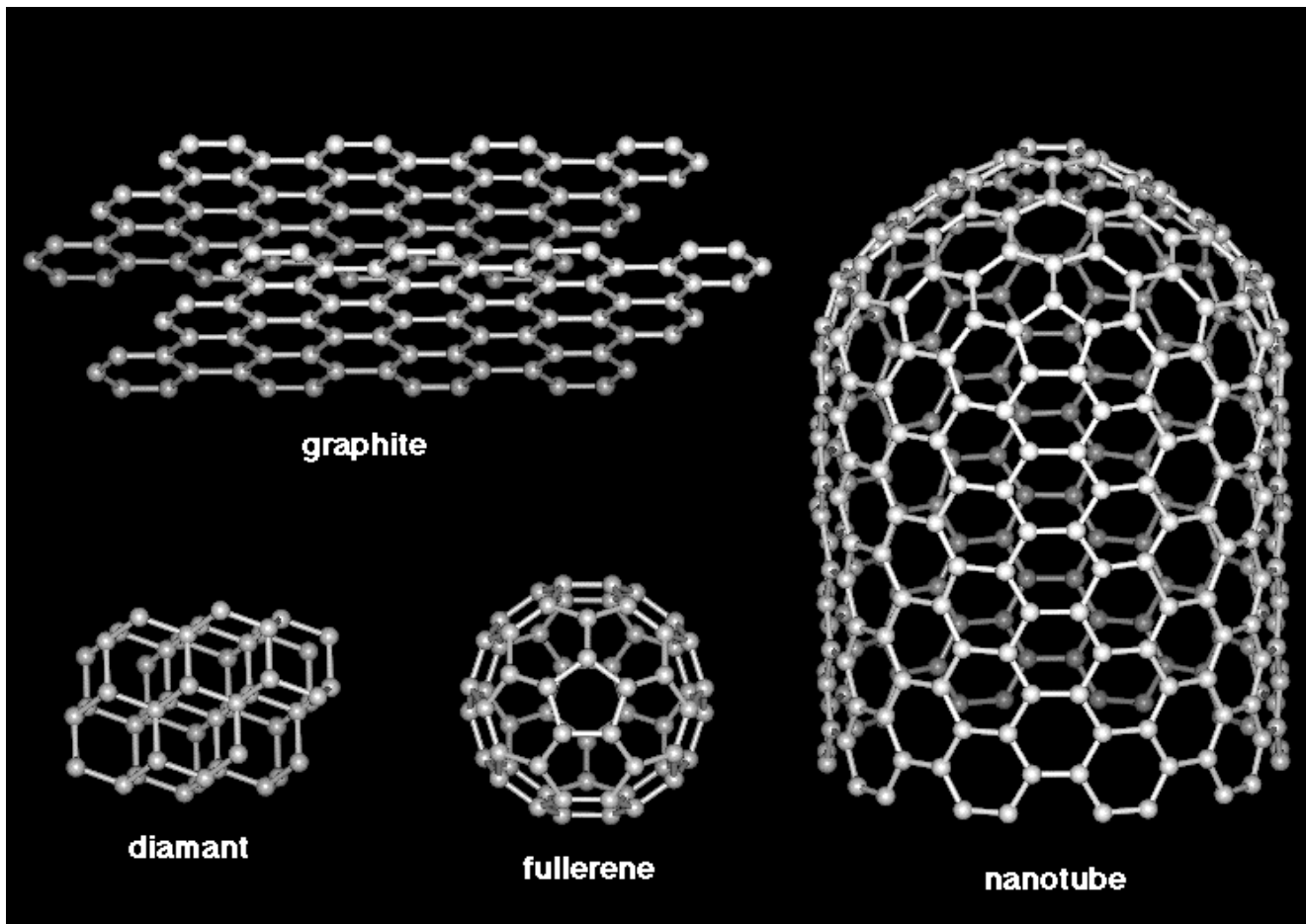


SYNTHESE DE FULLERENES ET DE NANOTUBES DE CARBONE PAR ARC ELECTRIQUE

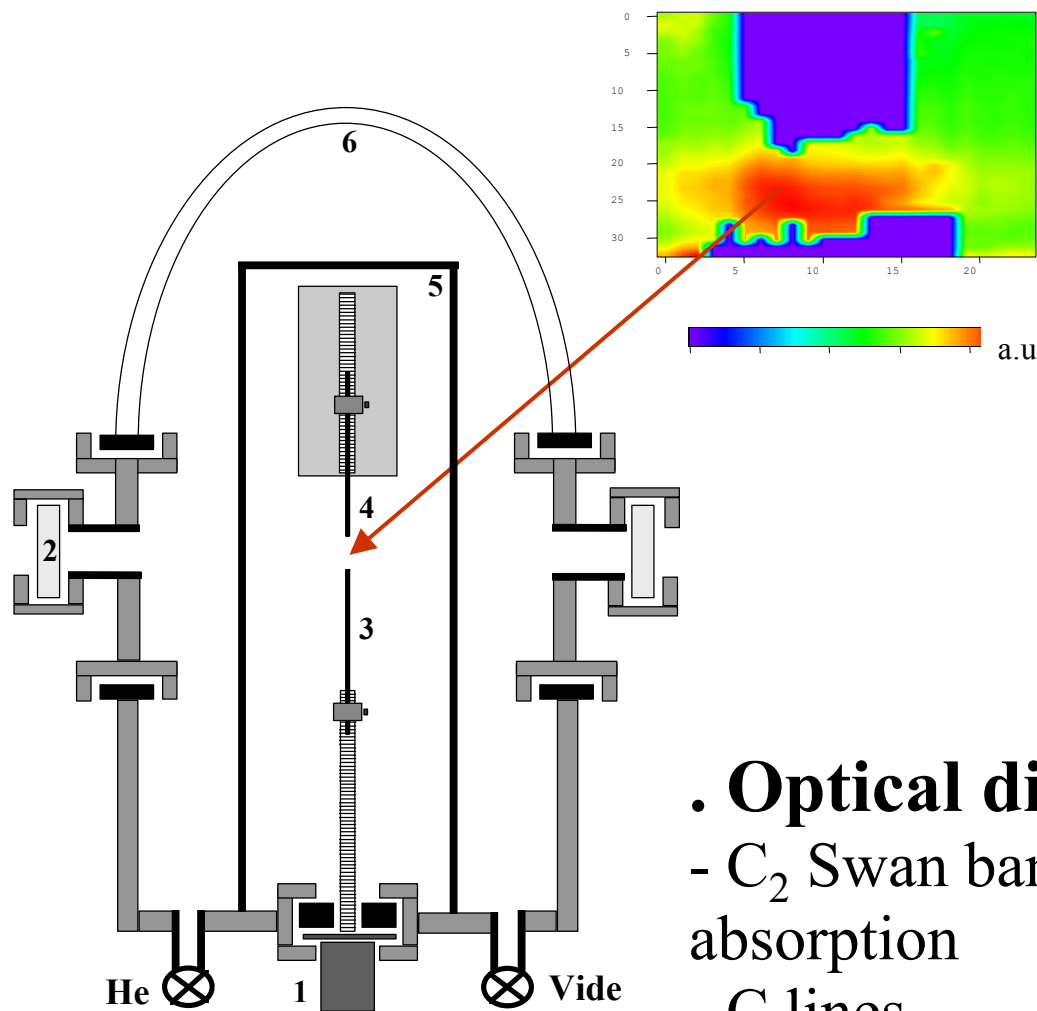


SYNTHESE DE FULLERENES ET DE NANOTUBES DE CARBONE PAR ARC ELECTRIQUE

Objectifs

- Corrélation entre rendement en fullerènes et propriétés du plasma**
- Corrélation entre morphologie des nanotubes et les propriétés du plasma (contrôle du procédé)**
- Influence des catalyseurs et des précurseurs des NTC**
- Influence de l'effet de trempe**
- Nouveaux procédés**
- Modélisation numérique (fullerènes)**

Experimental set-up and diagnostic methods (C₆₀)



- 1: motors
- 2: window
- 3: cathode
- 4: anode
- 5: electrode support
- 5: bell wall

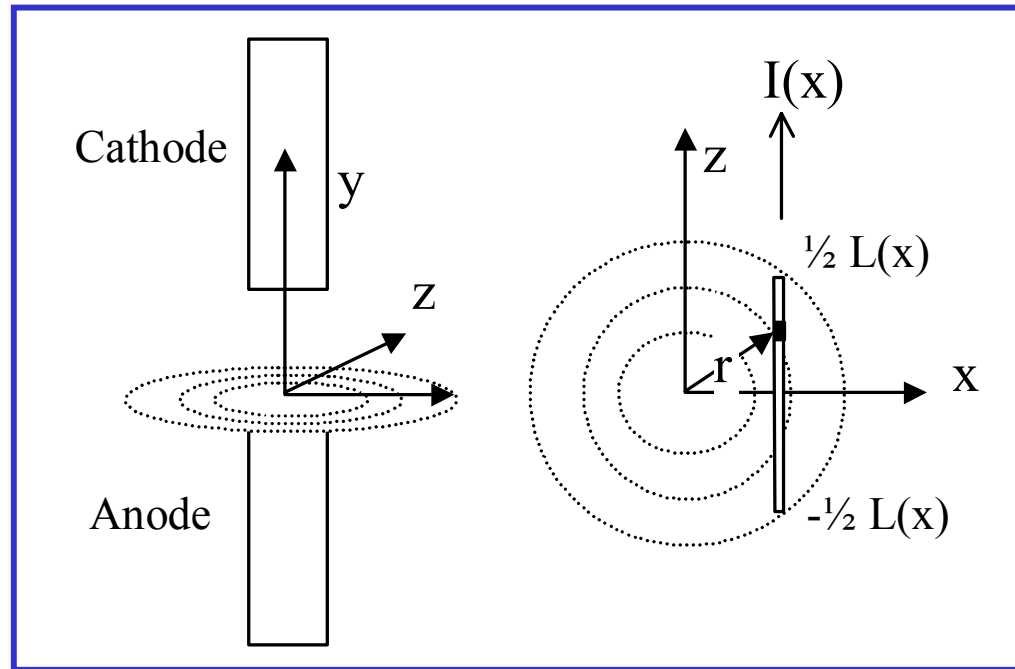
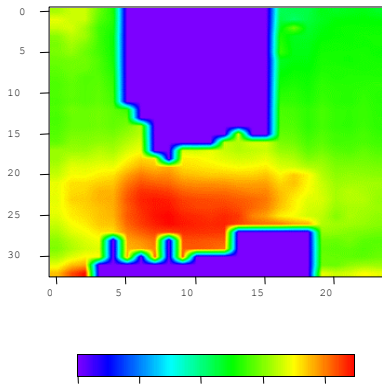
• Optical diagnostic of the plasma

