



**HAL**  
open science

# Mesures in-situ par incandescence induite par Laser des tailles de nano-particules lors de la synthèse de nanotubes de carbone par dépôt chimique en phase vapeur.

Yiguo Xu, Yang Ma, Delong He, Anthony Dichiara, Laurent Zimmer, Jinbo Bai

## ► To cite this version:

Yiguo Xu, Yang Ma, Delong He, Anthony Dichiara, Laurent Zimmer, et al.. Mesures in-situ par incandescence induite par Laser des tailles de nano-particules lors de la synthèse de nanotubes de carbone par dépôt chimique en phase vapeur.. L. Zimmer. Actes du 16e Congrès Francophone de Techniques Laser pour la Mécanique des Fluides, pp.269-276, 2018, 979-10-699-2816-9. hal-01947346

**HAL Id: hal-01947346**

**<https://hal.science/hal-01947346>**

Submitted on 6 Dec 2018

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

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

# Mesures in-situ par incandescence induite par Laser des tailles de nano-particules lors de la synthèse de nanotubes de carbone par dépôt chimique en phase vapeur.

Y. Xu<sup>1</sup>, Y. Ma<sup>2</sup>, D. He<sup>1</sup>, A. Dichiara<sup>3</sup>, L. Zimmer<sup>4</sup>, J. Bai<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Laboratoire MSSMat, CNRS UMR 8579, CentraleSupélec, Université Paris-Saclay, 8-10 rue Joliot-Curie, 91190, Gif-sur-Yvette, France

<sup>2</sup> Key Laboratory of Aerospace Advanced Materials and Performance of Ministry of Education, School of Materials Science and Engineering, Beihang University, 100191, Beijing, China

<sup>3</sup> School of Environmental and Forest Sciences (SEFS), University of Washington, 4000 15th Ave NE, Seattle, WA 98195, USA <sup>4</sup>Laboratoire EM2C, CNRS, CentraleSupélec, Université Paris-Saclay, 3, rue Joliot Curie, 91192 Gif-sur-Yvette cedex, France

Email auteur correspondant : jinbo.bai@ecp.fr et delong.he@ecp.fr

La mesure in situ des nanoparticules métalliques (NPs) est hautement désirée pour bien contrôler la qualité et la quantité des nanotubes de carbone (NTC) pendant la production par dépôt chimique en phase vapeur (CVD). Dans cette étude, une technique de diagnostic in-situ d'incandescence induite par laser (LII) a été menée pour le diagnostic des nanoparticules (NPs) au cours d'une synthèse de type CVD flottante pour des NTC. Des analyses de microscopie électronique à transmission (TEM) à haute résolution ont été utilisées pour caractériser la nature et la taille des NPs. Le signal théorique de LII a été simulé en prenant en compte la densité, la capacité calorifique et la distribution granulométrique des NPs de fer encapsulées dans du carbone. Une étude systématique des principaux paramètres du modèle a également été effectuée pour déterminer la sensibilité et l'incertitude typique des mesures. En utilisant l'approche développée, l'évolution des NPs dans la phase gazeuse le long de l'axe du réacteur a été étudiée à différentes températures. Les mesures montrent que la taille évaluée à partir des signaux LII est en bon accord avec la mesure TEM. Cette étude révèle l'importante perspective d'application des mesures LII pour comprendre et améliorer le processus CVD flottant en temps réel.

## 1 Introduction

En raison de leurs propriétés intrinsèques, les nanotubes de carbone (NTC) sont largement utilisés dans diverses applications telles que le stockage d'énergie [3], l'assainissement de l'environnement [2] et les composites structuraux [7]. Ces propriétés des NTCs en mécanique, électricité et thermique trouvent leur origine dans leur morphologie, notamment leur longueur, leur diamètre, leur nombre de parois et la disposition des atomes de carbone dans la paroi du graphène [11]. Cependant, la capacité à obtenir des NTCs avec des propriétés spécifiques et uniformes en grande quantité reste encore un défi non résolu et plusieurs étapes de post-traitement sont habituellement exigées [5]. Parmi les différentes méthodes de synthèse, l'approche par CVD de catalyseur flottant (FCCVD), où le carbone et les précurseurs de catalyseur sont introduits simultanément dans le réacteur, permet une production à faible coût, de haute qualité et continue. Le ferrocène est l'une des sources catalytiques les plus couramment utilisées en raison de sa bonne stabilité, de son faible coût et de sa non-toxicité. Il est donc utilisé dans cette étude comme précurseur de catalyseur. Cependant, il est difficile de suivre l'évolution de ces catalyseurs, en particulier lorsqu'ils sont en suspension dans l'atmosphère gazeuse. Comme la taille des nanoparticules de catalyseur (NP) entre autres propriétés a des effets significatifs pour le contrôle de la structure des NTCs citeJPCB106-2429, il est important de développer une technique de diagnostic in-situ pour étudier la taille de ces catalyseurs lors d'une synthèse FCCVD. Parmi les diagnostics in-situ disponibles, l'incandescence induit par laser (LII) est une option crédible. Cette mesure a été principalement mise au point en 1984 [8] avec l'amélioration des équations régissant le chauffage par laser et la vaporisation des particules. Ce travail a permis d'exploiter le potentiel de LII en tant qu'outil de diagnostic quantitatif pour la mesure de la concentration de suie et le dimensionnement des particules. Une variante

