

# Synthèse de nanostructures de carbone par voie plasma

**J. Gonzalez-Aguilar**

Centre d'Energetique  
Ecole des Mines de Paris, Sophia-Antipolis, France

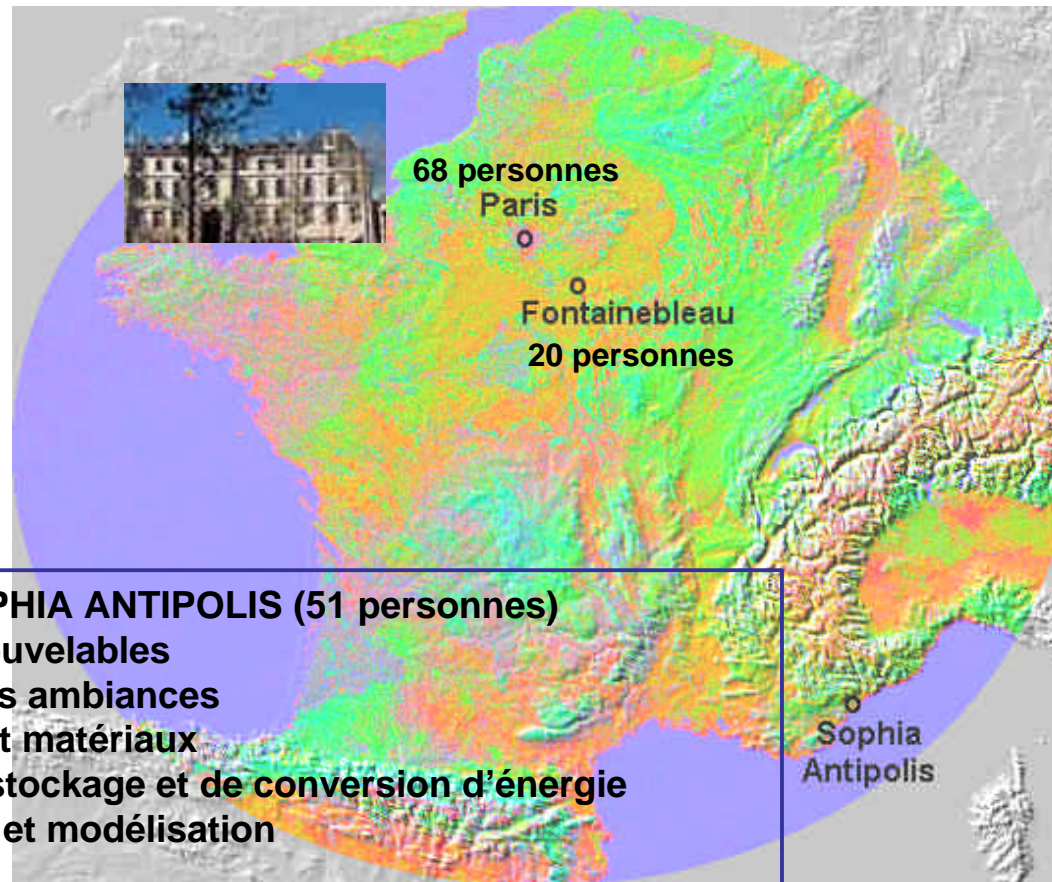
[www-cenerg.cma.fr](http://www-cenerg.cma.fr)

# PLAN

- EMP – CENERG – Groupe plasma
- Historique
- Technologie
- Expérimentations et outils de caractérisation
- Résultats
- Conclusions

# CENTRE D'ÉNERGETIQUE

(Effectifs au 31/12/02 : 139 personnes,  
dont 47 scientifiques et 64 doctorants)



## SOPHIA ANTIPOLIS (51 personnes)

- Energies renouvelables
- Thermique des ambiances
- Energétique et matériaux
- Procédés de stockage et de conversion d'énergie
- Télédétection et modélisation

- Procédés de conversion par voie plasma (6 personnes)

# LE GROUPE PLASMA



**Laurent Fulcheri**  
Responsable scientifique

**Maryline Moreno**  
Doctorante

**Thomas Gruenberger**  
Ingénieur de Recherche

**Jean-Damien Rollier**  
Doctorant

**Frédéric Fabry**  
Ingénieur de Recherche  
(TIMCAL-Belgique)

**José Gonzalez-Aguilar**  
Ingénieur de Recherche

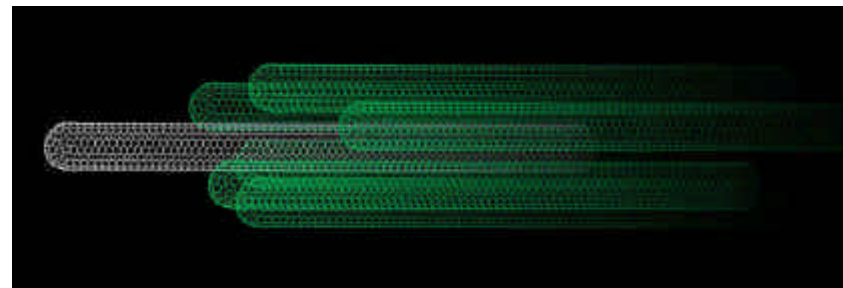
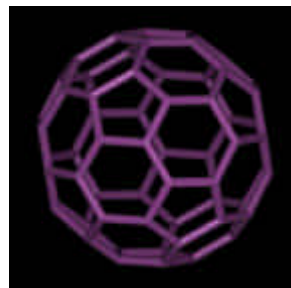
# HISTORIQUE

- 1993-2000. Production par plasma des noirs de carbones.
- 1996-1997. Faisabilité de production de fullerenes par plasma

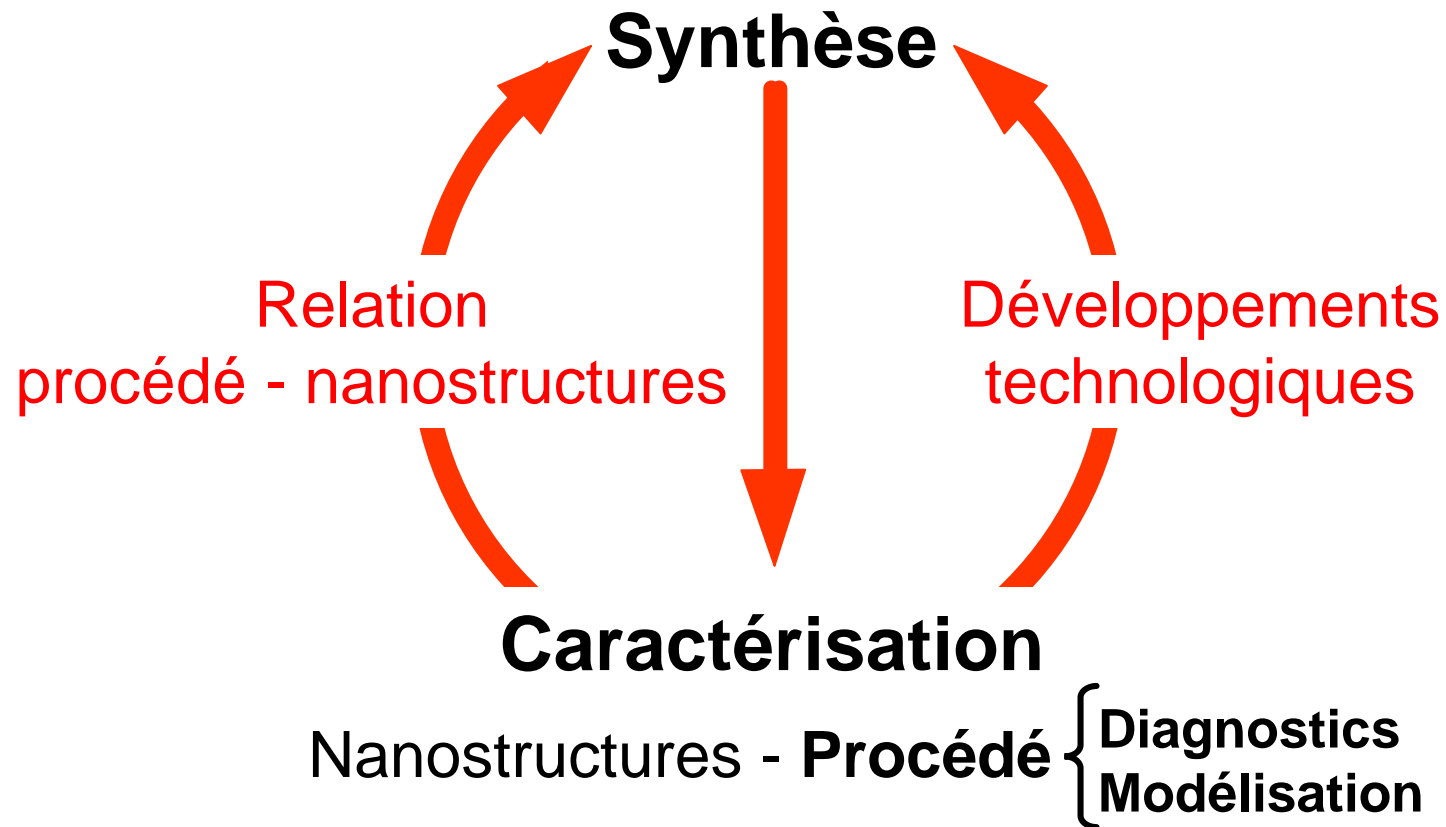
L. FULCHERI , Y. SCHWOB, F. FABRY, G. FLAMANT, L.F.P. CHIBANTE,  
D. LAPLAZE, Fullerene Production in a 3 - Phase AC Plasma Process, *Carbon*,  
38, 5, pp. 797-803 (2000).

