

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieure et de la Recherche Scientifique
Université A. Mira de Bejaia
Faculté des sciences exacte
Département de physique



Présenté par

M^{elle} BRAHMI Yamina

Mémoire de fin d'étude

En vue de l'obtention du diplôme de Master en Physique

Option : Matériaux et nano-composite

Thème

**Les nanoparticules de carbone :
caractérisation et réactivité**

Mémoire soutenu le 30/06/2015 devant le jury composé de :

Mr A. SOUCI	Maitre de conférences A	université de Bejaia	président
Mr berd	Maitre de conférences	université de Bejaia	Examineur
Mr T.A.MOSTEFAOUI	Maitre de conférences A	université de Bejaia	Rapporteur

2014/2015

TABLE DES MATIÈRES

1	Partie théorique	8
1.1	Nanoparticules de carbone	8
1.1.1	Définition	8
1.1.2	Cycle de formation de carbone	8
1.1.3	Forme allotropique de nano-particules de carbone	10
1.2	Chaines de carbone	14
1.2.1	Définition	14
1.2.2	Réactivité des chaines de carbone	15
1.2.3	Modification des chaines de carbone	15
1.3	Importance de nano particule de carbone	16
1.3.1	En astrophysique	16
1.3.2	En industrie	17
1.4	Synthèse des nano particules de carbone	19
1.4.1	Synthèse à haute température	19
1.4.2	Synthèse à moyenne température	23
1.5	Porosité et surface spécifique des dépôt de carbone	24
1.5.1	Porosité	24
1.5.2	Surface spécifique	26
1.5.3	Relation entre la porosité et la surface spécifique	27
2	Techniques de caractérisation	28
2.1	Spectroscopie Raman	28
2.1.1	Historique	28
2.1.2	Appareillage	29
2.1.3	Principe de la spectroscopie Raman	30
2.2	Diffraction des rayons X	31
2.2.1	Généralité	31
2.2.2	Principe	32
2.2.3	Condition de diffraction	33
2.3	La spectroscopie infrarouge par réflexion totale atténuée (ATR)	35
2.3.1	Généralité	35
2.3.2	Préparation de l'échantillon	36

2.3.3	Principe de l'ATR	36
3	Méthodes et conditions expérimentales	37
3.1	Instrumentation	37
3.2	Méthode de dépôt des suies	41
3.2.1	Suies déposés par la CAST	41
3.2.2	Dépôt des suies de bougies	42
3.3	Protocoles expérimentaux	43
3.3.1	L'effet de température	43
4	Résultats et discussion	44
4.1	Première partie	44
4.1.1	Résultat	44
4.1.2	Discussion	53
4.2	Deuxième partie	56
4.2.1	Etude des nanoparticules de carbone par la spectroscopie Raman	56
4.2.2	Etude de l'effet de la nature de l'atmosphère sur l'évolution des nanoparticules de carbone par la spectroscopie Raman	57
4.2.3	Discussion	65
4.2.4	Application de l'oxygène interstellaire	66

TABLE DES FIGURES

1.1	Schéma de cycle de formation des molécules carbonées[4]	9
1.2	structure cristalline du diamant[7]	10
1.3	schéma de représentation du graphite. a/ Graphite hexagonal et b/ Graphite rhomboédrique [5]	11
1.4	(a) Structure du Buckminsterfulleren C_{60} similaire à (b) un icosaèdre tronqué ou (c) un ballon de football [1].	12
1.5	Hybridation sp . Les liaisons fortes en gris, et celle en blanc est faible [6] . . .	13
1.6	Structure des chaînes de polyynes (α) et plicumulènes (β).[5]	14
1.7	Représentation schématique de la méthode de synthèse par ablation laser [1]	20
1.8	Schéma représentant la méthode de synthèse par arc électrique [2]	21
1.9	Schéma représentant la méthode solaire [5]	22
1.10	Schéma de dépôt par vapeur chimique [27]	23
2.1	Schéma présentatif de différente partie d'un spectre Raman [44]	29
2.2	Schéma d'une diffusion Rayleigh et diffusion Raman [42]	30
2.3	Présentation des différentes raies de diffusion [49]	31
2.4	Principe de la loi de Bragg [53]	34
2.5	Principe de la loi de Laue [51]	35
3.1	Le montage de spectromètre Raman	38
3.2	Filtre nettoyant de laser à 532 nm	39
3.3	Filtre nettoyant de laser à 540 nm	39
3.4	Spectromètre infrarouge utilisé pour nos mesures	40
3.5	Spectrométrie des rayons X utilisé	41
3.6	Schéma du système de combustion dans la CAST	42
4.1	Spectre Raman de l'échantillon 1 et sa déconvolution	45
4.2	Spectre Raman de l'échantillon 2 et sa déconvolution	46
4.3	Spectre Raman de l'échantillon 3 et sa déconvolution	47
4.4	Spectre Raman de l'échantillon 4 et sa déconvolution	47
4.5	Représentation de spectres de DRX	49
4.6	Variation des spectres infrarouge à différents temps	50
4.7	Les spectres infrarouges des suies après 1h, 4h et 8h respectivement	51
4.8	rappot de D sur G en fonction de Taux d'oxydation	54

4.9	Taux d'oxydation en fonction de L_a	54
4.10	Taux d'oxydation en fonction de E_g	54
4.11	Le spectre de l'échantillon avant le recuit	55
4.12	Schéma représentatif de dépôt de carbone nanostructure[61]	57
4.13	Schéma représentatif de dépôt de carbone nanostructure	58
4.14	Décroissance de l'intensité des chaines de carbone dans les différents milieux	65

LISTE DES TABLEAUX

3.1	étude des échantillons de suies en fonction de temps	43
4.1	condition de préparation de la CAST	44
4.2	Variation de rapport de D et G pour les différents réglage du CAST	48
4.3	Présentation des tailles et des énergies de gap des échantillons	48
4.4	Bandes IR de référence	52
4.5	Variation de la surface des bandes vibrationnelles d'intensité en fonction de temps de séjour dans le four	53

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Le carbone est un mot d'origine latine " carbo " qui signifie charbon. Le carbone était déjà connu dans l'Antiquité sous la forme de charbon, mais ce n'est qu'à la fin du XVIIIème siècle que le carbone a été identifié sous d'autres formes, telles que le diamant ou le graphite. A la fin du XXème siècle, il est apparu sous la forme de nouvelles variétés allotropiques, fullerènes et nanotubes. Et pourtant, cet élément qui existe depuis des milliards d'années n'a pas fini de nous surprendre. En effet, au début du XXIème siècle, il a fait la une des journaux scientifiques avec la publication des propriétés inattendues du graphène.

Les nanosciences sont une discipline qui étudie les objets à l'échelle nanométrique. Ce qui caractérise particulièrement les objets nanométriques des autres matériaux massifs, c'est que d'une part ils peuvent être le siège d'effets de confinement qui change leurs propriétés et d'autre part la proportion des atomes de surface est fortement augmentée, donnant à ces matériaux une réactivité chimique et particulièrement leurs propriétés physico chimique exceptionnelles.

Actuellement, il existe plusieurs morphologies de nanoparticules de carbone (mono- et multi-graphéniques) qui peuvent être synthétisées par différentes voies qu'on peut classer en deux groupes : les méthodes chimiques et les techniques à hautes températures, parmi celle-ci on trouve, le dépôt chimique en phase vapeur (CVD), l'ablation laser, l'arc électrique...

Les suies sont des particules de couleur noire qui proviennent de la réaction incomplète de la combustion de matériaux combustibles (essence, bois, gazole. . .) ou de flux de biomasse. Elle est constituée essentiellement des ensembles de composés chimique riche en carbone, dont la composition varie selon la nature du combustible et les conditions de la combustion. Les particules de suie peuvent avoir un effet direct sur la chimie de l'atmosphère et un effet sur le climat par le biais du transfert radiatif a cause de leurs

capacité très élevée d'absorber et de diffuser la lumière d'une part et leurs réactivité chimique avec les autres molécules de l'atmosphère d'autre part.

Les études expérimentales présentées dans ce mémoire s'inscrivent dans ce contexte. Nous nous intéressons à l'étude de la réactivité des chaines de carbone avec d'autres molécules en général et l'oxygène en particulier, ainsi que la caractérisation de ces nanoparticules de carbone issue de la combustion de bougies. Dans ce mémoire, nous avons décomposé notre

travaille en 4 chapitres après une petite introduction général :

- Le premier chapitre est une étude bibliographique sur le thème qui inclut la présentation des nanoparticules de carbone et les leurs différentes formes allotropies ainsi que des méthodes de synthèse à haut et à moyenne température.

- Le second chapitre est dédié aux principes de fonctionnement de quelques différentes techniques expérimentales de caractérisations mises en œuvre durant ce travail pour analyses de nos échantillons.

- Le troisième chapitre porte sur les méthodes et les conditions expérimentales utilisé Pour la synthèse des échantillons, le dépôt et la caractérisation des nanoparticules de carbone.

Le dernier chapitre est consacré à la présentation des résultats obtenu ainsi que leur discussion. Ce chapitre est divisé en deux parties, la première est réservée à la caractérisation des nanoparticules de carbones et leurs oxydation, et la deuxième est consacrée à la simulation de la décroissance des chaînes de carbone soumises à différents atmosphère ainsi que la présentation des résultats leurs discussions.

Finalement, nous allons finir ce travail avec une conclusion général.

1.1 Nanoparticules de carbone

1.1.1 Définition

Le carbone est un élément chimique non métallique de la famille des cristallogènes et de symbole C, le sixième élément le plus abondant dans l'Univers et le 14^{me} élément le plus abondant sur Terre. Il se trouve à l'état naturel dans de nombreux composés chimiques (hydrocarbures, carbonates, molécule organique) [1].

Le carbone présente un cas particulier, il possède 6 électrons dont la configuration électronique est $1s2s^22p^2$, où 4 électrons sont dans la couche de valence. Ceci lui permet de former diverses structures à l'état solide et peut former des liaisons simples, doubles et triples [2]. L'hybridation est la réorganisation des orbitales pour la stabilité de l'atome par la liaison du carbone à d'autres atomes, soit deux, trois ou quatre liaisons.

Pendant la plus grande partie de la vie nucléaire d'une étoile, l'hydrogène est transformé en hélium dans le cœur du réacteur stellaire. Puis les réactions de fusion de l'hélium mènent à la formation du carbone, qui se trouvera plus tard dans le milieu interstellaire sous forme de molécules et de poussières .

Les nano-particules de carbone sont des particules de taille nanométrique qui ont au moins une des leurs directions spatiales inférieure à 100 nm. Elles sont caractérisées par une large proportion d'atomes en surface par rapport à ceux en volume. C'est une catégorie intermédiaire entre l'atome et le massif, elles ont des propriétés physiques et chimiques différentes[3].

1.1.2 Cycle de formation de carbone

A 10^6 K, la température est suffisamment basse pour que l'interaction entre les protons ait lieu.



En revanche CH_3^+ peut s'associer avec H_2 pour former CH_5^+ par association radiative [4].



Le transfert de proton conduit alors à la formation de CH_3 et CH_4 par exemple : $CH_5^+ + CO \longrightarrow CH_4 + HCO^+$. [4].

1.1.3 Forme allotropique de nano-particules de carbone

1.1.3.1 Diamant

Le diamant très connu dans la joaillerie, c'est un cristal formé uniquement de carbone. Il se cristallise dans une structure qui porte son nom, la structure diamant. C'est une structure métastable dans les conditions de température et de pression normales [5]. Le réseau du diamant peut être vue comme deux structures cubiques à faces centrées (cfc) décalées l'une par rapport à l'autre d'un quart de diagonale du cube, avec le motif à deux atomes en (000) et $(\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4})$ [6].

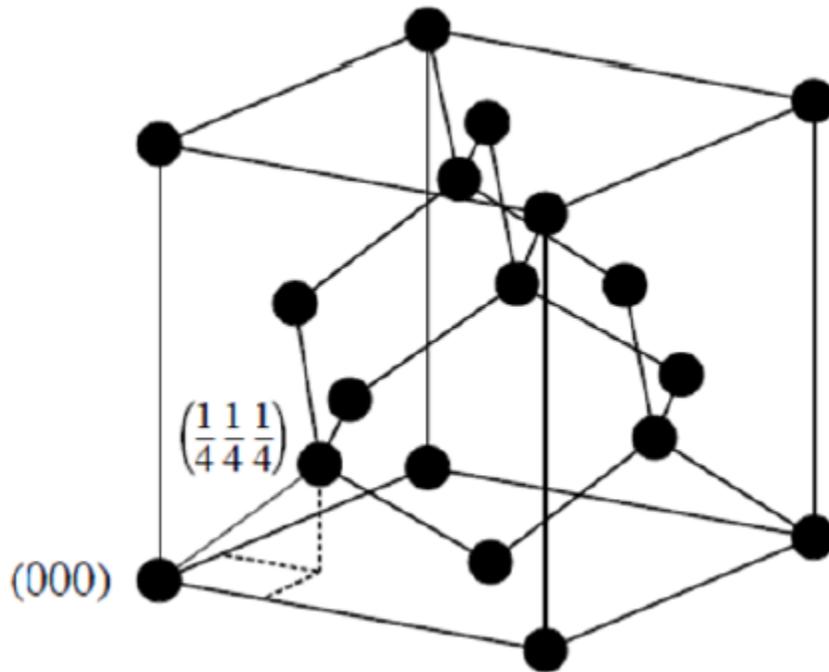


FIGURE 1.2 – structure cristalline du diamant [7]

Le diamant pour lequel le carbone est en configuration sp^3 est connu pour sa dureté et sa conductivité thermique élevée [9], où chaque atome est lié de façon tétraédrique à quatre autres atomes de carbone avec des liaisons covalentes pour compléter sa couche extérieure.

1.2.3.2 Graphite

Le graphite est constitué de plans parallèles de graphène sous forme de nid d'abeilles. Des atomes de carbone sont empilés successivement en plans (ABAB...)[5], et sont liés entre eux par des liaisons de Van Der Waals [1]. Sa structure cristallographique est hexagonale simple. La distance entre deux atomes de carbone voisins est $a_{c-c} = 1,42A^0$. La distance inter-feuillets est de $3,35A^0$ [6], c'est la structure la plus stable à température ambiante et à pression atmosphérique [8].

Une autre structure également bien connue de graphite, est la structure rhomboédrique faiblement métastable [2]. Elle diffère de la précédente par l'ordre d'empilement des plans de graphites ABCABC... [5]. Cette structure a les mêmes paramètres que la précédente, mais avec le paramètre c qui correspond à trois fois la distance inter-graphènes ($c = 10,1A^0$) [10].

Dans les deux cas, chaque atome de carbone est lié à trois carbones voisins en hybridation sp^2 avec des liaisons covalentes.

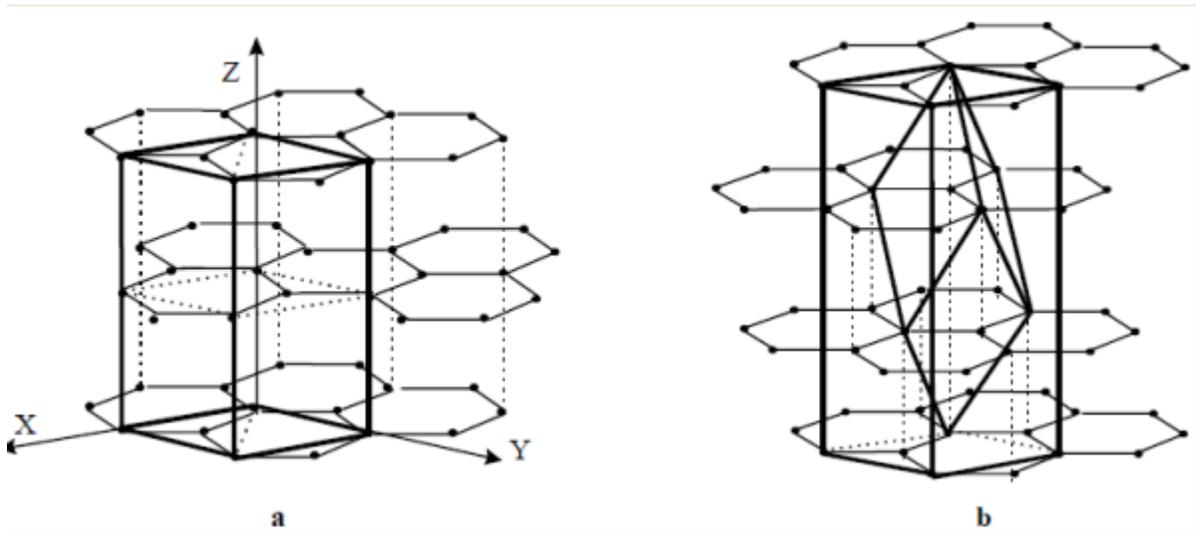


FIGURE 1.3 – schéma de représentation du graphite. a/ Graphite hexagonal et b/ Graphite rhomboédrique [5]

1.2.3.3 Fullerène

En 1985, H. Kroto, R.F. Curl et R.E. Smalley découvrent une structure stable de 60 atomes de carbone [11]. Les fullerènes obéissent à des conditions de stabilité chimique fortes. Pour expliquer cette stabilité tout en respectant la valence du carbone, ils proposent un modèle de structure fermée sur elle-même comme une cage comparable à celle d'un ballon de

football où les sommets sont occupés par des atomes de carbone. De cette structure similaire à celle du dôme géodésique de l'architecte Buckminster Fuller, ils désignèrent ce nouvel allotrope du carbone Buckminsterfullerène et nous nous référons maintenant à cette molécule en tant que fullerène. Cette découverte leur valut le prix Nobel de chimie en 1996 [1, 2].

Les fullerènes sous formes sphériques sont constitués d'atomes de carbone, liés à trois autres atomes en hybridation sp^2 . Les fullerènes sont ressemblants au graphite et sont composés de feuilles d'anneaux hexagonaux liés, ils sont contenant des anneaux pentagonaux et des fois heptagonaux, ce qui empêche la feuille d'être plate [12, 13].

Le premier fullerène découvert est le C_{60} . Il contient 60 atomes de carbone est composé de 32 faces, 12 pentagones et de 20 hexagones, chaque sommet correspondant à un atome de carbone et chaque côté à une liaison covalente [8, 14].

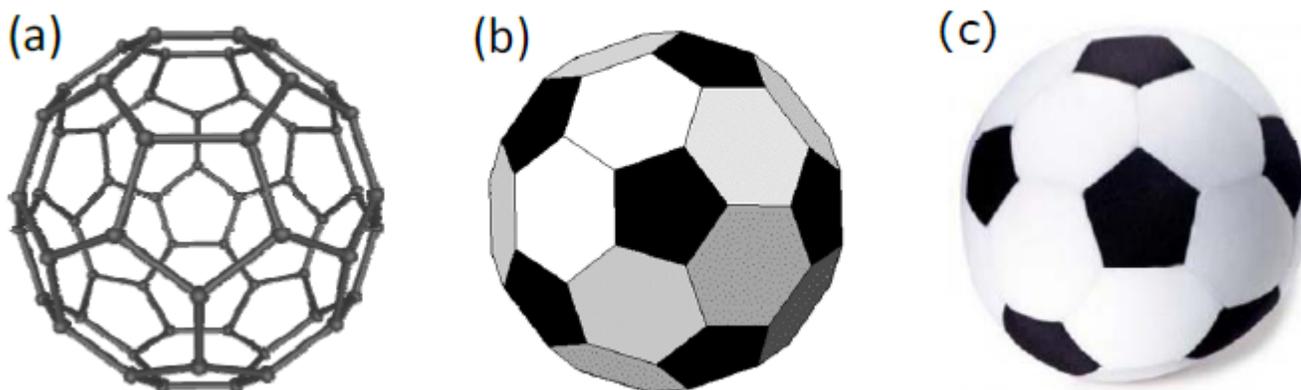


FIGURE 1.4 – (a) Structure du Buckminsterfulleren C_{60} similaire à (b) un icosaèdre tronqué ou (c) un ballon de football [1].

2.2.3.4 Carbone amorphe

Il existe deux types de structure de carbone ; le carbone cristallin comme le diamant, le graphite... et des structures mal cristallisées. C'est le cas du carbone amorphe et sont des structure métastables.

Il s'agit d'un réseau désordonné d'atomes de carbone qui peut former des liaisons présentant des états d'hybridation sp , sp^2 sp^3 [15].

On peut diviser le carbone amorphe en quatre familles selon qu'elles contiennent de l'hydrogène ou non, et selon la proportion d'hybridation sp :

- Les carbones amorphes notés a-C et les carbones amorphes hydrogènes notés a-C :H avec une hybridation sp^2 . Dans ce cas 3 des 4 électrons de valence formant des liaisons σ fortes avec leur voisins de façon triangulaire et le 4^e forme une liaison faible π avec un électron situé dans le même cas et sera perpendiculaire au plan des 3 autres orbitales [16, 17].

• Les carbones amorphes notés ta-C et les carbones amorphes notés ta-C :H avec une hybridation sp ou chaque électron de valence forme une forte liaison σ avec les autres atomes de façon tétraédrique [16, 17].

Le carbone amorphe présent dans les couches extérieures des particules de l'atmosphère des étoiles froides, appelées poussières d'étoiles. Ainsi que, il n'est présent que dans les poussières des étoiles particulières à la composition chimique inhabituelle et où le carbone est en quantité supérieure à l'oxygène c'est-à-dire des d'étoiles carbonées.

On peut synthétiser le carbone amorphe sous forme de couches minces par plusieurs méthodes [2].

1.2.3.5 Carbynes

En 1960, des chercheurs russes de la Russian Academy of Sciences ont découvert les carbynes à partir d'un dérivé de l'acétylène [6].

Les carbynes représentent une forme allotrope de carbone. Il sont des chaînes unidimensionnelles de carbone avec une hybridation sp . Il est théoriquement prévu que les carbynes peuvent être stables à des grandes températures (3000 K). C'est une combinaison entre l'orbitale $2s$ et l'une des orbitales $2p$ [13] comme indiqué ci-dessous (figure 1.5).

