

Synthèse en phase gazeuse de nanoparticules de carbone par plasma hors équilibre

Maryline Moreno

▶ **To cite this version:**

Maryline Moreno. Synthèse en phase gazeuse de nanoparticules de carbone par plasma hors équilibre. Sciences de l'ingénieur [physics]. École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2006. Français. NNT : 2006ENMP1433 . pastel-00002356

HAL Id: pastel-00002356
https://pastel.hal.science/pastel-00002356

Submitted on 4 Jun 2007

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.

MINES PARIS
Collège doctoral

ED n° 432 : « Sciences des Métiers de l'Ingénieur »

N°attribué par la bibliothèque

|__|__|__|__|__|__|__|__|__|__|

T H E S E

pour obtenir le grade de
Docteur de l'Ecole des Mines de Paris
Spécialité "Energétique"

présentée et soutenue publiquement par
Maryline MORENO

le 15 décembre 2006

SYNTHESE EN PHASE GAZEUSE DE NANOPARTICULES DE CARBONE PAR PLASMA HORS EQUILIBRE

Directeur de thèse : Laurent FULCHERI

Jury :

M. Hubert PIQUET ..... Président
M. Jean-Marie BARONNET..... Rapporteur
M. Marc MONTHIOUX ..... Rapporteur
M. Jean-Marie CORMIER .....Examinateur
M. Jean-François HOCHEPIED .....Examinateur
M. Laurent FULCHERI .....Examinateur

REMERCIEMENTS

Cette thèse a été réalisée au Centre Energétique et Procédés (CEP) de l'Ecole des Mines de Paris, sur le site de Sophia-Antipolis. Je remercie très chaleureusement monsieur Didier Mayer, directeur adjoint du centre et responsable de l'établissement de Sophia Antipolis, de m'avoir accueillie dans le centre afin d'y mener mes travaux de thèses.

Je tiens à exprimer ma très vive reconnaissance envers mon directeur de thèse, Laurent Fulcheri, pour ses conseils et encouragements au quotidien et pour la confiance qu'il m'a accordée tout au long de ces trois années de thèse.

Je remercie également Jose Gonzalez-Aguilar, ingénieur de recherche de l'équipe Plasma, pour avoir co-encadré ce travail.

Cette thèse a nécessité un travail important au niveau de la caractérisation par microscopie électronique à transmission des produits synthétisés. Aussi, je remercie vivement celui qui a permis la réalisation de cette étude : Marc Monthioux, Directeur de recherche au CNRS au CEMES. Merci, M. Monthioux, de m'avoir initiée au MET et fait profiter de vos compétences, de votre gentillesse et de votre disponibilité.

D'autres collaborations ont contribué au bon déroulement de cette thèse : Luan Nguyen (CNRS, CRHEA, Sophia-Antipolis) pour la microscopie à balayage, Robert Almairac (LCVN, Montpellier) pour la diffraction des rayons X (et pour ses constants encouragements lors de nos conversations téléphoniques) et Jean-François Hochepied (SCPI-CEP, Paris) pour les mesures BET. Que chacun d'entre eux trouve ici l'expression de ma reconnaissance.

Je remercie vivement les personnes qui ont fait partie de mon Jury. Leurs suggestions et remarques ont contribué à l'amélioration de la version finale de ce mémoire. Je remercie monsieur Hubert Piquet, qui a assuré la tache de Président du Jury, messieurs Jean-Marie Baronnet et Marc Monthioux qui ont assuré la fonction de rapporteurs en apportant une analyse détaillée du manuscrit et enfin messieurs Jean-Marie Cormier et Jean-François Hochepied qui ont accepté d'examiner ce travail.

Je voudrais également remercier tous les membres de l'équipe plasma : les ingénieurs Fred, Thomas et Androus de m'avoir fait partager leurs connaissances et savoir-faire toujours dans la bonne humeur, les doctorants : Damien, Guillaume et Eduardo, et enfin Noël dont l'arrivée en tant que technicien a facilité mon travail au laboratoire.

Je souhaite également remercier Marc Bouyssou et Erick Brotons, techniciens du CEMEF, pour leur aide précieuse lors de mes débuts de thèse pour l'usinage de pièces.

Merci à toute l'équipe permanente du CEP Sophia-Antipolis qui contribue quotidiennement au bon fonctionnement du laboratoire et qui facilite grandement la vie du doctorant. Je pense en particulier pour l'informatique à Alain et Patrick et pour les aspects administratifs à Christine, Roseline, Lyliane et Marie-Jeanne.

Merci aux thésards et stagiaires du CEP avec qui j'ai passé des moments agréables au cours de ces années. Je veux spécialement remercier Yasmine pour son amitié qui m'a été d'un grand soutien tout au long de la thèse.

Enfin, je tiens à remercier de tout mon cœur : mes parents Antonio et Maria, mon frère Antoine, Margaux et Eric pour leur soutien, leur encouragement et leur amour inconditionnel.

A mes Parents,

A Antoine et Margaux,

A Eric.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE **5**

CHAPITRE I –

NANOPARTICULES DE CARBONE, ETAT DE L'ART

I. NOIRS DE CARBONE **13**

I.1. Généralités 13

I.2. Procédés de fabrication des noirs de carbone 15

I.3. Mécanismes de formation des noirs de carbone 27

II. NANOTUBES DE CARBONE **29**

II.1. Généralités 29

II.2. Procédés plasma pour la synthèse en phase gazeuse de nanotubes de carbone 34

II.3. Mécanismes de croissance des nanotubes de carbone dans les procédés à haute température 46

II.4. Corrélations entre les conditions opératoires et les caractéristiques structurales des nanotubes monoparois 53

III. CONCLUSION **62**

IV. REFERENCES **65**

CHAPITRE II –

DESCRIPTION DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL POUR LA SYNTHESE DE NANOPARTICULES DE CARBONE

I. GENERALITES SUR LES PLASMAS **77**

II. DEVELOPPEMENT D'UNE TORCHE PLASMA FONCTIONNANT A HAUTE TENSION ET FAIBLE COURANT COUPLEE A SON ALIMENTATION ELECTRIQUE **82**

II.1. Principe de la torche plasma 82

II.2. Alimentation électrique 87

III. BANC EXPERIMENTAL **104**

III.1. Schémas de principe et conception du dispositif expérimental 104

III.2. Réacteur plasma 109

III.3. Systèmes d'alimentation 109

III.4. Diagnostics 111

IV. CONCLUSION **114**

V. REFERENCES **115**

CHAPITRE III –

RESULTATS EXPERIMENTAUX

I. CARACTERISATION DE LA TORCHE PLASMA SANS INJECTION DE REACTIF **119**

I.1. Caractérisation électrique de la torche plasma 120

I.2. Caractérisation de la conversion par plasma de l'arcal 21 155

II. CARACTERISATION DU PROCEDE LORS DE L'INJECTION D'HYDROCARBURE **160**

II.1. Problématique liée à l'injection d'hydrocarbure 160

II.2. Réaction de craquage de l'éthylène 163

II.3. Réaction de craquage de l'acétylène 176

III. CARACTERISATION DU PROCEDE LORS DE L'INJECTION D'HYDROCARBURE ET DE CATALYSEUR **179**

III.1. Description des conditions opératoires 179

III.2. Influence des paramètres opératoires 182

III.3. Analyse qualitative des gaz de sortie du procédé par chromatographie en phase gazeuse 184

IV. CONCLUSION **186**

V. REFERENCES **187**

CHAPITRE IV –

CARACTERISATIONS DES PRODUITS SYNTHETISES

I. PRINCIPALES TECHNIQUES D'INVESTIGATIONS **191**

I.1. Microscopie Electronique à Balayage, MEB 191
I.2. Diffraction des rayons X 191
I.3. Microscopie Electronique à Transmission, MET 192

II. TEXTURES A TENDANCE CONCENTRIQUE **200**

II.1. Noirs de carbone « classiques » 200
II.2. Noirs de carbone de type noir d'acétylène 205
II.3. Coques de carbone remplies de métal 211

III. TEXTURES DE TYPE « PAPIERS FROISSES » ET « MICROPOREUX » **214**

III.1. Textures de type « Papiers froissés » 214
III.2. Textures de type « microporeuses » 224
III.3. Textures» hétérogènes de type « papiers froissés » et « microporeux » 227

IV. TEXTURES FIBREUSES **229**

IV.1. Nanotubes de carbone 229
IV.2. Nanofibres de carbone 235

V. AUTRES NANOTEXTURES CARBONEES OBTENUES **238**

V.1. Tiges carbonées 238
V.3. Dépôts carbonés 241

VI. ANALYSES BET **244**

VII. CORRELATIONS ENTRE LES CONDITIONS OPERATOIRES ET LES PROPRIETES TEXTURALES DES PRODUITS SYNTHETISES **246**

VII.1. Influence de la nature du gaz plasmagène 246
VII.2. Influence du débit du gaz plasmagène 250
VII.3. Influence de la position d'injection de l'hydrocarbure 254

VIII. CONCLUSION **255**

IX. REFERENCES **258**

CHAPITRE V

CARACTERISATION GLOBALE DU REACTEUR

I. MODELISATION CINETIQUE CHIMIQUE DU REACTEUR 262

I.1. Hypothèses et approches générales 262

I.2. Résultats numériques 264

I.3. Conclusion 268

II. MODELISATION HYDRODYNAMIQUE DU REACTEUR 269

II.1. Hypothèses et approches générales 269

II.2. Résultats numériques 277

III. CONCLUSION 300

IV. REFERENCES 301

CONCLUSION ET PERSPECTIVES 303

ANNEXE : CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE 309

Introduction

Les noirs de carbone

L'utilisation du noir de carbone comme encre ou laque remonte à l'antiquité. C'est la découverte, en 1904, des propriétés de renforcement du noir de carbone qui a lancé sa production en masse. Il s'agit de la première production industrielle d'un produit nanostructuré. Actuellement, la production mondiale de noirs de carbone est de l'ordre de 8 millions de tonnes par an. L'essentiel de la production est exploité dans l'industrie des pneumatiques mais ces nanoparticules de carbone sont aussi présentes dans une large gamme de produits courants tels que les piles et les batteries, les encres liquides, les peintures, les élastomères, les gaines électriques et les canalisations. De nos jours, plus de 95 % de la production mondiale de noirs de carbone est assurée par le procédé *furnace* basé sur la combustion incomplète de résidus pétroliers lourds. Ce procédé présente toutefois plusieurs inconvénients majeurs.

Tout d'abord, il est responsable d'une émission annuelle de plus de 25 millions de tonnes de CO_2, gaz principalement responsable de l'effet de serre d'origine humaine. Face à l'urgence, un grand nombre de nations s'est mobilisé à travers le fameux Protocole de Kyoto. Entré en vigueur en février 2005, il engage les pays industrialisés signataires à réduire leurs émissions de gaz à effet de serre de 5,2 % par rapport à 1990, et ce d'ici 2012.
En plus de ces émissions de CO_2, le procédé émet d'importants rejets d'espèces polluées dans l'atmosphère telles que CO, NO_x, SH_2….
Une autre limite du procédé *furnace* est son faible rendement en matière, de l'ordre de 30 %. Cela s'explique par le fait que la majorité du carbone contenu dans la matière première sert à apporter, par combustion, l'énergie nécessaire au craquage de la fraction restante.
Enfin, ce procédé, optimisé à l'heure actuelle, est limité par sa température de réaction. En effet, celle-ci dépend de la nature de l'hydrocarbure et des conditions de combustion, c'est-à-dire du rapport hydrocarbure/air. Ainsi, si l'augmentation de la quantité d'oxygène dans le milieu permet d'augmenter la température de la réaction, elle s'accompagne également d'une diminution du rendement final. En effet, un excès d'oxygène conduit à une réaction de combustion complète de l'hydrocarbure produisant uniquement du CO_2 et de l'eau.

Les nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone ont provoqué un réel engouement dans les laboratoires de recherches en raison d'un large domaine d'applications tels que les matériaux, l'électronique, l'électrochimie, la chimie sans oublier l'énergétique. Les études actuelles indiquent que les structures des nanotubes de carbone sont spécifiques à chaque domaine d' application. Ainsi, il apparaît que l'exploitation des nanotubes, dans les années futures, à l'échelle industrielle n'est envisageable qu'avec le développement d'un procédé de production en masse capable de contrôler parfaitement leur morphologie.

Actuellement, on distingue deux catégories de procédés pour la synthèse de nanotubes : les procédés à haute température et les procédés de décomposition catalytique à moyenne température.
La voie haute température consiste à vaporiser une cible, composée de graphite ou d'un mélange carbone – métal, et à la condenser dans une enceinte où règnent un fort gradient de température et une pression partielle d'un gaz inerte, tel que l'hélium ou l'argon. Les différentes méthodes basées sur ce principe se distinguent par le procédé de vaporisation du mélange carbone–métal mis en œuvre. Il s'agit de l'arc électrique, de l'ablation laser et de la vaporisation induite par un faisceau solaire (solaire à concentration). Jusqu'à ce jour dans le domaine des procédés haute température, seule la technique de l'arc électrique a été utilisée pour la production commerciale. Toutefois, elle présente l'inconvénient de synthétiser des nanotubes de faible pureté. Différentes étapes de purification sont donc nécessaires, ce qui conduit à une importante perte en masse des produits.
La seconde catégorie de procédés est basée sur la décomposition d'un précurseur carboné gazeux à la surface de particules métalliques de taille nanométrique et catalysant la formation de nanotubes carbonés. Ces procédés opèrent à des températures de l'ordre de 600 à 1200 °C et sont majoritairement de type batch.

Les procédés plasma : une solution alternative pour la production de noirs de carbone et de nanotubes de carbone

Les problèmes d'environnement et de pollution, associés à une volonté de produire en masse, ont orienté les recherches vers l'élaboration de nouveaux procédés de fabrication de noirs de carbone et de nanotubes de carbone : les procédés plasma.

Actuellement, les procédés développés sont majoritairement basés sur la technologie des plasmas thermiques. Leur principe repose sur la génération d'un grand volume réactionnel à haute température

afin de vaporiser ou de craquer le précurseur carboné. La réaction de craquage thermique d'hydrocarbures par plasma peut être formulée par la relation suivante :

$$C_nH_m + \text{énergie électrique} \rightarrow n\ C + m/2\ H_2$$

Cette équation-bilan de réaction fait apparaître les avantages liés à l'utilisation d'une telle technologie. Tout d'abord, l'énergie fournie au système est purement électrique. Dans le cas de la production de noirs de carbone, elle remplace la réaction de combustion incomplète d'hydrocarbures en présence d'oxygène, supprimant ainsi l'émission de CO_2 et réduisant les émissions de polluants dans l'atmosphère. Le procédé peut donc être qualifié de « propre» si l'énergie électrique est produite écologiquement.

Le rendement en matière dépendant exclusivement de la quantité d'énergie transmise à l'hydrocarbure, le procédé plasma permet d'atteindre des rendements nettement supérieurs à ceux des procédés conventionnels. Il peut atteindre, a priori, 100 %. Quant au rendement énergétique du procédé, il dépend principalement de la taille du réacteur ; en effet, l'augmentation des dimensions du réacteur conduit à une diminution du rapport surface sur volume et donc à une diminution des pertes thermiques. Les procédés plasma opérant en phase gazeuse sont continus et donc, leur extrapolation à l'échelle industrielle est facilement envisageable en vue d'une production de masse.

Par ailleurs, l'hydrogène issu de la réaction de craquage est un produit pouvant être valorisé. En effet, les besoins croissants en énergie couplés à l'appauvrissement des énergies fossiles et aux exigences environnementales conduisent à chercher de nouvelles sources d'énergie. L'hydrogène est actuellement considéré comme l'un des vecteurs énergétiques les plus prometteurs, notamment pour son application dans le domaine des piles à combustibles. Or, la majorité des procédés industriels produisant de l'hydrogène font appel au reformage d'hydrocarbure et émettent une quantité importante de gaz à effet de serre. C'est pourquoi, la production d'hydrogène par le procédé plasma apparaît comme une solution alternative intéressante.

Enfin, les plasmas permettent d'avoir accès à des températures de réaction élevées, à des densités d'énergie élevées et à des réactions spécifiques, ce qui ouvre la voie à l'élaboration de nouveaux produits de synthèse. La propriété des plasmas thermiques en tant que source de chaleur est telle qu'elle permet l'utilisation de précurseurs carbonés et catalytiques de nature très différente. Par exemple, pour la synthèse de nanotubes de carbone, le précurseur carboné peut être un solide (comme le noir de carbone ou le graphite) ou un hydrocarbure à l'état liquide ou gazeux.

Néanmoins, le caractère « énergivore » des plasmas thermiques a conduit au développement de procédés plasma à plus basse température : les plasmas hors-équilibre thermodynamique ou plasmas froids. Dans ces procédés, le plasma n'intervient pas uniquement comme une source de chaleur, il peut avoir, dans certains cas, une action catalytique.

Certains résultats d'études liées au procédé plasma froid indiquent clairement que cette technologie permet de réaliser de nombreuses réactions chimiques, y compris celles ayant une forte énergie d'activation. En effet, grâce à la présence d'électrons à forte énergie, des molécules très stables comme le méthane sont facilement converties en radicaux actifs, avec une température moyenne des réactifs nettement inférieure à celle rencontrée dans les procédés plasmas thermiques [1].Le plasma froid apparaît donc comme un moyen efficace de générer de nouvelles conditions de synthèse pouvant conduire à la production de nouvelles molécules.

Actuellement, à notre connaissance, un seul procédé plasma froid est décrit dans la littérature pour la production potentielle en phase gazeuse de noirs de carbone [1], [2].Quant à la synthèse de nanotubes de carbone, les procédés plasmas froids répertoriés sont majoritairement couplés aux techniques de CVD, *Chemical Vapor Deposition* , et n'opèrent pas en phase gazeuse. Il s'agit des PECVD, *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*. Le plasma est alors utilisé comme agent catalytique et permet de réaliser la synthèse de nanotubes à des températures inférieures à 500 °C. Ces techniques de synthèse sont surtout utilisées dans les domaines de l'électronique où la croissance des nanotubes s'effectue sur des supports sensibles à la chaleur.

Objectifs de la thèse

Cette thèse s'inscrit dans le cadre d'un axe de recherches permanent au sein du Centre d'Energétique et Procédés : la conversion d'hydrocarbure par plasma. Elle assure la continuité des recherches soutenues par des partenaires industriels et amorcées par la synthèse des noirs de carbone dans le cadre des thèses de Fabry F. , Ravary B. et Dème I. Jusqu'alors, l'ensemble des recherches portait sur l'étude d'un procédé plasma thermique triphasé [3], [4], [5], [6], [7].
Les principaux objectifs de la thèse sont de :

- développer un procédé plasma froid original basé sur l'établissement de décharges non thermiques évoluant à haute tension et faible courant,
- évaluer le procédé développé pour la synthèse en phase gazeuse de nanoparticules de carbone,
- répertorier les différentes familles de nanoparticules obtenues,
- établir une corrélation entre les conditions opératoires du procédé et les caractéristiques structurales des produits synthétisés.

Enfin, la thèse a également pour objectif d'acquérir une meilleure compréhension générales des phénomènes liés à l'utilisation des plasmas froids, et plus particulièrement, dans le cadre de la synthèse de nanoparticules de carbone.

Organisation du manuscrit de thèse

La thèse se compose de cinq chapitres.

Le premier chapitre, consacré à l'étude bibliographique, présente les principaux procédés développés, (conventionnels et plasma), ainsi que les conditions expérimentales favorables à la synthèse en phase gazeuse de noirs de carbone et de nanotubes de carbone.

Dans le second chapitre, l'ensemble du dispositif expérimental développé au cours de la thèse est décrit. Ce dispositif se compose : de la torche plasma froid, basée sur l'établissement de décharges non thermiques à haute tension et faible courant, et alimentée par deux sources électriques ; du système d'alimentation des gaz ; du dispositif d'introduction du précurseur catalytique ; des systèmes de filtration des produits et de diagnostic (électrique, thermique, chimie analytique).

Le troisième chapitre de la thèse concerne les résultats expérimentaux et se compose de trois parties distinctes. Tout d'abord, la première partie présente la caractérisation électrique de la torche plasma alimentée par deux sources électriques de technologie différente. La seconde partie décrit les résultats des essais réalisés lors de l'injection d'un hydrocarbure gazeux. Enfin, la dernière partie concerne les résultats expérimentaux lors de l'injection du précurseur catalytique.

Le quatrième chapitre est consacré à la caractérisation des produits synthétisés par différentes techniques d'analyses : microscopie à balayage électronique (MEB), microscopie électronique à transmission (MET) en modes imagerie et diffraction, diffraction des rayons X et BET. Une corrélation procédé-produit est également exposée.

Enfin, le dernier chapitre présente une caractérisation du procédé plasma par différentes méthodes de modélisation numérique : une étude de cinétique chimique et une étude de l'écoulement dans le réacteur.

Références

[1] Schmidt-Czalowski K. , Opalinska T. , Sentek J. , Krawczyk K. , Ruszniak J. , Zielinski T. , Radomyska K. , Methane conversion into C_2 hydrocarbons and carbon black in dielectric-barrier and gliding discharges, J. Adv. Oxid. Technol. , 2004, 7 (1), 39-50.

[2] Zielinski T. , Kijenski J. , Plasma carbon black – the new active additive for plastics, Composites : Part A 36, 2005, 467-471.

[3] Ravary B. , Modélisation thermique et hydrodynamique d'un réacteur plasma triphasé. Contribution à la mise au point d'un procédé industriel pour la fabrication de noir de carbone, Thèse en Energétique, Ecole des Mines de Paris, décembre 1998.

[4] Dème I. , Contribution à la modélisation de l'écoulement dans un réacteur plasma pour la fabrication de noirs de carbone, Influence du rayonnement des particules de carbone, Thèse en Energétique, Ecole des Mines de Paris, juin 2002.

[5] Fabry F. , Etude d'un procédé plasma pour la synthèse de noir de carbone structurés par pyrolyse d'hydrocarbure à haute température et caractérisation des produits, Thèse en science de l'ingénieur, université de Perpignan, juillet 1999.

[6] Gruenberber T. , Gonzalez - Aguilar J., Okuno H. , Fabry F. , Grivei E. , Probst N. , Flamant G. , Charlier J.-C. , Fulcheri L. , Tailor-made carbon nanomaterials for bulk applications via high-intensity arc plasma, Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures, 2005, 13 (S1), 1-9.

[7] Okuno H. , Grivei E. , Fabry F. , Gruenberger T. M. , Gonzalez-Aguilar J. , Palnichenko A. , Fulcheri F. , Probst N. , Charlier J.-C. , Synthesis of carbon nanotubes and nano-necklaces by thermal plasma process, Carbon, 2004, 42 (12-13), 2543-2549.

Sommaire du chapitre I

I. NOIRS DE CARBONE 13

I.1. Généralités 13

I.2. Procédés de fabrication des noirs de carbone 15

I.2.1. Procédés conventionnels 15

I.2.2. Procédés plasma 17

I.2.2.1. Procédés plasma thermique 18

a. Technologie triphasée développée au CEP, Sophia-Antipolis 18

b. Autres technologies de type plasma thermique 21

I.2.2.2. Procédés plasma hors-équilibre thermodynamique 25

a. Torche plasma de décharge non thermique 25

b. Procédé plasma à arcs glissants 25

I.3. Mécanismes de formation du noir de carbone 27

II. NANOTUBES DE CARBONE 29

II.1. Généralités 29

II.1.1. Description des nanotubes 29

II.1.1.1. Nanotubes monoparois 29

II.1.1.2. Nanotubes multifeuillets 31

II.1.2. Propriétés des nanotubes 32

II.1.3. Synthèses de nanotubes 33

II.2. Procédés plasma pour la synthèse en phase gazeuse des nanotubes de carbone 34

II.2.1. Méthode de l'arc électrique 34

II.2.2. Procédés plasma thermique 37

II.2.2.1. Technologie triphasée, CEP, Sophia-Antipolis 38

II.2.2.2. Procédés de type torche plasma thermique 39

a. Torches plasmas thermiques à décharge d'arc 39

b. Torches plasmas thermiques à micro-ondes 41

c. Torches plasmas thermiques à radio-fréquences 42

d. Torches plasmas thermiques d'induction 42

II.2.2.3. Conclusion 43

II.2.3. Procédés plasma non thermique 43

II.3. Mécanismes de croissance des nanotubes de carbone dans les procédés à haute température 46

II.3.1. Mécanismes sans catalyseur 46
II.3.2. Mécanisme avec catalyseur sous forme d'agrégats 47
II.3.3. Mécanisme avec catalyseur sous forme de particules nanométriques 48
II.3.3.1. Modèle de Saito 48
II.3.3.2. Modèle VLS de Kataura 49
II.3.3.3. Modèle VLS de Loiseau 49
II.3.3.4. Modèle SLS (Solide - Liquide - Solide) de Gorbunov 51
II.3.3.5. Modèle de Kanzow 52

II.4. Corrélations entre les paramètres opératoires et les caractéristiques structurales des nanotubes monoparois 53
II.4.1. Les paramètres chimiques 53
II.4.1.1. Catalyseur 53
a. Nature du catalyseur 53
b. Concentration du catalyseur 54
c. Mélange de catalyseur 55
d. Taille de la particule de catalyseur 56
II.4.1.2. Gaz porteur 56
a. Nature du gaz porteur 56
b. Pression et masse moléculaire du gaz 57
c. Concentration de carbone/métal dans le gaz 57
II.4.1.3. Présence d'impuretés 58
a. Présence d'azote, d'hydrogène et d'oxygène 58
b. Présence de phosphore et soufre 59
II.4.2. Paramètres physiques 59
II.4.2.1. Température 59
II.4.2.2. Temps de séjour 60
II.4.2.3. Autres temps caractéristiques 60

III. CONCLUSION 62

IV. RÉFÉRENCES 65

Cette étude bibliographique porte essentiellement sur deux familles de nanoparticules carbonées : **les noirs de carbone et les nanotubes de carbone**. Les deux objectifs de cette étude sont de déterminer les principaux procédés (conventionnels et plasma), ainsi que les conditions expérimentales (physique, chimique et thermodynamique) favorables à la synthèse en phase gazeuse de telles nanoparticules.

I. Noirs de carbone

I.1. Généralités

L'appellation générique « noir de carbone » désigne un large éventail de produits carbonés issus de différents procédés tels que le procédé *furnace* (au four), le procédé *channel* (de contact), le procédé *lampblack* (noir de fumée), le procédé noir d'acétylène, le procédé *thermal* ou encore le procédé plasma [1]. Quel que soit le procédé de fabrication, les noirs de carbone appartiennent à la classe des **carbones aromatiques turbostratiques**, caractérisés par des températures de formation comprises entre 700 et 2500 °C. Leur structure n'est pas à proprement parler cristalline (structure tridimensionnelle ou 3D) mais les couches aromatiques qui les composent sont des **graphènes (structure 2D) empilés parallèlement avec un désordre par rotation** qui est à l'origine du terme **turbostratique** (figure I.1).
Par un traitement thermique ultérieur prolongé jusqu'à 3000 °C, certains de ces carbones s'ordonnent progressivement pour tendre vers la structure 3D du graphite (carbones graphitables). D'autres au contraire conservent une structure 2D (carbones non graphitables)

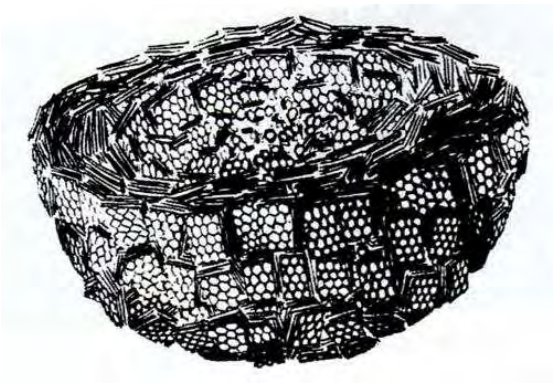


Figure I. 1 : Modèle représentant la structure en coupe d'une particule de noir de carbone composée de microcristallites [2].

Le noir de carbone est du carbone finement divisé. On distingue plusieurs niveaux de structures (figure I.2). Le premier niveau est constitué de particules élémentaires qui se présentent généralement sous des formes presque sphériques. Leurs diamètres varient entre quelques dizaines et quelques centaines

de nanomètres. Ces particules sont regroupées en structures secondaires ou agrégats, eux-mêmes regroupés en agglomérats. Alors que les deux premiers niveaux de structures (particules et agrégats) mettent en jeu des liaisons fortes de type covalente, l'organisation en agglomérats résulte de liaisons de type Van Der Waals. Les noirs de carbone ne sont pas exclusivement constitués de carbone pur, ils contiennent aussi d'autres éléments comme le soufre, l'oxygène, l'hydrogène ou l'azote. La quantité de ces éléments dépend des procédés de fabrication et de la nature de la matière première.

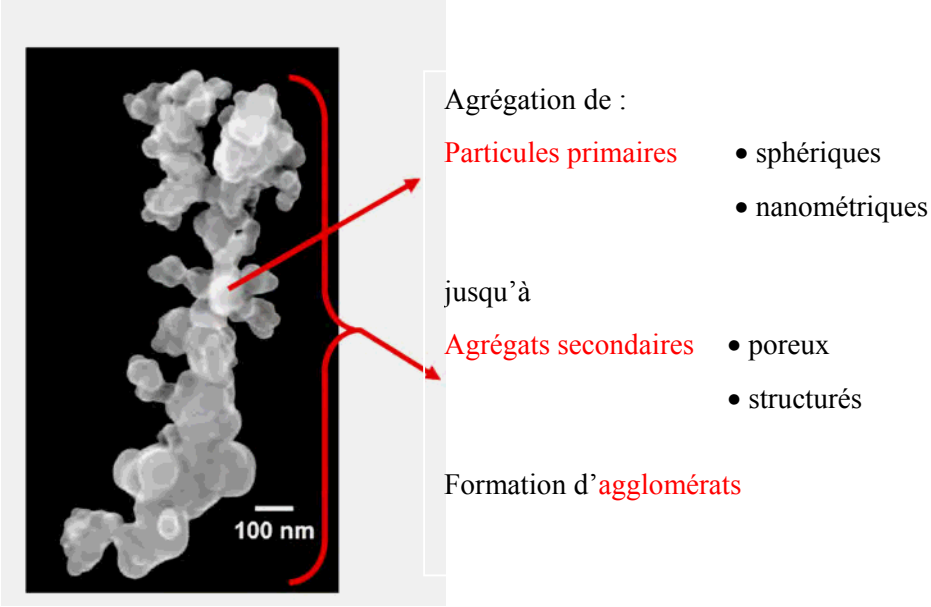


Figure I. 2 : Microstructure du noir de carbone [3].

- **Applications du noir de carbone**

En 2005, la production annuelle de noirs de carbone est estimée à environ 8 millions de tonnes. Près de 90 % de la production mondiale de noir de carbone est utilisée dans l'industrie des pneumatiques. En effet, utilisé en apport aux élastomères, il permet une augmentation de la résistance à la rupture et des caractéristiques de résistance à l'usure. Les caractéristiques principales des noirs de carbone influant sur les propriétés finales des élastomères sont : la taille des particules, la taille et la morphologie des agrégats et leur microstructure. Elles sont liées à la nature de la surface du noir de carbone, son organisation structurale, sa structure poreuse, sa surface spécifique et sa composition chimique.

Le noir de carbone est également utilisé comme charge pour les plastiques et les peintures. Il modifie les propriétés mécaniques, électriques et optiques des matériaux dans lesquels il est dispersé, déterminant ainsi leurs applications finales. Mélangé aux plastiques, le noir de carbone assure les propriétés suivantes : protection aux UV, profondeur du noir, opacité et renforcement.

Le noir de carbone est un pigment pour le toner xérographique. Il assure un rôle de contrôle d'un niveau convenable de charge électrique sur le toner, ce qui est essentiel pour le bon fonctionnement des copieurs électrographiques et des imprimantes.
Enfin, certains types de noirs de carbone étant conducteurs de l'électricité, ils permettent d'apporter une bonne conductivité aux polymères thermoplastiques [1].

I.2. Procédés de fabrication des noirs de carbone

D'un point de vue chimique, les procédés de fabrication des noirs de carbone peuvent être classés en deux catégories :

- Procédés basés sur la combustion incomplète d'hydrocarbures,
- Procédés basés sur la décomposition thermique d'hydrocarbures.

Ces deux catégories diffèrent par la présence ou l'absence d'oxygène dans le milieu. Les procédés basés sur la combustion incomplète, appelée décomposition thermo-oxydante, sont les plus développés. Quantitativement, les procédés basés sur la décomposition thermique d'hydrocarbures en absence d'oxygène, jouent un rôle très limité.

I.2.1. Procédés conventionnels

Les procédés utilisés pour la fabrication de noir de carbone peuvent être classés suivant les critères répertoriés dans le tableau I.1. En dehors du procédé de synthèse du noir d'acétylène, les matières premières utilisées sont majoritairement des huiles lourdes à fort contenu d'huiles aromatiques. Le gaz naturel peut être également utilisé comme matière première.

Processus chimiques		Procédés	Matières premières
Décomposition thermo-oxydante	Système fermé (régime turbulent)	*Furnace*	Huiles aromatiques, gaz naturel
		Lampblack	Huiles aromatiques
	Système ouvert (*diffusion flames*)	*Channel*	Gaz naturel
Décomposition thermique	Procédé discontinu	*Thermal black*	Gaz naturel (huiles)
	Procédé continu	*Acetylene black*	Acétylène

Tableau I. 1 : Classification des différents procédés de fabrication de noir de carbone [1].

Dans le procédé à l'acétylène, le noir de carbone est produit par décomposition thermique en absence d'oxygène. L'acétylène est thermodynamiquement instable. Il se décompose en hydrogène et en carbone au cours d'une réaction très exothermique. Après un bref préchauffage du réacteur par la combustion de l'acétylène, l'arrivée d'air est arrêtée, permettant la formation de noir de carbone. La réaction auto-entretenue continue jusqu'à ce que l'alimentation en acétylène soit arrêtée. Les conditions de réaction, avec une température de l'ordre de 2500 K, et l'hydrocarbure utilisé confèrent au noir d'acétylène des propriétés uniques : une grande pureté et un haut degré d'organisation micro structurale situé entre celui du noir de carbone de type *furnace* et celui du graphite. Dans le domaine des noirs de carbone, les noirs d'acétylène constituent des produits bien spécifiques, à forte valeur ajoutée et réservés à quelques applications très particulières. De par leur caractère conducteur marqué, ils sont principalement utilisés dans les piles électriques salines de type Leclanché. Ils sont employés aussi dans d'autres domaines tels que l'électronique ou encore la câblerie.

Actuellement plus de 95 % des noirs de carbone utilisés dans l'industrie sont issus du procédé *furnace* ou procédé au four, représenté à la figure I.3. Fondé sur la combustion incomplète d'hydrocarbures[1], il fonctionne en continu dans un réacteur fermé avec des vitesses de fluide élevées. Ce procédé présente toutefois plusieurs inconvénients. Tout d'abord, il est responsable de l'émission annuelle de plus de 25 millions de tonnes de CO_2, gaz principalement responsable de l'effet de serre d'origine humaine. En plus de ces émissions de CO_2, le procédé émet d'importants rejets d'espèces polluantes : NO_x, SH_2, CO… Une autre limite du procédé *furnace* est son faible rendement en matière, de l'ordre de 30 %. Cela s'explique par le fait que la majorité du carbone contenu dans la matière première sert à apporter, par combustion, l'énergie nécessaire au craquage de la fraction restante. Enfin, malgré l'optimisation du procédé, il reste limité par sa température de réaction. En effet, celle-ci est fonction de la nature de l'hydrocarbure et des conditions de combustion, soit du rapport hydrocarbure/air.

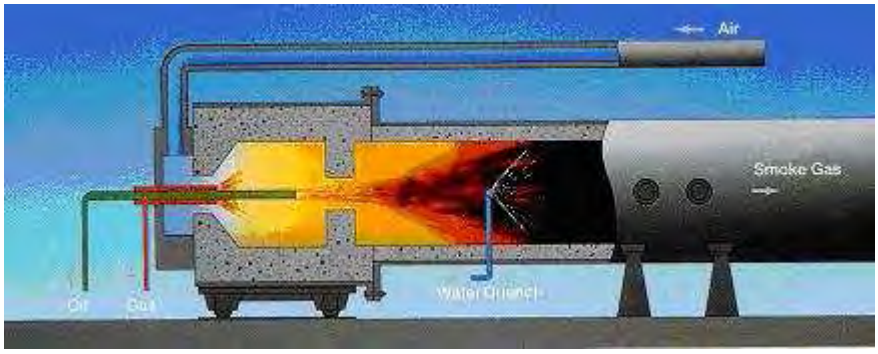


Figure I. 3 : Schéma du procédé *furnace* [1].

[1] La combustion d'un hydrocarbure est incomplète lorsque la réaction s'effectue avec un défaut d'oxygène. Elle produit du CO, du CO_2, l'H_2O et des hydrocarbures imbrûlés. La combustion complète d'un hydrocarbure produit uniquement du CO_2 et du H_2O.

I.2.2. Procédés plasma

Depuis les années 1960, de nombreuses études sont consacrées aux transformations physiques et chimiques dans les plasmas [4]. Ces vingt dernières années, le potentiel des procédés plasma pour la synthèse de nanoparticules carbonées telles que les noirs de carbone, les fullerènes [5], [6] ou les nanotubes a rapidement été mis en exergue dans de nombreuses publications [7]. Pour la production de noir de carbone en particulier, le craquage d'hydrocarbures par plasma apparaît comme une voie prometteuse permettant à la fois de réduire la pollution et d'augmenter les rendements. Les premiers brevets déposés pour la production de noirs de carbone par plasma à l'échelle du laboratoire datent de 1920 et sont basés sur le principe de l'arc électrique [8], [9]. De façon générale, la majorité des publications et des brevets déposés concerne la technologie des plasmas thermiques [10].

Ce concept de synthèse de noir de carbone par plasma a abouti aujourd'hui au développement de deux technologies concurrentes et brevetées. Ces deux principales technologies sont basées sur l'utilisation d'un plasma thermique. Il s'agit, en Norvège, de la technologie «Carbon Black & Hydrogen » développée par Kvaerner [11], [12], [13], [14] et, en France, de la technologie du procédé triphasé développée par l'Ecole des Mines de Paris, le CNRS et le partenaire industriel Timcal [15], [16], [17], [18]. En 1998, Kvaerner a installé au Canada une usine conçue pour produire annuellement 20000 tonnes de noirs de carbone et 50 millions normal mètres cubes d'hydrogène. Le gaz plasmagène utilisé est l'hydrogène recyclé issu du procédé. La consommation d'énergie du CB&H de Kvaerner est théoriquement de 1 kWh/m^3 H_2, mais elle s'avère en réalité plus de deux fois supérieure en raison de la température élevée de la réaction. Le surplus d'énergie peut, jusqu'à un certain point, être recyclé sous forme de vapeur. A notre connaissance, la production débutée en juin 1999 [19], [20], a été arrêtée pour des raisons techniques et économiques. Concernant le procédé triphasé, ce dernier est toujours en cours de développement au CEP, Sophia-antipolis, en collaboration avec le partenaire industriel Timcal.

Les plasmas thermiques sont très « énergivores » et sont caractérisés par des températures minimales d'environ 6000 K[2]. Or, les réactions de synthèse de noirs de carbone ne nécessitent que des températures de l'ordre de 1500 °C. Ceci explique que les recherches se soient orientées vers des plasmas à plus faible température, soit les plasmas hors-équilibre thermodynamique ou plasmas froids. Dans ces procédés, le plasma n'intervient pas seulement comme source de chaleur, il peut aussi jouer dans certains cas le rôle d'agent catalytique. Les réactions chimiques se déroulant au cours de la synthèse peuvent s'apparenter à des réactions de catalyse en phase homogène.

[2] La température minimale d'obtention d'un plasma thermique dépend de la nature du gaz plasmagène.

Dans une première partie, les différents procédés plasmas thermiques pour la synthèse en phase gazeuse de noirs de carbone sont décrits. Puis, les dernières avancées en matière de procédés plasmas froids sont présentées.

I.2.2.1. Procédés plasma thermique

a. Technologie triphasée développée au CEP, Sophia-Antipolis

Le réacteur plasma , initialement installé à l'IMP-CNRS à Odeillo et transporté à Sophia-Antipolis en 2000, résulte de l'évolution d'un réacteur triphasé développé par Bonnet [21], [22], [23] [24], [25], [26], [27], [28], [29], [30], [31], [32], [33], [34]. D'un réacteur à parois froides à électrodes métalliques, la technologie a évolué vers un réacteur partiellement isolé thermiquement à parois en graphite et électrodes en graphite. Le pilote est essentiellement composé des parties suivantes (figure I.4) :

- une tête triphasée constituée de trois électrodes en graphite alimentée par une source électrique à courant alternatif de 250 kW.
- une chambre réactionnelle isolée thermiquement d'environ deux mètres de haut et correspondant aux zones réactionnelles 1 et 2 à la figure I.4.
- un filtre de queue permettant la séparation entre le carbone et les gaz et la récupération des produits.

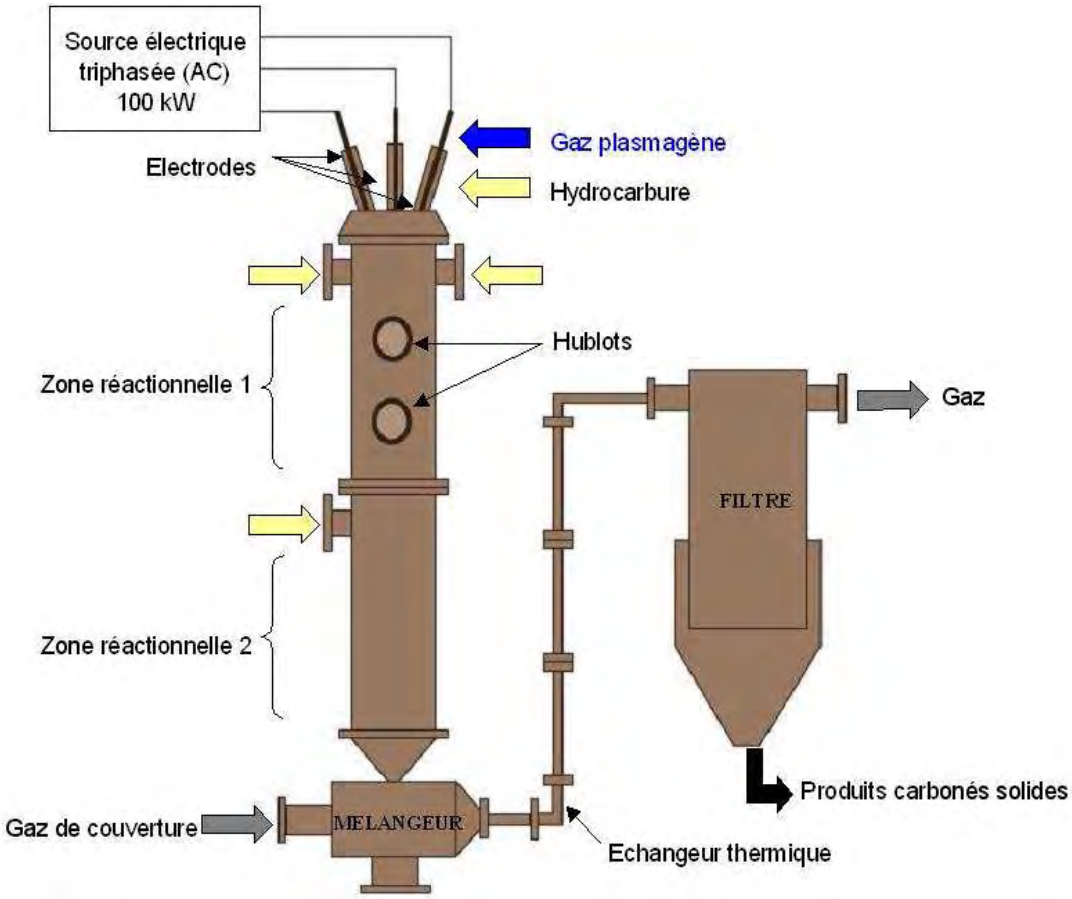


Figure I. 4 : Schéma du réacteur triphasé pour la synthèse de noir de carbone [35].

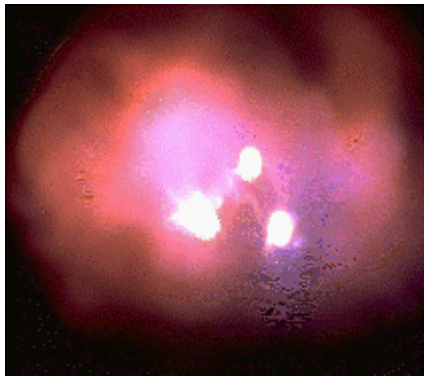


Figure I. 5 : Vue de la zone d'arc en fonctionnement [35].

Le principe de fonctionnement est le suivant. Tout d'abord, un gaz plasmagène neutre ou réducteur est introduit dans la partie haute du réacteur. Il peut s'agir d'azote, d'argon, d'hélium, de monoxyde de carbone, d'hydrogène ou bien d'un mélange de ces gaz. Les débits moyens sont de l'ordre de quelques normaux mètres cubes par heure. Un arc électrique est initié dans le réacteur par le contact des trois électrodes en graphite. Une fois l'arc électrique amorcé, les électrodes sont écartées. Chaque électrode est alimentée par l'une des phases d'un générateur de courant alternatif. Elles jouent successivement le

rôle d'anode et de cathode et constituent les points d'accrochage des arcs. Le plasma ainsi généré est constitué d'arcs électriques libres qui tournent avec la fréquence du courant (figure I.5) [36]. Avant chaque expérimentation, une étape de préchauffage d'une durée d'environ une heure est effectuée. Elle a pour but d'atteindre un équilibre thermique, d'obtenir une atmosphère homogène et de garantir l'absence d'oxygène dans le système. Ensuite, l'hydrocarbure est introduit au voisinage de la zone plasma. Plusieurs points d'injections sont possibles (axialement par le haut du réacteur ou radialement à différentes positions axiales), ce qui apporte une grande flexibilité au procédé (figure I.4). L'injection d'hydrocarbure initie la réaction de décomposition thermique. Il y a alors formation de noir de carbone et d'hydrogène. Les produits de la réaction sont ensuite entraînés dans un mélangeur où ils sont rapidement refroidis par injection d'un fort débit d'azote. Le mélange ainsi « inerté » atteint ensuite un système refroidi par circulation d'eau où il est amené à une température inférieure à 60 °C. Enfin, au niveau du dispositif de filtration, les gaz produits et les particules de noir de carbone sont séparés.

Industriellement, il est prévu que le gaz plasmagène utilisé soit l'hydrogène, sous-produit de la réaction de craquage. Toutefois, les essais sur le réacteur pilote n'ont pu être réalisés avec de l'hydrogène pur ; en effet, jusqu'à ce jour, la source électrique n'a pas permis d'obtenir un régime de fonctionnement stable.

La technologie triphasée développée précédemment a subi de nombreuses modifications en vue de la synthèse d'autres produits tels que les fullerènes ou les nanotubes de carbone. Ces modifications technologiques sont présentées dans la partie II.2.2.

b. Autres technologies de type plasma thermique

Dans cette partie, les technologies plasma thermique décrites sont développées uniquement à l'échelle du laboratoire. Il s'agit des technologies de type plasmatron et hybride.

- **Torche plasma thermique**

Fincke et al. [37] utilisent une torche plasma pour réaliser le craquage thermique du méthane en présence d'argon et d'hydrogène, produit secondaire de la réaction. Le méthane est choisi comme source de carbone car son coût est inférieur à celui de l'acétylène et de l'éthylène. A l'origine, le procédé était conçu pour la conversion de méthane en acétylène. Pour la production de noir de carbone, le temps de séjour des espèces dans le réacteur est prolongé. Pour cela, la longueur de la zone de post-décharge est augmentée de 130 mm à 600 mm. Le schéma de la torche plasma est représenté à la figure I.6. La cathode se présente comme l'électrode centrale. L'anode est une électrode de géométrie interne particulière avec la présence d'un convergent-divergent. Lorsque le gaz traverse la zone convergente, sa vitesse augmente. Sa vitesse maximale en sortie atteint la vitesse du son. La zone divergente permet de diminuer la vitesse du gaz. Ainsi, en sortie de tuyère, il y a un fort gradient thermique et une brusque diminution de la température. Ce type de géométrie permet d'augmenter la trempe subie par les produits synthétisés. L'objectif des travaux de Fincke et al. est de maximiser le rendement en noir de carbone et hydrogène tout en minimisant la consommation d'énergie et la formation d'espèces gazeuses autres que l'hydrogène. Le rendement en carbone, défini comme le rapport entre la masse de carbone obtenu et la masse de carbone présent dans le débit initial de l'hydrocarbure injecté, est de 30 %. Le carbone restant est contenu dans les composés gazeux produits tels que l'acétylène, le benzène et l'éthylène.

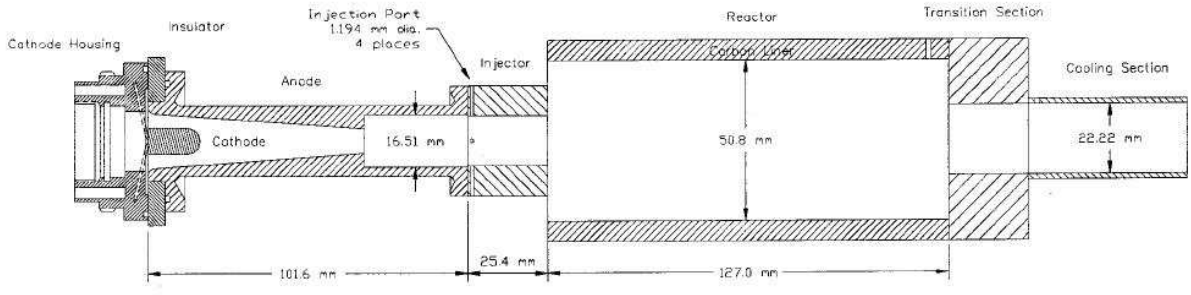


Figure I. 6 : Schéma de la torche plasma, de l'injecteur et du réacteur utilisé par Fincke et al. L'écoulement du gaz s'effectue de la gauche vers la droite [37].

Chen et al. utilisent également cette technologie de torche plasma à arc DC avec pour gaz plasmagène un mélange argon – hydrogène. Le procédé fonctionne à pression atmosphérique, les températures moyennes varient de 1500 à 4000 K. Les hydrocarbures légers subissent une réaction d'hydropyrolyse flash complexe. L'acétylène est le produit majoritaire tandis que le noir de carbone n'est qu'un sous-produit [38].

Les procédés plasma micro-ondes sont également étudiés en vu de la production de noir de carbone et d'hydrogène à partir du méthane. Ces réacteurs ont pour caractéristique des températures électroniques supérieures à celles des plasmas de décharge (5 à 15 eV pour les réacteurs micro-ondes et 1 à 2 eV pour les décharges). Ils étaient généralement utilisés à des pressions de l'ordre de 10^{-6} à 10^{-3} torr ; ce n'est que depuis peu que des réacteurs à pression atmosphérique sont étudiés. Les atouts des plasmas micro-ondes sont le contrôle de la puissance injectée et le caractère homogène du plasma engendré. Toutefois, ces procédés restent très complexes et peu flexibles ; en effet, une adaptation très pointue est nécessaire entre la géométrie, les paramètres du milieu et la fréquence de la source.

Cho et al. développent un procédé basé sur l'utilisation d'un plasma micro-onde de 2.45 GHz (figure I.7) [39]. A l'intérieur du réacteur, un système catalytique de type nid d'abeille composé de platine ou de palladium peut être introduit. Il s'agit d'un réacteur micro-ondes non résonnant qui traite un gaz en écoulement continu. Les micro-ondes produites par la source sont concentrées et acheminées par un guide d'onde au niveau de la zone où circule le gaz à traiter. Les conditions standards de réaction sont : une pression comprise entre 100 à 300 torr, une puissance injectée de 1 à 5 kW et un débit de gaz entre 0.5 et 10 l/min. Le gaz plasmagène est l'hydrogène et la source de carbone provient du gaz naturel. Leurs travaux indiquent que plus la puissance électrique injectée est grande, plus la conversion du méthane en noir de carbone et en hydrogène augmente. En revanche, l'augmentation du débit de méthane conduit à la diminution du rendement en noir de carbone. Les rendements en carbone et en hydrogène sont respectivement de 60 et de 82 %.

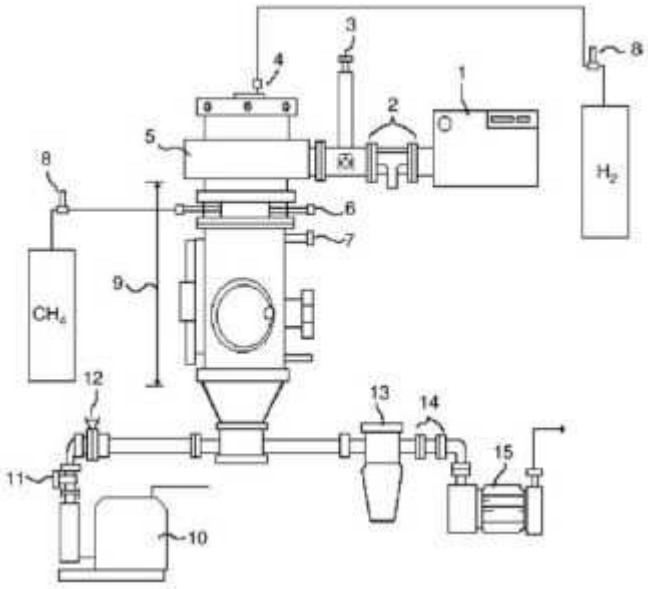


Figure I. 7 : Schéma du procédé basé sur l'utilisation d'un plasma micro-onde développé par Cho et al. 1 : magnétron, 2 : guide d'onde, 3 : E-H tuner, 4 : tube quartz, 6 : jet inlet nozzle, 7 : entrée ligne de refroidissement, 8 : débitmètre massique, 9 : réacteur plasma micro-ondes, 10 : pompe à vide, 11,12 : soupape de contrôle du vide, 13 : cyclone, 14 : filtre, 15 : pompe diaphragme mécanique [39].

- **Technologie plasma hybride**

Kim K. S. et al. ont développé un procédé plasma thermique hybride couplant une torche DC à une torche radio-fréquence RF (figures I.8 et I.9) [40]. Le principe et l'intérêt du procédé sont les suivants. Un jet plasma de grande vitesse est éjecté de la torche DC. Il s'élargit fortement à l'intérieur d'une torche radio-fréquence à induction alimentée par une source RF supplémentaire émise par des bobines à induction. Contrairement à une unique torche plasma de type DC ou RF, le procédé hydride possède les avantages suivants : un volume plasma plus important, un jet de flamme plasma plus stable, un temps de réaction plus important, pas de re-circulation ou de turbulence au niveau du flux thermique, une facilité d'ignition de la torche et une grande flexibilité au niveau du contrôle des paramètres opératoires. La température de réaction et le temps de séjour sont deux paramètres clefs. Ils déterminent le rendement et les caractéristiques, telles que la morphologie de surface, des produits synthétisés. Les travaux de Fulcheri et al. [41], [42] basés sur la corrélation des caractéristiques structurales des produits et les conditions opératoires de synthèse, ont montré que des températures élevées associées à de longs temps de séjour conduisent à la formation de particules de carbone aux surfaces hautement « graphitisées ». La technologie hybride semble prometteuse car elle rassemble ces deux conditions : hautes températures et longs temps de séjour. Toutefois, aucune indication n'est donnée quant au rendement en carbone solide ou quant aux taux de conversion du méthane en hydrogène ou en autres produits gazeux.

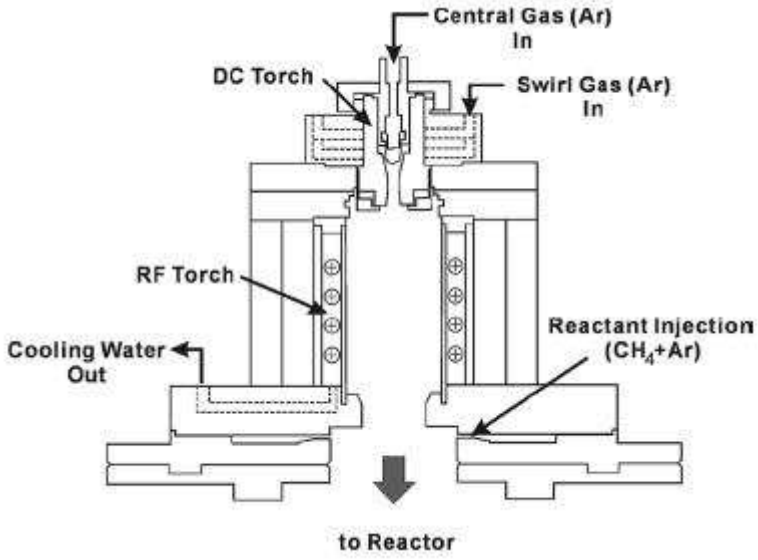


Figure I. 8 : Schéma de coupe d'une torche plasma thermique hybride DC- RF (courant direct - radio fréquence) utilisée pour la décomposition de méthane en noir de carbone et en hydrogène [40].

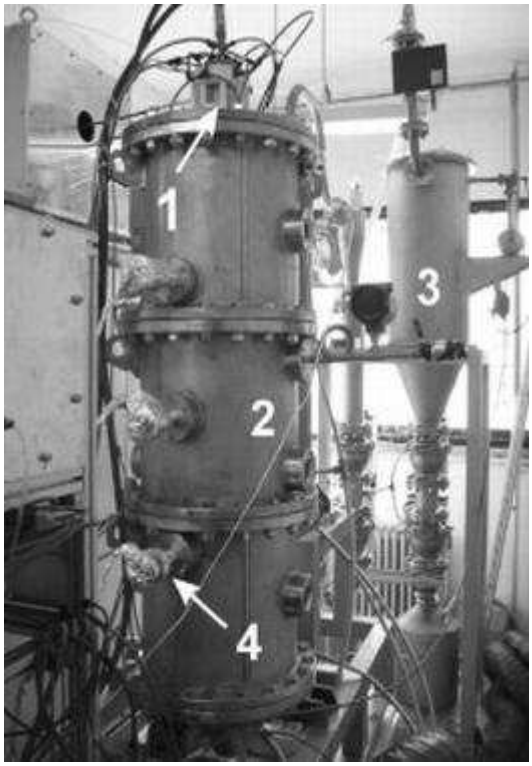


Figure I. 9 : Photographie du procédé plasma hybride DC – RF pour la production en continue de noir de carbone et d'hydrogène par décomposition thermique du méthane. 1 : torche hydride DC – RF, 2 : chambre réactionnelle, 3 : séparateur de particules solides, 4 : thermocouples [40].

I.2.2.2. Procédés plasma hors-équilibre thermodynamique

La forte consommation énergétique des procédés plasmas thermiques générés par arc électrique ou torche a conduit au développement d'autres procédés basés sur la technologie des plasmas hors-équilibre thermodynamique. Ils présentent également l'avantage de favoriser l'initiation de réactions chimiques grâce à la présence d'électrons à forte énergie (de l'ordre de 10 eV). Dans de telles conditions, des molécules très stables comme le méthane sont facilement converties en radicaux actifs, avec une température moyenne des réactifs nettement inférieure à celle rencontrée dans les procédés de flamme. Ces radicaux formés sont les précurseurs d'une suite de réactions en série. Néanmoins, la forte activation des molécules peut initier simultanément différents chemins réactionnels et donc la formation de divers produits. Ainsi, la sélectivité d'un tel procédé peut s'avérer plus faible que celle des procédés plasma thermique [43].

a. Torche plasma de décharge non thermique

Le travail de cette thèse a débuté par le développement d'un procédé plasma original de type torche plasma de décharge non thermique au sein du CEP, Sophia-Antipolis. L'ensemble du dispositif expérimental est décrit au chapitre II.

b. Procédé plasma à arcs glissants

Dans le cadre de la conversion du méthane en noir de carbone, Schmid-Szalowski et al. ont développé un procédé plasma hors équilibre thermodynamique de type arcs glissants fonctionnant à pression atmosphérique (figure I.10) [43]. C'est un système triphasé opérant à une fréquence de 50 Hz. Le réacteur plasma se compose de trois électrodes en acier inoxydable et de courbures spécifiques disposées symétriquement à 120° autour d'une électrode d'ignition centrale. Le gaz injecté est un mélange d'argon et de méthane.

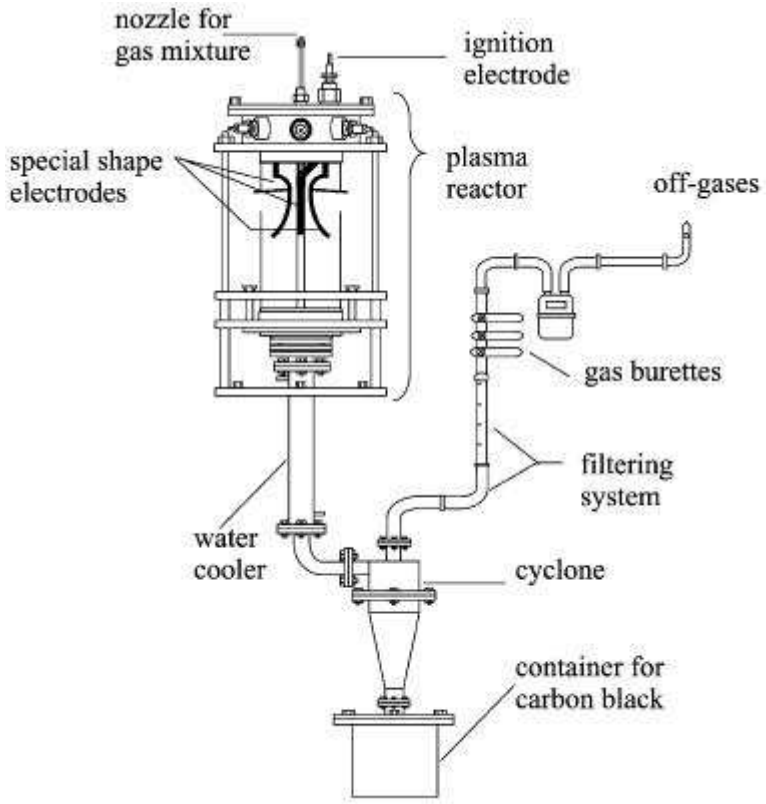


Figure I. 10 : Schéma du procédé plasma hors-équilibre thermodynamique de type arcs glissants développé par Schmid-Szalowski et al. pour la conversion du méthane en noir de carbone [43], [44].

Parmi les paramètres opératoires, il apparaît que la puissance fournie au système varie en fonction de la composition du mélange gazeux injecté. En général, la conversion globale du méthane est élevée puisqu'elle varie entre 63 et 73 %, pour un mélange initial argon – méthane contenant respectivement 5 et 20 % de méthane. Les travaux indiquent que quel que soit l'hydrocarbure employé (éthane, éthylène ou acétylène) et le gaz plasmagène utilisé (argon ou hélium), les produits issus de la synthèse présentent des propriétés similaires. En conclusion, la nature du gaz plasmagène et de l'hydrocarbure n'a pas d'influence sur les propriétés des produits obtenus. Les auteurs désignent leur produit de synthèse comme du noir de carbone. Or les clichés MEB des produits [44] indiquent clairement que la structure ne correspond pas à celle typiquement rencontrée pour les noirs de carbone. Une analyse par microscopie électronique à transmission permettrait une caractérisation plus précise des produits synthétisés.

I.3. Mécanismes de formation du noir de carbone

Plusieurs théories ont été proposées. Néanmoins pour les noirs de carbone « classiques », il en ressort que le mécanisme de formation implique trois étapes successives :

- la nucléation ou la formation de « clusters »,
- l'agrégation de particules issues des collisions entre un grand nombre de « clusters » de l'ordre de 1 à 2 nm,
- l'agglomération de ces particules sphériques en longues chaînes.

Pour les noirs de carbone haute température, de type acétylène, les processus de croissance peuvent différer sensiblement de ce schéma.

L'étape de nucléation, qui implique l'association d'espèces moléculaires primaires, incluant des radicaux libres, des ions, des « clusters », est probablement la plus complexe et la moins bien comprise de l'ensemble du processus. Pour cette étape de nucléation, différentes théories ont été proposées : la théorie de la polycondensation des aromatiques, la théorie de la condensation du C_2, la théorie de l'acétylène. Cette multiplicité de mécanismes proposés révèle la complexité du processus de formation du noir de carbone. Ce dernier dépend en particulier des conditions opératoires, de la nature de l'hydrocarbure utilisé et du domaine de température choisi. Par ailleurs, le rôle des espèces chimiques, telles que C_1, C_2, C_3, C_2H, C_2H_2, C_2H_4, C_2H_6..., s'avère très important dans le processus engagé. Comme le souligne Bolouri [45], il est logique de penser qu'il existe des corrélations entre les résultats obtenus par le calcul d'équilibre thermodynamique chimique et le mécanisme de formation du noir de carbone. Il en déduit trois domaines essentiels dans les diagrammes d'équilibre (figure I.11) qui peuvent se résumer ainsi :

A. Domaine des températures comprises entre 700 et 1700 K : domaine des mécanismes basés sur les cycles aromatiques,
B. Domaine des températures comprises entre 1700 et 3500 K : domaine des acétyléniques,
C. Domaine des températures supérieures à 3500 K : domaine de formation du noir à partir du carbone atomique et polyatomique.

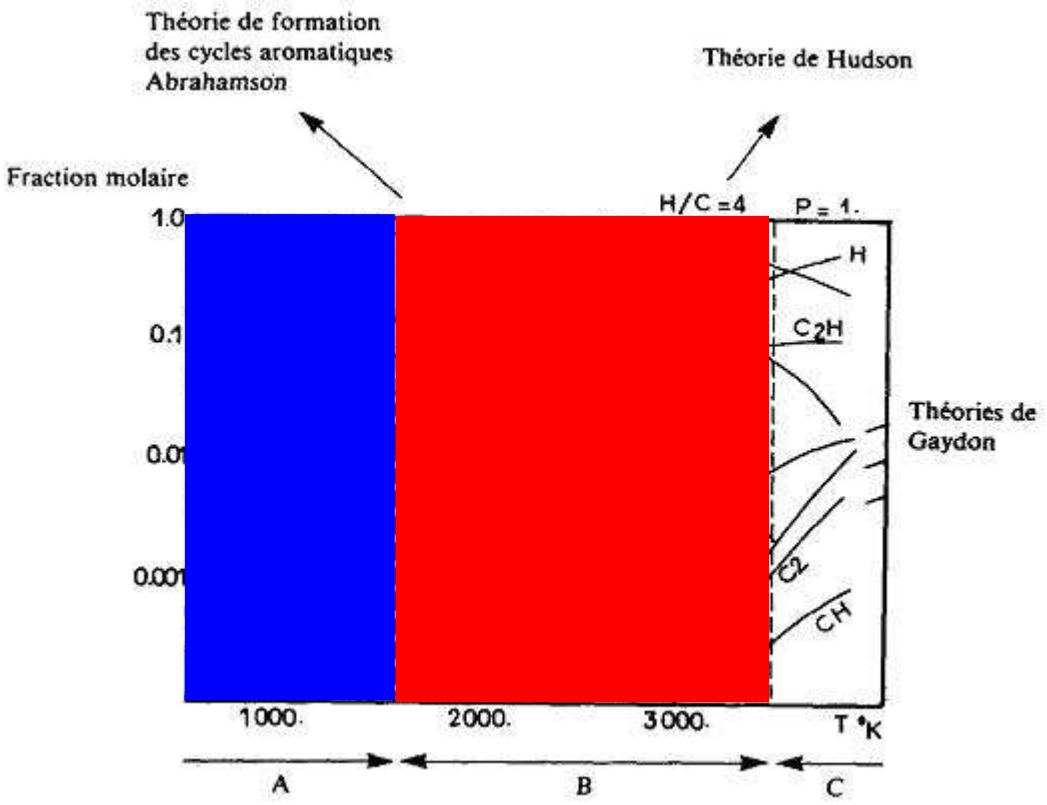


Figure I. 11 : Corrélation entre le diagramme d'équilibre (pour H/C = 4 et P = 1 bar) et les trois principales théories de formation du noir de carbone. A : domaine des mécanismes en présence de cycles aromatiques, B : domaine des acétyléniques, C : domaine de formation du noir à partir de carbone atomique ou polyatomique [45].

En résumé, la formation de noirs de carbone est un phénomène complexe. Les procédés *furnace*, *channel* et *thermal black*, dont les températures de réaction ne dépassent pas 1700 K, conduisent à la formation de noirs de carbone « classiques » par des réactions de polymérisation du benzène en molécules polyaromatiques. Les procédés plasmas et *acetylene black*, caractérisés par des températures de réaction supérieures à 1700 K, conduisent à la formation de noirs de carbone particuliers, dit noirs d'acétylène, par des réactions de polycondensation de précurseurs acétyléniques.

II. Nanotubes de carbone

II.1. Généralités

II.1.1. Description des nanotubes

Un nanotube idéal peut être décrit comme un ruban de graphène de grande longueur enroulé sur lui-même. Chaque extrémité d'un nanotube correspond à la fermeture d'un demi espace qui est réalisée en introduisant six pentagones dans le réseau hexagonal. La topologie de l'extrémité dépend de la distribution de ces pentagones : une distribution régulière définit une extrémité hémisphérique mais d'autres formes sont possibles. On distingue deux types de nanotubes : les nanotubes monoparois et les nanotubes multi-feuillets.

II.1.1.1. Nanotubes monoparois

Ils sont constitués d'une seule paroi. Pour décrire complètement la structure du nanotube, il suffit d'examiner l'opération d'enroulement de la feuille de graphène (figure I.12). Cette opération revient à superposer deux hexagones A et B du réseau. Le résultat dépend entièrement du choix de ces deux hexagones. Ce choix fixe le diamètre du nanotube et l'angle d'enroulement [46].
Trois paramètres régissent la structure du corps cylindrique du nanotube : le rayon r et la longueur l du cylindre (les dimensions du nanotube) ainsi que l'angle de chiralité θ qui détermine l'orientation du feuillet de graphène par rapport à l'axe du nanotube. Cet angle θ est, par convention, le plus petit angle que fait l'axe du nanotube avec les liaisons carbone-carbone. Si θ vaut zéro, le nanotube est appelé « zig-zag » ; si θ vaut 30°, le nanotube prend le nom de nanotube « chaise ». Cette nomenclature provient du fait que si l'on coupe un nanotube chaise (ou zig-zag) perpendiculairement à son axe, son bord aura une configuration chaise (ou zig-zag) (figure I.13) [47]. Ces différents nanotubes peuvent également être décrits par un couple d'entiers (n, m) appelés indices d'Hamada. Ils correspondent aux translations des deux vecteurs unitaires du réseau de Bravais du plan de graphène nécessaires pour décrire une circonférence entière du cylindre. Ces indices décrivent à la fois le diamètre et l'hélicité d'un nanotube monofeuillet. Les nanotubes « zig-zag » sont indicés (n,0) et les nanotubes « chaise » (n,n) [48].

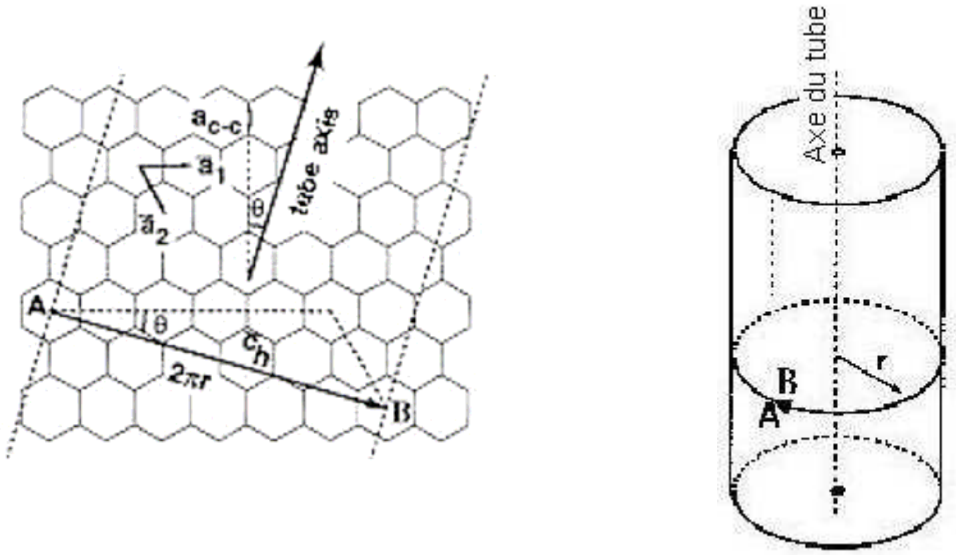


Figure I. 12 : Représentation schématique de l'enroulement d'une feuille de graphène conduisant à la formation d'un nanotube cylindrique [46].

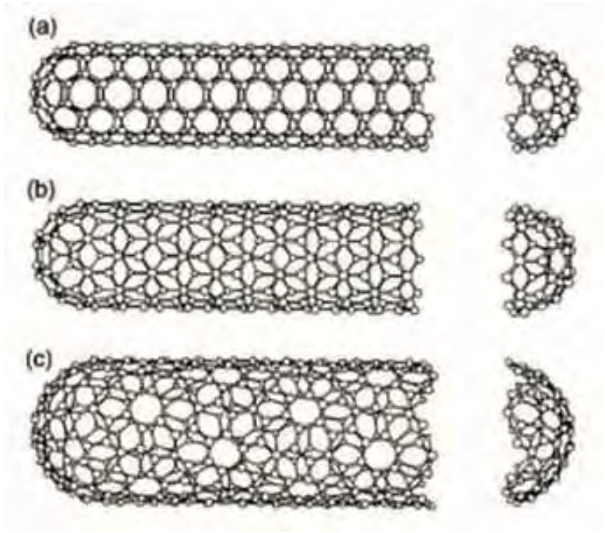


Figure I. 13 : a. Nanotube « chaise », b. Nanotube « zig-zag », c. Nanotube chiral [49].

Du fait des attractions de Van der Waals, les nanotubes monofeuillets s'organisent fréquemment en fagots. Dans chaque faisceau, les tubes s'empilent de façon compacte et forment un arrangement périodique de symétrie triangulaire. Les nanotubes monofeuillets composant le fagot ont des diamètres très proches. Enfin, la distance entre les tubes adjacents est à peu près égale à celle entre deux plans du graphite (figure I.14).

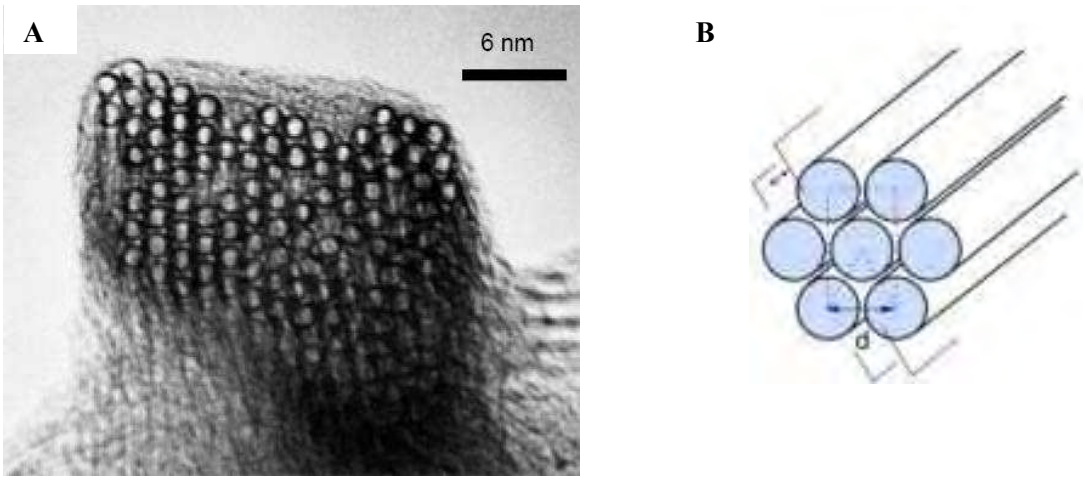


Figure I. 14 : A. Section d'un fagot de nanotubes monofeuillets. Cliché en microscopie électronique à transmission [45]. b. Schéma de l'arrangement périodique de symétrie triangulaire du faisceau de nanotubes. Le diamètre moyen des tubes est de 1,3 nm [46].

II.1.1.2. Nanotubes multifeuillets

Les nanotubes de carbone multifeuillets peuvent présenter deux configurations différentes. La première configuration, décrivant un nanotube multifeuillet parfait, est basée sur un emboîtement de tubes concentriques dit en « poupées russes ». La seconde configuration est basée sur l'enroulement en spirale d'un unique feuillet de graphène (figure I.15.B). La distance entre deux tubes ou feuillets adjacents est alors à peu près égale à la distance entre deux plans du graphite (figure I.15.A et figure I.16).



Figure I. 15 : Nanotubes multifeuillets sous forme : A. tubes concentriques, B. spirale.

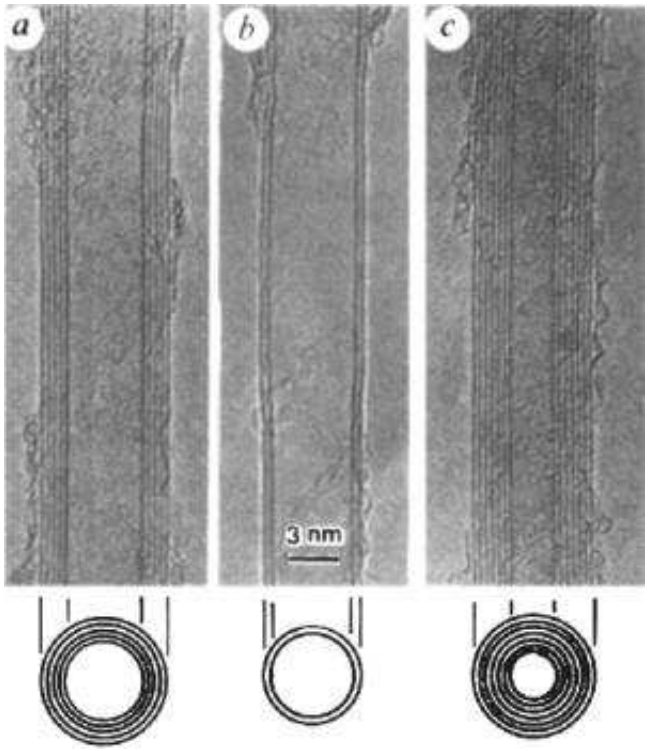


Figure I. 16 : Clichés en microscopie électrique à transmission de nanotubes multifeuillets de forme concentrique [46].

II.1.2. Propriétés des nanotubes

Si les nanotubes sont actuellement largement étudiés dans les laboratoires de recherche, c'est en particulier parce qu'ils exhibent des propriétés inégalées dans plusieurs domaines.

Tout d'abord, mécaniquement les nanotubes sont extrêmement résistants. Des mesures expérimentales du module de Young annoncent des valeurs de l'ordre de 1,3 à 1,8 Tpa, ce qui est supérieur à n'importe quel autre matériau connu [50]. Ils peuvent être courbés très facilement sans rompre, et être tressés ou tissés pour former de nouveaux matériaux. Ils peuvent être également incorporés en petites quantités dans des matrices en polymère afin de renforcer mécaniquement ces dernières.

De nombreuses recherches visent à exploiter les propriétés électriques des nanotubes, notamment dans le domaine de l'électronique. En effet, suivant leur hélicité, les nanotubes sont conducteurs ou semi-conducteurs, avec un « gap » semblable à celui du silicium. Certains chercheurs envisagent de développer une « électronique moléculaire », dans laquelle les fonctions remplies actuellement par des composants creusés dans le silicium seraient remplies par les nanotubes. Les nanotubes conducteurs remplaceraient les fils de cuivre, tandis que les semi-conducteurs formeraient des composants fonctionnels et logiques avec des performances supérieures à celles du silicium. Toutefois, la production de tels composants, permettant ces applications, représente un réel défi. En effet, la synthèse développée devra permettre de produire à faible coût des nanotubes identiques avec une hélicité et des défauts parfaitement contrôlés. C'est pourquoi il semble que les premières applications

électroniques des nanotubes soient leur utilisation en tant que générateurs d'électrons. En effet, les extrémités des nanotubes présentent un excellent pouvoir d'émission sous champ électrique. Ainsi, ils pourraient être utilisés pour des lampes luminescentes, comme cathode froide, comme sources portables de rayons X à faible consommation, ou pour des écrans plats.
Enfin, les nanotubes sont également étudiés par les chimistes. Leur cavité interne est alors remplie de molécules, notamment des fullerènes, ou d'atomes (éléments métalliques) par exemple par capillarité. Des études portant sur la fonctionnalisation de leur surface sont également effectuées.

II.1.3. Synthèses de nanotubes

Deux catégories de procédés sont actuellement distinguées pour la synthèse de nanotubes de carbone : les procédés à haute température et les procédés de décomposition catalytique à moyenne température.

- Procédés à haute température

La voie haute température consiste à vaporiser une cible composée de carbone (le plus souvent de graphite) et de métal (catalyseur) et à condenser les vapeurs dans une enceinte où règne un fort gradient de température et une pression partielle d'un gaz inerte (tel que l'hélium ou l'argon). Les différentes méthodes basées sur ce principe se distinguent par le procédé de vaporisation du mélange carbone-métal mis en œuvre. Il s'agit de l'arc électrique [51], de l'ablation laser [52] et de la vaporisation induite par un faisceau solaire focalisé [53].

- Procédés de décomposition catalytique à moyenne température.

Avec des températures de l'ordre de 600 à 1200 °C, ces procédés sont basés sur la décomposition d'un précurseur carboné gazeux à la surface de particules métalliques de taille nanométrique et catalysant la formation de nanofilaments carbonés.

Dans la suite, la méthode par arc électrique ainsi que les différents procédés de type plasma utilisés pour la synthèse de nanotubes de carbone en phase gazeuse vont être décrits. Puis, les paramètres clefs de cette synthèse seront présentés. Enfin, les mécanismes de croissance des nanotubes de carbone monofeuillets, issus des procédés haute température, seront explicités.

II.2. Procédés plasma pour la synthèse en phase gazeuse des nanotubes de carbone

II.2.1. Méthode de l'arc électrique

La synthèse par arc électrique a d'abord été développée par Bacon dans les années 1960 pour produire des « whiskers » de carbone [54]. Puis, en 1990, Krätschmer et al. l'employèrent pour la synthèse de fullerènes [55]. En 1991, Iijima mit en évidence un sous-produit de la synthèse de fullerènes : les nanotubes de carbone multifeuillets [56]. En 1993, l'addition de catalyseurs métalliques permit à Béthune [57] et Iijima [58] de synthétiser des nanotubes de carbone monofeuillets. Enfin, en 1998, les travaux de Journet, visant à l'optimisation du procédé d'arc, permirent une avancée considérable de la technique, notamment en obtenant des rendements élevés en nanotubes de carbone monoparois grâce à l'utilisation d'un mélange de catalyseur Nickel – Yttrium [47], [51].

Le principe de cette technique repose sur l'établissement d'un arc électrique, via une décharge de courant continu, entre deux électrodes de graphite dans une enceinte remplie d'un gaz inerte (figure I.17). Un plasma se forme dans la zone inter-électrode conduisant à la sublimation progressive de l'anode. En raison du gradient thermique existant dans l'enceinte, les produits issus de la synthèse se condensent et se déposent dans différentes parties du réacteur. Suivant la nature de l'anode, différents produits peuvent être obtenus. L'utilisation d'une anode en graphite pur conduit à la formation d'un « dépôt » à l'extrémité de la cathode et de « suie » sur les parois du réacteur. Le dépôt contient les nanotubes multifeuillets tandis que la suie est composée de fullerènes, de carbone amorphe et de feuillets graphitiques. L'utilisation d'une anode composée d'un mélange de graphite et de catalyseur conduit, en plus de la formation de dépôt et de suie, à la formation de structures de type « toiles d'araignée» entre la cathode et les parois du réacteur, et d'une couronne autour du dépôt appelée « collerette ». La majorité des nanotubes monofeuillets est contenu dans la collerette et, à un degré moindre, dans les toiles d'araignée et la suie.

Les principaux inconvénients de cette technique sont les suivants. Tout d'abord, le procédé est de type batch. L'électrode anodique est la source de carbone du procédé et elle est consommée progressivement au cours de la synthèse. Ainsi, la durée de la réaction est limitée par la durée de vie de l'anode. De plus, les produits se présentent sous la forme de dépôts situés à diverses positions dans le réacteur. Aussi, leur récupération ne peut s'effectuer qu'en fin de synthèse après que l'arc et le système de vide aient été stoppés. Enfin, le rendement de la synthèse est faible ; en effet, Taravos et al. estiment que la teneur en nanotubes monoparois est de l'ordre de 30 à 50 % en masse au niveau de la collerette et de 10 % en masse au niveau des parois du réacteur lorsque le catalyseur utilisé est YNi_2

[59]. La pureté des produits est également faible. Diverses étapes de purification sont nécessaires, conduisant souvent à une perte en masse des produits.

Concernant le procédé, les principaux paramètres sont : la nature et la proportion du catalyseur employé, la nature et la pression du gaz environnant, le courant appliqué, la température, la distance inter-électrode et la géométrie du système. Les principaux objectifs de l'étude de Pacheco Pacheco [60] étaient d'évaluer le rôle des différents paramètres opératoires afin de comprendre le mécanisme de croissance des nanotubes et d'établir une corrélation entre les caractéristiques structurales des nanotubes synthétisés (contrôle du nombre de graphènes, distribution des diamètres…) et les conditions opératoires. Un diagnostic du plasma effectué par spectroscopie optique permettait de déterminer les champs de température et de concentration en carbone et en catalyseurs dans le plasma. Il est important de signaler que le contrôle des paramètres opératoires de la synthèse par arc électrique est complexe ; en effet, les paramètres sont divers mais globalement interdépendants. Toutefois, il a été mis en évidence que le rendement en nanotubes peut être augmenté lorsque :

- le plasma présente des températures et des densités de C_2 relativement uniformes,
- les poudres de graphite présentes dans l'anode sont remplacées par des poudres de diamant,
- le gradient thermique dans la chambre d'arc est diminué,
- le rapport des concentrations en carbone et en métal est proche de 20.

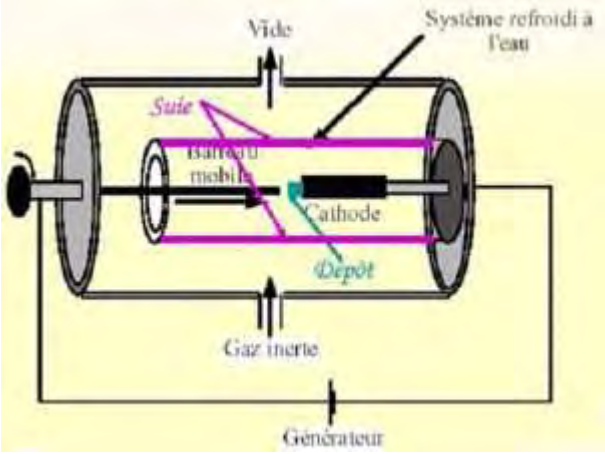


Figure I. 17 : Schéma de la technique de l'arc électrique [61].

L'étude de la littérature indique clairement que de nombreuses modifications ont été apportées au montage expérimental de l'arc électrique. En 1999, Ohkohchi propose d'utiliser la technique d'arc avec une décharge de courant alternatif afin d'éviter le dépôt à la cathode [62]. En 2000, Ando et al. proposent une amélioration de la technique de synthèse par arc, présentée comme une méthode à jet de plasma d'arc. La principale modification concerne l'angle entre les deux électrodes. Initialement de 180°, ce dernier est réduit à 30°. Cela conduit à la diminution de dépôt de carbone au niveau de la cathode et à l'augmentation du rendement final en nanotubes monoparois (de l'ordre du gramme par

minute pour une intensité de courant DC de 100 A), le diamètre moyen des nanotubes monoparois étant compris entre 1,3 et 1,5 nm. L'épaisseur, la longueur et la forme du jet de plasma peuvent varier en fonction de la modification de l'angle entre les électrodes, du courant d'arc et de la pression de gaz. Ainsi, l'augmentation de l'intensité tend à allonger l'arc et lorsque la pression d'hélium augmente, le diamètre de l'arc diminue. Enfin, la modification de ces paramètres conduit à la variation de la température, du gradient de température de l'arc et du temps de séjour des particules [63].

Huang et al. proposent d'utiliser la méthode d'arc électrique avec une géométrie de cathode particulière. En effet, la cathode en graphite se présente sous la forme d'un cône de 20 cm de diamètre, de 12 cm de profondeur avec des parois dont la pente est de l'ordre de 60°. La face interne de la cathode est percée de quelques trous, lesquels peuvent être remplis de catalyseurs. L'anode est une électrode en graphite dopée avec un mélange nickel – cobalt. Elle est placée verticalement, au centre de la cathode. Ces modifications ont pour objectif d'obtenir un arc plasma dirigé selon une direction souhaitée [64].

En 2002, Lee et al. développent un procédé plasma à électrode rotative (figure I.18). L'anode est animée d'un mouvement de rotation compris entre 0 et 10 000 tours/min. Le plasma est généré entre une anode et une cathode de graphite pur avec des diamètres respectivement égaux à 12 mm et 15 mm. La distance inter-électrode est de 3 mm. La décharge de courant est comprise entre 80 et 120 A, tandis que la tension varie entre 20 et 30 V. La pression dans le réacteur est de 500 torr. [65]

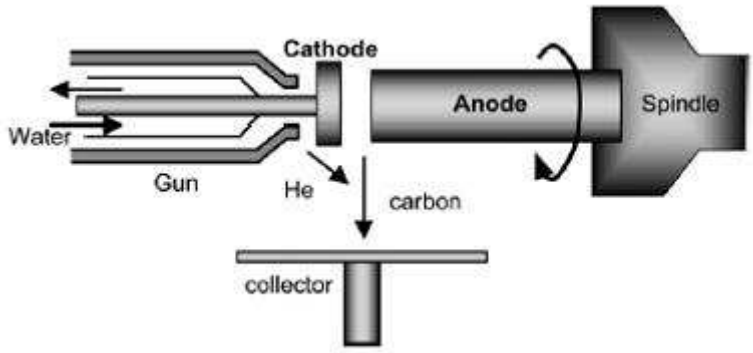


Figure I. 18 : Schéma de la technique développé par Lee et al [65].

En vu d'augmenter la pureté des produits synthétisés, différentes modifications ont été apportées à la méthode d'arc conventionnel. Anazawa et al. modifient le procédé d'arc conventionnel en appliquant un champ magnétique autour du plasma. Les forces magnétiques ont pour rôle de confiner le plasma entre les électrodes et d'empêcher ainsi les fluctuations de l'arc. La pureté des nanotubes multi-parois obtenus est supérieure à 95 % [66]. Kanai et al. optent pour l'utilisation du procédé d'arc conventionnel dans des conditions permettant de s'affranchir de la force de gravité. L'objectif de cette démarche est de diminuer le débit de convection du gaz de purge lors de la décharge d'arc afin d'obtenir un grand volume thermostatique autour de la zone de flamme de l'arc [67]. Enfin, Zhao et al.

réalisent la synthèse par arc dans une enceinte calorifugée à des températures pouvant variées de 20 à 900 °C [68]. Il apparaît que la température de l'enceinte influence fortement non seulement le rendement en nanotubes monoparois mais également la pureté et la distribution de diamètre des paquets de nanotubes synthétisés. La température optimale de travail est de 600°C. Le rendement en nanotubes monoparois est d'environ une soixantaine de gramme par heure. La pureté, estimée par observations MET est de 70 % et le diamètre des paquets de nanotubes varie de 7 à 20 nm.

En 2003, Lange et al. propose une variante originale au procédé en effectuant la réaction dans une enceinte remplie d'eau désionisée. Ainsi, la nécessité de présence d'un gaz et d'un système de vide est exclue. De plus, cette technique facilite la récolte des produits qui s'effectue à la surface de l'eau. Enfin, le rendement et la qualité des produits synthétisés sont similaires à ceux obtenus par la technique d'arc utilisant l'hélium comme gaz plasmagène [69].

L'application des plasmas quant à la synthèse de nanotubes de carbone s'est effectuée naturellement. Elle résulte de la transposition de deux particularités des plasmas : leur rôle comme source de chaleur pour la vaporisation et/ou le craquage thermique du précurseur carboné et leur rôle d'agent catalytique.

II.2.2. Procédés plasma thermique

Le principe des procédés plasmas thermiques repose sur la génération d'un grand volume réactionnel à haute température afin de vaporiser ou de craquer le précurseur carboné. Les avantages liés à l'utilisation de cette technologie sont variés. Tout d'abord, les procédés opérant en phase gazeuse sont continus et donc extrapolables à l'échelle industrielle en vue d'une production de masse. Leur capacité comme source de chaleur est telle que divers précurseurs carbonés peuvent être utilisés. Par exemple, il peut s'agir du graphite, dont la température de sublimation de l'ordre de 4000 K est atteinte au sein du plasma thermique, ou de différents hydrocarbures liquides ou gazeux. De même, les précurseurs catalytiques peuvent se présenter sous forme solide, liquide ou gazeuse. Enfin, parmi les produits de synthèses obtenus, on dénombre les nanotubes de carbone monoparois et multi-parois ainsi que différentes nanostructures carbonées exotiques telle que la structure « necklace » [70].

Seuls les différents procédés plasma thermique utilisés pour la synthèse en phase gazeuse de nanotubes de carbone vont être maintenant décrits.

II.2.2.1. Technologie triphasée, CEP, Sophia-Antipolis

La technologie triphasée développée au sein du CEP en collaboration avec l'industriel Timcall et décrite précédemment pour la synthèse de noir de carbone a subi de nombreuses modifications en vue de la production de fullerènes et de nanotubes de carbone. Le principe de fonctionnement reste inchangé, c'est-à-dire que le plasma est utilisé comme source de chaleur afin de vaporiser le précurseur carboné. Le procédé fonctionne en continu et à pression atmosphérique. Les deux principales modifications apportées au procédé résident en l'installation de deux nouveaux dispositifs. Le premier dispositif permet l'injection de carbone pulvérulent sous forme d'aérosol avec le gaz plasmagène. Le second dispositif permet de réaliser les étapes d'extraction, de trempe, de séparation des particules solides de la phase gazeuse et de recirculation des gaz (figure I.19).

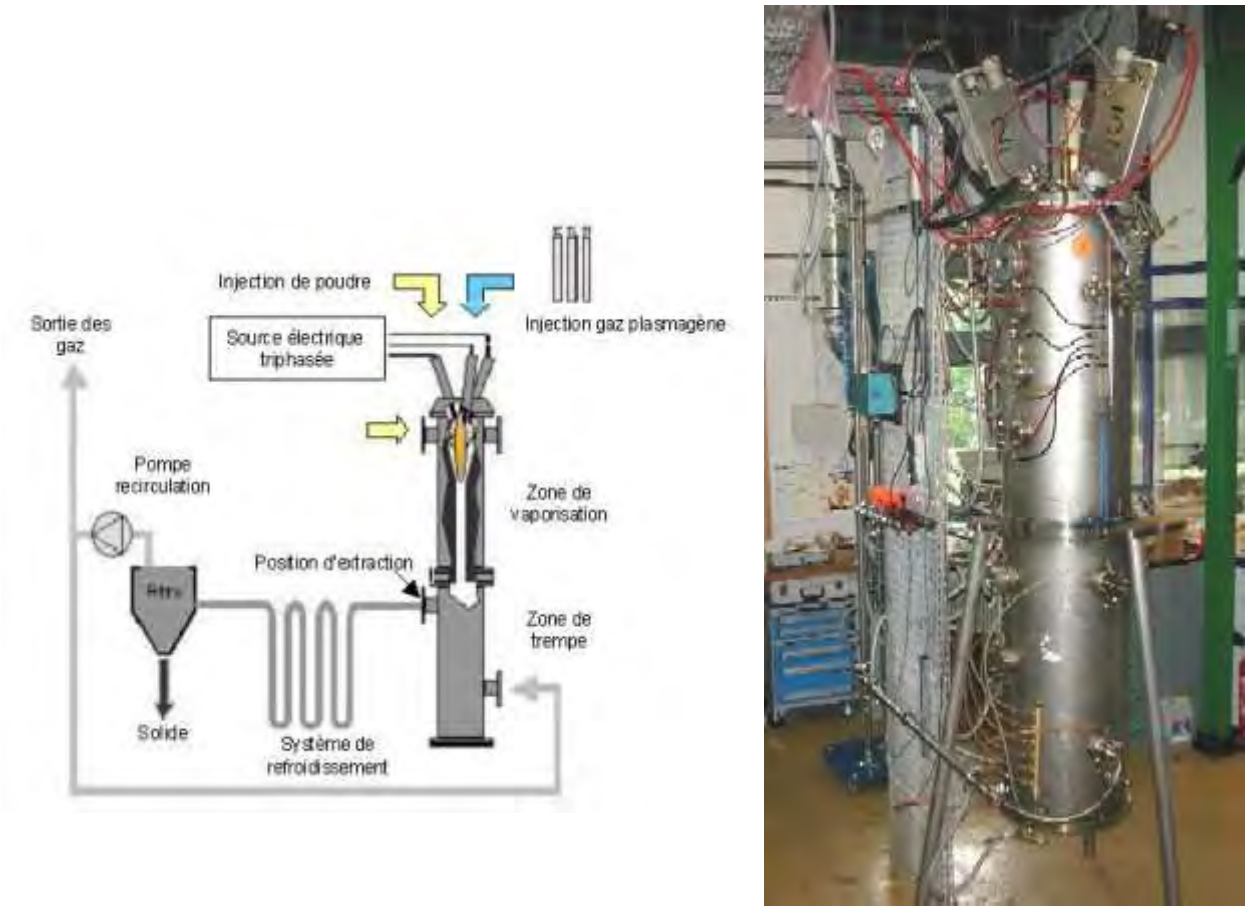


Figure I. 19 : Schéma de principe et photographie du réacteur triphasé développé au CEP, Sophia-Antipolis [35].

Pour la synthèse de nanotubes de carbone, les précurseurs carbonés utilisés sont, soit des hydrocarbures (gazeux, liquides), soit du carbone solide comme pour la synthèse de fullerènes. Un dispositif supplémentaire a été développé afin d'assurer l'injection en continue de quantité connue de particules métalliques. Le principal avantage du réacteur triphasé est sa flexibilité ; en effet, le procédé permet de synthétiser une large gamme de produits carbonés nanostructurés grâce à des paramètres opératoires variés et facilement modifiables. Au niveau des paramètres électriques, le courant de l'arc est variable avec des valeurs comprises entre 200 et 400 A. La puissance du réacteur peut varier de 20 à 260 kW. Au cours de la réaction, les électrodes subissent un phénomène d'érosion qui est fonction des conditions opératoires, en particulier de la densité de courant. Dans les conditions de fonctionnement nominales, cette érosion est faible, puisque de l'ordre de quelques centimètres par heure. Un dispositif motorisé permet de déplacer les électrodes et donc de compenser l'érosion. Il est intéressant de signaler que la position des électrodes a une influence sur l'écoulement dans le réacteur et sur la puissance de l'arc. Parmi les autres paramètres pouvant être modifiés, on dénombre la nature et le débit du gaz plasmagène (hélium, argon, azote, monoxyde de carbone). Le refroidissement du réacteur s'effectue par une circulation d'eau dont le débit est ajustable. Le précurseur carboné peut être soit un hydrocarbure liquide ou gazeux, soit du carbone sous forme solide. Son injection peut se faire axialement ou radialement. La position de l'extracteur des produits ainsi que la vitesse d'extraction sont variables. Ainsi, des prélèvements peuvent être effectués à différentes positions et fournir après analyses des indications sur l'évolution des nanostructures carbonées à différents instants de la synthèse. Enfin, la géométrie interne du réacteur peut être modifiée conduisant à différents écoulements. Enfin, la pression régnant dans le réacteur est également un paramètre variable [21], [35].

II.2.2.2. Procédés de type torche plasma thermique

a. Torches plasmas thermiques à décharge d'arc

En 2003, Hahn et al. développent une torche plasma thermique pour la synthèse en continu de nanotubes de carbone (figure I.20) [71]. Le plasma est généré en appliquant une surtension de l'ordre de 3 kV entre une cathode en zirconium et tungstène et une anode en cuivre. Le gaz plasmagène utilisé est l'argon avec un débit de 360 Nl/h. Le jet plasma est stabilisé par un courant continu compris entre 100 et 300 A. La température au sein du plasma est d'environ 10000 K. Les vitesses d'écoulement très rapides (environ 100 m/s) empêchent la formation d'un dépôt de carbone au niveau du réacteur. Le monoxyde de carbone et le pentacarbonyle de fer sont utilisés, respectivement, comme précurseur carboné et précurseur catalytique. Les débits du gaz porteur pour le précurseur catalytique et du

monoxyde de carbone sont respectivement compris entre 10 - 50 sccm[3] et entre 3 – 7 ksccm. L'hydrogène peut être utilisé comme gaz plasmagène auxiliaire afin d'augmenter le transfert de chaleur au sein du jet plasma. Il est apparu que la présence ou l'absence d'hydrogène permet d'orienter la synthèse vers la formation respective de nanotubes double parois et de nanotubes monoparoi. La présence d'hydrogène s'accompagne d'une augmentation du rendement. L'extension de la sortie du réacteur, par une structure hélicoïdale en acier inoxydable refroidie en surface, conduit à l'augmentation du rendement en nanotubes de carbone. Les débits de gaz étant très élevés et la zone plasma peu volumineuse, le temps de séjour des particules dans la zone réactionnelle est très court. L'introduction de cette extension permet d'augmenter le volume réactionnel et le temps de séjour. Un sérieux avantage provient du fait que le jet plasma produit un gradient thermique tel que la structure annexe ne nécessite aucun apport de chaleur externe. Il semble que la température régnant dans l'enceinte soit favorable à la croissance des nanotubes. Enfin, le degré de cristallisation des nanotubes de carbone produits est comparable à celui des nanotubes issus du procédé à décharge d'arc, avec une pureté d'environ 80 %. Toutefois, les auteurs n'indiquent pas le taux d'érosion des électrodes dû au fonctionnement en régime thermique.

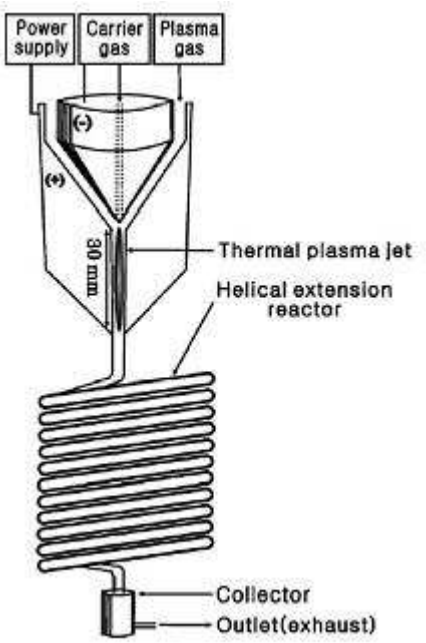


Figure I. 20 : Schéma du procédé plasma thermique pour la production en continu de nanotubes de carbone d'après Hahn et al. [71].

Cette technologie de torche plasma thermique a également été utilisée par Tian et al. L'innovation principale repose sur l'utilisation de charbon comme source de carbone. L'inconvénient majeur est que

[3] sccm : standard centimètre cube par minute

le dépôt riche en nanotubes de carbone se situe au niveau de la torche. Aussi, il est impossible de récolter les produits de façon continue [72].

Le dernier procédé en date est celui développé par Choi et al. (figure I.21) [73]. La mise en œuvre du procédé est similaire à celle présentée dans les travaux précédents. Le jet plasma est généré par un courant continu de 300 A et une tension de 48 V. Le gaz plasmagène est un mélange d'argon et d'hélium. Les précurseurs carbonés et catalytiques sont respectivement le méthane et une poudre de Ni-Y. Le procédé fonctionne sous une pression de 500 torr. Contrairement aux travaux de Hahn [71], l'injection des précurseurs carbonés et catalytiques s'effectue presque en sortie de la zone plasma. En fait, nous retrouvons ici **une problématique classique liée à l'utilisation des plasmas**. En effet, **un compromis doit être établi afin de déterminer une position d'injection qui puisse garantir un temps de séjour des particules dans la zone plasma suffisamment élevé (pour qu'elles puissent être transformées) tout en assurant un régime de fonctionnement du plasma stable.**

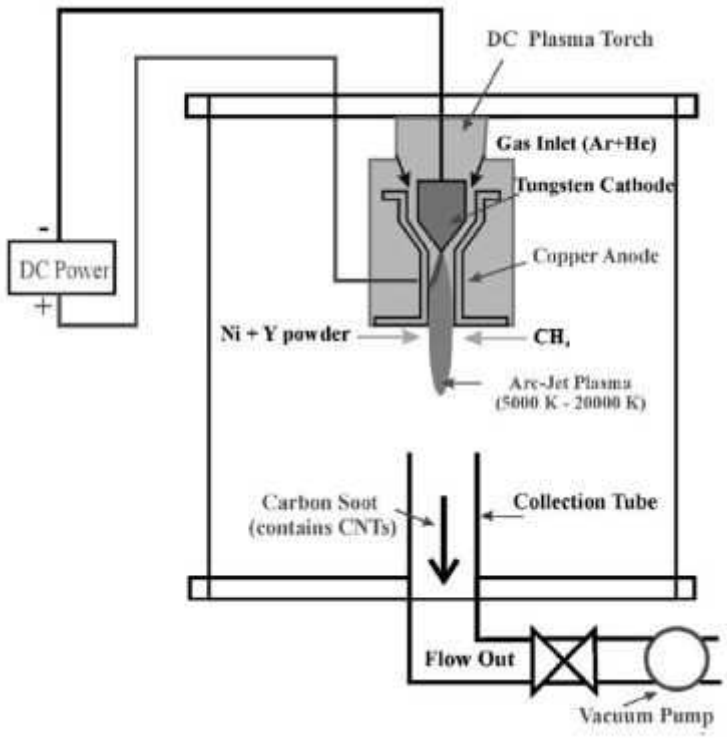


Figure I. 21 : Schéma du procédé plasma thermique pour la synthèse de nanotubes de carbone par décomposition du méthane d'après Choi et al. [73].

b. Torches plasmas thermiques à micro-ondes

En 2002 et 2003, Smiljanic et al. [74] et Chen et al. [75] développent des procédés de torche plasma à micro-ondes.

Le procédé de Smiljanic et al. opère à pression atmosphérique et conduit à la formation de nanotubes monoparois (figure I.22). L'argon est employé comme gaz plasmagène. L'éthylène et le ferrocène sont

respectivement le précurseur carboné et le précurseur catalytique. Le débit maximal en vapeurs de ferrocène est de 50 mg/min, tandis que celui de l'éthylène est de 12 l/h. Les réactifs sont injectés en amont du plasma et les gaz de sortie du réacteur sont dirigés vers un four à 1300 K. Ce dernier permet de garantir un temps de séjour et une température réactionnelle favorables à la synthèse des nanotubes mono-parois.

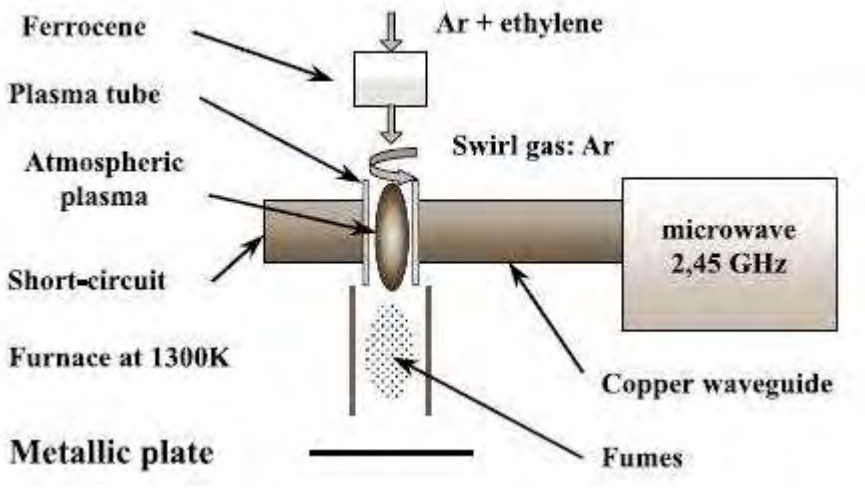


Figure I. 22 : Schéma du procédé plasma à micro-ondes à pression atmosphérique développé par Smiljanic et al. [74].

Le procédé de Chen et al. repose sur l'utilisation d'une torche plasma à micro-ondes de faible puissance (inférieure à 1000 W) et fonctionnant à pression atmosphérique. Des structures particulières de nanotubes tissés (*nanotube threads*) sont formées. Le gaz plasmagène est l'argon dans un premier temps puis le monoxyde de carbone est utilisé. Le carbonyle de fer est le précurseur catalytique [75].

c. Torches plasmas thermiques à radio-fréquences

En 2003, Loutfty et al. déposèrent un brevet sur la production de nanotubes de carbone monoparois par une technique de plasma à radio-fréquences [76]. Dans ce procédé, la vaporisation du précurseur carboné solide et du catalyseur métallique est assurée par l'utilisation d'un système d'induction à radio-fréquences.

d. Torches plasmas thermiques d'induction

Les travaux de Cota - Sanchez [77] ont mis en évidence l'utilisation d'un réacteur plasma d'induction hautes fréquences pour la synthèse de nanostructures de carbone. Les précurseurs carbonés sont l'acétylène et le noir de carbone, tandis que les précurseurs catalytiques sont le fer et un mélange de

cobalt et de nickel. Il apparaît que la taille de la particule catalytique, de préférence inférieure à 20 nm, ainsi que la pression de vapeur en carbone sont deux paramètres clefs quant à la synthèse de nanotubes. Les travaux ont également porté sur l'interprétation de mesures de spectroscopie d'émission optique associée à des études théoriques de thermodynamique et de cinétique.

