
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.

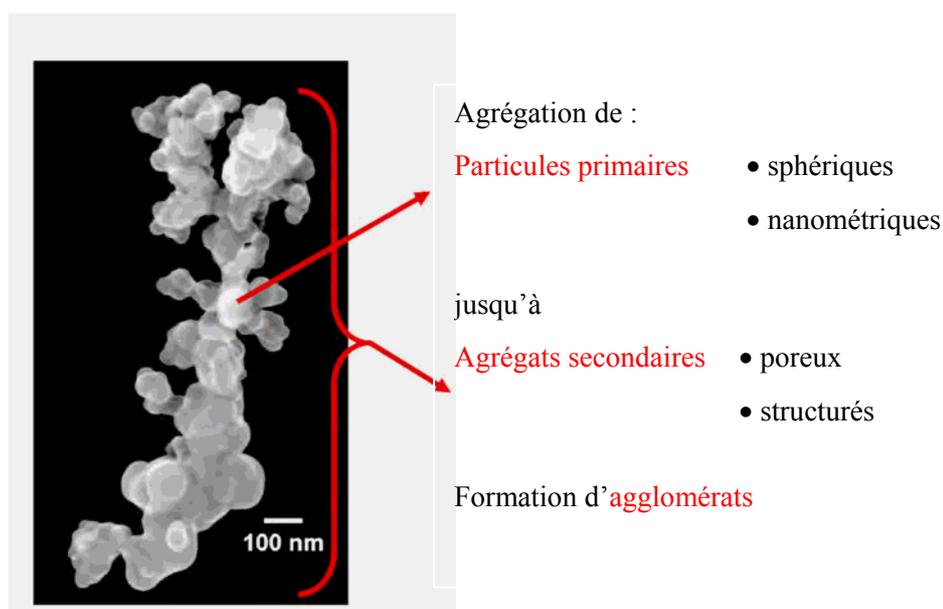


Figure I. 2 : Microstructure du noir de carbone [3].

• 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 xérogaphique. 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)	<i>Furnace</i>	Huiles aromatiques, gaz naturel
		<i>Lampblack</i>	Huiles aromatiques
	Système ouvert (<i>diffusion flames</i>)	<i>Channel</i>	Gaz naturel
Décomposition thermique	Procédé discontinu	<i>Thermal black</i>	Gaz naturel (huiles)
	Procédé continu	<i>Acetylene black</i>	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-entretenu 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'hydrocarbures¹, 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 CO₂, gaz principalement responsable de l'effet de serre d'origine humaine. En plus de ces émissions de CO₂, le procédé émet d'importants rejets d'espèces polluantes : NO_x, SH₂, 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.

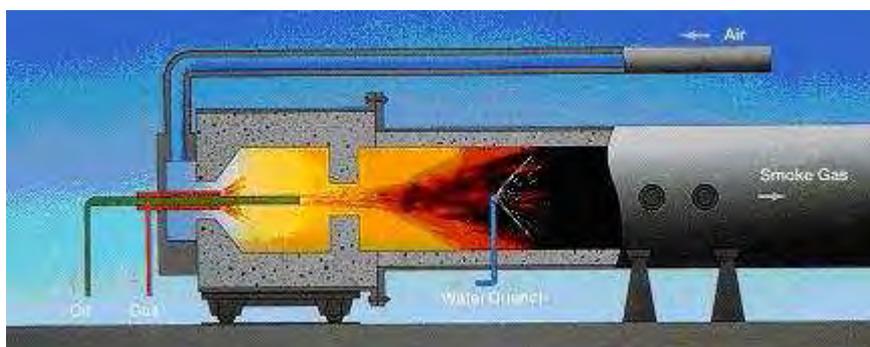


Figure I. 3 : Schéma du procédé *furnace* [1].

¹ La combustion d'un hydrocarbure est incomplète lorsque la réaction s'effectue avec un défaut d'oxygène. Elle produit du CO, du CO₂, l'H₂O et des hydrocarbures imbrûlés. La combustion complète d'un hydrocarbure produit uniquement du CO₂ et du H₂O.

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 $1 \text{ kWh/m}^3 \text{ H}_2$, 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 K². 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.

