination par la zircone ne dépasse pas quelques %m (évaluation par diffraction des rayons X en comparant à des échantillons contenant de la zircone en quantité connue [119]).

L'intensité des pics de α -Fe est plus importante dans la poudre composite NTC-Fe- Al_2O_3 (B) que dans la poudre NTC-Fe- Al_2O_3 (NB). Ceci peut s'expliquer par une proportion de fer de surface plus importante lorsque la poudre de solution solide a été broyée par attrition.

L'observation au MEB (Fig. VI.1) des poudres composites NTC-Fe- Al_2O_3 met en évidence la diminution importante de la taille des agglomérats (taille submicronique) lorsque la solution solide $\text{Al}_{2-2x}\text{Fe}_{2x}\text{O}_3$ a été broyée par attrition avant réduction. Dans le cas contraire, la taille des agglomérats peut atteindre 20 μm . Le fait que les agglomérats de la poudre broyée

par attrition soient de plus petite taille permet une répartition plus intime des NTC dans la poudre composite.

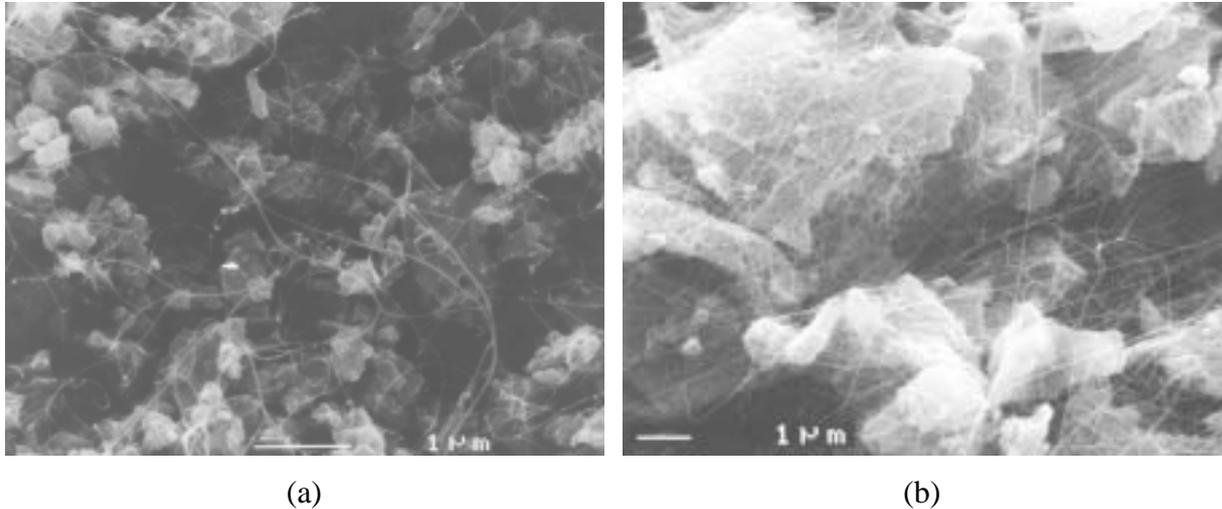


Figure VI.1 : Images de MEB des poudres composites NTC-Fe-Al₂O₃ obtenues à l'issue de la réduction sous H₂-CH₄ d'une solution solide broyée par attrition (a) ou non broyée (b).

Bien que la comparaison soit délicate lorsque l'on change de matrice, la poudre NTC-Fe/Co-MgAl₂O₄ contient moins de NTC (en terme de ΔS) que les poudres NTC-Fe-Al₂O₃, et la qualité du carbone qu'elle contient est plus faible (en terme de $\Delta S/C_n$).

VI.2 - Matériaux obtenus par frittage sous charge (1500°C)

VI.2.1 - Elaboration et microstructure des composites massifs NTC-Fe-Al₂O₃

La densification à cru de l'échantillon NTC-Fe-Al₂O₃ (NB) est de 30%. Elle est plus faible que celle de l'échantillon NTC-Fe-Al₂O₃ (B), qui atteint 50,7%. En effet, le broyage divise les agglomérats de grains de poudre et améliore la compacité de l'empilement des grains, ceci dès que la poudre est déposée dans la nacelle de réduction. Il en résulte une meilleure densification lors du compactage à froid sous 100 MPa. Après frittage, les densifications des échantillons sont comparables et voisines de 88%. L'observation au MEB

de la surface des échantillons après polissage et attaque thermique (Fig. VI.2) révèle la différence de microstructure entre les matériaux massifs provenant de poudres broyées ou non. Dans le cas où la poudre de solution solide n'a pas été broyée avant réduction, les grains forment de gros agglomérats. La poudre composite (NB) conserve cette morphologie [Fig. VI.1 (b)]. Ces agglomérats ne sont pas totalement écrasés au compactage ; chacun d'entre eux se densifie d'abord lui-même avant de se fritter avec les agglomérats voisins, ce qui conduit à des pores de forme allongée [Fig. VI.2 (a)]. Dans le cas où la poudre de solution solide a été broyée avant réduction, les agglomérats de poudre composite (B) sont de plus petite taille [Fig. VI.1 (a)] et, de la même façon, chaque agglomérat de grains de composite se densifie d'abord lui-même avant de se fritter avec les autres ; cela conduit à une densification identique, mais avec cependant des pores de plus petite taille, de forme isotrope et en plus grand nombre [Fig. VI.2 (b)].

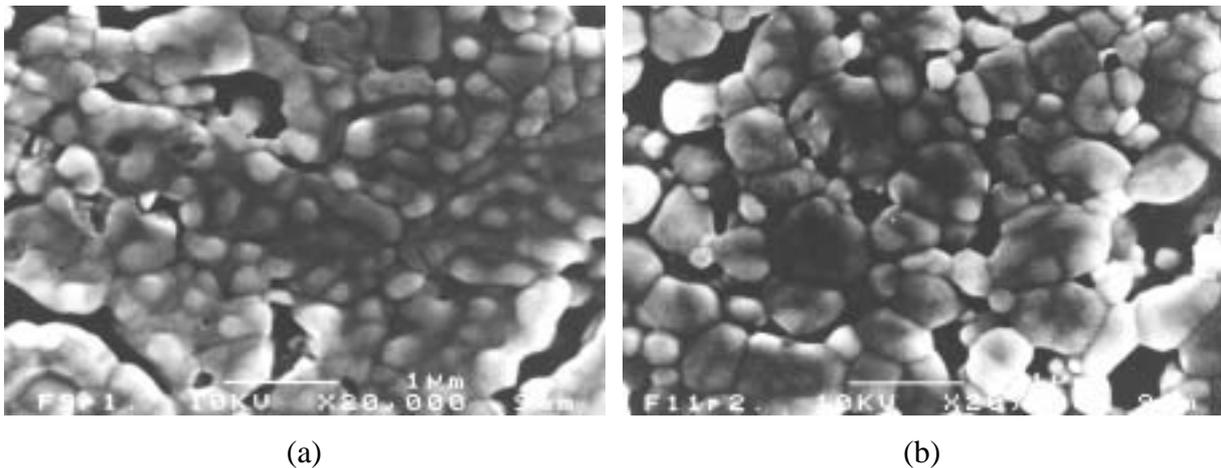


Figure VI.2 : Images de MEB des composites massifs (polissage suivi d'une attaque thermique)
(a) $\text{NTC-Fe-Al}_2\text{O}_3$ (NB) et (b) $\text{NTC-Fe-Al}_2\text{O}_3$ (B).

La détermination de la taille des grains par la méthode des intersections [150] sur une centaine de grains conduit à une valeur moyenne de $0,3 \mu\text{m}$, que la poudre de solution solide initiale ait été broyée ou non. Il est intéressant de comparer cette valeur avec celle mesurée par Devaux [114] pour des composites $\text{Fe-Al}_2\text{O}_3$ comparables élaborés dans des conditions similaires (pas de broyage par attrition). En effet, Devaux indique une taille moyenne de grains de $2 \mu\text{m}$, soit près de 7 fois plus élevée. Lors des travaux précédents [145, 169], l'affinement de la microstructure avait été relevé, mais il était moins accentué (taille moyenne des grains de $1 \mu\text{m}$) que pour nos échantillons. Il semble donc que la présence du carbone soit bien à l'origine d'un affinement important de la microstructure du composite, sans que l'on

puisse déterminer si l'effet est dû aux NTC ou à une autre forme de carbone. De plus, cet effet semble s'accroître lorsque la teneur en carbone et / ou la quantité de NTC est augmentée.

L'observation au MEB des profils de fracture des composites massifs NTC-Fe-Al₂O₃ (NB) [Fig. VI.3 (a)] et NTC-Fe-Al₂O₃ (B) [Fig. VI.3 (b)] révèle que les NTC sont toujours présents dans les composites massifs. Il semble cependant qu'une partie d'entre eux ait disparu lors du frittage car ils apparaissent moins nombreux que dans les poudres composites correspondantes.

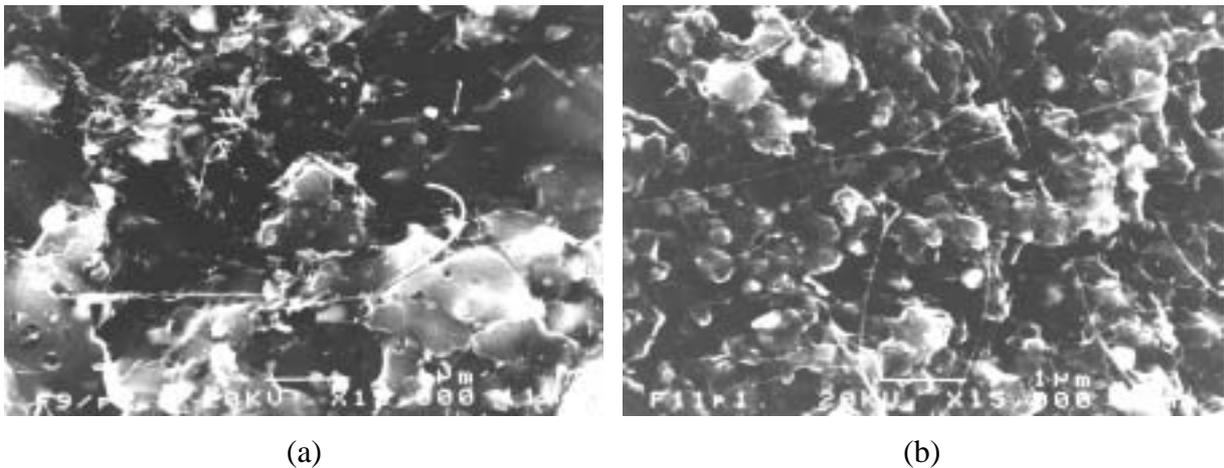


Figure VI.3 : Images de MEB des profils de fracture de l'échantillon NTC-Fe-Al₂O₃ (NB) (a) et NTC-Fe-Al₂O₃ (B) (b).

La taille moyenne des particules de fer est évaluée directement à partir d'images de MEB et estimée à environ 0,5 μm, que la poudre de solution solide ait été broyée ou non.

L'analyse par diffraction des rayons X des composites massifs n'indique pas la présence de phases supplémentaires par rapport aux poudres composites initiales. Cependant, les pics de α-Fe s'affinent nettement, dénotant la coalescence d'une partie des particules au cours du frittage ; l'intensité des pics de la cémentite augmente légèrement.

VI.2.2 - Elaboration et microstructure de la céramique $MgAl_2O_4$ et des composites massifs à matrice $MgAl_2O_4$

La céramique $MgAl_2O_4$ est issue d'une poudre broyée par attrition. Il en est de même pour les composites à matrice $MgAl_2O_4$, dont la poudre de solution solide a été broyée par attrition, avant réduction.

La céramique $MgAl_2O_4$ a une densification à cru supérieure à 68% (tableau VI.2) et sa densification après frittage atteint 99,7%. Celle-ci est supérieure à celle obtenue par Quénard ($d_{fritté} = 95,5\%$) [119] et cela peut s'expliquer par la modification de la méthode de séchage de la poudre de solution solide après broyage, qui permet de limiter la réagglomération des grains (séchage en 15 minutes à 30°C à l'aide d'un évaporateur rotatif au lieu de plus de 12 heures à 70°C en étuve).

Tableau VI.2 : Densification à cru et après frittage de la céramique $MgAl_2O_4$ et des composites à matrice $MgAl_2O_4$.

Composite	d_{cru} (%)	$d_{fritté}$ (%)
$MgAl_2O_4$	68,7	99,7
Fe/Co- $MgAl_2O_4$	58,8	98,2
NTC-Fe/Co- $MgAl_2O_4$	53,2	90,8

La densité à cru du composite Fe/Co- $MgAl_2O_4$ diminue de 10% par rapport à celle de la céramique, mais sa densité après frittage est seulement un peu plus faible (98,2 % seulement). Ces écarts peuvent être attribués à un frittage partiel des grains de matrice lors du traitement de réduction de la poudre de solution solide, traitement thermique auquel n'a pas été soumis la poudre de céramique $MgAl_2O_4$.

Le composite NTC-Fe/Co- $MgAl_2O_4$ est celui dont la densité à cru est la plus faible (53,2%) ; ceci est en partie dû au fait que la pression de compaction est volontairement limitée à 100 MPa (au lieu de 200 MPa) pour les poudres contenant des NTC, de manière à permettre le démoulage sans risque de casser les pastilles crues. La densité après frittage est la plus faible des trois matériaux et ce sont probablement les NTC qui limitent la densification. Il faut noter que les valeurs des densités des composites NTC-Fe- Al_2O_3 et NTC-Fe/Co- $MgAl_2O_4$ sont comparables (voire un peu supérieures pour les composites à matrice $MgAl_2O_4$), que ce soit à cru (respectivement 50,7% et 53,2%) ou après frittage (respectivement 88% et 90,8%).

Les diagrammes de diffraction des rayons X des composites massifs ne révèlent pas de modifications par rapport aux poudres composites initiales, mis à part dans le cas du composite Fe/Co-MgAl₂O₄. En effet, le matériau dense contient des traces de cémentite, alors que cette dernière n'est pas détectée dans la poudre composite de départ. La carburation du fer au cours du frittage pourrait être due à l'interaction entre le métal et les produits de décomposition du liant organique au début du chauffage, bien que la température soit probablement encore faible à ce moment.

La zircone provenant de l'usure des billes au cours du broyage des solutions solides est retrouvée dans les matériaux frittés.

L'observation au MEB des surfaces polies et attaquées des matériaux denses (Fig. VI.4) permet de constater des différences importantes en ce qui concerne la taille de grains (tableau VI.3). La céramique présente une taille moyenne de grains de 13 µm [Fig. VI.4 (a)]. Cette valeur est beaucoup plus importante que celle mesurée par Quénard [119] sur des échantillons semblables (1,4 µm). De nombreux auteurs [170, 171] ont indiqué d'ailleurs un grossissement exagéré des grains au cours du frittage, mais ce phénomène ne semble pas lié à la présence de zircone. En effet, Quénard [119] a montré que la dispersion de zircone dans la matrice oxyde ne modifie pas de façon notable la taille moyenne des grains.

Tableau VI.3 : Taille des grains, des particules métalliques et de particules de zircone pour la céramique MgAl₂O₄ et les composites à matrice MgAl₂O₄ obtenus par frittage sous charge.

Matériau	G _{matrice} (µm)	G _{part. métal} (µm)	Zircone (µm)
MgAl ₂ O ₄	13,0	-	0,2 à 1
Fe/Co- MgAl ₂ O ₄	0,8	< 0,5	< 1
NTC- Fe/Co- MgAl ₂ O ₄	0,5	< 0,5	< 1

La taille moyenne des grains du composite Fe/Co-MgAl₂O₄ [Fig. VI.3 (b)] est 16 fois plus faible que celle de la céramique. Il semble donc que la présence des particules métalliques évite la croissance exagérée des grains d'oxyde. De même, la présence de carbone dans le composite NTC-Fe/Co-MgAl₂O₄ affine encore la microstructure en limitant la taille moyenne des grains à 0,5 µm. Cet affinement est cependant beaucoup moins marqué que dans le cas des matériaux denses à matrice Al₂O₃ obtenus dans des conditions semblables.