résolue en temps (TR-LII) a été introduite pour permettre le dimensionnement des particules en enregistrant les émissions en fonction du temps pendant le refroidissement des particules après le chauffage au laser [12]. Ces résultats avaient été validés par des observations TEM [14]. De nos jours, cette technique permettant de réaliser un diagnostic in-situ, en temps réel et quasi-non perturbant [9], la LII a été largement utilisée pour la mesure de la fraction volumique et de la taille des particules en suspension dans la flamme, la combustion, le moteur du véhicule et les gaz d'échappement. Cependant, même si la technique LII est largement utilisée aux fins mentionnées, il n'y a que quelques études dans lesquelles cette technique est appliquée pour les diagnostics in-situ de NTCs. L'objectif de cette étude est de montrer la faisabilité de mesures par LII et comparer les résultats obtenus avec des résultats par prélèvement.

## 2 Approche théorique

Le modèle de LII est construit sur la base des lois de conservation de l'énergie et de la masse pendant le chauffage par l'impulsion laser et le refroidissement subséquent d'une nanoparticule sphérique, qui est décrit dans un certain nombre de publications (voir par exemple [6]). Les vitesses de transfert de chaleur et de masse sont modélisées en deux équations différentielles dépendant du temps, l'une est l'équation de conservation d'énergie et la seconde est l'équation de conservation de masse. L'équation de conservation d'énergie et l'équation de conservation de masse pour une particule sphérique individuelle imposée à l'absorption de la lumière s'écrivent

$$\frac{d(m_p c_p T_p)}{dt} = q_{abs} - q_{rad} - q_{cond} - q_{evap} \quad (1)$$

$$\frac{d(m_p)}{dt} = -J_{eval} \quad (2)$$

où  $m_p$  et  $c_p$  sont respectivement la masse et la capacité thermique des NPs;  $T_p$  est la température actuelle des NPs,  $q_{abs}$  est le flux d'énergie laser absorbé par les NPs;  $q_{rad}$  est le flux d'énergie de rayonnement de la surface d'une NP;  $q_{cond}$  est le flux d'énergie pendant le transfert de chaleur par convection et  $q_{evap}$  est le flux d'énergie de la surface de la NP pendant l'évaporation. Dans la seconde équation,  $J_{eval}$  est le taux de perte de masse à la surface de la particule par évaporation. L'énergie des NP absorbée par le chauffage induit par une impulsion laser est transférée par le rayonnement thermique sous forme d'émission d'incandescence, de transfert de chaleur par convection avec les molécules du gaz environnant et d'évaporation à la surface des NPs. Afin de simplifier le modèle, on suppose que les NPs sont de forme sphérique, ce qui n'entraîne pas d'écart significatif dans la description du rayonnement. Certains autres processus de transfert de chaleur, tels que l'oxydation, l'arrangement moléculaire, etc., ont été négligés.

L'absorption du rayonnement électromagnétique par une particule dans la limite de Rayleigh est décrite par l'équation :

$$q_{abs} = E(m) \cdot q(t) \cdot \frac{\pi^2 d_p^3}{\lambda_{laser}} \quad (3)$$

où  $E(m)$  est l'indice de réfraction des particules;  $q(t)$  fait référence au profil laser (un profil temporel gaussien a été utilisé);  $d_p$  décrit le diamètre des particules; et  $\lambda_{laser}$  est la longueur d'onde du laser.

Dans les conditions étudiées, la taille des particules attendue est inférieure à 50 nm et la pression du gaz est inférieure à la pression atmosphérique, le nombre de Knudsen est significativement supérieur à un, ce qui indique que le transfert de chaleur et de masse se fait dans le régime moléculaire libre. Le flux de chaleur de la surface des nanoparticules peut être exprimé par

$$q_{cond} = \alpha_T \pi \frac{d_p^2}{8} \rho_g c_t \frac{\gamma + 1}{\gamma - 1} \left( \frac{T_p}{T_g} - 1 \right) \quad (4)$$

où  $\alpha_T$  est le coefficient d'accommodation thermique (TAC) de l'énergie des molécules de gaz ambiante à la surface d'une nanoparticule;  $c_t$  est la vitesse thermique moyenne des molécules et  $\gamma$  est le rapport des capacités thermiques du gaz.