- 2000-2003. Projets Européens  
*PlasmaCarb* (**ARMINES** – ERACHEM – **CNRS** – SINTEF – IECB  
– UCL - DIK - PREMIX)  
*NanoComp* (**ARMINES** – FUNDP - U:Lg - MTA:MFA – CRMD –  
**ICB** – **SFIT** – **TCD** – MPI - JATE)
- **Collaboration continue avec l'IMP-CNRS et l'industrie du graphite et du noir de carbone (TIMCAL, ERACHEM) depuis 1993**

- **Synthèse en phase gazeuse**
  - Décomposition d'un hydrocarbure
  - Sublimation-condensation d'un précurseur carboné
- **3 familles de matériaux**
  - Noirs de carbone
  - Fullerènes (& nanostructures "fulleréniques")
  - Nanotubes de carbone (SWNT, MWNT,...)



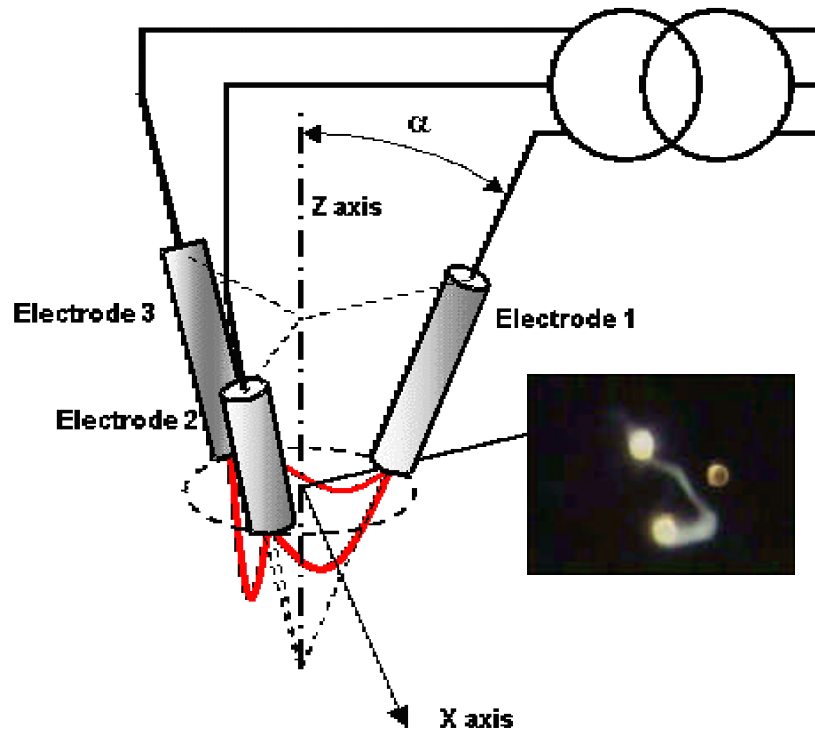
# DEMARCHE



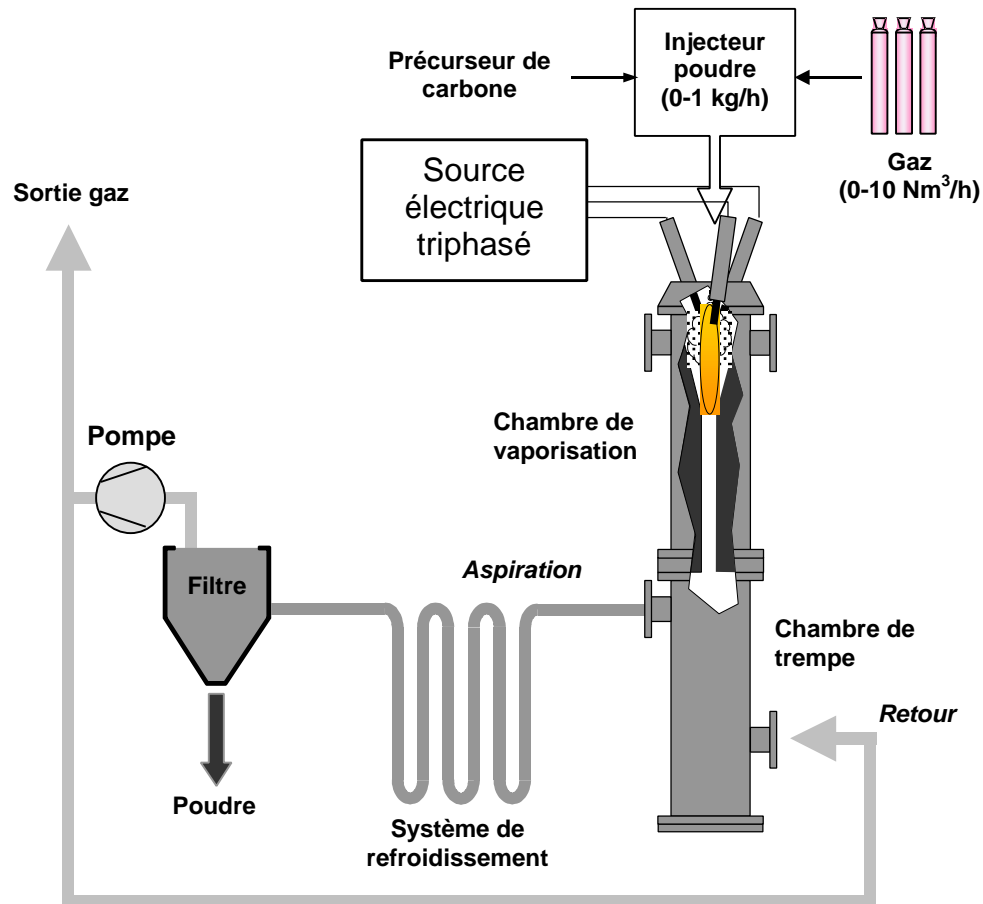
## «Three-Phase AC Arc PLASMA» Synthesis

Source électrique:

- Courant d'arc : 100-400 A
- Puissance : 20 – 260 kW
- Fréquence d'arc : 50 – 660 Hz



