

Importance de la chimie de surface des matériaux carbonés

Méthodes de caractérisation

Philippe Burg et Cathie Vix-Guterl

Résumé La diversité des matériaux carbonés en termes de composition chimique et de texture poreuse explique leur très large champ d'applications. Les performances de ces matériaux carbonés sont très souvent influencées par leur chimie de surface. La détermination de ces propriétés est complexe et nécessite une large gamme de méthodes complémentaires de caractérisation.

Mots clés **Matériaux carbonés, chimie de surface, techniques de caractérisation.**

Abstract **Importance of the carbon surface chemistry: methods of characterization**
The diversity of the carbonaceous materials in terms of chemical composition and porous texture explains their large field of applications. The performances of such materials are often influenced by their surface chemistry that is not easy to investigate. Thus a large range of complementary analytical methods is necessary.

Keywords **Carbon materials, surface chemistry, methods of characterization.**

En général, les matériaux carbonés constituent une source inépuisable aussi bien pour la recherche fondamentale que pour les développements technologiques. Cet engouement est en particulier dû au fait que :

- ces matériaux peuvent exister sous différentes formes (fibres, particules, monolithes, dépôt...), aussi bien à l'état naturel que synthétique ;
- leurs propriétés peuvent être modulables ;
- pour certaines applications (ex : adsorption), leurs coûts d'élaboration et d'utilisation sont faibles ;
- leur champ d'applications est extrêmement large, allant de l'aéronautique à l'aérospatiale, à la nanotechnologie, en

passant par le stockage d'énergie et l'adsorption de polluants (*tableau I*).

Dans le cadre de ces applications, la porosité et la chimie de surface de ces matériaux sont les facteurs prépondérants de leurs performances. Nous nous limiterons dans cet article à résumer l'état de l'art sur les connaissances sur la chimie de surface des carbones et les méthodes connexes d'investigation.

Les matériaux carbonés de tous types sont essentiellement composés de carbone élémentaire (> 90 % en masse) associé principalement à de l'oxygène et à de l'hydrogène. Tous ces matériaux ont en commun la même structure

Tableau I - Domaines d'applications des matériaux carbonés.

Ce tableau, loin d'être exhaustif, regroupe les matériaux et les applications pour lesquels la chimie de surface du carbone joue un rôle significatif pour les propriétés d'usage.

Domaines d'applications	Types de matériaux carbonés
Adsorbants sélectifs vis-à-vis de polluants gazeux et aqueux	Carbones activés granulaires ou fibreux chimiquement modifiés ou non
Phases stationnaires en chromatographie en phase gazeuse Phases stationnaires en chromatographie en phase liquide haute performance	Graphite, noirs de carbone, carbones vitreux, carbones pyrolytiques, carbones activés microporeux (tamis moléculaire) Carbones poreux graphitisés
Stockage du méthane et de l'hydrogène	Carbones activés microporeux, nanotubes de carbone (très controversés quant à leurs performances de stockage)
Supports de catalyseurs	Graphite, noirs de carbone, carbones activés granulaires ou fibreux, carbones vitreux, carbones pyrolytiques, fullerènes, nanotubes de carbone
Catalyseurs	Tamis moléculaires carbonés, noirs de carbone, carbones activés
Supercapacités	Noirs de carbone, graphite et carbones activés
Industries aéronautiques et aérospatiales, transport, articles de sport	Fibres de carbones, carbones pyrolytiques (composites C/C) et composites carbone/polymère

basique lamellaire constituée de noyaux aromatiques polycondensés, appelée plans de graphènes (*figure 1*). Différents types de défauts peuvent être observés dans ces plans : lacunes dans le réseau hexagonal, imperfections dans l'alignement des plans graphitiques, présence d'hétéroatomes... Ces imperfections constituent alors ce qu'on appelle des « sites de bordures » ou « sites actifs » qui sont préférentiellement réactifs. Il existe dans la littérature différentes approches pour caractériser les propriétés de surface des matériaux carbonés [1]. Dans le cadre de cet article, les informations ont été regroupées suivant trois approches : « chimie du solide », « groupements fonctionnels de surface » et « interactions de surface ».

