



**HAL**  
open science

# Un procédé catalytique pour une production industrielle de nanotubes de carbone - Genèse et perspectives d'évolution vers le graphène

Julien Beausoleil, Brigitte Caussat, Patrick Delprat, Christophe Haunold,  
Philippe Serp

## ► To cite this version:

Julien Beausoleil, Brigitte Caussat, Patrick Delprat, Christophe Haunold, Philippe Serp. Un procédé catalytique pour une production industrielle de nanotubes de carbone - Genèse et perspectives d'évolution vers le graphène. *L'Actualité Chimique*, 2017, 414, pp.30-37. hal-03464217

**HAL Id: hal-03464217**

**<https://hal.science/hal-03464217>**

Submitted on 3 Dec 2021

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



## Open Archive TOULOUSE Archive Ouverte (OATAO)

OATAO is an open access repository that collects the work of Toulouse researchers and makes it freely available over the web where possible.

This is an author-deposited version published in : <http://oatao.univ-toulouse.fr/>  
Eprints ID : 17691

**To link to this article** : URL :  
<http://www.lactualitechimique.org/Un-procede-catalytique-pour-une-production-industrielle-de-nanotubes-de-carbone-genese-et>

<p><b>To cite this version</b> : Beausoleil, Julien and Caussat, Brigitte and Delprat, Patrick and Haunold, Christophe and Serp, Philippe <i>Un procédé catalytique pour une production industrielle de nanotubes de carbone - Genèse et perspectives d'évolution vers le graphène.</i> (2017) <i>Actualité Chimique (L)</i>, 414. pp. 30-37. ISSN 0151-9093</p>
--

Any correspondence concerning this service should be sent to the repository administrator: [staff-oatao@listes-diff.inp-toulouse.fr](mailto:staff-oatao@listes-diff.inp-toulouse.fr)

# Un procédé catalytique pour une production industrielle de nanotubes de carbone

## Genèse et perspectives d'évolution vers le graphène

Julien Beausoleil, Brigitte Caussat, Patrick Delprat, Christophe Haunold et Philippe Serp

**Résumé** Des spécialistes de catalyse, de matériaux et du génie chimique de l'Institut National Polytechnique de Toulouse (Université de Toulouse) ont mis au point un procédé catalytique de production de nanotubes de carbone. Une collaboration nouée avec la société Arkema a alors permis de développer rapidement le procédé et de le faire évoluer pour le rendre facilement extrapolable à l'échelle industrielle. Courant 2011, il a été transposé avec succès par Arkema sur une unité industrielle particulièrement sécurisée qui permet une capacité de production de 400 t/an. Enfin, il a été récemment démontré que la grande flexibilité de ce procédé permet également d'envisager la synthèse catalytique de poudre de graphène à faible nombre de feuillets. Cette collaboration exemplaire entre une entreprise d'envergure internationale et des laboratoires académiques démontre que l'innovation, le développement économique et la compétitivité industrielle peuvent clairement bénéficier de la recherche publique et des apports de la science.

**Mots-clés** Nanotubes de carbone, catalyse, lit fluidisé, nanomatériaux, graphène.

**Abstract** **A catalytic process to produce carbone nanotubes at industrial scale: origin and perspectives towards graphene**

Experts in catalysis (Coordination Chemistry Laboratory), materials (Inter University Centre for Research and Materials Engineering) and chemical engineering (Chemical Engineering Laboratory) of the University of Toulouse have developed a catalytic process for producing carbon nanotubes. A knotted collaboration with Arkema then allowed to rapidly develop and evolve the process and to make it easily extrapolated to an industrial scale. During 2011, the process has been implemented successfully by Arkema on a particularly secure industrial unit, which allows a production capacity of 400 tons by year. Finally, it was recently demonstrated that the flexibility of this process allows to consider the catalytic synthesis of few layer graphene powder. This exemplary collaboration between a major international company and academic laboratories demonstrates that innovation, economic development and industrial competitiveness can clearly benefit from public research and the contributions of science.

**Keywords** Carbon nanotubes, catalysis, fluidized bed, nanomaterials, graphene.

Il y a vingt-cinq ans, un article publié dans la revue *Nature* par un chercheur japonais de NEC Corporation, Sumio Iijima, attira rapidement l'attention de la communauté scientifique [1]. Il y était décrit l'observation « accidentelle » par microscopie électronique d'un sous-produit de synthèse des fullerènes se présentant sous la forme de structures tubulaires de carbone de quelques nanomètres de diamètre et jusqu'à un micromètre de long. Si durant de nombreuses années la découverte des nanotubes de carbone (CNT, pour « carbon nanotubes ») fut attribuée à S. Iijima, deux articles parus dans le journal *Carbon* ont décrit l'intéressante et pourtant méconnue origine des nanotubes de carbone [2-3].

Aujourd'hui, nous trouvons autour de nous :

- des CNT naturels : des CNT ont ainsi été retrouvés dans des carottages de glace datant de 10 000 ans [4] ; l'activité volcanique pourrait être à l'origine de cette production [5-6] ;

- des CNT anthropiques, c'est-à-dire non intentionnellement produits mais qui sont le résultat d'une activité humaine. Des nanotubes ou nanofilaments de carbone sont produits non intentionnellement dans l'industrie chimique dans certaines réactions impliquant des hydrocarbures ou du monoxyde de carbone et des catalyseurs [7] ; ils viennent alors empoisonner le catalyseur. La présence de nanotubes de carbone provenant de la combustion automobile a également été récemment avancée [8] ;

- et des CNT volontairement produits du fait de leurs propriétés spécifiques liées à leur structure.

Le point commun à ces synthèses chimiques, naturelles ou pas, est la présence concomitante d'une source de carbone et d'un catalyseur métallique portés à des températures relativement élevées.

Il reste néanmoins vrai que les écrits d'Iijima en 1991 ont généré un intérêt sans précédent pour les CNT (*figure 1*)

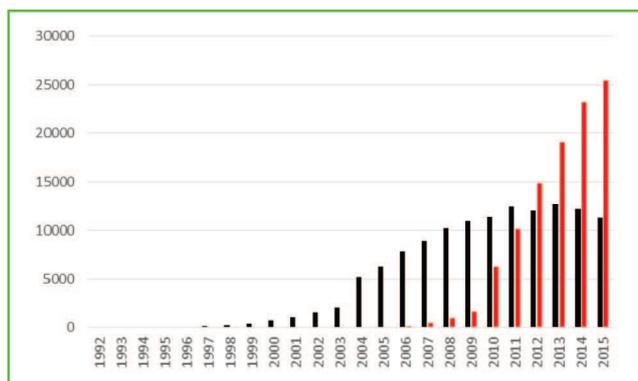


Figure 1 - Nombre d'articles parus chaque année avec le terme « carbon nanotubes » (noir) et « graphene » (rouge) dans leur titre (source : Web of Science).

et ont depuis alimenté d'intenses recherches dans le domaine des nanotechnologies. Ainsi depuis 1992, plus de 133 000 publications scientifiques et 16 000 brevets portant sur les nanotubes de carbone sont parus.