II.2.2.3. Conclusion

Les procédés par jet plasma thermique apparaissent comme des procédés prometteurs pour la synthèse de nanotubes de carbone. Les avantages de ces procédés sont variés :

- Les procédés sont continus et donc exploitables à l'échelle industrielle,
- Divers précurseurs carbonés peuvent être utilisés : hydrocarbures liquides ou gazeux, précurseurs solides tels que le charbon et le noir de carbone.
- Divers précurseurs catalytiques sont envisageables : poudre métallique brute au faible coût économique, organométalliques sous forme de vapeurs …
- L'enthalpie élevée des plasmas thermiques permet de synthétiser différentes nanostructures de carbone telles que les nanotubes monoparois et multiparois ainsi que les structures de type bambou ou necklace. De plus, le taux de croissance des nanotubes est élevé et de l'ordre du mm/min.

Toutefois, la distribution de diamètres des nanotubes de carbone synthétisés est large. La réduction de cette distribution est envisageable à condition de réguler la distribution de température au sein du réacteur. En effet, ce paramètre influence directement la taille des particules catalytiques formées au cours de la réaction (étape de condensation des vapeurs métalliques) et par conséquent, le diamètre externe des nanotubes synthétisés.

II.2.3. Procédés plasma non thermique

Au moment de la rédaction, aucun article dans la littérature n'a été recensé concernant la synthèse en phase gazeuse de nanotubes de carbone par un procédé plasma froid. Actuellement, les procédés plasma froid sont majoritairement couplés à la technique de CVD (Chemical Vapor Deposition). Il s'agit des procédés PECVD, « Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition ». Dans ce cas, on ne peut pas à proprement parler de synthèse en phase gazeuse car la croissance des nanotubes s'effectue sur un substrat.

Ces techniques présentent de nombreux avantages.

Tout d'abord, ils permettent de **contrôler la position**, la **densité**, l'**orientation** ainsi que la **structure** des nanotubes synthétisés en vue d'applications dans divers domaines. Par exemple pour jouer le rôle d'émetteur de champ, les nanotubes doivent être alignés et présentés un facteur de forme élevé (c'est-

à-dire un petit diamètre pour une longueur élevée). Pour des applications comme sonde dans les microscopes à champ proche[4], des nanotubes de petits diamètres et de forte résistance mécanique sont nécessaires. Enfin, des nanotubes monoparois et individuels sont souhaités dans les domaines de la nanoélectronique et des systèmes nanoélectro-mécaniques [78].

Les techniques PECVD présentent l'avantage de posséder des températures de synthèse très basses par rapport aux autres techniques de synthèse. En effet, la réaction de synthèse peut se dérouler à des températures inférieures à 500 °C voire même à température ambiante [79]. Cette dernière caractéristique est capitale ; en effet, pour intégrer des nanotubes de carbone dans des dispositifs électroniques, la température de synthèse doit être très inférieure à 660 °C[5] car la plupart des connections électroniques sont faites d'aluminium. De même, pour une application comme cathode froide dans les écrans plats, il est préférable que la croissance des nanotubes émetteurs se fasse perpendiculairement à la surface de l'afficheur en verre (dont la température inférieure de recuit est de 660 °C). De telles exigences ont orienté les recherches vers la synthèse de nanotubes à basse température et plus particulièrement vers l'utilisation de plasma froid caractérisé par une température de travail relativement faible et une énergie électronique élevée (grâce à l'impact des électrons, les molécules de gaz sont décomposées en espèces réactives) [80].

Les principaux inconvénients de ces méthodes PECVD sont le besoin de basse pression de gaz, de système de vide complexe et, pour la plupart des PECVD, d'un système de chauffage. La présence d'un système de chauffage externe permet d'augmenter le contrôle et la flexibilité du procédé. En effet, le plasma peut être modifié indépendamment de la température du substrat [81]. Les synthèses en PECVD nécessitent l'utilisation d'un substrat, par conséquent, elles ne s'effectuent pas en phase gazeuse. Aussi, les différents procédés PECVD ne sont pas décrits en détails dans ce paragraphe. Toutefois, le lecteur peut se reporter aux références suivantes afin d'obtenir des informations complémentaires.

Les PECVD peuvent être classés en cinq catégories en fonction du mode de génération du plasma utilisé. Il s'agit des :

- Décharges corona PECVD.

Li et al. réalisent des synthèses de nanotubes multiparois à pression atmosphérique et à des températures inférieures à 200 °C. Le diamètre des nanotubes est contrôlé grâce à l'utilisation d'un substrat de type template [82].

- DC glow discharge PECVD.

[4] Microscope qui permet de détecter une grandeur physique, à l'échelle des atomes et des molécules, en balayant, à l'aide d'une sonde, la surface d'un échantillon, à quelques nanomètres de celle-ci, afin d'en dresser, en utilisant l'ordinateur, une cartographie dans laquelle les données apparaissent sous forme d'images numérisées.

[5] La température de fusion de l'aluminium est de 660 °C.

Morjan et al obtiennent des nanotubes de carbone alignés et verticaux. Le type de nanotube (nanotubes multiparois, bambous ou nanofibres) varie en fonction de la taille de la particule catalytique [83], [84].

- Filament chaud PECVD.

Chen et al. réalisent la synthèse de nanofibres alignées et denses via l'utilisation d'un substrat en nickel et d'un mélange gazeux d'acétylène et d'azote [85], [86], [87], [88].

- Micro-ondes PECVD.

En 1998, Qin et al. utilisent les PECVD avec plasma à micro-ondes pour synthétiser des paquets de nanotubes de carbone de longueur supérieur à 20 μm et de diamètre de l'ordre du nanomètres [89], [90].

- Radio-fréquences PECVD [91].

II.3. Mécanismes de croissance des nanotubes de carbone dans les procédés à haute température

La littérature recense deux types de mécanisme de croissance des nanotubes de carbone selon si le procédé de synthèse est à haute température ou à moyenne température. Les procédés à haute température sont caractérisés par la vaporisation du précurseur carboné. Les procédés à moyenne température, utilisant des températures de l'ordre de 1000 °C, résultent de la décomposition catalytique du précurseur. La différence entre ces procédés provient de l'existence d'un gradient de température dans le procédé à haute température résultant du phénomène d'écoulement alors que les conditions de synthèses sont relativement homogènes dans les méthodes à moyenne température. Ces modèles diffèrent également sur l'étape de nucléation qui se produit donc respectivement soit à haute température soit à moyenne température.

Dans le cadre de notre étude, la synthèse des nanostructures carbonées s'effectue par un procédé plasma hors-équilibre thermodynamique, par conséquent, le milieu réactionnel présente un écoulement. Aussi, il est supposé que les mécanismes de croissance des nanotubes dans le réacteur doivent être similaires à ceux rencontrés dans les procédés dits à haute température. C'est pourquoi, dans cette partie, seuls les mécanismes rattachés aux procédés à haute température sont présentés.

A l'exception des nanotubes multiparois produits par arc électrique et ablation laser, la synthèse de nanotubes de carbone nécessite toujours la présence d'une particule catalytique de type métal de transition (Fe, Co, Ni …). Dans un premier temps, le principe des mécanismes sans catalyseur est décrit. Puis, deux familles de modèles sont présentées suivant que le catalyseur se présente sous forme d'agrégats ou de particules nanométriques.

II.3.1. Mécanismes sans catalyseur

Ces mécanismes ont été essentiellement proposés afin d'expliquer la formation de nanotubes de carbone multiparois par ablation laser et arc électrique en l'absence de catalyseur. Ce type de mécanisme n'est envisageable que pour des nanotubes multiparois formés dans des conditions extrêmes de température. Par exemple, pour l'arc électrique, les nanotubes multiparois sont retrouvés dans un culot au centre du réacteur, dans une zone proche du plasma où règne des températures élevées.

II.3.2. Mécanisme avec catalyseur sous forme d'agrégats

En 1999, Yudasaka et al. proposèrent un modèle de croissance en phase liquide à partir de particules de catalyseur sous forme d'agrégats [92]. Le modèle est présenté dans le cas de la technique par ablation laser et peut se décomposer en trois étapes. Au départ, une cible est préparée à l'aide d'un mélange de carbone et de catalyseurs (Ni, Co par exemple). Lors de l'ablation de la cible, il y a échauffement de la matière carbone-métal avec une température pouvant atteindre 3000 à 4000 K jusqu'à la formation d'un état liquide en surface. Dans un second temps, les gouttes de liquides formées et de même composition que la cible initiale sont arrachées et entraînées par le gaz vecteur. Enfin, la diminution de la température de 4000 K à 1470 K conduit à la ségrégation du métal à l'intérieur des gouttes sous forme d'agrégats de taille nanométrique. Ces agrégats catalysent la formation de nanotubes de diamètre équivalent à partir du carbone environnant. Ce modèle s'applique uniquement à certains montages d'ablation laser pulsé. En effet, dans le cas général de la technique d'ablation laser et des techniques d'arc électrique et solaire à concentrer, l'énergie fournie au système conduit essentiellement à la formation d'une phase vapeur et non liquide. Contrairement aux mécanismes proposés par Saïto et Loiseau (Parties II.3.3.1 et II.3.3.3), ce modèle ne constitue pas une référence dans la communauté scientifique.

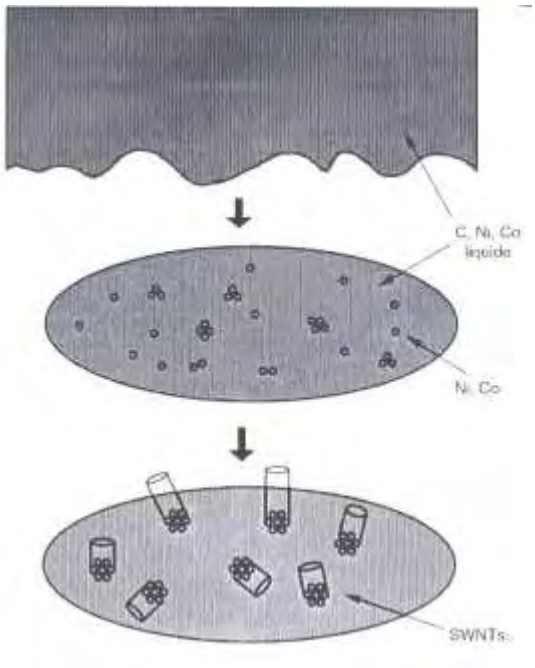


Figure I. 23 : Illustration du modèle proposé par Yudasaka et al. pour la synthèse de nanotubes monoparois [93].

II.3.3. Mécanisme avec catalyseur sous forme de particules nanométriques

II.3.3.1. Modèle de Saito

Ce modèle de croissance, exposé en 1995 par Saito [94], est de type VLS (Vapeur Liquide Solide). Il permet d'expliquer la formation de plusieurs nanotubes à partir de la même particule catalytique, structures communément appelées oursins ou soleils. Le modèle repose sur la formation de vapeurs de carbone et de métal. La diminution de température entraîne la condensation du métal sous forme de nanoparticules de taille moyenne comprise entre 10 et 30 nm et contenant une forte concentration en carbone. La solubilité du carbone diminuant avec la température, le carbone se ségrégue brusquement vers la surface de la nanoparticule. Deux phénomènes peuvent alors se produire selon la cinétique de refroidissement : soit la formation de graphènes emprisonnant la particule métallique, soit la formation de nanotubes. Dans ce dernier cas, la source de carbone assurant la croissance des nanotubes monoparois provient du noyau de la particule, des atomes de carbone et de C_2 de la phase gazeuse [93].

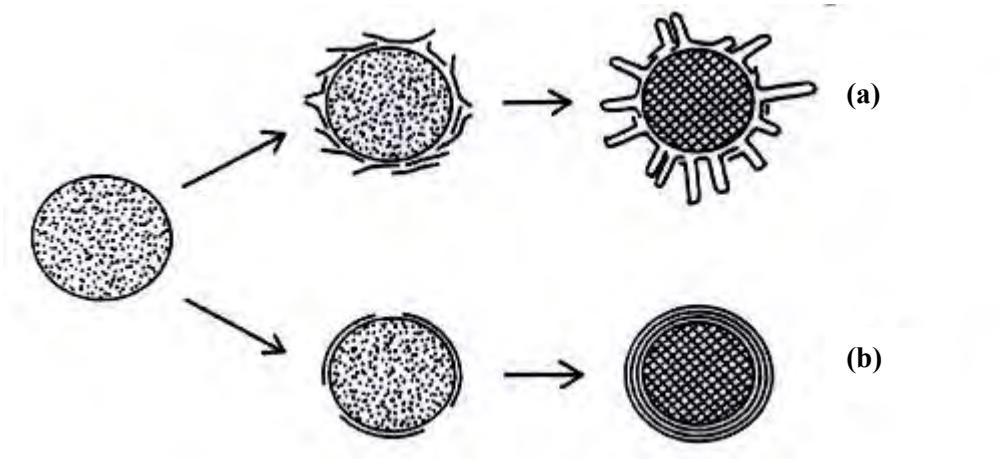


Figure I. 24 : Modèle de croissance VLS proposé par Saito et al. [93].

Deux phénomènes sont en compétition : (a) la formation des structures oursins des nanotubes monoparois et (b) la formation de particules de métal emprisonnées dans des graphènes.

Les modèles suivants sont tous basés sur le modèle de Saito à quelques variantes près.

II.3.3.2. Modèle VLS de Kataura

En 2000, Kataura et al. proposèrent un modèle en trois étapes basé sur celui de Saito (figure I.25) [95]. Dans un premier temps, des agrégats de carbone et des fragments de fullerènes sont produits et absorbés à hautes températures par la particule métallique liquide. Dans la seconde étape, lorsque la température diminue, la particule de métal stoppe l'adsorption de fragments de fullerène et est couverte de demi-fullerènes. Enfin, la dernière étape correspond à la croissance des nanotubes monoparois avec l'utilisation du carbone amorphe. Au cours des différentes étapes, la température du système diminue. Dans ce modèle, la distribution des diamètres des nanotubes synthétisés est déterminée par le diamètre des demi-fullerènes dans la seconde étape du mécanisme. La limite du modèle réside dans le fait qu'il ne permet pas d'expliquer l'influence de la nature du catalyseur sur le diamètre des nanotubes formés.

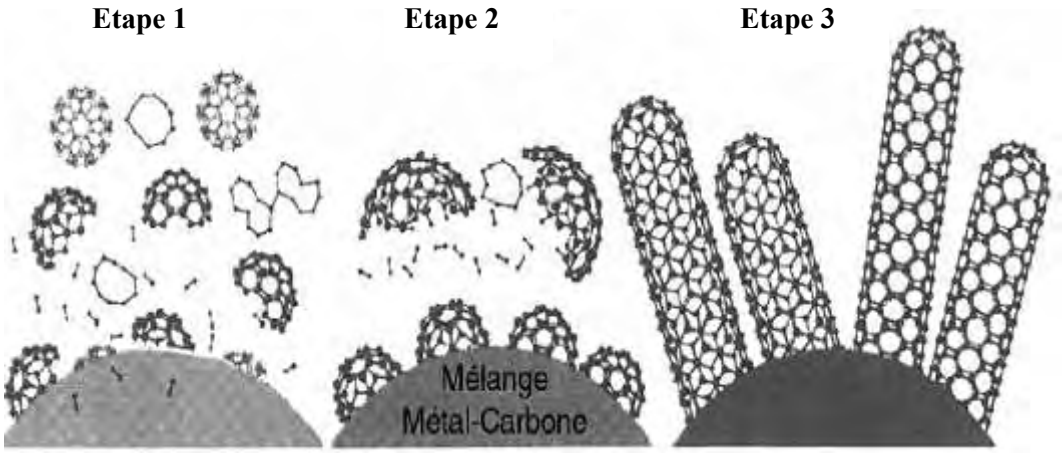


Figure I. 25 : Modèle de Kataura et al. pour la synthèse de nanotubes monoparois [95].

II.3.3.3. Modèle VLS de Loiseau

Ce modèle se décompose en trois étapes [96]. La première étape correspond à la condensation de vapeurs métalliques en particules catalytiques liquides de tailles comprises entre 1 et 20 nm et saturées en carbone. La taille de la particule est contrôlée par les paramètres de synthèse tels que le taux de refroidissement, le gradient de température, la pression et le débit du gaz (figure I.26.a). La seconde étape correspond à la nucléation du nanotube via la ségrégation du carbone sur la surface de la particule. Deux processus sont alors en compétition. Pour des vitesses de ségrégation faibles, la formation de graphènes continus est favorisée (figure I.26.b). Pour des vitesses de ségrégation rapides, la surface de la particule est instable et la nucléation de nanotubes monoparois se produit (figure

I.26.c). Le flux de ségrégation du carbone apparaît comme un paramètre clef pour la synthèse de nanotubes monoparois. Ce phénomène apparaît lors de la trempe ; en effet, elle entraîne une brusque diminution de la solubilité du carbone et, par conséquent, la ségrégation du carbone. La particule, initialement à l'état liquide, a une température proche de la température de l'eutectique carbone-métal. La troisième étape correspond à l'étape de croissance. Après la nucléation de nanotubes, la croissance se fait par incorporation du carbone aux racines/pieds (figure I.26.d). Les figures I.26.e et I.26.f correspondent à des situations particulières : la nucléation a eu lieu mais la croissance ne se déroule pas. Le carbone s'est en partie condensé, soit sous la forme de "flocons" de carbone amorphe (figure I.26.e), soit en quelques graphènes. Parmi ces situations particulières, on trouve la structure dite en oursin qui correspond à la croissance de nanotubes monoparois dans toutes les directions (figure I.26.f). La croissance de longs tubes exige l'existence d'un régime stationnaire. Durant la croissance, le tube doit être à une température dite plateau proche de la température de solidification de la particule. De plus, l'approvisionnement en carbone doit être continu.

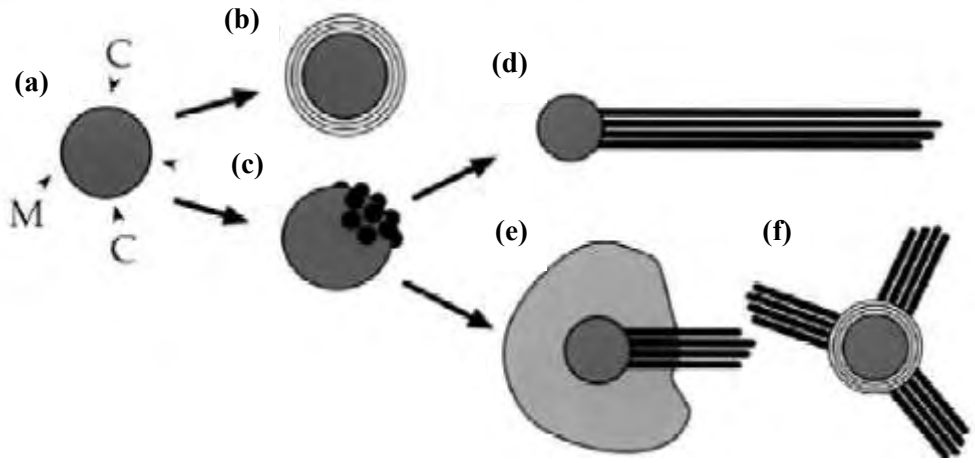


Figure I. 26 : Modèle de nucléation et de croissance des nanotubes de carbone monofeuillets proposé par Loiseau et Gavillet [97].

Les travaux de Loiseau et al. [97] mettent en évidence le rôle du catalyseur sur la nucléation et la croissance des nanotubes monoparois. Il apparaît que l'addition d'éléments du groupe des terres rares, tels que Ce et La, au nickel provoque une augmentation importante du rendement en tubes et en particules. Cette observation peut s'expliquer ainsi. Tout d'abord, le nickel a la propriété de dissoudre le carbone à l'état liquide et de le rejeter à l'état solide permettant l'étape de graphitisation du carbone à des températures aussi basses que 1400 K. Les terres rares (X) sont des co-catalyseurs du nickel et jouent le rôle de surfactant. Avec leur faible tension de surface et leur capacité à former des carbures stables, ils ségréguent avec le carbone à la surface de la particule et forment une couche ordonnée similaire aux structures de carbures de type XC_2. Cette modification chimique de la surface du nickel conduit préférentiellement à la nucléation de nanotubes plutôt qu'à la formation d'un graphène. Les

simulations indiquent la possibilité d'un transfert de charge de l'élément terre-rare au carbone, ceci conduisant à la déstabilisation du graphène au profit d'un noyau de nanotubes monoparois. Ainsi, il semble que **les terres rares contrôlent le taux de nucléation via la modification de l'activité de surface du nickel.**

II.3.3.4. Modèle SLS (Solide - Liquide - Solide) de Gorbunov

Gorbunov propose un modèle de type solide-liquide-solide [98]. La nucléation et la croissance de nanotubes monoparois s'effectuent par dissolution et précipitation du carbone amorphe condensé lors d'étapes précédentes de la réaction.

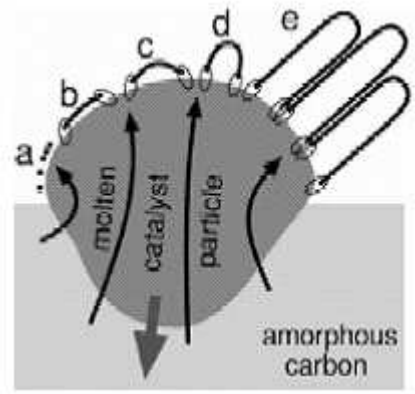


Figure I. 27 : Le modèle SLS de Gorbunov et al. est décrit par un mécanisme en 5 étapes [98].

- **a. La particule catalytique dissout le carbone amorphe et fait précipiter des atomes de carbone à sa surface,**
- **b. Formation d'un graphène,**
- **c. L'orientation parallèle du graphène par rapport au métal-carbone n'est pas énergiquement favorable et donc tout défaut dans cette feuille entraîne un recourbement,**
- **d. D'autres atomes commencent à s'incorporer au nanotube grandissant,**
- **e. Le nanotube est ancré à la nanoparticule par le chevauchement des orbitales électroniques métal-carbone symbolisé ici par les ellipses.**

II.3.3.5. Modèle de Kanzow

Ce modèle de croissance des nanotubes monoparois peut se diviser en quatre étapes (figure I.28) [99], [100]. Le point de départ du processus est une petite particule de métal liquide sursaturée en carbone. Dans un second temps, une diminution de température conduit à la ségrégation d'atomes de carbone sur la surface de la particule. Kanzow suggère que le carbone s'assemble alors en petits feuillets de graphène. Sous l'effet de la température, les feuillets se mettent à vibrer et se courbent de façon à saturer les liaisons pendantes. L'énergie thermique doit être suffisante pour compenser l'énergie d'adhésion carbone-métal et l'énergie élastique due à la courbure du feuillet. La taille du « chapeau » formé dépend alors de la température, du métal et de la proportion de carbone à la surface de la particule liquide.

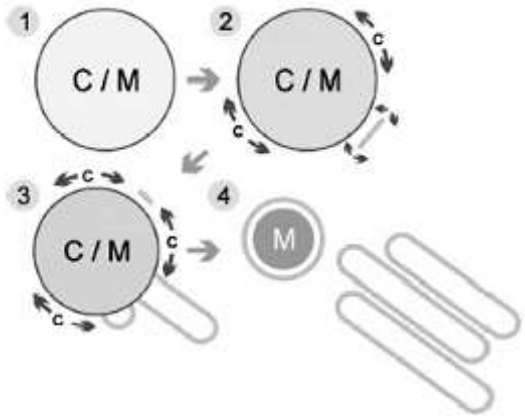


Figure I. 28 : Illustration du mécanisme proposé par Kanzow et al. pour la formation de nanotubes monoparois [99].

II.4. Corrélations entre les paramètres opératoires et les caractéristiques structurales des nanotubes monoparois

Dans cette partie du manuscrit, les principaux paramètres chimiques et physiques ayant une influence sur la synthèse des nanotubes de carbone sont décrits. Les relations existantes entre ces paramètres et les caractéristiques structurales des nanotubes de carbone monoparois sont également détaillées.

II.4.1. Les paramètres chimiques

II.4.1.1. Catalyseur

a. Nature du catalyseur

De nombreux articles tendent à décrire le rôle majeur du catalyseur et, en particulier, l'influence de la nature du catalyseur sur le diamètre et la longueur finale des nanotubes.

Le mécanisme de croissance proposé par Kanzow permet une explication de l'influence de la nature du catalyseur sur le diamètre des tubes. La croissance des nanotubes monoparois dépend de l'évolution de la première feuille de graphène et en particulier de son énergie cinétique. En effet, si son énergie cinétique est supérieure au travail d'adhésion avec la particule métallique alors la feuille de graphène oscille et un chapeau est formé. A partir de là, la croissance du nanotube monoparoi peut débuter. Plus la différence entre ces deux énergies est grande, plus le diamètre du tube est petit. Puisque l'énergie cinétique dépend de la température et que la force d'adhésion du métal dépend de la nature du catalyseur, cela explique que le diamètre des nanotubes varie en fonction de la température et de la nature du catalyseur [100]. En revanche, dans le mécanisme de Kataura, le diamètre des nanotubes est fixé par celui du fullerène.

Enfin, **la nature du catalyseur contrôle à la fois deux températures importantes** pour la synthèse des nanotubes monoparois : **la température de vaporisation des précurseurs ou de la cible (dans le cas de l'ablation laser) et la température de l'eutectique carbone-métal.** Par conséquent, il impose la gamme de température à l'intérieur du réacteur et les propriétés finales des nanotubes monoparois.

Pour le réacteur solaire, Laplaze et al. [53] mesurent des températures de vaporisation différentes en fonction du catalyseur employé. Il apparaît que plus la température de vaporisation est élevée, plus le diamètre des nanotubes monoparois est important. Ceci est en accord avec l'observation selon laquelle le diamètre des nanotubes augmente avec la température du four dans le procédé par ablation laser. De plus, ils suggèrent que la capacité de dissolution des particules d'alliage fondues est dépendante de la capacité des catalyseurs à former des carbures. Cette dernière propriété influencerait aussi le taux de

ségrégation. Enfin, il apparaît qu'une grande différence au niveau des températures de vaporisation et de la température de l'eutectique catalyseur-carbone conduise à des nanotubes de grande taille.
Dans le mécanisme de nucléation et de croissance des nanotubes monoparois proposé par Loiseau et al. [96], le catalyseur, dans le cas d'un mélange carbone-terres rares, conduit à la formation d'une structure chimique ordonnée, à base de carbures et située à la surface de la particule. Cette structure serait favorable à la nucléation de nanotubes monoparois. Liu et al. ont également étudié l'influence de l'emploi de terre rare (tels que Ce et Eu) comme catalyseur [101]. Il apparaît que des nanotubes monoparois sont formés en présence de Ce/Ni alors que l' utilisation de Eu/Ni conduit uniquement à la formation de nanoparticules de carbone. Les spectres MEB, MET et Raman semblent indiquer que l'état d'oxydation du métal – terre rare employé joue un rôle dans la formation des nanotubes monoparois. La présence de structures composées de carbures est également observée par Saito et al. dans le cadre d'essais de synthèse par arc avec La et Fe, Co et Ni [102]. Ils constatent que La est encapsulé sous forme de dicarbures avec une cage de carbone polyédrique multi-couches. Lors de l'utilisation de Fe, Co et Ni, les particules sont obtenues sous la forme d'une « phase de carbure » de type M_3C (M = Fe, Co, Ni) et aussi sous une forme métallique, a-Fe, g-Fe, hcp-Co, fcc-Co, fcc-Ni encapsulée dans du carbone graphitique.
Enfin, il est intéressant de signaler que deux théories s'opposent quant à l'état du catalyseur lors de la synthèse des nanotubes monoparois. En effet, la première théorie considère que les particules d'oxyde métallique peuvent catalyser la formation de nanotubes de carbone [103]. Tandis que la seconde indique que seules des particules métalliques non-oxydées peuvent jouer le rôle de catalyseur [104], [105] expliquant la présence d'un réducteur dans le milieu de synthèse lors de l'utilisation de sels métalliques en tant que précurseurs catalytiques. Le réducteur le plus employé est l'hydrogène. Il provient soit de la décomposition de l'hydrocarbure (dans ce cas, il est formé in situ), soit il est injecté comme un gaz auxiliaire. Dans le cadre des travaux de Xiong et al. [106] par exemple, la réduction du ferrocène en solution dans le benzène est réalisée via l'utilisation d'amidure de sodium.

b. Concentration du catalyseur

Dans la technique de l'arc électrique, la variation de la concentration du catalyseur présent dans l'anode conduit à la variation du rendement en nanotubes monoparois. En revanche, leurs caractéristiques, comme par exemple leur diamètre, ne sont pas modifiées [107].

c. Mélange de catalyseur

De nombreuses publications mettent en exergue l'amélioration du rendement en nanotubes monoparois lorsqu'un catalyseur est remplacé par un mélange de catalyseurs efficaces pour la synthèse des nanotubes monoparois. Ainsi, on peut remarquer que le rendement obtenu en utilisant le mélange Co/Bi ou Co/Pd est supérieur à celui obtenu lors de l'emploi de Co seul. De plus, la distribution de diamètre des tubes est plus large [108]. Pour des densités de Co/Bi élevées, les nanotubes monoparois sont obtenus sous forme de paquets avec un diamètre moyen modifié. La quantité de carbone amorphe est diminuée [109]. Toutefois, certains catalyseurs, comme le tungstène par exemple, diminuent le rendement en nanotubes monoparois tout en conservant la valeur de leur diamètre. On peut noter que contrairement à Pd, W et Bi augmentent la graphitisation du carbone encapsulant les particules de Co.
Pour la technique d'arc, la proportion de chaque élément du mélange influence le rendement final en nanotubes de carbone monofeuillets. Ainsi, lorsque le mélange Co/Y/C est employé, Journet [47] constate que pour des proportions respectives en Co, Y et C de :

- 5,0/0,5/94,5 et 0,7/3,4/96,0 : aucun nanotube monoparoi n'est synthétisé,
- 4,2/1,0/64,8 : une faible quantité de nanotube de carbone est produite,
- 2,8/1,9/95,3 et 1,5/2,8/95,7 : la quantité de nanotubes monoparois recueillie est la plus importante.

De plus, Journet indique que le rendement en nanotubes monoparois est maximal pour le mélange Ni/Y/C dans les proportions 4,2/1,0/94,8. Jourdain confirme ce résultat et indique qu'un rendement comparable est obtenu avec $LaNi_5$ (alliage) /C dans les proportions 5,2/94,8 % atomique [110].
Maser et al. [111] indiquent que la présence d'au moins un élément parmi les métaux suivants : Co, Ni et Fe est nécessaire pour catalyser la croissance des nanotubes monoparois. L'ajout de certains éléments à ces métaux, tels que Pt, Y ou Lu, peut améliorer les conditions de synthèse tandis que d'autres éléments au contraire, tels que Ru ou B, inhibent la synthèse. Les mélanges Ni-Y et Ni-Lu permettent d'obtenir une quantité importante de nanotubes monoparois de diamètre moyen de l'ordre de 1,2 nm. Ce dernier résultat est comparable à celui obtenu avec Co-Pt. Enfin, il semble que certains métaux, possédant une pression de vapeur inférieure à celle de Co, Ni ou Fe et ayant tendance à former des carbures (les terres rares en particulier), améliorent les conditions pour la croissance des nanotubes monoparois lorsqu'ils sont ajoutés à Co, Ni ou Fe.
Tarasov et al. ont également étudié la technique d'arc [112]. Avec les catalyseurs suivants : Co-Ni et $YNi_{2,}$, il a été mis en évidence que l'emploi de YNi_2 est préférable à celui de 3 Co/Ni. En effet, entre 30 et 50 % en poids de nanotubes monoparois sont récupérés dans la collerette et entre 10 et 15 % en poids sont récupérés sur les parois contre respectivement 15-20 % et 2-3 % lors de l'utilisation de 3 Co/Ni. Les diamètres des nanotubes monoparois obtenus avec YNi_2 sont supérieurs à ceux obtenus avec 3 Co/Ni. Toujours dans le cadre de la technique d'arc, Pacheco Pacheco [60] a montré l'influence de la dispersion du catalyseur dans l'anode. Pour cela, deux types d'anode ont été testés :

- une anode homogène où la distribution du catalyseur dans l'anode est uniforme avec des tailles de particules comprises entre 30 et 200 nm,
- une anode hétérogène où le catalyseur avec des tailles de particules plus importantes (environ 400 μm) est dispersé dans de la poudre de graphite. Le mélange est ensuite utilisé pour remplir une cavité axiale creusée dans l'anode.

Ainsi, pour un même catalyseur employé (mélange Ni/Co), il apparaît que l'anode homogène favorise la synthèse de nanotubes doubles parois tandis que l'anode hétérogène conduit à la formation de nanotubes multiparois. Au cours de son étude, Pacheco Pacheco a également testé différents catalyseurs et confirme que les mélanges de terre rare et de métal conduisent à un rendement en nanotubes monoparois élevé.

d. Taille de la particule de catalyseur

Dans la littérature, Gorbunov et al. fournissent quelques recommandations afin d'augmenter le rendement en nanotubes monoparois [98]. Parmi les facteurs jugés déterminants, la taille de la particule de catalyseur est mise en avant. Ils estiment que la taille optimale doit être de l'ordre de 10 nm et qu'elle peut être contrôlée via la teneur en métal présent dans la matière initiale, le taux d'évaporation et la pression du gaz porteur.

II.4.1.2. Gaz porteur

a. Nature du gaz porteur

Dans le cadre de la synthèse par ablation laser, Nishide et al. étudient l'influence de la nature du gaz sur la synthèse des nanotubes monoparois [113]. Ainsi, pour les gaz suivants : Ne, Ar, Kr et N_2, les diamètres des nanotubes obtenus sont les plus petits lorsque N_2 est utilisé. N_2 étant la seule molécule diatomique parmi les gaz étudiés, son degré de liberté (vibrationnel) affecterait par les phénomènes de collision, le procédé de refroidissement du carbone vaporisé. Ce résultat est également énoncé dans les travaux de Maser et al. [114]. En effet, ils indiquent que le débit du gaz influence peu la qualité et la quantité de produits formés et que le facteur déterminant est bien la nature du gaz. Ainsi, l'emploi d'hélium s'accompagne d'une diminution de l'énergie nécessaire pour former les nanotubes monoparois en influençant le taux de refroidissement. L'influence de la nature du gaz a été également observée dans le procédé par arc électrique et dans le procédé solaire où l'hélium conduit à un meilleur rendement en nanotubes.

b. Pression et masse moléculaire du gaz

Nishide et al. [113] indiquent que la pression d'un gaz ainsi que sa masse moléculaire ne sont pas des paramètres sensibles pour contrôler le diamètre moyen des nanotubes monoparois obtenus par ablation laser. En revanche, ce sont des paramètres clefs pour augmenter la quantité de nanotubes monoparois présents dans les suies. Ainsi, la quantité de nanotubes monoparois est maximale pour l'utilisation de N_2 à 1000 torr. Dans le cadre de la synthèse par ablation laser et pour une cible de composition Ni/Y (4,2/1,0 % at.) et Ni/Co (2,0/2,0 % at.), Maser et al. indiquent obtenir un rendement optimal en nanotubes monoparois pour l'emploi d'argon et d'azote à des pressions situées entre 200 et 400 torr. Pour des pressions inférieures à 100 torr, le procédé conduit à la formation préférentielle de carbone amorphe [111] .

Dans le cas de la synthèse avec le four solaire d'Odeillo, des pressions de gaz comprises entre 400 et 600 hPa conduisent à la formation de paquets de nanotubes monoparois. Il semble que l'utilisation de pressions élevées est favorable à la vaporisation du métal et assure une bonne dilution des atomes de carbone vaporisés lorsque le taux de refroidissement appliqué est de 10^6 K/s [53].

Dans le cadre de l'arc électrique, les résultats diffèrent énormément suivant la pression du gaz. Les plus grandes quantités en produits sont obtenues sous 600 mbar pour l'hélium et sous 100 mbar pour l'argon. Journet et al. signalent que le fait de travailler en pression statique ou en pression dynamique ne semble pas influer sur les produits obtenus. On peut interpréter ce résultat ainsi : la synthèse de nanotubes monoparois par arc électrique s'accompagne d'une faible variation de la pression. Enfin, les travaux de Zhang et al. [115], basés sur la technique de l'arc électrique, indiquent que le rapport (quantité de nanotubes / quantité de nanoparticules) dans les dépôts augmente lorsque la pression en hélium augmente de 80 à 700 torr. Ce résultat est fondé sur des analyses de microscopie électronique par transmission (MET), des analyses gravimétriques thermiques (TGA) et des analyses différentielles thermiques (DTA).

c. Concentration de carbone/métal dans le gaz

La concentration en carbone et en métal dans le gaz apparaît comme un paramètre clef ; en effet, les interactions se produisant dans la phase vapeur sont primordiales puisque les nanotubes monoparois sont formés lors de cette phase. Un autre élément clef est le confinement des espèces dans le réacteur durant une période suffisamment longue avec une température favorable à la nucléation et la croissance des SWNTs [116]. Afin d'atteindre cet objectif, la littérature préconise l'augmentation de la durée de vie de la particule catalytique fondue afin de transformer la plus grande partie de carbone amorphe en nanotubes monoparois. Cette prolongation du temps de séjour de la particule dans la zone chaude du réacteur peut être obtenue en diminuant le débit du gaz. Enfin, la concentration en particules de catalyseur dans le gaz porteur doit être faible afin d'éviter leur grossissement et leur

solidification. En effet, lorsque la particule catalytique se solidifie, une ségrégation de carbone supplémentaire conduit à une rapide encapsulation de la particule et à sa désactivation. Ce phénomène est irréversible [117]. Ainsi, le gaz doit présenter un juste compromis entre teneur en carbone et teneur en catalyseur. De plus, le débit de gaz doit être suffisamment élevé pour éviter les mélanges de vapeurs à différents stades d'évolution, tout en assurant à l'ensemble des particules présentes le temps de se chauffer. Enfin, le temps de séjour de ces particules doit être suffisant pour permettre la croissance des nanotubes monoparois.

A l'aide d'analyses spectroscopiques, Byszewski et al. [118] déterminent la température et la densité des espèces de carbone dans un plasma en vue d'estimer une concentration optimale en carbone pour la synthèse de nanotubes. Pour cela, les raies correspondant aux atomes de carbone CI et aux ions CII ainsi que les bandes correspondant aux molécules de C_2 sont utilisées. Ils observent la formation de nanotubes dans les deux cas suivants : soit pour un courant d'arc bas et une pression de gaz élevée, soit pour un courant d'arc élevé et une basse pression. Ils supposent que la formation de nanotubes nécessite une concentration en vapeurs de carbone comprise entre 10^{17} et 10^{18} cm^{-3} à des températures de l'ordre de 5000 K.

II.4.1.3. Présence d'impuretés

Le dernier paramètre chimique étudié est la présence d'impuretés sous forme gazeuse ou solide dans le milieu de synthèse.

a. Présence d'azote, d'hydrogène et d'oxygène

Smiljanic et al. ont introduit un mélange d'argon et d'éthylène et du ferrocène dans une torche à plasma. L'acétylène n'a pas été choisi comme précurseur carboné car son utilisation a conduit à la formation d'une quantité moins importante de nanotubes monoparois que lors de l'emploi du méthane ou de l'éthylène. Les auteurs ont pu constater que la présence d'hydrogène favorise la croissance de nanotubes monoparois. En effet, le rapport H/C est égal respectivement à 4 et 2 pour le méthane et l'éthylène et à 1 seulement pour l'acétylène. Toutefois, aucune expérience n'a été réalisée en utilisant l'acétylène avec une addition d'hydrogène afin d'obtenir le même rapport que dans le cas du méthane ou de l'éthylène [74]. Journet et al. indiquent que la présence d'azote dans le mélange gazeux permet d'augmenter le taux de vaporisation du graphite, ce qui augmente le rendement en nanotubes [47]. Enfin, d'après Cui et al. [119], l'emploi d'azote en tant que gaz plasmagène peut conduire à la formation de quelques nanotubes multifeuillets et monofeuillets dopés, soit une structure dans laquelle il y a substitution d'atome de carbone par des atomes d'azote.

Enfin, les travaux de Hata et al. [120] et Maruyama et al. [121], [122] indiquent que la présence d'oxygène dans le milieu de synthèse tend à favoriser la formation de nanotubes monoparois de grande pureté.

b. Présence de phosphore et soufre

Dans la technique CVD, Jourdain et al. signalent le rôle du phosphore [123]. En effet, il semble que cet élément, présent dans le substrat de base, inhibe la croissance des nanotubes monoparois en empoisonnant le catalyseur. Des nanotubes possédant une morphologie originale sont alors formés. Il s'agit de « nanotubes allumettes ». Concernant le four solaire d'Odeillo, le rôle du soufre en tant que catalyseur a été mis en évidence. Ainsi, lorsqu'il est utilisé seul, aucun nanotube monoparoi n'a pu être synthétisé. En revanche, un mélange de Co/Ni/S conduit à la formation de nanotubes monoparois de petites tailles disposés radialement par rapport à une grosse particule (300 nm). Le principal effet du soufre est de former des nanotubes monoparois de petits diamètres (0,9-1,1 nm) [53].

II.4.2. Paramètres physiques

II.4.2.1. Température

D'après la littérature, la croissance des nanotubes monoparois s'effectue pour des températures comprises entre 800 °C et la température de l'eutectique carbone-métal. Il semble que pour des températures supérieures à la température de l'eutectique, la croissance des nanotubes monoparois n'a pas lieu. En effet, les études de Gavillet [96] montrent que lors de l'emploi de Ni et Co, la quantité de nanotubes monoparois augmente lorsque la température du four est supérieure à 1300 °C et diminue brusquement quand la température est supérieure à 1350 °C. Or, cette dernière température est proche de la température eutectique du mélange binaire Ni-C (1326 °C) et Co-C (1320 °C). De plus, il est observé que plus la température de l'eutectique du métal-carbone est élevée, plus le diamètre moyen des nanotubes est grand [124]. Gorbunov et al. [98] suggèrent l'existence d'une température optimale pour la synthèse de nanotubes monoparois. Il est évident que cette température doit être conservée durant un temps suffisamment long pour assurer la croissance des nanotubes monoparois. Expérimentalement, ils considèrent que cette **température optimale se situe entre 100 et 200 K au dessous de la température de l'eutectique**. La détermination de cette température résulte d'un compromis à réaliser car, d'une part la fusion du catalyseur nécessite une température élevée (étape préliminaire avant la nucléation des nanotubes monoparois et leur croissance) et d'autre part, la force motrice de transformation du carbone amorphe en nanotubes monoparois augmente lorsque la température diminue. Enfin, dans le cas de la technique laser, il apparaît que lorsque la température autour de la cible est uniforme, le débit de gaz n'a aucune influence sur le diamètre des nanotubes

monoparois. En revanche, lorsqu'il existe un large gradient de température alors le diamètre est fonction du débit de gaz [125].

Puretzky et al. [126] tentent de déterminer les espèces présentes au cours de la durée de la synthèse de nanotubes monoparois par ablation laser à l'aide de la spectrométrie d'émission/absorption du carbone et de la fluorescence induite par laser. Le catalyseur utilisé est à base de Ni et Co. Ainsi, il apparaît que pour des températures supérieures à 3500 °C, le milieu est constitué de vapeurs d'atomes et de molécules : C, C_2, C_3, Ni, Co. 200 ms après l'ablation, le carbone se condense pour des températures comprises entre 1750 et 3500 °C. La taille des agrégats de carbone dépend alors de la température du four. Le nickel et le cobalt sont sous forme atomique. A partir de 1750 °C, le métal se condense et des clusters (métal-carbone) sont formés. Le début de la croissance de nanotubes monoparois semble se réaliser pour des températures comprises entre 1326 et 1400 °C.

Les traitements thermiques ont une influence considérable sur les nanotubes monoparois. Ainsi Méténier et al. [127] observent la coalescence de nanotubes monoparois à des températures comprises entre 1600 et 2000 °C. Ce phénomène conduit à l'obtention de nanotubes monoparois de diamètres plus larges. A partir de 2200 °C, les nanotubes monoparois disparaissent au profit des nanotubes multifeuillets.

II.4.2.2. Temps de séjour

Ce paramètre clef a été abordé lors de l'étude de l'influence du gaz porteur. En effet, d'un point de vue expérimental, le contrôle du débit du gaz permet de faire varier le temps de séjour des particules dans le réacteur.

II.4.2.3. Autres temps caractéristiques

Le taux de refroidissement est un paramètre fondamental dans la synthèse des nanotubes monoparois. Les travaux de Dorval et al. [52] mettrent en évidence les relations existantes entre la température, les valeurs du taux de refroidissement et les espèces présentes dans le réacteur lors de la synthèse par ablation laser. Ainsi, trois gammes de températures sont mises en évidence. Pour des températures supérieures à 2000 K et un taux de refroidissement rapide de l'ordre de 300 K/ms, le carbone se condense sous forme d'agrégats de taille de l'ordre de 2 à 100 nm. Pour des températures situées entre 1600 et 2000 K et un taux de refroidissement modéré de 100 K/ms, le cobalt se condense 3-7 ms après l'évaporation. Les agrégats de carbone se dissolvent dans le cobalt condensé. Enfin, pour des températures situées entre 1000 et 1600 K et un temps de séjour de 15-25 ms, la croissance des nanotubes s'effectue. Gorbunov et al. [98] estiment la durée de formation du SWNTs de l'ordre de la

milliseconde voire de la seconde. La vitesse de croissance est estimée à 1 μm/s. Enfin, il semble que la durée de formation des nanotubes monoparois est supérieure à celle correspondant à la condensation des vapeurs supposée être de l'ordre de 10 ms. Enfin, il est intéressant de signaler qu'un compromis doit être établi au niveau du choix du refroidissement. En effet, la durée de la trempe doit être inférieure à la durée de formation des nanotubes monoparois afin d'assurer leur obtention en fin de synthèse. De plus, cette durée doit être supérieure à la durée du phénomène de ségrégation du carbone à la surface de la particule carbone-métal, cette étape assurant la nucléation des nanotubes monoparois.

III. Conclusion

Cette étude bibliographique porte essentiellement sur deux familles de nanoparticules carbonées : les noirs de carbone et les nanotubes de carbone. Les deux objectifs de cette étude étaient de déterminer les principaux procédés de synthèse (conventionnels et plasmas) ainsi que les conditions expérimentales (physique, chimique et thermodynamique) favorables à la synthèse en phase gazeuse de telles nanoparticules.

Près de 8 millions de tonnes de noirs de carbone sont produits annuellement dans le monde. L'essentiel de cette production est réalisé par le procédé *furnace*, basé sur la combustion incomplète d'hydrocarbures lourds. Les principales caractéristiques de ce procédé sont : d'importantes émissions de CO_2 et d'autres espèces polluantes (CO, NO_x, SH_2..) dans l'atmosphère, un très mauvais rendement en carbone (~ 30 %) et une température de réaction limitée. En effet, elle dépend de la nature de l'hydrocarbure et du rapport hydrocarbure/air.
L'étude met en évidence l'existence de quatre principaux niveaux d'organisation parmi les noirs de carbone : la structure, la microtexture, la morphologie des agrégats et la nanotexture. Tous les noirs de carbone, formés à des températures comprises entre 700 et 2500 °C, possèdent une structure turbostratique. La température de réaction apparaît comme un paramètre déterminant ; en effet, elle influence le mécanisme de croissance, lequel joue un rôle majeur sur la microtexture et la morphologie des agrégats. Ces derniers conditionnent en grande partie les applications finales de ces nanostructures de carbone, destinées, à près de 90 %, à l'industrie des pneumatiques. On distingue deux grands domaines de température de réaction :

- le domaine des températures comprises entre 700 et 1700 K. Le mécanisme de croissance est dominé par les réactions de polycondensation de composés aromatiques et conduit à la formation de noirs de carbone « classiques ».
- le domaine des températures comprises entre 1700 et 3500 K. L'acétylène semble être un précurseur déterminant conduisant à un mécanisme de croissance caractérisé par une forte croissance latérale des plans aromatiques. Il s'agit du domaine des noirs de carbone de type noirs d'acétylène, ou encore des noirs conducteurs à haute température.

L'utilisation d'un procédé plasma pour la synthèse de noirs de carbone présente de nombreux avantages tant sur le plan écologique qu'économique. La réaction de combustion étant remplacée par un apport d'énergie de type électrique, l'émission de CO_2 est réduite à néant, le rendement en carbone peut atteindre, a priori, 100 % et la température de réaction est indépendante de la nature de l'hydrocarbure employé. Au vu de la gamme de température utile pour la synthèse des noirs de carbone, les procédés plasma froid apparaissent particulièrement adaptés. En effet, la température est

un paramètre opératoire dont le réglage permet d'accéder aisément aussi bien au domaine des noirs de carbone classique qu'à celui des noirs d'acétylène.

Concernant la synthèse de nanotubes de carbone en phase gazeuse, il apparaît que les procédés plasmas utilisés sont essentiellement basés sur la technologie des plasmas thermiques. Les plasmas froids sont majoritairement associés aux techniques de croissance CVD, nécessitant la présence d'un substrat dans le milieu. A partir des conditions expérimentales (physique, chimique et thermodynamique) recueillies via cette étude bibliographique, nous avons pu estimer l'allure idéale de la courbe d'évolution temporelle de la température à l'intérieur d'un réacteur conçu pour la synthèse de nanotubes de carbones (figure I.29). La courbe présente trois zones de refroidissement distinctes auxquelles il est possible de rattacher une étape du mécanisme proposé par Loiseau pour la synthèse de nanotubes à haute température.

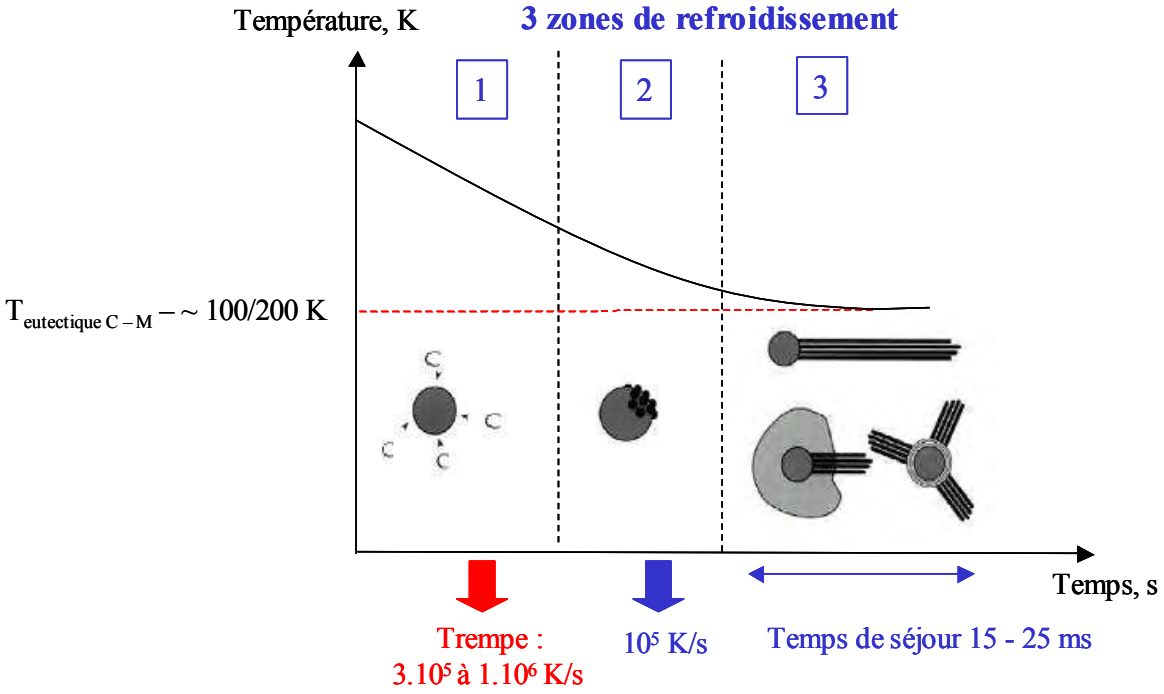


Figure I. 29 : Estimation de l'évolution idéale de la température en fonction du temps pour la synthèse en phase gazeuse de nanotubes de carbone. 3 zones de refroidissement sont visibles :

1. **Refroidissement rapide de l'ordre de 3.10^5 à 10^6 K/s,**
2. **Refroidissement modéré de l'ordre de 10^5 K/s,**
3. **Refroidissement lent avec existence d'une température plateau.**

Une étape du mécanisme de croissance des nanotubes, proposé par Loiseau, est attribuée à chaque zone. Ce graphique est essentiellement basé sur les travaux [52], [128].

Au cours de la première étape, la cible composée de carbone et de métal est vaporisée. La température du milieu est donc égale au minimum à 3273 K (température de vaporisation du graphite). Puis, un

refroidissement du milieu, estimé entre 3.10^5 et 10^6 K/s, conduit à la formation d'une particule métallique à l'état liquide sursaturée en carbone.

Un second refroidissement, de l'ordre de 1.10^5 K/s, constitue la seconde étape du mécanisme. C'est une étape clef que l'on peut rattacher au phénomène de ségrégation du carbone à la surface de la particule catalytique, soit l'étape de nucléation des nanotubes.

Enfin, la dernière étape correspond à la croissance des nanotubes de carbone. La température du milieu est relativement constante et égale à une température inférieure de 100 à 200 K environ à la température de l'eutectique carbone-métal.

IV. Références

[1] Donnet, Bansal, Wang, Carbon black, Second Edition, Revised and Expansed, Science and Technology, ISBN : 0-8247-8975-X.

[2] Heidenreich R. D. , Hess W. M. , Ban L. L. , A test object and criteria for high resolution electron microscopy, Journal of Applied Crystallography, 1968, 1, 1-19.

[3] www.timcal.com

[4] Fauchais P. , Baronnet J. –M. , State of the art of plasma chemical synthesis of homogenous and heterogenous products, Pure and Applied Chemistry, 1980, 52, 1669-1705.

[5] Abanades S. , Badie J.-M. , Flamant G. , Fulcheri L. , Gonzalez-Aguilar J. , Gruenberger T. , Fabry F. , On-line temperature measurement in a plasma reactor for fullerene synthesis. In: Proceedings of the 7th International Thermal Plasma Processes Conference (TPP7), Strasbourg, France, June 18 – June 21, 2002, P. Fauchais ed., © 2003 by Begell House Inc., New-York, USA, ISBN 1-56700-192-0, 47-53.

[6] Fulcheri L. , Schwob Y. , Fabry F. , Flamant G. , Chibante F. P. , Laplaze D. , Fullerene production in a 3 phase AC plasma process, Carbon, 2000, 38, 797-803.

[7] Huczko A. , Lange H. , Cota-Sanchez G. , Soucy G. , Plasma synthesis of nanocarbons, EMRS, 2002, Proceedings 7th Thermal Plasma Processes, European Materials Research Society, 2002,617-631.

[8] Rose James R. , Process of and apparatus for producing carbon and gaseous fuel, Brevet N°1,352,085, 7 septembre 1920.

[9] Jakowsky Jay J. , Process and apparatus for manufacture of carbon-black unsaturated gases and hydrogen, Brevet N°1,597,277, 24 août 1926.

[10] Gonzalez-Aguilar J. , Moreno M. , Fulcheri L. , Carbon nanostructures production by gas-phase plasma processes at atmospheric pressure, Journal of Physics D : Applied Physics, à paraître 2007.

[11] Kvaerner, A method for decomposition of hydrocarbons, Brevet International, PCT, N°92/00196, 11 décembre 1992.

[12] Kvaerner, System for the production of carbon black, Brevet International, PCT, N°93/00057, 5 avril 1993.

[13] Kvaerner, Production of carbon black, Brevet International, PCT, N°93/00058, 5 avril 1993.

[14] Kvaerner, Decomposition reactor, Brevet International, PCT, N°93/00056, 5 avril 1993.

[15] Armines, Procédé et dispositif de fabrication de noir de carbone et de noir de carbone obtenu. B.F. 8000981, 1980.

[16] Procédé pour la Fabrication de Carbone 60, BF 97 07 011 du 06/06/1997. Extension PCT /EP98/03399 – WO98/55396, US 6,358,375, Australie AU 199884368, Canada CA 2293547, Japon

[17] Device and method for converting carbon containing feedstock into carbon containing materials, having a defined nanostructure, du 19/09/2000, PCT / EP01 / 10835, WO 02/24819.

[18] Carbon nanostructures and process for the production of carbon-based nanotubes, nanofibres and nanostructures, du 20/03/2003, DE103 124 94.2 WO 2004/083119. Procédé pour la fabrication de suies carbonées à microstructures définies, BF 9301554 du 05/02/1993. Extension PCT / WO94 / 17908: Europe (EP 0 682 561 B1), Norvège, US 6,099,696, Canada, Japon.

[19] http://www.bellona.com / Palm T. , Buch C. , Kruse B. , Sauar E. , Bellona Report No 3 : 1999, Green Heat and Power, Eco-effective Energy Solutions in the 21st Century.

[20] Bakken J. A. , Jensen R. , Monsen B. , Raaness O. , Waernes N. , Thermal plasma process development in Norway, Pure and applied Chemistry, 1998, 70 (6), 1223-1228.

[21] Deme I. , Contribution à la modélisation de l'écoulement dans un réacteur plasma pour la fabrication de noirs de carbone, Influence du rayonnement des particules de carbone, Thèse en Energétique, Ecole des Mines de Paris, juin 2002.

[22] Fabry F. , Etude d'un procédé plasma pour la synthèse de noir de carbone structurés par pyrolyse d'hydrocarbure à haute température et caractérisation des produits, Thèse en science de l'ingénieur, université de Perpignan, juillet 1999.

[23] Fulcheri L. , Habilitation à diriger les Recherches, Nanostructures de carbone par plasma, mars 2003.

[24] Bonnet C. , Contribution à l'étude théorique de l'évaporation d'une particule sphérique d'un matériau réfractaire dans un plasma thermique. Application à l'étude du traitement thermique de réfractaires dans un lit fluidisé par un écoulement de plasma, Thèse de Doctorat d'état, Université de Perpignan, 1973.

[25] Gruenberger T. , Gonzalez-Aguilar J., Okuno H., Fabry F. , Grivei E., Probst N., Flamant G. , Charlier J. –C. , Fulcheri L. , Tailor-made carbon nanomaterials for bulk applications via high-intensity arc plasma. Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures, vol. 13, n° S1, p. 1-9. ©2005 Marcel Dekker Inc. (revue internationale).

[26] Fulcheri L. , Gruenberger T. , Gonzalez-Aguilar J., Fabry F. , Grivei E. , Probst N. , Flamant G. , Okuno H. , Charlier J. –C. , Plasma processing of carbon nanomaterials, High Technology Plasma Processes, 2004, 8 (1), 119-138.

[27] Gruenberger T. , Gonzalez-Aguilar J., Fabry F. , Fulcheri L. , Grivei E., Probst N., Flamant G. , Okuno H. , Charlier J. –C. , Production of carbone nanotubes and other nanostructures via continuous 3-phase AC plasma processing*Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures*, vol. 12, n° 3, p. 571-581. © 2004 Marcel Dekker Inc.

[28] Fulcheri L. , Probst N., Flamant G. , Fabry F. , Grivei E. , Bourrat X. , Plasma processing: a step towards the production of new grades of carbon black, Carbon, 2002, 40, 169-176.

[29] Fabry F. , Flamant G. , Fulcheri L. , Carbon black processing by thermal plasma. Analysis of the particle formation mechanism, Chemical Engineering Science, 2001, 56, 2123-2132.

[30] Fulcheri L. , Schwob Y. , Flamant G. , Comparison between new carbon nanostructures produced by plasma with industrial carbon black grades, Journal of Physics III, 1997, 7, 491-503.

[31] Fulcheri L. , Schwob Y. , From methane to hydrogen, carbon black and water, Int. J. Hydrogen Energy, 1995, 20 (3), 197-202.

[32] Ravary B. , Fulcheri L. , Flamant G. , Fabry F. , Analysis of a 3-phase A.C. plasma system, High Temp. Material Processes, 2, 1998, 245-260.

[33] Gonzalez-Aguilar J., Deme I. , Gruenberger T. , Fabry F. , Flamant G. , Ravary B. , 3D modelling of carbon black formation and particle radiation during methane cracking by thermal plasma, High Temp. Material Processes, 2003, 7, 51-56.

[34] Ravary B. , Bakken J. A. , Gonzalez-Aguilar J. , Fulcheri L. , CFD modelling of a plasma reactor for the production of nano-sized carbon materials, High Temperature Material Processes, 2003, 7, 139-144.

[35] http://www-cep.cma.fr

[36] Ravary B. , Fulcheri L. , Bakken J. A. , Flamant G. , Fabry F. , Influence of the Electromagnetic forces on momentum and heat transfert in a 3-Phase AC plasma reactor, Plasma Chemistry and Plasma Processing, Plenum Press, 1999, 19 (1), 69-89.

[37] Fincke J. R. , Anderson R. P., Hyde T. A. , Detering B. A. , Plasma pyrolysis of methane to hydrogen and carbon black, Industrial & Engineering Chemistry Research ,2002, 41, 1425 – 1435.

[38] Chen H. G. ,Zhang X. B. ,Li F. ,Xie K. C. , Formation of carbon black as a by-product of pyrolysis of light hydrocarbons in plasma jet, Proc. Annu. Int. Pittsburgh Coal Conf. , 1997, 14 (7), 12-15.

[39] Cho W. , Lee S. H. , Ju W. S. , Baek Y. , Lee J. K. , Conversion of natural gas to hydrogen and carbon black by application of plasma carbon black, Catalysis Today, 2004, 98, 633 – 638.

[40] Kim K. S. , Seo J. H. , Nam J. S. , Ju W. T. , Hong S. H. , Production of hydrogen and carbon black by methane decomposition using DC – RF hybrid thermal plasmas, IEE Transactions on plasma science, 2005, 33 (2) , 813 – 823.

[41] Probst N. , Grivei E. , Fabry F. ; , Fulcheri F. , Flamant G. , Bourrat X. , Schroder A. , Quality and performance of carbon blacks from plasma process, Rubber Chem. Technol. , 2002, 75, 891 – 905.

[42] Fulcheri L. , Schwob Y. , Flamant G. , Comparision between new carbon nanostructures produced by plasma with industrial carbon black grades, J. Phys. III France, 1997, 7, 491 – 503.

[43] Schmidt-Czalowski K. , Opalinska T. , Sentek J. , Krawczyk K. , Ruszniak J. , Zielinski T. , Radomyska K. , Methane conversion into C_2 hydrocarbons and carbon black in dielectric-barrier and gliding discharges, J. Adv. Oxid. Technol. , 2004, 7 (1), 39-50.

[44] Zielinski T. , Kijenski J. , Plasma carbon black – the new active additive for plastics, Composites : Part A 36, 2005, 467-471.

[45] Bolouri K.S. , Amouroux J. , Analyse des processus de formation de noir de carbone : une corrélation entre le mécanisme de formation du noir de carbone et les calculs des équilibres chimiques hydrogène-carbone, Bulletin de la Société Chimique de France, 1983, 5-6, I.101 à I.109.

[46] http://www.onera.fr/conferences/nanotubes/index.htm, Loiseau A. , Les nanotubes, matériau du futur.

[47] Journet C. , La production de nanotubes de carbone, Thèse de doctorat, spécialité : Milieux denses et matériaux, 1998, Université de Montpellier II.

[48] Jourdain V. , Croissance catalytique séquentielle de nanotubes de carbone, Thèse de doctorat, 2003, Université Montpellier II.

[49] Harris P. J. F. , Carbon nanotubes and related structures, New materials for the twenty-first century, Cambridge university press, 1999.

[50] Su M. , Zheng B. , Liu J. , A scalable CVD method for the synthesis of single-walled carbon nanotubes with high catalyst productivity, Chemical Physics Letters, 2000, 322, 321-326.

[51] Journet C. , Maser W.K. , Bernier P. , Loiseau A. , Large - scale production of SWNT by the electric arc technique, Nature, 1997, 388, 217 – 223.

[52] Dorval D. , Foutel-Richard A. , Cau M. , Loiseau A. , Attal-Trétout B. , Cochon J. L. , Pigache D. , Bouchardy P. , Krüger V. , Geigle K. P., In situ optical analysis of the gas phase during the formation of carbon nanotubes, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2004, 4 (4), 450-462.

[53] Laplaze D. , Alvarez L. , Guillard T. , Badie J. M. , Flamant G. , Carbon nanotubes : dynamics of synthesis processes, Carbon, 2002, 40, 1621 – 1634.

[54] Bacon R. , Growth, Structure, and Properties of Graphite Whiskers, Journal of Applied Physics , 1960, 31 (2), 283-290.

[55] Krätschmer W. , Lamb L. D. , Fostiropoulos K. , Huffman D. R. , Solid C_{60}: a new form of carbon, Nature, 1990, 347, 354-358.

[56] Iijima S. , Helical microtubules of graphitic carbon, Nature, 1991, 354, 56-58.

[57] Bethune D.S. , Kiang C.H. , de Vries M.S. , Gorman G. , Savoy R. ; Vasquez J. , Beyers R, Cobalt-catalyzed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls, Nature, 1993, 363, 605.

[58] Iijima S. , Ichihashi T. , Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter, Nature, 1993, 363, 603-605.

[59] Tarasov B. P. , Muradyan V. E. , Shul'ga Y.M. , Krinichnaya E. P. , Synthesis of carbon nanostructures by arc evaporation of graphite rods with Co-Ni and YNi_2 catalysts, Carbon, 2003, 41 (7), 1357-1364

[60] Pacheco Pacheco M. , Synthèse des nanotubes de carbone par arc électrique, Thèse de doctorat, 2003, Université Toulouse II.

[61] Cours Aussois 2003, Nanotubes de carbone, Présentation Journet C.

[62] Ohkohchi M. , Synthesis of single-walled carbon nanotubes by AC arc discharge, Japanese Journal of Applied Physics, 1998, 38, 4158-4159.

[63] Ando Y., Zhao X., Hirahara K., Mass production of single-wall carbon nanotubes by the arc plasma jet method, Chemical Physics Letters, 2000, 323, 580-585.

[64] Huang H. , Kajiura H. , Tsutsui S. , Hirano Y. , Miyakoshi M. , Yamada A. , Ata M. , Large-scale rooted growth of aligned super bundles of single-walled carbon nanotubes using directed arc plasma method, Chemical Physics Letters, 2001, 343, 7-14.

[65] Lee S. J. , Baik H. K. , Large scale synthesis of carbon nanotubes by plasma rotating arc discharge technique, Diamond and Related Materials, 2002, 11, 914-917.

[66] Anazawa K. , Shimotani K. , Manabe C. , Watanabe H. , Shimizu M. , High-purity carbon nanotubes synthesis method by an arc discharging in magnetic field, Applied Physics Letters, 2002, 81 (4), 739-741.

[67] Kanai M. , Koshio A. , Shinohara H. , Mieno T. , Kasuya A. , Ando Y. , Zhao X. , High-yield synthesis of single-walled carbon nanotubes by gravity-free arc discharge, Applied Physics Letters, 2001, 79 (18), 2967-2969.

[68] Zhao T. , Liu Y. , Large scale and high purity synthesis of single-walled carbon nanotubes by arc discharge at controlled temperature, Carbon, 2004, 42, 2765-2768.

[69] Lange H. , Sioda M. , Huczko A. , Zhu Y. Q. , Kroto H. W. , Walton D. R. M. , Nanocarbon production by arc discharge in water, Carbon, 2003, 1617 – 1623.

[70] Okuno H. , Grivei E. , Fabry F. , Gruenberger T. M. , Gonzalez-Aguilar J. , Palnichenko A. , Fulcheri F. , Probst N. , Charlier J.-C. , Synthesis of carbon nanotubes and nano-necklaces by thermal plasma process, Carbon, 2004, 42 (12-13), 2543-2549.

[71] Hahn J. , Han H. J. , Yoo J. E. , Jung H. Y. , Suh J. S. , New continuous gas – phase synthesis of high purity carbon nanotubes by a thermal plasma jet, Carbon, 2004, 42, 877 – 883.

[72] Tian Y. , Zhang Y. , Wang B. , Ji W. , Zhang Y. , Xie K. , Coal-derivated nanotubes by thermal plasma jet, Carbon, 2004, 42, 2597-2601.

[73] Choi S. I. , Nam J. S. , Kim J. I. , Hwang T . H. , Seo J. H. , Hong S. H. , Continuous process of carbon nanotubes synthesis by decomposition of methane using an arc-jet plasma, thin Solid Films, 2006, 506-507, 244-249.

[74] Smiljanic O. , Stansfield B. L. , Dodelet J. -P. , Serventi A. , Désilets S, Gas-phase synthesis of single-wall carbon nanotubes by an atmospheric pressure plasma jet, Chemical Physics Letters, 2002, 356, 189-193.

[75] Chen C. K. , Perry W. L. , Xu H. , Jiang Y. , Phillips J. , Plasma torch production of macroscopic carbon nanotube structures, Carbon, 2003, 41, 2555-2560.

[76] Loutfy R. O. et al. , RF plasma method for production of single walled carbon nanotubes, U. S. Pat. Appl. Publ. US 2003 82,094 (Cl. 423 –447.3 ; D01F9/12), 1 may 2003, US appl. PV339,078.

[77] Cota – Sanchez G. , Synthèse de nanostructures de carbone en utilisant un réacteur plasma d'induction à haute fréquence, Thèse de doctorat, 2003, Université de Sherbrooke, Québec, Canada.

[78] Kato T. , Jeong G. H. , Hirata T. , Hatakeyama R. , Structure Control of carbon nanotubes using radio-frequency plasma enhanced chemical vapor deposition, Thin Solid Films, 2004, 457, 2-6.

[79] Boskovic B. O. , Stolojan V. , Khan R. A. , Haq S. , Silva S. R. P. , Large area synthesis of carbon nanofibres at room temperature, Nature materials, 2002, 1, 165-168.

[80] Wang X. , Hu Z. , Wu Q. , Chen Y. , Low-temperature catalytic growth of carbon nanotubes under microwave plasma assistance, Catalysis Today, 2002, 72, 205 – 211.

[81] Teo K. B. K. , Hash D. B., Lacerda, R. G. , Rupesinghe N. L. , Bell M. S. , Dalal S. H. , Bose D. , Govindan T. R. , Cruden, B. A. , Chhowalla M. , Amaratunga G. A. J. , Meyyappan M. , Milne W. , The significance of plasma heating in carbon nanotube and nanofiber growth, Nano Letters, 2004, 4 (5), 921–926.

[82] Li M. W. , Hu Z. , Wang X. Z. , Wu Q. , Chen Y. , Tian Y. –L. , Low-temperature syntheis of carbon nanotubes using corona discharge plasma at atmospherique pressure, Diamond and Related Materials, 2004, 13, 111-115.

[83] Morjan R. E. , Kabir M. S. , Lee S. W. , Nerushev O. A. , Lundgren P. , Bengtsson S. , Park Y. W. , Campbell E. E. B. , Selective growth of individual multiwalled carbon nanotubes, Current Applied Physics, 2004, 4 (6), 591-594.

[84] Hofmann S. , Ducall C. , Robertson J. , Kleinsorge B. , Low-temperature growth of carbon nanotubes by plasma-enhanced chemical vapor deposition, Applied Physics Letters, 2003, 83 (1), 135-137.

[85] Chen Y. , Patel S. , Ye Y. , Shaw D. T. , Field emission from aligned high-density graphitic nanofibers, 1998, 73 (15), 2119 – 2121.

[86] Han J. H. , Yang W. S. , Yoo J. B. , Park C. Y. , Growth and emission characteristics of vertically well - aligned carbon nanotubes grown on glass substrate by hot filament plasma -enhanced chemical vapor deposition, Journal of applied physics, 2000, 88, 12, 7363 – 7365

[87] Täschner C. , Pacal F. , Leonhardt A. , Spatenka P. , Bartsch K. , Graff A. , Kaltofen R. , Synthesis of aligned carbon nanotubes by DC plasma – enhanced hot filament CVD, Surface and Coatings Technology, 2003, 174-175, 81-87.

[88] Wang B. B. , Lee S. , Xu X. Z. , Choi S. , Yan H. , Zhang B. , Hao W. , Effects of the pressure on growth of carbon nanotubes by plasma – enhanced hot filament CVD at low substrate temperature, Applied Surface Science, 2004, 236, 6-12.

[89] Qin L. C. , Zhou D. , Krauss A. R. , Gruen D.M. , Growing carbon nanotubes by microwave plasma - enhanced chemical vapor deposition , Applied Physics Letters, 1998, 72 (26), 3437-3439.

[90] Choi Y. C. , Shin Y. M. , Lee Y. H. , Lee B. S. , Park G. S. , Choi W. B. , Lee N. S. , Kim J. M. , Controlling the diameter, growth rate, and density of vertically aligned carbon nanotubes synthesized by microwave plasma – enhanced chemical vapor deposition, Applied Physics Letters, 2000, 76 (17), 2367-2369.

[91] Kato T. , Jeong G. H. , Hirata T. , Hatakeyama R. , Tohji K. , Motomiya K. , Single – walled carbon nanotubes produced by plasma – enhanced chemical vapor deposition, Chemical Physics Letters, 2003, 381, 422-426.

[92] Yudasaka M. , Yamada R. , Sensui N. , Wilkins T. , Ichihaschi T. , Iijima S. , Mechanism of the effect of NiCo, Ni and Co catalysts on the yield of SWNT formed by pulsed Nd:YAG laser ablation, The Journal of Physical Chemistry B, 1999, 103, 6224-6229.

[93] Gavillet J. , Etude par microscopie électronique en transmission de la nucléation et de la croissance des nanotubes de carbone mono-feuillets, thèse de doctorat, spécialité : science des matériaux, 2001, université de Pierre et Marie curie, Paris VI.

[94] Saito Y. , Mitsumasa O. , Tomita M. , Hayashi T. , Extrusion of SWNT via formation of small particles condensed near an arc evaporative source, Chemical Physics Letters, 1995, 236, 419-426.

[95] Kataura H. , Kumazawa Y. , Maniwa Y. , Ohtsuka Y. , Sen R. , Suzuki S. , Achiba Y. , Diameter control of single-walled carbon nanotubes, Carbon, **2000**, 38, 1691-1697.

[96] Gavillet J. , Loiseau A. , Ducastelle F. , Thair S. , Bernier P. , Stéphan O. , Thibault J. , Charlier J. –C. , Microscopic mechanisms for the catalytic assisted growth of SWNT, Carbon, 2002, 40, 1649-1663.

[97] Loiseau A. , Gavillet J. , Ducastelle F. Thibault J. , Stéphan O. , Bernier P. , Thair S. , Nucleation and growth of SWNT : TEM studies of the role of the catalyst, Physique, Comptes Rendus Physique, 2003, 4 (9), 975-991.

[98] Gorbunov A. , Jost O. , Pompe W. , Graff A. , Solid-liquid-solid growth mechanism of single-wall carbon nanotubes, Carbon, 2002, 40, 113-118.

[99] Kanzow H. , Lenski C. , Ding A. , Single-wall carbon nanotube diameter distributions calculated from experimental parameters, Physical Review B, 2001, 63, 125402-1–125402-6.

[100] Kanzow H. , Ding A. , Formation mechanism of single-wall carbon nanotubes on liquid-metal particles, Physical Review B, 1999, 60 (15), 11180-11186.

[101] Liu BB., Wagberg T., Nyeanchi E. B., Makarova T. L. , Zhu X. –M. , Sundqvist B. , Synthesis and characterization of SWNT and nanoparticles produced with Ce or Eu catalysts, Molecular Materials, 2000, 13, 1-4, 75-80.

[102] Saito Y., Yoshikawa T., Okuda M., Fujimoto N. , Sumiyama K. , Suzuki K. , Kasuya A. , Nishina Y. , Carbon nanocapsules encaging metals and carbides, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1993, 54, 1849.

[103] Pinault M. , Mayne-L'Hermite M. , Reynaud C. , Pichot V. , Launois P. , Ballutaud D. , Growth of multiwalled carbon nanotubes during the initial stages of aerosol-assisted CCVD, Carbon, 2005, 2968-2976.

[104] Nasibulin A. G. , Moisala A. , Brown D.P. , Jiang H. , Kauppinen E. I. , A novel aerosol method for single walled carbon nanotube synthesis, Chemical Physics Letters, 2005, 402, 227-232.

[105] Glerup M. , Kanzow H. , Almairac R. , Synthesis of multi-walled carbon nanotubes and nano-fibres using the aerosol method with metal-ions as the catalyst precursors, Chemical Physics Letters, 2003, 377, 293-298.

[106] Xiong Y. ; Xie Y., Xiong Y. , Xie Y. , Li X. , Li Z. , Production of novel amorphous carbon nanostructures from ferrocène in low-temperature solution, Carbon, 2004, 42, I. 8-9, 1447-1453.

[107] Hwa Kiang C., Goddard A. W., Beyers R. , Bethune D. S. , Carbon nanotubes with single-layer walls, Carbon, 1995, 33, 7, 903-914.

[108] Kiang C.H., Goddard W.A., Beyers R. , Salem J.R. , Bethune D.S., Catalytic effects of heavy metals on the growth of carbon nanotubes and nanoparticules, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1996, 57, 35-39.

[109] Bethune D.S., Carbon and metals : a path to SWNTs, Physica B : Condensed Matter, 2002, 323 (1-4), 90-96.

[110] Jourdain V., Synthèse de nanotubes de carbone monofeuillets par arc électrique : influence du catalyseur, DEA Matériaux, 2000, Université Montpellier II.

[111] Maser W. K. , Bernier P. , Lambert J. M. , Elaboration and characterization of various carbon nanostructures, Synthetic Metals, 1996, 81, 243-250.

[112] Tarasov B.T., Muradyan V. E. , Shul'ga Y. M. , Krinichnaya E. P. , Kuyunko N. S. , Efimov O. N. , Obraztsova E. D. , Schur D. V. , Maehlen J. P. , Yartys V. A. , Lai H.-J. , Synthesis of carbon nanostructures by arc evaporation of graphite rods with Co-Ni and YNi2 catalysts, Carbon, 2003, 41, 1357-1364.

[113] Nishide D., Kataura H., Suzuki S., High-yield production of SWNT in nitrogen gas, Chemical Physics Letters, 2003, 372, 45-50.

[114] Maser W.K., Munoz E., Martínez M. T. , Benito A. M. , de la Fuente G. F., Study of parameters important for the growth of single wall carbon nanotubes, Optical Materials, 2001, 17, 331-334.

[115] Zhang H., Wang D., Xue X., Chen B. , Peng S. , The effect of helium gas pressure on the formation and yield of nanotubes in arc discharge, Journal of Physics D : Applied Physics, 1997, 30, L1-L4.

[116] Puretzky A. A, Schittenhelm H. , Fan X. , Lance M. J. , Allard L. F. , Geohegan D. B. , Investigations of single wall carbon nanotube growth by time-restricted laser vaporisation, Physical Review B, 2002, 65, 245425-1 - 245425-9.

[117] Jost O. , Gorbunov A. A. , Moller J. , Pompe W. , Graff A. , Friedlein R. , Liu X. , Golden M. S. , Fink J. , Impact of catalyst coarsening on the formation of SWNTs, Chemical Physics Letters, 2001, 339, 297-304.

[118] Byszewski P.; Lange H.; Huczko A. , Behnke J. F. , Fullerene and nanotube synthesis. Plasma spectroscopy studies, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1997, 58 (11), 1679-1683.

[119] Cui S., Scharff P., Siegmund C., Schneider D. , Risch K. , Klotzer S. , Spiess L. , Romanus H. , Schawohl J. , Investigation on preparation of multi-walled carbon nanotubes by DC arc discharge under N2 atmosphere, Carbon, 2004, 42 (5-6), 451-455.

[120] Hata K. , Futaba D. N. , Mizuno K. , Namai T. , Yumura M. , Iijima S. , Water-assisted highly efficient synthesis of impurity-free single-walled carbon carbon nanotubes, science, 2004, 306, 1362-1364.

[121] Maruyama S. , Kojima R. , Miyauchi Y. , Chiashi S. , Kohno M. , Low-temperature synthesis of high-purity single-walled carbon nanotubes from alcohol, Chemical Physics Letters, 2002, 360, 229-234.

[122] Maruyama S. , Einarsson E. , Murakami Y. , Edamura T. , Growth process of vertically aligned single-walled carbon nanotubes, Chemical Physcis Letters, 2005, 403, 320-323.

[123] Jourdain V. , Kanzow H. , Castignolles M., Loiseau A. , Bernier P., Sequential catalytic growth of carbon nanotubes, chemical Physics Letters, 364 (1-2), 27-33.

[124] Alvarez L., Mécanismes de croissance et étude vibrationnelle par spectroscopie Raman des nanotubes de carbone produits par la méthode solaire, Thèse de doctorat, université de Montpellier II.

[125] Sen R., Ohtsuka Y. , Ishigaki T. , Kasuya D. , Suzuki S. , Kataura H. , Achiba Y. , Time period for the growth of SWNTs in the laser ablation process : evidence from gas dynamic studies and time resolved imaging, Chemical Physics Letters, 2000, 332, 467-473.

[126] Puretzky A. A, Geohegan D. B. , Schittenhelm H. , Fan X. , Guillorn M. A. , Time-resolved diagnostics of single wall carbon nanotube synthesis by laser vaporisation, Applied Surface Science, 2002, 197-198, 552-562.

[127] Méténier K., Bonnamy S., Béguin F. , Journet C. , Bernier P. , Lamy de La Chapelle M. , Chauvet O. , Lefrant S. , Coalescence of SWNT and formation of MWNT under high-temperature treatments, Carbon, 2002, 40, 1765-1773.

[128] Loiseau A, Synthesis and growth of C-SWNTs, Cours d'Aussois, 2003.

Sommaire du chapitre II

I. GÉNÉRALITÉS SUR LES PLASMAS 77

II. DÉVELOPPEMENT D'UNE TORCHE PLASMA FONCTIONNANT À HAUTE TENSION ET FAIBLE COURANT COUPLÉE À SON ALIMENTATION ÉLECTRIQUE 82

II.1. Principe de la torche plasma 82

II.1.1. Description de la torche plasma 82

II.1.2. Régimes de fonctionnement 86

II.2. Alimentation électrique 87

II.2.1.Caractéristique d'une décharge 87

II.2.2. Points de fonctionnement et stabilité de la décharge 89

II.2.2.1. Dispositif de décharge alimenté par une source de tension en série avec une résistance 89

II.2.2.2. Dispositif de décharge alimenté par une source ayant une caractéristique de type source de courant idéal 94

II.2.2.3. Conclusion 94

II.2.3. Description des générateurs de décharges utilisés 95

II.2.3.1. Source électrotechnique 95

II.2.3.2. Source électronique « hacheur-dévolteur » 98

III. BANC EXPÉRIMENTAL 104

III.1. Schémas de principe et conception du dispositif expérimental 104

III.1.1. Schémas de principe 104

III.1.2. Conception du dispositif expérimental 107

III.2. Réacteur plasma 109

III.3. Systèmes d'alimentation 109

III.3.1. Alimentation électrique 109

III.3.2. Alimentation des gaz 109

III.3.3. Alimentation en précurseur catalytique 110

III.3.4. Système de filtration 111

III.4. Diagnostics 111

III.4.1. Diagnostic électrique 111

III.4.2. Diagnostic thermique 112

III.4.3. Analyse des gaz de sortie du procédé 113

IV. CONCLUSION 114

V. RÉFÉRENCES 115

Ce chapitre se compose de trois parties.

Dans un premier temps, quelques généralités sur les plasmas sont exposées. La seconde partie est consacrée à la description détaillée de la torche plasma froid développé et basée sur l'établissement de décharges non thermiques évoluant à haute tension et faible courant. Son principe de fonctionnement est également décrit. Ensuite, la notion de « stabilité des points de fonctionnement» est abordée afin de présenter l'enjeu résidant dans l'alimentation de telles décharges. Puis, les deux sources électriques employées sont présentées suivie de la description des éléments composant le banc expérimental.

I. Généralités sur les plasmas

L'objectif de cette partie est de présenter les principales caractéristiques des plasmas, en traitant en particulier des plasmas amorcés par un arc électrique.

Dans la nature, les plasmas constituent le quatrième état de la matière après les états solide, liquide et gazeux. Ce concept de 4ème état de la matière a été introduit par Langmuir et Tonks en 1929 qui, observant le mouvement et les pulsations de la matière dans un champ électromagnétique l'ont comparé à une cellule vivante, un « plasma cellulaire ».

Un plasma est un fluide partiellement ou totalement ionisé constitué de molécules, d'atomes, de radicaux, d'ions et d'électrons. La présence de particules chargées (ions et électrons) constitue la principale différence entre un plasma et un gaz. Une des méthodes les plus simples pour générer un plasma est d'appliquer une forte différence de potentiel entre deux électrodes à travers lesquelles circule un gaz afin que celui-ci soit ionisé. La différence de potentiel minimale nécessaire à l'amorçage de l'arc électrique est appelée différence de potentiel disruptive ou encore tension de claquage. Elle dépend de la pression et de la composition du gaz ainsi que de la distance entre les deux électrodes.

D'un point de vue macroscopique, les charges dans le plasma sont accélérées par le champ électrique, les électrons se dirigeant vers l'anode tandis que les charges positives se dirigent vers la cathode. La mobilité des espèces lourdes est nettement inférieure à celle des électrons en raison de leur masse plus élevée. De même, l'augmentation de l'énergie cinétique des électrons due au champ électrique est plus importante que celle des particules lourdes. L'énergie acquise par les électrons se transmet aux ions, aux particules neutres et autres électrons lors de collisions. Cette activité du milieu caractérise l'agitation des particules. Elle est représentée par la moyenne de l'énergie cinétique de l'ensemble des particules qui est liée à la température par la relation de Boltzmann :

$$\frac{1}{2}.m.\overline{v^2} = \frac{3}{2}.k_b.T \qquad \textbf{Equation II. 1}$$

avec m : Masse de la particule,

$\left(\overline{v^2}\right)^{1/2}$: Vitesse quadratique moyenne de la particule,

k_b : Constante de Boltzmann,

T : Température absolue (K)

L'équation II.1 suppose que les vitesses suivent une distribution de type Maxwell-Bolzmann.

L'agitation des électrons n'est pas toujours égale à celle des espèces neutres ou ionisées ; en effet, ces dernières sont plus lourdes et donc plus difficiles à accélérer. Ainsi, une température peut être associée à chaque particule en fonction de l'énergie cinétique de la particule considérée. Les électrons possèdent une température, T_e, appelée température électronique et les particules lourdes (ions et espèces neutres) une température T_L (température des espèces lourdes) (Equation II.2).

$$T_e = \frac{1}{3}\frac{m_e}{k_b}.\overline{v_e}^2 \qquad T_L = \frac{1}{3}\frac{m_L}{k_b}.\overline{v_L}^2 \qquad \textbf{Equation II. 2}$$

Ces températures représentent uniquement l'état d'agitation des particules et ne sont pas égales à la température physique. Dans le domaine des plasmas hors équilibre thermodynamique, la notion de température n'a pas de sens, on l'exprime comme une énergie, en électron volt.

Ces considérations conduisent aux notions de plasma hors-équilibre thermodynamique ou plasma froid et de plasma à l'équilibre ou plasma thermique.

Dans le domaine des plasmas à l'équilibre thermodynamique, on peut définir une seule température qui est aussi égale à la température physique du milieu :

$$T = T_e = T_L$$

Pour les plasmas hors-équilibre thermodynamiques, la température électronique et la températures des espèces lourdes diffèrent :

$$T_e \neq T_L$$

La figure II.1 représente l'évolution de la température des électrons et des particules lourdes dans une décharge d'arc à pression et à courant variables. Elle illustre le passage progressif d'un arc à l'équilibre thermodynamique lorsque le courant ou la pression augmente. Ce phénomène se comprend aisément. En effet, dans le domaine des faibles pressions ou de faibles intensités, les collisions entre les différentes particules et donc les échanges d'énergie sont très faiblement favorisés. La température des électrons et des particules lourdes est différente : c'est le domaine des plasmas froids. Lorsque la pression ou le courant (le nombre d'électrons) augmente, le nombre de collisions entre les différentes

espèces augmente ce qui conduit à l'homogénéisation de l'agitation des particules. Le domaine des plasmas thermiques est atteint, soit $T_e = T_L$.

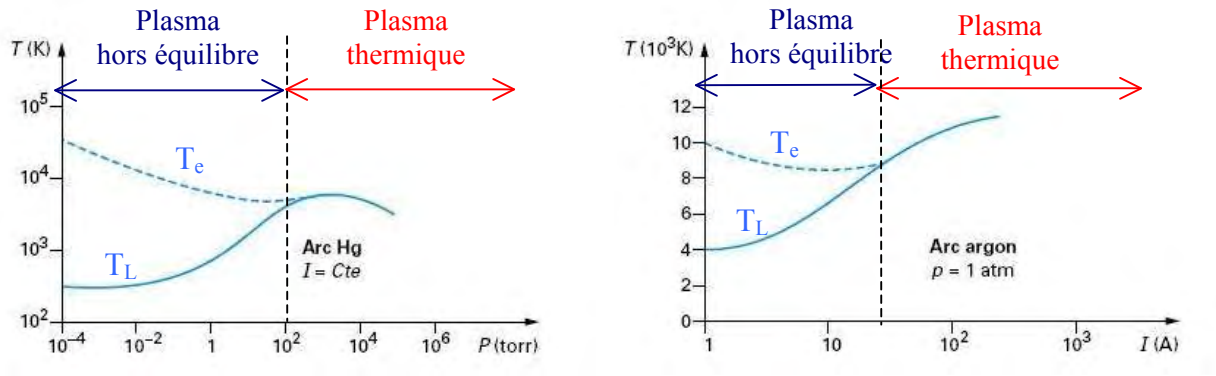


Figure II. 1 : Evolution de la température des électrons T_e et des espèces lourdes T_L à pression variable (à gauche) et à intensité variable (à droite) [1].

Les différents plasmas sont généralement classés en fonction de la densité des espèces chargées et de la température. La figure II.2 présente une classification des plasmas en termes de densité électronique et de degré d'ionisation pour différents types de décharge. L'importance du rapport n_e/N (n_e correspondant à la densité des électrons, N à la densité des particules neutres) traduit celle des collisions entre particules chargées par rapport aux collisions électrons-neutres ou ions-neutres. Pour les gaz faiblement ionisés, le rapport n_e/N est peu différent du degré d'ionisation. La physique sous-entendue par ce paramètre est donc très différente suivant sa valeur. Lorsque $n_e/N>10^{-2}$, la distribution des vitesses électroniques y est sensiblement maxwellienne et le plasma est dominé par les processus radiatifs. Lorsque $n_e/N<10^{-2}$, la distribution électronique est non maxwellienne et régie par des processus réactifs. Les plasmas fortement ionisés sont aussi appelées plasmas chauds par opposition aux plasmas faiblement ionisés dits plasmas froids [2].

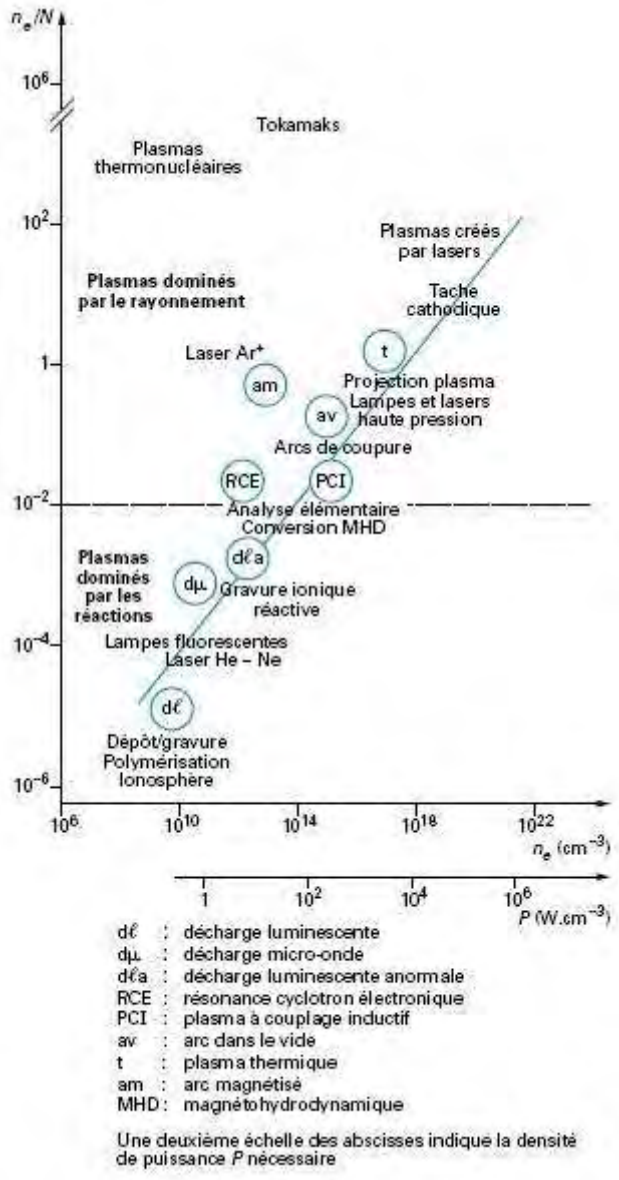


Figure II. 2 : Classification des plasmas en termes de densité électronique et de degré d'ionisation pour différents types de décharge [1].

Dans le domaine des plasmas froids, le plasma peut être considéré comme un système de conversion d'énergie dans lequel l'énergie électrique est transformée en énergie thermique, lumineuse, cinétique ou chimique comme le décrit également la figure II.3 qui montre les applications associées à ces propriétés de conversion d'énergie [3].

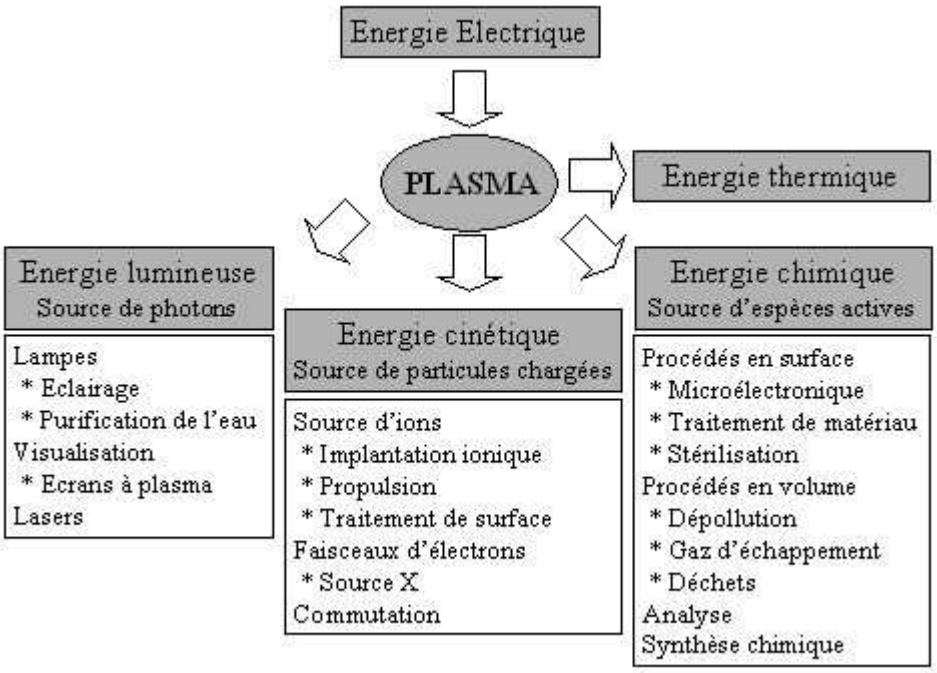


Figure II. 3 : Diagramme montrant le plasma froid comme système de conversion d'énergie, et les applications associées. Adapté de [3].

Dans le cadre de la thèse, le plasma étudié est un plasma de décharges non thermiques à courant continu fonctionnant à haute tension et faible courant et à pression atmosphérique. Les principales caractéristiques exploitées sont : d'une part son caractère moins énergivore par rapport aux plasmas thermiques et d'autre part, sa capacité à générer des espèces actives.

II. Développement d'une torche plasma fonctionnant à haute tension et faible courant couplée à son alimentation électrique

La technologie plasma utilisée est inspirée de celle développée par Rollier J. -D. dans le cadre de sa thèse au Centre Energétique et Procédés (CEP), Sophia-Antipolis [4], [5], [6]. Il s'agit d'une **torche plasma de décharge non thermique et fonctionnant à haute tension – faible courant.**
Dans un premier temps, le principe de fonctionnement de la torche plasma ainsi que les régimes de fonctionnement sont présentés. Puis, les deux sources électriques alimentant la torche et de technologie distincte sont décrites.

II.1. Principe de la torche plasma

II.1.1. Description de la torche plasma

La géométrie des électrodes de la torche plasma est de type pointe-cylindre (figure II.4). L'électrode centrale est composée d'un type de bougie d'allumage automobile particulière dont l'électrode de masse a été supprimée. La seconde électrode est une tuyère cylindrique en acier inoxydable. La stabilisation de l'arc est réalisée par :

- les parois : le diamètre de la tuyère étant faible (6 mm),
- l'injection tourbillonnaire : l'arc est confiné au centre de la tuyère où est maintenu un intense vortex de gaz. Ce mode d'injection permet de régénérer un gainage de la décharge favorable à la stabilisation du plasma.

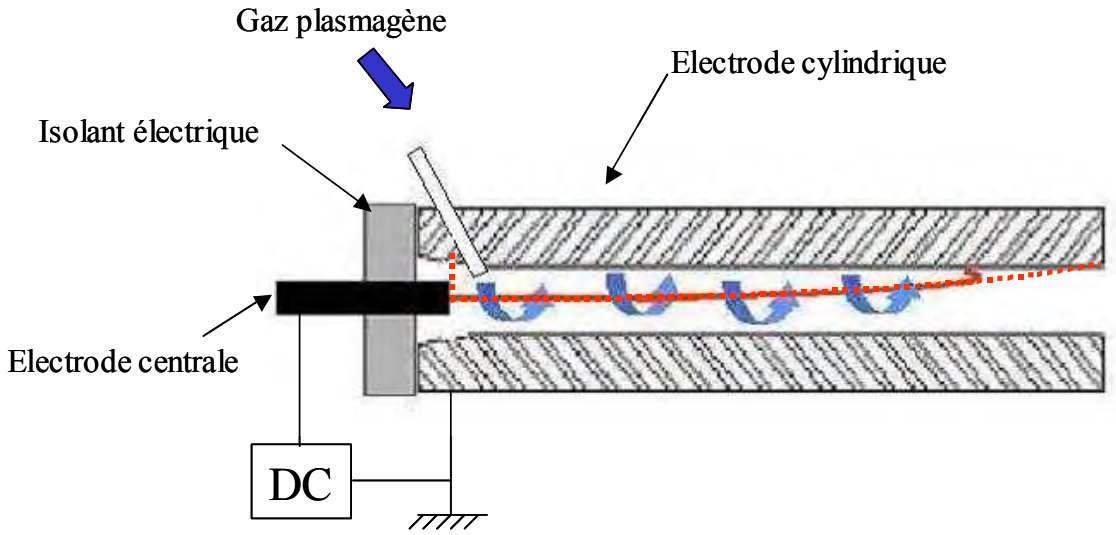


Figure II. 4 : Schéma de la torche plasma froid développée au CEP, Sophia-Antipolis.

La torche plasma, ou zone de décharge, se compose d'une tête d'injection et d'une tuyère cylindrique (figure II.5).

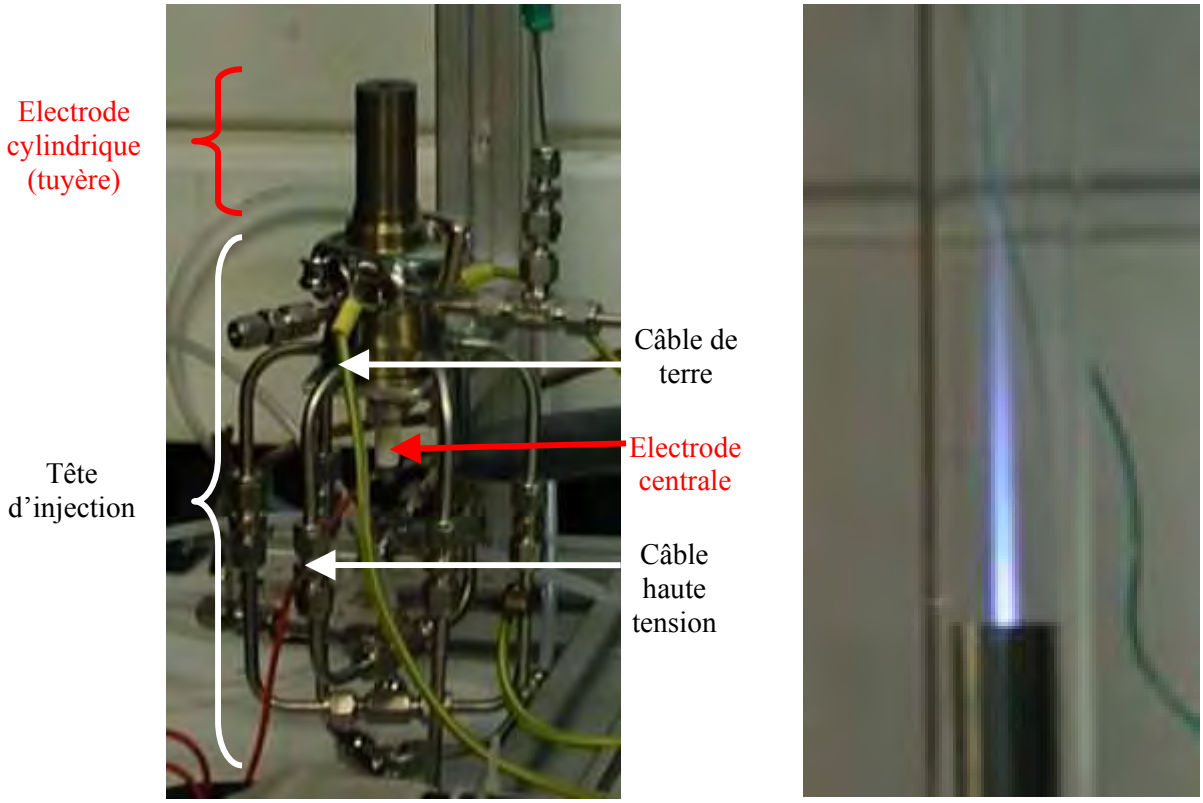


Figure II. 5 : Photographies de la torche plasma. A droite : Torche plasma fonctionnant en régime continu pour gaz plasmagène l'arcal 21 (mélange composé de 92 % d'argon et 8 % de CO_2).

- **La tête d'injection de la torche plasma**

La partie inférieure de la tête d'injection présente six entrées tangentielles, regroupées en trois entrées principales pour le gaz plasmagène tandis que la partie supérieure présente trois entrées radiales disposées à 120° pour l'injection des hydrocarbures et du précurseur catalytique (figure II.6). L'injection tangentielle du gaz plasmagène permet de créer dans la torche un écoulement de gaz de type vortex. Ainsi, l'arc électrique a un mouvement de rotation et la zone réactionnelle est élargie. L'électrode centrale vient se fixer à la base de la tête d'injection. La céramique de l'électrode joue le rôle d'isolant électrique, ainsi les deux électrodes ne sont pas en contact.

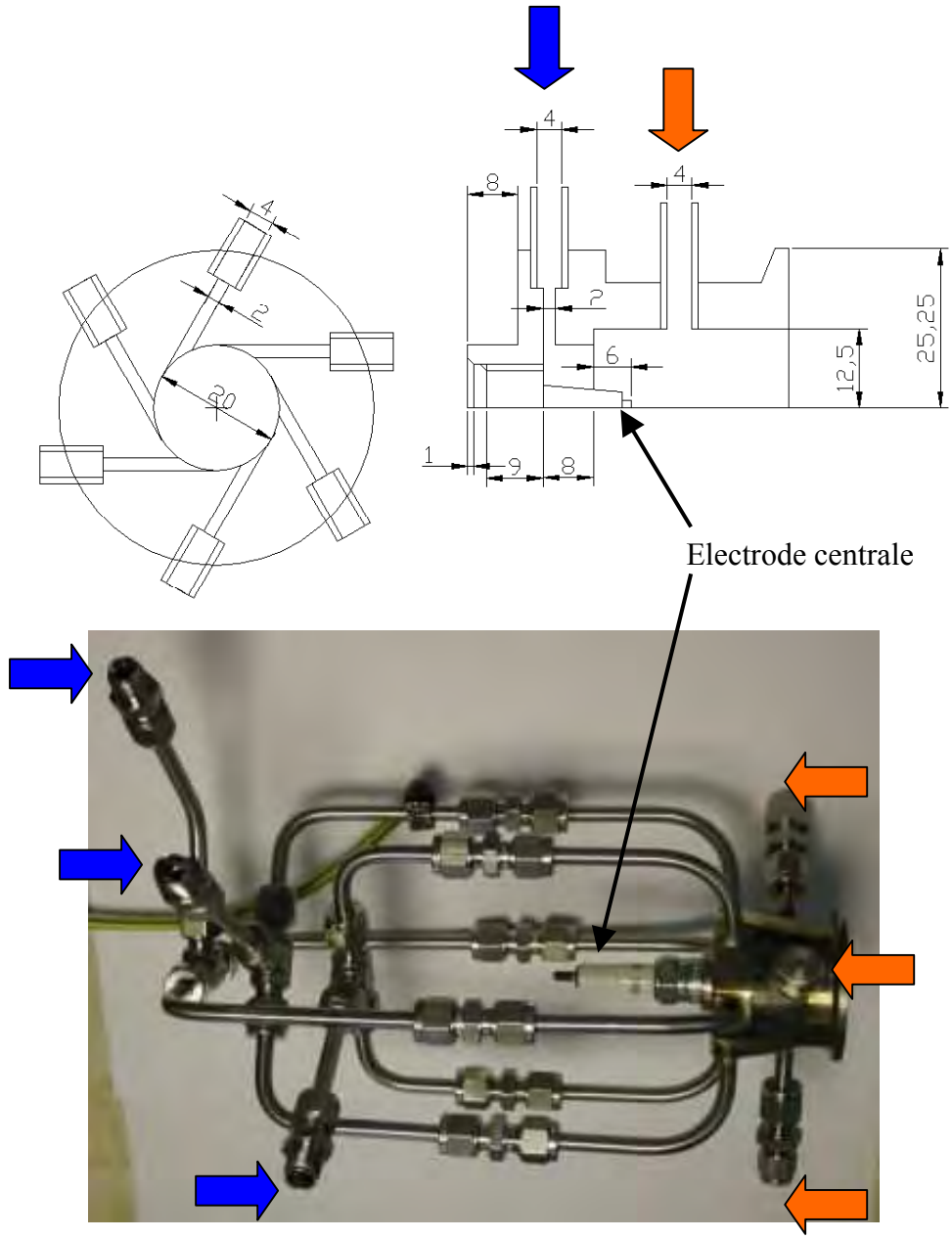


Figure II. 6 : Schéma et photographie de la tête d'injection de la torche plasma. Les flèches bleues correspondent aux injections tangentielles du gaz plasmagène. Les flèches oranges correspondent aux injections radiales de l'hydrocarbure gazeux et du précurseur catalytique sous forme de vapeurs.

- **Les électrodes cylindrique ou tuyères**

Une tuyère cylindrique en acier inoxydable constitue la seconde électrode de la torche. Celle-ci est très modulable puisque l'électrode cylindrique vient s'insérer aisément au niveau de la tête d'injection. Ainsi, plusieurs géométries de tuyères ont été testées lors de la caractérisation de la torche plasma. La figure II.7 présente la première géométrie de tuyère étudiée. On constate que la base présente un cône à 7 °. En général, c'est à ce niveau, où la distance inter-électrode est la plus faible, que s'effectue l'amorçage de l'arc.

Afin de pouvoir injecter l'hydrocarbure et le précurseur catalytique tout en assurant un régime de fonctionnement de l'arc relativement stable, les géométries des tuyères ont rapidement évolué (figure II.8). La base de la tuyère sous la forme d'un cône à 7 ° a été conservée, seule la partie supérieure a été modifiée. Par exemple, avec la tuyère de la figure II.8.A, l'injection des précurseurs s'effectue radialement et le diamètre de sortie de 15 mm permet d'augmenter le volume de la zone plasma. Enfin, les tuyères des figures II.8.B et C présentent la particularité d'assurer l'injection des précurseurs au dessus de la zone d'arc à l'aide « d'un bras » et ceci à différentes positions de la zone plasma.

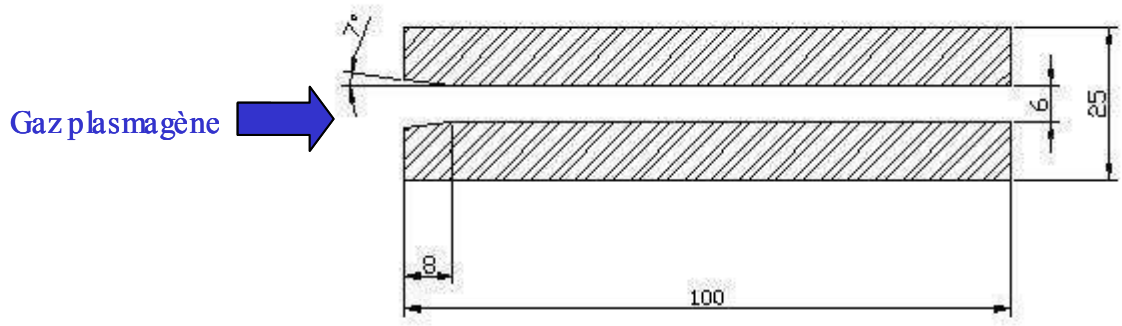


Figure II. 7 : Schéma de la première génération de tuyère étudiée. La circulation du gaz se fait de la gauche vers la droite.