- C₂ Swan band taking into account self-absorption
- C lines

• C₆₀ detection: Soxhlet extraction and HPLC

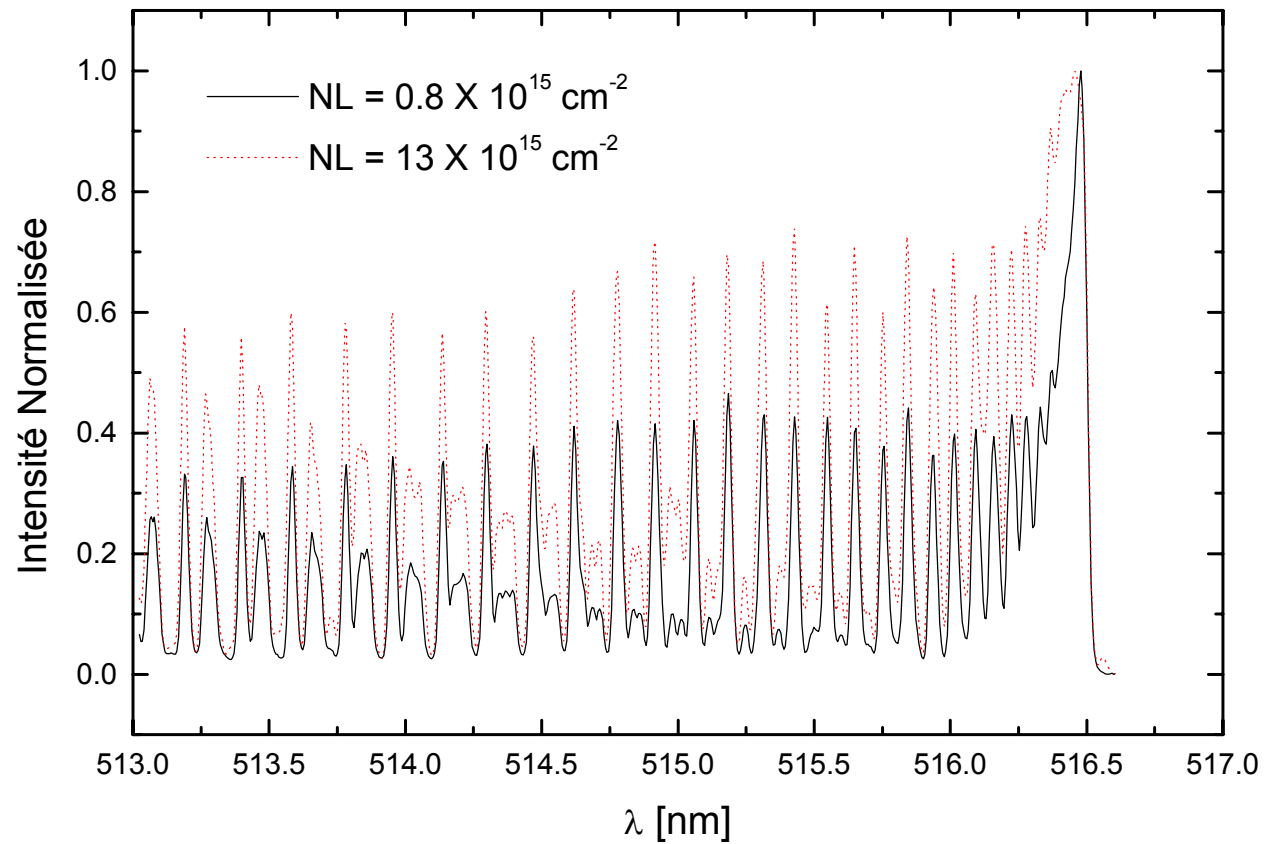
• Hydrodynamic modelling

Abel inversion

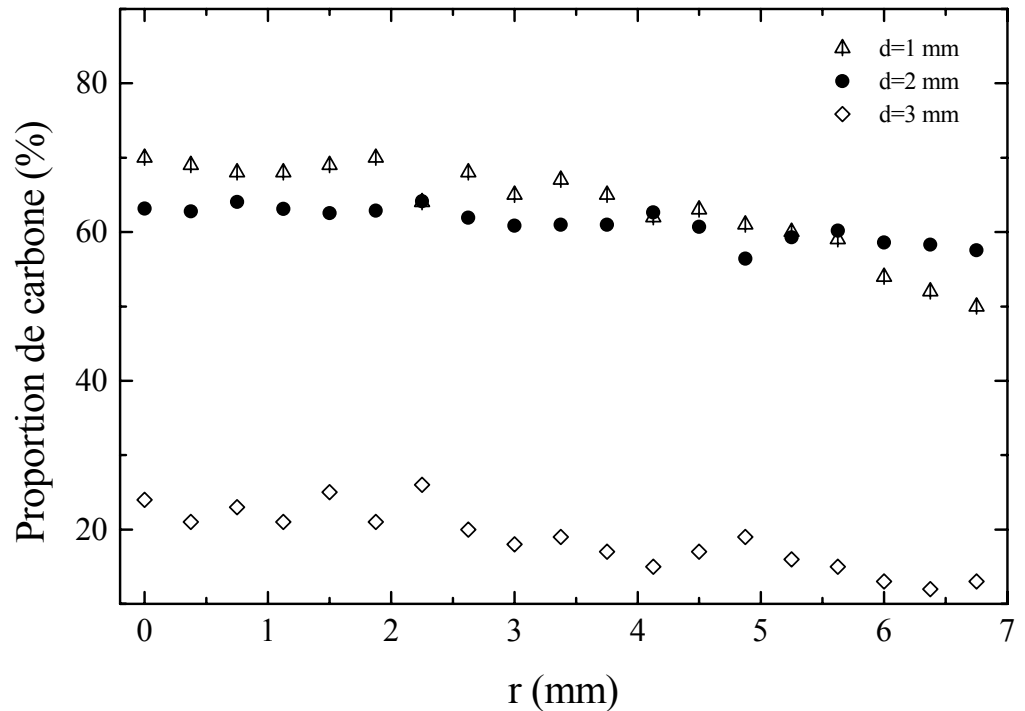
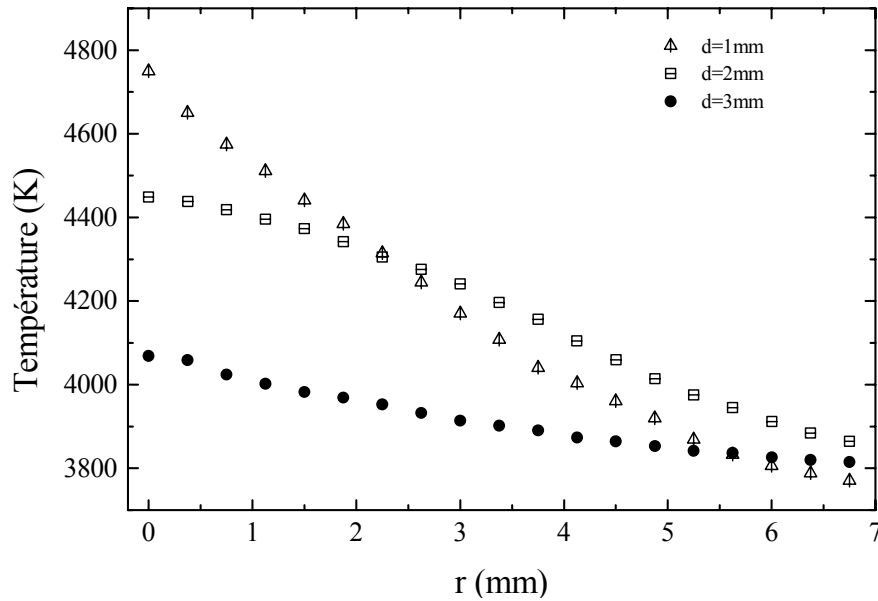


Electrodes configuration, coordinates and observation direction (z)