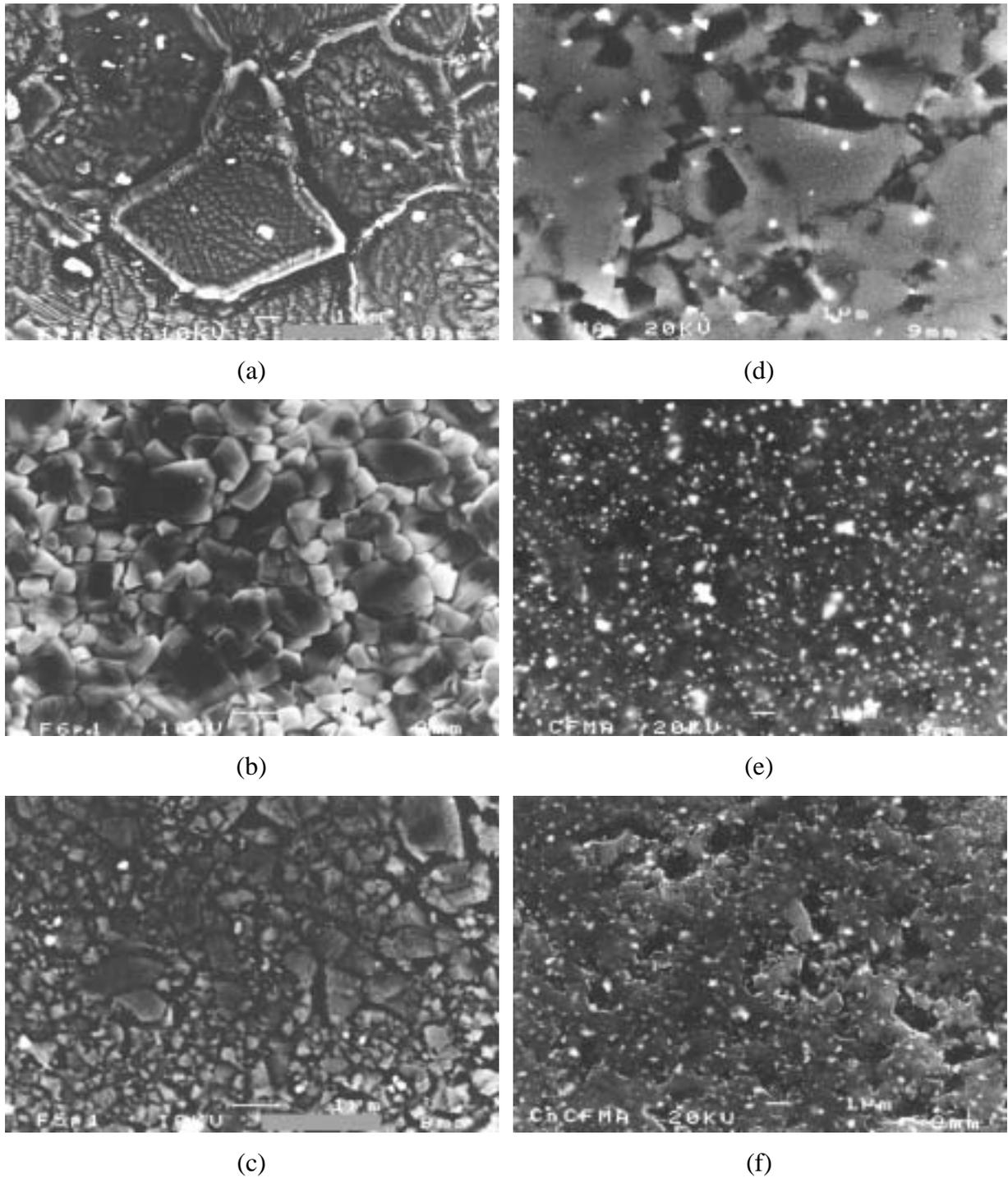


Figure VI.4 : Images de MEB des matériaux à matrice $MgAl_2O_4$ obtenus par frittage sous charge. $MgAl_2O_4$ (a, d), $Fe/Co-MgAl_2O_4$ (b, d) et $NTC-Fe/Co-MgAl_2O_4$ (c, f). La colonne de gauche regroupe les images en mode électrons secondaires des échantillons polis, puis attaqués thermiquement (taille des grains) et la colonne de droite rassemble les images en mode électrons rétrodiffusés (contraste chimique) des échantillons polis (taille des particules de métal - le cas échéant - et de zircone).

Sur l'image en électrons rétrodiffusés de la céramique MgAl_2O_4 [Fig. VI.4 (d)], la taille des grains de zirconie est comprise entre 0,2 et 1 μm . Si l'on suppose que la population de particules de zirconie est identique sur les images des composites $\text{Fe/Co-MgAl}_2\text{O}_4$ [Fig. VI.4 (e)] et $\text{NTC-Fe/Co-MgAl}_2\text{O}_4$ [Fig. VI.4 (f)], on en déduit que la taille des particules métalliques (plus petites) est inférieure à 0,5 μm .

L'observation au MEB [Fig. VI.5 (a)] d'une fracture du matériau massif $\text{NTC-Fe/Co-MgAl}_2\text{O}_4$ obtenu par frittage sous charge laisse penser qu'une partie des NTC a disparu lors du frittage, comme cela a été observé pour les composites $\text{NTC-Fe-Al}_2\text{O}_3$. Les images de MET du composite fritté $\text{NTC-Fe/Co-MgAl}_2\text{O}_4$ révèlent que la majorité du carbone filamenteux se situe dans les pores du matériau (0,3 à 0,7 μm), visibles par exemple au centre de l'image (b) (Figure VI.5).

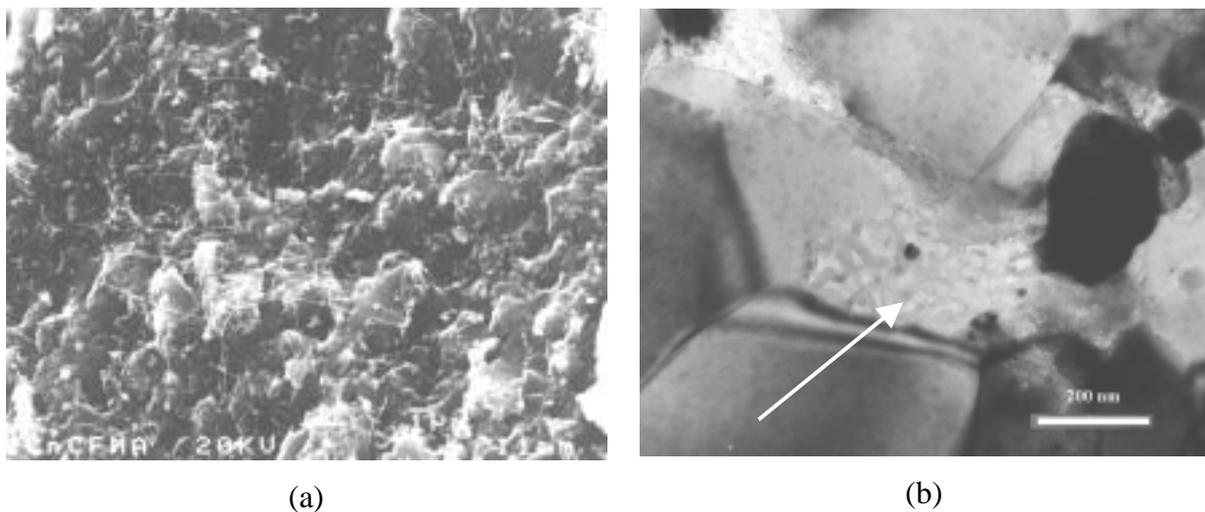


Figure VI.5 : Image de MEB (a) et de MET (b) du matériau obtenu par frittage sous charge du composite $\text{NTC-Fe/Co-MgAl}_2\text{O}_4$.

VI.2.3 - Oxydation sous air

La résistance à l'oxydation sous air des composites denses $\text{NTC-Fe-Al}_2\text{O}_3$ et $\text{NTC-Fe/Co-MgAl}_2\text{O}_4$ préparés par frittage sous charge a été évaluée par ATG. Le matériau a subi un chauffage sous air à la vitesse de 5°C / min.

La figure VI.6 représente une vue en coupe des échantillons ayant subi le test d'oxydation :

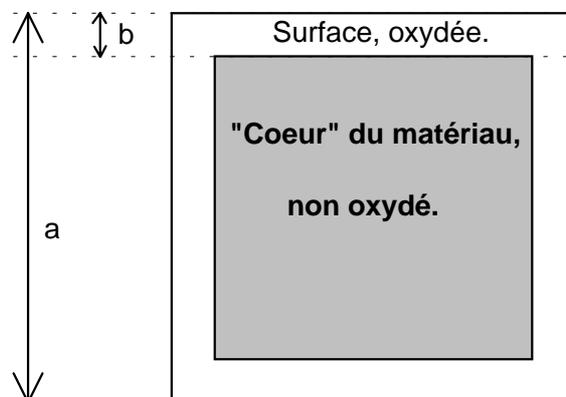


Figure VI.6 : Représentation schématique d'un échantillon de section carrée ($a=2\text{ mm}$) oxydé sous air jusqu'à 1500°C . L'épaisseur de la couche oxydée est faible ($b \approx 100\mu\text{m}$)

L'épaisseur de la couche superficielle oxydée est de l'ordre du dixième de mm. L'analyse en diffraction des rayons X indique clairement l'oxydation du métal en surface, dont l'oxyde forme une solution solide avec la matrice. Le cœur du matériau n'est pas touché. En ce qui concerne l'oxydation des nanoparticules métalliques, celle-ci ne débute pas avant 820°C pour les composites Fe/Co-MgAl₂O₄ ou 1000°C pour les composites Fe-Al₂O₃ [117].

La figure VI.7 reproduit les résultats de l'ATG des composites massifs. Ces expériences indiquent que l'oxydation des composites massifs contenant des NTC est un phénomène complexe dans lequel se superposent, comme pour les poudres composites desquelles ils sont issus, des pertes de masse (oxydation du carbone) et des prises de masse (oxydation du métal). Dans le cas par exemple du composite NTC-Fe-Al₂O₃ [Fig. VI.7 (a)], l'oxydation du carbone débute vers 100°C (début de la perte de masse), puis se ralentit à partir de 210°C (pic de dTG) du fait de la superposition avec la prise de masse liée à l'oxydation des particules de fer de surface. La couche d'oxyde ainsi formée joue le rôle de barrière pour la diffusion de O₂ [117] et la masse reste constante jusqu'à ce que cette barrière finisse par céder, vers 650°C . A partir de ce moment, l'oxydation du matériau peut se poursuivre en progressant lentement vers le cœur.

Dans le cas du composite massif NTC-Fe/Co-MgAl₂O₄ [Fig. VI.7 (b)], les phénomènes mis en jeu sont identiques, mais la rupture de la couche d'oxydes barrière se

produit à plus basse température (environ 500°C) et la poursuite de l'oxydation du composite semble plus complexe (pics de dTG à 670°C, 1230°C, 1430°C), indiquant une progression plus complexe du front d'oxydation dans le matériau.

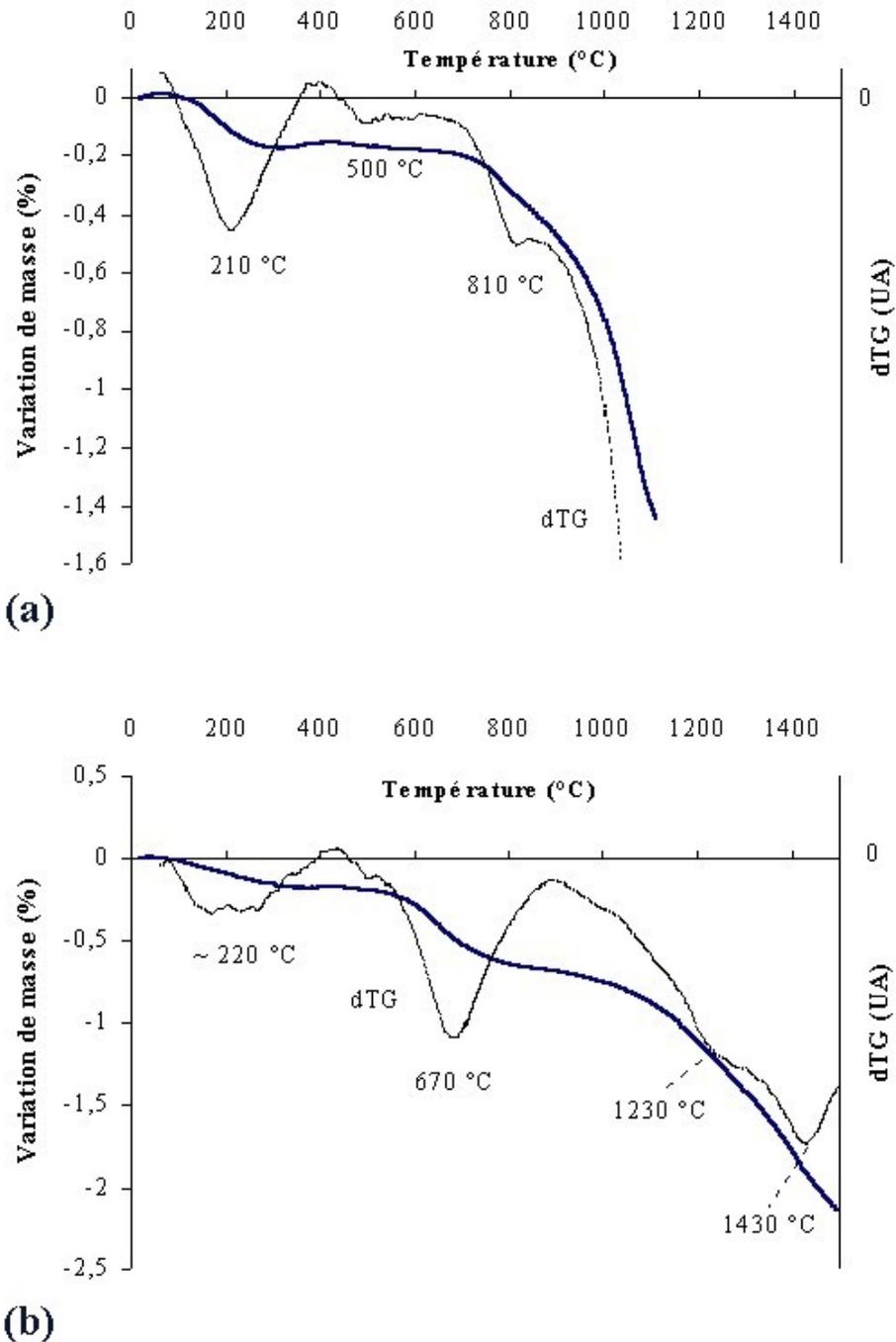


Figure VI.7 : Variation de masse lors de l'oxydation sous air (5°C/min) des composites NTC-Fe-Al₂O₃ (a) et NTC-Fe/Co-MgAl₂O₄ (b). La dérivée du signal de variation de masse, dTG, est indiquée en unités arbitraires (UA).

Nous constatons que dans les deux cas, une partie importante du carbone est toujours présente jusqu'à 500°C pour le composite NTC-Fe/Co-MgAl₂O₄ ou jusqu'à 600°C pour le composite NTC-Fe-Al₂O₃ et que la perte de masse globale du matériau à cette température reste inférieure ou égale à 0,2%_m, ce qui est très faible.

VI.3 - Matériaux obtenus par extrusion à chaud

Afin d'aligner les NTC, des composites massifs ont été préparés par extrusion à chaud. Dans un souci de comparaison avec les résultats obtenus par frittage sous charge, les matériaux préparés par extrusion à chaud sont de même nature que ceux élaborés par frittage sous charge.

Toutes les poudres composites utilisées pour la préparation de matériaux denses par extrusion sont issues de la réduction d'une poudre de solution solide broyée par attrition. Dans le cas de la céramique MgAl₂O₄, la poudre initiale a aussi été broyée par attrition.

VI.3.1 - Elaboration et microstructure des composites massifs **NTC-Fe-Al₂O₃**

VI.3.1.1- Extrusion à chaud

La figure VI.8 illustre le déroulement de l'extrusion et regroupe la courbe représentant le déplacement du piston ainsi que la variation de la température en fonction du temps.

Le déplacement du piston présente trois zones distinctes, notées A, B et C sur la figure VI.8 :

- zone A : retrait à la vitesse de 1 mm/min sans charge appliquée, puis sous une charge de 8,5 MPa. Durant cette étape, le composite se densifie partiellement dans la partie supérieure du moule (section supérieure de gros diamètre et zone tronconique). Le retrait total dû à cette densification progressive est de 16 mm ;

- zone B : retrait instantané de 10 mm au moment de l'application de la charge nécessaire pour provoquer l'extrusion (43 MPa). Ce retrait ne correspond toutefois pas à l'extrusion, mais à la poursuite de la densification du matériau ;

- zone C : extrusion du matériau, sous une charge de 43 MPa. Du fait du rapport des diamètres entre les sections cylindriques haute et basse (2/1), la longueur extrudée est quatre fois supérieure à la valeur du déplacement du piston dans la partie supérieure. Le déplacement de 5 mm enregistré correspond donc à l'extrusion qui s'effectue sur une longueur de 20 mm. La vitesse d'extrusion est voisine de 0,45 mm/min et le déplacement du piston cesse au bout d'environ 25 min.