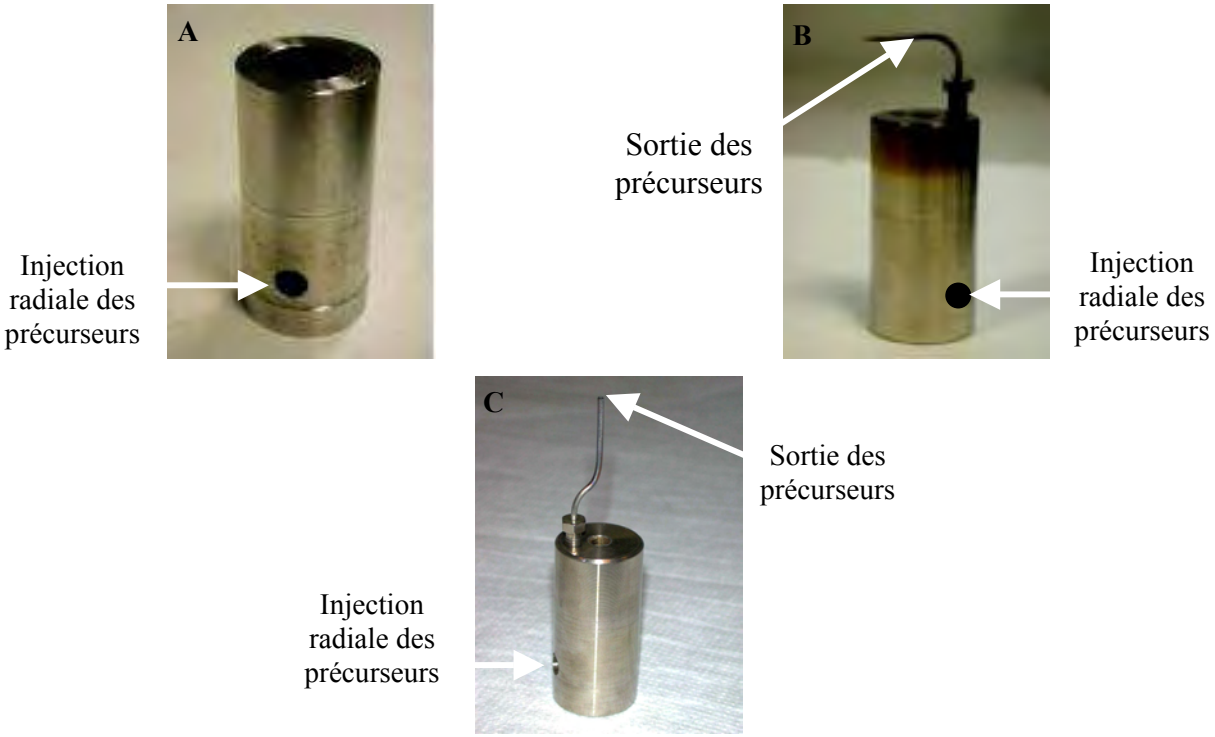


Figure II. 8 : Photographies de quelques électrodes cylindriques de longueur L = 50 mm.

II.1.2. Régimes de fonctionnement

Au cours des essais réalisés en faisant varier le débit de gaz et l'intensité délivrée par la source, différents régimes de fonctionnement de la décharge sont observés :

- **le régime filamentaire**. Il résulte de l'incapacité de la source à réguler le courant aux bornes de la décharge (pour des faibles courants et des hautes tensions) et n'est, par conséquent, jamais exploité.
- **le régime de l'arc glissant ou « glidarc »**. C'est un régime intermédiaire jusqu'à l'établissement du régime continu.
- **le régime continu.** Il correspond au régime de fonctionnement le plus stable.

Dans la suite, le régime de l'arc glissant et son évolution vers le régime continu sont décrits.

- **Le phénomène de l'arc glissant**

Au départ, un écoulement de gaz est mis en circulation entre les deux électrodes. Ensuite, une forte différence de potentiel est appliquée entre les électrodes. Le gaz, isolant électrique, ne permet pas au courant de passer d'une électrode à l'autre. Tant que le gaz est isolant, la tension aux bornes des électrodes augmente. Lorsque cette tension atteint la valeur de la tension de claquage, un arc se crée à

l'endroit où le champ électrique est minimal et égal à la tension de claquage, soit en général, au niveau de la distance inter électrode la plus faible. En s'ionisant, le gaz devient conducteur et la tension aux bornes des électrodes chute de sa valeur maximale (égale à la tension de claquage) à sa valeur minimale. Sous l'effet de l'écoulement du gaz, un des pieds de l'arc (celui rattaché à l'électrode centrale, figure II.4) reste fixe tandis que l'autre est mobile et se déplace le long de l'électrode cylindrique provoquant l'allongement de l'arc et l'augmentation de la tension aux bornes de la décharge. Lorsque cette tension est suffisante, un nouvel arc s'amorce à la base de la tuyère provoquant l'extinction de l'arc précédent.

- **Le passage du régime de l'arc glissant au régime continu**

Pour des courants élevés ou dans le cas d'un fonctionnement prolongé de la torche en régime « glidarc », le comportement de l'arc se modifie. En effet, l'arc choisit un point d'accroche préférentiel qui peut se situer à l'intérieur ou à l'extérieur de l'électrode cylindrique et s'y fixe. Le régime continu est alors atteint et présente une forte robustesse aux perturbations telle que l'augmentation du débit.

II.2. Alimentation électrique

L'objectif de cette partie est de décrire les principales caractéristiques des plasmas de décharge à courant continu et d'exposer la problématique du couplage existant entre le plasma et la source électrique.

II.2.1.Caractéristique d'une décharge

L'application d'une tension continue entre deux électrodes d'un tube à gaz reste une méthode classique pour réaliser une décharge. Une différence de potentiel continue V est appliquée aux bornes du tube à travers une résistance de charge R_c par un générateur de force électromotrice E. En agissant sur R_c et E, on peut faire varier le courant I traversant le gaz, depuis des valeurs très faibles de 10^{-18} A, jusqu'à quelque 10 A. A chaque valeur de I correspond une valeur de V, ce qui signifie une caractéristique courant-tension de la décharge, dont l'allure est visible à la figure II.9. Elle fait apparaître plusieurs domaines correspondant aux différents régimes de fonctionnement.

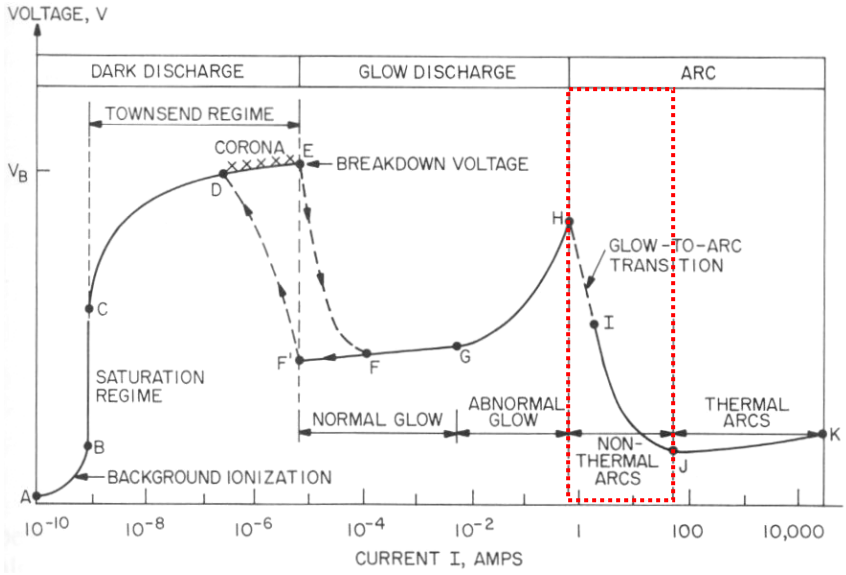


Figure II. 9 : Caractéristique tension-courant et différents régimes de décharges à courant continu [7].

Chaque dispositif de décharge a sa caractéristique propre qui résulte du couplage entre :

- la caractéristique du gaz à pression et composition données,
- la géométrie du dispositif.

Une caractéristique de décharge générale dans un plan tension-courant ne peut donc être présentée, néanmoins elle aura une forme analogue à celle présentée en figure II.10 [8]. L'évolution de cette courbe s'interprète de la façon suivante. Au départ, une forte tension, appelée tension de claquage $U_{claquage}$, doit être appliquée aux bornes des électrodes afin d'ioniser le gaz plasmagène et donc créer le plasma. Une fois le gaz ionisé, le milieu devient conducteur ce qui provoque une brusque diminution de la tension aux bornes des électrodes. Ensuite, il apparaît que l'arc se comporte conne un dipôle d'impédance non linéaire. **La zone en rouge correspond à notre domaine d'étude soit le domaine des décharges non thermiques avec une caractéristique de type haute tension – faible courant.**

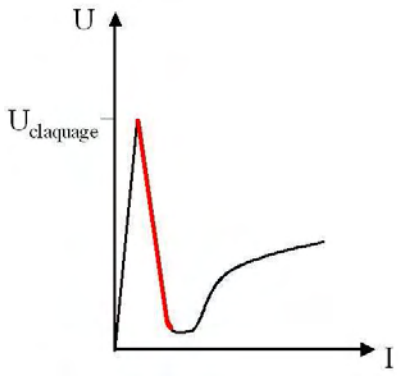


Figure II. 10 : Caractéristique tension – courant d'une décharge de type arc. Le domaine d'étude est signalé en rouge, il correspond au domaine des décharges à haute-tension et faible courant.

II.2.2. Points de fonctionnement et stabilité de la décharge

Pour connaître le point de fonctionnement obtenu par l'association d'une alimentation électrique et d'un dispositif de décharge, il suffit de tracer leurs caractéristiques sur un même graphique dans le plan tension - courant. Toutes les intersections entre les deux courbes sont des points de fonctionnement possibles bien que pas nécessairement stables.

Un point de fonctionnement est stable si le système tend à s'opposer à une perturbation qui aurait pour effet de déplacer ce point, pour revenir au point initial. **On montre que les points où la caractéristique a une pente positive sont toujours stables. En revanche, les points où la caractéristique a une pente négative ne sont stables que si la pente de la droite de charge (générateur, source) est supérieure, en valeur absolue, à celle de la caractéristique** [1]. A titre d'exemple, la figure II.11 présente des points de fonctionnement de différentes stabilités.

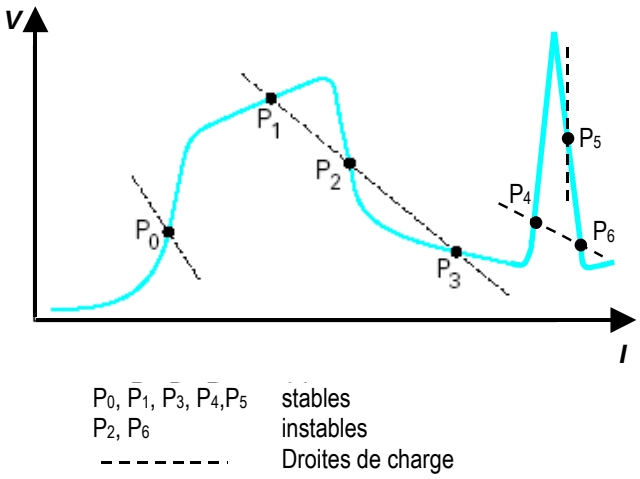


Figure II. 11 : Stabilité des régimes de décharge, adapté de [1].

II.2.2.1. Dispositif de décharge alimenté par une source de tension en série avec une résistance

Lorsque le dispositif de décharge est alimenté par une source de tension placée en série avec une résistance (figure II.12), il apparaît que les points de fonctionnement dépendent de la valeur de cette résistance (figure II.13). L'explication est la suivante. En l'absence de décharge, le courant dans le circuit est nul et la tension aux bornes de l'arc est égale à la tension à vide de la source, $U_{arc} = E$. Dès que la décharge est amorcée, le courant circule dans le circuit entraînant la diminution de la tension aux bornes de l'arc. L'augmentation de la valeur de la résistance placée en série dans le circuit permet de diminuer la tension aux bornes de l'arc (Equation II.3). Le courant obtenu en sortie est relativement stable.

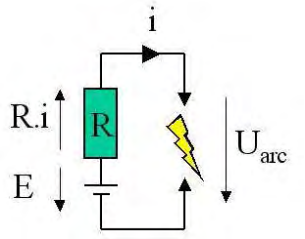


Figure II. 12 : Source de tension en série avec une résistance.

$$U_{arc} = E - R.i$$ **Equation II. 3**

Avec E : la tension à vide de la source électrique

U_{arc} : la tension aux bornes de l'arc

R : la résistance de la source électrique

i: le courant

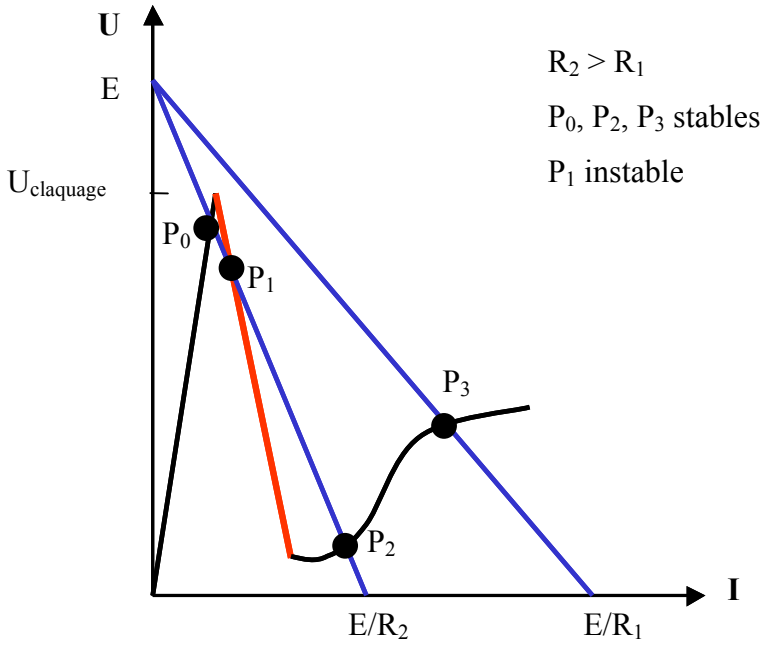


Figure II. 13 : Courbes caractéristiques tension – courant d'une décharge en trait noir et d'une source électrotechnique en trait bleu pour deux résistances, R1 et R2, de valeurs différentes. Notre domaine d'étude, haute tension – faible courant, est représenté par le trait rouge.

La figure II.13 fait apparaître quatre points de fonctionnement, P_0, P_1, P_2 et P_3. D'après les remarques précédentes sur les notions de stabilité des points de fonctionnement, il apparaît que seul le point P_1, situé dans notre domaine d'étude, est instable. **Ainsi, l'obtention d'un point de fonctionnement dans le domaine étudié implique l'utilisation d'une résistance élevée** (figure II.14).

Les principaux inconvénients de ce type de source en série avec une résistance sont :

- un très mauvais rendement énergétique (figure II.14) puisque le maximum théorique est de 50 %. Un refroidissement important des résistances est nécessaire, ces dernières dissipant la majorité de l'énergie. Ce sont donc des alimentations électriques ayant un volume important et relativement bruyantes en raison des ventilateurs de refroidissement.
- la difficulté du réglage du courant en temps réel.

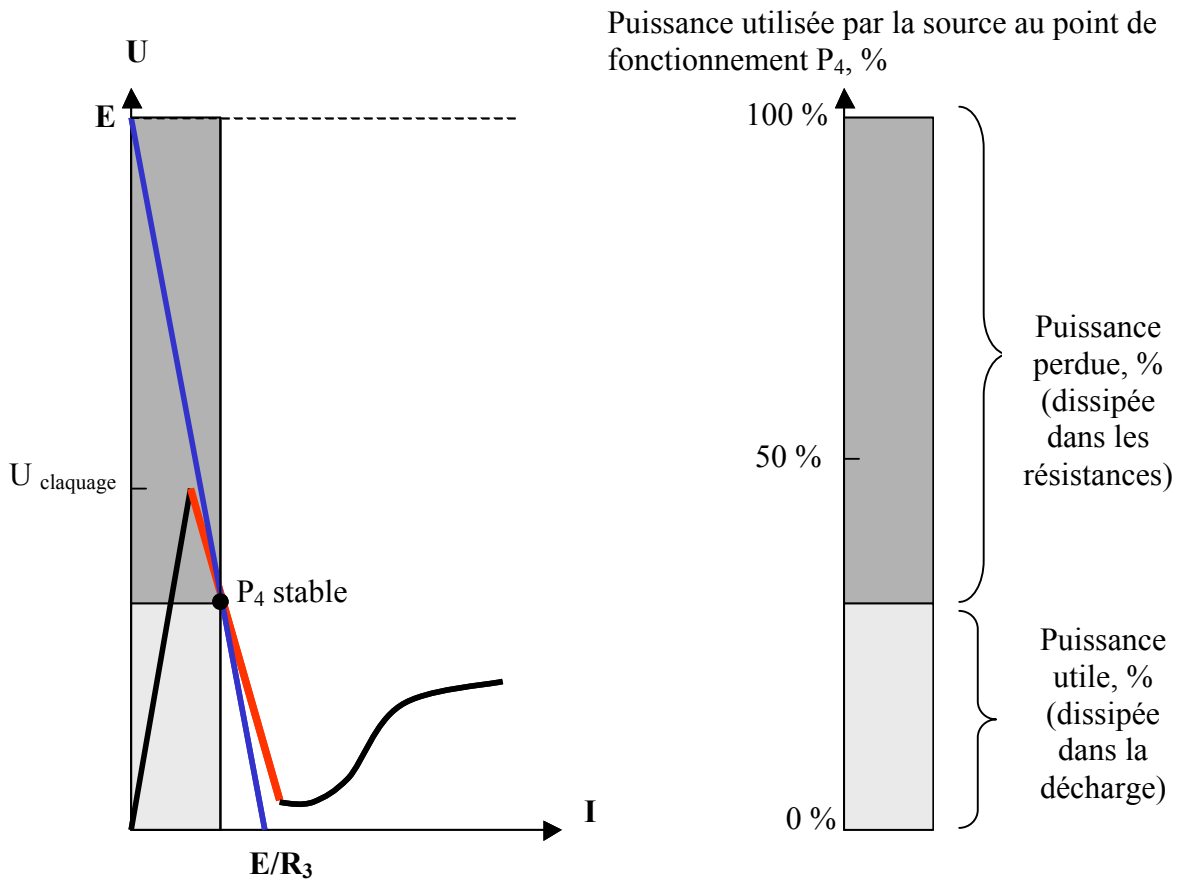


Figure II. 14 : Point de fonctionnement d'une décharge haute-tension faible courant alimentée par une source de tension en série avec une résistance [8].

- **Variation du point de fonctionnement**

Dans certains cas, le point de fonctionnement peut varier autour d'une valeur moyenne en raison de variations provenant de la caractéristique de la source électrique et/ou de la décharge. Par exemple, dans le cas d'une source de tension, E, en série avec une résistance, R, l'existence d'une ondulation, ΔE, autour de la valeur moyenne E, conduit à une ondulation, ΔI, sur le courant de sortie (figure II.15).

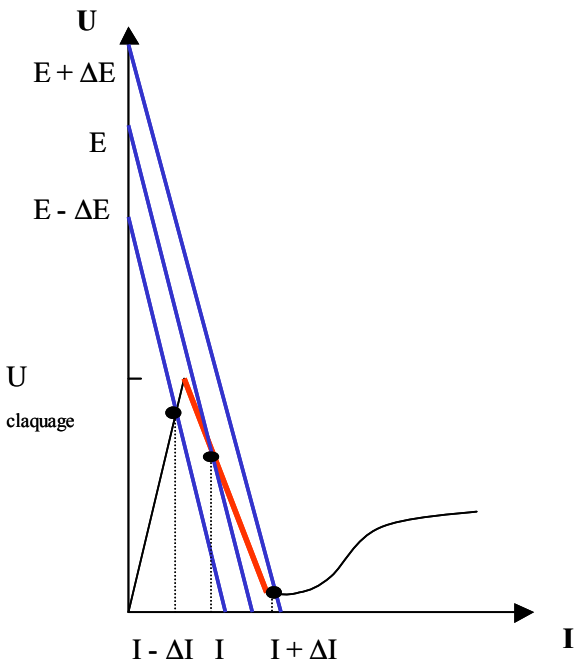


Figure II. 15 : Ondulation du courant due à l'ondulation de tension fournie par une source en série avec une résistance [8].

Enfin, les décharges de type arc glissant présentent des variations de leur caractéristique statique. En effet, lors du fonctionnement de la décharge, l'allongement de l'arc conduit à l'augmentation de la tension aux bornes du dispositif pour un même courant dans le circuit. Dans le plan tension - courant, cette fluctuation est traduite par une transformation homothétique de la caractéristique de la décharge selon l'axe de la tension (figure II.16).

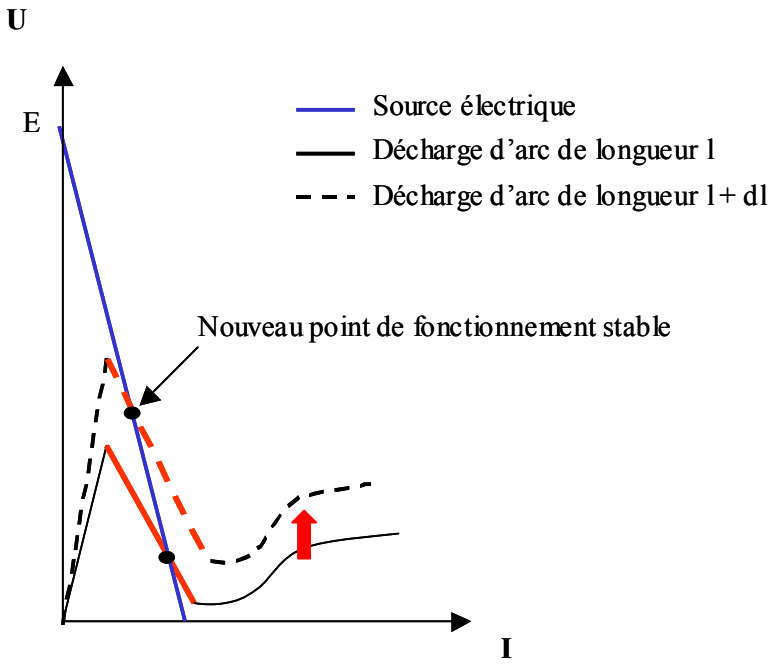


Figure II. 16 : Variation du point de fonctionnement due au dispositif de décharge. Les deux points de fonctionnement obtenus sont stables.

II.2.2.2. Dispositif de décharge alimenté par une source ayant une caractéristique de type source de courant idéal

Un point de fonctionnement stable dans notre domaine d'étude peut être obtenu lorsque le dispositif de décharge est alimenté par une source ayant une caractéristique de type « source de courant idéal» (figure II.17).

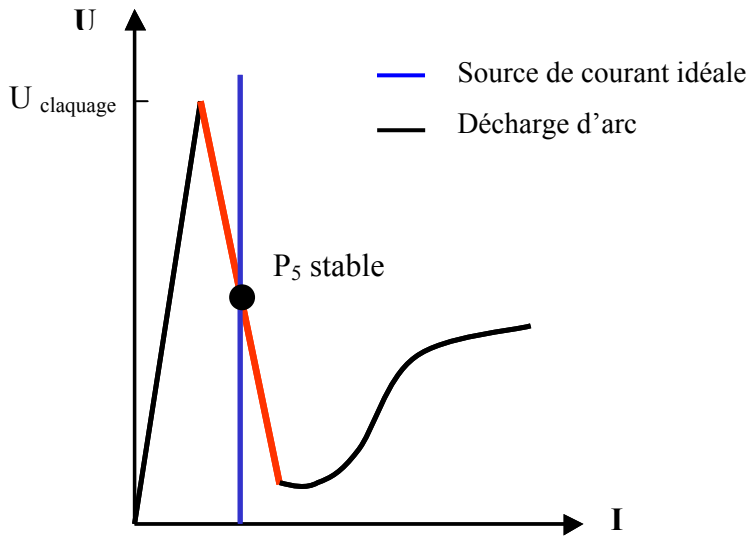


Figure II. 17 : Point de fonctionnement de la décharge alimentée par une source de courant parfaite (courbe en bleue).

II.2.2.3. Conclusion

En conclusion, on peut affirmer que :

1. La caractéristique électrique d'une décharge dépend de la caractéristique du gaz (composition chimique, pression) et des paramètres géométriques (taille et forme) et physiques (conducteurs ou non conducteurs) des électrodes.
2. Les points de fonctionnement électriques d'un système dépendent des caractéristiques de la source électrique et du dispositif de décharge.
3. **L'analyse statique dans le plan tension-courant permet de déterminer les conditions nécessaires pour obtenir des points de fonctionnement stable**s. Toutefois, ces conditions nécessaires ne sont pas suffisantes. En effet, **la connaissance des conditions suffisantes résulte de l'étude des caractéristiques dynamiques de la source électrique et du dispositif de décharge.**

L'obtention de points de fonctionnement stables pour notre système, évoluant dans le domaine des hautes - tensions et faibles courants, implique l'utilisation d'une alimentation électrique ayant des

caractéristiques bien spécifiques. Nous avons identifié deux types de sources électriques pouvant répondre à nos exigences. Il s'agit d'une source électrotechnique et d'une source électronique avancée de courant continu.

II.2.3. Description des générateurs de décharges utilisés

Dans cette partie, les sources électriques utilisées dans le cadre des travaux de la thèse sont décrites en détails. Il s'agit de deux sources électriques de technologie différente :

- une source électrotechnique,
- une source électronique « hacheur – dévolteur ».

Ces deux sources assurent une alimentation de l'arc en courant continu. L'emploi de courant continu, retenu pratiquement pour tous les arcs monophasés, procure une stabilisation accrue de l'arc. En effet, contrairement à l'utilisation d'un courant alternatif, il n'y a pas d'extinction et de réamorçage de la décharge à chaque période. Les positions des anodes et cathodes sont fixes. Enfin, l'emploi d'une alimentation à courant contrôlé permet un fonctionnement stable sans perte dans la zone à pente négative de la caractéristique de l'arc [9].

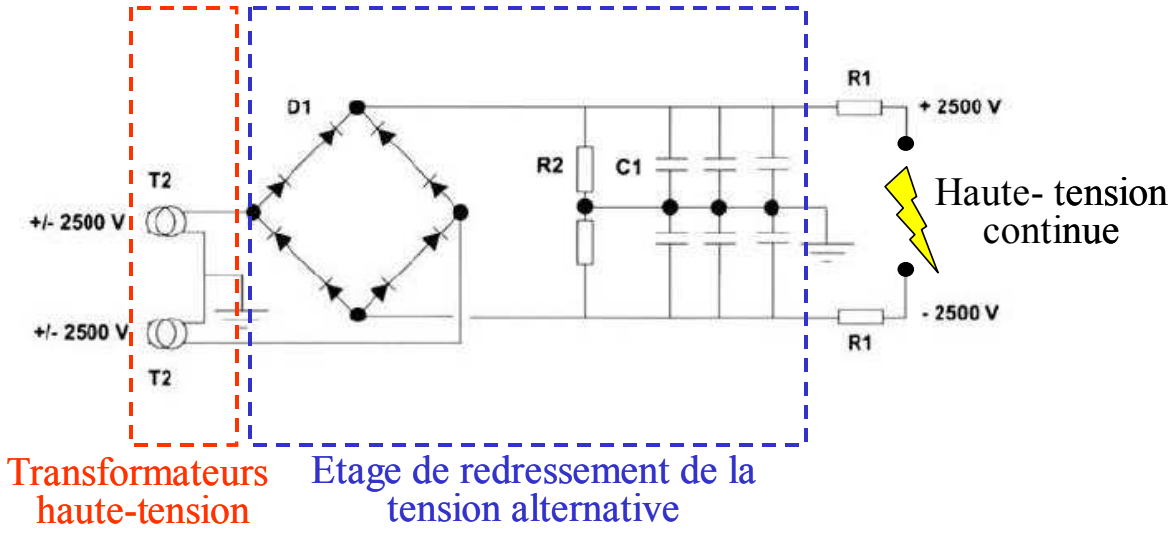
II.2.3.1. Source électrotechnique

Dans le cadre de recherches menées au CEP, Sophia-Antipolis portant sur le reformage d'hydrocarbure par plasma froid, une source électrotechnique basée sur l'utilisation d'un transformateur haute-tension a été développée pour la génération de décharge de type haute-tension et faible courant [10].

Le tableau II.1 présente les caractéristiques de cette source électrique. Ainsi, il est possible de travailler dans la configuration de tension alternative AC, ± 2500 V ou ± 5000 V, ou de tension continue DC. La configuration DC est obtenue par le redressage de la tension AC, issue des transformateurs haute-tension et par la superposition d'un pont de diodes et de condensateurs haute - tension (figure II.18).

Données électriques d'entrée	220 V/ 50 Hz, 6 kW	
	Premier système haute-tension	Second système haute-tension
Haute-tension	± 2500 V	± 5000 V
Puissance électrique	2 kW	4 kW
Signaux électriques	AC (50 Hz) ou DC	AC (50 Hz) ou DC
Courant électrique maximal	400 mA	450 mA

Tableau II. 1 : Spécifications de la source électrique [10].



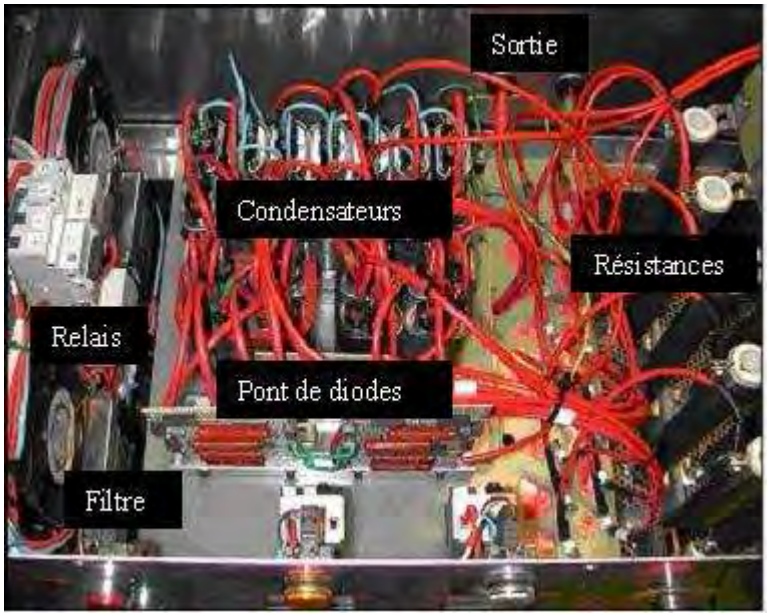


Figure II. 18 : En haut : schéma électrique de la source électrique dans la configuration : DC, ± 2500 V [10]. En bas, photographie de la vue interne de la source électrique.

Le schéma du circuit de base composé de la source électrique et du dispositif de décharge (figure II.12) conduit à l'écriture de l'équation II.4. Celle-ci peut également s'écrire sous la forme suivante :

$$i = \frac{E}{(R_{arc} + R)} \text{ avec } R_{arc} = \frac{l}{\sigma . S} \text{ et } R = R_s + R_b \qquad \textbf{Equation II. 4}$$

Avec R_{arc} : résistance de l'arc

l : longueur de l'arc,

σ : conductivité électrique,

S : section de l'arc,

R : résistance de la source électrique composée de la résistance du transformateur et de l'étage de redressement, R_s, et de celle du jeu de résistance de ballast[1], notée R_b.

L'équation II.4 met en évidence la complexité du contrôle de la tension aux bornes de l'arc. En effet, la résistance de l'arc dépend de sa longueur, de sa section et de la conductivité électrique du milieu. En d'autres termes, la résistance dépend de la géométrie du système de décharge, du débit de gaz utilisé, de la température et de la pression de fonctionnement. En revanche, la limitation du courant dans la décharge est possible grâce à l'utilisation du jeu de résistances de ballast. Il va permettre d'ajuster le courant maximal, soit le courant de court-circuit noté I_{cc}, aux bornes de la décharge (Equation II.5).

$$I_{cc} = \frac{E}{R} = \frac{E}{(R_s + R_b)} \qquad \textbf{Equation II. 5}$$

La résistance, R_s, est une constante de la source électrique. Quant au jeu de résistances de ballast, R_b, il est composé de huit résistances de 4700 ohms chacune pouvant être placée en série ou en parallèle. Cette source électrique présente l'inconvénient d'avoir un mauvais rendement électrique. En effet, pour un courant de sortie fixé, noté i_s, la puissance fournie à la décharge est fixée par le montage et est donnée par l'équation II.6.

$$P = E.i_s - R.i_s^2 \qquad \textbf{Equation II. 6}$$

De plus, l'opération de variation de la valeur de la résistance de ballast ne peut s'effectuer que lorsque la source est arrêtée. Aussi, la variation du courant ne peut pas s'effectuer de façon continue, d'où l'intérêt d'utiliser la source électronique « hacheur – dévolteur ».

[1] Le terme de **ballast** désigne n'importe quel composant électrique utilisé pour réduire le courant dans un circuit électrique.

II.2.3.2. Source électronique « hacheur-dévolteur »

Cette source électrique, présentée aux figures II.19 et II.20, est le fruit d'une collaboration tripartite entre le LEEI (Laboratoire d'Electrotechnique et d'Electronique Industrielle), la société CIRTEM (Centre d'Ingénierie et de Recherche des Technologies de l'Electronique Moderne) et l'EMP (Ecole des Mines de Paris). Salanne J.-P. a contribué au développement de cette source à travers ces travaux de thèse au LEEI, et dont l'objectif général était d'améliorer le contrôle du point de fonctionnement des décharges électriques par l'intermédiaire de leur alimentation [8]. La partie puissance de l'alimentation a été dimensionnée et réalisée par la société CIRTEM tandis que la partie commande a été réalisée au LEEI par Salanne J. -P. L'Ecole des Mines de Paris a participé au projet de par son savoir - faire dans le domaine de la génération de plasma hors-équilibre thermodynamique. Ainsi, la source électrique a été testée avec un dispositif de décharge réel développé au CEP, Sophia-Antipolis, pour le reformage d'hydrocarbure.

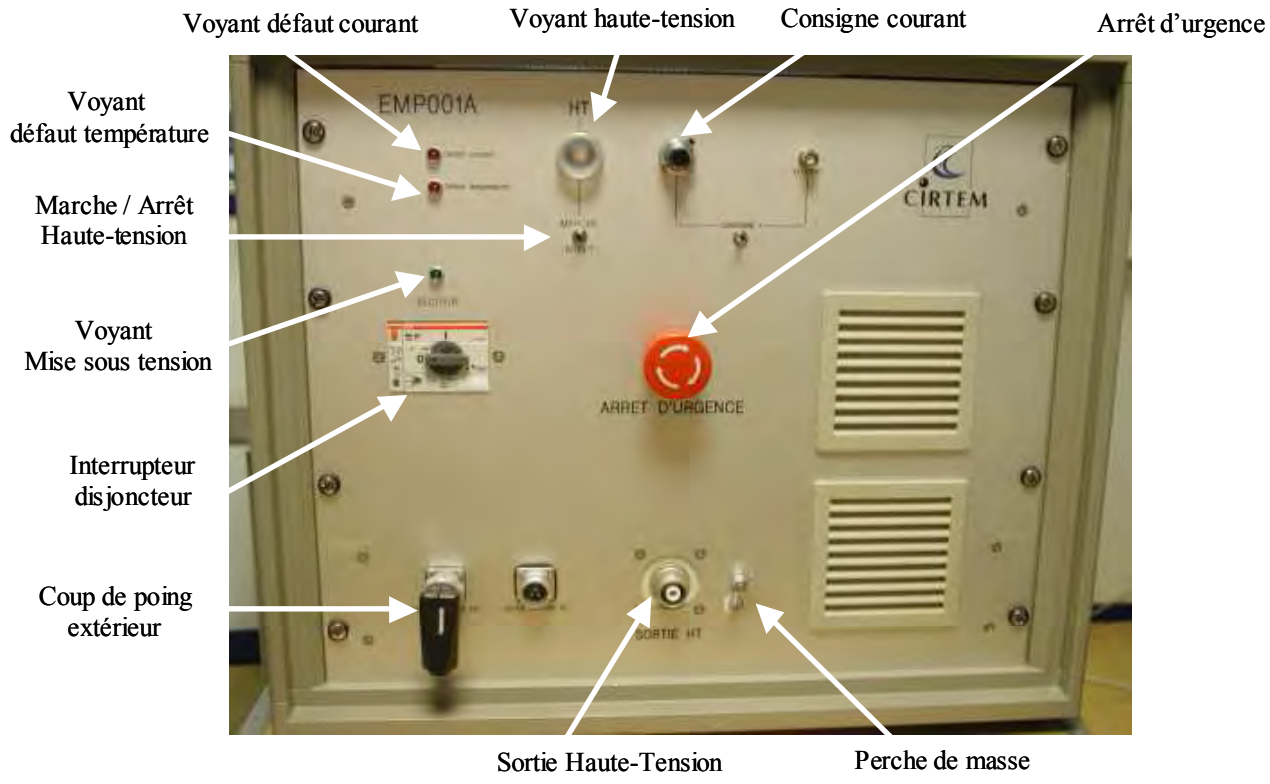


Figure II. 19 : Photographie de la face avant de la source hacheur-dévolteur.



Figure II. 20 : Photographie de la face arrière de la source hacheur-dévolteur correspondant au brassage de la polarité de la tension. La photographie présente le montage pour une polarité de sortie positive.

L'objectif de cette partie est de décrire les principales caractéristiques de cette source électrique conçue pour alimenter des décharges glissantes. Après la présentation du principe de fonctionnement d'un « hacheur-dévolteur » (dont la structure est visible à la figure II.21), nous verrons la structure de puissance de la source et le type de régulation du courant proposés par Salanne ainsi que les conditions expérimentales dans lesquelles la source a été développée et testée.

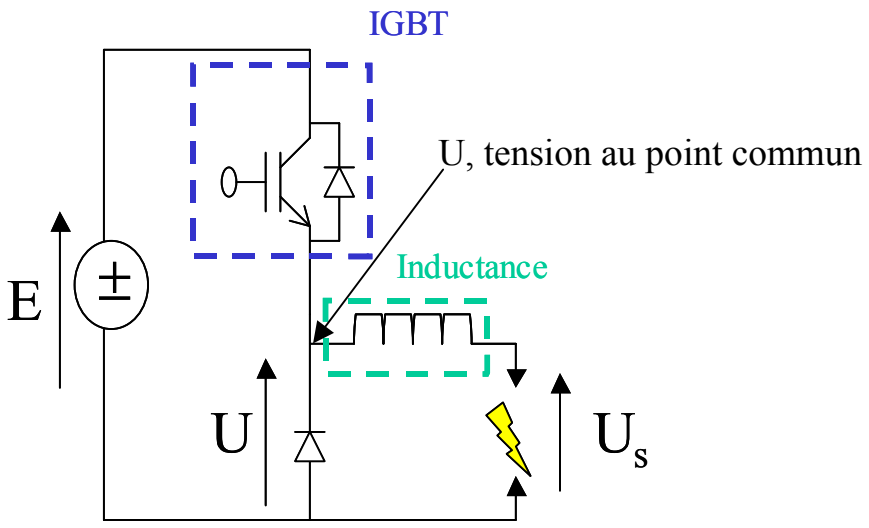


Figure II. 21 : Structure de la source hacheur-dévolteur classique [8].

Tout d'abord, le hacheur est un dispositif de l'électronique de puissance permettant de modifier la valeur de la tension d'une source de tension continue avec un rendement élevé[2]. Le rapport de cycle, α (figure II.22 et Equation II.7), se fait à une fréquence très élevée ce qui a pour conséquence de créer une tension moyenne (figure II.23 et Equation II.8). Le hacheur est dit dévolteur car la tension délivrée en sortie est inférieure à la tension appliquée en entrée.

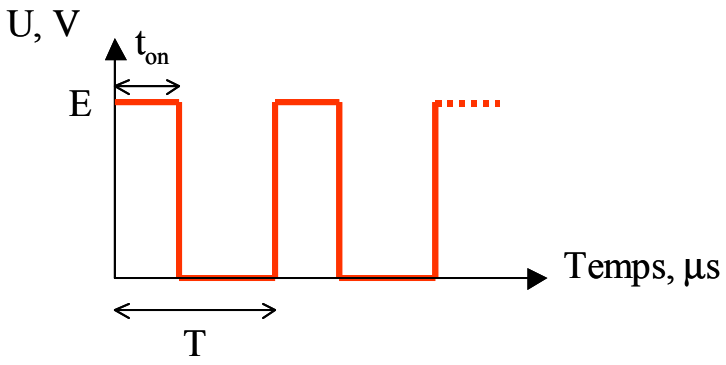


Figure II. 22 : Evolution de la tension, U, au point commun.

$$\alpha = \frac{t_{on}}{T}$$ avec α, le rapport cyclique **Equation II. 7**

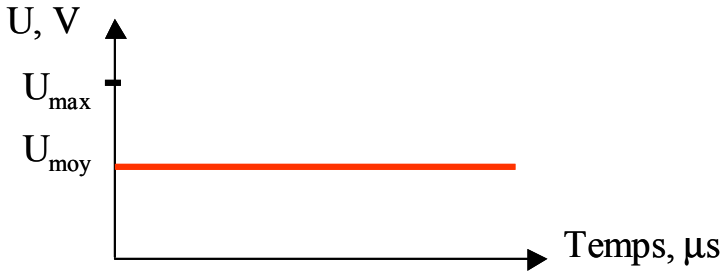


Figure II. 23 : Tension moyenne au point milieu du hacheur donnée par la formule de l'équation II.8.

$$U_{moy} = \alpha . E$$ **Equation II. 8**

Ainsi, cette structure de source permet de contrôler la valeur moyenne du courant à l'aide du rapport cyclique et de maîtriser la valeur instantanée du courant grâce à l'inductance. Un schéma de la structure de puissance est présenté à la figure II.24. Cette structure permet de contrôler le courant moyen avec des composants de puissance de basse tension (inférieure aux milliers de volts). Au niveau de l'étage basse tension, l'onduleur permet de fournir une tension alternative au transformateur.

[2] En électronique, le rendement exprime le rapport entre la puissance consommée et la puissance fournie à un circuit.

Ce dernier a pour but d'amplifier la tension totale en sortie du convertisseur. Enfin, un redresseur à diodes placé entre le transformateur et l'inductance de sortie permet d'obtenir un courant continu à la sortie.

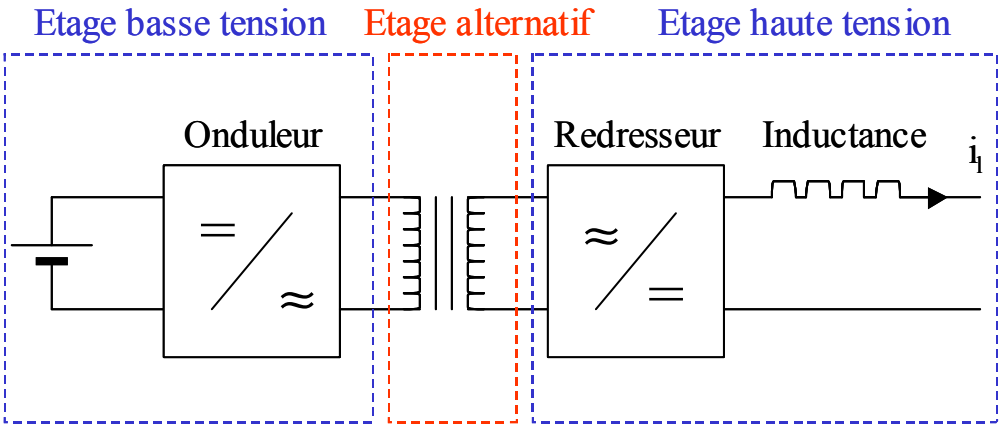


Figure II. 24 : Structure de puissance proposée par Salanne J. -P [8].

Une fois la structure de puissance définie, son dimensionnement est effectué de façon à respecter les caractéristiques finales du générateur, soient une tension à vide de 5000 V et un courant contrôlé et réglable entre 0 et 1 A. Pour la partie commande, Salanne propose **une régulation du courant par une hystérésis à fréquence fixe** (figure II.25). En effet, ce type de régulation assure des réponses dynamiques très rapides par rapport à d'autres régulations classiques existantes.

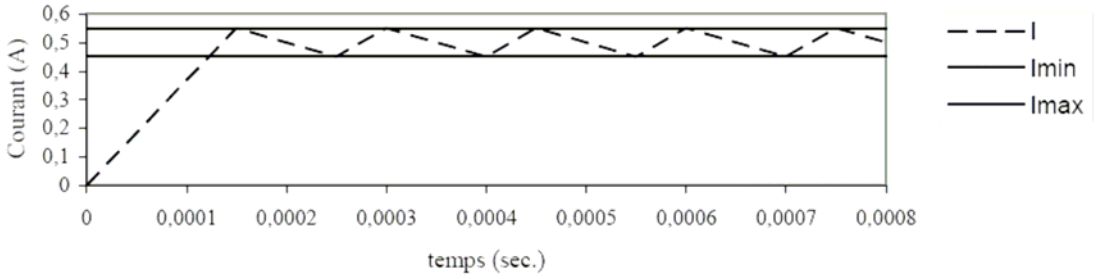


Figure II. 25 : Forme d'onde du courant avec une régulation par hystérésis [8].

Le dispositif de décharge étudié par Salanne est composé de deux électrodes de géométrie pointe - pointe avec une distance inter - électrode variable (figure II.26)**. Les décharges sont réalisées à l'air avec et sans flux de gaz ; les essais sous flux de gaz permettant de tester la robustesse de la commande face à une perturbation.** La figure II.27 présente l'évolution temporelle du courant dans la décharge lors d'un essai expérimental à l'air.

L'obtention de points de fonctionnement stables nécessitant une caractérisation, statique et dynamique, de l'évolution du couple tension - courant, Salanne a également développé un modèle de

simulation de décharges glissantes. La confrontation de ces résultats numériques aux résultats expérimentaux a pour objectif l'optimisation de la source électrique.

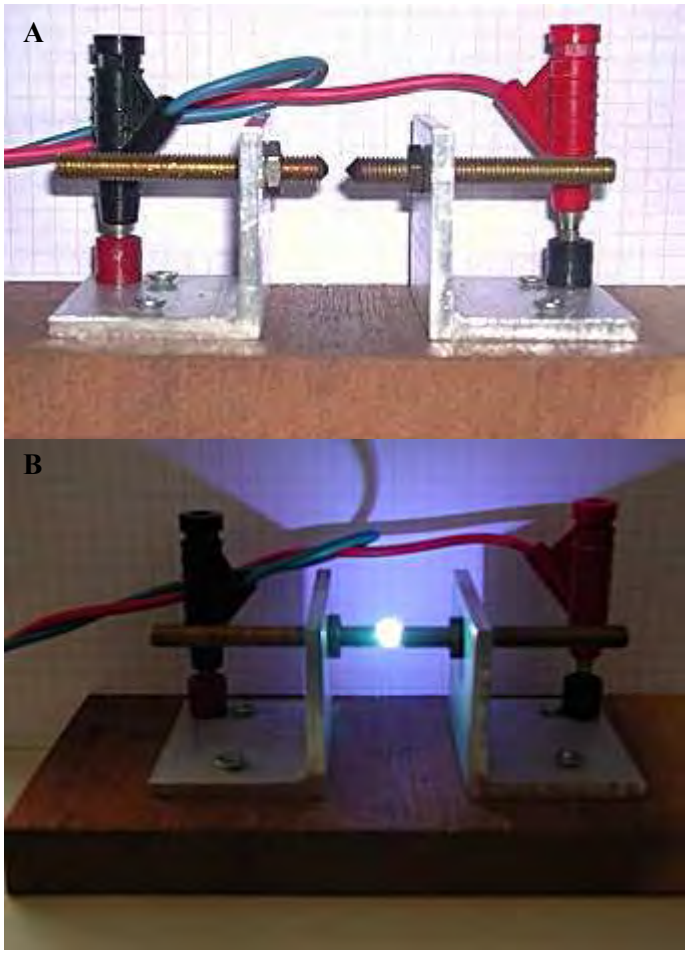


Figure II. 26 : Photographies du dispositif de décharge utilisé par Salanne lors des essais avec la source électronique « hacheur-dévolteur ». A. Dispositif de décharge non alimenté, B. Dispositif alimenté par la source électronique [11].

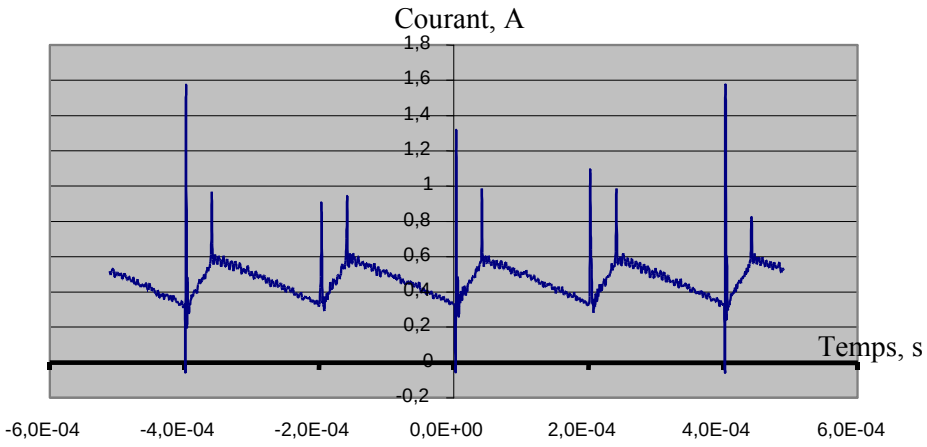


Figure II. 27 : Evolution temporelle du courant de décharge lors d'un essai préliminaire avec un premier prototype de la source hacheur-dévolteur . Conditions opératoires : écartement des électrodes de 4 mm, courant moyen de 640 mA avec une ondulation crête-crête de 250 mA [11].

Les caractéristiques de la source hacheur-dévolteur sont les suivantes :

- L'alimentation permet de contrôler de façon continue le courant en valeur moyenne et en valeur instantanée (afin d'éviter les points de fonctionnement à courant fort). La valeur du courant moyen de sortie est comprise entre deux valeurs de consignes : un courant maximal, et un courant minimal. La régulation du courant de décharge, gérée par hystérésis, a une bande passante proche de 10 kHz.
- L'alimentation permet de délivrer une tension de claquage inférieure ou égale à 5000 V et un courant réglable de 0 à 1 A,
- L'alimentation est capable de supporter la mise en court-circuit de sa sortie grâce à sa structure de type hacheur-dévolteur possédant une inductance en série en sortie.
- Enfin, elle présente une tension suffisante à courant nul pour pouvoir amorcer la décharge [8].

La figure II.28 présente les courbes caractéristiques tension – courant d'une décharge et d'une source de courant idéal tandis que la figure II.29 correspond à l'évolution dynamique du point de fonctionnement obtenu au cours d'un essai expérimental où la torche plasma développée au CEP est alimentée par la source hacheur-dévolteur. Les courbes des points de fonctionnement théorique et expérimental étant similaires, l'alimentation électrique peut être assimilée à une source de courant idéal.

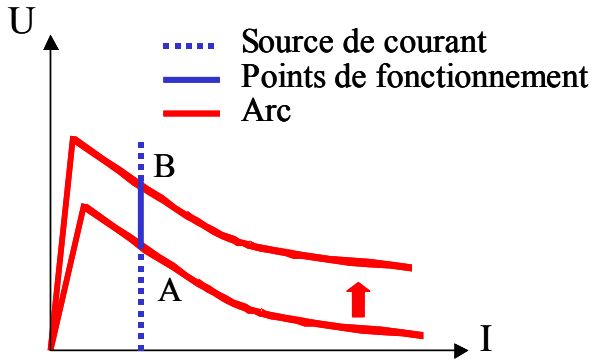


Figure II. 28 : Schéma de l'évolution du point de fonctionnement de la décharge alimentée par une source de courant idéal.

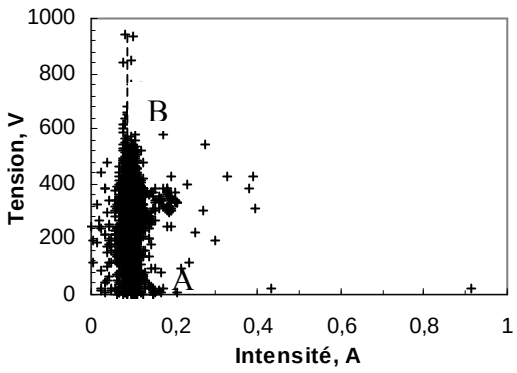


Figure II. 29 : Evolution dynamique du point de fonctionnement de la décharge. Conditions opératoires : Q arcal 21 = 794 Nl/h, tuyère cylindrique de longueur L = 100 mm.

III. Banc expérimental

Dans une première partie, le schéma de principe et le conception du banc expérimental sont décrits. Puis, les quatre éléments principaux du banc expérimental composés du réacteur, des systèmes d'alimentation, du filtre et du diagnostic, sont présentés en détails.

III.1. Schémas de principe et conception du dispositif expérimental

III.1.1. Schémas de principe

Les figures II.30 et II.31 représentent les schémas de principe du dispositif expérimental. Une photographie du banc expérimental est présentée à la figure II.32.
Le dispositif est composé des éléments suivants :

- le réacteur plasma est « le cœur » du dispositif. Il est le siège de la réaction de craquage de l'hydrocarbure,
- la source électrique permet d'alimenter le réacteur plasma,
- les systèmes d'alimentation assurent l'injection de trois éléments : le gaz plasmagène, le précurseur carboné soit l'hydrocarbure et enfin, éventuellement, le précurseur catalytique. Le débit de chacun des éléments peut être contrôlé à l'aide de débitmètres à flotteur et massique pour les précurseurs gazeux et à l'aide d'un pousse-seringue programmable pour le précurseur catalytique liquide.
- Un filtre placé en sortie du dispositif assure la séparation entre les dépôts de carbone solides et les gaz. Les produits de la synthèse sont ainsi facilement récupérés.
- Trois types de diagnostics permettent de suivre l'évolution du procédé en cours de fonctionnement. Il s'agit d'un diagnostic électrique, thermique et d'une analyse des gaz de sortie par chromatographie en phase gazeuse. L'évolution de la pression dans le système est suivie à l'aide de trois manomètres.
- Un système d'acquisition permet l'enregistrement en continu des différentes mesures.

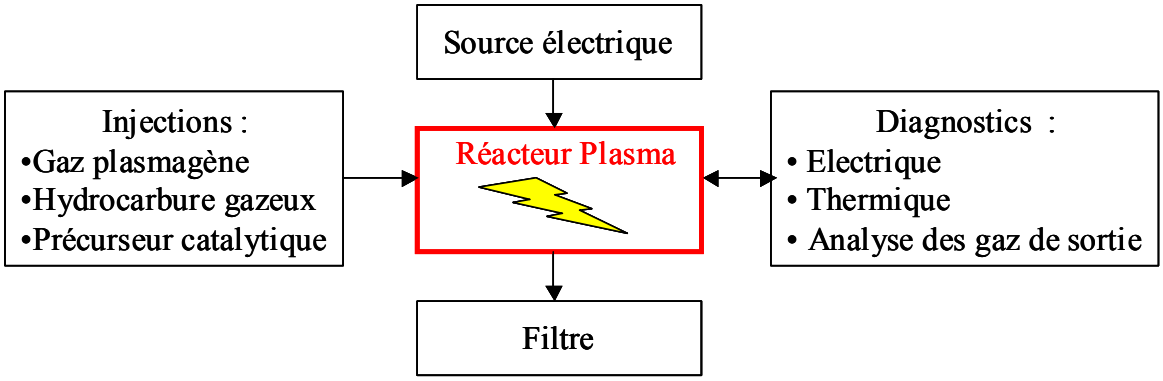


Figure II. 30 : Schéma de principe du procédé développé au CEP, Sophia-Antipolis.

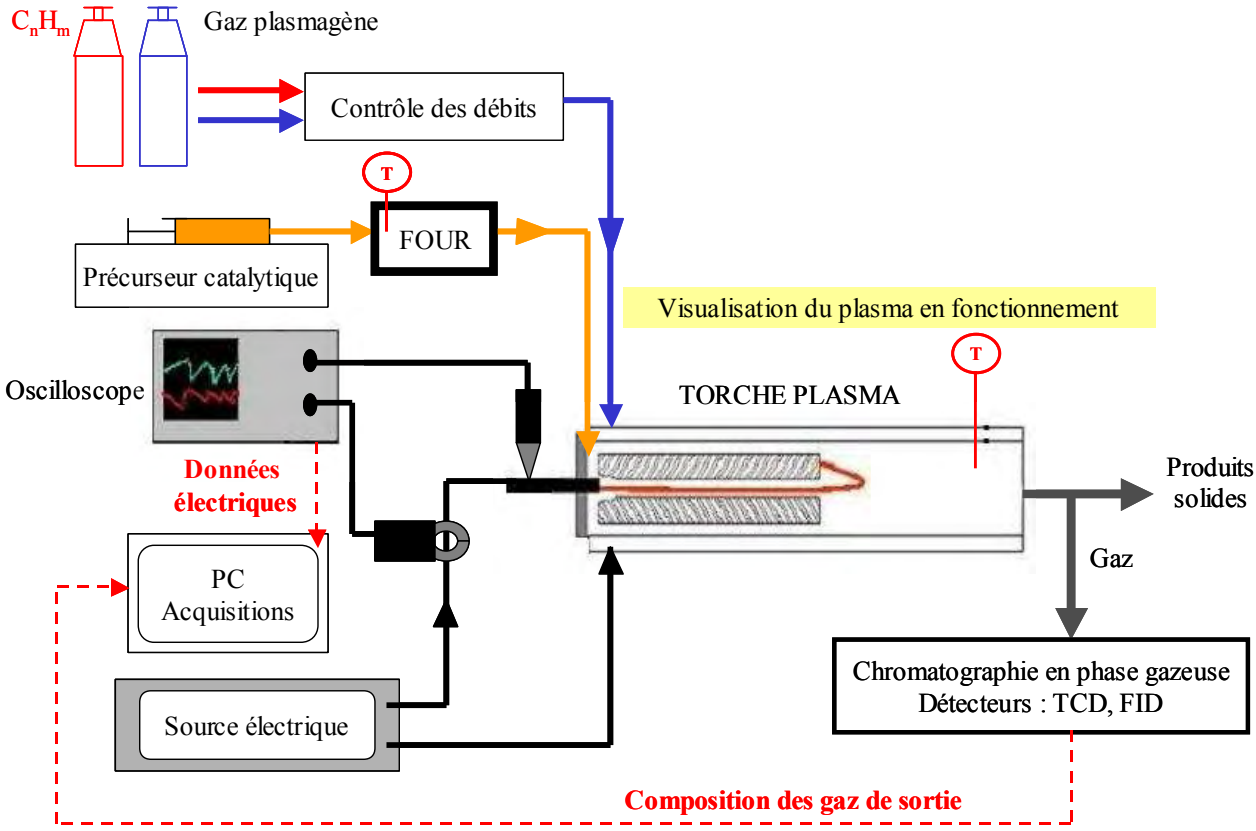


Figure II. 31 : Schéma de principe développé du banc expérimental.

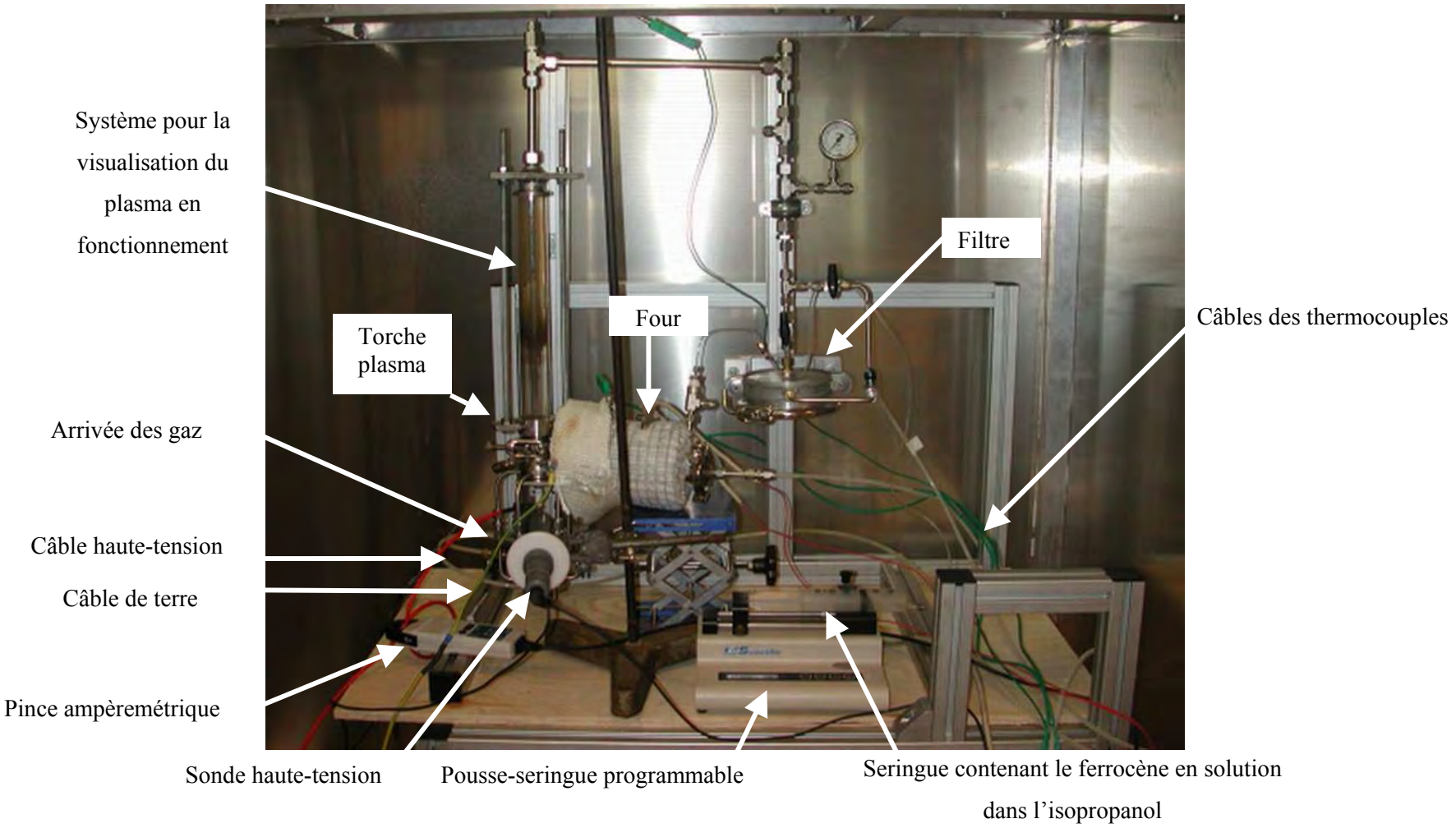


Figure II. 32 : Photographie du banc expérimental lors des essais avec injection d'hydrocarbure et de catalyseur.

III.1.2. Conception du dispositif expérimental

Le dimensionnement du dispositif expérimental s'effectue pour une production de carbone solide produit variant entre 1 et 3 g/h. En considérant que l'éthylène est l'hydrocarbure utilisé et que sa réaction de craquage est totale, les débits d'éthylène à employer pour atteindre ces valeurs de production sont d'environ 3,5 l/h. Un facteur de dilution variant entre 10 et 100 % est considéré afin d'estimer les débits en gaz porteur (gaz plasmagène). Cela conduit à des débits variant entre 10 et 350 l/h. Il s'est avéré que les débits d'éthylène utilisés sont supérieurs d'un facteur 10 à ceux initialement estimés ; en effet, **ce dimensionnement ne tient pas compte de l'évolution dynamique de la torche plasma**. Les essais expérimentaux à blanc (c'est-à-dire sans injection de réactifs) permettent d'identifier les conditions opératoires assurant un régime de fonctionnement stable et la formation d'un plasma homogène.

La torche plasma fonctionne à pression atmosphérique. Or, nous avons vu précédemment que les plasmas froids sont favorisés par les basses pressions. En fait, l'obtention de décharges d'arc non thermique à pression atmosphérique s'effectue en limitant le courant aux bornes de la décharge. Le choix de la source électrique est donc un paramètre déterminant pour le développement du dispositif expérimental (Partie II.2. Alimentation électrique).

La composition initiale du mélange à base d'éthylène, d'acétylène et d'argon apparaît comme un moyen de contrôler la température dans le réacteur, les réactions de craquage de l'éthylène[3] et de l'acétylène[4] étant exothermiques. Dans cet objectif, pour un milieu de composition variable en éthylène et en argon, la température adiabatique de la réaction est estimée. La figure II.33 donne une indication des isothermes de température adiabatique, obtenues en résolvant l'équation II.10, pour des mélanges composés d'argon et d'éthylène.

$$n\ C_2H_4 \rightarrow 2n\ C_{graphite} + \left(\frac{n}{2}\right) H_2 \qquad \textbf{Equation II. 9}$$

$$-n.\Delta_f H_{(C2H4)}^{\circ} = 2n.\int_{298}^{T\ abiabatique} C_{p\,(C\ graphite)}.dT + \left(\frac{n}{2}\right)\int_{298}^{T\ abiabatique} C_{p\,(H2)}.dT + m.\int_{298}^{T\ abiabatique} C_{p\,(Ar)}.dT \qquad \textbf{Equation II. 10}$$

[3] $\Delta_f H°(C_2H_4)$ = 52.4 kJ/mol.

[4] $\Delta_f H°(C_2H_2)$ = 227.4 kJ/mol, Données Handbook of Chemistry and Physics, Lide D. R. , 83rd edition, 2002-2003.

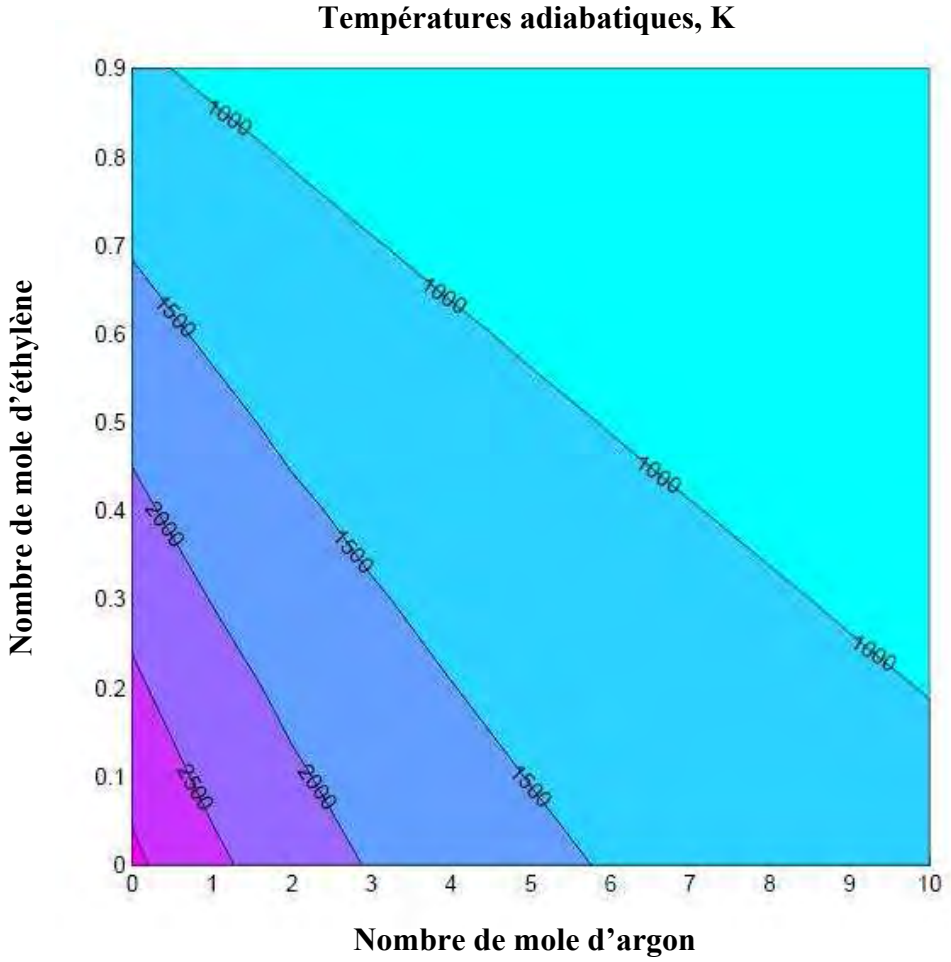


Figure II. 33 : Isothermes de températures adiabatiques, en K, en fonction du nombre de mole d'argon et d'éthylène présent dans le mélange initial.

Par la suite, les essais expérimentaux réalisés avec l'injection d'hydrocarbure ont démontré que la réaction de décomposition de l'éthylène par plasma est très limitée et que notre hypothèse s'avère non exploitable. Le lecteur peut se référer au chapitre III. Partie II « Caractérisation du procédé lors de l'injection d'hydrocarbure » pour une estimation du taux de conversion en fonction du débit d'éthylène injecté. En fait, **les résultats expérimentaux et numériques issus des modélisations (chapitre V) mettent en évidence que la température dans le réacteur est directement fonction de la puissance électrique injectée dans le milieu, soit des caractéristiques de la source électrique utilisée.**

Enfin, le diamètre et la longueur du réacteur sont fixés respectivement à 4 et 32 cm. Connaissant les débits de gaz employés et le volume du réacteur, le temps de séjour des particules dans le réacteur est estimé. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles rencontrées dans la littérature pour la synthèse en phase gazeuse de nanotubes de carbone soit de l'ordre de la seconde (3 à 6 s) [12], [13].

III.2. Réacteur plasma

Le réacteur plasma est composé de la torche plasma, correspondant à la **zone de décharge** et présentée en détails dans la partie II.1, et d'une **zone post décharge**. Cette dernière est composée :

- soit d'un système équipé d'un tube en pyrex. Ce dispositif a permis de suivre visuellement l'évolution du plasma au cours des différents essais expérimentaux.
- soit d'une enceinte en acier inoxydable isolée thermiquement, de 32 cm de longueur et 3 cm de diamètre. Trois piquages placés à 15, 20 et 25 cm le long du corps du réacteur permettent l'introduction de thermocouples K.

III.3. Systèmes d'alimentation

III.3.1. Alimentation électrique

Les deux alimentations électriques employées ont été décrites précédemment. Pour l'ensemble des essais expérimentaux, **la polarité de la tension est positive** ; celle-ci conduisant à l'allongement de l'arc. Le câble de tension positive est relié à l'électrode centrale (Anode) tandis que l'électrode cylindrique (cathode) est reliée à la terre. **Ce type de branchement correspond à une polarité inversée par rapport aux torches thermiques (DC) [5].**

III.3.2. Alimentation des gaz

Le système d'alimentation des gaz est composé de :

- 1 débitmètre massique, Bronkhorst F-201C, 0 - 1 Nm^3/h étalonné à l'argon, utilisé pour l'injection du gaz plasmagène,
- 3 débitmètres à flotteurs, Aalborg, étalonnés pour chaque gaz utilisé pour des pressions en sortie de détendeur égales à 1 et 2 bar.

[5] Le branchement en polarité inversée s'est avéré conduire à un fonctionnement plus stable qu'un branchement en polarité dite « standard ». Jusqu'à aujourd'hui, nous n'avons pas encore totalement compris ce phénomène.

III.3.3. Alimentation en précurseur catalytique

La synthèse de nanotubes monoparois ou de nanofibres de carbone nécessite la présence dans le milieu d'un élément métallique (Fe, Ni ou Co). Notre choix s'est porté sur l'utilisation de ferrocène ($Fe(C_5H_5)_2$), solide de couleur orangée, car sa manipulation est plus aisée que celle du pentacarbonyl de fer ($Fe(CO)_5$) dont la toxicité est connue. D'un point de vue technique, l'introduction d'un élément solide de façon continue et quantifiée dans un réacteur est une opération complexe à réaliser. C'est pourquoi, nous avons opté pour une **injection sous forme de vapeurs**. Pour cela, le précurseur catalytique est dissous dans un solvant organique, l'isopropanol. Une seringue de capacité 0-100 ml est remplie de la solution catalytique puis est placée sur un pousse-seringue programmable, KdScientific. Le débit de l'injection du catalyseur est ainsi contrôlé. La solution est préalablement injectée dans un four de température réglable d'où les vapeurs catalytiques sortent pour se diriger dans le réacteur plasma. Concernant le choix du solvant, l'isopropanol a été préféré au toluène ; en effet, si d'une part, l'emploi de toluène permet d'augmenter la quantité de ferrocène solubilisé, d'autre part, il entraîne des conditions de manipulations plus contraignantes (solvant nocif, incompatibilité avec le plastique d'où l'emploi de seringue en verre...). Enfin, ce choix se justifie par le fait que la solubilité à froid du ferrocène dans l'isopropanol mesurée expérimentalement (~ 4 g/l) a été jugée suffisante (le fer étant utilisé comme élément catalytique).

III.3.4. Système de filtration

Placé en sortie du réacteur plasma, il permet de séparer les particules carbonées solides des effluents gazeux de sortie (figure II.34). Les filtres utilisés sont en microfibres de verre (GF/C, Fisher Scientific Labosi).

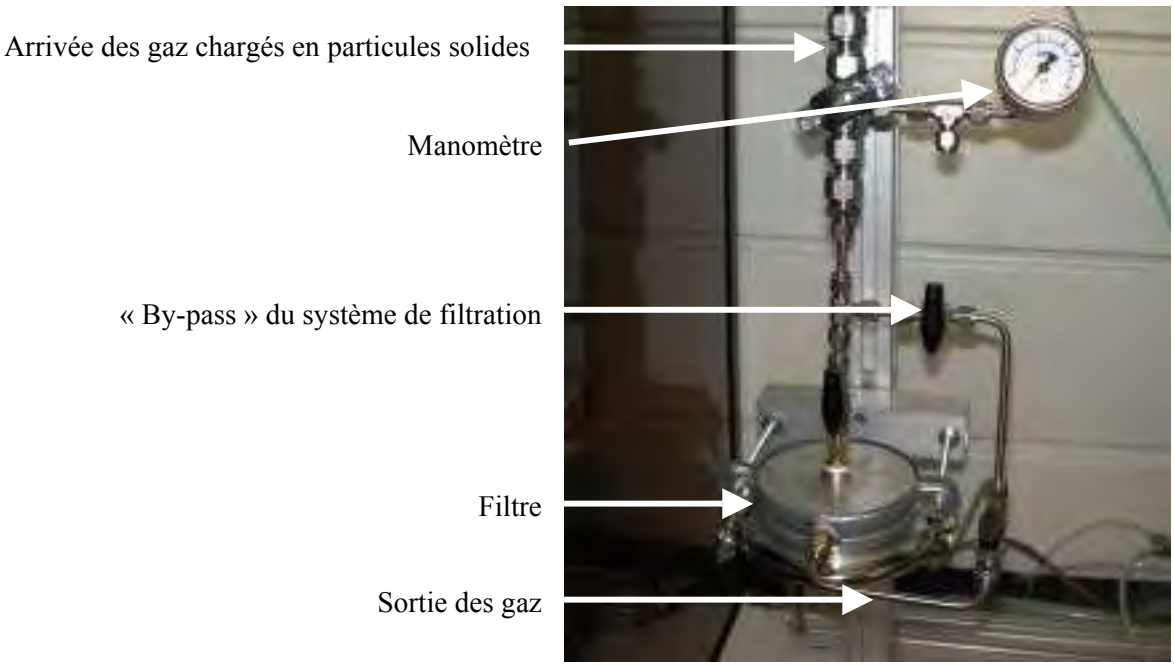


Figure II. 34 : Photographie du système de filtration.

III.4. Diagnostics

III.4.1. Diagnostic électrique

Afin de mesurer les caractéristiques du courant et de la tension de décharge, nous utilisons une pince ampèremétrique, Lem Heme PR 30, basée sur la technologie de l'effet hall pour des mesures de courant continu et alternatif jusqu'à des fréquences de 100 kHz et une sonde haute-tension, Elditest, GE380, possédant une bande passante comprise entre 0 et 5 MHz (figure II.35). En vue d'enregistrer les signaux électriques, ces deux appareils sont connectés à un oscilloscope digital, HP54615B, de fréquence maximale 500 MHz, lui-même relié à un ordinateur. Les acquisitions électriques sont enregistrées sur l'ordinateur à l'aide d'une interface graphique créée avec le logiciel d'acquisition HPVee.

Le traitement des données électriques permet de déterminer par exemple les régimes de fonctionnement de la décharge (régime filamentaire, arc glissant ou continu), la puissance et la caractéristique de la décharge.



Figure II. 35 : A gauche, la sonde haute tension possédant un facteur d'atténuation de 1/1000. A droite, la pince ampèremétrique de sensibilité 100 mV/A.

III.4.2. Diagnostic thermique

Les mesures thermiques s'effectuent à l'aide de thermocouples de type K (Thermocoax) connectés à une boîte d'acquisition, HP34970A. Les mesures sont ensuite enregistrées sur un ordinateur à l'aide d'une nouvelle interface graphique HPVee.

Les différents thermocouples dans le dispositif expérimental sont placés sur :

- le corps du réacteur en pyrex : Un thermocouple K est placé à une vingtaine de centimètres. Une distance de 23 cm en moyenne sépare alors le bout de la tuyère inox et la pointe du thermocouple.
- Le corps du réacteur en acier inoxydable : trois thermocouples K au maximum peuvent être placés.
- Le système d'injection du précurseur catalytique : deux thermocouples K sont utilisés. Un premier thermocouple mesure la température des colliers chauffants composant le four tandis que le second mesure la température à l'intérieur du four.

Aucune mesure de température n'a pu être réalisée à proximité de la zone proche de la décharge à cause des risques d'accrochage de l'arc et des phénomènes de perturbations électromagnétiques.

III.4.3. Analyse des gaz de sortie du procédé

Un chromatographe en phase gazeuse, HP5890 series II, permet d'effectuer une analyse qualitative et quantitative des gaz de sortie du procédé. Le traitement des données est réalisé avec le logiciel Borwin version 1,50. Un descriptif complet du chromatographe et des méthodes d'analyse utilisées sont présentées dans l'annexe A. On retiendra qu'une analyse en chromatographie en phase gazeuse, CPG) se déroule en trois étapes :

1. l'injection de l'échantillon à analyser. Dans le dispositif expérimental, une partie des gaz de sortie est acheminée à volume constant vers le chromatographe à l'aide d'une pompe péristaltique, KNF Flodos Stepdos 03 RC, dont le débit est fixé à 25 ml/min.
2. la séparation des éléments gazeux,
3. la détection. Le signal du détecteur permet l'identification des composants par leur temps de rétention t_R et leur quantification par la surface des signaux. L'analyse quantitative suppose que l'appareil soit au préalable rigoureusement étalonné.

IV. Conclusion

Dans le cadre de la thèse, un procédé plasma froid original basé sur l'établissement de décharges non thermiques évoluant à haute tension et faible courant a entièrement été développé au CEP, Sophia-Antipolis. Le principal enjeu de ce procédé réside dans l'alimentation de telles décharges électriques. En effet, dans notre domaine d'étude (haute tension et faible courant), la caractéristique de la décharge présente une pente extrêmement raide, par conséquent, l'obtention d'un point de fonctionnement stable implique l'utilisation d'une alimentation électrique possédant une caractéristique spécifique. Deux sources électriques ont été étudiées :

- une source électrotechnique caractérisée par une forte valeur d'impédance,
- une source électronique de type « hacheur-dévolteur », permettant la régulation en continu du courant dans la décharge. Développée en collaboration avec le LEEI et la société Cirtem, la conception de cette source s'est appuyée sur l'alimentation de décharge non thermique à l'air pour une configuration d'électrode de type pointe-pointe.

Les différents diagnostics associés au banc expérimental permettent de suivre :

- visuellement l'évolution du plasma au cours de son fonctionnement par le biais d'un corps de réacteur en pyrex,
- l'évolution des caractéristiques électriques de la décharge telles que le régime de fonctionnement et la puissance de la décharge.
- l'évolution de la composition des gaz de sortie du procédé via une analyse en chromatographie en phase gazeuse.

V. Références

[1] Pointu A-M. , Perrin J. , Jolly J. , Plasmas froids de décharge, Techniques de l'ingénieur, D 2830.

[2] Gonzalez - Aguilar, J. , Etude théorique et expérimentale de plasma pour des applications industrielles : découpe par plasma, Thèse de doctorat, 1999, Université de Cantabrie, Département de physique appliquée, Espagne.

[3] Plasmas froids : Génération, caractérisation et technologies, Publication de l'université de Saint – Etienne, 2004.

[4] Rollier J. -D. , Fulcheri L. , Gonzalez-Aguilar J. , Electrical characterisation of a low current-high voltage compact arc plasma torch, Proceedings 17th International Symposium on Plasma Chemistry, ISPC 17, Toronto, Canada, 2005, 388-389.

[5] Rollier J.-D. , Gonzalez - Aguilar J. , Metmemeijer R. , Fulcheri L. , Darmon A. , Duval-Brunel E. , Plasma assisted fuel reforming for on-board hydrogen rich gas production, Proceedings of the 2nd European Hydrogen Energy Conference EHEC 2005, Zaragoza, Espagne, 2005, 79-81.

[6] Petitpas G. , Rollier J. -D. , Gonzalez - Aguilar J. , Fulcheri L. , Review : A comparative study of non-thermal plasma assisted reforming technologies, Article accepté à International Journal of Hydrogen Energy.

[7] Reece Roth J. , Industrial Plasma Engineering, volume 1 Principles, Institute of Physics Publishing Bristol and Philadelphia, 2001.

[8] Salanne J. -P. , Contrôle du point de fonctionnement des décharges électriques par l'intermédiaire de leur alimentation, thèse de doctorat , Spécialité : Génie électrique, 2005, Institut national polytechnique de Toulouse.

[9] Club E.D.F arc électrique, l'arc électrique et ses applications, tome 2, 1985, Edition CNRS.

[10] Paulmier T. , Fulcheri L. , Use of non-thermal plasma for hydrocarbon reforming, Chemical Enginneering Journal, 2005, 106, 59 – 71.

[11] Rapport interne LEEI, Salanne, J. –P. , Picquet H. , Rapport sur les essais effectués sur la nouvelle alimentation pour un réacteur chimique, 2003.

[12] Nasibulin A. G. , Moisala A. , Brown D. P. , Kauppinen E. I . , Carbon nanotubes and onions from carbon monoxide using $Ni(acac)_2$ and $Cu(acac)_2$ as catalyst precursors, Carbon, 2003, 41, 2711-2724.

[13] Moisala A. , Parametric study of single-walled carbon nanotube synthesis via aerosol method", communication orale, NanoteC & GDR-E, 2004, Batz-sur-Mer, France.

Sommaire du chapitre III

I. CARACTERISATION DE LA TORCHE PLASMA SANS INJECTION DE REACTIF 119

I.1. Caractérisation électrique de la torche plasma 120

I.1.1. Source électrique « hacheur-dévolteur » 121

I.1.1.1. Evaluation du courant de décharge 121

I.1.1.2. Tuyère avec convergent-divergent 122

a. Régimes de fonctionnement 122

b. Influence du gaz plasmagène 127

c. Influence du couplage d'une résistance de ballast connectée en série avec la source électrique 128

I.1.1.3. Tuyère cylindrique sans convergent-divergent 128

a. Influence de la longueur de la tuyère 128

b. Etude des régimes : « glidarc » et continu 133

I.1.1.4. Conclusion 137

I.1.2. Source électrotechnique 137

I.1.2.1. Régimes de fonctionnement 137

a. Régime de l'arc glissant 138

b. Régime continu 140

I.1.2.2. Influence du débit du gaz plasmagène 141

I.1.2.3. Influence de la nature du gaz plasmagène 144

I.1.2.4. Influence de la résistance de ballast 147

I.1.2.5. Influence de la longueur de la tuyère 148

I.1.2.6. Conclusion 150

I.1.3. Comparaison des deux sources électriques 150

I.1.4. Conclusion 153

I.2. Caractérisation de la conversion par plasma de l'arcal 21 155

I.2.1. Description des conditions opératoires 155

I.2.2. Analyse qualitative des gaz de sortie par CPG 156

I.2.3. Analyse quantitative des gaz de sortie par CPG et bilan de matière 158

I.2.4. Conclusion 159

II. CARACTERISATION DU PROCEDE LORS DE L'INJECTION D'HYDROCARBURE 160

II.1. Problématique liée à l'injection d'hydrocarbure 160

II.2. Réaction de craquage de l'éthylène 163

II.2.1. Influence de la position d'injection de l'hydrocarbure 163
II.2.1.1. Description des conditions opératoires de l'étude 163
II.2.1.2. Analyse qualitative des gaz de sortie par CPG 165
II.2.1.3. Comportement du plasma au cours du fonctionnement 167
a. Visualisation du plasma en cours de fonctionnement 167
b. Régime de fonctionnement de l'arc 167
II.2.1.4. Analyse quantitative des gaz de sortie par CPG et bilan de matière 167
II.2.1.5. Conclusion 173
II.2.2. Influence du débit du gaz plasmagène 173
II.2.2.1. Description des conditions opératoires de l'étude 173
II.2.2.2. Caractérisation électrique du plasma 173
II.2.2.3. Analyse quantitative des gaz de sortie par CPG et bilan de matière 174
II.2.2.4. Conclusion 176

II.3. Réaction de craquage de l'acétylène 176
II.3.1. Description des conditions opératoires de l'étude 176
II.3.2. Analyse qualitative des gaz de sortie par CPG 176
II.3.3. Analyse quantitative des gaz de sortie par CPG et bilan de matière 177

III. CARACTERISATION DU PROCEDE LORS DE L'INJECTION D'HYDROCARBURE ET DE CATALYSEUR 179

III.1. Description des conditions opératoires 179

III.2. Influence des paramètres opératoires 182
III.2.1. Température du four 182
III.2.2. Position de l'injection de la solution catalytique 183
III.2.3. Puissance injectée 183
III.2.4. Débit de la solution catalytique 183

III.3. Analyse qualitative des gaz de sortie du procédé par CPG 184

IV. CONCLUSION 186

V. RÉFÉRENCES 187

Ce chapitre, consacré aux résultats expérimentaux, se divise en trois parties.

Dans la première partie, la torche plasma froid est caractérisée électriquement lors de son fonctionnement à blanc, c'est-à-dire sans injection de réactif, lors de son alimentation par deux sources électriques de technologie différente : une source électrotechnique et une source électrotechnique de type « hacheur-dévolteur ». Les différents régimes de fonctionnement sont présentés ainsi que l'influence de certains paramètres opératoires sur le comportement du plasma comme notamment la nature et le débit du gaz plasmagène et la géométrie de l'électrode cylindrique.

Dans la seconde partie, le procédé développé est caractérisé lors de l'injection d'éthylène et d'acétylène à l'aide d'une analyse électrique et d'une analyse des gaz de sortie par chromatographie en phase gazeuse, CPG. L'influence de paramètres, tels que la position de l'injection de l'hydrocarbure et le débit du gaz plasmagène, sur l'efficacité de la réaction de conversion des hydrocarbures par plasma froid est étudiée.

Enfin, la troisième partie est consacrée à la caractérisation du procédé lors de l'injection d'hydrocarbure et de catalyseur. L'analyse qualitative des mesures CPG ainsi qu'une étude paramétrique sont présentées.

I. Caractérisation de la torche plasma sans injection de réactif

Dans un premier temps, l'objectif des essais expérimentaux à blanc est de permettre la caractérisation électrique de la torche plasma, lorsque celle-ci est alimentée par deux sources électriques de technologie différente, la source électrotechnique et la source électronique « hacheur-dévolteur », et d'étudier l'influence de certains paramètres opératoires tels que la nature et le débit du gaz plasmagène, la géométrie de l'électrode cylindrique. Cette caractérisation détermine le choix de la source électrique utilisée par la suite pour la synthèse de nanoparticules carbonées.

Cette étude permet également de fixer le gaz plasmagène à employer pour la synthèse de nanoparticules carbonées. L'arcal 21, mélange gazeux composé de 92 % d'argon et 8 % de CO_2 et distribué par Air Liquide, est retenu. Les raisons de ce choix seront présentées dans cette partie.

Afin de déterminer l'influence de la présence du CO_2 dans le gaz plasmagène, la réaction de conversion de l'arcal 21 par plasma est étudiée. La seconde partie de ce paragraphe présente donc les résultats de cette étude, notamment la détermination des différentes espèces chimiques formées au cours de la réaction de craquage du CO_2 grâce à l'analyse des gaz de sortie du procédé par chromatographie en phase gazeuse.

I.1. Caractérisation électrique de la torche plasma

L'analyse électrique repose sur des mesures de la tension de la décharge à l'aide d'une sonde haute-tension (Elditest GE3830) et du courant de la décharge à l'aide d'une pince ampère-métrique (LEM, PR 30) avec un oscilloscope numérique (HP-54615B) (figure III.1). Ces mesures sont ensuite enregistrées à l'aide d'un système d'acquisition. Le débit de gaz plasmagène est régulé soit par un débitmètre massique Bronkhorst (F-201C, 0 - 1 Nm^3/h pour l'argon), soit par un débitmètre massique Brooks (5831 ES) permettant d'atteindre une large gamme de débit (0 – 4,3 Nm^3/h pour l'argon).
Deux géométries de tuyère sont étudiées :

- une tuyère présentant en sortie un convergent-divergent (figure III.2),
- des tuyères cylindriques de 6 mm de diamètre et de longueur L variable : L = 50 mm, 100 mm et 150 mm (figure III.3)

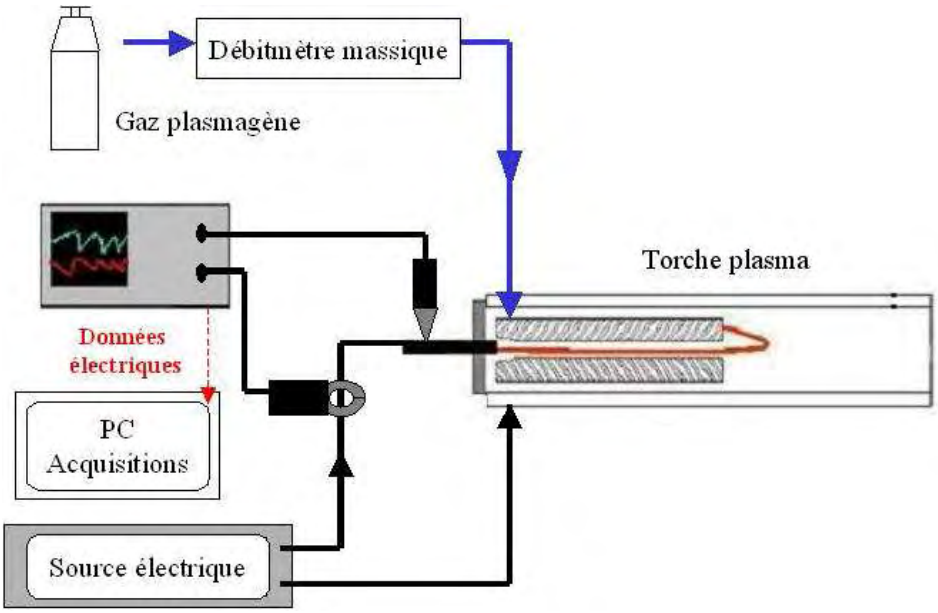


Figure III. 1 : Schéma de principe du banc alimenté en gaz plasmagène pour la caractérisation de la torche plasma.

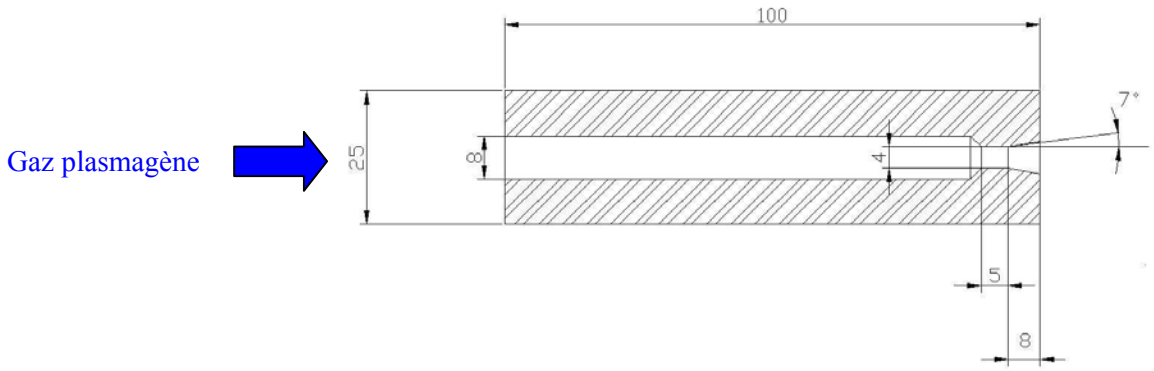


Figure III. 2 : Géométrie de la tuyère avec le convergent-divergeant en sortie.

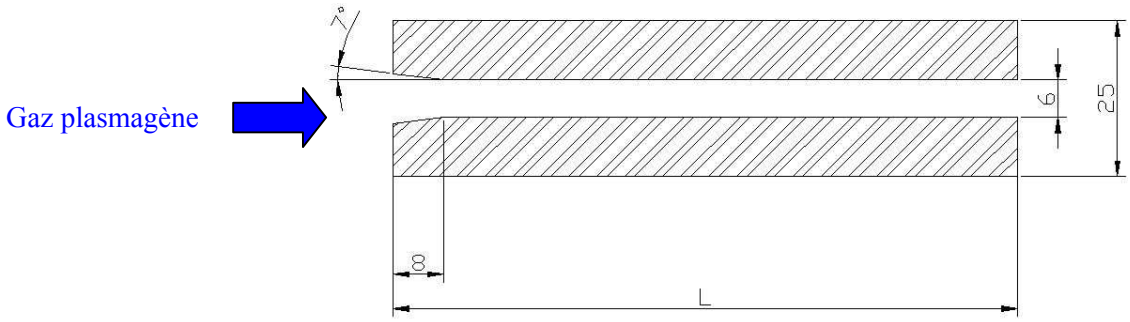


Figure III. 3: Géométrie des tuyères cylindriques testées.

I.1.1. Source électrique « hacheur-dévolteur »

I.1.1.1. Evaluation du courant de décharge

Une étude préliminaire a consisté à vérifier que le courant de consigne imposé à la source correspond au courant moyen de la décharge évalué par intégration numérique des valeurs obtenues à partir de deux méthodes de mesures : une pince ampèremétrique à effet hall et un shunt de mesure de courant avec une résistance de 10 Ω. Pour des courants moyens de consigne supérieurs à environ 0,3 A, les valeurs de courants mesurées correspondent aux valeurs de consigne à ± 5 %. Toutefois, pour des courants moyens de consigne inférieurs à 0,3 A, le signal électrique relatif au courant présente un bruit très important, rendant difficile une intégration numérique. C'est pourquoi, toutes les valeurs de courant relatives à la source hacheur-dévolteur présentées dans cette partie correspondent aux valeurs de consigne.

I.1.1.2. Tuyère avec convergent-divergent

a. Régimes de fonctionnement

En faisant varier le débit de gaz plasmagène et le courant de consigne, trois régimes de décharge sont observés :

- le régime de type filamentaire, rencontré pour de faibles courants,
- le régime de l'arc glissant pour des courants moyens,
- le régime continu pour des courants élevés.

Ces domaines sont délimités par une valeur de courant de transition pour chaque débit. La figure III.4 représente les domaines correspondant aux différents régimes de décharge observés en faisant varier le débit de gaz et le courant de consigne de la source électrique.

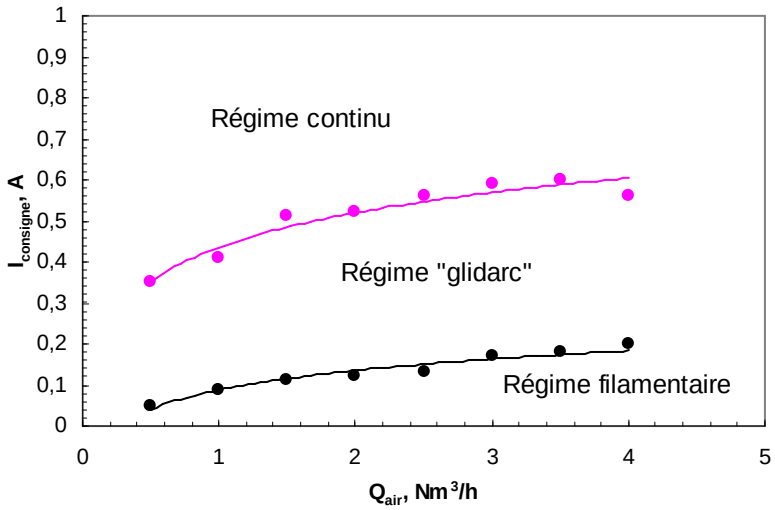


Figure III. 4 : Régimes de décharge en fonction du débit d'air et du courant de consigne. Tuyère avec convergent-divergent.

D'une manière générale, il apparaît que les courants de transition augmentent avec le débit de gaz injecté. Ainsi par exemple, pour un débit d'air de 1 Nm^3/h, les courants de transition entre les régimes filamentaire - arc glissant et entre les régimes arc glissant - continu sont respectivement égaux à 90 mA et 410 mA. Pour un débit d'air de 4 Nm^3/h, ces mêmes transitions sont respectivement obtenues pour des courants de 200 mA et 560 mA.

- **Régime filamentaire**

La figure III.5 représente l'évolution temporelle de la tension et du courant en régime filamentaire. Ce régime est caractéristique des faibles courants de consigne et présente un signal de fréquence très élevée d'environ 6000 Hz correspondant à la fréquence de régulation du courant par la source

électrique. L'arc est confiné à l'intérieur de la tuyère au voisinage de l'électrode centrale (figure III.6). Expérimentalement, ce régime est facilement identifiable au bruit périodique lié à la haute fréquence du signal et aux amorçages successifs de l'arc.

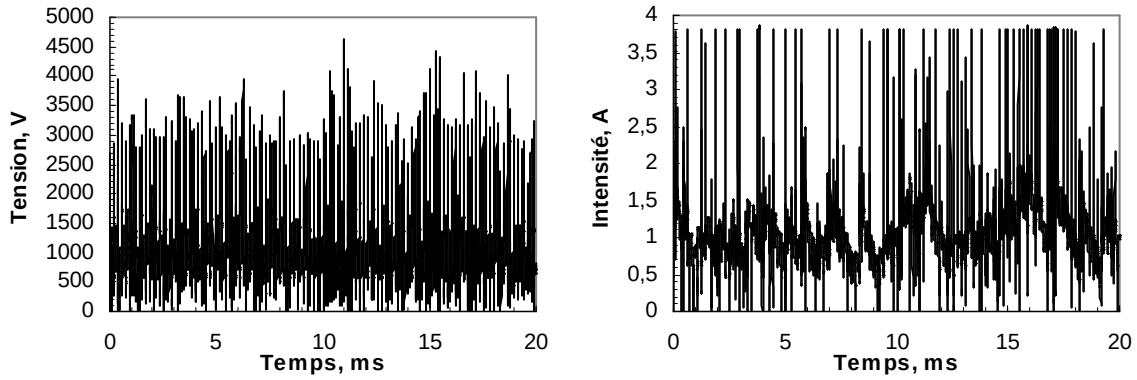


Figure III. 5 : Evolution temporelle de la tension à gauche et du courant à droite en régime filamentaire pour Q_{air} = 2 Nm^3/h et un courant de consigne de 100 mA. Tuyère avec convergent-divergent.

La figure III.7 présentant l'évolution de la tension et du courant sur une durée de 0,5 ms fait apparaître deux phénomènes (zones 1 et 2) à l'origine du régime filamentaire. Ainsi, dans un premier temps (zone 1), une forte impulsion de courant permet d'amorcer l'arc puis dans un second temps (zone 2), on peut constater que le tension augmente linéairement tandis que le courant diminue jusqu'à s'annuler. Ceci conduit à l'amorçage d'un nouvel arc.

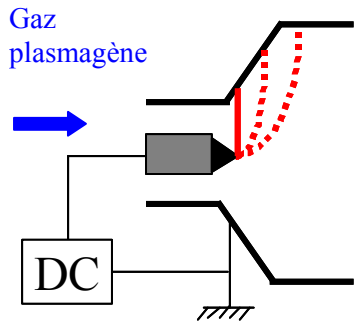


Figure III. 6 : Schéma de principe du régime filamentaire.

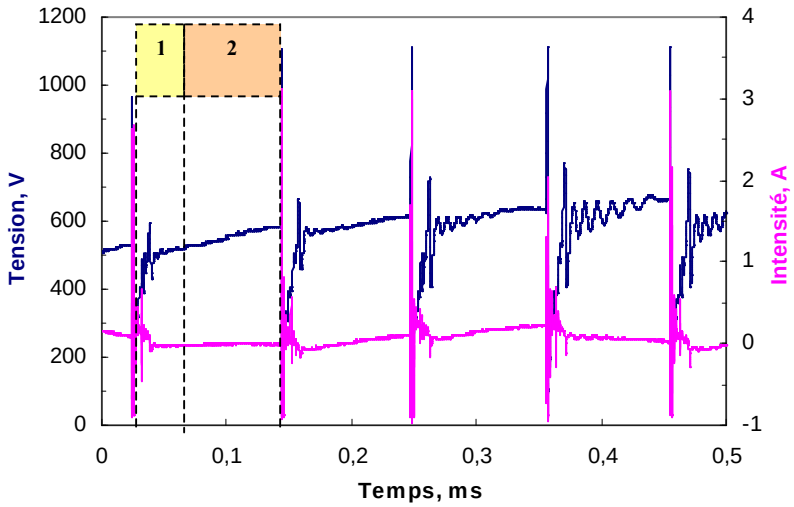


Figure III. 7 : Evolution temporelle de la tension et du courant en régime filamentaire. $Q_{arcal\ 21}$ = 0.607 Nm^3/h et $I_{consigne}$ = 0,21 A. Tuyère cylindrique de longueur L = 50 mm.

En conclusion, ce régime résulte de l'incapacité de la source à réguler le courant aux bornes de la décharge pour les faibles courants de consignes et les hautes tensions. Le temps de réponse de la source étant inférieur à la fréquence de la décharge, le courant instantané s'annule.

- **Régime de l'arc glissant**

Le régime de l'arc glissant est un régime intermédiaire entre le régime filamentaire et le régime continu. Il se caractérise par des valeurs de courant modérées et une fréquence du signal de l'ordre de 200 Hz. **Cette fréquence dépend des conditions opératoires, telles que la nature et le débit du gaz ou le courant de consigne, et est liée aux déplacements physiques de l'arc.**

Le phénomène de l'arc glissant peut se décomposer en plusieurs étapes. Tout d'abord, lorsque la tension appliquée aux bornes des électrodes est égale à la tension de claquage, un arc se forme à l'endroit où le champ électrique est maximal et égal à la tension de claquage, soit en général au niveau de la distance inter-électrode la plus faible, ce qui conduit à l'ionisation du milieu. Sous l'effet du débit de gaz, l'arc est soufflé. Il s'allonge le long de l'électrode cylindrique en même temps que sa tension et sa résistance augmentent. Lorsque la tension de l'arc devient égale à la tension de claquage, l'arc s'éteint, tandis qu'un nouvel arc se réamorce à l'endroit où le champ électrique est minimal. En général, l'arc se réamorce à nouveau au niveau de la distance inter-électrode la plus faible. Ce phénomène est périodique (figure III.8). Pour un courant de consigne constant (figure III.9), la tension évolue en « dents de scie » entre une tension minimale (U min) et une tension maximale (U max) correspondant respectivement à la tension aux bornes de l'arc une fois l'espace inter-électrode ionisé (Point A sur figure III.8, environ 300 V), et à la tension de claquage (Point B, de l'ordre de 3400 V). En effet, le champ électrique de claquage de l'air à pression atmosphérique est de 30 kV/cm [1] et dans notre configuration, la distance inter-électrode est d'environ 2 mm.

Enfin, au niveau du signal de la tension, un bruit est nettement visible (figure III.8). Ce dernier correspond au système de régulation du courant de la source électrique (fréquence du hacheur).

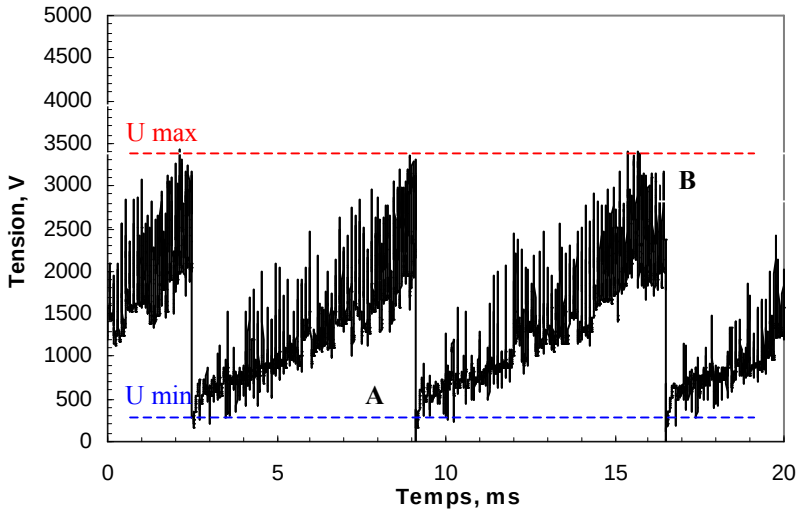


Figure III. 8 : Evolution temporelle de la tension en régime de l'arc glissant pour Q_{air} = 2 Nm^3/h et un courant de consigne de 320 mA. Tuyère avec convergent-divergent.

Sur la figure III.9 représentant l'évolution temporelle du courant, il apparaît que chaque amorçage d'arc est accompagné d'un pic de courant. Toutefois, la source assure un contrôle dynamique du courant ; en effet, son intensité est maintenue relativement constante autour du courant de consigne.

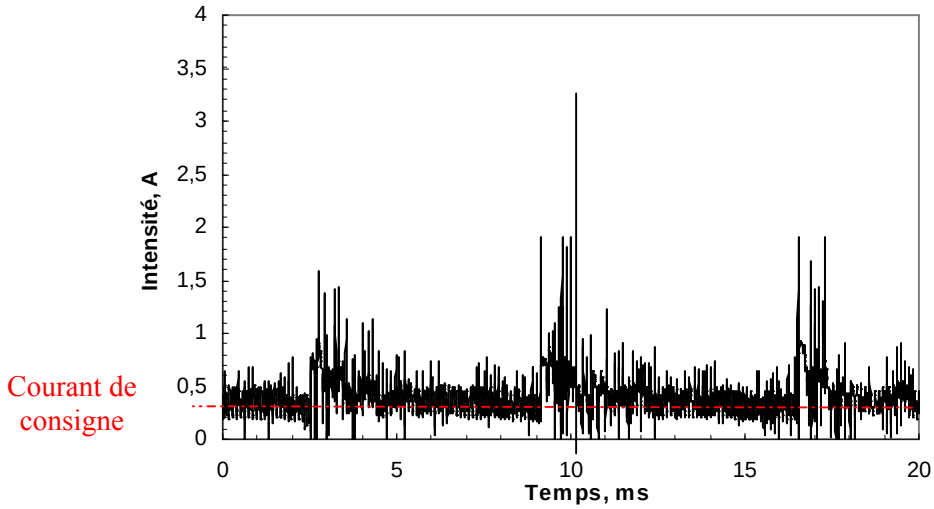


Figure III. 9 : Evolution temporelle du courant en régime de l'arc glissant pour Q_{air} = 2 Nm^3/h et un courant de consigne de 320 mA. Tuyère avec convergent-divergent.

- **Régime continu**

Le régime continu est caractérisé par une tension et un courant fluctuant légèrement autour d'une valeur constante (figure III.10). Il est obtenu pour des faibles débits de gaz et des courants élevés. Comme nous le verrons par la suite, ce régime est également favorisé par des effets thermiques. En effet, lors d'un fonctionnement prolongé de la torche, la tuyère cylindrique s'échauffe conduisant l'arc à déterminer un point d'accrochage préférentiel à l'extérieur ou bien à l'intérieur de la tuyère où il s'établit. Un arc continu est formé (figure III.11). Sa longueur est fixée et sa tension est inférieure à la tension de claquage. La longueur de la tuyère apparaît comme le principal paramètre géométrique ayant une influence sur le régime continu.

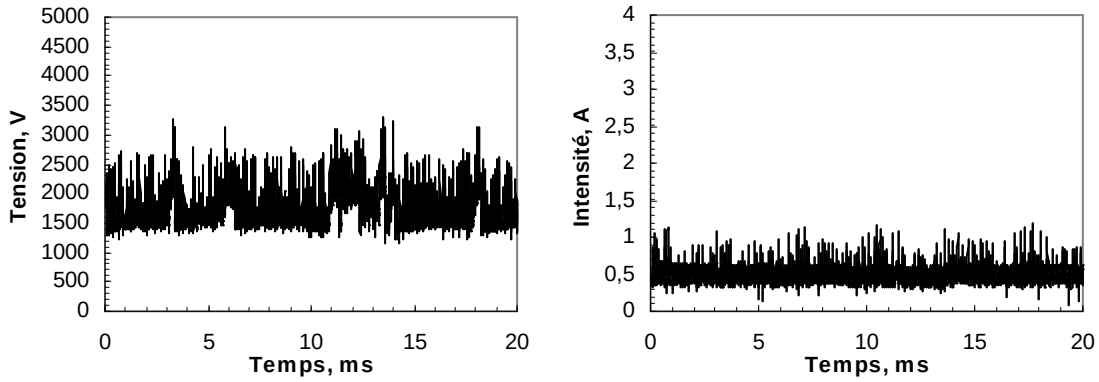


Figure III. 10 : Evolution temporelle de la tension à gauche et du courant à droite en régime continu pour Q_{air} = 2 Nm^3/h et un courant de consigne de 500 mA. Tuyère avec convergent-divergent.