La structure des CNT (figure 2) peut être décrite simplement à partir de celle du fullerène  $C_{60}$  découvert en 1985 par Harold Kroto, Robert Curl et Richard Smalley [9], qui leur valut le prix Nobel de chimie en 1996. En coupant en deux parties égales le  $C_{60}$  et en ajoutant des atomes de carbone avant de refermer la structure, on peut construire le  $C_{70}$  et le  $C_{80}$ . En ajoutant encore des carbones, on arrive à un fullerène allongé, et avec plusieurs centaines d'atomes, on obtient un nanotube de carbone monofeuillet ou SWCNT (« single walled carbon nanotubes »). La structure d'un SWCNT peut ainsi être représentée par un feuillet de graphène enroulé sur lui-même et fermé à ses deux extrémités par un demi-fullerène. La façon dont le feuillet de graphène est replié sur lui-même définit un paramètre, appelé hélicité, qui fixe la structure du nanotube. Les CNT peuvent également présenter une structure de type multi-feuillets concentriques ; on parle alors de MWCNT (« multi walled carbon

nanotubes »). Les CNT constituent donc une famille de nanomatériaux carbonés qui peuvent différer de par le nombre de feuillets et donc le diamètre, mais également par leur hélicité.

Très rapidement, il s'est avéré que cette structure particulière conférait aux CNT des propriétés mécaniques, électriques, électroniques ou thermiques exceptionnelles à bien des égards [10]. D'un point de vue mécanique, ils présentent à la fois un excellent module de Young (module d'élasticité), bien supérieur à celui de l'acier, tout en étant extrêmement légers et flexibles. La contrainte à la rupture des CNT a été mesurée à 45 GPa ce qui est très supérieur à l'acier (2 GPa) ou au kevlar (3,5 GPa). Du point de vue électrique, les SWCNT ont la particularité tout à fait exceptionnelle de pouvoir être soit métalliques, soit semi-conducteurs en fonction de leur hélicité [11]. La conductivité électrique des CNT est largement supérieure à celle du cuivre. Une conductivité thermique très élevée est également obtenue. Il est toutefois important de noter que ces propriétés exceptionnelles sont conditionnées par l'absence de défaut structurel, et que les propriétés des CNT manufacturés sont très souvent inférieures aux valeurs théoriques. Il n'en reste pas moins que de telles propriétés ouvrent de réelles possibilités d'applications dans de nombreux domaines.

Les CNT représentent un formidable progrès pour aider à répondre à des enjeux forts comme l'allègement des matériaux dans le transport automobile ou l'aéronautique, en vue de la diminution de la consommation des carburants, tout en répondant au cahier des charges en termes de propriétés mécaniques. De par leur excellente propriété de conductivité électrique, les CNT vont permettre d'augmenter l'aspect sécurité dans le domaine des conduites transportant des fluides en dissipant les charges électriques qui peuvent s'accumuler dans les matériaux constituant les conduites. Cet aspect d'excellente conductivité électrique est également exploité commercialement dans le domaine des batteries de différentes technologies afin d'en augmenter leurs performances : puissance améliorée, augmentation de la durée de vie. On peut citer l'application des cathodes dopées CNT par exemple. Dans le domaine des revêtements, peintures

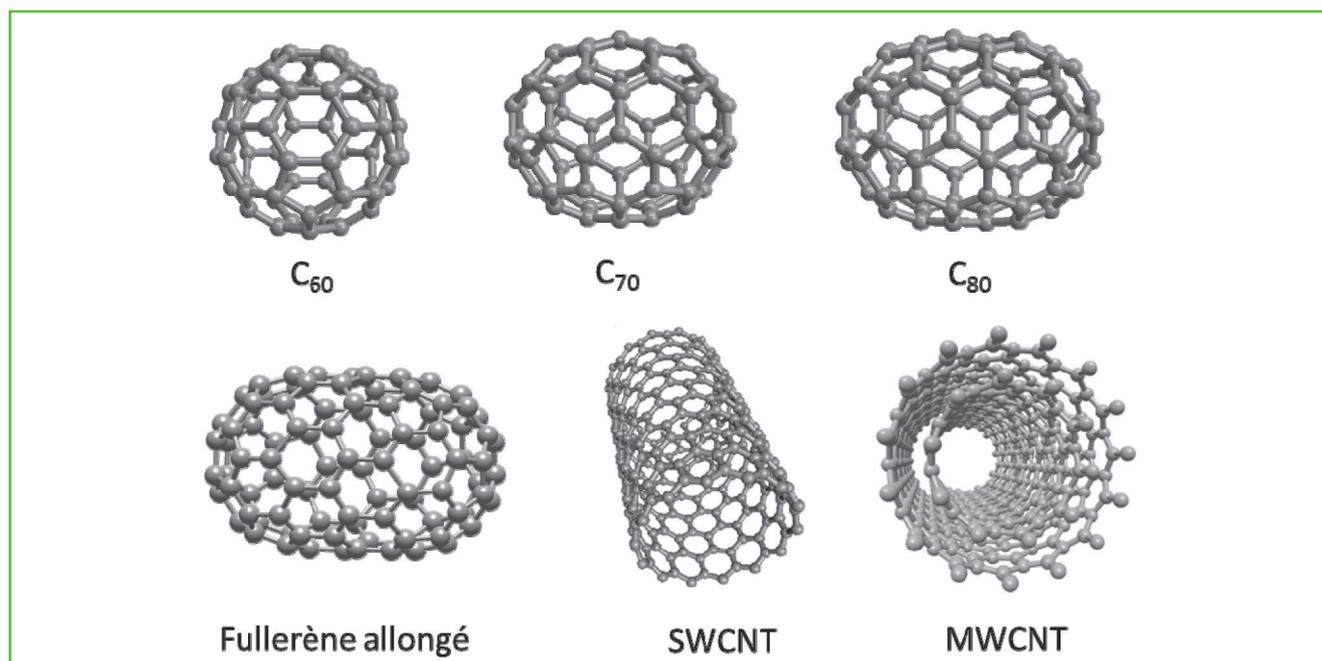


Figure 2 - Structure des fullerènes et nanotubes de carbone.

ou coatings, les CNT, en fonction de leur taux d'utilisation, peuvent contribuer à améliorer la tenue aux UV, les performances mécaniques, voire les propriétés d'anticorrosion. Dans le domaine des élastomères, de par leur taux de charge bien plus faible que d'autres charges conductrices électriques traditionnelles, les CNT permettent la mise au point de nouveaux matériaux conducteurs électriquement, voire d'améliorer les performances de matériaux existants avec des compromis propriétés, conductivités électriques et mécaniques différents.

## Découverte et pré-développement du procédé

En 1999, des spécialistes de catalyse et de matériaux de l'Institut National Polytechnique de Toulouse (INPT) – P. Serp et P. Kalck du Laboratoire de Catalyse, Chimie Fine et Polymères (LCCFP), aujourd'hui au Laboratoire de Chimie de Coordination (LCC) du CNRS, C. Vahlas et R. Feuer du Centre Inter-universitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux (CIRIMAT) – ont mis au point une voie de synthèse particulièrement performante de CNT multi-parois par CCVD (« catalytic chemical vapor deposition ») en lit fluidisé, utilisant des catalyseurs pulvérulents de fer sur alumine poreuse et de l'éthylène comme source de carbone. Un réacteur en verre de 2 cm de diamètre était alors utilisé. Dans le but d'accroître la productivité du procédé et d'optimiser ses conditions de fonctionnement, le LCCFP a fait appel début 2001 aux compétences d'un autre laboratoire de l'INPT, le Laboratoire de Génie Chimique (LGC, B. Caussat et J.-P. Couderc). Grâce à un soutien de l'ANVAR, deux changements d'échelle successifs du procédé ont alors été réalisés au LGC par la mise au point de deux réacteurs en acier de 5 et 16 cm de diamètre [12]. Les photographies de ces différents réacteurs sont données en *figure 3*. La productivité du procédé est ainsi passée en moins de deux ans de 3 g/h à plus de 300 g/h, plaçant ainsi l'INPT en position dominante au plan international. Dès 2002, la société Arkema a noué un partenariat avec l'INPT en vue d'évaluer l'intérêt de ce procédé pour produire des CNT multi-parois.