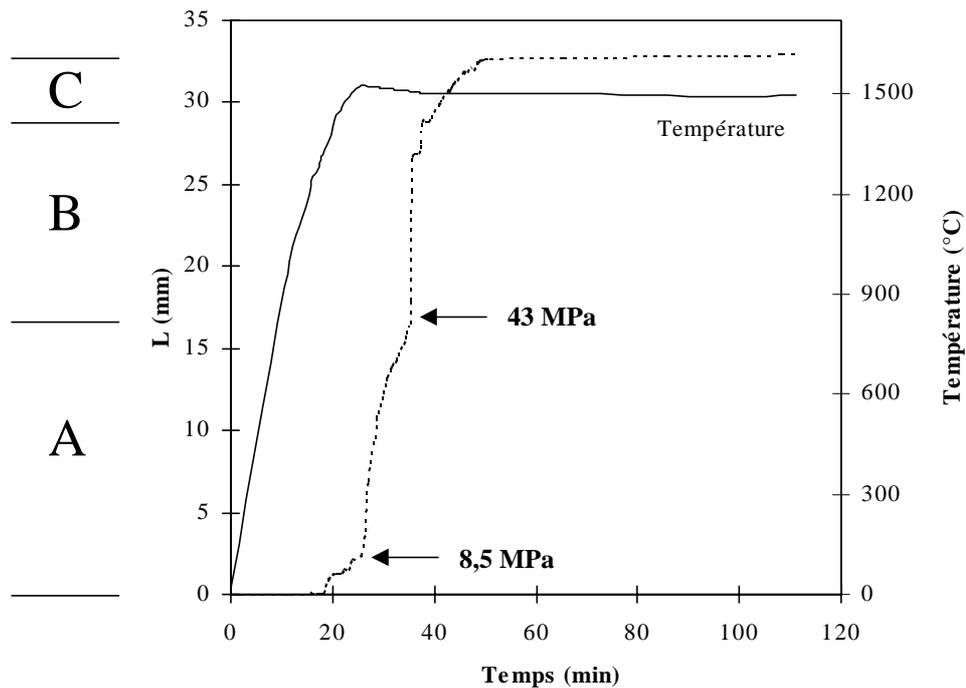


Figure VI.8 : Courbe de montée en température et de déplacement du piston de la presse en fonction du temps pour l'extrusion du composite NTC-Fe-Al₂O₃ (B).

VI.3.1.2- Densification et microstructure

La densification après extrusion est de 91,3%, soit un peu meilleure que celle du matériau dense obtenu par frittage sous charge (88%). L'analyse par diffraction des rayons X ne révèle aucune modification des phases présentes dans la poudre composite d'origine.

L'observation au MEB permet d'estimer la taille moyenne des grains du matériau extrudé à environ 0,5 μm (valeur estimée sur des images de fracture [Fig. VI.9 (a)]). La taille moyenne des particules de métal ou de zirconium est inférieure à 1 μm [Fig. VI.9 (b)].

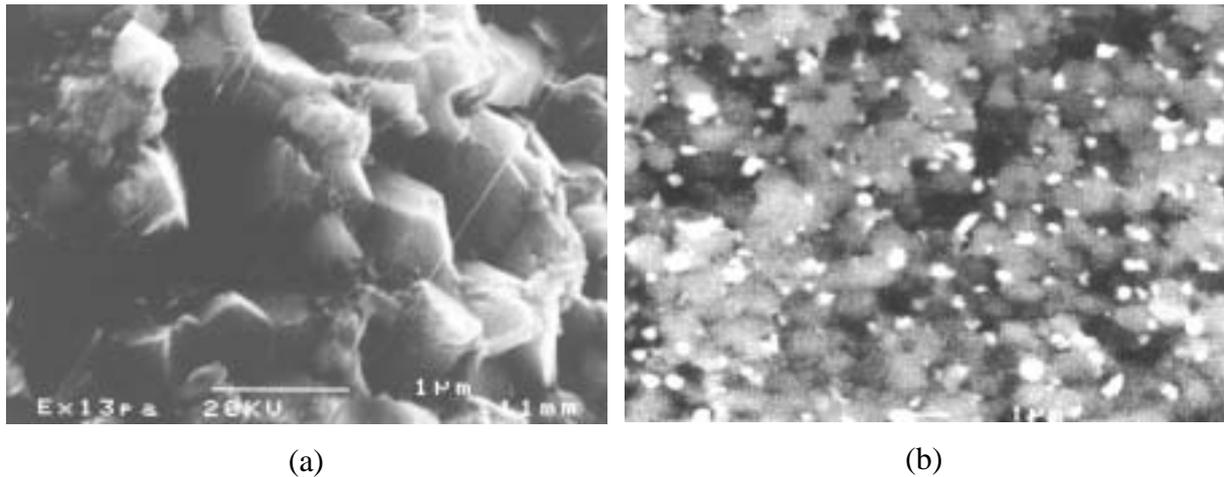


Fig. VI.9 : Images de MEB d'une fracture en électrons secondaires (a) et d'une surface polie en électrons rétrodiffusés (b) du composite NTC-Fe-Al₂O₃ obtenu par extrusion à chaud.

Sur l'image (a) de la figure VI.9, on distingue très nettement les NTC, alignés dans une direction privilégiée qui correspond à celle de l'axe de l'extrusion. Il faut cependant noter que la quantité de NTC semble assez faible et que l'effet d'alignement n'a été mis nettement en évidence que dans certaines zones des surfaces de fracture observées.

VI.3.2 - Elaboration et microstructure de la céramique MgAl₂O₄ et des composites massifs à matrice MgAl₂O₄

VI.3.2.1- Extrusion à chaud

La figure VI.10 illustre le déroulement de l'extrusion et regroupe la courbe de retrait du piston pour l'extrusion de la céramique MgAl₂O₄ et des composites Fe/Co-MgAl₂O₄ et NTC-Fe/Co-MgAl₂O₄, ainsi que la variation de la température en fonction du temps.

De même que pour l'extrusion du composite NTC-Fe-Al₂O₃, les trois zones évoquées précédemment (zone A, densification partielle dans la partie supérieure du moule sans charge initiale puis sous une charge de 8,5 MPa ; zone B : poursuite de la densification sous une charge de 43 MPa ; zone C : extrusion, toujours sous 43 MPa) sont retrouvées sur les courbes de retrait de chacun des matériaux (Fig. VI.10). Cependant, les amplitudes de densification sont variables, selon la densification à cru de la poudre (qui peut être très différente selon le type de poudre).

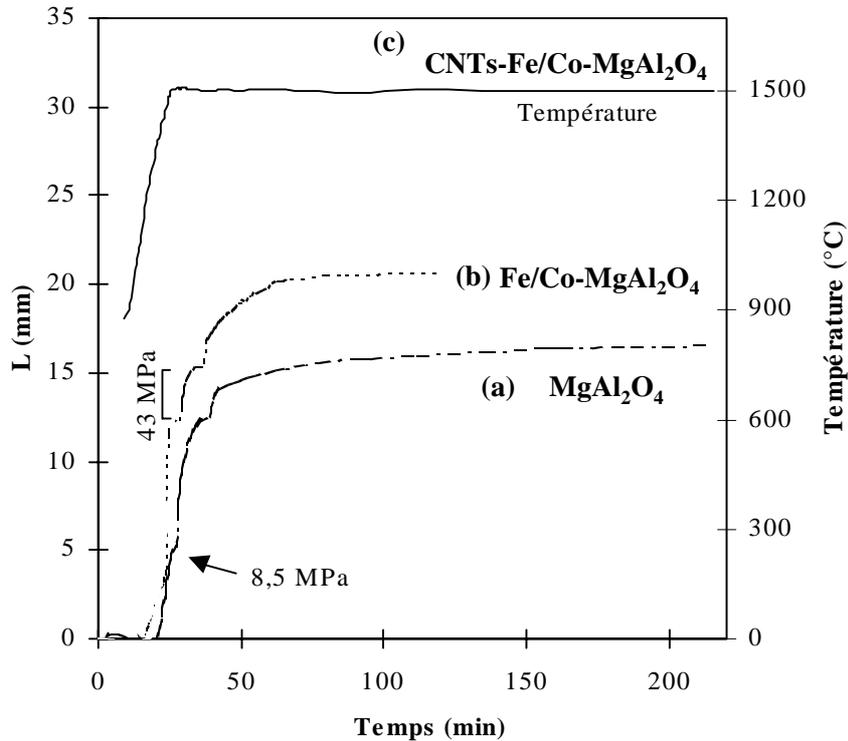


Figure VI.10 : Courbe de montée en température et de déplacement du piston de la presse en fonction du temps pour l'extrusion de la céramique $MgAl_2O_4$ (a), du composite $Fe/Co-MgAl_2O_4$ (b) et du composite $NTC-Fe/Co-MgAl_2O_4$ (c).

L'extrusion de la céramique $MgAl_2O_4$ se déroule très lentement, avec un déplacement du piston à environ $10 \mu m/min$ dans la zone C, la vitesse diminuant d'ailleurs progressivement au cours de l'extrusion. L'échantillon obtenu présente de nombreuses fissures circulaires, témoins d'un cheminement difficile dans la section de petit diamètre.

Lors de l'extrusion du composite $Fe/Co-MgAl_2O_4$, le déplacement dans la zone C est 10 fois plus rapide (environ $0,1 \text{ mm/min}$) que dans le cas de la céramique et il semble donc que la présence du métal facilite l'extrusion.

En ce qui concerne le composite $NTC-Fe/Co-MgAl_2O_4$, l'amplitude importante observée dans les zones A et B est due à une très faible compacité de la poudre contenant des NTC, notamment dans la partie supérieure du moule. Dans la zone C, le déplacement du piston a lieu à environ $0,6 \text{ mm/min}$, ce qui est la vitesse la plus importante observée pour les trois matériaux à matrice $MgAl_2O_4$. Il semble donc que les NTC jouent aussi un rôle de lubrifiant, qui s'ajoute à celui des particules métalliques.

VI.3.2.2- Densification et microstructure

Les densifications après extrusion des différents matériaux à matrice $MgAl_2O_4$ sont reportées dans le tableau VI.4.

Tableau VI.4 : Densification des matériaux extrudés à chaud (céramique $MgAl_2O_4$ et composites à matrice $MgAl_2O_4$).

Matériau	$d_{\text{extrudé}}$ (%)	G_{matrice} (μm)	$G_{\text{part. métal}}$ (μm)	Zircone (μm)
$MgAl_2O_4$	~ 95	2,5	-	1 à 2
Fe/Co- $MgAl_2O_4$	94,8	1,2	< 1	< 1,5
NTC- Fe/Co- $MgAl_2O_4$	90,5	~ 0,8	< 1	< 1

La densification de la céramique est limitée à environ 95%. De même que dans le cas des matériaux denses obtenus par frittage sous charge, le composite contenant des NTC est celui qui est le moins bien densifié, ce qui confirme que la présence des NTC limite la densification du composite.

L'analyse par diffraction des rayons X permet de constater que l'extrusion à chaud n'a pas occasionné de modification de la nature des phases présentes dans les poudres de départ (céramique et composites).

L'observation au MEB (Fig. VI.11) permet d'estimer la taille moyenne des grains d'oxyde et des particules de métal ou de zircon (tableau VI.4). Les conditions d'attaque optimales n'ayant pas été déterminées pour l'échantillon NTC-Fe/Co- $MgAl_2O_4$, nous présentons une image de MEB d'un profil de fracture sur laquelle les grains sont visibles et qui a servi à déterminer la taille moyenne des grains pour ce matériau. Pour la céramique et le composite Fe/Co- $MgAl_2O_4$, la taille moyenne des grains est déterminée par la méthode des intersections (100 à 200 intersections).

La taille moyenne des grains de la céramique $MgAl_2O_4$ [Fig. VI.11 (a)] est 5 fois plus petite que celle de la céramique $MgAl_2O_4$ obtenue par frittage sous charge [Fig. VI.4 (a)] (respectivement 2,5 μm et 13 μm). La croissance exagérée des grains d'oxyde n'a pas eu lieu comme nous l'avions observé lors du frittage sous charge.

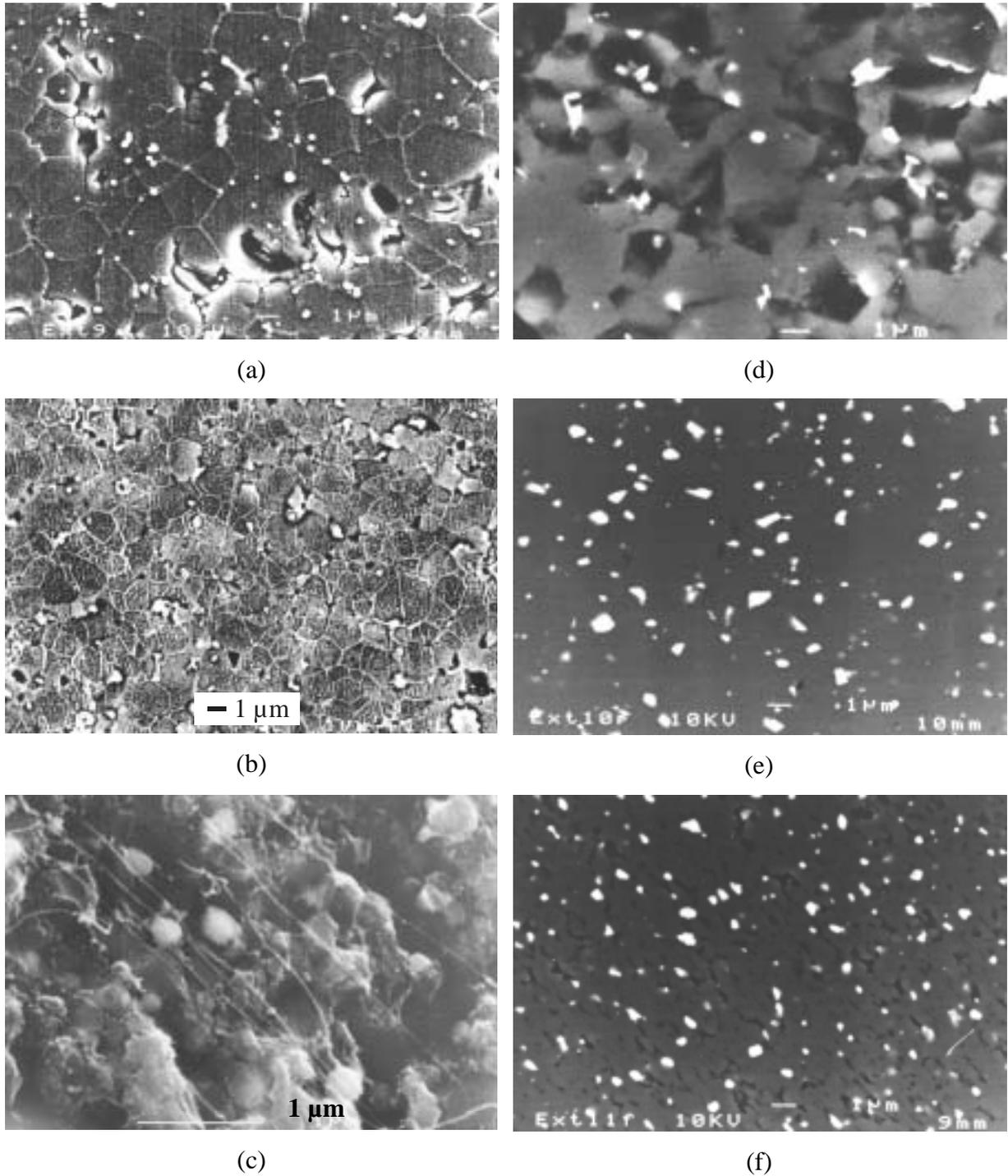


Figure VI.11 : Images de MEB des matériaux à matrice $MgAl_2O_4$ obtenus par extrusion à chaud. $MgAl_2O_4$ (a, d), $Fe/Co-MgAl_2O_4$ (b, d) et $NTC-Fe/Co-MgAl_2O_4$ (c, f). La colonne de gauche [sauf l'image (c)] regroupe les images en mode électrons secondaires des échantillons polis, puis attaqués thermiquement et la colonne de droite rassemble les images en mode électrons rétrodiffusés (contraste chimique) des échantillons polis (taille des particules de zircon et de métal, le cas échéant).

La taille moyenne des grains de la matrice du composite Fe/Co-MgAl₂O₄ est deux fois plus petite que celle des grains de la céramique MgAl₂O₄ ; contrairement à cette dernière, l'extrusion à chaud du composite Fe/Co-MgAl₂O₄ conduit à des grains de plus grande taille que le frittage sous charge (respectivement 1,2 μm et 0,8 μm). Il en est de même pour le composite NTC-Fe/Co-MgAl₂O₄ dont la taille moyenne des grains est de l'ordre de 0,8 μm au lieu de 0,5 μm dans le cas du frittage sous charge ; cette différence est toutefois minime. La présence de faisceaux de NTC alignés est bien mise en évidence sur l'image (c) de la figure VI.11, et ceux-ci sont présents en quantité importante. Il faut cependant noter que, comme précédemment avec la matrice Al₂O₃, l'effet d'alignement des NTC n'a été mis en évidence que dans certaines zones des profils de fracture observés au MEB.

De même que lors du frittage sous charge, il semble que la présence du métal - ou de façon encore plus marquée, du métal et du carbone- conduise à un affinement de la microstructure du matériau. Aucun effet du carbone sur la taille des particules métalliques n'est cependant noté ; toutefois, nous pouvons remarquer que la taille des particules métalliques est plus importante pour les matériaux obtenus par extrusion à chaud que pour ceux obtenus par frittage sous charge.

L'observation au MET (Fig. VI.12) du composite NTC-Fe/Co-MgAl₂O₄ densifié par extrusion à chaud (lames amincies d'une coupe longitudinale - repérée par le symbole // - et d'une coupe transverse - repérée par le symbole ⊥) révèle, comme dans le cas du frittage sous charge (Fig. VI.5), que le carbone semble se situer dans les pores du matériau.