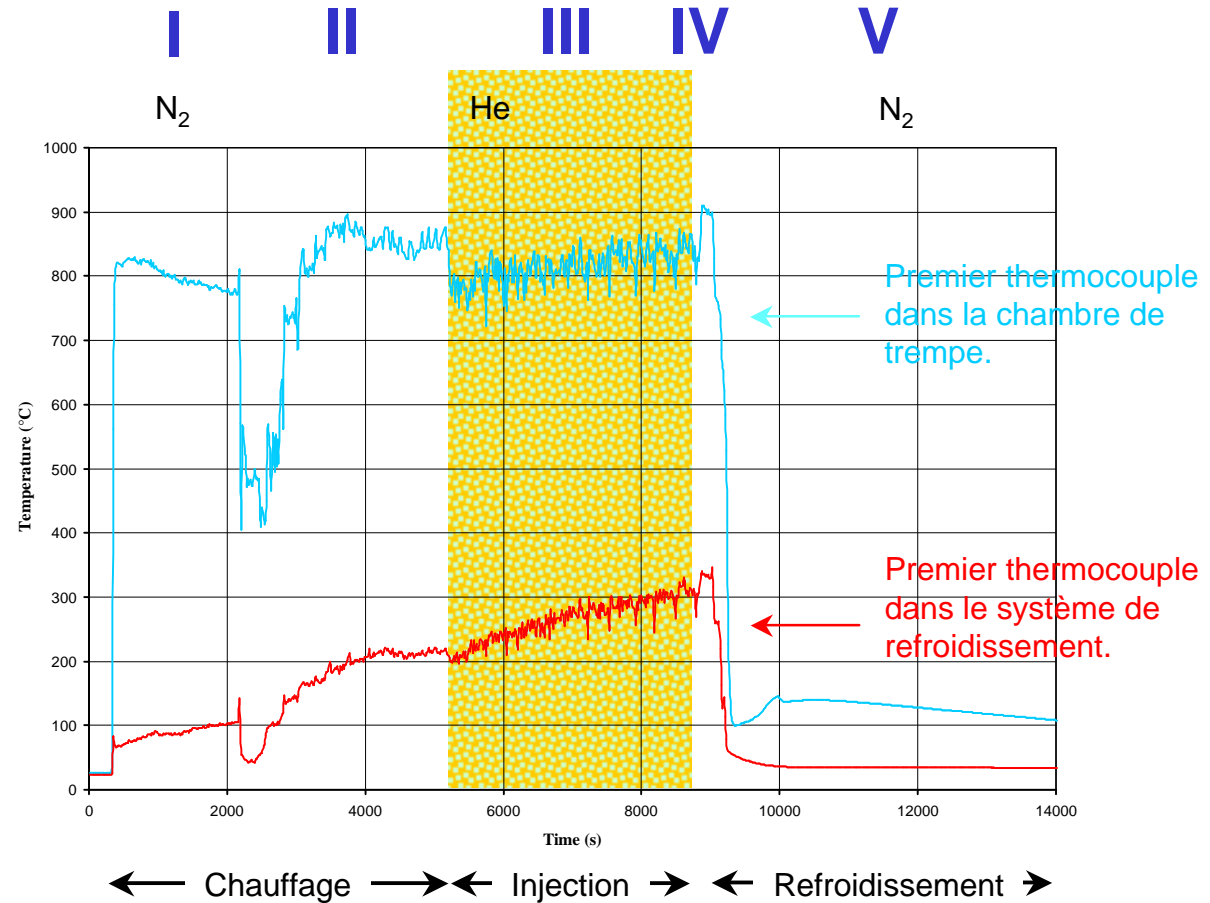
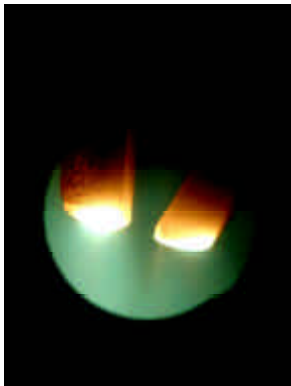
# «Three-Phase AC Arc PLASMA» Synthesis



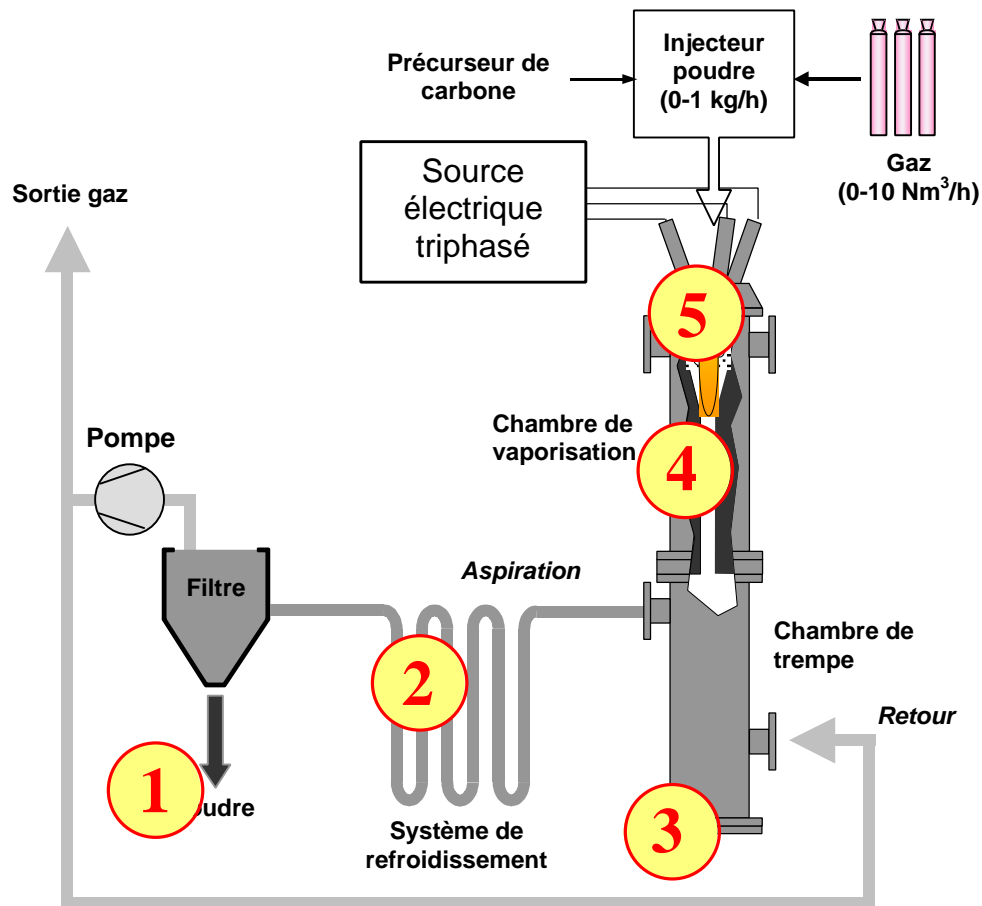
# EXPERIENCES

	PARAMETRES		CONDITIONS OPERATOIRES	
<b>NOIRS DE CARBONE</b>	Précurseur	Débit	PFO, Huiles végétales, CH <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , C <sub>8</sub> H <sub>8</sub>	0.5 – 3 kg/h
	Gaz plasma	Débit	N <sub>2</sub> , Ar, He, Ar/H <sub>2</sub> , CO	50-220 NI/min
	Puissance électrique		25-200 kW	
<b>FULLERENES</b>	Précurseur	Débit	Noir d'acétylène, Noir de carbone, Graphite	0.1-1 kg/h
	Zone d'aspiration		En haut/ En Bas	
	Gaz plasma	Débit	Ar, He	50-150 NI/min
	Puissance électrique		40-60 kW	
<b>NANOTUBES</b>	Précurseur	Débit	Noir d'acétylène, Noir de carbone, Graphite, C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0.1-0.3 kg/h
	Zone d'aspiration		En haut/ En Bas	
	Catalyseur	% Masse	Ni, Co, Y, Ni/Y, Co/Ni	1-15%
	Gaz plasma	Débit	N <sub>2</sub> , Ar, He	50-150 NI/min
	Puissance électrique		50-100 kW	

# EXPERIENCE TYPE



# ECHANTIonnAGE

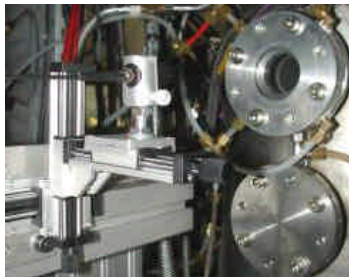


- (1) Filtre
- (2) Système de refroidissement
- (3) Chambre de trempe
- (4) Chambre de vaporisation
- (5) Electrodes

# CARACTERISATION NANOSTRUCTURES

- **Analyses techniques:** MEB, MET, METHR, BET, TGA, UV/Vis spectroscopie, SAXS, XRF, ICP.
- **Test applicatifs (procédure standard)**
  - Polymères et composites.
  - Piles primaires et secondaires.
- Base de données (environ 1500 images MEB, MET, METHR,...)

# DIAGNOSTICS IN SITU



- ▶ Analyse de la puissance 3-phasé
- ▶ Analyse numérique du courant et tension
- ▶ Thermocouples à haute température
- ▶ Pyrométrie optique
- ▶ Unité d'acquisition de données (60 voies)
  
- ▶ Photographie haute vitesse
- ▶ Composition de gaz par FT-IR
- ▶ Spectroscopie optique d'émission
  
- ▶ *Technique de diagnostic par laser (Odeillo):*
  - Fraction volumique
  - Taille moyenne de particule / Distribution en taille des particules

S. ABANADES, J. M. BADIE, G. FLAMANT, L. FULCHERI, J. GONZALEZ-AGUILAR, T. M. GRUENBERGER, F. FABRY, On-line temperature measurement in a plasma reactor for fullerene synthesis, *High Temp. Material Processes*, 7, 1, 43-49 (2003)

J. M. BADIE, F. FABRY, L. FULCHERI, T. M. GRUENBERGER, J. GONZALEZ-AGUILAR, G. FLAMANT, OES characterisation of a particulate plasma flow for nanotubes synthesis from powders, *ISPC 16*, June 22-27, 2003, Taormina (ITALY).