Figure 3 - Réacteurs de CCVD en lit fluidisé de 2, 5 et 16 cm de diamètre de l'Institut National Polytechnique de Toulouse.

Comme schématisé sur la *figure 4*, le procédé de CCVD en lit fluidisé consiste à mettre en contact dans une colonne cylindrique verticale, la poudre catalytique avec le gaz réactif à pression atmosphérique. Un brassage intense de la poudre par le gaz est alors assuré, qui génère d'excellents transferts de chaleur et de matière entre la poudre et le gaz, ce qui permet d'atteindre une productivité et une sélectivité optimales du catalyseur. Le mélange gazeux est constitué d'éthylène,

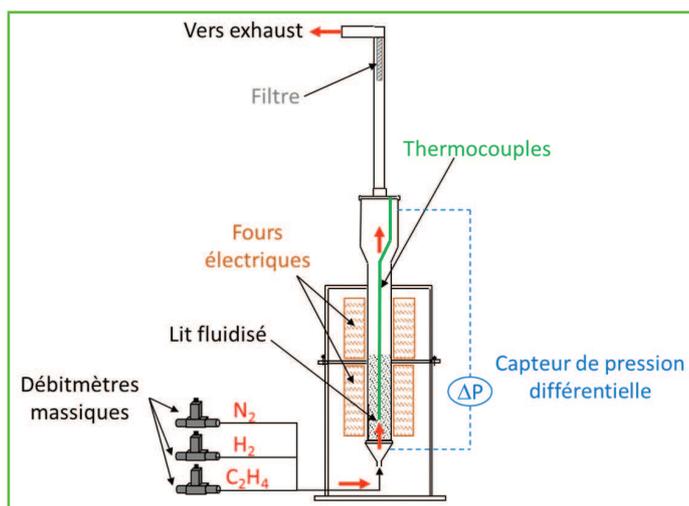


Figure 4 - Représentation schématique du procédé de CCVD en lit fluidisé.

d'hydrogène et d'azote dont les débits sont contrôlés par des débitmètres massiques. Un four résistif cylindrique permet de chauffer le réacteur par ses parois externes à des températures comprises entre 500 et 700 °C. Plusieurs thermocouples sont placés dans un doigt de gant vertical sur l'axe central du réacteur afin de mesurer la température à différentes hauteurs dans le lit de poudre. Un capteur de pression différentielle permet de contrôler la qualité de la fluidisation tout au long du dépôt. Ce paramètre et les différentes températures du lit sont en effet enregistrés en temps réel par un système d'acquisition. Dans des conditions appropriées de température, débit de gaz et pression partielle en réactif, les CNT croissent sous la forme d'enchevêtrements tridimensionnels à partir et autour des grains de catalyseur, comme illustré sur la *figure 5a*.

Notons que la technologie de fluidisation gaz-solide est très utilisée et bien maîtrisée en génie chimique, et particulièrement dans l'industrie pétrochimique depuis plusieurs décennies. La particularité du procédé de CCVD en lit fluidisé développé ici tient à ses températures élevées, qui impactent le type d'acier et le mode de chauffe du réacteur. De plus, ce procédé permettant de produire en masse des nanomatériaux, des protocoles de sécurité drastiques ont été mis en place dans les laboratoires pour éviter toute dissémination des CNT lors de leur manipulation et des phases de chargement/déchargement des réacteurs.

La production de CNT par les différents catalyseurs évoqués ci-après a été étudiée dans un réacteur en acier de 5 cm de diamètre. La première génération de catalyseur a été produite par dépôt de fer sur de la poudre d'alumine poreuse par CVD en lit fluidisé à partir de vapeurs de fer pentacarbonyl  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$  [13]. Pour ce catalyseur, l'influence des paramètres opératoires clés sur le rendement du procédé, sa sélectivité, l'efficacité catalytique et les caractéristiques des CNT formés, a été étudiée [14]. Il a été montré qu'au-delà de 650 °C, le procédé perd en productivité et en sélectivité mais produit des CNT de plus forte surface spécifique, car probablement avec moins de défauts intra-tubes. La productivité maximale obtenue pour ce catalyseur est de  $0,6 \text{ g}_{\text{carbone}}/\text{g}_{\text{cata}}$  avec une excellente sélectivité pour produire des CNT multi-parois (pas de suie et peu de nanoparticules de fer encapsulées), et avec une légère désactivation du catalyseur au bout de 75 min. Dès 5 minutes de dépôt, des CNT de longueur micronique et de diamètre proche du diamètre final apparaissent (*figure 5a*),