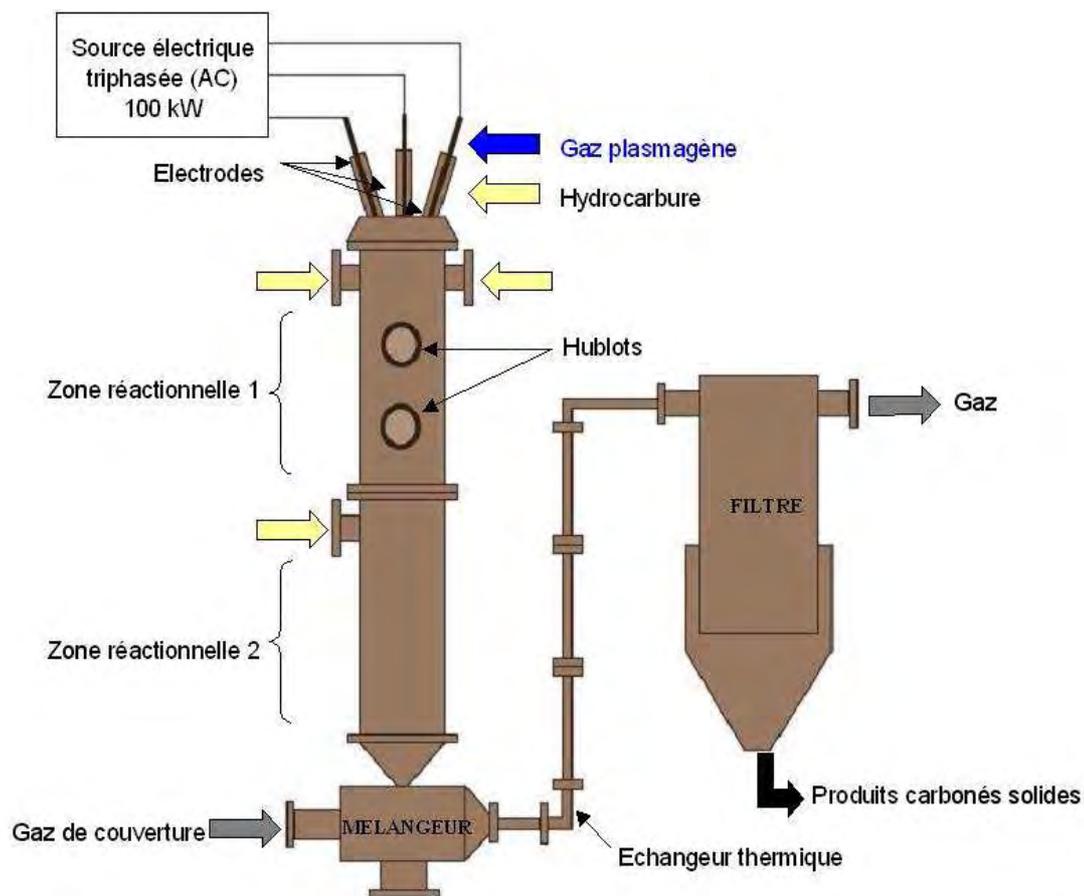


Figure I. 4 : Schéma du réacteur triphasé pour la synthèse de noir de carbone [35].

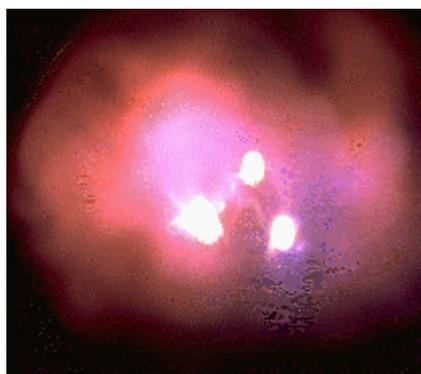


Figure I. 5 : Vue de la zone d'arc en fonctionnement [35].

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.

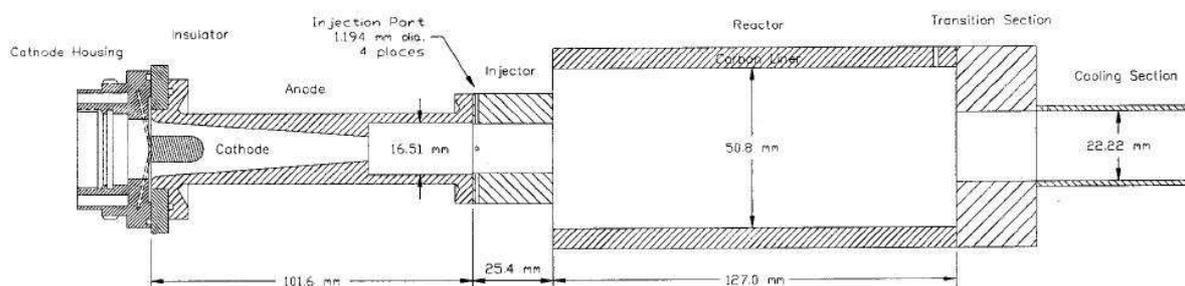


Figure I. 6 : Schéma de la torche plasma, de l'injecteur et du réacteur utilisé par Fincke et al. L'écoulement du gaz s'effectue de la gauche vers la droite [37].

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'hydrolyse 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 vue 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 %.

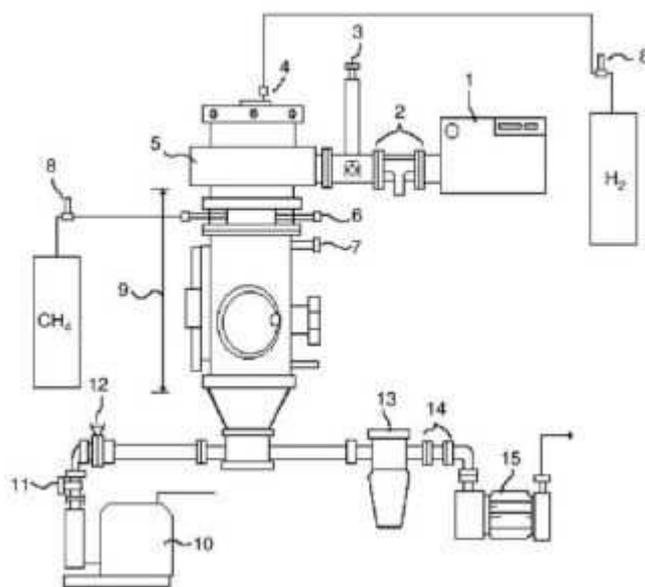


Figure I. 7 : Schéma du procédé basé sur l'utilisation d'un plasma micro-onde développé par Cho et al. 1 : magnétron, 2 : guide d'onde, 3 : E-H tuner, 4 : tube quartz, 6 : jet inlet nozzle, 7 : entrée ligne de refroidissement, 8 : débitmètre massique, 9 : réacteur plasma micro-ondes, 10 : pompe à vide, 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 hybride 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.