Sur la coupe transverse [Fig. VI.12, (a₁, a₂)], sont mises en évidence de nombreuses formes circulaires dans les pores du matériau. Sur les coupes longitudinales [Fig. VI.12, (b₁, b₂)], nous relevons en revanche essentiellement des franges parallèles. Ces observations sont en accord avec un certain alignement des NTC dans l'axe de l'extrusion, également constaté précédemment au MEB dans certaines zones. Le carbone filamenteux se situe essentiellement dans les pores et aux jonctions des grains.

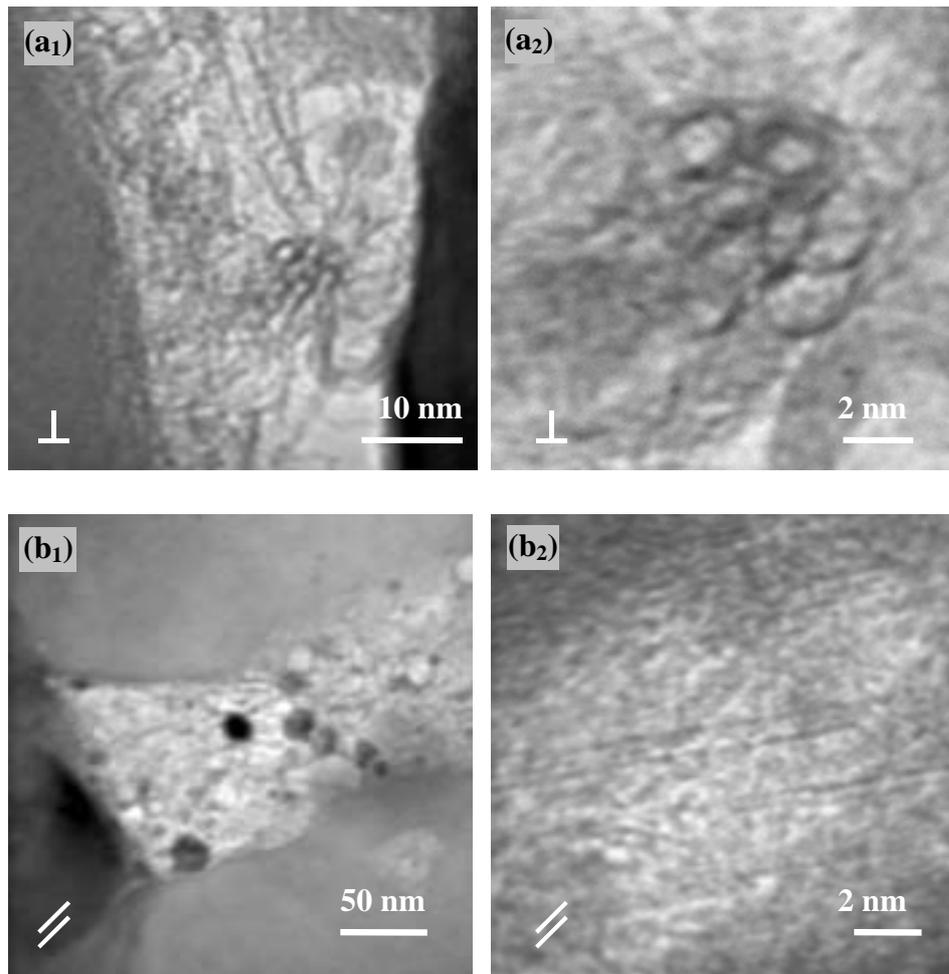


Figure VI.12 : Images de MET du composite NTC-Fe/Co-MgAl₂O₄ :
 (a₁, a₂) coupe \perp à l'axe d'extrusion ; (b₁, b₂) coupe \parallel à l'axe d'extrusion.

VI.4 - Propriétés mécaniques

Afin de caractériser les propriétés mécaniques des matériaux denses (obtenus par frittage sous charge ou extrusion à chaud), nous avons procédé à des mesures de charge à la rupture (σ_f), de ténacité (K_{Ic}) et de dureté Vickers (Hv). Dans le cas des matériaux préparés par extrusion à chaud, les essais ont été réalisés successivement dans la partie basse, puis dans la partie haute (Fig. VI.13) ; en effet, l'alignement des NTC n'est probable que dans la zone où le composite a été extrudé (partie basse) et la comparaison des deux mesures permettrait de mettre en évidence un renforcement mécanique lié à un alignement des tubes.

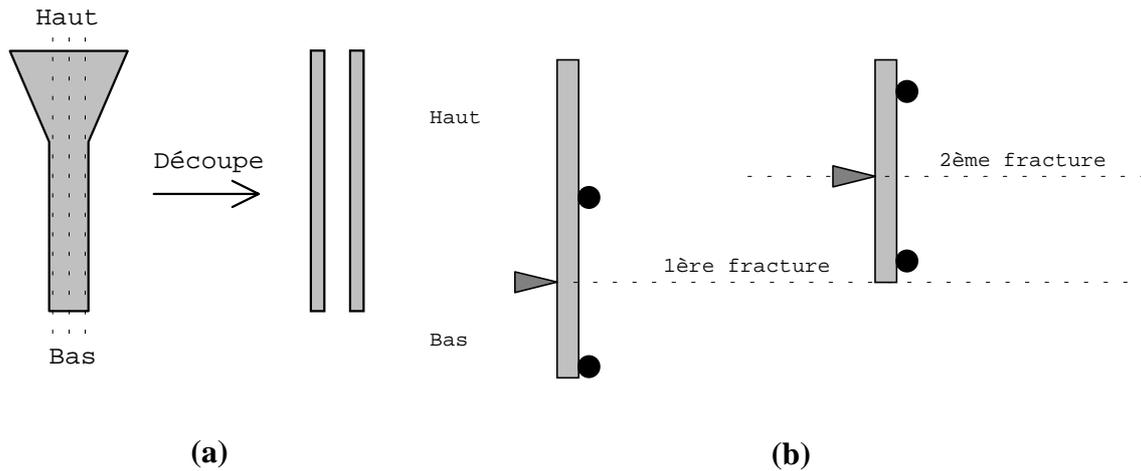


Figure VI.13 : Procédure de découpe des échantillons obtenus par extrusion à chaud (a), puis de mesure de la charge à la rupture (b).

Pour chacune des matrices oxyde, Al_2O_3 et MgAl_2O_4 , les caractéristiques mécaniques des matériaux composites densifiés par frittage sous charge et par extrusion à chaud seront comparées.

VI.4.1 - Composites massifs à matrice Al_2O_3

Le tableau VI.5 rassemble les propriétés mécaniques (σ_f , K_{Ic} , Hv) et le mode de rupture (observé sur les images de MEB des fractures) des composites NTC-Fe- Al_2O_3 obtenus par densification de poudres composites issues de la réduction d'une solution solide broyée par attrition (B) ou non (NB).

Les images de MEB de fracture des matériaux NTC-Fe- Al_2O_3 (B) et (NB) densifiés par frittage sous charge ont été présentées précédemment sur la figure VI.3.

Dans le cas du frittage de poudres composites issues de la réduction d'une solution solide non broyée par attrition, la charge à la rupture est un peu plus faible que celle obtenue par Peigney et al. (respectivement 400 MPa et 440 MPa), bien que la quantité de NTC soit plus de 5 fois plus importante dans la poudre composite d'origine, la densification étant comparable (environ 90%). Cependant, la ténacité est tout de même améliorée (respectivement 5,0 et 3,8 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$). Les caractéristiques mécaniques des composites NTC-Fe- Al_2O_3 (NB) sont nettement inférieures à celles du composite Fe- Al_2O_3 (NB) élaboré par Devaux [114] mais sont plus élevées que celles qu'il avait mesuré pour l'alumine.

Tableau VI.5 : Charge à la rupture (σ_f), ténacité (K_{Ic}), dureté Vickers (Hv) et mode de fracture de Al_2O_3 et des composites à matrice Al_2O_3 préparés par frittage sous charge ou par extrusion à chaud. La première partie du tableau reprend des résultats antérieurs (10,4 %m de fer pour les composites $Fe-Al_2O_3$ [114] et $NTC-Fe-Al_2O_3$ [169]).

	Echantillon	σ_f (MPa)	K_{Ic} (MPa.m ^{1/2})	Hv	Mode de rupture
(Frittage)	Al_2O_3 (NB) [114]	335	4,4	2070	Intergranulaire
(Frittage)	$Fe-Al_2O_3$ (NB) [114]	630	7,2	1780	Mixte
(Frittage)	$NTC-Fe-Al_2O_3$ (NB) [169]	540	3,6	-	Mixte
(Frittage)	$NTC-Fe-Al_2O_3$ (B) [169]	295	2,7	-	Intergranulaire
(Frittage)	$NTC-Fe-Al_2O_3$ (NB)	400	5,0	1150	Mixte à dominante transgranulaire
(Frittage)	$NTC-Fe-Al_2O_3$ (B)	296	3,1	1000	Intergranulaire
(Extrusion)	$NTC-Fe-Al_2O_3$ (B)	<u>Bas</u> 197	<u>Haut</u> 330	-	1006 Intergranulaire

Peigney et al [169] ont mesuré la charge à la rupture et la ténacité d'un composite massif $NTC-Fe-Al_2O_3$ (B) correspondant à celui que nous avons préparé. Les charges à rupture sont comparables (respectivement 295 MPa et 296 MPa), de même que les ténacités à rupture (voire une légère amélioration dans notre cas : respectivement 2,7 et 3,1 MPa.m^{1/2}).

En présence de NTC, la charge à la rupture et la ténacité sont plus faibles lorsque le composite est issu de la réduction d'une poudre broyée par attrition plutôt que non broyée. D'une part, dans la poudre broyée, une quantité plus importante de particules métalliques se retrouvent en surface plutôt que d'être en position intragranulaire, et conduisent à des particules intergranulaires dans le massif. D'autre part, les NTC, bien répartis autour des grains de la matrice, sortent des pores, intacts, très peu étant cassés à la surface ou à proximité de la surface [Fig. VI.3 (b)]. Ils ne semblent pas pouvoir jouer un rôle de renfort car ils sont moins liés à la matrice, contrairement au cas du composite $NTC-Fe-Al_2O_3$ (NB). En effet, sur

les images de MEB de fracture de ce dernier échantillon [Fig. VI.3 (a)], nous observons que beaucoup de NTC ont été cassés à proximité de la surface, souvent après un certain déchaussement. La figure VI.14 présente quelques images de NTC observés le long d'un profil de fracture de l'échantillon NTC-Fe-Al₂O₃ (NB). Sur les images (a) et (b), nous observons que les NTC, englobés dans les grains et aux joints de grains de la matrice au cours du frittage, sont dégagés de l'oxyde lors de la fracture ; les empreintes de leurs emplacements avant la rupture sont nettement visibles sur les images, indiquées par des flèches. Cette observation laisse penser qu'il n'y a pas d'accrochage chimique entre les NTC et l'oxyde. Noter aussi, particulièrement sur l'image (b), les nombreux points d'ancrage du faisceau de NTC. Sur les images (c) et (d), en revanche, les NTC (ou plus vraisemblablement des faisceaux de NTC) sont cassés à une très faible distance de la surface de fracture, après un certain déchaussement.

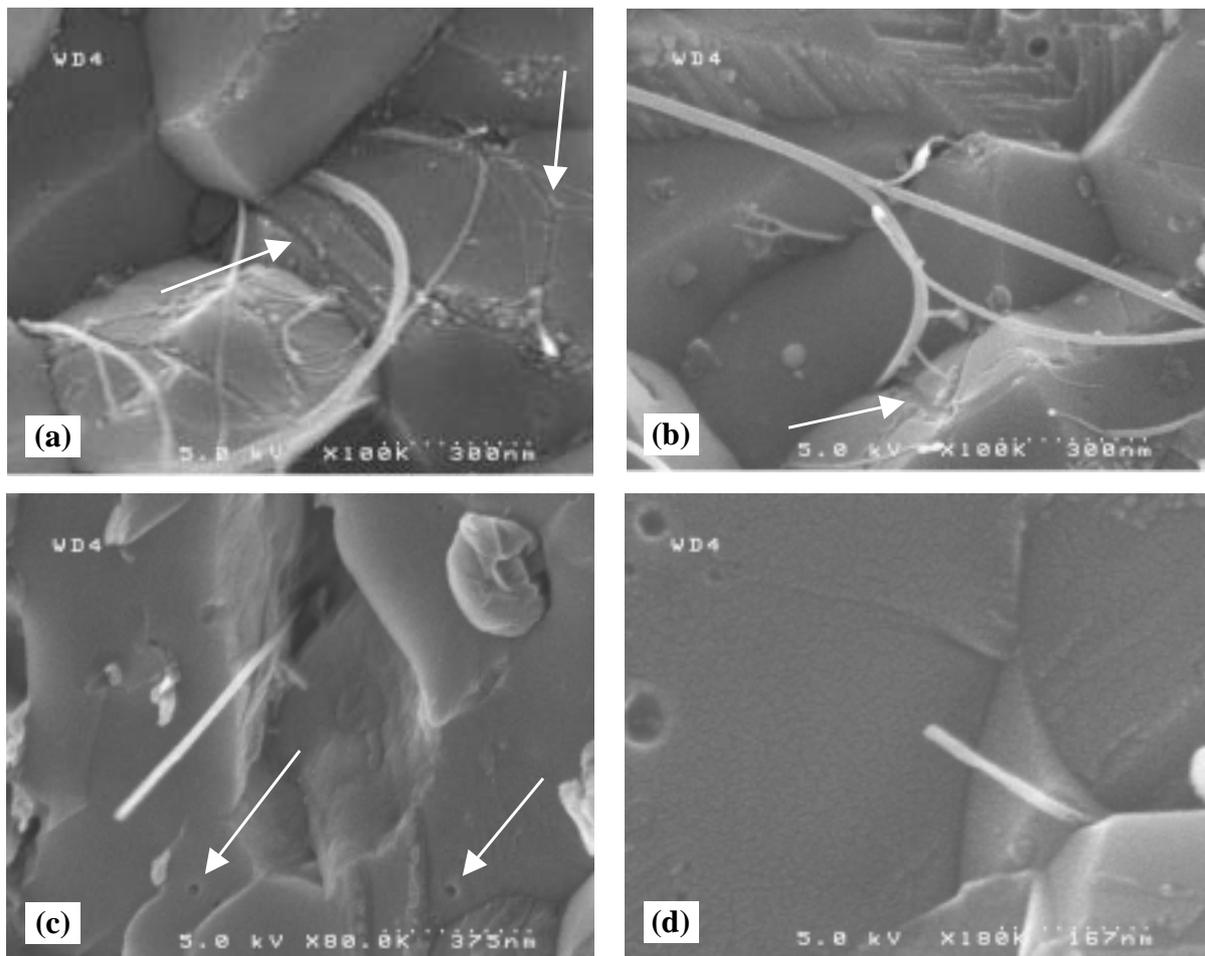


Figure VI.14 : Images de MEB de fractures d'un échantillon NTC-Fe-Al₂O₃ (NB).
Les NTC - ou faisceaux de NTC - sont cassés près de la surface (a, b) ou simplement déplacés (c, d).

Dans ce cas, c'est un blocage mécanique des tubes qui a permis de les mettre en contrainte jusqu'à les casser et non pas un accrochage chimique. Les petits trous repérés par des flèches sur les images (c) et (d) pourraient correspondre aux emplacements laissés vacants lors du déchaussement de certains NTC (restés accrochés de l'autre côté de la fracture). Ces observations laissent penser que dans le cas des images (c) et (d), les NTC ont absorbé de l'énergie lors de la fracture du matériau.

Il faut noter que l'écart des valeurs de σ_f et de K_{Ic} entre les composites NTC-Fe-Al₂O₃ (B) et (NB) et le composite Fe-Al₂O₃ préparés par Devaux [114] n'est peut-être qu'une conséquence de la plus faible densification des échantillons incluant des NTC (88% au lieu de 98%).

Les duretés Vickers des échantillons de composites comportant des NTC sont plus faibles que celles des composites n'en comportant pas. Ceci pourrait s'expliquer par une différence de microstructure : grains beaucoup plus petits, porosité plus importante (10% au lieu de 3%), ainsi que par la présence de carbone aux joints de grains qui pourrait faciliter le glissement des grains entre eux.

En ce qui concerne le composite NTC-Fe-Al₂O₃ (B) obtenu par extrusion à chaud, la charge à la rupture n'est pas constante sur l'ensemble de l'échantillon (330 MPa en haut et 197 MPa en bas). Si la charge à la rupture dans la partie haute est comparable à celle de ce même composite préparé par frittage sous charge ($\sigma_f = 296$ MPa), il n'est pas de même pour la partie basse où σ_f est bien plus faible : l'extrusion semble donc être à l'origine d'une diminution de la charge à la rupture. La ténacité n'a pas pu être mesurée sur l'échantillon NTC-Fe-Al₂O₃ (B) obtenu par extrusion à chaud ; sa dureté Vickers peut être considérée comme étant identique à celle du composite NTC-Fe-Al₂O₃ (B) obtenu par frittage sous charge.

