

Suivi in-situ de la formation des nanostructures de carbone à partir de « nano-oursins » de Co fonctionnalisés

Kassiogé Dembélé^{1,4}, Simona Moldovan¹, Ovidiu Ersen¹,
Justine Harmel², Katerina Soulantica³, Philippe Serp², Bruno Chaudret³,
Anne-Sophie Gay⁴, Sylvie Maury⁴, Antoine Fecant⁴

¹Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS), 23 rue du Loess, 67034 Strasbourg

²Laboratoire de Chimie de Coordination UPR CNRS 8241, composante ENSIACET, Université de Toulouse
UPS-INP-LCC, 4 allée Emile Monso BP 44362, 31030 Toulouse Cedex 4

³Université de Toulouse; INSA, UPS, LPCNO, CNRS-UMR 5215, 135 avenue de Rangueil, 31077 Toulouse,

⁴IFP Energies nouvelles - Rond Point de l'échangeur de Solaize - BP 3 - 69360 Solaize

dembele@ipcms.unistra.fr; Téléphone : 0388107015; Fax : 0388107248

1. INTRODUCTION

Les possibilités d'analyse offertes par les techniques de microscopie électronique *in-situ* permettent d'observer en temps réel les processus de croissance de systèmes nanostructurés à partir de catalyseurs soit déposés sur un support ou directement sur la grille d'observation. Dans notre cas, nous nous sommes intéressés à la croissance de nanostructures à base de carbone pour lesquelles le cobalt est un catalyseur de choix. Un très grand nombre d'études a été réalisé sur ce sujet en utilisant comme catalyseur des nanoparticules de Co déposées sur un support et une source de carbone introduit dans la chambre de préparation sous forme de gaz se décomposant ensuite sur la surface des particules. Cependant, il est alors très difficile de contrôler les caractéristiques structurales et morphologiques des nanostructures obtenues, en raison de la complexité du processus catalytique qui est à l'origine de la croissance. Dans ce contexte, nous présentons une étude de la formation de nanostructures carbonées tubulaires à partir de structures anisotropes de cobalt couvertes par des ligands organiques utilisés dans le processus de croissance. La force motrice de la création des nanostructures carbonées est issue de la diffusion activée thermiquement du Co dont les morphologies sont métastables et de la transformation du carbone initialement contenu dans les ligands natifs.

2. RESULTATS

2.1 Conditions expérimentales

Les nanostructures de cobalt ont été synthétisées dans un milieu réactionnel contenant un précurseur organométallique de cobalt et deux types de ligands, le hexadécylamine et l'acide laurique [1]. Par cette méthode, deux types de nanostructures de cobalt ont été obtenus. Pour le premier, les germes initiaux précipitent pour former des structures polycristallines et la croissance des « nano-oursins » métalliques est initiée sur ces structures. Le deuxième type concerne des nanostructures plus fines et très allongées (de forme intermédiaire entre des bâtonnets et des pyramides de facteur de forme élevée) dont la croissance s'est réalisée sur des germes individuels de Co. Les études in-situ ont été réalisées sur un microscope JEOL 2100F en utilisant un porte-objet chauffant GATAN. Les structures d'intérêt ont été dispersées sur une membrane en carbone et suivies in-situ pendant un traitement thermique sous vide jusqu'à une température de 700°C.

2.2 Evolution des nanostructures de cobalt avec la température

La structure cristallographique initiale de la phase métallique est de type « fcc » pour le cœur de la structure et « hcp » avec un certain nombre de fautes d'empilement pour les branches. La température à laquelle s'effectue la diffusion des atomes de cobalt situés dans les branches vers le cœur de la structure est d'environ 500°C. Suite à l'apport d'énergie thermique, les ligands sont convertis en carbone qui commence à se graphitiser au-delà de 600°C. La morphologie des nanostructures graphitiques est la réplique parfaite des nanobranches de cobalt initiales. Dans la gamme des températures étudiée, les parois des structures carbonées sont graphitiques, mais présentent une grande densité de défauts, qui sont visibles sur les images haute résolution. Dans certains cas, suite à une fragmentation des branches de cobalt, une partie de la branche reste encapsulée dans la structure graphitique. Ceci est vraisemblablement dû à la présence d'irrégularités morphologiques ou de défauts cristallographiques dans la branche initiale, ce qui limite la diffusion des atomes de cobalt vers le cœur de la structure.