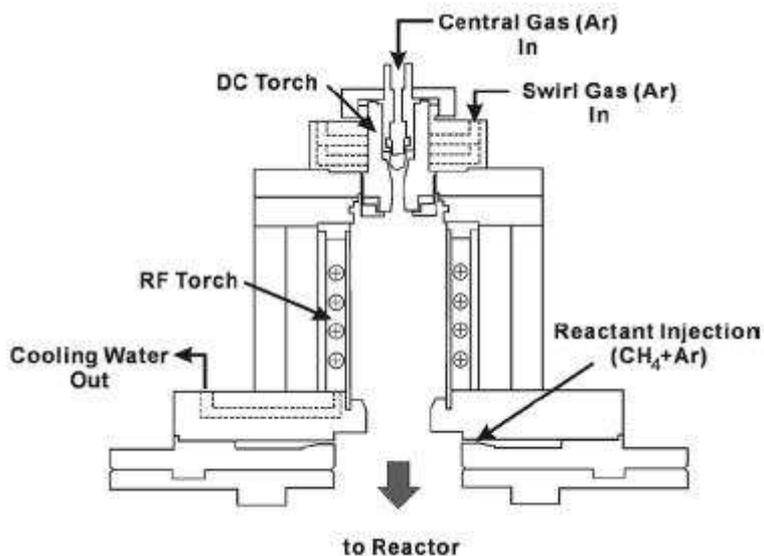


Figure I. 8 : Schéma de coupe d'une torche plasma thermique hybride DC- RF (courant direct - radio fréquence) utilisée pour la décomposition de méthane en noir de carbone et en hydrogène [40].

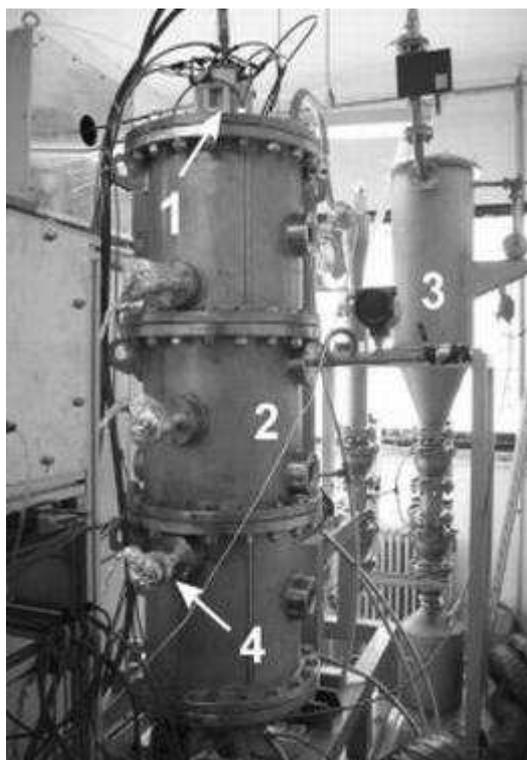


Figure I. 9 : Photographie du procédé plasma hybride DC – RF pour la production en continue de noir de carbone et d'hydrogène par décomposition thermique du méthane. 1 : torche hybride DC – RF, 2 : chambre réactionnelle, 3 : séparateur de particules solides, 4 : thermocouples [40].

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.

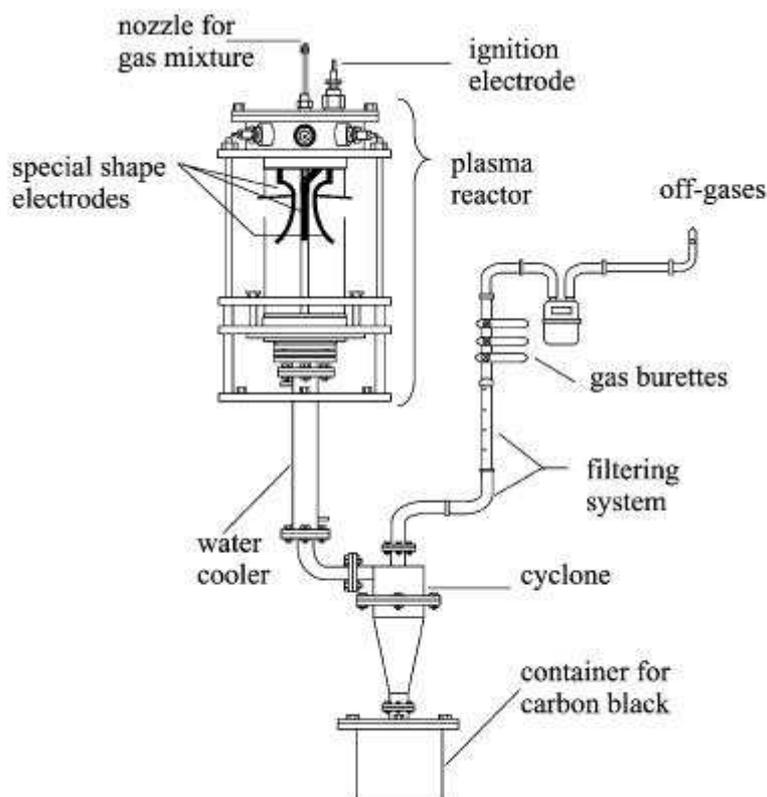


Figure I. 10 : Schéma du procédé plasma hors-équilibre thermodynamique de type arcs glissants développé par Schmid-Szalowski et al. pour la conversion du méthane en noir de carbone [43], [44].

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.

