

Une nouvelle génération de noirs de carbone

Nicolas Probst, Frédéric Fabry, Eusebiu Grivei et Thomas M. Gruenberger

Résumé

L'industrie du nouveau siècle exige de nouveaux matériaux produits par des procédés flexibles et écologiques. De nouveaux matériaux peuvent être produits par l'addition de nouvelles propriétés et dimensionnalités. Des procédés de production écologiques performants peuvent être également créés par une nouvelle approche industrielle des techniques existantes. L'utilisation du plasma pour la production des nanoparticules de carbone est un exemple d'une nouvelle technologie innovatrice ayant la flexibilité de la matière première (tout type d'hydrocarbure, comme les huiles végétales), et permettant une production sans émission de CO₂. D'autre part, dans le domaine des nouveaux matériaux, le noir de carbone décoré avec des métaux ferromagnétiques ouvre de nouvelles perspectives : le contrôle du module d'élasticité par l'intensité et la direction d'un champ magnétique. Les applications de ces matériaux peuvent être : des systèmes d'antivibration pour les voitures, les avions et les prothèses, des dispositifs médicaux et antisismiques.

Mots-clés

Noir de carbone, plasma, huile de colza, magnéto-rhéologie, matériaux intelligents.

Abstract

A new generation of carbon blacks

The industry of the new century requires new materials made by highly flexible production processes, using non-polluting technologies. New materials can be produced by creative addition of new physico-chemical properties and dimensionalities. High performance ecological production processes can be also created by a new industrial approach of existing scientific effects and engines. The use of plasma for the production of carbon nanoparticles is an example of an innovative new technology giving flexibility in feedstock (any type of hydrocarbon, as well as renewable vegetable oils), and allowing a production free from carbon dioxide emission. On the other hand, in the field of new materials, metal coated carbon blacks open new perspectives for smart materials: the control of the elasticity by the intensity and the direction of a magnetic field. The application of such materials could be: antivibration systems for cars, prosthesis and aircrafts, medical and antiseismic devices.

Keywords

Carbon black, plasma, rapeseed oil, magnetorheology, smart materials.

Le noir de carbone est un produit millénaire dont les premières traces de production sont apparues en Chine impériale et en Égypte. Ce pigment était surtout lié à l'écriture et s'est développé par la suite avec l'avènement de l'impression. Le procédé de production était alors basé sur la combustion incomplète d'huile et de résines [1].

En fait, on peut dire que le noir de carbone est l'un des premiers produits de la nanotechnologie. Les particules de noir de carbone ont des dimensions se situant entre 10 et 250 nm, avec une majorité entre 16 et 70 nm. Ces nanoparticules forment des agrégats d'environ 140 nm qui sont composés de quelques particules fusionnées ensemble. Sous l'influence de forces de type Van der Waals, ces agrégats forment des agglomérats plus importants. La *figure 1* montre une photo MEB (microscopie électronique par balayage) d'un noir de carbone.

Le noir de carbone se caractérise principalement par des propriétés morphologiques, de chimie de surface et de pureté. Les propriétés morphologiques sont la surface spécifique et le volume de vide généralement appelé structure. La surface spécifique est principalement dépendante de la taille de la particule primaire, ainsi que de la porosité, et est mesurée par adsorption d'azote ou d'un surfactant [1-2]. Le volume de vide représente le vide inter et intra-agrégat. Il est généralement mesuré par absorption

d'une huile paraffinique [3] (dans le passé, dibutyl-phtalate, DBP).

La chimie de surface se caractérise par la texture carbonée à la surface, principalement graphitique ou « amorphe », et par la présence d'éventuels groupes oxygène [4].