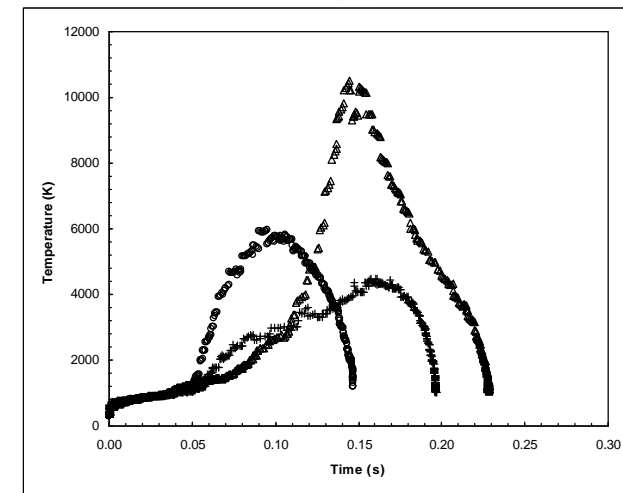
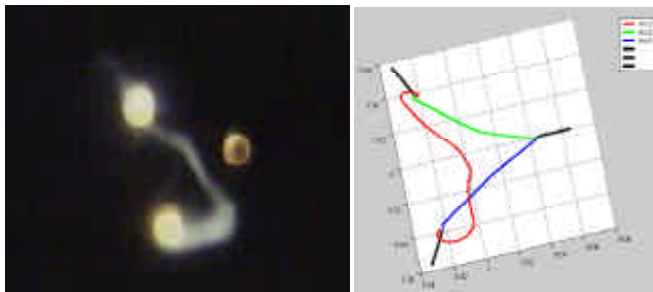
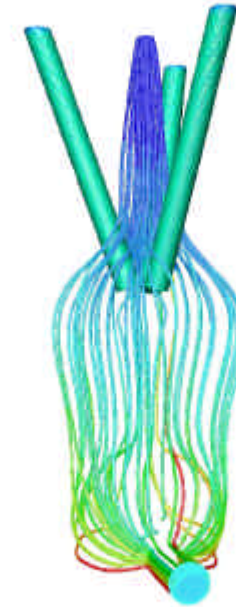
# MODELISATION

Aujourd'hui:

- ▶ Géométries 2D et 3D
- ▶ Turbulence (RNG k-e) et rayonnement (DOM)
- ▶ Chimie « élémentaire » (4 espèces chimiques)
- ▶ Effets de la suie sur le rayonnement
- ▶ Sub-model de la région d'arc

Future:

- ▶ Évaporation des particules.
- ▶ Chimie « sophistiqué » (fullerene)
- ▶ Formation de suie
- ▶ Sub-model de la région d'arc



# NANOSTRUCTURES

- ▶ **Noirs de carbone**
- ▶ **Fullerenes**
- ▶ **Fibres et nanotubes**

# NOIRS DE CARBONE

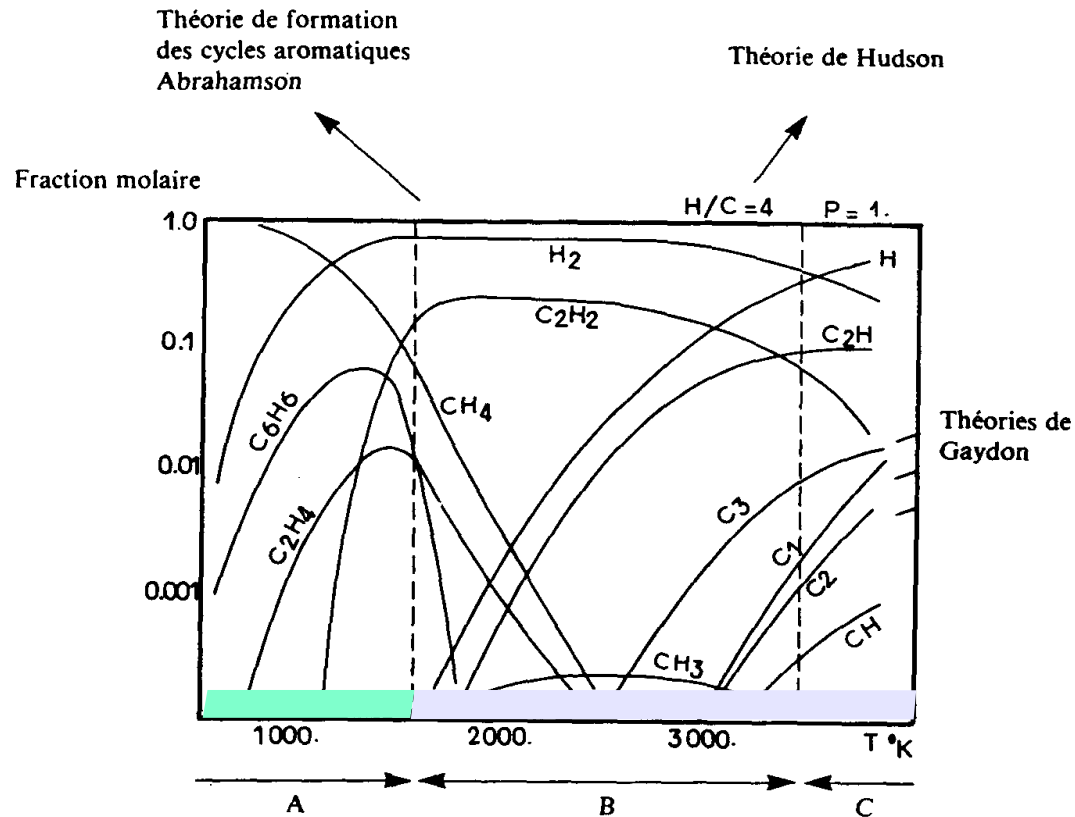
- ▶ Capacité de production : 6 kg /heure
- ▶ Taux de conversion ~ 100 %
- ▶ Noir de carbone de type “Furnace” (T < 1600 ° C )

Précurseur	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub>	PFO	Colza Oil
BET (m <sup>2</sup> /g)	50-90	30-80	50-90	70-90	50-80
DBP Absorption (ml/100 g)	90-210	100-250	150-190	150-220	100-250

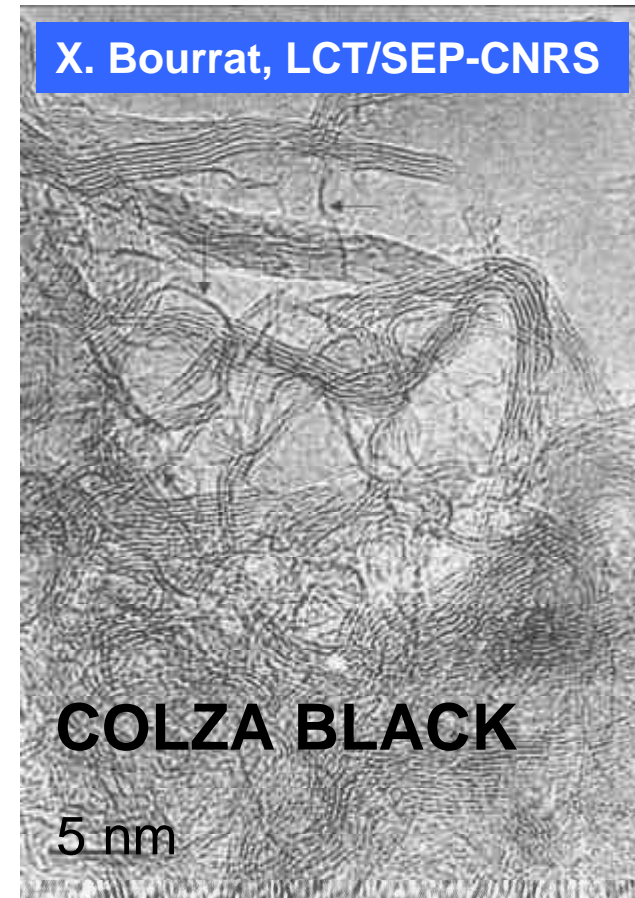
- ▶ NC Conducteur (T > 1600 °C )
- ▶ Sans porosité

L. FULCHERI, Y. SCHWOB, G. FLAMANT, Comparison between New Carbon Nanostructures Produced by Plasma with Industrial Carbon Black Grades, J. Phys. III, France 7 (1997), 491-503.  
 L. FULCHERI, Y. SCHWOB, Comparison between two Carbon Nanostructures Furnace and Acetylene Blacks, High Temp. Chem. Processes 3, 1994, 575-583.

# NOIRS DE CARBONE



**K. SHAKOURZADEH BOLOURI** ; Conception d'un procédé de fabrication du noir d'acétylène dans un réacteur à plasma ; Thèse Sciences Physiques, U. Pierre et Marie Curie Paris VI, 1984



**L. FULCHERI, N. PROBST, G. FLAMANT, F. FABRY, E. GRIVEI, X. BOURRAT**, Plasma processing: a step towards the production of new grades of carbon black, Carbon 40 (2002) 169-176.