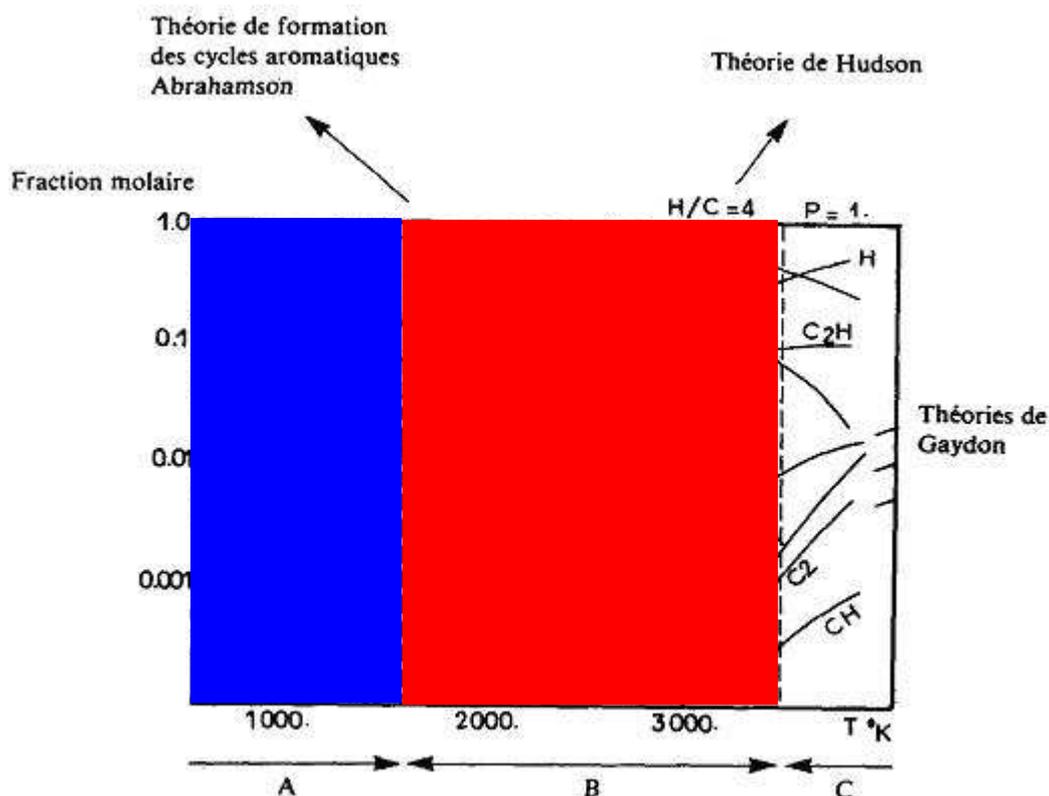


Figure I. 11 : Corrélation entre le diagramme d'équilibre (pour $H/C = 4$ et $P = 1$ bar) et les trois principales théories de formation du noir de carbone. A : domaine des mécanismes en présence de cycles aromatiques, B : domaine des acétyléniques, C : domaine de formation du noir à partir de carbone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

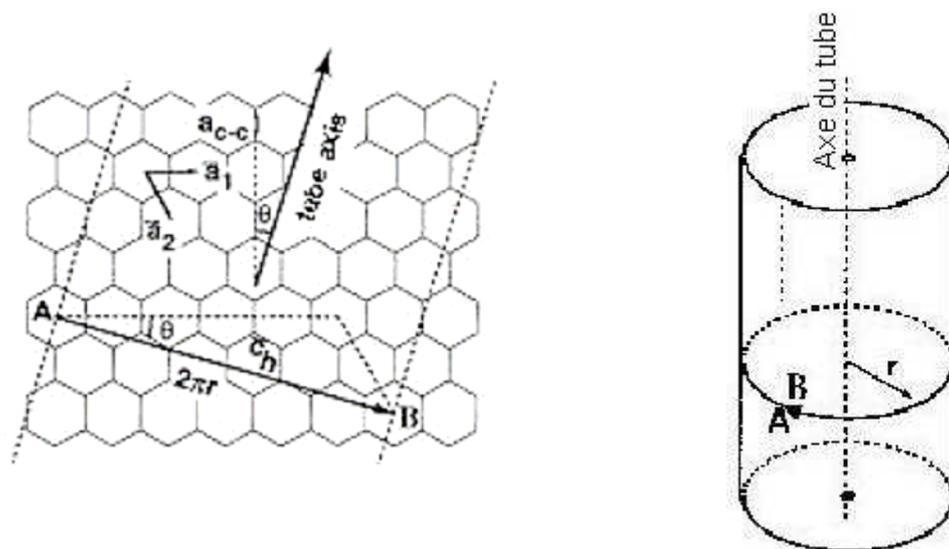


Figure I. 12 : Représentation schématique de l'enroulement d'une feuille de graphène conduisant à la formation d'un nanotube cylindrique [46].

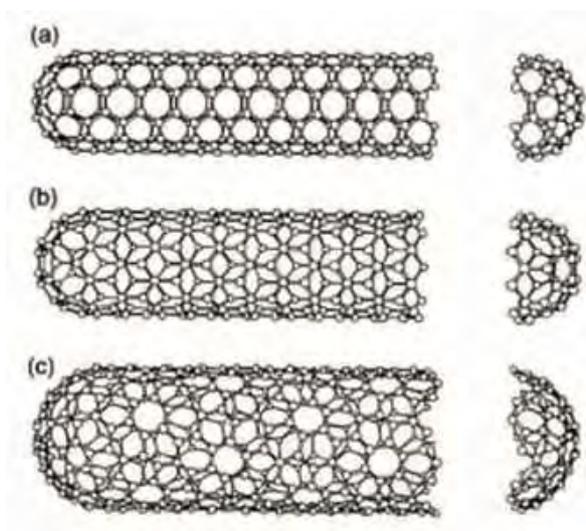


Figure I. 13 : a. Nanotube « chaise », b. Nanotube « zig-zag », c. Nanotube chiral [49].

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).

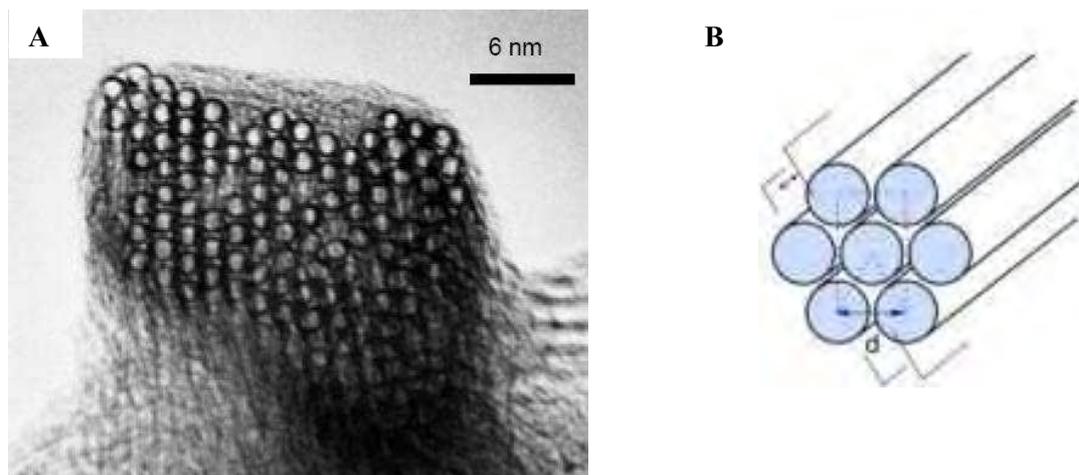


Figure I. 14 : A. Section d'un fagot de nanotubes monofeuillets. Cliché en microscopie électronique à transmission [45]. b. Schéma de l'arrangement périodique de symétrie triangulaire du faisceau de nanotubes. Le diamètre moyen des tubes est de 1,3 nm [46].