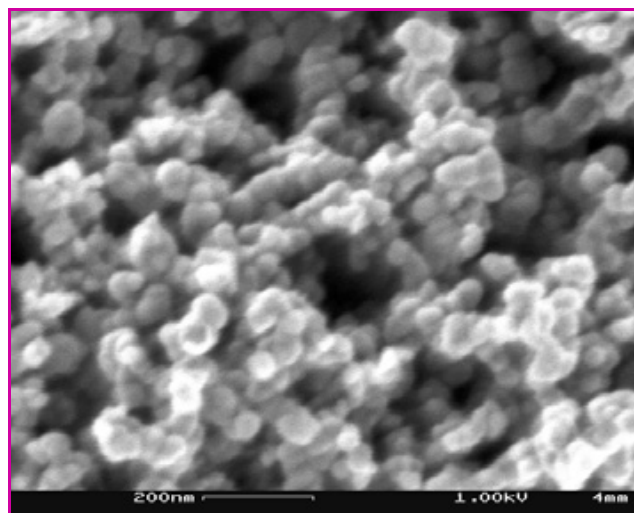


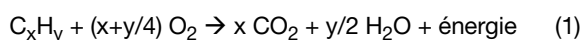
Figure 1 - Image MEB du noir de carbone ENSACO 250G.

La pureté du noir de carbone est affectée par différents facteurs. Le premier est indéniablement la matière première, le deuxième est la qualité de l'eau pour le coincement de la flamme et éventuellement pour la pelletisation, et le dernier est l'érosion des revêtements des réacteurs et des autres parties de l'équipement.

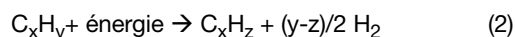
La majeure partie de la production se fait aujourd'hui par le procédé au four (furnace) ; une série d'autres procédés de fabrication est utilisée pour des produits spéciaux. Le marché du noir de carbone est estimé à plus de 8 millions de tonnes par an et se répartit comme suit : pneus (60-65 %), autres articles en caoutchouc (25-30 %) et applications diverses telles que les encres, plastiques et peintures (10 %).

Les procédés de production peuvent être répartis en deux grandes catégories : la combustion partielle, et la synthèse haute température.

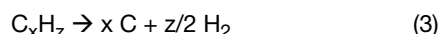
Les procédés par combustion partielle sont basés, comme leur nom l'indique, sur la combustion incomplète d'un hydrocarbure C_xH_y , générant l'énergie nécessaire au craquage de la partie restante :



Cette réaction est suivie du craquage de la partie non brûlée de l'hydrocarbure :

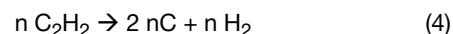


pour aboutir finalement à la synthèse du noir de carbone :



Dans ce groupe, on peut inclure le procédé *au four*, le procédé *de flamme*, le procédé *channel* et le procédé *Timcal* (précédemment MMM). Les trois étapes présentées ci-dessus ont lieu en même temps et dans la même enceinte. Le procédé *thermal* fait aussi partie de ce groupe, il a la particularité de séparer dans le temps la phase combustion et la phase de craquage/synthèse.

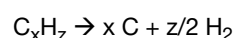
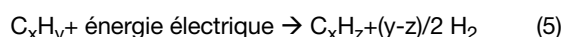
Le seul vrai procédé de synthèse est celui donnant le *noir d'acétylène*. La décomposition exothermique de l'acétylène donne le noir d'acétylène et de l'hydrogène :



La morphologie des différents types de noirs de carbone dépend de la température de la réaction, des conditions aérodynamiques, du coincement thermique et du conditionnement.

Le procédé plasma

Un nouveau procédé [5-7] a été développé en coopération avec Laurent Fulcheri (École des Mines de Paris-Sophia Antipolis) et Gilles Flamand (CNRS-Odéillo). Il est basé sur la décomposition des hydrocarbures dans un plasma triphasé à courant alternatif produit par le passage d'un gaz inerte dans un arc électrique :



Dans ce procédé original de fabrication, l'énergie nécessaire à la décomposition de l'hydrocarbure est apportée au moyen d'un plasma thermique formé entre les trois électrodes en graphite d'une torche plasma triphasée. Chacune des électrodes est alimentée par l'une des phases de la source électrique triphasée (*figure 2*).