Self-absorption

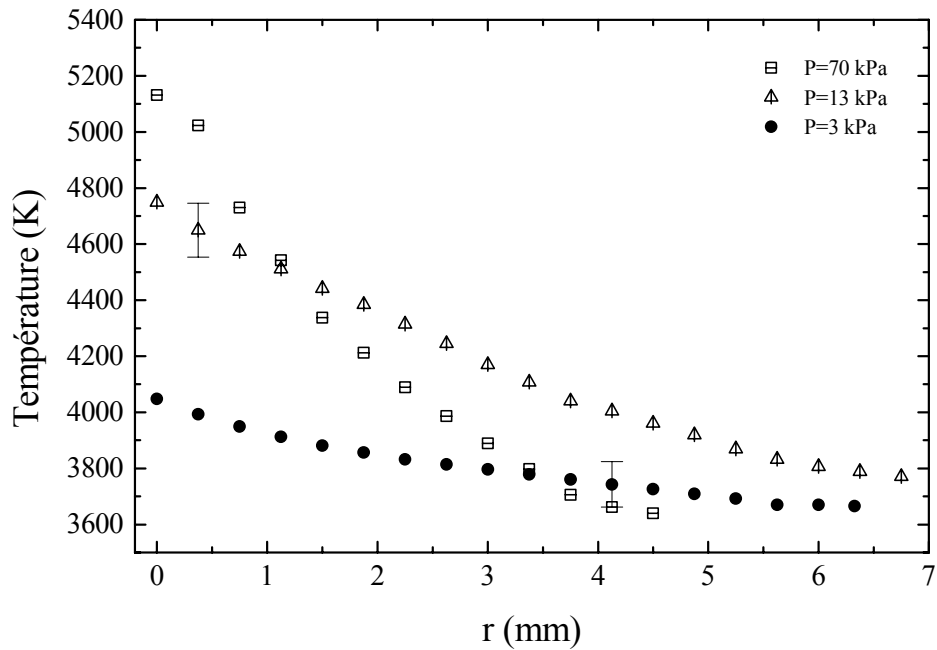


Fullerenes Synthesis

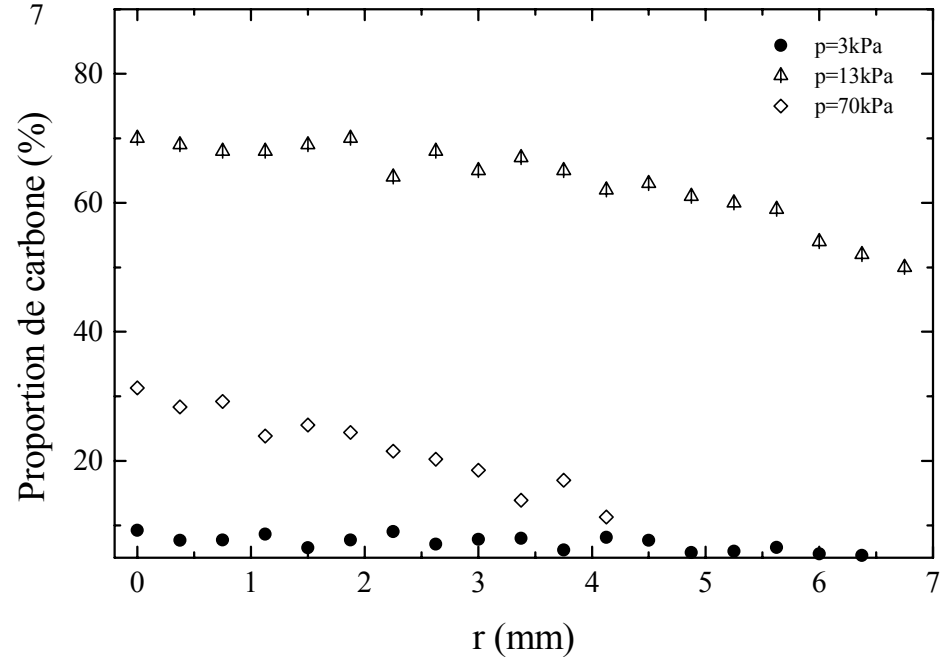


d (mm)	C ₆₀ rate
1	8.1%
2	4.5%
3	1.4%

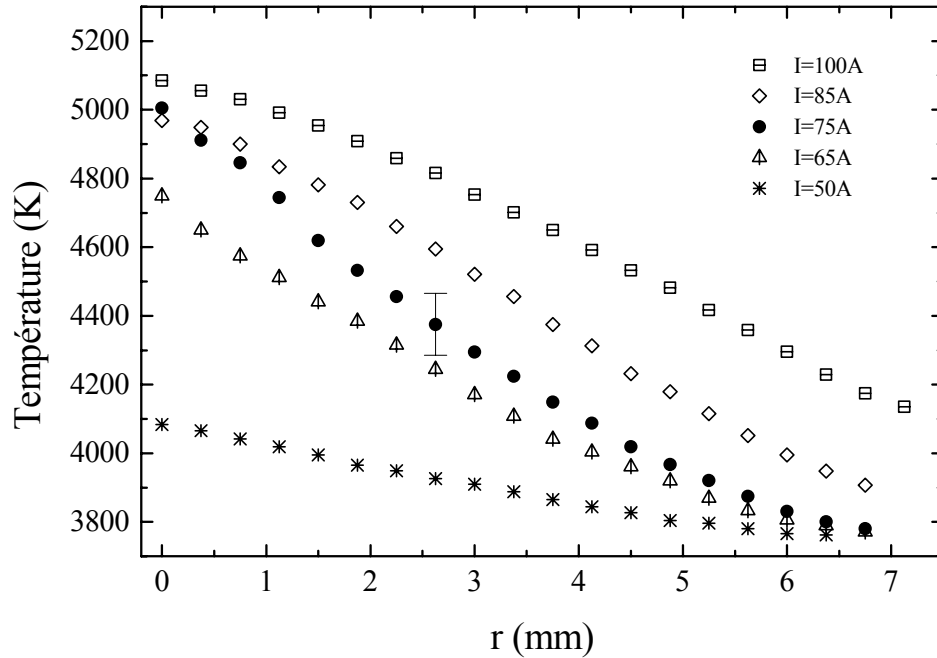
Fullerenes Synthesis



p (kPa)	C ₆₀ rate
3	0.5%
13	8.1%
70	2.6%



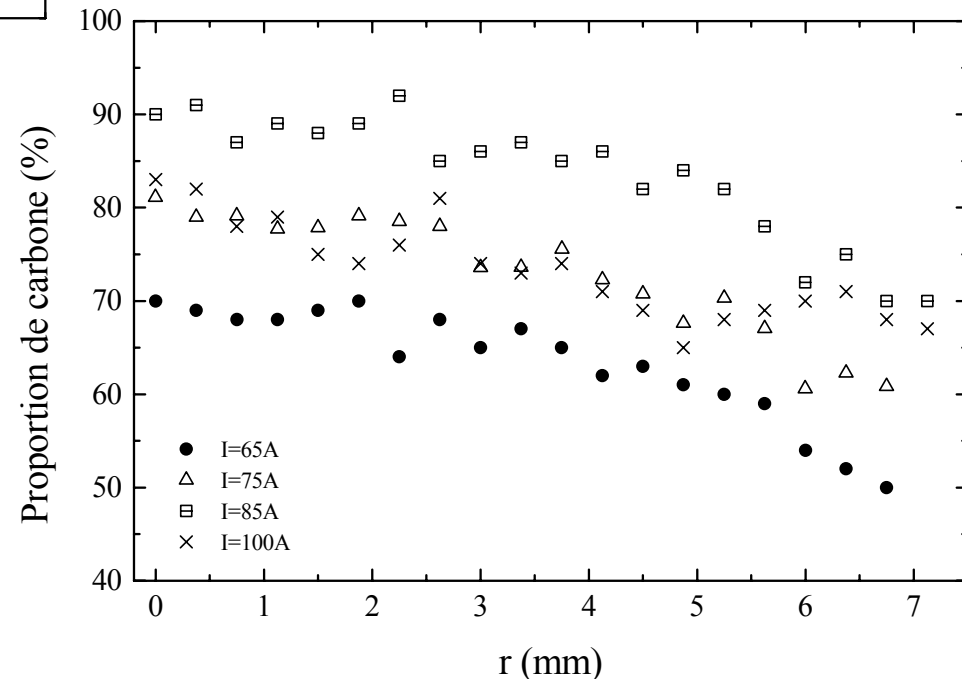
Fullerenes Synthesis



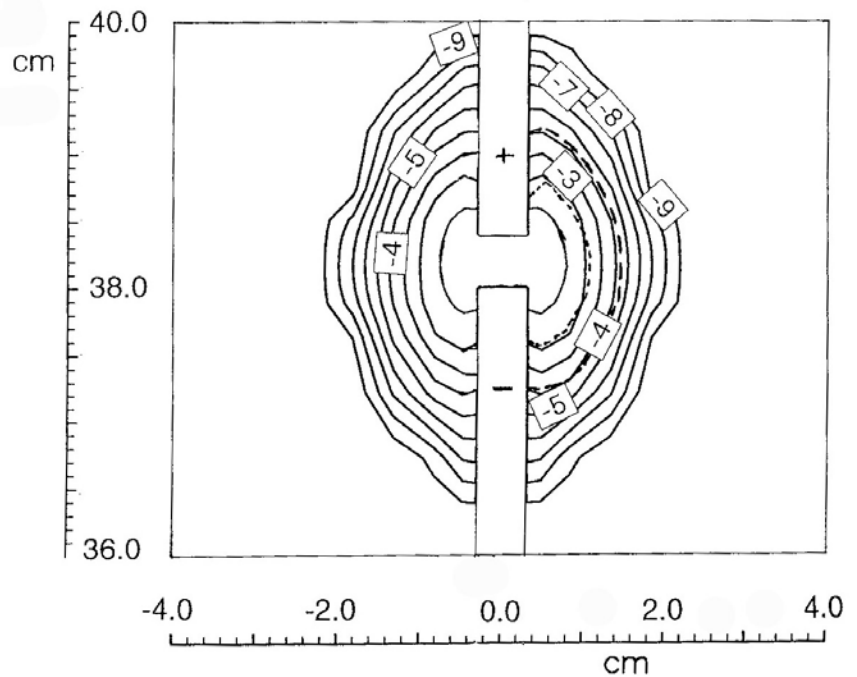
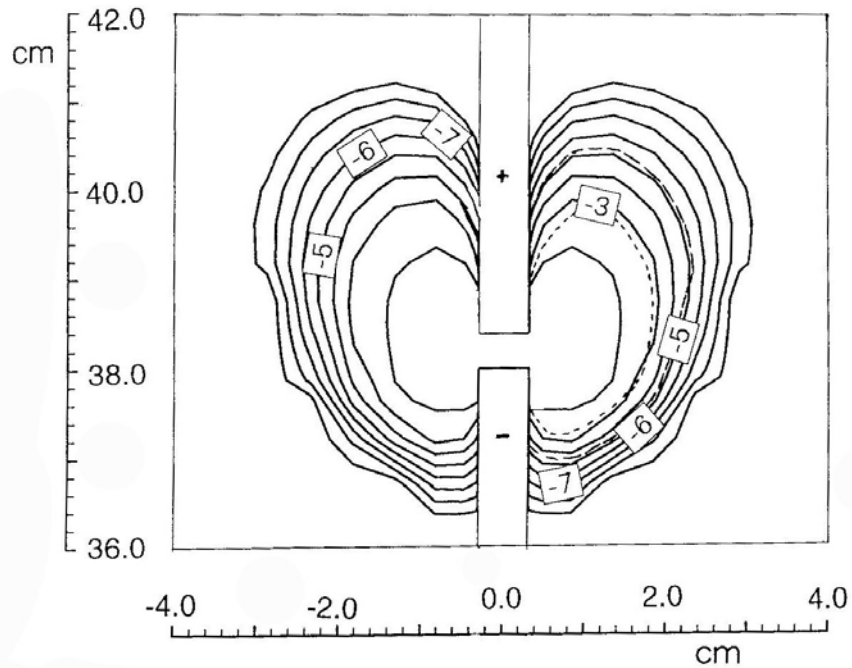
I (A)	C_{60} rate
65	8.1%
75	12%
85	11.2%
100	6.3%

Conclusion for fullerenes:

- high concentration of C_2
- important gradient of T

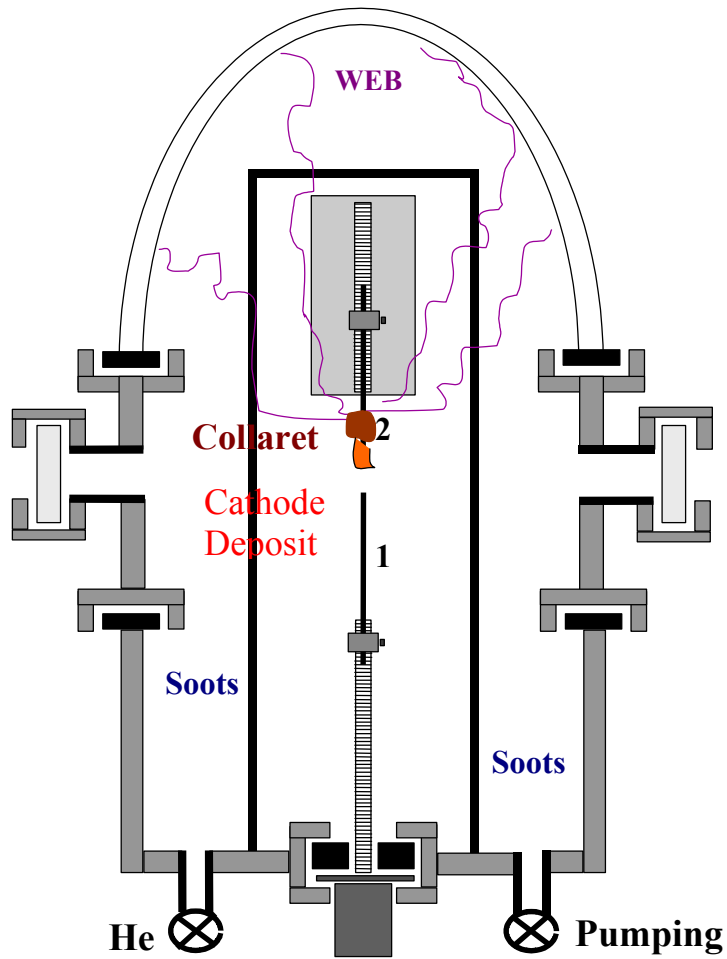


Fullerenes Synthesis

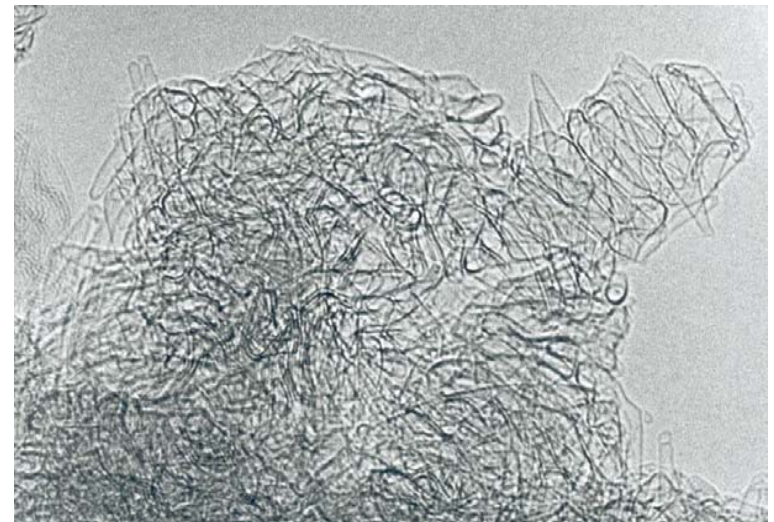


Log₁₀ (carbon mass fraction) near the arc for argon (left hand side) and helium (r.h.s.) and temperature contours: ---- , 2500 K; , 3000 K

Synthesis of carbon nanotubes



SWNT (single wall nanotubes)

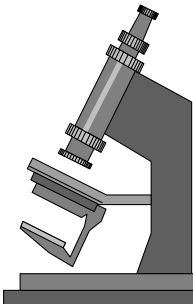
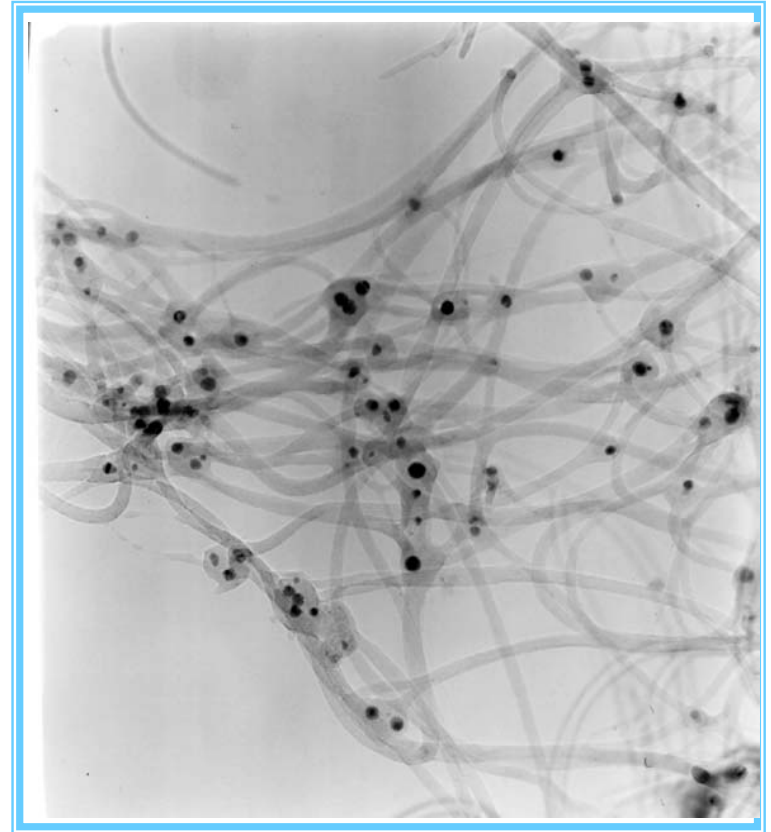


Doped anode (graphite + metal)