La loi de Stefan-Boltzmann est utilisée pour calculer la perte de chaleur due au rayonnement thermique à partir de la surface de la particule dans toutes les gammes de spectres.

$$q_{rad} = \pi \cdot d_p^2 \cdot \epsilon \cdot \sigma_{SB} (T_p^4 - T_g^4) \quad (5)$$

où  $\sigma_{SB} = 5.6704 \times 10^{-12} \text{ W / cm}^2/\text{K}^4$  est la constante de Stefan-Boltzmann,  $T_g$  est la température du gaz environnant,  $\epsilon$  est le coefficient d'émission de la nanoparticule et sera supposé valoir 1 dans cette étude pour simplification.

Dans le modèle LII, la perte de chaleur par l'évaporation des NPs devient très importante lorsque le chauffage passe à des températures plus élevées que la température d'évaporation. Le taux de refroidissement par évaporation peut alors être représenté par

$$q_{\text{evap}} = -\frac{\Delta H_v}{W_v} \frac{dm_p}{dt} \quad (6)$$

$$\frac{dm_p}{dt} = -\pi d_p^2 p_v \sqrt{\frac{W_v}{2\pi R T_p}} \quad (7)$$

$$(8)$$

où  $\Delta H_v$  est l'enthalpie moyenne de formation et  $W_v$  est le poids moléculaire moyen des espèces sublimées. La pression de la vapeur sur la surface des particules  $p_v$  est calculée à l'aide de l'équation de Clapeyron-Clausius

$$p_v = p_{\text{ref}} \cdot e^{-\frac{\Delta H_v}{R} \left( \frac{1}{T_p} - \frac{1}{T_{\text{ref}}} \right)} \quad (9)$$

où  $p_{\text{ref}}$  et  $T_{\text{ref}}$  sont la pression et la température sur la courbe d'évaporation. Pour les NP de carbone, la contribution des clusters de carbone  $C_1$ - $C_{10}$  aux pertes de chaleur par évaporation a été analysée [10]. On suppose que toutes les grappes transportées à partir de la surface du NP sont des amas de  $C_3$  ( $W_v = 36 \text{ g/mol}$ ), puisque la contribution des amas  $C_3$  au flux de la substance emportée est dominante par rapport à la contribution du reste. La valeur d'enthalpie d'évaporation dans ce modèle est prise comme étant  $\Delta H_v = 7,78 \times 10^5 \text{ J/mol}$ . Afin de déterminer la valeur de la vapeur de carbone sur la surface des nanoparticules de carbone, des données sur le graphite à  $p_{\text{ref}} = 1 \text{ atm}$  et  $T_{\text{ref}} = 3915 \text{ K}$  sont utilisées dans la relation de Clapeyron-Clausius. Pour les particules de fer, en simulant l'échange thermique des particules de fer avec l'environnement gazeux ambiant, on suppose dans ce modèle que les atomes de fer sont évacués de la surface au cours de l'évaporation. Afin de déterminer la pression sur la surface des nanoparticules, les données thermodynamiques du fer solide sont utilisées,  $p_{\text{ref}} = 3337 \text{ Pa}$ ,  $T_{\text{ref}} = 2500 \text{ K}$  et  $\Delta H_v = 3.76 \times 10^5 \text{ J/mol}$ .

Une pyrométrie à deux couleurs a été appliquée pour déterminer la température maximale de chauffage des nanoparticules par l'impulsion laser. Sous l'hypothèse que la densité de rayonnement est régie par la loi de Planck avec des valeurs d'émissivité connues des nanoparticules aux longueurs d'onde choisies, la valeur exacte de la température maximale des nanoparticules peut être déterminée. L'expression suivante est utilisée pour déterminer le coefficient d'émission des nanoparticules dans la limite de Rayleigh

$$\epsilon(\lambda) = \frac{4\pi d_p E(m)}{\lambda} \quad (10)$$

Pour simplifier, nous supposons que la distribution d'énergie le long du diamètre du faisceau laser est homogène, toutes les particules atteignent la même température. Ensuite, le signal d'incandescence détecté à la longueur d'onde  $\lambda$  est déterminé par la relation

$$S = K \cdot \frac{\pi^2 d_p^2 h c^2 \epsilon(\lambda)}{2\lambda^5} \left( e^{\frac{h c}{\lambda k_B T_p}} - 1 \right) \quad (11)$$

où  $h$  est la constante de Planck;  $c$  est la vitesse de la lumière dans le vide;  $k_B$  est la constante de Boltzmann;  $K$  est la constante d'étalonnage caractérisant les paramètres du système d'enregistrement. Par application de l'équation 11 au rapport des intensités de rayonnement maximales mesurées à deux longueurs d'onde différentes  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$ , il est possible d'obtenir la relation permettant de mesurer la température maximale de chauffage des nanoparticules:

$$T_p^0 = \frac{h c}{k_B \ln \left( \frac{S_1 K_2 \epsilon(\lambda_2) \cdot \lambda_1^5}{S_2 K_1 \epsilon(\lambda_1) \cdot \lambda_2^5} \right)} \quad (12)$$

où  $S_1$  et  $S_2$  sont les signaux LII,  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$  sont les deux longueurs d'onde de détection sélectionnées (dans cette étude 492 nm et 694 nm),  $\epsilon(\lambda_1)$  et  $\epsilon(\lambda_2)$  sont les coefficients d'émission. Pour les petites particules

dans la limite de Rayleigh, le rapport des émissivités de nanoparticules peut être approché par

$$\frac{\epsilon(\lambda_1)}{\epsilon(\lambda_2)} = \frac{\lambda_2}{\lambda_1} \quad (13)$$