Pour la fabrication des noirs de carbone, divers précurseurs peuvent être injectés, comme par exemple le méthane, les huiles de pyrolyse ou les huiles végétales (huile de colza). Le craquage a lieu à pression atmosphérique et le gaz plasma utilisé est généralement de l'azote ou de l'hydrogène. L'hydrocarbure, ou le matériau hydrocarboné à décomposer, est injecté dans le réacteur à un niveau et à une température donnés. La température de traitement se situe

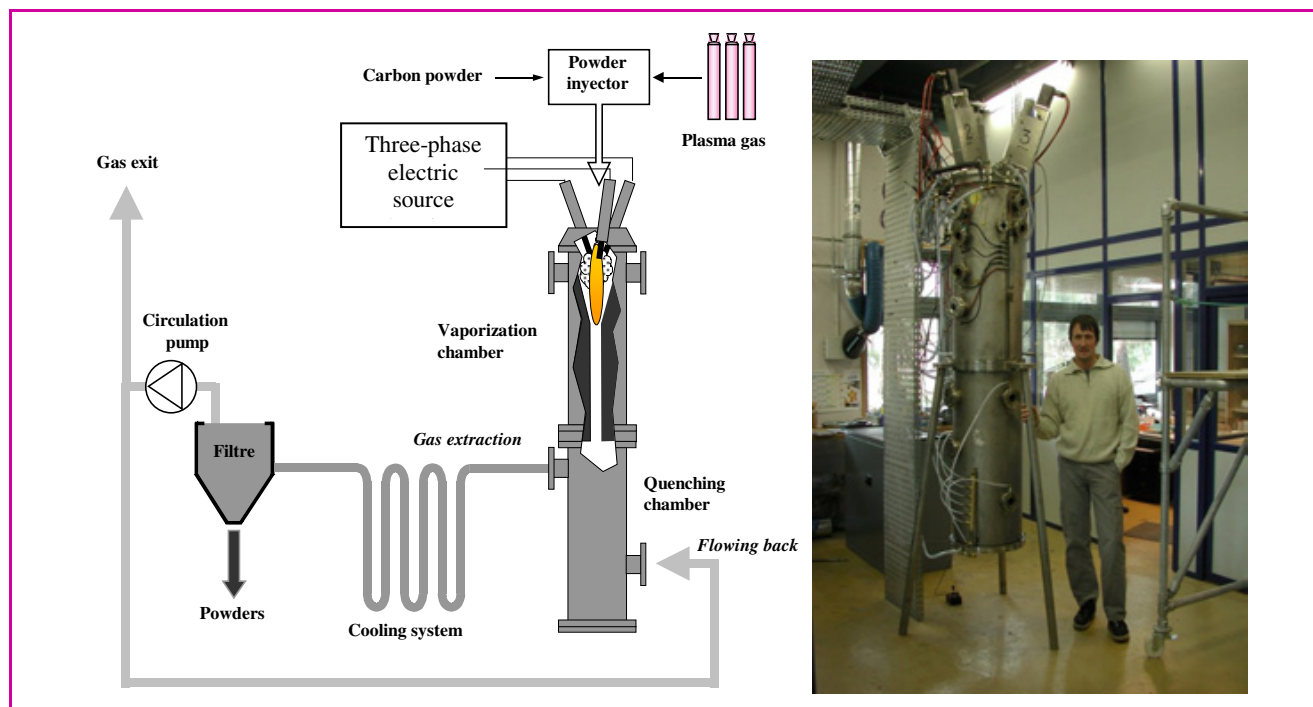


Figure 2 - A gauche : schéma du réacteur pilote pour la synthèse de nanostructures de carbone. A droite : photo du réacteur pilote (2 m de haut sur 50 cm de diamètre).