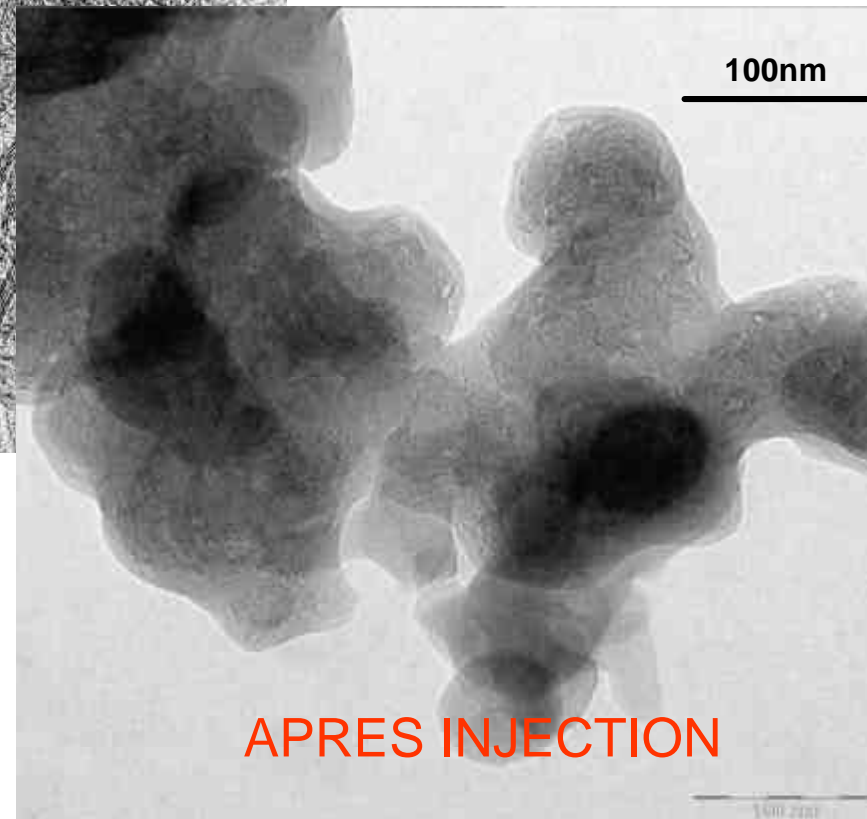
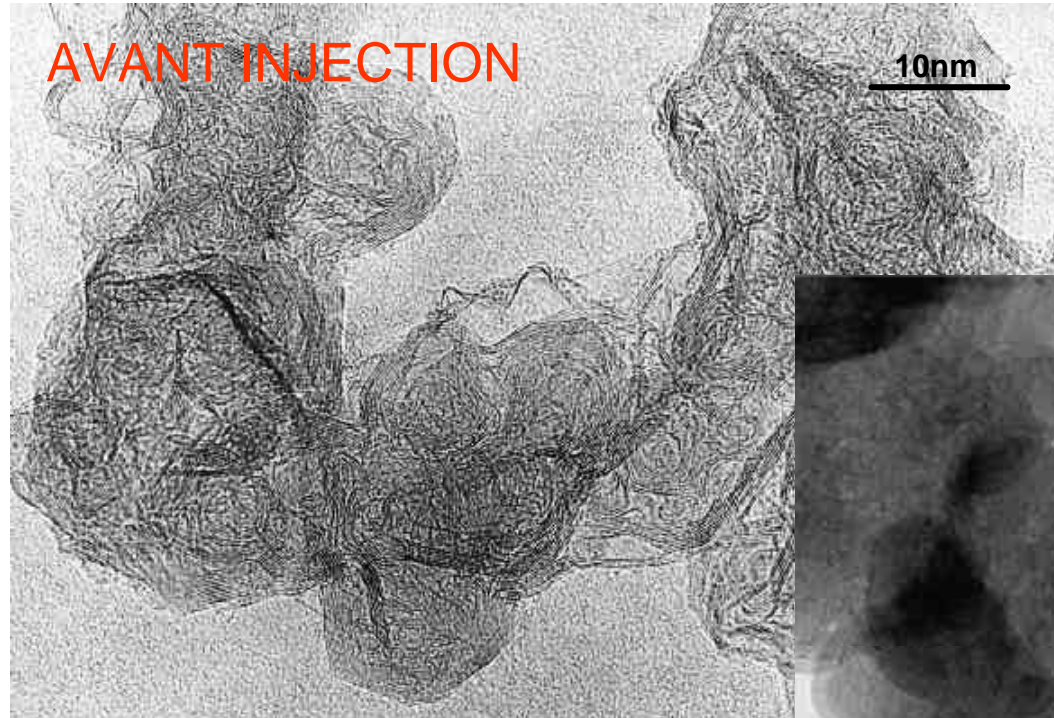
# FULLERENES

- ▶ Taux de fullerène : He >> Ar > N<sub>2</sub>
- ▶ Meilleurs précurseurs : Noir d'acétylène et graphite
- ▶ Bas débit de gaz

✓ Débit de carbone optimal :	150 g/h
✓ Production :	"continue"
✓ Pression :	atmosphérique
✓ Taux (C <sub>60</sub> + C <sub>70</sub> ) :	~5 %
✓ Capacité de production :	7.5 g/h
✓ Composition :	75 % < C <sub>60</sub> / (C <sub>60</sub> + C <sub>70</sub> ) < 85 %

T. M. GRUENBERGER, J. GONZALEZ-AGUILAR, L. FULCHERI, F. FABRY, E. GRIVEI, N. PROBST, G. FLAMANT, J.-C. CHARLIER, Continuous Production of Fullerenes and Other Carbon Nanomaterials on a Semi-Industrial Scale using Plasma Technology, *Structural and Electronic Properties of Molecular Nanostructures*, Kuzmany et al. (eds.), AIP Conference Proceedings (2002).

