
REMERCIEMENTS

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

*A mes Parents,
A Antoine et Margaux,
A Eric.*

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	5
------------------------------	----------

CHAPITRE I –

NANOPARTICULES DE CARBONE, ETAT DE L'ART

I. NOIRS DE CARBONE	13
I.1. Généralités	13
I.2. Procédés de fabrication des noirs de carbone	15
I.3. Mécanismes de formation des noirs de carbone	27
II. NANOTUBES DE CARBONE	29
II.1. Généralités	29
II.2. Procédés plasma pour la synthèse en phase gazeuse de nanotubes de carbone	34
II.3. Mécanismes de croissance des nanotubes de carbone dans les procédés à haute température	46
II.4. Corrélations entre les conditions opératoires et les caractéristiques structurales des nanotubes monoparois	53
III. CONCLUSION	62
IV. REFERENCES	65

CHAPITRE II –

DESCRIPTION DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL POUR LA SYNTHESE DE NANOPARTICULES DE CARBONE

I. GENERALITES SUR LES PLASMAS	77
II. DEVELOPPEMENT D'UNE TORCHE PLASMA FONCTIONNANT A HAUTE TENSION ET FAIBLE COURANT COUPLEE A SON ALIMENTATION ELECTRIQUE	82
II.1. Principe de la torche plasma	82
II.2. Alimentation électrique	87

III. BANC EXPERIMENTAL	104
III.1. Schémas de principe et conception du dispositif expérimental	104
III.2. Réacteur plasma	109
III.3. Systèmes d'alimentation	109
III.4. Diagnostics	111
IV. CONCLUSION	114
V. REFERENCES	115

CHAPITRE III –

RESULTATS EXPERIMENTAUX

I. CARACTERISATION DE LA TORCHE PLASMA SANS INJECTION DE REACTIF	119
I.1. Caractérisation électrique de la torche plasma	120
I.2. Caractérisation de la conversion par plasma de l'arcal 21	155
II. CARACTERISATION DU PROCEDE LORS DE L'INJECTION D'HYDROCARBURE	160
II.1. Problématique liée à l'injection d'hydrocarbure	160
II.2. Réaction de craquage de l'éthylène	163
II.3. Réaction de craquage de l'acétylène	176
III. CARACTERISATION DU PROCEDE LORS DE L'INJECTION D'HYDROCARBURE ET DE CATALYSEUR	179
III.1. Description des conditions opératoires	179
III.2. Influence des paramètres opératoires	182
III.3. Analyse qualitative des gaz de sortie du procédé par chromatographie en phase gazeuse	184
IV. CONCLUSION	186
V. REFERENCES	187

CHAPITRE IV –**CARACTERISATIONS DES PRODUITS SYNTHETISES**

I. PRINCIPALES TECHNIQUES D'INVESTIGATIONS	191
I.1. Microscopie Electronique à Balayage, MEB	191
I.2. Diffraction des rayons X	191
I.3. Microscopie Electronique à Transmission, MET	192
II. TEXTURES A TENDANCE CONCENTRIQUE	200
II.1. Noirs de carbone « classiques »	200
II.2. Noirs de carbone de type noir d'acétylène	205
II.3. Coques de carbone remplies de métal	211
III. TEXTURES DE TYPE « PAPIERS FROISSES » ET « MICROPOREUX »	214
III.1. Textures de type « Papiers froissés »	214
III.2. Textures de type « microporeuses »	224
III.3. Textures» hétérogènes de type « papiers froissés » et « microporeux »	227
IV. TEXTURES FIBREUSES	229
IV.1. Nanotubes de carbone	229
IV.2. Nanofibres de carbone	235
V. AUTRES NANOTEXTURES CARBONEES OBTENUES	238
V.1. Tiges carbonées	238
V.3. Dépôts carbonés	241
VI. ANALYSES BET	244
VII. CORRELATIONS ENTRE LES CONDITIONS OPERATOIRES ET LES PROPRIETES TEXTURALES DES PRODUITS SYNTHETISES	246
VII.1. Influence de la nature du gaz plasmagène	246
VII.2. Influence du débit du gaz plasmagène	250
VII.3. Influence de la position d'injection de l'hydrocarbure	254
VIII. CONCLUSION	255
IX. REFERENCES	258

CHAPITRE V

CARACTERISATION GLOBALE DU REACTEUR

I. MODELISATION CINETIQUE CHIMIQUE DU REACTEUR	262
I.1. Hypothèses et approches générales	262
I.2. Résultats numériques	264
I.3. Conclusion	268
II. MODELISATION HYDRODYNAMIQUE DU REACTEUR	269
II.1. Hypothèses et approches générales	269
II.2. Résultats numériques	277
III. CONCLUSION	300
IV. REFERENCES	301
<hr/> CONCLUSION ET PERSPECTIVES	<hr/> 303
<hr/> ANNEXE : CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE	<hr/> 309