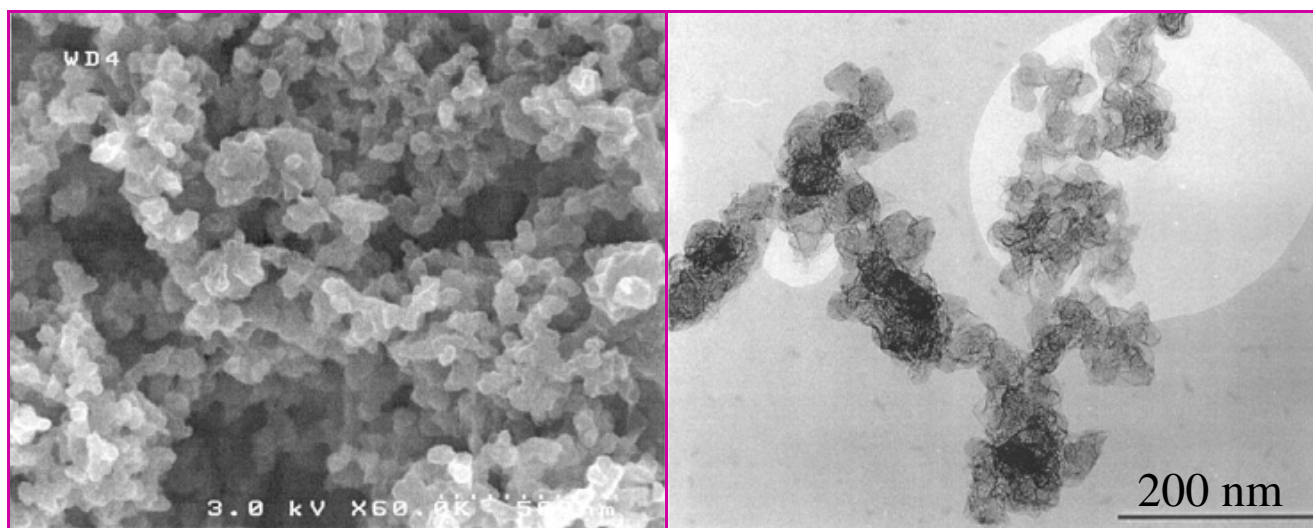


Figure 3 - Noirs plasma : grande homogénéité et forte organisation microstructurale.

autour de 2 000 °C. La réaction de décomposition thermique ainsi initiée est totale et il y a formation de noir de carbone et d'hydrogène qui sont séparés en seconde partie du système. Les noirs de carbone sont obtenus avec un rendement de 100 % et ont des propriétés comparables aux noirs de carbone « furnace ».

L'énergie de décomposition étant apportée par le plasma thermique, ce procédé autorise ainsi la synthèse d'une large gamme de nanostructures de carbone présentant une grande variété de propriétés, ceci en grande partie indépendamment des matières premières utilisées. Des analyses par microscopie électronique en transmission et à balayage ont mis en évidence la présence d'une large variété de structures de noirs conducteurs d'électricité. Ce procédé permet d'obtenir aussi des structures exceptionnelles du point de vue de l'homogénéité et de la cristallinité (figure 3).

Le développement de la technologie plasma à courant alternatif pour la synthèse de nanostructures de carbone, et tout particulièrement de noirs de carbone, constitue une voie de substitution prometteuse par rapport aux procédés conventionnels qui sont essentiellement basés sur la combustion incomplète d'hydrocarbures. Ces derniers nécessitent

l'utilisation d'hydrocarbures spécifiques donnant un compromis spécifique entre les enthalpies de combustion et de craquage, limitant ainsi les conditions de synthèse à la thermodynamique de la réaction.

De son côté, le procédé plasma autorise, par sa grande souplesse, un parfait contrôle des paramètres de production, permettant ainsi la maîtrise des températures de réaction et des temps de séjour dans le réacteur. De plus, alors que les procédés conventionnels engendrent une forte émission de gaz polluants et de gaz à effet de serre, le procédé plasma présente un faible impact sur l'environnement et permet la production d'hydrogène comme sous-produit. Le fait que l'on puisse utiliser des matières premières alternatives, comme de l'huile de colza (figure 4) ou de l'huile de pyrolyse des pneus, donne à ce procédé une dimension stratégique et environnementale exceptionnelle.

Un pilote expérimental de taille et de conception semi-industrielles a été développé par Timcal Belgium SA en collaboration avec des instituts de recherche (ARMINES-École des Mines de Paris et CNRS). Cette technologie est en cours d'optimisation pour la production à échelle industrielle de noir de carbone.