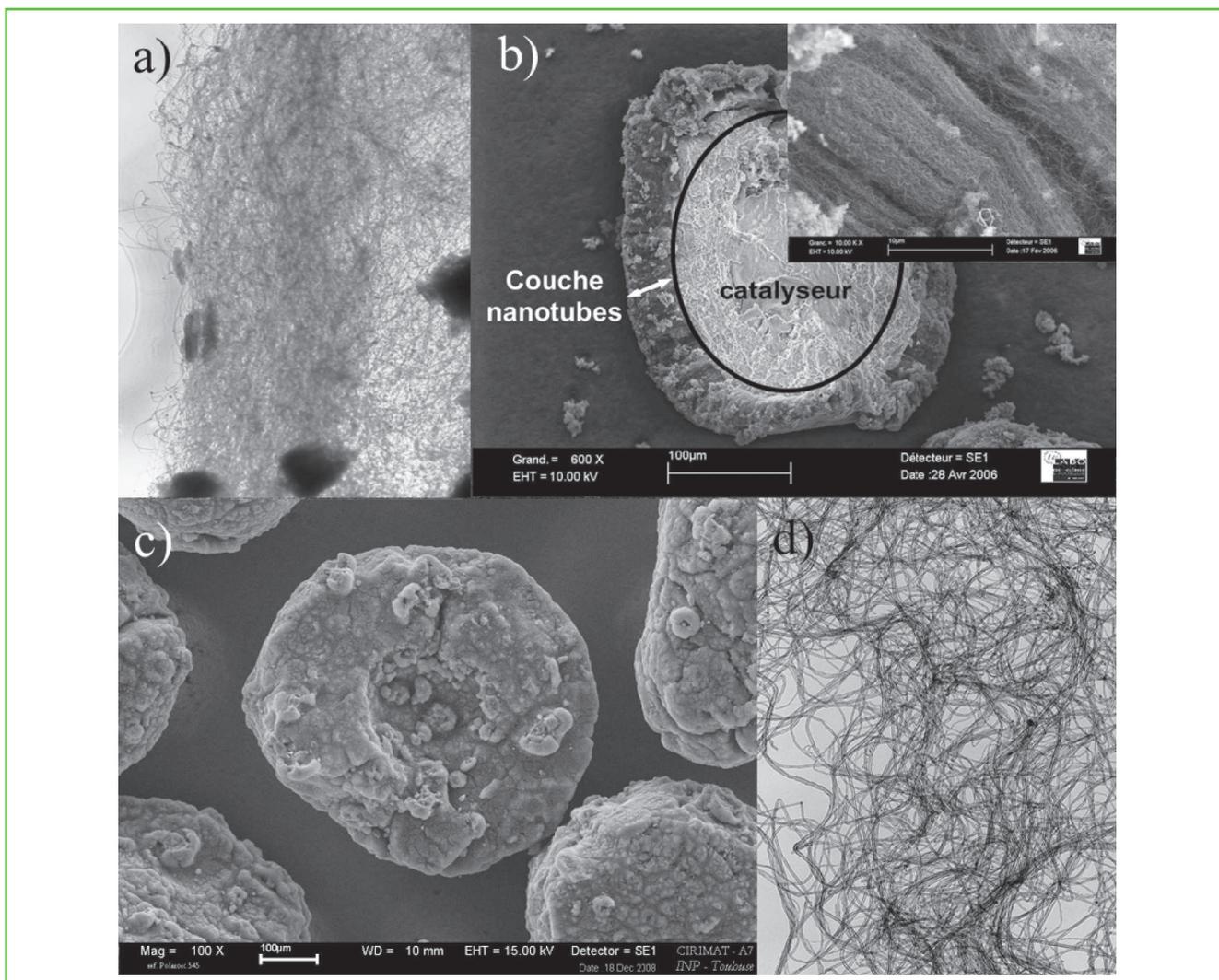


Figure 5 - Micrographes des CNT multi-parois produits par (a) la 1<sup>ère</sup> génération, (b) la 2<sup>e</sup> génération, et (c) et (d) la 3<sup>e</sup> génération de catalyseur.

ce qui tendrait à montrer que les cinétiques de nucléation/croissance sont très rapides et que la croissance démarre par la paroi externe. La formation des CNT engendre une élévation spectaculaire de la hauteur de lit fluidisé et une baisse concomitante de la vitesse au minimum de fluidisation, avec la durée de dépôt. Ceci est lié au fait que la masse volumique des poudres diminue très fortement au cours de la synthèse, du fait de la formation des CNT sous forme d'enchêtrements poreux autour des particules de catalyseur. Lorsque le procédé opère en mode discontinu, cette évolution nécessite un contrôle affiné des paramètres de fluidisation et du procédé en général.

Dans le but d'accroître les performances du catalyseur, une deuxième génération de catalyseur de fer sur poudre d'alumine poreuse a été mise au point à partir de vapeurs de ferrocène  $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$  par CVD en lit fluidisé, puis elle a été testée par CCVD en lit fluidisé pour produire des CNT toujours à partir d'éthylène dilué dans de l'hydrogène et de l'azote [15]. La productivité maximale obtenue pour ce catalyseur est de  $2,7 \text{ g}_{\text{carbone}}/\text{g}_{\text{cata}}$ , avec une excellente sélectivité en CNT multi-parois et sans désactivation du catalyseur jusqu'à 120 min. Ces CNT présentent la particularité de croître alignés perpendiculairement à la surface de la poudre catalytique jusqu'à 90 min de dépôt, comme illustré sur la figure 5b. Au-delà de 90 min, les CNT croissent sous forme

d'enchêtrements tridimensionnels, comme pour la première génération de catalyseur. La production de CNT alignés n'avait alors été observée que sur substrats plans, avec de très faibles masses et pour des applications très différentes de celles visées par l'INPT (nanoélectronique essentiellement). Le fait de synthétiser des CNT alignés sur poudre permet de produire en forte quantité des CNT de longueur contrôlée et non enchêtrés, ce qui présente un certain nombre d'avantages en termes de contrôle des propriétés d'usage, par exemple pour des applications en tant que nano-charges dans des polymères. Un brevet a donc été déposé en 2008 conjointement par l'INPT, le CNRS et Arkema [16].

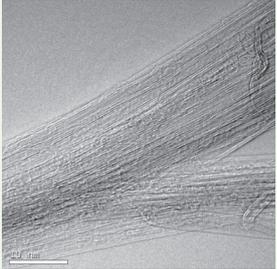
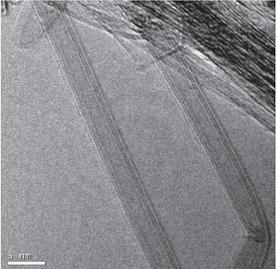
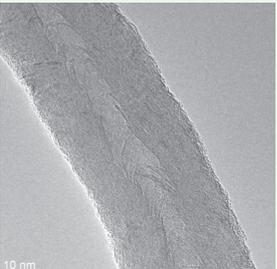
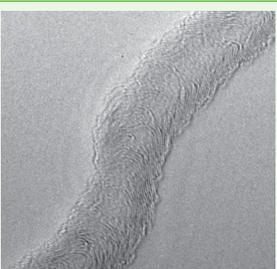
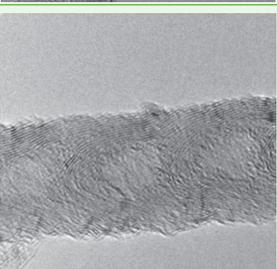
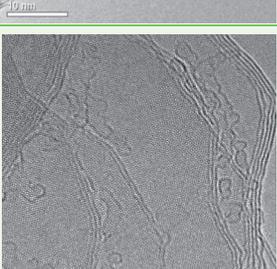
L'intérêt présenté par cette deuxième génération de catalyseur a motivé une analyse approfondie du procédé de synthèse de CNT par CCVD en lit fluidisé. Une analyse de la composition chimique des effluents de sortie du réacteur a été réalisée par chromatographie en phase gazeuse afin de mieux comprendre les phénomènes réactionnels en jeu. Du méthane et de l'éthane ont été détectés pour toutes les conditions testées. L'éthane participe à la formation des CNT au-delà de  $650 \text{ }^\circ\text{C}$ , alors que le méthane s'est révélé inactif sur toute la plage de température testée ( $550\text{-}750 \text{ }^\circ\text{C}$ ). De nombreuses données expérimentales ont été obtenues en mesurant l'influence de la température du lit, des pressions

partielles d'entrée en éthylène et en hydrogène et du pourcentage massique de fer du catalyseur, sur la production de CNT, d'éthane et de méthane. Ces résultats expérimentaux ont ensuite été mis en équation par le biais de réactions chimiques et de lois cinétiques apparentes [17]. Ces lois ont été implémentées dans un modèle de réacteur à lit fluidisé afin de disposer d'un outil numérique d'optimisation et d'aide au changement d'échelle du procédé [18]. Ce modèle correspond à la résolution de bilans matières par espèce gazeuse, incluant les phénomènes de transfert diffusif et convectif, de l'entrée jusqu'à la sortie du lit fluidisé. Il permet de prédire l'évolution temporelle de la masse de CNT formés, de la hauteur et de la densité du lit, du diamètre moyen des particules, de la vitesse minimale de fluidisation et des fractions molaires en éthylène, hydrogène, éthane et méthane, sur la plage opératoire couverte par l'étude expérimentale [17]. Il permet donc un pilotage précis du procédé en vue d'optimiser sa productivité. Le modèle a aussi été utilisé pour simuler divers changements d'échelle du procédé. Les simulations ont montré que la productivité en CNT pouvait atteindre 8 kg/h dans un réacteur de 45 cm de diamètre opérant en mode semi-continu. Cela correspond à environ 74 tonnes/an de CNT multi-parois produits de façon sélective. L'intérêt du procédé de CCVD en lit fluidisé pour produire industriellement des CNT a donc ainsi été démontré.