$K_1$  et  $K_2$  sont les constantes d'étalonnage du système de collection optique pour chacune des deux longueurs d'onde, qui peuvent être déterminées expérimentalement en utilisant le rayonnement d'un corps dont la température est connue.

La température des particules en fonction du temps de refroidissement peut être calculée en résolvant le système d'équation différentielle 1 et 2, avec la température de chauffe  $T_p^0$  comme valeur initiale. Un algorithme de type Runge-Kutta du quatrième ordre a été implémenté à cette fin. L'intensité de l'incandescence sur la longueur d'onde détectée à partir d'une seule particule sphérique à température connue est déterminée par une expression basée sur la loi de Planck.

$$S_d(t) = C \left[ \frac{d_p^3(t)}{\exp\left(\frac{\chi T_g}{T_p(t)}\right) - 1} - \frac{d_{p0}^3}{\exp(\chi) - 1} \right] \quad (14)$$

où  $\chi = \frac{hc}{\lambda k_B T_g}$  et  $d_{p0}$  la taille initiale des NPs avant évaporation. L'équation 14 est pertinente pour un ensemble de particules de  $d_{p0}$  uniformes. Il est néanmoins reconnu que les nanoparticules issues des processus de synthèse obéissent à une certaine distribution de taille. Dans la suite de cette étude, une distribution en taille de type log-normale pour les particules est supposée, qui est plus souvent satisfaite pour les descriptions de processus statistiques. L'expression pour la fonction log-normale est décrite par

$$d_f = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \ln \sigma_g} \exp \left[ -\frac{(\ln d_p - \ln CMD)^2}{2(\ln(\sigma_g))^2} \right] dd_p \quad (15)$$

où  $CMD$  est le diamètre médian de comptage des particules,  $\sigma_g$  est la déviation à la taille moyenne. Ainsi, le signal d'un ensemble de NPs avec une distribution de taille obéissant à l'équation 15 est donné par

$$S(t) = \int_{d_1}^{d_2} S_d(t) df \quad (16)$$

Enfin, les signaux de LII mesurés ont été évalués en termes de taille des NPs, en ajustant les signaux LII calculées aux profils expérimentaux sous variation de CMD par une méthode des moindres carrés. L'écart-type géométrique  $\sigma_g$  a été obtenu par approximation des histogrammes de distribution de NPs mesurés par TEM en utilisant une approximation de type log-normale.

## 3 Dispositif expérimental

### 3.1 CVD et collecte des NPs

Le schéma du système CVD a été décrit dans nos études précédentes (voir [4] par exemple). Un réacteur en acier inoxydable (120 cm de longueur et 45 mm de diamètre) avec des tubes ouverts (15 cm de longueur et 6,3 mm de diamètre) installés au centre du réacteur a été conçu (voir figure 1) pour permettre le prélèvement des NPs. Le four est chauffé par résistance électrique (CARBOLITE) à haute température (de 650 à 850°C) sous atmosphère d'argon / hydrogène. Après 20 minutes, la solution contenant les précurseurs consistant en une de source de carbone (ie orthoxylène, Alfa Aesar 98,5) dissous dans du ferrocène (forme 0,01 g/ml à 0,1 g/ml) injectée à 0,2 ml/min sous forme de pulvérisation. De l'acétylène est également injecté dans le système à un débit de 0,02 l/min pour accélérer la synthèse des NTC. Ici, l'injection de xylène liquide et des gaz est contrôlée par un système de seringue équipé d'un débitmètre liquide (Razel Science, R99-E), et par des débitmètres massiques numériques (Bronkhorst), respectivement. Le débit total de gaz a été maintenu à 1 l/min pendant tout le processus.

Le système global de mesure du signal LII est représenté dans la figure 2. L'émission fondamentale à 1064 nm d'un laser Nd: YAG pulsé à 2 Hz (Excel, Surelite II-10) avec une durée d'impulsion de 7 ns et un diamètre de faisceau d'environ 7 mm est utilisé comme source de chauffage des NPs. L'énergie du laser a été mesurée par un énergie-mètre (GENTEC-EO solo2 avec détecteur de puissance UP19K-15S - VM-D0) à différentes valeurs de Q-switch. Des mesures moyennées sur 100 impulsions lumineuses permettent

de calculer l'énergie moyenne du laser en sortie de cavité. Le système de détection optique est composé d'un filtre passe-bas dichroïque de 550 nm, de deux filtres passe-bande (492 et 694 nm) avec chacun une largeur à mi hauteur de 10 nm (optique Edmund) et de deux PMT haute vitesse (Hamamatsu, H10721-20) équipés de leurs amplificateurs (Hamamatsu, C5594-44). Les données sont ensuite acquises sur un oscilloscope numérique 2 GHz (Lecroy, Wavejet 354A).