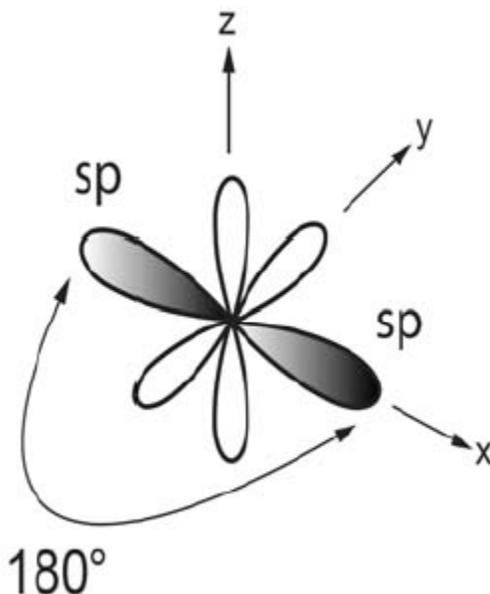


FIGURE 1.5 – Hybridation sp . Les liaisons fortes en gris, et celle en blanc est faible [6]

Les chaînes de carbynes d'hybridation sp peuvent montrer deux types de liaison carbone-carbone : les polyynes, chaînes avec alternation simple-triple liaisons $(\dots - C \equiv C - C - C \equiv \dots)_n$ et polycumulenes, chaînes avec les liaisons uniquement doubles $(\dots = C = C = C = \dots)_n$ [14, 18, 19]. La figure (1.6) suivante montre des chaînes des polyynes (α) et des chaînes des polycumulenes (β).

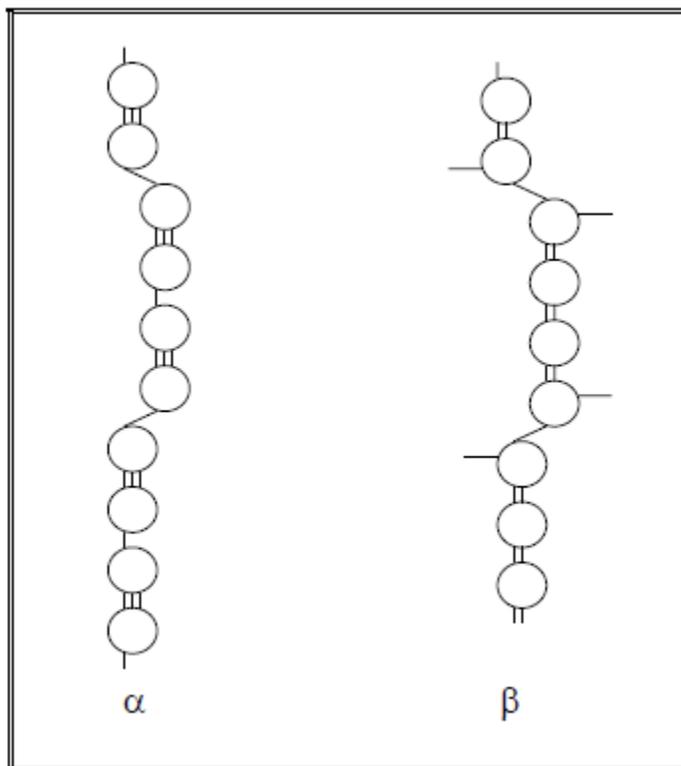


FIGURE 1.6 – Structure des chaines de polyynes (α) et plicumulenes (β).[5]

1.2 Chaines de carbone

1.2.1 Définition

Les chaines linéaires de carbone ou squelettes de carbone présentent un enchainement d'atomes de carbones attachés entre eux par des liaisons simples, doubles ou triples pour constituer des molécules linéaires. Des atomes autres que le carbone et l'hydrogène peuvent se lier par des liaisons simples aux chaines, ils sont appelés groupes caractéristiques.

Les chaines de carbone sont classées comme la troisième forme allotropique de carbone, et leurs formes sont dues à l'hybridation sp^2 (graphite) et à sp^3 (diamant). Par conséquent, avec l'hybridation pure de SP qui représente l'un des systèmes unidimensionnels les plus simples. Ils sont produits par différentes méthodes physiques et chimiques. Ces formes linéaires de carbone sont supposés être importantes aux étapes initiales de la formation des fullerènes, des nanotubes et des nanoparticules en général [20, 21].

Des propriétés intéressantes de transport ont été prévues et mesurées et une réponse optique non linéaire forte des chaînes linéaires finies de carbone a été récemment mesurée [22].

1.2.2 Réactivité des chaines de carbone

La réactivité est la capacité des molécules à subir des transformations lors de réactions chimiques, et lors de ces réactions il y a rupture et reformation des liaisons chimiques, donc réarrangement des doubles électrons.

La réactivité peut dépendre de plusieurs paramètres, on peut dire qu'elle dépend de l'énergie d'activation et de la vitesse de réaction :

- L'énergie d'activation est l'enthalpie libre qui sépare l'énergie de l'état de transition et celle d'état initial, c'est l'énergie que les molécules doivent acquérir pour pouvoir traverser une barrière d'énergie puis réagir. Cette énergie décrit l'évolution d'une vitesse de réaction chimique avec la température, ainsi l'utilisation d'un catalyseur conduit à un abaissement de l'énergie d'activation et l'augmentation de la réactivité [23].

- La vitesse de réaction chimique dépend souvent fortement de la température ce qui signifie que plus la température augmente, plus la vitesse de la réaction est importante. Dans le cas de la présence d'une barrière d'énergie la loi de vitesse ne change pas avec la température, mais le coefficient de vitesse qui dépend de la température et ce dernier augmente fortement avec la température. Elle permet de mesurer les modifications des réactions chimiques aux cours de temps.

1.2.3 Modification des chaines de carbone

Cette modification permet le raccourcissement des molécules plus longues et l'allongement des petites molécules, cela se fait de différentes manières selon les chaines initiales et les conditions du milieu.

- **Craquage**

Le craquage c'est raccourcir le squelette carboné, cette opération s'effectue à haute température au cours de laquelle les molécules d'hydrocarbures à longue chaîne sont brisées au niveau de certaines liaisons covalentes (C-C) plus faibles ou des liaisons insaturées pour produire des chaines plus courtes. En distingue trois types :

Craquage thermique : Nécessite une température d'environ 800°C.

Craquage catalytique : Il nécessite la présence d'un catalyseur (alumine, silice), qui permet la diminution de la température à environ de 500°C et sous une pression de quelque bar.

Craquage à la vapeur : Se fait par la présence de l'eau sur les hydrocarbures légers et se passe à 800°C.

- **Reformage**

Le reformage permet de modifier les chaines de carbone sans la briser ou changer le

nombre d'atome de carbone, cela se fait par :

Isomérisation : Elle nécessite une chaleur entre 120°C à 200°C , sous une pression de quelque bars et de catalyseur, permet la réorganisation d'une chaîne linéaire à une chaîne ramifiée. Les carburants à chaîne carbonée ramifiée ont des propriétés plus intéressantes que les carburants à chaîne linéaire.

Cyclisation : Il nécessite la présence d'un catalyseur, sous une pression entre 15 et 30 bars et une température environ de 500°C , permet à une chaîne de carbone linéaire de se transformer en un cycle.

- **Allongement de chaînes de carbone**

Un allongement est une addition de molécules ou des courtes chaînes qui possèdent des doubles ou des triples liaisons, ces dernières vont se casser par la présence d'un catalyseur, une haute température être nécessaire et se fait sous pression.

Alkylation : c'est l'inverse d'un craquage thermique, se fait par réaction des molécules insaturées pour former des chaînes saturées.

Polymérisation : Une réaction qui consiste une addition répétée d'un très grand nombre de molécules insaturées appelées monomères pour former des polymères.

1.3 Importance de nano particule de carbone

Nous allons passer en revue les nombreuses propriétés exceptionnelles des nanoparticules présentes dans le milieu interstellaire et dans la vie quotidienne ainsi que les applications potentielles qui en découlent. Dans cette partie nous nous intéressons aux nanoparticules de carbone et particulièrement à leurs principales propriétés thermiques, mécaniques, optiques et électriques qui sont intéressantes et différentes et parfois beaucoup que celle des matériaux.

1.3.1 En astrophysique

Le milieu interstellaire (MIS) comme son nom l'indique, est le milieu qui s'étend entre les étoiles, c'est-à-dire la matière non incorporée (baryonique) aux étoiles. La matière interstellaire est composée d'un mélange de gaz (99 %) et de poussières représentant 1% de sa masse.

Le milieu interstellaire est composé des restes de supernovas et de nébuleuses planétaires. C'est un milieu froid, de quelques dizaines de degrés, favorable aux interactions électromagnétiques. Il en résulte la formation d'atomes neutres à partir de noyaux et la combinaison de l'hydrogène avec des éléments lourds pour former des molécules complexes parmi lesquelles on distingue l'eau, l'ammoniac et d'autres molécules organiques [24].

La composition chimique du gaz interstellaire reflète bien les produits de la nucléosynthèse primordiale et stellaires. L'hydrogène représente 70 % de sa masse, l'hélium 28 %, tandis que les 2 % restants sont principalement constitués de carbone, d'oxygène, d'azote, ainsi que d'autres éléments plus lourds [25].

Dans l'univers, il existe toute une gamme de particules solides contenant du carbone. Dans une partie des poussières interstellaires on y trouve des Fullerènes, des graphites, des suies, des nanotubes et même des nano-diamants. En absorbant les rayons X et ultra-violet, les grains de poussières ferment une protection efficace et protègent les molécules interstellaires du rayonnement stellaire, et jouent alors un rôle actif dans la chimie et la thermodynamique du milieu interstellaire [26].

Le carbone ionisé C^+ est détecté grâce à une transition particulière située dans l'infrarouge lointain à $158 \mu\text{m}$. Cette transition est bloquée par l'atmosphère terrestre et nécessite donc des moyens spatiaux pour être détectée. Ce carbone joue ainsi un rôle essentiel dans le bilan énergétique du gaz interstellaire.

1.3.2 En industrie

Le développement de nouveaux matériaux pour l'électronique et l'optoélectronique dépend non uniquement de la maîtrise de matériaux à un niveau fonctionnel, mais également d'une très bonne compréhension et connaissance des propriétés des matériaux (propriétés optiques, propriétés thermiques, etc...) et la science fondamentale derrière ces propriétés. L'utilité pour des applications de ces matériaux est déterminée par leurs propriétés.

1.2.2.1 Propriétés thermiques

Les propriétés étonnantes des nanoparticules de carbone ne sont pas uniquement appliquées au domaine électronique mais aussi au domaine thermique. La conductivité thermique d'un matériau résulte de l'échange de phonons (générés par vibrations moléculaires) et du déplacement d'électrons dans le matériau.

La structure cristalline du graphite et du graphène lui confèrent des conductivités thermiques exceptionnelles, le déplacement d'électrons est le responsable de cette conductivité thermique [1].

La conductivité thermique des nanotubes de carbone monocouche, considéré comme un feuillet de graphène enroulé suivant l'axe de tube, est supérieure à celle du cuivre, et peut être comparée à celle du diamant. Sachant que, le diamant présente le meilleur conducteur thermique connu jusqu'à ce jour [1, 5, 6].

A température ambiante, la conductivité thermique du graphène a été supposée entre $3080\text{-}5150 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, celle des nanotubes est estimée par simulation entre 600 et 2000 $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ qui est, elle même, plus élevée que celle du graphite et du diamant estimée entre 1000 à 2600 $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ [1].

1.2.2.2 Propriétés mécaniques

Pour étudier les propriétés mécaniques d'un matériau, il est nécessaire d'étudier la dureté, conductivité thermique et l'élasticité de ce matériau. L'arrangement des atomes de carbone sur le réseau hexagonal et la nature covalente de leurs liaisons, c'est-à-dire l'énergie nécessaire pour dissocier une telle liaison (348 kJ. Mol^{-1}) [8], sont aussi les responsables de ses propriétés mécaniques exceptionnelles.

Aux 18^{me} siècles, Leonhard Euler est le premier à s'intéresser à l'étude de l'élasticité des couches et des tiges macroscopiques. Le comportement élastique, caractérisé par la réversibilité des déformations lors de la suppression des contraintes, ne se manifeste seul que pour des contraintes inférieures à une valeur limite, appelée limite d'élasticité. Au-delà de cette valeur, des déformations permanentes s'ajoutent aux déformations élastiques ou bien la rupture se produit. C'est la découverte de phénomène d'instabilité élastique [5].

Les nanotubes de carbone présentent une résistance à la rupture au déformation selon leur axe très importante, sont modules de Young appelé aussi module d'élasticité et exceptionnellement élevés peut être entre 1 et 2 TPa, et un allongement de 10 %. Pour se rendre compte, ce qui fait de lui un matériau 20 fois plus résistant que l'acier avec un poids six fois plus petit [27].

Les liaisons covalentes (les liaisons fortes σ) entre les atomes de carbone donnent à la structure une grande résistance à la traction allant jusqu'à 150 GPa suivant l'axe de ces liaisons [12]. On peut dire que la structure du diamant rend le matériau naturel le plus dure et 56% plus élevé que celle de graphite. Aussi sous contrainte, la forme cylindrique d'un nanotube de carbone lui confère plus de stabilité structurelle. Les valeurs de résistances à la rupture sont comprise entre 13 et 52 GPa et sont plus importantes que celles de l'acier qui est environ 200 MPa [8]. Ces résultats sont obtenus expérimentalement.

1.2.2.3 Propriétés optiques

Les propriétés optiques et leur mesures expérimentales représentent un des plus importants efforts scientifiques dans l'histoire de la recherche sur matériaux.

Une feuille de graphène absorbe la lumière d'un facteur $\pi\alpha$, constant et universel quelle que soit la longueur d'onde, qui est de l'ordre de 2,3 %, de la lumière reçue et ne réfléchissant qu'une partie négligeable de la lumière incidente dans le domaine visible [28]. Les films fins de graphite ont une transparence qui décroît linéairement avec la finesse du film. Le graphène est donc un matériau conducteur et transparent, qui pourrait trouver de nombreuses applications dans les domaines nécessitant des électrodes transparentes [12].

Les chercheurs l'Université Rice autour du professeur Pulickel Ajayan, peuvent produire des nanotubes de carbone qui absorbe 99,9 % de la lumière et 3 fois mieux que celle de l'alliage nickel- phosphore le matériau le plus sombre connu, ce matériau a un indice de réflexion de 0,045 % et 30 fois plus sombre que le carbone [8].

Des chercheurs d'IBM ont indiqué arrivé à produire de la lumière infrarouge par des nanotubes de carbone. La production de courant par l'intermédiaire d'électrons (tension de grille

négative) ou de trous (tension de grille positive) par des nanotubes non dopés et soumis à un champ électrique généré par une grille. Le transport de ce courant entre les électrons et par des trous à l'extrémité et émettre des photons par recombinaison de paire électron-trou [8, 28].

1.2.2.4 Propriétés électriques

La conductivité électrique est l'aptitude d'un matériau à laisser les charges électriques se déplacer librement, autrement dit à permettre le passage du courant électrique sans grandes résistance. Les propriétés électriques des nanotubes sont expliquées par leur hélicité et leur diamètre qui peuvent être soit métallique, soit semi conducteur [6].

Les plans de graphite sont liés entre eux par des liaisons faibles de Van der Waals, il n'existe pas de bande interdite (gap) qui sépare la bande de conduction saturées et la bande de valence vide malgré cela, un nombre négligeable d'électrons peut se déplacer le long des feuilles qui sont sensibles aux perturbations géométriques ou chimiques telles que des distortions ou des dopages. Sa conductivité électrique très faible le classe alors dans la catégorie des semi- métaux [5].

Quand un plan du graphite est replié, il forme un nanotube qui a des propriétés électroniques intéressantes. les nanotubes fermés peuvent être, selon le cas, soit métalliques ou semi conducteurs.

La densité des porteurs de charge dans un faisceau parallèle de nanotubes, très grande à celle d'un plan de graphite, et sa conductivité similaire à celle d'un bon métal [30].

La largeur de la bande interdite dans les semi-conducteurs dépend du diamètre des nanotubes et de l'hélicité, elle augmente avec la diminution du diamètre.

1.4 Synthèse des nano particules de carbone

1.4.1 Synthèse à haute température

1.3.1.1 Ablation laser

Pendant la dernière décennie, de nombreuses expériences sont menées démontrant clairement qu'une interaction d'une impulsion courte de laser avec une cible pleine ou liquide mène à la formation des nanoparticules. L'ablation laser est une bonne technique pour la fabrication des microstructures sur des surfaces de polymère, cette méthode a plusieurs avantages comparée à des techniques plus traditionnelles [31].

Elle permet de déposer une quantité d'énergie élevée sur un faible volume durant un petit laps de temps. Ce dépôt d'énergie dépend de la densité de puissance déposée, et la nature de matériau qui constitue la cible. La cible solide peut être chauffée, fondue ou vaporisée en fonction de la puissance ce faisceau[5].

Actuellement, il existe deux types de dispositifs pour la production de nanoparticules de

carbone : les lasers pulsés (PLD) et les lasers fonctionnant en continu et généralement de la fluence plus faible. Dans la figure (1.7) ci-dessous est présenté un exemple d'utilisation d'un laser pulsé [1].

La méthode d'ablation laser consiste à vaporiser une cible en graphite en présence d'un flux de gaz neutre (hélium ou argon) à haute densité qui se trouve dans un tube en quartz par irradiation laser à des températures élevées (entre 1000 et 2000⁰C) [12].

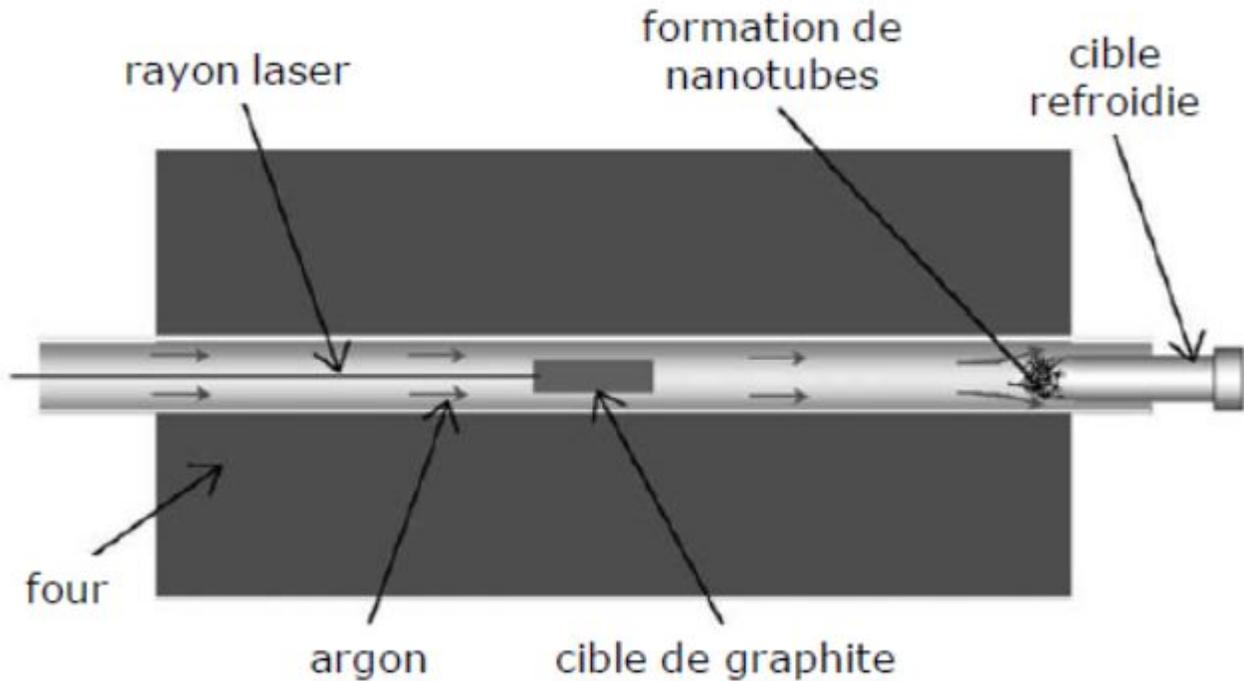


FIGURE 1.7 – Représentation schématique de la méthode de synthèse par ablation laser [1]

Le gaz qui circule dans l'enceinte est chauffé et joue le rôle d'un four local. Un faisceau laser balaye la surface de la cible de graphite de façon cohérente simultanément avec l'éjection de gaz, puis les espèces carbonées produites par la sublimation du graphite sont dirigées des zones chaudes vers une cible de cuivre refroidie à l'eau par un flux de gaz ceci permet la condensation et la récupération des nanoparticules [6, 8].

1.3.1.2 Arc électrique

Au début des années 60, R. Bacon fabriqua des whiskers (des filaments sous forme de carbone amorphes). Cette méthode a été développée après pour la synthèse de fullerènes, et ensuite utilisée par Sumio Iijima comme la première méthode de synthèse des nanotubes de carbone. Just après les années 1992, Ebessen et Ajayan proposent une optimisation de cette méthode pour la production des quantités plus importantes [2].

Cette méthode consiste à créer un arc électrique entre deux électrodes (une anode mobile et une cathode fixe) en graphite arrangées dans une atmosphère neutre d'argon ou d'hélium

à une pression de l'ordre de 600 mbar. En appliquant un courant continu très élevé de l'ordre de 50 à 100 A et une tension de 20 à 40 eV, un arc électrique se forme entre les deux électrodes séparées d'une distance de l'ordre du millimètre, voir la figure (1.8) ci-dessous. Le plasma est formé par évaporation de l'anode à des températures pouvant atteindre 6000 K [6]. Le carbone évaporé se condense ensuite sur l'anode et nécessite un système de refroidissement pour former des nanotubes de carbone dont la structure mono ou multi-parois dépend en grande partie de la nature des électrodes [30].