# NANOSTRUCTURES FULLENERIQUES





# NANOFIBRE ET NANOTUBES

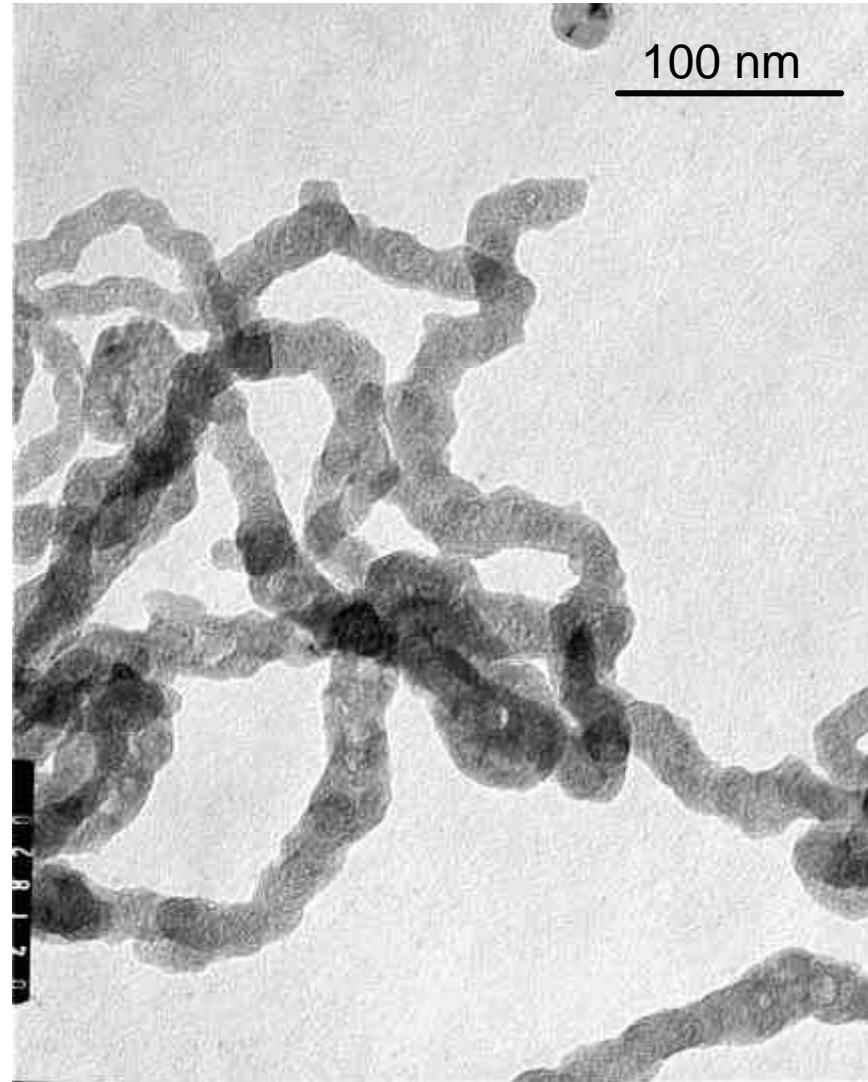
# NANOFIBRES

*Ethylene*

Nitrogen

Co/Ni

Paroi



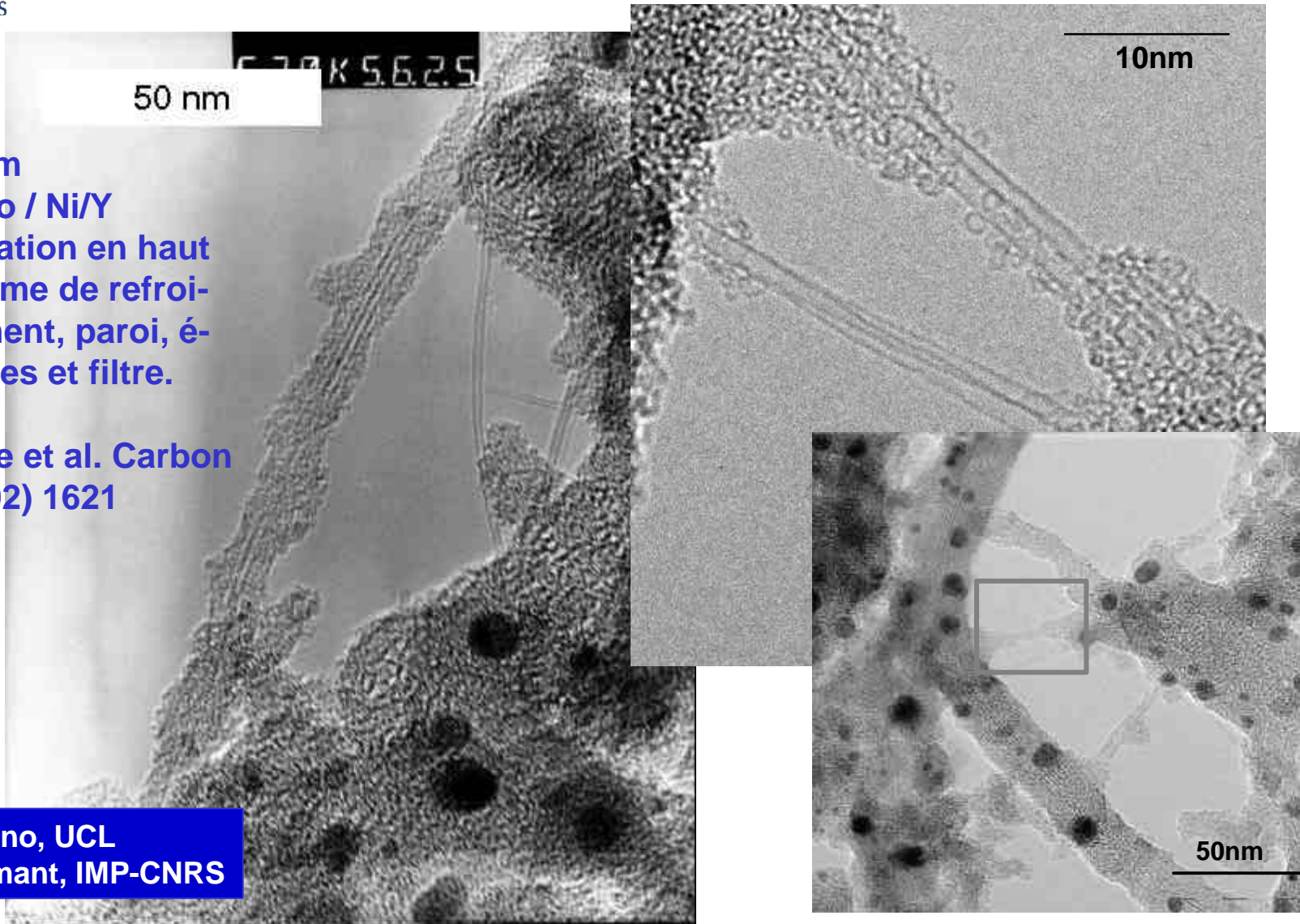
Hanako Okuno, UCL

# NANOTUBES MONOPAROI

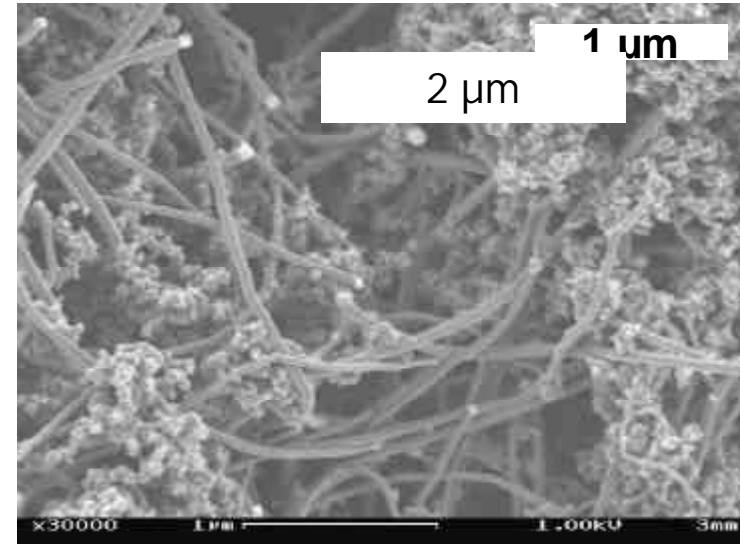
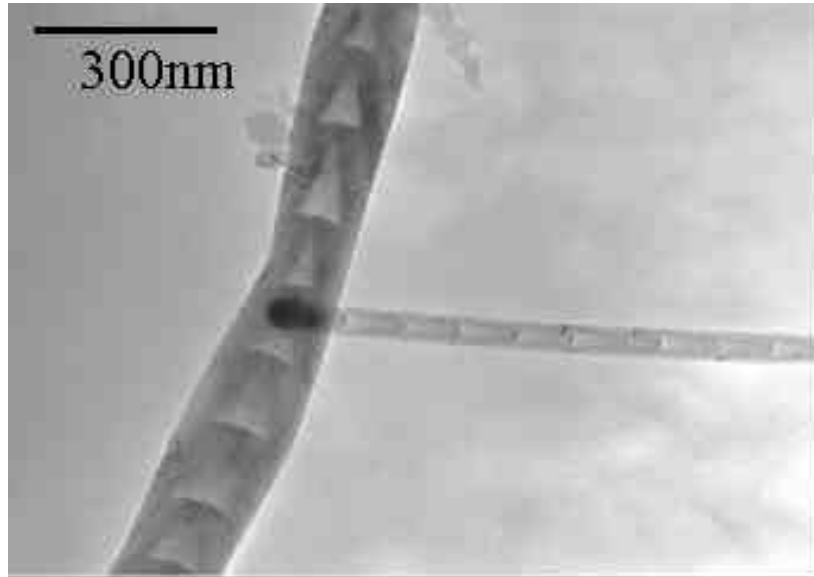
- Helium
- Ni / Co / Ni/Y
- Aspiration en haut
- Système de refroidissement, paroi, électrodes et filtre.