Il faut souligner que d'après les observations de profils de fractures au MEB, les NTC semblent être présents en quantité plus importante dans le composite NTC-Fe-Al₂O₃ (B) obtenu par frittage sous charge que dans celui obtenu par extrusion à chaud. Dans ce dernier cas, un alignement des NTC a pu être mis en évidence dans certaines zones (partie basse) lors des observations au MEB [Fig. VI.9 (a)] ; cet effet d'alignement semble cependant sans effet

marqué au niveau des caractéristiques mécaniques, contrairement à ce que nous attendions. Il faut cependant tenir compte du fait que suite à la disparition d'une partie des NTC, ces derniers, bien qu'alignés, sont probablement en quantité insuffisante pour pouvoir jouer un rôle de renforcement qui soit mesurable.

Les caractéristiques des poudres composites ayant servi à l'élaboration de ces matériaux denses étant très similaires, il est concevable que l'extrusion à chaud dégrade plus les NTC que le frittage sous charge (à température identique).

VI.4.2 - Composites massifs à matrice MgAl₂O₄

Le tableau VI.6 rassemble les informations concernant le mode de rupture (relevé sur les images de MEB des fractures, figure VI.15) et les caractéristiques mécaniques étudiées (σ_f , K_{Ic} , Hv) des composites à matrice MgAl₂O₄ (toutes obtenus par densification de poudres composites issues de la réduction d'une solution solide broyée par attrition), ainsi que celles relatives aux céramiques MgAl₂O₄.

Tableau VI.6 : Charge à la rupture (σ_f), ténacité (K_{Ic}), dureté Vickers (Hv) et mode de fracture de la céramique MgAl₂O₄ et des composites à matrice MgAl₂O₄ préparés par frittage sous charge ou par extrusion à chaud.

Echantillon		σ_f (MPa)		K_{Ic} (MPa.m ^{1/2})	Hv	Mode de rupture
(Frittage)	MgAl ₂ O ₄	308		-	1440	Transgranulaire
(Frittage)	Fe/Co-MgAl ₂ O ₄	212		2,94	1513	Mixte
(Frittage)	NTC-Fe/Co-MgAl ₂ O ₄	221		1,71	1000 ^(*)	Mixte
(Extrusion)	MgAl ₂ O ₄	<u>Bas</u>	<u>Haut</u>	-	1500	Mixte
		279	210			
(Extrusion)	Fe/Co-MgAl ₂ O ₄	243	234	-	1470	Mixte
(Extrusion)	NTC-Fe/Co-MgAl ₂ O ₄	214	240	-	730	Mixte

(*) forte dispersion des valeurs entre 790 et 1555

La figure VI.15 regroupe des images de MEB de fracture de chacun de ces composites en comparant ligne par ligne les matériaux de même nature, préparés par frittage sous charge (colonne de gauche) ou par extrusion à chaud (colonne de droite).

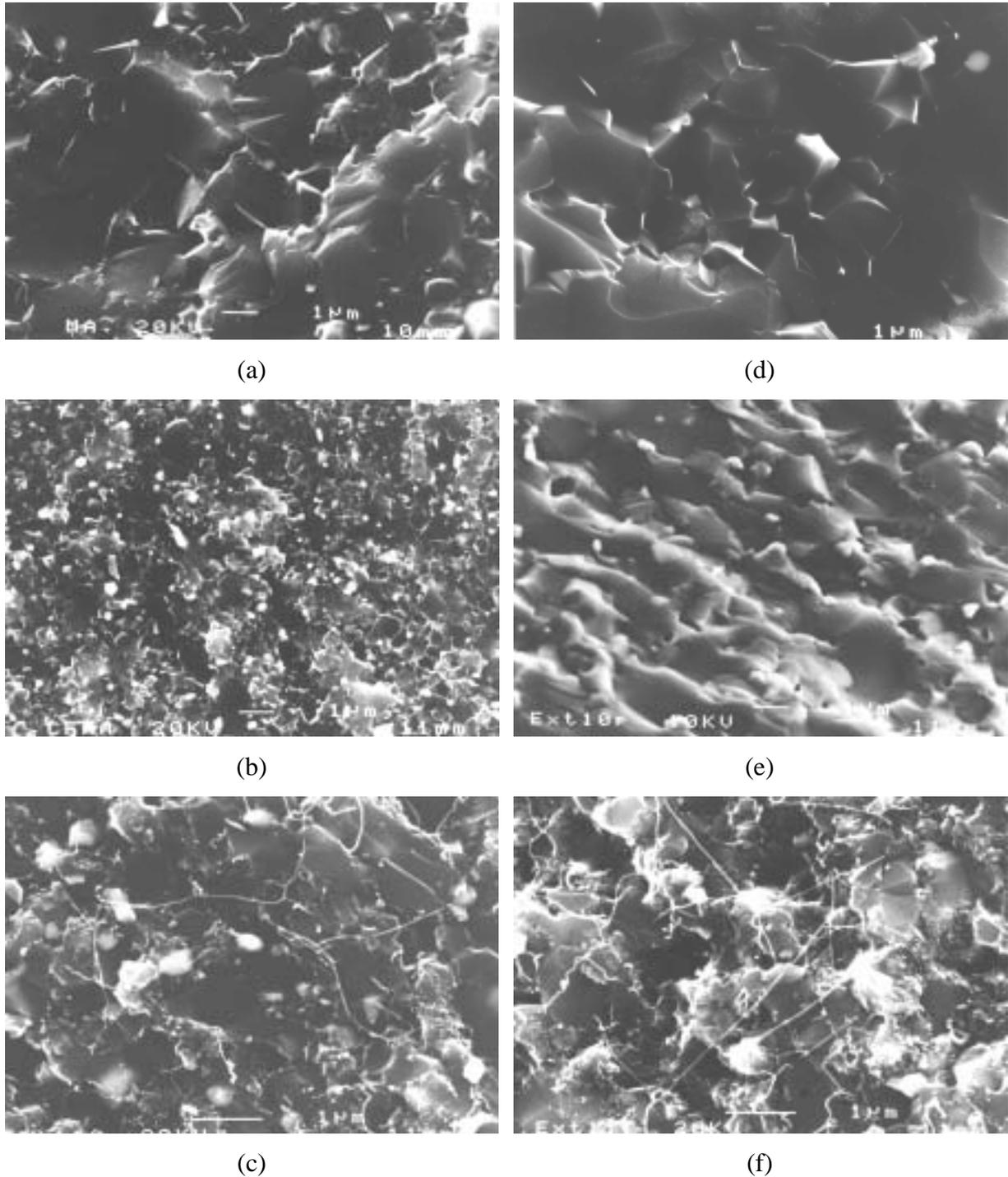


Figure VI.15 : Images de MEB des matériaux densifiés par frittage sous charge (colonne de gauche) ou par extrusion à chaud (colonne de droite). Céramique $MgAl_2O_4$ (a, d) ; composite $Fe/Co-MgAl_2O_4$ (b, e) ; composite $NTC-Fe/Co-MgAl_2O_4$ (c, f).

VI.4.2.1 - Composites massifs obtenus par frittage sous charge

En ce qui concerne tout d'abord les composites obtenus par frittage sous charge, la charge à la rupture de la céramique MgAl_2O_4 est nettement plus élevée que celle de obtenue par Quénard [119] (respectivement 308 MPa et 243 MPa) sur un échantillon comparable. Notons que la charge à la rupture mesurée par Quénard était déjà l'une des valeurs les plus élevées rapportées dans la bibliographie. Cette amélioration peut être en partie attribuée à la meilleure densification de notre échantillon (99,7 % contre 95,5 %), probablement liée à l'amélioration du mode de séchage des poudres. La présence de zircone peut aussi conduire à un renforcement mécanique notable (charge à la rupture, ténacité à la rupture, dureté Vickers). En effet, il a été montré par Quénard [119] que la présence de particules de zircone renforce la matrice, principalement par microfissuration et / ou par transformation de phase $q\text{-ZrO}_2 \rightarrow m\text{-ZrO}_2$ induite sous contrainte, et ce dès les faibles teneurs en zircone. Une restriction est toutefois à prendre en compte au sujet de la dureté Vickers, qui est comparable à celle annoncée par Quénard (1494). Cela est certainement dû à une hétérogénéité du matériau à l'échelle du pénétrateur utilisé pour les mesures de dureté, confirmée par une large dispersion des valeurs (écart de 268 entre les extrêmes) et une distribution de taille de grains large. Le mode de rupture de la céramique MgAl_2O_4 est transgranulaire [Fig. VI.15 (a)] au lieu d'intergranulaire comme l'a observé Quénard. Cela peut s'expliquer par la différence importante de la taille moyenne des grains entre ces deux échantillons (13 μm dans cette étude au lieu de 0,3 μm seulement pour Quénard). Il existe, en effet, une taille de grains critique en dessous de laquelle la rupture est majoritairement intergranulaire [172]. Nos résultats, comme ceux de Quénard, indiquent que la valeur de la taille critique est ici très inférieure à celle généralement annoncée (entre 80 μm et 100 μm).

La charge à la rupture du composite Fe/Co- MgAl_2O_4 est 30% plus faible que celle de la céramique MgAl_2O_4 . Ceci est en contradiction avec le renforcement mécanique, dû aux particules métalliques essentiellement intergranulaires, observé par Quénard [119]. Il faut cependant rappeler que la valeur de la charge à la rupture de la céramique MgAl_2O_4 (308 MPa) est exceptionnellement élevée et que c'est peut-être la raison pour laquelle la différence avec celle du composite Fe/Co- MgAl_2O_4 apparaît aussi importante.

La dureté Vickers du composite Fe/Co- MgAl_2O_4 est comparable à celle de la céramique MgAl_2O_4 ; toutefois la dispersion des mesures est plus restreinte dans le cas du composite (écart de 18 entre les valeurs extrêmes), ce qui dénote une grande homogénéité du

matériau à l'échelle du pénétrateur, confirmée par une distribution de tailles de grains plus resserrée. Le mode de fracture est mixte [Fig. VI.15 (b)], ce qui peut être dû à la nette diminution de la taille des grains, mais aussi à la présence des particules métalliques intergranulaires.

Si l'on compare maintenant les propriétés des composites massifs contenant des NTC (NTC-Fe/Co-MgAl₂O₄) ou non (Fe/Co-MgAl₂O₄), les charges à rupture sont comparables. Les diminutions de ténacité et de dureté Vickers du composite contenant des NTC sont cependant importantes (diminution de plus de 40% pour σ_f et d'un tiers pour Hv). Il est à noter la très large distribution des valeurs de dureté Vickers (écart entre les valeurs extrêmes de 365), malgré une dispersion de taille de grains encore plus restreinte. Le carbone filamenteux, remplissant les pores du matériau (qu'il a lui-même occasionnés lors de la densification), est probablement à l'origine de cet écart plutôt que l'hétérogénéité microstructurale à l'échelle du pénétrateur. Le mode de rupture est mixte [Fig. VI.15 (c)] ce qui peut être dû à la porosité du matériau ainsi qu'à la présence de NTC aux joints de grains (qui faciliteraient le glissement des grains entre eux).

VI.4.2.2 - Matériaux massifs obtenus par extrusion à chaud

Intéressons nous maintenant aux caractéristiques mécaniques de la céramique MgAl₂O₄ et des composites Fe/Co-MgAl₂O₄ et NTC-Fe/Co-MgAl₂O₄ préparés par extrusion à chaud. Les résultats seront ensuite comparés à ceux des échantillons correspondants densifiés par frittage sous charge.

La charge à la rupture de la céramique MgAl₂O₄ préparée par extrusion est importante dans la partie haute (279 MPa) et un peu plus faible que celle de la céramique préparée par frittage sous charge (308 MPa), exceptionnellement élevée. La différence de densification entre ces deux matériaux (99,7% par frittage sous charge au lieu de 95% par extrusion à chaud) peut expliquer cette observation. Dans le cas des composites massifs (contenant ou non des NTC), la charge à la rupture peut être considérée comme comparable.

Les duretés Vickers de la céramique MgAl₂O₄ et du composite Fe/Co-MgAl₂O₄ obtenus par extrusion à chaud sont du même ordre de grandeur que celles des échantillons

frittés sous charge correspondants (tableau VI.6), mais la légère augmentation de dureté liée à la présence des particules métalliques pour les matériaux frittés sous charge ne se vérifie pas - au contraire - avec les matériaux extrudés correspondants. La dureté Vickers du composite NTC-Fe/Co-MgAl₂O₄ obtenu par extrusion est deux fois plus faible que celle de la céramique MgAl₂O₄ ou du composite Fe/Co-MgAl₂O₄ préparés selon la même méthode ; elle est de même nettement inférieure à celle du matériau massif correspondant préparé par frittage sous charge (respectivement 730 au lieu de 1000). Ainsi que cela a déjà été mis en évidence pour les matériaux denses préparés par frittage sous charge, la présence de carbone est à l'origine d'une diminution importante de la dureté Vickers, et d'une plus grande dispersion des valeurs mesurées. Cette dispersion ne peut toutefois pas être rapprochée de la distribution de taille de grains, car celle-ci est toujours plus resserrée pour les composites contenant du carbone. La plus grande hétérogénéité du matériau à l'échelle du pénétrateur est donc vraisemblablement due au carbone filamenteux présent dans les pores (et probablement aux jonctions entre les grains).

Le fait que la présence de NTC dans les matériaux composites massifs n'améliore pas leur résistance à la rupture est probablement lié à l'absence d'accrochage chimique entre les NTC et la matrice oxyde. Nous avons vu que lorsque la poudre de solution solide n'a pas été broyée par attrition avant réduction, les NTC sont situés essentiellement aux joints de grains. Dans ce cas, un accrochage mécanique des tubes peut se produire, mis en évidence par l'observation de NTC cassés à proximité de la surface de fracture.

En revanche, dans le cas où la solution solide a été broyée par attrition avant réduction, les NTC sont observés dans les pores du matériau et un accrochage mécanique semble alors tout à fait improbable. Dans ces conditions, aucune amélioration de la résistance à la rupture ne peut être occasionnée par la présence des NTC.

VI.5 - Propriétés électriques

Les mesures de conductivité ont été réalisées sur les échantillons de matériaux massifs, préparés par frittage sous charge ou par extrusion à chaud. Les céramiques ainsi obtenues (Al_2O_3 , MgAl_2O_4 , MgO) sont isolantes et il en est de même pour les composites Métal-Oxyde, indiquant que la quantité de métal (environ 10 %m dans tous les cas) est insuffisante pour atteindre le seuil de percolation. L'origine de la conductivité des échantillons contenant des NTC est donc liée à la présence de carbone. L'agencement des NTC en faisceaux permet de penser que le seuil de percolation peut être atteint même avec des quantités de NTC faibles [137]. Les mesures électriques devraient permettre de confirmer l'effet d'alignement des NTC qui a été constaté en microscopie électronique [Fig. VI.9 (a), VI.11 (c), VI.12].

Les résultats des mesures électriques effectuées sur des composites NTC-Co-MgO obtenus par frittage sous charge ou par extrusion à chaud sont aussi donnés, car il est possible dans ce cas, après dissolution de la matrice MgO, de caractériser au MET le carbone présent dans le matériau dense.

Le tableau VI.7 regroupe les résultats des mesures de conductivité électrique réalisées sur les matériaux massifs contenant des NTC, préparés par frittage sous charge. La figure VI.16 regroupe, quant à elle, sous forme de schémas les mesures de conductivité réalisées sur les échantillons massifs contenant des NTC, préparés par extrusion à chaud. La conductivité a été mesurée selon l'axe d'extrusion ($\sigma_{//}$) ou perpendiculairement à cet axe (σ_{\perp}).

Tableau VI.7 : Conductivité électrique mesurée pour différents matériaux contenant des NTC, densifiés par frittage sous charge. Pour chaque composite, nous indiquons les valeurs minimale et maximale mesurées.

Composition	σ ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)
NTC-Fe- Al_2O_3 (NB)	0,40 - 0,85
NTC-Fe- Al_2O_3 (B)	2,80 - 4,00
NTC-Fe/Co- MgAl_2O_4 (B)	1,55 - 1,85
NTC-Co-MgO (NB)	0,20

Les différences de conductivité des matériaux denses contenant des NTC ne sont pas liées à la nature de l'oxyde, qui est isolant dans tous les cas. De même, la nature du métal ne peut *a priori* pas expliquer ces différences puisque les composites Métal-Oxyde correspondants sont eux aussi isolants. Les différences observées sont plus probablement liées à une quantité variable de NTC, ainsi qu'à la nature des NTC et à leur arrangement en faisceaux, plus ou moins denses selon les cas. Nous avons en effet montré que les poudres NTC-Co-MgO sont celles qui contiennent les faisceaux de NTC de plus petit diamètre, ce qui pourrait signifier que les NTC qui les composent sont moins interconnectés que dans le cas poudres composites à matrice Al_2O_3 ou MgAl_2O_4 . Cette différence pourrait expliquer la faible conductivité des poudres composites à matrice MgO par rapport aux autres poudres composites.

La comparaison des composites massifs préparés à l'aide de poudres issues de la réduction d'une solution solide broyée par attrition ou non (NTC-Fe- Al_2O_3 (NB) et (B), tableau VI.7) laisse penser que la répartition plus intime des NTC entre les grains de la poudre composite, dans le cas des solutions solides broyées par attrition, est à l'origine de la meilleure conductivité mesurée (probablement liée à une meilleure interconnexion). En effet, les caractéristiques macroscopiques de ces 2 poudres composites (teneur en carbone, quantité de NTC et qualité du carbone - tableau VI.1) sont semblables et ne peuvent pas à elles seules expliquer la différence mesurée.