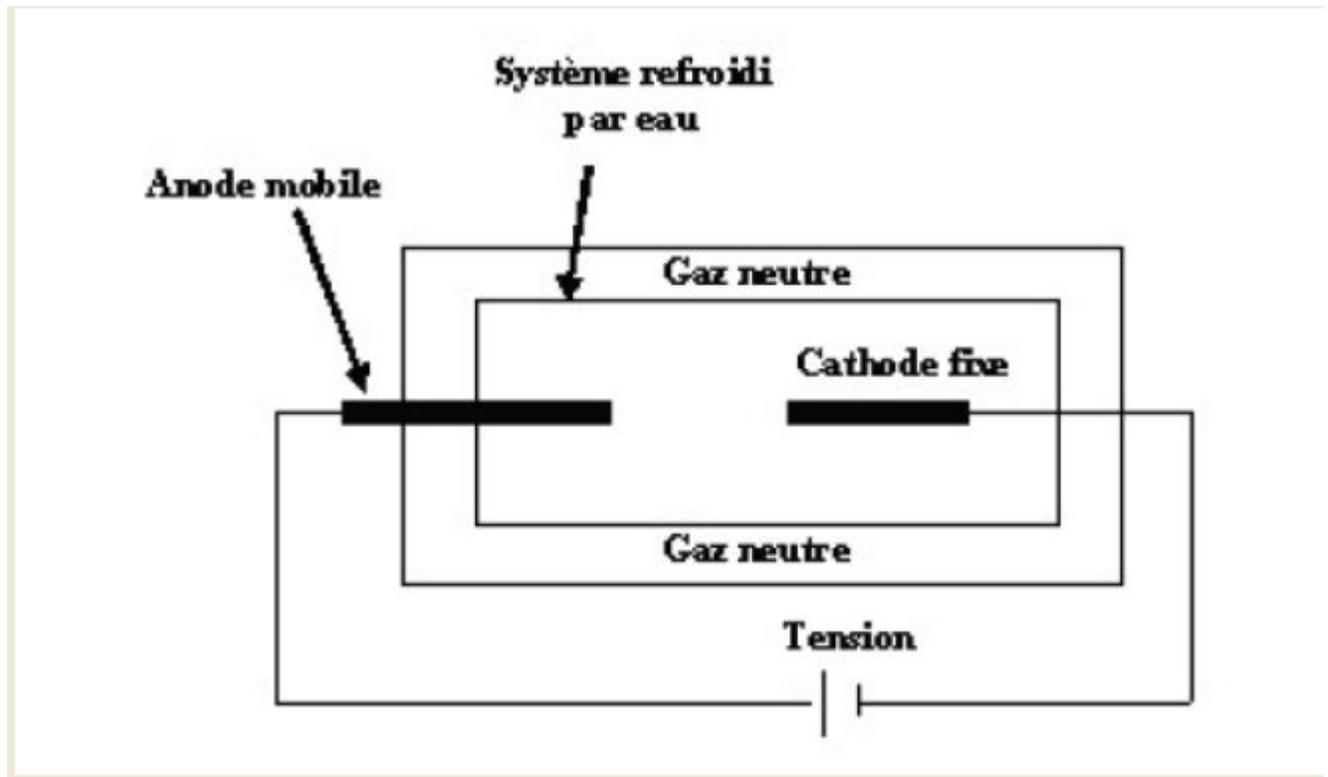


FIGURE 1.8 – Schéma représentant la méthode de synthèse par arc électrique [2]

Le rendement des nanotubes de carbone synthétisés par arc électrique est faible et possède une quantité importante d'impuretés [18]. En 1997, C. Journet et al ont employé un mélange de catalyseur Ni/Y pour améliorer la technique de l'arc électrique [2]. Ce mélange a permis l'obtention de rendements élevés ainsi que la production de nanotubes mono-feuillets.

1.3.1.3 Combustion

La combustion est une réaction chimique exothermique d'oxydoréduction d'un combustible qui joue le rôle de réducteur durant la combustion, par un comburant qui est l'oxydant. Ce phénomène permet la décomposition de molécules composées en d'autres plus petites et plus stables, cette recombinaison se fait à haute température.

La combustion est une réaction qui consiste à produire une flamme par la combustion d'un mélange gazeux, la plupart du temps il s'agit de l'air ambiant et particulièrement le

dioxygène. La flamme est le lieu où se déroulent les réactions physiques et chimiques de la combustion. La qualité des films de dépôt de nanoparticules semble optimale pour une concentration égale des deux gaz [8, 32].

1.3.1.4 La méthode solaire

En plus de la méthode d'ablation laser, d'arc électrique et de la combustion il existe une autre méthode qui s'appelle méthode solaire. Celle-ci était utilisée au début pour la production de fullerènes, et à partir de 1996, elle a permis la synthèse des nanoparticules de carbone en changeant certaines conditions expérimentales, notamment l'addition de catalyseurs.

Le principe de cette méthode consiste à vaporiser une cible en graphite en présence d'un flux de gaz neutre. Dans de telles expériences on peut atteindre une température de 2800 K avec un flux de 500 W/cm^2 , suite à la focalisation des rayons du soleil sur une coupelle en graphite dans lequel sont mélangées des poudres de graphite et de catalyseurs métalliques. Les nanoparticules obtenues sont absorbées par un flux de gaz inerte et ensuite, récupérées dans un filtre disposé dans la partie froide du réacteur [5], comme montré dans la figure (1.9) suivante :

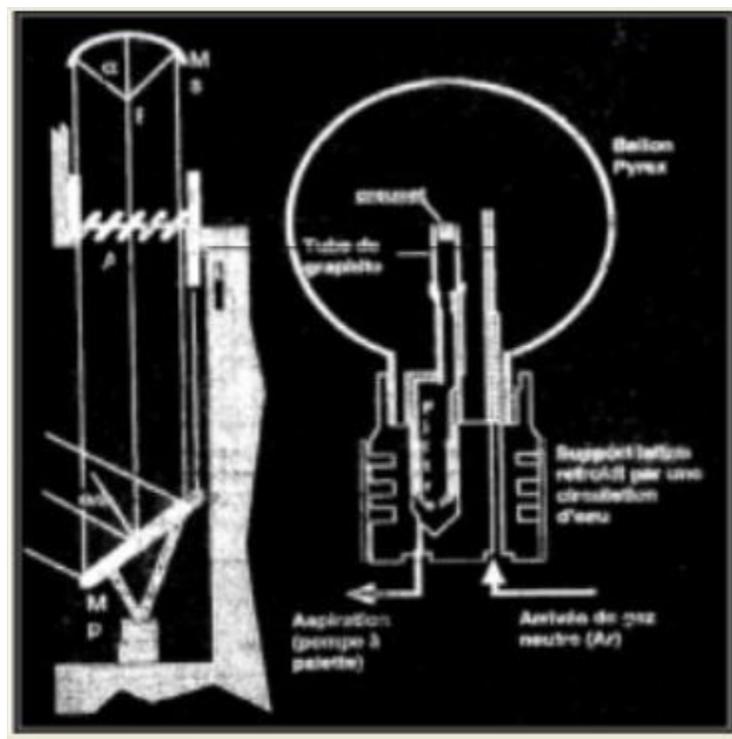


FIGURE 1.9 – Schéma représentant la méthode solaire [5]

Actuellement, il a été démontré qu'on peut augmenter de manière significative les rapports de production de fullerènes et de nanotubes à des températures de 3400 K et produire un four solaire très puissant de 1000 Kilowatts. Guillard et ses collaborateurs ont pu améliorer ce processus en utilisant des densités solaires de flux dans la gamme de 600 à 920 W/cm^2 .

1.4.2 Synthèse à moyenne température

1.3.2.1 Elaboration par le dépôt chimique en phase vapeur CVD

La méthode de dépôt chimique en phase vapeur abrégé CVD (Chemical Vapor Deposition) est utilisée pour la première fois par M.Endo, de l'Université Shinshu à Nagano, au Japon pour fabriquer des nanotubes de carbone [5].

La méthode de CVD consiste à faire réagir chimiquement un composé volatil d'un matériau à déposer, avec d'autres gaz pour produire un solide non volatil à déposer sur un substrat placé de manière appropriée.

Le principe de cette technique simple est la décomposition d'un gaz ou d'un liquide carboné qui peut être un monoxyde de carbone, un hydrocarbure ou un alcool [1] sur une surface d'une particule catalytique nanométrique (Fe, Ni, Co) celui-ci joue le rôle d'un catalyseur dans un four entre 500 et 1100°C (figure 1.10) durant plusieurs heures, ensuite le système est refroidi jusqu'à température ambiante. Le carbone précipite ensuite sur les particules catalytiques entraînant la croissance des nanoparticules [27].

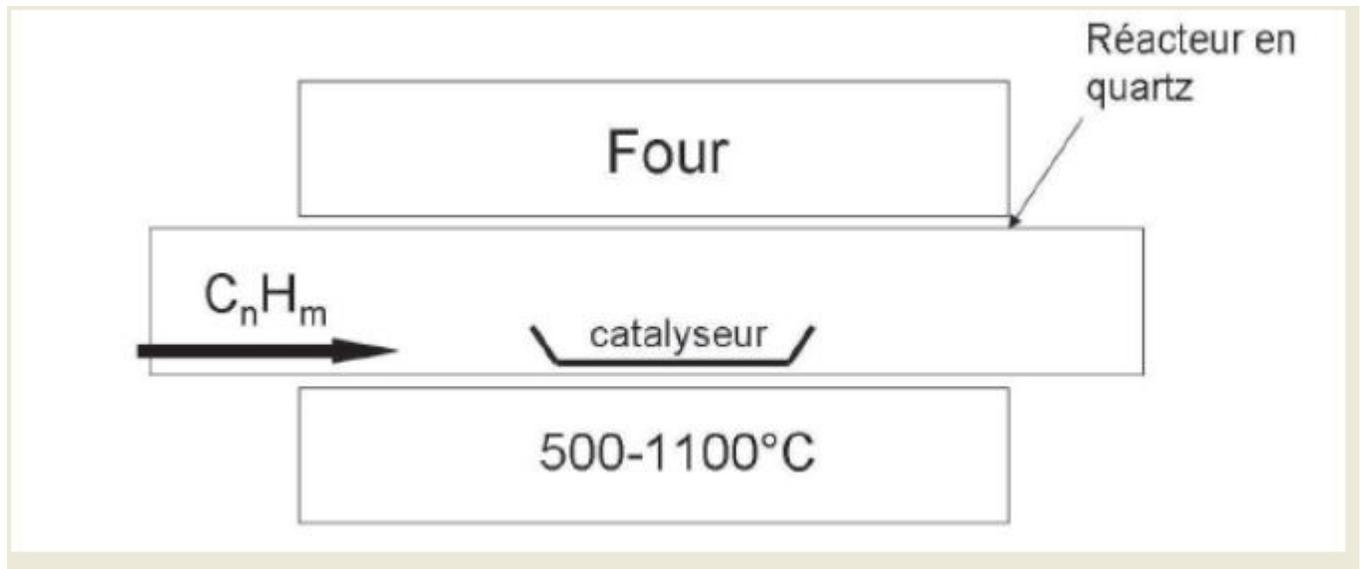


FIGURE 1.10 – Schéma de dépôt par vapeur chimique [27]

Les nanoparticules sont obtenues par réduction d'un composé organométallique comme le mélange ferrocène $Fe(C_5H_5)_2$ + xylène C_8H_{10} qui sont déposées sur un substrat généralement en silice [6].

Cette méthode donne un bon rendement mais avec une résistance dix fois plus faible que celle obtenue par arc électrique. Par ailleurs, le catalyseur, le gaz injecté et la température sont les trois paramètres essentiels influençant la croissance de nanoparticule de carbone [8].

1.3.2.2 Élaboration par PECVD

La voie chimique CVD accompagnée par plasma en anglais Enhanced Chemical Vapor Déposition (PECVD), est une méthode qui permet de produire des nanoparticules par dissociation hydrocarbures par les électrons du plasma assistées par une décharge électrique, qui est utilisé pour la première fois en 1998 [8].

On parle d'un plasma pour un gaz chargé (constitué d'un mélange d'ions chargés positivement et d'électrons chargés négativement), c'est l'état le plus abondant dans l'univers. Ce gaz est bien chauffé ou soumis à un champ électrique.

Le principe de cette technique consiste en la décomposition des hydrocarbures par des électrons du plasma à de faibles températures, il est aussi possible même à la température ambiante. Le courant continu, les ondes radioélectriques ou les micro-ondes sont utilisés comme des sources de chaleur pour générer un plasma par ionisation d'un gaz réactif. Cette énergie peut aussi activer localement le catalyseur et aider à la structuration des nanotubes [1].

La technique de PECVD difère de celle de CVD par la présence d'électrons libres de la phase gazeuse. Aussi par l'existence d'une énergie de dépôt, de la différence de potentiel entre le plasma et du potentiel appliqué au substrat en absence de collision de grain et d'autre part par l'existence d'un champ électrique au niveau de porte-substrat qui influence la croissance des nanoparticules [33].

1.3.2.3 Élaboration par LCVD

La méthode LCVD en anglais Laser Enhanced Chemical Vapor Deposition , est une méthode qui permet d'associer CVD (dépôt chimique en phase vapeur) et un faisceau laser. Cette technique est basée sur le dépôt de toutes sortes de matériau par le chauffage local d'une petite zone du substrat à la température nécessaire par un laser.

Le principe de cette méthode consiste en un dépôt sur l'interface gaz-substrat la réaction se produit quand la température augmente. Dans la direction du faisceau laser croit un grain au point d'impact du laser.

La méthode LCVD donne la possibilité de produire de nanoparticule en grande quantité avec un rapport de dépôt généralement plus grand et comparable à celui de CVD [1, 27].

1.5 Porosité et surface spécifique des dépôt de carbone

1.5.1 Porosité

Un des paramètres les plus importants de la structure macroscopique des milieux poreux est la porosité. D'une manière générale, la porosité est la propriété d'un matériau qui contient des pores ou cavités de petite taille et pouvant contenir des fluides (liquide ou gaz). C'est une grandeur physique qui conditionne les capacités d'écoulement et de rétention d'un substrat [34].

Théoriquement :

La porosité d'un matériau est définie comme étant la fraction de volume inoccupée au sein d'une couche par rapport à son volume total. Le volume inoccupé inclut les espaces de pores vide entre les cristallins.

La porosité est par convention notée par le symbole Φ et s'exprime en pourcentage entre 0 % et 100 % ou de fraction entre 0 et 1.

La porosité est calculée en utilisant la relation suivante [35] :

$$\Phi = \frac{V_p}{V_b} = \frac{V_b - V_m}{V_b} = \frac{V_b - (W_d/\rho_m)}{V_b} \quad (1.7)$$

Avec :

V_p = volume de pore.

V_b = volume du morceau de roche.

V_m = volume de particules pleines composant la matrice de roche.

W_d = poids sec de total de la roche.

ρ_m = densité moyenne des minéraux de matrice.

Un pore est défini comme étant une cavité (creux) plus profonde que large qui existe dans un grain de matière.

Type de porosité :

La porosité peut avoir plusieurs origines, propre au matériau et à son évolution dans le temps, ce qui conduit à des pores de taille et de géométrie différentes, plus ou moins interconnectés, ils sont classés selon :

- La forme, on peut trouver des pores qui ne sont pas reliés entre eux (porosité fermée) Et des pores qui sont reliés entre eux (porosité ouverte) [36].

- L'origine, on distingue ainsi la porosité de pores ou porosité primaire qui présente des dimensions similaires dans les trois directions de l'espace. Aussi la porosité de fissure ou porosité secondaire qu'il a une dimension dans une direction de l'espace est inférieure comparée à celles dans les deux autres dimension. La porosité de fissure est un résultat des contraintes mécaniques ou thermiques subies par le matériau au cours de temps où suite à des travaux qui ont perturbé l'équilibre de ce matériau [37].

- La taille on distingue, les microporosités dont le diamètre est inférieurs à 2 nm, les mésoporosités dont le diamètre est compris entre 2 et 50nm, et les macroporosités dont le diamètre est supérieur à 50 nm [38].

Détermination De la Porosité :

La meilleure méthode de déterminer la porosité est d'effectuer des expériences sur un extrait noyau à partir du puits.

Pourtant, on va énoncées ici les méthodes de base. Il convient noter que le noyau a déterminé les porosités ont un degré d'exactitude beaucoup plus supérieur que des porosités déterminées à partir des outils de vers le bas-trou, mais souffrir des problèmes de prélèvement. Pris ensemble creuser et le forage a déterminé des porosités optimisent exactitude et prélèvement de haute résolution [39].

1.5.2 Surface spécifique

La surface spécifique dite aussi aire massique est une propriété géométrique importante du milieu poreux. Elle est définie comme étant le rapport entre la surface totale des vides et le volume de matériau. Cette surface spécifique à une grande importance pour augmente les phénomènes d'adsorption, d'absorption et les échanges de chaleur qui rendent ces matériaux spécialement sensibles à la dégradation.

Dans le cas d'une poudre, la surface réelle est la somme des surfaces des grains. De manière générale : pour une masse ou un volume donné, plus les grains sont fins, plus la surface spécifique est importante.

En général, la surface spécifique est exprimée par unité de masse en mètre carré par kilogramme (m^2/Kg), ou bien par l'une des dérivées de unité (par exemple mètre carré par gramme m^2/g). Rarement, on peut exprimer la surface par unité de volume, qu'est le mètre carré par mètre cube ($m^2.m^{-3} = m^{-1}$).

La surface spécifique est calculée en utilisant la relation suivante :

$$S_{sp} = \frac{V_{pores}}{V} \quad (1.8)$$

Où :

S_{pores} est la surface des vide

V est le volume totale.

Dans le cas où les grains sont sphériques de même rayon r, ils ont tous la même masse volumique, donc la relation précédente devient :

$$S_{sp} = \frac{4\pi R^2}{b^3} = \frac{4\pi R^2}{4/3\pi R^3} \quad (1.9)$$

$$S_{sp} = \frac{3}{R} \quad (1.10)$$

D'après le résultat, on voit que la surface spécifique est inversement proportionnelle au rayon des grains de poudre.

1.5.3 Relation entre la porosité et la surface spécifique

Pour un volume V de N sphères de rayon R et b^3 le volume associé à chaque sphère, la relation (1.7) s'écrit [37] :

$$\Phi = \frac{S_p}{V} = \frac{b^3 4/3\pi R^3}{b^3} = \frac{4}{3}\pi \left(\frac{R}{b}\right)^3 \quad (1.11)$$

Dans le cas de réseau cubique où $b^3 = 8R^3$, la relation (1.9) de la surface spécifique peut s'écrire comme :

$$S_{sp} = \frac{\pi}{2R} \quad (1.12)$$

On peut écrire la surface spécifique en fonction de la porosité par la relation suivante [37] :

$$S_{sp} = \frac{S_p}{V} = \frac{4\pi R^2}{b^3} = \frac{3}{R}(1 - \Phi) \quad (1.13)$$

D'après la relation (1.13), on constate que pour une porosité donnée, plus la taille (rayon R) des particules est petite plus la surface spécifique est grande, et pour $\Phi \ll 1$ la surface spécifique ne dépend plus de la porosité de milieu poreux mais aussi elle varie beaucoup d'un milieu à un autre [40].

CHAPITRE 2

TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION

Ce chapitre présente les protocoles expérimentaux pour les différentes techniques d'analyse que nous avons utilisés dans le cadre de cette étude.

Plusieurs méthodes expérimentales ont été utilisées pour les caractérisations des différents matériaux tels que la spectroscopie Raman, diffraction des rayons X, microscope électronique à balayage (MEB), La Spectroscopie de Fluorescence X (XRF), La spectroscopie FORS... , chaque méthodes est différente d'une autres par son principe de fonctionnement.

Dans notre travail, nous nous sommes limités à des méthodes qui sont décrites dans ce chapitre en détail pour la caractérisation de notre échantillon (suies de bougie et la CAST).

2.1 Spectroscopie Raman

2.1.1 Historique

Un élément chimique à l'état stable occupe un niveau d'énergie bien déterminé, quand il est soumis à une excitation d'une onde électromagnétique, il passe d'un état quantique $|i\rangle$ à un état quantique $|j\rangle$ soit absorbe ou diffuse un photon [41].

La diffusion Raman ou effet Raman est un phénomène optique découvert en 1928 par le professeur de physique à l'université de Calcutta (Inde) Chandrashekhara Venkata Raman, il a été le premier à s'intéresser au phénomène de diffusion inélastique de la lumière. Il reçoit le prix Nobel de physique en 1930 pour son travail sur la dispersion de la lumière et la découverte de l'effet qui porte actuellement son nom [42].

Après la deuxième Guerre Mondiale, la spectroscopie infrarouge est considérée comme la meilleure technique d'analyse à cause de sa facilité d'utilisation comparé à celle de Raman qui nécessite des opérateurs très compétents et des chambres noires.

Jusqu'aux années 60, l'utilisation de la spectroscopie Raman reste limitée parce qu'elle nécessite toujours des gens très qualifiés, d'être perpétuellement contrôlé et calibré du fait que les longueurs d'onde utilisées dépendaient beaucoup des conditions ambiantes et en plus du problème de fluorescence malgré le développement des lasers. La fluorescence est une forte

émission lumineuse venant de l'échantillon et qui interfère avec - et souvent noie complètement - le faible signal de l'effet Raman. Elle est fortement dépendante de la longueur d'onde du laser utilisé pour l'excitation [43].

Après, en 1986, un spectroscope Raman joint à un interféromètre commercial, à infrarouge à transformé de Fourier avec une source d'excitation proche de l'infrarouge lui donner des améliorations remarquables. Cette excitation laser proche de l'infrarouge minimise énormément la fluorescence et permet d'utiliser de lasers plus puissants sans photo décomposition [42].

La spectroscopie Raman était devenue la principale méthode non-destructive d'analyse chimique, se satisfait d'échantillons de très petite taille et sans préparation particulière préalable.

2.1.2 Appareillage

On distingue deux types de spectromètres Raman : conventionnel et à transformée de Fourier, pouvant tous les deux être équipés d'un microscope.

Les éléments de base formant un spectromètre Raman sont représentés dans la figure (2.1) et explicités par la suite :

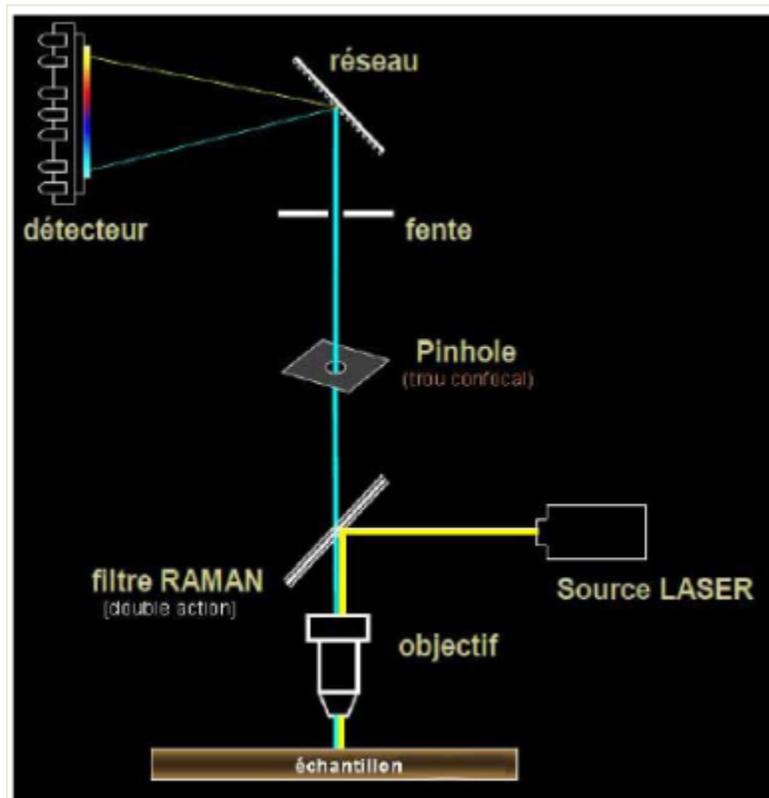


FIGURE 2.1 – Schéma présentatif de différente partie d'un spectre Raman [44]

Source laser : fournit une radiation monochromatique de fréquence stable et connue.