Laplace et al. Carbon  
40 (2002) 1621

H. Okuno, UCL  
G. Flamant, IMP-CNRS

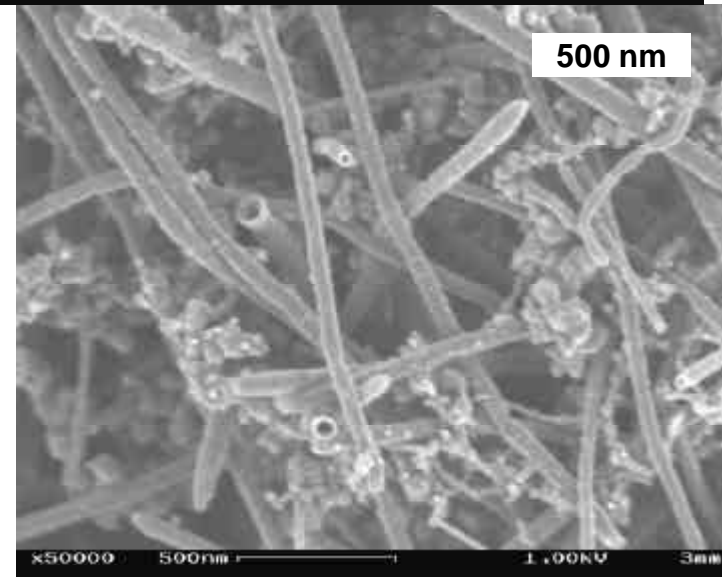


# NANOTUBES «bamboo»

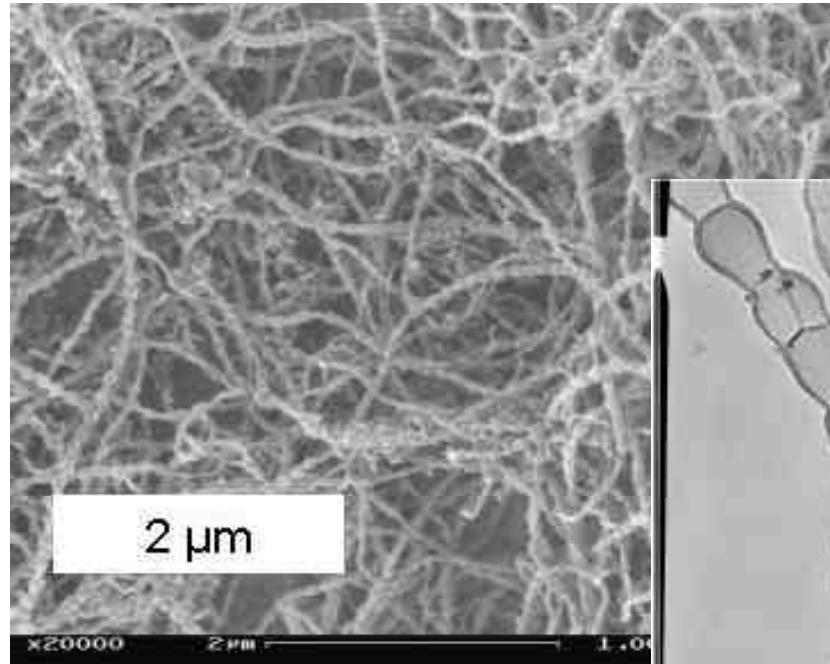


- Helium
- Ni
- Reactor Walls

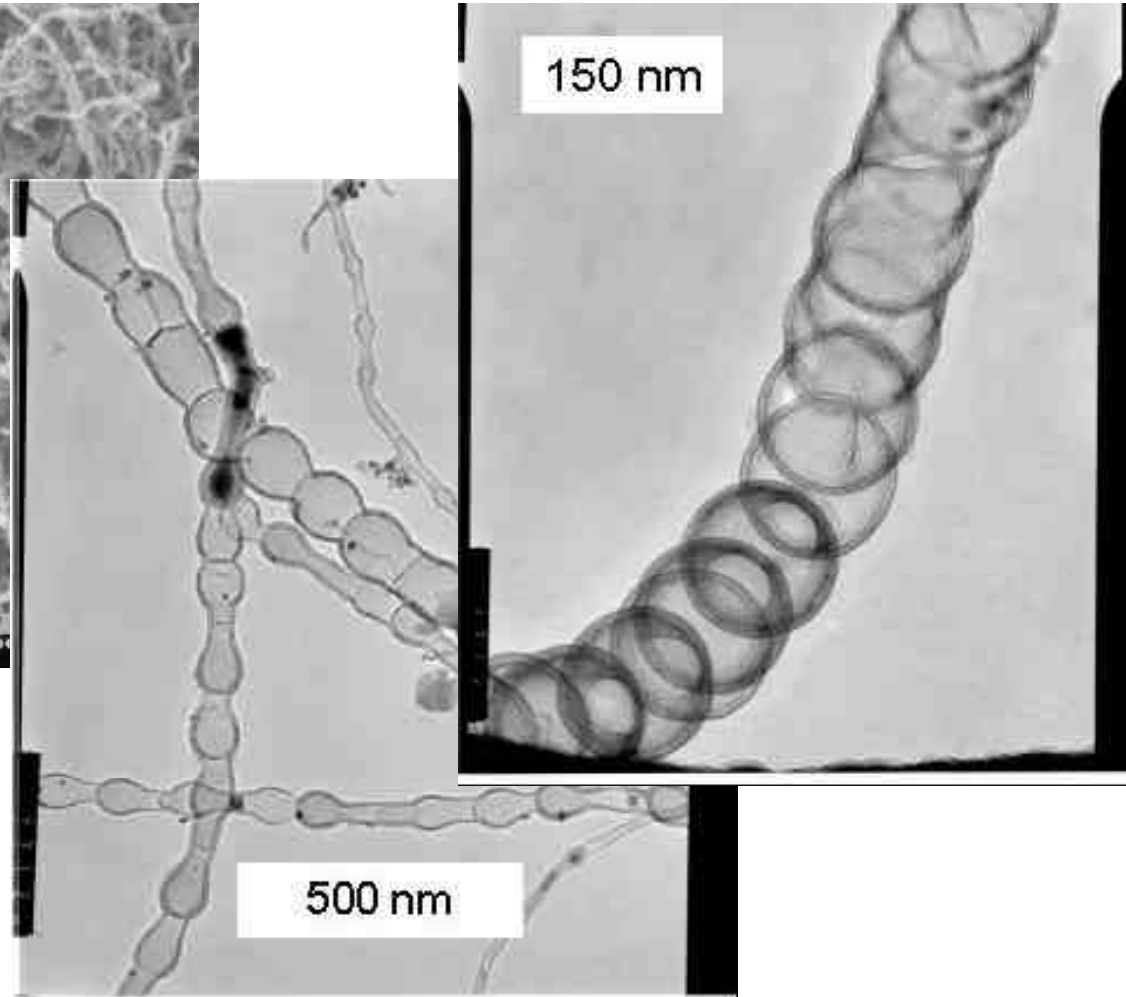
Hanako Okuno, UCL



# «COLLIER DE PERLES»

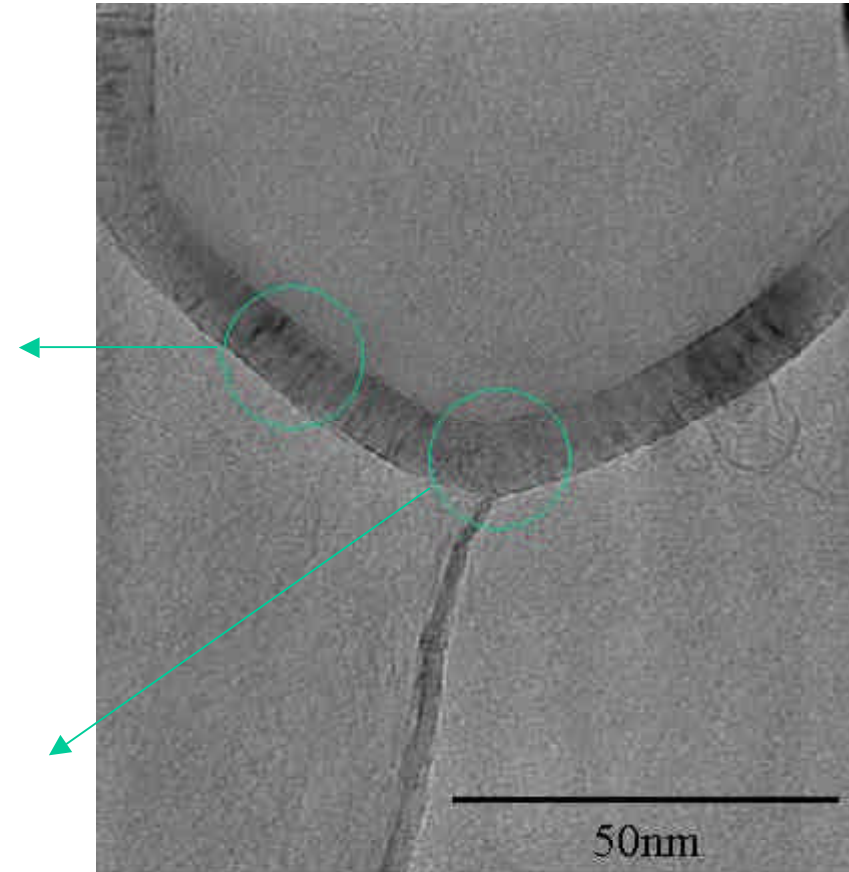
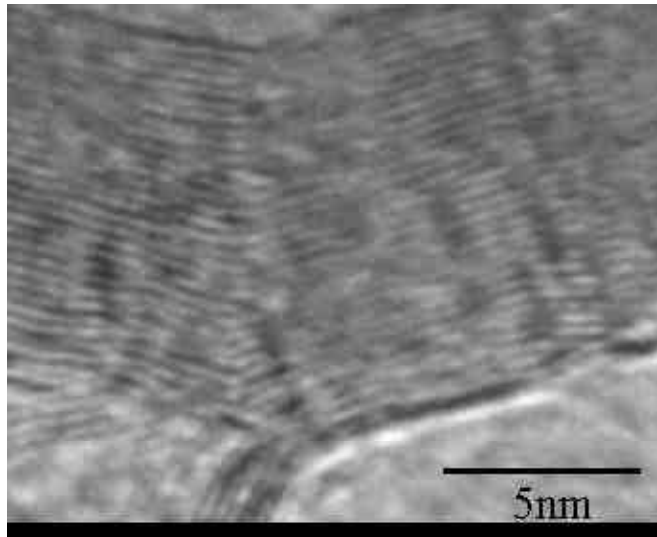
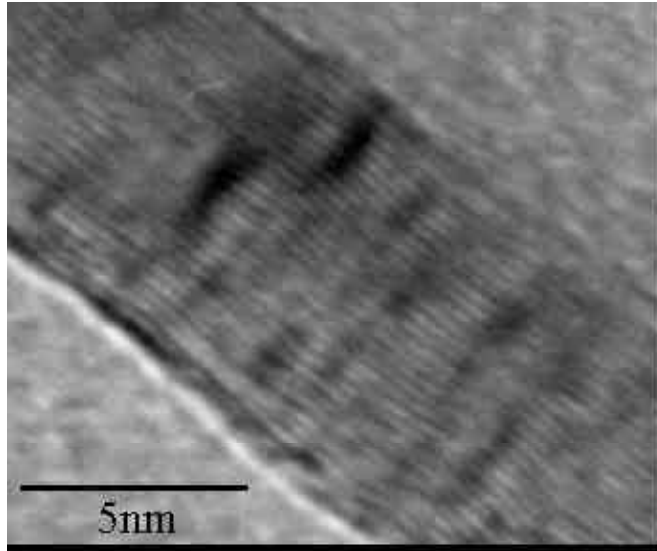