Une troisième génération de catalyseur a été mise au point à partir d'un procédé de préparation maîtrisé par Arkema, dans le but d'augmenter fortement la productivité catalytique. Il s'agit de catalyseurs bimétalliques fer-molybdène qui ont permis de produire des CNT multi-parois enchevêtrés autour des poudres de catalyseur (*figure 5c*) avec une productivité de 31  $\text{g}_{\text{carbone}}/\text{g}_{\text{cata}}$ . Cette découverte a fait l'objet de deux dépôts de brevet en 2010 [19-20]. Ces catalyseurs ont permis le développement par Arkema d'une unité de production préindustrielle, comme détaillé au paragraphe suivant. La dernière génération de catalyseur mise au point au LCC permet aujourd'hui d'atteindre des productivités de 75  $\text{g}_{\text{carbone}}/\text{g}_{\text{cata}}$ , tout en gardant une excellente sélectivité.

Un intérêt majeur de ce procédé est également de pouvoir préparer différents types de nanotubes ou de nanofibres de carbone en changeant soit le catalyseur, soit la source de carbone, soit les conditions opératoires, soit une combinaison de ces paramètres (voir *tableau I*). Il nous a ainsi été possible de produire sélectivement des SWCNT [21] ou des DWCNT (« double-walled CNT ») [22] à partir de méthane à 900 °C sur des catalyseurs FeMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Les productivités obtenues dans ce cas restent néanmoins faibles (0,1  $\text{g}_{\text{carbone}}/\text{g}_{\text{cata}}$ ). L'utilisation de catalyseur CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> permet de produire des nanofibres de carbone de 30-60 nm de diamètre de façon très sélective à partir d'éthylène à 450 °C, avec des productivités de 3,5  $\text{g}_{\text{carbone}}/\text{g}_{\text{cata}}$  [23]. Des nanofibres de plus petit diamètre (10 nm) peuvent quant à elles être produites avec des productivités similaires à partir de catalyseurs Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et d'éthylène à 600 °C [24]. L'utilisation d'acétonitrile comme source de carbone et d'azote permet la synthèse de nanotubes de carbone dopés à l'azote sur des catalyseurs à base d'aluminium, de fer et de cobalt, avec des productivités de 7  $\text{g}_{\text{carbone}}/\text{g}_{\text{cata}}$  [25]. Un tel dopage permet de moduler les propriétés physiques et chimiques des CNT [26]. En effet, l'azote incorporé dans un environnement graphitique possède à la fois des propriétés de donneur (à cause de l'électron supplémentaire par rapport au carbone) et des propriétés d'accepteur car il est plus électronégatif que le carbone. Enfin, nous avons récemment démontré que ce procédé

Tableau I - Nanomatériaux carbonés produits par la technique de CCVD.

Matériau Conditions/Productivité [Réf.]	Micrographe
<b>SWCNT</b> Catalyseur : FeMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Gaz : Ar/H <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> T = 900 °C Productivité : 0,1 $\text{g}_{\text{carbone}}/\text{g}_{\text{cata}}$ [21]	
<b>DWCNT</b> Catalyseur : FeMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Gaz : Ar/H <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> faible pression partielle de H <sub>2</sub> T = 900 °C Productivité : 0,1 $\text{g}_{\text{carbone}}/\text{g}_{\text{cata}}$ [22]	
<b>CNF</b> Catalyseur : CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Gaz : N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> T = 450 °C Productivité : 3,5 $\text{g}_{\text{carbone}}/\text{g}_{\text{cata}}$ [23]	
<b>CNF</b> Catalyseur : Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Gaz : N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> T = 600 °C Productivité : 4,6 $\text{g}_{\text{carbone}}/\text{g}_{\text{cata}}$ [24]	
<b>CNT-Nx</b> Catalyseur : AlFeCoO <sub>4</sub> Gaz : Ar/H <sub>2</sub> /acétonitrile T = 650 °C Productivité : 7 $\text{g}_{\text{carbone}}/\text{g}_{\text{cata}}$ [25]	
<b>FLG</b> Catalyseur : CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Gaz : N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> T = 650 °C Productivité : 10 $\text{g}_{\text{carbone}}/\text{g}_{\text{cata}}$ [26]	

pouvait être étendu à la synthèse catalytique de poudre de graphène à faible nombre de feuillets (FLG, pour « few layer graphene ») à partir d'éthylène sur des catalyseurs de type ferrite de cobalt à 650 °C [23, 27].

Un projet coopératif FUI « GRAPULE-2 » (GGraphène : Applications et Production indUSTRIELLE), officiellement lancé en mars 2015, s'est fixé comme objectif de développer un procédé industriel de fabrication de graphène à bas coût et de haute qualité. Le procédé est basé sur cette technologie de synthèse innovante par CVD en réacteur lit fluidisé, respectueuse de l'environnement et avec des exigences d'hygiène et sécurité. Cette technologie présente de nombreux avantages (uniformité des particules, des gradients de température, capacité à fonctionner en continu, respect de l'environnement) par rapport aux autres procédés de synthèse, comme le procédé par exfoliation dont l'impact environnemental est critiquable. Le consortium GRAPULE-2 regroupe huit partenaires dont trois PME (Bouchillou, Cera-drop, Disasolar), deux grands groupes industriels (Arkema, PPG Coatings), deux plateformes technologiques (CANOE et CTTC) et deux laboratoires académiques du CNRS (CRPP, LCC), qui couvrent l'ensemble de la chaîne de valeur depuis le futur producteur de graphène, les formulateurs de produits semi-finis, jusqu'aux applicateurs finaux.

## Industrialisation du procédé

C'est au cours de l'année 2002 que le projet « Nanotubes de Carbone » débute chez Arkema, alors encore Atofina. À l'époque, l'objectif est d'évaluer le potentiel de cette curio-

sité de laboratoire, notamment en tant qu'alternative au noir de carbone conducteur. Les premiers résultats applicatifs sont prometteurs et Arkema accélère alors son développement dans le domaine en lançant la construction d'un pilote de laboratoire de 25 cm de diamètre pour 1 m de haut dès 2004 (figure 6). L'objectif est alors de pouvoir assurer une production de CNT suffisante pour accompagner une demande en forte croissance.