Microscope : Le microscope focalise une tache laser incident sur la surface de l'échantillon.

Filtre de réjection : permet de séparer le signal Raman du signal Rayleigh beaucoup plus intense.

Monochromateur : Les photons diffusés entrent dans le monochromateur par une fente permettant de localiser spécialement la lumière. Un miroir prismatique dirige ensuite les photons sur un réseau holographique dispersant les photons selon leur longueur d'onde (le choix du nombre de traits étant fonction de la longueur d'onde incidente). Chaque radiation est ensuite focalisée par une lentille sur le détecteur.

détecteur : Il existe deux types de détecteurs sur le marché qui sont le CCD ou InGaAs. Un détecteur CCD (Charge Coupled Device) qu'est un détecteur multi canal et détecteur InGaAs (monocanal) qu'est un détecteur spécialement conçu pour l'IR. Il présente un rapport signal/bruit.

2.1.3 Principe de la spectroscopie Raman

L'analyse par la spectrométrie Raman se fait par excitation du matériau avec une puissante source de lumière monochromatique de type laser émettant entre l'ultraviolet et l'infrarouge [45], ensuite il réémet une radiation qui est collectée puis analysée par un détecteur adéquat [48].



FIGURE 2.2 – Schéma d'une diffusion Rayleigh et diffusion Raman [42]

Cette radiation comporte deux types de signaux. Le premier très majoritaire qu'est le résultat d'un choc élastique, sans changement d'énergie correspond à la diffusion Rayleigh où lors du choc, l'espèce chimique absorbe le photon et passe de l'état fondamental de vibration à un état excité d'énergie plus élevée. Elle revient immédiatement à son niveau d'énergie initial, en émettant un photon de même longueur d'onde que celui incident. Ce phénomène donne lieu à une raie intense. Le deuxième est moins instance que celle de Rayleigh, approximativement 1 photon sur 1 million (0.0001%) sera émis avec une longueur d'onde légèrement

différente de la longueur d'onde incidente [47], on parle de la diffusion Raman (figure 2.2) c'est un choc inélastique, avec échange d'énergie où le photon incident cède ou gagne une partie de l'énergie par la matière.

Diffusion Raman produisant ainsi les radiations, qu'on illustre dans la figure (2.3), Stokes si le photon incident a cédé à la molécule au repos une quantité d'énergie correspondant à l'énergie de vibration nécessaire à la transition de l'état fondamental à l'état excité et diffusé avec une plus faible énergie, contrairement à la diffusion anti Stokes, le photon incident reçoit de l'énergie de la matière et diffusé avec une énergie plus grande [8, 48].

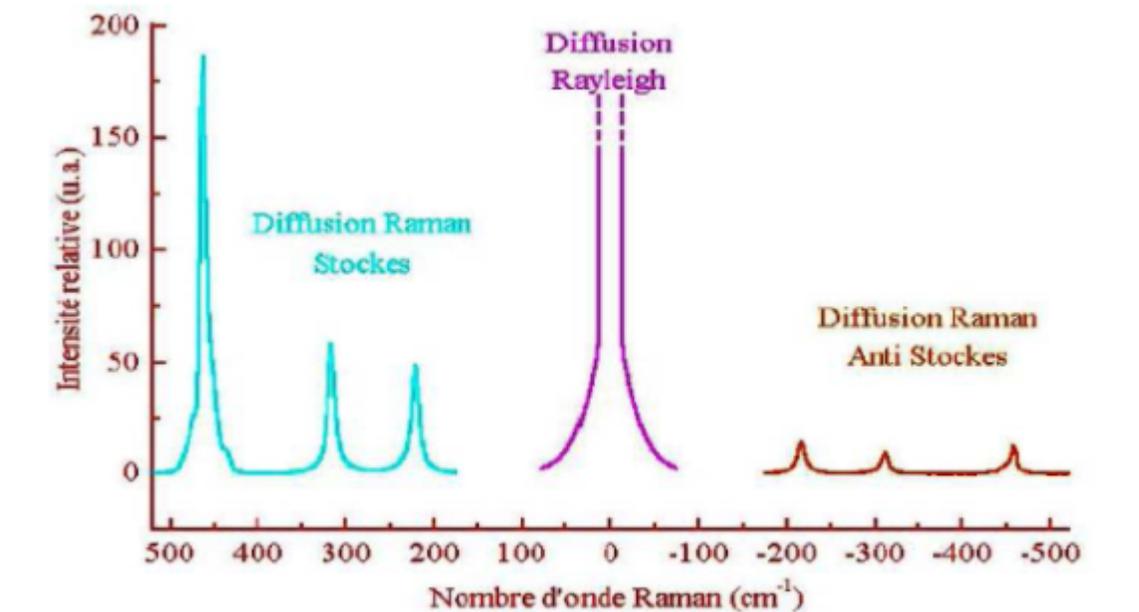


FIGURE 2.3 – Présentation des différentes raies de diffusion [49]

Ce rayonnement est caractéristique de l'échantillon étudié et l'état vibrationnel du réseau atomique dans le cas des solides cristallins. Un spectre est d'établi par la mesure de l'intensité du rayonnement diffusé, empreinte structurale du l'échantillon sur lequel la fréquence des bandes est reliée aux énergies de vibration des liaisons interatomiques de la matière éclairée par le laser.

2.2 Diffraction des rayons X

2.2.1 Généralité

Les rayons X ont été découverts en 1895 par W. Röntgen, ils sont désignés par le symbole "X" comme l'inconnue en Mathématiques. Le merveilleux pouvoir des rayons X de traverser des parois opaques et de révéler l'intérieur du corps humain a donné naissance à la radiologie. Aussi, ils sont utilisés pour l'étude des cristaux [40].

Les rayons X sont des ondes électromagnétiques de très courte longueur d'onde comprise entre les rayons gamma et le visible (rayonnement ultraviolet), ils sont beaucoup plus énergétiques que ceux de la lumière visible. On distingue les rayons X durs qui ont de plus faibles longueurs d'onde et donc associés à des photons de plus grandes énergies et des rayons X mous qui sont associés à des photons de plus petites énergies donc de plus grandes longueurs d'onde.

Les rayons X sont absorbés lorsqu'ils traversent un matériau constitué d'éléments lourds (de numéro atomique z élevé). Cette propriété est utilisée dans la radiographie. Dans un même matériau, les rayons durs sont plus pénétrants que les mous, les photons X interagissent fortement avec la matière en produisant des photoionisations qui peuvent par exemple détruire des cellules vivantes. De longueur d'onde comparable aux distances interatomiques, les rayons X peuvent être diffractés par les cristaux.

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallins. Elle s'applique sur les milieux cristallins (roches, cristaux, minéraux, ...) permettant l'identification de l'état cristallin, c'est-à-dire un arrangement périodique et ordonné d'atomes dans des plans réticulaires tridimensionnels. Cette méthode permet aussi nettement de distinguer entre les produits amorphes (verres...) et les produits cristallisés. La diffraction des rayons X sur des poudres est une méthode d'analyse de phases non destructive. Au début des années 1910, la diffraction des rayons X était utilisée surtout pour déterminer les structures des cristaux [50].

2.2.2 Principe

Le principe de la diffraction des rayons X consiste à irradier un matériau cristallin par une onde électromagnétique dont le même ordre de grandeur que les distances interatomiques. Ces rayonnements X sont diffractés par les plans réticulaires de ce matériau.

L'analyse des pics de diffraction permet de caractériser les défauts structuraux et microstructuraux. En pratique, les profils de diffraction des rayons X sont fonction de deux termes principaux : l'effet de taille et l'effet de microdéformation.

Effet de taille

C'est l'un des paramètres les plus importants à l'échelle nanométrique, il est dû au rapport du nombre d'atome en surface par rapport au nombre d'atome en volume ou à la diminution des domaines de diffraction des plans de la matière qui donne des larges raies. La taille des grains D_{hkl} peut être déterminé par l'utilisation de la relation de Scherrer :

$$D_{hkl} = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2.1)$$

Où :

β est l'élargissement à mi-hauteur du pic de diffraction

λ est la longueur d'onde du rayonnement incident

k est la constante de Scherrer (égal à 0,9)

θ est l'angle de diffraction (angle de Bragg)

Effet de microdéformations

Il est dû à la variation relative de la longueur d'une nanoparticule lorsque cette dernière est soumise à une contrainte extérieure c'est-à-dire une compression ou bien un allongement. Quelque soit leur origine, son existence expliquée par la distribution des distances réticulaires autour d'une distance moyenne entraînant une distribution de l'intensité diffractée autour de chaque point du réseau réciproque, donc l'élargissement des pics de diffraction.

2.2.3 Condition de diffraction

2.5.3.1 Condition de Bragg

Les substances dont la structure microscopique est de formes cristalline donnent des motifs caractéristiques de rayonnement X réfléchis et différents de ceux produits par des liquides. Ce fût la découverte de William Henry Bragg et de son fils William Lawrence Bragg en 1913. W. L. Bragg les expliqua en considérant un cristal comme étant composé de plans d'ions parallèles et séparés d'une distance d . Dans des matériaux cristallins, pour certaines longueurs d'ondes et certaines directions incidentes définies avec précision, ils observèrent des pics intenses de rayonnement diffracté (appelés maintenant pics de Bragg). Pour l'obtention d'un pic aigu de rayonnement diffracté, il faut que les rayons X doivent être réfléchis comme dans un miroir par les ions dans chaque plan et que les rayons réfléchis par des plans successifs doivent interférer de manière constructive [51, 52].

On considère deux ondes sous un angle d'incidence qui arrivent sur deux plans réticulaires avec le même angle (figure 2.4).

La différence de marche entre les ondes, entre les plans (S) et (S') est donnée par :

$$\sigma = AB + BC = 2d_{hkl} \sin \theta_{hkl}$$

La diffraction aura lieu quand la condition d'interférence constructive est vérifiée, à savoir :

$$\sigma = n\lambda$$

La condition de diffraction, dite de Bragg est alors [54] :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$$

où :

n : ordre de diffraction

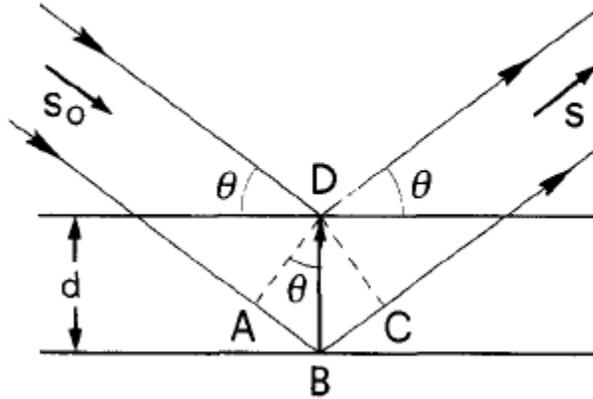


FIGURE 2.4 – Principe de la loi de Bragg [53]

λ : longueur d'onde du rayonnement diffracté

θ : angle de diffraction

d_{hkl} : la distance entre deux plans parallèles successifs du réseau cristallin

2.5.3.2 Condition de Laue

De son côté V. Laue n'a pas décomposé le cristal en plans réticulaires mais il a considéré comme des objets microscopiques identiques composés d'ions ou d'atomes sur un réseau de Bravais. Le rayonnement incident est réémis par ces objets dans toutes les directions.

On considère deux centres de diffusion séparés par un vecteur déplacement \vec{d} . Pour trouver la condition d'interférence constructive. Prenons un rayon X incident, provenant de très loin, suivant une direction \vec{n} , de longueur d'onde λ , et de vecteur d'onde $\vec{k} = \frac{2\pi\vec{n}}{\lambda}$. On observe un rayon diffusé dans une direction \vec{n}' avec une longueur d'onde λ et un vecteur d'onde $\vec{k}' = \frac{2\pi\vec{n}'}{\lambda}$ si la différence de marche entre les rayons diffusés par chacun des deux ions est égale à un nombre entier de longueurs d'onde [51, 52] (voir la figure 2.5).

$$\vec{d} \cos \theta + \vec{d} \cos \theta' = \vec{d} (\vec{n} - \vec{n}') \quad (2.2)$$

La condition d'interférence constructive est ainsi

$$\vec{d} (\vec{n} - \vec{n}') = m\lambda \quad (2.3)$$

pour un entier m quelconque, en multipliant les deux membres de la fonction précédente par $\frac{2\pi}{\lambda}$, on obtient une condition sur les vecteurs d'onde incident et réfléchi :

$$\vec{d} (\vec{n} - \vec{n}') = 2m\pi \quad (2.4)$$

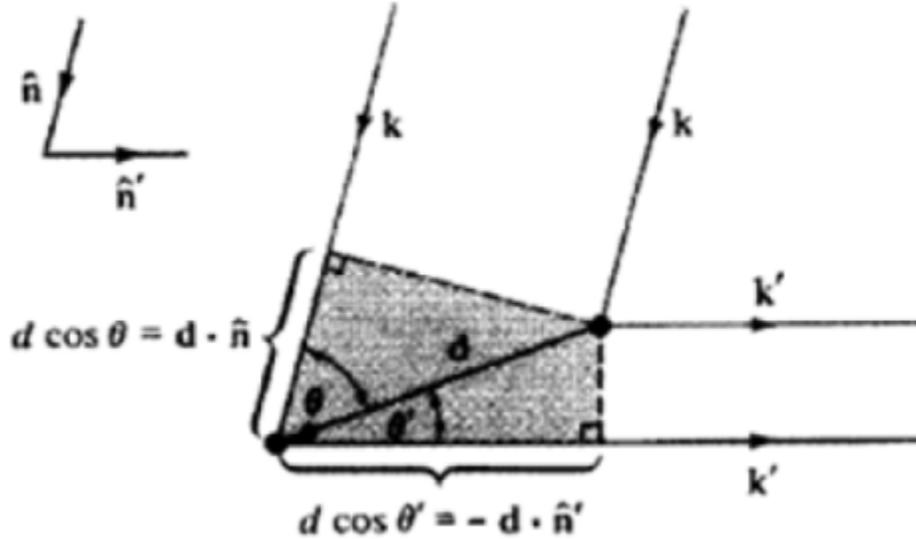


FIGURE 2.5 – Principe de la loi de Laue [51]

Maintenant, considérons non pas seulement deux mais un ensemble de centres diffuseurs, sur les sites d'un réseau de Bravais.

$$\vec{R}(\vec{k} - \vec{k}') = 2m\pi \quad (2.5)$$

Ce qui peut être écrit sous la forme équivalente $e^{\vec{R}(\vec{k} - \vec{k}')} = 1$

2.3 La spectroscopie infrarouge par réflexion totale atténuée (ATR)

2.3.1 Généralité

La lumière infrarouge est un rayonnement électromagnétique qu'est été découvert par Frédéric Wilhelm Hershel en 1800. Cette lumière est située entre le visible ($0,8 \mu\text{m}$) et la microonde ($1000 \mu\text{m}$), cette gamme est divisé en trois catégories, le proche infrarouge situé entre $0,8$ et $2,5 \mu\text{m}$, moyen infrarouge entre $2,5$ et $25 \mu\text{m}$, et lointain infrarouge entre 25 à $1000 \mu\text{m}$.

La lumière infrarouge regroupe plusieurs méthodes d'identification et de dosages non destructifs basés sur l'absorption, ou la réflexion, par l'échantillon, des radiations électromagnétiques comprises entre 1 et $50 \mu\text{m}$.

2.3.2 Préparation de l'échantillon

Dans le microscope infrarouge, on a besoins de préparer l'échantillon par différentes méthodes selon l'état de la matière. Dans le cas gazeux, ne nécessitent que peu de préparation avant purification mais les gaz n'absorbant que peu dans l'infrarouge.

A l'état liquide l'échantillon est placé entre deux plaques d'un sel très pur, en général le chlorure de sodium, ou sel de table, bien qu'un nombre important d'autres sels sont aussi utilisé comme le bromure de potassium ou le fluorure de calcium, ces plaques sont transparentes à la lumière infrarouge et n'introduisent pas de bandes supplémentaires dans le spectre .

Finalement, dans le cas des solides nécessitent une préparation par quatre manières différentes qui sont : La première est de broyer l'échantillon avec un agent liant, deuxième consiste à moudre une quantité de l'échantillon avec un sel purifié spécialement, La troisième technique est dite de déposition de film et la quatrième méthode est utilities de la microtomie afin de découper un film mince.

2.3.3 Principe de l'ATR

La technique de la réflexion totale atténuée, en anglais Attenuated Total Reflexion (ATR) est basée sur la propagation du rayonnement infrarouge dans un cristal d'indice élevé et son absorption ou réflexion à l'interface cristal-échantillon de moins faible indice. Le principe d'ATR est de faire subir au faisceau optique plusieurs réflexions à l'interface cristal-échantillon [55]. Le faisceau infrarouge traverse le cristal et subit une réflexion, mais une petite partie de l'onde progressive appelée évanescente pénètre de quelques micromètre dans l'échantillon, qui peut absorber une partie de l'énergie par les molécules du matériau. Pour un angle d'incidence supérieur à un angle critique, il y a une réflexion totale [56] :

$$\sin \theta_c = \frac{n_2}{n_1} \quad (2.6)$$

Où :

n_1 est l'indice du cristal

n_2 est l'indice de l'échantillon

CHAPITRE 3

MÉTHODES ET CONDITIONS EXPÉRIMENTALES

A l'échelle nanométrique, les propriétés physico chimiques des matériaux changent complètement. Ils ont des comportements très particuliers liés au nombre d'atomes localisés à la surface des nanostructures. Il en découle de nouvelles propriétés physiques, par exemple le fait que carbone devient plus dur que l'acier.

Dans cette partie, nous avons présenté quelques techniques utilisées ainsi que la méthode de dépôt de nos échantillons et les protocoles expérimentaux suivis lors de notre étude des caractéristiques des particules de carbone issue de la combustion de bougie.

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à la description détaillée des conditions et des méthodes expérimentales de dépôt et de caractérisation des matériaux.

Dans ce cadre, nous allons synthétiser les différents échantillons des suies, ainsi que leur analyses par des différentes techniques.

3.1 Instrumentation

Dans cette partie, nous présenterons la spectroscopie Raman, le diffractomètre des rayons X et la spectroscopie Infrarouge l'utilisés dans notre mémoire. Ces derniers, nous allons détailler leur principe général dans le chapitre II.

3.1.1 Spectroscopie Raman :

Il existe plusieurs types de spectroscopie Raman. Dans notre étude nous avons utilisé un spectromètre Raman qui a été réalisé au sein de l'Equipe LuMaNo du laboratoire PCMC du la faculté des Sciences Exactes. nous avons assisté à son montage et nous avons participé au choix des filtres et des optiques. Le spectromètre Raman est représenté la figure (3.1).

Dans ce montage nous avons utilisé un laser fabriqué en chine avec une longueur d'onde 532 nm et une puissance maximale de 150 mW. Cette dernière varie en fonction de la tension

d'alimentation (entre 1,7 et 2,2 V).

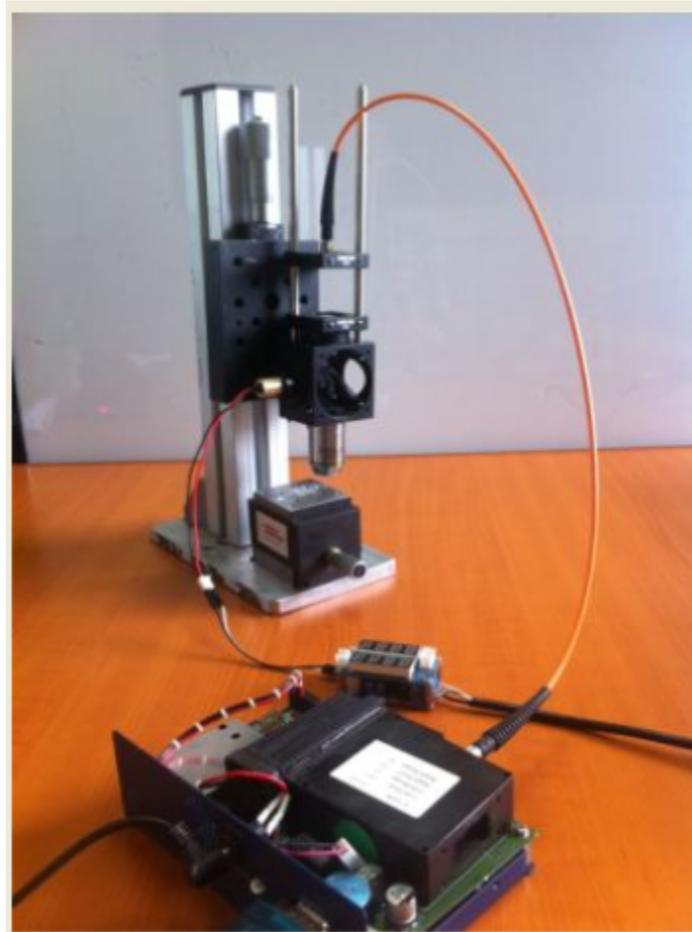


FIGURE 3.1 – Le montage de spectromètre Raman

Tout les spectromètres Raman sont basés sur le même principe et les même éléments, en trouve :

- Une source de lumière monochromatique (laser), dans notre cas c'est une diode de la lumière verte de 532 nm et de puissance maximale de 150 mW.
- Un filtre qui transmuète 50 % et réfléchit 50 %.
- Un filtre qui ne lasse passé que la lumière de longueur d'onde de 532 nm, comme il est montré dans la figure (3.2) suivante :
- Une fibre optique qui transmettant l'information (lumière) au détecteur.
- Une lentille.