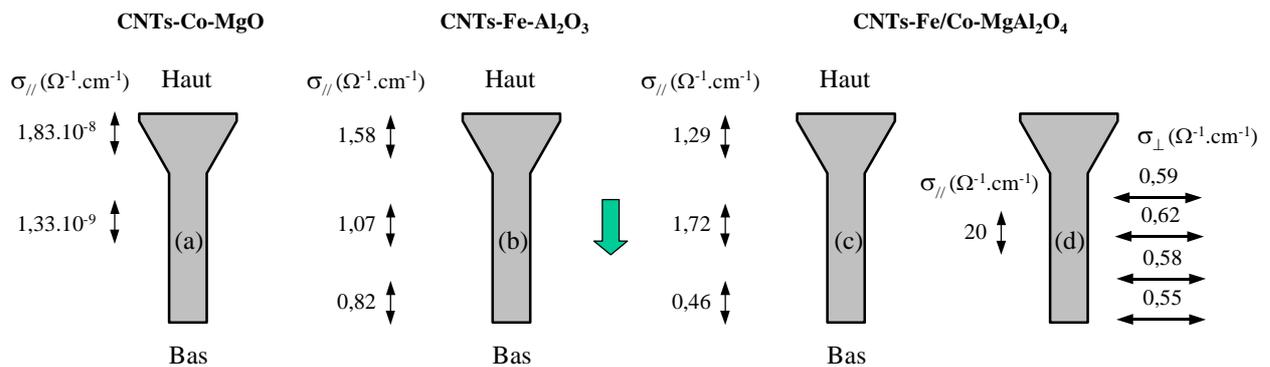


Fig.VI.16 : Conductivités mesurées sur les matériaux préparés par extrusion à chaud. La flèche rappelle le sens de l'extrusion. $\sigma_{//}$ correspond à la conductivité dans le sens de l'extrusion, et σ_{\perp} à la conductivité transversale, dans la direction perpendiculaire à l'axe d'extrusion. L'échantillon (a) est à matrice MgO et l'échantillon (b) à matrice Al_2O_3 . Dans le cas des massifs NTC-Fe/Co-MgAl $_2$ O $_4$, les échantillons (c) et (d) sont préparés à partir de poudres composites de même nature, mais dont les caractéristiques macroscopiques diffèrent.

Dans le cas des matériaux densifiés par extrusion à chaud contenant des NTC, la conductivité longitudinale $\sigma_{//}$ est toujours supérieure dans la partie haute, quelle que soit la nature de la matrice oxyde (Fig. V.16). Les valeurs mesurées pour le composite à matrice MgO [Fig. VI.16 (a)] sont extrêmement faibles. Les différences observées entre les échantillons (c) ($1,72 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) et (d) ($20 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), tous deux à matrice MgAl_2O_4 , peuvent être corrélées aux différences des caractéristiques des poudres composites de départ. En effet, la poudre utilisée pour préparer l'échantillon (d) contient une quantité de NTC deux fois supérieure [ΔS vaut $10,3 \text{ m}^2/\text{g}$ pour (c), au lieu de $20 \text{ m}^2/\text{g}$ pour (d)] et la qualité du carbone est aussi doublée [$\Delta S/\text{Cn} = 208 \text{ m}^2/\text{g}$ pour (c) au lieu de $413 \text{ m}^2/\text{g}$ pour (d)].

L'amélioration de la quantité de NTC et de la qualité du carbone est donc favorable à une augmentation de la conductivité électrique du matériau.

L'observation la plus intéressante concerne la différence entre la conductivité longitudinale et la conductivité transverse, mesurées sur l'échantillon (d) de la figure VI.16 : la valeur de $\sigma_{//}$ mesurée au milieu de l'échantillon (d) ($20 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) est en effet plus de 30 fois supérieure à celle de σ_{\perp} ($0,59 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), ce qui dénote une importante anisotropie de conduction. La valeur de σ_{\perp} peut cependant être considérée comme étant constante dans toute la partie extrudée (partie basse) de l'échantillon (4 points de mesure différents). Cette forte différence de conductivité apporte une preuve au niveau macroscopique de l'orientation privilégiée des NTC dans la direction de l'extrusion, et vient confirmer les observations de MEB (Fig. VI.9, VI.11) et de MET (Fig. VI.12) montrant l'alignement des NTC dans certaines zones des échantillons.

Dans le cas des composites massifs à matrice MgO, l'attaque acide de l'oxyde a permis d'accéder au carbone contenu dans l'échantillon. L'observation au MET (Fig. VI.16 et VI.17) permet de vérifier que des NTC sont encore présents dans les matériaux préparés par frittage sous charge [Fig. VI.17 (a, b)]. Cependant, aucun nanotube n'a été observé dans le cas du matériau NTC-Co-MgO préparé par extrusion à 1730°C (palier de 8 heures). Le carbone se présente sous forme d'aiguilles de graphite [Fig. VI.17 (c)] de quelques μm de long ou de capsules de carbone dont la grande majorité est vide [Fig. VI.17 (d)].

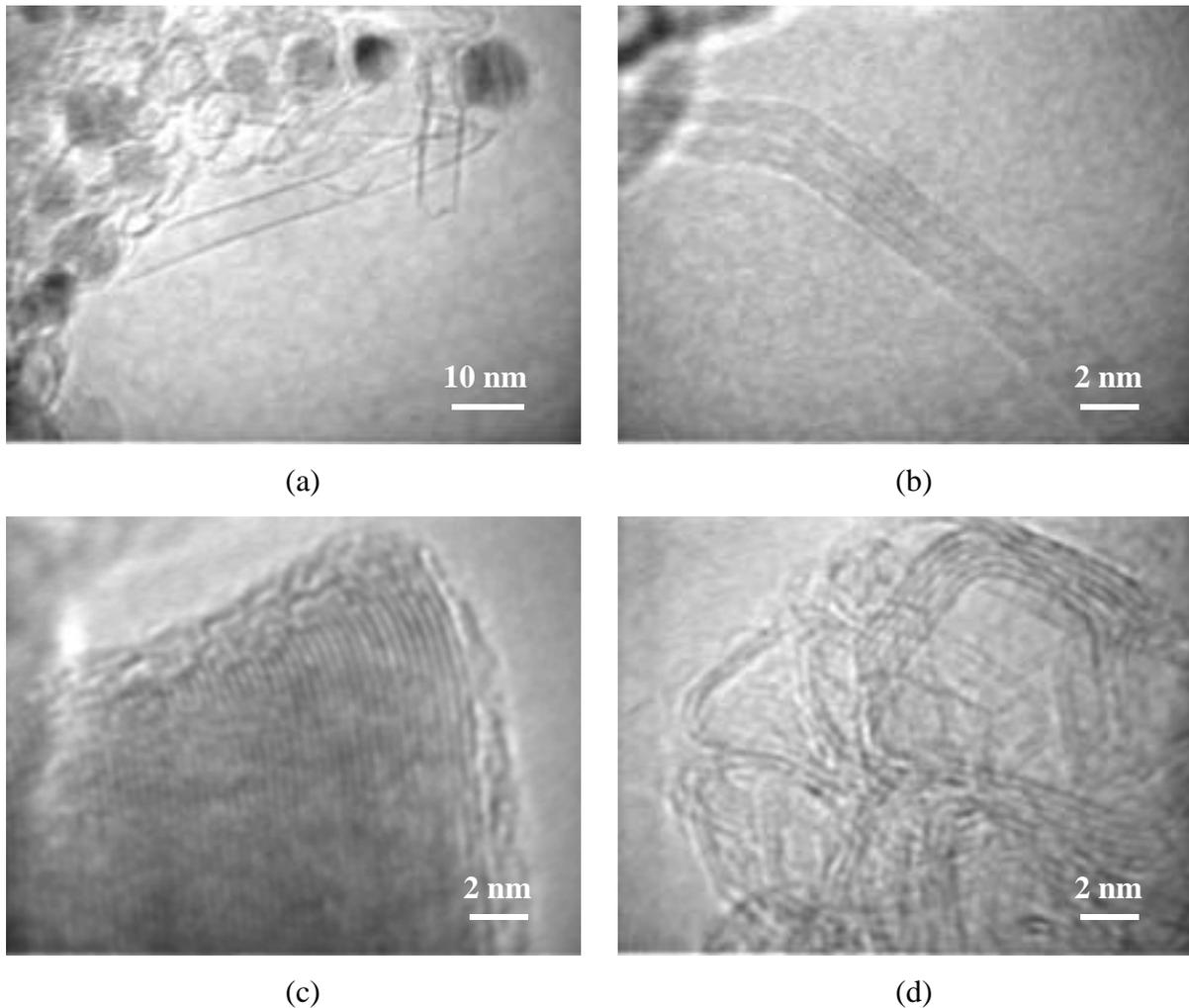


Figure VI.17 : Images de MET du composite massif NTC-Co-MgO densifié par frittage sous charge (a, b) ou par extrusion à chaud (c, d). Les NTC sont observés après dissolution de la matrice composite par HCl, à froid.

Ces observations permettent de conclure que la conductivité des matériaux denses est associée à la présence du carbone sous forme de NTC.

Les mesures de conductivité électrique réalisées sur les différents matériaux permettent d'aboutir aux conclusions suivantes :

- la conductivité est assurée essentiellement par les NTC et le matériau reste conducteur même si une partie d'entre eux semble détruits au cours de l'extrusion à chaud ; ces mesures rejoignent les travaux de Sandler et al. [137], qui ont atteint le seuil de percolation, dans des composites à matrice polymère, avec des quantités de NTC aussi faibles que 0,1% en volume.

- l'extrusion à chaud conduit à un alignement des NTC qui est mis en évidence par une forte anisotropie de conductivité entre les directions longitudinale et transverse.

VI.6 - Conclusion

Des composites massifs ont été préparés par densification de poudres de céramique (MgAl_2O_4) ou de poudres composites ($\text{NTC-Fe-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Fe/Co-MgAl}_2\text{O}_4$, $\text{NTC-Fe/Co-MgAl}_2\text{O}_4$) selon deux méthodes différentes : le frittage sous charge ou l'extrusion à chaud. Dans ce dernier cas, les poudres composites sont toujours issues de la réduction d'une solution solide broyée par attrition. La microstructure des composites densifiés est souvent complexe (grains de composite Métal-Oxyde, NTC, particules de métal ou de carbure, mais aussi des nanocapsules de carbone) et il est souvent difficile d'attribuer les différences observées à un composant en particulier.

Cependant, les caractéristiques mécaniques des composites contenant des NTC sont souvent comparables à celles des composites n'en contenant pas, alors que leur densification est environ 10% plus faible. Nous proposons donc que les NTC peuvent jouer un rôle de renforcement mécanique dans le cas où l'accrochage avec la matrice est suffisant. Un accrochage chimique semble exclu et seul un effet mécanique par blocage des NTC peut permettre de les mettre à contribution lorsque le matériau est soumis à une contrainte. Dans ce cas, les NTC peuvent absorber une partie de l'énergie et ainsi augmenter la charge à la rupture ainsi que la ténacité.

Le phénomène de blocage mécanique est observé uniquement dans le cas où la poudre de solution solide n'est pas broyée par attrition avant réduction. Dans le cas contraire, les NTC se situent principalement dans les pores du matériau, ce qui ne leur permet pas de participer à un quelconque renforcement du composite massif.

Nous sommes par ailleurs parvenus à extruder différentes poudres céramiques ou composites et avons montré que la présence de particules métalliques favorise l'opération. La présence supplémentaire des NTC améliore encore les conditions d'extrusion. Nous avons montré d'autre part que l'extrusion à chaud des poudres composites contenant des NTC permet de conférer à ces derniers une orientation privilégiée selon l'axe d'extrusion, conduisant ainsi à une anisotropie de conductivité électrique.

L'intérêt majeur d'inclure des NTC dans les composites massifs est de les rendre conducteurs tout en leur conservant des propriétés mécaniques tout à fait acceptables. La combinaison des propriétés mécaniques et électriques, associée à une bonne résistance à l'oxydation sous air, fait de ces matériaux des candidats pour des applications à des températures pour lesquelles les composites à matrice polymère ne conviennent pas.

CONCLUSION

Dans la première partie de ce travail, nous avons étudié la synthèse de poudres composites NTC-Métal-Oxyde par réduction de solutions solides d'oxydes à l'aide d'un mélange H_2-CH_4 . Trois matrices oxyde différentes ont été mises en œuvre pour préparer des composites NTC-Fe- Al_2O_3 , NTC-M- $MgAl_2O_4$ (M = Fe, Co, Ni ou un alliage binaire) et NTC-M- MgO (M = Fe, Co, Ni ou l'alliage équimolaire Fe-Co).

Les NTC préparés ont majoritairement un, deux ou trois feuillets (pour plus de 80% en nombre). La distribution de diamètre interne de ces NTC s'étend entre 0,8 et 6 nm. Les tubes multi-feuillets ont un diamètre interne toujours inférieur à 10 nm. Les NTC sont généralement rassemblés en faisceaux dont le diamètre moyen est de 50 nm. La longueur de ces faisceaux peut dépasser les 100 μm . Le diamètre des NTC étant corrélé à celui des particules métalliques ou d'alliage métal-carbone sur lesquelles ils se forment, les particules actives ont donc un diamètre inférieur à 6 nm. Les particules dont le diamètre dépasse 6 nm soit se recouvrent de couches de graphène, soit catalysent la formation de fibres de carbone, de structure généralement non tubulaire et moins ordonnée que celle des NTC. La présence de carbone amorphe est très rarement observée. La cémentite est également mise en évidence dans le cas des poudres composites faisant intervenir le fer.

Etant donné que la synthèse des tubes est réalisée *in situ* dans la poudre composite, les NTC et les faisceaux de NTC sont dispersés de façon très homogène entre les grains de matrice. Dans les meilleurs cas, la poudre peut contenir jusqu'à 20 m^2 de NTC par gramme de poudre composite, ce qui correspond à des longueurs de faisceaux de plusieurs centaines de milliers de km par gramme de poudre.

Quelle que soit la matrice, il est nécessaire de réduire une solution solide exempte de traces de l'oxyde du métal de transition utilisé comme catalyseur. Dans le cas contraire, la réduction de cet oxyde conduit à la formation de particules trop grosses qui catalysent la formation de fibres de carbone, ou bien qui se recouvrent de couches de graphène. Cependant, même dans le cas où la solution solide est exempte de traces d'un tel oxyde, le même phénomène peut se produire dans le cas où la teneur en métal est trop importante. Les différences observées selon la matrice pour les poudres composites contenant du fer sont plus une conséquence de la taille des cristallites de l'oxyde de base que de sa nature chimique.

Les résultats obtenus dans le cas des poudres composites NTC-M- $MgAl_2O_4$ (M = Fe, Co, Ni ou un alliage binaire) laissent penser que l'efficacité du catalyseur est liée à sa nature

chimique et pas seulement à sa taille de particules. Parmi le fer, le cobalt et le nickel, le cobalt conduit simultanément à la meilleure quantité de NTC et à la meilleure qualité du carbone. Dans le cas des alliages binaires, la composition Fe-Co équimolaire est optimale et permet d'augmenter encore la quantité de NTC, au prix d'une diminution de la qualité du carbone.

En ce qui concerne les paramètres de la réduction, l'essentiel de la formation des NTC se produit lors de la montée en température et le maintien en palier doit être évité puisque cela conduit à un épaississement des NTC par ajout de feuillets. Pour une faible température de réduction (850 °C), la quantité de NTC est peu élevée, mais le carbone est de très bonne qualité. En revanche, pour les températures les plus élevées (jusqu'à 1070°C), il se produit une augmentation importante de la quantité de NTC, au détriment de la qualité. La température optimale est d'environ 1000°C. Le cas échéant, les fibres de carbone peuvent être en grande partie éliminées par un refroidissement sous H₂, ce qui conduit à une augmentation importante de la qualité du carbone mais aussi, en contrepartie, à une dégradation des feuillets superficiels ou encore à l'ouverture de certains NTC.

Des NTC isolés ont été obtenus par traitement acide de la poudre composite NTC-Co-MgO, ce qui permet de dissoudre toute la matrice et une partie du cobalt. En effet, la méthode d'extraction ne permet pas d'éliminer les particules de cobalt qui sont encapsulées dans des couches de graphène. Nous avons montré que l'oxydation ménagée de la poudre composite endommage suffisamment les capsules de carbone pour permettre par la suite de dissoudre une quantité plus importante de cobalt lors de l'attaque acide. Dans les produits obtenus, plus de 80% du cobalt initialement présent a été éliminé. Dans le meilleur cas, la surface spécifique atteint 270 m²/g et le produit contient 76% m de carbone, soit environ 94% atomiques. Les dommages occasionnés aux NTC par l'application de cette méthode sont beaucoup plus faibles que ceux qui résultent de l'attaque des tubes par un acide oxydant, méthode généralement citée dans la bibliographie.