Plusieurs études sont alors initiées afin de donner une réalité industrielle au matériau. Tout d'abord, les équipes de recherche feront évoluer le catalyseur historique de l'INPT à base de fer pentacarbonyl, hautement toxique, pour un catalyseur préparé à partir de nitrate de fer et d'alumine suivant un procédé d'imprégnation, facilement extrapolable à l'échelle industrielle [28]. Ce nouveau catalyseur produit alors jusqu'à 20  $g_{\text{carbone}}/g_{\text{cata}}$  et reste encore utilisé aujourd'hui. En parallèle, le procédé de synthèse « batch » en réacteur lit fluidisé évolue vers un procédé continu plus cohérent avec une production industrielle de masse. Le catalyseur est désormais injecté de façon continue par impulsion au cœur du lit fluidisé tandis que les CNT sont soutirés à chaud et en continu, soit par débordement *via* un piquage en partie haute du réacteur (figure 6), soit par le fond du réacteur [29]. Le rythme des injections et la vitesse de soutirage influent alors directement sur le temps de séjour des CNT, et par conséquent sur leur pureté et leurs caractéristiques physiques (diamètre des agglomérats, densité apparente). Un compromis est alors nécessaire afin d'avoir le produit le plus pur possible tout en restant utilisable en termes d'applications sur des outils de transformation de la matière de type extrudeuse,

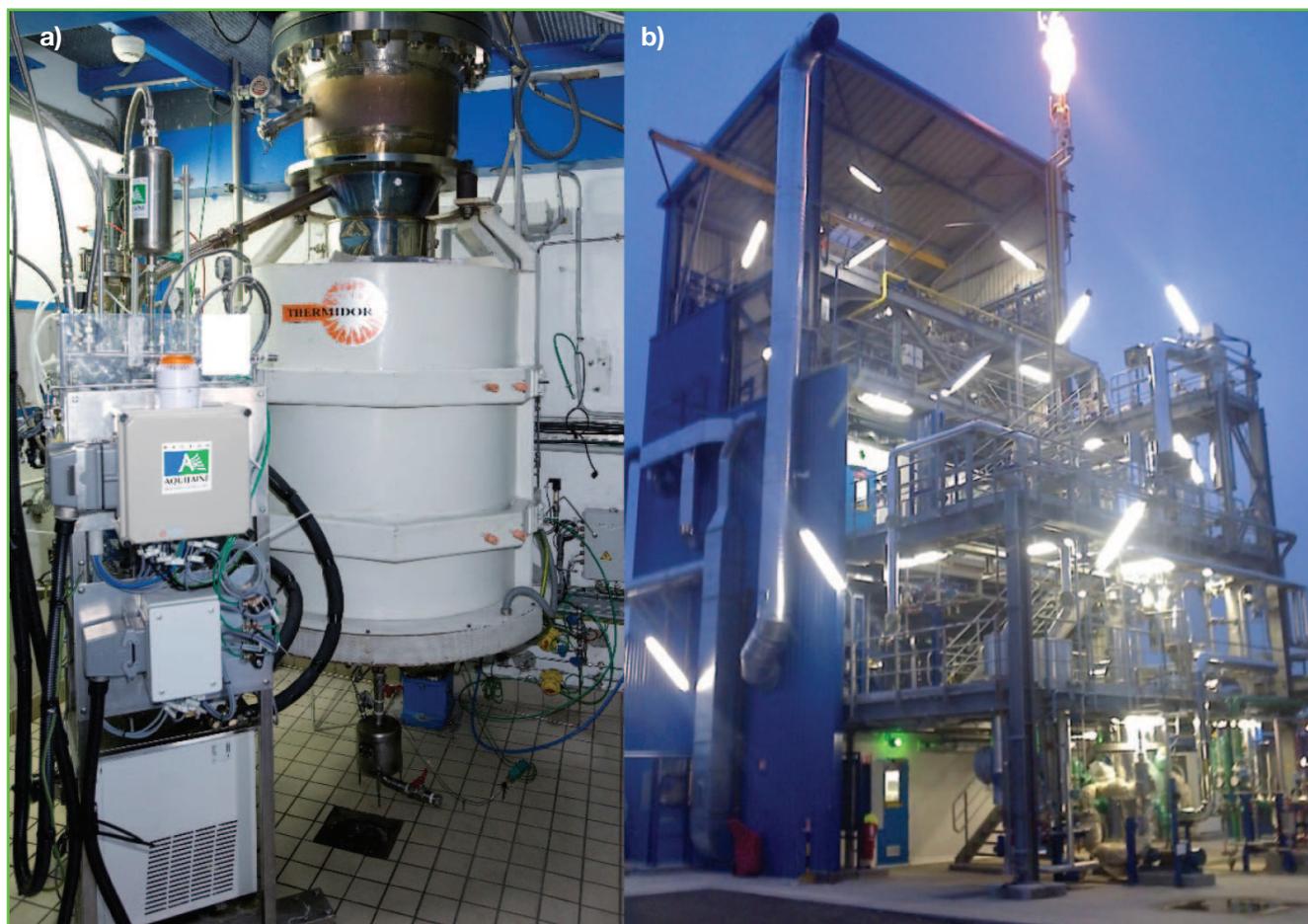


Figure 6 - a) Le pilote continu de CCVD en lit fluidisé pour la synthèse de CNT de 25 cm de diamètre, et b) l'unité industrielle Arkema de production de Graphistrength C100.

mélangeur interne ou broyeur à billes. Les injections et le soutirage ont ainsi été définis pour garantir une capacité de production de 3 kg/h de CNT avec une pureté en carbone supérieure à 90 %, un diamètre médian en volume de l'ordre de 400  $\mu\text{m}$  et une densité apparente de l'ordre de 100  $\text{kg}/\text{m}^3$ .

En 2009, face aux opportunités d'un marché en pleine croissance, Arkema décide alors d'augmenter ses capacités de production avec la construction d'une unité de fabrication d'une capacité de 400 t/an (soit 50 kg/h) sur son site de Mont (figure 6). Le site ne disposant pas d'un réseau propre d'éthylène, les équipes de recherche se tournent rapidement vers une alternative bioressourcée en s'appuyant sur l'agriculture de la région. Un nouveau pilote est alors développé en amont du réacteur de 25 cm pour transformer le bioéthanol en bioéthylène, montrant très rapidement que la qualité du gaz obtenu est suffisante pour fabriquer de façon sélective des CNT [30]. Le procédé est alors transposé avec succès sur l'unité industrielle dont la mise en service s'est faite en février 2011.

On ne pourrait terminer cette partie sur l'industrialisation de la synthèse des CNT sans évoquer la sécurisation des unités. Outre les aspects liés au procédé en lui-même (gaz inflammables et/ou explosifs à haute température), Arkema a pris en compte, dès le début du projet, le risque potentiel lié à ce nouveau matériau. En application du principe de précaution, le groupe a travaillé et investi sur les meilleures technologies disponibles de confinement en matière de transport, fabrication et stockage, afin d'assurer des conditions de travail sécurisées pour ses salariés. Parmi celles-ci, on citera l'utilisation brevetée d'un système de doubles vannes étanches ne pouvant être ouvertes que lorsqu'elles sont couplées l'une à l'autre et qui permet le remplissage sécurisé d'un récipient comme une trémie de stockage par exemple (figure 7) [31]. En parallèle, Arkema a également beaucoup investi pour évaluer l'impact sanitaire et environnemental des CNT. Les résultats obtenus à ce jour montrent notamment que les CNT fabriqués par Arkema et commercialisés sous la marque Graphistrength C100 ne sont pas génotoxiques. Les résultats de ces différentes études sont décrits plus en détail dans la fiche de données de sécurité du C100 ou dans une publication du journal *Particle and Fibre Toxicology* [32-33]. Enfin, le groupe se préoccupe également de la sécurité d'utilisation de ses produits par ses clients en proposant des prédispersions dans les polymères se présentant sous forme de granulés ou de pâtes dans lesquels les nanotubes de carbone sont enrobés, ou en imposant des systèmes sécurisés de transport et de décharge.