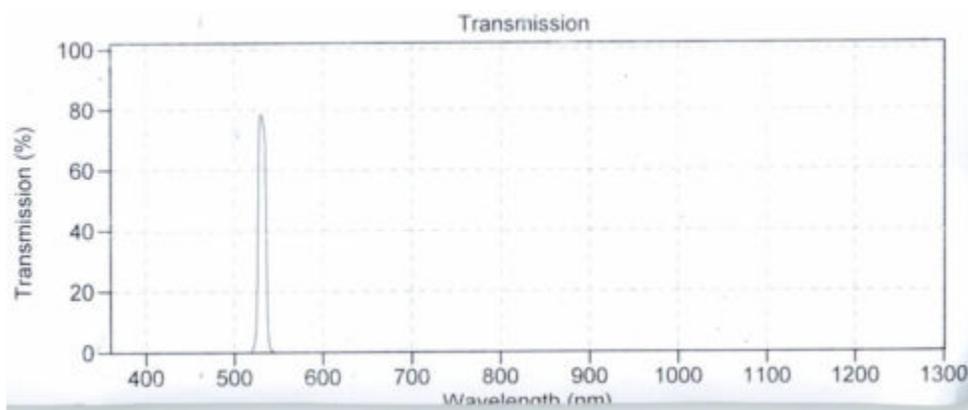


FIGURE 3.2 – Filtre nettoyant de laser à 532 nm

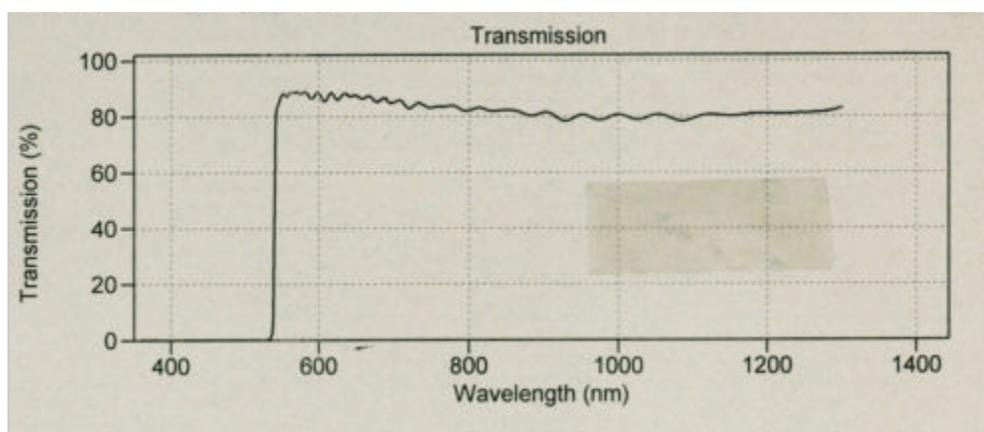


FIGURE 3.3 – Filtre nettoyant de laser à 540 nm

La spectroscopie Raman comme sous-mentionné une technique d'analyse non destructive qui est basée sur le principe de la diffusion de la lumière inélastiquement, donc notre travail est réalisé dans une chambre noire.

Le faisceau laser après son nettoyage par un filtre spécifique (filtre3.2) et qui ne laisse passer que la longueur d'onde de notre laser, cette lumière est transmise réfléchié par un miroir sur un objectif, ce dernier va la focaliser sur notre échantillon à analyser. L'objectif va collecter la lumière de diffusion Raman ensuite repasser par le miroir et le filtrage figure3.3). Les rayons diffusés par l'échantillon sont collectés et sont transportés par une fibre optique vers un détecteur (spectromètre à barrette CCD). Ce dernier transforme les rayons lumineux en des signaux électriques, ensuite les signaux obtenus sont envoyés à l'ordinateur et un spectre est produit.

Finalement on obtient les spectres Raman en utilisant un logiciel spéciale, ce logiciel enregistre l'intensité en fonction de nombre d'onde dans un ordinateur.

Après, on traite ces résultats par des logiciels. Nous avons utilisés le logiciel Panorama

de société LabCognition, ce logiciel nous permet de calculer la moyenne de tous les spectres pour chaque échantillon ainsi que la correction de la ligne de base du spectre obtenu. Ensuite nous avons utilisé un autre logiciel Igor de la société Wavemetrics.

3.1.2 Spectroscopie infrarouge (IR) :

L'analyse de nos échantillons est réalisée et enregistrée avec un spectromètre FTIR de type Affinity-1 SHIMADZU représenté dans la figure (3.4). Ce spectromètre est constitué par un cristal et une fenêtre de germanium ayant une gamme spectrale de 4000 à 400 cm^{-1} .



FIGURE 3.4 – Spectromètre infrarouge utilisé pour nos mesures

Préparation de l'échantillon

Les échantillons à analyser par l'infrarouge doivent être sous forme d'une poudre avec une quantité de 0.2 mg et on lui ajoute une quantité de KBr, puis on les mélange bien pour former un échantillon homogène. Finalement on en fait une pastille après les avoir soumis à une forte pression sous une presse.

3.1.3 Diffraction des rayons X (DRX) :

La diffraction des rayons X s'applique à des milieux cristallins possédant un arrangement périodique ordonné. C'est une méthode très utilisée pour la caractérisation de la structure d'un matériau.

Pour les caractérisations de la structure de nos échantillons, nous avons utilisé un Spectrométrie des rayons X de type Panalytical comme montré dans la figure (3.5). Les rayons X sont produits à partir d'une source de CuK_{α} avec une longueur d'onde de 1.54 \AA , sou une tension d'accélération de 40 KV et de courant de 30 mA.



FIGURE 3.5 – Spectrométrie des rayons X utilisé

3.2 Méthode de dépôt des suies

3.2.1 Suies déposés par la CAST

La combustion Aérosol Standard ou bien CAST c'est une technique de génération de suies qui consiste à brûler un mélange gazeux composé entre autre d'oxygène et de propane. La Figure (3.6) présente le mode de fonctionnement du CAST [57].

Les particules de suies sont formées lorsque la flamme est soufflée horizontalement pour empêcher la combustion complète, ainsi qu'un mélange gazeux d'air et de propane qui joue le rôle d'un carburant est brûlé. Ensuite, ces particules sont transportées par un gaz porteur et diluées par la réduction de sa concentration ou bien cette flamme de diffusion est arrêtée complètement par l'azote et le processus de combustion est bloqué.

Les particules de suie produites par CAST ont des caractéristiques similaires à celles émises par les processus de combustion réel que celle des moteurs diesel, et ils ont un dia-

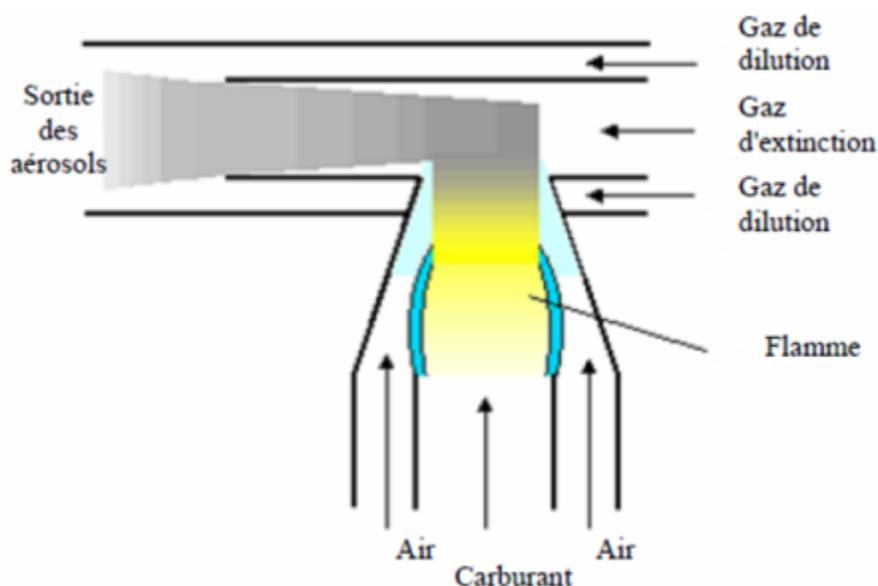


FIGURE 3.6 – Schéma du système de combustion dans la CAST

mètre de l'ordre de quelques dizaines de nm, on fait changer la quantité d'air pour avoir des suies de diamètre différents ainsi que la hauteur de la flamme est aussi sera changée.

Les particules de suies qui sont formées sont composées à la fois de carbone élémentaire ou black carbon (CE) et de carbone organique (CO), où le carbone élémentaire est composé seulement d'atome de carbone. Elle contient aussi une fraction plus ou moins importante de matière organique adsorbée (contenant de l'oxygène) lors du refroidissement des produits de combustion. On peut modifier cette fraction de Carbone Organique par la variation de rapport carburant/O₂ dans le mélange gazeux qui est brûlé.

Pour distinguer entre les quatre types de suies on mettra le flux d'air avec des différents quantités, ainsi quatre tests ont été effectués donnant trois types de suies ayant un différent taux de EC/OC et de différentes tailles.

On va travailler sur ces échantillons pour pouvoir mettre en évidence l'évolution structurale des suies en fonction du degré d'oxydation et cela par la spectroscopie Raman.

3.2.2 Dépôt des suies de bougies

Pour avoir des particules de suies, nous avons fixé une lame de verre en dessus de la flamme à une distance fixe. Nous avons laissé la lame noircir par la suie jusqu'à avoir une quantité suffisante. Enfin, nous avons gratté et récupéré ces particules avec une spatule. Ces échantillons sont analysés ensuite par la DRX ainsi que IR.

3.3 Protocoles expérimentaux

Dans cette partie, on s'intéresse à l'étude des caractéristiques et de la réactivité des nanoparticules de carbone issue de bougie et du la CAST.

La préparation des échantillons est faite par la méthode CAST qui a été expliqué en détaille plus haut, après avoir les particules des suies nous nous sommes l'exposer aux différentes quantités d'aire (l'oxygène).

Le but ici est l'étude de l'influence de quelques paramètres sur les nanoparticules de suie de bougie et pour le manque des moyennes, on se limite à l'étude de paramètre suivant :

- La température :pour les suies déposés par la combustion d'une bougie et traités par spectroscopie IR.

-Effet de l'oxydation pour les suies collectées du CAST, et traitées par spectroscopie Raman.

Donc pour étudier les structures et les tailles des particules de nos échantillons issus des suies de bougie, on va utiliser le spectroscopie l'infrarouge, la spectroscopie Raman et diffractomètre des rayons X.

3.3.1 L'effet de température

Dans le but d'étudier l'effet de la température sur les caractéristiques et la réactivité des nanoparticules des suies. Comme nous avons montré dans le tableau (3.1) qui suit, nous avons fixé la température de four tout en faisant varier le temps de séjour.

Température ($^{\circ}\text{C}$)	Temps de séjour (heur)	
400	1	4
		8

TABLE 3.1 – étude des échantillons de suies en fonction de temps

CHAPITRE 4

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Dans ce chapitre, nous allons présenter les résultats obtenus ainsi que leur discussion.

4.1 Première partie

4.1.1 Résultat

Résultats des spectres Raman

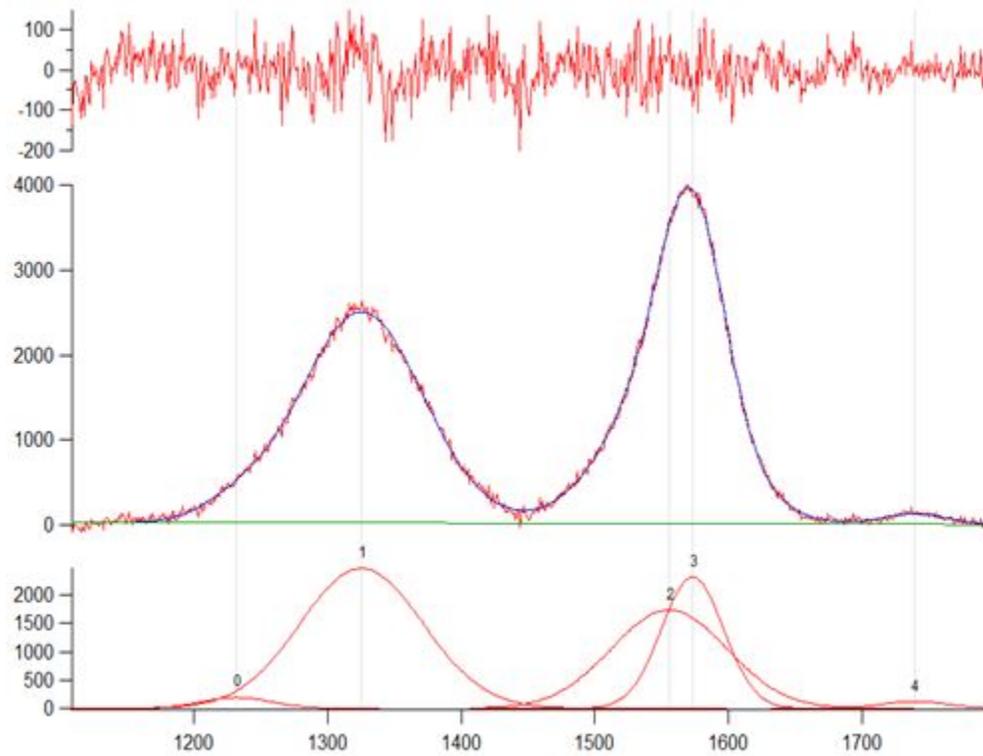
Après avoir obtenu nos spectre par la spectroscopie Raman, nous nous les avons traités avec logiciel panorama et Igor. Nous présentons les spectre obtenus dans la figures ci-dessous

Les 4 échantillons obtenu par la CAST avec les conditions de fonctionnement du bruleur CAST présenter dans le tableau suivant :

échantillos	Propane /azote / air
1	60 /0 /1,10
2	60 /0 /1,25
3	60 /0 /1,30
4	60 /0 /1,35

TABLE 4.1 – condition de préparation de la CAST

Echantillon 1 :



▲	Peak Type	Location		Amplitude		Area
Peak 0	Gauss	1232.2	+/- 2.498	191.72	+/- 14.575	12341
Peak 1	Gauss	1325.6	+/- 0.30924	2476.7	+/- 9.189	2.8492e+05
Peak 2	Gauss	1555.6	+/- 0.74688	1739.8	+/- 66.079	1.8856e+05
Peak 3	Gauss	1573	+/- 0.26597	2321.9	+/- 65.213	1.3516e+05
Peak 4	Gauss	1739.2	+/- 2.2045	122.98	+/- 15.334	7199.2

FIGURE 4.1 – Spectre Raman de l'échantillon 1 et sa déconvolution

Echantillon 2 :

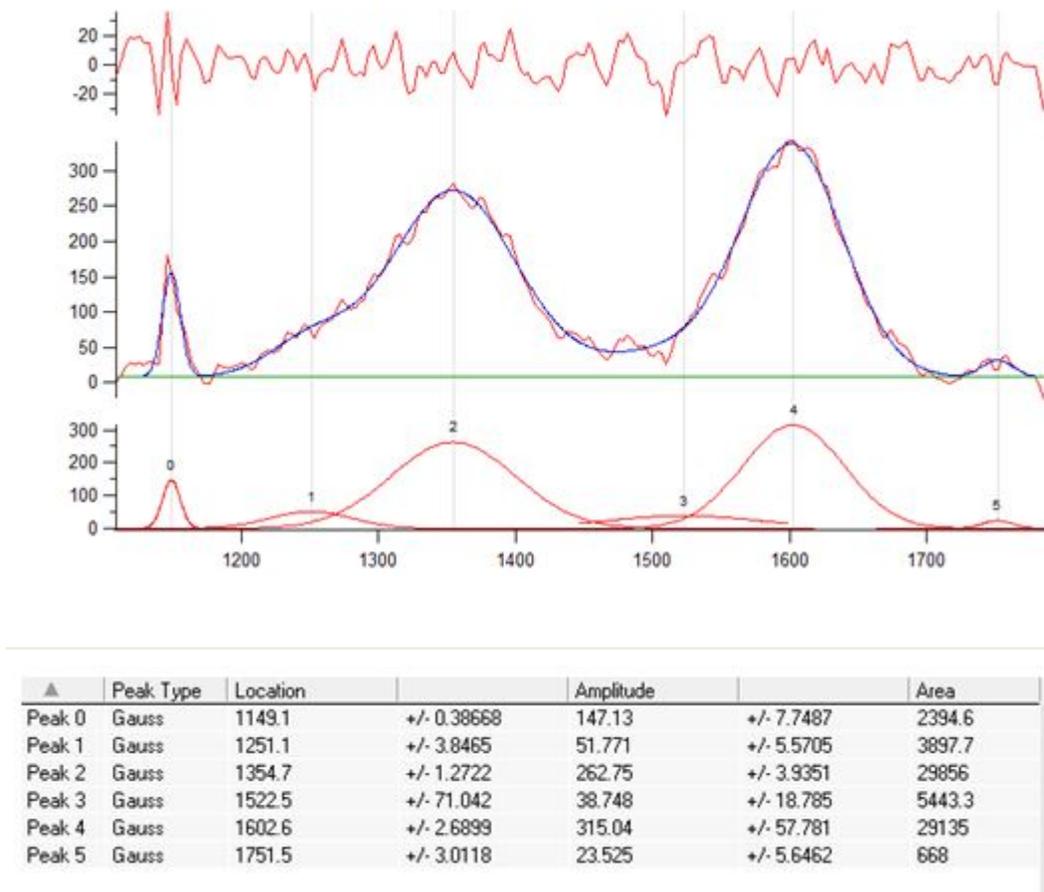
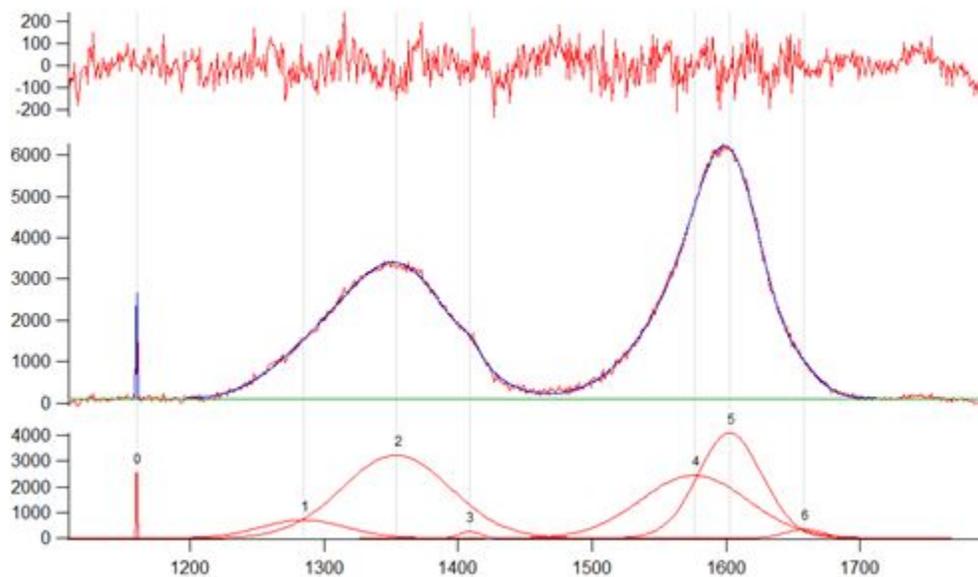


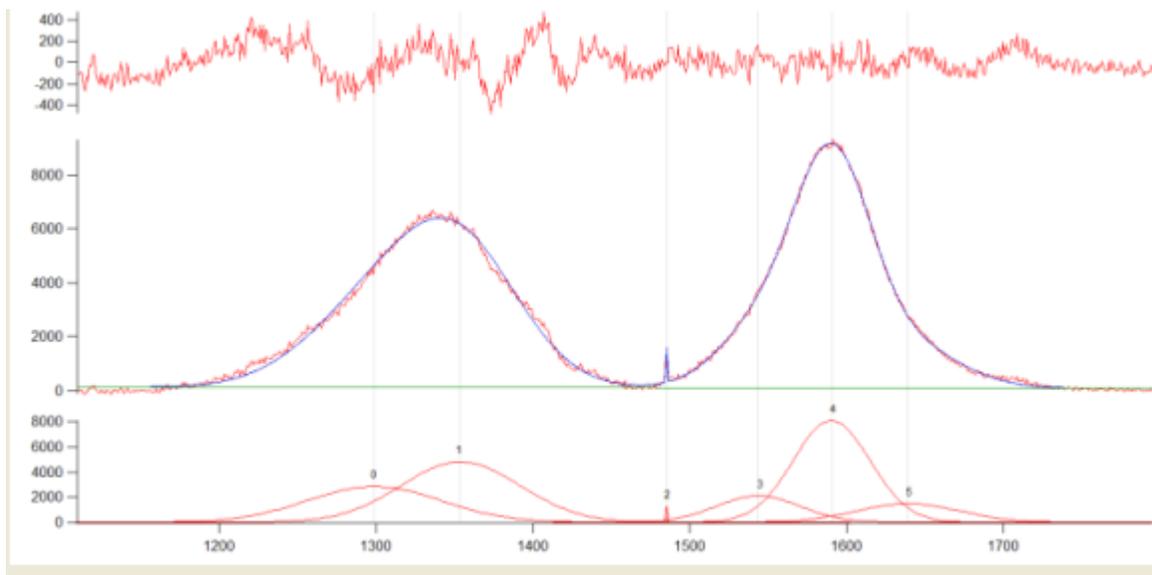
FIGURE 4.2 – Spectre Raman de l'échantillon 2 et sa déconvolution

Echantillon 3 :



▲	Peak Type	Location		Amplitude		Area
Peak 0	Gauss	1160.2	+/- 0.055986	2585.5	+/- 74.244	2695.3
Peak 1	Gauss	1284.8	+/- 1.5412	708.52	+/- 47.563	55842
Peak 2	Gauss	1353.8	+/- 0.55025	3239.6	+/- 16.942	3.2705e+05
Peak 3	Gauss	1408.7	+/- 0.79947	253.89	+/- 26.11	4849
Peak 4	Gauss	1576.2	+/- 1.4547	2446.2	+/- 116.94	2.4402e+05
Peak 5	Gauss	1602.8	+/- 0.16592	4101.6	+/- 137.63	2.4651e+05
Peak 6	Gauss	1657.9	+/- 1.2141	338.37	+/- 21.624	11801

FIGURE 4.3 – Spectre Raman de l'échantillon 3 et sa déconvolution

Echantillon 4 :

▲	Peak Type	Location		Amplitude		Area
Peak 0	Gauss	1299	+/- 0	2842	+/- 52.293	3.0471e+05
Peak 1	Gauss	1354	+/- 0.3932	4798.9	+/- 26.783	4.588e+05
Peak 2	Gauss	1485.5	+/- 0.10622	1305.3	+/- 470.66	1668.3
Peak 3	Gauss	1544	+/- 5.7235	2101.5	+/- 327.94	1.4118e+05
Peak 4	Gauss	1590.6	+/- 1.1055	8092.5	+/- 416.4	5.0192e+05
Peak 5	Gauss	1639.4	+/- 2.537	1480.4	+/- 113.66	1.2267e+05

FIGURE 4.4 – Spectre Raman de l'échantillon 4 et sa déconvolution

Nous avons représenté dans ce tableau, les informations relatives aux composantes D et G des différents échantillons.