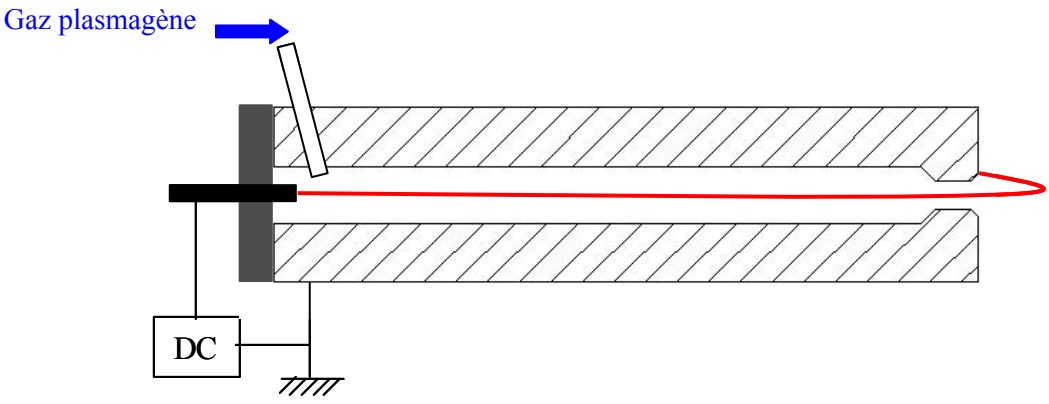


Figure III. 11 : Schéma de l'arc en régime continu pour la tuyère avec convergent-divergeant.

b. Influence du gaz plasmagène

Comme nous le verrons par la suite, l'arcal 21 est le gaz plasmagène retenu pour la synthèse de nanoparticules de carbone car il conduit à la formation d'une zone plasma homogène de grand volume tout en assurant un régime de fonctionnement de l'arc stable[1]. C'est pourquoi, la deuxième série d'essais de caractérisation de la source hacheur-dévolteur s'est effectuée avec l'arcal 21 .

La figure III.12 représente les domaines de régime de fonctionnement en fonction du débit d'arcal 21 et du courant de consigne. L'emploi d'arcal 21 conduit au régime filamentaire pour des valeurs d'intensité beaucoup plus faibles que lors de l'emploi d'air. Ainsi par exemple, pour un débit de gaz de 1 Nm^3/h, le courant de transition entre le régime filamentaire et l'arc glissant est de 40 mA contre 120 mA lors de l'emploi d'air. En revanche, le régime continu est atteint pour des valeurs d'intensité plus élevées et se limite à un domaine restreint, caractérisé par des faibles débits et des forts courants. Le domaine du régime « glidarc » avec l'arcal 21 est plus étendu que celui avec l'air. Ce résultat peut s'interpréter par une valeur du champ électrique de claquage de l'arcal 21 plus faible que celui de l'air, l'arc est donc amorcé plus aisément avec l'arcal 21. La tension de claquage de l'arcal 21 n'est pas répertoriée dans la littérature, toutefois, celle de l'argon étant de 5000 V/cm à pression atmosphérique [1], nous pouvons supposer qu'elle soit proche de cette dernière valeur.

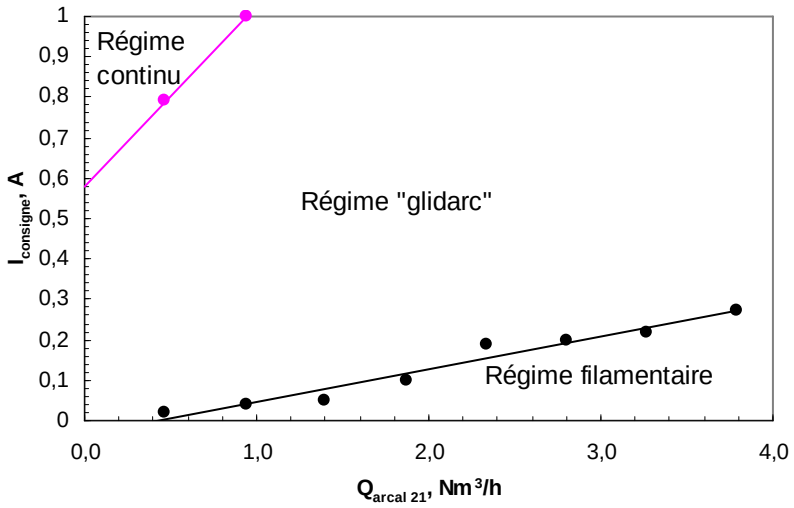


Figure III. 12 : Régimes de décharge en fonction du débit d'arcal 21 et du courant de consigne de la source hacheur-dévolteur. Tuyère convergent-divergent.

[1] L'**arcal 21** est recommandé par Air Liquide pour les opérations de soudage à l'arc et le coupage plasma car il assure, entre autre, un **excellent contrôle de l'arc**.

c. Influence du couplage d'une résistance de ballast connectée en série avec la source électrique

L'utilisation de résistance de ballast est connue pour assurer une stabilisation au plasma. C'est pourquoi, l'influence du couplage d'une telle résistance connectée en série avec la source électronique hacheur-dévolteur a été étudiée. Les conditions opératoires sont les suivantes : l'air est le gaz plasmagène, la résistance de ballast connectée en série est de 2 kΩ et la tuyère employée présente un convergent-divergeant à la sortie. La figure III.13 présente les domaines des régimes de fonctionnement de l'arc en fonction du débit de gaz et du courant avec et sans l'emploi de résistance de ballast. Il apparaît que les courants de transition délimitant chaque régime de décharge sont sensiblement identiques avec ou sans ballast. En conclusion, l'utilisation de résistance de ballast connectée en série avec la source électrique ne modifie pas le comportement de l'arc et du plasma.

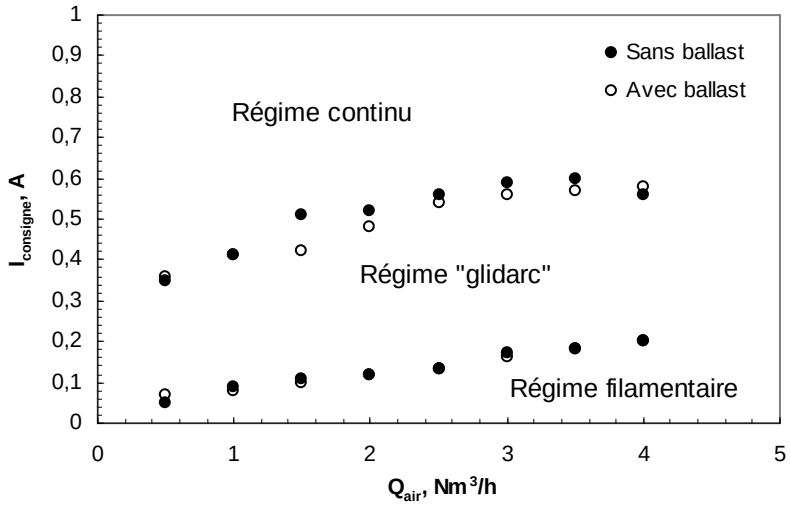


Figure III. 13 : Régimes de décharge en fonction du débit d'air et du courant de consigne de la source hacheur-dévolteur avec et sans résistance de ballast de 2 kΩ. Tuyère avec convergent-divergent.

I.1.1.3. Tuyère cylindrique sans convergent-divergent

a. Influence de la longueur de la tuyère

Dans l'étude précédente, la tuyère utilisée présentait un convergeant-divergeant à sa sortie. Notre gamme de débit de travail étant comprise entre 0 – 1 Nm^3/h avec l'arcal 21, le graphe de la figure III.12 indique que le régime « glidarc » est prédominant et conduit à un plasma confiné à l'intérieur de la tuyère. C'est pourquoi, des tuyères de géométries différentes ont été testées dans l'objectif d'obtenir un régime de fonctionnement de l'arc stable et une zone plasma de grand volume. Dans cette partie, la caractérisation de la source hacheur-dévolteur avec l'arcal 21 est présentée pour deux tuyères

cylindriques sans convergent-divergeant et de longueur L différente : L = 50 mm et L = 100 mm (figure III.3).

La figure III.14 présente les différents régimes de fonctionnement de l'arc en fonction du débit de gaz et du courant pour la tuyère cylindrique de longueur L = 50 mm.

Avec cette tuyère, pour des débits inférieurs à 234 Nl/h, on observe uniquement deux régimes:

- Le régime de l'**arc glissant** avec une tension de claquage d'environ 600 V (figure III.15),
- le **régime continu** avec une tension moyenne de l'ordre de 500 V (figure III.16), obtenu pour des débits faibles et des courants élevés.

Pour des débits supérieurs à 234 Nl/h, les trois régimes de fonctionnement sont observés : le régime filamentaire, le régime « glidarc » et le régime continu.

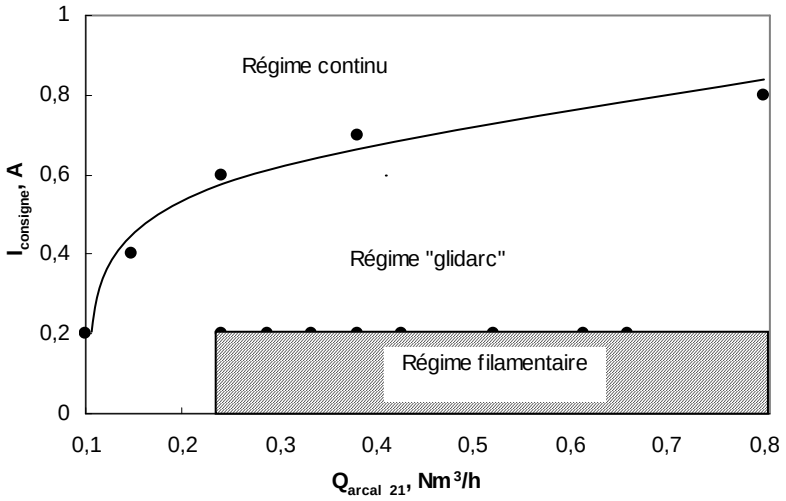


Figure III. 14 : Régimes de décharge en fonction du débit d'arcal 21 et du courant de consigne de la source hacheur-dévolteur pour la tuyère cylindrique de longueur L = 50 mm.

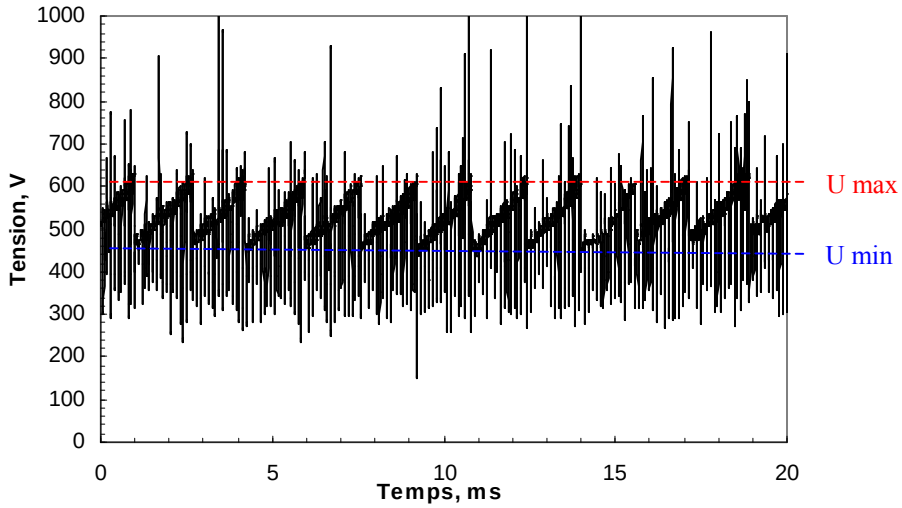


Figure III. 15 : Evolution temporelle de la tension en régime de l'arc glissant pour $Q_{arcal\ 21}$ = 234 Nl/h et un courant de consigne de 0.2 A avec la tuyère cylindrique de longueur L = 50 mm.

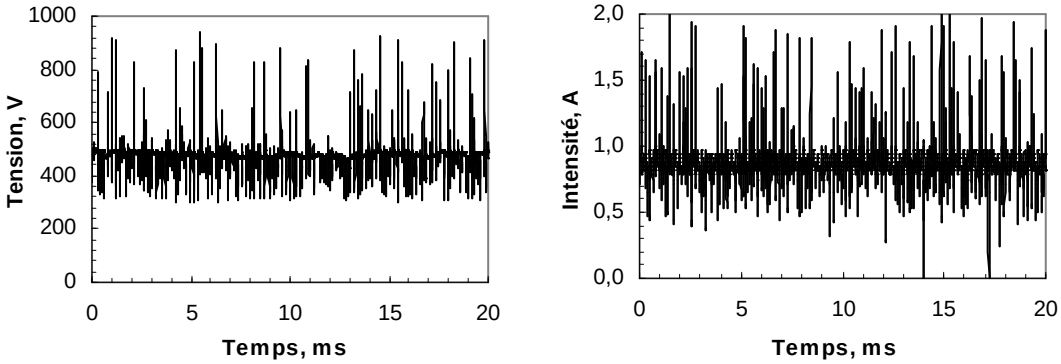


Figure III. 16 : Evolution temporelle de la tension à gauche et du courant à droite en régime continu pour $Q_{arcal\ 21}$ = 234 Nl/h et un courant de consigne de 0,8 A avec la tuyère cylindrique de longueur L = 50 mm.

Avec la tuyère cylindrique de longueur L = 100 mm, quelles que soient les valeurs du débit et du courant, le principal régime de fonctionnement est le « glidarc ». La longueur excessive de la tuyère ne permet pas à l'arc de s'établir en régime continu en s'accrochant à sa sortie (où existe une zone de recirculation et un champ de vitesse faible) comme cela a été observé pour la tuyère de longueur L = 50 mm (figure V.17). Ce résultat met en évidence le rôle de la longueur de la tuyère sur le régime de la décharge.

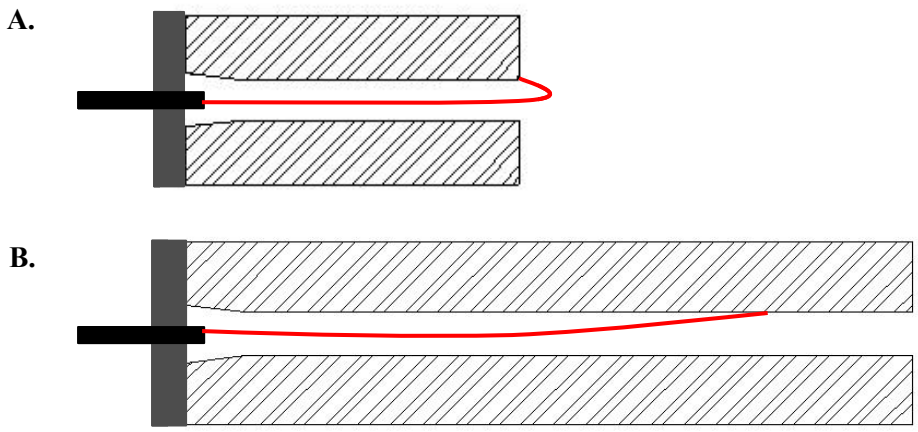


Figure III. 17 : Schéma de principe de l'établissement de la décharge en régime continu pour la tuyère cylindrique de longueur L = 50 mm (A). Pour la tuyère cylindrique L = 100 mm (B), la longueur excessive de la tuyère empêche la décharge de se stabiliser en régime continu.

Quelle que soit la longueur de la tuyère, pour un débit de gaz fixé, on observe que l'augmentation du courant tend à modifier l'aspect du plasma. En effet, les photographies de la figure III.18 montrent clairement que pour un faible courant, la longueur de la zone plasma est courte, d'environ 2-3 cm en sortie de tuyère (figure III.18.A) et l'écoulement est de type turbulent. L'augmentation du courant conduit à l'affinement et à l'allongement du dard qui peut mesurer alors près de 10 cm (figure III.18.B). Enfin, pour des courants élevés, l'arc peut s'accrocher sur la partie supérieure externe de la tuyère. Le plasma prend alors une coloration rouge et est très lumineux (figure III.18.C). Dans ce cas, l'arc peut être qualifié d'arc thermique ; en effet, la caractéristique de l'arc (figure III.19) présente une zone de pente positive qui délimite le domaine des arcs thermiques.

Enfin, sur la figure III.20 présentant l'évolution de la puissance efficace de l'arc pour différents courants à un débit de gaz fixé à 234 Nl/h et pour des tuyères de différentes longueurs, il apparaît que quelle que soit l'intensité du courant, la puissance efficace de l'arc pour la tuyère de longueur L = 50 mm est supérieure à celle de la tuyère de longueur L = 100 mm. Ce résultat peut s'expliquer par le régime de fonctionnement de l'arc. En effet, par exemple, pour un courant moyen de 0,8 A, l'arc évolue en régime « glidarc » pour la tuyère de longueur L = 100 mm et en régime continu pour la tuyère de longueur L = 50 mm.

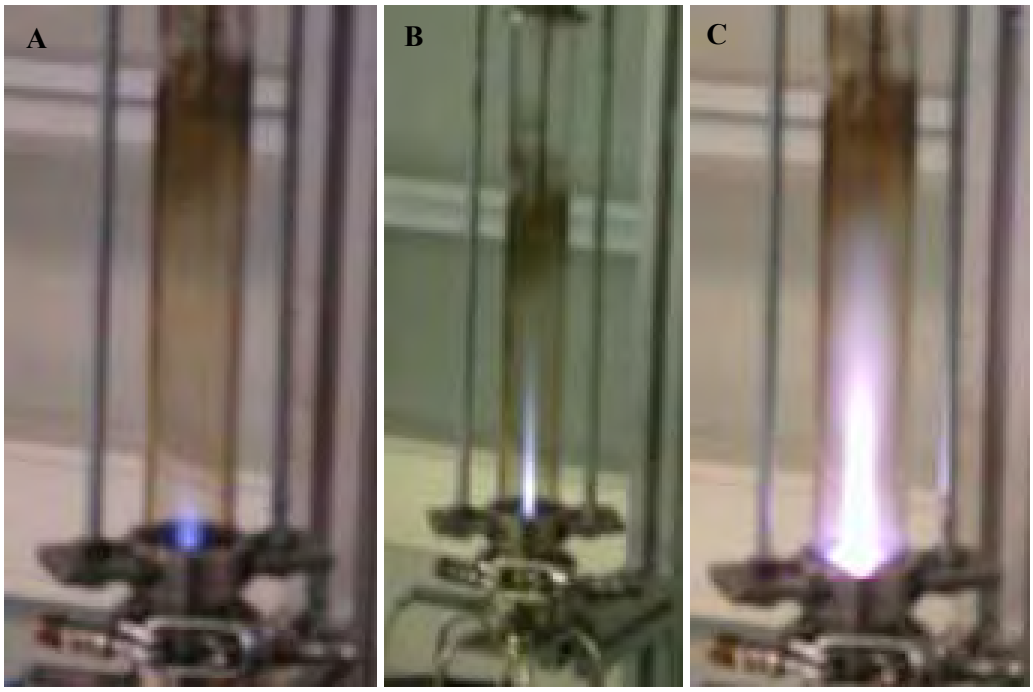


Figure III. 18 : Photographies de l'évolution du plasma pour un débit d'arcal 21 fixé à 187 Nl/h lors d'une augmentation progressive du courant de consigne avec la tuyère cylindrique de longueur L = 50 mm.

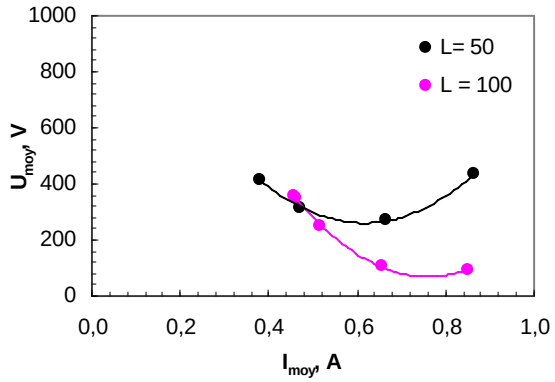


Figure III. 19 : Caractéristique de l'arc pour les tuyères de longueur L = 50 mm et L = 100 mm avec $Q_{arcal\ 21}$ = 607 Nl/h.

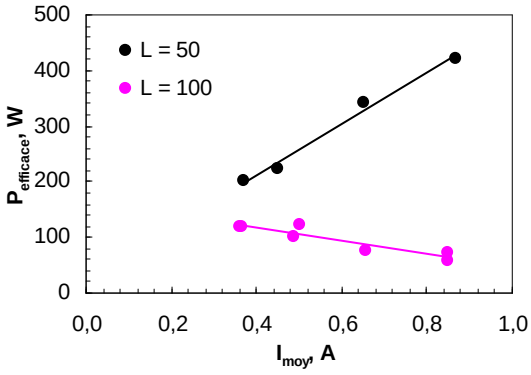


Figure III. 20 : Evolution de la puissance efficace en fonction du courant moyen pour les tuyères de longueur L = 50 mm et L = 100 mm avec $Q_{arcal\ 21}$ = 234 Nl/h.

b. Etude des régimes : « glidarc » et continu

➢ Régime de l'arc glissant

- **Influence du débit**

Pour un courant de consigne imposé, l'augmentation du débit de gaz conduit à une **faible augmentation de la tension de l'arc** (figure III.21). Ce résultat peut s'expliquer par le fait que l'augmentation du débit s'accompagne de l'allongement de l'arc et de la diminution de sa conductivité électrique, soit de l'augmentation de la résistance de l'arc.

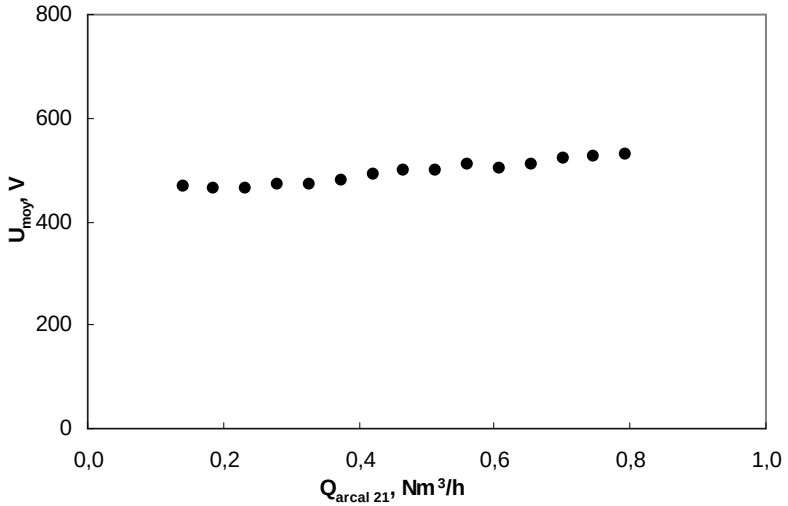


Figure III. 21 : Evolution de la tension d'arc en fonction du débit de gaz pour un courant de consigne de 0,4 A en régime « glidarc » avec la tuyère cylindrique de 50 mm.

D'après la figure III.22 présentant l'évolution de la fréquence en fonction du débit de gaz, il apparaît que pour des faibles débits (inférieurs à 0,4 Nm^3/h), la fréquence est une fonction croissante du débit. Ce résultat est cohérent avec la littérature [2]. En effet, il est connu que la vitesse de l'arc est légèrement inférieure à celle du gaz. Lorsque le débit de gaz augmente, les échanges thermiques entre le gaz et l'arc sont améliorés et le glissement de l'arc est accéléré. Ainsi, la vitesse de l'arc augmente avec le débit de gaz. En revanche, pour des débits supérieurs à 0,4 Nm^3/h, la fréquence reste quasi-constante. On constate que ce résultat n'est pas cohérent avec le phénomène décrit précédemment. Il apparaît donc que, dans nos conditions expérimentales, il existe « un débit limite » (ici 0,4 Nm^3/h) au dessus duquel la vitesse de l'arc reste constante.

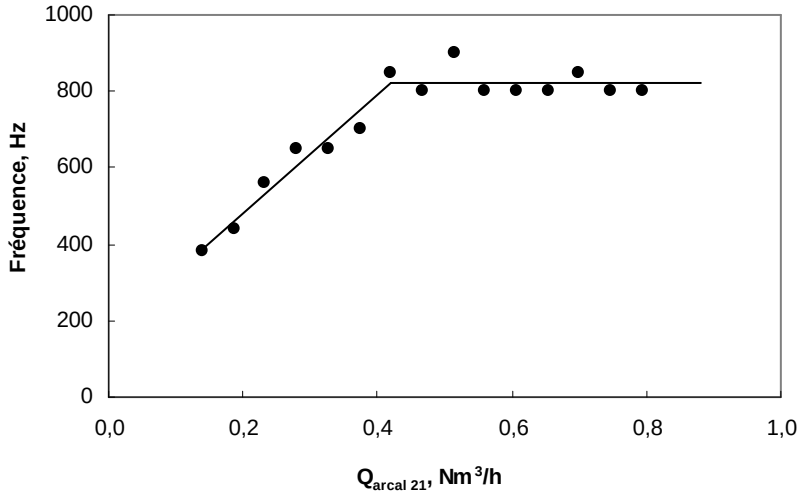


Figure III. 22 : Evolution de la fréquence du signal en fonction du débit de gaz en régime « glidarc » pour $I_{consigne}$ = 0,4 A avec la tuyère cylindrique de longueur L = 50 mm.

- **Influence du courant**

Pour un débit de gaz fixé, l'augmentation du courant tend à diminuer la valeur de la tension moyenne aux bornes de l'arc (figure III.23). Ce résultat est cohérent ; en effet, l'augmentation du courant entraîne une augmentation de la conductivité électrique et de la section de l'arc (expansion thermique) et donc une diminution de la valeur de sa résistance, soit une diminution de la tension.

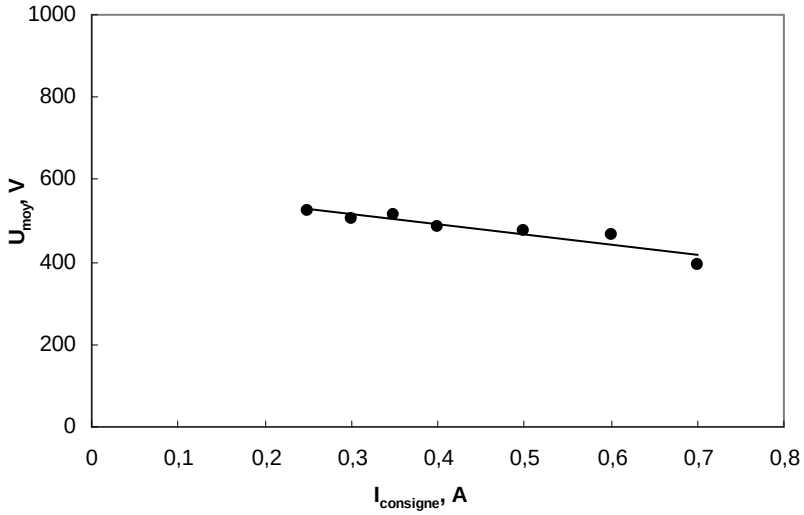


Figure III. 23 : Evolution de la tension moyenne de la décharge en fonction du courant en régime « glidarc » avec la tuyère cylindrique de longueur L = 50 mm et Qarcal 21 = 0,374 Nm^3/h.

D'après la figure III.24, il apparaît qu'une augmentation du courant fait diminuer la fréquence du régime « glidarc ». Ce résultat est cohérent ; en effet, l'augmentation du courant tend à augmenter la

section de l'arc et donc à le « consolider ». La durée de vie de l'arc est prolongée d'où une diminution de la fréquence du signal.

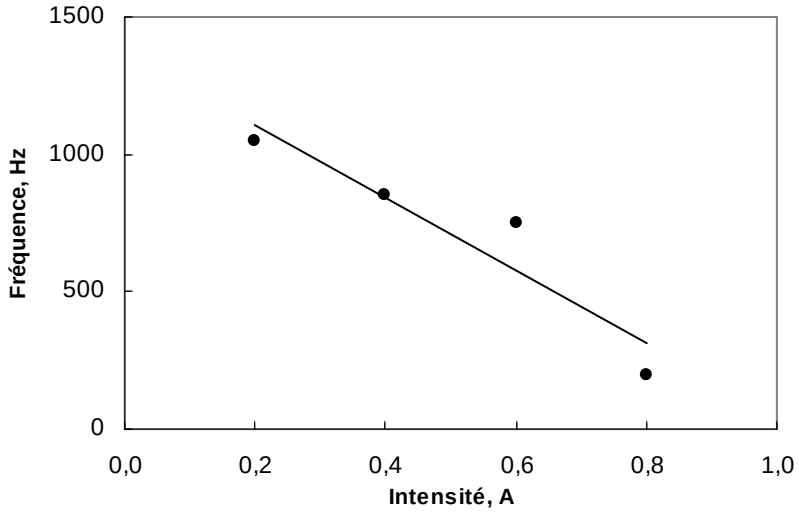


Figure III. 24 : Evolution de la fréquence du signal en régime arc glissant en fonction du courant avec la tuyère cylindrique de 50 mm et $Q_{arcal\ 21}$ = 0,794 Nm^3/h.

- **Régime continu**

- **Influence du débit**

La figure III.25 présente l'évolution de la tension moyenne de la décharge en fonction du débit de gaz pour un courant de consigne fixé à 0,8 A en régime continu. Il apparaît que la tension est une fonction légèrement décroissante du débit de gaz. Ce résultat est à l'opposé de celui escompté ; en effet, une augmentation du débit, conduisant au refroidissement de l'arc et à la diminution de sa section, associée à une longueur d'arc relativement constante (régime continu) devrait logiquement s'accompagner d'une augmentation de la tension.

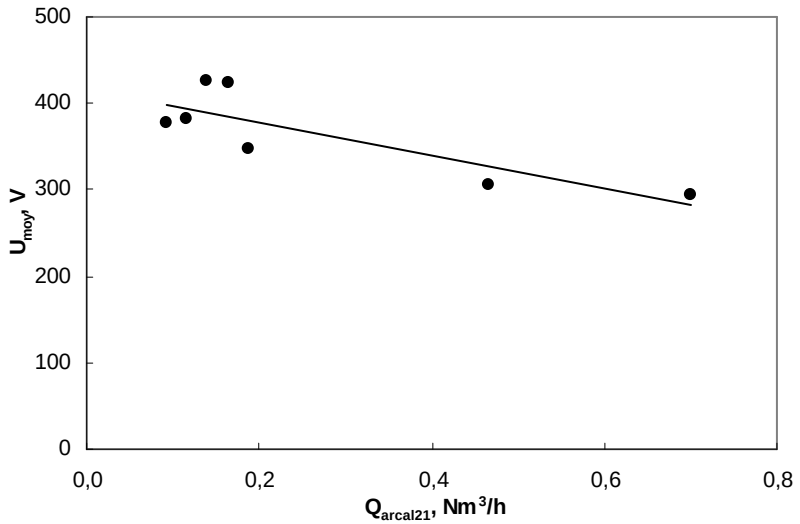


Figure III. 25 : Evolution de la tension moyenne en fonction du débit d'arcal 21 en régime continu. $I_{consigne}$ = 0,8 A. Tuyère cylindrique de 50 mm.

- **Influence du courant**

En régime continu, la tension décroît linéairement avec l'augmentation du courant (figure III.26). Ceci s'explique par l'augmentation de la section de l'arc et de la conductivité électrique qui conduisent à la diminution de la résistance de l'arc.

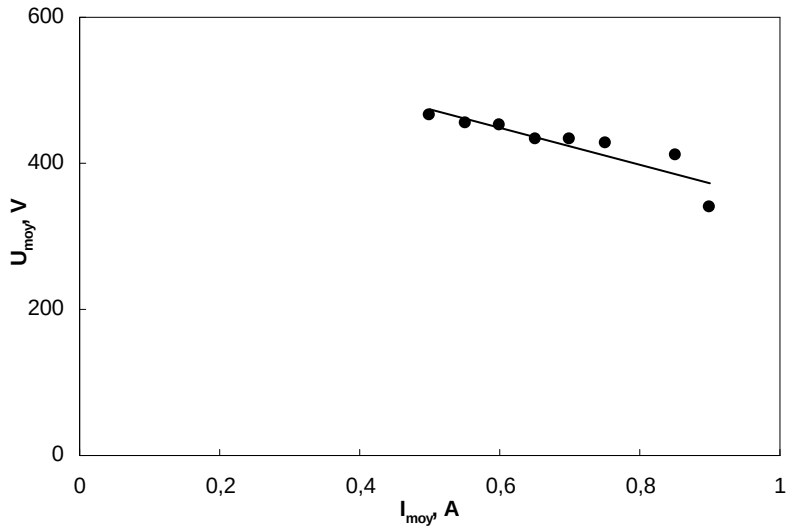


Figure III. 26 : Evolution de la tension moyenne en fonction du courant en régime continu avec la tuyère cylindrique de longueur L = 50 mm et $Q_{arcal\ 21}$ = 140 Nl/h.

I.1.1.4. Conclusion

Ces essais mettent en évidence l'existence de trois régimes de fonctionnement de l'arc : le régime filamentaire, le régime « glidarc » et le régime continu, en fonction des valeurs de courant de consigne, des débits de gaz plasmagène et de la longueur de la tuyère. Le couplage d'une résistance de ballast connectée en série avec la source électrique ne modifie pas les courants de transition entre les différents régimes.

Le résultat principal de cette étude est qu'il n'existe pas de condition opératoire particulière (débit de gaz et courant) permettant d'obtenir un arc non thermique évoluant dans des conditions de fonctionnement stable. En effet, d'une part, il est observé que l'arc reste confiné à l'intérieur de l'électrode cylindrique en évoluant essentiellement dans les régimes : filamentaire et « glidarc, et d'autre part, il apparaît que le passage du régime « glidarc » au régime continu s'accompagne du passage de l'arc du domaine des arcs non thermiques à celui des arcs thermiques.

L'utilisation de la source hacheur-dévolteur ne semble donc pas adaptée à notre cas d'étude. Il faut rappeler que **la conception de cette source s'est appuyée sur l'alimentation de décharges non thermiques à l'air pour une configuration d'électrode de type pointe-pointe** [3]. **Nous sommes confrontés au phénomène du couplage entre la source électrique et le plasma.** Lors de l'élaboration de la source, cette problématique a bien été identifiée, et Salanne J. -P. [3] indique que la source est modulable. Ainsi, la technologie développée au niveau de la carte de commande, pour le contrôle du courant instantané dans la décharge par une hystérésis à fréquence fixe, peut être exploitée pour un autre dispositif de décharge moyennent des réglages , voire des re-dimensionnements des composants de l'électronique de puissance (comme l'inductance par exemple) afin de prendre en compte les caractéristiques dynamiques de notre dispositif de décharge.

I.1.2. Source électrotechnique

I.1.2.1. Régimes de fonctionnement

L'alimentation de la torche plasma par la source électrotechnique conduit à l'obtention de deux régimes de fonctionnement : le régime de l'arc glissant et le régime continu. En effet, contrairement à l'alimentation avec la source hacheur – dévolteur, le régime filamentaire n'est jamais observé et il est impossible d'évoluer dans les différents régimes de fonctionnement par simple variation du courant dans la décharge. Pour une géométrie de tuyère et un gaz plasmagène fixés, le régime de l'arc glissant apparaît comme un régime de transition vers le régime continu.

Dans cette partie, le régime de l'arc glissant et le régime continu observés avec la source électrotechnique sont décrits.

a. Régime de l'arc glissant

La figure III.27 rappelle de façon schématique le phénomène de l'arc glissant tandis que la figure III.28 présente l'évolution temporelle expérimentale du courant et de la tension de la décharge dans le régime « glidarc ».

Au cours du phénomène de claquage se déroulant au niveau de la distance inter-électrode la plus faible (distance pointe de l'électode-A sur la figure III.27), le gaz plasmagène est ionisé et par conséquent, le milieu, initialement isolant, devient conducteur. Ceci explique que la tension aux bornes de l'arc chute brusquement de sa valeur maximale (égale à la tension de claquage) à sa valeur minimale tandis que le courant augmente brusquement de sa valeur minimale à sa valeur maximale (figure III.28). Sous l'effet du flux gazeux, l'arc est soufflé : le pied de l'arc rattaché à la pointe de l'électrode est fixe (point A) tandis que l'autre pied se déplace le long de la tuyère cylindrique (Figure III.27, point B). Ainsi, l'arc s'allonge progressivement ce qui provoque une augmentation de la tension et une diminution du courant à ses bornes. Lorsque la tension de l'arc atteint la valeur de la tension de claquage, un nouvel arc se crée à la position où le champ électrique est égal à la tension de claquage. En général, l'arc se réamorce au niveau de la distance inter-électrode la plus faible. Ce phénomène est périodique.

Contrairement à la courbe d'évolution temporelle du courant aux bornes de la décharge obtenue lors de l'utilisation de la source « hacheur-dévolteur », le signal du courant évolue en « dents de scie » (figure III.28).

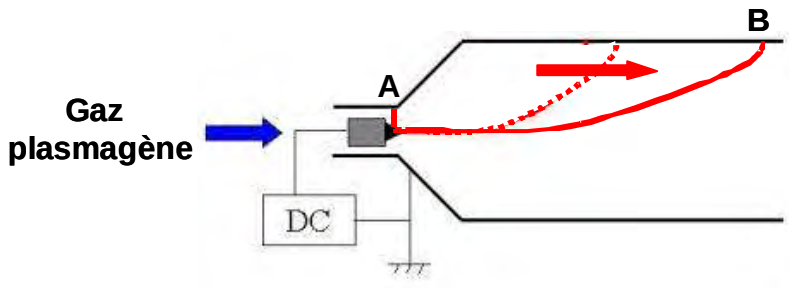


Figure III. 27 : Représentation schématique du phénomène de l'arc glissant.

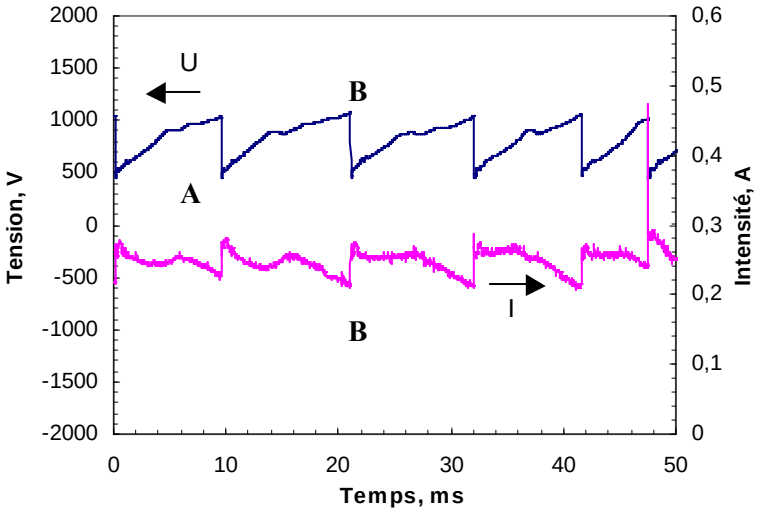


Figure III. 28 : Evolution temporelle du courant et de la tension de la décharge dans le régime « glidarc ». Conditions expérimentales : source électrotechnique avec une tension de sortie de 2500 V, une résistance de ballast de 9400 Ω, $Q_{arcal\ 21}$ = 200 Nl/h et la tuyère cylindrique de longueur L = 100 mm.

Les figures III.29 et III.30 présentent respectivement les courbes caractéristiques tension-courant théoriques de la décharge et de la source électrique ainsi que la courbe expérimentale de l'évolution dynamique du point de fonctionnement de la décharge. Il apparaît que la caractéristique de la décharge évolue au cours du temps en fonction de son allongement. La tension évolue entre une valeur minimale et maximale correspondant à la tension avant et après amorçage de l'arc (Points A, B sur figure III.29 et 30). Ainsi, au cours d'une période, les points de fonctionnement de l'arc se déplacent sur le segments AB, les points A et B correspondant aux points d'intersection de la caractéristique de la source électrique avec la caractéristique de deux arcs de longueurs différentes.

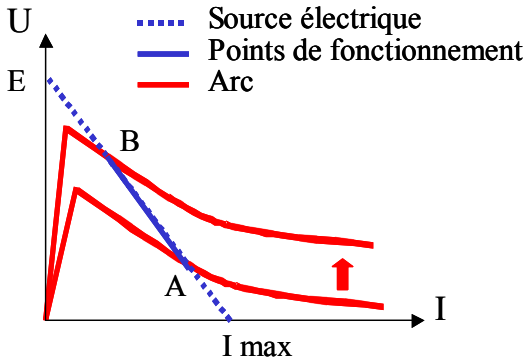


Figure III. 29 : Schéma de l'évolution du point de fonctionnement de la décharge.

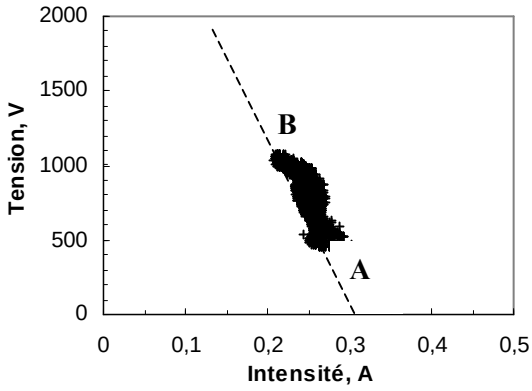


Figure III. 30 : Evolution dynamique du point de fonctionnement de la décharge. Conditions opératoires : source électrotechnique avec une tension de sortie de 2500 V et une résistance de ballast de 9400 Ω, $Q_{arcal\ 21}$ = 200 Nl/h et la tuyère cylindrique de longueur L = 100 mm.

b. Régime continu

Lors d'un fonctionnement prolongé de la torche, le régime de fonctionnement de l'arc, initialement de type « glidarc », devient continu (figure III.31). Il semble que ce régime soit lié à des phénomènes thermiques. En effet, il peut être corrélé à l'échauffement de la tuyère cylindrique qui conduit l'arc à déterminer un point d'accrochage préférentiel (à l'extérieur ou bien à l'intérieur de la tuyère) sur lequel il s'établit. Un arc continu est formé. Sa longueur est fixée et sa tension est inférieure à la tension de claquage. Le régime continu constitue le régime le plus fréquemment observé**. La fréquence du signal est de 100 Hz et correspond à celle du signal d'entrée de 50 Hz redressée** (figure 31).

La longueur de la tuyère est le paramètre principal influençant le régime continu. Le fonctionnement de la torche dans ce régime est extrêmement stable au cours du temps et le plasma est homogène. Ceci explique que ce régime soit retenu pour la réalisation des différents essais expérimentaux lors de l'injection de l'hydrocarbure et du précurseur catalytique.

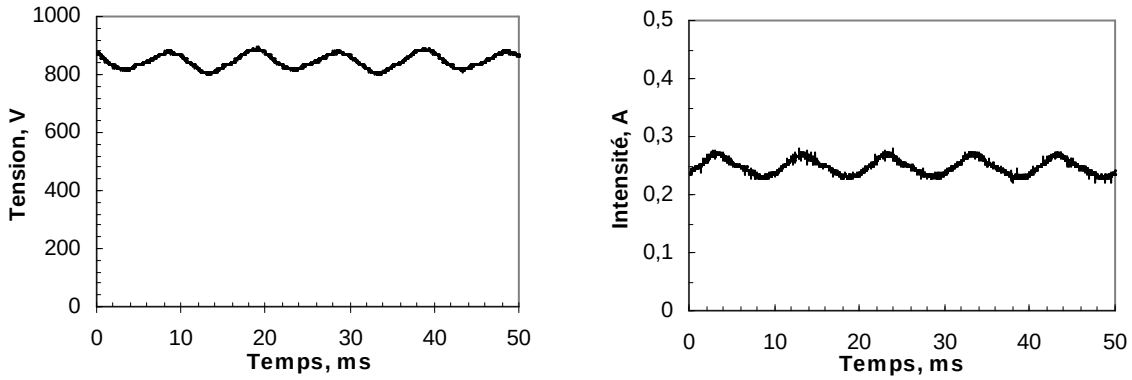


Figure III. 31 : Evolution temporelle de la tension (à gauche) et du courant (à droite) de la décharge. Conditions opératoires : source électrotechnique avec une tension de sortie 2500 V, une résistance de ballast de 9400 Ω, $Q_{arcal\ 21}$ = 150 Nl/h et la tuyère cylindrique de longueur L = 100 mm.

I.1.2.2. Influence du débit du gaz plasmagène

Cette étude présente l'influence du débit de gaz plasmagène sur les grandeurs caractéristiques de l'arc, telles la tension, du courant, la puissance et la résistance de l'arc, ainsi que son comportement observé visuellement dans les conditions opératoires suivantes. La source électrique est utilisée avec une tension de sortie de 2500 V et une résistance de ballast de 9400 Ω. Le gaz plasmagène est l'arcal 21 et la tuyère cylindrique de longueur L = 50 mm est utilisée.

En régime continu, on observe que la tension moyenne aux bornes de la décharge est une fonction croissante du débit de gaz injecté (figure III.32). L'augmentation de la tension moyenne s'explique par l'augmentation de la résistance de l'arc (figure III.33), celle–ci étant fonction de la conductivité électrique, de la section de l'arc et de la longueur de l'arc. Or en régime continu, la longueur de l'arc reste relativement constante et proche de la longueur de la tuyère ; aussi, seules la résistivité et la section varient. Un débit de gaz élevé tend à refroidir l'arc et donc à faire chuter sa résistivité et sa section expliquant ainsi l'augmentation de la résistance.

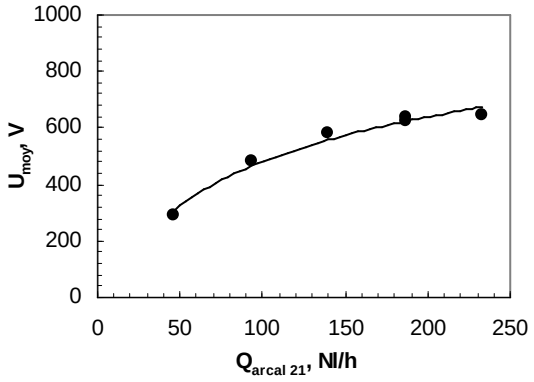


Figure III. 32 : Evolution de la tension moyenne aux bornes la décharge en fonction du débit de d'arcal 21. Tuyère cylindrique de longueur L = 50 mm.

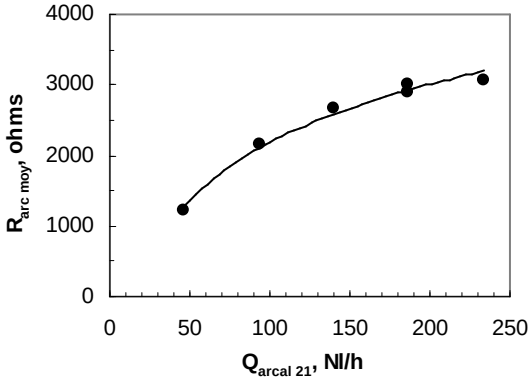


Figure III. 33 : Evolution de la résistance de la décharge en fonction d'arcal 21. Tuyère cylindrique de longueur L = 50 mm.

La figure III.34 présente la caractéristique de la décharge, celle-ci est équivalente à celle des décharges non thermiques (pente de la courbe négative).

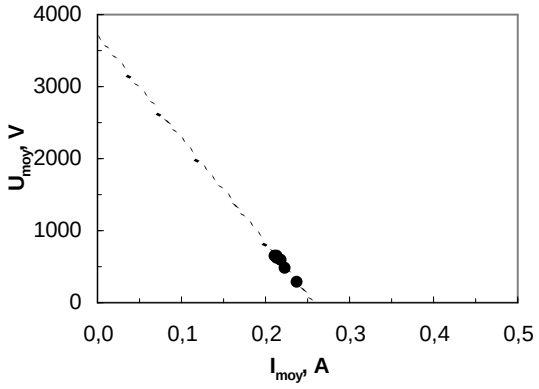


Figure III. 34 : Caractéristique de la décharge dans les conditions de fonctionnement suivantes : source électrotechnique avec une tension de sortie de 2500 V et une résistance de ballast de 9400 Ω. Tuyère cylindrique de longueur L = 50 mm.

Enfin, on observe que le débit de gaz plasmagène modifie l'aspect du plasma (photographies de la figure III.35). Pour des débits faibles, le jet à la sortie de la torche est étroit et brillant avec un panache pouvant atteindre près de quinze centimètres. Il semble que ce régime d'écoulement soit de type laminaire (figure V.37). A forts débits, le plasma se présente sous la forme d'un dard étalé de longueur inférieur à celui du cas précédent. Dans ce cas, le régime d'écoulement peut être décrit comme turbulent. Dans la littérature, le débit de gaz et le courant sont deux paramètres connus pour avoir une

influence sur le régime de fonctionnement de la torche soit en en régime laminaire, soit en régime turbulent [4].



Figure III. 35 : Photographies du plasma pour des débits d'arcal 21 égaux à 93 Nl/h (à gauche) et 140 Nl/h (à droite). Conditions opératoires : source électrotechnique avec une tension de sortie de 2500 V, résistance de ballast égale à 4700 Ω, tuyère cylindrique de longueur L = 50 mm.



Figure III. 36 : Photographie du plasma en régime laminaire. Conditions opératoires : source électrotechnique avec une tension de sortie de 2500 V, une résistance de ballast égale à 9400 Ω et la tuyère de cylindrique de longueur L = 100 mm.

I.1.2.3. Influence de la nature du gaz plasmagène

La puissance injectée dans le milieu dépend des paramètres physiques du gaz (viscosité, masse spécifique du gaz, coefficient de conductivité thermique...). Les figures III.37 et III.38 présentent l'évolution de la puissance efficace de le décharge en fonction du débit de gaz pour des gaz plasmagènes de différentes natures. Il apparaît que les puissances obtenues avec l'hélium et l'argon purs sont similaires et d'environ 50 W tandis que l'emploi d'arcal 21 permet d'atteindre des puissances de l'ordre de 180 W. Outre l'augmentation de l'énergie dissipée au milieu, l'utilisation d'arcal 21 conduit à l'obtention d'un plasma homogène. En effet, avec l'argon pur par exemple, l'arc est extrêmement mobile, donc instable, et conduit à un plasma hétérogène (figure III.39). Avec l'hélium, l'arc reste confiné à l'intérieur de la tuyère cylindrique.

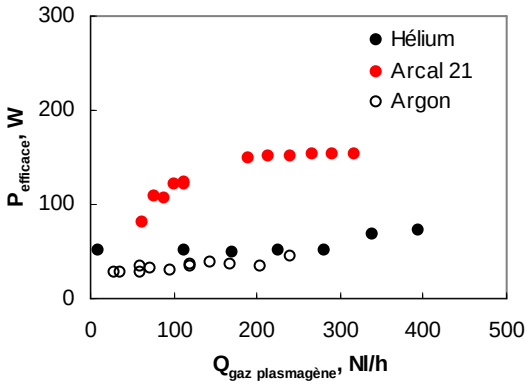


Figure III. 37 : Evolution de la puissance efficace de la décharge en fonction du débit de gaz pour différentes natures de gaz plasmagène. Conditions opératoires : source électrotechnique avec une tension de sortie de 2500 V, une résistance de 9400 Ω et la tuyère cylindrique de longueur L = 50 mm.

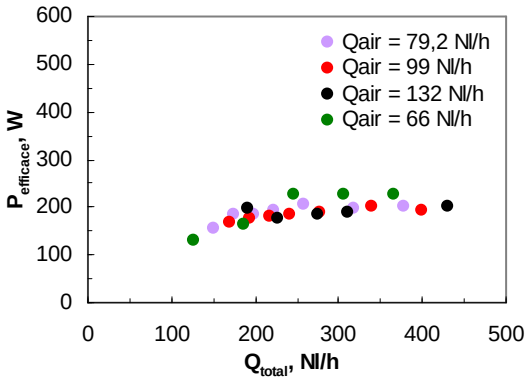


Figure III. 38 : Evolution de la puissance efficace de la décharge en fonction du débit de gaz pour des mélanges argon – air de différentes compositions. Conditions opératoires : source électrotechnique avec une tension de sortie de 2500 V, une résistance de 9400 Ω et la tuyère cylindrique de longueur L = 100 mm.

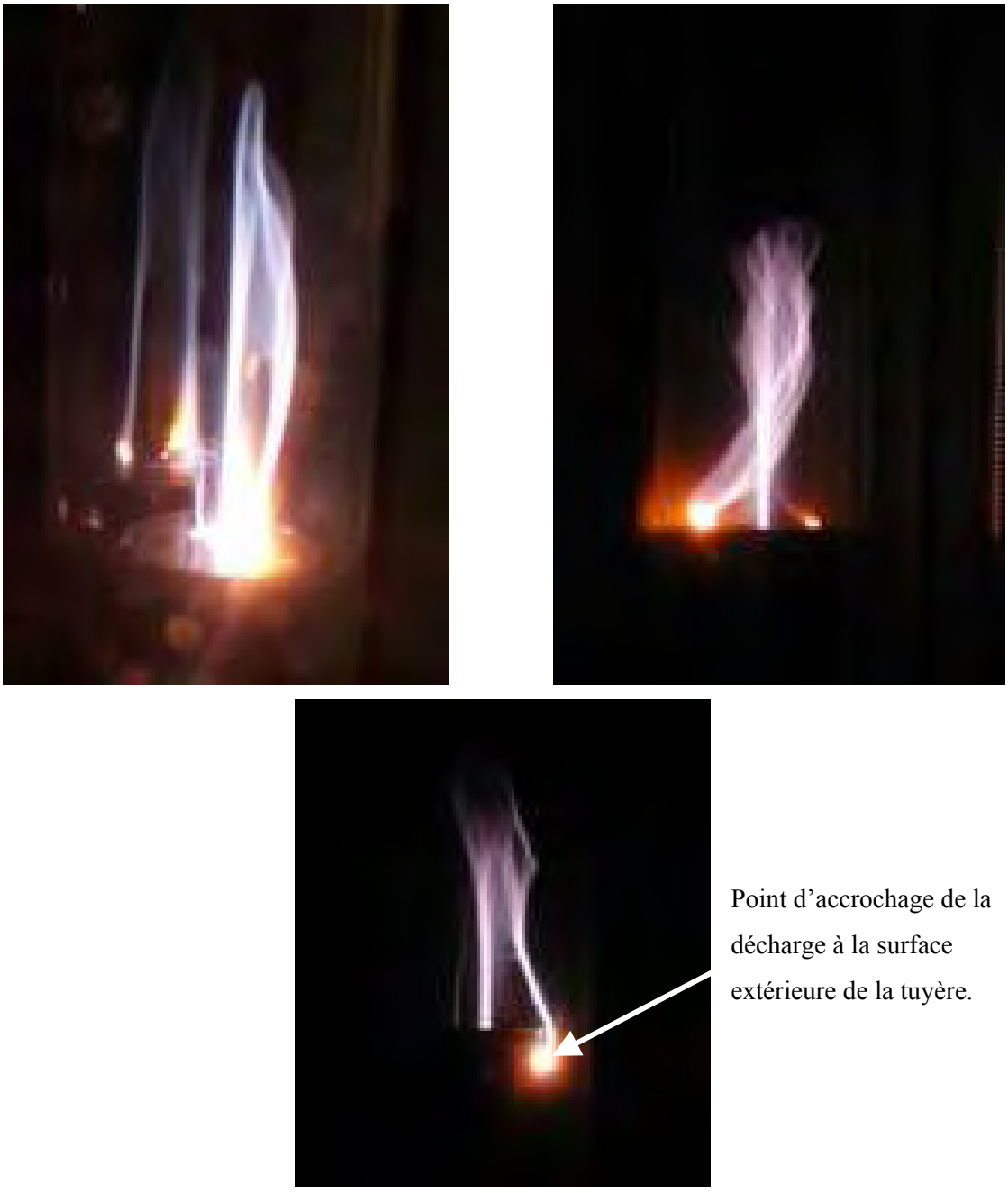


Figure III. 39 : Photographies du plasma avec l'argon pour gaz plasmagène.

La figure III.40 présente l'évolution de la puissance efficace de la décharge pour des gaz plasmagènes de différentes compositions air - argon et différents débits de gaz. Il apparaît que pour un débit total compris entre 100 et 400 Nl/h, la puissance efficace maximale est égale à 200 W.

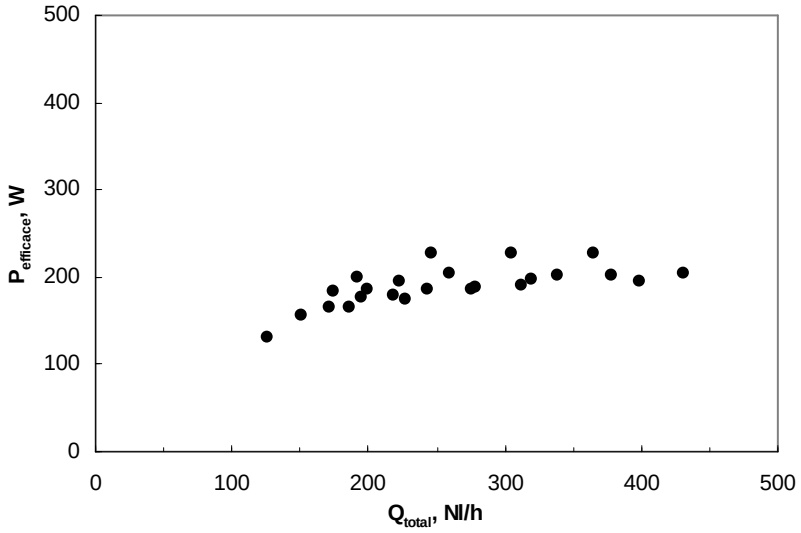


Figure III. 40 : Evolution de la puissance efficace de la décharge en fonction du débit de gaz total pour des gaz plasmagènes de compositions différentes en air-argon ($0.18 < x_{air} < 0.58$) et différents débits de gaz (126 Nl/h $< Q_{total} < 400$ Nl/h). Conditions opératoires : source électrotechnique, une tension de sortie de 2500 V en sortie, une résistance de 9400 Ω et la tuyère cylindrique de longueur L = 100 mm.

La figure III.41 présente la courbe caractéristique tension moyenne - courant moyen de la décharge alimentée par des gaz plasmagènes de différentes natures tels que l'hélium, l'argon, l'arcal 21 et des mélanges gazeux de composition différente en air-argon et en argon-hydrogène. Toutes les caractéristiques de la décharge sont alignées sur une droite correspondant à la caractéristique de la source électrique (figure III.41, trait discontinu). Ainsi, si la nature du gaz plasmagène permet de faire varier la puissance injectée dans le milieu, **la puissance maximale est imposée par la source électrique**. En effet, en effectuant une régression linéaire à partir des valeurs (U_{moy}, I_{moy}) obtenues expérimentalement, nous obtenons une droite que l'on peut assimiler à la caractéristique de la source électrique. A partir de celle-ci, on accède à la valeur du courant maximal, $I_{max,}$ égal à 0,138 mA et à la tension maximale égale à 1633 V. Par conséquent, il apparaît que lors de l'utilisation de la source électrotechnique avec une tension de 2500 V, une résistance de 9400 Ω et la tuyère cylindrique de longueur L = 50 mm, la puissance maximale pouvant être injectée dans le milieu est égale à 225 W quelle que soit la nature du gaz plasmagène employé.

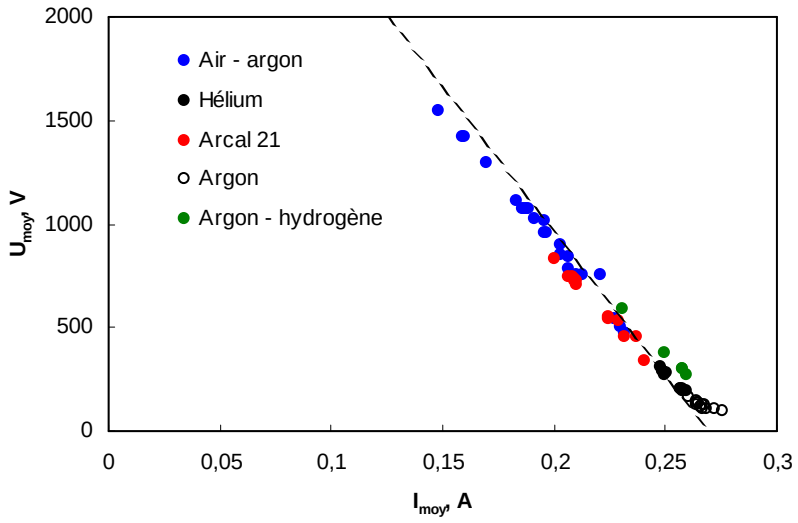


Figure III. 41 : Caractéristique tension moyenne – courant moyen de la décharge pour différentes natures de gaz plasmagène (mélanges de composition variable en air-argon, argon-hydrogène ; hélium, arcal 21). Conditions opératoires : source électrotechnique avec une tension de sortie de 2500 V et une résistance de 9400 Ω et la tuyère cylindrique de longueur L = 50 mm.

Conclusion :

L'arcal 21 permettant d'obtenir un plasma homogène évoluant dans un régime de fonctionnement stable, ce gaz plasmagène est choisi pour les essais de synthèse de nanostructures de carbone. De plus, par rapport à l'argon et l'hélium, l'arcal 21 permet d'obtenir des puissances efficaces de décharges supérieures (de l'ordre du double). L'emploi de mélange de différentes compositions en air et argon permet d'atteindre des valeurs de puissance similaires à celles de l'arcal 21 tout en ayant un comportement relativement stable du plasma. Dans ce cas, le choix du gaz plasmagène détermine l'atmosphère du plasma ; en effet, avec des mélanges gazeux dont la composante en air est importante, le milieu est oxydant alors que l'emploi de gaz neutre, comme l'argon pur, crée des conditions de travail inertes.

I.1.2.4. Influence de la résistance de ballast

La figure III.42 présente l'évolution des valeurs moyennes de la tension et du courant aux bornes de la décharge pour différentes valeurs de la résistance de ballast. Pour une valeur de résistance de ballast donnée, on constate que les points de fonctionnement évoluent sur un segment de droite qui correspond à la caractéristique de la source. Ces résultats confirment que plus la résistance de ballast est élevée, plus le point de fonctionnement se situe au niveau des faibles courants, et plus la pente de la caractéristique est élevée. Connaissant la valeur de la résistance de ballast, ces résultats permettent d'évaluer la valeur de la résistance interne de la source, soit 3885 Ω ± 7,8 %.

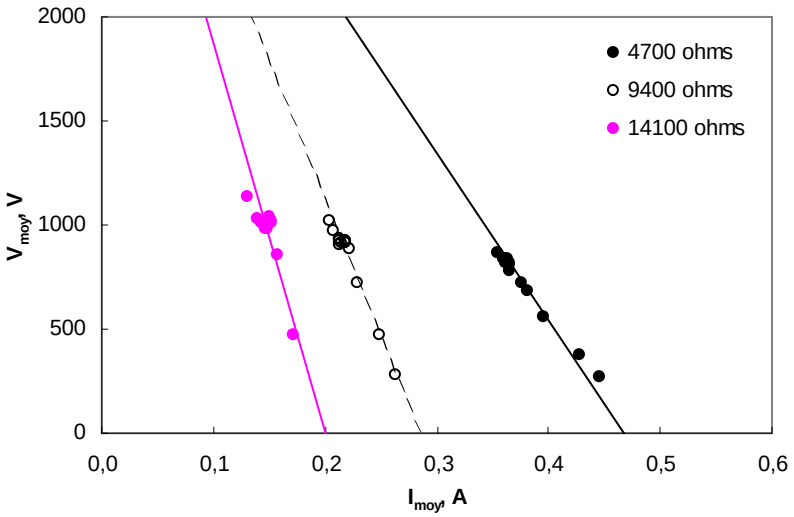


Figure III. 42 : Caractéristique tension moyenne - courant moyen de l'arc pour différentes valeurs de résistance de ballast. Essai réalisé avec la source électrotechnique pour une tension de sortie de 2500 V et la tuyère cylindrique de longueur L = 100 mm.

I.1.2.5. Influence de la longueur de la tuyère

Cette étude est réalisée avec une tension de sortie de la source égale à 2500 V et une résistance de ballast de 9400 Ω. Le gaz plasmagène est l'arcal 21 et le seul paramètre variable de l'étude est la longueur des tuyères cylindriques. La figure III.43 présente l'évolution de la puissance efficace de la décharge en fonction du débit d'arcal 21 injecté. La puissance efficace pour la tuyère cylindrique de longueur L = 100 mm est supérieure à celle obtenues avec la tuyère L = 50 mm. Ce premier résultat est cohérent puisque l'augmentation du débit de gaz tend à allonger l'arc et donc à augmenter la tension. En revanche, il apparaît que la puissance pour la tuyère cylindrique de longueur L = 150 mm est inférieure à celle pour L = 100 mm. Ce résultat est inverse à celui attendu. Il est probable qu'avec la tuyère de longueur L = 100 mm, l'arc arrive à s'accrocher à la sortie de la tuyère tandis qu'avec la tuyère de longueur L = 150 mm, l'arc n'arrive pas à atteindre un point d'accrochage particulier et donc sa longueur est inférieure.

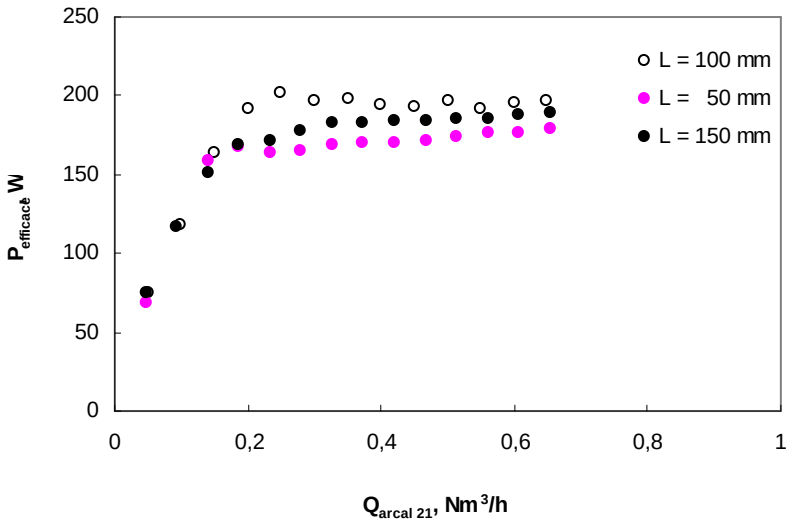


Figure III. 43 : Evolution de la puissance efficace en fonction du débit de gaz pour des tuyères cylindriques de longueurs différentes. Conditions opératoires : source électrotechnique avec une tension de sortie de 2500 V et une résistance de ballast de 9400 ohms.

La figure III.44 présente la caractéristique des valeurs moyennes de la tension et du courant aux bornes de la décharge pour des tuyères cylindriques de longueur différente. L'ensemble des points de fonctionnement de la décharge se situe sur la courbe caractéristique de la source électrique (trait discontinu).

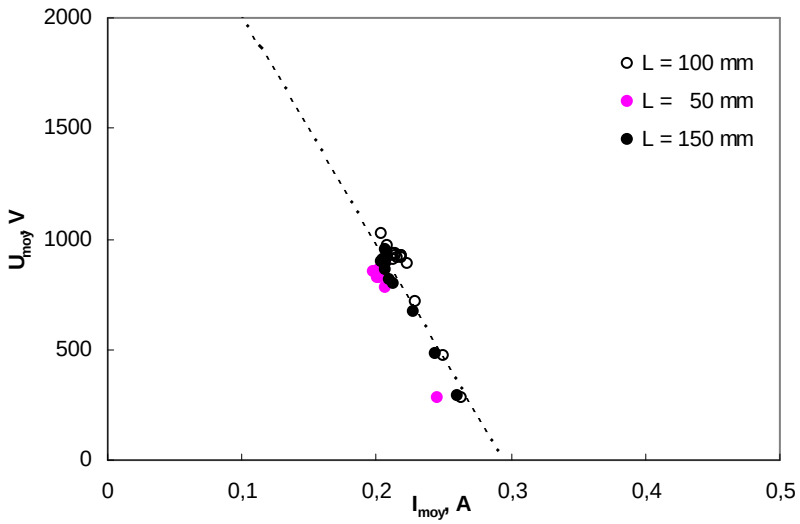


Figure III. 44 : Caractéristique tension moyenne – courant moyen de la décharge pour des tuyères cylindriques de différente longueur. Source électrotechnique avec une tension de sortie de 2500 V et une résistance de ballast égale à 9400 ohms.

I.1.2.6. Conclusion

Le principal avantage des sources électrotechniques est leur grande robustesse. Elles permettent en outre de contrôler de façon efficace le courant , et par conséquent la puissance, aux bornes de la décharge en faisant varier la valeur de la résistance de ballast.
Toutefois, cette dernière opération de réglage ne peut s'effectuer qu'à l'arrêt de la source électrique. De plus, le rendement énergétique avec ce type de source est médiocre.
Néanmoins, l'ensemble des essais expérimentaux réalisés avec cette source en faisant varier différents paramètres opératoires, tels que la valeur de la résistance de ballast, la longueur de l'électrode cylindrique et la nature du gaz plasmagène, a montré l'existence de conditions particulières conduisant à l'obtention d'un plasma homogène évoluant dans un régime de fonctionnement très stable, de type continu avec l'emploi d'arcal 21.

I.1.3. Comparaison des deux sources électriques

Dans cette partie, nous avons comparé la tension et le courant de la décharge lorsque la torche est alimentée soit par la source électrotechnique, soit par la source hacheur-dévolteur. Cette étude a pour objectif principal de mettre en évidence le couplage existant entre la source et le plasma.

Pour une tuyère, un débit de gaz plasmagène et un courant de consigne fixés, le régime de fonctionnement de la décharge diffère selon la source électrique qui l'alimente.
Par exemple, avec la tuyère cylindrique de longueur L = 50 mm, un débit d'arcal 21 fixé à 607 Nl/h et un courant de consigne fixé à 0,21 A, la décharge évolue dans le régime « glidarc » lorsqu'elle est alimentée par la source électrotechnique (figure 45) et dans le régime filamentaire avec la source hacheur-dévolteur (figure 46).

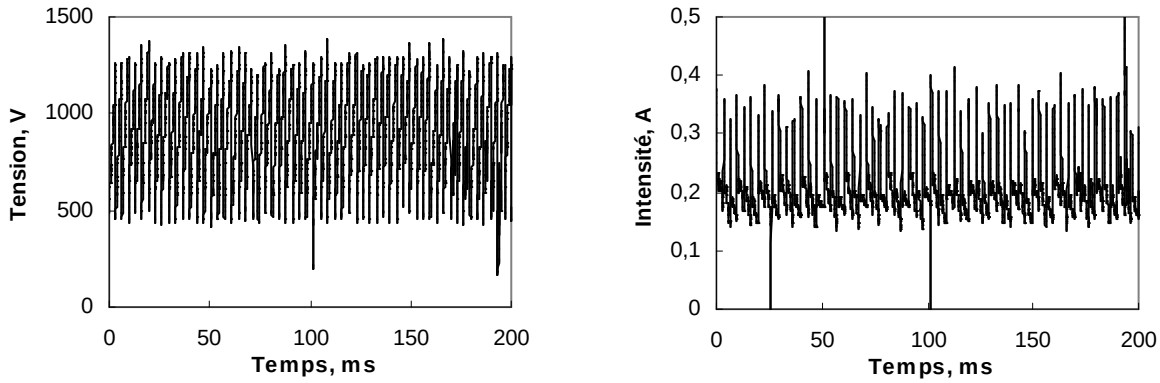


Figure III. 45 : Evolution temporelle de la tension (à gauche) et du courant (à droite) de la décharge en régime « glidarc ». Source électrotechnique avec une tension de sortie de 2500 V, une résistance de ballast de 9400 ohms soit I_{moyen} = 0,21 A, $Q_{arcal\ 21}$ = 607 Nl/h et la tuyère cylindrique de longueur L=50 mm.

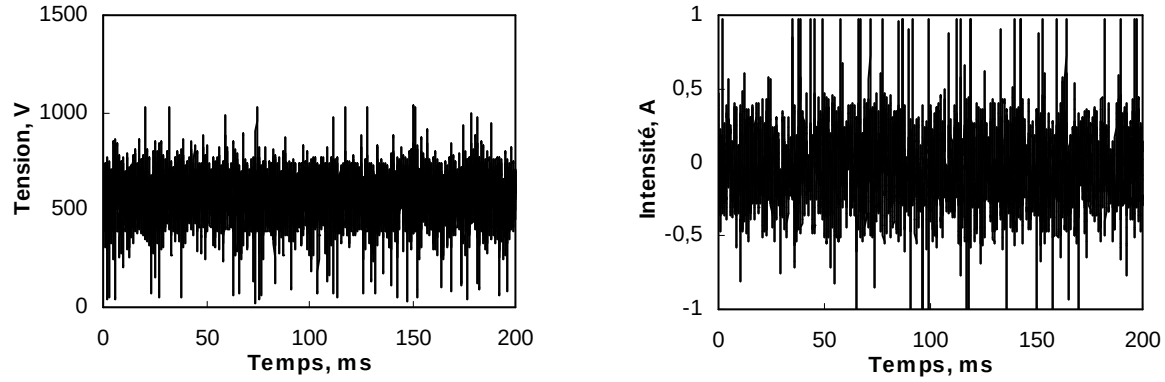


Figure III. 46 : Evolution temporelle de la tension (à gauche) et du courant (à droite) de la décharge en régime filamentaire. Source hacheur-dévolteur, $I_{consigne}$ = 0,21 A, $Q_{arcal\ 21}$ = 607 Nl/h et la tuyère cylindrique de longueur L = 50 mm.

Les deux sources électriques sont comparées pour un régime de fonctionnement « glidarc » avec une tuyère cylindrique de longueur L = 100 mm et un débit de gaz égal à 420 Nl/h. La consigne du courant est fixée à 0,21 A. La figure III.47 présente l'évolution de la tension et du courant de la décharge lorsque la torche est alimentée par la source électrotechnique. Dans ces conditions, la fréquence du « glidarc » est d'environ 210 Hz, la tension efficace de 936 V et le courant efficace de 0,219 A.

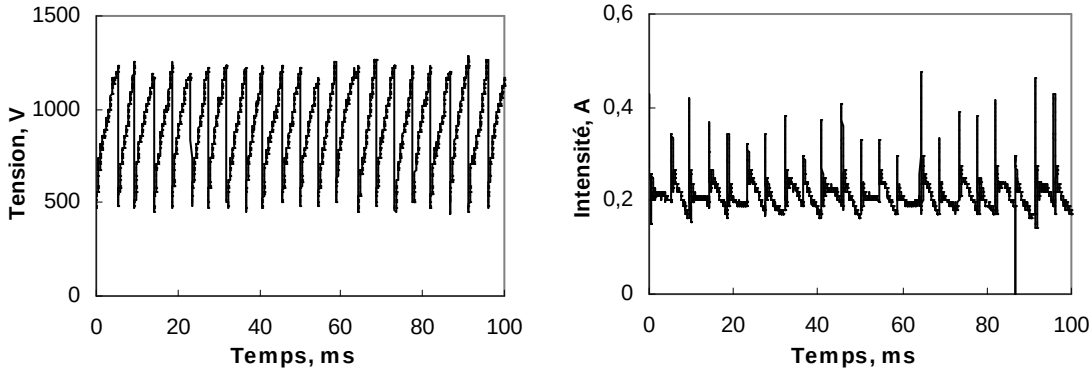


Figure III. 47 : Evolution temporelle de la tension (à gauche) et du courant (à droite) de la décharge en régime « glidarc ». Source électrotechnique avec une tension de sortie de 2500 V, une résistance de ballast de 9400 ohms, soit I_{moy} = 0,21 A, $Q_{arcal\ 21}$ = 420 Nl/h et la tuyère cylindrique de longueur L = 100 mm.

La figure III.48 représente l'évolution temporelle de la tension et du courant en régime « glidarc » lorsque la torche est alimentée par la source hacheur-dévolteur. La tension évolue en « dents de scie » comme dans le cas précédent mais la fréquence du signal est plus élevée et d'environ 1100 Hz. La tension efficace est de 334 V, tandis que le courant efficace égal à 0,485 A indique que le courant de consigne imposé n'est pas respecté. La fréquence élevée du signal peut s'expliquer par le fait que l'arc est confiné à la base de la tuyère, son allongement doit être restreint et donc son réamorçage fréquent. Ces conditions correspondent aux limites de la source hacheur-dévolteur ; en effet, le signal du courant présente de grandes fluctuations et sa régulation à 0,21 A n'est pas réalisée.

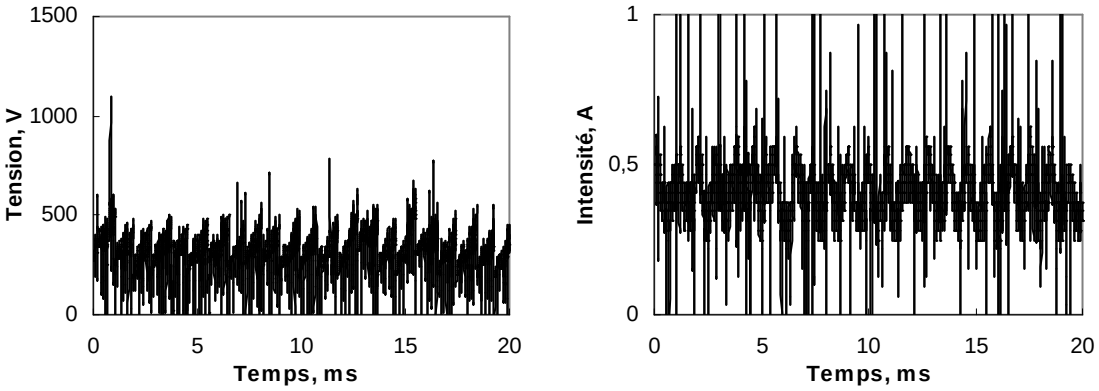


Figure III. 48 : Evolution temporelle de la tension (à gauche) et du courant (à droite) de la décharge en régime « glidarc ». Source hacheur - dévolteur, $I_{consigne}$= 0.21 A, $Q_{arcal\ 21}$ = 420 Nl/h et la tuyère cylindrique de longueur L = 100 mm.

Enfin , on remarque, d'après la figure III.49, que l'amplitude du bruit pour la source hacheur-dévolteur est supérieure à celle de la source électrotechnique.

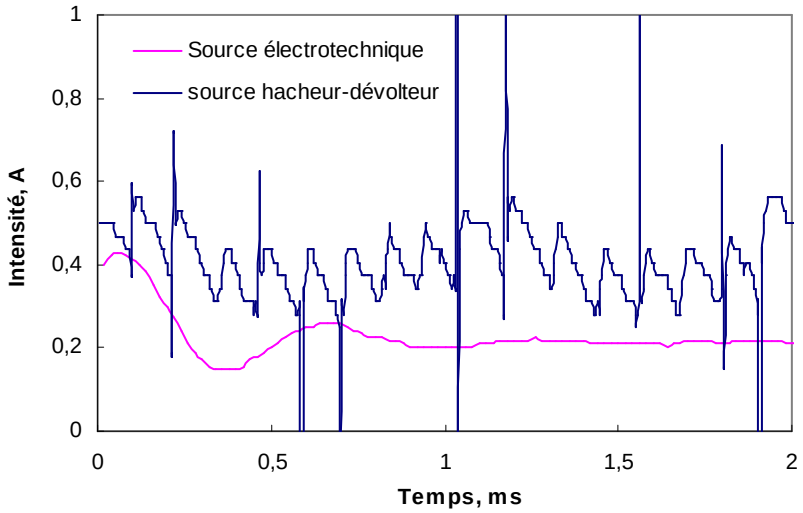


Figure III. 49 : Evolution temporelle du courant pour une décharge alimentée par la source électrotechnique et par une source de type hacheur – dévolteur. Tuyère cylindrique de longueur L = 100 mm et $Q_{arcal\ 21}$ = 420 Nl/h.

I.1.4. Conclusion

Différentes géométries de torche fonctionnant à haute tension et faible courant ont été développées. Ces torches couplées à deux sources électriques différentes, une source électrotechnique et une source de type « hacheur-dévolteur », ont été caractérisées électriquement et ont conduit aux principaux résultats suivants.

Pour une géométrie d'électrode cylindrique fixée, la source « hacheur-dévolteur » permet d'atteindre trois régimes de fonctionnement de l'arc :

- le régime filamentaire, gouverné essentiellement par les caractéristiques de la source électrique,
- le régime « glidarc », régime de transition, gouverné par les caractéristiques de la source et les effets hydrodynamiques liés à la géométrie de la torche,
- un régime continu, gouverné par les effets hydrodynamiques de la torche et les effets thermiques (échauffement de la torche).

Les domaines d'existence de ces régimes dépendent de la géométrie de la tuyère et de la nature du gaz plasmagène. Le principal avantage de ce type de source est que le courant injecté est indépendant de la géométrie de la torche et peut être modifié de façon continue.

Les essais réalisés avec la source hacheur-dévolteur, l'arcal 21 et les tuyères cylindriques de longueur L = 50 mm et L = 100 mm, mettent en évidence que dans notre gamme de débits, compris entre 0 et 500 Nl/h, le régime de fonctionnement est essentiellement de type filamentaire ou « glidarc ». De plus, l'arc reste confiné à l'intérieur de la tuyère. Les limites de la source, caractérisées par le régime

filamentaire, ont été mises en évidence et résultent du phénomène de couplage existant entre la source et la décharge qu'elle alimente. **Elaborée pour alimenter des décharges glissantes à l'air pour un dispositif avec une géométrie d'électrode de type pointe-pointe, cette source ne semble pas adaptée pour alimenter notre dispositif de décharge dont les caractéristiques sont très distinctes du modèle d'étude de base.** Pour un fonctionnement optimal, il apparaît que quelques modifications doivent être apportées à la source en vue de l'adapter au comportement dynamique de notre dispositif de décharge.

Les essais avec la source électrotechnique conduisent à l'obtention de deux régimes de fonctionnement de l'arc : le régime « glidarc », atteint lors des premiers instants de fonctionnement du système, et qui évolue rapidement vers le régime continu. L'ajustement des résistances du banc de ballast, réalisé à l'arrêt de la source électrique, permet de limiter le courant dans la décharge. Ces essais ont permis d'identifier l'arcal 21 comme le gaz plasmagène à utiliser lors des essais de synthèse ; en effet, le régime de fonctionnement de l'arc est continu et stable. Ces résultats ont également fixé notre choix sur l'utilisation de la source électrotechnique. Les effets hydrodynamiques, liés à la géométrie de la torche et à la gamme de débits de l'étude, conduisent à fixer une géométrie d'électrode cylindrique particulière. Il s'agit d'une tuyère présentant un cône de 7° à la base et une longueur pouvant varier de 50 à 100 mm.

Enfin dans la dernière partie de l'étude, le couplage entre la source électrique et le plasma a clairement été mis en évidence : pour une tuyère, un débit de gaz et une consigne de courant identiques, le régime de fonctionnement de la décharge est différent selon que le dispositif est alimenté par la source électrotechnique ou par la source hacheur-dévolteur.

I.2. Caractérisation de la conversion par plasma de l'arcal 21

I.2.1. Description des conditions opératoires

La réaction de conversion par plasma du CO_2, contenu dans l'arcal 21, est suivie par chromatographie en phase gazeuse. Les conditions opératoires sont les suivantes : la source électrique utilisée est la électrotechnique avec une tension de sortie de 2500 V, une résistance de ballast égale à 9400 Ω et une tuyère de longueur L = 50 mm avec un diamètre supérieur de 15 mm (figure III.50). La méthode de travail pour la chromatographie en phase gazeuse, CPG, est la méthode *T110_Argon* décrite dans l'annexe. Les mesures CPG sont effectuées pour des débits d'arcal 21 variant entre 93 Nl/h et 234 Nl/h. Quel que soit le débit de gaz injecté, le régime de fonctionnement de l'arc est de type continu.

La procédure suivie lors de l'essai expérimental est la suivante :

1. Avant la mise en fonctionnement du plasma, une injection d'arcal 21 est effectuée afin de purger le dispositif expérimental. Une analyse CPG permet de confirmer la purge complète du système (soit l'absence d'air dans le milieu) et de vérifier que le système d'analyse est stable (ligne de base stable).
2. Le plasma est ensuite mis en fonctionnement et une étape de préchauffage d'une durée de 30 minutes est réalisée.
3. Pour un débit d'arcal 21 fixé, une première analyse CPG est lancée. tandis que le débit d'arcal 21 est augmenté et fixé à une nouvelle valeur. Chaque analyse CPG a une durée de 10 minutes. Ainsi, un délai de 10 minutes sépare toujours le moment où un débit d'arcal 21 est fixé de l'instant où l'acquisition CPG est effectuée pour ce débit.

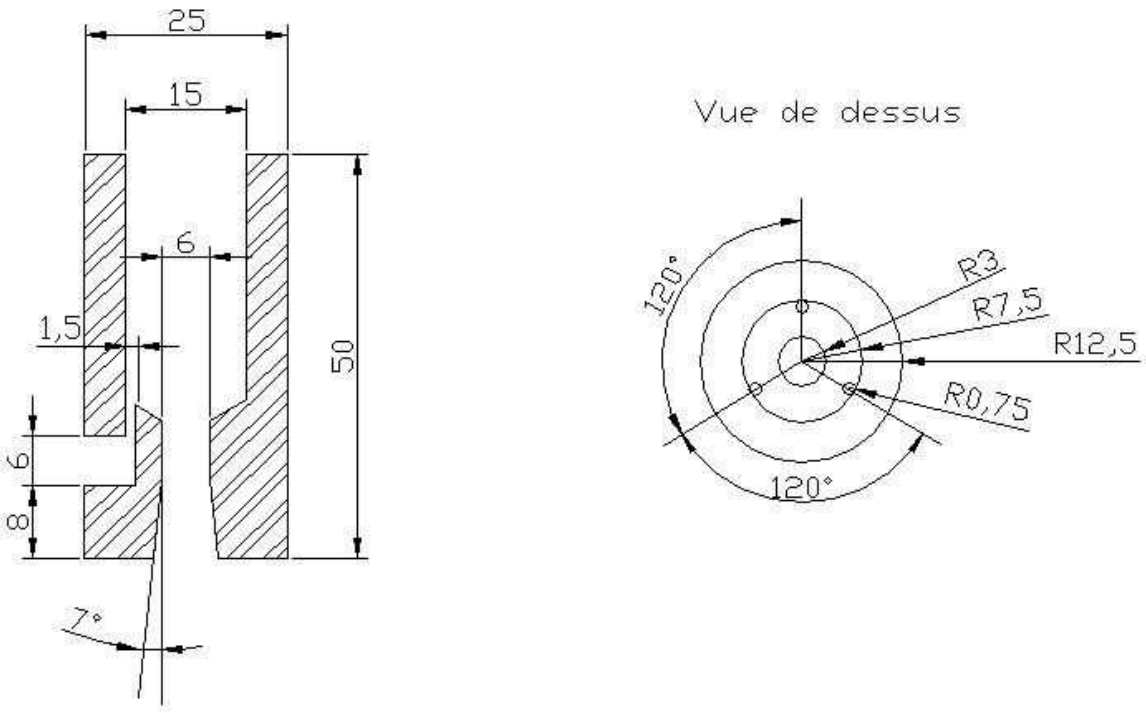


Figure III. 50 : Schémas de la tuyère permettant une injection d'hydrocarbure à la base. Tuyère A.

I.2.2. Analyse qualitative des gaz de sortie par CPG

La figure III.51 présente le chromatogramme pour une injection d'arcal 21 avec un plasma hors fonctionnement. Deux pics correspondant à des temps de rétention de 4,2 et 7,2 minutes sont visibles. Le premier pic à 4,2 minutes indique la présence de CO_2 dans le milieu. Le second pic est attribué à la présence de vapeurs d'eau. Cette dernière quantité est négligeable. En effet, le détecteur utilisé repose sur le principe de la différence de conductivité thermique entre le gaz porteur et le composé gazeux analysé. Ainsi, un signal présentant un pic de forte intensité n'indique en aucun cas que le composé est présent en forte quantité dans le gaz de sortie. Enfin, l'analyse CPG s'effectuant avec l'argon pour gaz porteur, ce dernier n'apparaît donc dans aucun des chromatogrammes (Figure III.51 et III.52).
La figure III.52 et le tableau III.1 mettent en évidence que le CO_2 est converti par plasma en CO et O_2 (Equation III.1). Il apparaît que cette conversion n'est pas totale puisque le pic du CO_2 est visible.

$$CO_2 \rightarrow CO + \frac{1}{2} O_2$$ **Equation III. 1**

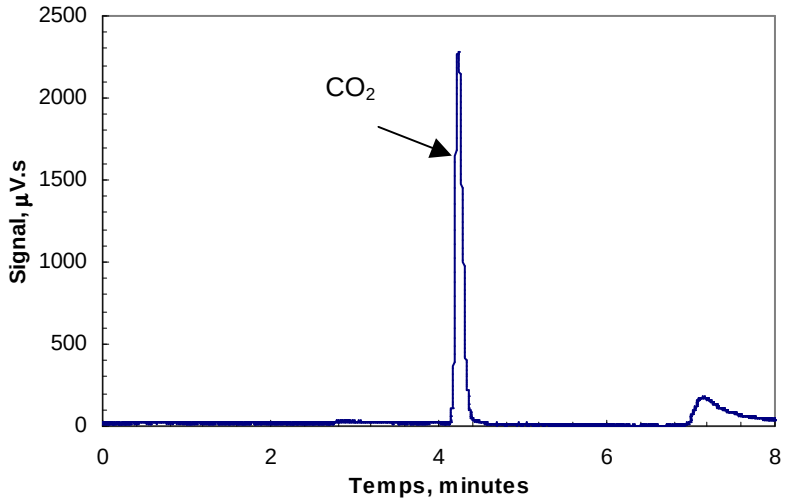


Figure III. 51 : Chromatogramme des gaz de sortie après l'injection d'arcal 21 à 28 Nl/h lors de la purge du dispositif expérimental.

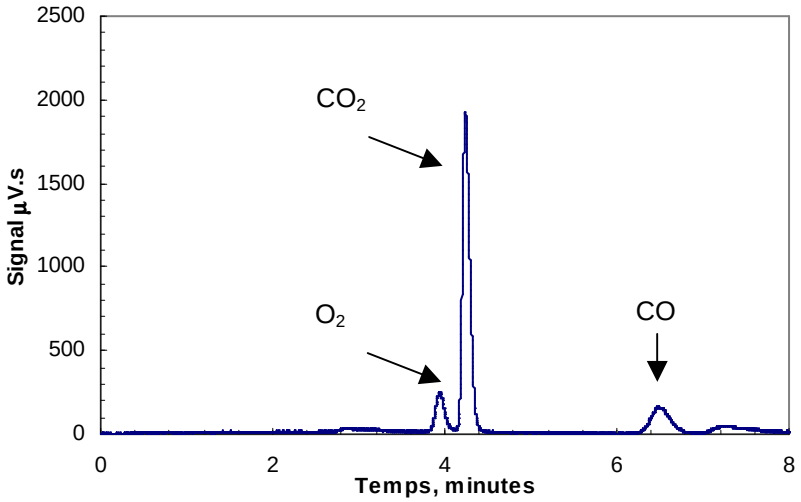


Figure III. 52 : Chromatogramme des gaz de sortie après l'injection d'arcal 21 à 170 Nl/h avec le plasma en fonctionnement.

Espèce chimique	Temps de rétention, minutes
O_2	3,9
CO_2	4,2
CO	6,4

Tableau III. 1 : Temps de rétention des espèces gazeuses présentes dans les gaz de sortie lors de la réaction de conversion de l'arcal 21 par plasma.

I.2.3. Analyse quantitative des gaz de sortie par CPG et bilan de matière

A partir des données des aires des pics calculées par le logiciel CPG et des données issues de l'étalonnage de l'appareil, la composition volumique du gaz de sortie est déterminée. Ensuite, un bilan de matière permet de déterminer le taux de conversion du CO_2 défini par l'équation III.2.

$$\tau_{CO2},\% = \left(\frac{Q_{CO2\ entrée} - Q_{CO2\ sortie}}{Q_{CO2\ entrée}} \right) \times 100 \qquad \textbf{Equation III. 2}$$

La figure III.53 présente les évolutions du taux de conversion du CO_2 et de la composition des gaz de sortie pour différents débits. Il apparaît que le débit n'a pas d'influence sur l'efficacité de la réaction de craquage du CO_2. En effet, quel que soit le débit, la composition volumique des gaz de sortie reste relativement constante et égale à 0,62 % ± 5,4 % pour O_2, 7,5 % ± 0,8 % pour CO_2 et 1,4 ± 2 % pour CO. Quant au taux de conversion globale du CO_2, il est égale à 14,9 % ± 3 %. Ces valeurs sont données avec une erreur relative calculée à partir de l'équation III.3.

$$\delta,\% = \frac{\frac{1}{n}.\sqrt{\sum_{i=1}^{n}\left(x_i - \overline{x}\right)^2}}{\overline{x}} \qquad \textbf{Equation III. 3}$$

Avec n : nombre total d'expériences,

x_i : valeur de la grandeur pour l'essai i,

$\overline{x}$: valeur moyenne de la grandeur.

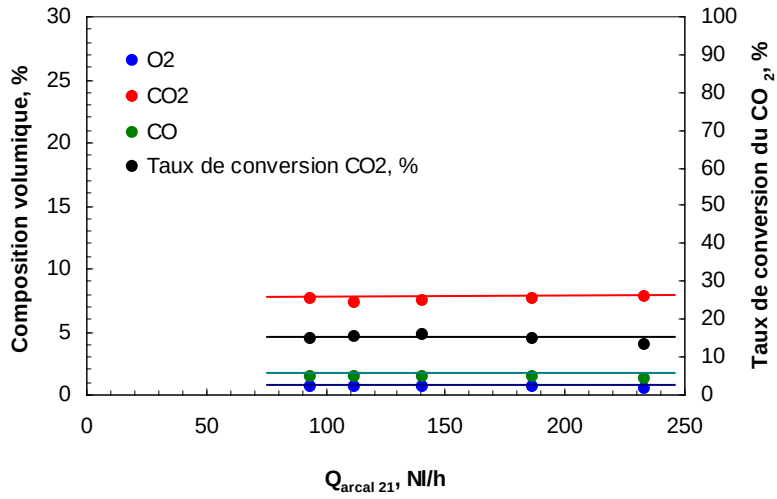


Figure III. 53 : Evolution du taux de conversion en CO_2 et de la composition des gaz de sortie pour différents débits d'arcal 21 injectés. Tuyère A.

I.2.4. Conclusion

Tout d'abord, il est intéressant de signaler que, dans l'étude réalisée, le débit d'arcal 21 n'est pas un paramètre indépendant du système. En effet, la variation du débit du gaz plasmagène conduit également à la variation de l'écoulement au sein du réacteur et du plasma. La source électrique et la géométrie de la tuyère constituent les seuls paramètres indépendants de cette étude. Enfin, bien que les plasmas froids soient connus pour leur efficacité à induire, avec un rendement élevé, les réactions chimiques faisant intervenir l'excitation vibrationnelle des molécules comme par exemple la décomposition du CO_2 [5], cette étude met en évidence que le procédé développé n'est pas efficace pour la conversion du CO_2. **Toutefois, les résultats obtenus lors des essais permettent de caractériser le procédé, notamment le volume réactionnel, grâce à l'étude de modélisation de cinétique chimique (chapitre V).**

II. Caractérisation du procédé lors de l'injection d'hydrocarbure

II.1. Problématique liée à l'injection d'hydrocarbure

Le protocole opératoire des essais avec injection d'hydrocarbure se décompose en trois étapes :

1. le préchauffage,
2. l'injection de l'hydrocarbure et le déroulement de la réaction de craquage,
3. l'arrêt de l'injection et de la source électrique.

L'étape de préchauffage dure en général 30 minutes. Elle consiste en l'injection du gaz plasmagène à un débit fixé. La figure III.54 présente l'évolution de la température lors de cette étape. Le dard du plasma de couleur bleuté est nettement visible, celui-ci peut mesurer entre 10 à 15 cm en fonction des conditions opératoires (figure III.55). Au cours de cette étape, le régime de l'arc, initialement de type « glidarc », se stabilise et devient un régime continu.

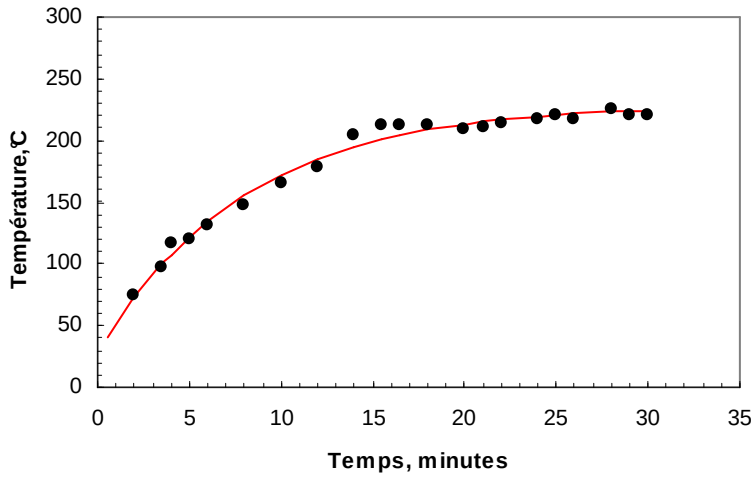


Figure III. 54 : Evolution temporelle de la température au cours de l'étape de préchauffage réalisée dans les conditions suivantes : source électrotechnique avec une tension de sortie de 2500 V, une résistance de ballast de 9400 Ω et la tuyère cylindrique de longueur L = 100 mm. Le thermocouple est placé 20 cm au dessus de la tuyère.



Figure III. 55 : Photographie du plasma lors de l'étape de préchauffage. Conditions opératoires : source électrotechnique avec une tension de sortie de 2500 V, une résistance de ballast de 9400 Ω, un débit d'arcal 21 d'environ 140 Nl/h et la tuyère cylindrique de longueur L = 100 mm.

Les premiers essais avec injection d'hydrocarbure ont été réalisés avec une tuyère cylindrique de longueur L = 100 mm et l' injection de l'hydrocarbure s'effectuait au même niveau que celle du gaz plasmagène, soit de façon tangentielle à la base de la torche. Ainsi, parmi les trois entrées tangentielles disponibles, deux entrées étaient utilisées pour l'injection du gaz plasmagène tandis que la dernière permettait l'injection de l'hydrocarbure. L'amorçage de la réaction de craquage de l'éthylène est caractérisé par la coloration du plasma en rouge (figure III.56). Cette coloration est liée à la présence de particules de carbone dans le milieu, celles-ci émettant dans le visible.

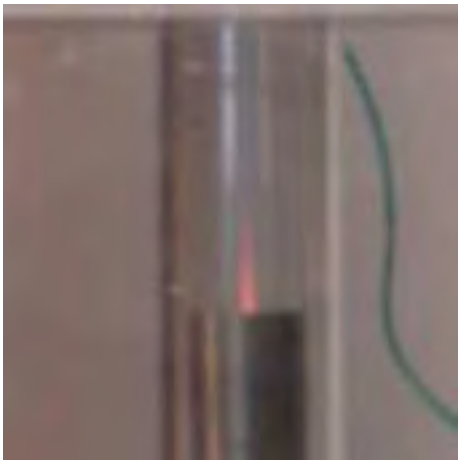


Figure III. 56 : Photographie du plasma lors de l'injection d'éthylène.

Dans ces conditions opératoires, l'injection d'hydrocarbure perturbe fortement le régime de fonctionnement de la décharge dont les évolutions temporelles de la tension et du courant sont représentées à la figure III.57. On constate que la décharge a tendance à se confiner à l'intérieur de la tuyère et le plasma devient alors très faiblement visible.

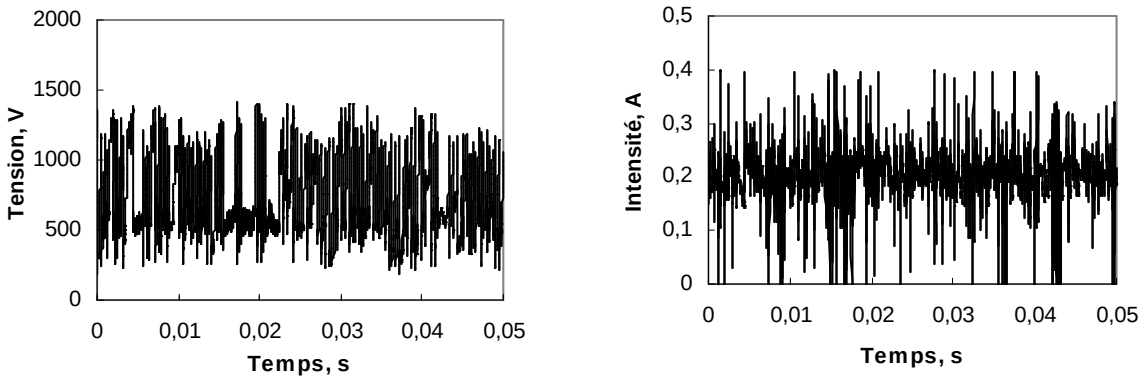


Figure III. 57 : Evolution temporelle de la tension (à gauche) et du courant (à droite) aux bornes de la décharge lors de l'injection d'éthylène à la base de la torche plasma avec Q_{C2H4} = 10,3 Nl/h, $Q_{arcal\ 21}$ = 150 Nl/h, la source électrotechnique avec une tension de sortie de 2500 V, une résistance de ballast de 9400 Ω et la tuyère cylindrique de longueur L = 100 mm.

Après environ 20 minutes d'injection d'hydrocarbure, la tension aux bornes de la décharge diminue progressivement jusqu'à zéro. Le système est alors en court-circuit. Lors du démontage de la torche plasma, une tige de carbone de longueur varaint entre 5 mm et 4 cm, et de diamètre relativement constant, de l'ordre de 1 mm, est obtenue. Elle est soudée au niveau de l'électrode centrale. Il semble que cette tige de carbone croisse verticalement dans la tuyère cylindrique à l'extrémité de l'électrode centrale et soit à l'origine du court-circuit dans le système. En effet, si sa longueur est suffisante, elle peut mettre en contact l'électrode centrale et la tuyère cylindrique. Le lecteur peut se reporter au chapitre IV afin d'obtenir une caractérisation structurale de la tige carbonée formée au cours de ces essais.

Conclusion :

Lorsque l'injection d'hydrocarbure s'effectue à la base de la torche de façon tangentielle, le régime de fonctionnement de la décharge est fortement perturbé. En effet, le régime, initialement de type continu et stable, caractérisé par une zone plasma s'étendant sur une longueur de plus 10 cm en sortie de tuyère, devient instable et la décharge tend à se confiner à l'intérieur de la tuyère. La zone plasma n'est alors que très faiblement visible. De plus, l'ensemble des essais menés dans ces conditions de fonctionnement conduit à la formation d'une tige de carbone. Si la longueur de cette tige est suffisante, elle peut mettre le système en court-circuit et conduire donc à l'arrêt du système. L'ensemble de ces observations a orienté les recherches vers l'élaboration d'une tuyère dont la géométrie permet

l'injection d'hydrocarbure sans provoquer une trop forte perturbation du régime de fonctionnement de la décharge.

II.2. Réaction de craquage de l'éthylène

II.2.1. Influence de la position d'injection de l'hydrocarbure

II.2.1.1. Description des conditions opératoires de l'étude

La réaction de conversion d'éthylène par voie plasma est étudiée au moyen d'une étude paramétrique. L'objectif est de déterminer l'influence de la position de l'injection de l'hydrocarbure dans la tuyère sur la réaction de craquage de l'éthylène pour la formation de noirs de carbone et d'hydrogène. Dans cette optique, les gaz de sortie du procédé sont analysés qualitativement et quantitativement par chromatographie en phase gazeuse. La source électrique est un paramètre fixe de l'étude. Il s'agit de la source électrotechnique avec une tension de sortie de 2500 V et une résistance de ballast égale à 9400 Ω. Le gaz plasmagène est l'arcal 21 et son débit est fixé à 140 Nl/h.

Les paramètres variables de l'étude sont :

- la géométrie de la tuyère cylindrique. Trois tuyères de géométrie différente sont testées. Elles assurent l'injection de l'hydrocarbure selon trois positions bien distinctes soit : à la base de la tuyère (figure III.50, notée tuyère A), en sortie de tuyère à un angle d'environ 45° (figure III.58, tuyère B) et en fin de tuyère (figure III.59, tuyère C).
- Le débit d'éthylène. Celui-ci varie entre 10 et 60 Nl/h.

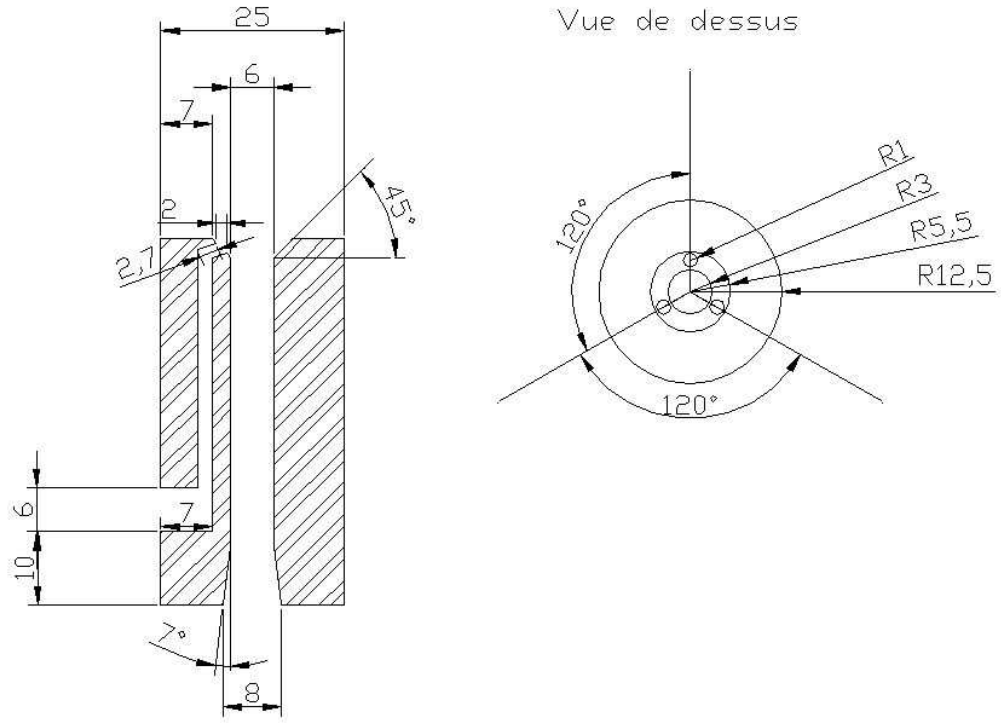


Figure III. 58 : Schémas de la tuyère cylindrique permettant une injection d'hydrocarbure en sortie de tuyère à approximativement 45 °. Tuyère B.

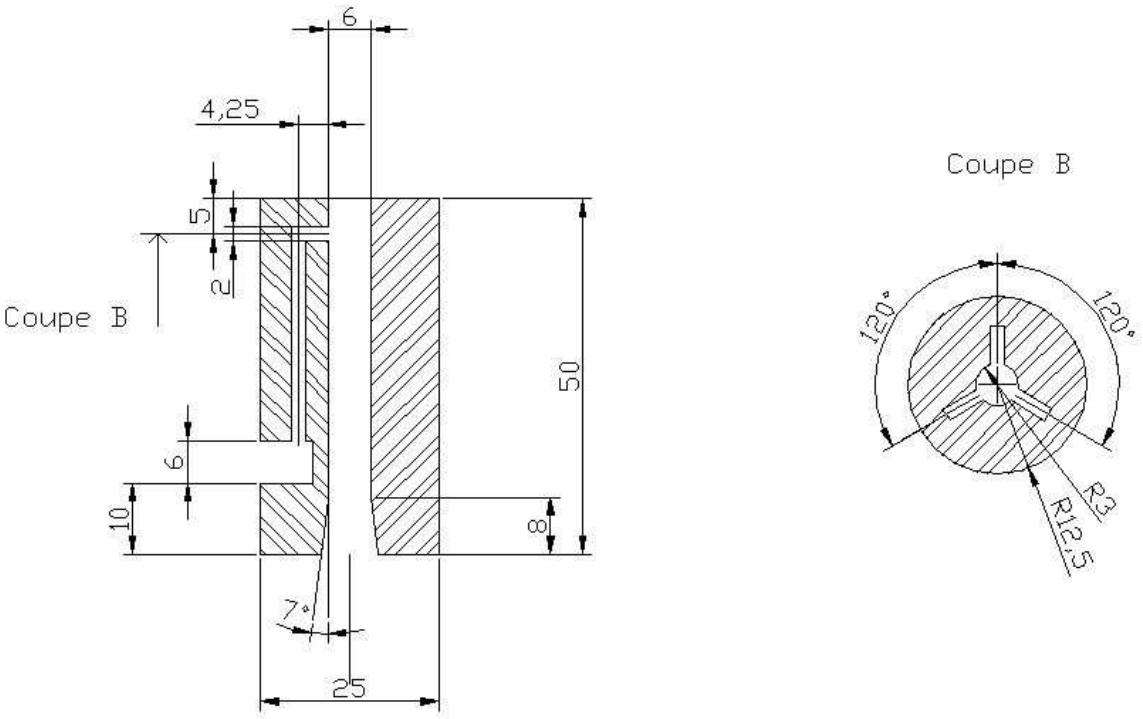


Figure III. 59 : Schémas de la tuyère cylindrique permettant une injection d'hydrocarbure en fin de tuyère. Tuyère C.

Les résultats présentés dans la suite correspondent à l'étude de l'injection d'éthylène pour un débit d'arcal 21 de 140 Nl/h et pour les trois géométries de tuyère.