Hanako Okuno, UCL



H. Okuno, E. Grivei, F. Fabry, T. M. Gruenberger, J. Gonzalez-Aguilar, A. Palnichenko, L. Fulcheri, N. Probst, J.-C. Charlier, Synthesis of carbon nanotubes and nano-necklaces by thermal plasma process, *Carbon*, à paraître.

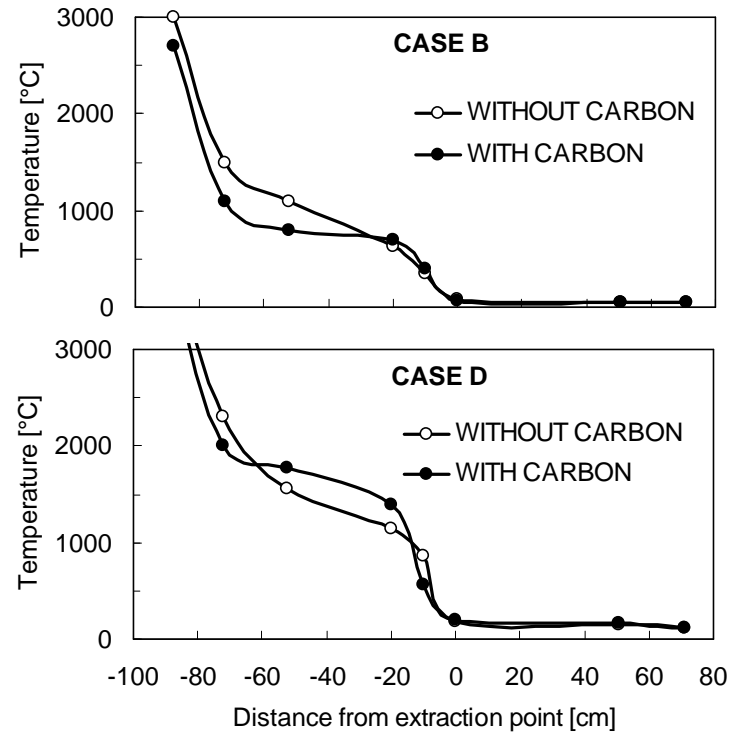
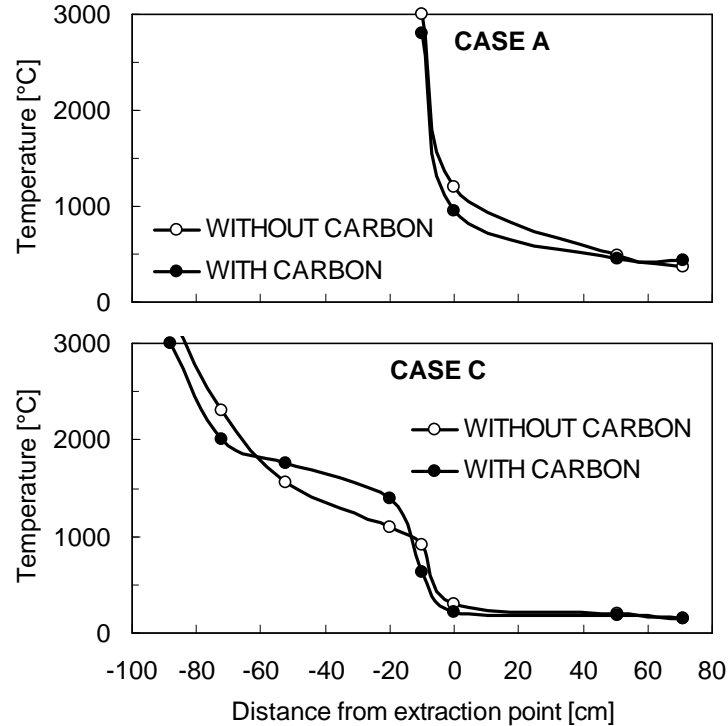
# «COLLIER DE PERLES»



Observations METHR

Hanako Okuno, UCL

# CARACTERISATION PROCEDE (NTs)



	Nature of plasma gas	Gas flow rate [kg/s]	Pos. Y [cm]	Mean temp. at extraction point [°C]	Residence time $t_R$ in arc zone [s]	Residence time $t_R$ in nozzle [s]	Quenching rate $v_q$ [K/s]
CASE A	He	$2.76 \cdot 10^{-4}$	20	950 (extrapol.)	$3.5 \cdot 10^{-3}$	0	$10^5 - 10^6$
CASE B	He	$2.76 \cdot 10^{-4}$	88	68	$3.5 \cdot 10^{-3}$	$385 \cdot 10^{-3}$	$\sim 1 \cdot 10^4$
CASE C	He	$6.20 \cdot 10^{-4}$	88	218	$1.5 \cdot 10^{-3}$	$135 \cdot 10^{-3}$	$\sim 3 \cdot 10^4$
CASE D	N <sub>2</sub>	$13.94 \cdot 10^{-4}$	88	177	$4.8 \cdot 10^{-3}$	$445 \cdot 10^{-3}$	$\sim 5 \cdot 10^4$

**T. M. GRUENBERGER, J. GONZALEZ-AGUILAR, F. FABRY, L. FULCHERI, E. GRIVEI, N. PROBST, G. FLAMANT, L. P. BIRO, J.-C. CHARLIER**, Production of carbon nanotubes and other nanostructures via continuous 3-phase AC plasma processing, *Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures* (à paraître)

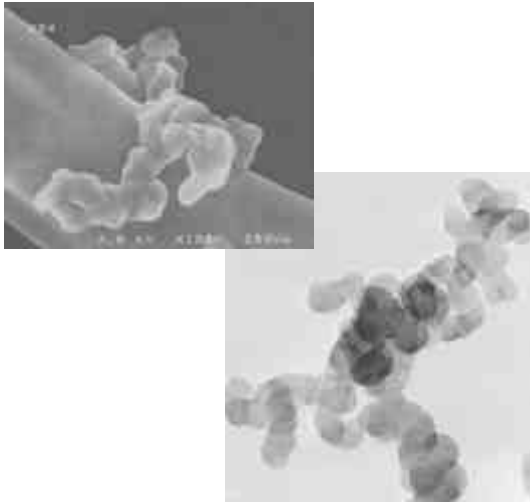
# CONCLUSIONS

1. Large gamme de nanostructures : noirs de carbone, fullerenes, nanotubes
2. Diagnostics et modélisation numérique
  - Optimisation du procédé
  - Contrôle des caractéristiques des nanostructures (relations procédé / produit)
  - Extrapolation

# PERSPECTIVES

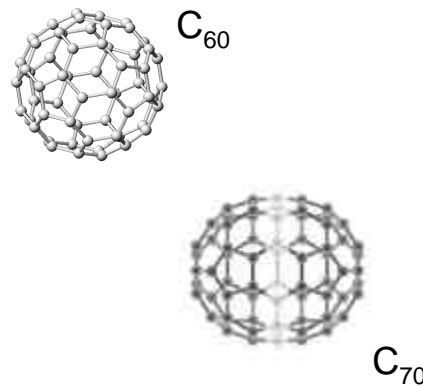
## Noirs de carbone

- ▶ Technologie → Limites
- ▶ Prochain étape: unité de démonstration 1 - 2 MW



## Fullerenes

- ▶ Court terme (3 ans) : 250 kg / an (pure C<sub>60</sub>)
- ▶ Moyen terme (unité industrielle) : 10 tonnes / an @ 1 000 €/ kg (aujourd'hui : 7 000 €/ kg)



## Nanotubes

- ▶ Faisabilité.
- ▶ R&D
  - Connaissance génériques
  - Sélectivité
  - Control des paramètres morphologiques
  - Nouveaux matériaux

