

---

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

### Résumé

Ce travail porte sur la synthèse en phase gazeuse de nanoparticules carbonées par un procédé plasma hors-équilibre. Dans un premier temps, l'étude bibliographique, consacrée aux noirs de carbone et aux nanotubes de carbone, présente les différents procédés existants (conventionnels et plasma) pour leur synthèse en phase gazeuse ainsi que leur mécanisme de croissance.

Puis, le développement et la mise en place du procédé plasma hors-équilibre, basé sur l'établissement de décharges non thermiques à haute tension et faible courant, sont décrits.

Ensuite, les résultats expérimentaux liés à la caractérisation du procédé sont présentés. Il s'agit essentiellement d'une caractérisation électrique de la torche plasma sans injection de réactif et d'une caractérisation lors d'injection d'hydrocarbure. Cette dernière est basée sur une étude paramétrique et des bilans de matière (taux de conversion estimés à partir de mesures par Chromatographie en Phase Gazeuse, CPG).

Les nanoparticules carbonées synthétisées sont caractérisées par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et à Transmission (MET), diffractions de rayons X et analyses BET. Deux principales familles de nanoparticules sont mises en évidence en fonction de leur texture : (i) les nanoparticules de textures à tendance concentrique telles que les noirs de carbone « classiques », les noirs de carbone de type noirs d'acétylène et les coques carbonées remplies de métal, (ii) les nanoparticules à textures globalement isotropes telles que les « papiers froissés » à haute et faible nanotextures et les nanoparticules « microporeuses ». Une corrélation entre les conditions opératoires et les caractéristiques structurales des nanoparticules est présentée.

Enfin, la modélisation de cinétique chimique permet d'estimer le volume réactionnel du procédé tandis que la modélisation de l'écoulement dans le réacteur permet d'évaluer les champs de température et de vitesse ainsi que l'histoire thermique des particules dans le réacteur.

*Mots clés : Plasma hors-équilibre, Décharges électriques, Haute tension, Faible courant, Synthèse en phase gazeuse, Nanoparticules carbonées, Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et à Transmission (MET), Cinétique chimique, Modélisation d'écoulement.*

---

## CARBON NANOPARTICLES SYNTHESIS BY GAS PHASE NON-EQUILIBRIUM PLASMA

### Abstract

This work deals with carbon nanoparticles synthesis by a gas phase non-equilibrium plasma process.

First, the literature review, devoted to carbon black and carbon nanotubes, presents the different existing gas phase processes (conventional and plasma) and the growth mechanism of these nanoparticles.

Then, the development and the set-up of the non-equilibrium plasma process, based on the establishment of low current – high voltage non thermal discharges, are described.

Next, the experimental results related to the process characterisation are presented, namely : the electrical characterisation of the plasma torch without any reagent injection and the characterisation with hydrocarbon injection. This latter is based on a parametric study and mass balances (conversion rate estimated by Gas Chromatography, GC, measurements).

The synthesized carbon nanoparticles are analysed by Scanning and Transmission Electron Microscopy (SEM and TEM), X-rays diffraction and BET analysis. Two main carbon nanoparticles families are highlighted depending on their texture : (i) Nanoparticles with a concentric tendency texture such as “classic” carbon black, acetylene like carbon black and carbon hulls filled with metal, (ii) Nanoparticles with an isotropic globally texture such as “crumpled paper sheets” with high or low nanotexture and “microporous” nanoparticles. A correlation between operating conditions and nanoparticles’ structural characteristics is presented.

Finally, a chemical kinetic model allows to estimate the process reacting volume while the computational fluid dynamics models provide an evaluation of the temperature and velocity distribution and the thermal history of the particles inside the reactor.

*Key words : Non equilibrium plasma, Electrical discharges, High voltage, Low current, Gas phase synthesis, Carbon nanoparticles, Scanning Electron Microscopy (SEM) and Transmission Electron Microscopy (TEM), Chemical kinetics, Computational fluid dynamics models.*

---

**Laboratoire d'accueil :** Centre Energétique et Procédés - Ecole des Mines de Paris  
Rue Claude Daunesse - B.P. 207 - F-06904 Sophia Antipolis Cedex

**Thèse présentée par :** MORENO Maryline, le vendredi 15 décembre 2006

**Discipline :** « Energétique » - Ecole des Mines de Paris

---