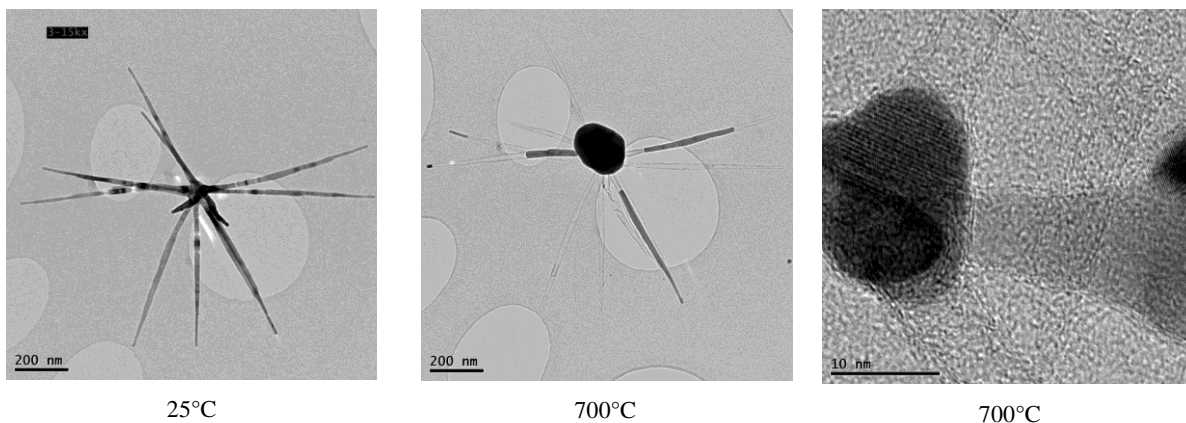


Figure 1. Evolution avec la température d'une structure de cobalt typique, avec la formation des nanostructures tubulaires de carbone après la diffusion des atomes vers le cœur de la structure. En insert, image haute résolution des parties basales des nanostructures de carbone.

Dans le cas des structures de cobalt de type « nano-oursin » synthétisées sur des germes de cobalt, la diffusion du cobalt vers le centre de la structure commence à plus basse température (400°C) par rapport aux nanostructures précédentes. Cette différence peut s'expliquer par le fait que leur diamètre est plus petit, ce qui rend les branches encore moins stables du point de vue énergétique. Plus la proportion d'atomes à la surface des branches par rapport à ceux du centre est importante, plus l'activation thermique de la diffusion des atomes se produit à basse température.

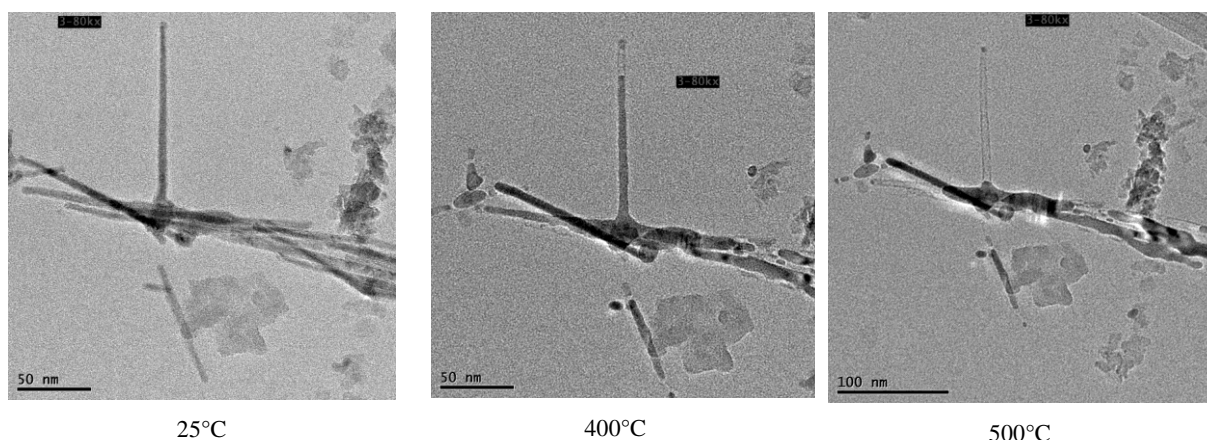


Figure 2. Evolution avec la température d'une branche de cobalt de faible diamètre, avec la formation d'une nanostructure tubulaire de carbone une fois la diffusion des atomes activée thermiquement.

3. CONCLUSION

Les outils de suivi *in-situ* en microscopie électronique à transmission permettent d'observer des processus de nanostructuration et de croissance de nano-objets à l'échelle nanométrique, voire atomique. La croissance de nanostructures carbonées de morphologie tubulaire a été ainsi observée *in-situ* à partir de deux types de nanostructures métastables de cobalt de type « oursin » avec des diamètres différents. L'obtention de structures atypiques proches de celles des nanotubes de carbone mais avec un grand diamètre et un faible nombre de parois peut être ainsi envisagée, en mettant à profit la métastabilité de ces structures et la présence des ligands sur leurs surfaces.

REFERENCES

- [1] Liakakos, N.; Cormary, B.; Li, X.; Lecante, P.; Respaud, M.; Maron, L.; Falqui, A.; Genovese, A.; Vendier, L.; Koïnis, S.; *J. Am. Chem. Soc.* **134**, p. 17922 (2012).