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.

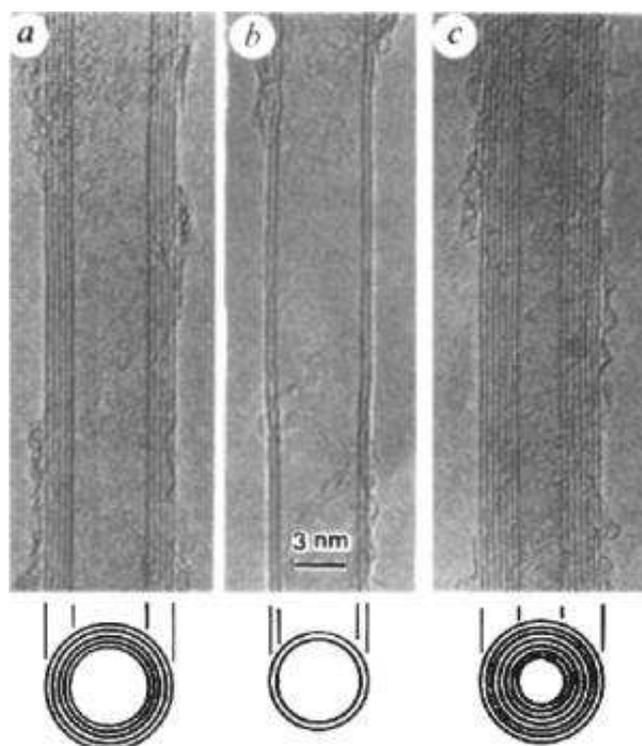


Figure I. 16 : Clichés en microscopie électronique à transmission de nanotubes multifeuilletés de forme concentrique [46].

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 clés 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.

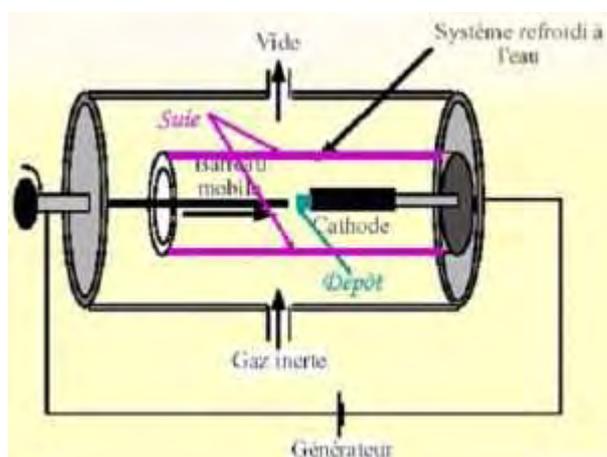


Figure I. 17 : Schéma de la technique de l'arc électrique [61].

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]

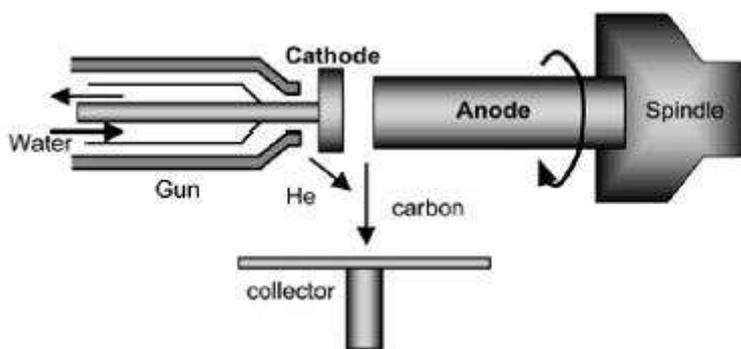


Figure I. 18 : Schéma de la technique développée par Lee et al [65].

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 varier 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).