A partir des résultats de ce tableau, nous avons calculé les paramètres représentés dans le tableau suivant :

Spectre	Position de pic D	Position de pic G	I_D	I_G	$\frac{I_D}{I_G}$
Echantillon 1	1325,6	1573	2476,7	2321,9	1,07
Echantillon 2	1354,7	1602,6	262,75	315,04	0,83
Echantillon 3	1353,8	1602,8	3239,6	4101,6	0,79
Echantillon 4	1354,7	1590,4	6430,1	8916,9	0,72

TABLE 4.2 – Variation de rapport de D et G pour les différents réglage du CAST

Spectre	$\frac{I_D}{I_G}$	L_a	E_g
Echantillon 1	1,07	4,11	0,37
Echantillon 2	0,83	5,30	0,28
Echantillon 3	0,79	5,57	0,26
Echantillon 4	0,72	6,11	0,24

TABLE 4.3 – Présentation des tailles et des énergies de gap des échantillons

On calcule la taille des cristallites par la relation suivante [58] :

$$\frac{I_D}{I_G} = \frac{C(\lambda)}{L_a}$$

Où :

L_a : La taille des cristallites.

$C(\lambda)$: Constante égale à 4.4 nm.

$\frac{I_D}{I_G}$: Le rapport d'intensité de pic D/G.

Et on calcule l'énergie de gap par la relation suivante :

$$E(g) = 2\gamma \frac{a}{L_a}$$

E_g : L'énergie de gap

γ : L'énergie d'interaction entre les premiers voisins des plans de graphène égale à 3 eV

a : Paramètre de maille égale à 0,246 nm.

A partir des caractéristiques calculées du tableau (4.1), nous avons calculé pour chaque échantillon la dimension des cristallites ainsi que le gap en utilisant les équations ci-dessus. Les résultats figurent au tableau (4.3) précédent :

Résultat de diffractomètre des rayons X

Le diffractomètre des rayons X, comme nous l'avons déjà cité plus haut, est une méthode d'analyse qualitative et quantitative des échantillons.

Après l'analyse de notre échantillon par diffraction des rayons X (DRX), nous avons obtenu les spectres représentés dans la figure (4.5) suivante :

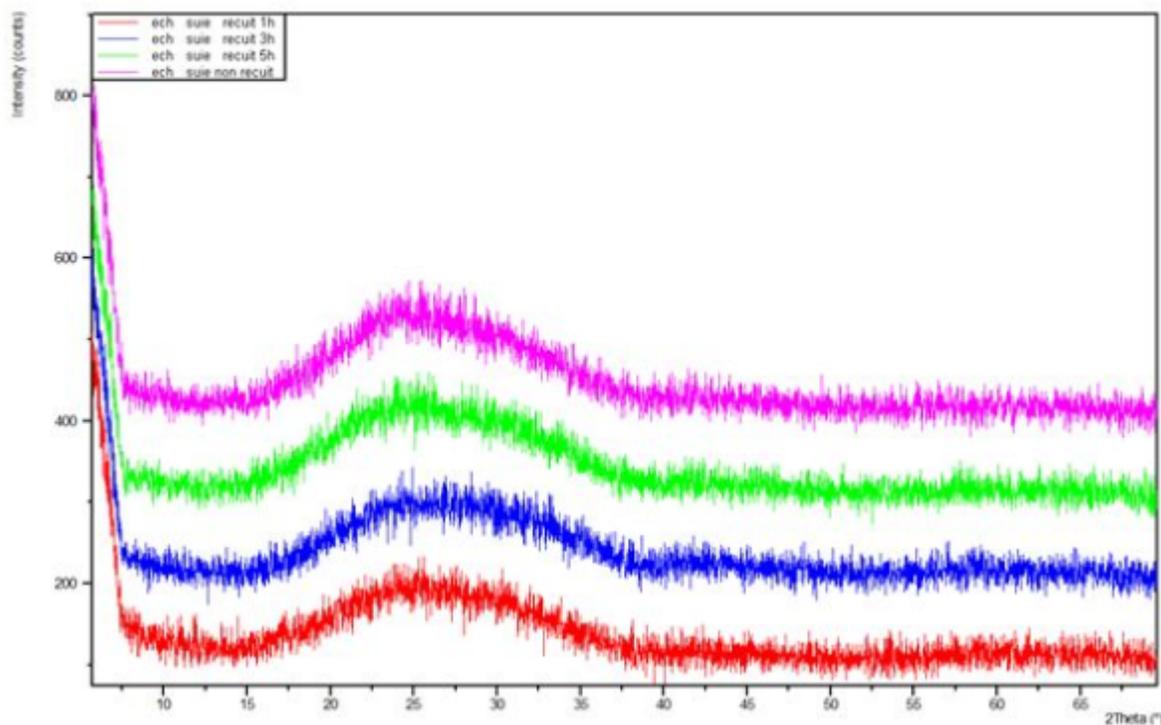


FIGURE 4.5 – Représentation de spectres de DRX

Résultat d'analyse IR

Après le séjour de nos échantillons dans un four à température fixe et l'avoir analysé avec la spectroscopie infrarouge, nous avons obtenu les résultats qui sont présentés dans la figure suivante (4.6).

Le logiciel Fityk est très pratique et nous permet de faire le traitement des spectres grâce à son interface graphique facile d'utilisation. Nous avons en premier lieu corrigé les lignes de base, puis nous avons calculé les surfaces des bandes vibrationnelles qui nous intéressent.

Vu que j'ai obtenu pratiquement les mêmes résultats sur les cas que j'ai traités, j'ai opté à l'utilisation de ce logiciel très interactif et qui n'a fait gagner de temps.

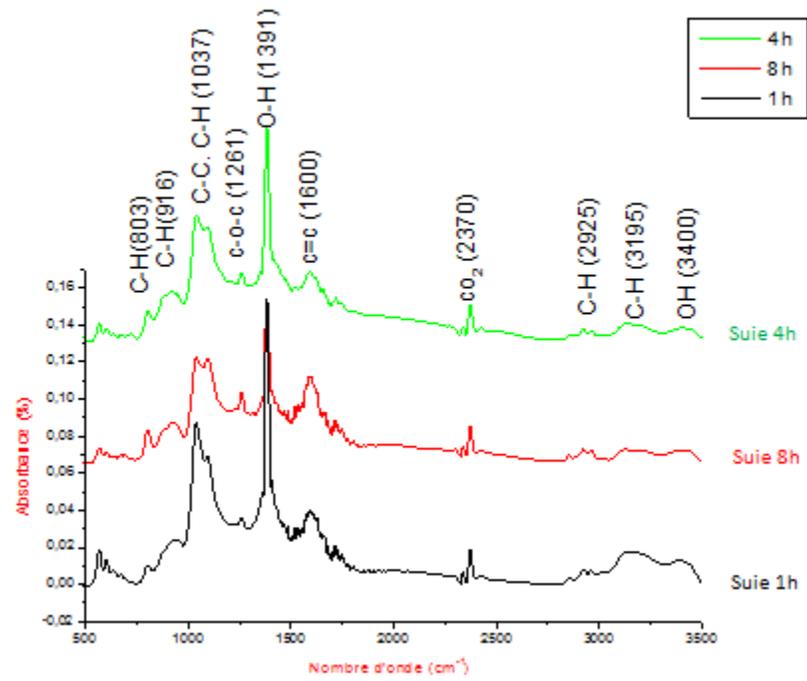
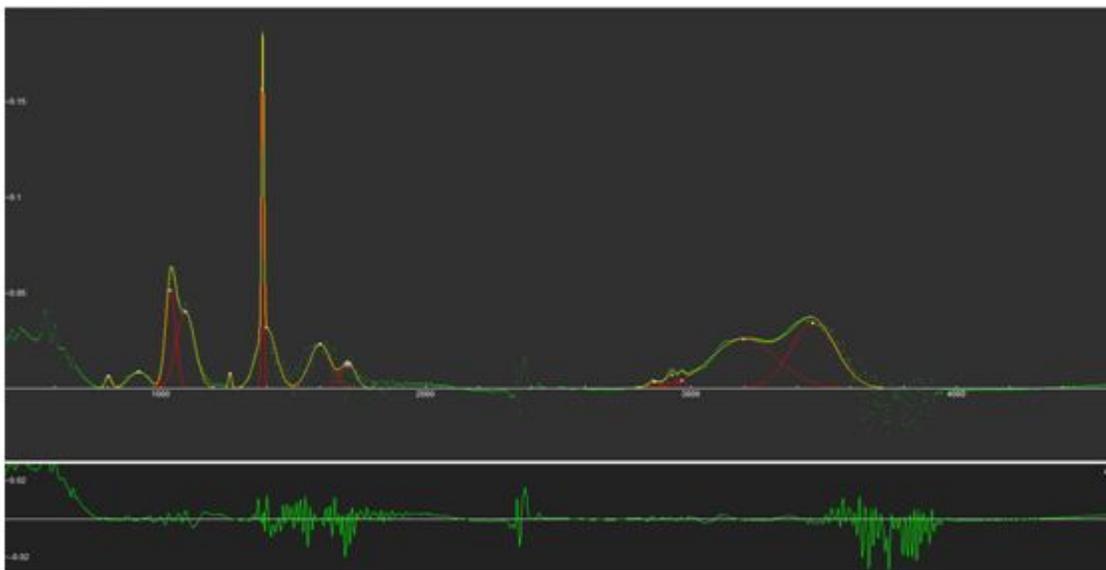


FIGURE 4.6 – Variation des spectres infrarouge à différents temps



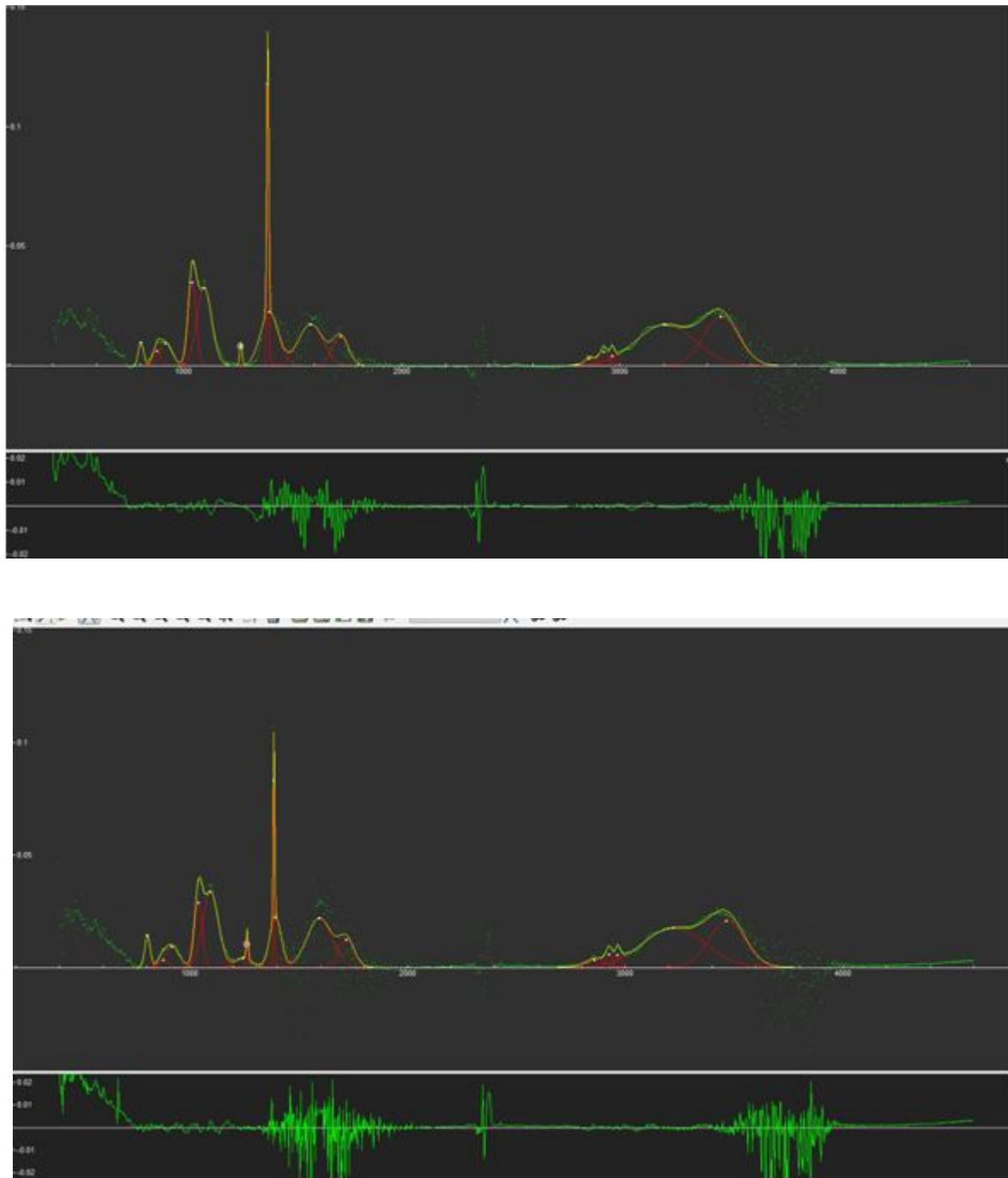


FIGURE 4.7 – Les spectres infrarouges des suies après 1h, 4h et 8h respectivement

Nous avons utilisés le logiciel Fitik pour calculer la surface de chaque bande de spectre ainsi que leur position, les figures (4.7) montre les spectres après le traitement avec ce logiciel. Nous allons aussi présenter dans ce tableau (4.3) la position des bandes ainsi la variation des surfaces en fonction de temps.

pic cm^{-1}	identification	Aromatique / aliphatique
3700-3800	OH élongation	
3400	OH élongation	
3339	N-H élongation	
3300	C-N élongation (acétyle)	
3270	-NH	
3050	C-H élongation	Aromatique
3030	C-H élongation	Aromatique
2960	CH_3 alcane asymétrique	Aliphatique
2920	CH_2 alcane asymétrique	Aliphatique
2860	CH_3 alcane asymétrique	Aliphatique
2820	CH_2 alcane asymétrique	
2266	N=C=O	
2250	$C \equiv O$	
2172	C=N, N=N	
1720	Carbonyle C=O	
1711	C=O élongation	
1600	C=C Alcène C=C élongation	Aromatique
1595	C=C élongation	Aromatique
1575	C=C élongation	
1595-1630	N-O	Aromatique
1550-1475	-C-H déformation	
1482	- C=C élongation	
1452	-C-H déformation	
1460	C-H insaturé (= CH_2)	
1440	-C-H déformation	
1426	-C-H déformation	
1380	déformation dans le plan (CH_2)	Aliphatique
1260	C-O-C éther	
1100	C-O d'un éther, esters, alcool et phénol	
1300-1000	C-C et C-H déformation dans le plan de groupement aromatique et éther C-O-C d'élongation	
1050	C-C-O hydroxyle insaturé	
1040	C-C, C-H	
1020	C-C-O hydroxyle insaturé	
930	C-H substitution aromatique	Aromatique
880	C-H substitution aromatique	Aromatique
840	C-H substitution aromatique	
820	C-H substitution aromatique	
805	C-H substitution aromatique	
500-850	C-Cl	
500-575	C-S	
500-550	S-S	

TABLE 4.4 – Bandes IR de référence

D'après nos spectres IR d'origine et non traités (figure 4.6), nous avons identifié les principales bandes vibrationnelles qui sont représentées sur le tableau (4.4). Après comparaison avec les spectres de références et les articles de référence nous avons identifié à quelle vibrations ils correspondent nous en avons déduit la présence de très composés majoritaires C, H et O.

Bandes	Identification	Après 1h	Après 4h	Après 8h	Observation
803	C-H	0, 17	0,29	0,45	Augmente
916	C-H	0,81	0,79	0,75	Diminue
1037	C-C	2.46	1,59	1,28	Diminue
1261	C-O-C	0,10	0,12	0,15	Augmente
1391	O-H	2,54	2,28	1,48	Diminue
1600	C=C	2,21	2,48	3,15	Augmente
2925	C-H	0,30	0,29	0,21	Diminue
3195	C-H	8,23	6 ,36	5,82	Diminue

TABLE 4.5 – Variation de la surface des bandes vibrationnelles d'intensité en fonction de temps de séjour dans le four

4.1.2 Discussion

Discussion des résultats de Raman

Comme nous avons mentionné précédemment la bande D correspond au désordre et la bande G correspond à la structure graphitique au graphite. Pour d'étudier l'évolution structurale des échantillons précédents en fonction des différentes quantités d'air (oxydation), nous avons porté dans le tableau (4.2) les positions des bandes D et G, les intensités des bandes D et G ainsi le rapport entre eux.

D'après le tableau (4.3) , nous avons tracé nos points mesurés et ceux fait précédament par M ZAABAR [59] pour pouvoir comparer :

Ces résultats sont présentés sur les mêmes figure avec des points en rouge ceux de M. ZAA-BAR [59].

D'après le la figure (4.8), qui représente le rapport de l'intensité de la bande D sur la bande G diminue avec l'augmentation d'oxygène, on peut expliquer cette diminution par rupture de la liaison C-H et la formation des liaisons C-C. Ces résultats sont confirmés par ceux trouvés par M ZAABAR [59].

D'un coté, après les calcules de rapport de l'intensité de ces bandes nous avons remarqué la diminution de ce dernier en fonction de la teneur en oxygène. Ceci s'explique par la diminution de l'intensité de la bande D et l'augmentation de celle de G, donc les nanoparticules de carbone favorisent la graphitisation, qui se fait par l'augmentation proportion à liaison C=C sous forme d'un cycle aromatique.

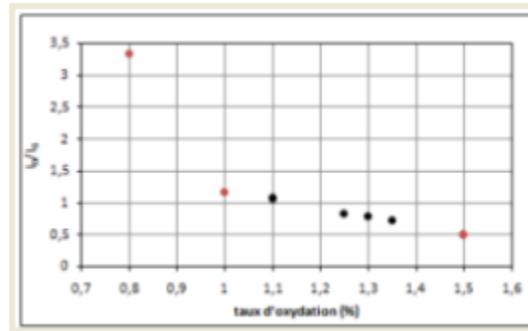
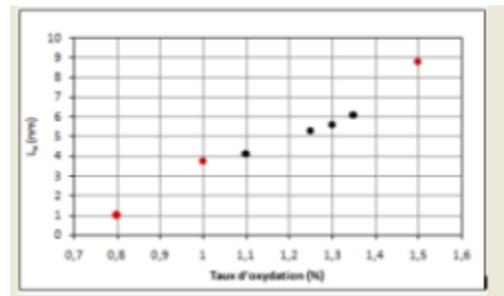
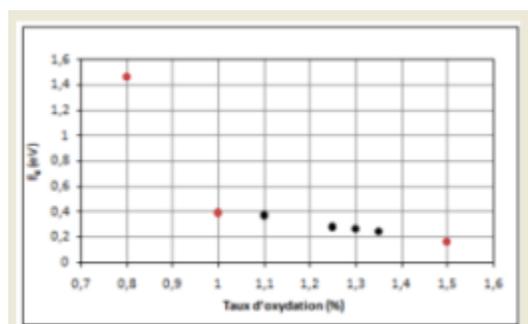


FIGURE 4.8 – raptop de D sur G en fonction de Taux d'oxydation

FIGURE 4.9 – Taux d'oxydation en fonction de L_a

D'après le la figure (4.9), qui représente le raptop de la taille des particules en fonction de Taux d'oxydation. Cette taille augmente avec l'augmentation de Taux d'oxydation contraire a celle trouvé précédemment car d'après la loi $\frac{L_D}{L_G} = \frac{C(\lambda)}{L_a}$, la taille est inversement proportionnelle au raptop. Ces résultats sont aussi confirmés par ceux trouvés par M ZAABAR.

Aussi, on représete dans la figure (4.10) le graphe de gap

FIGURE 4.10 – Taux d'oxydation en fonction de E_g

Discussion des résultats de DRX

A partir des résultats obtenus représentés à la figure (4.5), nous n'avons pas pu déduire

aucune formation et nous n'avons pas fait aucune caractérisations de nos échantillon (taille des cristallites, les paramètres de maille . . .) ni l'effet de la température sur nos échantillons. Cela est dû aux mauvaise analyse DRX qui ont été faite au laboratoire, en effet nous obtenons les même diffractogrammes pour tous les échantillons, même le support seul sans dépôt (après 5 h de cuisson au four. Et nous par expérience lors d'analyse similaire faites qu'on doit observer les bades caractéristiques de carbone graphitique.

Le spectre de la figure (4.6), représente un exemple spectre après le traitement avec le logiciel X'Pert HighScore.

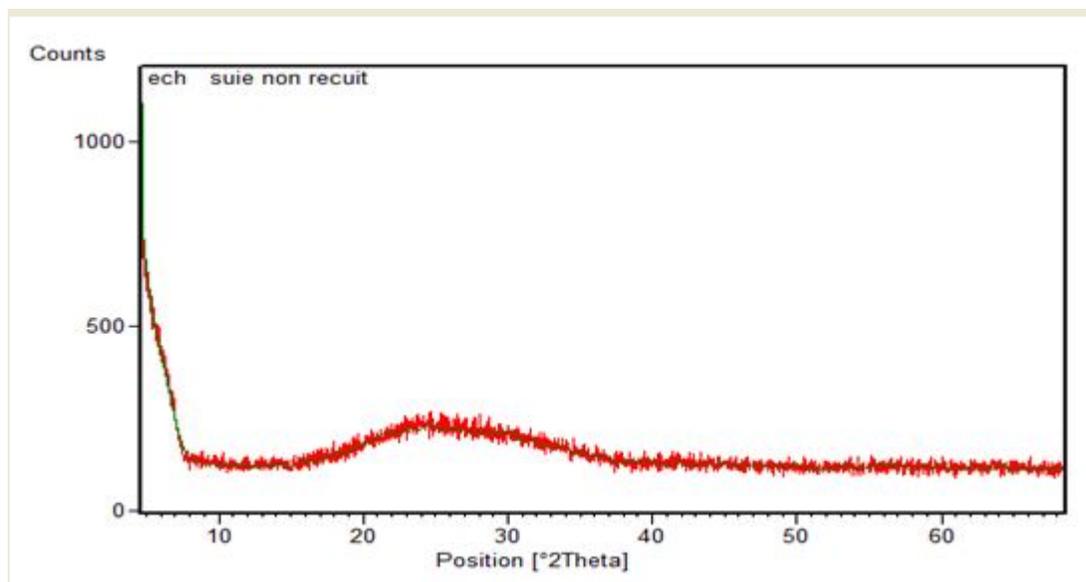


FIGURE 4.11 – Le spectre de l'échantillon avant le recuit

En effet si on regarde les diffractogramme de la figure (4.5), on allons de l'échantillon recuit pendant 1 heure et descendant vers celui recuit pendant 5 heures. Nous observons les même forme et structures. Et pourtant pour le cas de 5 heure de cuisson, il rein restait plus de dépôt de suies, la lame de verre était exposée aux DRX.