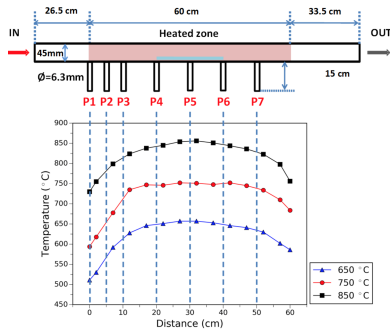


Figure 1: Schéma du réacteur CVD en acier inoxydable avec sept petits tubes à extrémité ouverte à différentes positions marqués P1, P2, P3, P4, P5, P6 et P7 le long du réacteur.

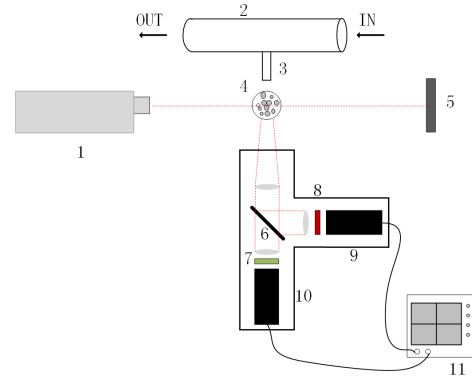


Figure 2: Configuration expérimentale pour les mesures LII. 1. Laser pulsé Nd: YAG (10 Hz, 1064 nm). 2. Réacteur CVD. 3. Petit tube installé dans le réacteur. 4. Zone contenant des NPs (sortie du petit tube). 5. Energie mètre. 6. Filtre passe-bas dichroïque à 550 nm. (7,8). Filtre passe-bande 492 et 694 nm. (9,10) Deux PMT. 11. Oscilloscope.

## 4 Résultats et discussions

Les échantillons de NP ont été recueillis en phase gazeuse au centre du réacteur (position P5) pour une synthèse réalisée à 850°C avec 0,2 ml/min de ferrocène dissous dans du xylène à un débit de 0,05 g/ml sous atmosphère de 0,78 l/min d'argon, 0,2 l/min de H<sub>2</sub> et 0,02 l/min de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>. Les échantillons ont été analysés par microscopie électronique à transmission (TEM; FEI Titan) équipée d'un condenseur à correction d'aberration fonctionnant à 200 kV. Les images TEM typiques des NPs sont représentées dans la figure 3a. Dans les images TEM, on trouve des particules sphériques de tailles comprises entre 5 et 30 nm. Les NPs contiennent typiquement de 3 à 10 couches de graphite et présentent une structure de noyau-coquille avec un noyau de fer et une coquille de carbone. Pour de nombreuses particules, des franges en treillis du matériau du noyau sont visibles, montrant qu'il s'agit en fait de cristaux. L'analyse des motifs de diffraction d'électrons dans la zone sélectionnée (EDP) (figure 3 encart) indique que le noyau de fer est de l' $\alpha$ -Fe (ferrite, BCC,  $a = 0,287$  nm). L'histogramme de la distribution de la taille des particules est présenté sur la figure 3b a été ajusté par une distribution de taille lognormale par la méthode des moindres carrés. Le diamètre médian de comptage obtenu et l'écart-type  $\sigma_g$  dans ce cas sont respectivement de 11,7 nm et 1,3 nm. Dans le présent modèle, l'écart type  $\sigma_g$  sera supposé constant à 1,3 puisque le diamètre moyen des particules évalué n'est que faiblement biaisé par le choix de l'écart-type [13]. De plus, l'analyse élémentaire par spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie a également été réalisée. Le spectre typique des NP est présenté dans la figure 3c. On peut voir que des éléments de fer, de carbone, de cuivre et de silicium sont détectés. L'élément de cuivre résulte de la grille de cuivre utilisée pour le support de piégeage des NPs. L'élément de silicium est probablement lié aux impuretés du tube de quartz pendant l'échantillonnage. Les pics autour de 0,6 et 6,4 keV correspondent à du fer, qui provient du noyau de fer des NPs. La présence de pic de carbone dans tous les échantillons est vraisemblablement liée à la couverture de carbone sur la grille de cuivre ou la couche de graphite autour du noyau de fer. La carte de la distribution spatiale des éléments de fer et de carbone dans l'échantillon est présentée dans la figure 3d-f. On peut constater qu'une forte concentration d'élément de fer, se retrouve au centre des NPs. Cela confirme la structure core-shell des NPs, qui est en bon accord avec

l'image TEM (figure 3a).