La procédure suivie lors des essais est la suivante :

1. Avant la mise en fonctionnement du plasma, une injection d'arcal 21 est effectuée afin de purger le dispositif expérimental. Une analyse CPG permet de confirmer la purge complète du système et de vérifier que le système d'analyse est stable.
2. Le plasma est ensuite mis en fonctionnement et une étape de préchauffage d'une durée de 30 minutes est réalisée de façon à obtenir d'une part, une température stabilisée au sein du corps du réacteur et d'autre part, un régime de fonctionnement stable de type régime continu.
3. Le débit d'arcal 21 est fixé à 140 Nl/h et n'est plus modifié dans la suite de l'essai.
4. A t = 0, l'injection d'éthylène à un débit égal à 10 Nl/h débute. Au bout de 10 minutes d'injection, une première analyse CPG est effectuée. Dans le même temps, le débit d'éthylène est augmenté et fixé à 20 Nl/h

Il s'écoule toujours 10 minutes entre le moment où un nouveau débit d'éthylène est fixé et son analyse CPG. En effet, chaque analyse CPG dure 8 minutes et il faut compter près de 2 minutes pour le chargement de la méthode de travail de l'ordinateur de contrôle vers l'appareil de mesure. Les conditions opératoires pour l'analyse en chromatographie en phase gazeuse sont données dans l'Annexe.

II.2.1.2. Analyse qualitative des gaz de sortie par CPG

L'analyse qualitative des chromatogrammes (figure III.60) indique que l'éthylène est converti par voie plasma en hydrogène, acétylène et méthane. Cette conversion n'est pas complète puisque les gaz de sortie contiennent encore de l'éthylène.

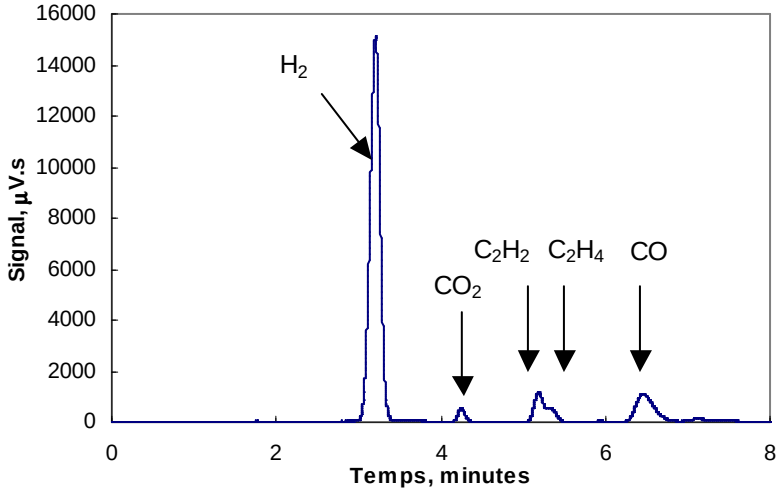


Figure III. 60 : Chromatogramme issu de l'essai avec la source électrotechnique avec une tension de sortie de 2500 V, une résistance de ballast de 9400 ohms, $Q_{arcal\ 21}$ = 140 Nl/h, Q_{C2H4} = 10 Nl/h et la tuyère A.

Eléments	Temps de rétention, minutes
H_2	3,30
CO_2	4,19
C_2H_2	4,81
C_2H_4	4,94
CH_4	5,88
CO	6,38

Tableau III. 2 : Temps de rétention des espèces gazeuses présentes dans les gaz de sortie lors de la conversion d'éthylène. A noter, CO et CO_2 proviennent de la conversion du CO_2 présent initialement dans le gaz plasmagène.

II.2.1.3. Comportement du plasma au cours du fonctionnement

a. Visualisation du plasma en cours de fonctionnement

Lors de l'injection du gaz plasmagène avec les tuyères B et C, la zone plasma se présente sous la forme d'un panache bleu de près de dix centimètres de long et de 5 à 6 millimètres de diamètre (figure III.55). Lors de l'injection de l'éthylène, la longueur de la plume diminue brusquement et ne mesure plus qu'environ un centimètre. La plume possède alors une coloration turquoise au niveau de sa base et une teinte rouge-orangée à sa pointe. La réaction de craquage semble peu efficace notamment pour la production de carbone solide ; en effet, aucun dépôt de carbone n'est obtenu au niveau du tube en pyrex.

Avec la tuyère A, le volume occupé par la zone plasma lors de l'injection du gaz plasmagène est nettement supérieur à celui observé dans les cas précédents. En effet, si la longueur de la plume est similaire, c'est-à-dire de l'ordre de 7 cm, son diamètre de la plume est équivalent à celui de la tuyère et s'étale donc sur environ quinze millimètres. Lors de l'injection de l'hydrocarbure, la plume, initialement bleue, prend une coloration rouge intense. Le craquage de l'éthylène s'effectue en continu avec un régime de fonctionnement de l'arc relativement stable. Au bout de 20 minutes d'injection, les dépôts de carbone sur le tube en pyrex sont tels qu'ils empêchent toute visualisation du plasma.

b. Régime de fonctionnement de l'arc

Le régime de fonctionnement de l'arc au cours de la réaction de craquage de l'éthylène est le même pour les trois géométries de tuyère testées. Il s'agit du régime continu. La puissance moyenne des décharges pour les tuyères B et C est similaires et de l'ordre de 180 W. Pour la tuyère A, elle est d'environ 145 W.

II.2.1.4. Analyse quantitative des gaz de sortie par CPG et bilan de matière

A partir de l'analyse CPG et en effectuant un bilan de matière du système, il est possible d'estimer : le taux de conversion global de C_2H_4, le rendement en carbone solide et le taux de conversion en H_2.

Le bilan de matière réalisé est de type élémentaire, c'est-à-dire que le bilan est effectué de façon à obtenir une conservation de la matière au niveau des éléments chimiques, c'est-à-dire en carbone, oxygène et hydrogène atomiques. Seules les espèces détectées par le chromatogramme sont prises en compte dans le bilan. En effet, au cours des essais, il apparaît que d'autres espèces gazeuses, non détectées, se forment et conduisent à une coloration en jaune - brun des conduites de sortie du procédé (initialement blanches).

La résolution du bilan de matière s'effectue de la façon suivante (Tableau III.3) :
Le débit molaire d'argon et de dioxyde de carbone sont déterminés à partir de la composition de la bouteille d'arcal 21.
Le débit molaire total en sortie du système est déterminé par l'équation III.4 ; en effet, l'argon étant un gaz inerte, son débit molaire en sortie du système est égal à celui en entrée.

$$Q_{total} = \frac{Q_{Ar}}{x_{Ar}}$$ **Equation III. 4**

Avec Q_{total} : débit molaire total en sortie, mol/h,
Q_{Ar} : débit molaire d'argon, mol/h,
x_{Ar} : fraction molaire (équivalent à la fraction volumique).

Le gaz vecteur utilisé étant l'argon haute qualité, la fraction molaire d'argon ne peut être donnée directement par le chromatographe. Toutefois, celle-ci se détermine aisément par la relation suivante :

$$x_{Ar} = 1 - x_{H2} - x_{CO2} - x_{C2H2} - x_{C2H4} - x_{CH4} - x_{CO}$$ **Equation III. 5**

La composition volumique donnée par la CPG est assimilée à la fraction molaire des différentes espèces chimiques. Associée à la connaissance du débit molaire total, le débit molaire pour chaque espèce est déterminé. Ainsi, pour chaque élément (argon, carbone, oxygène, hydrogène), un débit molaire à l'entrée du système et à la sortie du système sont estimés. Afin de satisfaire à la conservation en espèces élémentaires, les écarts entre débits d'entrée et de sortie sont minimisés (Equation III.6) en considérant le débit molaire d'éthylène et de carbone solide comme des paramètres variables. En effet, l'injection d'éthylène s'effectuant à l'aide d'un débitmètre à flotteur, une fluctuation de cette valeur est envisageable puisque la pression au niveau du système est susceptible de varier au cours de l'essai expérimental.

$$X = \left(Q_{Ar\ sortie} - Q_{Ar\ entrée}\right)^2 + \left(Q_{C\ sortie} - Q_{C\ entrée}\right)^2 + \left(Q_{O\ sortie} - Q_{O\ entrée}\right)^2 + \left(Q_{H\ sortie} - Q_{H\ entrée}\right)^2$$

Equation III. 6

Avec X : valeur à minimiser,
Q_{Ar}, Q_C, Q_O, Q_H sont respectivement les débits molaires d'argon, de carbone, d'oxygène et d'hydrogène atomiques.
L'écart entre les débits molaires d'entrée et de sortie est de l'ordre de 5 % maximum.

Remarque :

Sur le chromatogramme de la figure III.60, il apparaît que les pics de l'acétylène et de l'éthylène ne sont pas totalement séparés. Par conséquent, les aires fournies par le logiciel sont aberrantes. Celles-ci ont donc été recalculées, soit en assimilant les courbes à des courbes gaussiennes, soit en utilisant la méthode des trapèzes pour le calcul des aires.

Q_{arcal} [Nl/h]	140								
Q_{C2H4} [Nl/h]	8,1					valeur à minimiser :	0,00		
Teneur CO2	0,08								
		Poid moleculaire [g/mol]	% CPG	mol/h	fraction molaire	[Ar]	[C]	[O]	[H]
Entrée	Ar	40	86,89	5,74	0,87	1	0	0	0
	CO_2	44	7,66	0,51	0,08	0	1	2	0
	C_2H_4	28	5,45	0,36	0,05	0	2	0	4
	Q, mol/h					**5,74**	**1,23**	**1,01**	**1,44**
Sortie	H_2	2	5,74	0,41	0,06	0	0	0	2
	CO_2	44	1,93	0,14	0,02	0	1	2	0
	C_2H_2	26	1,72	0,12	0,02	0	2	0	2
	C_2H_4	28	1,14	0,08	0,01	0	2	0	4
	CH_4	16	0,06	0,00	0,00	0	1	0	4
	CO	28	9,67	0,70	0,10	0	1	1	0
	Ar	40	79,74	5,74	0,80	1	0	0	0
	C (s)	12	0,00	0,00	0,000	0	1	0	0
	Q, mol/h					**5,74**	**1,25**	**0,97**	**1,42**
	ΔQ					0,00	-0,03	0,04	0,02

Tableau III. 3 : Bilan de matière élémentaire à partir des résultats de chromatographie en phase gazeuse issus de l'essai avec la tuyère A, $Q_{arcal\ 21}$ = 140 Nl/h et Q_{C2H4} = 10 Nl/h.

Le bilan de matière permet d'estimer les grandeurs suivantes :

- le taux de conversion global de l'éthylène, noté $\tau_{C2H4\ global}$, %, (Equation III.7),
- le taux de conversion de l'éthylène en hydrogène, noté τ_{H2}, %, (Equation III.8),
- le taux de conversion de l'éthylène en carbone solide, noté $\tau_{C\ solide}$, %. Ce taux correspond au rapport entre la masse de carbone recueillie expérimentalement et la masse que l'on devrait recueillir si la réaction de craquage de l'éthylène était totale (Equation III.9),
- le rendement en carbone solide d'après la CPG, $R_{C\ solide\ d'après\ CPG}$, %. Il correspond au rapport entre la masse de carbone solide recueillie et la masse de carbone que l'on devrait recueillir d'après les données de la CPG (Equation III.10).

$$\tau_{C_2H_4\ global},\% = \frac{\left(Q_{C_2H_4\ entrée} - Q_{C_2H_4\ sortie}\right)}{Q_{C_2H_4\ entrée}} \cdot 100 \qquad \textbf{Equation III. 7}$$

$$\tau_{H_2},\% = \frac{Q_{H_2\ expérimental}}{Q_{H_2\ théorique}} \cdot 100 = \frac{Q_{H_2\ expérimental}}{2 \cdot Q_{C_2H_4\ entrée}} \cdot 100 \qquad \textbf{Equation III. 8}$$

$$\tau_{C\ solide},\% = \frac{m_{\ C\ solide\ expérimental}}{m_{\ C\ solide\ théorique}} \cdot 100 = \frac{m_{\ C\ solide\ expérimental} \cdot 3600}{2 \cdot Q_{C_2H_4\ entrée} \cdot 12 \cdot t} \cdot 100 \qquad \textbf{Equation III. 9}$$

$$R_{C\ solide\ d'après\ CPG},\% = \frac{m_{\ C\ solide\ expérimental} \cdot 3600}{Q_{C\ solide} \cdot 12 \cdot t} \cdot 100 \qquad \textbf{Equation III. 10}$$

Avec $m_{C\ solide\ expérimental}$: masse de carbone solide recueillie, g,

$m_{C\ solide\ théorique}$: masse de carbone que l'on devrait recueillir si la réaction de craquage de l'éthylène était totale, g,

t : durée de l'injection d'éthylène, s,

$Q_{C\ solide}$: débit molaire de carbone solide d'après la CPG, moh/h.

La figure III.61 présente l'évolution du taux de conversion global de l'éthylène en fonction du débit d'éthylène injecté pour les trois géométries de tuyère testées. De façon générale, il apparaît que le taux de conversion d'éthylène diminue lorsque le débit d'éthylène augmente. Le taux de conversion moyen d'éthylène obtenu avec la tuyère A est de 66 %, tandis que les tuyères B et C conduisent à des taux de conversion moyen similaires et de l'ordre de 34 %. Le taux de conversion d'éthylène optimal, d'environ 20 %, est obtenu pour une injection d'éthylène égale à 10 Nl/h avec la tuyère A. Il semble que cette géométrie permette à l'hydrocarbure de rencontrer un volume réactionnel optimal. En effet, au cours de l'essai, on observe que l'arc a tendance à s'accrocher à l'extérieur de la tuyère. Cela conduit à supposer que la zone réactionnelle de craquage se situe au niveau de l'arc électrique. Cela est cohérent avec le fait que les tuyères B et C conduisent à des taux de conversion faibles ; en effet, l'hydrocarbure, injecté en sortie, ne rencontre alors qu'une faible portion d'arc.

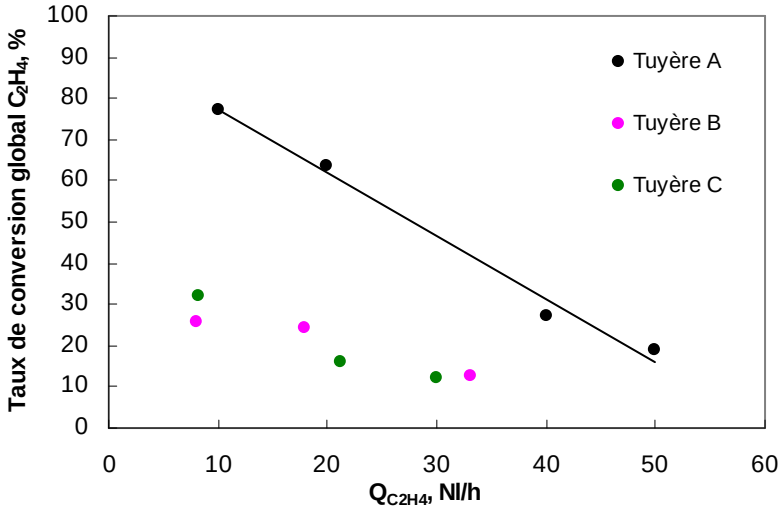


Figure III. 61 : Evolution du taux de conversion global de l'éthylène en fonction du débit d'éthylène injecté pour les trois géométries de tuyère testées. Conditions opératoires : source électrotechnique avec une tension de sortie de 2500 V, une résistance de ballast égale à 9400 Ω et $Q_{arcal\ 21}$ =140 Nl/h.

Un des résultats majeurs de cette étude réside dans le fait que seule la tuyère avec injection d'hydrocarbure à la base (tuyère A) conduit à la formation de carbone solide. Ce résultat est confirmé par les différents bilans de matière. Les dépôts de carbone solide sont récupérés dans le filtre, sur les parois du tube en pyrex et à l'intérieur de la tuyère en inox. La masse totale de carbone recueillie est d'environ 0,6 g, ce qui correspond à un rendement en carbone solide, d'après la CPG, de 48 %. Le taux de conversion d'éthylène en carbone solide, en considérant que la réaction de craquage de l'éthylène est complète, est de 2 %. Enfin, il est observé que le dépôt au niveau de la tuyère est composé de deux types de carbone : un carbone de consistance très solide et un carbone sous forme pulvérulente. Le lecteur peut se reporter au chapitre IV pour la caractérisation du dépôt solide.

Au cours de cette étude, nous nous sommes également intéressés à la quantité d'hydrogène issue de la réaction de craquage de l'éthylène.

La figure III.62 présente l'évolution du débit d'hydrogène et du taux de conversion de l'éthylène en hydrogène pour les trois géométries de tuyère testées. De façon générale, nous pouvons remarquer que le taux de conversion en hydrogène diminue lorsque le débit d'éthylène injecté augmente. La tuyère A conduit aux meilleurs taux de conversion en hydrogène. Le taux de conversion optimal obtenu est de l'ordre de 60 % et correspond à une injection d'éthylène de 10 Nl/h.

Il est important de souligner que, **quel que soit le débit d'éthylène injecté dans le cadre des trois essais réalisés, la quantité d'hydrogène respective obtenue est relativement constante**. Une explication plausible de ce résultat pourrait être que le volume réactionnel de notre système est tel qu'il ne peut traiter qu'une quantité restreinte d'hydrocarbure. Ainsi, lorsqu'une quantité importante d'hydrocarbure est injectée, seule une petite fraction, équivalente au volume réactionnel, est traitée.

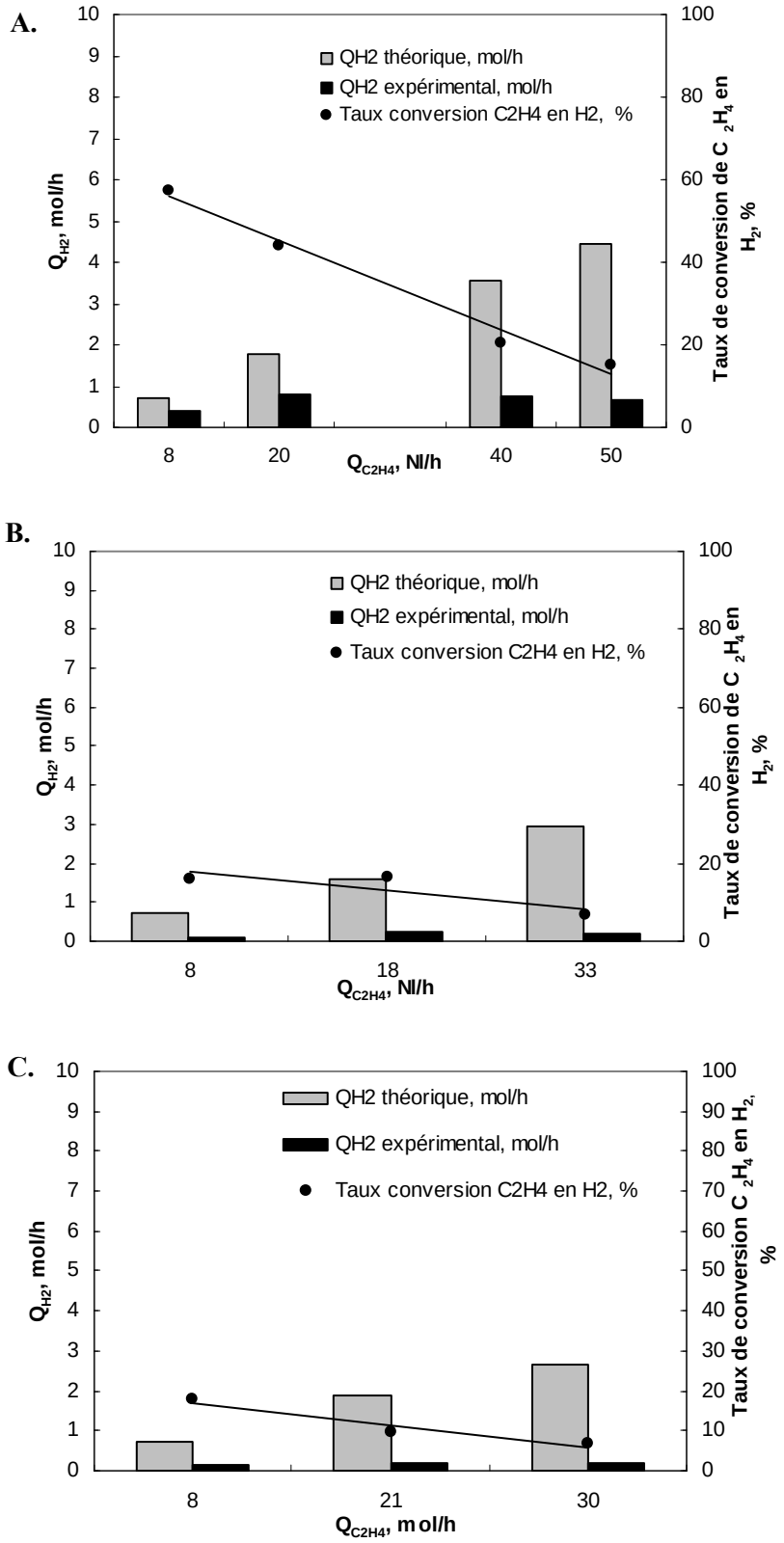


Figure III. 62 : Evolution du débit d'hydrogène et du taux de conversion de l'éthylène en hydrogène en fonction du débit d'éthylène. Conditions opératoires : source électrotechnique avec une tension de sortie de 2500 V, une résistance de ballast de 9400 Ω et $Q_{arcal\ 21}$ =140 Nl/h. A. Tuyère A, B. tuyère B, C. Tuyère C.

II.2.1.5. Conclusion

Cette étude met en évidence une géométrie interne de tuyère particulièrement efficace pour la réaction de craquage de l'éthylène. Il s'agit de la tuyère A qui présente trois entrées à sa base pour l'injection d'hydrocarbure. Parmi les trois géométries étudiées, seule cette configuration conduit à la formation de carbone solide avec un rendement de l'ordre de 48 % d'après la CPG. Il apparaît également que **le volume réactionnel du plasma est un paramètre limitant la réaction de craquage de l'hydrocarbure**.

II.2.2. Influence du débit du gaz plasmagène

II.2.2.1. Description des conditions opératoires de l'étude

L'objectif de l'étude est de déterminer l'influence du débit du gaz plasmagène sur la réaction de craquage de l'éthylène, notamment pour la formation de carbone solide d'une part, et pour la production d'hydrogène d'autre part. La source électrique est un paramètre fixe de l'étude. Il s'agit de la source électrotechnique avec une tension de sortie de 2500 V et une résistance de ballast égale à 9400 Ω. Les résultats de l'étude précédente nous conduisent à utiliser la tuyère A assurant la formation de carbone solide. Le gaz plasmagène employé est l'arcal 21 .
Les paramètres variables de l'étude sont :

- le débit d'arcal 21. Trois débits sont étudiés : 120, 140 et 187 Nl/h.
- le débit d'éthylène. Celui-ci varie entre 10 et 60 Nl/h.

II.2.2.2. Caractérisation électrique du plasma

Quel que soit le débit d'arcal 21 injecté, la décharge a un régime de fonctionnement continu. Lors de l'injection de l'hydrocarbure, le régime de fonctionnement de l'arc est perturbé (figure III.63). Il semble que la présence de dépôt de carbone au niveau de la tuyère soit à l'origine du phénomène observé. Après, un fonctionnement avec injection d'hydrocarbure conduisant à la formation de carbone solide, la décharge est stoppée. Puis, le système est réamorcé avec une simple injection de gaz plasmagène. De nouveau, ce type de fonctionnement est observé. La fréquence moyenne des harmoniques du signal est de 1550 Hz. La puissance de la décharge reste relativement constante au cours des essais. Ainsi pour des débits d'arcal 21 égaux à 140 Nl/h et 187 Nl/h, les puissances moyennes des décharges sont similaires et de l'ordre de 150 W. Pour l'essai à 112 Nl/h, la puissance est plus faible et d'environ 120 W.

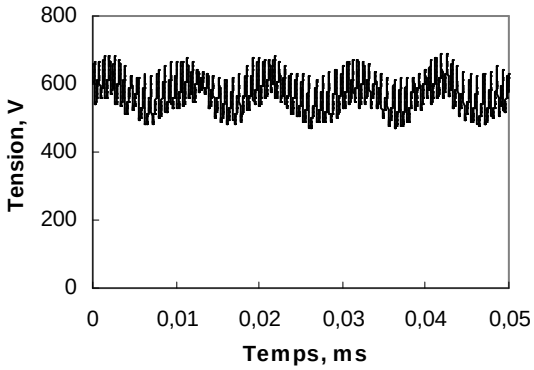


Figure III. 63 : Evolution temporelle de la tension de la décharge pour $Q_{arcal\ 21}$ = 187 Nl/h, Q_{C2H4} = 30 Nl/h et la tuyère A.

II.2.2.3. Analyse quantitative des gaz de sortie par CPG et bilan de matière

Comme dans le cadre de l'étude précédente, à partir des données de la chromatographie en phase gazeuse, les bilans de matière sont effectués. La figure III.64 présente l'évolution du taux de conversion global de l'éthylène en fonction du débit d'éthylène injecté pour différents débits de gaz. Le débit de gaz apparaît comme un paramètre influençant la réaction de craquage de l'éthylène. Ainsi, un débit fixé à 140 Nl/h permet d'atteindre les taux de conversion global en éthylène les plus élevés. La valeur moyenne du taux de conversion est de 47 %. Les débits égaux à 112 et 187 Nl/h conduisent à des taux de conversion d'éthylène similaires et égaux en moyenne respectivement à 34 et 22 %.

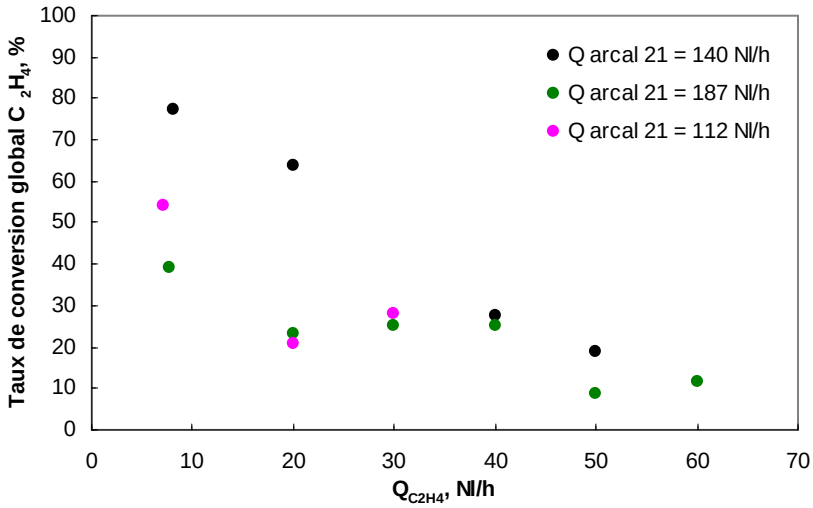


Figure III. 64 : Evolution du taux de conversion global de l'éthylène en fonction du débit d'éthylène injecté. Conditions opératoires : source électrotechnique avec une tension de sortie de 2500 V, une résistance de ballast de 9400 Ω, tuyère A et $Q_{arcal\ 21}$ variable entre 112 et 187 Nl/h.

La figure III.65 représente l'évolution du rendement en carbone solide d'après la chromatographie en phase gazeuse pour différents débits d'arcal 21. La courbe présente un optimum, équivalent à un rendement en carbone solide de 48 %, pour un débit de gaz plasmagène égal à 140 Nl/h. Ces trois essais conduisent à la formation de noirs de carbone « classiques » (chapitre IV).

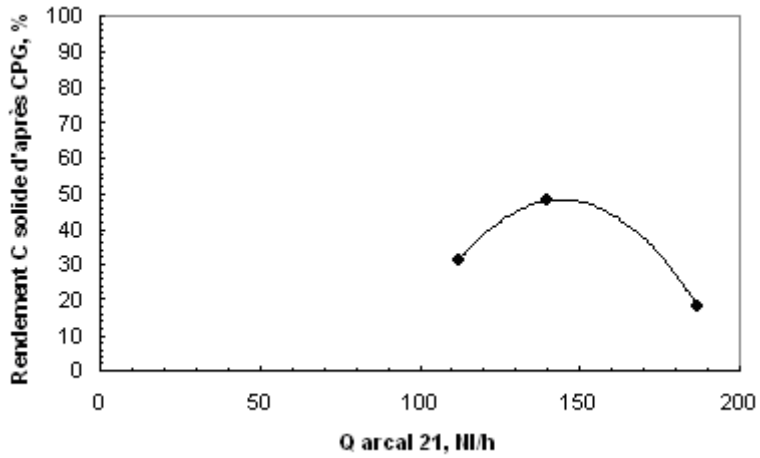


Figure III. 65 : Evolution du rendement en carbone solide d'après la chromatographie en phase gazeuse pour différents débits d'arcal 21. Conditions opératoires : source électrotechnique avec une tension de sortie de 2500 V, une résistance de ballast de 9400 Ω et la tuyère A.

Enfin, l'évolution du taux de conversion de l'éthylène en hydrogène en fonction du débit d'éthylène injecté, représentée à la figure III.66, indique que le taux de conversion est maximal, soit une valeur moyenne égale à 34 %, lorsque le débit d'arcal 21 est de 140 Nl/h. Les débits d'arcal 21 de 112 et 187 Nl/h conduisent à des taux de conversion de valeurs similaires et égaux respectivement à 25 et 17 %.

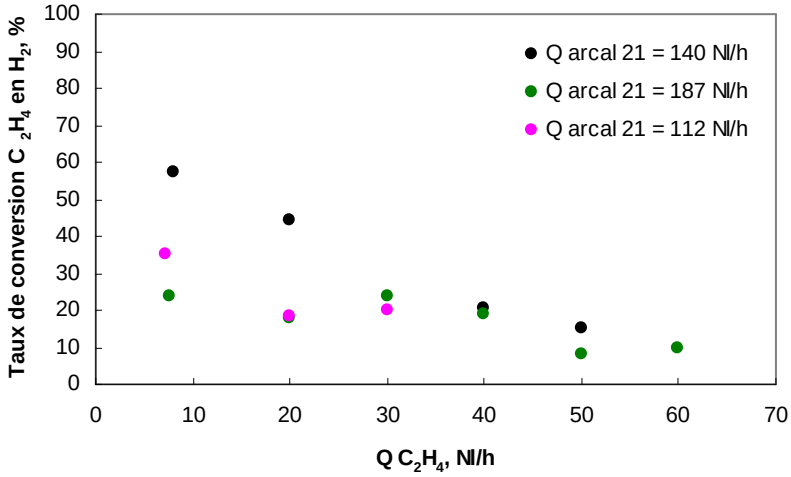


Figure III. 66 : Evolution du taux de conversion de l'éthylène en hydrogène en fonction du débit d'éthylène injecté pour différents débits d'arcal 21. Conditions opératoires : source électrotechnique avec une tension de sortie de 2500 V, une résistance de ballast de 9400 Ω et la tuyère A.

II.2.2.4. Conclusion

Le débit du gaz plasmagène influence la réaction de craquage de l'éthylène. Les meilleurs résultats sont obtenus pour un débit d'arcal 21 de 140 NL/h. Le rendement en carbone solide d'après la chromatographie en phase gazeuse est de 48 %. Et pour un débit d'éthylène de 10 Nl/h, le taux de conversion en hydrogène est de 34 %.

II.3. Réaction de craquage de l'acétylène

II.3.1. Description des conditions opératoires de l'étude

Les gaz de sortie du procédé lors de la réaction de conversion de l'acétylène par voie plasma sont analysés par chromatographie en phase gazeuse. Les conditions opératoires de l'étude sont les suivantes. La source électrique employée est la source électrotechnique avec une tension de sortie de 2500 V et une résistance de ballast de 9400 Ω, la tuyère C est utilisée et le débit d'arcal 21 est fixé à 140 Nl/h. Le débit d'acétylène initial est de 10 Nl/h, il est augmenté régulièrement (toutes les dix minutes) de 10 Nl/h jusqu'à 60 Nl/h. La méthode CPG est la *T110_Porapak* décrite dans l'annexe. La procédure opératoire est identique à celle employée lors de l'étude du craquage de l'éthylène.

II.3.2. Analyse qualitative des gaz de sortie par CPG

L'analyse qualitative du chromatogramme de la figure III.67 indique que l'acétylène est converti par voie plasma en éthylène et en hydrogène. Cette conversion n'est pas complète puisque le pic possédant un temps de rétention d'environ 4 minutes indique la présence d'acétylène dans les gaz de sortie du procédé. Le changement de méthode d'analyse par CPG est à l'origine de la différence des temps de rétention des espèces par rapport à ceux issus lors de l'étude du craquage de l'éthylène.

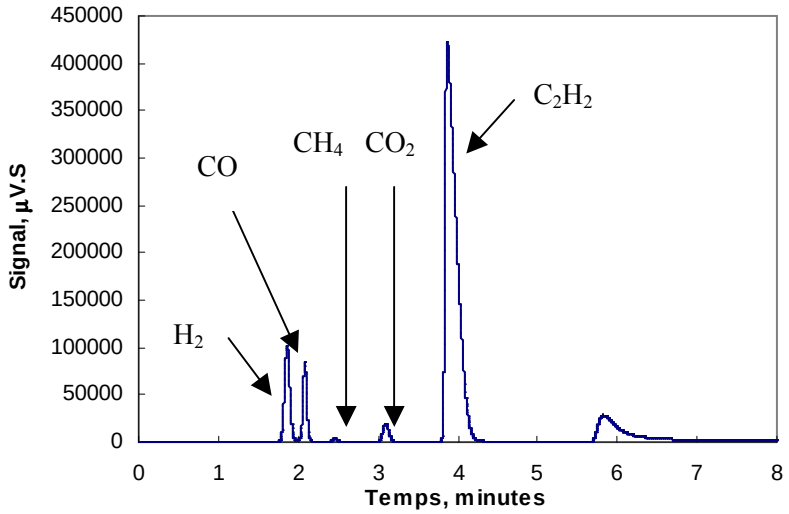


Figure III. 67 : Chromatogramme issu de l'essai avec la source électrotechnique avec une tension de sortie de 2500 V, une résistance de ballast de 9400 Ω, $Q_{arcal\ 21}$ = 140 Nl/h, Q_{C2H2} = 60 Nl/h et la tuyère C.

II.3.3. Analyse quantitative des gaz de sortie par CPG et bilan de matière

Pour déterminer les taux de conversion de l'acétylène, la méthode basée sur l'exploitation des données CPG associée à un bilan de matière sur le système est utilisée. Une modification a toutefois été apportée au niveau du bilan de matière ; la méthode d'analyse CPG employée n'assurant pas la séparation du CO et du N_2. De plus, la bouteille de gaz étalon employée étant un mélange de CO et de N_2, l'étalonnage du CO n'a pu être effectué. Aussi la valeur de la composition molaire finale en CO est déterminée en résolvant l'équation III.11 ($Q_{CO2\ entrée}$ et $Q_{O\ issu\ CO2\ en\ sortie}$ étant deux grandeurs connues).

$$Q_{O\ sortie} - Q_{O\ entrée} = 0 \text{ soit}$$

$$\left(Q_{O\ issu\ de\ CO\ en\ sortie} - Q_{O\ issu\ du\ CO2\ en\ sortie}\right) - Q_{CO2\ entrée} = 0 \qquad \textbf{Equation III. 11}$$

La figure III.68 présente l'évolution du taux de conversion global de l'acétylène en fonction du débit d'acétylène injecté. On observe une diminution du taux de conversion lorsque le débit d'hydrocarbure augmente. Le rôle limitant du volume réactionnel, mis en évidence lors de l'étude du craquage de l'éthylène, apparaît de nouveau. Le débit maximal d'acétylène pouvant être traité est d'environ 20 Nl/h puisque l'on constate que au delà de cette valeur le taux de conversion diminue. Cette hypothèse est confirmée par les résultats de la figure II.70 ; en effet, il apparaît que la quantité d'hydrogène produite est relativement constante quel que soit le débit d'hydrocarbure injecté. Enfin, la figure II.69 présente l'évolution du débit molaire de carbone solide produit d'après la CPG en fonction du débit

d'acétylène injecté et indique que la formation de carbone solide est maximale pour un débit de l'ordre de 40 Nl/h.

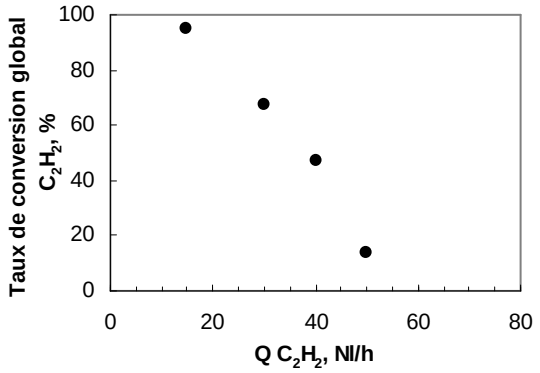


Figure III. 68 : Evolution du taux de conversion global de l'acétylène en fonction du débit d'acétylène injecté. Source électrotechnique avec une tension de sortie de 2500 V, une résistance de ballast de 2500 V, $Q_{arcal\ 21}$ = 140 Nl/h et la tuyère C.

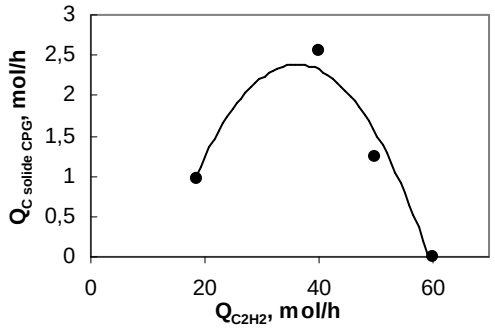


Figure III. 69 : Evolution du débit molaire en carbone solide formé d'après la CPG en fonction du débit d'acétylène injecté. Source électrotechnique avec une tension de sortie de 2500 V, une résistance de ballast de 2500 V, $Q_{arcal\ 21}$ = 140 Nl/h et la tuyère C.

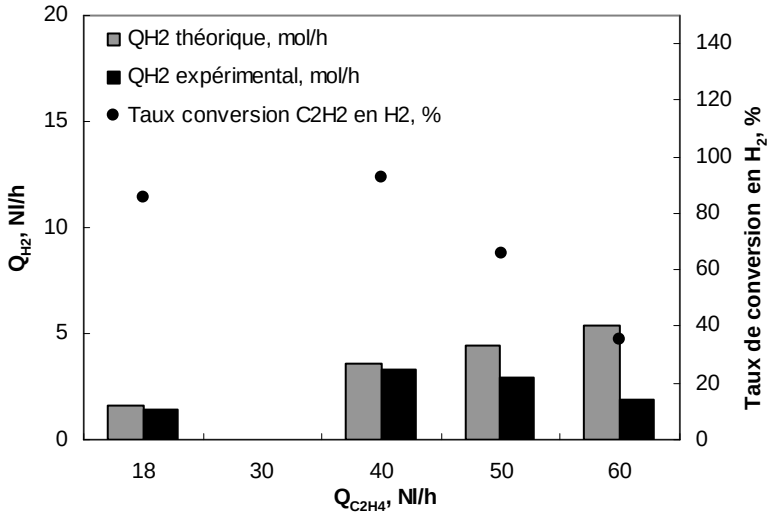


Figure III. 70 : Evolution du débit d'hydrogène et du taux de conversion de l'acétylène en hydrogène en fonction du débit d'acétylène injecté. Conditions opératoires : Source électrotechnique avec une tension de sortie de 2500 V, une résistance de ballast de 2500 V, $Q_{arcal\ 21}$ = 140 Nl/h et la tuyère C.

III. Caractérisation du procédé lors de l'injection d'hydrocarbure et de catalyseur

III.1. Description des conditions opératoires

Une étude paramétrique est réalisée afin de déterminer l'influence de certains paramètres opératoires sur le comportement du plasma et sur la nanotexture des produits synthétisés. Les gaz de sortie du procédé sont également analysés par chromatographie en phase gazeuse afin de déterminer les éléments chimiques résultant de la conversion de la solution catalytique par voie plasma. La figure III.71 présente un schéma de principe du banc expérimental lors des essais avec injection d'hydrocarbure et de catalyseur métallique.

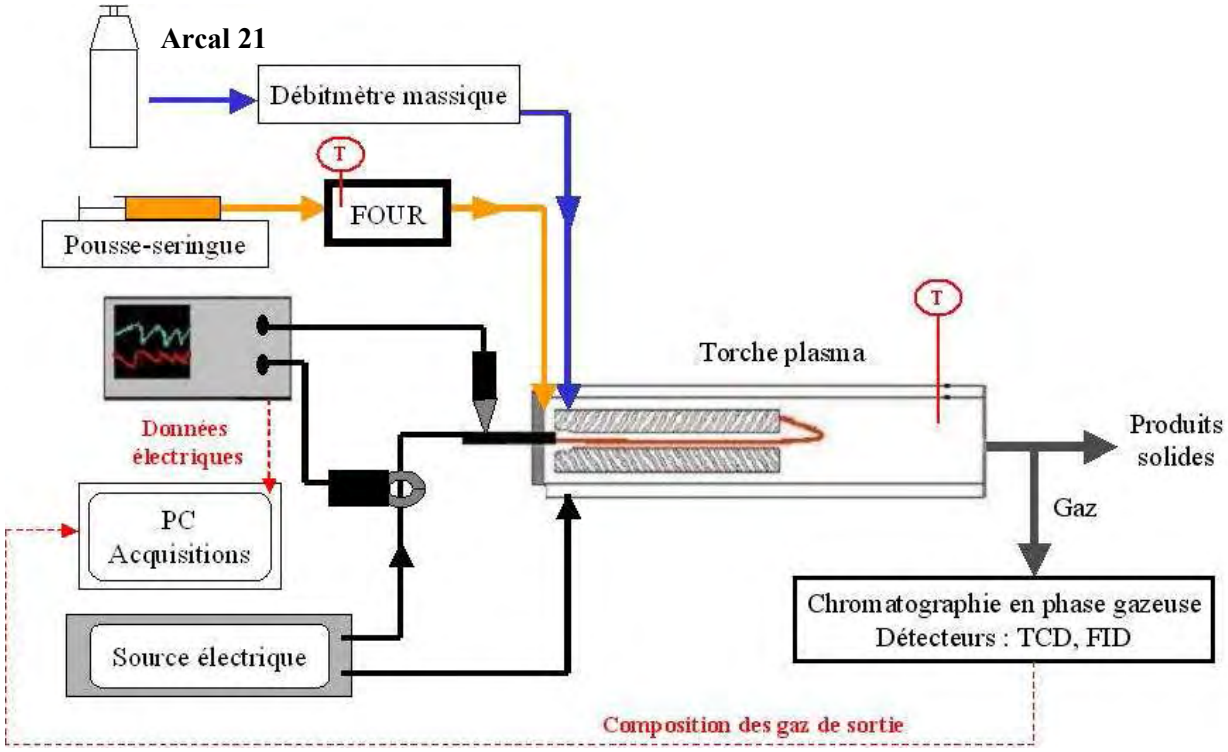


Figure III. 71 : Schéma de principe du banc lors des essais réalisés avec injection d'hydrocarbure et de catalyseur.

Les paramètres fixes de l'étude sont :

- la source électrique. Il s'agit de la source électrotechnique avec une tension de sortie égale à 2500 V.
- La solution catalytique. Elle est composée de ferrocène en solution dans l'isopropanol. La concentration en ferrocène est de $3{,}9.10^{-2}$ mol/l.
- Le gaz plasmagène est l'arcal 21 .

Les paramètres variables sont la valeur de la résistance de ballast de la source, la géométrie de la tuyère, le débit d'arcal 21, le débit d'injection de la solution catalytique et, enfin, la température du four (permettant de vaporiser la solution catalytique). Les valeurs des différents paramètres sont présentées dans le tableau III.4. La figure III.72 présente un schéma d'une tuyère testée permettant une injection radiale à la base de la tuyère.

Paramètres	Valeurs		
Résistance de ballast, Ω	4700	9400	
Géométrie de tuyère	Tuyère C	Tuyère D	Tuyère A
Qarcal 21 , Nl/h	130	187	
Qsolution catalytique, ml/h	64	128	200
Température du four, °C	200	450	

Tableau III. 4 : Description des paramètres variables étudiés avec leurs valeurs pour les essais avec injection d'hydrocarbure et de catalyseur.

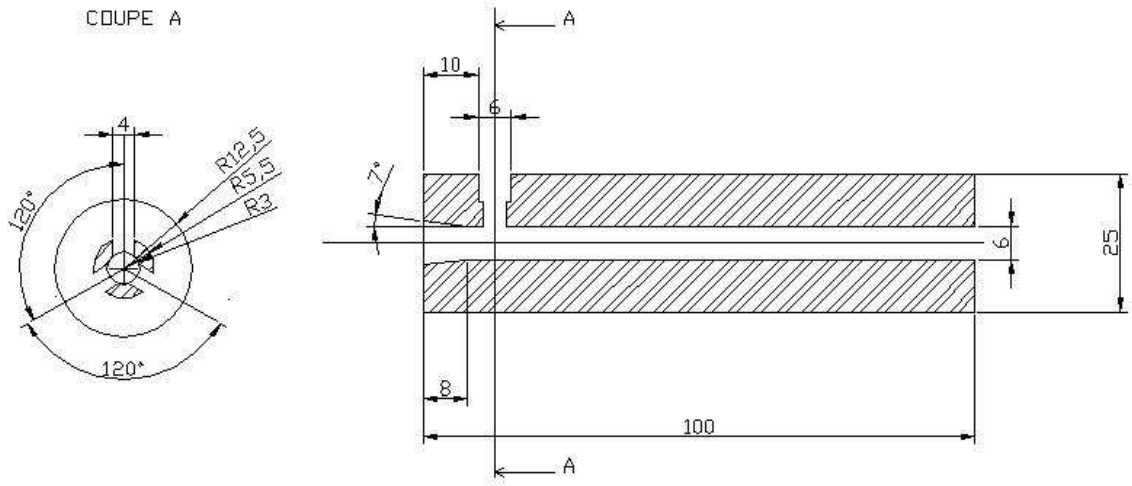


Figure III. 72 : Schémas de la tuyère cylindrique assurant l'injection de l'hydrocarbure et du catalyseur à la base. Tuyère D.

Les photographies de la figure III.73 présentent l'évolution de la couleur du plasma lors de l'injection de la solution catalytique. Initialement bleu lors de l'injection d'arcal 21 , le plasma se colore rapidement en rouge. Une coloration verte à la base de la zone d'extinction du plasma indique la présence de radicaux dans le milieu.

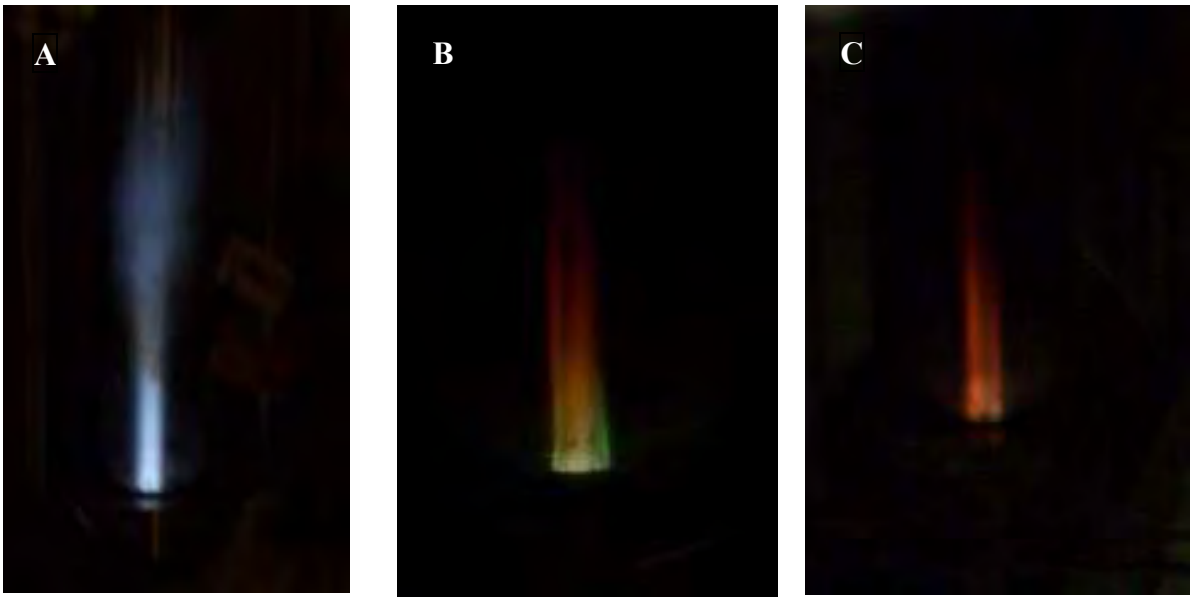


Figure III. 73 : Evolution de la couleur du plasma avant (photographie A) et après (photographies B et C) l'injection de la solution catalytique.

III.2. Influence des paramètres opératoires

Le tableau III.5 rassemble les différentes conditions opératoires des essais. Deux types de nanostructures carbonées sont formés : des nanofibres de carbone et des particules de métal encapsulées. Le lecteur peut se reporter au chapitre IV pour la caractérisation des produits.

Essai N°	Résistance de ballast, Ω	Tuyère	Température du four, °C	$Q_{arcal\ 21}$, NL/h	$Q_{solution\ catalytique}$, ml/h
1	9400	C	450	187	64
2	9400	D	450	187	64
3	9400	A	200	130	200
4	9400	C	200	130	64
5	4700	C	200	130	64
6	9400	C	200	130	128

Tableau III. 5 : Récapitulatif de quelques essais réalisés avec injection d'hydrocarbure et de catalyseur.

III.2.1. Température du four

La température du four apparaît comme le paramètre clef orientant la synthèse vers la formation d'un produit spécifique. Ainsi, seuls les essais réalisés avec une température du four de 450 °C conduisent à la formation de nanofibres de carbone. Les produits récupérés au niveau du filtre, des parois du tube en pyrex lors des essais 1 et 2 sont analysés par MEB et MET (chapitre IV) qui indiquent la présence de nanofibres de carbone. L'essai 4 ne conduisant pas à la formation de nanofibres, nous pouvons conclure que la température élevée du four est responsable de la décomposition de la solution catalytique. La synthèse des nanofibres s'effectue à l'intérieur du four où règne des conditions favorables à leurs croissance (présence d'un élément catalytique métallique (particule de fer), présence de vapeurs carbonées, température de réaction de l'ordre de 450 °C). Il semble que le courant de gaz circulant à travers le four et destiné à entraîner les vapeurs du précurseur catalytique dans le réacteur plasma assure le transport et le dépôt des nanofibres sur les parois du tube et dans le filtre.
Lors des essais 3 à 6, aucun dépôt n'a été recueilli à l'intérieur du four. Une température de 200 °C assure donc une vaporisation efficace de la solution catalytique (la température de vaporisation de l'isopropanol étant de 81 °C et le ferrocène se sublimant au dessus de 100 °C).

III.2.2. Position de l'injection de la solution catalytique

La tuyère D conduit à la plus forte instabilité de l'arc durant l'injection de la solution. Avec les autres tuyères, l'arc a également tendance à fluctuer : le régime est instable et oscille quelquefois entre le régime de « glidarc » et le régime continu.

III.2.3. Puissance injectée

Les essais 4 et 5 indiquent que pour une résistance de 9400 Ω, la puissance efficace de la décharge est de 180 W tandis qu'une résistance de 4700 Ω (essai 5) permet d'obtenir une puissance de décharge d'environ 270 W. La nanotexture des produits de synthétisés est similaire pour les essais 4 et 5.

III.2.4. Débit de la solution catalytique

Pour un débit de la solution catalytique de 128 Nl/h (essai 6), il apparaît le temps de séjour des vapeurs catalytiques dans la zone plasma est trop court pour assurer leur conversion ; en effet, lors de l'ouverture du filtre, la solution catalytique est récupérée.

III.3. Analyse qualitative des gaz de sortie du procédé par CPG

Les gaz de sortie du procédé sont analysés par CPG avec la méthode d'analyse T110_Porapak. L'analyse de la figure III.74, présentant le chromatogramme réalisé après deux minutes d'injection de la solution catalytique dans le réacteur plasma, indique que l'isopropanol conduit à la formation d'hydrogène, de méthane, d'acétylène et d'éthylène. Un autre composé chimique est également formé et apparaît sur le chromatogramme avec un temps de rétention proche de 5 minutes. Toutefois, il n'a pu être identifié ; en effet, aucun des composés chimiques présents dans nos gaz d'étalonnage ne possède un tel temps de rétention.

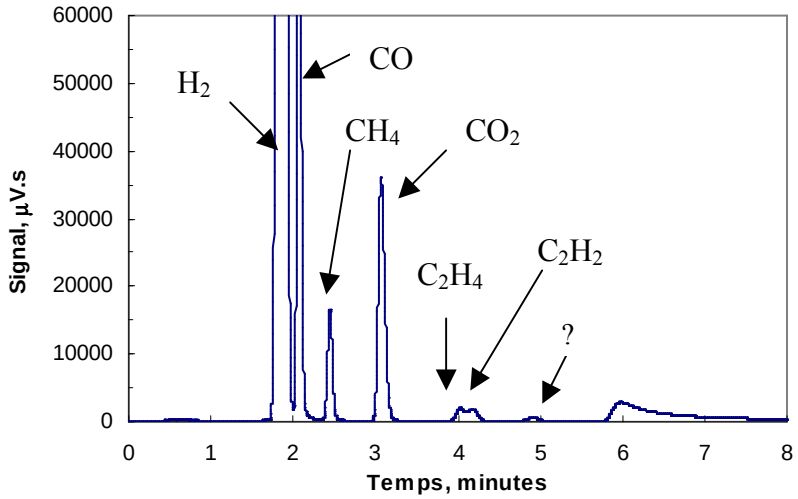


Figure III. 74 : Chromatogramme obtenu après 2 minutes d'injection de la solution catalytique dans le réacteur plasma. Conditions opératoires : source électrotechnique avec une tension de sortie de 2500 V, une résistance de ballast de 9400 Ω, $Q_{arcal\ 21}$ = 187Nl/h, $Q_{solution\ catalytique}$ = 64 ml/h et la tuyère C.

L'étude du chromatogramme de la figure III.75 indique qu'au cours de l'injection de la solution catalytique, le dioxyde de carbone présent dans l'arcal 21 est consommé (diminution de l'aire du pic correspondant au CO_2) au profit de la formation de monoxyde de carbone et de vapeurs d'eau. Le chromatogramme de la figure III.76 met en évidence la formation en quantité croissante de vapeurs d'eau lors de l'injection de la solution catalytique; en effet, l'aire du pic situé à environ 6 minutes augmente et atteint sa valeur maximale au bout de 42 minutes d'injection. De même, les quantités de méthane et d'éthylène formées augmentent. Ainsi, si les premières minutes d'injection tendent à former une quantité équivalente d'éthylène et d'acétylène (les aires des pics et les facteurs relatifs des deux composés étant similaires), il apparaît nettement qu'à partir de 10 minutes d'injection, l'éthylène se forme de façon majoritaire par rapport à l'acétylène (figure III.76).

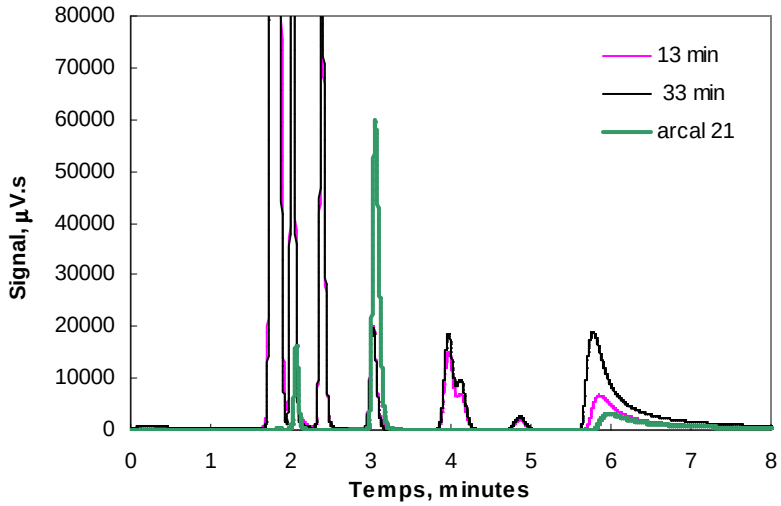


Figure III. 75 : Superposition de chromatogrammes obtenus lors de l'injection de la solution catalytique. Conditions opératoires : source électrotechnique avec une tension de sortie de 2500 V, une résistance de ballast de 9400 Ω, $Q_{arcal\ 21}$ = 187 Nl/h, $Q_{solution\ catalytique}$ = 64 ml/h et la tuyère C.

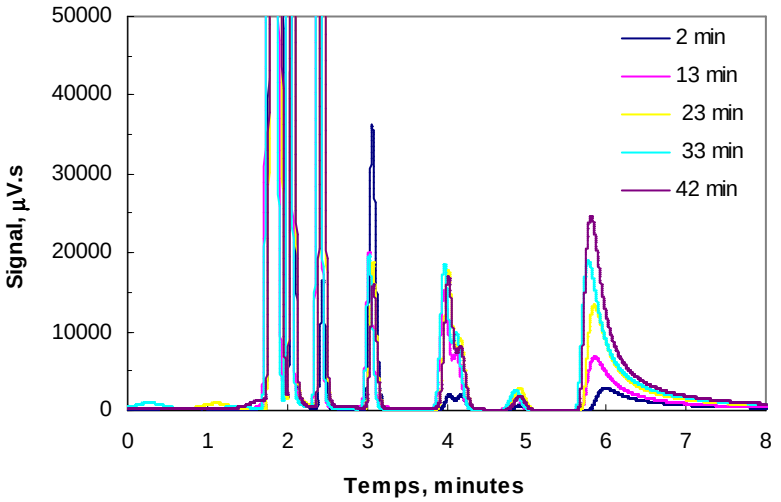


Figure III. 76 : Superposition des chromatogrammes obtenus lors de l'injection de la solution catalytique. Conditions opératoires : source électrotechnique avec une tension de sortie de 2500 V, une résistance de ballast de 9400 Ω, $Q_{arcal\ 21}$ = 187 Nl/h, $Q_{solution\ catalytique}$ = 64 ml/h et la tuyère C.

IV. Conclusion

La caractérisation électrique de la torche plasma à blanc met en évidence l'existence de trois régimes de fonctionnement distincts : le **régime filamentaire**, lié à l'incapacité de la source à réguler le courant dans la décharge pour des faibles courants et des hautes tensions, le **régime « glidarc »**, gouverné par la caractéristique de la source électrique et les effets thermiques et hydrodynamique et le **régime continu** .

L'étude de deux sources électriques, une source électronique « hacheur-dévolteur » et une source électrotechnique, a permis de mettre en évidence le couplage existant entre le plasma et la source électrique, puisque pour une tuyère et un courant de consigne fixés, le plasma évolue dans des régimes de fonctionnement différents. Ainsi, il est apparu que la **source électrotechnique est plus adaptée à notre dispositif de décharge**. En effet, lorsque notre système est alimenté par la source électronique, le régime de fonctionnement est instable. Ceci démontre que la source n'est pas totalement adaptée à notre dispositif de décharge. Il faut rappeler que la conception de cette source s'est appuyée sur l'alimentation de décharge non thermique à l'air pour une configuration d'électrode de type pointe-pointe. Par conséquent, une utilisation optimale de cette source implique la réalisation de quelques réglages afin de tenir compte des caractéristiques de notre dispositif de décharge.

Les essais réalisés pour différents gaz plasmagènes nous ont conduit à choisir l'**arcal 21** ; en effet, ce gaz permet l'obtention de décharges particulièrement stables et homogènes. L'analyse par chromatographie en phase gazeuse, CPG, de la conversion par plasma de l'arcal 21 met en évidence qu'environ 15 % du **CO_2 est converti en O_2 et CO** quel que soit le débit de gaz plasmagène.

La caractérisation du procédé lors de l'injection d'hydrocarbure met en évidence **le rôle de l'arc en tant que volume réactionnel du procédé**.

Enfin, la caractérisation du procédé lors de l'injection de ferrocène en solution dans l'isopropanol, par une analyse par chromatographie en phase gazeuse révèle la conversion des réactifs en hydrogène, méthane, éthylène et acétylène.

V. Références

[1] Segui Y. , Diélectriques, courants de conduction, Techniques de l'ingénieur, p. D2301-5.

[2] Richard F. , Cormier J. M. , Pellerin S. , Chapelle J. , Physical study of a gliding arc discharge, Journal of Applied Physics, 1996, 79 (5), 2245-2250.

[3] Salanne J. P. , Contrôle du point de fonctionnement des décharges électriques par l'intermédiaire de leur alimentation, thèse de doctorat , spécialité : Génie électrique, 2005, Institut national polytechnique de toulouse.

[4] Badie J. M. ; Bresson J. ; Daïf A. ; Granier B. ; Détermination acoustique de la transition à l'écoulement laminaire du gaz plasmagène d'une torche à plasma, Journal de Physique III, 1996, 6, 1423-1433.

[5] Fridman A. A. , Petrousov A. , Chapelle J. , Cormier J. –M. , Czenichowski A. , Lesueur H. , Stevefelt J. , Modèle physique de l'arc glissant, Journal de Physique III, 1994, 4, 1449 – 1465.

Sommaire du chapitre IV

I. PRINCIPALES TECHNIQUES D'INVESTIGATIONS 191

I.1. Microscopie Electronique à Balayage, MEB 191

I.2. Diffraction des rayons X 191

I.3. Microscopie Electronique à Transmission, MET 192

I.2.1. Principe 193

I.2.2. Application aux matériaux polyaromatiques 193

I.2.2.1. Réseau réciproque d'un carbone turbostratique 193

I.2.2.2. Diffraction électronique 195

I.2.2.3. Modes d'imagerie 198

II. TEXTURES A TENDANCE CONCENTRIQUE 200

II.1. Noirs de carbone « classiques » 200

II.2. Noirs de carbone de type noirs d'acétylène 205

II.3. Coques de carbone remplies de métal 211

III. TEXTURES DE TYPE « PAPIERS FROISSES » ET « MICROPOREUX » 214

III.1. Textures de type « Papiers froissés » 214

III.1.1. « Papiers froissés » de haute nanotexture 214

III.1.2. « Papiers froissés » de faible nanotexture 218

III.2. Textures de type « microporeuses » 224

III.3. Textures hétérogènes de type « papiers froissés » et « microporeux » 227

IV. TEXTURES FIBREUSES 229

IV.1. Nanotubes de carbone 229

IV.2. Nanofibres de carbone 235

V. AUTRES NANOTEXTURES CARBONEES OBTENUES 238

V.1. Tiges carbonées 238

V.1.1. MEB 239

V.1.2. Diffraction de rayons X 240

V.2. Dépôts carbonés 241

VI. ANALYSES BET 244

VII. CORRELATION ENTRE LES CONDITIONS OPERATOIRES ET LES PROPRIETES TEXTURALES DES PRODUITS SYNTHETISES 246

VII.1. Influence de la nature du gaz plasmagène 246

VII.2. Influence du débit du gaz plasmagène 250

VII.2.1. Injection d'hydrocarbure à la base de la tuyère 250

VII.2.2. Injection d'hydrocarbure à la base de la torche plasma 252

VII.3. Influence de la position d'injection de l'hydrocarbure 254

VIII. CONCLUSION 255

IX. REFERENCES 258

Le premier objectif de ce chapitre est de présenter la caractérisation détaillée de chaque produit synthétisé à partir des différentes techniques employées : la microscopie à balayage (MEB), la diffraction de rayons, la microscopie à transmission (MET) en modes imagerie et diffraction et les mesures de surface spécifique par BET. Dans un second temps, les corrélations existantes entre les différentes conditions opératoires et les caractéristiques texturales et nanotexturales des produits synthétisés sont présentées.

I. Principales techniques d'investigations

I.1. Microscopie Electronique à Balayage, MEB

L'analyse MEB est la première analyse structurale réalisée sur nos échantillons. Elle fournit une image de la surface des objets et des **informations qualitatives** sur l'homogénéité de l'échantillon.
Les images MEB présentées dans ce chapitre ont été réalisées au CRHEA, Centre de Recherche sur l'Hétéro-Epitaxie et ses Applications à Sophia-Antipolis avec l'aide de Luan Nguyen. Le microscope utilisé est un JSM 7000F. En vue de leur observation au MEB, les échantillons sont déposés sur un ruban double face de carbone sans aucune opération préalable de métallisation.

I.2. Diffraction des rayons X

Les analyses de diffraction des rayons X ont entièrement été réalisées par Robert Almairac, au LCVN (Laboratoire des Colloïdes, Verres et Nanomatériaux) de Montpellier. L'appareil utilisé, un CPS120 de INEL, comporte une source de RX au Cu dont la raie K_α (1.542 Å) est sélectionnée par un monochromateur au Ge. L'intensité diffractée par l'échantillon est collectée à chaque instant par un détecteur courbe couvrant une gamme de 2° à 120° en angle 2θ.

La diffraction des rayons X est basée sur la réflexion d'un faisceau incident de photons X par les plans réticulaires d'un échantillon. Elle permet d'identifier les structures cristallines présentes à partir de la loi de Bragg, $2.d_{hkl}.\sin\theta = n.\lambda$, où d_{hkl} est la distance entre les plans, θ l'angle de réflexion, n un nombre entier, λ la longueur d'onde incidente. La largeur des pics permet d'évaluer la taille des domaines cohérents ; en effet, la largeur des pics de diffraction est inversement proportionnel à la longueur du domaine de cohérence.
La figure IV.1 présente les profils de diagramme de diffraction X pour un solide polyaromatique turbostratique et pour le graphite. Sous l'effet d'un traitement thermique, un carbone turbostratique

peut progressivement se transformer en graphite. Dans ce cas, l'acquisition de l'ordre tripériodique se traduit par la modulation des bandes hk asymétriques en raies hkl à profil gaussien, témoins de l'ordre graphitique. Les bandes hk, 11 et 10, se modulent respectivement en deux réflexions à profil d'intensité symétrique (la bande 10 en raies 100 et 101 et la bande 11 en raies 110 et 112).

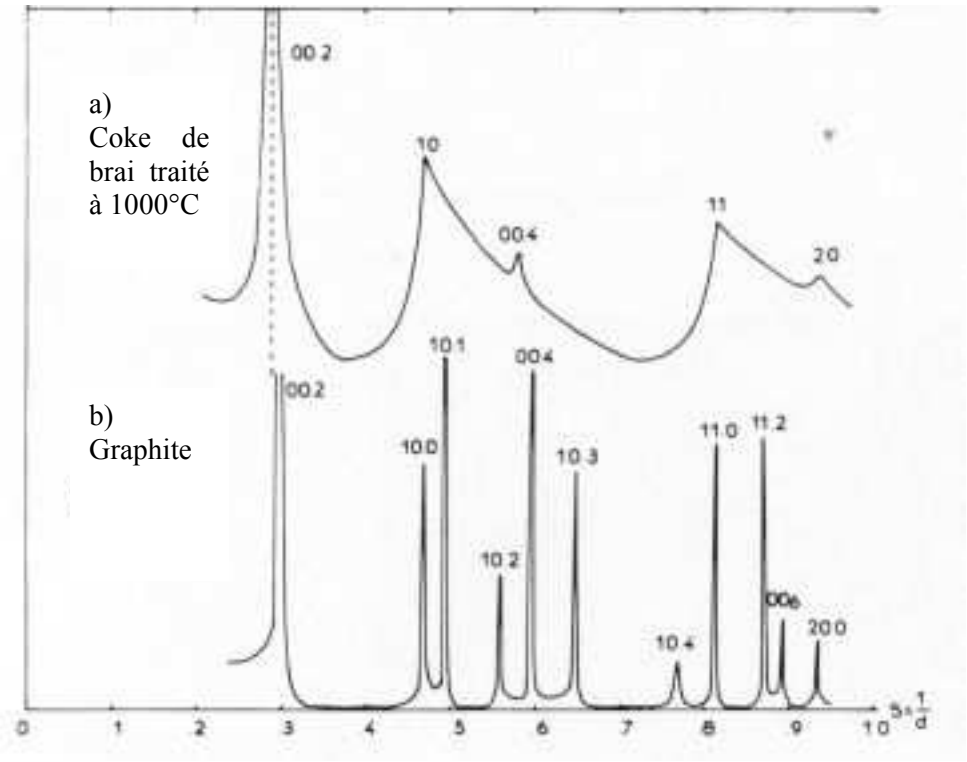


Figure IV. 1 : Diagramme de diffraction des rayons X : a) d'un solide polyaromatique turbostratique, b) du graphite [1].

I.3. Microscopie Electronique à Transmission, MET

L'étude MET a entièrement été réalisée au CEMES-CNRS de Toulouse, Centre d'Elaboration des Matériaux et d'Etudes Structurales, au sein du groupe Nanomatériaux avec l'aide de Marc Monthioux, Directeur de recherche.

Le microscope utilisé est un Philips CM12 ST (120 kV). Avant leur observation au MET, les échantillons sont préparés de la façon suivante. Une suspension de nanoparticules dans l'alcool est préparée par traitement aux ultrasons. Une grille de type « holey carbon » (film de carbone troué, déposé sur une grille en cuivre) est imprégnée de cette suspension, puis séchée par simple évaporation de l'alcool.

Cet outil s'est révélé particulièrement utile pour la caractérisation de nos produits ; en effet, il permet d'obtenir une image agrandie soit des **informations sur la morphologie,** des informations sur la disposition interne des graphènes soient **des informations texturales**, ainsi que des informations sur l'organisation atomique soient des **informations nanotexturales et structurales** de l'objet étudié.
L'objectif de cette partie est d'expliquer le principe de la MET appliquée au domaine particulier des matériaux carbonés. Destinée essentiellement aux néophytes, cette synthèse bibliographique, réalisée à partir des références [1] et [2], fournit les informations nécessaires à la bonne compréhension des résultats décrits dans la suite du manuscrit et concernant l'ensemble des nanostructures carbonées synthétisées.

I.2.1. Principe

En mode « imagerie », la formation de l'image agrandie de l'objet est assurée par la diffusion élastique des électrons, c'est-à-dire que l'électron est transmis sans modification de la quantité de mouvement et de l'énergie cinétique. De façon pratique, l'image résulte de la sélection, à l'aide de diaphragmes, de certains faisceaux, faisceau direct (transmis sans déviation) et faisceaux diffractés (ou diffusés), et de la possibilité de les faire interférer entre eux. Dans le microscope, ces fonctions sont réalisées par la lentille électromagnétique objectif. Mathématiquement, cela correspond, pour le mode diffraction, à une transformée de Fourier et pour le mode image à la transformée de Fourier inverse de celle-ci.
Les jeux de diaphragmes permettent de sélectionner des faisceaux et conduisent à différents modes de travail. **Dans le cadre des travaux réalisés, les modes utilisés sont :**

- pour l'imagerie, il s'agit des modes du **fond clair** et des **franges de réseau (FR). Les franges de Bragg** sont également exploitées,
- le mode de **diffraction électronique**. Pour des objets périodiques, la diffraction se produit de façon sélective pour des angles θ particuliers et suit la loi de Bragg :

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

où λ est la longueur d'onde du rayonnement incident et d_{hkl} la distance réticulaire de la famille de plans *hkl* de l'objet périodique et θ l'angle de Bragg (angle entre le faisceau incident et diffracté).

I.2.2. Application aux matériaux polyaromatiques

I.2.2.1. Réseau réciproque d'un carbone turbostratique

Les structures turbostratique et graphite sont constituées d'éléments communs : les feuillets polyaromatiques (graphènes), empilés avec ordre pour le graphite (ABAB) et en rotation aléatoire pour le turbostratique. Ainsi, leur figure réciproque peut se déduire à partir de l'image réciproque du

graphène et de la combinaison de plusieurs de celle-ci. Pour un graphène d'extension L_a, la figure réciproque comporte deux systèmes de six lignes réciproques **10** et **11** (pour respecter la symétrie hexagonale de la couche aromatique) dont le **diamètre est proportionnel à $1/L_a$** et est égal à la largeur à mi-hauteur de leur profil d'intensité transversal gaussien. La longueur des lignes réciproques correspond à leur profil d'intensité longitudinal gaussien dont la largeur à mi-hauteur est inversement proportionnelle à l'épaisseur du graphène (figure IV.2.A).

Pour deux graphènes empilés en désordre turbostratique et tournés d'un angle α (formant une Unité Structurale de Base, USB, si leur extension L_a est de l'ordre du nanomètre), l'image réciproque est constituée de deux fois deux systèmes de six lignes réciproques (10 et 11), chacun des deux systèmes étant désorienté du même angle α (figure IV.2.B). Du fait de la périodicité de l'empilement, apparaissent les réflexions 00l sur l'axe $\vec{z}$ (soit $\overrightarrow{c*}$ dans l'espace réciproque), les réflexions d'ordre élevé (004, 006, ...) apparaissent d'autant plus intensément que le nombre de graphènes empilés est grand.

Enfin, pour un bloc constitué d'un grand nombre d'USBs mais toutes orientées dans le même sens, la juxtaposition de tous les systèmes de lignes réciproques correspondants finit par donner une image réciproque faite de deux cylindres réciproques 10 et 11 concentriques, l'axe des cylindres portant les réflexions 00l.

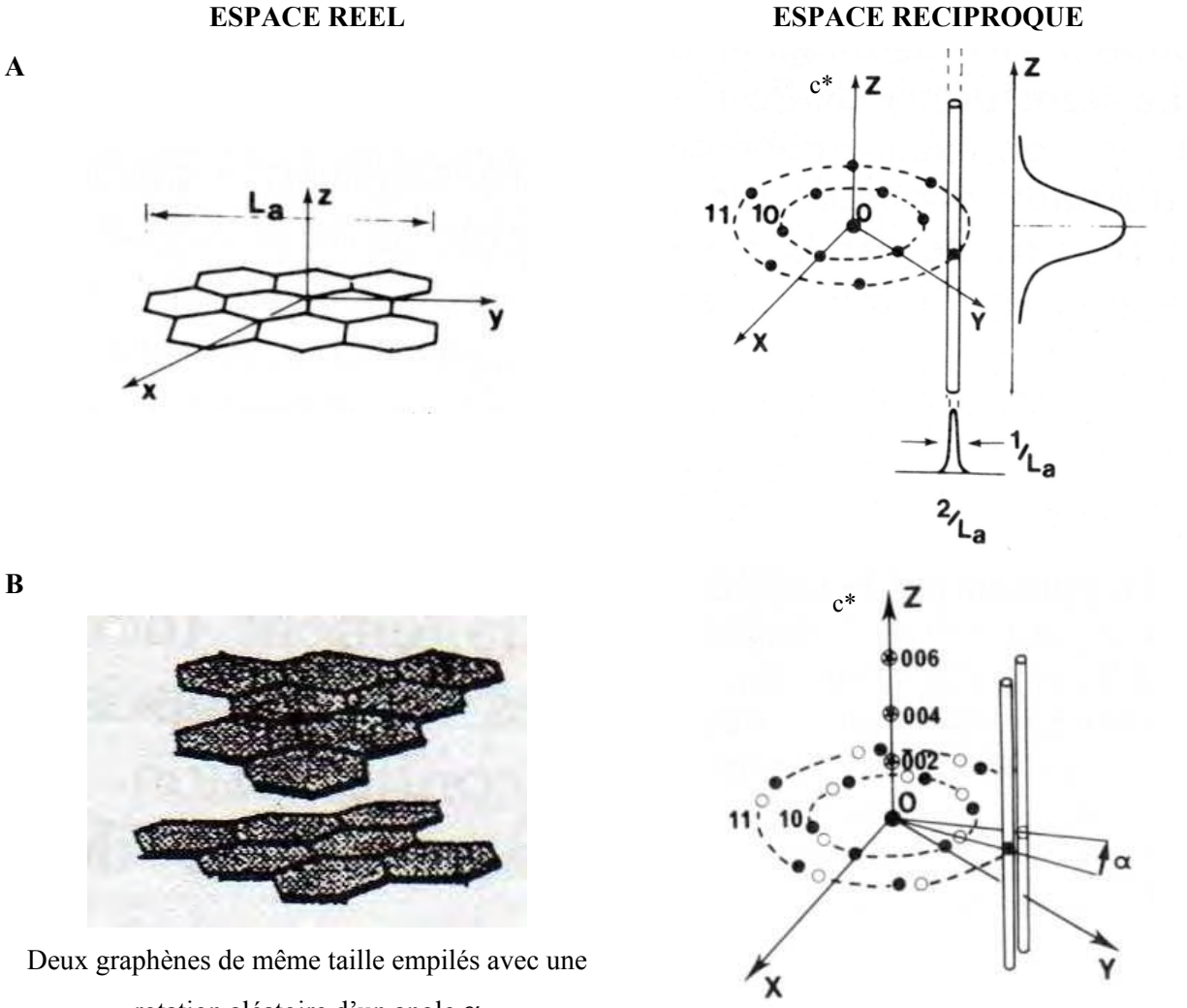


Figure IV. 2 : Relation entre les images, dans l'espace réel et dans l'espace réciproque, a) d'un graphène, b) de deux graphènes superposés avec une désorientation aléatoire (ordre turbostratique) [1].

I.2.2.2. Diffraction électronique

Le diagramme de diffraction électronique, enregistré sur un film plan, résulte de l'intersection du plan du film, qui passe par l'origine 000 de l'espace réciproque, et des images réciproques de l'onde (appelée sphère d'Ewald de rayon 1/λ) et de l'objet. Ceci correspond à la traduction, dans l'espace réciproque, de l'interaction onde-matière dans l'espace réel.

La figure IV.3 présente la relation entre les espaces réels et réciproques dans le cas d'un ensemble de cristaux bidimensionnels anisotropes de graphènes empilés en ordre turbostratique. Ce cas d'étude correspond à une texture simple puisqu'elle est exclusivement anisotrope.

Dans le cas où le rayonnement électronique incident tombe perpendiculairement au plan P1 (parallèlement aux graphènes), le diagramme de diffraction obtenu correspond à l'intersection

longitudinale des cylindres réciproques par le plan P1*. Le diagramme consiste, en plus de l'origine, en deux paires de lignes parallèles 10 et 11 correspondant à la trace des parois des cylindres (figure IV.4.A), dont l'intensité est maximale au centre puis décroît rapidement de part et d'autre dans le sens de la longueur suivant la courbe de Gauss.

De même, si l'onde incidente tombe perpendiculairement au plan P2 (perpendiculairement aux graphènes), le diagramme de diffraction obtenu correspond à l'intersection transversale des cylindres réciproques par le plan P2*. Le diagramme consiste, en plus de l'origine, en deux cercles concentriques 10 et 11 (figure IV.4.B), de profil d'intensité gaussien donc symétrique.

Enfin, si le rayonnement incident tombe perpendiculairement à un plan oblique quelconque P3, le diagramme de diffraction correspond à un intermédiaire des deux cas précédents, c'est-à-dire l'intersection des cylindres réciproques P3*, soit deux ellipsoïdes concentriques 10 et 11 (figure IV.4.C), dont les profils d'intensité sont symétriques selon leur petit axe et asymétriques selon leur grand axe.

ESPACE REEL **ESPACE RECIPROQUE**

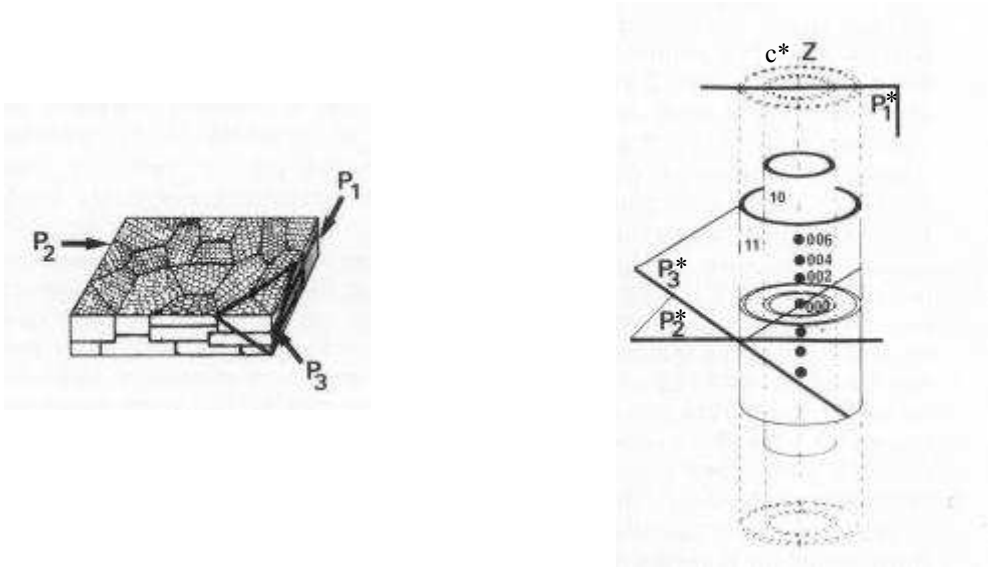


Figure IV. 3 : Relation entre les images, dans l'espace réel et dans l'espace réciproque d'un ensemble « polycristallin » (cristaux bidimensionnels) anisotrope de graphènes empilés en ordre turbostratique [1].

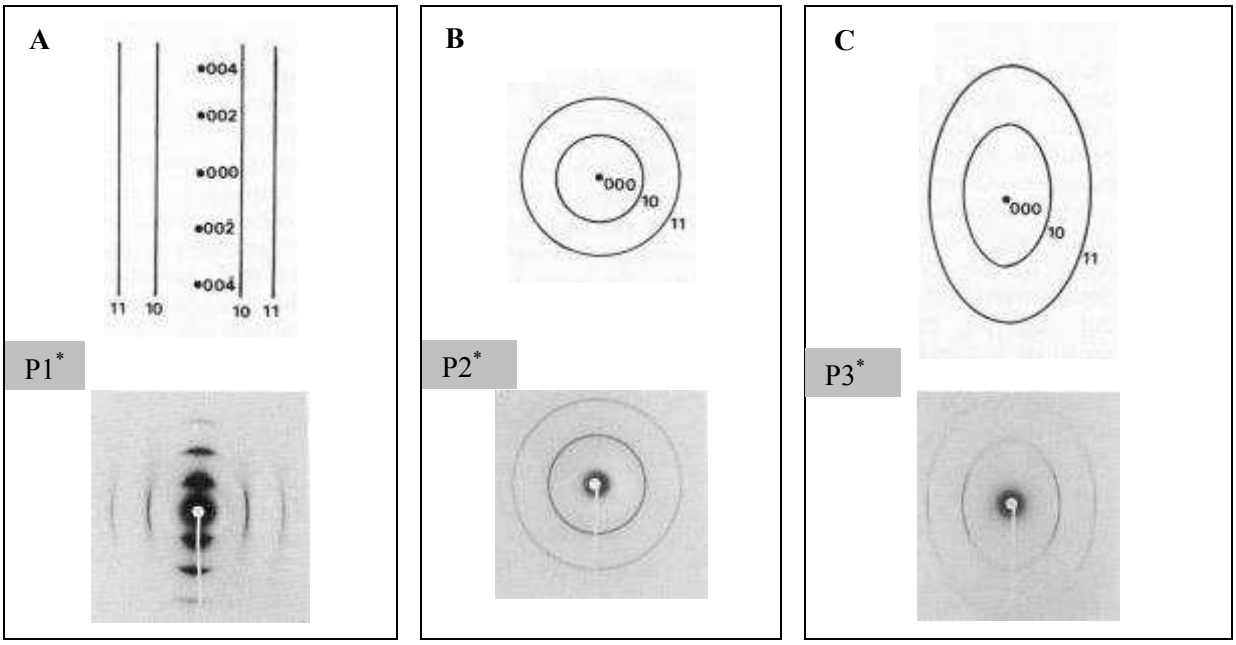


Figure IV. 4 : En haut, schémas des diagrammes de diffraction correspondant aux différentes sections de l'ensemble polycristallin anisotrope de la figure IV.2 pour les plans : a) P1*, b) P2* et c) P3*. En bas, exemples de diagrammes réels correspondants [1].

Pour des objets à texture plus complexe, par exemple à orientation fibreuse, le diagramme de diffraction se complique. En effet, en raison de leur mode de croissance, les nanotubes et les fibres catalytiques par exemple, sont toujours très anisotropes parallèlement à leur axe d'allongement, et de symétrie de révolution par rapport à cet axe. Les diagrammes de diffraction électroniques résultant correspondent à la combinaison des cas A, B et C de la figure IV.4. Par ailleurs, les solides turbostratiques à texture isotrope, dans laquelle les empilements de graphène possèdent une orientation réelle (suies) ou statistiquement aléatoire (noirs), présentent des diagrammes de diffraction électroniques apparemment plus simple constitués d'anneaux concentriques comme pour un diagramme de poudre classique. Cependant, contrairement à ces derniers, tous les profils d'intensité de ces anneaux ne sont pas gaussiens, et en particulier, les anneaux 10 et 11 présentant le profil de bande asymétrique mentionné en figure IV.1.

On retiendra que l'examen attentif des diagrammes de diffraction électronique de nos solides polyaromatiques permet essentiellement de révéler [2] :

- l'état structural qualitatif : amorphe ou turbostratique,
- l'état textural qualitatif, par la caractérisation de la microtexture dans une certaine mesure : anisotropie, orientation fibreuse, symétrie cylindrique, sphérique…

Il est important de rappeler qu'un diagramme ponctué (au lieu d'être constitué d'anneaux continus) n'est pas à attribuer à un état de graphitisation avancé. Cet aspect est à relier à un domaine cohérent de grande taille.

Enfin, il est intéressant de rappeler **l'intérêt de la diffraction électronique par rapport à la diffraction de rayons X,** technique également employée pour la caractérisation des produits synthétisés. Tout d'abord, **la diffraction électronique peut être réalisée sur des volumes plus faibles de matière** (jusqu'à 10^9 fois) tout en permettant leur visualisation. L'explication vient de la nature de l'interaction onde –matière ; en effet, elle concerne non seulement le cortège électronique, comme pour les Rayons X, mais également le noyau atomique. Les intensités diffractées sont environ 10^8 fois plus importantes, ce qui compense largement le fait que les diffractions sont réalisées sur des volumes très petits.

Enfin, en présence d'échantillons hétérogènes, l'analyse MET permet, par simple visualisation, de localiser les différentes zones texturales et de sélectionner une zone particulière à l'aide de diaphragmes à sélection d'aire. Ainsi, il est possible d'obtenir un **diagramme de diffraction local** pour chaque type de nanostructures rencontrées dans un même échantillon, tandis qu'une analyse par diffraction des rayons X ne fournit qu'une structure moyennée sur l'ensemble du volume macroscopique étudié.

I.2.2.3. Modes d'imagerie

Outre **le mode fond clair**, **le mode franges de réseau** a été utilisé. En pratique, ce mode peut être simplement compris comme étant une imagerie à très forts grandissements permettant de résoudre les plans aromatiques. En réalité, pour les carbones polyaromatiques, les franges de réseau résultent de l'interférence des faisceaux diffractés, en l'occurrence 002, produits par la famille de plan réticulaire que l'on veut visualiser (00.1) et le faisceau transmis sans déviation. Cette interférence donne au niveau de l'image un système de franges périodiques dont l'orientation et la période reproduisent celles des plans (hk1) désirés de l'objet. Pour les carbones polyaromatiques, l'imagerie des franges 002 permet, outre la visualisation d'aspects texturaux (porosité, anisotropie locale), d'obtenir certaines valeurs de paramètres nanotexturaux liées aux dimensions des domaines diffractants tels que :

- N : le nombre de feuillets aromatiques/graphènes empilés,
- L_1 : l'extension latérales des graphènes parfaits (L_a vrai),
- L_2 : l'extension latérale des graphènes distordus continus (figure IV.5)

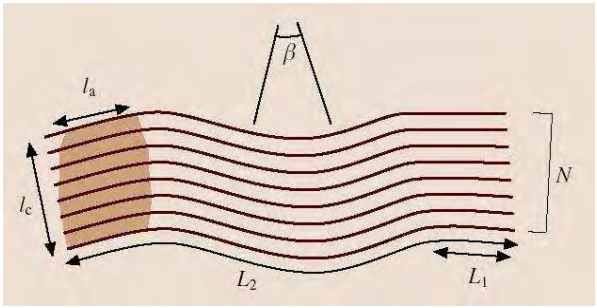


Figure IV. 5 : Paramètres employés en mode franges de réseau (MET-HR) pour quantifier la nanotexture : L_1 est la longueur moyenne de graphènes parfaits (sans distorsion) d'un domaine cohérent ; N est le nombre de graphènes empilés dans un domaine cohérent (sans distorsion) ; L_2 est la longueur moyenne des graphènes distordus continus dans les graphènes empilés ; β est l'angle de distorsion moyen. L_1 et N sont plus ou moins reliés à L_a et L_c obtenus en diffraction des rayons X [3].

La présence ou l'absence de **franges de Bragg** est également exploitée. Les franges de Bragg sont des franges sombres non périodiques orientées perpendiculairement aux plans 00l et qui sont le lieu d'une diffraction intense du faisceau incident pour des graphènes localement orientés parfaitement sous l'angle de Bragg en alternance avec des graphènes plus ou moins bien orientés selon cet angle. Pour des empilements parfaitement sous l'angle de Bragg, l'intensité diffractée due aux réflexions d'ordre supérieurs 004, 006 ...(qui sont d'autant plus présentes que le nombre de graphène dans l'empilement est grand) peut être arrêtée (notamment par l'utilisation d'un diaphragme objectif), ce qui se traduit dans l'image par un défaut d'intensité à cet endroit.

II. Textures à tendance concentrique

II.1. Noirs de carbone « classiques »

Le cliché MEB de la figure IV.6 met en évidence l'homogénéité du produit synthétisé. Il est composé de petites particules sphériques agrégées dont la taille moyenne peut être estimée à environ 50 nm. Les agrégats sont en général très peu ramifiés et linéaires.

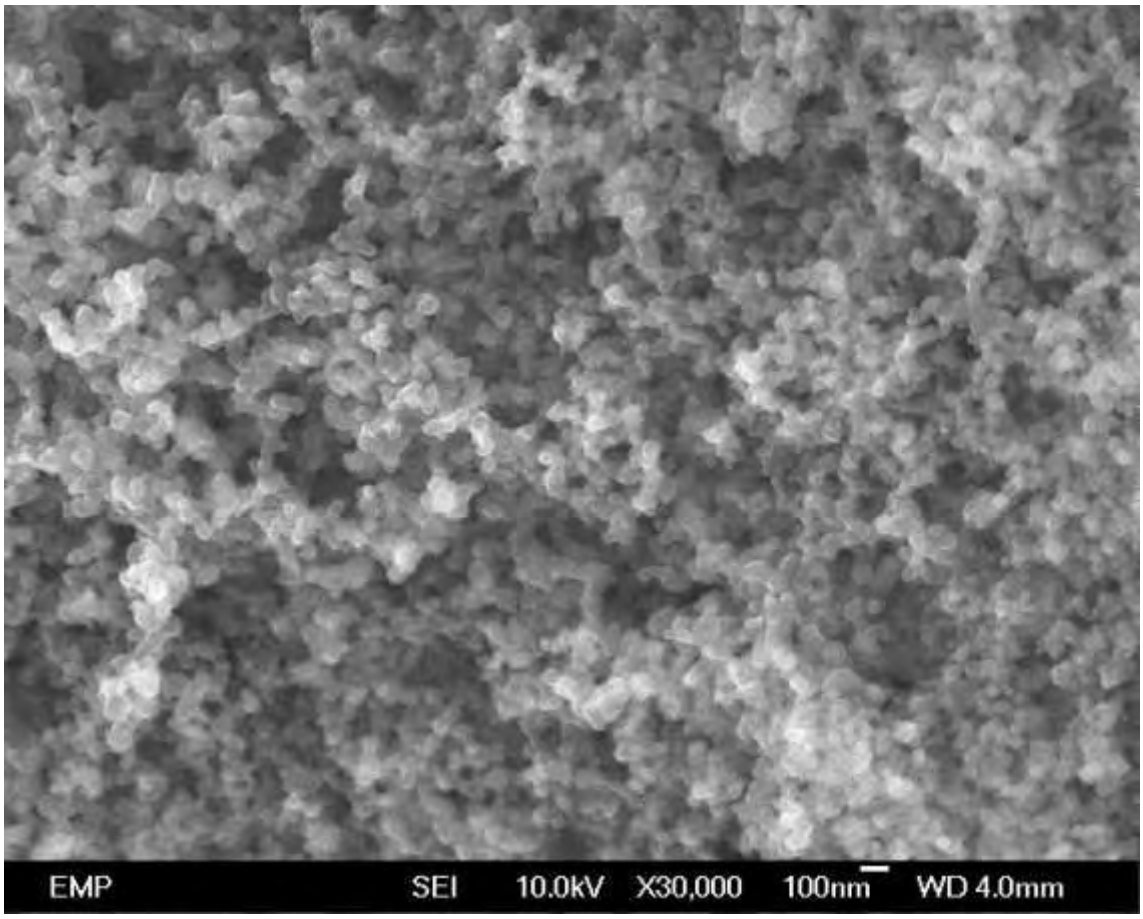


Figure IV. 6 : Cliché MEB, échantillon de noirs de carbone synthétisés.

L'interprétation du cliché de diffraction électronique (figure IV.7.A) et de l'image MET (figure IV.7.B), indique que la structure du carbone est de type turbostratique. En effet, en plus de la réflexion 002, caractéristique de la présence d'empilements de graphènes, les réflexions 10 et 11 apparaissent, traduisant la bidimensionnalité de la structure. Les anneaux relatifs aux réflexions 002, 10 et 11 sont diffus et révèlent ainsi des domaines cohérents de faibles dimensions dans les directions concernées.

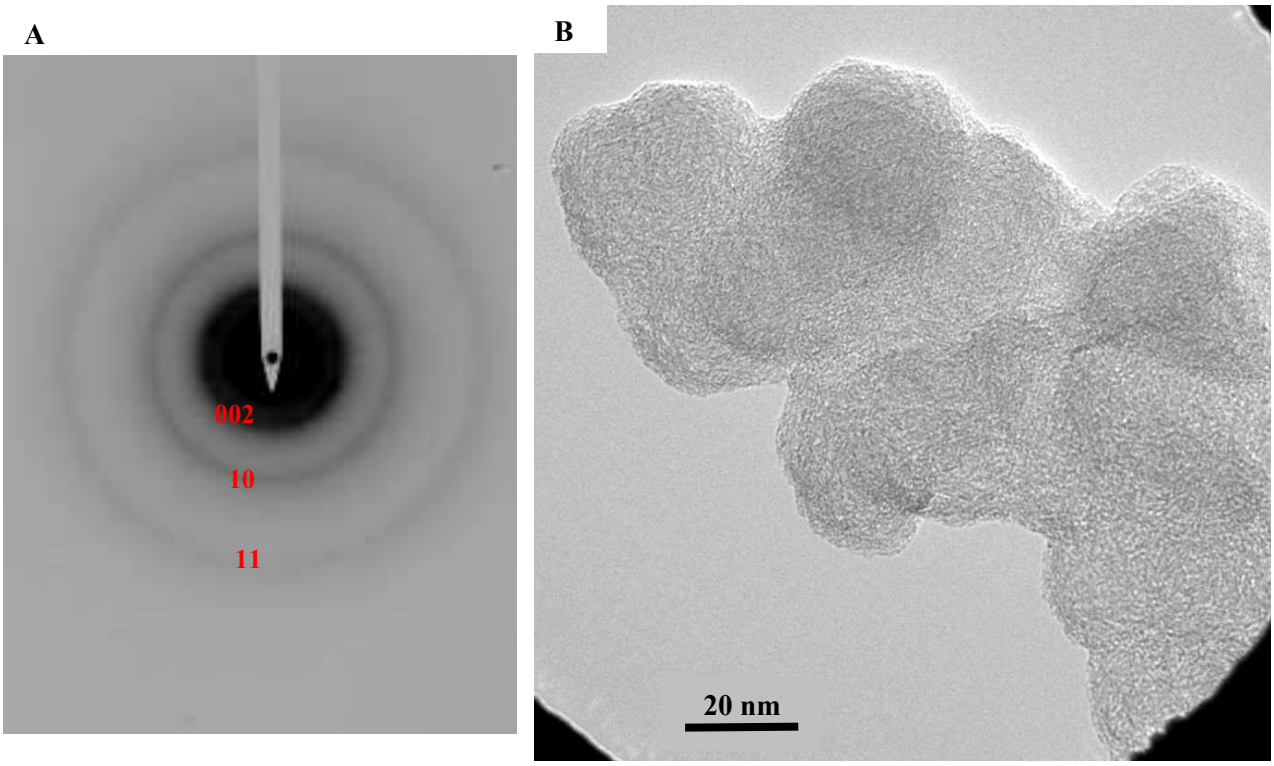


Figure IV. 7 : Cliché MET à droite avec son diffractogramme électronique à gauche de noirs de carbone synthétisés.

L'étude des franges de réseau en microscopie électronique à transmission haute résolution permet de quantifier la nanotexture de l'échantillon. Les figures IV.8. et IV.9 présentent un échantillon étudié en MET à différents grandissements. Ainsi, les figures IV.8.A et B soulignent une morphologie en agrégats plus ou moins linéaires de particules dont le diamètre est de 20 –30 nm. La figure IV.8.C révèle une nanotexture possédant un très faible niveau d'organisation. Il s'agit d'une texture de type noir de carbone « classique » que l'on peut classer dans la catégorie de **type I** d'après les travaux de Bourrat portant sur la classification microtexturale statistique des noirs de carbone conducteurs [4]. **Cette famille de noir, formée à basses températures, est caractérisée par des particules élémentaires bien individualisées, accolées et maintenues dans un agrégat par un nombre plus ou moins grand de couches mises en commun**. La figure IV.9 révèle la présence importante de graphènes discontinus de longueurs L_2 très petites (2-3 nm) avec un nombre moyen d'empilement de couches allant de 3 à 4. L'absence de franges de Bragg révèle la présence de graphènes continus de très faible diamètre et un empilement cohérent de graphènes sur une très faible épaisseur. Ces petits graphènes constituent des petites briques élémentaires (nommées USB, Unité Structurale de Base, [5]) dont l'association conduit à la formation de particules. L'agencement concentrique de ces USBs compose la nanoparticule de noir, et plusieurs de ces nanoparticules composent l'agrégat, dont la texture est visible à la figure IV.9.

L'étude approfondie de la nanotexture de ce type de noirs de carbone a conduit Bourrat [4] à proposer un **processus de croissance radiale**. En effet, la taille des couches est réduite et à peu près constante, ce qui suggère une croissance par étapes, en milieu fortement saturé. Ainsi, de nombreuses espèces aromatiques se forment et jouent le rôle de nucléi. Ceux-ci croissent en s'associant face à face pour former les particules. Ces particules se trouvent très rapidement en contact puisque la densité de nucléi est élevée. C'est alors que se forme l'agrégat, par la mise en commun de paquets de couches d'épaisseur croissante, expliquant la croissance de type radial. La texture à longue distance est guidée par le processus d'agrégation.

Ce modèle de croissance se confronte à celui de la **« goutte liquide »** initialement proposé par Grisdale dans les années 1950 et réactivé récemment par les travaux de Monthioux et al. [6].Ces deux modèles ne sont pas incompatibles et l'intérêt du modèle de la goutte est qu'il permet d'expliquer l'isotropie de la texture des noirs de carbone « classiques » . En effet, d'après la courbe d'évolution de la composition molaire en fonction de la température, pour un mélange H/C=4 à l'équilibre thermodynamique (chapitre I. Partie I.3. Mécanisme de formation de noir), et pour des températures comprises entre 700 et 1700 K, le benzène est l'espèce majoritaire. Par suite de réactions de déshydrogénation, d'aromatisation et de polycondensation, des molécules aromatiques de 4 à 7 cycles se forment . Le poids moléculaire de ces dernières molécules conduit à la formation d'une suspension de gouttelettes liquides dans la phase gazeuse (brouillard) dont la carbonisation conduit à la formation des noirs de carbone « classiques ».

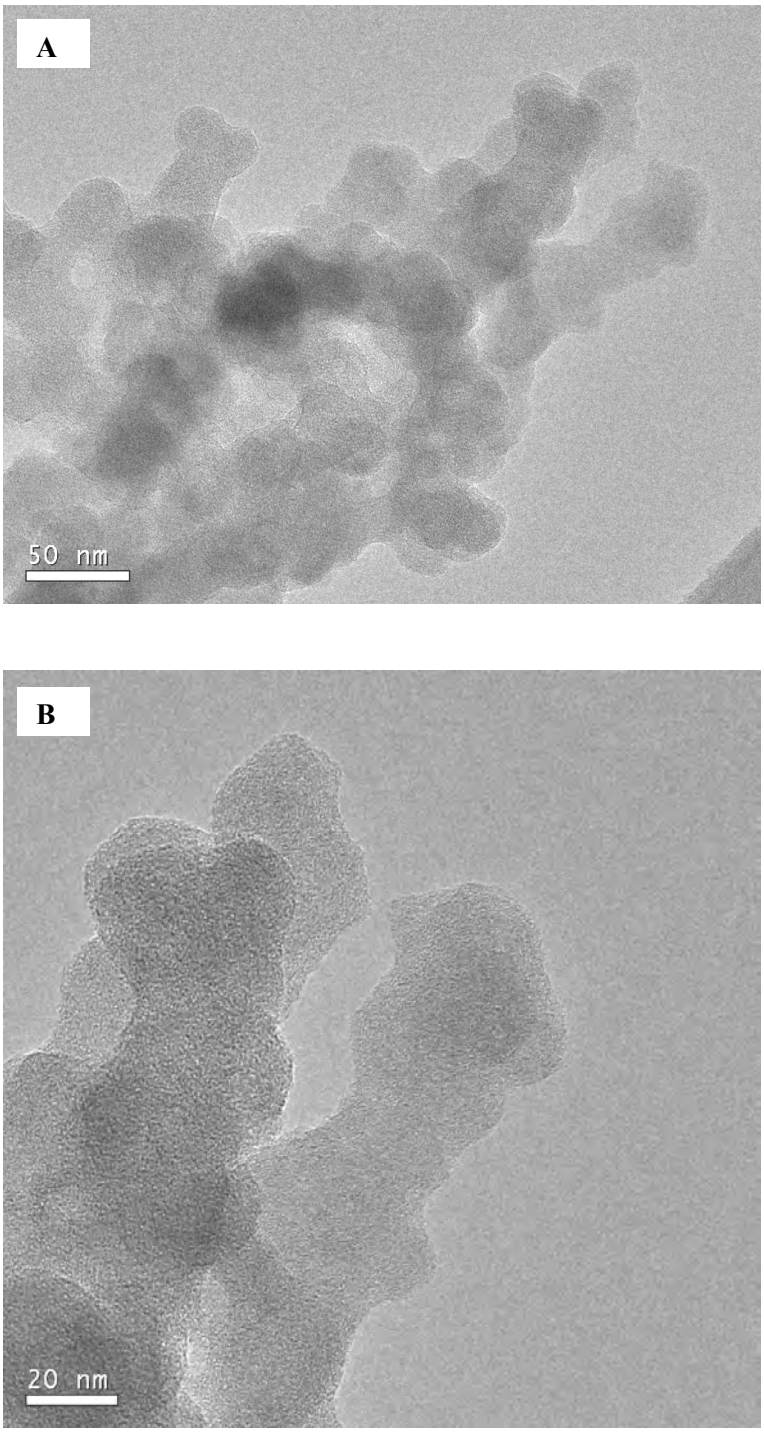


Figure IV. 8 : Clichés MET de noirs de carbone « classiques » synthétisés.

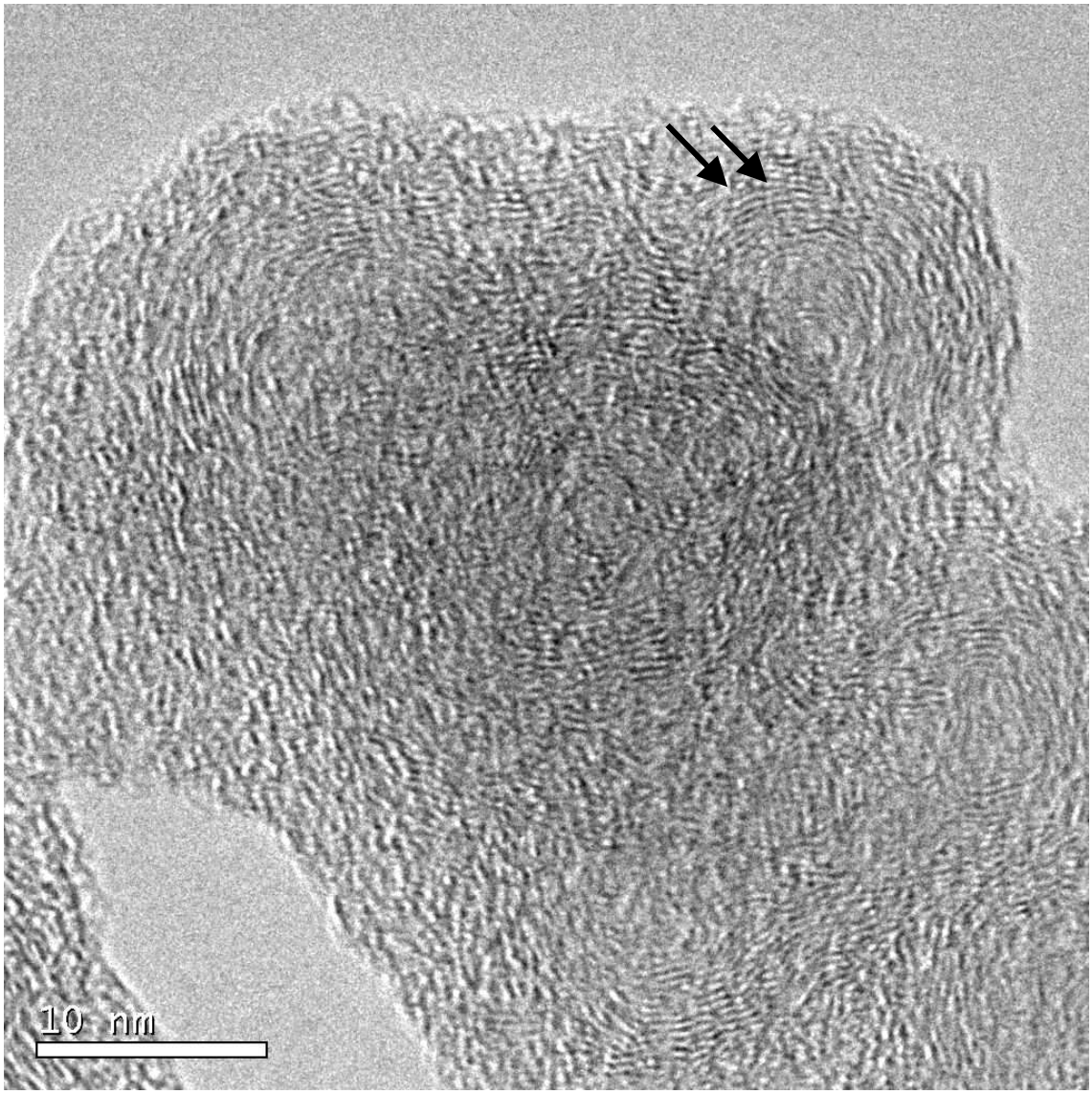


Figure IV. 9 : Clichés MET de noir de carbone « classique » synthétisé.

II.2. Noirs de carbone de type noirs d'acétylène

Le clichés MET de la figure 10 indique que l'échantillon est hétérogène, avec la présence de trois populations de textures distinctes. La population 1 correspond à des noirs de carbone de type noirs d'acétylène tandis que les populations 2 et 3 correspondent respectivement à des noirs de carbones « classiques » et à des composés carbonés de textures microporeuses.

Les noirs d'acétylène obtenus s'apparentent à un noir d'acétylène produit par Union Carbide (UCET), décrit par Bourrat [4], et appartenant au type IV de sa classification des noirs d'acétylène. Deux nanotextures très différentes apparaissent aux niveaux des bords et du cœur du noir. Les bords sont soulignés d'une épaisseur relativement constante contrastée sur de grandes longueurs. Cette « enveloppe » d'allure concentrique possède une très bonne nanotexture. En effet, les franges de bragg (flèches noires de la figure IV.10 et 11) indiquent la présence de graphènes continus de grands diamètres ainsi qu'un empilement cohérent de graphènes sur une large épaisseur estimée, d'après le cliché MET, à environ 15 nm. Contrairement aux noirs de carbone « classiques » obtenus, on n'observe aucune unité structurale de base (brique élémentaire) mais l'existence de graphènes continus distordus de grand diamètre (L_2) de plusieurs dizaines de nanomètre. Le cœur de cette texture est très faiblement organisé si on le compare aux bords. En effet, un « enchevêtrement » en orientation aléatoire (texture isotrope) de graphènes distordus est observable tandis qu'aucune frange de Bragg n'est visible (figure IV.10). **La prédominance des domaines cohérents L_2 par rapport aux domaines cohérents L_1 et N observés dans ces textures de noirs d'acétylène suggère un modèle de croissance de type latérale.**

Concernant les autres populations composant l'échantillon, il apparaît que la population 3 est composée de micropores de tailles variables (de quelques nanomètres à 20 nm). L'épaisseur des graphènes L_2 composant les parois de pores est également variable ; par exemple, le pore de 20 nm en largeur (signalé par la double flèche bleue sur la figure IV.10) présente une épaisseur de paroi d'environ 2 nm, tandis que celle du pore signalé par le cercle bleu est inférieure, voire égale à 1 nm.
Enfin, d'après le cliché de la figure IV.10, la population 2 s'apparente à du carbone amorphe.