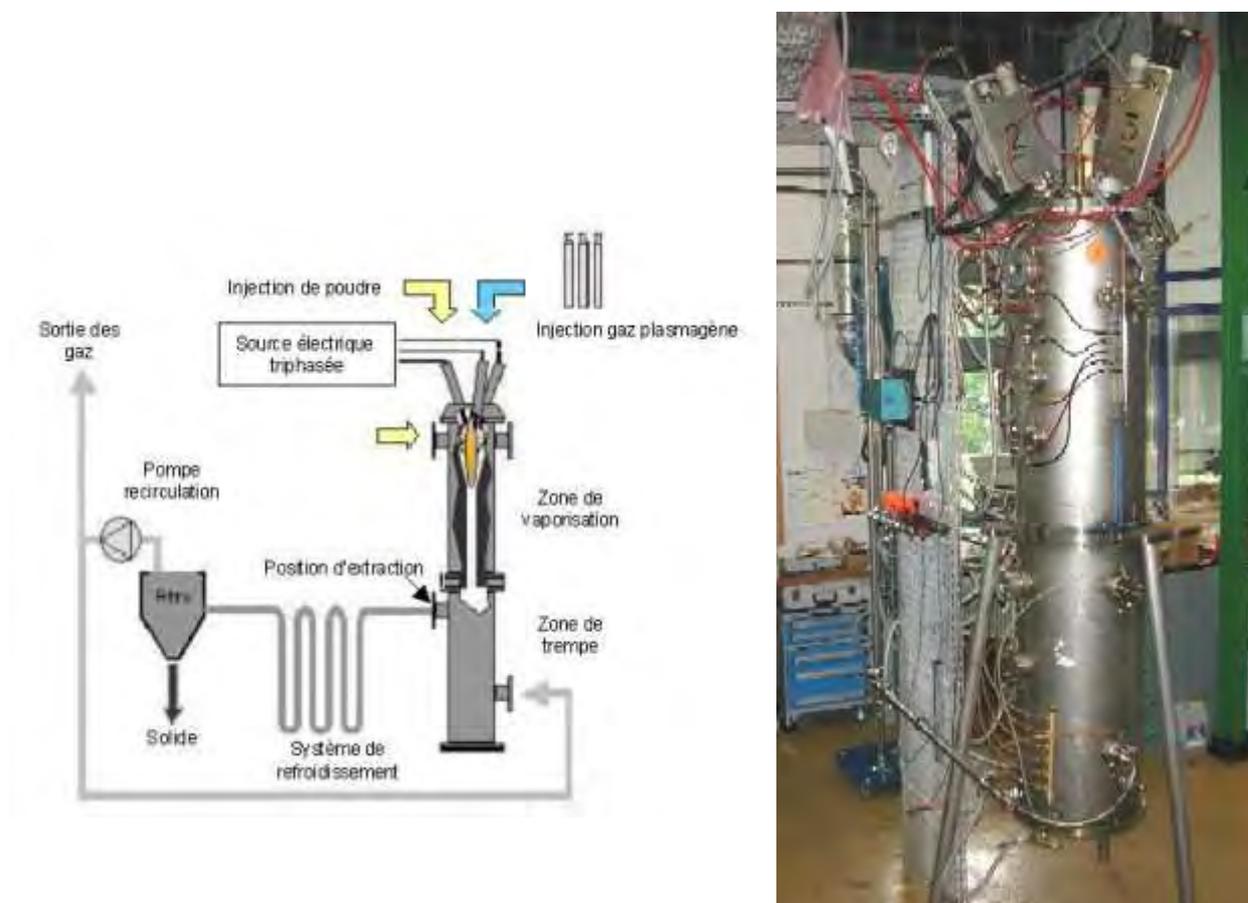


Figure I. 19 : Schéma de principe et photographie du réacteur triphasé développé au CEP, Sophia-Antipolis [35].

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 NI/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 sccm³ et entre 3 – 7 kscm. 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.

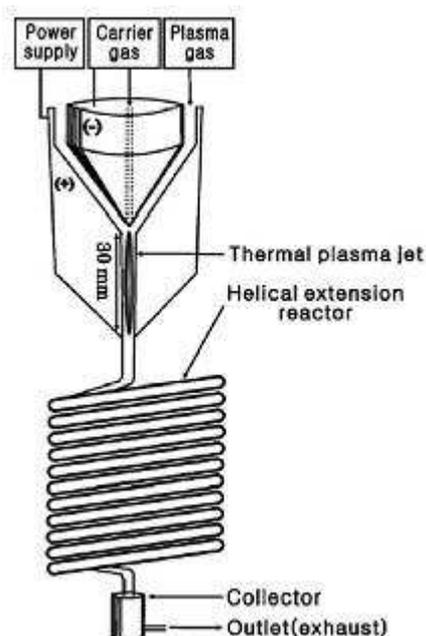


Figure I. 20 : Schéma du procédé plasma thermique pour la production en continu de nanotubes de carbone d'après Hahn et al. [71].

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**.

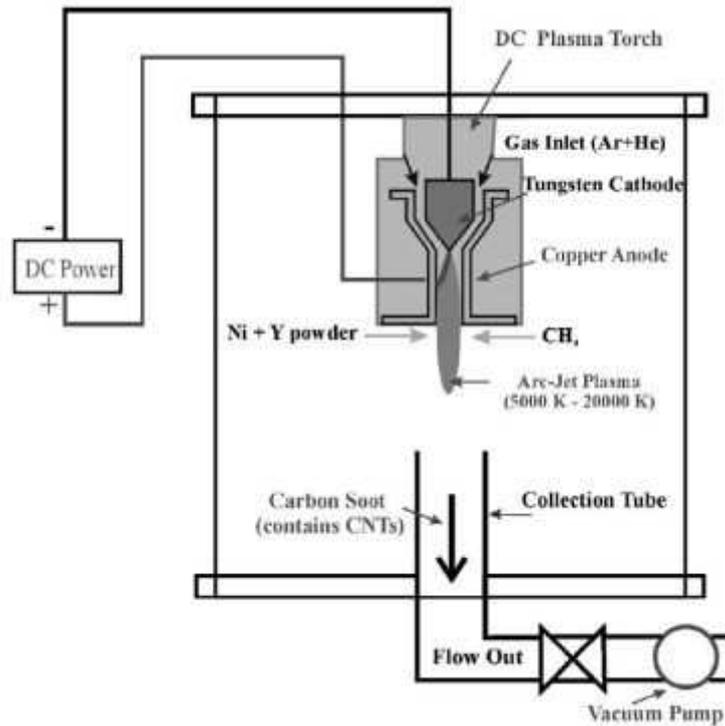


Figure I. 21 : Schéma du procédé plasma thermique pour la synthèse de nanotubes de carbone par décomposition du méthane d'après Choi et al. [73].

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.