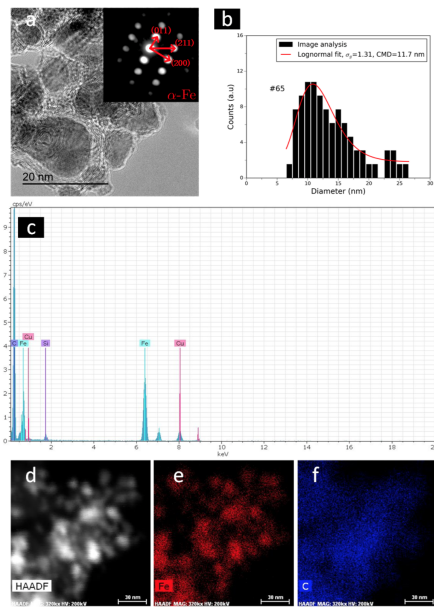


Figure 3: Schéma du réacteur CVD en acier inoxydable avec sept petits tubes à extrémité ouverte à différentes positions marqués P1, P2, P3, P4, P5, P6 et P7 le long du réacteur.

Ainsi, selon les observations ci-dessus, la majorité des NPs formés en phase gazeuse au cours du procédé CVD présente une structure noyau-enveloppe avec un noyau de fer et une enveloppe en carbone. Par conséquent, pour la mise en œuvre du diagnostic LII en particules binaires, la procédure de calcul du signal LII théorique devrait être ajustée par rapport à celle appliquée aux NPs monocomposites. L'étude des propriétés thermophysiques de ce genre de NPs est hors de l'objectif de cette étude préliminaire. Par conséquent, la densité ( $\rho_p = 0,65 \text{ J/gK}$ ) et la capacité thermique ( $c_p = 7700 \text{ kg/m}^3$ ) du fer sont utilisées dans le modèle d'incandescence, dans la mesure où la masse totale des NPs vient essentiellement du noyau de fer.

La température de chauffe des NPs ( $T_p^0$ ), qui est égale à la température des NPs au début du processus de refroidissement, a été mesurée par application d'une pyrométrie à deux couleurs. La température de chauffage en fonction de la fluence du laser est présentée dans la figure 4. Comme on peut le voir, la température de chauffage des particules augmente avec l'augmentation de la fluence du laser. Par la suite, la fluence du laser a été maintenue à environ  $190 \text{ mJ/cm}^2$ . Par conséquent, la température de chauffage des particules mesurée est d'environ  $2950 \text{ K}$ . Elle est inférieure à la température de sublimation du graphite (environ  $3900 \text{ K}$ ) et à la température d'ébullition du fer (environ  $3100 \text{ K}$ ). La contribution de l'évaporation sera donc négligée dans ce modèle. De plus, il a été montré qu'il existait une faible sensibilité de la température initiale sur l'ajustement des modèles des diamètres de particules de suie [1]. Par conséquent, les évaluations ont été effectuées avec une température initiale de  $2950 \text{ K}$  comme paramètre fixe dans le modèle.

L'évolution de la taille moyenne des NPs dans la phase gazeuse en fonction de la durée de CVD a été étudiée par mesure LII à différentes températures  $650$ ,  $750$  et  $850^\circ\text{C}$ . Une première constatation est le fort effet de la température sur la formation de NPs en phase gazeuse. Aucun signal LII n'a pu être détecté à  $650^\circ\text{C}$  sur l'ensemble des positions le long du réacteur (P1-P7). Les signaux LII ont pu être détectés avec à  $750$  et  $850^\circ\text{C}$ . La figure 5 montre l'évolution des tailles moyennes de NPs dans la phase gazeuse au centre du réacteur en fonction de la durée de CVD. Les CMD des NPs sont presque constants dans les 60 minutes de temps de réaction CVD à  $750$  et  $850^\circ\text{C}$ . Cela signifie que le système atteint un état d'équilibre au cours du processus CVD du catalyseur flottant lors de l'injection continue de ferrocène et de sources carbonées.

En outre, les CMD évalués de NPs dans la phase gazeuse par LII à  $750$  et  $850^\circ\text{C}$  sont de  $5,1 \text{ nm}$  et  $12,5 \text{ nm}$  respectivement. L'image TEM correspondante ainsi que la distribution de taille des NPs

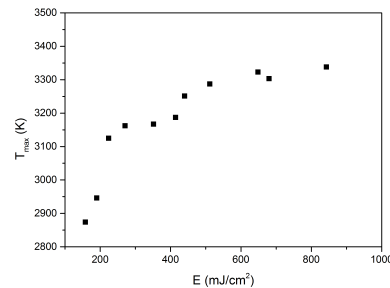


Figure 4: La température de chauffage des particules  $T_p^0$  des particules chauffées par laser obtenues à différentes fluences de laser.