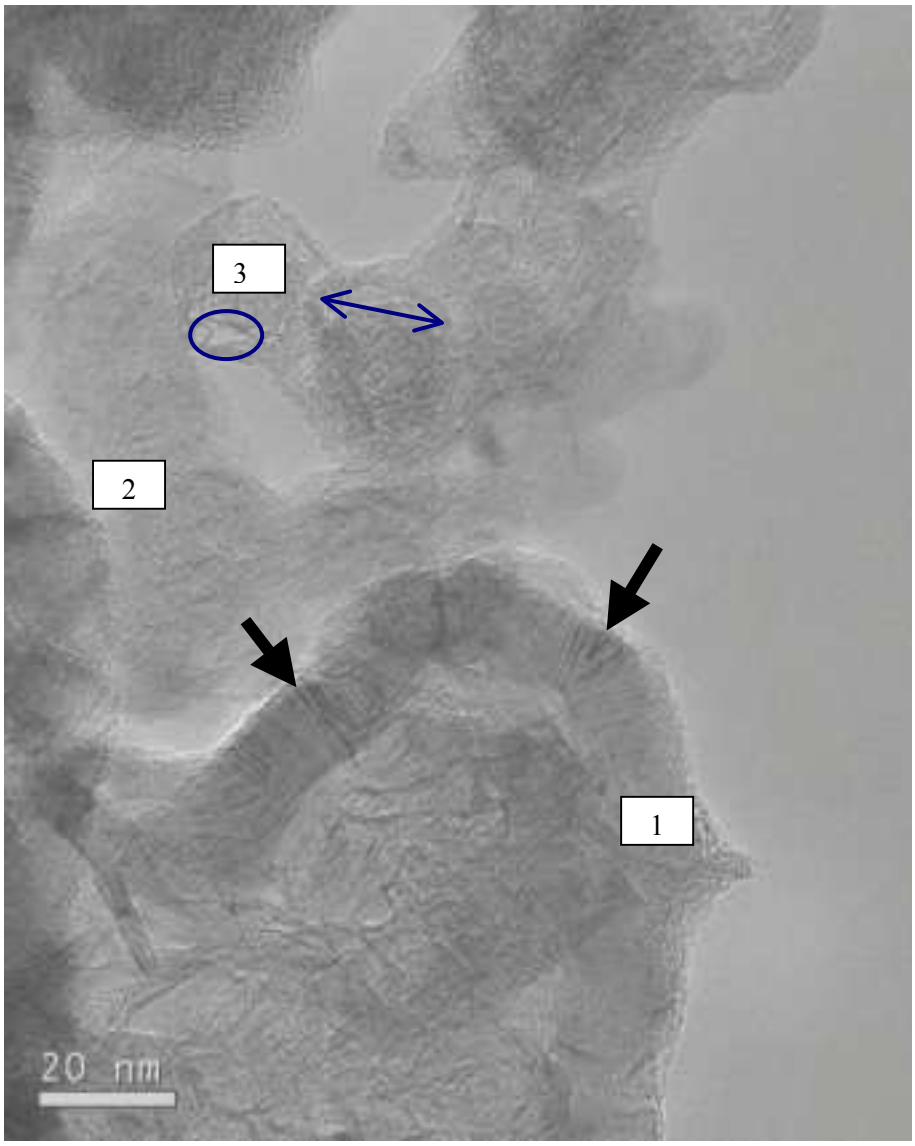


Figure IV. 10 : Cliché MET d'un produit synthétisé et contenant du noir d'acétylène.

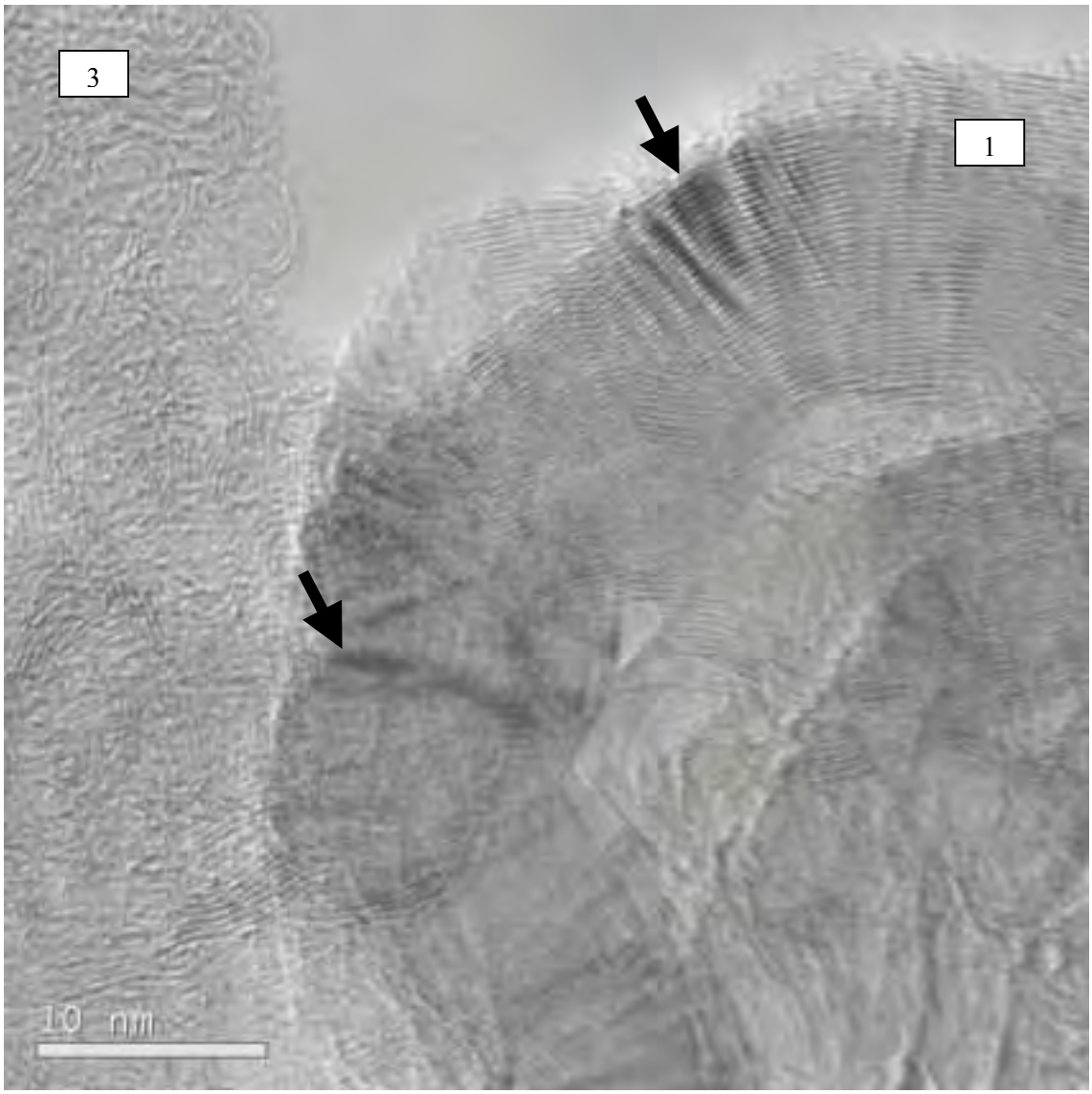


Figure IV. 11 : Cliché MET d'un noir d'acétylène synthétisé.

Le cliché de diffraction électronique (figure IV.12), correspondant à l'image visible sur la figure IV.11, indique que notre structure carbonée est de type turbostratique puisque nous distinguons aisément les réflexions 00l, 10 et 11. Les réflexions 002, 004 et 006 signalent un empilement cohérent de graphènes sur une grande épaisseur. Ce résultat est en accord avec le cliché en fond clair (figure IV.11) qui nous permet d'estimer cette épaisseur à environ 13 nm. Enfin, on observe quelques taches de diffraction ponctuelles, notamment pour une distance d_{hkl} égale à 1,427 nm. Cette valeur ne correspondant à aucun plan diffractant du carbone, ces taches de diffraction sont attribuées à un élément métallique issu probablement de l'érosion de l'électrode centrale au cours du fonctionnement du procédé plasma.

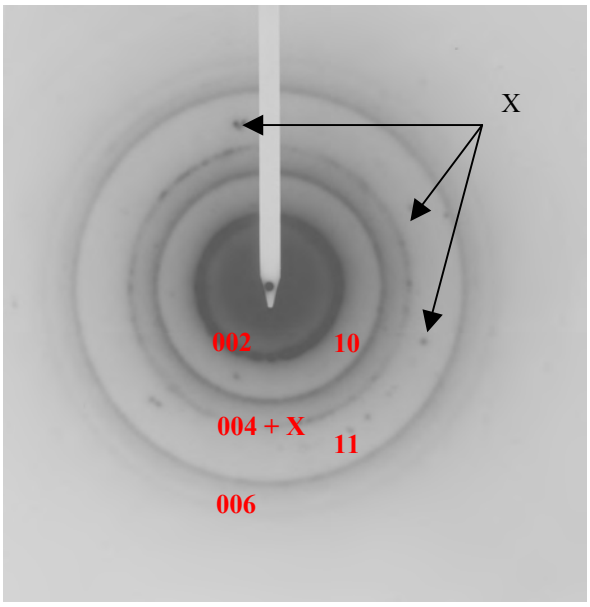


Figure IV. 12 : Cliché de diffraction électronique correspondant à la zone visible à la figure IV.12.

La figure IV.13.B présente un cliché MET d'une texture similaire à celle rencontrée dans les noirs de type noirs d'acétylène. On observe la formation de « particules » dont la croissance peut être très importante et conduire à des tailles de l'ordre de 50 nm. Le cliché de diffraction électronique de la figure IV.13.A, correspondant à l'image de la figure IV.13.B, indique clairement que la structure est de type turbostratique. En effet, les réflexions hkl caractéristiques du graphite ont disparu au profit de simples bandes asymétriques hk ; les anneaux correspondant aux réflexions 10 et 11 sont visibles. Cette appellation à deux indices de Miller traduit bien évidemment la bidimensionnalité structurale du graphène. Les réflexions 004 et 006 sont nettement visibles et traduisent un empilement cohérent de graphènes sur une grande épaisseur. D'une façon générale, la texture est globalement isotrope (des graphènes sont trouvés orientés dans toutes les directions de l'espace) puisque les réflexions conduisent à des anneaux uniformes. Pour des particules de diamètre inférieur à celui du diaphragme de sélection d'aire utilisé, la diffraction ne fait donc pas la différence entre isotropie vraie (cas de la texture microporeuse localisée au centre des particules), et isotropie statistique (cas de la texture concentrique localisée en périphérie).

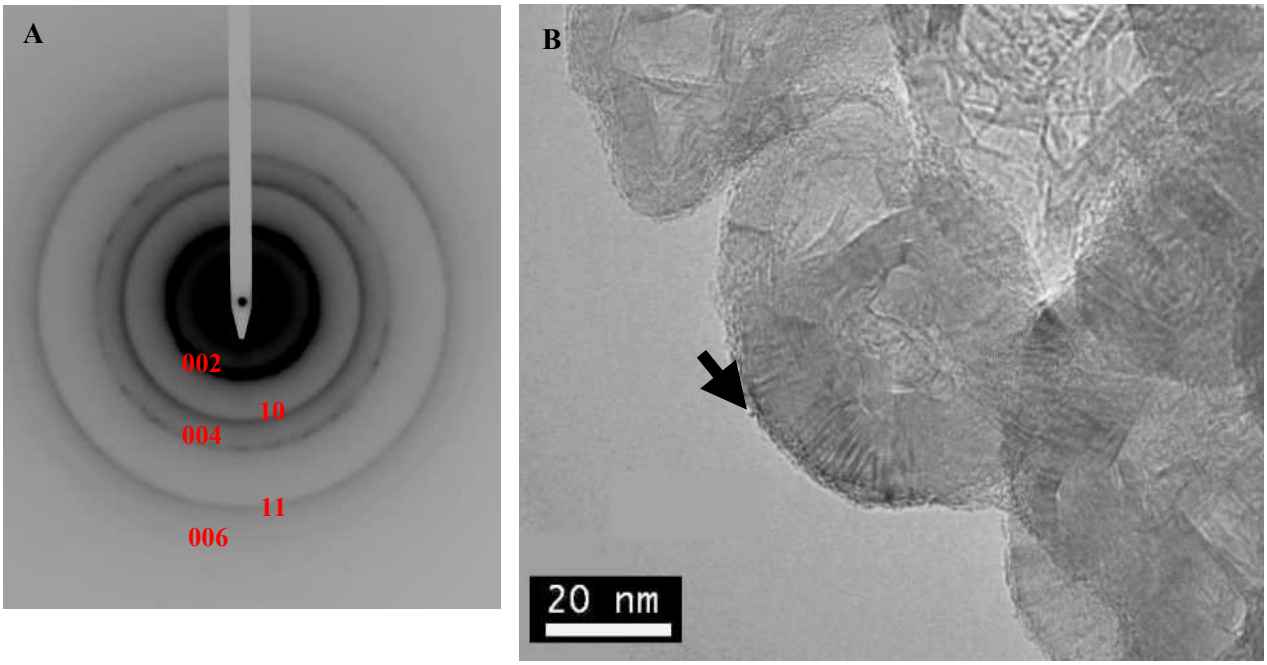


Figure IV. 13 : A. Clichés de diffraction électronique, B. Cliché MET d'un échantillon synthétisé.

Le cliché de la figure IV.14 révèle que la nanotexture est excellente puisqu'on mesure un domaine cohérent, N, pouvant atteindre près de 20 nm. Ce résultat est en accord avec l'observation de franges de Bragg (flèche noire). Il apparaît que la longueur des franges L_2 est nettement supérieure à celle des L_1 ; en effet, quelques L_1 peuvent être estimées à environ 5 – 10 nm tandis que les L_2 sont de l'ordre de 50 nm. Sur la partie supérieure du cliché (zone encerclée à la figure IV.14), des franges de moiré sont visibles. Ce phénomène, illustré à la figure IV.15, provient de la superposition de deux empilements de graphènes en légère rotation qui conduit à la superposition de deux réseaux lignés périodiques identiques légèrement désorientés l'un par rapport à l'autre. Ces franges sombres, à ne pas confondre avec des franges de Bragg, ont une période D qui dépend de l'angle de rotation, γ, et de la distance entre les rangées d'atome de carbone du graphène, d_{hk}, suivant la relation : $D = d_{hk} / \gamma$. Dans notre cas, γ est égal à environ 0,45 rad. En fixant d_{hk} à 3,44 Å (valeur moyenne des structures turbostratiques), nous obtenons une période égale à 0,76 nm. La direction des franges de moiré est perpendiculaire à la bissectrice de l'angle constitué par les directions des deux réseaux.

En général, les coques carbonées sont issues de la décomposition de carbure métallique. Quand le milieu de synthèse est exempt de ce précurseur, nous pouvons supposer que le mécanisme de croissance des coques est similaire à celui des noirs d'acétylène. C'est le cas des morphologies des figures IV.13.B et IV.14.

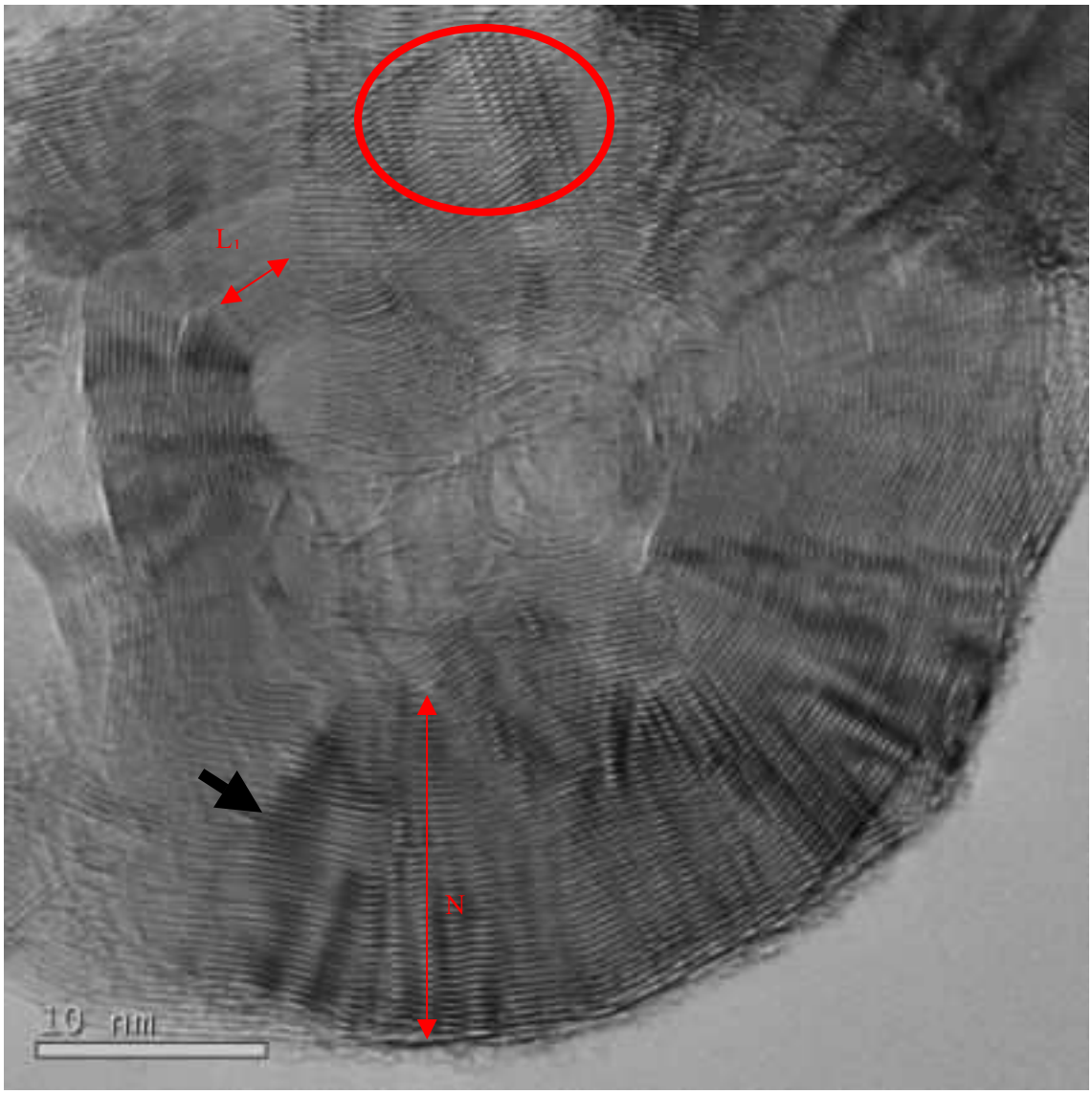


Figure IV. 14 : Cliché MET de la coque carbonée.

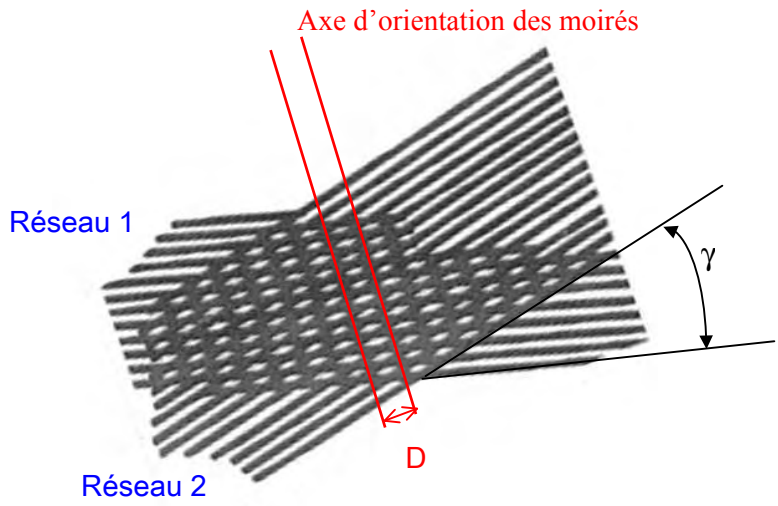


Figure IV. 15 : Schéma illustrant le phénomène des franges de moiré observé à la figure IV.15, adapté de [5].

II.3. Coques de carbone remplies de métal

Les figures IV.16 et IV.17 présentent deux clichés MET de particules métalliques encapsulées par des graphènes. La nanotexture des graphènes est faible ; en effet, on observe des graphènes parfait de très faibles diamètres (L_1 ~ 1 nm) et des graphènes continus mais distordus, L_2, dont les diamètres varient entre 1 et 3 nm. Cette organisation des graphènes autour de la particule métallique, connue depuis 30 ans au minimum, est décrite par Loiseau A. lorsqu'une particule métallique sursaturée en carbone subit un faible refroidissement (figure IV.18). La faible vitesse de ségrégation du carbone tend à former une enveloppe de graphènes continus autour de la particule métallique. A l'heure actuelle, il est possible de considérer que ce même type de phénomène est à l'origine de la formation de nos textures où le métal ne joue aucun rôle catalytique.

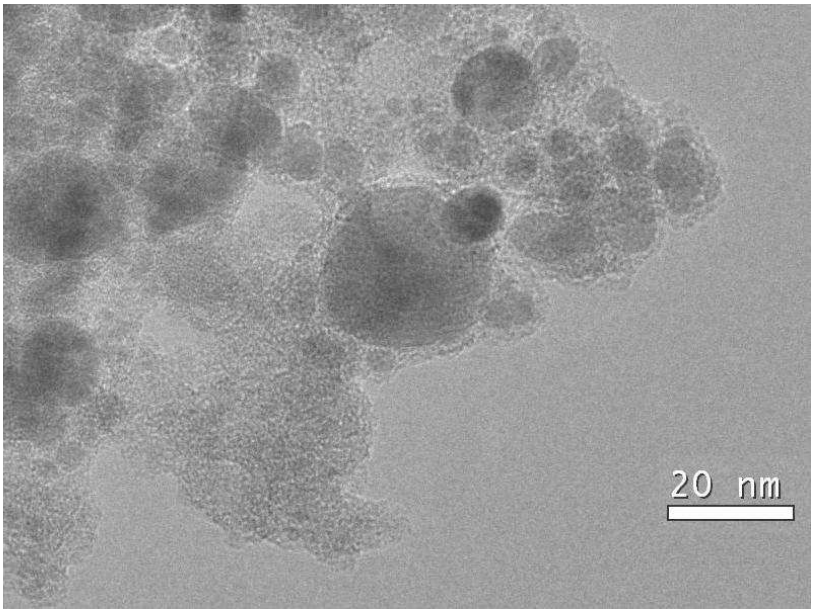


Figure IV. 16 : Cliché MET de particules métalliques encapsulées.

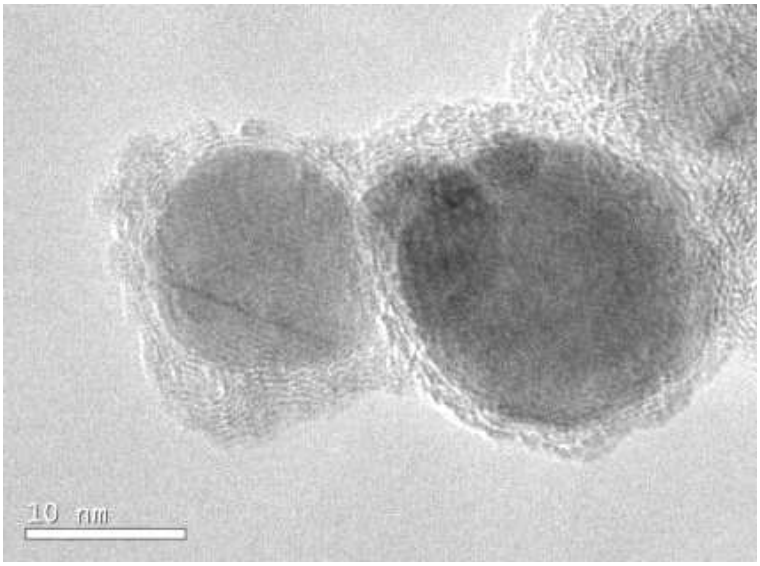


Figure IV. 17 : Cliché MET de particules métalliques encapsulées.

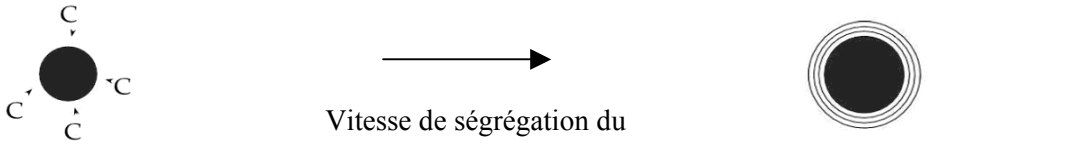


Figure IV. 18 : Schéma proposé afin d'expliquer le mécanisme de formation des particules de métal encapsulées, adapté de la littérature [7].

Enfin, le cliché de diffraction électronique à la figure IV.19 indique que la structure carbonée est turbostratique et qu'elle contient d'autres éléments cristallins. Afin de déterminer la nature de ces éléments, le logiciel **DD View 2004 version 3.03** a été utilisé. Dans un premier temps, les distances inter-réticulaires sont déterminées à partir de mesures réalisées sur le diffractogramme. Ainsi aux distances, d, mesurées : 2,2 cm ; 2,5 cm et 4,4 cm, correspondent les distances réticulaires suivantes : 2,85 Å ; 2,51 Å et 1,43 Å obtenues via la relation : d_{hkl}, Å = 6,28 / $d_{mesurée,}$ cm. Notre milieu de synthèse contenant du fer, du carbone, de l'oxygène et de l'hydrogène, ces 4 éléments constituent les données d'entrée du logiciel. Ce dernier nous fournit alors la liste des composés cristallins contenant au moins un de ces éléments, avec les valeurs des 3 plans conduisant aux réflexions les plus intenses. Dans notre cas, il peut s'agir de l'oxyde de fer, **Fe_2O_3,** de réseau cubique. Ceci peut se relier à l'absence d'effet catalytique de ces particules métalliques, si elles n'ont jamais été en contact sous forme réduite avec le précurseur carboné.

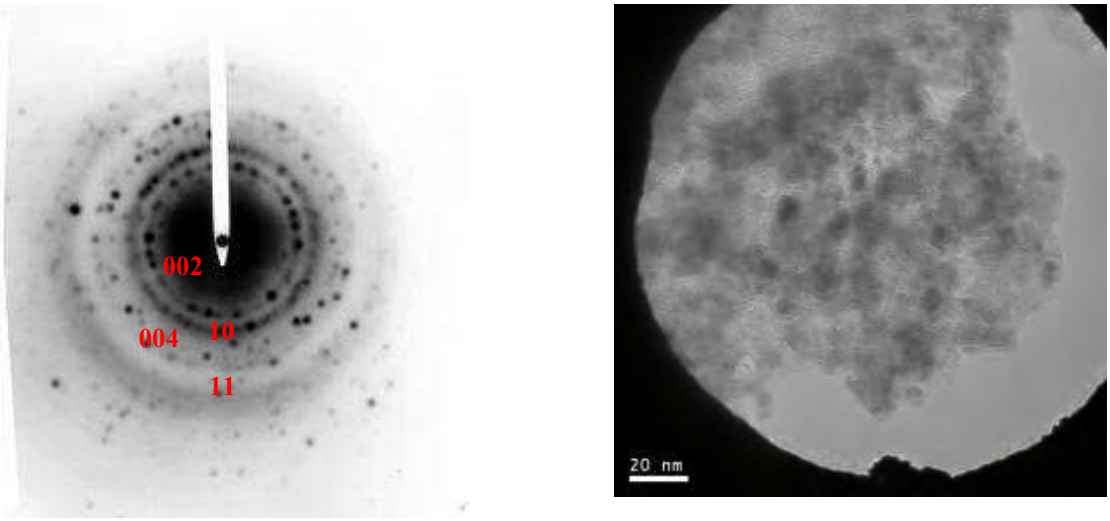


Figure IV. 19 : Cliché de diffraction électronique et d'imagerie MET d'une zone riche en particules métallique encapsulées.

III. Textures de type « papiers froissés » et « microporeux »

III.1. Textures de type « Papiers froissés »

III.1.1. « Papiers froissés » de haute nanotexture

La texture globalement isotrope (mais localement fortement anisotrope) de ces composés carbonés nanostructurés est dite en « papiers froissés » car elle ressemble parfaitement à celle que l'on obtient en froissant une feuille de papier. La figure IV.20 présente un cliché MEB d'un échantillon homogène possédant cette texture particulière et décrite notamment dans les travaux de Oberlin [8] et De Fonton [9].

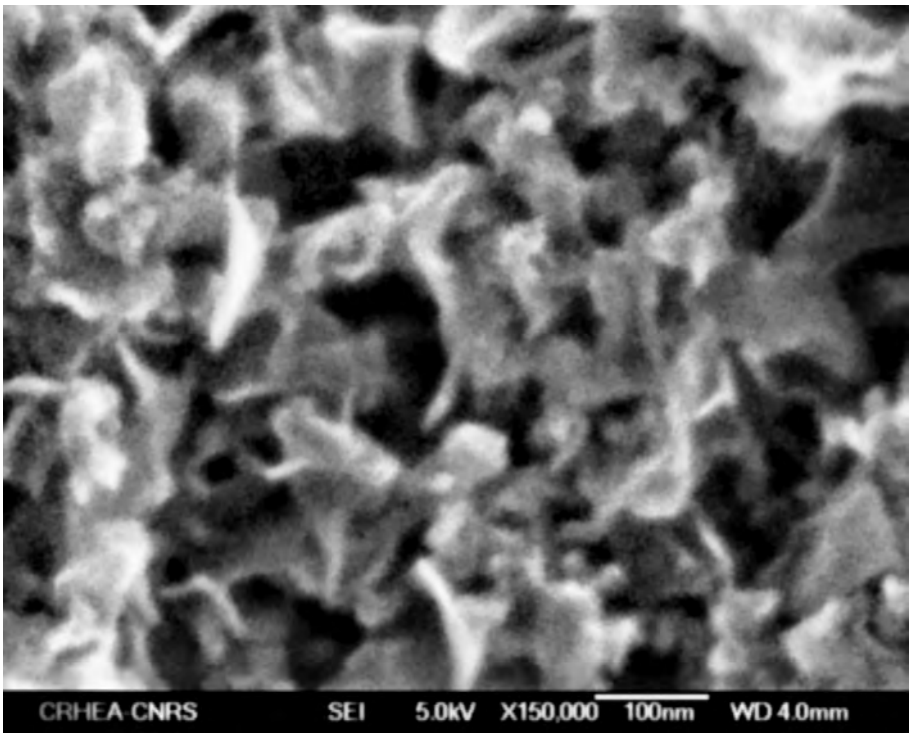


Figure IV. 20 : Cliché MEB d'un produit synthétisé possédant la texture dite en « papiers froissés ».

Les clichés MET des figures IV.21 et 22 mettent en évidence une « haute » nanotexture caractérisée par des domaines cohérents composés de graphènes continus et distordus de grands diamètres (L_2 et L_1) ; en effet, les diamètres des L_2 et L_1 peuvent mesurer respectivement 50 nm et 25 nm. Quelques

franges de Bragg (visibles à la figure IV.21 et plus particulièrement à la figure IV.23) révèlent une importante épaisseur d'empilement cohérent de graphènes continus, N (jusqu'à 10 nm).

D'une manière générale, on observe que les diamètres des domaines L_1 tendent à se rapprocher de ceux des L_2 avec toutefois des domaines L_2 plus étendus sur les bords. De plus, une hétérogénéité apparaît au niveau de l'épaisseur d'empilement des graphènes suivant la position des domaines cohérents (bords ou centre). Ainsi, on mesure des épaisseurs d'empilements inférieures à 0,5 nm sur les bords et des épaisseurs de 2 nm au centre (figure IV.22).

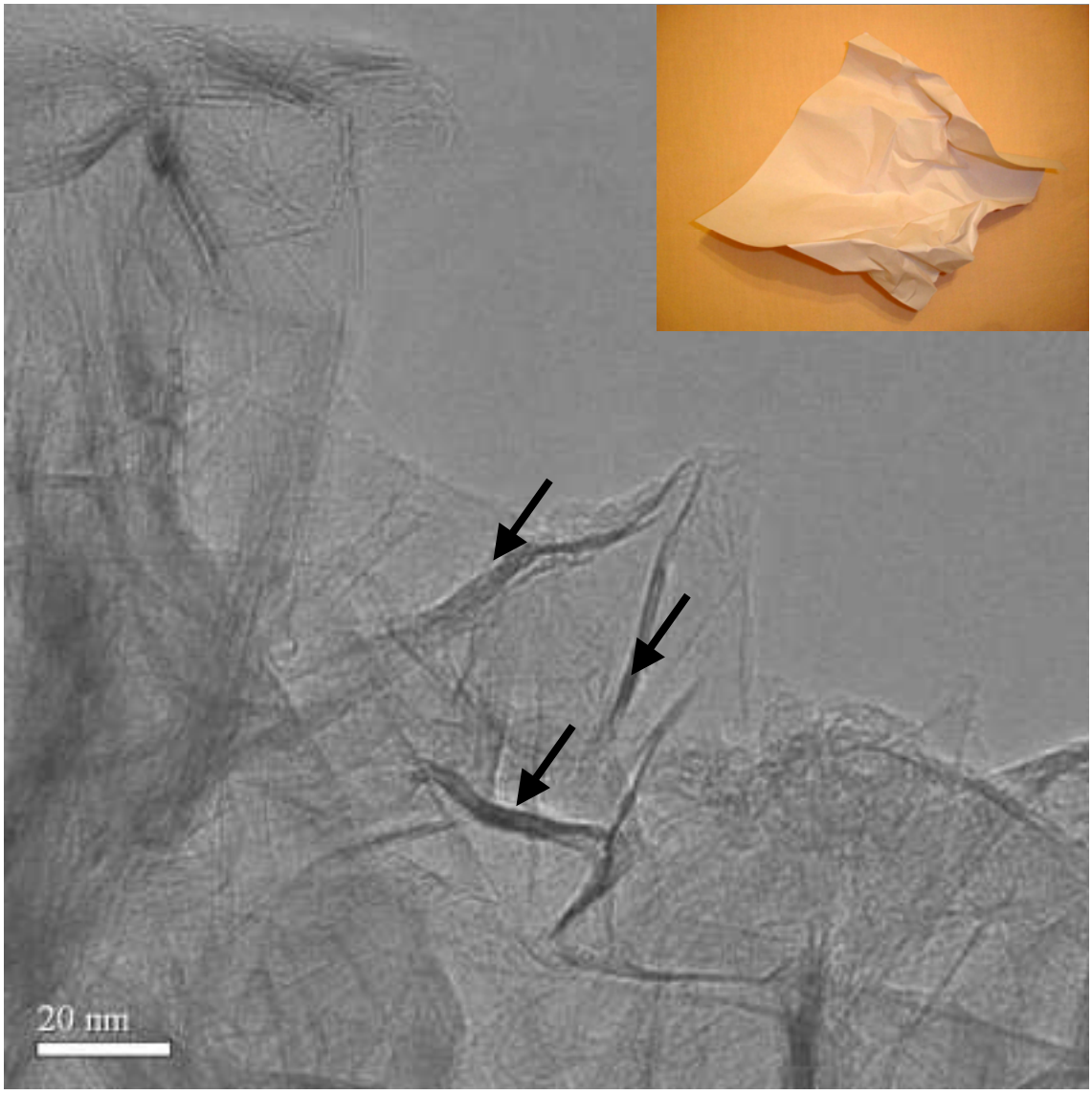


Figure IV. 21 : Cliché MET de « papiers froissés » de haute nanotexture synthétisé associé à une photographie illustrant ce modèle.

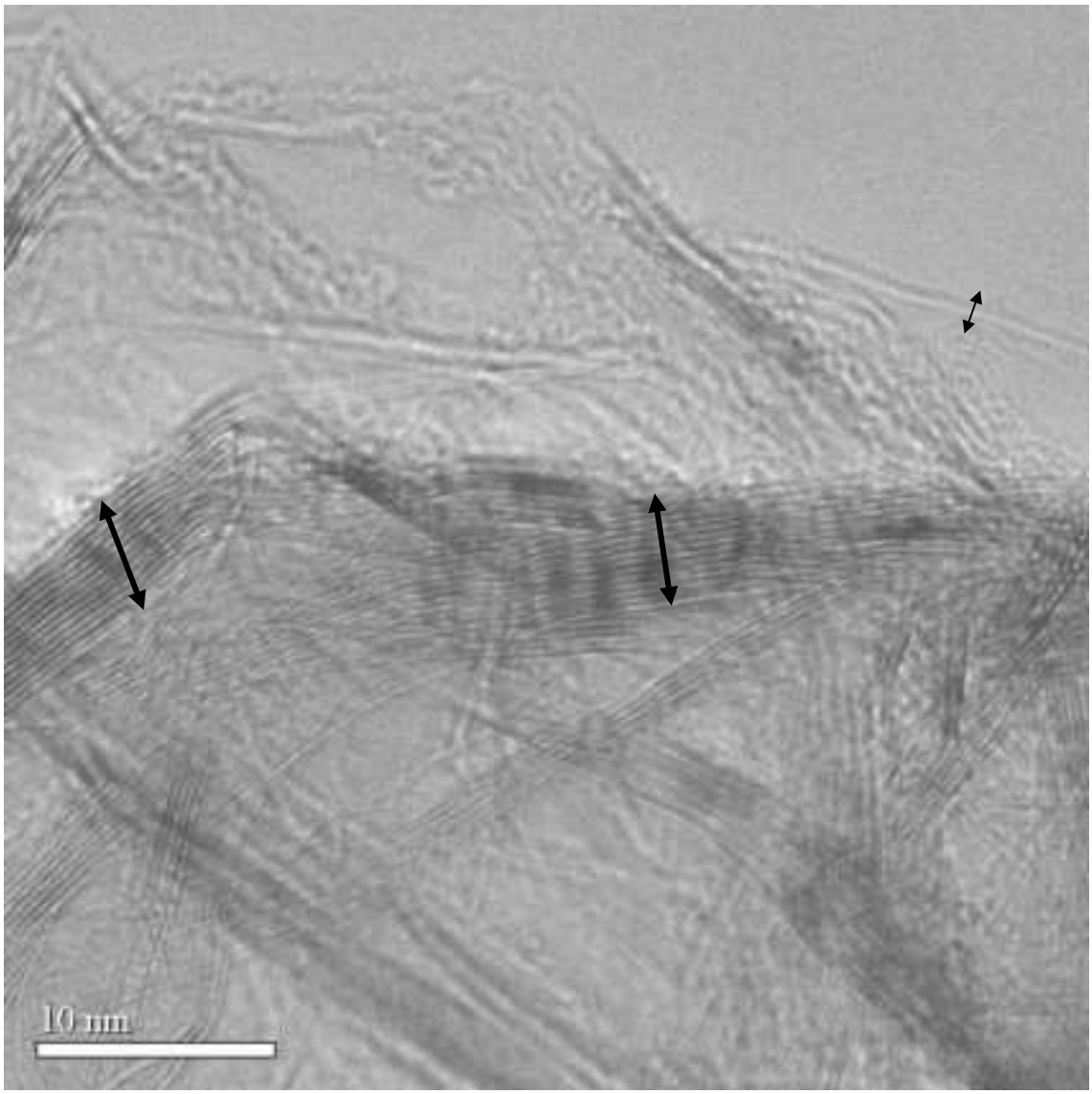


Figure IV. 22 : Cliché TEM de « papiers froissés » synthétisés.

Le cliché de diffraction électronique (figure IV.23.A) met en évidence une structure turbostratique ; en effet, nous distinguons aisément les réflexions 00l, 10 et 11. Les réflexions 002, 004 et 006, nettement visibles, indiquent un grand nombre d'atomes contribuant à ces réflexions, ce qui est cohérent avec la grande extension des empilements cohérents (grandes valeurs de L_1) dans l'ouverture du diaphragme de sélection d'aire utilisé. L'observation des images MET confirme ce dernier résultat. Enfin, ce cliché de diffraction est un cliché local réalisé sur quelques parois, donnant au diagramme un aspect identique à celui d'une texture anisotrope (notamment par l'existence des lignes réciproques 10 et 11). Toutefois, cette anisotropie n'existe pas à grande échelle, c'est-à-dire pour une diffraction électronique réalisée sur un grand volume diffractant ; en effet, ces observations MET sont caractéristiques des papiers froissés à larges pores [8].Enfin, la présence d'une élongation des nœuds réciproques de la réflexion 002, dans le sens radial par rapport au diagramme, révèle l'existence de domaines cohérents

(diffractants) de faibles dimensions dans la direction correspondante soit selon l'axe c de l'empilement.

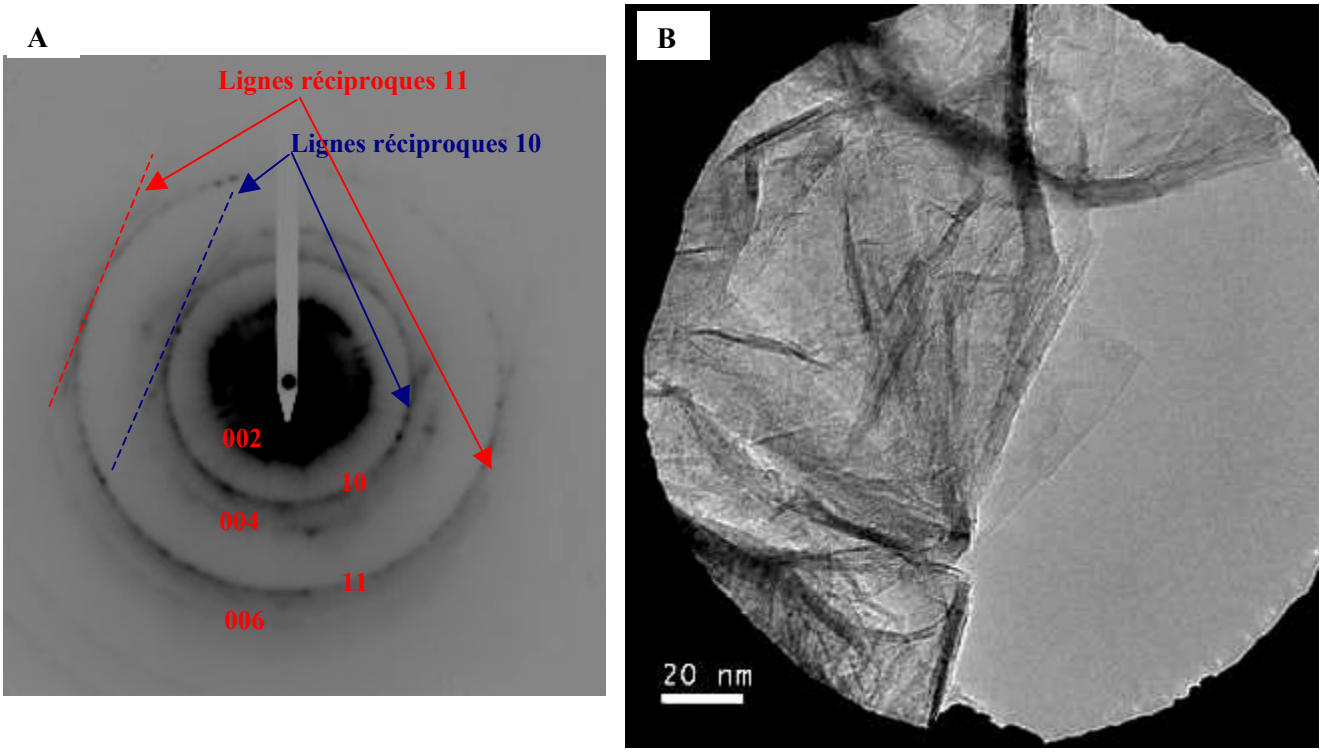


Figure IV. 23 : A. Cliché de diffraction électronique, B. Image MET correspondant réalisé avec un diaphragme à sélection d'aire.

En conclusion, l'étude de la nanotexture des « papiers froissés » révèle l'existence d'une disparité entre les domaines L_2 et L_1. Les diamètres L_2 sont étendus et peuvent atteindre jusqu' à 50 nm, tandis que les diamètres L_1 sont plus restreints avec des épaisseurs d'empilement des domaines cohérents, N, de l'ordre de quelques nanomètres.

Pour les textures de « papiers froissés », il apparaît que le modèle de croissance de la goutte liquide, présentée pour les noirs de carbone classiques synthétisés, ne peut pas s'appliquer. Ceci révèle des conditions de croissance très différentes, telles qu'une température locale plus élevée (incompatible avec une phase d'hydrocarbure liquide), des gradients thermiques plus importants (provoquant la formation de solide avant que les espèces issus du craquage, même si elles correspondent à des molécules en principe liquide (ce qui n'est pas sûr de toute façon) , puissent se rassembler en gouttes liquides) ou des flux gazeux turbulents (perturbant la formation de gouttes sphériques).

Aussi, la prédominance des domaines L_2 suggère un mode de croissance latéral où les bords des graphènes, très réactifs, sont stabilisés par l'addition de petites entités conduisant à la formation de graphènes de grand diamètre.

III.1.2. « Papiers froissés » de faible nanotexture

La figure IV.24 présente un cliché MEB d'un composé synthétisé présentant une texture isotrope de type « papiers froissés » similaire à celle décrite précédemment. Toutefois, si on compare ce cliché à celui de la figure IV. 20 réalisé au même grandissement (x 150000), il apparaît que ces « feuilles de papiers » sont nettement plus froissées. Ces textures sont mis en évidence par le cliché MET de la figure IV.25 qui contient aussi une photographie illustrant le modèle de « papiers froissés» de faible nanotexture.

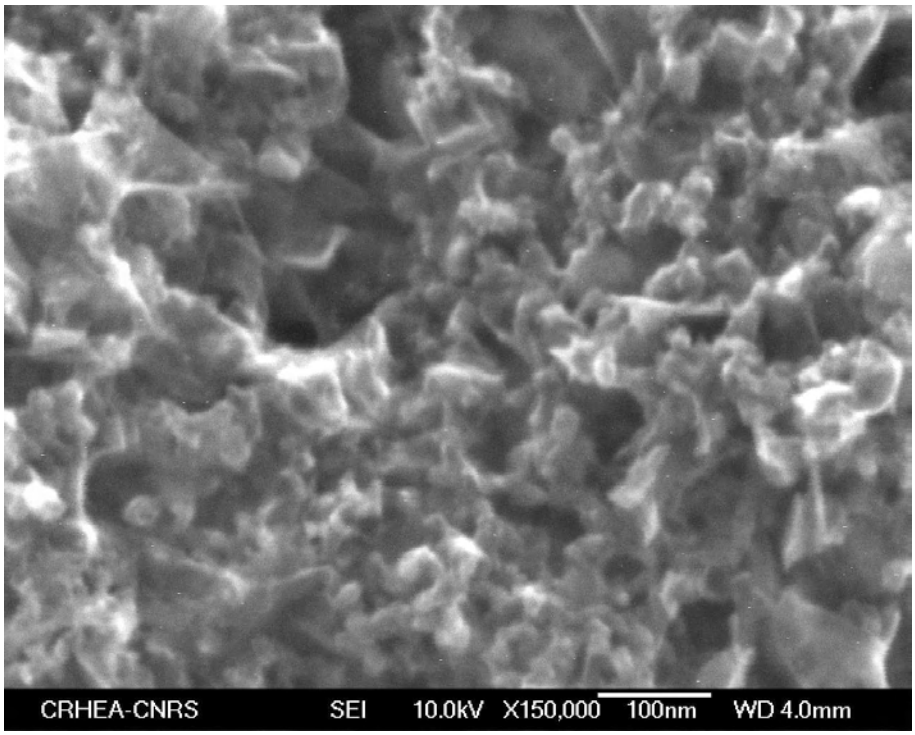


Figure IV. 24 : Cliché MEB d'un composé synthétisé de type « papiers froissés » de faible nanotexture.

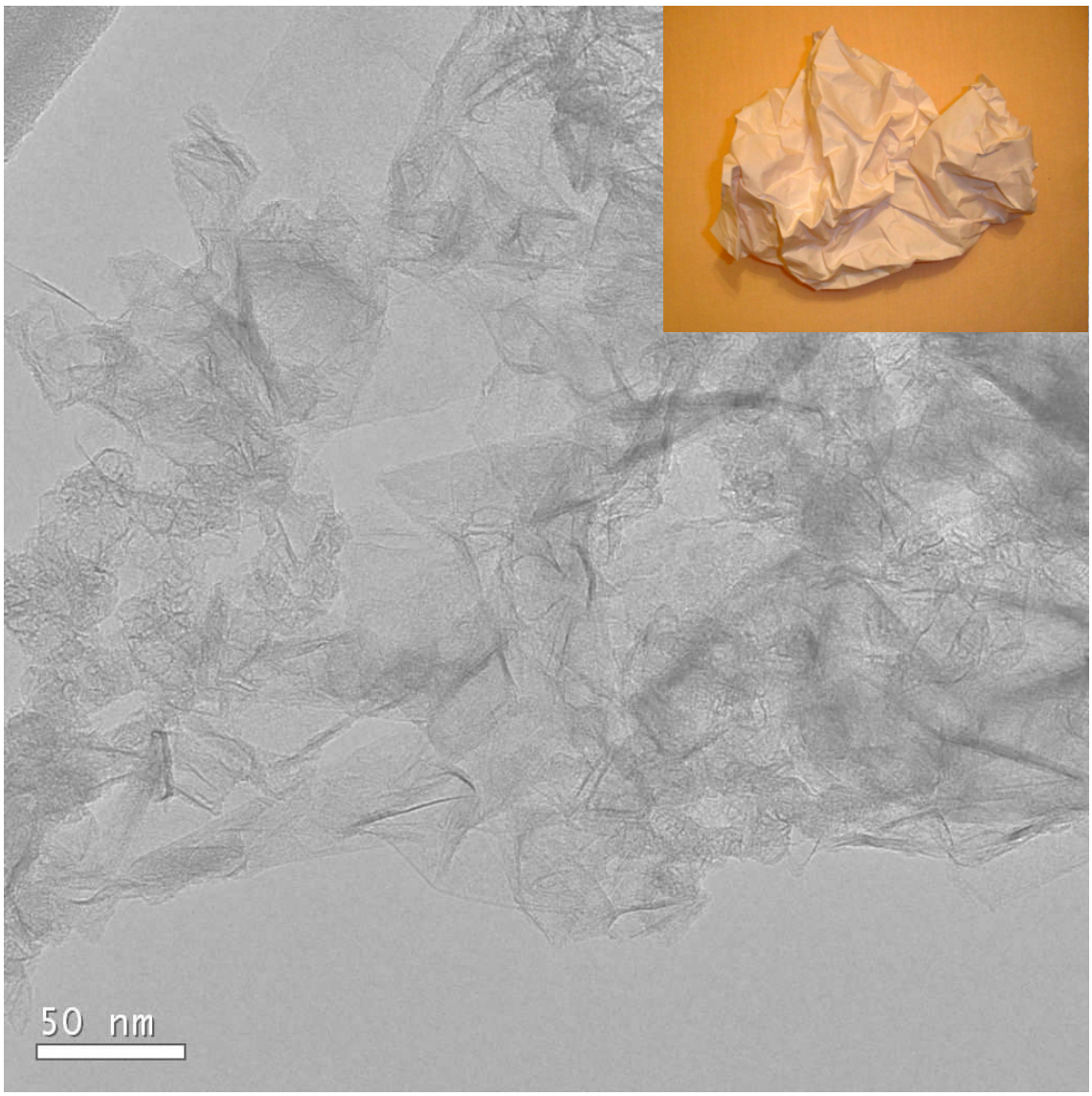


Figure IV. 25 : Cliché MET des « papiers froissés » de faible nanotexture associé à une photographie illustrant ce modèle.

Le cliché de diffraction électronique (figure IV.26.A) indique que la structure des matériaux correspond à celle du carbone turbostratique puisque les réflexions 00l, 10 et 11 sont visibles. Sur le cliché MET équivalent (figure IV.26.B), quelques franges de Bragg (flèche noire) sont visibles et révèlent la présence de graphènes parfaits, $L_{l,}$ de diamètre d'environ 14 nm, et une épaisseur d'empilement du domaine cohérent d'environ 10 nm.

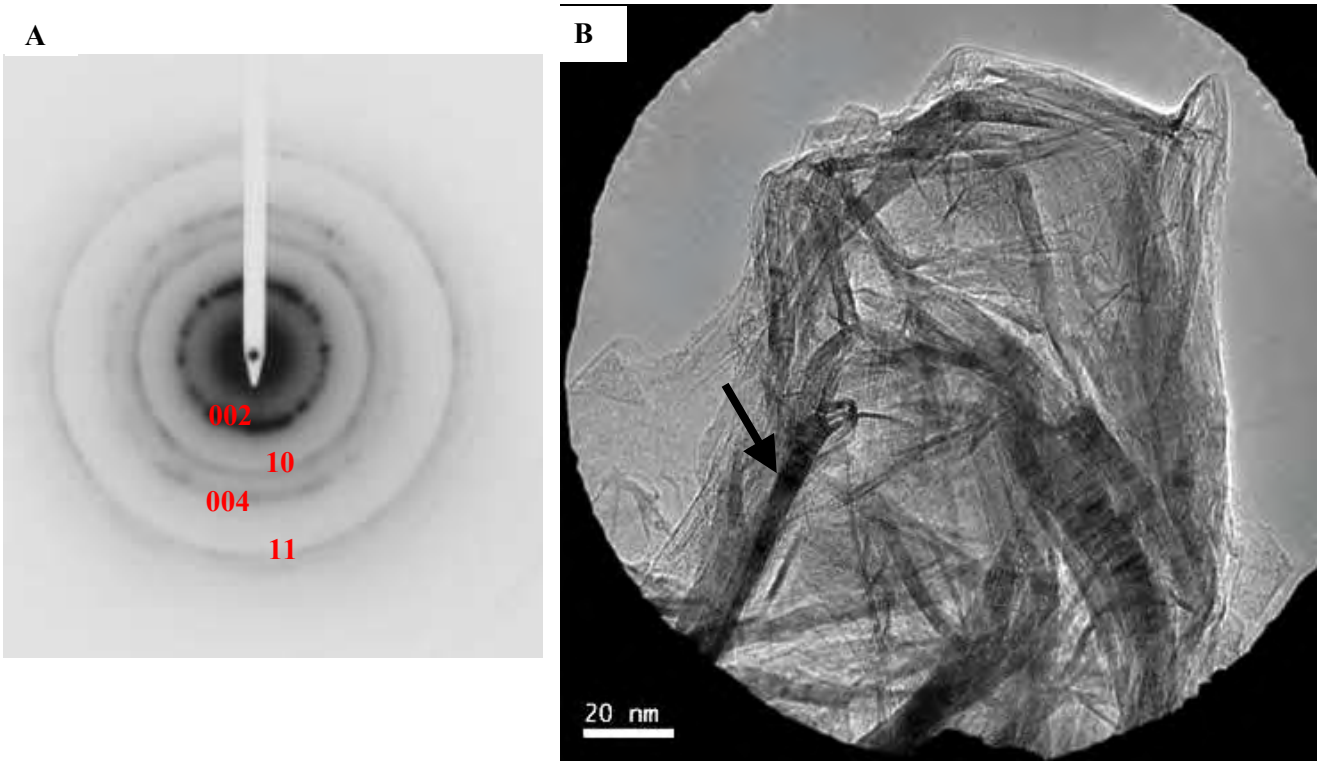


Figure IV. 26 : A. Cliché de diffraction électronique, B. Image MET correspondant réalisé avec un diaphragme à sélection d'aire.

Comme dans l'étude précédente, le cliché de diffraction de la figure IV.27.A révèle une anisotropie locale avec les présences de deux arcs intenses pour la réflexion 002 et des lignes réciproques 10 et 11.

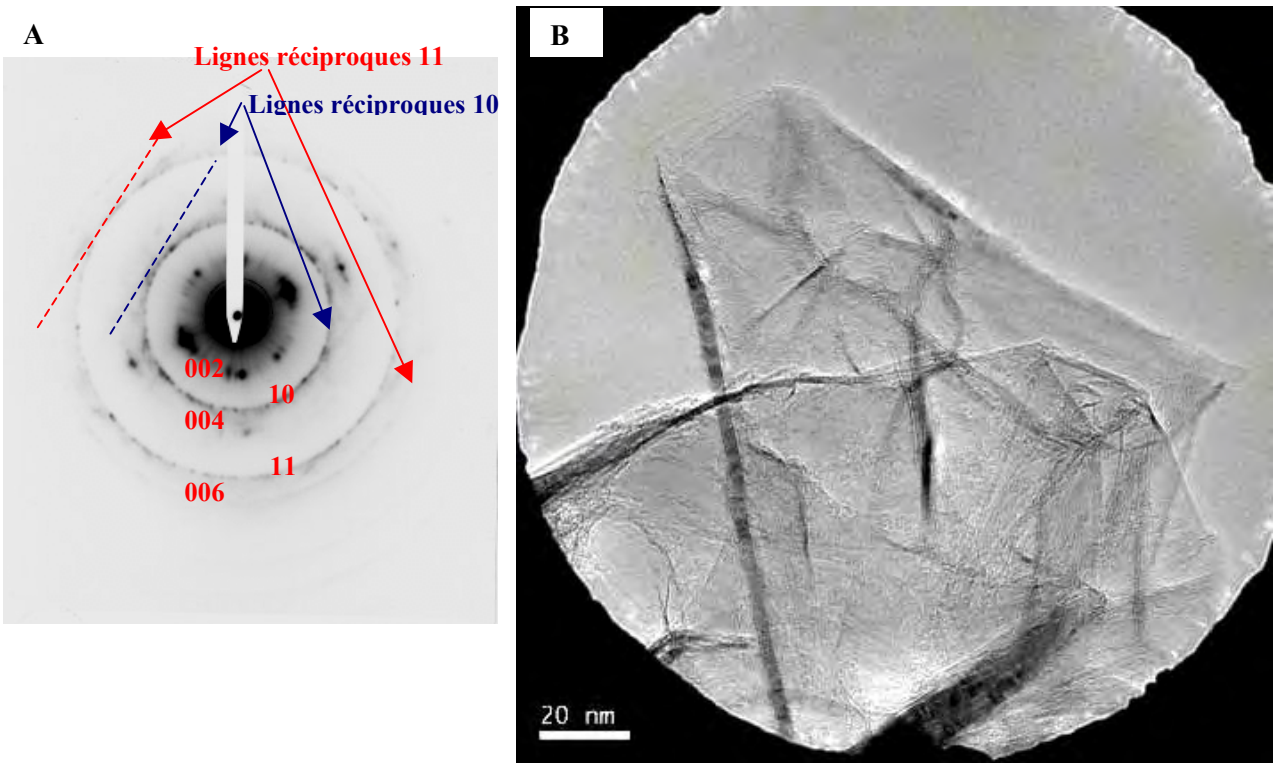


Figure IV. 27 : A. Cliché de diffraction électronique, et B. Image MET correspondant réalisé avec un diaphragme à sélection d'aire.

Le cliché MET à la figure IV.28 met en évidence des domaines L_1 et L_2 de diamètres similaires de l'ordre de 25 nm. Ces grandeurs sont inférieures à celles rencontrées lors de l'étude des premières nanotextures de « papiers froissés » et caractérisent leur faible nanotexture.

Enfin, le cliché MET à la figure IV.29 révèle l'existence de graphènes continus mais distordus de grands diamètres (environ 30 nm) avec une épaisseur d'empilement de l'ordre de 3 nm. Un graphène isolé est visible sur les bords de cette texture ainsi que dans la figure IV.28.

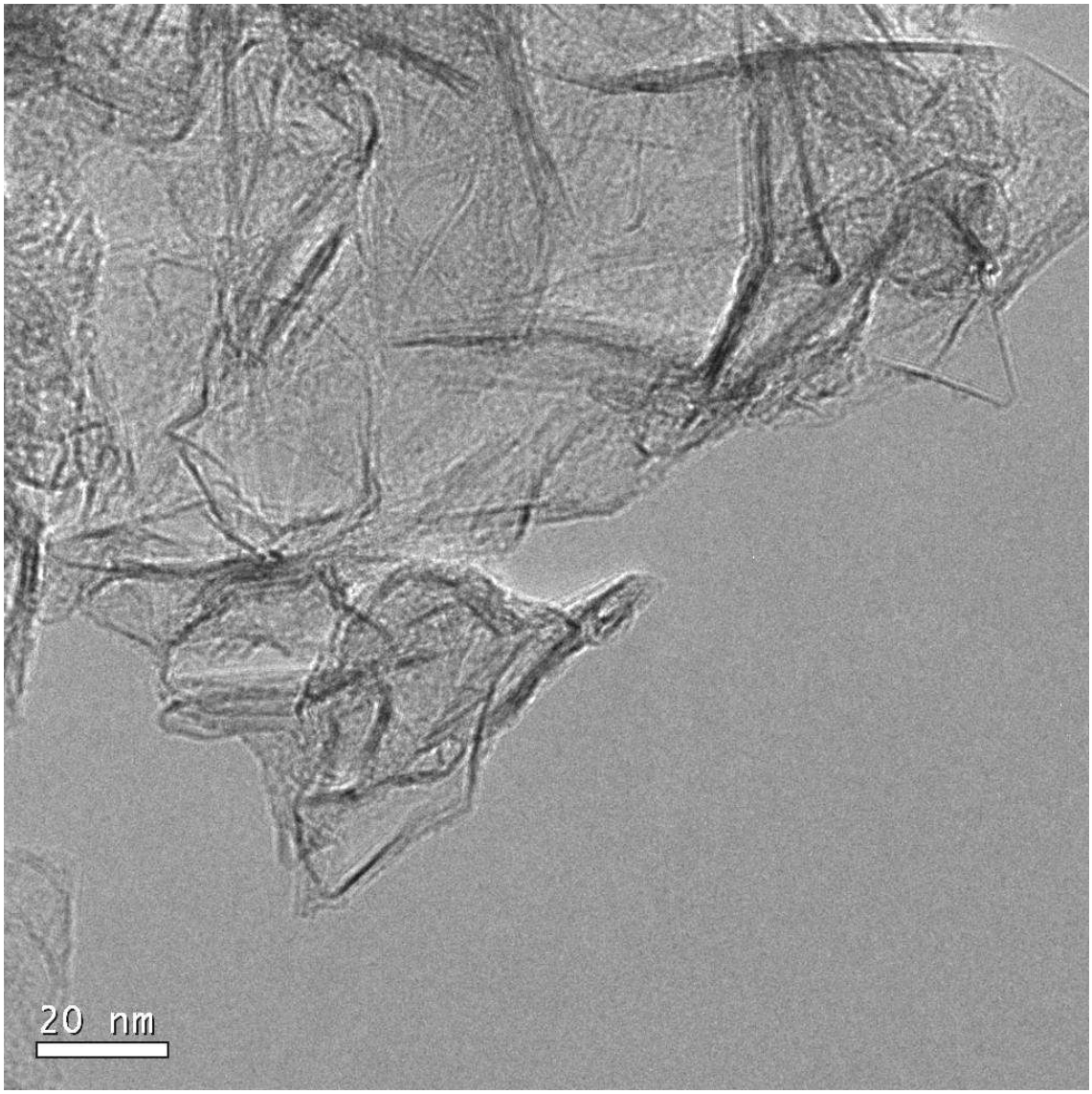


Figure IV. 28 : Cliché MET des « papiers froissés » de faible nanotexture.

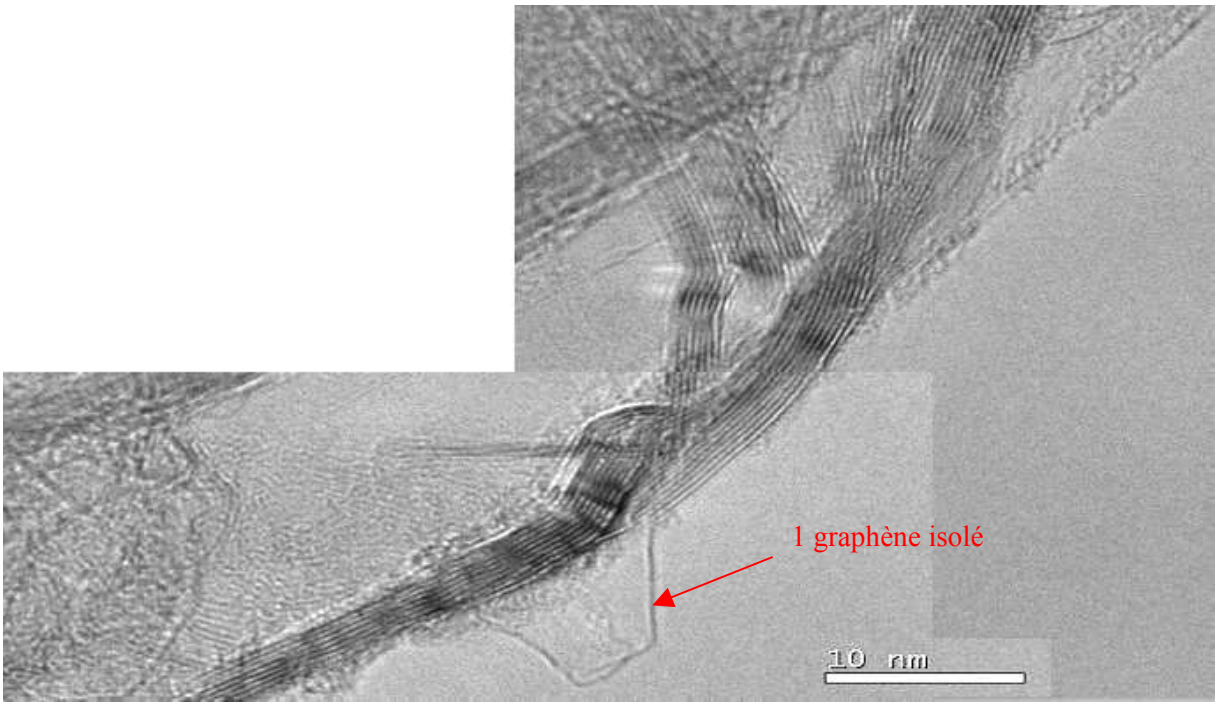


Figure IV. 29 : Montage à partir de deux clichés MET des « papiers froissés » de faible nanotexture.

III.2. Textures de type « microporeuses »

Certains produits carbonés nanostructurés présentent une texture isotrope de type « microporeuse ». La figure IV.30 présente un cliché MEB de cette texture que l'on peut assimiler à un modèle en éponge avec la présence de pores de diamètres variables. Ce modèle est illustré à la figure IV.31.

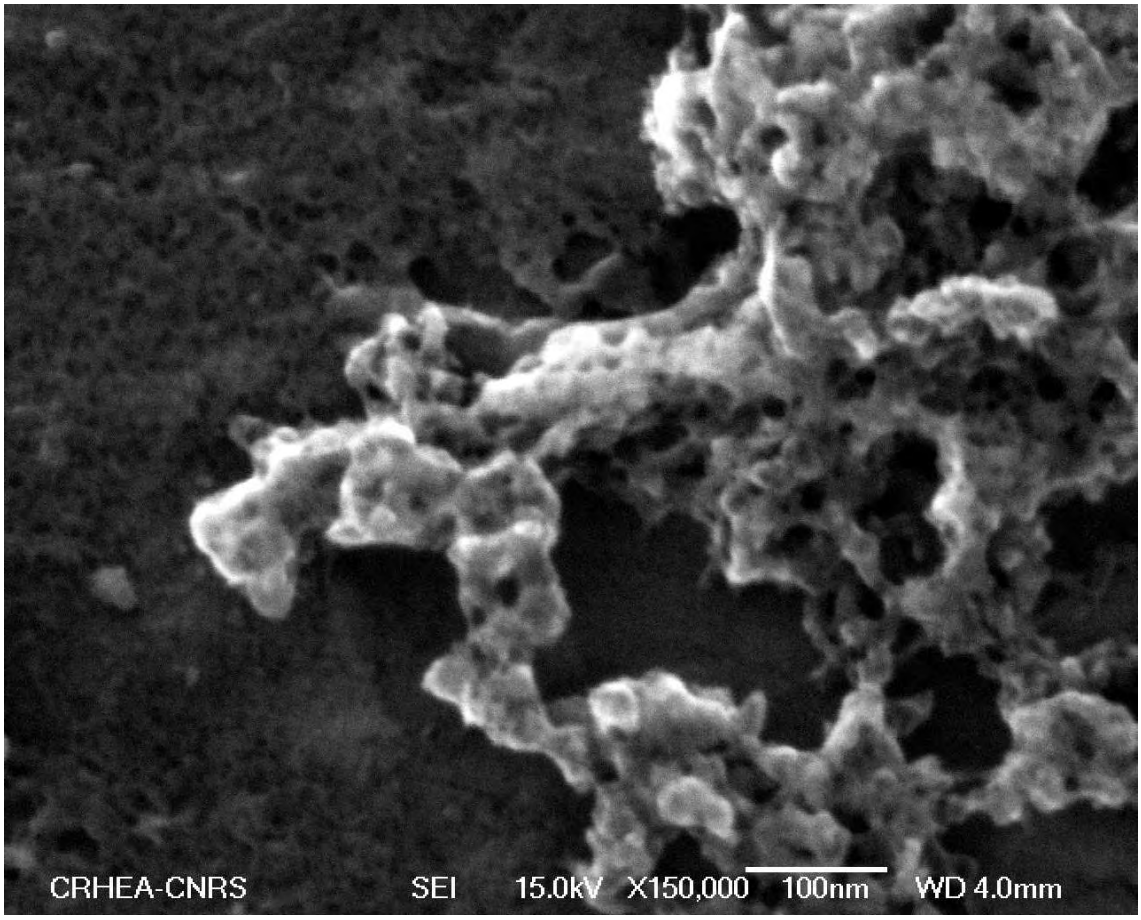


Figure IV. 30 : Cliché MEB d'un produit synthétisé à texture «microporeuse ».

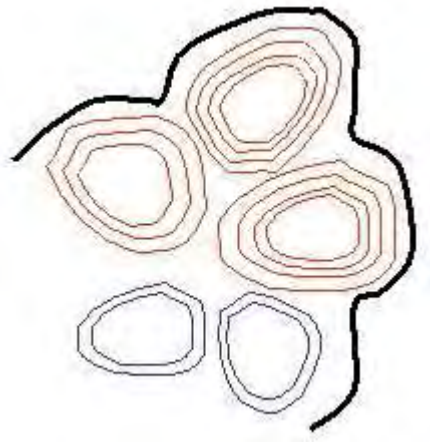


Figure IV. 31 : Schéma illustrant la texture microporeuse.

Le cliché de diffraction électronique, présenté à la figure IV.32, révèle une structure turbostratique puisque la réflexion 002, caractéristique de la présence d'empilement de graphènes, et les réflexions 10 et 11 caractéristiques de la bidimensionnalité de la structure, sont nettement visibles. Les anneaux relatifs aux réflexions 002, 10 et 11 sont diffus et traduisent des domaines cohérents de faibles diamètres dans les directions concernées. Le cliché MET confirme ces observations ; en effet, on constate, par exemple, qu'aucune frange de Bragg n'est visible, ce qui indique la présence de domaine cohérent L_1 et d' une épaisseur d'empilement, N, de très petites dimensions.

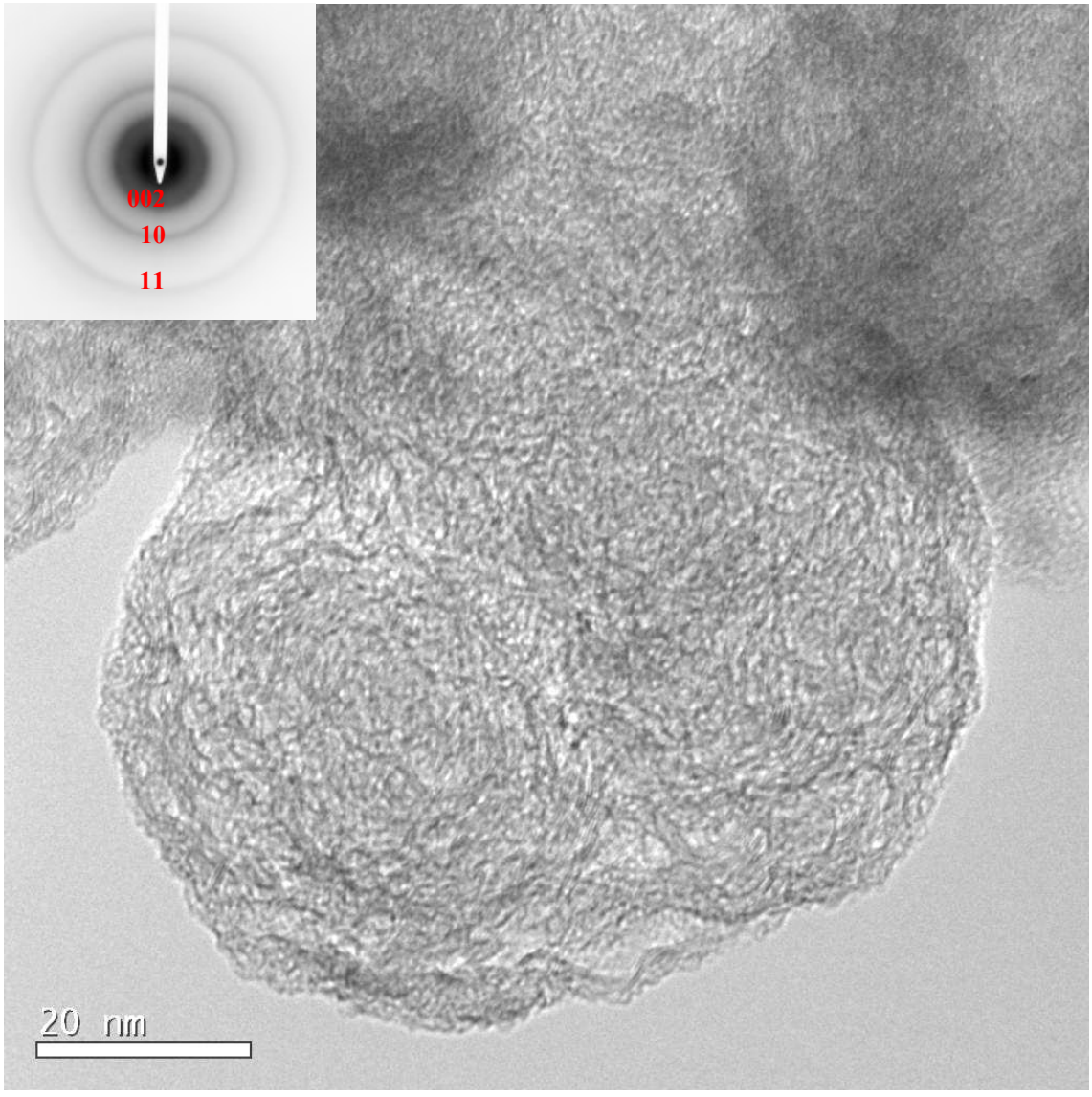


Figure IV. 32 : Cliché MET et diagramme de diffraction électronique correspondant d'un échantillon synthétisé de texture « microporeuse ».

Le cliché MET à la figure IV.33 met en évidence le caractère hétérogène de nos échantillons ; en effet, deux populations distinctes apparaissent. La première population peut s'apparenter à du noir de carbone « classique » avec la présence d'agrégats concentriques composés de domaines cohérents, L_1 et L_2, de diamètres similaires de l'ordre de 2 nm avec des faibles épaisseurs d'empilement, estimées à environ 2 nm (ce qui correspond à l'empilement de 2 graphènes à la figure IV.33). La population 2 est composée de textures « microporeuses ». La nanotexture est faible, certes, mais supérieure à celle de la population 1. On observe une organisation sous forme de pores de diamètres assez variables. En effet, on peut mesurer des diamètres de 1 à 6 nm. La paroi de ces pores est composée, en général, de deux graphènes.

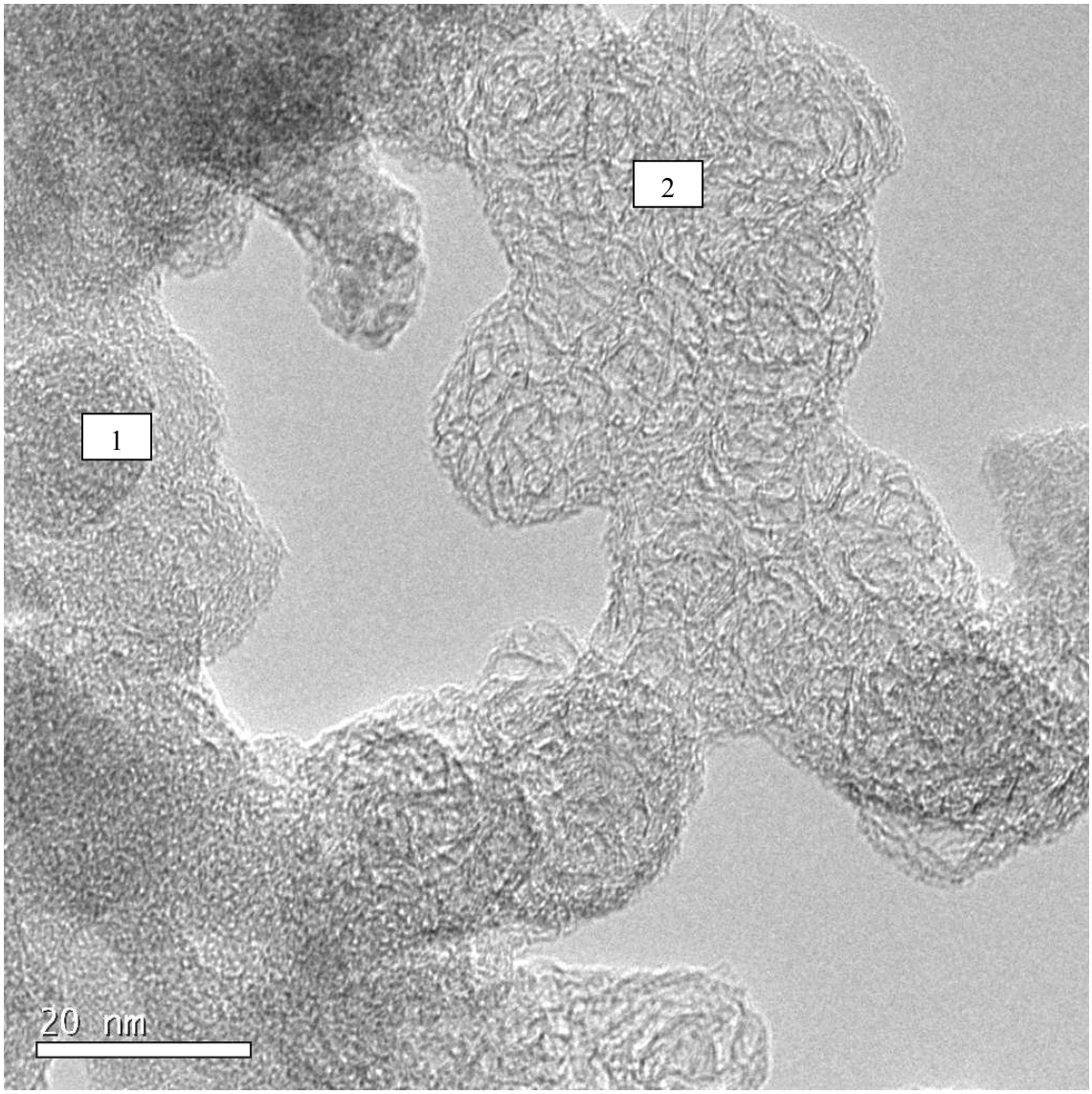


Figure IV. 33 : Cliché MET d'un produit synthétisé de texture « microporeuse ».

III.3. Textures hétérogènes de type « papiers froissés » et « microporeux »

Les clichés MET des figures IV. 34 et 35 révèle l'hétérogénéité d'un produit synthétisé. En effet, on observe à droite de la figure IV.34, la nanotexture des noirs d'acétylène décrite précédemment ainsi que la présence de micropores avec des tailles de pores variables signalées par les doubles flèches bleues. Les zones présentant des graphènes continus sont peu nombreuses, les diamètres L_1 mesurés sont de l'ordre de 10 à 15 nm (doubles flèches noires). Ces observations sont en accord avec la présence de quelques franges de Bragg signalés par les flèches noires. La nanotexture est essentiellement composée par des graphènes continus mais distordus de grands diamètres.

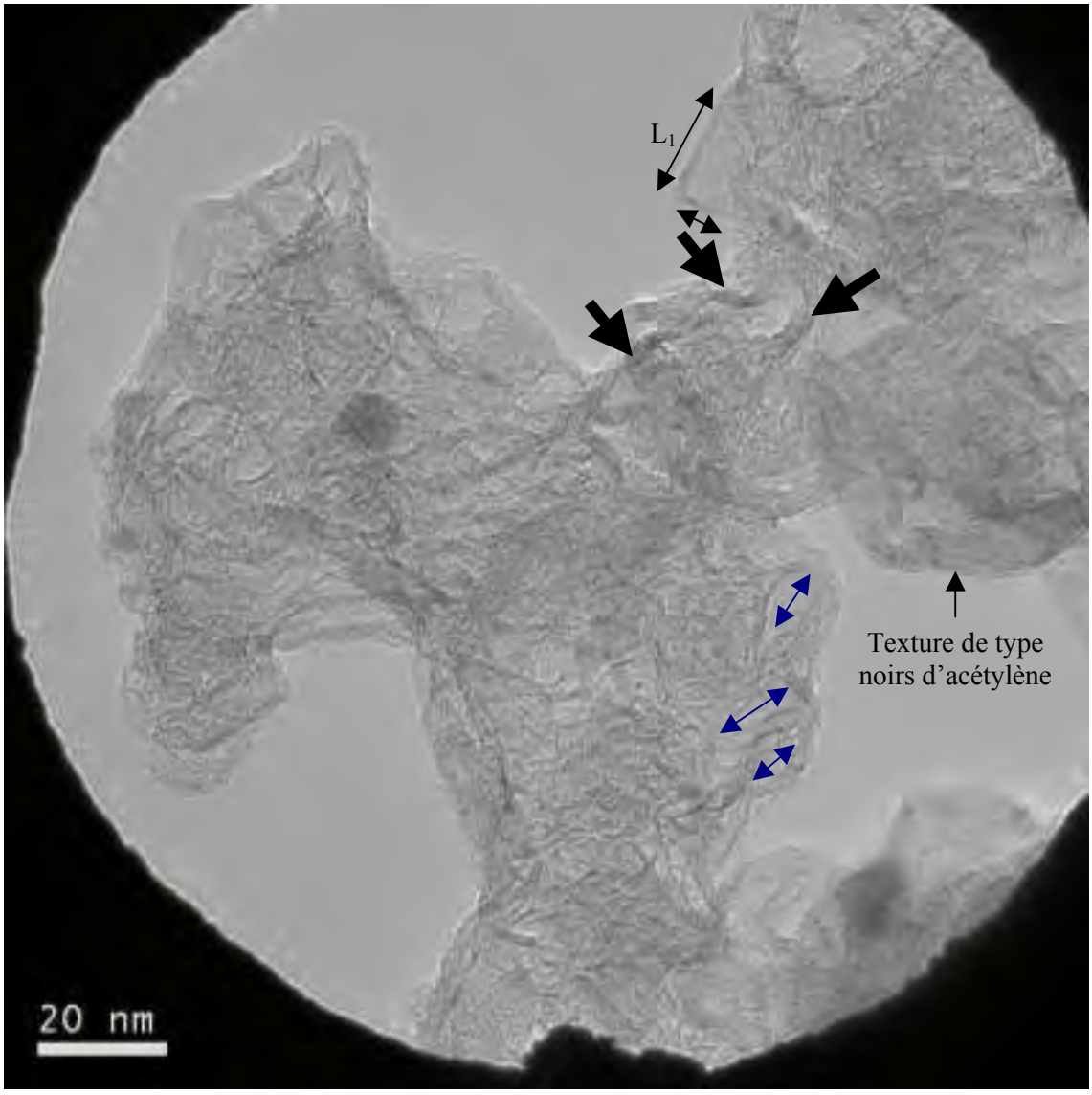


Figure IV. 34 : Cliché MET d'un noir d'acétylène synthétisé.

Enfin, le cliché MET de la figure IV.35 met en évidence la possibilité d'une absence d'organisation sous forme de particule. Des graphènes distordus de diamètres variables (de l'ordre de plusieurs dizaines de nanomètre), délimitent des pores possédant des tailles et une épaisseur de paroi variables (flèches bleues).

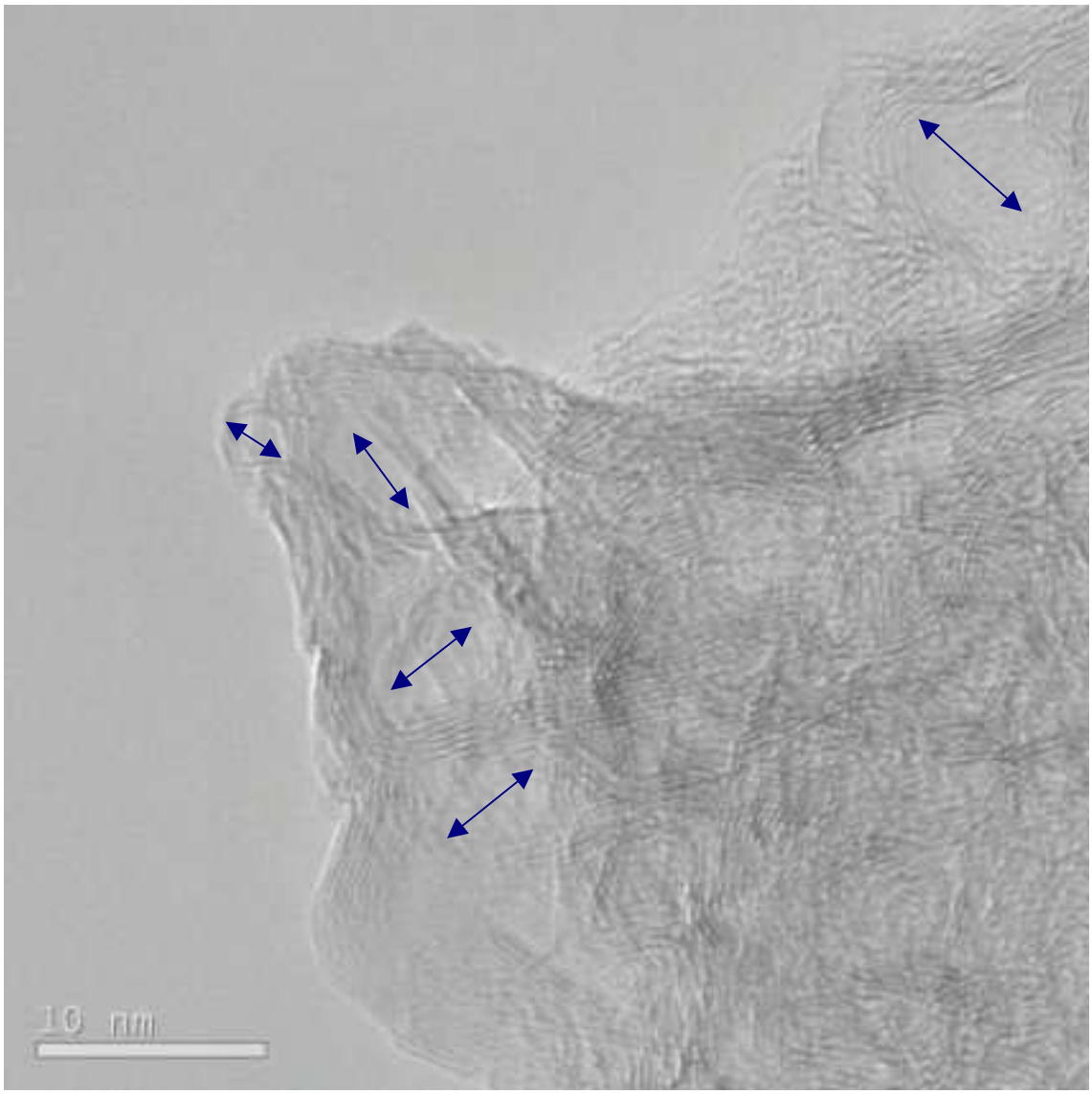


Figure IV. 35 : Cliché MET d'un noir de type noirs d'acétylène synthétisé.

IV. Textures fibreuses

Les essais expérimentaux ont conduit à la formation de deux familles de composés carbonés nanostructurés à texture fibreuse : les nanotubes et les nanofibres de carbone.

IV.1. Nanotubes de carbone

Lors d'un essai expérimental, un échantillon de composition hétérogène est obtenu ; en effet, il présente des « papiers froissés », des noirs de carbone « classiques » et des nanotubes de carbone. Ces derniers constituent la population minoritaire de l'échantillon. Le cliché MET à la figure IV.36 met en évidence des nanotubes multiparois présentant de nombreux défauts et aux diamètres hétérogènes ; en effet, on peut mesurer des diamètres de 7 à 40 nm. Les nanotubes formés sont de grandes dimensions, avec des longueurs pouvant atteindre 650 nm (figure V.37) indiquant un temps de séjour des espèces dans le milieu réactionnel relativement élevé. La présence de défauts dans les nanotubes peut être corrélée à une faible température de synthèse.

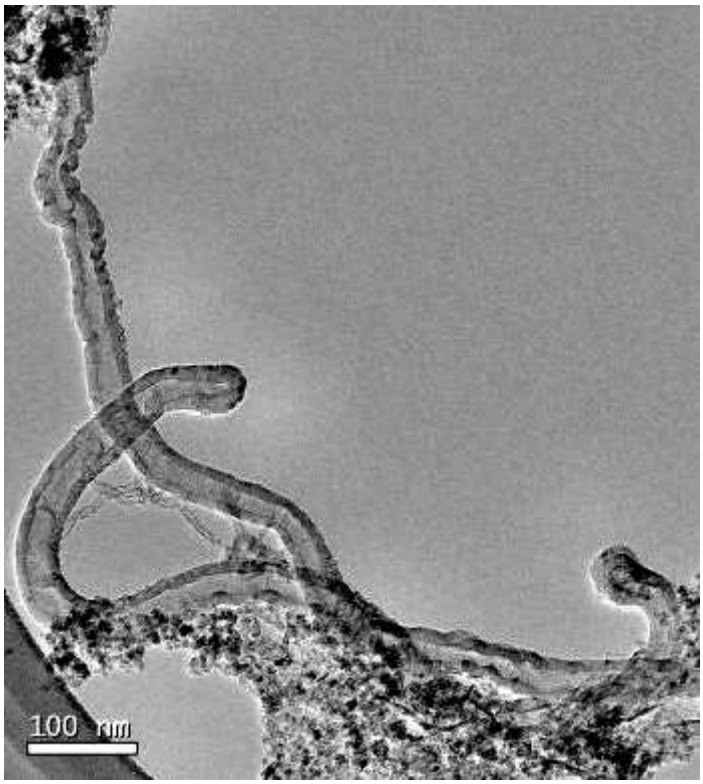


Figure IV. 36 : Cliché MET d'un échantillon synthétisé contenant des nanotubes de carbone multiparois de diamètres hétérogènes.

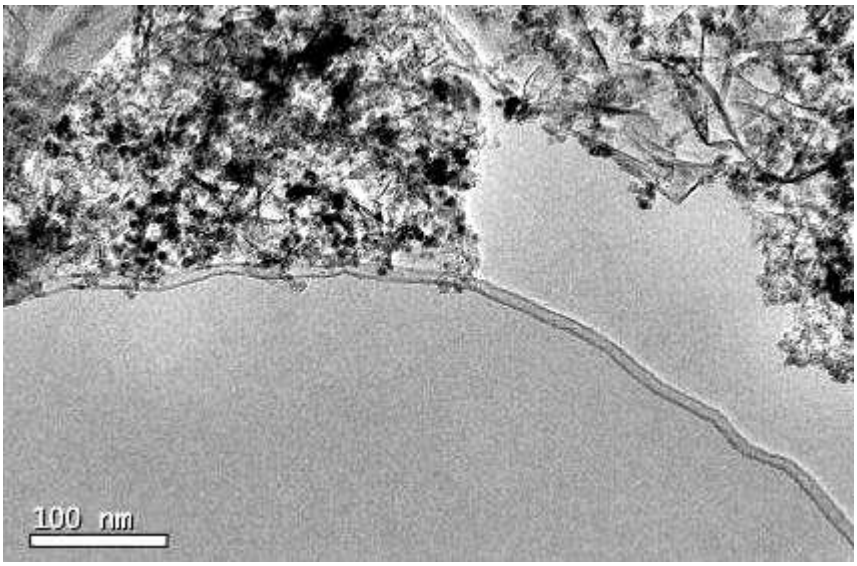


Figure IV. 37 : Cliché MET d'un échantillon hétérogène composé de « papiers froissés », de carbone amorphe et d'un nanotube de carbone d'une longueur d'environ 650 nm.

Le cliché MET à la figure V.38 met en évidence la nanotexture des nanotubes. On distingue deux populations de nanotubes selon leur diamètre. Ainsi, une population est caractérisée par des diamètres élevés d'environ 30 nm avec des parois de 10 nm d'épaisseur. Tandis que la seconde population est composée de nanotubes de petits diamètres de l'ordre de 5 nm et des parois de faible épaisseur (~ 1 nm). Il apparaît que la nanotexture des nanotubes de gros diamètres est supérieure à celle des petits nanotubes ; en effet, on distingue quelques franges de Bragg (franges noires) qui révèlent la présence d'empilement de graphènes cohérents de grande extension.

On peut considérer que les nanotubes sont de type « bambous » ; en effet, cette dénomination englobe diverses textures dont le point commun est d'être des filaments tubulaires compartimentés. Les parois internes peuvent être composées de un à plusieurs graphènes espacés périodiquement ou de façon aléatoire. Dans notre cas, pour les nanotubes de grands diamètres, ces compartiments, indiqués par les flèches bleues à la figure IV.38, sont composés de graphènes discontinus, L_2, de 3 nm environ et présentent une épaisseur de paroi variable de 1 à 3 nm. Concernant les nanotubes de faibles diamètres, la répartition des compartiments est très aléatoire. Par exemple, des zones « riches » en compartiments sont visibles en haut de la figure IV.38 avec une épaisseur de parois quasi identique à celle des tubes. La formation de telles structures implique un mécanisme de croissance particulier, exposé par Saïto. Les compartiments auraient pour origine le déplacement (périodique) d'une particule métallique sous l'effet de contraintes exercées par des graphènes formés successivement. Un schéma de ce mécanisme de croissance est présenté à la figure IV.39.

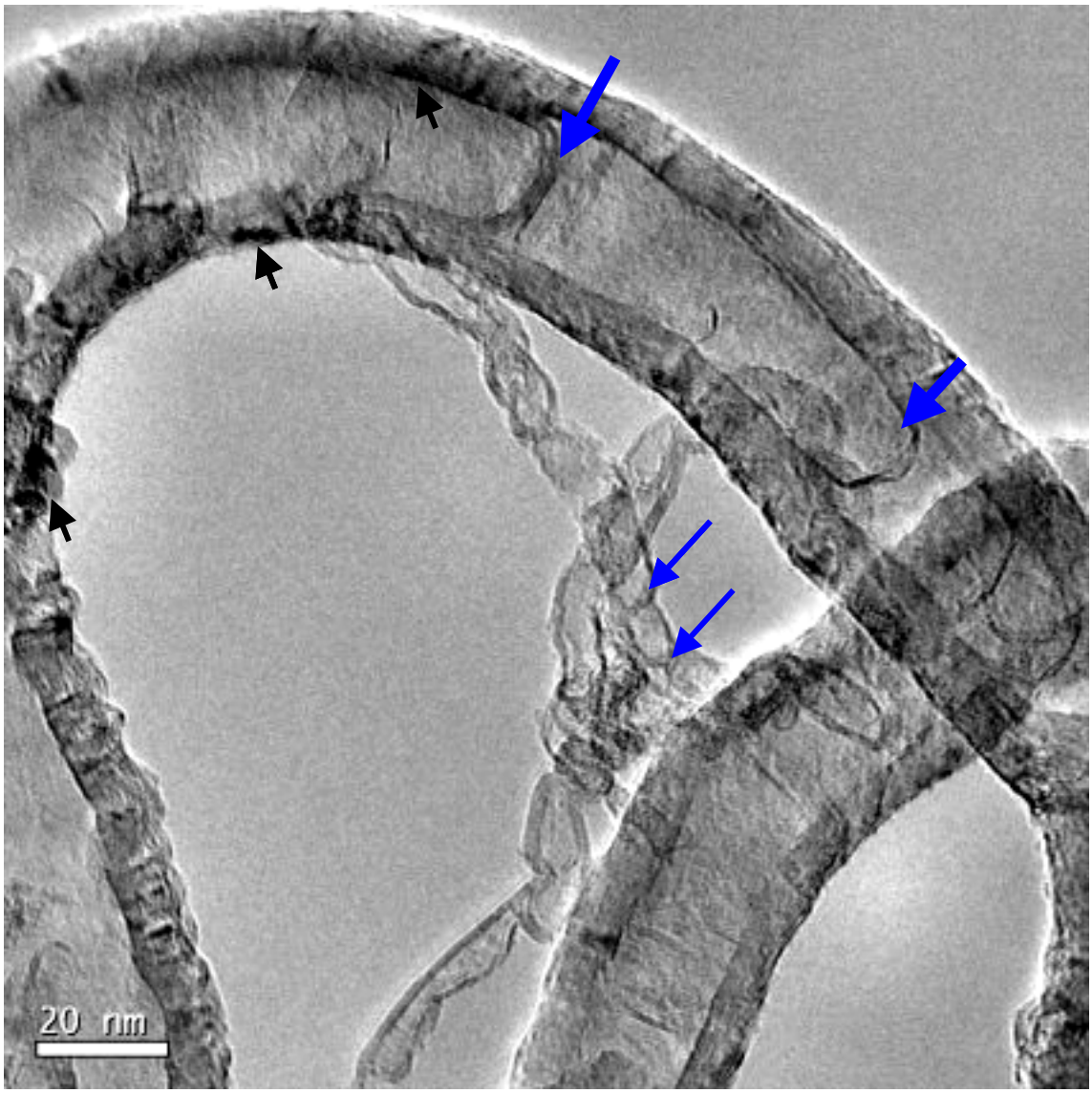


Figure IV. 38 : Cliché MET de nanotubes de carbone de diamètres hétérogènes.

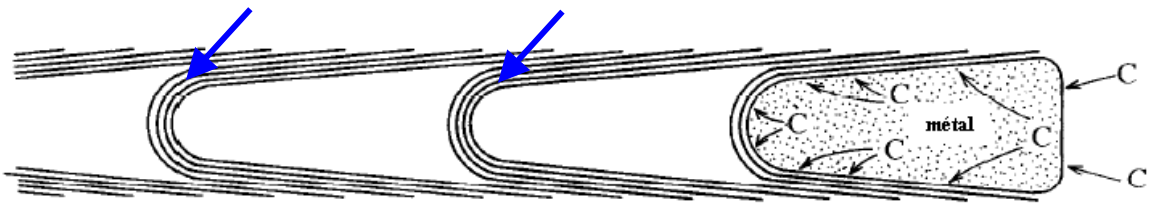


Figure IV. 39 : Mécanisme de croissance de formation des nanotubes bambous proposé par Saïto, adapté de [10].

Les clichés MET de la figure IV. 40 mettent en évidence des nanotubes de petits diamètres (~ 7 nm) dont certains reposent sur un graphène isolé. Ces nanotubes, dont la longueur peut atteindre plus de 100 nm, apparaissent « enchevêtrés ».

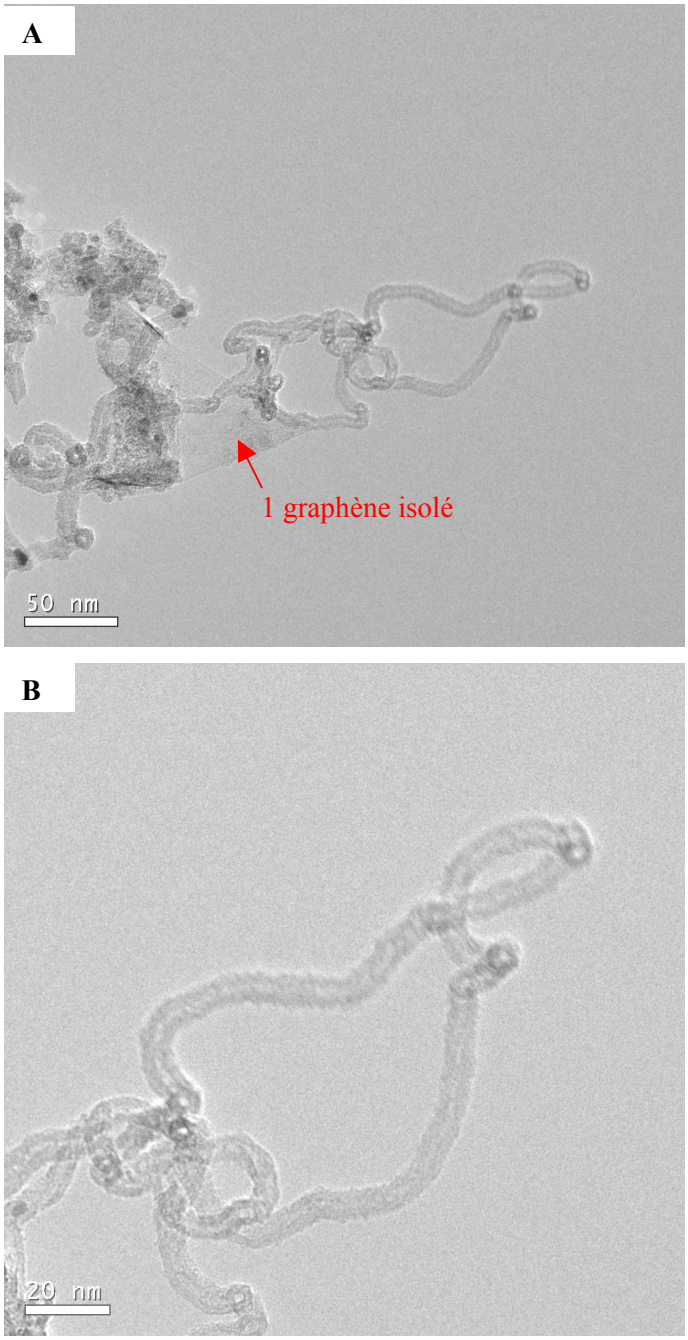


Figure IV. 40 : Clichés MET de nanotubes de petits diamètres.

La figure IV.41 présente un cliché MET d'une zone riche en nanotubes de diamètres hétérogènes, avec des valeurs variant de 5 à 20 nm. Certains nanotubes présentent à leurs extrémités des particules métalliques encapsulées. Enfin, le cliché MET de la figure IV.42.B met en évidence la haute nanotexture des nanotubes ; en effet, on observe des graphènes continus et distordus, L_2, de grands diamètres (supérieurs à 30 nm) et une épaisseur de paroi de tube d'environ 3 nm.

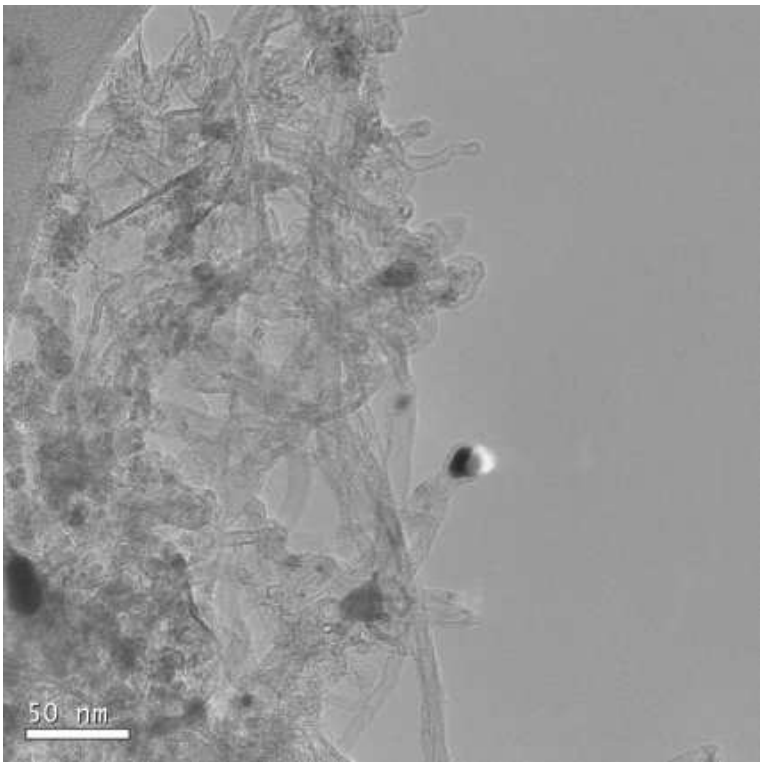


Figure IV. 41 : Cliché MET de nanotubes de carbone synthétisés.

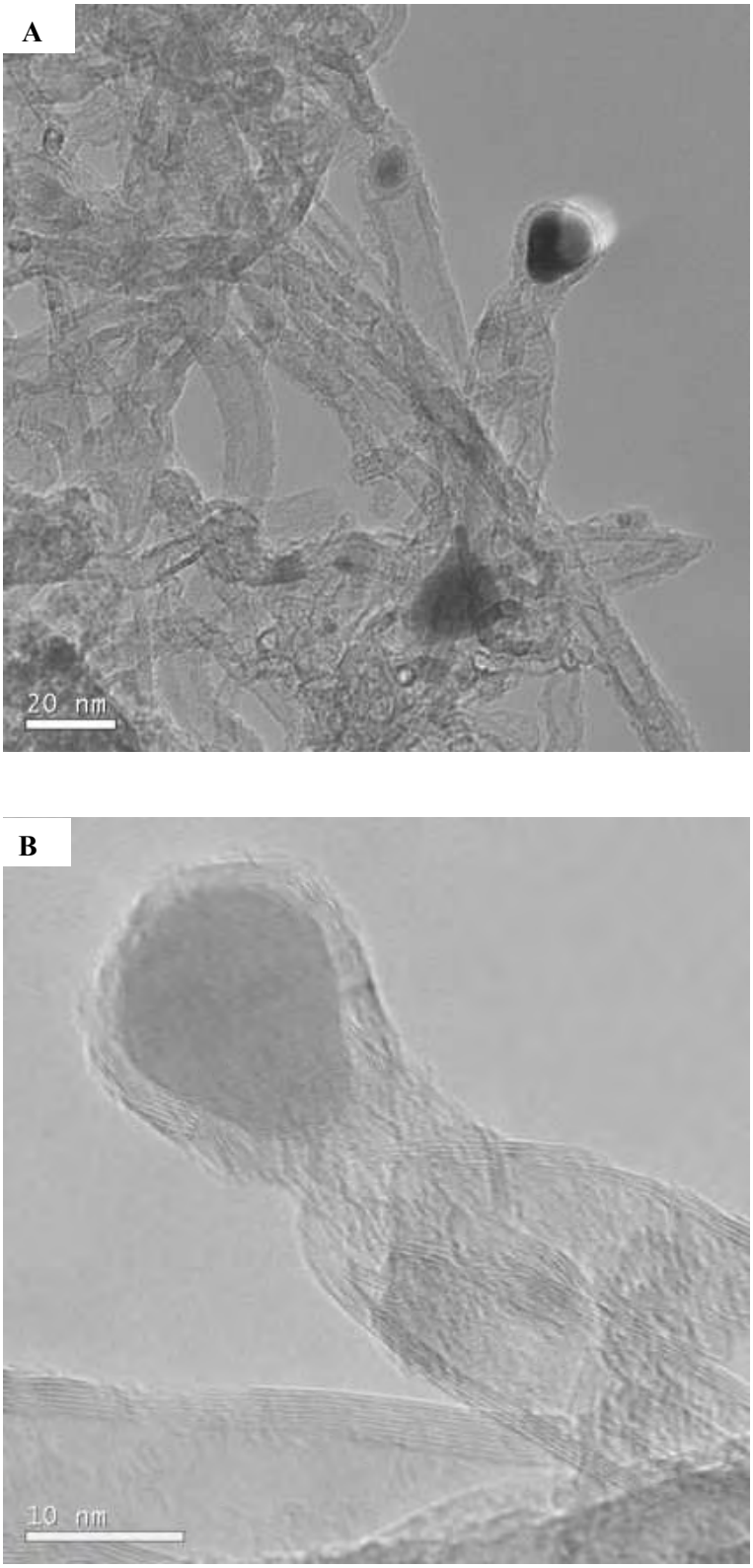


Figure IV. 42 : Clichés MET de nanotubes de carbone synthétisés.

IV.2. Nanofibres de carbone

Les textures fibreuses synthétisées sont similaires à celles décrites par Baker et al. [11] et nommées « filaments torsadés». Elles proviennent typiquement de réactions de décomposition d'hydrocarbure, tel que l'acétylène, sur un catalyseur de fer, de cobalt ou le nickel à des températures comprises entre 500 et 900 °C. Dans notre cas, ces structures proviennent de la réaction de décomposition de ferrocène en solution dans l'isopropanol. Cette réaction se réalise dans le four à une température de 550 °C, situé en amont du réacteur plasma. Pour des essais réalisés à des températures de four inférieures (de l'ordre de 200°C), les nanofibres ne sont pas synthétisées.

La figure IV.43 présente un cliché MEB des textures fibreuses. Celles-ci présentent une hétérogénéité en taille (avec des diamètres variant entre 0,1 et 0,3 µm) et en forme (torsadées ou linéaires). Les taches blanches (de grande luminosité) correspondent aux particules métalliques.