Seulement douze ans séparent les débuts prometteurs de la synthèse de CNT dans les laboratoires de l'INPT en 1999 et la mise en service de l'unité industrielle d'Arkema en février 2011. Cette industrialisation rapide et inédite à l'échelle d'une société comme Arkema a été bâtie grâce à la collaboration et l'implication d'une équipe pluridisciplinaire couvrant des sujets aussi variés que le génie chimique, la catalyse, la sécurisation des procédés ou la transformation des polymères. Elle a conduit à une unité mondiale de production de CNT d'une capacité de 400 t/an qui contribue encore à ce jour à fournir les clients du groupe à travers le monde.

## Conclusion

Cette collaboration exemplaire entre une entreprise d'envergure internationale et des laboratoires académiques démontre, s'il en était besoin, que l'innovation, le développement économique et la compétitivité industrielle peuvent

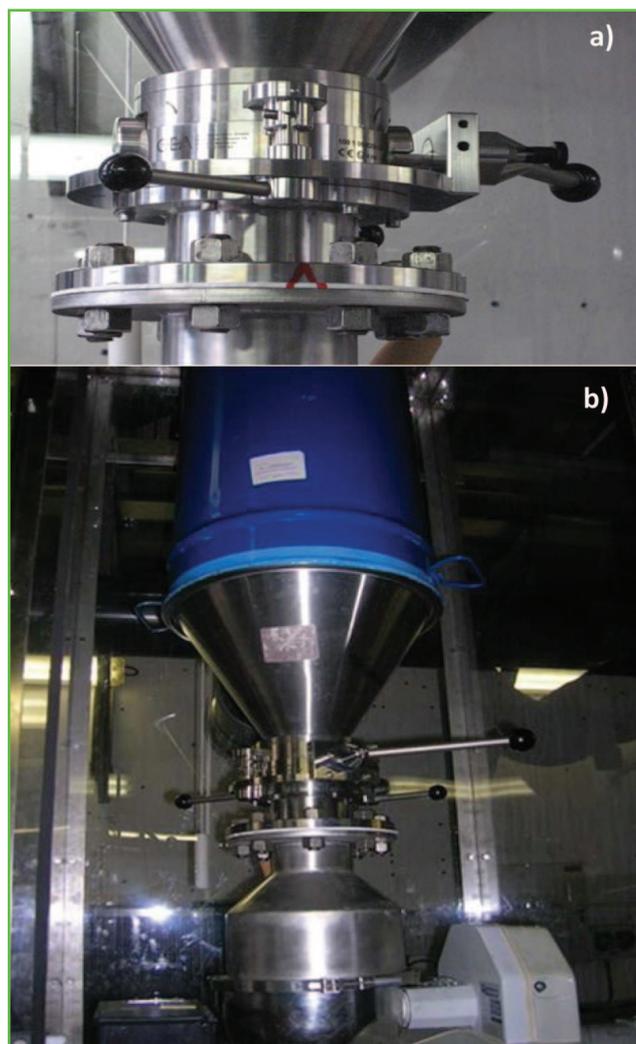


Figure 7 - a) Système de double vanne étanche pour le remplissage sécurisé de récipient, et b) application au remplissage d'une trémie d'alimentation d'extrudeuse.

clairement bénéficier de la recherche publique et des apports de la science. Le succès dépend naturellement de la qualité des idées et des travaux, de la volonté et des moyens des acteurs universitaires et industriels, mais également de l'établissement d'un cadre sécurisant et équitable. Les efforts intellectuels, financiers et techniques ont été partagés, en cohérence avec les missions, la stratégie, les capacités et les compétences de chaque partenaire. Une bonne gestion de la propriété intellectuelle, via notamment la production et la mise en œuvre de brevets d'invention, a joué un rôle important pour protéger les investissements industriels, mais aussi pour valoriser les savoir-faire académiques. En conclusion, ce succès scientifique et industriel s'est construit sur une très bonne relation établie sur du long terme, ayant permis une création commune de valeur et le partage équilibré et raisonné des bénéfices induits pour chaque partenaire.

Les auteurs remercient les professeurs P. Kalck (INPT) et J.-P. Couderc (INPT), les Dr. R. Feurer (INPT) et C. Vahlas (CNRS), les personnels techniques des laboratoires LCC et LGC, en particulier M. Molinier, le service Analyses et Procédés du LGC, l'ANVAR, la Région Midi-Pyrénées, M. Corrias, E. Lamouroux, R. Philippe, A. Morançais, R. Bacsa, B. Machado, ainsi que tous les nombreux collaborateurs d'Arkema ayant été amenés à travailler sur ce projet.