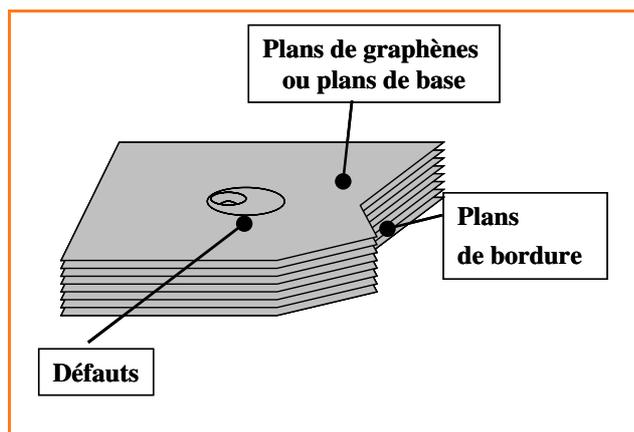


Figure 1 - Représentation schématique de la surface carbonée.

Approche « chimie du solide » et concept de sites actifs

Une surface de carbone « propre », généralement obtenue après un traitement à 900 °C qui élimine les groupements oxygénés initialement présents en surface, est considérée comme étant constituée d'au moins deux types chimiques de sites : les sites actifs et les sites dans les plans de base. Laine, Vastola et Walker ont proposé une méthode de titration de ces sites actifs par chimisorption d'oxygène à basse température (300 °C) et faible pression d'oxygène [2]. Dans ces conditions, la gazéification du carbone peut être négligée et la chimisorption de l'oxygène conduit à la formation de complexes oxygénés (liaisons covalentes carbone-oxygène). Il est alors possible de décomposer ces complexes oxygénés en CO et CO₂ sous l'effet d'un traitement thermique. L'analyse quantitative de ces gaz permet de déterminer la proportion de surface réactive à l'oxygène et de sites actifs d'un matériau carboné. Elle est une caractéristique intrinsèque du matériau qui ne dépend pas de son environnement et qui peut être directement corrélée à l'étendue des plans de graphènes [3-4]. Sa connaissance permet, en particulier, de caractériser les matériaux en termes d'organisation structurale [3], de réactivité [5-6], de performance pour le stockage d'énergie [7], et de chimie de surface [1, 3]. Toutefois, dans ce dernier cas, aucune relation quantitative pertinente entre la composition chimique de surface et la teneur en sites actifs n'a pu être établie ; les corrélations sont restées qualitatives ou semi-quantitatives⁽¹⁾. Il a donc été utile de faire appel à d'autres méthodes d'analyses chimiques prenant en compte la nature et la quantité de groupes fonctionnels présents en surface du matériau carboné.

Approche « groupes fonctionnels de surface »

L'étude de la fonctionnalité de surface des matériaux carbonés vise essentiellement à caractériser les liaisons chimiques entre les hétéroatomes et les atomes de carbone. L'hétéroatome prédominant en bordure des plans graphènes est, le plus souvent, l'oxygène sous la forme de groupements carboxyliques, lactones, hydroxyles, quinone et groupes pyridones (*figure 2*) [8-10]. Les fonctions de surface peuvent être éliminées par traitement thermique (100-1 000 °C) ; toutefois, après refroidissement et remise en contact avec l'air, le matériau peut à nouveau réagir avec l'oxygène et la vapeur d'eau, conduisant à la formation de nouveaux groupes de surface. Ceci se traduit par une oxydation très lente du matériau carboné et conduit à terme à son « vieillissement ». L'oxydation peut également être induite volontairement et de manière contrôlée en phase liquide en présence de différents oxydants dont la nature et la quantité conditionnent la composition chimique de sa surface⁽²⁾. La chimie de surface des carbones est également modifiable par réaction avec de l'hydrogène, des composés halogénés, sulfurés ou azotés ; ce qui conduit à la formation de nouvelles fonctions.