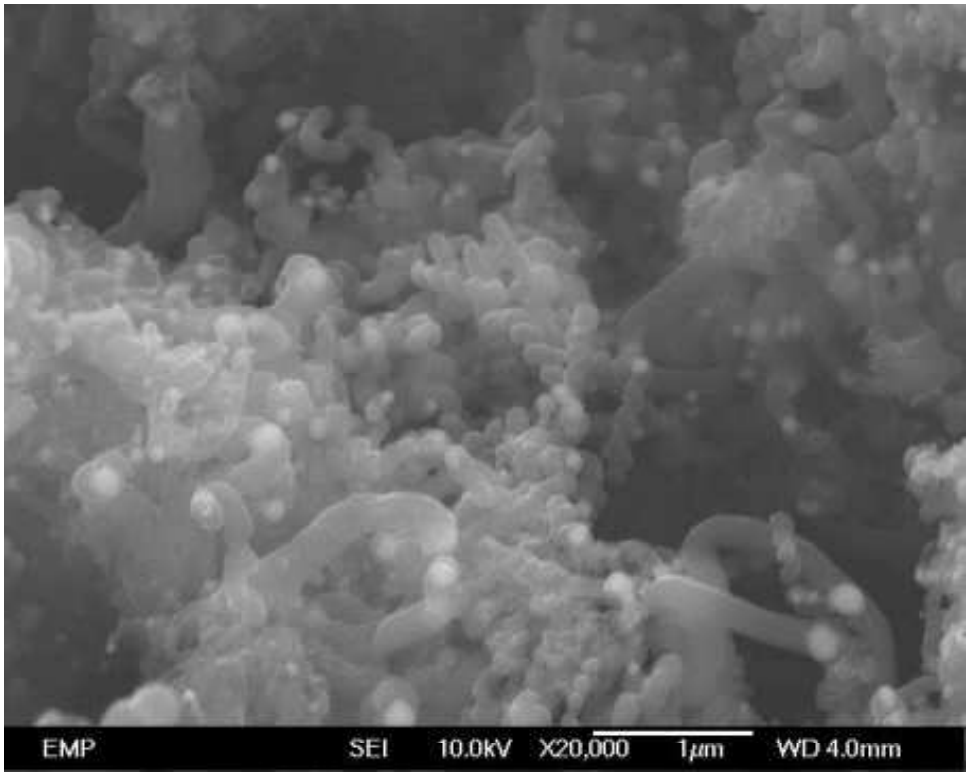


Figure IV. 43: Cliché MEB des nanofibres synthétisées.

Le cliché MET à figure IV.44 permet de confirmer que cette texture fibreuse correspond à celle des nanofibres de carbone, puisque, contrairement au cas précédent, aucune paroi interne ne vient délimiter une zone tubulaire.

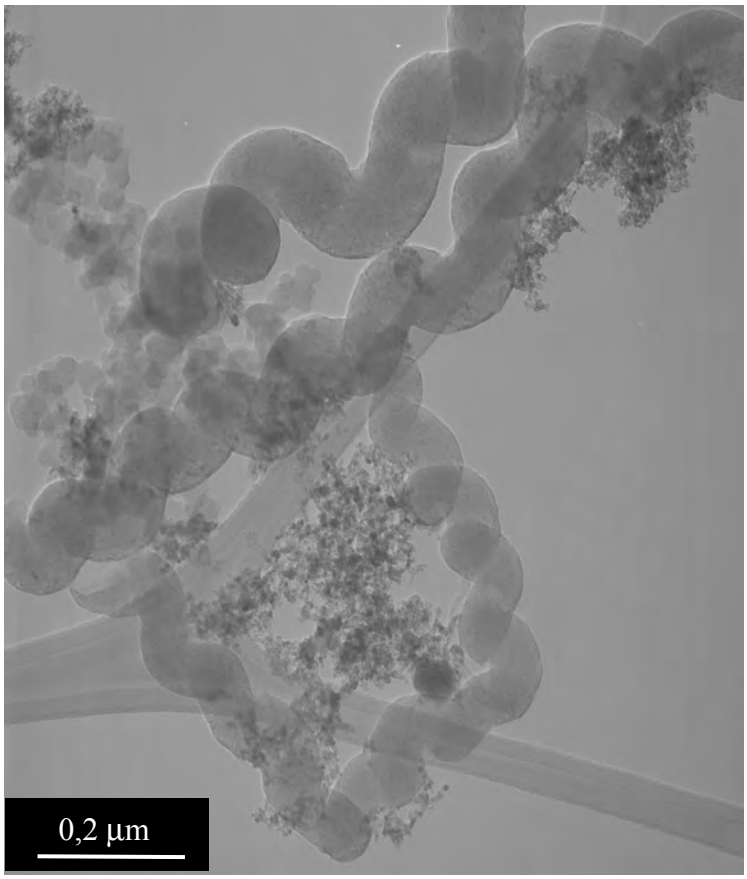


Figure IV. 44 : Clichés MET de nanofibres de carbone synthétisés.

L'analyse du cliché de diffraction électronique à la figure IV.45 indique que la structure est de type turbostratique puisque les réflexions 00l, 10 et 11 apparaissent nettement. A ces réflexions s'ajoutent celle d'un composé métallique inconnu. Comme pour les coques carbonées remplies de métal, l'identification des réflexions révèle la présence d'oxyde de fer , **Fe_2O_3,** de réseau cubique.

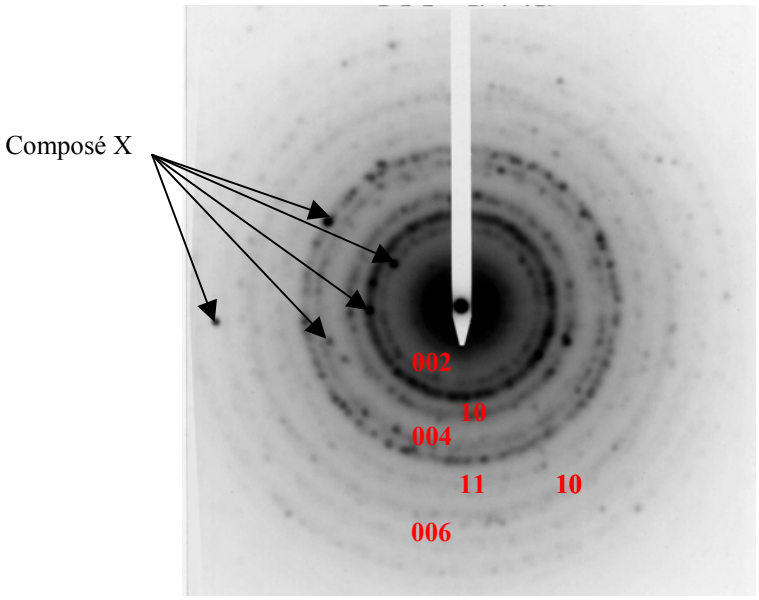


Figure IV. 45 : Cliché de diffraction électronique réalisé sur une zone riche en nanofibres de carbone.

V. Autres nanotextures carbonées obtenues

Deux autres nanotextures carbonées ont été obtenues. Il s'agit d'une tige rigide recueillie au niveau de l'électrode centrale et d'un dépôt solide recueilli dans l'électrode cylindrique.

V.1. Tiges carbonées

Lors de certains essais, une, voire deux tiges carbonées sont recueillies au niveau de la tête d'injection de la torche plasma. Elles sont quelquefois soudées à l'électrode centrale. La longueur de la tige peut varier entre 5 mm et 4 cm, tandis que son diamètre reste relativement constant et de l'ordre de 1 mm (figures IV.46 et IV.47). Sa structure rigide est constante.



Figure IV. 46 : Photographie de la tige carbonée recueillie au niveau de la torche plasma.



Figure IV. 47 : Vue de dessus de la tête d'injection de la torche plasma avec au centre l'électrode centrale. Au bout de l'électrode, on peut apercevoir la tige carbonée.

V.1.1. MEB

La tige se compose de plusieurs brins carbonés torsadés bien distincts (figure IV.48). Il semble que l'écoulement du gaz plasmagène de type vortex soit à l'origine de cette organisation particulière des brins. La figure IV.49, présentant un cliché MEB-HR, indique que la structure du carbone est vraisemblablement de type turbostratique. Ce résultat est confirmé par l'analyse de diffraction des rayons X.

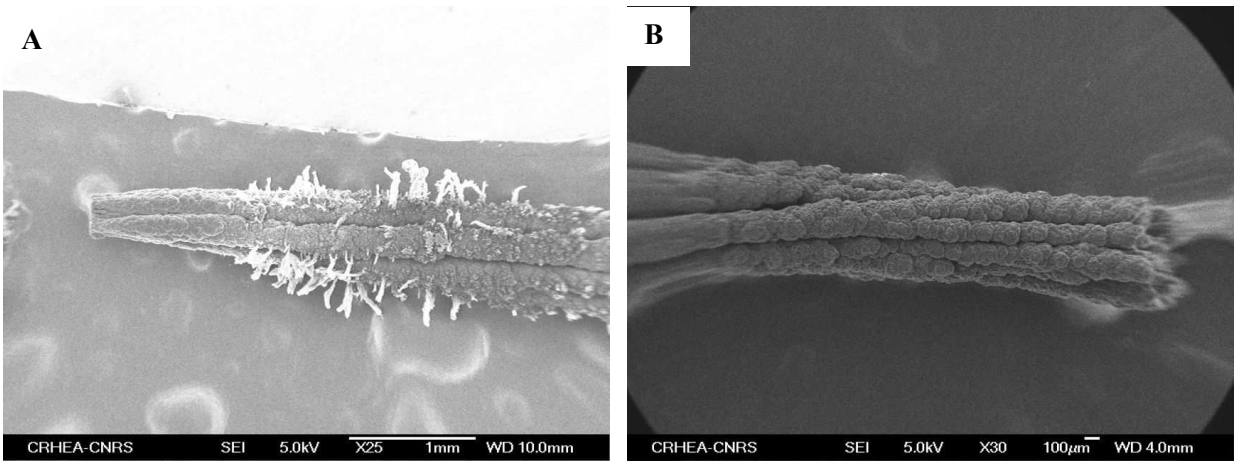


Figure IV. 48 : Clichés MEB d'une tige carbonée recueillie au niveau de la torche plasma.

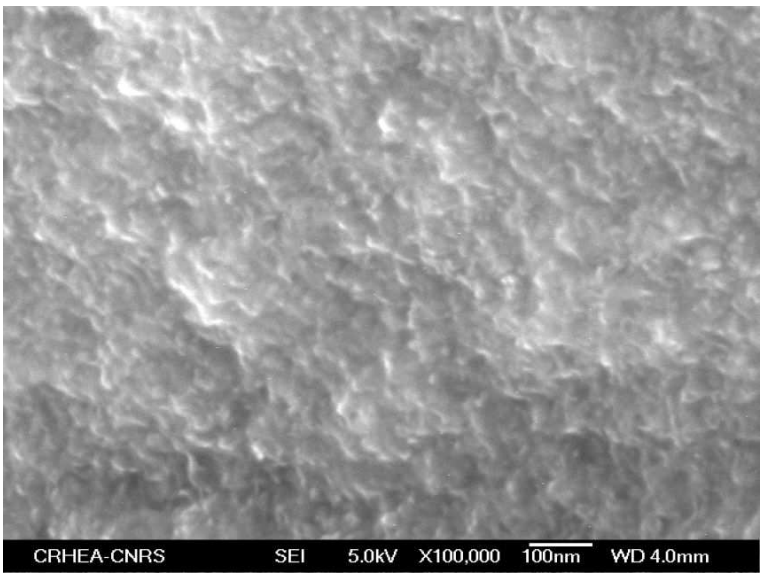


Figure IV. 49 : Cliché MEB d'une extrémité de la tige carbonée.

V.1.2. Diffraction de rayons X

La figure IV. 50 présente le diffractogramme obtenu lors de l'analyse de la tige de carbone non broyée. L'analyse s'est effectuée suivant deux directions : soit parallèlement (courbe grise), soit perpendiculairement (courbe bleue) à l'axe principal de la tige. Ce diffractogramme est ensuite comparé à celui d'un échantillon de nanotubes multifeuillets commercial.

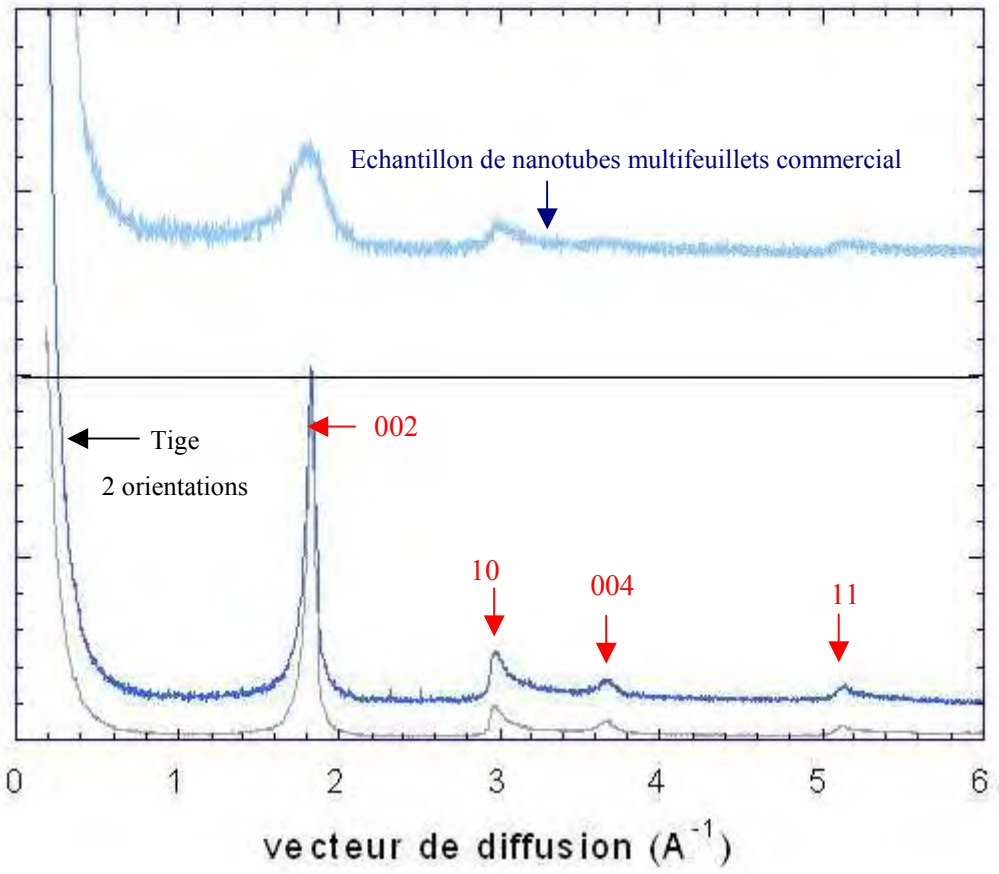


Figure IV. 50 : En haut, diffractogramme de rayons X (Cu K_α) d'un échantillon de nanotubes multifeuillets commercial. En bas, diffractogrammes de la tige (non broyée) recueillie au niveau de la tuyère. En bleu, analyse réalisée dans la direction perpendiculaire à l'axe principal de la tige ; en gris : analyse réalisée dans la direction de l'axe de la tige.

L'ensemble du diagramme indique que la structure du carbone est turbostratique ; en effet, on remarque en particulier le profil de la bande asymétrique relative à la réflexion 10, caractéristique des carbones turbostratiques. Les raies situées à 1,86 $Å^{-1}$ et 3,71 $Å^{-1}$ indiquent la présence de graphènes, (pouvant être recourbés) parallèles entre eux, et correspondent respectivement aux réflexions 002 et 004. La distance entre les plans est de 3,38 Å (d 002 = 2.π / s soit 2π/1,86) et est donc différente de celle du graphite (3,354 Å). Les raies situées à 3,05 $Å^{-1}$ et 5,17 $Å^{-1}$ correspondent respectivement aux réflexions 10 (d_{10} = 2,06 Å) et 11 (d_{11} = 1,22 Å). Le pic à 1,86 $Å^{-1}$ de la courbe grise (analyse selon la parallèle à l'axe de la tige) étant plus fin que celui de la courbe bleue (analyse selon la perpendiculaire

à l'axe de la tige), il apparaît que la longueur du domaine cohérent est plus importante parallèlement à l'axe principal. Enfin, si on compare les diffractogrammes de la tige à celui des nanotubes mutli-feuillets, il apparaît que la tige possède une meilleure organisation des graphènes. Toutefois, cette analyse ne nous permet pas de déterminer le type d'organisation des graphènes ; en effet, il pourrait s'agir d'une structure en oignons ou en arête de poisson (figure IV.51).

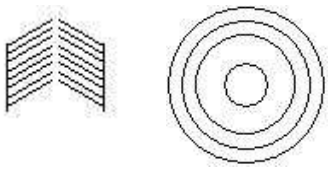


Figure IV. 51 : Schémas illustrant deux organisations possibles des graphènes en : arête de poisson ou oignon.

V.2. Dépôts carbonés

Des dépôts d'une grande dureté ont été quelquefois recueillis au niveau de la tuyère cylindrique (figure IV.52 et 53).



Figure IV. 52 : Photographie réalisée à la fin d'un essai expérimental et présentant une tuyère cylindrique avec des dépôts solides.

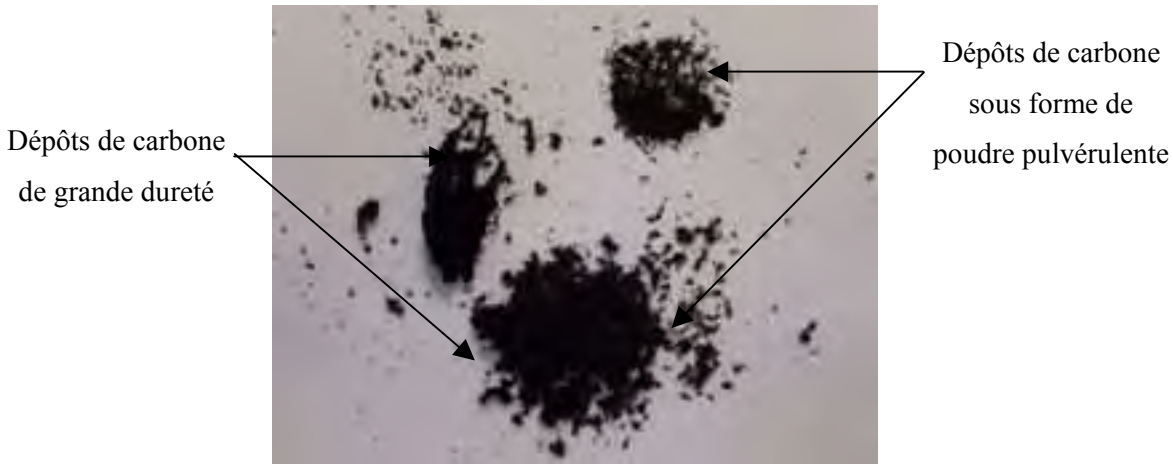


Figure IV. 53 : Photographie des dépôts de carbone recueillis aux niveaux de la tuyère cylindrique et du tube en pyrex.

Le dépôt solide préalablement broyé a été analysé par diffraction de rayons X (Cu Kα). Le diffractogramme obtenu, présenté à la figure IV.54, indique clairement que la structure du carbone est de type turbostratique ; en effet, on observe le pic à 1,76 $Å^{-1}$ caractéristique de la réflexion 002 du graphite ainsi que le pic à 3 $Å^{-1}$, correspondant à la réflexion 10. Le déplacement de la réflexion 002 vers les petits angles, par rapport au graphite vrai, indique une augmentation de la distance entre les graphènes, ce qui est caractéristique des structures turbostratiques. De plus, la largeur importante du pic à 1,76 $Å^{-1}$ indique que l'épaisseur de l'empilement cohérent des graphènes est faible.

De nouveau, la diffraction ne nous permet pas de déterminer l'organisation structurale des graphènes (arêtes de poisson ou oignons). Si l'on compare le diffractogramme du dépôt avec celui de la tige (figure IV.50), il apparaît que l'organisation texturale du dépôt est nettement inférieure à celle de la tige carbonée.

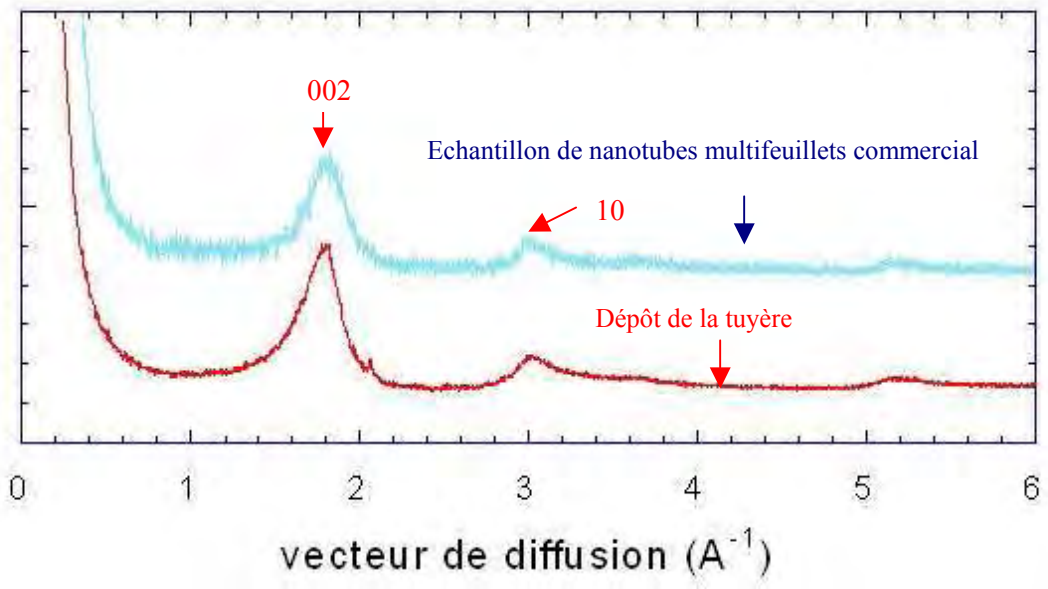


Figure IV. 54 : Diffractogramme de rayons X (Cu K_α) du dépôt solide recueilli au niveau de la tuyère cylindrique.

VI. Analyses BET

Pour chaque famille de composés synthétisés, des analyses BET ont été réalisées à l'azote (à 77,45 K) par Jean-François Hochepied, Responsable du laboratoire des Systèmes Colloïdaux dans les Procédés Industriels, au CEP à Paris. Le tableau IV.1 rassemble les valeurs de la surface spécifique et du diamètre moyen des pores des différents produits synthétisés

Nanostructures carbonées synthétisées	Surface spécifique, m^2/g	Diamètre moyen des pores, Å
Papiers froissés de faible nanotexture	**290**	98
Papiers froissés de haute nanotexture	159	110
Mélange de papiers froissés et de nanofibres	112	151
Mélange de papiers froissés, micropores, coques carbonées, et particules métalliques encapsulées	118	82
Echantillon de carbone de très faible nanotexture avec des particules métalliques enrobées	108	103
Noirs de carbone « classiques » homogènes	88	77
Noirs d'acétylène	55	120
Composés « microporeux »	29	134

Tableau IV. 1 : Récapitulatif des analyses BET.

Parmi toutes les nanostructures synthétisées, les « papiers froissés » possèdent les valeurs de surface spécifique les plus élevées, entre **159 et 290 m^2/g**. Tout d'abord, nous pouvons remarquer que ce résultat est cohérent avec les observations MET qui montrent de grands pores et des graphènes de grands diamètres pour les papiers froissés de haute nanotexture (figures IV.21, .IV.22 et IV.23). Ce résultat est particulièrement intéressant puisque les noirs de carbone natifs (c'est-à-dire n'ayant pas subi de post-traitement) présentent typiquement des surfaces spécifiques comprises entre 80 et 150 m^2/g [12]. Ce résultat peut s'expliquer par la présence de graphènes de grands diamètres associée à un empilement de graphènes sur une faible épaisseur. On notera qu'un graphène unique offre une surface

spécifique de l'environ 2760 m^2/g. Aussi, une surface spécifique de 270 m^2/g est obtenue en empilant une dizaine de graphènes, ce qui correspond à l'ordre de grandeur de N trouvé en MET (figure IV.29).

La surface spécifique des noirs de carbone « classiques » synthétisés est de 88 m^2/g. Ce résultat est en accord avec ceux issus de la littérature. En effet, Donnet [13] indique pour le Graphon une valeur de surface spécifique, estimée par la même technique à l'azote à 77,4 K, de 86 g/m^2.

De même, les noirs d'acétylène synthétisés présentent une surface spécifique de 55 g/m^2 ce qui est cohérent avec la valeur donnée par Schwob [14] pour des noirs d'acétylène (70 m^2/g).

Enfin, concernant les textures « microporeuses », la faible valeur de leur surface spécifique, estimée à 29 m^2/g, peut être corrélée à l'existence d'une porosité fermée.

VII. Corrélation entre les conditions opératoires et les propriétés texturales des produits synthétisés

L'objectif de ce chapitre est d'effectuer une corrélation qualitative entre les nanostructures carbonées obtenues par le procédé et les conditions opératoires.

Par la suite, une étude plus poussée, décrite dans le chapitre V, visant à modéliser l'écoulement des fluides dans le réacteur a été réalisée afin d'estimer, de manière **quantitative** cette fois, le champ de température dans le réacteur plasma et d'expliquer la formation des structures de noirs d'acétylène, de « papiers froissés » et de noirs de carbone.

VII.1. Influence de la nature du gaz plasmagène

Les propriétés du plasma généré étant fonction des propriétés physico-chimiques du gaz plasmagène employé (viscosité, conductivité thermique ...), chaque gaz plasmagène conduit à des conditions particulières de synthèses telles que le type d'écoulement, le champ de température et le type d'atmosphère (neutre, oxydant, réducteur). Deux essais ont été réalisés avec deux gaz plasmagènes de différente nature, l'arcal 21 et l'argon pur. Le tableau V.2 présente les conditions opératoires de cette étude.

Gaz plasmagène	$Q_{gaz\ plasmagène}$, Nl/h	Q_{C2H4}, Nl/h	$P_{efficace}$, W	Tuyère	Position de l'injection de l'hydrocarbure
Argon	236	10	60	Tuyère cylindrique de longueur L = 100 mm	A la base de la torche plasma
Arcal 21			180		

Tableau IV. 2 : Récapitulatif des conditions opératoires.

Les figures IV. 55 et IV.56, présentant deux clichés MEB des échantillons issus de l'essai avec l'argon, mettent en évidence l'hétérogénéité du produit avec la présence, entre autres, d'agrégats de diamètres variables entre 50 et 100 nm. L'essai avec l'argon conduit à des nanostructures carbonées différentes de celles issues des essais avec l'arcal 21 pour lesquels nous pouvons observer des textures de types « papiers froissés » (figure IV.57).

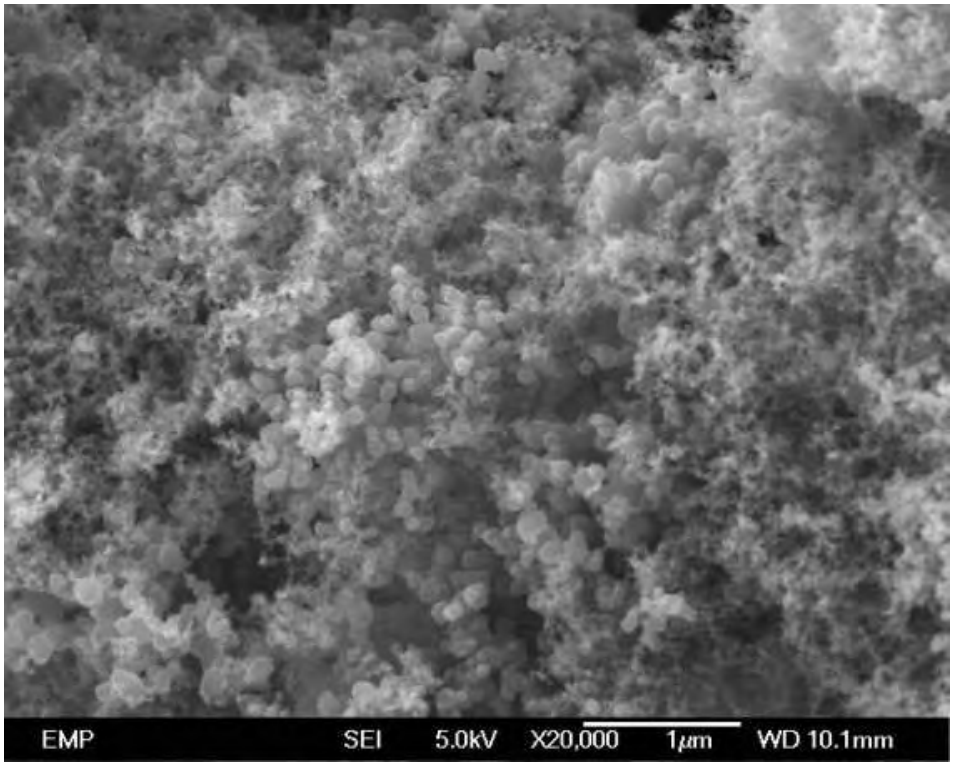


Figure IV. 55 : Cliché MEB de l'échantillon synthétisé avec l'argon pour gaz plasmagène.

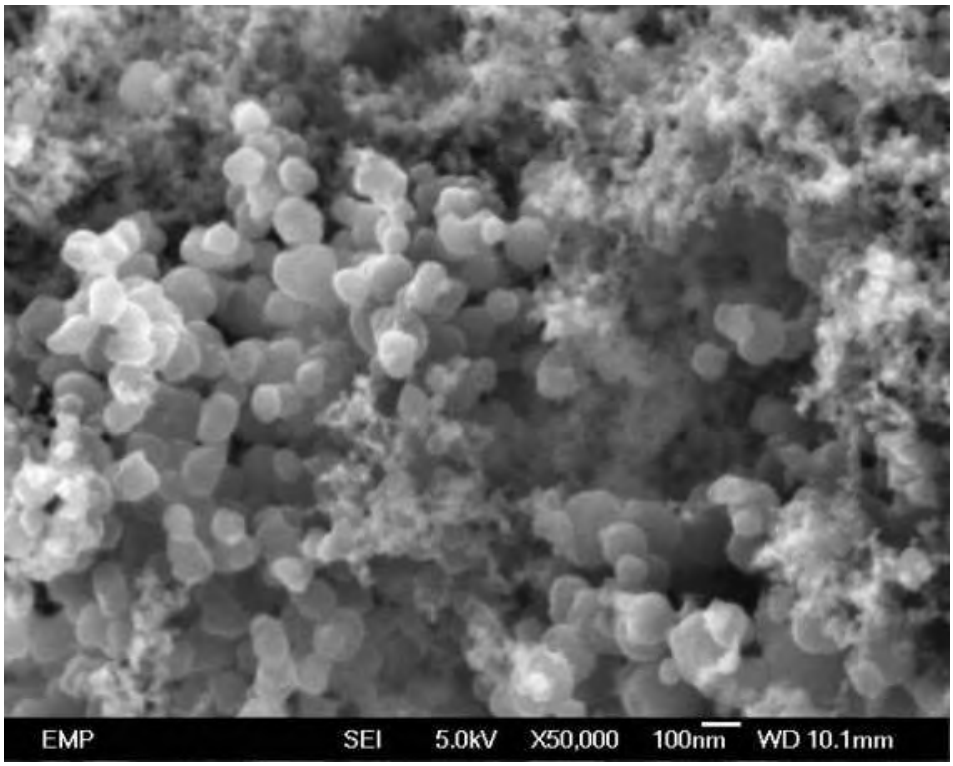


Figure IV. 56 : Clichés MEB de l'échantillon synthétisé avec l'argon pour gaz plasmagène.

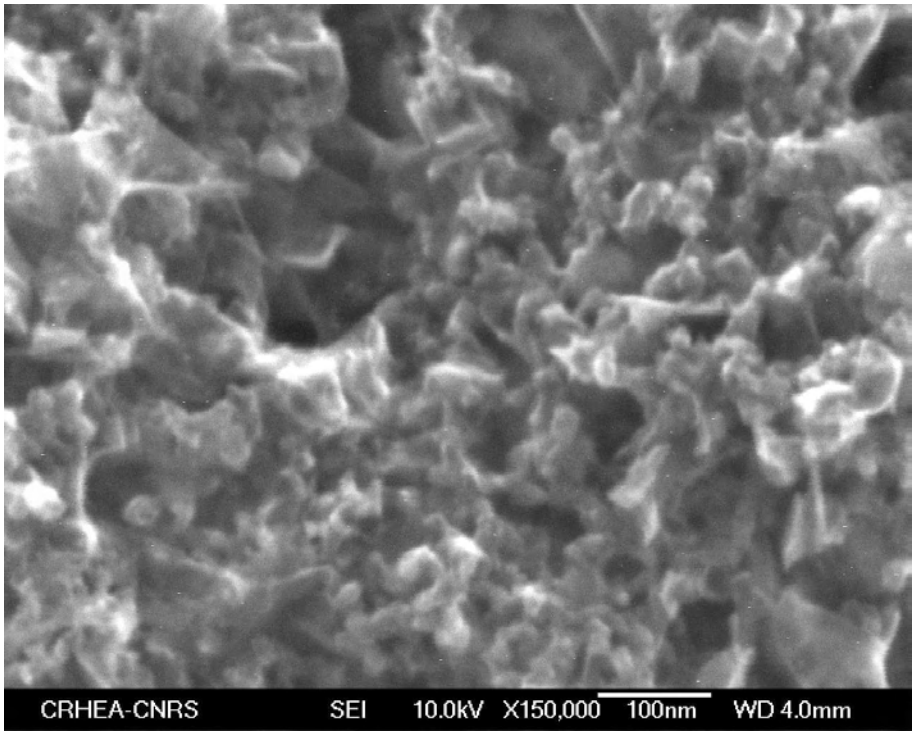


Figure IV. 57 : Cliché MEB de l'échantillon synthétisé avec l'arcal 21 pour gaz plasmagène.

Les clichés MET à la figure IV.58 confirment l'hétérogénéité texturale et nanotexturale de l'échantillon synthétisé avec l'argon. En effet, on observe des textures concentriques de noirs d'acétylène, et des textures isotropes de type « papiers froissés » et « microporeux ». En revanche, l'arcal 21 conduit à la synthèse de composés relativement homogènes en texture et de type «papiers froissés » (figure IV.59).

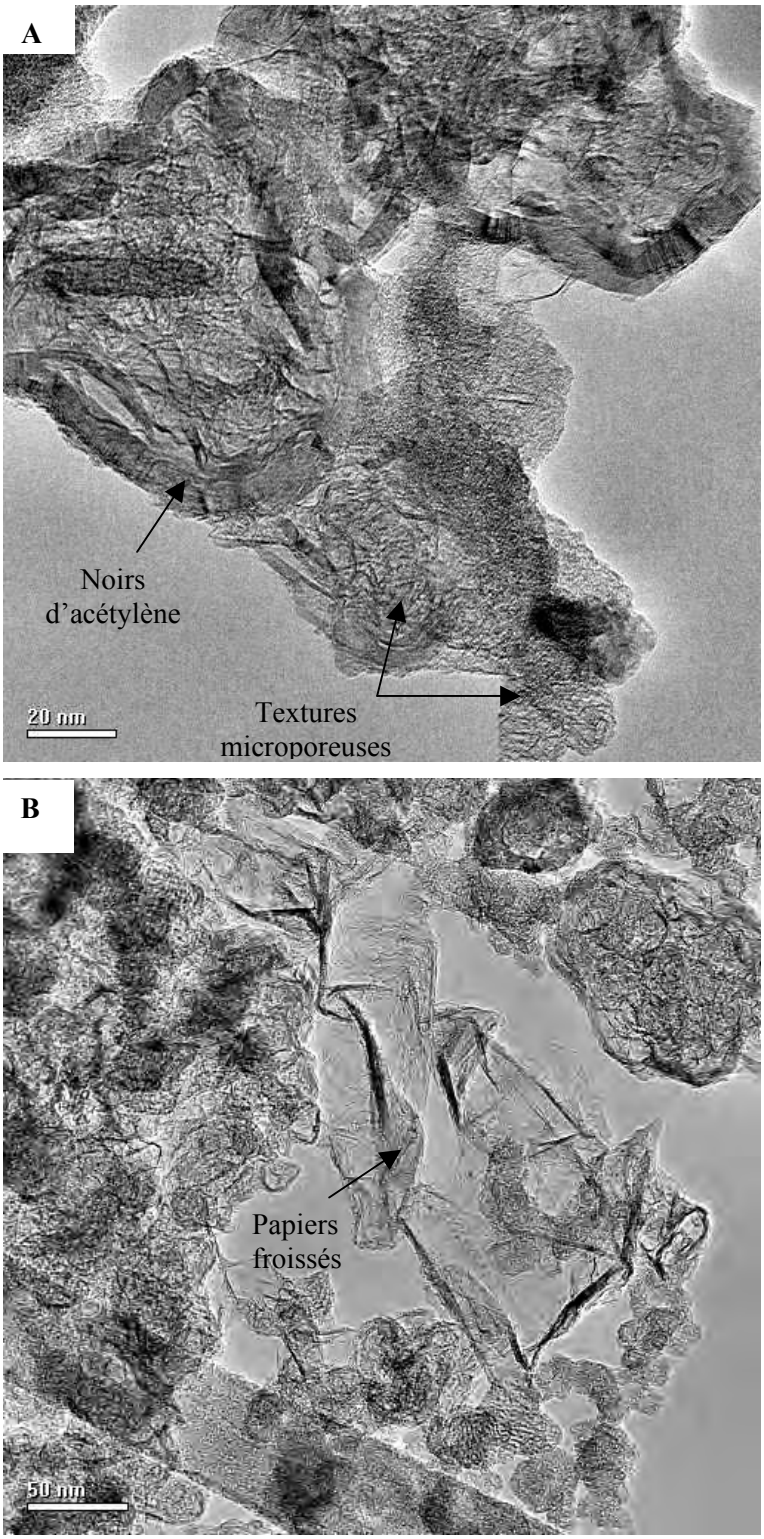


Figure IV. 58 : Clichés MET de l'échantillon synthétisé avec l'argon pour gaz plasmagène.

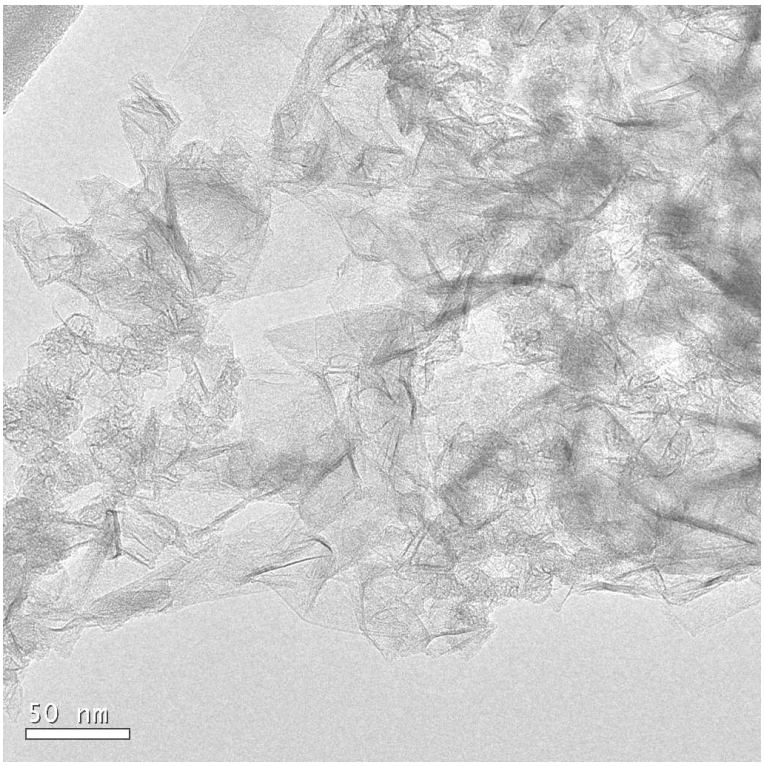


Figure IV. 59 : Clichés MET de l'échantillon synthétisé avec l'arcal 21 pour gaz plasmagène.

VII.2. Influence du débit du gaz plasmagène

VII.2.1. Injection d'hydrocarbure à la base de la tuyère

Le tableau IV.3 rassemble les conditions opératoires de cette étude où le seul paramètre variable est le débit de gaz plasmagène.

Q_{C2H4}, Nl/h	$P_{efficace}$, W	Tuyère	Position de l'injection de l'hydrocarbure	$Q_{arcal\ 21}$, Nl/h
10 - 60	~ 140 W	Longueur L = 50 mm Diamètre 15 mm (Tuyère A, figure III.50)	A la base de la tuyère	112
				140
				187

Tableau IV. 3 : Récapitulatif des conditions opératoires.

Quel que soit le débit de gaz plasmagène, les produits synthétisés sont identiques et appartiennent à la famille des noirs de carbone « classiques » (figures IV.60, IV.61 et IV.62).

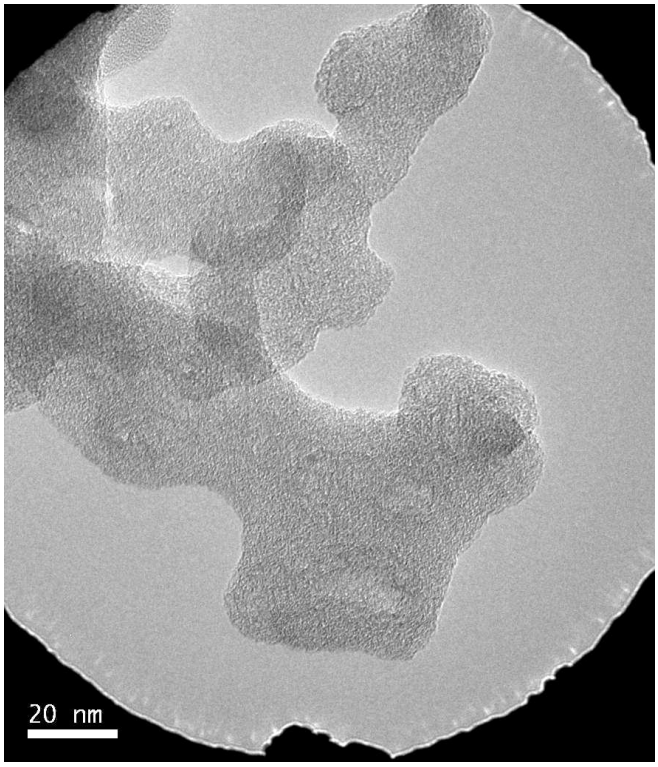


Figure IV. 60 : Cliché MET de noir de carbone synthétisé avec $Q_{arcal\ 21}$ = 112 Nl/h.

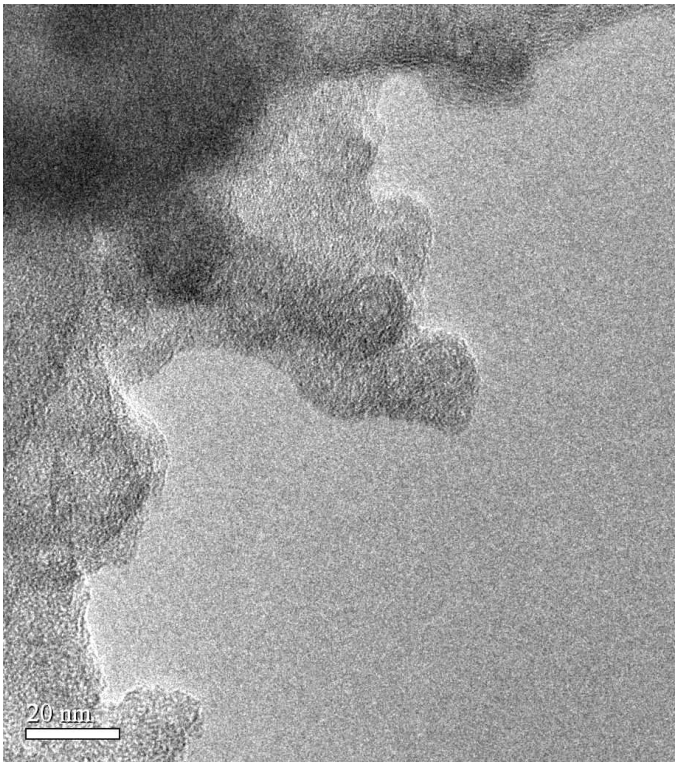


Figure IV. 61 : Cliché MET de noir de carbone synthétisé avec $Q_{arcal\ 21}$ = 140 Nl/h.

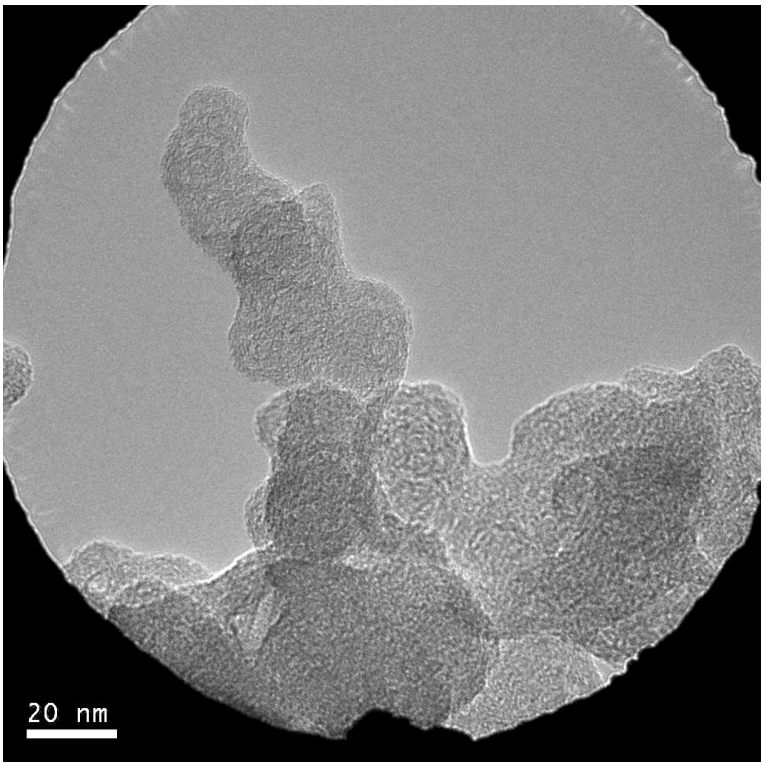


Figure IV. 62 : Cliché MET de noir de carbone synthétisé avec $Q_{arcal\ 21}$ = 187 Nl/h.

VII.2.2. Injection d'hydrocarbure à la base de la torche plasma

L'objectif de cette étude est de déterminer l'influence du débit de gaz plasmagène lorsque l'injection de l'hydrocarbure s'effectue à la base de la torche plasma. Le tableau IV.4 rassemble les conditions opératoires de cette étude.

Q_{C2H4}, Nl/h	$P_{efficace}$, W	Tuyère	Position de l'injection de l'hydrocarbure	$Q_{arcal\ 21}$, Nl/h
8	~ 150 W	Tuyère cylindrique Longueur L = 100 mm Diamètre = 6 mm (figure II.7)	A la base de la torche plasma	177
				236

Tableau IV. 4 : Récapitulatif des conditions opératoires.

Il apparaît qu'un faible débit d'arcal 21 conduit à la formation de structures « papiers froissés » de haute nanotexture. Une explication possible à ce résultat pourrait être que dans un milieu fortement concentré, les gênes stériques entre les différents précurseurs carbonées soient plus importantes que celles rencontrées dans un milieu plus dilué. Ceci conduirait à des structures plus repliées sur elle-mêmes, soit des « papiers froissés » de faible nanotexture.

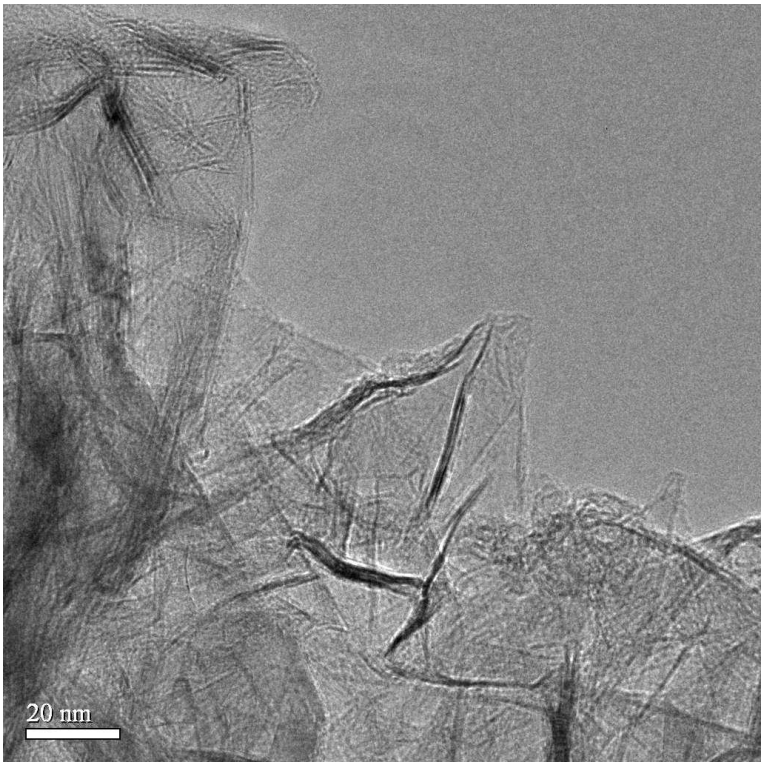


Figure IV. 63 : Cliché MET de « papiers froissés » de haute nanotexture obtenus avec $Q_{arcal\ 21}$ = 177 Nl/h.

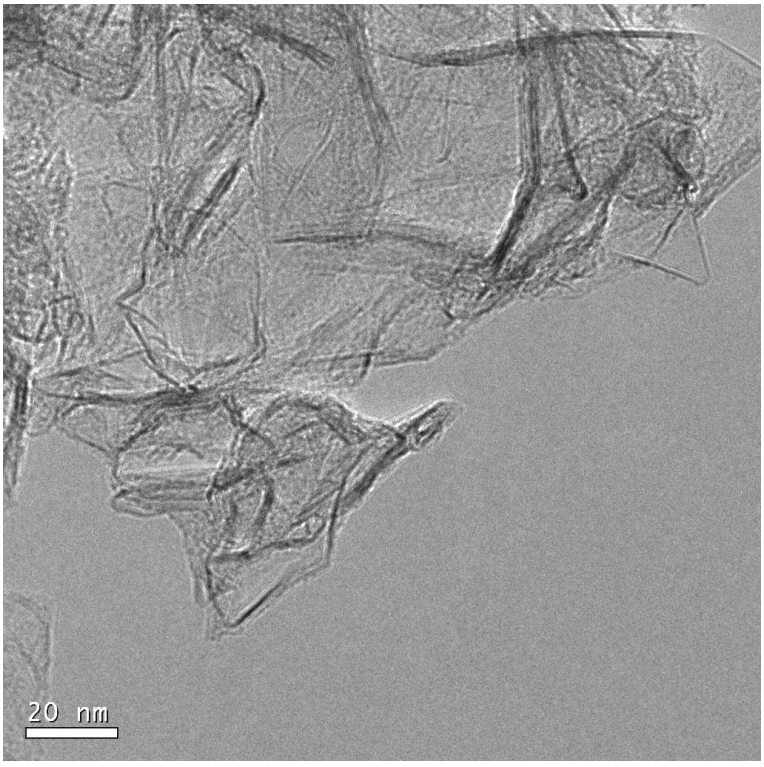


Figure IV. 64 : Cliché MET de « papiers froissés » de faible nanotexture obtenus avec $Q_{arcal\ 21}$ = 236 Nl/h.

VII.3. Influence de la position d'injection de l'hydrocarbure

La position de l'injection de l'hydrocarbure a une influence considérable sur la structure des produits carbonés synthétisés. Ainsi, les « papiers froissés » et les noirs d'acétylène sont obtenus uniquement lorsque l'injection de l'hydrocarbure s'effectue à la base de la torche, soit au même niveau que celle du gaz plasmagène. Avec ce type d'injection, l'hydrocarbure est directement mis en contact avec la zone de l'arc électrique, soit la zone la plus chaude du réacteur.

Lorsque l'hydrocarbure est injecté au niveau de l'électrode cylindrique, il traverse une faible fraction de la zone de l'arc, soit un très petit volume à haute température. Ce dernier mode d'injection conduit à la formation de noirs de carbone « classiques ».

Ces résultats expérimentaux tendent à montrer que la température de réaction est un facteur déterminant la microtexture des produits, ce qui est en accord avec les travaux de Bourrat [4]. **Ainsi, une température de réaction élevée tend à favoriser la croissance latérale des couches (obtention des noirs d'acétylène et des papiers froissés, figure IV.65) tandis qu'une faible température favorise une croissance de type radial ou à partir de gouttes d'hydrocarbures liquides (obtention de noirs de carbone « classiques », figure IV.66).**

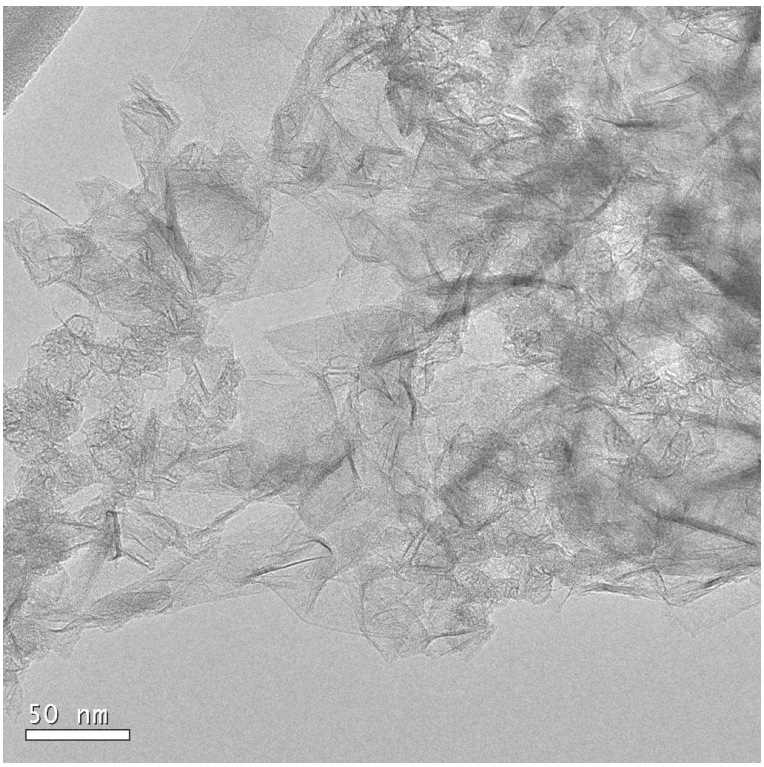


Figure IV. 65 : Cliché MET de « papiers froissés » obtenus lors de l'injection d'hydrocarbure à la base de la torche plasma.

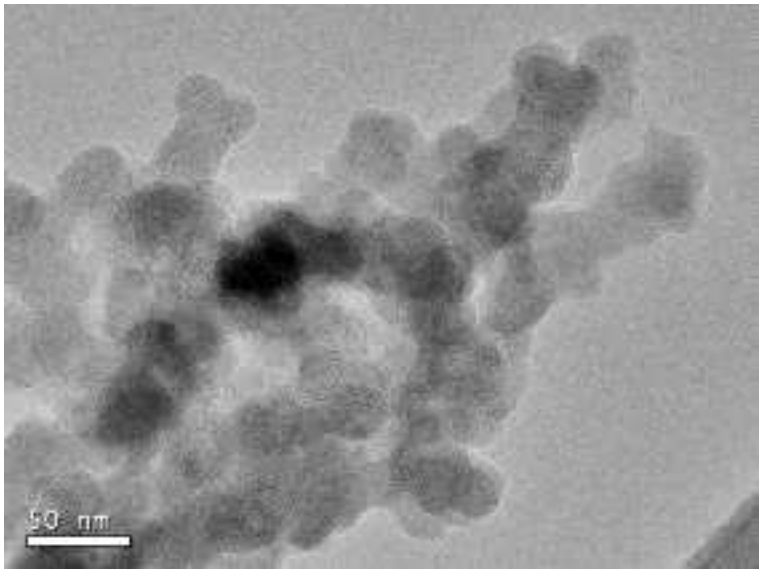


Figure IV. 66 : Cliché MET de noirs de carbone « classiques » obtenus lors de l'injection d'hydrocarbure au niveau de la tuyère.

VIII. Conclusion

Un résultat majeur qui découle de cette étude est la grande flexibilité présentée par le procédé plasma froid développé; en effet, en fonction des conditions opératoires, une large gamme de produits nanostructurés carbonés peut être synthétisée.

La caractérisation systématique des produits, réalisée essentiellement par microscopie à balayage (MEB) et à transmission (MET) en modes imagerie et diffraction, nous a permis de classer les produits selon trois familles, en fonction de leur texture. Il s'agit des composés à :

- Texture à tendance concentrique : les noirs de carbone « classiques », les noirs de type noirs d'acétylène et les coques de carbone remplies de métal,
- Texture globalement isotrope de type « papiers froissés » et « microporeux »
- Texture fibreuse comprenant les nanotubes de carbone et les nanofibres de carbone.

Enfin, une quatrième famille regroupe les composés possédant d'autres nanotextures carbonées :

- Tiges carbonées,
- Dépôts, recueillis au niveau des zones chaudes du réacteur.

La corrélation entre les caractéristiques nanotexturales des produits et les conditions opératoires du procédé met en évidence le rôle de la température, à l'origine de l'orientation des réactions vers la formation d'un type de texture particulier. Ce résultat est en accord avec la littérature [4] dans laquelle

il est indiqué que la température et les mécanismes de croissance sont liés. Ainsi, nous avons pu constater que de faibles températures ou des temps de séjour très courts dans des zones de températures élevées conduisent à la formation de noirs de carbone « classiques » et favorisent, par conséquent, les mécanismes de croissance de type radial ou à partir de gouttes d'hydrocarbures liquides. Tandis que pour les hautes températures, les mécanismes de croissance latérale sont prédominants et conduisent à la formation de « papiers froissés » et de noirs d'acétylène.

Ainsi, le procédé plasma froid développé produit des types de noirs de carbone similaires à ceux issus de procédés plasmas thermiques tels que le procédé plasma triphasé basé au CEP, Sophia-Antipolis (figure IV.67) et qu'un procédé plasma thermique hybride (figure IV.68) [15], pour un moindre coût énergétique.

Concernant la synthèse des « papiers froissés », la littérature fait référence à deux procédés plasmas conduisant à des textures similaires. Il s'agit d'un procédé plasma thermique de type torche DC [16] et d'un procédé plasma hors-équilibre thermodynamique basé sur les décharges « glidarc » (figure IV.69) [17].

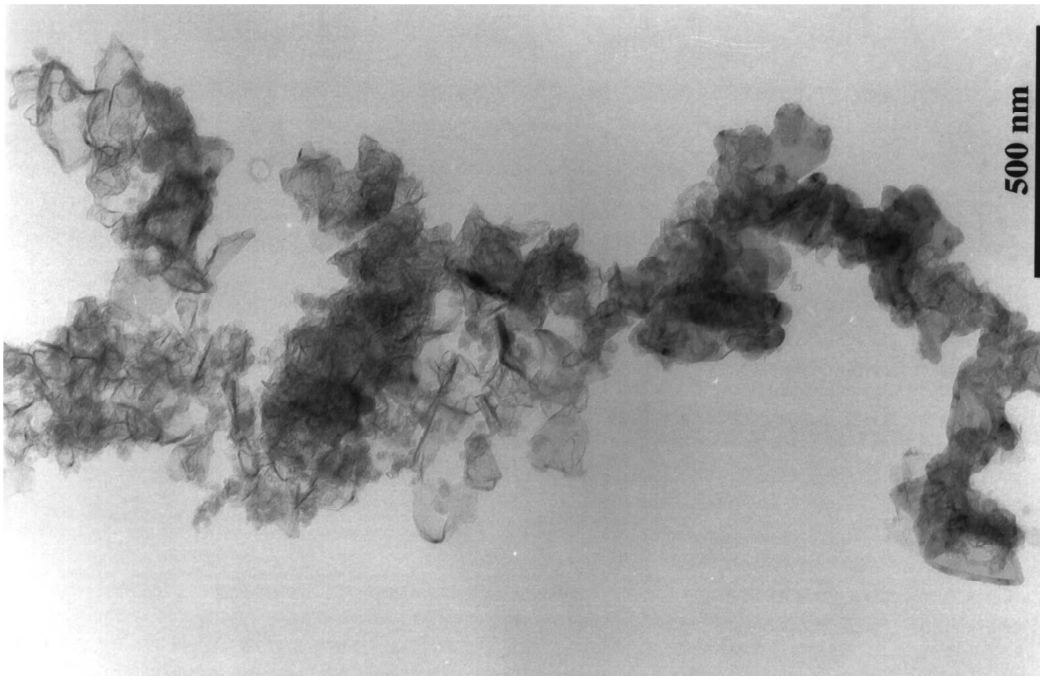


Figure IV. 67 : Cliché MET d'un échantillon, dit « Noirs haute température », issu du procédé plasma triphasé thermique du CEP, Sophia – Antipolis. Cliché réalisé par X. Bourrat, LCT/SEP-CNRS.

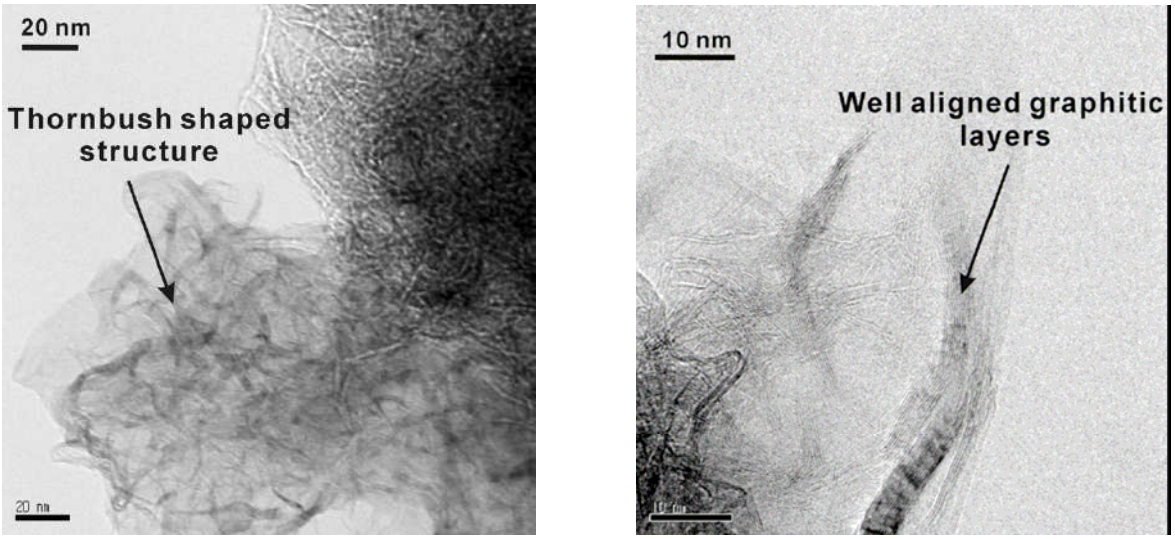


Figure IV. 68 : Cliché MET d'échantillons synthétisés par un procédé plasma thermique hybride DC-RF et dont la texture rappelle celle des noirs d'acétylène. Clichés issus de la littérature [15].

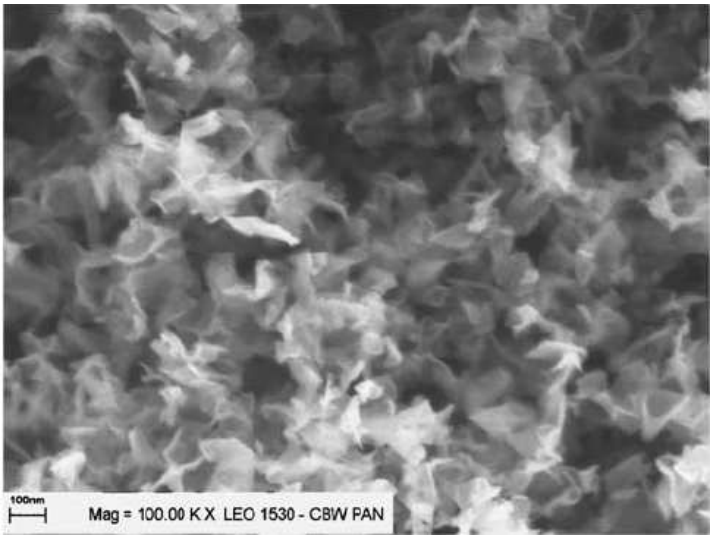


Figure IV. 69: Cliché MEB d'un échantillon synthétisé par un procédé plasma hors équilibre thermodynamique. Cliché issu de la littérature [17].

Parmi l'ensemble des composés synthétisés, l'analyse BET révèle que les textures « papiers froissés » possèdent la surface spécifique la plus élevée avec des valeurs comprises entre 159 et 290 m^2/g. Ce résultat est particulièrement intéressant ; en effet, cette valeur est nettement supérieure à celle des noirs de carbone natifs (de l'ordre de 80 m^2/g pour les noirs de carbone « classiques » et 100 m^2/g pour les noirs d'acétylène). Cela peut s'interpréter par l'existence de grandes « feuilles » de graphène et un faible nombre de graphènes empilés. Il serait intéressant de réaliser des analyses complémentaires, comme des mesures de porosité par exemple, afin de caractériser de façon plus précise ces produits et d'en déterminer les propriétés en vue de futures applications. Enfin, les composés à texture microporeuse présentent une faible surface spécifique que l'on peut attribuer à l'existence d'une porosité fermée.

IX. Références

[1] Monthioux M. , Le carbone dans tous ses états, Structure, textures et comportement thermique des solides polyaromatiques, Edit Bernier P. et Lefrant S. , Gordon et Breach, 1997, 127-182.

[2] Oberlin, A. , Goma, J. , Rouzaud J. N. , Techniques d'étude des structures et textures (microtextures) des matériaux carbonés, Journal de chimie physique, 1984, 81, 701-710.

[3] Springer Handbook of Nanotechnology, Brushan Editor, 2004, Introduction to Carbon Nanotubes, p.45.

[4] Bourrat X. , Contribution à l'étude de la croissance du carbone en phase vapeur (Etude des noirs conducteurs par microscopie électronique, RPE et modélisation fractale), Thèse de doctorat, Spécialité : sciences physiques, 1987.

[5] Oberlin A. , Chemistry and physics of carbon, High-resolution TEM studies of carbonization and graphitisation, volume 22, Thrower P. A., Marcel Dekker. Inc. , 1989.

[6] Monthioux M. , Allouche H. , Jacobsen R. L. , Chemical Vapor deposition of pyrolytic carbon on carbon nanotubes. Part 3 : Growth mechanisms, Carbon, 2006, 44, 3183-3194.

[7] Loiseau A. , Synthesis ans growth of C-SWNT, Cours d'Aussois, 2003.

[8] Oberlin A. , Carbonization and graphitization, Carbon, 1984, 22, 6, 521-541.

[9] De Fonton S. , Oberlin A. , Inagaki M. , Characterization by electron microscopy of carbon phases (intermediate turbostratic phase and graphite) in hard carbons when heat-treated under pressure, Journal of materials science, 1980, 15, 909-917.

[10] Saito Y. , Nanoparticules and filled nanocapsules, Carbon, 1995, 33 (7), 979-988.

[11] Baker R. T. K. , Harris P. S. , Chemistry and physics of carbon, The formation of filamentous carbon, 1978, 14.

[12] Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Carbon, 2002.

[13] Donnet J. – B. , Voet A. , Carbon Black, Physics, Chemistry and Elastomer Reinforcement, Marcel Dekker Inc. , New York and Basel, 1976.

[14] Schwob Y. , Chemistry and physics of carbon, Acetylene black, Marcel Dekker, Inc. , NewYork, 1979, p.162.

[15] Kim K. S. ; Seo J. H. ; Nam J. S. ; Ju W. T. ; Hong S. H. ; Production of hydrogen and carbon black by methane decomposition using DC-RF Hydrid Thermal Plasmas, IEEE transactions on plasma science, 33, 2, 2005, 813-823.

[16] Kim K. S. , Lee K. S. , Ju W. T; , Hong S. H. , Synthesis of nanostructured carboneous materials by thermal decomposition of methane using DC thermal plasmas, 17th International Symposium on Plasma chemistry, Toronto, Ontario, Canada, 2005.

[17] Zielinski T. , Kijenski J. , Plasma carbon black – the new active additive for plastics, Composites : Part A 36, 2005, 467-471.

Sommaire du chapitre V

I. MODÉLISATION CINÉTIQUE CHIMIQUE DU RÉACTEUR 262

I.1. Hypothèses et approches générales 262

I.2. Résultats numériques 264

I.3. Conclusion 268

II. MODÉLISATION HYDRODYNAMIQUE DU RÉACTEUR 269

II.1. Hypothèses et approches générales 269

II.1.1. Hypothèses générales 269

II.1.2. Approches générales 270

II.1.2.1. Equilibre Thermodynamique Local, ETL 270

II.1.2.2. Cinétique chimique de réaction 270

II.1.3. Equations 271

II.1.4. Domaines d'étude et conditions aux limites 274

II.1.4.1. Géométrie et maillage 275

II.1.4.2. Conditions aux limites 275

II.2. Résultats numériques 277

II.2.1. Approche de l'équilibre thermodynamique local 278

II.2.1.1. Influence de la puissance injectée 278

II.2.1.2. Influence de la nature du gaz plasmagène 284

II.2.1.3. Influence du type d'injection à la base de la torche (radial ou tangentiel) 289

II.2.2. Approche de cinétique chimique 291

II.2.2.1. Influence de la position de l'injection de l'hydrocarbure 291

II.2.2.2. Comparaison des approches : ETL et cinétique chimique 294

a. Résultats numériques de l'approche de cinétique chimique 294

b. Confrontation des résultats issus de l'ETL et de la cinétique chimique 298

III. CONCLUSION 300

IV. RÉFÉRENCES 301

A ce stade de l'étude, nous constatons que le procédé plasma froid développé au CEP et basé l'établissement de décharges non thermiques évoluant à haute tension et faible courant, présente une grande flexibilité. En effet, en fonction des conditions opératoires, le procédé conduit à une large gamme de produits carbonés nanostructurés : noirs de carbone, textures isotropes de type papiers froissés et noirs d'acétylène. **Jusqu'alors, le procédé plasma a été assimilé à une « boîte noire » et notre étude se résume à une approche qualitative basée sur la corrélation entre les conditions opératoires et les caractéristiques texturales des produits synthétisés.**

L'objectif de ce chapitre est d'approfondir la caractérisation du procédé plasma par différentes méthodes de modélisation : une étude de cinétique chimique et une étude de l'écoulement dans le réacteur.

La première étude repose sur une modélisation de cinétique chimique de la réaction en assimilant le réacteur à un réacteur idéal parfaitement mélangé. Le module **PSR** (Perfectly Stirred Reactor) du logiciel **Chemkin II** [1] est utilisé. L'étude porte sur la détermination du volume réactionnel du réacteur lors de son fonctionnement à blanc c'est-à-dire sans injection de réactif.

La seconde étude repose sur la modélisation de l'écoulement avec un outil de modélisation numérique de mécanique des fluides (CFD) : le logiciel **Fluent 6.2.16** [2]. La composition du fluide est étudiée à travers deux approches : **l'équilibre thermodynamique local, ETL**, et par **cinétique chimique** à partir d'un mécanisme réactionnel. L'hypothèse de l'ETL constitue le modèle le plus simplifié tandis que l'approche de cinétique chimique, plus complexe, permet de se rapprocher de la réalité. Après une description des hypothèses et des approches de travail, les résultats numériques de l'approche ETL sont présentés. Il s'agit d'une étude paramétrique sur des facteurs opératoires tels que la puissance injectée, la nature du gaz plasmagène et le type d'injection (radiale ou tangentielle) de l'hydrocarbure. Enfin, les résultats numériques issus de l'approche de cinétique chimique sont exposés et confrontés à ceux issus de l'approche ETL.

I. Modélisation cinétique chimique du réacteur

Lors du fonctionnement à blanc du réacteur plasma, un plasma de grand volume, stable et homogène est observé. Or, dans nos conditions opératoires, aucune mesure expérimentale ne permet d'estimer la valeur du volume réactionnel, d'où l'intérêt d'exploiter la technique de modélisation en cinétique chimique.

L'objectif de cette étude est de déterminer le volume réactionnel du réacteur lors de son fonctionnement à blanc soit d'étudier la réaction de conversion par plasma du CO_2 (contenu dans l'arcal 21) en CO et O_2. Après une description des hypothèses et des approches générales employées, l'ensemble des résultats numériques est présenté.

I.1. Hypothèses et approches générales

Dans une première approche, le réacteur est assimilé à un **réacteur idéal parfaitement mélangé**. La chambre réactionnelle est adiabatique et présente une entrée pour les réactifs et une sortie pour les produits. Dès que les réactifs pénètrent dans la chambre, ils sont instantanément et infiniment mélangés. Les murs de la chambre sont non catalytiques et le débit impose le temps de séjour dans le réacteur.

Le plasma agit sur le milieu comme une source d'énergie. Le mécanisme de réaction utilisé est basé sur la réaction d'oxydation du propane. En toute rigueur, le mécanisme réactionnel décrivant les réactions se produisant dans le plasma doit contenir différentes espèces chimiques dont les espèces chargées. Dans le cadre de notre étude, **les espèces chargées ne sont pas considérées**. Une telle simplification du problème n'est pas erronée ; en effet, par exemple parmi les travaux référencés dans la littérature, Benilov et al. [3] montrent une bonne cohérence entre les résultats expérimentaux et numériques pour la modélisation de la réaction de reformage d'hydrocarbure par plasma.

Les simulations numériques en cinétique chimique sont effectuées avec le module **PSR (Perfectly Stirred Reactor,** réacteur parfaitement mélangé**)** du logiciel **Chemkin II.** Le mécanisme réactionnel choisi et utilisé par le module PSR est celui de l'oxydation du propane, **Gri-Mech 3.0** [4] **puisqu'il tient compte de l'argon, l'espèce majoritaire du milieu**.

Le mécanisme considère :

- les éléments : O, H, C, N et Ar.
- les 53 espèces suivantes : H_2, H, O, O_2, OH, H_2O, HO_2, H_2O_2, C, CH, CH_2, $CH_2(S)$, CH_3, CH_4, CO, CO_2, HCO, CH_2O, CH_2OH, CH_3O, CH_3OH, C_2H, C_2H_2, C_2H_3, C_2H_4, C_2H_5, C_2H_6, HCCO, CH_2CO, HCCOH, N, NH, NH_2, NH_3, NNH, NO, NO_2, N_2O, HNO, CN, HCN, H_2CN, HCNN, HCNO, HOCN, HNCO, NCO, N_2, Ar, C_3H_7, C_3H_8, CH_2CHO et CH_3CHO.
- 325 réactions.

Ces réactions sont supposées élémentaires et les constantes de réaction suivent la loi d'Arrhenius modifiée (Equation V.1).

$$A + B \rightarrow C \qquad -\frac{\partial[A]}{\partial t} = k.[A][B] \qquad k = C.T^{\alpha}\exp\left(-E_a/R.T\right) \qquad \textbf{Equation V. 1}$$

Avec

C : Facteur pré-exponentiel,

α : Exposant de la température,

E_a : Energie d'activation,

T : Température,

R : Constante de Boltzmann,

k : Constante de réaction.

- **Fonctionnement du module de calcul**

Les paramètres d'entrée du code de calcul sont : la composition du gaz (sous la forme de fractions molaires), $x_{entrée}$, la température à l'entrée du réacteur, $T_{entrée}$, la pression dans le réacteur, P, le volume du réacteur, V, le débit massique total, Q, et les pertes d'énergie du réacteur, P_{perdue}. Dans notre cas, afin de tenir compte de l'énergie injectée dans le milieu par la décharge, cette valeur est négative : $P_{perdue} = - P_{élec}$, où $P_{élec}$ est la puissance électrique fournie par la décharge.

Les paramètres de sortie du code sont : la composition du gaz en sortie du réacteur, x_{sortie}, et la température à l'intérieur du réacteur, $T_{réacteur}$. L'ensemble de ces paramètres est résumé à la figure V.1.

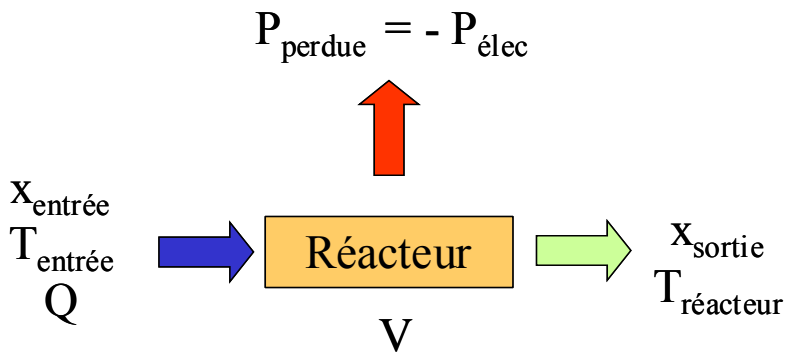


Figure . 1 : Paramètres d'entrée et de sortie du modèle PSR de Chemkin II.

- **Démarche mise en oeuvre**

Dans l'objectif de comparer les résultats numériques et expérimentaux, nous avons modélisé un essai réalisé dans les conditions opératoires suivantes : $Q_{arcal\ 21}$ = 112 Nl/h (soit Q_{CO2} = 5,06 10^{-2} g/s, Q_{Ar} = 5,46 10^{-3} g/s), la puissance électrique efficace de la décharge est posée à 130 W, la température des gaz est de 300 K et la réaction se déroule à pression atmosphérique. Lors de l'essai expérimental (chapitre III, I.2), la réaction de conversion par plasma du CO_2 contenu dans l'arcal 21 (Equation V.2) a été suivie par chromatographie en phase gazeuse (CPG).

$$CO_2 \rightarrow CO + \tfrac{1}{2} O_2 \qquad \textbf{Equation V. 2}$$

I.2. Résultats numériques

Pour des volumes variant entre 10^{-3} cm^3 et 10^3 cm^3, la modélisation fournit la composition de sortie ainsi que la valeur de la température dans le réacteur. La figure V.2 présente l'évolution de la composition du milieu en fonction du volume du réacteur en considérant les espèces suivantes : **CO_2, CO, O_2 et O atomique**. Il apparaît que l'augmentation du volume réactionnel conduit à une diminution de la teneur en CO_2 et à une augmentation des teneurs en CO, O_2 et O atomique. Ce premier résultat est cohérent puisque la quantité de CO_2 convertie est d'autant plus grande que le volume réactionnel est important. Les compositions atteignent un équilibre pour un volume de 20 cm^3.

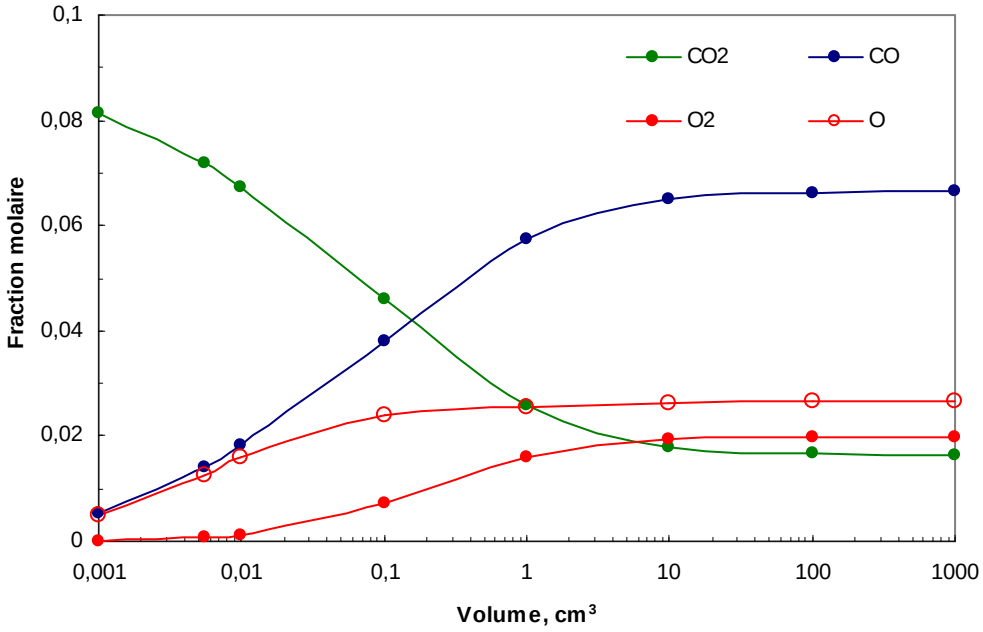


Figure V. 2 : Evolution de la composition en CO_2, CO, O_2 et O atomique en fonction du volume réactionnel.

La figure V.3 présentant l'évolution de la température de réaction en fonction du volume réactionnel indique que pour des volumes inférieurs à 0,1 cm^3, la température de réaction varie de 3500 à 4000 K tandis qu'elle est relativement constante et égale à 3200 K pour des volumes supérieurs à 10 cm^3. Cette valeur correspond à la température de l'équilibre thermodynamique. **Ces températures de réaction élevées expliquent la présence d'oxygène à l'état atomique dans le milieu**.

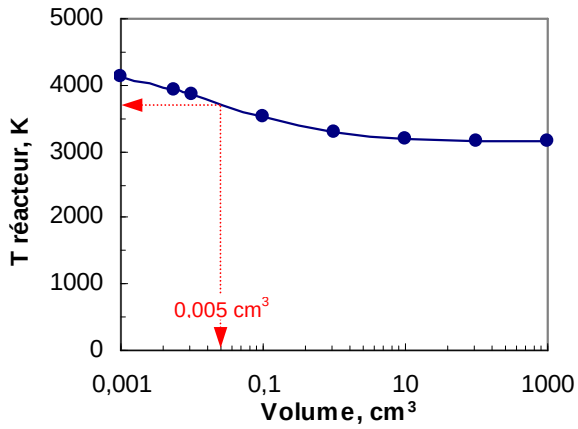


Figure V. 3 : Evolution de la température dans le réacteur en fonction du volume.

La figure V.4. présente l'évolution de la composition en CO_2, CO et O_2 en fonction du volume réactionnel issue des modélisations (traits continus) ainsi que la composition du milieu déterminée expérimentalement par les mesures CPG (traits discontinus). Les résultats expérimentaux correspondent à des mesures à température ambiante tandis que les résultats numériques correspondent à une température de 3500 K en moyenne. Afin de comparer les deux résultats, nous avons considéré que les atomes d'oxygène se recombinent pour former des molécules de O_2. C'est pourquoi, la figure V.4 présente la composition en O_2 + ½ O. Une bonne cohérence des résultats est obtenue pour **un volume réactionnel d'environ 0,005 cm^3 ce qui correspond, à peu près, au volume de l'arc**. Ce résultat indique que la réaction de conversion par plasma du CO_2 s'effectue dans une région très restreinte de notre torche plasma située dans la zone de décharge et exclue, par conséquent, le dard du plasma dont le volume peut atteindre jusqu'à 4 cm^3. Pour un volume fixé à 0,005 m^3, la figure V.3 indique que la température de la réaction est d'environ **3800 K**. Enfin la modélisation nous indique une valeur du temps de séjour de l'ordre de **1,2 10^{-5} s**.

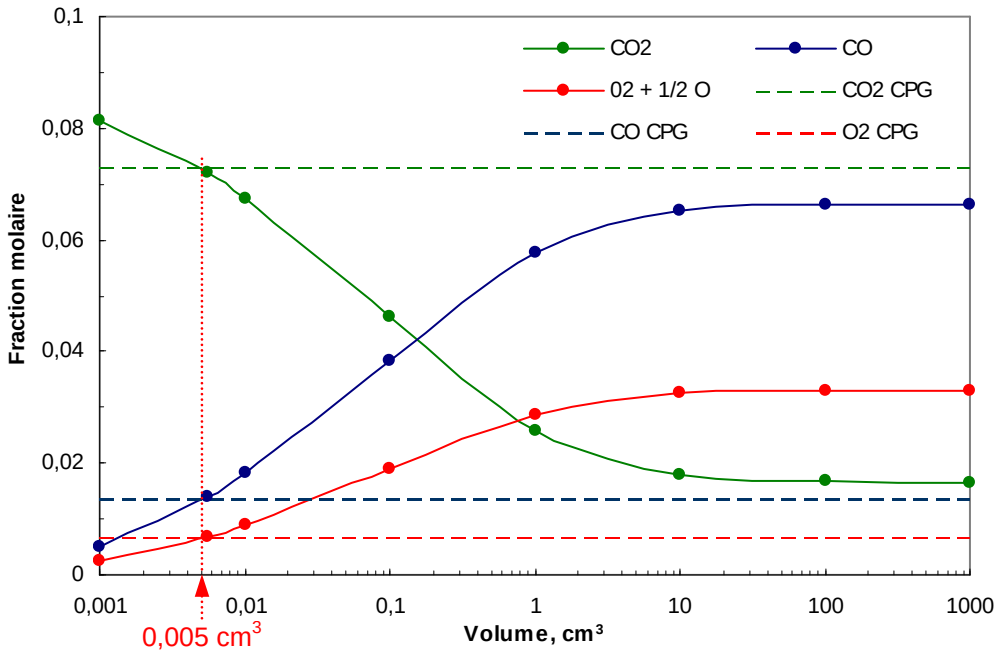


Figure V. 4 : Evolution de la composition en CO_2, CO et O_2 en fonction du volume réactionnel.

Dans un second temps, nous avons estimé le volume réactionnel dans lequel les réactions de recombinaison des espèces se produisent à température ambiante. Pour cela, une nouvelle modélisation PSR est réalisée avec pour données d'entrées, les données de sortie de l'étude précédente dans la zone de décharge. De nouveau, nous faisons varier la valeur du volume et nous avons posé, arbitrairement, une puissance perdue de l'ordre de 125 W (figure V.5)

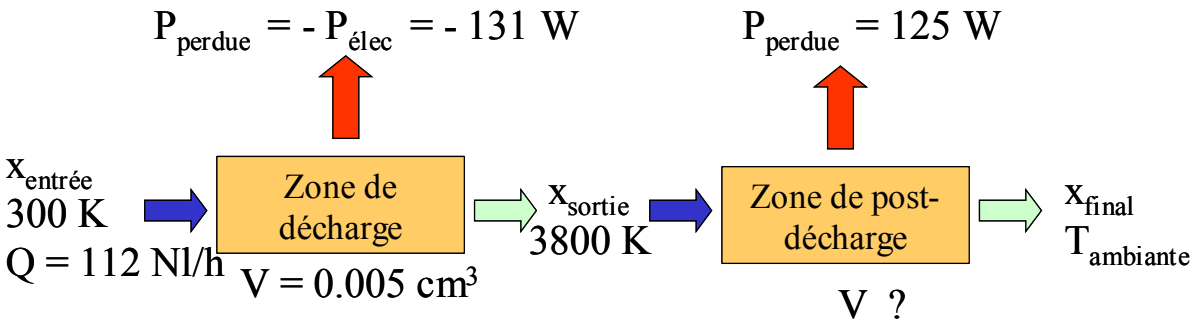


Figure V. 5 : Méthodologie employée avec le modèle PSR de Chemkin II afin d'estimer le « volume de trempe ».

D'après la figure V.6, une bonne cohérence des résultats numériques et expérimentaux apparaît pour un volume de **1 cm^3**, c'est-à-dire, qu'un phénomène de trempe se déroule dans la zone de post-décharge sur un volume d'environ 1 cm^3. Ce résultat est confirmé par la suite par la modélisation hydrodynamique du réacteur.

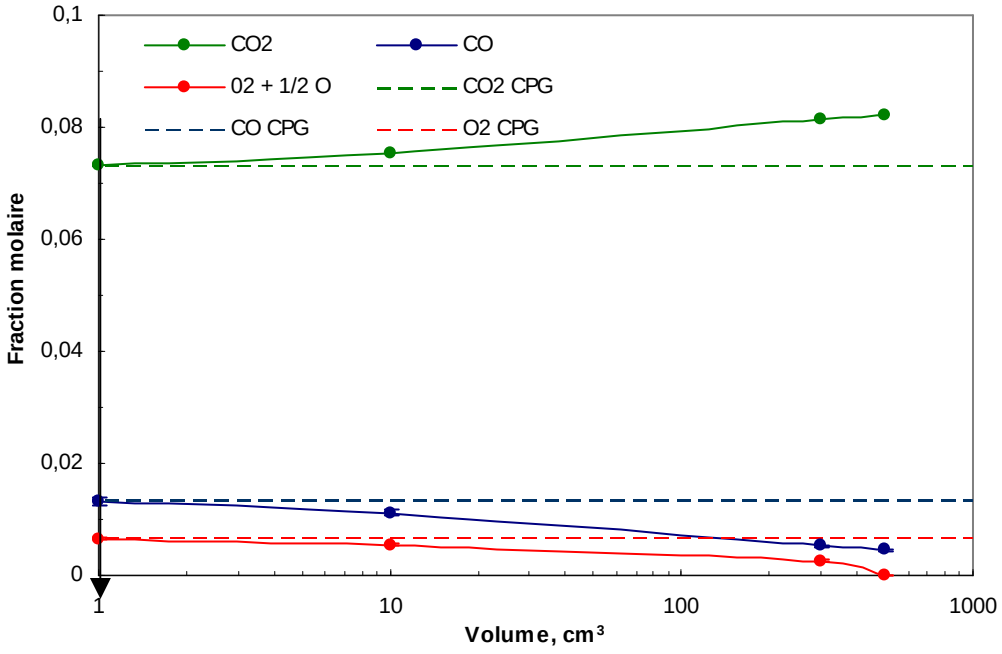


Figure V. 6 : Evolution de la composition en CO_2, CO, O_2 et O atomique en fonction du volume réactionnel pour la zone post-plasma. Les traits continus et en pointillés correspondent respectivement aux résultats numériques et expérimentaux.

I.3. Conclusion

En conclusion, cette modélisation permet d'estimer la température de réaction ainsi que le volume réactionnel du procédé plasma lors de son fonctionnement à blanc. La température est d'environ 3800 K, tandis que le volume réactionnel est estimé à environ **0,005 cm^3** ce qui correspond approximativement au volume de la zone de l'arc électrique. La plume du plasma apparaît comme une zone de recombinaison des espèces. Celles-ci subissent une trempe à la sortie de la zone de décharge sur un faible volume estimé à environ **1 cm^3**.

II. Modélisation hydrodynamique du réacteur

Dans un premier temps, les hypothèses de travail sont exposées ainsi que les deux approches utilisées pour évaluer la composition de mélange : l'existence de l'équilibre thermodynamique local et le calcul complet de la cinétique chimique. Après la présentation du système d'équations à résoudre, les domaines d'étude ainsi que les conditions aux limites, qui y sont associées, sont décrits. Enfin, les résultats numériques issus des deux approches sont présentés.

II.1. Hypothèses et approches générales

II.1.1. Hypothèses générales

La modélisation porte sur le fluide dans les **zones de décharge et de post-décharge du réacteur**. Ces zones réactives présentant une géométrie cylindrique, les simulations sont réalisées avec **une géométrie 2D axisymétrique**. L'écoulement est supposé **permanent** et **axisymétique.** Dans la majorité des modélisations, l'écoulement possède une vitesse tangentielle traduite par l'existence d'un **écoulement tourbillonnaire sur l'axe**. Le fluide est supposé **incompressible** (nombre de Mach << 1)**.** La pression ambiante est de **1 bar**. Enfin, la valeur du nombre de Richardson, rapport de la poussée d'Archimède sur les forces d'inertie, est telle que **les effets de la gravité sont négligés**. **Le phénomène de rayonnement n'est pas pris en compte** ; en effet, les essais expérimentaux indiquent des valeurs de température de paroi d'environ 150 – 200 °C.

Concernant la turbulence, il faut savoir que dans le domaine des plasmas, ce phénomène est très complexe. En effet, dans un plasma de décharge, l'écoulement se divise en deux zones de nature différente : une zone chaude, constituée principalement des arcs, et le gaz environnant, à une température très inférieure. Le nombre de Reynolds est différent dans les deux zones, du fait de la dépendance entre la viscosité et la température. Bien qu'il soit souvent admis que des zones turbulentes et laminaires peuvent coexister, tout comme des phénomènes dits de « relaminarisation », deux théories s'affrontent. La première considère que la zone froide devient turbulente après attachement dans la colonne d'arc, tandis que le seconde suppose que la zone chaude reste laminaire ce qui simplifie le problème. Dans notre cas, nous supposons que le régime de l'écoulement est turbulent et le modèle de turbulence employé devra tenir compte des effets liés aux bas Reynolds.

Enfin, **le plasma est assimilé à une source de chaleur** dont la puissance correspond à la puissance électrique mesurée aux bornes de la décharge. **La zone de décharge est modélisée par un cylindre**

de 1 mm de diamètre situé entre le bout de l'électrode centrale et la sortie de tuyère et centré sur l'axe de symétrie du système.

II.1.2. Approches générales

II.1.2.1. Equilibre Thermodynamique Local, ETL

L'approche ETL est une modélisation très simplifiée de la réalité et présente l'avantage de conduire à des temps de calculs relativement courts (quelques heures). **Cette approche considère que l'ensemble du réacteur est à l'équilibre thermodynamique local**. **En d'autres termes, à chaque instant, soit dans chaque cellule de notre réacteur discrétisé, les espèces sont à l'équilibre thermodynamique et une température unique du milieu est définie.** Cette approche est tout à fait justifiée au niveau de la zone de décharge puisque cette zone possède des températures très élevées conduisant le système à s'approcher de l'équilibre thermodynamique.
Dans ce modèle, le gaz plasmagène et l'hydrocarbure sont modélisés comme un unique fluide. Les paramètres d'entrée du modèle sont les propriétés thermodynamiques et de transports du fluide issues du mélange de quantités fixées en hydrocarbure et en gaz plasmagène. Le gaz plasmagène étant un mélange particulier, l'arcal 21 (Air liquide), composé de 92 % d'argon et de 8 % de CO_2, la composition à l'équilibre thermodynamique du mélange ainsi que les propriétés thermodynamiques et de transport sont calculées à l'aide du logiciel T&TWinner [5] pour des températures comprise entre 300 et 7500 K. Le logiciel, fondé sur le principe de la minimisation de l'enthalpie libre de Gibbs, permet de calculer la composition d'un mélange à l'équilibre thermodynamique en fonction de la température pour une composition initiale de réactifs et une pression donnée.

II.1.2.2. Cinétique chimique de réaction

La principale limite du modèle à l'équilibre thermodynamique local est que son hypothèse est mise en défaut au niveau des zones éloignées de la décharge où règnent des températures moins élevées. De plus, cette approche ne tient pas compte de la durée des réactions chimiques qui se produisent dans le procédé. En général, ces durées n'excèdent pas la valeur du temps de séjour du mélange réactionnel dans le réacteur. C'est pourquoi **une approche en cinétique chimique est utilisée afin d'obtenir une estimation plus réaliste des paramètres du procédé.** Pour cela, le mécanisme réactionnel, **Gri-Mech 3.0** (décrit précédemment) est introduit dans la base Fluent. De plus, les coefficients de Lennard-Jones des espèces chimiques impliquées sont aussi fournis au logiciel afin de calculer le propriétés de transport en appliquant les formules issues de la théorie cinétique des gaz. La modélisation hydrodynamique couplée à la cinétique chimique de réaction constitue un

système complexe dont la résolution se caractérise par des durées de calculs importantes (de l'ordre de plusieurs mois). Enfin, dans l'étude, la cinétique de **la réaction de craquage de l'hydrocarbure, soit la formation de particules de carbone solides, n'est pas modélisée.**

II.1.3. Equations

En tenant compte des hypothèses énoncées précédemment, les équations de la dynamique des fluides sont rappelées. Ces équations, exprimées en coordonnées cartésiennes (et en utilisant la notation de Einstein sur les indexes répétés), sont :

- Conservation de la masse

$$\frac{\partial}{\partial x_i}(\rho u_i) = 0 \qquad \textbf{Equation V. 3}$$

Avec

ρ : Masse volumique du mélange,

u_i : Composant *i* de la vitesse.

- Conservation de la quantité de mouvement

$$\frac{\partial}{\partial x_i}\left(\rho u_i u_j\right) = -\frac{\partial P}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_i}\left\{\mu_e\left[-\frac{2}{3}\frac{\partial u_l}{\partial x_l}\delta_{ij} + \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i}\right]\right\} \qquad \textbf{Equation V. 4}$$

Avec

P : Pression

μ_e : Viscosité effective du mélange définie par la somme des viscosités laminaire, μ, et turbulent, μ_t,

δ_{ij} : Delta de Kronecker ($\delta_{ij} = 1$ si $i = j$; $\delta_{ij} = 0$, si $i \neq j$)

- Conservation de l'énergie

$$\frac{\partial}{\partial x_j}(\rho u_j h) = \frac{\partial}{\partial x_j}\left(\kappa_e \frac{\partial T}{\partial x_j}\right) + S_h \qquad \textbf{Equation V. 5}$$

Avec

h : Enthalpie du mélange,

κ_e : Conductivité thermique effective du mélange définie par la somme des conductivités thermiques laminaire, κ, et turbulent, κ_t,

S_h : Terme source définie à l'équation V.6 comme

$$S_h = P_{élec}/V \qquad \textbf{Equation V. 6}$$

Où $P_{élec}$ est la puissance électrique dissipée dans le volume V de la zone d'arc.

- Conservation des espèces chimiques (si le mécanisme réactionnel est utilisé)

$$\frac{\partial}{\partial x_j}\left(\rho u_j m_i\right) = \frac{\partial}{\partial x_j}\left(\rho D_{ei}\frac{\partial m_i}{\partial x_j}\right) + S_i,\ i = 1,\ldots,N-1 \qquad \textbf{Equation V. 7}$$

Avec

m_i : Fraction massique de l'espèce chimique i.

D_{ei} : Coefficient de diffusion de l'espèce chimique i.

S_i : Taux de production de l'espèce chimique i du aux réaction chimiques.

N : Nombre total d'espèces chimiques.

- **Modèle de turbulence**

Dans notre cas, le modèle de turbulence utilisé est le **modèle k-ε RNG. Il permet de travailler dans des régimes de turbulence à haut Reynolds tout en tenant compte des effets liés aux bas Reynolds**. De plus, des sub-modèles ont été employés afin de bien décrire les comportements de type laminaire proche des parois.

La théorie RNG conduit à une relation différentielle entre la **viscosité cinématique effective**, l'**énergie cinétique** turbulente, k, et la dissipation **de l'énergie cinétique turbulente, ε**. Cette relation est utilisée pour déterminer de manière précise la viscosité effective et permet une meilleure description des variations des propriétés de transport turbulent avec le Reynolds effectif.

Les équations de convection – diffusion pour k et ε sont :

$$\frac{\partial}{\partial x_i}\left(\rho u_i k\right) = \frac{\partial}{\partial x_j}\left(\alpha\ \mu_e\frac{\partial k}{\partial x_j}\right) + \mu_t S^2 - \rho\varepsilon \qquad \textbf{Equation V. 8}$$

$$\frac{\partial}{\partial x_i}\left(\rho u_i \varepsilon\right) = \frac{\partial}{\partial x_j}\left(\alpha\,\mu_e\frac{\partial \varepsilon}{\partial x_j}\right) + C_{\varepsilon 1}\frac{\varepsilon}{k}\mu_t S^2 - C_{\varepsilon 2}\,\rho\frac{\varepsilon^2}{k} - R \qquad \textbf{Equation V. 9}$$

Avec

$S^2 = 2\ S_{ij}\,S_{ij}$, et S_{ij} , le tenseur des déformations moyennes,

α : Inverse du nombre de Prandtl turbulent défini par l'équation V.10,

$$\left|\frac{\alpha - 1{,}3929}{\alpha_0 - 1{,}3929}\right|^{0{,}6321}\left|\frac{\alpha + 2{,}3929}{\alpha_0 + 2{,}3929}\right|^{0{,}3679} = \frac{\mu}{\mu_{eff}} \qquad \textbf{Equation V. 10}$$

avec $\alpha_0 = 1/Pr = \kappa/\mu c_P$ et c_P, la chaleur spécifique à pression constante. A haut nombre de Reynolds ($\mu/\mu_t << 1$), $\alpha \approx 1{,}393$.

R : Taux de déformation défini par l'équation V.11,

$$R = \frac{C_\mu \rho \eta^3 \left(1 - \frac{\eta}{\eta_0}\right)}{1 + \beta \eta^3} \frac{\varepsilon^2}{k}$$ **Equation V. 11**

Où $\eta = S\,k/\varepsilon$, $\eta_0 = 4{,}38$, $\beta = 0{,}012$.

Enfin, la viscosité turbulente et la conductivité thermique effective sont calculées à partir des expressions :

$$d\left(\frac{\rho^2 k}{\sqrt{\varepsilon \mu}}\right) = 1{,}72 \frac{\hat{\nu}}{\sqrt{\hat{\nu}^3 - 1 + C_\nu}} d\nu$$ **Equation V. 12**

$$\kappa_e = \alpha\, c_P / \mu_e$$ **Equation V. 13**

avec $\hat{\nu} = \mu_e/\mu$ et $C_\nu \approx 100$. La limite à haut nombre de Reynolds (turbulence fortement développée) conduit à la formule utilisée dans le modèle de turbulence k-ε standard : $\mu_t = \rho\, C_\mu\, k^2/\varepsilon$, avec $C_\mu = 0{,}0845$. Dans notre cas, on pose, $C_{\varepsilon 1} = 1{,}42$, $C_{\varepsilon 2} = 1{,}68$ et le nombre de Prandtl turbulent, Pr_t, à la paroi est fixé à 0,85.

Le modèle RNG k-ε utilisé est doté de deux améliorations :

- un modèle de couche laminaire permet de tenir compte de la transition turbulent - laminaire pour des zones proches des parois,
- une modification des paramètres permet de tenir compte de l'effet de vortex central. Cette dernière option introduit une constante supplémentaire au système, le facteur tourbillonnaire, α_s. Dans notre cas, on pose : α_s **= 0,05**.

II.1.4. Domaines d'étude et conditions aux limites

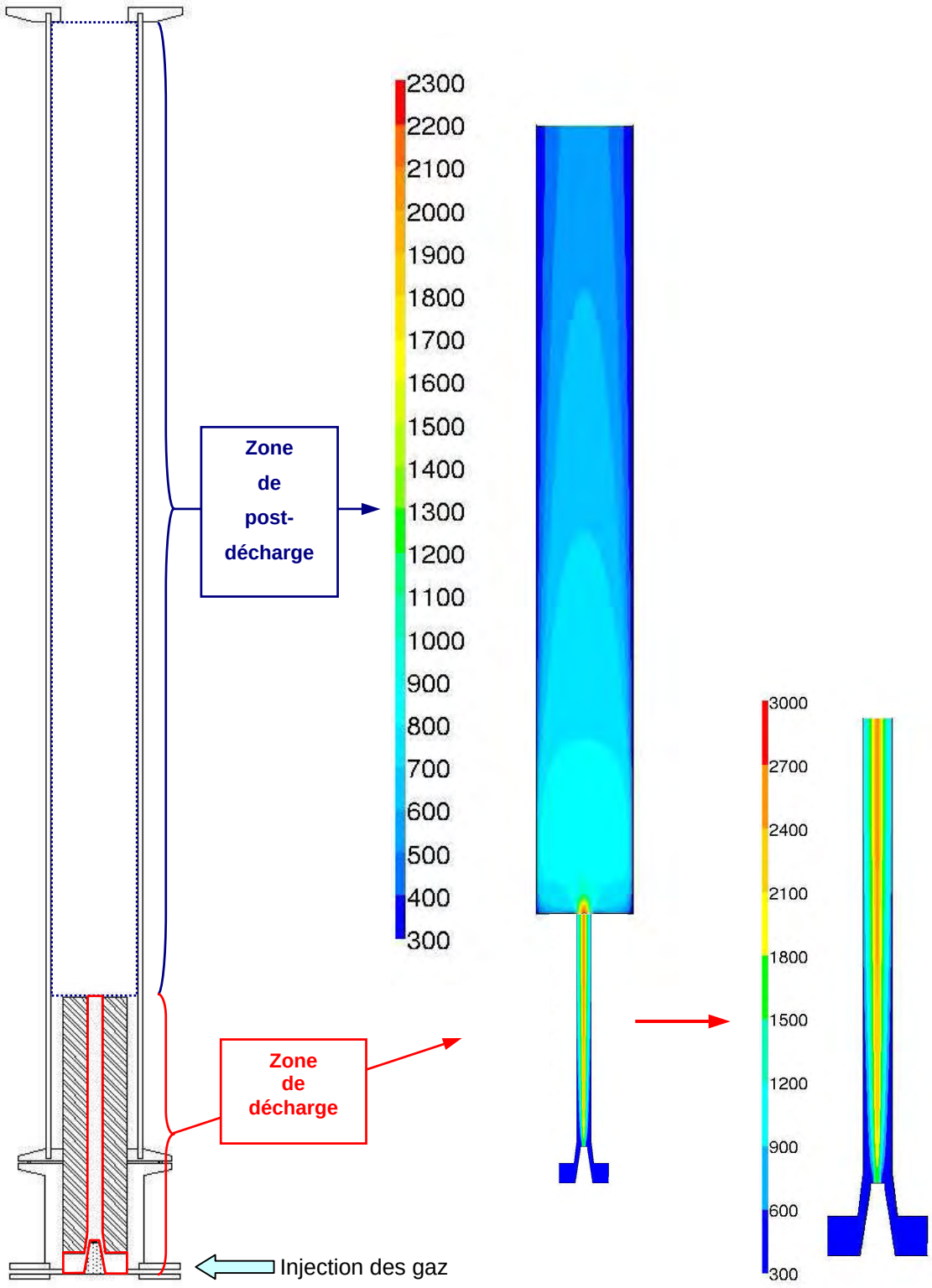


Figure V. 7 : Schéma des zones de décharge et de post-décharge modélisées.

II.1.4.1. Géométrie et maillage

La figure V.7 présente un schéma global du réacteur. Le réacteur a été divisé en deux régions correspondant aux zones de décharge et de post-décharge. Ces deux zones sont modélisées séparément. Par souci de clarté, la zone de décharge est présentée au même format que la zone de post-décharge. Dans l'ensemble du réacteur, le maillage est structuré et est raffiné aux niveaux de la zone d'injection des gaz et de la zone d'arc. Pour chaque zone étudiée, le nombre de cellules est d'environ 10000.

II.1.4.2. Conditions aux limites

La figure V.8 présente les deux régions étudiées, tandis que le tableau V.1 contient l'ensemble des conditions aux limites rattachées à chaque domaine défini.

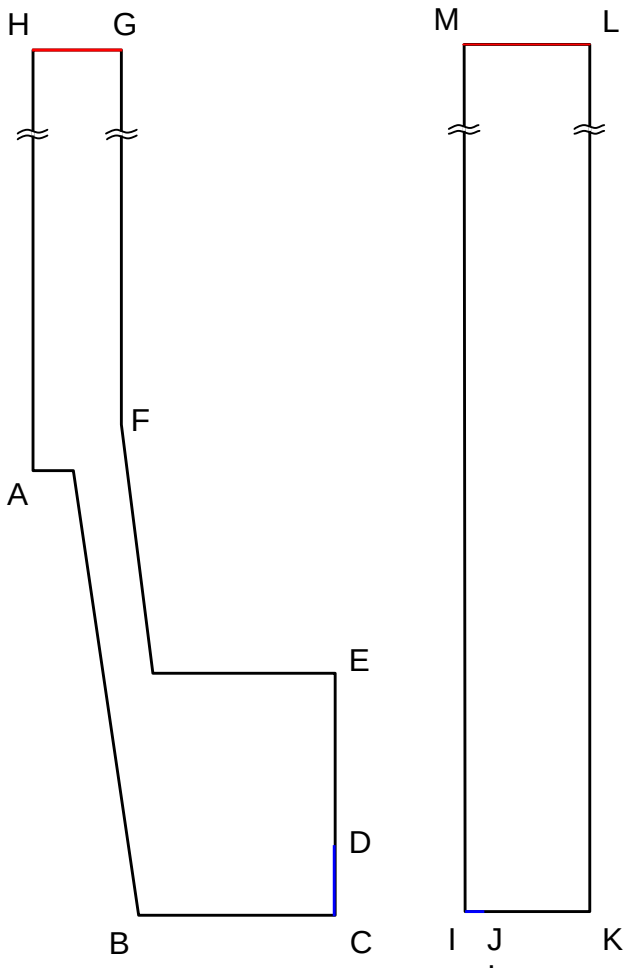


Figure V. 8 : Domaines étudiés sous Fluent avec l'approche 2D axisymétrique.

Tableau V. 1 : Conditions aux limites correspondant à la figure V.8.

Conditions aux limites	Zones du réacteur	u_r	u_θ	u_z	k	ε	T
Zone de décharge							
$\overline{AH}$	Axe de symétrie	0	0	$\frac{\partial u_z}{\partial r}=0$	$\frac{\partial k}{\partial r}=0$	$\frac{\partial \varepsilon}{\partial r}=0$	$\frac{\partial T}{\partial r}=0$
$\overline{CD}$	Entrée	$\vec{n}=\frac{\vec{u}}{\lvert\vec{u}\rvert}$; *débit massique*			$k=\frac{3}{2}\left(\lvert\vec{u}\rvert I_t\right)^2$ (1)	$\varepsilon=C_\mu^{3/4}\frac{k^{3/2}}{0.07\,L}$ (2)	300 K
$\overline{AB}$	Paroi électrode centrale	0	0	0	$\frac{\partial k}{\partial r}=0$	Couche laminaire	300 K 473 K
$\overline{BC}$, $\overline{DE}$	Parois du réacteur						
$\overline{EF}$, $\overline{FG}$	Parois tuyère						
$\overline{GH}$	Sortie	Extrapolation des résultats des cellules adjacentes internes, Ajustement des vitesses normales/radiales pour satisfaire le bilan de masse total					
Zone de post-décharge							
$\overline{IM}$	Axe de symétrie	0	0	$\frac{\partial u_z}{\partial r}=0$	$\frac{\partial k}{\partial r}=0$	$\frac{\partial \varepsilon}{\partial r}=0$	$\frac{\partial T}{\partial r}=0$
$\overline{IJ}$	Entrée	$u_r=f(r)$	$u_\theta=g(r)$	$u_z=h(r)$	$k(r)$	$\varepsilon(r)$	$T(r)$
		Interpolations des fonctions issus des calculs numériques de la sortie de la zone de décharge					
$\overline{JK}$	Paroi tuyère	0	0	0	$\frac{\partial k}{\partial r}=0$	Couche laminaire	300 K 473 K
$\overline{KL}$	Paroi tube en pyrex						
$\overline{LM}$	Sortie	Extrapolation des résultats des cellules adjacentes internes, Ajustement des vitesses normales/radiales pour satisfaire le bilan de masse total					

(1) I_t : Intensité de la turbulence fixée à 2 %

(2) L : Diamètre hydraulique fixé à 4 mm.