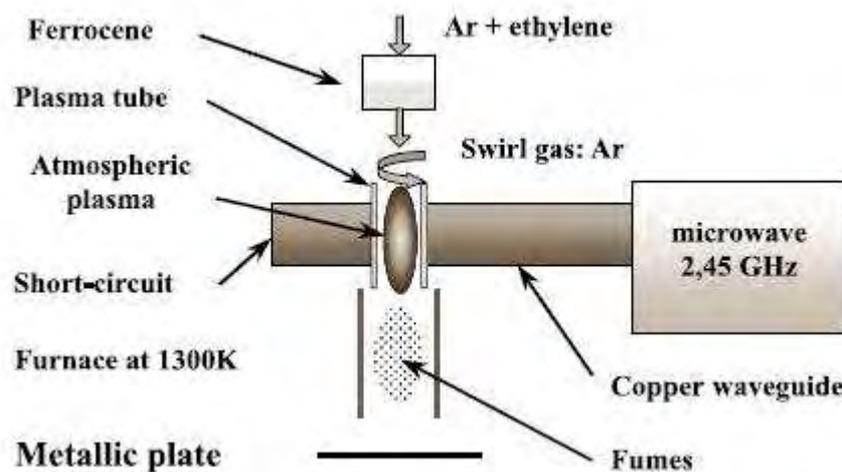


Figure I. 22 : Schéma du procédé plasma à micro-ondes à pression atmosphérique développé par Smiljanic et al. [74].

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 présenter 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 proche⁴, 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 °C⁵ car la plupart des connexions 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 un 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.

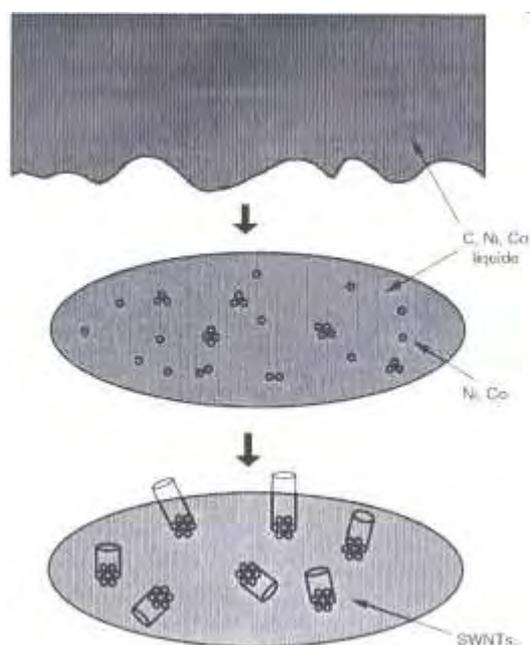


Figure I. 23 : Illustration du modèle proposé par Yudasaka et al. pour la synthèse de nanotubes monoparois [93].

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 ségrège 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].

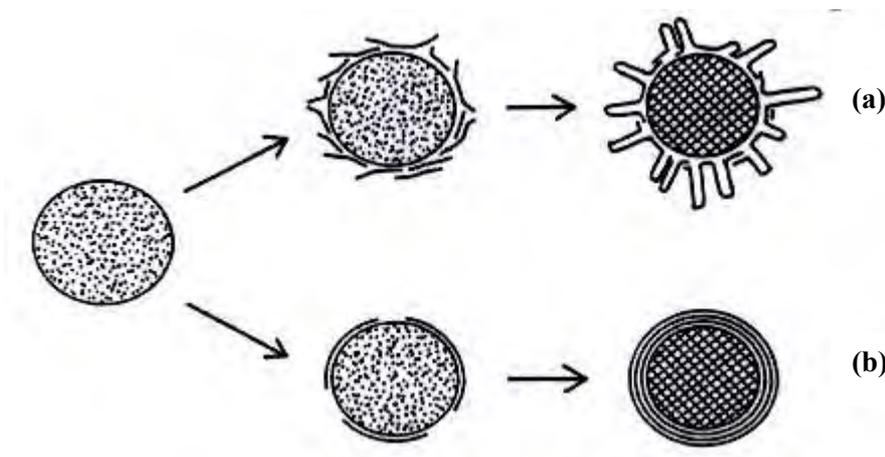


Figure I. 24 : Modèle de croissance VLS proposé par Saito et al. [93].

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.

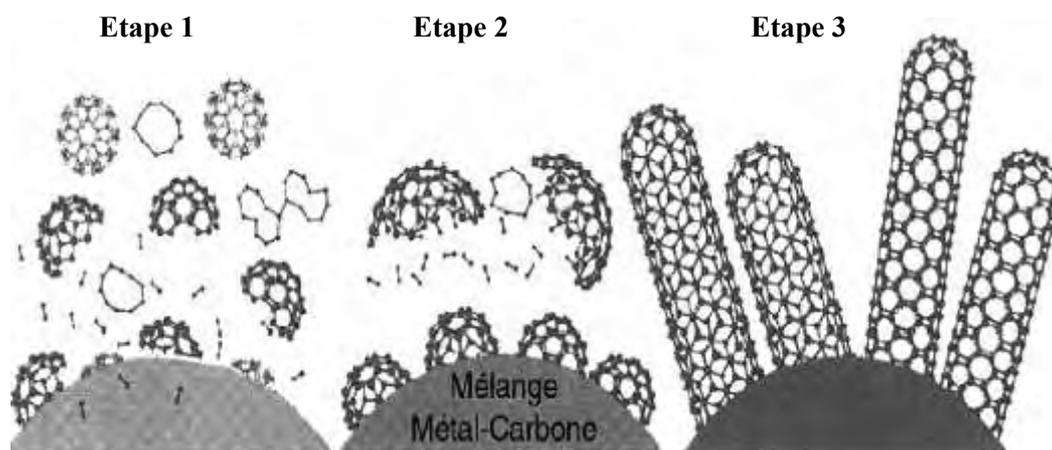


Figure I. 25 : Modèle de Kataura et al. pour la synthèse de nanotubes monoparois [95].

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.