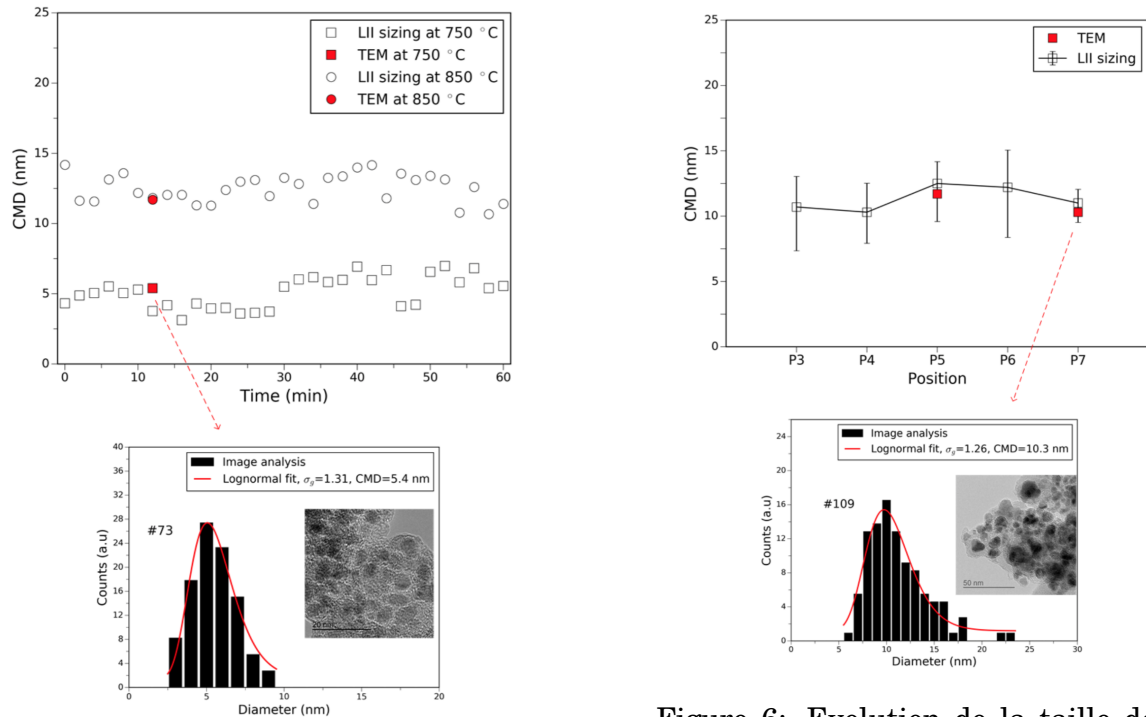


Figure 5: Evolution de la tailles de NPs dans la phase gazeuse au centre du réacteur en fonction de la durée de CVD.

Figure 6: Evolution de la taille des NPs dans la phase gazeuse à différentes positions dans le réacteur CVD pour une synthèse à 850°C.

obtenues à 750° C sont détaillées. Les résultats suggèrent que les CMD évalués par LII sont en très bon accord avec la mesure TEM. Ils indiquent également que le CMD de NPs augmente considérablement avec la température. L'évolution des NPs le long de l'axe du réacteur à 850°C a également été mesurée par LII. Aucun signal n'a pu être détecté en P1. En P2, les signaux LII étaient trop longs pour être correctement analysés afin d'en déterminer la taille des particules. Cela indique que peu de nucléation des NPs a lieu dans la phase gazeuse à ces positions. Par contre, entre P3 et P7, un fort signal LII a pu être enregistré. La figure 6 montre la taille de NPs évaluée aux emplacements entre P3 et P7. L'image TEM correspondante et la distribution de taille des NP obtenues en P7 sont également présentées. On constate que la taille des NPs ne montre pas de variation évidente. Il est important de souligner que la taille de NP détectée dans la phase gazeuse est loin de celle mesurée sur le substrat à 750 et 850°C. Comme ils sont encapsulés par les couches de carbone, ils ne peuvent pas contribuer directement à la croissance des NTC sur le substrat. Ces résultats indiquent que la nucléation de NPs dans la phase gazeuse n'est pas la condition préalable à la croissance des NTCs sur le substrat. Par conséquent, il doit y avoir un autre mécanisme de formation de NPs pour la croissance des NTCs sur le substrat. Selon les résultats et les discussions ci-dessus, il est supposé que les NPs se forment en phase gazeuse par nucléation homogène. Avec l'injection continue de sources de ferrocène et de carbone, les atomes de fer résultent de la décomposition thermique du ferrocène. Une fois que la pression partielle du fer est supérieure à sa pression de vapeur saturée, les NPs de fer se forment par nucléation homogène. Comme la pyrolyse du clivage par liaison directe du carbone hydrocarboné se produit à une température très supérieure à 850 °C, on peut supposer que les atomes de carbone sont générés principalement par décomposition catalytique des hydrocarbures sur la surface des NPs en fer. Ils se dissolvent dans les NPs de fer pendant le processus de nucléation et finalement précipitent à partir de la surface des NPs de fer. Une fois que les nanoparticules de fer sont encapsulées par la couche de carbone, elles cessent de grandir. À haute température, la décomposition rapide du ferrocène se traduira par une pression de vapeur de fer plus élevée. Il peut favoriser la nucléation et la coalescence des NPs dans la phase gazeuse, conduisant finalement à de plus grandes NPs. Puisque les NPs dans la phase gazeuse sont toutes encapsulés par une couche de graphite, ils ne s'attachent pas directement au substrat pour la croissance des NTCs. Le substrat joue un rôle clé dans la promotion de la nucléation des NPs, ce qui