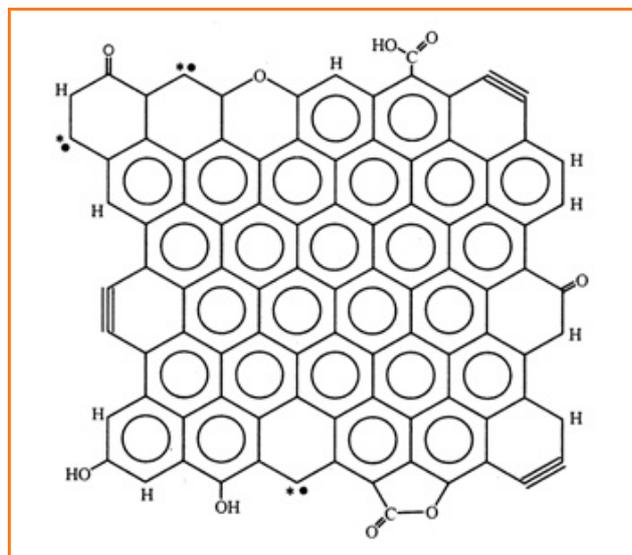
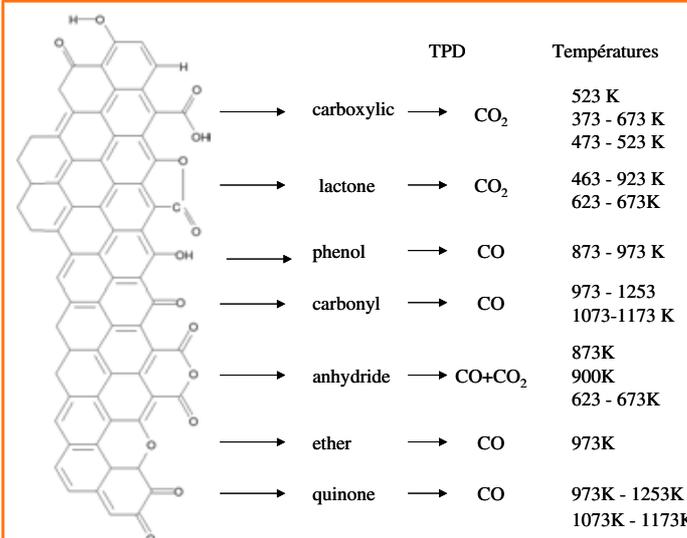


Figure 2 - Représentation schématique de la chimie de surface du carbone [8].

La surface d'un matériau carboné « propre » est hydrophobe, elle devient progressivement hydrophile lorsque la quantité d'hétéroatomes augmente⁽³⁾.

Le matériau carboné présente un caractère acido-basique lié notamment à la présence d'hétéroatomes ; sa surface est amphotère [11]. L'origine de l'acidité de surface qui varie en intensité est maintenant bien établie. Elle est attribuée à des groupements de type acides carboxyliques, phénols ou dérivés tels que les lactones et les anhydrides (*figures 2 et 3*). La proximité en surface de ces groupements peut conduire à la formation de nouvelles fonctions. Par exemple, deux groupes carboxyliques peuvent réagir ensemble sous l'effet de la chaleur et conduire à la formation d'un anhydride. En revanche, l'origine de la basicité de surface est encore très largement discutée. Elle peut être due à des groupements organiques de type pyrone, pyridine par exemple, ou/et, dans une moindre mesure, aux



	TPD	Températures
carboxylic	→ CO ₂	523 K 373 - 673 K 473 - 523 K
lactone	→ CO ₂	463 - 923 K 623 - 673K
phenol	→ CO	873 - 973 K
carbonyl	→ CO	973 - 1253 1073-1173 K
anhydride	→ CO+CO ₂	873K 900K 623 - 673K
ether	→ CO	973K
quinone	→ CO	973K - 1253K 1073K - 1173K

Figure 3 - Température de dégagement des différents types de groupes de surface (d'après [13]).

Pour un type de groupement, plusieurs valeurs de température de décomposition sont indiquées. Ces valeurs prêtent encore à discussion dans la littérature ; elles peuvent également être largement affectées par des paramètres expérimentaux tels que la texture du matériau, la vitesse de chauffe et la géométrie de l'appareillage utilisé.

électrons π délocalisés des structures aromatiques comme montré entre autres par les calculs de modélisation (méthode *ab initio*). La chimie de surface du carbone ne doit pas être considérée comme figée mais comme une entité qui évolue en fonction de paramètres extérieurs (température, nature des gaz environnants, temps...), ce qui rend son étude très complexe. A titre d'exemple, il est généralement observé que l'oxygène des groupes fonctionnels ne correspond qu'à un tiers ou deux tiers de la quantité totale d'oxygène présente dans le matériau carboné. Même si une partie se trouve vraisemblablement dans les cendres minérales, cette différence peut également être attribuée à la difficulté de déterminer avec précision les quantités respectives de chaque groupe oxygéné de surface. Il est donc indispensable de disposer de différentes techniques d'analyses complémentaires.