II.2. Résultats numériques

Le tableau V.2 présente un récapitulatif des conditions opératoires relatives aux études modélisées sous Fluent. Pour les essais 1 à 5, la tuyère cylindrique de 6 mm de diamètre et de longueur L = 100 mm est modélisée. En revanche, pour l'essai n°6, la tuyère modélisée est la tuyère cylindrique de 6 mm diamètre et de longueur L = 50 mm et présentant trois entrées radiales proches de la sortie pour l'injection de l'hydrocarbure.

Cas N°	Gaz plasmagène		Débit C_2H_4, Nl/h	Puissance électrique efficace, W	Position de l'injection de l'hydrocarbure	Type d'injection	Approches
	Nature	Débit, Nl/h					
1	Arcal 21	177	4	500	À la base de la torche	Tangentielle	Thermodynamique
2	Arcal 21	177	4	330	À la base de la torche	Tangentielle	Thermodynamique
3	Arcal 21	177	13	163	A la base de la torche	Tangentielle et Radiale	Thermodynamique et Cinétique
4	Arcal 21	236	8	150	A la base de la torche	Tangentielle	Thermodynamique
5	Argon	236	8	60	A la base de la torche	Tangentielle	Thermodynamique
6	Argon	236	8	60	Electrode cylindrique	Tangentielle	Cinétique

Tableau V. 2 : Récapitulatif des conditions opératoires des essais modélisés sous Fluent.

II.2.1. Approche de l'équilibre thermodynamique local

II.2.1.1. Influence de la puissance injectée

Cette étude repose sur l'analyse des résultats numériques issus de la modélisation des cas 1 et 2 où la puissance injectée au milieu est le seul paramètre variable de l'étude. Les conditions aux limites présentées au tableau V.1 indiquent une injection tangentielle des gaz et une température de toutes les parois égale à 423 K. Au préalable, les modélisations réalisées avec des températures de parois variables entre 300 et 423 K indiquent que les résultats similaires. La vitesse possède une composante radiale et azimutale égale respectivement à 14% et 99% du module de la vitesse.

- **Zone de décharge**

La figure V.9 représente les niveaux de température dans la zone de décharge pour des puissances injectées égales à 500 et 330 W. Les valeurs des températures, au niveau de la zone de décharge, dont le canal conducteur, riche en espèces ionisés et en électrons, est connu pour être la zone la plus chaude [6], peuvent être estimées.

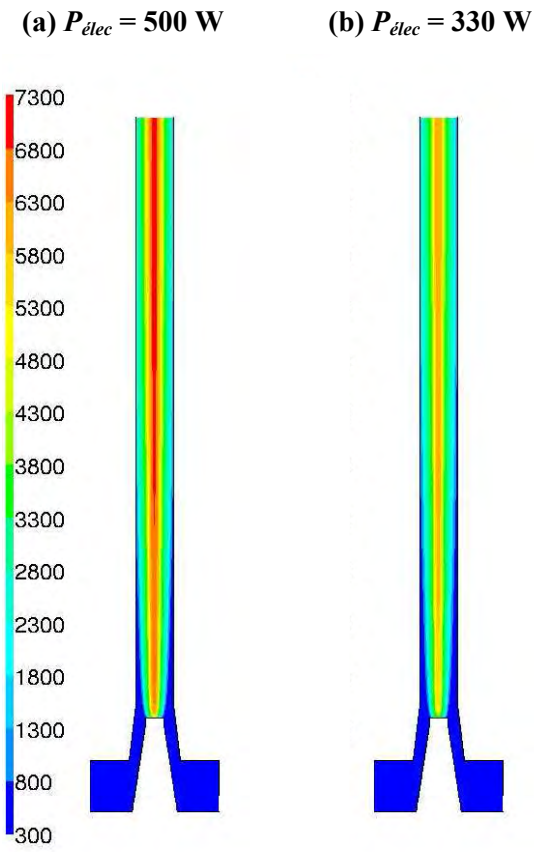


Figure V. 9 : Niveaux de température, en K, dans la zone de décharge pour des puissances de : (a) 500 W et (b) 330 W.

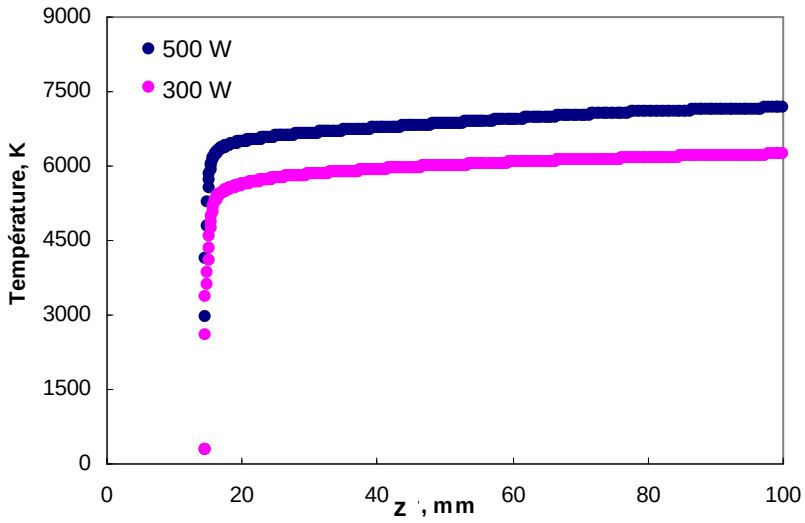


Figure V. 10 : Evolution de la température, en K, suivant l'axe de la zone de décharge pour différentes puissances injectées.

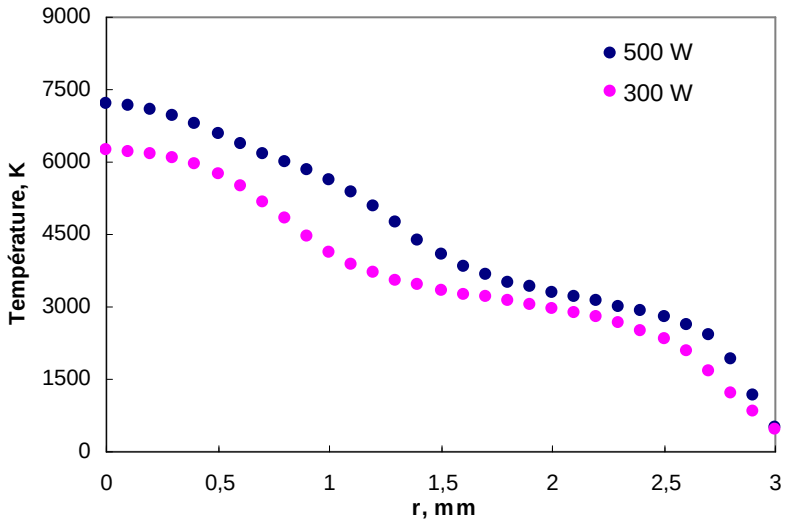


Figure V. 11 : Evolution de la température, en K, radialement en sortie de la zone de décharge pour différentes puissances injectées.

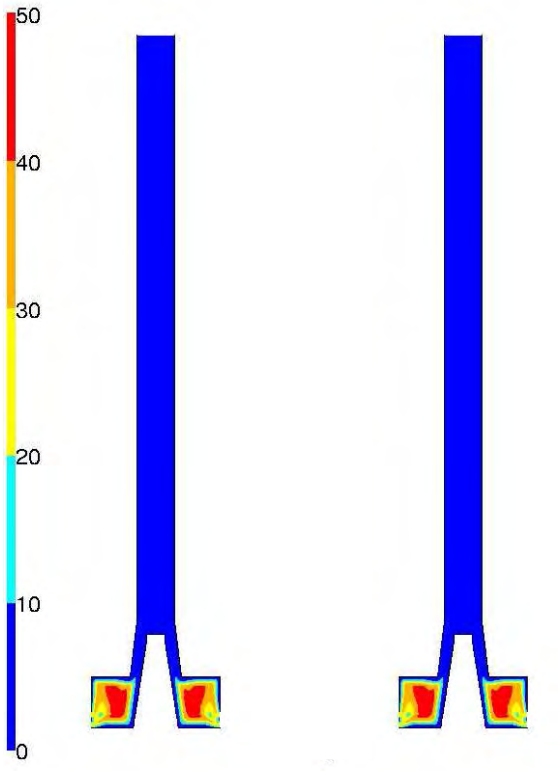
Il apparaît que plus la puissance injectée dans la zone de décharge est élevée, plus les niveaux de température dans cette zone sont importants. Ainsi, la température sur l'axe de la décharge est maximale et d'environ 7300 K pour une puissance injectée de 500 W (figure V.10). Enfin, on constate que la température diminue rapidement lorsqu'on se déplace radialement de la zone d'arc vers les bords de la tuyère (figure V.11).

Quelle que soit la puissance injectée (500 W ou 330 W), le régime principal d'écoulement dans la zone de décharge est laminaire ; en effet, le rapport des viscosités turbulente et laminaire dans cette

zone est au maximum égal à 10 (figure V.12.(a) et (b)). Toutefois, on remarque qu'à la base de la zone de décharge, soit au niveau de la zone d'injection des gaz, il existe une zone de forte turbulence.

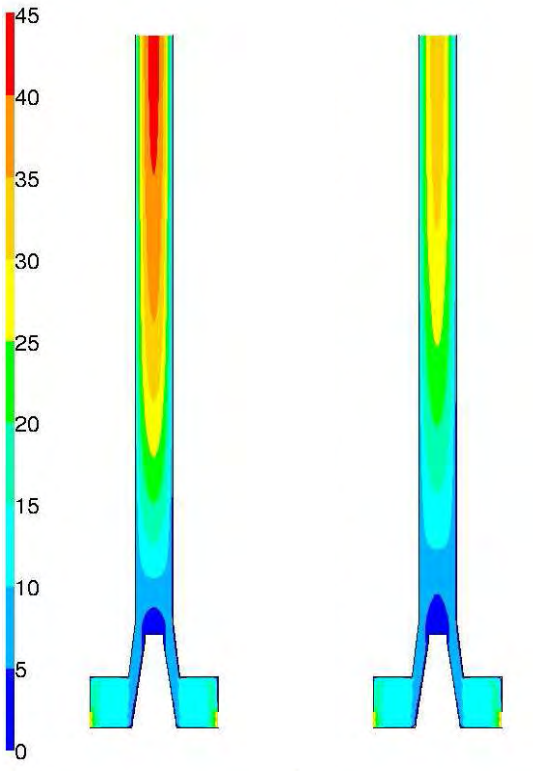
Enfin, d'après la figures V.13 représentant les champs de vitesses dans la zone de décharge, il apparaît que la puissance injectée influence les valeurs des champs de vitesse : les vitesses maximales d'environ 45 m/s sont atteintes pour une puissance injectée de 500 W. D'une manière générale, on constate que quelle que soit la puissance injectée, les vitesses augmentent lorsqu'on se déplace de la l'électrode centrale vers le sortie de la tuyère.

D'après les figures V.12 et V.13, la zone proche de l'électrode centrale présente à la fois un régime d'écoulement laminaire très homogène et un champ de vitesses très faible. Il semble que ces deux phénomènes conjugués soient à l'origine de la formation de la tige carbonée au niveau de l'électrode centrale (figure V.14). La caractérisation structurale de la tige est présentée au chapitre IV dans la partie V.2. En effet, cette zone à la température voisine de 7000 K et donc particulièrement favorable au craquage de l'hydrocarbure, possède, en plus d'un écoulement laminaire et d'une vitesse de fluide faible, une concentration en carbone vapeurs, précurseur de la tige, élevée.



(a) $P_{élec}$ = 500 W **(b) $P_{élec}$ = 330 W**

Figure V. 12 : Rapports entre les viscosités turbulente et laminaire dans la zone de décharge pour des puissances de: (a) 500 W et (b) 330 W.



(a) $P_{élec}$ = 500 W **(b) $P_{élec}$ = 330 W**

Figure V. 13 : Champs de vitesses, m/s, dans la zone de décharge pour des puissances de: (a) 500 W et (b) 330 W.

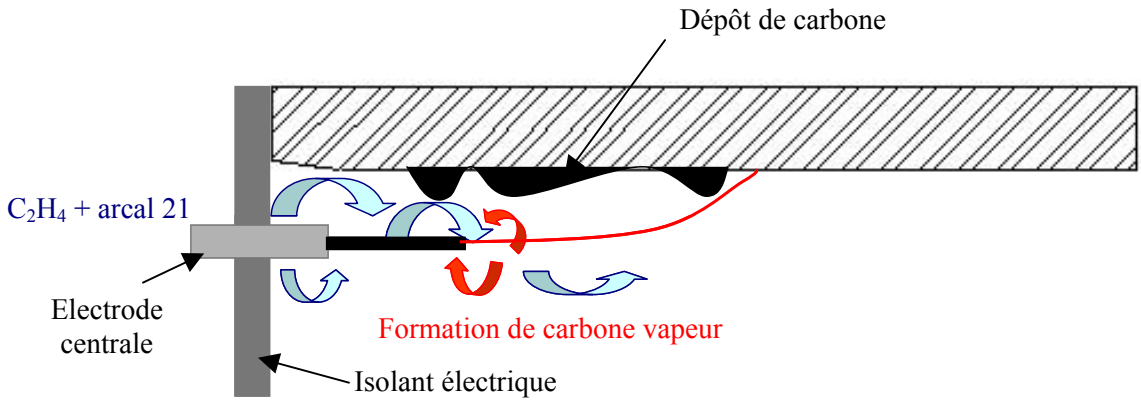


Figure V. 14 : Modèle de formation de la tige carbonée. Par souci de clarté, une seule paroi de la tuyère a été dessinée.

1. **Le craquage de l'hydrocarbure conduit à la formation de carbone.**
2. **Le faible champ de vitesse associé à un régime d'écoulement laminaire conduit à une accumulation de carbone dans la zone proche de l'électrode centrale et à la formation de la tige carbonée. Celle-ci étant conductrice, un arc peut se former entre la tige et la tuyère.**
3. **Lorsque la longueur de la tige est suffisante, elle peut entrer en contact avec le dépôt de carbone situé sur les parois de la tuyère et provoquer ainsi un court-circuit.**

- **Zone post-décharge**

Les niveaux de températures (figure V.15) mettent en évidence l'existence d'un fort gradient thermique dans la zone de post-décharge. Ce gradient thermique est d'autant plus important que la puissance injectée est élevée. On constate que les champs haute température sont localisés à l'entrée de la zone de post-décharge avec une zone particulière, de volume limité (~ 1 cm^3), aux températures supérieures à 2300 K (zone blanche à la figure V.15). Les régions de la post-décharges situées au delà de 5 cm de l'entrée (pour une puissance de 330 W) possèdent une température relativement homogène et d'environ 600 K.

La figure V.16 présentant le rapport des viscosités turbulente et laminaire dans la zone de post-décharge indique que globalement le régime d'écoulement est de type laminaire, avec néanmoins l'existence d'une zone de forte turbulence localisée sur un petit volume (~ 10 cm^3) au niveau de l'entrée.

Enfin, quelle que soit la puissance injectée au milieu, les champs de vitesse sont similaires et dominés par les faibles vitesses (0-5 m/s), à l'exception de la zone à l'entrée où les vitesses peuvent atteindre jusqu'à 45 m/s pour une puissance de 500 W (figure V.17).

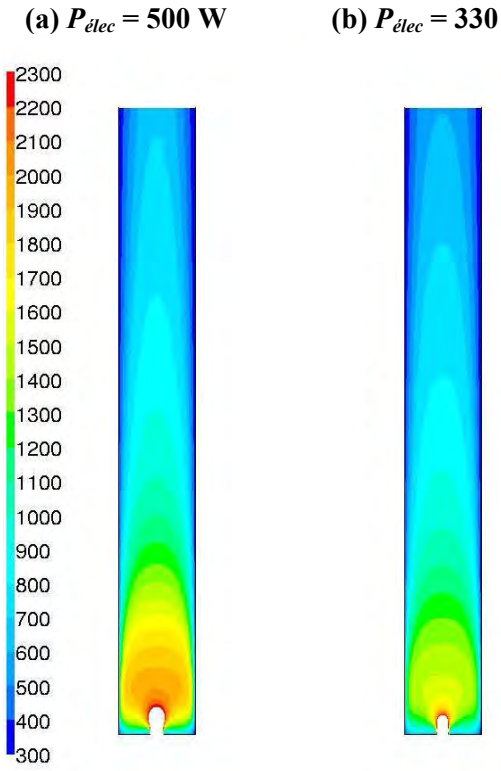


Figure V. 15 : Niveaux de température, en K, dans la zone de post-décharge pour des puissances de : (a) 500 W et (b) 330 W.

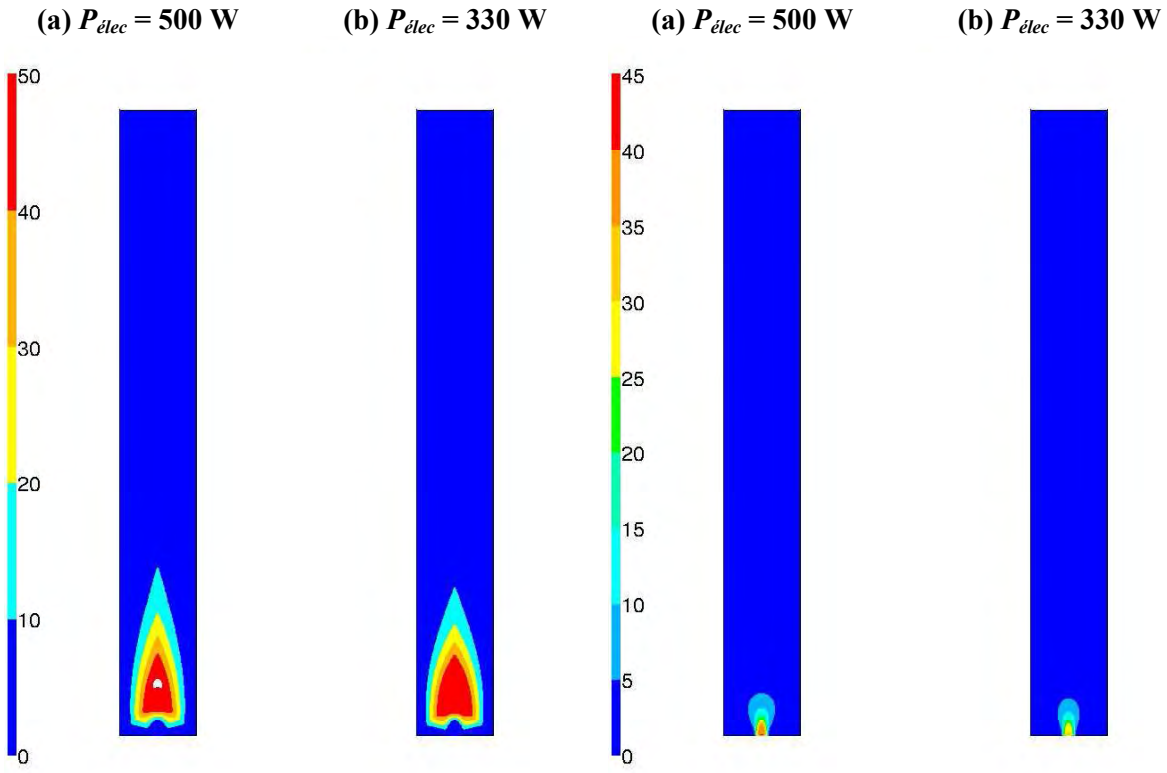


Figure V. 16 : Rapports entre les viscosités turbulente et laminaire dans la zone de post-décharge pour des puissances de: (a) 500 W et (b) 330 W.

Figure V. 17 : Champs de vitesses, m/s, dans la zone de post-décharge pour des puissances de: (a) 500 W et (b) 330 W.

L'étude des trajectoires des particules dans la zone de post-décharge pour une puissance injectée de 500 W, représentée à la figure V.18, est particulièrement intéressante ; en effet, elle permet d'estimer **l'histoire thermique** des particules. Ainsi, on peut définir trois zones de refroidissement distinctes :

- Pour des températures comprises entre **7000 et 2000 K**, une première trempe estimée à **2.10^5 K/s**
- Pour des températures comprises entre **1600 et 2000 K**, une seconde trempe estimée à **10^4 K/s**,
- Pour des températures comprises entre **300 et 1600 K**, **un refroidissement de cinétique plus lente** que dans les deux zones précédentes**.**

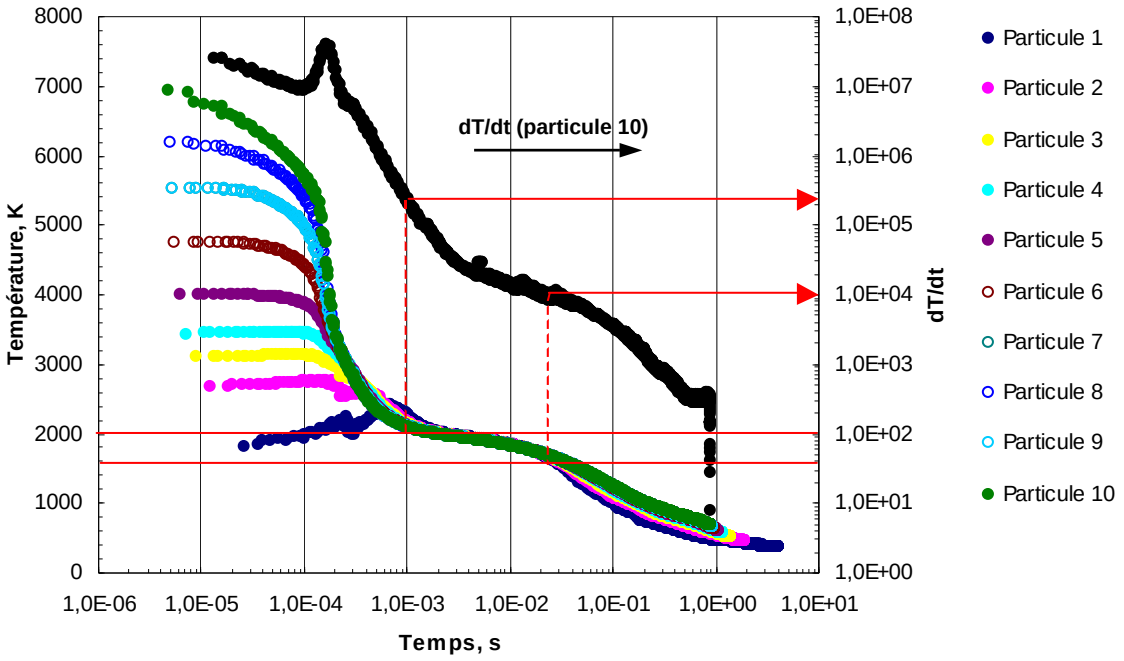


Figure V. 18 : Evolution temporelle de la température pour différentes particules entrant dans la zone de post-décharge pour une puissance injectée de 500 W.

Les limites des trois domaines sont choisis en supposant une première température équivalente à une température eutectique hypothétique d'un mélange carbone – métal d'environ 2000 K et une seconde température inférieure d'environ 200 K à la température d'eutectique. La modélisation avec une puissance de 500 W correspond à un essai expérimental à la suite duquel quelques nanotubes multifeuillets ont été synthétisés. Les éléments catalytiques métalliques de la synthèse provenaient de l'érosion de l'électrode centrale, celle-ci contenant, en autres, du cuivre. De plus, nous pouvons supposer, puisque la tuyère est en acier inoxydable, que des particules de fer et de nickel sont présentes également dans le milieu. Les températures eutectiques des mélanges binaires carbone-nickel et carbone fer étant respectivement égales à environ 1600 K et 1500 K, nous avons posé une température eutectique moyenne de 2000 K. En comparant ce profil de température à celui décrit par Loiseau [7] (voir Chapitre I. Partie II.5. Conclusion), nous constatons que les valeurs des trempes des

régions 2 et 3 sont inférieures d'un ordre de grandeur à celle énoncées dans la littérature (2.10^5 K/s contre 3.10^5 - 10^6 K/s et 10^4 K/s contre 10^5 K/s).

En conclusion, les conditions opératoires ne sont pas adaptées pour la synthèse de nanotubes monoparois. Toutefois, le profil de température obtenu révèle qu'une puissance minimale de 500 W doit être injectée au milieu afin de se rapprocher du profil idéal.

II.2.1.2. Influence de la nature du gaz plasmagène

Les résultats présentés dans cette partie correspondent aux modélisations des cas 4 et 5 présentés dans le tableau V.2. Le paramètre étudié est la nature du gaz plasmagène : **l'arcal 21 ou l'argon. Ce paramètre est dépendant de la puissance injectée dans le milieu** ; en effet, l'emploi d'arcal 21 et d'argon correspondent respectivement à l'injection d'une puissance efficace égale à 150 et 60 W. La vitesse possède une composante radiale et azimutale égale respectivement à 14% et 99% du module de la vitesse.

- **Zone de décharge**

La figure V.19 met en évidence une grande disparité au niveau des niveaux de température dans la zone de décharge en fonction du gaz plasmagène employé. Par rapport à l'arcal 21, l'argon conduit à une zone haute température (entre 2000 et 3000 K) de volume plus restreint du fait de sa plus faible enthalpie par rapport à celle de l'arcal 21. Cette différence est due à la dissociation du CO_2 comme on peux l'observer à la figure V.20 où les chaleurs spécifiques à pression constante de ces gaz ont été représentées.

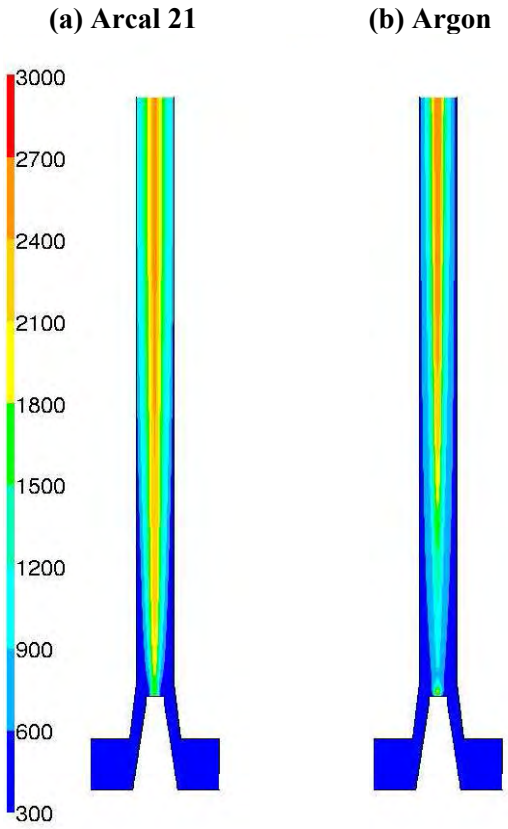


Figure V. 19 : Niveaux de température, en K, dans la zone de décharge pour: (a) l'arcal 21 et (b) l'argon.

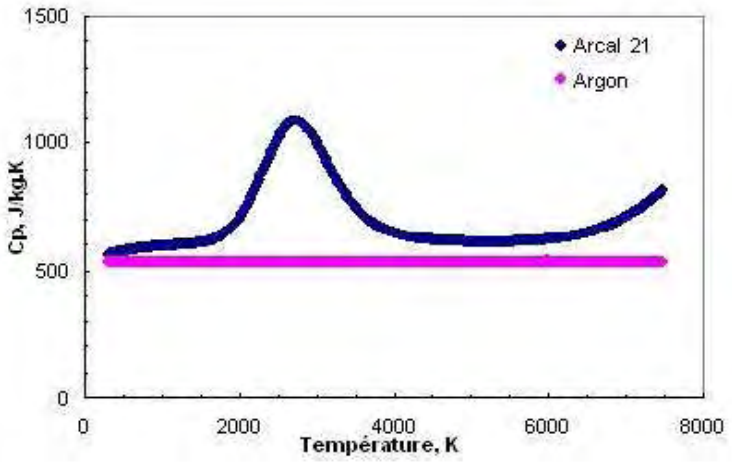


Figure V. 20 : Evolution de la chaleur spécifique à pression constante, c_p, en fonction de la température pour l'arcal 21 et l'argon. Données calculées à partir de [5].

La figure V.21, représentant l'évolution de la température suivant l'axe de la zone de décharge pour les deux gaz, il apparaît que les espèces évoluant dans cette zone subissent un échauffement différent suivant la nature du gaz plasmagène. En effet, avec l'argon, les espèces subissent un brusque échauffement de 500 à 2000 K dans la zone proche de l'électrode centrale suivi d'un brutal refroidissement. Ensuite, ces particules subissent un gradient de température croissant à partir de 1000 K et jusqu'à une température maximale de 2700 K en sortie de la zone de décharge. Avec l'arcal 21, les particules atteignent rapidement la température maximale de 2600 K et ceci pour une position située au quart de longueur de la zone de décharge (soit pour z = 25 mm).

L'évolution radiale de la température en sortie de la zone de décharge (figure V.21) met en évidence que pour l'argon, la température diminue brusquement tandis que pour l'arcal 21, la température diminue progressivement avec l'existence de « pseudo- palliers » à 2500 K, 1700 K et 1050 K.

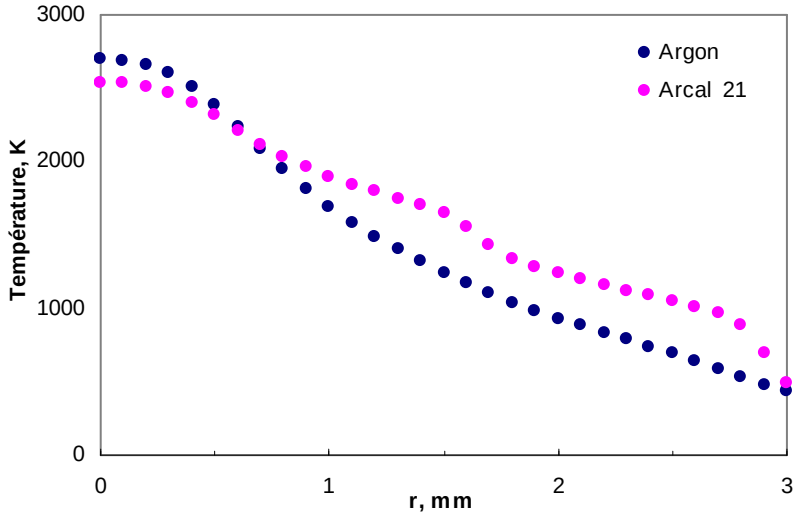


Figure V. 21 : Evolution radiale de la température, en K, en sortie de la zone de décharge pour l'arcal 21 et l'argon.

Concernant les régimes d'écoulement dans la zone de décharge (figure V.22), il apparaît que le régime laminaire domine l'écoulement. Toutefois, au niveau de l'électrode centrale, une zone de turbulence apparaît nettement pour l'argon tandis qu'elle se devine seulement pour l'arcal 21. De même, la turbulence au niveau de la base de la zone de décharge est plus importante lorsque l'argon est le gaz plasmagène.

Enfin, la nature du gaz influence les champs de vitesses (figure V.23). Pour l'arcal 21, la vitesse du fluide augmente rapidement dans le sens de l'écoulement ; en effet, elle atteint successivement les valeurs de 5, 10, 15 et 25 m/s. Pour l'argon , le faible champ de vitesse est plus étendu et le fluide peut atteindre une vitesse maximale de 15 m/s.

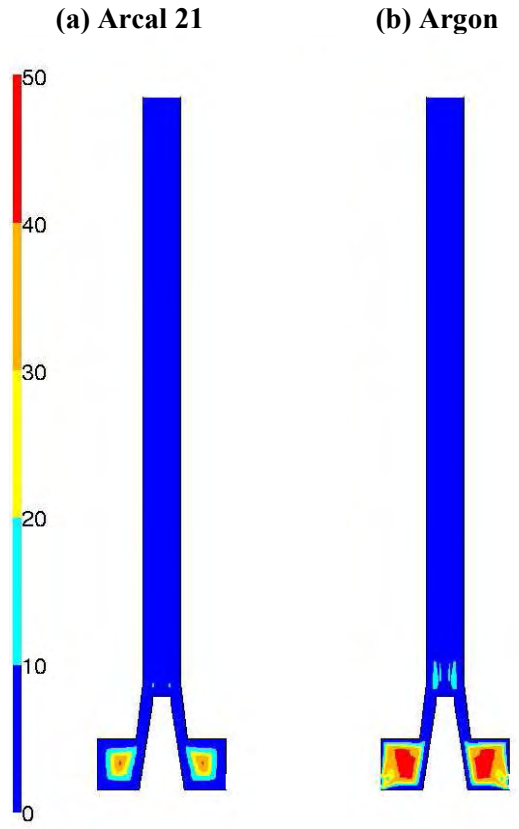


Figure V. 22 : Rapports entre les viscosités turbulente et laminaire dans la zone de décharge pour : (a) Arcal 21 et (b) Argon.

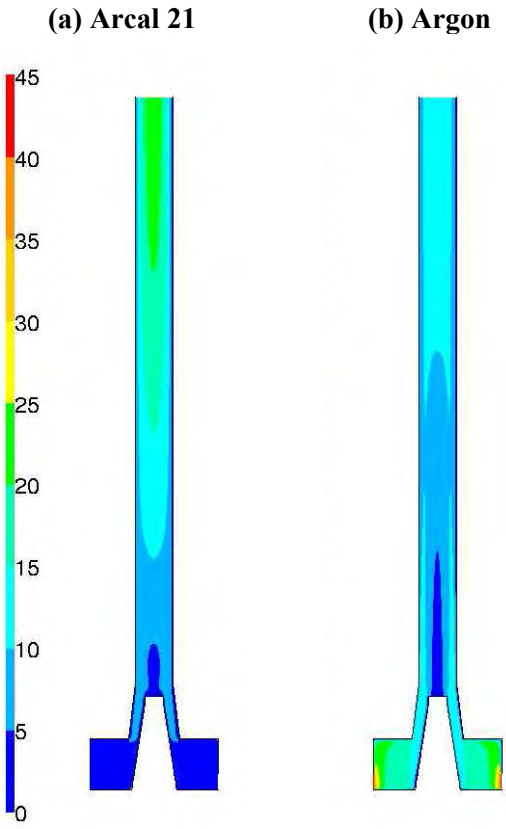


Figure V. 23 : Champs de vitesses, m/s, dans la zone de décharge pour : (a) Arcal 21 et (b) Argon.

- **Zone post-décharge**

Au niveau de la zone de post-décharge, il apparaît que les niveaux de température sont relativement similaires pour l'argon et l'arcal 21 (figure V.24).

Le régime d'écoulement dans la zone de post-décharge est fortement influencé par la nature du gaz plasmagène. Ainsi, pour l'arcal 21, les zones de forte turbulence sont localisées à l'entrée tandis que pour l'argon, l'écoulement turbulent se situe sur tout l'axe longitudinal de la zone de post-décharge (figure V.25).

Enfin quel que soit le gaz plasmagène, il apparaît que l'écoulement du fluide s'effectue, essentiellement, très lentement puisque les vitesses sont essentiellement comprises entre 0 et 5 m/s (figure V.26).

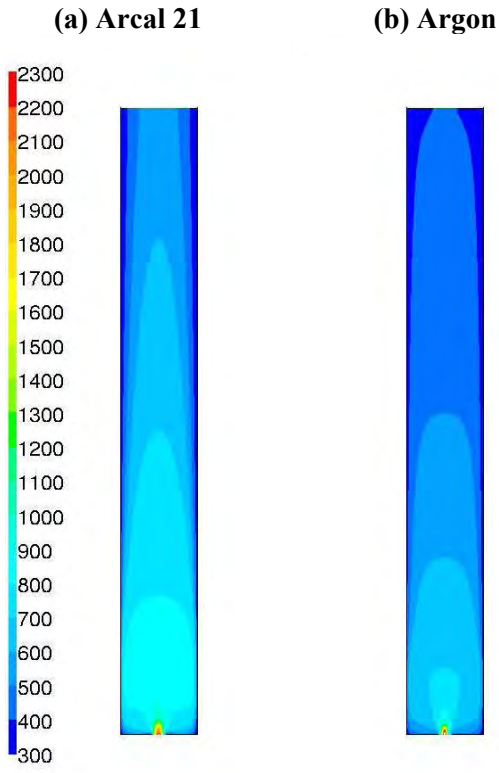


Figure V. 24 : Niveaux de température, en K, dans la zone de post-décharge pour : (a) l'arcal 21 et (b) l'argon.

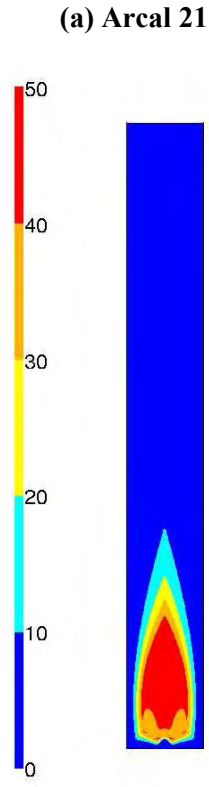


Figure V. 25 : Rapports entre les viscosités turbulente et laminaire dans la zone de post-décharge pour : (a) l'arcal 21 et (b) l'argon.

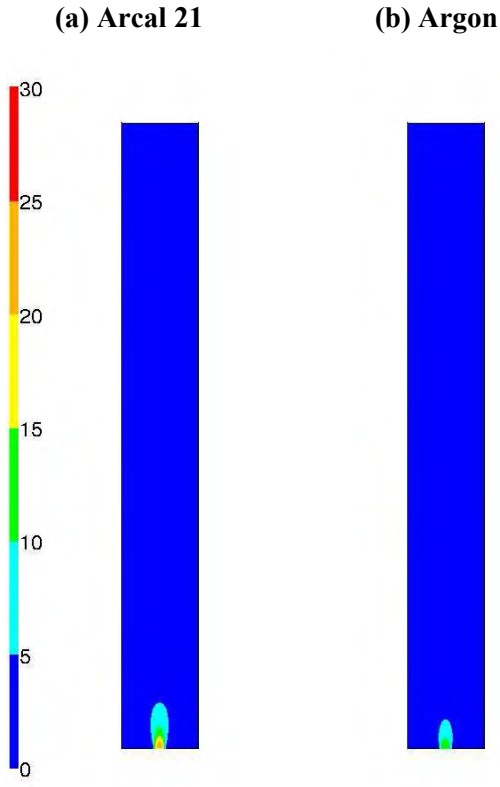


Figure V. 26 : Champs de vitesses, m/s, dans la zone de post-décharge pour : (a) l'arcal 21 et (b) l'argon.

II.2.1.3. Influence du type d'injection à la base de la torche (radial ou tangentiel)

Cette étude concerne le cas 3 présenté dans le tableau V.2. Le seul paramètre variable est le type d'injection d'hydrocarbure, radiale ou tangentielle, à la base de la torche.
Tout d'abord, il apparaît que le type d'injection n'influence pas les niveaux de température dans la zone de décharge (figure V.27).

Une injection tangentielle de l'hydrocarbure conduit à la formation d'une zone de turbulence localisée à la base de la zone de décharge au niveau de l'entrée des gaz. En revanche, une injection radiale assure un écoulement laminaire dans l'ensemble de la zone de décharge (figure V.28).

Enfin, quel que soit le type d'injection d'hydrocarbure, les champs de vitesse sont identiques (figure V.29).

(a) Injection radiale **(b) Injection tangentielle**

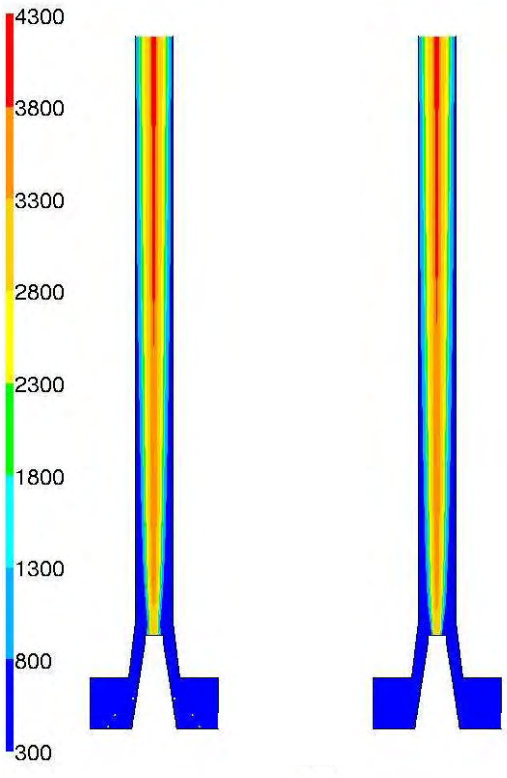


Figure V. 27 : Niveaux de température, en K, dans la zone de décharge pour une injection : (a) radiale et (b) tangentielle.

(a) Injection radiale **(b) Injection tangentielle**

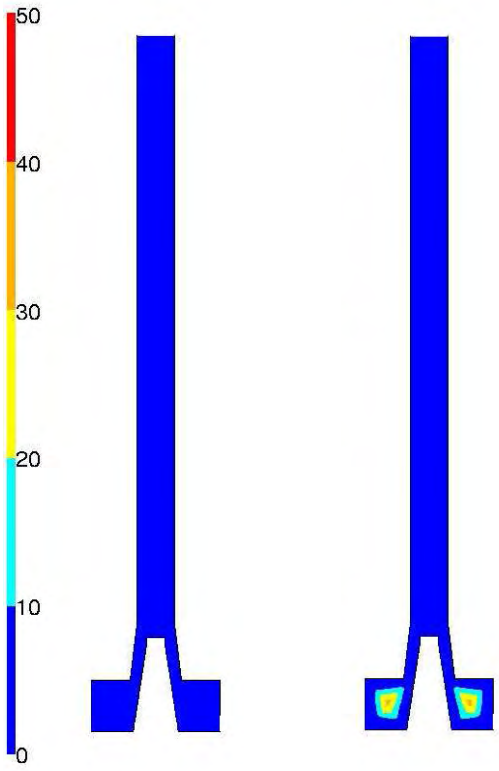


Figure V. 28 : Rapports entre les viscosités turbulente et laminaire dans la zone de décharge pour une injection : (a) radiale et (b) tangentielle.

(a) Injection radiale **(b) Injection tangentielle**

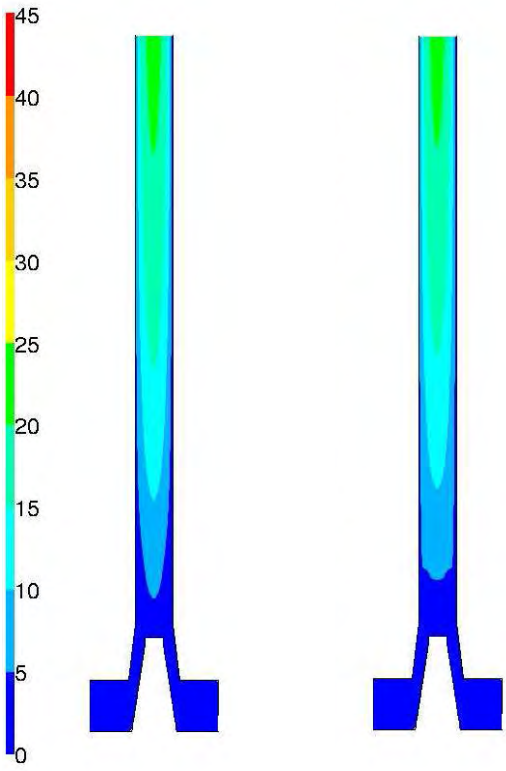


Figure V. 29 : Champs de vitesses, m/s, dans la zone de décharge pour une injection : (a) radiale et (b) tangentielle.

II.2.2. Approche de cinétique chimique

II.2.2.1. Influence de la position de l'injection de l'hydrocarbure

Cette étude porte sur le cas 6 décrit dans le tableau V.2. L'électrode cylindrique de 50 mm présente une entrée de 2 mm de diamètre située à 5 mm en amont de la sortie, permettant l'injection d'hydrocarbure. **La géométrie étudiée correspond à la zone de décharge ainsi que la zone de post-décharge. Cette dernière est étudiée uniquement sur une de longueur de 50 mm** ; en effet, nous avons vu dans les cas précédents, que les grandeurs (température, vitesse, turbulence) sont quasi-constantes au-delà de cette distance. Les gaz sont injectés à 300 K. L'éthylène est injecté dans la direction radiale tandis que l'argon est injecté avec une vitesse dont sa direction est donnée par le vecteur unitaire (n_r, n_θ, n_z) = (-0,14 ; 0,99 ; 0).

La figure V.30.(a) met en évidence l'hétérogénéité du champ de température dans le réacteur ; en effet, dans le zone de décharge, la température peut atteindre jusqu'à 5500 K tandis que dans la zone de post-décharge, la température maximale n'excède pas 1900 K. Ce résultat apparaît également à la figure V.31 présentant l'évolution de la température suivant l'axe du réacteur où les particules subissent une série de traitements thermiques composés de deux échauffements et de deux refroidissements. La température maximale, 5500 K, est atteinte pour une distance égale à environ 45 mm. Enfin, il apparaît que la température en sortie du réacteur n'excède pas 800 K.

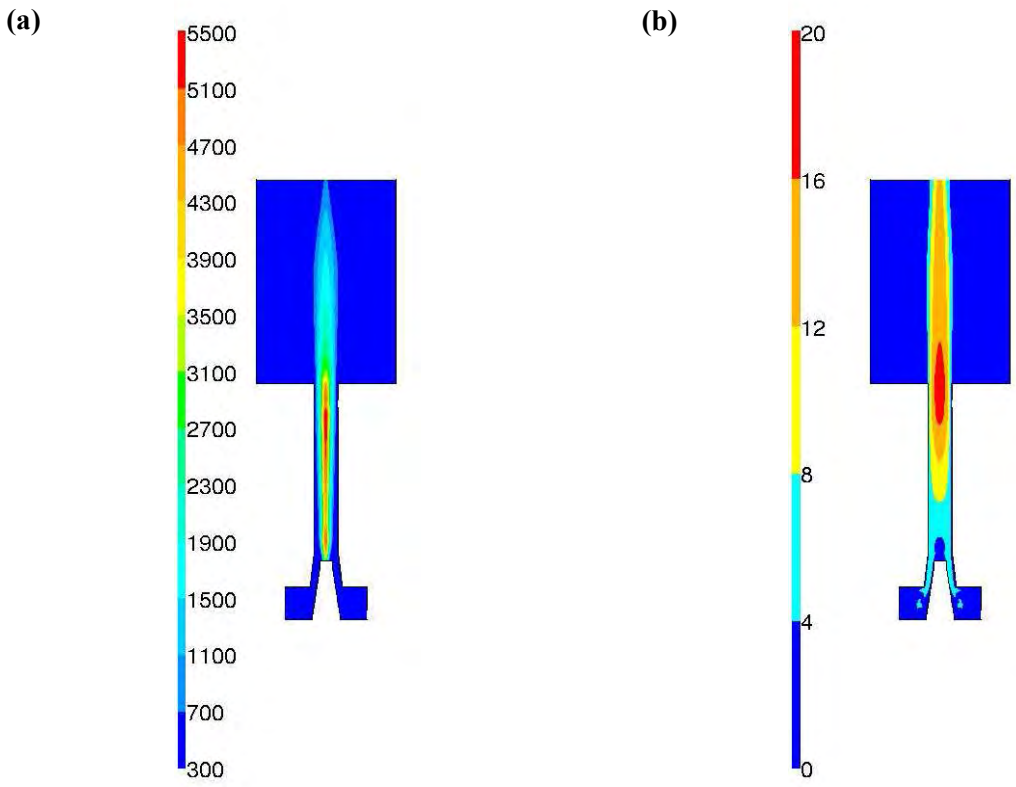


Figure V. 30 : Niveaux de température (a) et de vitesse (b) dans le réacteur plasma.

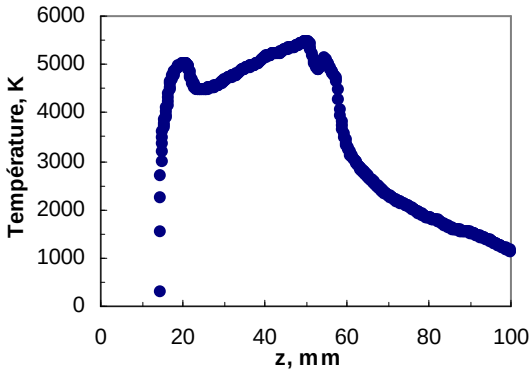


Figure V. 31 : Evolution de la température suivant l'axe du réacteur.

La figure V.32 présente l'évolution de la composition dans le réacteur. Il apparaît que ce type d'injection est défavorable à la réaction de craquage d'hydrocarbure ; puisque l'acétylène, produit majoritaire de la réaction, représente seulement 6% du mélange final. On observe plusieurs zones de formation d'espèces ; en effet, les deux produits majoritaires, l'acétylène et l'hydrogène, se forment sur l'axe dans la zone de post-décharge, tandis que l'hydrure de carbone, C_2H et l'hydrogène atomique sont formés dans la zone de décharge. Enfin, le méthane, l'éthane et le propane se forment dans la zone de post-décharge à l'extérieur de l'axe du réacteur.

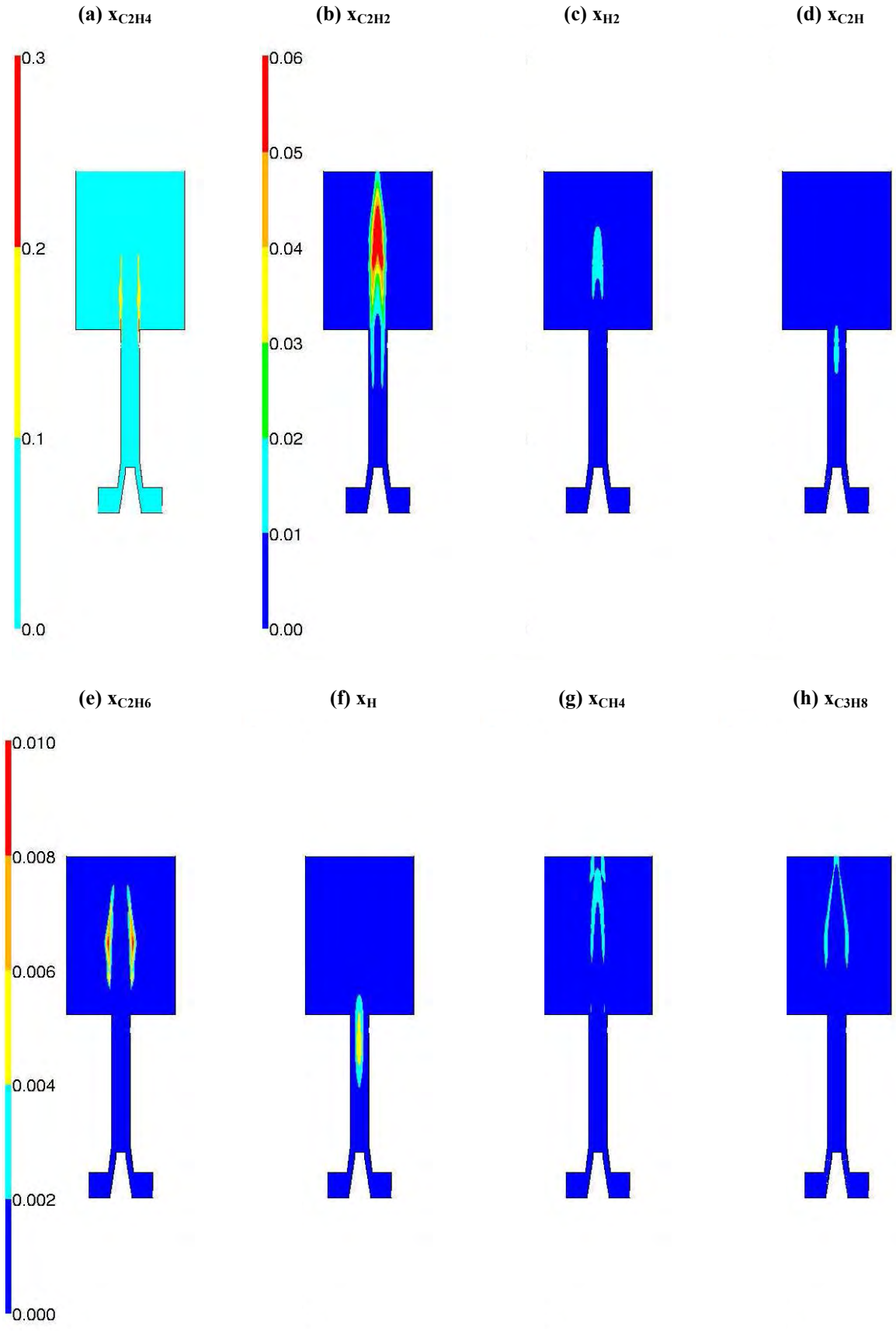


Figure V. 32 : Evolution de la composition dans le réacteur pour différent espèces chimiques.

La figure V.33 présentant l'évolution de la composition du milieu sur l'axe de la zone de la décharge confirme les résultats précédents ; en effet, pour une distance z égale à environ 45 mm, soit au niveau de la zone d'injection de l'hydrocarbure et où règne la température plus élevée, l'hydrure de carbone C_2H et l'hydrogène atomique sont les espèces majoritaires tandis que dans la zone de post-décharge, les produits majoritaires sont l'acétylène et l'hydrogène.

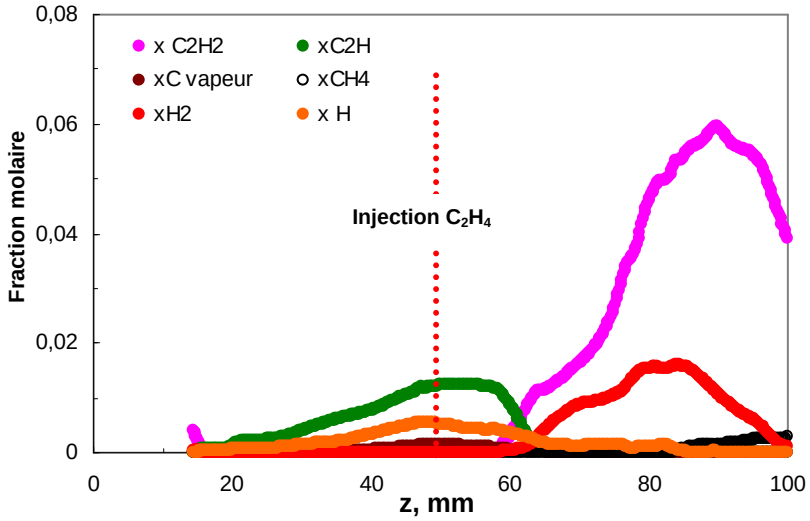


Figure V. 33 : Evolution de la composition du milieu suivant l'axe du réacteur.

II.2.2.2. Comparaison des approches : ETL et cinétique chimique

Dans le cadre de l'étude du cas 3, les résultats issus de la modélisation de cinétique chimique sont confrontés à ceux issus de l'approche à l'équilibre thermodynamique local. La vitesse possède une composante radiale et azimutale égale respectivement à 14% et 99% du module de la vitesse.

a. Résultats numériques de l'approche de cinétique chimique

Les figures V.34, V.36 et V.37 mettent en évidence le gradient de température existant dans la zone de décharge. La température maximale est de 4300 K au niveau de l'axe.

D'après la figure V.35, le champ de vitesse augmente progressivement de la base vers la sortie de la zone de décharge où la vitesse maximale est d'environ 25 m/s. Comme dans le cas précédent, le régime d'écoulement dans la zone de décharge est laminaire, à l'exception des zones situées à l'entrée des gaz et présentant une forte turbulence.

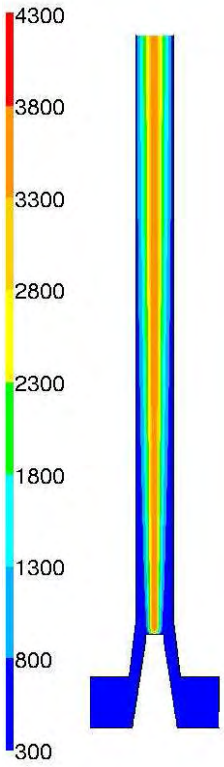


Figure V. 34 : Niveaux de température, en K, dans la zone de décharge.

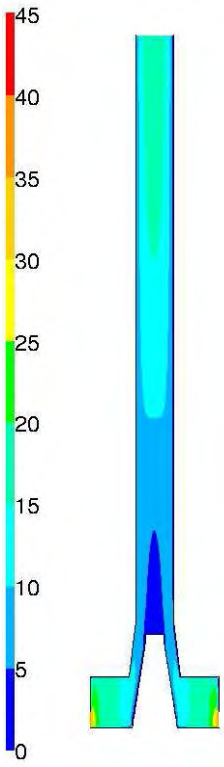


Figure V. 35 : Champs de vitesse dans la zone de décharge, m/s.

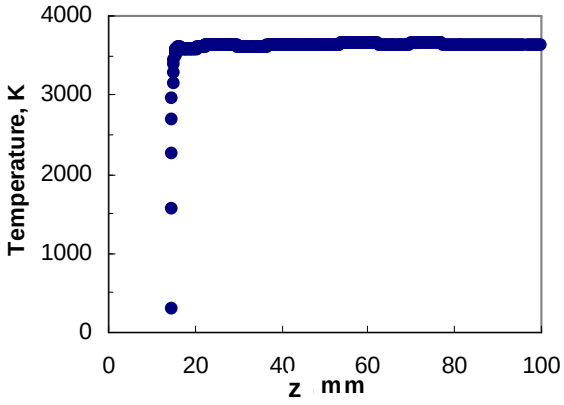


Figure V. 36 : Evolution de la température, en K, suivant l'axe longitudinal de la zone de décharge.

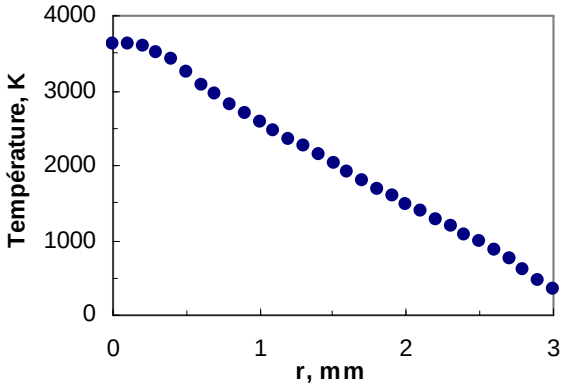


Figure V. 37 : Evolution radiale de la température, K, en sortie de la zone de décharge.

La figure V.38 présente la fraction molaire de diverses espèces chimiques dans la zone de décharge. Elle met en évidence le rôle de la zone d'arc où la réaction de craquage s'effectue à des température de l'ordre de 4000 K. L'acétylène et l'hydrogène sont les deux produits majoritaires de réaction. On constate la présence d'hydrogène atomique dans la zone haute température. Enfin, la présence de CO_2, à l'extérieur de la zone d'arc, révèle que la zone est à basse température.

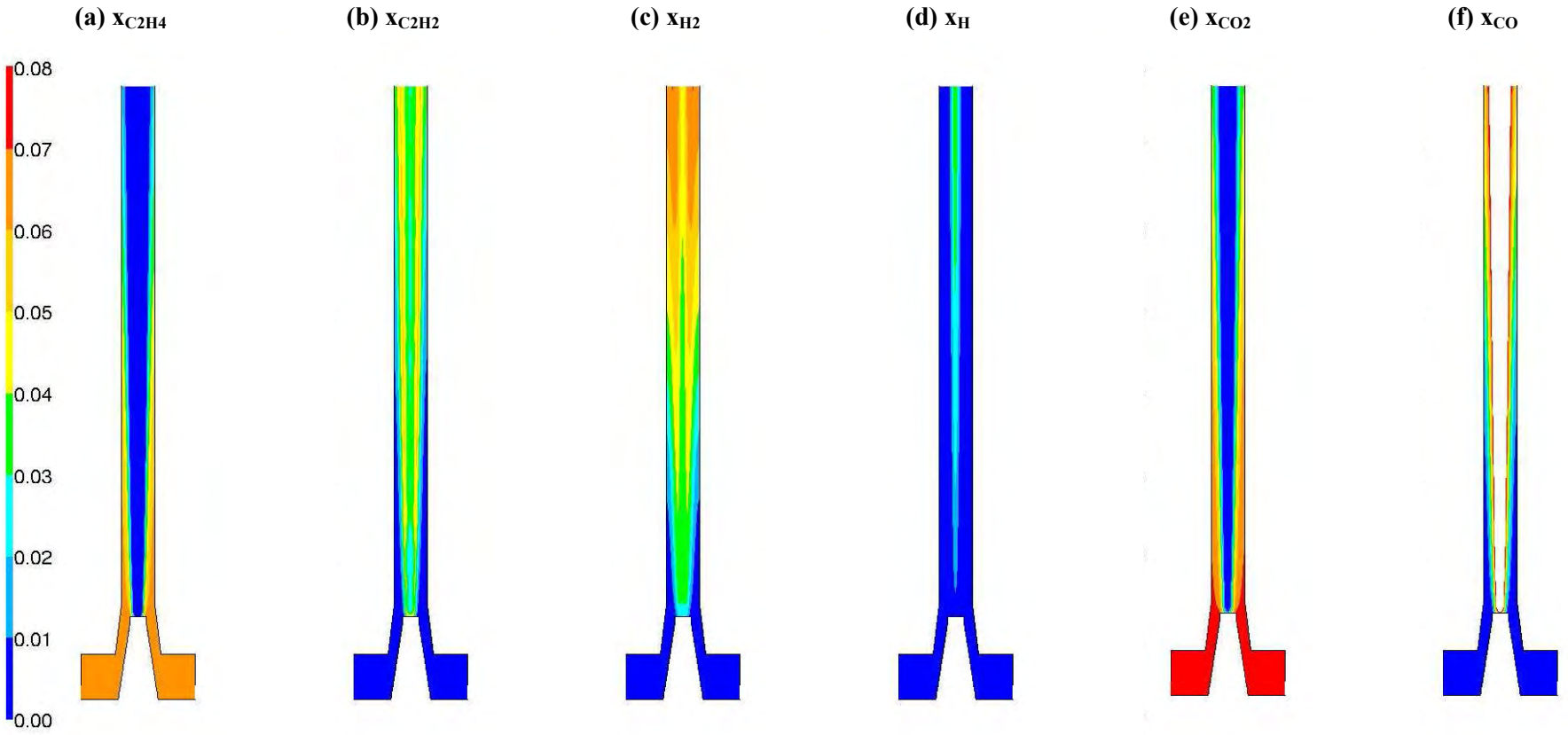


Figure V. 38 : Evolution de la composition du milieu pour différentes espèces chimiques.

La figure V.39 présente l'évolution de la composition le long de l'axe de la torche. On observe que les fractions molaires de hydrogène atomique et moléculaire changent malgré une température constante sur l'axe, ceci indique la présence d'un phénomène cinétique qui ne peut pas se décrire sous l'hypothèse ETL. En sortie, il apparaît que le milieu se compose essentiellement des éléments suivants classés pour des valeurs de fractions molaires décroissantes : **CO**, **H_2**, **H**, **C_2H_2**, **C_2H**.

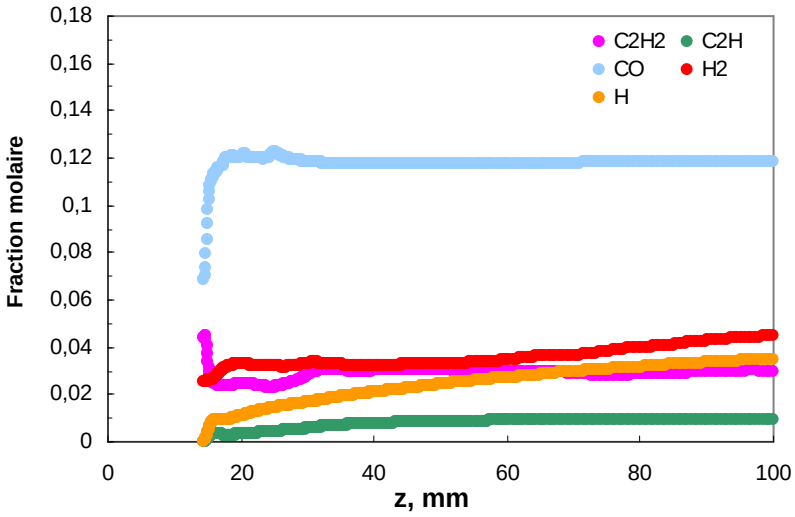


Figure V. 39 : Evolution de la composition le long de l'axe de la torche d'après la modélisation cinétique chimique.

b. Confrontation des résultats issus de l'ETL et de la cinétique chimique

A l'aide du logiciel T&T Winner, nous déterminons l'évolution de la composition des espèces en fonction de la température à l'équilibre thermodynamique pour notre système composé de 7,30 mol d'argon, 0,63 mol de CO_2 et 0,58 mol de C_2H_4 (figure V.40). La composition à 3500 K est comparée à celle issue de l'étude cinétique. L'ensemble des données est résumé dans le tableau V.3.

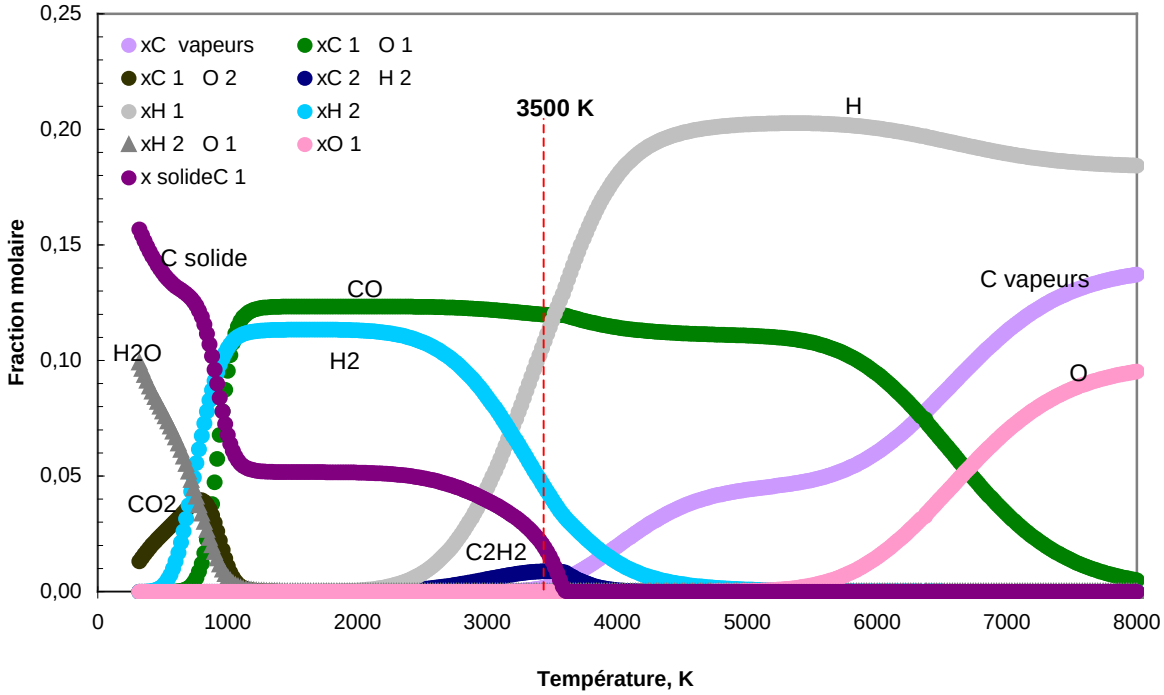


Figure V. 40: Evolution de la composition en fonction de la température à l'équilibre thermodynamique.

D'après les résultats donnés dans le tableau V.3, il apparaît que les deux approches (cinétique chimique et équilibre thermodynamique) conduisent à une composition du milieu similaire. Ce résultat peut s'interpréter par le fait que **les températures élevées du milieu conduisent à un contrôle thermodynamique** des réactions (c'est-à-dire que les équilibres sont atteints).

	Cinétique chimique	Equilibre thermodynamique
x_{CO}	0,12	0,12
x_{H}	0,03	0,11
x_{H2}	0,05	0,05
$x_{C\ solide}$	-	0,02
x_{C2H2}	0,03	0,01
x_{C2H}	0,01	0,00

Tableau V. 3 : Comparaison des compositions issues des calculs selon l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique et en utilisant la cinétique chimique à une température de 3500 K.

III. Conclusion

Le réacteur développé au cours de la thèse a été caractérisé à l'aide de deux outils de modélisation numérique :

- une modélisation de cinétique chimique à l'aide du logiciel Chemkin II et du module PSR. Ce dernier permettant d'assimiler le réacteur à un réacteur idéal parfaitement mélangé,
- une modélisation de l'écoulement en mécanique des fluides, CFD, à l'aide du logiciel Fluent 6.2.16. La composition du fluide a été étudiée sous deux approches : **l'équilibre thermodynamique local, ETL**, et la **cinétique chimique.** Cette dernière approche a été réalisée avec le mécanisme réactionnel GriMech 3.0.

L'étude de modélisation cinétique, portant sur la réaction de conversion par plasma de l'arcal 21, a permis d'estimer **le volume réactionnel qui apparaît équivalent, à peu près, au volume de la décharge**. Cette étude a donc confimé le rôle de la décharge en tant que volume réactionnel du procédé.

La modélisation de l'écoulement dans le réacteur a permis :

- de confirmer l'hétérogénéité du champ de température du système avec l'existence d'une zone haute température dans la zone de décharge et une zone basse température dans la zone de post-décharge. Ce résultat s'inscrit dans une problématique majeure actuelle du domaine des plasmas froids où le principal enjeu réside au développement d'un procédé non thermique présentant une bonne homogénéité en température.
- d'obtenir une première estimation de l'histoire thermique des particules dans le réacteur. Ce résultat peut, par la suite, être exploité afin de corréler les conditions opératoires du procédé aux caractéristiques texturales des produits synthétisés.

IV. Références

[1] Kee R. J. , Rupley F. M. , Miller J. A.CHEMKIN-II: A FORTRAN chemical kinetics package for the analysis of gas phase chemical kinetics. Sandia Report SAND 89-8009, 1989.

[2] Fluent Inc. 2004, Version 6.2.16.

[3] Belinov M. S. , Naidis G. V. , Modeling of hydrogen-rich gas production by plasma reforming of hydrocarbon fuels, International Journal of Hydrogen Energy, 2006, 31, 769-774.

[4] Smith G. P. , Golden D. M. , Frenklach M. , Moriarty N. W. , Eiteneer B. , Goldenberg M. , Bowman C. T. , Hanson R. K. , Song S. , Gardiner Jr. W. C. , Lissianski V. V. , Qin Z. , http://www.me.berkeley.edu/gri_mech.

[5] Pateyron B. , Delluc G. , Calvé N. , T&Twinner, la chimie et les propriétés de transports en ligne, dans l'intervalle de 300K à 20000 K, Technologie en Mécanique, 2006, 6, 651-654.

[6] Richard F. , Cormier J. M. , Peelerin S. , Chapelle J. , Physical study of a gliding arc reactors, Journal of Applied Physics, 1996, 79, 5, 2245-2250.

[7] Loiseau A. , Synthesis and growth of C-SWNTs, Cours d'Aussois 2003.

Conclusion et perspectives

Conclusion

Actuellement, la production mondiale de noirs de carbone s'élève à plus de 8 millions de tonnes par an. L'industrie des pneumatiques en est le principal destinataire. Plus de 95 % de cette production est assurée par le procédé *furnace* basé sur la combustion incomplète d'hydrocarbures lourds. Ce procédé présente plusieurs inconvénients majeurs.

Tout d'abord, il est responsable de l'émission annuelle de plus de 25 millions de tonnes de CO_2, gaz principalement responsable de l'effet de serre anthropique, ainsi que d'autres espèces polluantes telles que CO, NO_x, SH_2... Ce procédé est également caractérisé par un faible rendement de l'ordre de 30 %, résultant de la combustion d'une grande partie de la matière première en vue d'apporter l'énergie nécessaire pour le craquage de la fraction restante. Enfin, la température de réaction vient limiter l'usage de ce procédé ; en effet, elle dépend de la nature de l'hydrocarbure et des conditions de combustion, soit du rapport hydrocarbure/air.

L'utilisation de procédés plasma pour la production de noirs de carbone apparaît comme une solution alternative intéressante, tant sur le plan écologique qu'économique.

Tout d'abord, la réaction de combustion étant remplacée par un apport d'énergie de type électrique, l'émission de CO_2 est réduite à néant. Dans cette étude, ce dernier point doit être pondéré ; en effet, le gaz plasmagène (l'arcal 21) contient une très faible quantité d'oxygène. Ensuite, le rendement en carbone peut atteindre, a priori, 100 %. Enfin, la température de réaction devient indépendante de la nature de l'hydrocarbure.

D'autre part, les réactions de synthèse de noirs de carbone nécessitent des températures de réaction de l'ordre de 1500 °C or les plasmas thermiques sont très « énergivores » et caractérisés par des températures minimales d'environ 6000 K[1] ; les recherches se sont donc naturellement orientées vers l'utilisation de plasmas à plus faible température, soit les plasmas hors-équilibre thermodynamique ou plasmas froids.

En dernier lieu, signalons que la possibilité de faire varier la température dans le procédé selon une large gamme de valeurs permet d'accéder à la synthèse de noirs de carbone « classiques » (issus des procédés basse température) aussi bien qu'à la synthèse de noirs d'acétylène (issus des procédés haute température).

[1] La température minimale d'obtention d'un plasma thermique dépend de la nature du gaz plasmagène.

Concernant la synthèse de nanotubes de carbone, deux catégories de procédé ont été mises en évidence : les procédés à haute température et les procédés de décomposition catalytique à moyenne température. Les procédés plasmas utilisés pour la synthèse en phase gazeuse de nanotubes de carbone sont principalement des plasmas thermiques. Les plasmas froids sont majoritairement associés aux techniques de CVD *(Chemical Vapor Deposition)*. Dans ce cas, on ne peut pas à proprement parler de synthèse en phase gazeuse car la croissance des nanotubes s'effectue sur un substrat.

Les principaux objectifs de la thèse étaient de développer un procédé plasma froid original, d'évaluer le procédé pour la synthèse en phase gazeuse de nanoparticules de carbone, de répertorier les différentes familles de nanoparticules obtenues et d'établir une corrélation entre les conditions opératoires du procédé et les caractéristiques structurales des produits synthétisés.

Ces travaux ont abouti au développement et à la mise en place d'un procédé plasma froid original basé sur l'établissement de décharges non thermiques évoluant à haute tension et faible courant. Deux sources électriques de technologie différente ont été étudiées :

- une source électrotechnique caractérisée par une forte valeur d'impédance,
- une source électronique « hacheur-dévolteur » permettant de réguler en continu le courant dans la décharge. Cette source résulte d'une collaboration tripartite entre le LEEI, la société CIRTEM et l'ENSMP, et sa conception s'est appuyée sur l'alimentation de décharges non thermiques à l'air pour une configuration d'électrode de type pointe-pointe.

Deux principaux types d'essais expérimentaux ont permis de caractériser le procédé : les essais à blanc (sans injection de réactif) et les essais avec injection d'hydrocarbure.

Tout d'abord, les essais à blanc ont permis de réaliser une caractérisation électrique de la torche plasma. Ainsi, trois régimes de fonctionnement distincts ont été mis en évidence :

- le régime filamentaire, lié à l'incapacité de la source de réguler le courant dans la décharge pour des faibles courants et des hautes tensions,
- le régime « glidarc », gouverné par la caractéristique de la source électrique et les effets thermiques, hydrodynamiques et géométriques.
- le régime continu, principalement gouverné par les effets thermiques et hydrodynamiques.

A la suite de ces essais, il est apparu que la source électrotechnique est la plus adaptée pour alimenter le dispositif de décharge. En effet, la source électronique conduit à un fonctionnement instable du système démontrant qu'elle n'est pas totalement adaptée au dispositif.
Parmi les différents gaz plasmagènes testés, l'arcal 21 (mélange gazeuse composé de 8 % de CO_2 et 92 % d'argon) a été retenu ; en effet, il assure la formation de décharges particulièrement stables et homogènes. Enfin, l'analyse par chromatographie en phase gazeuse de la conversion par plasma de

l'arcal 21 a mis en évidence qu'environ 15 % du CO_2 est converti en O_2 et CO, quel que soit le débit de gaz plasmagène. Par conséquent, l'atmosphère du milieu de synthèse est faiblement oxydante.
Enfin, les essais avec injection d'hydrocarbure ont révélé le rôle de la zone de décharge en tant que volume réactionnel du procédé.

Les différents produits synthétisés ont été caractérisés, essentiellement, par microscopie électronique à balayage et par microscopie électronique à transmission (en modes imagerie et diffraction électronique). Ces analyses ont démontré la flexibilité et le fort potentiel du procédé pour la synthèse en phase gazeuse de différentes nanoparticules carbonées : noirs de carbone « classiques », noirs d'acétylène, « papiers froissés » à haute et basse nanotexture, coques carbonées et nanoparticules de texture « microporeuse ». Une corrélation entre les paramètres opératoires du procédé et les caractéristiques structurales des produits synthétisés a également été bien établie.

Ainsi, la flexibilité du procédé relative à la température, paramètre à l'origine de l'orientation des réactions vers la formation préférentielle d'un type de noirs de carbone, a été démontrée. En effet, pour des faibles températures ou des temps de séjour très courts dans des zones de température élevées, du noir de carbone « classique » est synthétisé, tandis que les températures élevées conduisent à la formation de noirs d'acétylène et de « papiers froissés ». Les analyses BET ont mis en évidence l'importante surface spécifique des « papiers froissés », estimée à 290 m^2/g. Ce résultat est particulièrement intéressant puisque les noirs de carbone natifs (c'est-à-dire n'ayant pas subi de post-traitement) présentent typiquement des surfaces spécifiques comprises entre 80 et 150 m^2/g.

Concernant les nanotubes de carbone, il est apparu que le procédé développé n'est pas adapté à leur synthèse. Ce résultat peut être attribué à une température du milieu insuffisante, engendrant une histoire thermique des particules inadaptée.

Enfin, le procédé développé a été caractérisé par deux méthodes de modélisation : une étude de cinétique chimique et une étude de l'écoulement dans le réacteur.
Ces outils numériques se sont révélés particulièrement utiles et efficaces pour la compréhension des phénomènes observés. Ainsi, l'étude de modélisation de cinétique chimique a permis d'estimer le volume réactionnel du procédé ; ce dernier est équivalent, à peu près, au volume de la zone de décharge. La modélisation de l'écoulement dans le réacteur a confirmé le caractère très hétérogène du procédé avec l'existence d'une zone haute température localisée dans la zone de décharge et une zone basse température dans la zone de post-décharge. Ce résultat s'inscrit dans la problématique majeure actuelle du domaine des plasmas froids pour laquelle le principal enjeu réside dans le développement d'un procédé non thermique aux propriétés homogènes.

Enfin, à partir de la modélisation de l'écoulement, l'histoire thermique des particules a pu être estimée, ce qui constitue une information supplémentaire pour l'établissement de corrélations entre les conditions opératoires du procédé et les caractéristiques des nanostructures synthétisées.

Perspectives

Ce travail de thèse ouvre diverses perspectives de poursuites de travaux dans de nombreux domaines tels que le génie électrique, le génie des procédés, la caractérisation de nanomatériaux et la modélisation de cinétique chimique et d'écoulement des fluides.

Ainsi parmi les points nécessitant des travaux complémentaires, on peut envisager l'adaptation de la source électronique « hacheur-dévolteur » au dispositif de décharge en vue d'un fonctionnement optimal du système.

D'importants efforts de recherches sont encore nécessaires pour améliorer et optimiser le procédé. En effet, l'optimisation doit être réalisée tant sur le plan qualitatif, par l'amélioration de l'homogénéité du système, que quantitatif, par l'amélioration du rendement en carbone solide et la diminution des pertes énergétiques. Les recherches peuvent s'orienter, par exemple, vers l'augmentation du volume réactionnel ou la détermination d'un gaz plasmagène, autre que l'arcal 21, conduisant à une décharge stable, afin de s'affranchir de la présence d'oxygène dans le milieu.
En vue de la synthèse de nanotubes de carbone, les études peuvent s'orienter vers l'amélioration de l'histoire thermique des particules dans le réacteur, notamment par l'injection d'une puissance électrique dans le milieu plus importante.

Dans le cadre des travaux de la thèse, des analyses de caractérisation structurale des produits ont été initiées, toutefois il apparaît nécessaire d'approfondir cette étude à l'aide d'analyses complémentaires plus poussées, comme par exemple, des mesures de porosimétrie ou d'absorption au Di-Butyl Phthalate. Ces dernières analyses permettraient de caractériser les propriétés des nanoparticules ainsi que leur éventuel domaine d'application.

Dans le domaine de la modélisation, les perspectives d'études sont nombreuses. Ainsi, dans un premier temps, on peut envisager d'appliquer le modèle de cinétique chimique aux réactions de conversion d'hydrocarbure. Puis dans un second temps, l'étude pourrait être approfondie en remplaçant l'approche « du réacteur parfaitement agité » par celle « d'un réacteur à écoulement piston ». Cette deuxième approche permettrait d'étudier l'évolution de la composition à l'intérieur du réacteur et donc de distinguer les différentes étapes de réaction. Concernant la modélisation de

l'écoulement des fluides, il serait intéressant de confronter les premiers résultats obtenus avec la géométrie 2D avec ceux issus d'études en géométrie 3D. Enfin, la modélisation de l'écoulement avec l'approche de cinétique chimique pourrait être améliorée en utilisant un mécanisme réactionnel prenant en compte la réaction de craquage de l'hydrocarbure et donc la formation de particules de carbone solides.

Dernier point mais non des moindres, la technologie développée au cours de cette thèse peut être appliquée à la synthèse d'autres nanoparticules. Dans cet objectif, un nouveau projet d'étude au sein du CEP, Sophia-Antipolis, va débuter en 2007 pour la synthèse en phase gazeuse de nanoparticules de TiO_2.

Sommaire de l'annexe

Chromatographie en phase gazeuse

I. GENERALITES..... 311

II. DESCRIPTION SCHEMATIQUE DU CHROMATOGRAPHE EN PHASE GAZEUSE... 311

II.1. Appareillage et méthode de contrôle..... 312

II.2. Système pneumatique..... 314

II.3. Système d'échantillonnage..... 314

II.4. Colonne..... 319

II.5. Détection..... 319

II.5.1. Catharomètre..... 319

II.5.2. Détecteur à ionisation de flamme..... 320

III. ANALYSE QUANTITATIVE EN CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE..... 322

IV. REFERENCES..... 324

I. Généralités

La définition de la chromatographie fait intervenir quatre concepts qui régissent le pouvoir séparateur et la souplesse de la technique :

- la chromatographie utilise deux phases, une fixe et l'autre mobile,
- la phase mobile traverse la phase fixe ou stationnaire de surface spécifique déterminée,
- les composants à séparer doivent être solubles dans la phase mobile et doivent avoir une affinité pour la phase stationnaire afin qu'un équilibre physico-chimique puisse s'établir,
- les coefficients de distribution

Le déroulement d'une analyse en chromatographie en phase gazeuse, CPG, est le suivant :

1. Les composants d'un mélange sont injectés en amont de la colonne par le système d'injection. Dans notre cas, une boucle d'échantillonnage composée de deux vannes à six voies est utilisée.
2. Les différents composants, poussés par le flux de la phase mobile, sont séparés dans la colonne grâce à leurs affinités respectives pour la phase stationnaire.
3. A la sortie de la colonne, les composants sont détectés par un détecteur. Il exite deux grandes familles de détecteurs : les détecteurs de concentration (comme la conductivité thermique, TCD) et les détecteurs de masse (comme l'ionisation de flamme, FID). Le signal du détecteur permet :

- l'identification des composants par leur temps de rétention, t_R (temps écoulé entre l'instant où l'échantillon est injecté et celui où , le pic correspondant à un composé atteint sa valeur maximale),
- la quantification des composants par l'aire de la surface des signaux, A_i.

II. Description schématique du chromatographe en phase gazeuse

Cette partie a pour objectif de présenter le chromatographe en phase gazeuse utilisé, chromatographe HP 5890 series II, et de décrire les principaux éléments qui le composent. Certaines généralités liées à l'utilisation de ce type d'appareillage sont parallèlement rappelées [1].

II.1. Appareillage et méthode de contrôle

Un appareillage spécial est nécessaire pour la mise en œuvre du phénomène chromatographique qui consiste à forcer un gaz sous pression à traverser une colonne. Pour ce faire, les chromatographes comportent quatre modules :

- un module pneumatique de distribution, régulation et contrôle de la phase mobile gazeuse,
- un module comprenant les systèmes d'injection pour échantillons gazeux et liquides,
- un module colonne avec un thermostat,
- un module détection accompagné éventuellement d'un système de traitement de données, ici le logiciel Borwin version 1,50.

Les tableaux A.1 et A.2 présentent les méthodes d'analyses utilisées lors des différentes mesures CPG.

Paramètres	Chromatogramme HP 5890 series II
Gaz vecteur	Argon avec un débit de 20 ml/min
Gaz de référence	Argon avec un débit de 30 ml/min
Pression de la colonne	135 kPa soit 0,75 bar
Colonnes	• 2 colonnes : Porapak Q 80/100, 6ft • 1 tamis moléculaire 5A, 6 ft
Temps de basculement de la vanne d'échantillonnage	0,25 min
Temps de basculement de la vanne pour le changement de colonne	2,3 min
Température de l'injecteur	120 °C
Température du four	110 °C
Température du détecteur	120 °C
Détecteurs	• un détecteur à variation de conductivité thermique, TCD • un détecteur à ionisation de flamme, FID
Sensibilité du détecteur	Basse sensibilité
Durée d'analyse	8 minutes

Tableau A. 1 : Conditions opératoires liées à la méthode de contrôle *Two_ways_valve_T110_Argon* pour les analyses de chromatographie en phase vapeur.

Paramètres	Chromatogramme HP 5890 series II
Gaz vecteur	Argon avec un débit de 20 ml/min
Gaz de référence	Argon avec un débit de 30 ml/min
Pression de la colonne	135 kPa soit 0,75 bar
Colonnes	• 2 colonnes : Porapak Q 80/100, 6ft placées en série
Temps de basculement de la vanne d'échantillonnage	0.25 min
Température de l'injecteur	120 °C
Température du four	110 °C
Température du détecteur	120 °C
Détecteurs	• un détecteur à variation de conductivité thermique, TCD
Sensibilité du détecteur	Basse sensibilité
Durée d'analyse	8 minutes

Tableau A. 2 : Conditions opératoires liées à la méthode de contrôle *T110_Porapak* pour les analyses de chromatographie en phase vapeur.

II.2. Système pneumatique

La chromatographie en phase gazeuse utilise un gaz comme phase mobile, celui-ci doit être inerte dans les conditions d'utilisation. Dans notre cas, l'argon est employé. Grâce à la faible inertie thermique des gaz, le gaz vecteur ne nécessite pas de préchauffage à la température de la colonne.
D'amont en aval, notre système pneumatique comporte :une vanne à aiguille de réglage de débit, un manomètre indicateur de pression, la cellule de référence du détecteur, la colonne et enfin la cellule de mesure du détecteur à conductivité thermique.

II.3. Système d'échantillonnage

Le système d'échantillonnage est une partie importante du chromatographe. Une certaine quantité d'échantillon à analyser doit être introduite dans le flux de gaz vecteur en amont de la colonne, sans perte et d'une manière reproductible. Le système utilisé est composé de deux vannes à six voies à air comprimé (figure A.1). Le chemin parcouru par l'échantillon prélevé dans la boucle d'échantillonnage se divise en trois étapes :

1. Au départ, les vannes 1 et 2, correspondant respectivement à la vanne d'échantillonnage et la vannes de sélection de colonne, sont en position ON. Cela signifie que le gaz prélevé circule

dans la boucle d'échantillonnage et que par conséquent il n'est pas encore injecté dans la colonne silicagel-1 (figure A.1.Etape 1).

2. Le lancement d'une acquisition CPG à l'instant t_0 commande le basculement de la vanne 2 en position OFF à l'instant t_0 + 0,25 minutes. A cet instant l'échantillon entre dans la première colonne (figure A.1.Etape 2).
3. A l'instant t_0 + 2,3 minutes, la vanne 1 bascule à son tour en position off. Une partie des composants séparés par la colonne 1 sont dirigés vers le colonne silicagel-2 (figure A.1.Etape 3). A t_0 + 8 minutes, la vanne 2 revient en position initial.

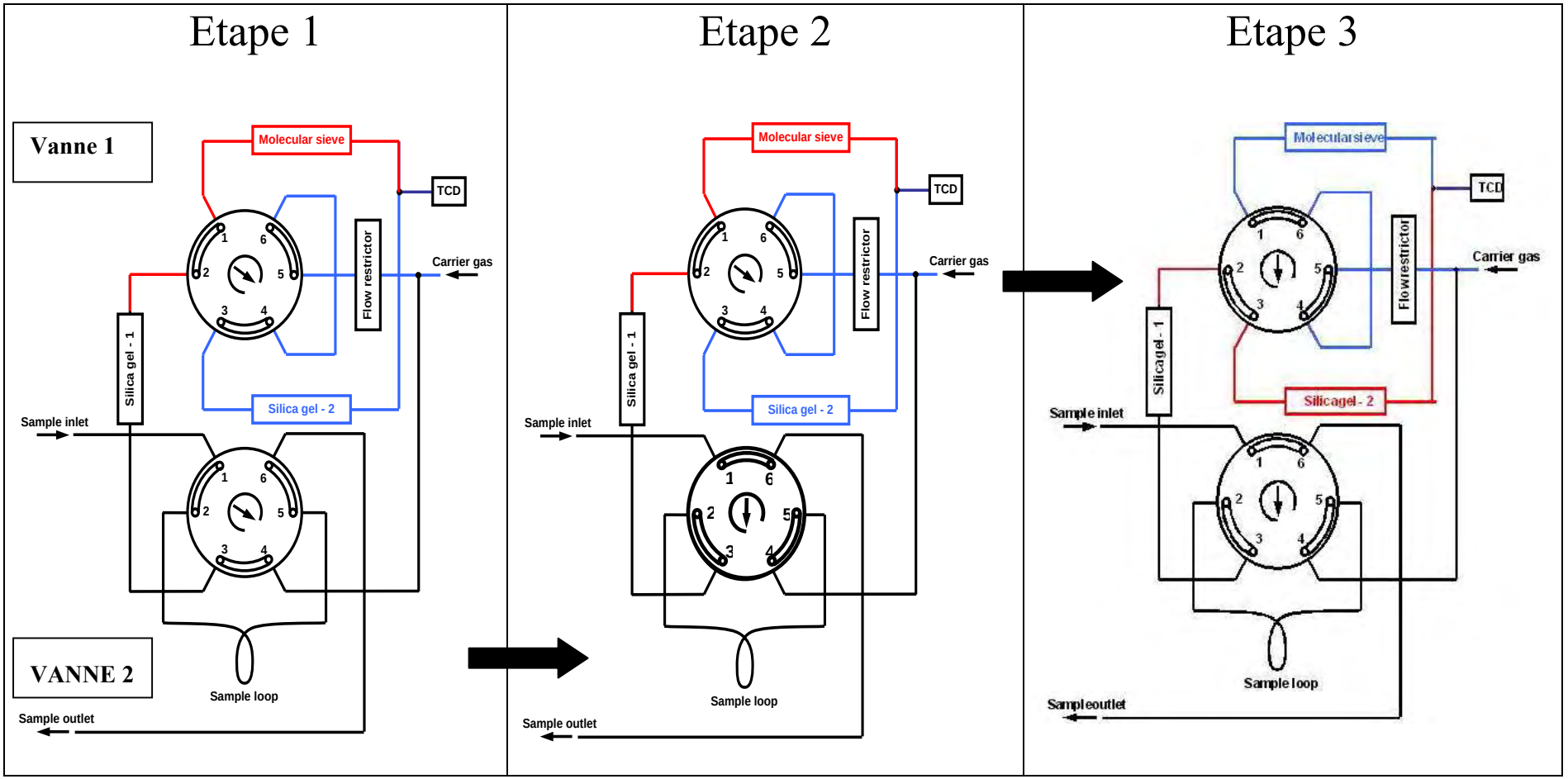


Figure A. 1 : Evolution du fonctionnement du système d'échantillonnage au cours d'une analyse en chromatographie en phase gazeuse [2]. La vanne 1assure la sélection de la colonne. La vanne 2 permet l'injection de l'échantillon dans le jeu de colonne. Etape 1 : les deux vannes sont en position ON (l'échantillon tourne dans la boucle d'échantillonnage), Etape 2 : la vanne 2 passe en position OFF et l'échantillon à analyser est injecté, Etape 3 : la vanne 1 se place en position OFF, les éléments sortant de la colonne Porapak Q (silicagel-1) sont dirigés vers la seconde colonne Porapak Q (silicagel-2).

II.4. Colonne

La colonne est l'élément essentiel du chromatogramme. C'est de son choix, (sélection du mode chromatographique, de la phase stationnaire, du type de colonne), que dépendra la résolution du problème posé.

Le chromatographe est composé de deux colonnes Porapak Q 80/100, 6ft et un tamis moléculaire, montés suivant les indications fournies par le document édité par Shimadzu [3]. Ainsi, un mélange gazeux contenant du H_2, O_2, CO, CO_2, CH_4, C_2H_2 et C_2H_4 est séparé par le jeu de colonnes de la façon suivante. Tout d'abord, la première colonne Porapak Q sépare le mélange en deux groupes : un groupe regroupant les espèces : H_2, O_2, N_2, CO, CH_4 et un second groupe regroupant CO_2, C_2H_2, C_2H_4. Lorsque le premier groupe (H_2 ~ CH_4) est entré dans le tamis moléculaire, la vanne de sélection de colonne (vanne 1) commute. Ainsi le tamis moléculaire sépare le groupe (H_2 ~ CH_4) en cinq pics pendant que la seconde colonne sépare le groupe (CO_2, C_2H_2, C_2H_4) en trois pics. Les flux gazeux sortant des deux colonnes (tamis moléculaire et seconde colonne porapak Q) se combine pour ne former qu'un seul flux gazeux contenant tous les composés. Ces derniers sont détectés par le catharomètre.

II.5. Détection

Au cours de nos analyses en chromatographie en phase gazeuse, deux types de détecteur ont été utilisés : le catharomètre et le détecteur à ionisation de flamme.

II.5.1. Catharomètre

C'est un détecteur différentiel de conductibilité thermique utilisant la variation de résistivité avec la température de deux résistances d'un pont de Wheatstone (figure A.2) La résistance dite de référence est immergée dans un flux de gaz vecteur ne traversant pas la colonne, alors que la résistance de mesure baigne dans l'effluent de colonne. En l'absence de soluté, on équilibre le pont de Wheartstone. Au passage d'un soluté, la conductibilité thermique de l'effluent change, faisant varier la quantité de chaleur apportée à la résistance de mesure, donc sa température, donc sa résistance : le pont est déséquilibré : un courant apparaît, qui est détecté et amplifié. Les performances du détecteur seront bonnes, s'il est bien thermostaté, si l'alimentation en gaz vecteur est bien stabilisé et si la différence de conductibilité thermique entre le soluté et le solvant est grande [4]. Ainsi, dans le cadre de notre étude, la présence d'hydrogène dans les gaz de sortie du procédé nous a conduit à utiliser l'argon, et non l'hélium, comme gaz porteur pour les analyses CPG. En effet, l'hélium et l'hydrogène possédant des

conductivités thermiques similaires (tableau A.2) , il aurait été impossible de mesurer la quantité d'hydrogène présent dans le mélange gazeux par CPG.

Dans le cadre de nos essais expérimentaux portant sur la conversion d'hydrocarbure par plasma, nous nous sommes intéressés à la quantification de l'hydrogène produit au cours de la réaction. L'hydrogène et l'hélium possédant une conductivité thermique similaire, le choix du gaz vecteur s'est porté sur l'argon.

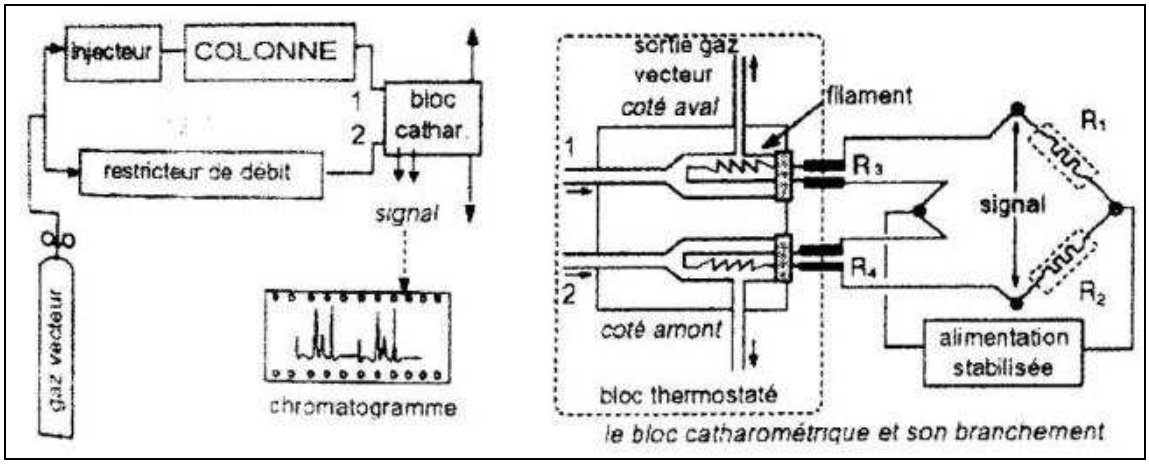


Figure A. 2 : Schéma de principe d'un détecteur à conductibilité thermique [4].

Eléments	Conductivité thermique mW/m.K à P = 1 bar et T = 300 K
He	156,7
H_2	186,9
Ar	17,9

Tableau A. 3 : Valeurs des conductivités thermiques de quelques gaz à P = 1 bar et T = 300 K [5].

II.5.2. Détecteur à ionisation de flamme

La détecteur à ionisation de flamme est le plus populaire des détecteurs chromatographiques après le détecteur à conductivité thermique (figure A.3). Son principe de fonctionnement est le suivant. Lorsque le soluté est brûlé dans une flamme d'hydrogène, il se forme des ions. Ceux-ci sont collectés par une électrode, souvent en forme de grille cylindrique centrée autour de l'axe de la flamme et portée à un potentiel variant entre 100 et 300 V. Le courant ionique est ensuite amplifié et enregistré [4].

C'est un détecteur sélectif qui ne répond qu'aux composés carbonés. Il ne répond pas aux gaz permanents ainsi qu'à un certain nombre de gaz minéraux et composés organiques : CO, CO_2, COS, CS_2, H_2O, SO_2, H_2O, NH_3, NO, N_2O, HCOOH, HCHO, $SiCl_4$ [1].

Ce détecteur est très sensible mais nécessite des débits gazeux très stables.

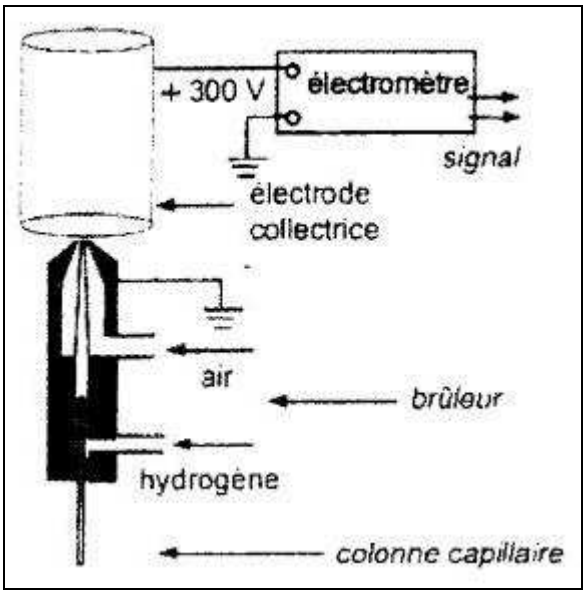


Figure A. 3 : Schéma de principe d'un détecteur à ionisation de flamme [4].

III. Analyse quantitative en chromatographie en phase gazeuse

En chromatographie, le calcul de la quantité absolue d'un constituant dans un échantillon analysé nécessite la mesure de la hauteur de son pic ou mieux de son aire et la détermination du facteur de réponse du détecteur pour ce composé. La quantité est calculée par l'expression : Q = f . A, où f et A sont respectivement le facteur de réponse et l'aire du pic.

Lors de l'utilisation de bouteilles de gaz étalons, les courbes :

$$\mathbf{C_n, \% \text{ volumique} = f_n \, . \, A_n}$$

sont tracées et les facteur relatifs, f_n, obtenus correspondent aux valeurs des pentes. Ce sont des grandeurs volumétriques.

Au cours de l'étalonnage, la pression en sortie du détendeur de la bouteille étalon est réglée au maximum à 1,4 bar absolu de façon à se placer dans des conditions opératoires similaires à celles d'un essai expérimental.

Le tableau A.3 présente la composition volumique des cinq bouteilles de gaz étalons utilisées pour l'étalonnage de l'appareil. Deux bouteilles de gaz supplémentaires ont aussi été utilisées. Il s'agit d'une bouteille d'éthylène à 99,5 % en volume et d'une bouteille d'acétylène à 99,5 % en volume.

Enfin, le tableau A.4 rassemble les principaux résultats de l'étalonnage soit pour chaque élément : le temps de rétention et le facteur relatif correspondant, f_i, par rapport au catharomètre.

Eléments	Etalon 1	Etalon 2	Etalon 3	Etalon 4
CH_4	8			
CO			24	
CO_2		16		
H_2				40
N_2	92	84	76	60
O_2				
He				

Tableau A. 4 : Composition volumique des différents gaz étalons utilisés pour l'étalonnage du chromatographe en phase gazeuse.

Eléments	Temps de rétention, t_R, minutes	Facteur relatif, f_i
H_2	3,30	$4{,}4.10^{-5}$
O_2	3,90	$3{,}8.10^{-4}$
CO_2	4,19	$6{,}6.10^{-4}$
N_2	4,33	$5{,}0.10^{-4}$
C_2H_2	4,81	$2{,}1.10^{-4}$
C_2H_4	4,94	$2{,}3.10^{-4}$
CH_4	5,88	$1{,}7.10^{-4}$
CO	6,38	$5{,}8.10^{-4}$

Tableau A. 5 : Temps de rétention, t_R, en minutes et facteur relatif, f_i, déterminés lors de l'étalonnage de l'appareil pour différentes espèces gazeuses avec la méthode *T110_Argon*.

Dans notre cas, il est possible d'estimer uniquement l'erreur liée à l'étalonnage pour l'espèce N_2. En effet, c'est la seule espèce pour laquelle différentes bouteilles de gaz étalons sont disponibles. Ainsi, pour chaque mesure, la concentration volumique en N_2 expérimentale est comparée à celle déterminer par le courbe d'étalonnage et l'erreur relative (δ) a été calculée par la relation suivante :

$$\delta = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^{n} \left| \frac{(C_{N2})^i_{\text{expérimentale}} - (C_{N2})^i_{\text{étalonnagee}}}{(C_{N2})^i_{\text{experimentale}}} \right| \qquad \textbf{Equation A. 1}$$

L'erreur ainsi calculée est δ = 2 %.

La méthode d'analyse basée sur l'utilisation de deux colonnes Porapak-Q en série ne permet pas de séparer les composés suivants : CO, N_2 et O_2. Les temps de rétention de différents composés chimiques sont présentés dans le tableau A.6.

Eléments	Temps de rétention, t_R, minutes	Facteur relatif, f_i
H_2	1,87	$4{,}92.10^{-5}$
N_2	2,06	$4{,}87.10^{-4}$
CH_4	2,45	$1{,}62.10^{-4}$
CO_2	3,07	$6{,}68.10^{-4}$
C_2H_4	3,71	$8{,}62.10^{-6}$
C_2H_2	4,01	$7{,}49.10^{-6}$

Tableau A. 6 : Temps de rétention, t_R, en minutes et facteur relatif, f_i, déterminés lors de l'étalonnage de l'appareil pour différentes espèces gazeuses avec la méthode employant deux colonnes Porapak-Q en série.

IV. Références

[1] Cerr M. , Bertolé G. , Dubresson J. , Guillemin C. , Richard M. , Verwaerde R. , Analyse industrielle I, Instrumentation industrielle volume 3, Technique et Documentation, 1996.

[2] Gonzalez-Aguilar J. , Chromatographie en phase gazeuse, Rapport interne, septembre 2005.

[3] Shimadzu, GC data sheet, Shimadzu gas chromatograph, analysis of inert Inorganic Gases, CA180-917A-GC-No.1, p.7, Complete Separation of H_2, O_2, N_2, CO, CO_2, CH_4, C_2H_4, C_2H_6 and C_2H_4 with Applied Flow System.

[4] Le Blanc, Cours de chromatographies, Maîtrise de Chimie, Université de Nice Sophia-Antipolis, 2000-2001.

[5] Lide D. R. , Handbook of Chemistry and Physics, Edition 2002 – 2003.

SYNTHESE EN PHASE GAZEUSE DE NANOPARTICULES DE CARBONE PAR PLASMA HORS-EQUILIBRE

Résumé

Ce travail porte sur la synthèse en phase gazeuse de nanoparticules carbonées par un procédé plasma hors-équilibre.
Dans un premier temps, l'étude bibliographique, consacrée aux noirs de carbone et aux nanotubes de carbone, présente les différents procédés existants (conventionnels et plasma) pour leur synthèse en phase gazeuse ainsi que leur mécanisme de croissance.
Puis, le développement et la mise en place du procédé plasma hors-équilibre, basé sur l'établissement de décharges non thermiques à haute tension et faible courant, sont décrits.
Ensuite, les résultats expérimentaux liés à la caractérisation du procédé sont présentés. Il s'agit essentiellement d'une caractérisation électrique de la torche plasma sans injection de réactif et d'une caractérisation lors d'injection d'hydrocarbure. Cette dernière est basée sur une étude paramétrique et des bilans de matière (taux de conversion estimés à partir de mesures par Chromatographie en Phase Gazeuse, CPG).
Les nanoparticules carbonées synthétisées sont caractérisées par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et à Transmission (MET), diffractions de rayons X et analyses BET. Deux principales familles de nanoparticules sont mises en évidence en fonction de leur texture : (i) les nanoparticules de textures à tendance concentrique telles que les noirs de carbone « classiques », les noirs de carbone de type noirs d'acétylène et les coques carbonées remplies de métal, (ii) les nanoparticules à textures globalement isotropes telles que les « papiers froissés » à haute et faible nanotextures et les nanoparticules « microporeuses ». Une corrélation entre les conditions opératoires et les caractéristiques structurales des nanoparticules est présentée.
Enfin, la modélisation de cinétique chimique permet d'estimer le volume réactionnel du procédé tandis que la modélisation de l'écoulement dans le réacteur permet d'évaluer les champs de température et de vitesse ainsi que l'histoire thermique des particules dans le réacteur.

Mots clés : Plasma hors-équilibre, Décharges électriques, Haute tension, Faible courant, Synthèse en phase gazeuse, Nanoparticules carbonées, Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et à Transmission (MET), Cinétique chimique, Modélisation d'écoulement.

CARBON NANOPARTICLES SYNTHESIS BY GAS PHASE NON-EQUILIBRIUM PLASMA

Abstract

This work deals with carbon nanoparticles synthesis by a gas phase non-equilibrium plasma process.
First, the literature review, devoted to carbon black and carbon nanotubes, presents the different existing gas phase processes (conventional and plasma) and the growth mechanism of these nanoparticles.
Then, the development and the set-up of the non-equilibrium plasma process, based on the establishment of low current – high voltage non thermal discharges, are described.
Next, the experimental results related to the process characterisation are presented, namely : the electrical characterisation of the plasma torch without any reagent injection and the characterisation with hydrocarbon injection. This latter is based on a parametric study and mass balances (conversion rate estimated by Gas Chromatography, GC, measurements).
The synthesized carbon nanoparticules are analysed by Scanning and Transmission Electron Microscopy (SEM and TEM), X-rays diffraction and BET analysis. Two main carbon nanoparticles families are highlighted depending on their texture : (i) Nanoparticles with a concentric tendency texture such as "classic" carbon black, acetylene like carbon black and carbon hulls filled with metal, (ii) Nanoparticles with an isotropic globally texture such as "crumpled paper sheets" with high or low nanotexture and "microporous" nanoparticles. A correlation between operating conditions and nanoparticles' structural characteristics is presented.
Finally, a chemical kinetic model allows to estimate the process reacting volume while the computational fluid dynamics models provide an evaluation of the temperature and velocity distribution and the thermal history of the particles inside the reactor.

Key words : Non equilibrium plasma, Electrical discharges, High voltage, Low current, Gas phase synthesis, Carbon nanoparticles, Scanning Electron Microscopy (SEM) and Transmission Electron Microscopy (TEM), Chemical kinetics, Computational fluid dynamics models.

Laboratoire d'accueil :	Centre Energétique et Procédés - Ecole des Mines de Paris Rue Claude Daunesse - B.P. 207 - F-06904 Sophia Antipolis Cedex
Thèse présentée par :	MORENO Maryline, **le** vendredi 15 décembre 2006
Discipline :	« Energétique » - Ecole des Mines de Paris