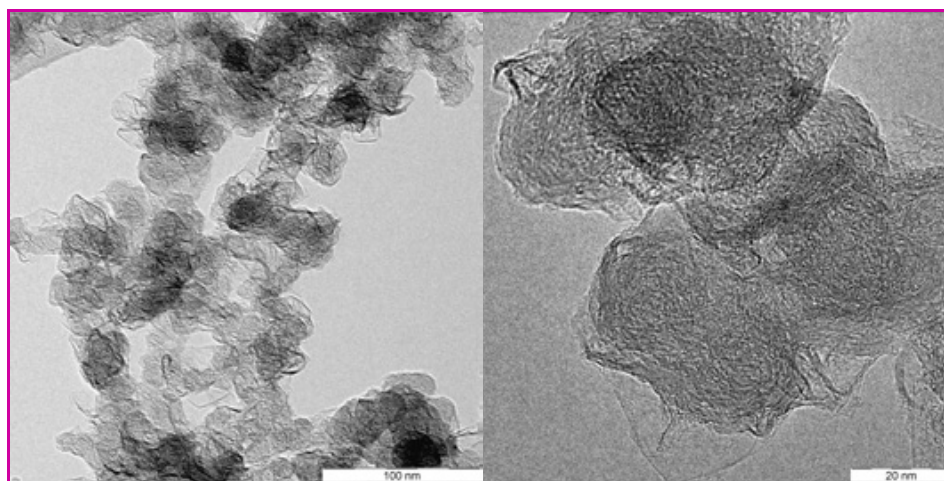


Figure 4 - Images METHR (microscopie électronique en transmission haute résolution) du noir de carbone produit par le traitement plasma d'huile de colza.

La flexibilité de ce procédé permet aussi la production en grande quantité de nanostructures de carbone de type fullerènes [8] et nanotubes [9]. Dans ce cas de figure, l'originalité du procédé vient principalement du fait qu'un mélange carbone/catalyseur à débit contrôlé est injecté dans la zone haute température du réacteur. Après vaporisation et condensation à des conditions opératoires bien déterminées, les produits formés sont récupérés en sortie du réacteur, permettant ainsi la production continue de nanostructures de carbone spécifiques.

De nombreuses conditions opératoires ont été étudiées telles que la nature et le débit du gaz plasma, le type de précurseur carboné introduit (solide : noir de carbone, graphite ;

gazeux : éthylène, liquide), le type de catalyseur (Ni, Co, Y...), la position de l'extraction, le temps de séjour, la vitesse de trempe, etc.

L'état actuel de ces recherches sur ce procédé permet la fabrication de suies de fullerène avec un rendement moyen de 5 % de fullérènes ou plusieurs types de suie contenant des MWCNT (« multi-walled carbon nanotubes ») et des SWCNT (« single wall carbon nanotubes ») (figure 5), avec des rendements comparables à ceux obtenus avec les autres technologies de production connues. Les derniers résultats obtenus pour les fullérènes et les nanotubes de carbone montrent le potentiel important du procédé plasma pour leur production industrielle en masse.

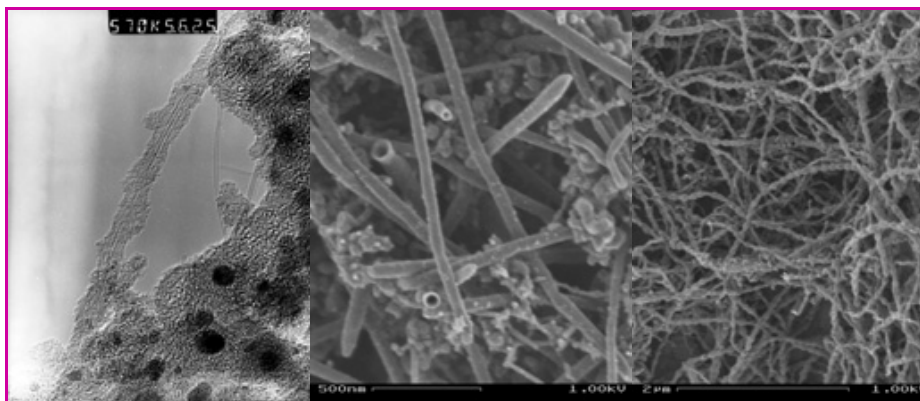


Figure 5 - Images METHR et MEB de nanotubes de carbone de types faisceau de SWNT, bambou et « collier de perles », synthétisés avec le procédé plasma.

Noir de carbone recouvert de métal ferromagnétique [10]

Le métal est fixé à la surface du noir de carbone au moyen d'un procédé d'imprégnation. Les domaines métalliques sont maintenus suffisamment petits pour que le noir de carbone conserve ses propriétés particulières auxquelles s'ajoutent alors des propriétés qui découlent de la présence du métal, entre autre la faculté d'être magnétisable. Ce nouveau matériau ouvre une aire nouvelle pour les ingénieurs en plastique et en caoutchouc. Ajouté au caoutchouc comme renforçant, le noir de carbone interagit avec celui-ci. Sous l'effet d'un champ magnétique, les particules ferromagnétiques tendent à s'orienter dans la direction du champ, et comme elles sont en contact intime avec le noir de carbone, elles produisent un stress interne dans le caoutchouc, ce qui permet de modifier ses propriétés élastiques. La variation ΔG du module d'élasticité sera fonction de la direction du champ magnétique et de la direction du stress mécanique. La figure 6 illustre l'influence de ces noirs de carbone sur le module d'élasticité du caoutchouc sous l'effet d'un champ magnétique.