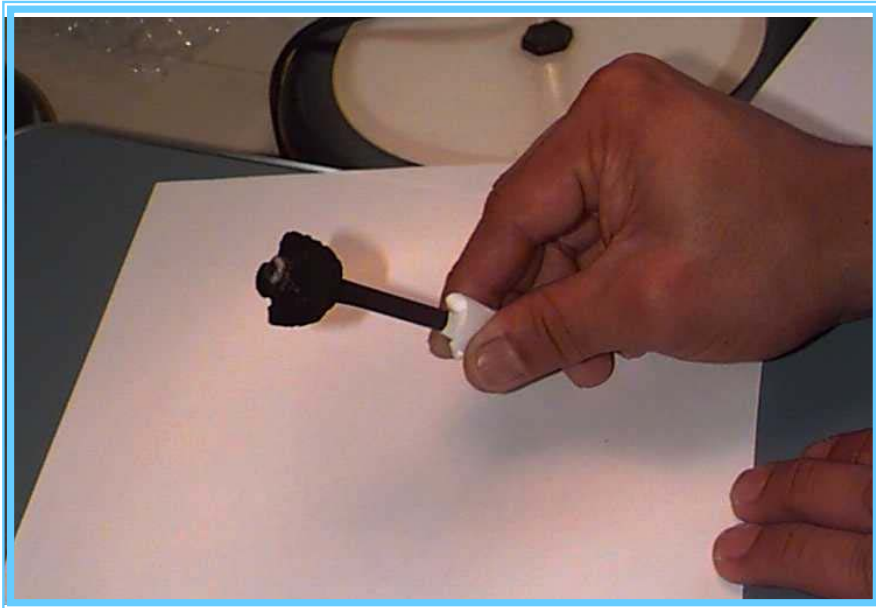
Obtained products



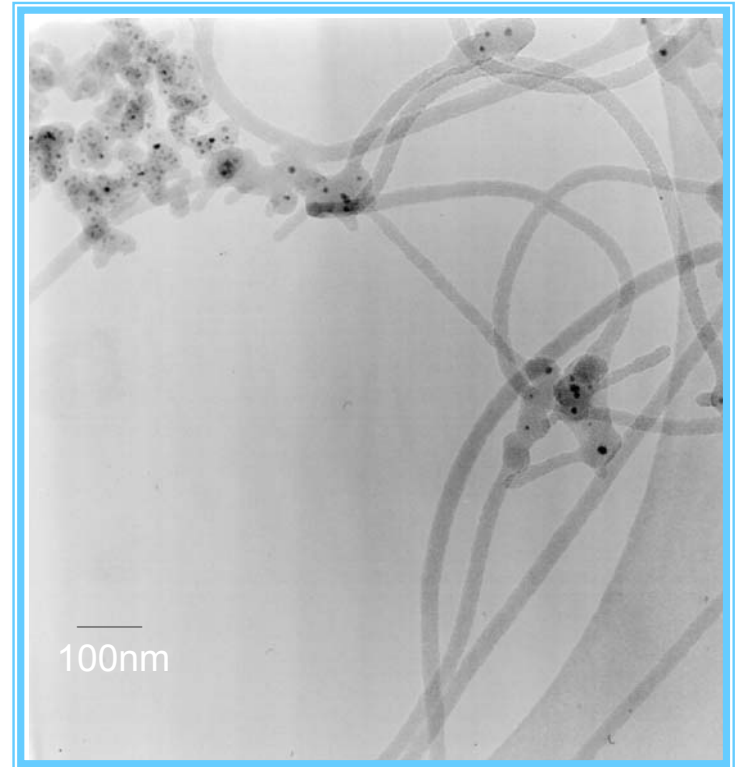
•Web



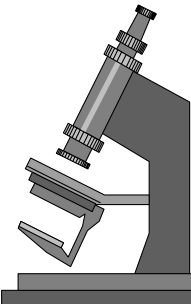
Obtained products



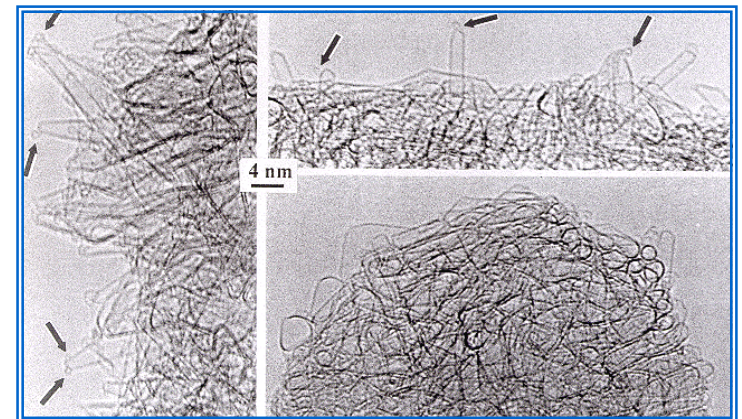
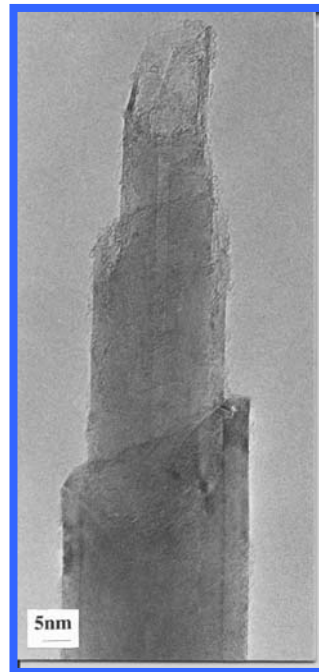
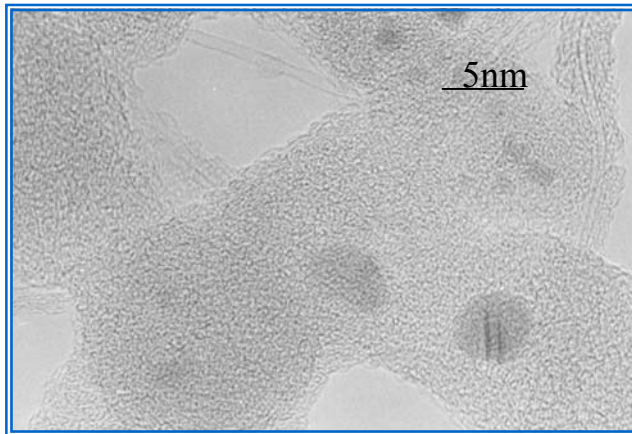
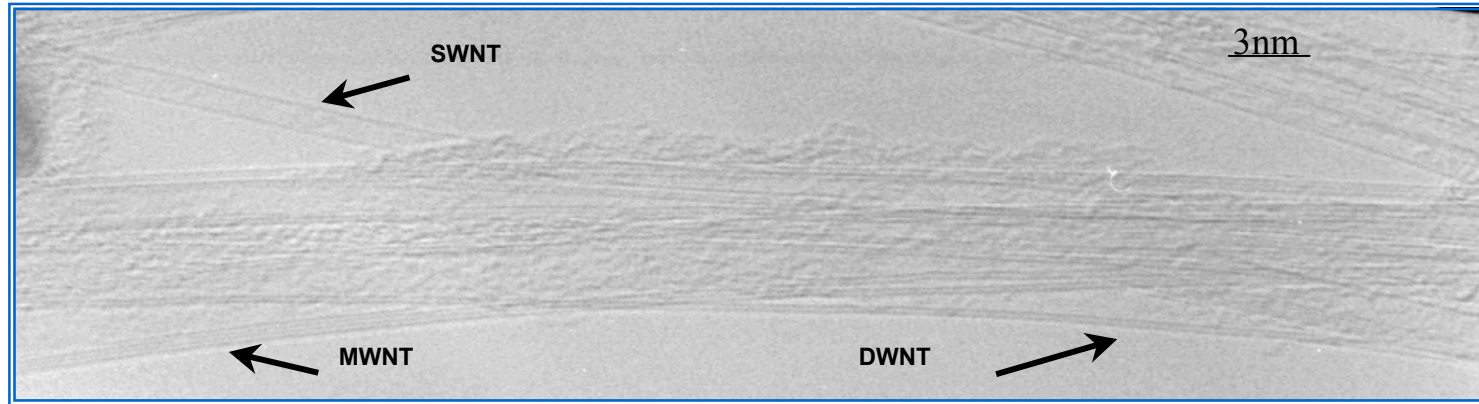
- **Cathode deposition**
- **Collaret**



Collaret
0.5% Ni/0.5% Co



Morphology



SWNCs (nanocapsules)
attracting C_{60}

Synthesis of carbon nanotubes

- **Optical diagnostic of the plasma**
 - Swan band of C₂
 - lines of C **and metals**
- **Detection of nanotubes by TEM**

<i>Anode</i> →	<i>Homogeneous</i>						<i>Heterogeneous</i>							
	<i>Gd</i>	<i>Fe</i>		<i>Ni/Co</i>		<i>Y</i>	<i>Ni/Co</i>		<i>Ni/Y</i>			<i>Ni/Y/Diamond</i>		
<i>p</i> (mbar)	400	400	600	400	600	600	400	600	600	600	600	600	600	600
<i>d</i> (mm)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	2	10	1	2	10
<i>P</i> (kW)	2.88	2.48	2.56	2.64	2.72	2.56	2.72	2.80	3.04	3.20	4.0	2.56	3.12	3.44
<i>τ</i> (mg/s)	11.0	3.20	3.90	5.34	6.32	14.6	3.22	4.39	20.8	18.4	14.9	10.1	9.69	7.0
<i>Web</i>	no	no	yes	no	yes	no	no		yes			yes		

Influence of macroscopic parameters on the anode erosion rate τ

Synthesis of carbon nanotubes

Catalyst	0.6 Ni + 0.6 Co (homogeneous anode)	0.5 Ni +0.5 Co (heterogeneous anode)
Soot	<ul style="list-style-type: none"> • MWNT+MWS+PAC or Cn ± catalysts $\phi\sim$3-35nm • NANF + catalysts • AC particles + catalysts • DWNT, SWNT, ropes or isolated, +PAC 	<ul style="list-style-type: none"> • AC and PAC particles + catalysts $\phi\sim$3-35nm • NANF + catalysts $\phi\sim$4-15nm • SWNT $\phi\sim$1.2nm, isolated or ropes
Web	<ul style="list-style-type: none"> • MWNT, DWNT, ϕ 2.7-4-5.7nm SWNT ϕ 1.2-1.8nm, isolated or ropes $\phi<$15nm, + PAC ± Cn •AC particles + catalysts $\phi\sim$3-40nm+MWS • NANF 	None
Collaret	<ul style="list-style-type: none"> • PAC and SWNC particles •Catalysts $\phi\sim$3-250nm, <50nm + MWS •SWNT ϕ 1-1.2nm, opened, distorted, isolated or ropes $\phi<$15nm, + Cn •AC particles 	<ul style="list-style-type: none"> •Catalysts $\phi\sim$3-170 nm + MWS •AC or PAC particles + catalysts $\phi\sim$3-50nm •SWNT $\phi\sim$1.4 nm clean + Cn isolated or ropes $\phi<$20nm
Cathode Deposit	<ul style="list-style-type: none"> •PAC and SWNC particles •Catalysts $\phi\sim$5-300nm + MWS •MWNT $\phi<$50nm •SWNT $\phi\sim$1.6nm clean + Cn, isolated or ropes 	<ul style="list-style-type: none"> •MWS, catalyst-free •MWNT $\phi<$35 nm •PAC and PSWNC particles •SWNT, isolated or ropes •Catalysts $\phi\sim$3-30nm