Dans la dernière partie de cette étude, nous avons préparé des composites massifs par frittage sous charge ou par extrusion à chaud, avec pour objectif dans ce dernier cas d'orienter les NTC dans une direction privilégiée. Nous sommes parvenus à extruder des poudres composites à matrice Al₂O₃, MgAl₂O₄ et MgO. L'extrusion est facilitée par la présence de métal, et encore plus par la présence conjointe de métal et de NTC. Les densifications des composites sont d'environ 90% lorsque ils contiennent des NTC, alors qu'elles sont comprises

entre 95 et 99,7% en leur absence. Par ailleurs, la présence de carbone conduit à un affinement de la microstructure. Il semble que la quantité de NTC présente dans les composites massifs obtenus par frittage sous charge soit inférieure à celle dans les poudres composites d'origine ; cette diminution de quantité semble encore plus marquée dans les matériaux obtenus par extrusion à chaud. Pour ces derniers, l'orientation des NTC est mise en évidence localement par microscopie électronique mais surtout macroscopiquement par une anisotropie de conductivité électrique entre les directions longitudinale et transverse.

Les oxydes purs et les composites Métal-Oxyde sont isolants. La conductivité électrique des composites contenant des NTC est quant à elle de l'ordre de 1 S.cm^{-1} . Ces mesures, en association avec des observations au MET, ont permis de montrer que la conductivité électrique est associée à la présence des NTC.

Les caractéristiques mécaniques (charge à la rupture et ténacité) des composites contenant des NTC sont souvent comparables à celles des composites n'en contenant pas, alors que leur densification est jusqu'à 10% plus faible. Le broyage par attrition des poudres de solution solide avant réduction améliore la répartition des NTC dans les poudres composites obtenues. Cependant, ces poudres conduisent à des matériaux massifs dans lesquels les NTC sont essentiellement regroupés dans les pores, ce qui rend difficile leur accrochage mécanique. En revanche, lorsque les poudres de solution solide n'ont pas été broyées par attrition, les NTC sont présents essentiellement dans les grains et aux joints de grains. Dans ce cas, la mise en évidence sur les images de fracture de NTC déchaussés laisse penser que ces derniers absorbent une partie de l'énergie de propagation de fissure. Pour un composite massif donné, la charge à la rupture et la ténacité sont toujours plus importantes lorsque les matériaux sont issus de la réduction d'une poudre de solution solide non broyée par attrition. L'accrochage chimique des NTC à la matrice oxyde est insuffisant et seul un accrochage mécanique par blocage des NTC peut permettre d'obtenir le renforcement mécanique recherché.

Des études d'oxydation sous air montrent que les matériaux denses pourraient être utilisés jusqu'à 500°C pour le composite NTC-Fe/Co- MgAl_2O_4 ou 600°C pour le composite NTC-Fe- Al_2O_3 .

Au terme de ce travail, nous pensons que la compréhension des mécanismes de formation des NTC au sein des poudres composites, ainsi que des phénomènes se produisant lors du refroidissement, pourrait être améliorée par la réalisation de trempes. Ces informations devraient permettre d'orienter les conditions de synthèse dans le but d'améliorer encore la sélectivité des réactions en vue de la formation des NTC, et d'augmenter la proportion de ces derniers parmi le carbone formé.

Dans le but de préparer des NTC isolés à grande échelle, l'optimisation des conditions expérimentales de synthèse des solutions solides $Mg_{1-x}M_xO$ par la méthode de combustion uréique devra être orientée dans le sens d'une augmentation de la surface spécifique des poudres, tout en garantissant qu'elles sont exemptes de traces d'oxyde du métal de transition utilisé comme catalyseur. L'utilisation de méthodes physiques telles que la filtration tangentielle est en cours d'étude et les résultats encourageants obtenus à ce jour laissent penser que ce procédé permet une séparation efficace des NTC et des capsules de carbone, et doit donc être approfondie.

D'une part, en ce qui concerne les matériaux massifs, les recherches doivent s'orienter vers un moyen permettant d'améliorer le blocage mécanique des NTC dans la matrice oxyde, en optimisant la microstructure de celle-ci. D'autre part, l'utilisation d'une phase supplémentaire servant d'interface entre les NTC et la matrice oxyde permettrait peut-être d'assurer l'accrochage chimique des NTC. L'étude de l'interface entre la matrice oxyde et les NTC devra être approfondie, malgré les nombreux problèmes expérimentaux soulevés lors de la préparation des échantillons.

**REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES**

- [1] T. W. Ebbesen, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 24, (1994), 235-264
- [2] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature (London)*, 318, (1985), 162-163
- [3] S. Iijima, *Nature (London)*, 354, (1991), 56-58
- [4] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. C. Eklund, *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, Academic Press, San Diego, (1995)
- [5] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, *Carbon*, 33, (1995), 883-891
- [6] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, *Phys. Rev. B*, 45, (1992), 6234-6242
- [7] M. Endo, K. Takeushi, T. Hiraoka, T. Furuta, T. Kasai, X. Sun, C. H. Kiang, M. S. Dresselhaus, *J. Phys. Chem. Solids*, 58, (1997), 1707-1712
- [8] S. B. Sinnott, C. T. White, D. W. Brenner, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 359, (1995), 241-246
- [9] M. M. J. Treacy, T. W. Ebbesen, J. M. Gibson, *Nature (London)*, 381, (1996), 678-680
- [10] E. W. Wong, P. E. Sheehan, C. M. Lieber, *Science*, 277, (1997), 1971-1975
- [11] J. F. Després, E. Daguerre, K. Lafdi, *Carbon*, 33, (1995), 87-92
- [12] M. R. Falvo, G. J. Clary, R. M. Taylor III, V. Chi, F. P. Brooks Jr, S. Washburn, R. Superfine, *Nature (London)*, 389, (1997), 582-584
- [13] S. Iijima, Ch. Brabec, A. Maiti, J. Bernholc, *J. Phys. Chem.*, 104, (1996), 2089-2092
- [14] S. J. Tans, M. H. Devoret, H. Dai, A. Thess, R. E. Smalley, L. J. Geerligs, C. Dekker, *Nature (London)*, 386, (1997), 474-477
- [15] A. Y. Kasumov, I. I. Khodos, P. M. Ajayan, C. Colliex, *Europhys. Lett.*, 34, (1996), 429-434
- [16] Ph. Lambin, A. A. Lucas, J. C. Charlier, *J. Phys. Chem. Solids*, 58, (1997), 1833-1837
- [17] H. Dai, E. W. Wong, C. M. Lieber, *Science*, 272, (1996), 523-526
- [18] L. Langer, L. Stockman, J. P. Heremans, V. Bayot, C. H. Olk, C. Van Haesendonck, Y. Bruynserade, J. P. Issi, *J. Mater. Res.*, 9, (1994), 927-932
- [19] N. Hamada, S. Sawada, A. Oshiyama, *Phys. Rev. Lett.*, 68, (1992), 1579-1581
- [20] J. W. Mintmire, B. I. Dunlap, C. T. White, *Phys. Rev. Lett.*, 68, (1992), 631-634
- [21] T. W. Ebbesen, H. J. Lezec, H. Hiura, J. W. Bennett, H. F. Ghaemi, T. Thio, *Nature (London)*, 382, (1996), 54-56
- [22] X. Blase, A. Rubio, S. G. Louie, M. L. Cohen, *Europhys. Lett.*, 28, (1994), 335-340
- [23] R. S. Lee, H. H. Kim, J. E. Fisher, A. Thess, R. E. Smalley, *Nature (London)*, 388, (1997), 255-256
- [24] J. W. G. Wildöer, L. C. Venema, A. G. Rinzler, R. E. Smalley, C. Dekker, *Nature (London)*, 391, (1998), 59-61
- [25] H. Dai, J. H. Hafner, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, R. E. Smalley, *Nature (London)*, 384, (1996), 147-150
- [26] S. Wong, E. Joselevich, A. Wooley, C. L. Cheung, C. M. Lieber, *Nature (London)*, 394, (1998), 52-55
- [27] J. H. Hafner, C. L. Cheung, C. M. Lieber, *Nature (London)*, 398, (1999), 761-762
- [28] W. A. De Heer, A. Chatelain, D. Ugarte, *Science*, 270, (1995), 1179-1180
- [29] A. G. Rinzler, J. H. Hafner, P. Nikolaev, L. Lou, S. G. Kim, D. Tomanek, P. Nordlander, D. T. Colbert, R. E. Smalley, *Science*, 269, (1995), 1550-1553
- [30] P. G. Collins, A. Zettl, *Appl. Phys. Lett.*, 69, (1996), 1969-1971

- [31] J. M. Bonard, F. Maier, T. Stockli, A. Chatelain, W. A. De Heer, J. P. Salvetat, L. Forro, *Ultramicroscopy*, 73, (1998), 7-15
- [32] Q. H. Wang, T. D. Corrigan, J. Y. Dai, R. P. H. Chang, A. R. Krauss, *Appl. Phys. Lett.*, 70, (1997), 3308-3310
- [33] Y. Saito, K. Hamaguchi, S. Uemura, K. Uchida, Y. Tasaka, F. Ikazaki, M. Yumura, A. Kasuya, Y. Nishina, *Appl. Phys. A*, 67, (1998), 95-100
- [34] S. Roth, M. Burghard, G. Leising, *Curr. Op. Sol. St. Mat. Sci.*, 3, (1998), 209-215
- [35] Ph. Avouris, T. Hertel, R. Martel, T. Schmidt, H. R. Shea, R. E. Walkup, *Appl. Surf. Sci.*, 141, (1999), 201-209
- [36] S. J. Tans, A. R. M. Vershueren, C. Dekker, *Nature (London)*, 398, (1998), 49-52
- [37] C. Dekker, *Physics Today*, (may 1999), 22-28
- [38] L. Chico, V. H. Crespi, L. X. Benedict, S. G. Louie, M. L. Cohen, *Phys. Rev. Lett.*, 76, (1996), 971-974
- [39] R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B*, 53, (1996), 2044-2050
- [40] Ph. Lambin, A. Fonseca, J. P. Vigneron, J. B. Nagy, A. A. Lucas, *Chem. Phys. Lett.*, 245, (1995), 85-89
- [41] B. S. Files, *Proc. Conf. on Integrated Nano / Microtechnology for Space Applications*, Johnson Space Center, Houston, Nov.1-6, 1998
- [42] A. Globus, C. Bauschlicher, J. Han, R. Jaffe, C. Levit, D. Srivastava, *Electrochem. Soc. Proc.*, 97, (1997), 733-749
- [43] R. H. Baughman, Changxing Cui, A. A. Zakhidov, Z. Iqbal, J. N. Barisci, G. M. Spinks, G. G. Wallace, A. Mazzoldi, D. De Rossi, A. G. Rinzler, O. Jaschinski, S. Roth, M. Kertesz, *Science*, 284, (1999), 1340-1344
- [44] G. Che, B. B. Lakshmi, E. R. Fisher, C. R. Martin, *Nature (London)*, 393, (1998), 346-349
- [45] M. Freemantle, *Chem. Eng. News*, 74, (1996), 62-66
- [46] E. Frackoviak, S. Gautier, H. Gaucher, S. Bonnamy, F. Beguin, *Carbon*, 37, (1999), 61-69
- [47] A. C. Dillon, K. M. Jones, T. A. Bekkedahl, C. H. Kiang, D. S. Bethune, M. J. Hebben, *Nature (London)*, 386, (1997), 377-379
- [48] Y. Ye, C. C. Ahn, C. Witham, B. Fulz, J. Liu, A. G. Rinzler, D. Colbert, K. A. Smith, R. E. Smalley, *Appl. Phys. Lett.*, 74, (1999), 2307-2309
- [49] C. Journet, P. Bernier, *Appl. Phys. A*, 67, (1998), 1-9
- [50] T. Guo, P. Nikolaev, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, R. E. Smalley, D. Tomanek, *J. Phys. Chem.*, 99, (1995), 10694-10697
- [51] Ch. Laurent, E. Flahaut, A. Peigney, A. Rousset, *New J. Chem.*, (1998), 1229-1237
- [52] W. K. Hsu, J. P. Hare, M. Terrones, P. F. J. Harris, H. W. Kroto, D. R. M. Walton, *Nature (London)*, 377, (1995), 687
- [53] W. K. Hsu, M. Terrones, J. P. Hare, P. F. J. Harris, H. W. Kroto, D. R. M. Walton, *Chem. Phys. Lett.*, 262, (1996), 161-166
- [54] C. L. Fields, R. J. Pitts, D. Mischler, C. Bingham, A. Lewandowski, D. L. Schulz, T. A. Bekkedahl, K. M. Jones, M. J. Heben, *Proc. Int. Symp. on Solar Thermal Concentrating Technologies* (Köln, Germany : October 6-11, 1996)

- [55] D. Laplaze, P. Bernier, W. M. Maser, G. Flamand, T. Guillard, A. Loiseau, *Carbon*, 36, (1998), 685-688
- [56] W. S. Cho, E. Hamada, Y. Kondo, K. Takayanagani, *Appl. Phys. Lett.*, 69, (1996), 278-279
- [57] T. W. Ebbesen, P. M. Ajayan, *Nature (London)*, 358, (1992), 220-222
- [58] W. S. Bacsa, D. Ugarte, A. Chatelain, W. De Heer, *Phys. Rev. B*, 50, (1994), 15473-15476
- [59] C. Clinard, J. N. Rouzaud, S. Delpeux, F. Béguin, J. Conard, *J. Phys. Chem. Solids*, 55, (1994), 651
- [60] S. Iijima, T. Ichihashi, *Nature (London)*, 363 (1993), 603-605
- [61] C. H. Kiang, W. A. Goddard, R. Beyers, D. Bethune, *Carbon*, 33, (1995), 903-914
- [62] C. H. Kiang, W. A. Goddard, R. Beyers, J.R. Salem, D. Bethune, *J. Phys. Chem. Solids*, 57, (1996), 35-39
- [63] S. Seraphin, D. Zhou, *Appl. Phys. Lett.*, 64, (1994), 2087-2089
- [64] T. W. Ebbesen, P. M. Ajayan, H. Hiura, K. Tanigaki, *Nature (London)*, 367, (1992), 519
- [65] T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.*, 243, (1995), 49-54
- [66] P. Nikolaev, A. Thess, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.*, 266, (1997), 422-426
- [67] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, D. T. Colbert, C. Xu, Y. H. Lee, S. G. Kim, A. G. Rinzler, G. E. Scuseria, D. Tomanek, J. E. Fisher, R. E. Smalley, *Science*, 273, (1996), 483-487
- [68] P. Schützenberger, L. Schützenberger, *C. R. Séances Acad. Sci.*, (Paris), 111, (1890), 774
- [69] N. M. Rodriguez, *J. Mater. Res.*, 8, 12, (1993), 3233-3250
- [70] N. M. Rodriguez, M. S. Kim, R. T. K. Baker, *J. Phys. Chem.*, 98, (1994), 13108-13111
- [71] A. Oberlin, M. Endo, T. Koyama, *J. Crystal Growth*, 32, (1976), 335-349
- [72] G. G. Tibbetts, *J. Crystal Growth*, 66, (1984), 632-638
- [73] F. Benissad, P. Gadelle, M. Coulon, L. Bonnetain, *Carbon*, 26, (1988), 61-69
- [74] F. Benissad, P. Gadelle, M. Coulon, L. Bonnetain, *Carbon*, 26, (1988), 425-432
- [75] F. Benissad, P. Gadelle, M. Coulon, L. Bonnetain, *Carbon*, 27, (1989), 585-592
- [76] F. Benissad, P. Gadelle, *Carbon*, 31, (1993), 21-27
- [77] Q. T. Le, M. C. Schouler, J. Garden, P. Gadelle, *Carbon*, 37, (1999), 505-514
- [78] R. T. K. Baker, N. M. Rodriguez, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 349, (1994), 251-256
- [79] R. T. K. Baker, P. S. Harris, R. B. Thomas, R. J. Waite, *J. Catal.*, 30, (1973), 86-95
- [80] M. José-Yacaman, M. Miki-Yoshida, L. Rendon, J. G. Santiesteban, *Appl. Phys. Lett.*, 62, (1993), 657-660
- [81] W. B. Downs, R. T. K. Baker, *J. Mater. Res.*, 10, (1995), 625-633
- [82] V. Ivanov, J. B. Nagy, Ph. Lambin, A. Lucas, X. B. Zhang, X. F. Zhang, D. Bernaerts, G. Van Tendeloo, S. Amelinckx, J. Van Landuyt, *Chem. Phys. Lett.*, 223, (1994), 329-335
- [83] K. Hernadi, A. Fonseca, J. B. Nagy, D. Bernaerts, J. Riga, A. Lucas, *Synthetic Metals*, 77, (1996), 31-34
- [84] V. Ivanov, A. Fonseca, J. B. Nagy, A. Lucas, Ph. Lambin, D. Bernaerts, X. B. Zhang, *Carbon*, 33, (1995), 1727-1738
- [85] K. Hernadi, A. Fonseca, J. B. Nagy, D. Bernaerts, A. Fudala, A. A. Lucas, *Zeolites*, 17, (1996), 416-423