Pour des champs magnétiques dans le plan de l'échantillon (le plan du stress mécanique), le module d'élasticité diminue avec le champ, et pour un champ magnétique perpendiculaire à l'échantillon, le module d'élasticité augmente. Cette variation est proportionnelle à l'intensité du champ et aux propriétés ferromagnétiques du métal utilisé.

L'application principale de ces matériaux pourrait être le contrôle de suspensions au moyen d'un champ magnétique produit par un électroaimant dont l'intensité serait fonction de la nature de l'excitation

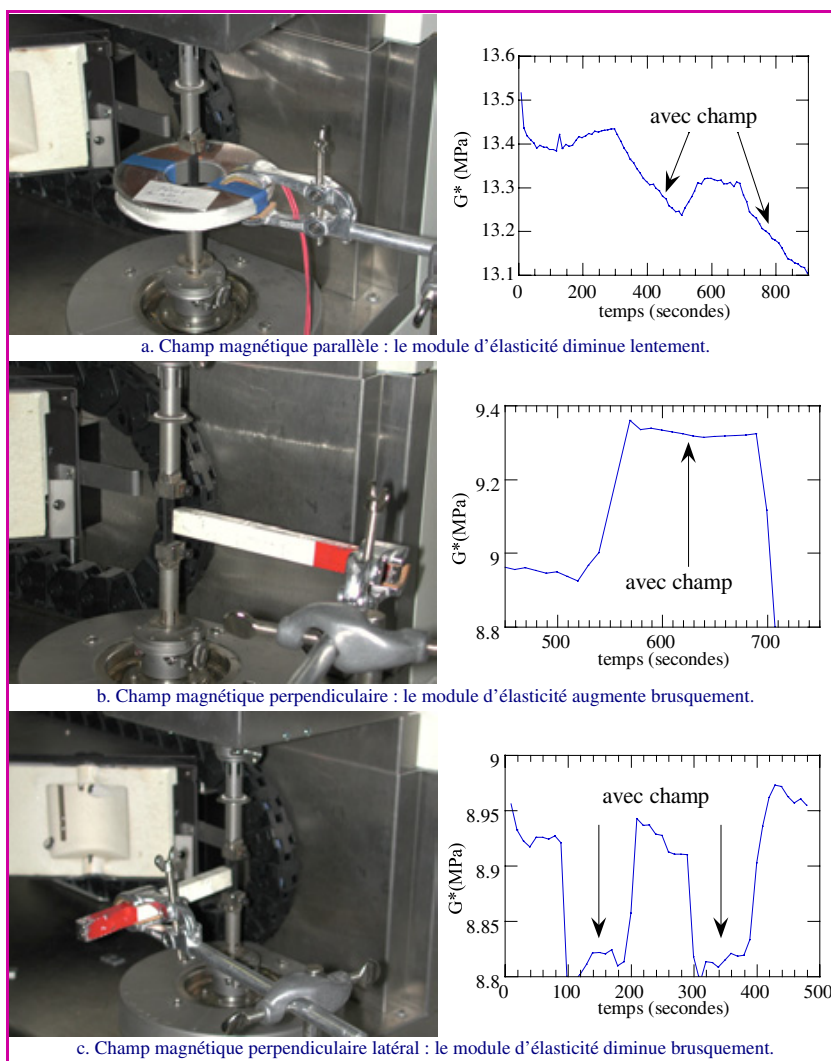


Figure 6 - Effet du champ magnétique sur le module d'élasticité G^* d'un caoutchouc renforcé avec du noir de carbone décoré avec des particules de Fe.

Les graphiques présentent la réaction du module pour chaque configuration. Les mesures ont été réalisées à une fréquence de 25 Hz.