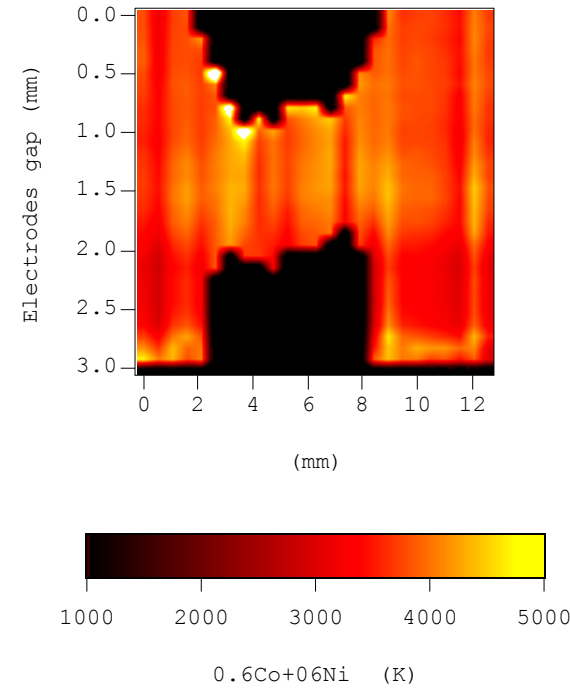
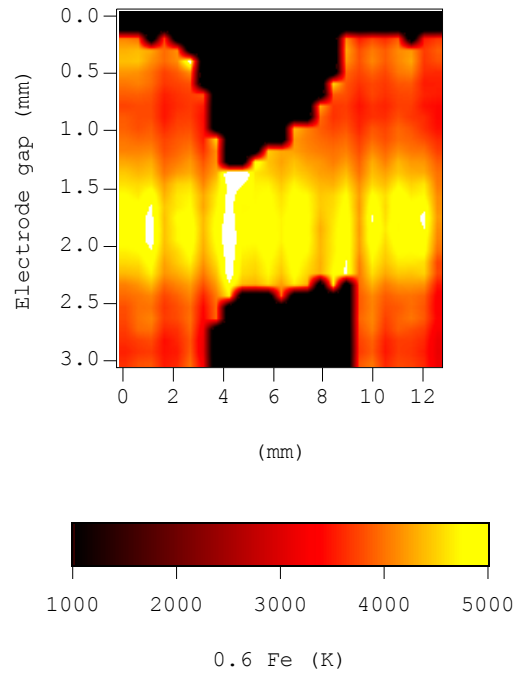
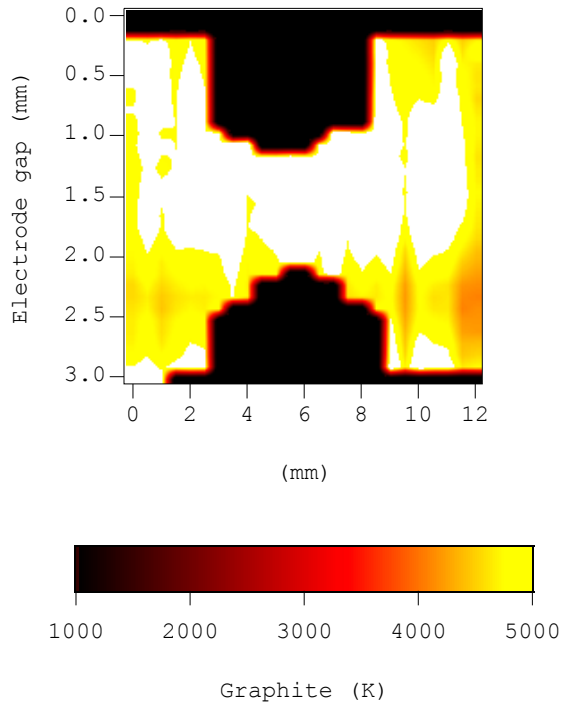
Glossary: AC: amorphous carbon; PAC: polyaromatic amorphous carbon; Cn: fullerene-like structure, including C₆₀; NANF: nearly amorphous nanofiber; MWS: multi-wall shell; SWNT: single-wall nanotube; DWNT: double-wall nanotube, MWNT: multi-wall nanotube; SWNC: single-wall nanocapsule.

Interesting : SWNT, DWNT et SWNC

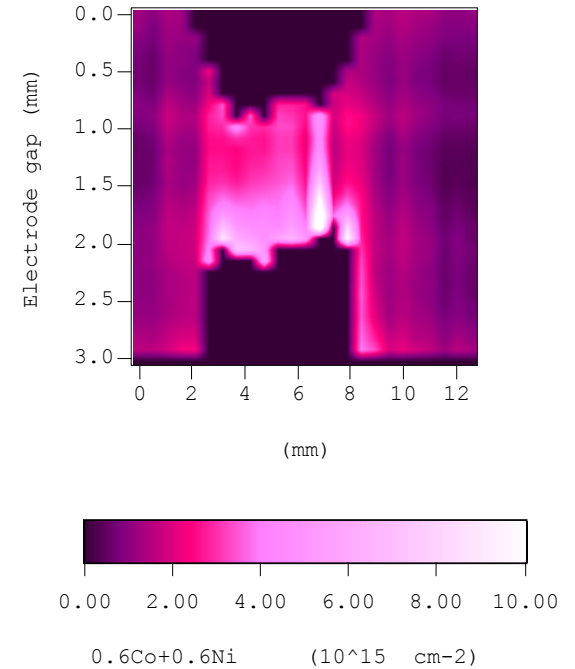
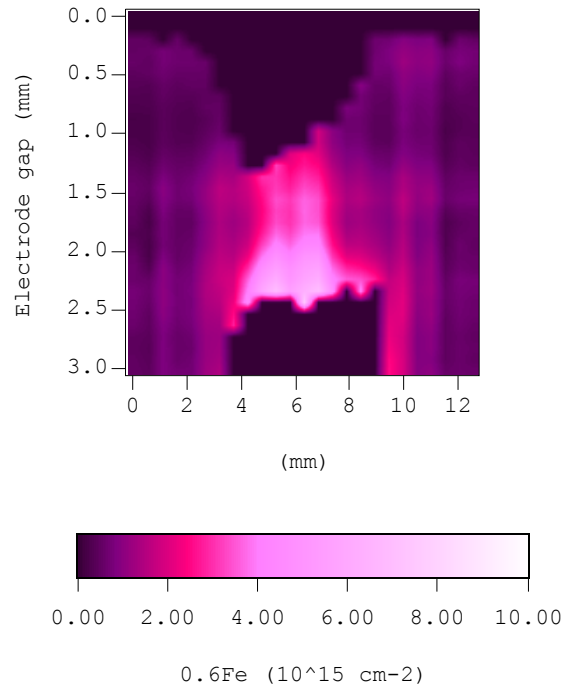
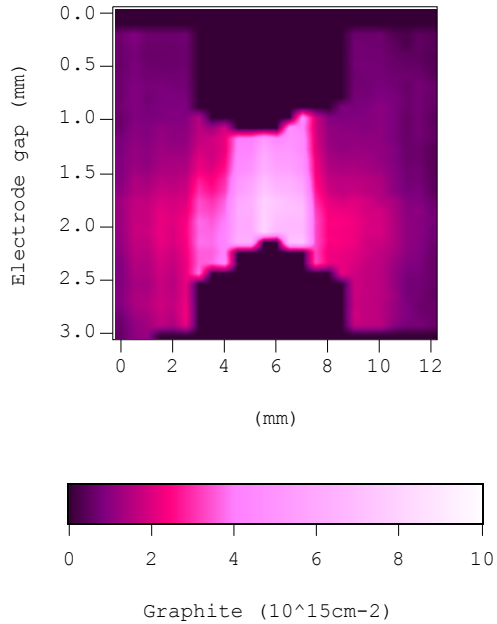
Synthesis of carbon nanotubes

