

Résumé

La décomposition chimique du méthane sur des particules catalytiques de fer conduit, entre 950 et 1150 °C, à un dépôt de carbone pouvant adopter différentes morphologies. Parmi elles, la structure nanotubulaire fait l'objet d'intenses recherches, de par les propriétés aussi bien mécaniques qu'électroniques qu'on lui prête. Cette thèse concerne la fabrication de fibres dont la formation se fait en deux étapes, à savoir, la croissance d'un tube catalytique, puis épaissement de ce dernier par un dépôt de carbone pyrolytique suite à un empoisonnement de la particule catalytique. En suivant l'évolution du catalyseur, phénomène déterminant pour la répartition en dimension des particules catalytiques et donc de la structure du dépôt, nous avons mis en évidence le paramètre permettant de conduire à des tubes catalytiques de structure nanotubulaire de plusieurs millimètres de long. Un mécanisme basé sur la fusion des particules catalytiques de faibles diamètres semble être le paramètre clé dans la formation de fibres longues. Cependant, il est nécessaire d'empêcher la coalescence des particules fondues durant le chauffage du réacteur jusqu'à la température de croissance catalytique. La solution réside dans l'élaboration « in-situ » en phase vapeur de petites particules de l'ordre de 7 nm de diamètre moyen avec une faible répartition en taille, sur un support approprié. Par ailleurs, une étude de l'influence des impuretés présentes dans le substrat supportant le catalyseur a montré qu'une teneur optimale en soufre et en phosphore a un effet de promotion sur le rendement et la longueur des fibres.

Abstract

The catalytic chemical deposition of carbon from a methane between 950 and 1150 °C, gives a high variety of solid shapes and sizes. Among them, carbon nanotubes are currently the focus of intense research due to their unique mechanics and electronics properties. This thesis concern the vapor grown carbon fibers (VGCF) elaboration. In some experimental conditions, carbon nanotubes can be thickened by lateral deposition of pyrolytic carbon. This catalytic and pyrolytic growth may lead to fibers with several millimeters in long, namely VGCF. The difficulty in VGCFs elaboration consists in the lengthening of long nanotubes. Melting of the catalytic particles seems to be the key of this lengthening and is due to their small sizes. It is therefore necessary to prevent the particle sintering which, unfortunately, would occur during heating of reactor up to the catalytic growth temperature. A solution is to elaborate the particles « in-situ » in vapor phase with a narrow distribution and mean diameter of 7 nm, over an appropriate support. Other-wise, we have studied the effects of impurities present in the substrate in order to highlight promotion or inhibition effect on VGCFs growth. We demonstrated clearly that optimum quantities of phosphorus and sulfur impurities have a promoting effect on the long fibers yields.

Mots clés : Carbone, Filaments, fibres, nanotubes, catalyse, CVD, sulfur, phosphorus