Conclusions

L'industrie du noir de carbone, âgée de plusieurs milliers d'années, s'enrichit de nouvelles technologies plus flexibles et plus écologiques, mieux adaptées aux exigences de l'économie moderne et de l'évolution de la société. De nouveaux produits apparaissent aussi dans la catégorie des matériaux intelligents qui réagissent sélectivement en fonction de la nature et de l'intensité de l'interaction avec l'environnement.

Notes et références

- [1] *Standard test method for carbon black - CTAB (cetyltrimethylammonium bromide) surface area*, D 3765, **2002**, ASTM International.
- [2] *Standard test method for carbon black - Surface area by multipoint BET Nitrogen adsorption*, D 4820, **1999**, ASTM International.
- [3] *Standard test method for carbon black - n-Dibutyl phthalate absorption number*, D 2414, **2005**, ASTM International.
- [4] Bansal R.C., Donnet J.-B., *Carbon Black, Science and Technology*, 2nd ed., Marcel Dekker, **1993**.
- [5] European patent EP0682561, Conversion of carbon or carbonated compounds in a plasma, **1995**.
- [6] Probst N., Grivei E., Fabry F., Fulcheri L., Flamant G., Bourrat X., Schröder A., Quality and performance of carbon blacks from plasma process, *Rubber Chemistry and Technology*, nov.-déc. **2002**, 75(5), p. 891.
- [7] Fulcheri L., Probst N., Flamant G., Fabry F., Grivei E., Bourrat X., Plasma processing: a step towards the production of new grades of carbon black, *Carbon*, **2002**, 40, p. 169.
- [8] European patent EP0991590, Methode and device for producing fullerenes, **2000**.

- [9] Okuno H., Grivei E., Fabry F., Gruenberger T.M., Gonzalez-Aguilar J., Palnichenko A., Fulcheri L., Probst N., Charlier J.-C., Synthesis of carbon nanotubes and nano-necklaces by thermal plasma process, *Carbon*, **2004**, 42(12-13), p. 2543.
- [10] Probst N., Grivei E., Fockede E., New ferromagnetic carbon based functional filler, *Kautschuk Gummi*, **2003**, 11, p. 595.



N. Probst



E. Grivei

Nicolas Probst¹ est senior vice-president Research & Development de Timcal Graphite & Carbon Ltd*.
Frédéric Fabry², **Eusebiu Grivei**³ et **Thomas M. Gruenberger**⁴ sont project manager de Timcal Graphite & Carbon Belgium*.



F. Fabry



T.M. Gruenberger

* Timcal Graphite & Carbon Belgium SA, Appeldonkstraat 173, B-2830 Willebroek, Belgique.
Fax : +32 3 8601630.
Timcal Graphite & Carbon

Ltd., CH-6743 Bodio, Suisse.

- 1 Tél. : +32 3 8601635. Courriel : n.probst@be.timcal.com
- 2 Tél. : +33 6 73 86 30 19. Courriel : f.fabry@be.timcal.com
- 3 Tél. : +32 3 8601637. Courriel : e.grivei@be.timcal.com
- 4 Tél. : +32 3 8601638. Courriel : t.gruenberger@be.timcal.com



PUBLICATION
RÉGIE PUBLICITAIRE
EDITION
FINANCEMENT

Depuis 1988

Les Editions D'Ile de France

Expérience, la différence

www.edif.fr

Notre société est spécialisée dans l'édition d'annuaires et de revues professionnelles pour sociétés savantes, associations d'anciens élèves d'écoles d'ingénieurs, fédérations professionnelles,...

Notre présence depuis plus de 17 ans dans un secteur d'activités en mutation permanente, la transparence de nos résultats régulièrement positifs depuis la création de notre société, la fidélité de nos partenaires éditoriaux sont autant de preuves du professionnalisme de notre équipe et constituent de fait notre meilleure « carte de visite ».

Notre atout majeur, et c'est aussi notre spécialité, est de vous garantir la gratuité de vos ouvrages papiers en contrepartie de l'exclusivité de la régie publicitaire entièrement assurée par notre service commercial.

Editions D'Ile de France

102, avenue Georges Clémenceau • 94700 Maisons-Alfort

Tél. : 33 1 43 53 64 00 • Fax : 33 1 43 53 48 00

e-mail : edition@edif.fr

Régisseur exclusif
de la Revue l'ACTUALITE CHIMIQUE