Discussion des résultats de l'infrarouge

D'après les résultats qui montre les surfaces de chaque bandes dans le tableau précédent, nous avons remarqué l'augmentation de quelques bandes et la diminution d'autres en fonction de temps.

Augmentation

A partir de tableau précédent, nous observons l'augmentation des bandes à 803 cm_{-1} , 1261 cm_{-1} et 1600 cm_{-1} qui correspond à des liaisons C-H, C-O-C et C=C respectivement.

L'augmentation de la bande 1261 cm_{-1} après 8h de chauffage s'explique par la diminution des liaisons C-H, l'augmentation de la liaison C=C de la bande 1600 cm_{-1} s'explique

par l'augmentation de la quantité de carbone sous forme cycle aromatique qui se fait par la polymérisation et polycondensation. et la liaison C-H de la bande 803 cm_{-1} qui normalement doit être va diminué mais nous observons le contraire par contre ce comportement pourrait s'expliquer par une contamination avec des autres molécules qui vibrent dans le même intervalle comme par exemple C-N, H-N, O-N....

Diminution

A partir de tableau précédent, nous avons la diminution des bandes 916 cm_{-1} , 1037 cm_{-1} , 1391 cm_{-1} , 2925 cm_{-1} et 3195 cm_{-1} qui correspond aux liaisons C-H, C-C, O-H, C-H et C-H respectivement. La diminution des bandes 916 cm_{-1} , 2925 cm_{-1} et 3195 cm_{-1} qui correspond à des liaisons C-H après 8 h dans le four, s'explique par la déformation de cette liaison, celle de la bande C-C à 1037 cm_{-1} par son élongation et celle de C-H (CH₃) à 1391 cm_{-1} aussi par son déformation, donc la transformation de ces liaisons de l'hybridation sp^3 à sp^2 , ces la graphitisation de ces échantillons.

A partir des ces résultats, nous peuvent constater que les suies de bougie à partir de 400°C s'oxyde par la présence de l'oxygène et favorise la structure de graphite.

A partir de ces résultats nous constatons qu'il ya deux effet qui se passent en même temps :

- La graphitisation : la formation de liaison C=C en plus de C-C déjà existantes, la perte de H et la formation de cycles aromatique.
- l'oxydation : grâce a l'énergie a pâtée par le chauffage, l'oxygène réagi avec les nanoparticules et plus précisément avec les atomes superficiel de C et de H. Ceci forme alors des radicaux ou des molécules stables s'encollent dans l'atmosphère de même que la formation de CO avec CO_2 qui est des produits connus de la combustion.

Après un certain temps de séjour et en fonction de l'épaisseur de notre échantillon la quantité de matière commence à diminuer jusqu'à sa disparition totale. Ce ces été observé apées juste 5 heures de séjours dans le four pour un dépôt que nous avons voulu étudier par la DRX. Par contre un autre échantillon, même après 8 heures de cuisson, nous réussi à récupérer une partie que nous avons analysé par spectrométrie IR.

4.2 Deuxième partie

Dans cette partie, nous allons présenter et discuter les résultats obtenus par l'équipe LGM de l'Université de Milan (Italie), pour étudier la réactivité des chaines de carbone.

4.2.1 Etude des nanoparticules de carbone par la spectroscopie Raman

Lors du traitement des nanoparticules de carbone avec la spectroscopie Raman, Ravnagan et ses collègues ont réussi à caractériser les nanoparticules de carbone par la présence

d'une bande D à 1300 cm^{-1} correspond au carbone désordonné, une bande G à 1580 cm^{-1} correspond au graphite et une région située entre $2000\text{-}2200\text{ cm}^{-1}$, correspondant aux chaînes de carbone (polyyne et cumulene) [60].

Lors de l'étude de l'évolution de dépôts des nanoparticules de carbone dans le vide ultra poussé (VUP ou UHV), ils ont observé des bandes D et G en 1300 cm^{-1} et 1580 cm^{-1} respectivement et autre à 2100 cm^{-1} qui correspond à des chaînes de carbone. L'intensité de cette dernière diminue rapidement lorsque les dépôts sont exposés à l'atmosphère, ceci à cause de leur forte réactivité chimique alors que les autres bandes restent inchangées.

On le sait que ces chaînes de carbone, instables, sont caractérisées par une réactivité extrêmement élevée et une forte d'addition à des autres molécules et exceptionnellement avec l'oxygène [61]. Ceci est confirmé par la spectrométrie Raman in-situ effectuée sur les nanoparticules de carbone où il est possible d'observer que l'intensité de la crête de carbyne (crête de "C ") à 2100 cm^{-1} est nettement plus haut avant sont exposition à l'atmosphère contenant l'oxygène. L'intensité des bandes D et G de Raman sont juste légèrement affectés par leurs exposition à l'oxygène ou à l'air, voir figure (3.1).

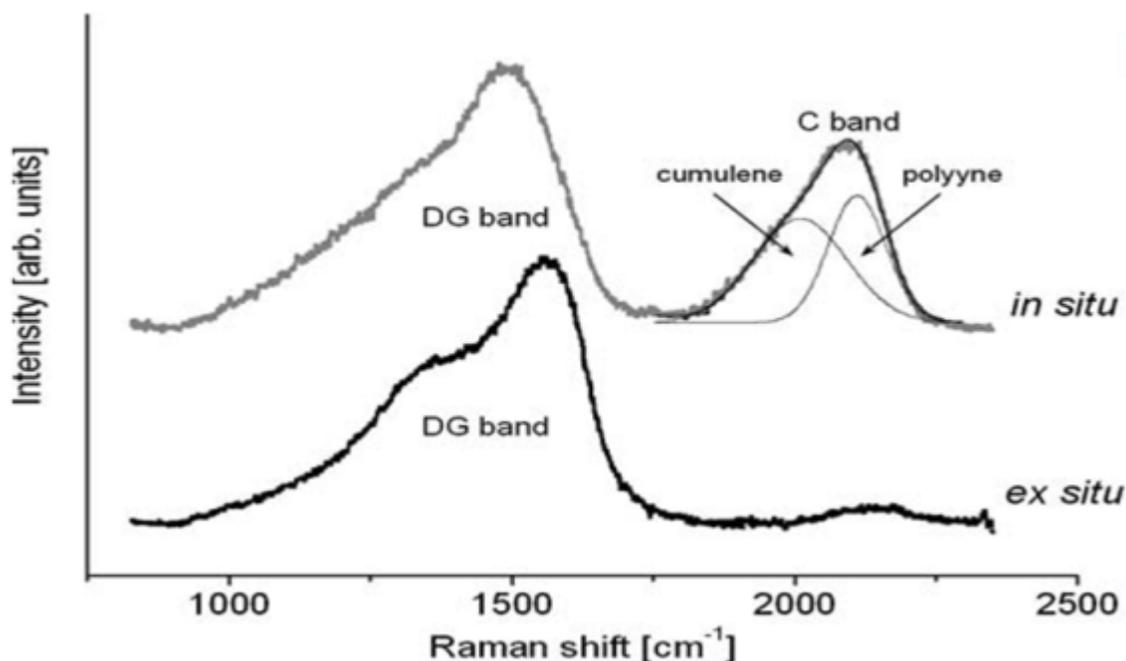


FIGURE 4.12 – Schéma représentatif de dépôt de carbone nanostructure[61]

4.2.2 Etude de l'effet de la nature de l'atmosphère sur l'évolution des nanoparticules de carbone par la spectroscopie Raman

Pour déterminer la réactivité chimique des chaînes de carbone, dans cette expérience nous avons étudié l'évolution des bandes D, G et celle des chaînes de carbone dans les différentes

atmosphères (UHV, H_e , H_2 , N_2 et l'air sec) en fonction de temps.

Ravagnan et ses collègues proposent un modèle simple pour expliquer la décroissance de l'intensité des chaînes de carbone en fonction de temps c'est-à-dire la disparition des chaînes de carbones observée, cette décroissance est modélisée par une décroissance exponentielle avec un plateau :

$$I_c^{rel} = R_0 + R_1 e^{-t/\tau} \quad (4.1)$$

R_0 : intensité du signal Raman due aux chaînes stables

R_1 : intensité du signal Raman due aux chaînes instables

$I_c^{rel} = \frac{I_C}{I_{DG}}$: Intensité relative à des chaînes de carbone par rapport à l'intensité totale de (D + G)

$\tau = \frac{1}{k_N}$: coefficient de décroissance naturelle des chaînes de carbone

t : temps

Pour expliquer toutes les décroissances des chaînes de carbone observées lors de leurs expérimentations à différentes atmosphères, nous proposons ce modèle simple qui présente de chaînes complètement isolées et d'autres pouvant interagir avec les molécules de l'atmosphère :

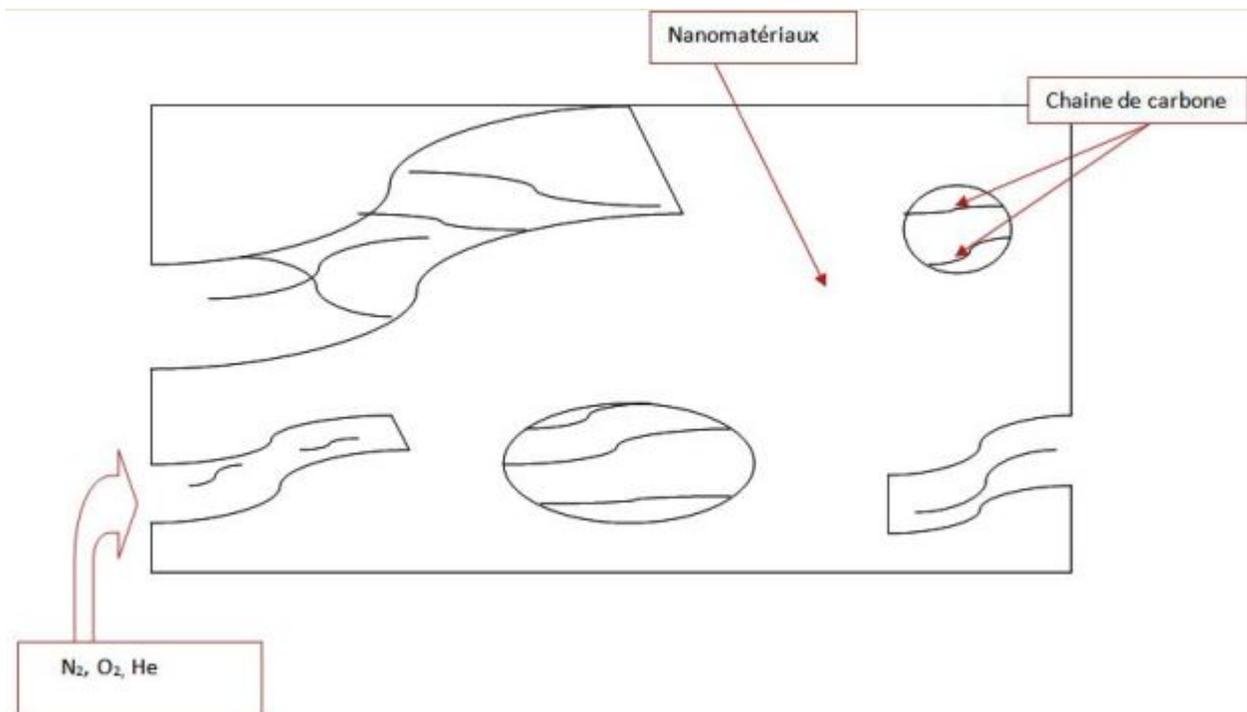


FIGURE 4.13 – Schéma représentatif de dépôt de carbone nanostructure

UHV : est le vide très poussé (ultra high vacuum), dans ce cas les nanoparticules de carbone ne réagissent pas avec des autres molécules, donc la décroissance des chaînes de carbone sera uniquement par la voie naturelle, c'est-à-dire des liaisons des chaînes de carbone de l'état instable se transforment à des liaisons plus stable de sp à sp^2 ou bien de sp^2 à sp^3 .

Air sec : l'air sec est constitué essentiellement environ de 78 % de diazote et 21% de dioxygène, ces deux éléments qui vont interagir avec les chaînes de carbone. Dans le cas de l'air sec comme le cas d' H_e , H_2 , N_2 , la décroissance sera lieu soit avec un voie naturelle, collisionnelle ou réactionnelle.

Les grandeurs suivantes sont introduites pour écrire les équations exponentielles de la décroissance de signal des nanoparticules de carbone dans les différents milieux.

X_0 : Due à l'intensité signal Raman des chaînes de carbone stables.

X_1 : L'intensité des chaînes de carbone instables dont la décroissance se fait uniquement par voie naturelle (coefficient N). Ces chaînes sont toujours des chaînes isolées, comme dans le cas (a) de la figure (3.2). Cette possibilité a été déjà mise en évidence.

X_2 : Intensité des chaînes de carbone instables qui ne décroissent que par des réaction chimique (coefficient R).

X_3 : Intensité des chaînes de carbone instables qui décroissent par collision (coefficient C) et par réactions chimiques.

X_4 : Intensité des chaînes de carbone instables pouvant décroître par voie naturelle, collisionnelle, et chimique.

Dans l'UHV

Dans le UHV, Seuls les chaînes X_1 et X_4 vont décroître naturellement alors que les autres resteront à l'état stable vu qu'il n'y a aucune autre molécule qui va faire un apport d'énergie et ces faire ainsi décroître. Nous proposons alors ce modèle pour décrire la décroissance de signal Raman qui sera comme le suivant :

$$I = (X_0 + X_2 + X_3) + (X_1 + X_4) \times N \quad (4.2)$$

Où

$$N = e^{(-K_N \times t)}$$

t : temps

K_N : coefficient de décroissance naturelle.

Grâce a ce modèle nous pouvons à calculer le taux de décroissance naturelle des chaînes

de carbone dans le UHV. Les données qui sont traitées avec de logiciel graphpar prism [] qui nous permet de simuler différentes décroissances dont les décroissances exponentielles multiples.

Nous avons trouvé les résultats suivants :

$$X_0 + X_2 + X_3 = 0,73 \pm 0,01 \text{ molécules}$$

$$X_1 + X_4 = 0,26 \pm 0,01 \text{ molécules}$$

$$K_N = 0,04 \pm 0,03 \text{ S}^{-1}$$

Dans $l'H_e, l'H_2, l'N_2$ et l'air sec :

Dans ce cas nous proposons le modèle suivant qui est plus général. nous l'avons proposé pour décrire la décroissance de l'intensité du signal Raman dans $l'H_e, H_2, N_2$ et air sec en tenant compte de tous les effets possibles :

$$I = X_0 + X_1 \times N + X_2 \times R + X_3 \times C \times R + X_4 \times N \times C \times R \quad (4.3)$$

Où

$$C = e^{(-K_c \times t)}$$

$$R = e^{(-K_R \times t)}$$

k_c : coefficient de décroissance par collisionnement.

k_R : coefficient de décroissance par réaction chimique.

Nous avons essayé de simuler la décroissance avec trois exponentielles dans le cas H_e, H_2 ou N_2 de, aucune simulation ne convergeant. Devant l'impossibilité de simuler avec trois exponentielles, nous avons déduit que dans le milieu H_e, H_2 ou N_2 , les chaines de carbone ne peuvent pas décroître chimiquement, mais le font par collision et naturellement.

$$K_R = 0 \implies R = 1$$

Donc l'équation (3.3) de la décroissance de l'intensité du signal Raman s'écrit avec deux exponentielles, celle de la décroissance naturelle et de décroissance par collision. L'intensité s'écrit comme suit :

$$I = X_0 + X_2 + X_1 N + X_3 \times C + X_4 \times N \times C \quad (4.4)$$

La décroissance par collision est beaucoup plus rapide que celle par voie naturelle, donc on peut négliger N devant C et l'équation se simplifie encore plus :

$$I = X_0 + X_2 + X_1 \times N + (X_3 + X_4) \times C \quad (4.5)$$

Nous avons utilisé le taux de décroissance naturelle calculé précédemment dans le cas de l'UHV pour calculer le taux de décroissance par collision.

Pour He

On a :

$$K_i = k_i [i]$$

$$C = e^{(-k_c \times [He] \times t)}$$

Et

$$C = e^{(-K_c \times t)}$$

Donc :

$$K_c = k_c \times [He] \implies k_c = \frac{K_c}{[He]}$$

On va calculé la valeur de k_c après avoir calculé $[He]$

Pour le calcul de la concentration d'Hélium, on utilise la relation des gaz parfait suivante :

$$P \times V = n \times R \times T \implies \frac{(P \times V)}{V} = \frac{n}{V} \times R \times T$$

$$\implies P = \frac{n}{V} \times R \times T$$

Et

$$[He] = \frac{n}{V}$$

Donc :

$$P = [He] \times R \times T \quad (4.6)$$

Où :

P : pression en bar

V : volume en L^{-1}

n : nombre de mole en mole

R : constante de Boltzmann en $J K^{-1} mole^{-1}$

T : température en K

[He] : concentration en mole. L^{-1}

D'après la relation (3.6), on a :

$$[H_e] = \frac{P}{(R \times T)}$$

Avec :

$$P = 500 \times 10^{-3} \text{bar}$$

$$R = 8,31 \text{ J } K^{-1} \text{mole}^{-1}$$

$$T = 300 \text{ K}$$

$$N = 6,02 \times 10^{23} \text{ molécules}$$

$$[H_e] = \frac{500 \times 10^{-3}}{8,31 \times 300}$$

$$= 2 \times 10^{-4} \text{mole } L^{-1}$$

$$= 2 \times 10^{-4} \times 6,02 \times 10^{23}$$

$$[H_e] = 1,2 \times 10^{20} \text{molécules } L^{-1}$$

Nous avons trouvé les résultats suivants :

$$X_0 + X_2 = 0,30 \pm 0,05$$

$$X_1 = 0,19 \pm 0,02$$

$$X_3 + X_4 = 0,50 \pm 0,05$$

$$K_c = 1,7 \pm 0,07 \text{ S}^{-1}$$

Finalement :

$$k_c = \frac{1,7}{1,2 \times 10^{20}}$$

$$\implies k_c = 1,4 \times 10^{-20} \text{mole } s^{-1}$$

Pour N_2

A partir de même manière que celle d' H_e , nous avons trouvé les résultats suivants :

$$X_0 + X_2 = 0,27 \pm 0,03$$

$$X_1 = 0,12 \pm 0,07$$

$$X_3 + X_4 = 0,60 \pm 0,04$$

$$K_c = 1,87 \pm 0,68 \text{ S}^{-1}$$

Nous avons utilisé les mêmes conditions et on a trouvé la même valeur de concentration que celle de H_e :

$$[N_2] = 1,2 \times 10^{20} \text{ molcules } L^{-1}$$

Nous avons remplacé et trouvé :

$$k_c = 1,55 \times 10^{-20} \text{ molcules}^{-1} L s^{-1}$$

Pour l'air sec

Comme nous avons déjà dite que l'air sec est composé essentiellement d'azote et d'oxygène, ces derniers vont réagir avec des chaînes de carbone par les décroissances suivantes :

- Par décroissance naturelle, cette dernière aura lieu même sans gaz et avec le même coefficient de décroissance que celui dans le milieu UHV.

- Par voie collisionnelle : les masses des molécules O_2 et N_2 sont 32 g mole^{-1} et 28 g mole^{-1} respectivement. Nous avons supposés que les taux de décroissances sont les mêmes quand ils vont collisionner avec les chaînes de carbone, vu que les masses sont proches dans les transferts d'énergie seront aussi proches.

- Par voie réactionnelle : dans les calculs précédents nous avons déduite que les molécules d'azote ne réagissent pas chimiquement avec les chaînes de carbone, donc les réactions chimiques avec les chaînes de carbone auront lieu uniquement avec les molécules d'oxygène, ces dernières vont accélérer la décroissance de signal Raman.

Dans ce cas nous avons proposé le modèle suivant pour décrire la décroissance de signal Raman dans l'air sec.

$$I = X_0 + X_1 \times N + X_2 \times R + X_3 \times C \times R + X_4 \times N \times C \times R \quad (4.7)$$

Les chaînes qui décroissent par collisionne peuvent décroître par réaction chimique, parce que ces derniers déposent plus de l'énergie. Donc nous peuvent négliger N devant C et la relation sera comme suit :

$$I = X_0 + X_1 \times N + X_2 \times R + (X_3 + X_4) C \times R \quad (4.8)$$

De même dans ce cas nous allons négliger la décroissance naturelle devant celle par collision et par réaction chimique, donc :

$$N \approx 1$$

Nous allons utiliser les valeurs obtenues précédemment, pour calculer les valeurs de X_0, X_1, X_2, X_3 et X_4 , et nous avons trouvés les valeurs suivant :

$$X_0 = 0,07 \pm 0,03$$

$$X_1 = 0,15 \pm 0,05$$

$$X_0 + X_2 = 0,28 \pm 0,05$$

$$X_3 + X_4 = 0,55 \pm 0,18$$

our les réactions d'oxygène, les valeurs sont :

$$X_0 = 0,07$$

$$X_1 = 0,15$$

$$X_2 = 0,28$$

$$X_3 + X_4 = 0,55$$

$$K_R = 1,99 \pm 0,41 \text{ S}^{-1}$$

Dans notre calcul du taux de réaction chimique de l'oxygène, on prend compte que de la pression partielle d' O_2 qu'est de $\frac{1}{5}$ de la pression totale.

Donc, le k_R sera calculé comme suit :

$$K_R = k_R \frac{1}{5} \times [N_2] \implies k_R = \frac{5 \times K_R}{[N_2]} \quad (4.9)$$

$$\implies k_R = 8,29 \times 10^{-20} \text{ molecules}^{-1} \text{ L s}^{-1}$$

Remarque : nous n'avons supposé que les chaînes de carbone sont tout réactives à l'oxygène.