## Références

- [1] Iijima S., Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature*, **1991**, 354, p. 56.
- [2] Boehm H.P., The first observation of carbon nanotubes, *Carbon*, **1997**, 35, p. 581.
- [3] Monthieux M., Kuznetsov V.L., Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes?, *Carbon*, **2006**, 44, p. 1621.
- [4] Murr L.E., Esquivel E.V., Bang J.J., de la Rosa G., Gardea-Torresdey J.L., Chemistry and nanoparticulate compositions of a 10,000 year-old ice core melt water, *Water Res.*, **2004**, 38, p. 4282.
- [5] Su D.S., Chen X.-W., Natural lavas as catalysts for efficient production of carbon nanotubes and nanofibers, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 46, p. 1823.
- [6] Bacsa R.R., de Parseval P., Martin F., Serp P., Geomimetic catalysis: from volcanic stones to ultra-selective Fe-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> catalysts for few-walled carbon nanotube production, *Carbon*, **2013**, 64, p. 219.
- [7] Mouljin J.A., van Diepen A.E., Kapteijn F., Catalyst deactivation: is it predictable? What to do?, *Appl. Catal. A: Gen.*, **2001**, 212, p. 3.
- [8] Kolosnjaj-Tabi J., Just J., Hartman K.B., Laoudi Y., Boudjemaa S., Alloyeau D., Swarc H., Wilson L.J., Moussa F., Anthropogenic carbon nanotubes found in the airways of Parisian children, *EBioMedicine*, **2015**, 2, p. 1697.
- [9] Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.C., Curl R.F., Smalley R.E., C<sub>60</sub>: buckminsterfullerene, *Nature*, **1985**, 318, p. 162.
- [10] Monthieux M., Serp P., Flahaut E., Razafinimanana M., Laurent C., Peigney A., Bacsa W., Broto J.-M., Introduction to carbon nanotubes, B. Bhushan (ed.), *Handbook of Nanotechnology*, Springer, **2010**, p. 47-118.
- [11] Odom T.W., Huang J.-L., Kim P., Lieber C.M., Atomic structure and electronic properties of single-walled carbon nanotubes, *Nature*, **1998**, 391, p. 62.
- [12] Corrias M., Caussat B., Ayrat A., Durand J., Kihn Y., Kalck P., Serp P., Carbon nanotubes produced by fluidized bed catalytic CVD: first approach of the process, *Chem. Eng. Sci.*, **2003**, 58, p. 4475.
- [13] Serp P., Feurer R., Vahlas C., Kalck P., Procédé de fabrication sélective de nanotubes de carbone ordonnés en lit fluidisé, *International Patent Application*, WO2003/002456 A2, **2003**.
- [14] Moranças A., Caussat B., Kihn Y., Kalck P., Plee D., Gaillard P., Bernard D., Serp P., A parametric study of the large scale production of multi-walled carbon nanotubes by fluidized bed catalytic chemical vapor deposition, *Carbon*, **2007**, 45, p. 624.
- [15] Philippe R., Caussat B., Falqui A., Kihn Y., Kalck P., Bordère S., Plee D., Gaillard P., Bernard D., Serp P., An original growth mode of MWCNTs on alumina supported iron catalysts, *J. Cat.*, **2009**, 263, p. 345.
- [16] Plee D., Philippe R., Caussat B., Kalck P., Serp P., Nanotubes de carbones alignés sur support sphérique, sphéroïdal ou ellipsoïdal, leur procédé de préparation et leur utilisation, *International Patent Application*, WO2008/107586 A2, **2008**.
- [17] Philippe R., Serp P., Kalck P., Kihn Y., Bordère S., Plee D., Gaillard P., Bernard D., Caussat B., Kinetic study of carbon nanotubes synthesis by fluidized bed chemical vapor deposition, *AIChE Journal*, **2009**, 55, p. 450.
- [18] Philippe R., Serp P., Kalck P., Bordère S., Plee D., Gaillard P., Bernard D., Caussat B., Kinetic modeling study of carbon nanotubes synthesis by fluidized bed chemical vapor deposition, *AIChE Journal*, **2009**, 55, p. 465.
- [19] Gaillard P., Bordère S., Serp P., Caussat B., Beausoleil J., Catalyseur Fe/Mo supporté, son procédé de préparation et utilisation pour la fabrication de nanotubes, *International Patent Application*, WO2011/020970 A2, **2011**.
- [20] Gaillard P., Bordère S., Cochard D., Serp P., Caussat B., Beausoleil J., Catalyseur bi-couche, son procédé de préparation et son utilisation pour la fabrication de nanotubes, *International Patent Application*, WO2011/020971 A2, **2011**.
- [21] Lamouroux E., Serp P., Kihn Y., Kalck P., New efficient Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and FeMo supported OMCVD catalysts for single wall carbon nanotubes growth, *Catal. Commun.*, **2006**, 7, p. 604.
- [22] Lamouroux E., Serp P., Kihn Y., Kalck P., Identification of key parameters for the selective growth of single or double wall carbon nanotubes on FeMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> CVD catalysts, *Appl. Catal. A: Gen.*, **2007**, 323, p. 162.
- [23] Bacsa R.R., Cameán I., Ramos A., Garcia A.B., Tishkova V., Bacsa W.S., Gallagher J.R., Miller J.T., Navas H., Jourdain V., Girleanu M., Ersen O., Serp P., Few layer graphene synthesis on transition metal ferrite catalysts, *Carbon*, **2015**, 89, p. 350.
- [24] Philippe R., Moranças A., Corrias M., Caussat B., Kihn Y., Kalck P., Plee D., Gaillard P., Bernard D., Serp P., Catalytic production of carbon nanotubes by fluidized-bed CVD, *Chem. Vap. Deposition*, **2007**, 13, p. 447.
- [25] Purceno A.D., Machado B.F., Teixeira A.P.C., Medeiros T.V., Benyounes A., Beausoleil J., Menezes H.C., Cardeal Z.L., Lago R.M., Serp P., Magnetic amphiphilic hybrid carbon nanotubes containing N-doped and undoped sections: powerful tensioactive nanostructures, *Nanoscale*, **2015**, 7, p. 294.
- [26] Ayala P., Arenal R., Rummeli M., Rubio A., Pichler T., The doping of carbon nanotubes with nitrogen and their potential applications, *Carbon*, **2010**, 48, p. 575.
- [27] Bacsa R., Serp P., Graphene production method and graphene obtained by said method, *International Patent Application*, WO2013093350 A1, **2013**.
- [28] Bordère S., Cochard D., Dutilh E., Gaillard P., Plee D., Procédé de synthèse de nanotubes de carbone, *International Patent Application*, WO2006/082325 A1, **2006**.
- [29] Gaillard P., Bordère S., Procédé de fabrication de nanotubes de carbone et appareil pour la mise en œuvre du procédé, *International Patent Application*, WO2012/131225 A1, **2012**.
- [30] Bordère S., Cochard D., Dutilh E., Gaillard P., Lozowski A., Plee D., Procédé de fabrication de nanotubes de carbone à partir de matières premières renouvelables, *European Patent*, EP1980530 A1, **2008**.
- [31] Bordère S., Gaillard P., Procédé de remplissage sécurisé de nanotubes de carbone, système de remplissage et installation industrielle mettant en œuvre le procédé, *International Patent Application*, WO2009/098424 A1, **2009**.
- [32] www.graphistrength.com/en/literature
- [33] Pothmann D., Simar S., Schuler D., Dony E., Gaering S., Le Net J.-L., Okazaki Y., Chabagno J.M., Bessibes C., Beausoleil J., Nessler F., Régner J.-F., Lung inflammation and lack of genotoxicity in the comet and micronucleus assays of industrial multiwalled carbon nanotubes Graphistrength<sup>®</sup> C100 after a 90-day nose-only inhalation exposure of rats, *Part. Fibre Toxicol.*, **2015**, 12, p. 21.



J. Beausoleil



B. Caussat



P. Delprat



C. Haunold

**Julien Beausoleil** est ingénieur de recherche au Groupe de Recherches de Lacq d'Arkema<sup>1</sup>.

**Brigitte Caussat** est professeur des universités à l'Institut National Polytechnique de Toulouse<sup>2</sup>.

**Patrick Delprat** est responsable monde du développement produit de la gamme Graphistrength, Groupe de Recherches de Lacq d'Arkema<sup>1</sup>.

**Christophe Haunold** est directeur du SAIC INPACT<sup>®</sup> de l'Institut National Polytechnique de Toulouse<sup>3</sup>.

**Philippe Serp** (auteur correspondant) est professeur des universités à l'Institut National Polytechnique de Toulouse<sup>4</sup>.



P. Serp

<sup>1</sup> Arkema France – GRL, BP 34 – RD 817, F-64170 Lacq.

Courriels : julien.beausoleil@arkema.com ; patrick.delprat@arkema.com

<sup>2</sup> Laboratoire du Génie Chimique, BP 84234, Campus INP-ENSIACET, 4 allée Émile Monso, F-31432 Toulouse Cedex 4.

Courriel : brigitte.caussat@ensiacet.fr

<sup>3</sup> SAIC INPACT<sup>®</sup>, 6 allée Émile Monso, F-31029 Toulouse Cedex 4.

Courriel : christophe.haunold@inp-toulouse.fr

<sup>4</sup> Laboratoire de Chimie de Coordination, CNRS UPR 8241, composante ENSIACET, 4 allée Émile Monso, F-31030 Toulouse.

Courriel : philippe.serp@ensiacet.fr