Catalyst	4.2 Ni +1 Y	4.2 Ni +1 Y
Conditions	He pressure~650mbar, I~80A	He pressure~660mbar, I~100A C. Journet <u>La production de Nanotubes de Carbone</u> , Thèse de Doctorat, Montpellier (1998)
Soot	<ul style="list-style-type: none"> • PAC and AC + particles + catalysts $\phi \leq 30\text{nm}$ • SWNT $\phi \sim 1.4\text{nm}$, clean + Cn, short with tips, damaged, isolated or ropes $\phi \leq 25\text{nm}$ • SWNC particles 	<ul style="list-style-type: none"> • SWNT isolated or ropes $\phi \sim 5-10\text{nm}$
Web	<ul style="list-style-type: none"> • SWNT, $\phi \sim 1.4\text{nm}$, isolated or ropes $\phi \leq 20\text{nm}$, + AC • PAC and AC particles + catalysts $\phi \sim 3-10-40\text{nm}$ + MWS 	<ul style="list-style-type: none"> • AC + catalysts • SWNT isolated or ropes $\phi \sim 5-10\text{nm}$
Collaret	<ul style="list-style-type: none"> • SWNT $\phi \sim 1.4-2.5\text{nm}$, clean + Cn, damaged, isolated or ropes $\phi < 30\text{nm}$ • PAC or AC particles + catalysts $\phi \sim 3-30\text{nm}$ • MWS + catalysts or catalyst-free. 	<ul style="list-style-type: none"> • SWNT isolated or ropes $\phi \sim 10-20\text{nm}$
Cathode Deposit	<ul style="list-style-type: none"> • SWNT $\phi \sim 1.4-4.1\text{nm}$, clean + Cn, short with tips, isolated or ropes $\phi \leq 20\text{nm}$. • PAC or AC particles + catalysts $\phi \sim 3-30\text{nm}$ • MWS + catalysts $\phi < 40\text{nm}$ or catalyst-free • MWNT 	

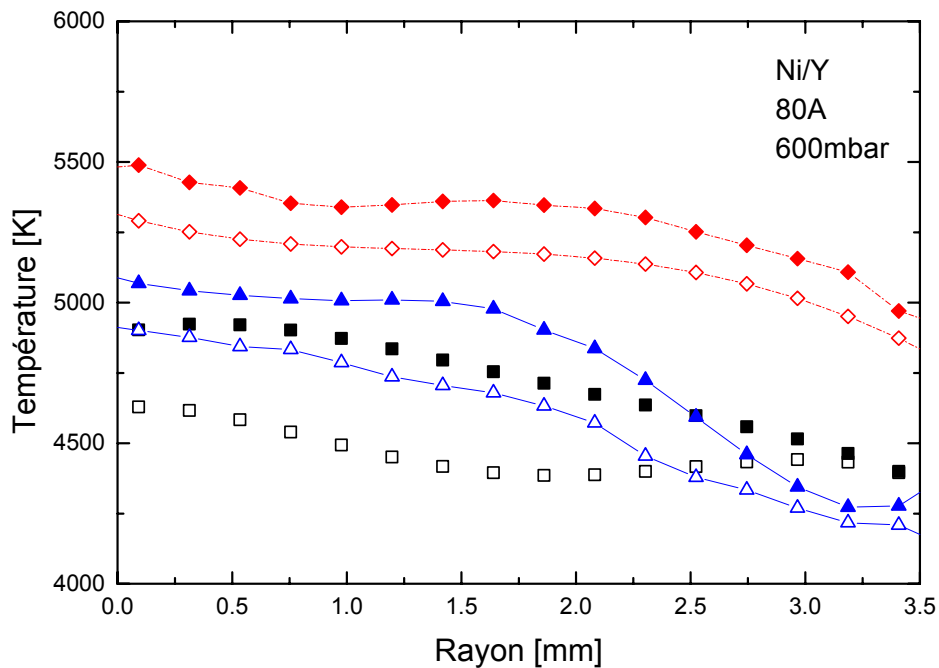
Temperature Field



Densities Field



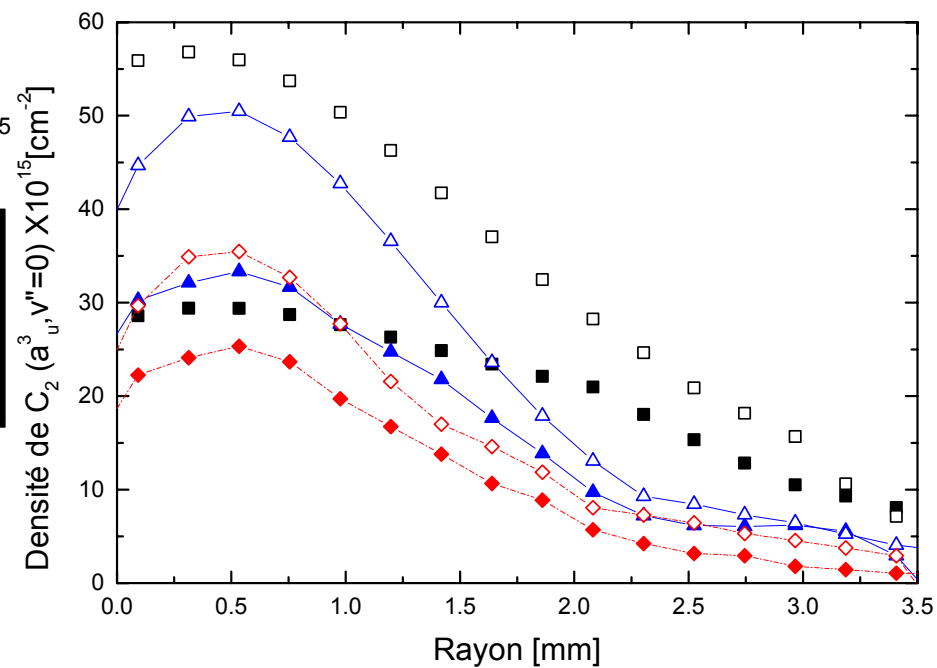
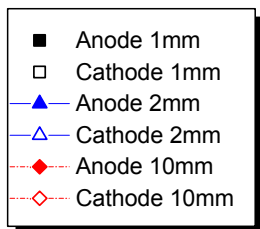
Ni/Y



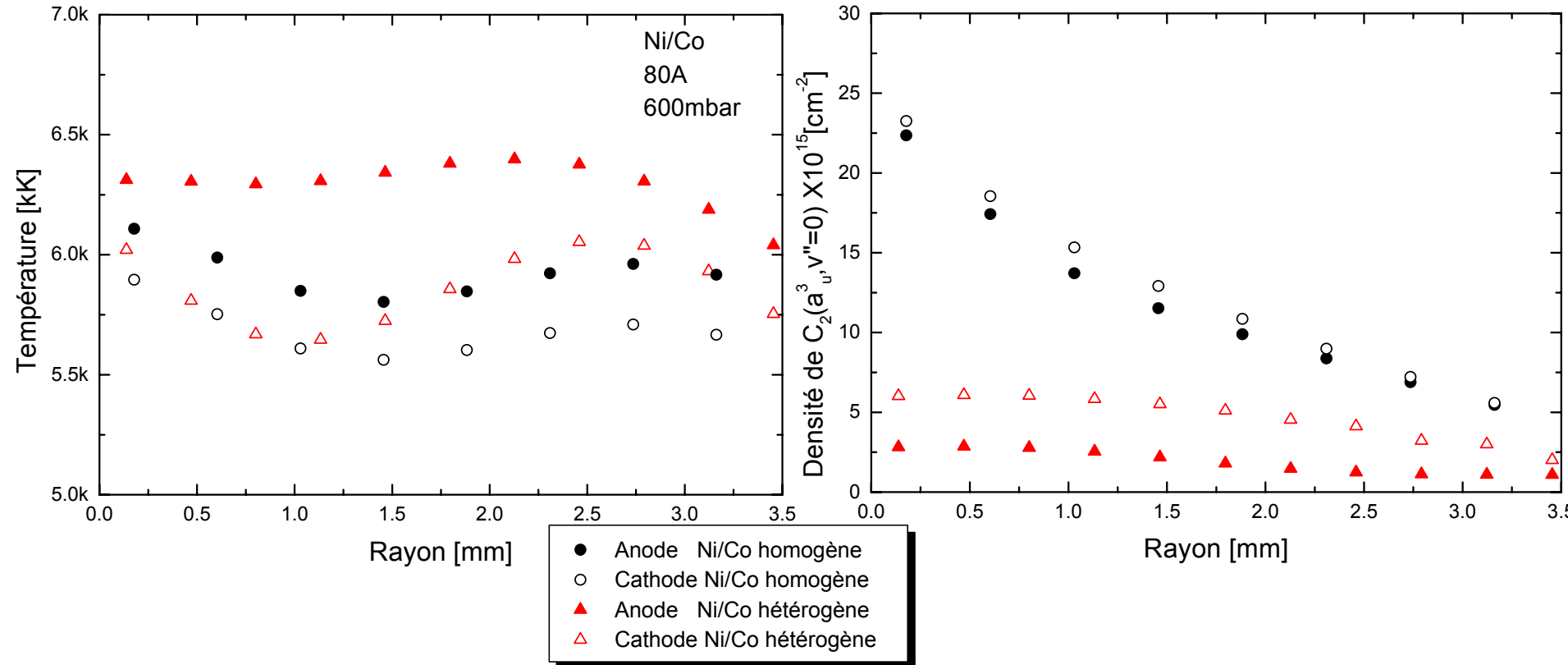
$$\tau(1\text{mm})=20.8\text{mg/s}$$

$$\tau(2\text{mm})=18.4\text{mg/s}$$

$$\tau(10\text{mm})=14.9\text{mg/s}$$



Influence of anode type



$$T_{\text{homo}} < T_{\text{hete}}$$

$$\tau_{\text{homo}} > \tau_{\text{hete}}$$

$$C_2 \text{ homo} > C_2 \text{ hete}$$

Synthèse de nanotubes : résultats principaux

Nombreuses mesures de T et de concentration de C_2 en fonction de nombreux paramètres. En présence de Ni, Co ou Fe, le diagramme de Boltzmann a été utilisé pour déterminer la température d'excitation. Les principaux résultats sont :

- La nature du catalyseur a une forte influence sur la morphologie
- Hautes températures associées avec un plasma non uniforme

(profils radiaux de T et C_2 différents près de la cathode et de l'anode) sont des conditions favorables pour la formation des MWNT mais avec des rendements assez faibles.