A partir des résultats obtenu précédemment on a la figure (3.3) :

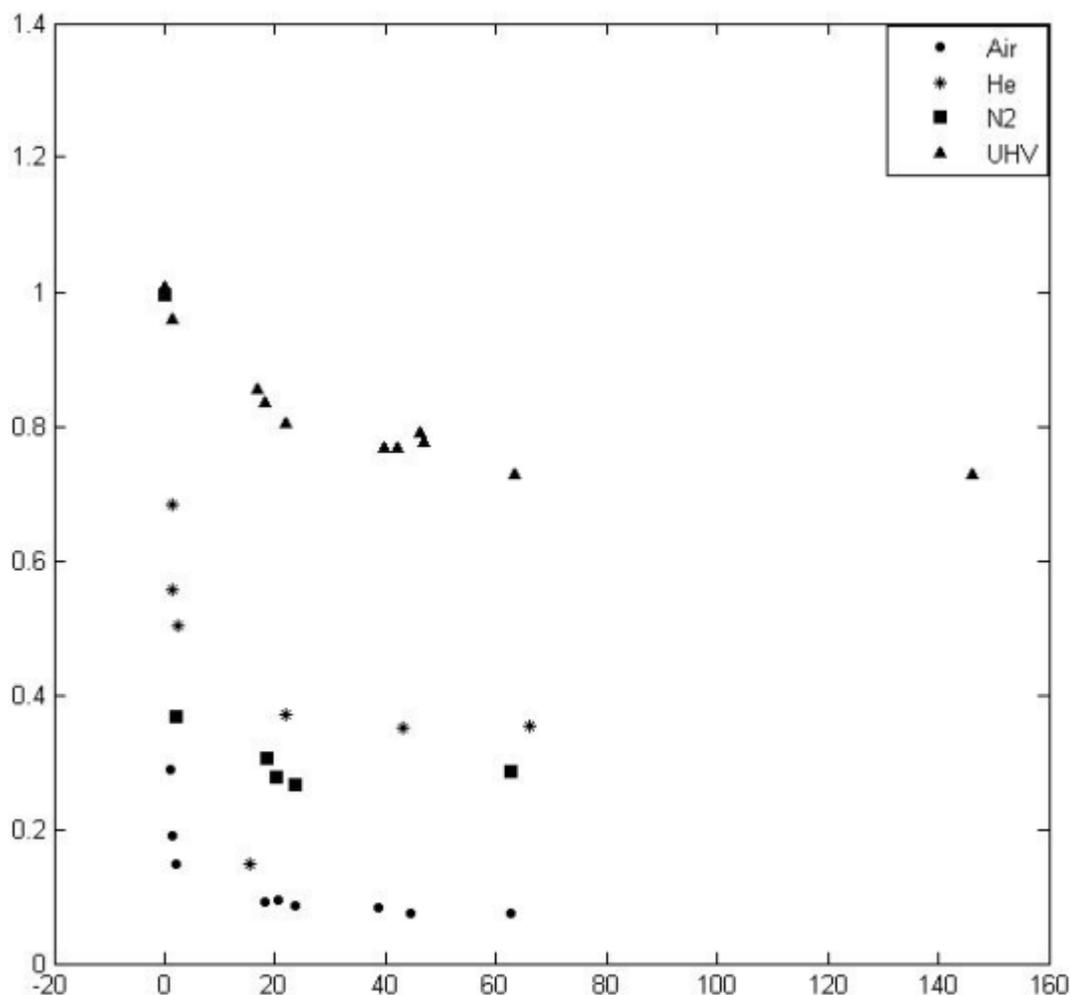


FIGURE 4.14 – Décroissance de l'intensité des chaînes de carbone dans les différents milieux

4.2.3 Discussion

Comme nous l'avons déjà mentionné dans la partie théorique, les chaînes de carbone sont des polycumulènes et polyynes, ces derniers vont réagir avec les autres molécules et se transforment de l'état instable à l'état plus stable. Dans cette partie nous avons étudié la variation de l'intensité des chaînes de carbone en fonction de temps et de l'atmosphère à laquelle elles sont soumises.

L'interaction de H_2, N_2 et He avec des chaînes de carbone, va donner une diminution de signal Raman. Le temps de cette diminution est lié à la masse des molécules de gaz. Nous proposons que l'action de ce gaz soit simplement collisionnelle et ne vont pas réagir chimiquement et ces particules de gaz vont collisionner avec les chaînes de carbone et vont les stabiliser et ne peut être expliqué pour la cause de remettre en ordre en des structures plus stable que initiale.

On a observé un comportement différent dans leurs l'interaction avec l'oxygène qui ne

peut être expliquée que par des réactions chimiques. Dans ce cas-ci nous avons observé une diminution beaucoup plus rapide et plus forte des chaînes de carbone, (changement de la puissance de l'intensité de signal Raman). Cette diminution sera plus grande dans les chaînes polycumulènes par rapport à celle des chaînes polyynes [60].

Nous avons aussi parlé de la porosité, il y a une relation directe entre la porosité et la surface spécifique des nanoparticules, c'est-à-dire les sites actifs. Les nanoparticules réagissent en fonction de la composition et de la surface. Ainsi, on peut dire que cette décroissance dépend aussi de l'énergie d'activation.

Donc, on peut dire que pour la décroissance naturelle il n'y a pas de barrière de potentielle destruction des chaînes peut se faire à température ambiante sans apport d'énergie.

Mais pour d'autres chaînes, la destruction des chaînes de carbone peut se faire si on ajoute de l'énergie, ce qui se fait par les collisions par exemple (He , H_2 et N_2).

Si on augmente encore plus l'énergie (l'énergie libérée lors de réaction endoénergétique avec O_2 , alors les chaînes de carbone se brisent beaucoup plus rapidement et efficacement). En restera alors dans notre dépôt de nanoparticules que les chaînes de carbone piégées dans des cages nanométriques de carbone, dont la présence a été prouvée théoriquement par simulation [62].

Notre modèle est renforcé par un autre groupe de mesures de la décroissance du signal Raman en fonction de la température. Cette mesure a mis en évidence l'existence de deux barrières de potentielles à des températures de 100^0 C et $200\text{ }100^0\text{ C}$. Ces deux dernières devant alors être comparées aux deux que nous avons introduits précédemment " l'énergie d'activation par collision et par réaction chimique ".

4.2.4 Application de l'oxygène interstellaire

L'oxygène est un élément chimique non métallique de la famille des halogènes et de symbole O , possède 8 électrons dont la configuration électronique est $1s^2 2s^2 2p^4$.

L'oxygène est l'un des éléments les plus abondants après l'hydrogène et l'hélium et deux fois plus que le carbone dans le milieu interstellaire. Il est considéré un composant important dans des nuages moléculaires. Dans la majorité des cas, il se trouve dans des nuages interstellaires sous forme O , CO , H_2O , O_2 et OH [62].

Aussi, il y a un grand problème en astrophysique appelé " déplétion de l'oxygène " la simulation théorique prévient toutes deux fois plus d'oxygène que ce qui est observé. Une hypothèse possible alors est que lors de la formation des grains de poussière autour des étoiles carbonées, il y a des chaînes de carbones qui se forment aussi et elles piègent l'oxygène selon le même processus que celui que nous avons décrit précédemment.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Les propriétés physico-chimiques des nanoparticules de carbone sont tout à fait particulières et ont été l'objet d'études intenses. Leurs propriétés exceptionnelles et ces diverses découvertes et innovations permettent à l'humanité de les utiliser dans tous les domaines (électronique, informatique, mécanique,...).

Dans ce cadre, nous nous sommes intéressés à l'étude des caractéristiques et à la réactivité des nanoparticules de carbone (issues de la combustion incomplète de bougies, de combustion dans un moteur et enfin synthétisées par une décharge électrique).

Pour synthétiser nos échantillons, nous avons utilisés des techniques simples pour la fabrication des nanoparticules de carbone afin de collecter le maximum d'information avec nos techniques d'analyse qui sont la spectroscopie Raman, la diffraction des rayons X (DRX) et la spectroscopie infrarouge (IR).

La spectroscopie Raman est une méthode qui étudie la structure du matériau au niveau moléculaire. Dans notre travail, grâce aux analyses faites avec cette technique nous avons mis en évidence la présence de deux bandes caractéristiques, celle du graphite (G) et l'autre pour le désordre (D). Nous avons aussi étudié l'effet du degré d'oxydation sur les nanoparticules des suies ainsi que le calcul de l'évolution de la taille et l'énergie de gap pour ces dernières en fonction de la teneur en oxygène lors de la combustion.

Les analyses faites avec la DRX ne nous permettent pas de déduire aucune formation sur la structure des nanoparticules de nos échantillons.

La spectroscopie infrarouge est la technique d'analyse physico-chimique qui nous permet d'étudier les liaisons entre les atomes et leurs arrangements. Dans notre travail nous avons utilisé cette méthode pour l'identification des liaisons moléculaire de nos échantillons ainsi que leur évolution avec la température.

Dans ce travail nous nous sommes intéressés aussi à l'étude de l'effet de quelques molécules sur les nanoparticules de carbone. Dans ce cadre nous avons modéliser les mesures faites par l'équipe de Paolo Milan à Milan sur les nanoparticules de carbone avec la spectroscopie Raman. Ces résultats nous permettent de déduire le taux de réactivité des chaînes de carbone

avec d'autres molécules, et spécialement celui de l'oxygène qui nous permet d'expliquer la déplétion de l'oxygène dans le milieu interstellaire.

BIBLIOGRAPHIE

[1] : E. GARRIDO, *fonctionnalisation de nanotubes de carbone pour leur incorporation dans des matrices métalliques*, thèse de doctorat, Ecole Doctorale des Sciences Chimiques, 2010.

[2] : C. BERNARD. *Propriétés mécaniques des nanotubes de carbone en tant que nano sondes et leur fonctionnalisation par bio-nanoparticules*, thèse de doctorat, Université Bordeaux1, école doctorale des sciences physiques et de l'ingénieur, 2007.

[3] : G. Schmid, *Nanoparticles : From Theory to Application*, Second Edition, p 2-6, 2004

[4] : J. DARANLOT. *Réactivité de l'azote atomique et du radical OH à basse température par la technique CRESU : Réactions d'intérêt pour l'astrochimie*, École Doctorale des Sciences Chimiques Institut des Sciences Moléculaires, 2012.

[5] : M. PACHECO PACHECO, *Synthèse des nanotubes de carbone par arc électrique*, thèse de doctorat, Université Paulsabatie, 2003.

[6] : M. BOZLAR, *Modification de surface des nanotubes de carbone par un polymère conducteur électrogénéré pour la réalisation de nanocomposites multifonctionnels*, thèse de doctorat, École Normale Supérieure de Cachan, 2009.

[7] : M. Dupeux, *Aide-mémoire science des matériaux*, 2ème édition, p 28.

[8] : S. RIZK, *Élaboration et caractérisation de nanostructures carbonées par procédé cvd assiste par plasma microonde*, thèse de doctorat, Université Henri Poincaré, Nancy I, 2009.

[9] : N. SBAI BENCHIKH, *Couche minces nanostructures de carbone dopées ou alliées : Elaboration par ablation laser femtoseconde et caractérisations*, thèse de doctorat, Université Jean Monnet de Saint-Etienne, 2013.

[10] : K. Theuwissen, *Etude de l'influence des impuretés et des éléments à l'état de traces sur les mécanismes de croissance du graphite dans les fontes*, thèse de doctorat, Université de Toulouse, 2013.

[11] : L. Fulcheri, *Nanostructures de Carbone par Plasma, thèse Habilitation à Diriger les Recherches*, Université de Perpignan , 2010.

[12] : R. PHILIPPE, *synthèse de nanotubes de carbones multi-parois par dépôt chimique en phase vapeur catalytique en lit fluidise*, thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse , 2006.

[13] : M. Pellarin, E. Cottancin, J. Lerme , J. L. Vialle, and M. Broyer, *Coating and polymerization of C60 with carbon : A gas phase photodissociation study*, JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS, V 117, p (3088-3093), 2002.

[14] : H. Keypour, M. Noroozi, and A. Rashidi , *An improved method for the purification of Fullerene from fullerene soot with activated carbon, celite, and silica gel stationary phases*, Journal Of Nanostructure in Chemistry, p (1-3), 2013.

[15] : M. Rybachuk, J.M. Bell, *Electronic states of trans-polyacetylene, poly(p-phenylene vinylene) and sphybridised carbon species in amorphous hydrogenated carbon probed by resonant Raman scattering*, Technology, Unter den Eichen 87, 12205 Berlin, Germany, p (1-4).

[16] : Andrea Carlo Ferrari, John Robertson, *Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond*, The Royl Society, 10.1098/rsta, 1452, p (2477-2480), 2004.

[17] : A. C. Ferrari, J. Robertson, *Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamondlike carbon*, Physical review B, volume 64, 075414, p (1-3), 2001.

[18] : Mingjie Liu, Vasilii I. Artyukhov, Hoonkyung Lee, Fangbo Xu, Boris I. Yakobson, *Carbyne From First Principles : Chain of C Atoms, a Nanorod or a Nanorope ?*, Texas 77005, p (1-5).

[19] : A. K. Nair, S. W. Cranford, M. J. Buehler, *The minimal nanowire : Mechanical properties of carbyne*, A Letters Journal Exploring The Frontiers of Physics, 10.1209/0295-5075/95, p (1-3), 2011.

[20] : K. W. R. Gilkes, P. H. Gaskell, S. S. Russell, J. W. Arden and C. T. Pillinger, *Meteoritics*, 27, 224, 1992.

[21] : M. Avalos-Borja, J. Lara, G. Alonso, R. B. Heimann, A. Marquez, *MP-2 Synthesis and Characterization of Linear Carbon Chains Inside Multiwalled Carbon Nanotubes*, 48, D-3446.

[22] : A. Lucotti, C. S. Casari, M. Tommasini, A. Li Bassi, D. Fazzi, V. Russo, M. Del Zoppo, C. Castiglioni, F. Cataldo, C. E. Bottani, G. Zerbi, *sp carbon chain interaction with silver nanoparticles probed by Surface Enhanced Raman Scattering*, 34/3, I-20133, p (2-4).

[23] : A. Aghfir, S. Akkad, M. Rhazi, C.S.E. Kane ET M. Kouhila, *Détermination du co-*

efficient de diffusion et de l'énergie d'activation de la menthe lors d'un séchage conductif en régime continu, Revue des Energies Renouvelables, Vol 11, 385 - 394, 2008.

[24] : JP. Maratrey, *La chimie interstellaire*, p (8-16), août 2007.

[25] : D. Paradit, *Etude des propriétés d'émission des poussières du milieu interstellaire*, thèse de doctorat, université Toulouse III- Paul Sabatier, 2007.

[26] : N. Boudet, *Etude de la matière interstellaire : Caractérisation de l'émission des grains physico- chimie dans les milieux denses et froids*, thèse de doctorat, université Toulouse III- Paul Sabatier, 2005.

[27] : C.CASTRO, *Mécanismes de croissance de nanotubes de carbone alignés : relation catalyseur - nanotube*, Thèse de doctorat, Université Paris XI d'ORSAY, 2009.

[28] : D. Edmond Motaung, *Optical emission spectroscopy of laser induced plasmas containing carbon and transitional metals*, University of the Western Cape, 2007.

[29] : JEAN-MALO CHEHAB, GUILLAUME SAINT-PIERRE, *T.P.E. Les Nanotubes de Carbone dans le Domaine Médical*, 1ère S - Lycée d'Hulst - Paris 7 ème - 2007-2008.

[30] : B. VERGNE, *Mise en forme de composites NanoTubes de Carbone/Alumine et modélisation de leur conductivité thermique*, thèse de doctorat, Université de Limoges, 2007.

[31] : K. Naessens, P V. Daele and R. Baets, *Laser ablation based technique for flexible fabrication of microlenses in polymer materials*, Universiteit Gent / IMEC - Dept. of Information Technology (INTEC).

[32] : Singanahally T. Aruna , Alexander S. Mukasyan, *Combustion synthesis and nanomaterials*, journal homepage, 12, 44-50, 2008.

[33] : Shinsuke Mori and Masaaki Suzuki Tokyo Institute of Technology, Japan.

[34] : A.R.A. Marashi and J. Scullion, *porosity and hydrological changes in surface mine soils*, 13th International Soil Conservation Organisation Conference, 2004.

[35] : Virginia Romero, Victor Vega, Javier García, Victor M. Prida, Blanca Hernando, and Juana Benavente, *Effect of Porosity and Concentration Polarization on Electrolyte Diffusive Transport Parameters through Ceramic Membranes with Similar Nanopore Size*, Lournal Nanomaterials, 4, 700-711, 2014.

[36] : J. Gillot, *Synthèse et cristallisation de silicates amorphes poreux dans le ternaire MgO-CaO-SiO₂ : application à la transition amorphe-cristal des disques d'accrétion*, thèse de doctorat, Université Lille 1 Sciences et Technologies, 2010.

[37] : M. SAID BIR. *Ecoulements au travers les milieux poreux. Arroche stochastique*, Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammri Tizi Ouzou, 2012.

[38] : G. CEGLIA, *Elaboration et caractérisation de matériaux polymères poreux modèles à base d'émulsions contrôlées*, thèse de doctorat, Université Bordeaux 1, 2011.

[39] : Abdelaali Rahmouni, Abderrahim Boulanouar, Mohamed Boukalouch, Yves Géraud, Abderrahim Samaouali, Mimoun Harnafi, Jamal Sebbani, *Prediction of Porosity and Density of Calcarenite Rocks from P-Wave Velocity Measurements*, International Journal of Geosciences, 4, 1292-1299, 2013.

[40] : S. LAGHRIB, *Synthèse des films minces de : SnO₂, SnO₂ : In par deux procédés physique et chimique et étude de leur caractérisation*, thèse doctorat, Université Ferhat Abbas- Setif.

[41] : F. BAILLON, *Procédé de synthèse du dioxyde de titane :analyse et modélisation des solutions titane - sulfate ; influence des ultrasons sur la précipitation*, thèse de doctorat, École des Mines de Paris, 2002.

[42] : L. MERAD, *Etude par Spectroscopie Raman et modélisation d'une résine composite RTM*, thèse de doctorat, Université Paul Verlaine - Metz et Université Abou Bekr Belkaïd -Tlemcen, 2010.

[43] : Yan Wang, Daniel C. Alsmeyer, and Richard L. McCreery, raman spectroscopy of carbon materials : structural basis of observed spectra, Department of Chemistry, The Ohio State University, 18th Ave, Columbus, 1990.

[44] : D. Neuville, *Utilisation de la Spectrométrie Raman dans l'étude de la cristallisation*, IPGParis Dominique de Ligny, Université Lyon 1.

[45] : G. GOUADEC, *Analyse (micro)-mécanique et (nano)-structurale de solides hétérogènes par spectroscopie Raman*, thèse de doctorat, Université de Rennes 1, 2001.

[46] : J. KIERCZAK, *Spéciation solide du nickel et du chrome dans un site minier et industriel a usage agricole (szklary , Pologne)*, thèse de doctorat, Université de Limoges et Université de Wrocaw, 2007.

[47] : S. Mignoni, *Investigation par spectroscopie Raman des propriétés microstructurales et photoréfractives de LiNbO₃ dopé*, thèse de doctorat, Université Paul Verlaine - Metz, 2010.

[48] : F. BAILLON, *Procédé de synthèse du dioxyde de titane : Analyse et modélisation des solutions titane - sulfate ; influence des ultrasons sur la précipitation*, thèse de doctorat, École des Mines de Paris, 2002.

[49] : S. ZAYDOUN, Cours de Spectroscopie, Licence Sciences de la Matière Chimie, Université Um5a-FSR Agadir Maroc.

[50] : N. SERGENT, *dioxyde d'étain : synthèse, caractérisation et étude des interactions avec différents gaz polluants. application a la catalyse de NOX*, thèse de doctorat, Ecole Na-

tionale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2003.

[51] : P. Fleurat-Lessard, Le solide parfait.

[52] : Neil W. Ashcroft et N. David Mermin, Physique des solides, EDP Sciences ,2002.

[53] : C. GIACOVAZZO, H. L. MONACO, D. VITERBO, F. SCORDARI, G. GILLI, G. ZANOTTI, M. CATTI, *Fundamentals of Crystallography*, Edited by C. GIACOVAZZO, 1992.

[54] : K. LAGHA-MENOUER, *Etude et réalisation d'une cellule solaire multicouches du type Si-SiO₂-SnO₂-ZnO par APCVD*, thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, 2011.

[55] : P.C. Guttierrez-Neira, F. Agullo-Rueda, A. Clement-Font, C.Carrido. *Vibrational Spectroscopy*. 69, 2013.

[56] : <http://www.chem.agilent.com/>. 28.12.2013.

[57] : M FRANCIS, *Contribution à la caractérisation des propriétés optiques des sables et des suies atmosphériques avec les instruments PROGRA2*, thèse de doctorat, École Doctorale Sciences et Technologies, 2011.

[58] : F. Tuistra, J. L. Koenig, *Characterization of Graphite Fiber Surfaces with Raman Spectroscopy*, comp. Mater, 492-499, A. Solin, Phys, Rev B20, 392, 1979.

[59] : F. Zaabar, *Les propriétés optiques des nanostructures du carbone et spectroscopie Raman des suies*, Mémoire de Master, Université A. Mira de Bejaïa, 2013.

[60] : C. S. Casari, A. Li Bassi, L. Ravagnan, F. Siviero, C. Lenardi, P. Piseri, G. Bongiorno, C. E. Bottani, and P. Milani, *Chemical and thermal stability of carbyne-like structures in cluster-assembled carbon films*, INFN-Dipartimento di Ingegneria Nucleare, Politecnico di Milano, Via Ponzio 34/3 20133 Milano, Italy, 27 February 2004.

[61] : L. Ravagnan, F. Siviero, E. Salis, P. Piseri, P. Milani, C. Lenardi, A. Li Bassi , C.S. Casari, C.E. Bottani , *Synthesis and characterization of carbynoid structures in cluster-assembled carbon films*, INFN-Dipartimento di Fisica, Università degli Studi di Milano, Via Celoria 16, I-20133 Milano, Italy.

[62] : C. Vastel, *L'oxygène dans le milieu interstellaire : l'apport des données spectroscopiques ISO / LWS*, thèse de doctorat, Université de Paul Sabatier-Toulouse III, 2001.