

Introduction

Les noirs de carbone

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

Tout d'abord, il est responsable d'une émission annuelle de plus de 25 millions de tonnes de CO₂, gaz principalement responsable de l'effet de serre d'origine humaine. Face à l'urgence, un grand nombre de nations s'est mobilisé à travers le fameux Protocole de Kyoto. Entré en vigueur en février 2005, il engage les pays industrialisés signataires à réduire leurs émissions de gaz à effet de serre de 5,2 % par rapport à 1990, et ce d'ici 2012.

En plus de ces émissions de CO₂, le procédé émet d'importants rejets d'espèces polluées dans l'atmosphère telles que CO, NO_x, SH₂...

Une autre limite du procédé *furnace* est son faible rendement en matière, de l'ordre de 30 %. Cela s'explique par le fait que la majorité du carbone contenu dans la matière première sert à apporter, par combustion, l'énergie nécessaire au craquage de la fraction restante.

Enfin, ce procédé, optimisé à l'heure actuelle, est limité par sa température de réaction. En effet, celle-ci dépend de la nature de l'hydrocarbure et des conditions de combustion, c'est-à-dire du rapport hydrocarbure/air. Ainsi, si l'augmentation de la quantité d'oxygène dans le milieu permet d'augmenter la température de la réaction, elle s'accompagne également d'une diminution du rendement final. En effet, un excès d'oxygène conduit à une réaction de combustion complète de l'hydrocarbure produisant uniquement du CO₂ et de l'eau.

Les nanotubes de carbone

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

Actuellement, on distingue deux catégories de procédés pour la synthèse de nanotubes : les procédés à haute température et les procédés de décomposition catalytique à moyenne température.

La voie haute température consiste à vaporiser une cible, composée de graphite ou d'un mélange carbone – métal, et à la condenser dans une enceinte où règnent un fort gradient de température et une pression partielle d'un gaz inerte, tel que l'hélium ou l'argon. Les différentes méthodes basées sur ce principe se distinguent par le procédé de vaporisation du mélange carbone–métal mis en œuvre. Il s'agit de l'arc électrique, de l'ablation laser et de la vaporisation induite par un faisceau solaire (solaire à concentration). Jusqu'à ce jour dans le domaine des procédés haute température, seule la technique de l'arc électrique a été utilisée pour la production commerciale. Toutefois, elle présente l'inconvénient de synthétiser des nanotubes de faible pureté. Différentes étapes de purification sont donc nécessaires, ce qui conduit à une importante perte en masse des produits.

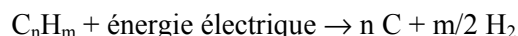
La seconde catégorie de procédés est basée sur la décomposition d'un précurseur carboné gazeux à la surface de particules métalliques de taille nanométrique et catalysant la formation de nanotubes carbonés. Ces procédés opèrent à des températures de l'ordre de 600 à 1200 °C et sont majoritairement de type batch.

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

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

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

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



Cette équation-bilan de réaction fait apparaître les avantages liés à l'utilisation d'une telle technologie. Tout d'abord, l'énergie fournie au système est purement électrique. Dans le cas de la production de noirs de carbone, elle remplace la réaction de combustion incomplète d'hydrocarbures en présence d'oxygène, supprimant ainsi l'émission de CO₂ et réduisant les émissions de polluants dans l'atmosphère. Le procédé peut donc être qualifié de « propre » si l'énergie électrique est produite écologiquement.

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

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

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

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

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

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

Objectifs de la thèse

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

Les principaux objectifs de la thèse sont de :

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

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

Organisation du manuscrit de thèse

La thèse se compose de cinq chapitres.

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

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

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

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

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

Références

- [1] Schmidt-Czalowski K. , Opalinska T. , Sentek J. , Krawczyk K. , Ruszniak J. , Zielinski T. , Radomska K. , Methane conversion into C₂ hydrocarbons and carbon black in dielectric-barrier and gliding discharges, *J. Adv. Oxid. Technol.* , 2004, 7 (1), 39-50.
- [2] Zielinski T. , Kijenski J. , Plasma carbon black – the new active additive for plastics, *Composites : Part A* 36, 2005, 467-471.
- [3] Ravary B. , Modélisation thermique et hydrodynamique d'un réacteur plasma triphasé. Contribution à la mise au point d'un procédé industriel pour la fabrication de noir de carbone, Thèse en Energétique, Ecole des Mines de Paris, décembre 1998.
- [4] Dème I. , Contribution à la modélisation de l'écoulement dans un réacteur plasma pour la fabrication de noirs de carbone, Influence du rayonnement des particules de carbone, Thèse en Energétique, Ecole des Mines de Paris, juin 2002.
- [5] Fabry F. , Etude d'un procédé plasma pour la synthèse de noir de carbone structurés par pyrolyse d'hydrocarbure à haute température et caractérisation des produits, Thèse en science de l'ingénieur, université de Perpignan, juillet 1999.
- [6] Gruenberber T. , Gonzalez - Aguilar J., Okuno H. , Fabry F. , Grivei E. , Probst N. , Flamant G. , Charlier J.-C. , Fulcheri L. , Tailor-made carbon nanomaterials for bulk applications via high-intensity arc plasma, *Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures*, 2005, 13 (S1), 1-9.
- [7] Okuno H. , Grivei E. , Fabry F. , Gruenberger T. M. , Gonzalez-Aguilar J. , Palnichenko A. , Fulcheri F. , Probst N. , Charlier J.-C. , Synthesis of carbon nanotubes and nano-necklaces by thermal plasma process, *Carbon*, 2004, 42 (12-13), 2543-2549.