- [86] A. Fonseca, K. Hernadi, J. B. Nagy, Ph. Lambin, A. A. Lucas, *Synthetic Metals*, 77, (1996), 235-242
- [87] S. Amelinckx, X. B. Zhang, D. Bernaerts, X. F. Zhang, V. Ivanov, J. B. Nagy, *Science*, 265, (1995), 635-639
- [88] J. F. Colomer, G. Bister, I. Willems, Z. Konya, A. Fonseca, G. Van Tendeloo, J. B. Nagy, *Chem. Commun.*, (1999), 1343-1344
- [89] J. Kong, A. M. Cassel, H. Dai, *Chem. Phys. Lett.*, 292, (1998), 567-574
- [90] A. M. Cassel, J. A. Raymakers, J. Kong, H. Dai, *J. Phys. Chem. B*, 103, (1999), 6484-6492
- [91] J. H. Hafner, M. J. Bronikowski, B. R. Azamian, P. Nikolaev, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, K. A. Smith, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.*, 296, (1998), 195-202
- [92] S. Herreyre, *thèse de Doctorat ès Sciences*, Grenoble, (1995), 240 p.
- [93] H. Dai, A. G. Rinzler, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.*, 260, (1996), 471-475
- [94] H. M. Cheng, F. Li, X. Sun, S. D. M. Brown, M. A. Pimenta, A. Marucci, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Chem. Phys. Lett.*, 289, (1998), 602-610
- [95] C. N. R Rao, R. Sen, B. C. Satishkumar, A. Govindaraj, *Chem. Commun.*, (1998), 1525-1526
- [96] G. Che, B. B. Lakshmi, E. R. Fisher, C. R. Martin, *Nature (London)*, 393, (1998), 346-349
- [97] J. F. Colomer, P. Piedigrosso, I. Willems, C. Journet, P. Bernier, G. Van Tendeloo, A. Fonseca, J. B. Nagy, *Chem. Soc., Faraday Trans.*, 94, (1998), 3753-3758
- [98] P. M. Ajayan, T. W. Ebbesen, T. Ichihashi, S. Iijima, K. Tanigaki, H. Hiura, *Nature (London)*, 362, (1993), 522-525
- [99] N. Yao, V. Lordi, S. X. C. Ma, E. Dujardin, A. Krishnan, M. M. J Treacy, T. W. Ebbesen, *J. Mater. Res.*, 13, (1998), 2432-2437
- [100] K. Morishita, T. Takarada, *Carbon*, 35, (1997), 977-981
- [101] J. Cook, J. Sloan, A. Chu, R. J. R. Heesom, M. L. H. Green, J. L. Hutchinson, M. Kawasaki, *JEOL News*, 32E, 1, (1996), 2-5
- [102] K. Esumi, M. Ishigami, A. Nakajima, K. Sawada, H. Honda, *Carbon*, 34, (1995), 279-281
- [103] K. L. Lu, R. M. Lago, Y. K. Chen, M. L. H. Green, P. J. F. Harris, S. C. Tsang, *Carbon*, 34, (1996), 814-816
- [104] K. B. Shelimov, R. O. Esenaliev, A. G. Rinzler, C. B. Huffman, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.*, 282, (1998), 429-434
- [105] J. M. Bonard, T. Sora, J. P. Salvetat, F. Maier, T. Stockli, C. Duschl, L. Forro, W. A. De Heer, A. Chatelain, *Adv. Mater.*, 9, (1997), 827-831
- [106] J. Liu, A. G. Rinzler, H. Dai, J. H. Hafner, R. K. Bradley, P. J. Boul, A. Lu, T. Iverson, K. Shelimov, C. B. Huffman, F. Rodriguez-Macias, Y. S. Shon, T. R. Lee, D. T. Colbert, R. E. Smalley, *Science*, 280, (1998), 1253-1256
- [107] L. Vaccarini, C. Goze, R. Aznar, V. Micholet, C. Journet, P. Bernier, *Synth. Met.*, 103, (1999), 2492-2493
- [108] K. Tohji, T. Goto, H. Takahashi, Y. Shinoda, N. Shimizu, B. Jeyadevan, I. Matsuoka, Y. Saito, A. Kasuya, T. Ohsuna, K. Hiraga, Y. Nishina, *Nature (London)*, 383, (1996), 679
- [109] G. S. Duesberg, J. Muster, V. Krstic, M. Burghard, S. Roth, *Appl. Phys. A*, 67, (1998), 117-119
- [110] B. Y. K. Chen, M. L. H. Green, J. L. Griffin, J. Hammer, R. M. Lago, S. C. Tsang, *Adv. Mater.*, 8, (1996), 1012-1015

- [111] F. Ikazaki, S. Ohshima, K. Uchida, Y. Kuriki, H. Hayakawa, M. Yumura, K. Takahashi, K. Tojima, *Carbon*, 32, (1994), 1539-1542
- [112] R. T. K. Baker, *Carbon*, 24, (1986), 715
- [113] R. Roy, *Mat. Res. Symp. Proc.*, 286, (1993), 241-250
- [114] X. Devaux, *Thèse de Doctorat ès Sciences*, Toulouse, (1991), 166 p.
- [115] A. Rousset, X. Devaux, *Brevet Français n° 90 0970*, 24-07-90 (CNRS)
- [116] X. Devaux, Ch. Laurent, A. Rousset, *Nanostruct. Mater.*, 2, (1993), 339-346
- [117] Ch. Laurent, *Thèse de Doctorat ès Sciences*, Toulouse, (1994), 210 p.
- [118] V. Carles, *Thèse de Doctorat ès Sciences*, Toulouse, (1995), 248 p.
- [119] O. Quénard, *Thèse de Doctorat ès Sciences*, Toulouse, (1997), 283p.
- [120] K. C. Patil, *Bull. Mater. Sci.*, 16, (1993), 533-541
- [121] J. J. Kingsley, K. C. Patil, *Materials Letters*, 6, (1988), 427-432
- [122] Ch. Blaszczyk, D. E. A., Toulouse, 44p.
- [123] A. Peigney, Ch. Laurent, F. Dobigeon, A. Rousset, *J. Mater. Res.*, 12, 3, (1997), 613-615
- [124] A. Peigney, Ch. Laurent, O. Dumortier, A. Rousset, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 18, (1998), 1995-2004
- [125] A. Muan, *Am. J. Sci.*, 256, (1958), 413-422
- [126] A. Rousset, *Thèse de Doctorat ès Sciences*, Lyon, (1969), 235p.
- [127] Ch. Laurent, A. Peigney, A. Rousset, *J. Mater. Chem.*, 8, (1998), 1263-1272
- [128] Ch. Laurent, A. Peigney, E. Flahaut, A. Rousset, *Mater. Res. Bull.*, (2000), acceptée.
- [129] A. Peigney, Ch. Laurent, A. Rousset, *J. Mater. Chem.*, 9, (1999), 1167-1177
- [130] Ch. Laurent, A. Peigney, O. Quénard, A. Rousset, *Key Eng. Mat.*, 132-136, (1997), 157-160
- [131] R. S. Ruoff, D. C. Lorents, *Carbon*, 33, (1995), 925-930
- [132] O. Lourie, H. D. Wagner, *Composites Science and Technology*, 59, (1999), 975-977
- [133] T. Kuzumaki, K. Mikazawa, H. Ichinose, K. Ito, *J. Mater. Res.*, 13, (1998), 2445-2449
- [134] C. L. Xu, B. Q. Wei, R. Z. Ma, J. Liang, X. K. Ma, D. H. Wu, *Carbon*, 37, (1999), 855-858
- [135] Y. B. Li, Q. Ya, B. Q. Wei, J. Liang, D. H. Wu, *J. Mater. Sci. Lett.*, 17, (1998), 607-609
- [136] P. M. Ajayan, O. Stephan, C. Colliex, D. Trauth, *Science*, 265, (1994), 1212-1214
- [137] J. Sandler, M. S. P. Shaffer, T. Prasse, W. Bauhofer, K. Schulte, A. H. Windle, *Polymer*, 40, (1999), 5967-5971
- [138] L. S. Schandler, S. C. Giannaris, P. M. Ajayan, *Appl. Phys. Lett.*, 73, (1998), 3842-3844
- [139] J. Fan, M. Wan, D. Zhu, B. Zhang, Z. Pan, S. Xie, *Synth. Met.*, 102, (1999), 1266-1267
- [140] I. Musa, M. Baxendale, G. A. J. Amaratunga, W. Eccleston, *Synth. Met.*, 102, (1999), 1250
- [141] S. A. Curran, P. M. Ajayan, W. J. Blau, D. L. Carroll, J. N. Coleman, A. B. Dalton, A. P. Davey, A. Drury, B. McCarthney, S. Maier, A. Strevens, *Adv. Mater.*, 10, (1998), 1091-1093
- [142] C. Bower, R. Rosen, L. Jin, J. Han, O. Zhou, *Appl. Phys. Lett.*, 74, (1999), 3317-3319
- [143] O. Lourie, H. D. Wagner, *J. Mater. Res.*, 13, (1998), 2418-2422
- [144] R. Z. Ma, J. Wu, B. Q. Wei, J. Liang, D. H. Wu, *J. Mater. Sci.*, 33, (1998), 5243-5246
- [145] Ch. Laurent, A. Peigney, O. Dumortier, A. Rousset, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 18, (1998), 2005-2013
- [146] A. Rousset, *J. Sol. State. Chem.*, 111, (1994), 164-171
- [147] X. Devaux, Ch. Laurent, M. Brieu, A. Rousset, *C. R. Acad. Sci.*, Paris, 312, série II, (1991), 1425-1430

- [148] M. C. Kerr, J. S. Reed, *Am. Ceram. Bull.*, 71, (1992), 1809-1816
- [149] B. J. Kellet, C. Carry, A. Mocellin, *J. Am. Ceram. Soc.*, 73, (1990), 1922-1927
- [150] M. I. Mendelson, *J. Am. Ceram. Soc.*, 52, (1969), 443-446
- [151] J. E. Srawley, W. F. Brown, *ASTM Spec. Tech. Pub.*, 381, (1965), Philadelphia, PA, USA, 133-198
- [152] W. F. Brown, J. E. Srawley, *ASTM Spec. Tech. Pub.*, 410, (1966), Philadelphia, PA, USA, 1466
- [153] C. Raffetin, *D.E.S.U.*, Toulouse, (1999), 92p.
- [154] D. D. Wagmann J. E. Kilpatrick, W. J. Taylor, K. S. Pitzer, F. D. Rossini, *J. Res. Nat. Bureau Standards*, 34, (1945), 143-161
- [155] D. W. Goodman, R. D. Kelly, T. E. Madey, J. T. Yates, Jr., *J. Catal.*, 63, (1980), 226
- [156] O. Quénard, E. De Grave, Ch. Laurent, A. Rousset, *J. Mater. Chem.*, 7, (1997), 2457-2467
- [157] O. Quénard, Ch. Laurent, M. Brieu, A. Rousset, *NanoStruct. Mater.*, 7, (1996), 497-507
- [158] R. Seshadri, A. Govindaraj, H. N. Aiyer, R. Sen, G. N. Subbanna, A. R. Raju, C. N. R. Rao, *Current Science*, 66, (1994), 839-847
- [159] G. A. Jablonski, F. W. Geurts, A. Sacco, Jr., and R. R. Biederman, *Carbon*, 30, (1992), 87-98
- [160] S. Iijima, P. M. Ajayan, T. Ichihashi, *Phys. Rev. Lett.*, 69, (1992), 3100-3103
- [161] A. Govindaraj, E. Flahaut, Ch. Laurent, A. Peigney, A. Rousset, C. N. R. Rao, *J. Mater. Res.*, 14, (1999), 2567-2576
- [162] M. Audier, *Thèse de Doctorat ès Sciences*, Grenoble, (1980)
- [163] E. Flahaut, A. Govindaraj, A. Peigney, Ch. Laurent, C. N. R. Rao, *Chem. Phys. Lett.*, 300, (1999), 236-242
- [164] P. Chen, H. B. Zhang, G. D. Lin, Q. Hong, K. R. Tsai, *Carbon*, 35, (1997), 1495-1501
- [165] H. V. Wartenberg, E. Prophet, *Z. anorg. Allgem. Chem.*, 208, (1932), 379
- [166] J. Robin, *Ann. Chim.*, (Paris), 10, (1955), 397
- [167] R. Kannan, A. S. Pavlovic, M. S. Seehra, *J. Phys. C*, 19, (1986), L747-L751
- [168] W. C. Hahn Jr, A. Muan, *Trans. Metall. Soc. Of AIME*, 224, (1962), 416-420
- [169] A. Peigney, Ch. Laurent, E. Flahaut, A. Rousset, *Proc. CIMTEC'98*, 15, (1999), 593-604
P. Vincenzini (Editeur), © Techna 1999
- [170] C. Baudin, R. Martinez, P. Pena, *J. Am. Ceram. Soc.*, 78, (1995), 1857-1862
- [171] L. Stewart, R. C. Bradt, *J. Am. Ceram. Soc.*, 63, (1980), 619-623
- [172] K. H. White, G. P. Kelkar, *J. Am. Ceram. Soc.*, 74, (1991), 1732-1734

RÉSUMÉ

Les nanotubes de carbone (NTC) ont été découverts en 1991 par Iijima. La réduction sélective de solutions solides d'oxydes ($\text{Al}_{2-2x}\text{Fe}_{2x}\text{O}_3$, $\text{Mg}_{1-y}\text{M}_y\text{Al}_2\text{O}_4$ et $\text{Mg}_{1-z}\text{M}_z\text{O}$ avec $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ou alliages) par des mélanges $\text{H}_2\text{-CH}_4$ nous a permis d'obtenir des particules métalliques nanométriques à température élevée sur lesquelles la décomposition catalytique de CH_4 permet la formation de NTC. Des poudres composites NTC-M-Oxyde sont ainsi préparées.

L'étude des paramètres de synthèse est basée sur une caractérisation macroscopique s'appuyant sur des mesures de surfaces spécifiques, corrélée à des observations en microscopie électronique. Nous avons montré que les NTC se forment lors de la montée en température, à partir de 850°C . Les NTC préparés sont pour la plupart mono ou bi-feuillets et leurs diamètres internes sont compris entre 0,8 et 6 nm. Seules les particules suffisamment petites (≤ 6 nm) conduisent à des NTC. Ceux-ci sont généralement regroupés en faisceaux dont le diamètre est inférieur à 50 nm et dont la longueur peut dépasser 100 μm .

Des NTC isolés ont été obtenus par traitement acide de la poudre NTC-Co-MgO mais une partie des particules de cobalt subsiste, encapsulées dans des couches de graphène. L'oxydation ménagée de la poudre, préalablement au traitement acide, permet d'augmenter la teneur en carbone jusqu'à 94% at.

Des composites massifs ont été préparés par frittage sous charge, et par extrusion à chaud dans le but d'aligner les NTC. L'extrusion est facilitée par la présence de métal, et plus encore par la présence conjointe de métal et de NTC. Ces derniers confèrent aux composites une conductivité électrique de l'ordre de $1 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. L'effet d'alignement des NTC dans les échantillons extrudés est vérifié par une anisotropie de conductivité électrique. Les caractéristiques mécaniques (charge à la rupture et ténacité) des composites incluant des NTC sont comparables à celles des composites n'en contenant pas, bien que leur densification soit jusqu'à 10% plus faible.

Mots-clés : nanotubes de carbone, nanocomposites, décomposition catalytique, solutions solides d'oxydes, extraction de nanotubes, extrusion à chaud.

ABSTRACT

Carbon nanotubes (NTC) have been discovered in 1991 by Iijima. The selective reduction of oxide solid solutions ($\text{Al}_{2-2x}\text{Fe}_{2x}\text{O}_3$, $\text{Mg}_{1-y}\text{M}_y\text{Al}_2\text{O}_4$ and $\text{Mg}_{1-z}\text{M}_z\text{O}$ with $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ or an alloy) in $\text{H}_2\text{-CH}_4$ mixtures leads to metal particles that are nanometric even at high temperatures, thereby allowing the formation of NTC by catalytic decomposition of CH_4 . Composite powders NTC-Metal-Oxide are thus obtained.

The study of the synthesis parameters is based on a macroscopic method involving specific surface area measurements, correlated with electron microscopy observations. We have shown that the NTC grow during the temperature ramp, above 850°C . The NTC are mostly single or double-walled and their internal diameters range from 0.8 to 6 nm, showing that only catalyst particles that are smaller than 6 nm lead to NTC. The NTC are generally present as bundles of diameter lower than 50 nm and their length can exceed 100 μm .

Isolated NTC are obtained by an acidic treatment of the NTC-Co-MgO powder which entirely dissolves the oxide matrix but some of the cobalt particles, encapsulated in graphene layers, are not dissolved. A mild oxidation of the composite powder, prior to the acidic treatment, allows to increase the carbon content up to 94 at.%.

Dense composites have been prepared by hot-pressing, and by hot-extrusion in order to align the NTC. Hot-extrusion is made easier in the presence of metal, and is facilitated by the simultaneous presence of the metal and NTC. The electrical conductivity of composites containing NTC is of the order of $1 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. An electrical conduction anisotropy is measured in the case of the extruded composites, verifying the lining-up effect. The mechanical characteristics (fracture strength and fracture toughness) of the NTC-containing composites are comparable with those of the composites without NTC, although their densification is up to 10% lower.

Keywords : carbon nanotubes, nanocomposites, catalytic decomposition, oxides solid solutions, nanotubes extraction, hot extrusion.