- Températures plus faibles et concentration de C_2 , associées avec un plasma homogène, tendent à favoriser la synthèse de SWNT avec des forts rendements.

- La production des nanotubes double-paroi (DWNT) semble correspondre à des conditions de plasma intermédiaires entre les deux cas extrêmes précédents.

Synthèse de nanotubes : optimisation

1) Homogénéisation du plasma

Introduction d'une plaque métallique dans la partie supérieure pour atténuer les gradients de température et de concentration de C_2

 accroissement d'un facteur 2 de la production de SWNT dans le web

2) Autre structure de carbone dans l'anode :

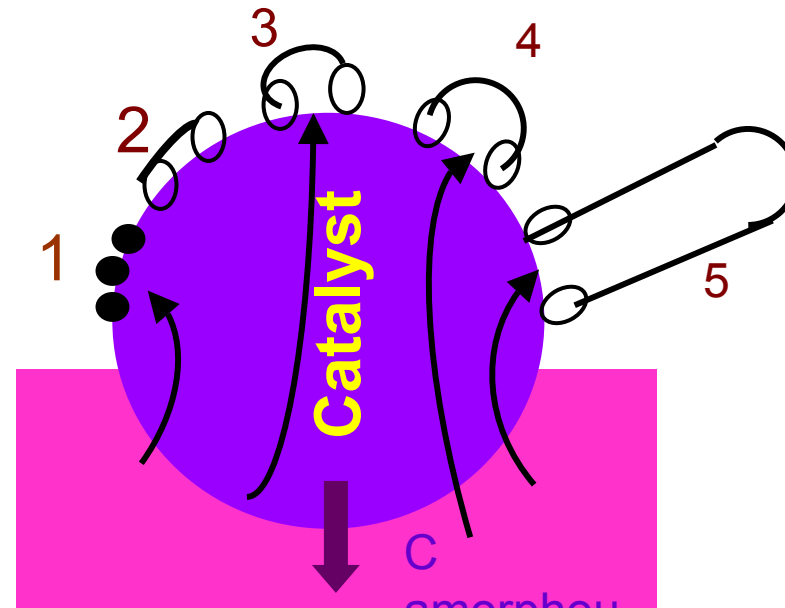
utilisation de diamant avec Ni/Y (meilleure conduction thermique)

- décroissance de l'érosion de l'anode (d'un facteur 2)
- augmentation nette de la production de SWNT dans le web (facteur 3 à 4) et dans la collerette (27%). De plus, taux assez élevé de production de SWNTs dans les suies

3) Optimisation du rapport de concentration entre carbone et métal

Les meilleurs rendements ont été obtenus avec les rapports $[C]/[M]$ les plus faibles (20 dans nos conditions)

Mecanism of NTs formation



3. Graphene orientation is not
1. Liquid catalyst dissolves
5. Ejection of catalyst from the tube
4. Ejection of catalyst from the tube
replaces metal orbitals by the
atoms
non-saturated sp^2 orbitals

Synthèse de nanotubes : optimisation

1) Homogénéisation du plasma

Introduction d'une plaque métallique dans la partie supérieure pour atténuer les gradients de température et de concentration de C_2

 accroissement d'un facteur 2 de la production de SWNT dans le web

2) Autre structure de carbone dans l'anode :

utilisation de diamant avec Ni/Y (meilleure conduction thermique)

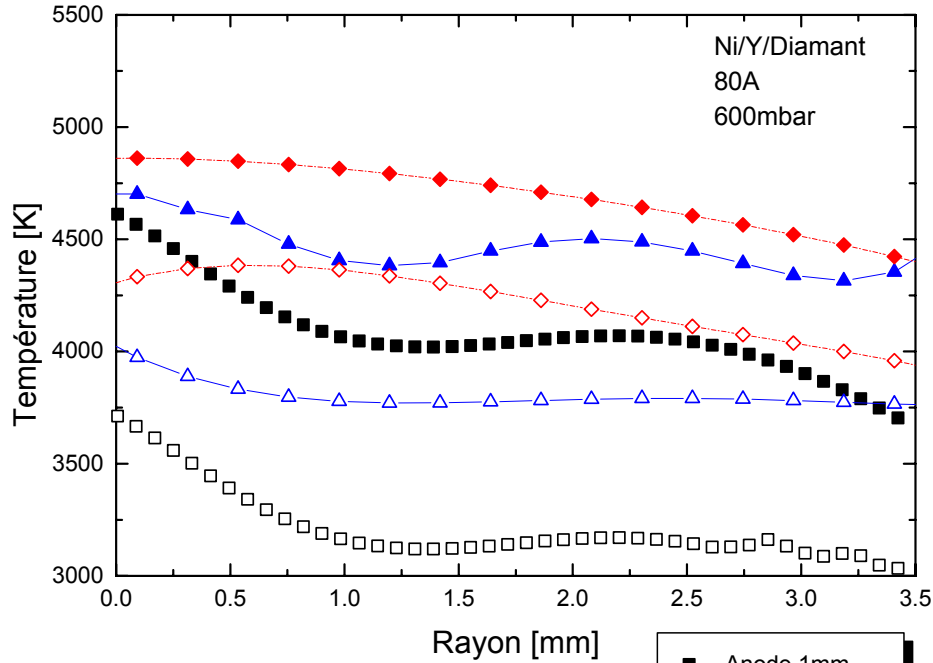
- décroissance de l'érosion de l'anode (d'un facteur 2)
- augmentation nette de la production de SWNT dans le web (facteur 3 à 4) et dans la collerette (27%). De plus, taux assez élevé de production de SWNTs dans les suies

3) Optimisation du rapport de concentration entre carbone et métal

Les meilleurs rendements ont été obtenus avec les rapports $[C]/[M]$ les plus faibles (20 dans nos conditions)

Ni/Y/Diamant

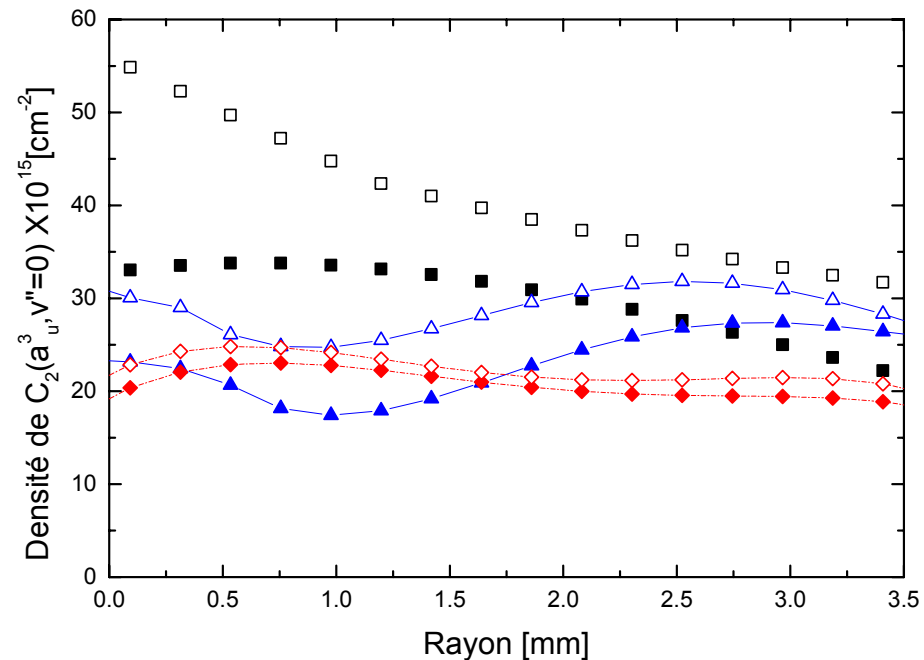
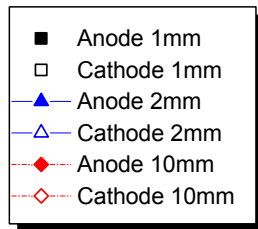
(change on hybridisation $sp^2 \rightarrow sp^3$)



$$\tau(1\text{mm})=10.1\text{mg/s}$$

$$\tau(2\text{mm})=9.69\text{mg/s}$$

$$\tau(10\text{mm})=7.0\text{mg/s}$$



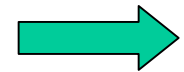
Synthèse de nanotubes : optimisation

1) Homogénéisation du plasma

Introduction d'une plaque métallique dans la partie supérieure pour atténuer les gradients de température et de concentration de C_2

 accroissement d'un facteur 2 de la production de SWNT dans le web

2) Autre structure de carbone dans l'anode :



utilisation de diamant avec Ni/Y (meilleure conduction thermique)

- décroissance de l'érosion de l'anode (d'un facteur 2)

- augmentation nette de la production de SWNT dans le web (facteur 3 à 4) et dans la collerette (27%). De plus, taux assez élevé de production de SWNTs dans les suies

3) Optimisation du rapport de concentration entre carbone et métal

Les meilleurs rendements ont été obtenus avec les rapports $[C]/[M]$ les plus faibles (20 dans nos conditions)

Conclusions et perspectives

- . Pour les fullerènes : applications spécifiques pour stimuler les recherches**
- . Pour les NTC : (procédés en plasmas thermiques)**
 - procédé continu (torche à plasma par exemple) et contrôle de l'injection de catalyseur**
 - génie des procédés (comparaison avec d'autres techniques de synthèse)**
 - contrôle de la production et de la morphologie**
 - optimisation avec d'autres matériaux (C et métaux)**
 - Modélisation hydrodynamique**
 - Validation des théories de synthèse à haute température**