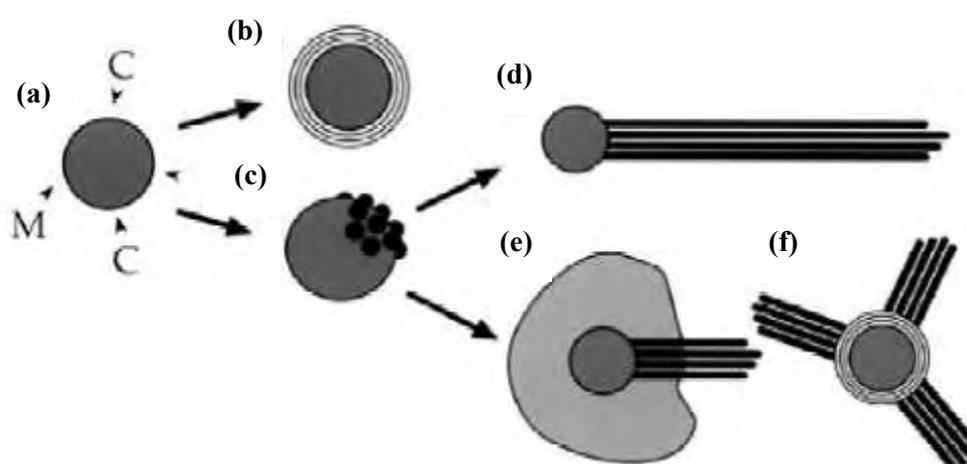


Figure I. 26 : Modèle de nucléation et de croissance des nanotubes de carbone monofeuillets proposé par Loiseau et Gavillet [97].

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.

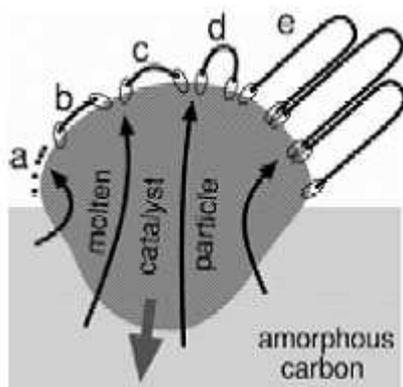


Figure I. 27 : Le modèle SLS de Gorbunov et al. est décrit par un mécanisme en 5 étapes [98].

- 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.

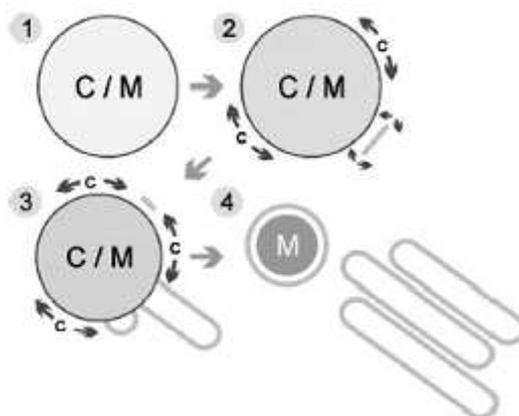


Figure I. 28 : Illustration du mécanisme proposé par Kanzow et al. pour la formation de nanotubes monoparois [99].

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 monoparois 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 conduit 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, α -Fe, γ -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 clés 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 influencer 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, C₂, C₃, 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] mettent 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 $1 \mu\text{m/s}$. 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 CO₂ et d'autres espèces polluantes (CO, NO_x, SH₂..) 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 CO₂ 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.

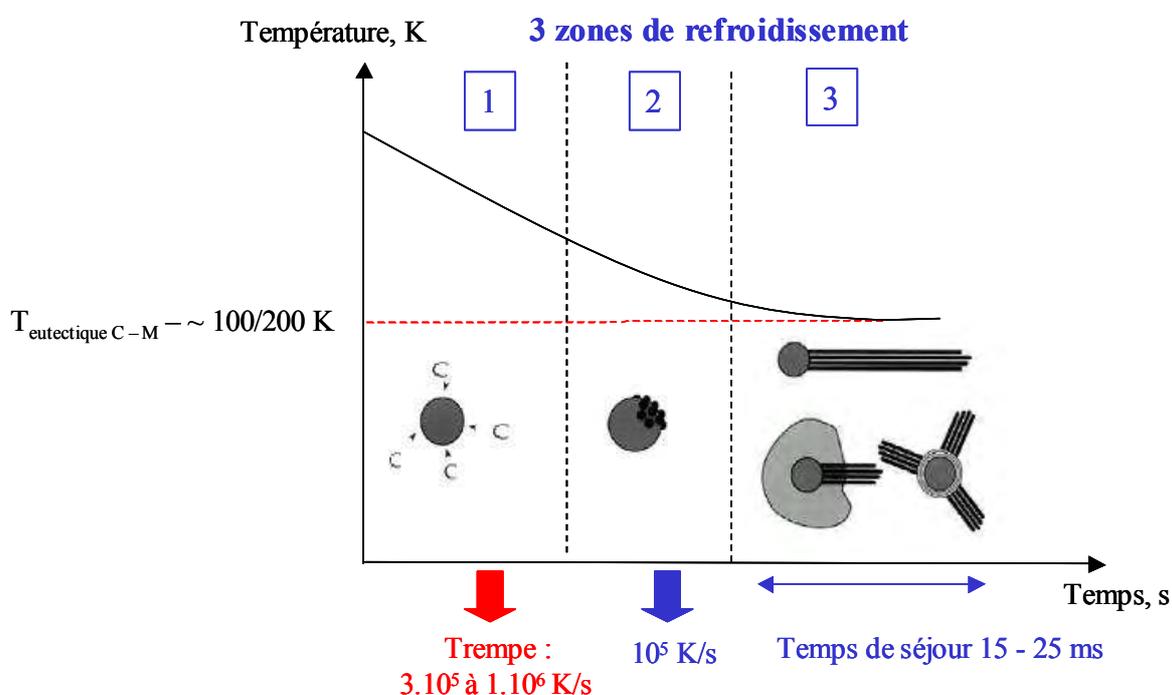


Figure I. 29 : Estimation de l'évolution idéale de la température en fonction du temps pour la synthèse en phase gazeuse de nanotubes de carbone. 3 zones de refroidissement sont visibles :

1. Refroidissement rapide de l'ordre de $3 \cdot 10^5$ 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 $3 \cdot 10^5$ 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 $1 \cdot 10^5$ 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.