se traduit par un NP de fer beaucoup plus important que dans la phase gazeuse. Par conséquent, les NP formés sur le substrat peuvent être les catalyseurs de la croissance des NTCs dans les conditions étudiées.

## 5 Conclusions

En résumé, une technique de diagnostic in situ LII a été établie pour la mesure des NPs au cours d'une synthèse des NTC par CVD flottante. Une mesure TEM à haute résolution montre que les NPs dans la phase gazeuse présentent une structure noyau-enveloppe avec un noyau de fer et une coque de carbone. Par conséquent, la procédure de calcul du signal LII théorique a été développée pour la mise en œuvre du dimensionnement de LII en NP de fer encapsulé dans du carbone. En utilisant l'approche développée, l'évolution des NPs dans la phase gazeuse le long de l'axe du réacteur a été étudiée à 650, 750 et 850 ° C. La taille évaluée par LII est en bon accord avec la mesure TEM. Selon ces résultats et discussions, il est raisonnable de croire que les NPs se forment en phase gazeuse par nucléation homogène, ils ne se fixent pas directement sur le substrat pour la croissance des NTC. Cette étude suggère que la technique LII est un outil très utile pour tracer l'évolution des NPs pendant le processus CVD flottant.

## References

- [1] B. Bougie, L. Ganippa, A. van Vliet, W. Meerts, N. Dam, and J. ter Meulen. Laser-induced incandescence particle size measurements in a heavy-duty diesel engine. *Combustion and Flame*, 145(3):635–637, 2006.
- [2] A. Dichiaro, S. Harlander, and R. Rogers. Fixed bed adsorption of diquat dibromide from aqueous solution using carbon nanotubes. *RSC Advances*, 5(76):61508–61512, 2015.
- [3] A. Dichiaro, J. Yuan, S. Yao, A. Sylvestre, L. Zimmer, and J. Bai. Effective synergistic effect of al<sub>2</sub>o<sub>3</sub> and sic microparticles on the growth of carbon nanotubes and their application in high dielectric permittivity polymer composites. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(21):7980–7987, 2014.
- [4] D. He, H. Li, and J. Bai. xperimental and numerical investigation of the position-dependent growth of carbon nanotube–alumina microparticle hybrid structures in a horizontal cvd reactor. *Carbon*, 49(15):5359– 5372, 2011.
- [5] V. Jourdain and C. Bichara. Current understanding of the growth of carbon nanotubes in catalytic chemical vapour deposition. *Carbon*, 58:2–39, 2013.
- [6] B. Kock, Tribalet, S. B., and P. C., Roth. Two-color time-resolved lii applied to soot particle sizing in the cylinder of a diesel engine. *Combustion and Flame*, 147(1-2):79–92, 2006.
- [7] W. Li, A. Dichiaro, and J. Bai. Carbon nanotube–graphene nanoplatelet hybrids as high-performance multifunctional reinforcements in epoxy com- posites. *Composites Science and Technology*, 74:221–227, 2013.
- [8] L. A. Melton. Soot diagnostics based on laser heating. *Applied optics*, 23(13):2201–2208, 1984.
- [9] T. Meyer, B. Halls, N. Jiang, M. Slipchenko, S. Roy, and J. Gord. High-speed, three-dimensional tomographic laser-induced incandes- cence imaging of soot volume fraction in turbulent flamescence imaging of soot volume fraction in turbulent flames. *Optics Express*, 24(26):29547–29555, 2016.
- [10] H. Michelsen. Understanding and predicting the temporal response of laser-induced incandescence from carbonaceous particles. *The Journal of Chemical Physics*, 118(15):7012–7045, 2003.
- [11] G. Mittal, V. Dhand, K. Rhee, S. Park, and W. Lee. A review on carbon nanotubes and graphene as fillers in reinforced polymer nanocom- posites. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 21:11–25, 2015.
- [12] P. Roth and A. Filippov. In-situ ultrafine particle sizing by a combination of pulsed laser heatup and particle thermal emission. *Journal of aerosol science*, 27(1):95–104, 1996.
- [13] R. Starke, B. Kock, and P. Roth. Nano-particle sizing by laser-induced-incandescence. *Shock waves*, 12(5):351–360, 2003.
- [14] R. Vander Wal and M. Choi. Pulsed laser heating of soot: morphological changes. *Carbon*, 37(2):231–239, 1999.