Sélection de techniques analytiques

Nous citerons trois types d'analyses : les analyses physico-chimiques, spectroscopiques et thermodynamiques. Le premier type d'analyses concerne les méthodes de titration acido-basique de Boehm [9], de titration potentiométrique (fonctions de distribution de pKa), de colorimétrie (utilisation de bleu de méthylène par exemple). Pour les titrations, l'utilisation de bases de différentes forces pour neutraliser les fonctions acides en surface permet de proposer une distribution de constantes d'acidité. Des acides (tels que HCl) seront utilisés pour doser les fonctions basiques. La surface carbonée peut également être considérée en terme de charges électriques. Dans ce cas, des méthodes électrochimiques telles que le point de charge zéro et le point isoélectrique [12] seront mises en œuvre. La comparaison des résultats obtenus par ces deux méthodes conduit à la distribution de surface des charges. La diversité des groupements fonctionnels due aux différents types de liaisons chimiques entraîne des stabilités thermiques de ces groupements qui peuvent varier dans une large gamme de

températures (figure 3). C'est cette propriété qui est utilisée dans la méthode de thermodésorption programmée [3-4, 13]. Le matériau est traité thermiquement jusqu'à 950 °C sous vide et les gaz désorbés de la surface sont quantitativement analysés par spectrométrie de masse, par exemple. La nature du groupement désorbé est déterminée à partir de sa température de désorption. En complément de ces méthodes physico-chimiques, des techniques spectroscopiques sont également largement utilisées.

Bien que la spectroscopie infrarouge (IR) et la résonance magnétique nucléaire (RMN) soient des techniques de choix pour les chimistes, elles restent très délicates à mettre en œuvre dans le cas des matériaux carbonés. Dans le cas de l'IR, l'interprétation des spectres reste difficile en raison d'une superposition des bandes d'adsorption et d'une intensité du signal diminuée en raison du caractère de corps noir du carbone. Le développement de la réflexion diffuse [14] et de la réflexion totale atténuée [15] ont permis, en partie, de contourner ces problèmes. La RMN du ¹³C permet d'identifier les différentes formes d'oxygène liées aux atomes de carbone [16]. La RMN de ¹⁵N, quant à elle, bien qu'étant très attractive dans la caractérisation des différentes formes de l'azote, révèle des problèmes de sensibilité liés à sa faible abondance isotopique et à sa faible concentration dans les matériaux carbonés. Toutefois, aussi bien l'infrarouge que la RMN restent des techniques qualitatives, voire semi-quantitatives, pour caractériser les matériaux carbonés.

D'autres techniques sont utilisées telles que la spectroscopie de photoélectrons (ESCA, « electron spectroscopy for chemical analysis ») ou la spectroscopie XANES (« X-ray absorption near edge structure »). L'ESCA est une méthode de caractérisation de l'extrême surface, alors que le XANES permet l'analyse en surface et dans le volume du matériau. Le développement de l'utilisation de cette dernière technique est freiné par son coût car elle nécessite l'usage d'un cyclotron. La spectroscopie ESCA permet d'obtenir des informations sur l'état et l'environnement d'un atome. Sous l'effet d'une irradiation incidente mono-énergétique du matériau (photons X dans le cas de l'XPS, « X-ray photoelectron spectroscopy »), les électrons émis des différents niveaux énergétiques ou moléculaires de l'échantillon apparaissent sous forme d'une série de raies d'énergie bien définie. Ces énergies sont caractéristiques non seulement des éléments constitutifs du matériau, mais également de l'environnement chimique des atomes étudiés. L'analyse conduit à l'obtention d'un spectre d'énergies de liaison encore appelé enveloppe d'énergies pour un atome donné. On parlera par exemple de l'enveloppe C_{1s} pour les électrons arrachés des orbitales 1s des atomes de carbone. Ce type d'analyse passe ensuite par la décomposition de cette enveloppe qui donne des informations sur les groupes chimiques. Cette méthode, applicable à d'autres atomes tels que l'oxygène et l'azote, est un très bon complément analytique dans le suivi de la modification de la chimie de surface [17].

Le troisième type d'analyses des groupes de surface peut être regroupé sous le terme d'analyses thermodynamiques que nous déclinons selon trois groupes [18] :

- Les calorimétries d'immersion et d'adsorption dans lesquelles le matériau est placé dans un liquide ou dans un flux liquide contenant une molécule sonde. Ces mesures rendent compte du caractère hydrophobe/hydrophile des carbonés et du caractère acido-basique de leur surface.
- La calorimétrie d'immersion dans l'eau permet la détermination de la polarité de surface compte tenu de

l'interaction des molécules d'eau avec les groupements oxygénés de surface.

• La calorimétrie d'adsorption de gaz tels que O₂, NH₃, NO, SO₂ et CH₄ permet de mesurer l'énergie d'interaction avec la surface carbonée, ce qui donne des informations sur la nature chimique et la quantité de sites superficiels.

La liste des techniques est loin d'être exhaustive et les méthodes microscopiques sont également très utiles pour la caractérisation des matériaux carbonés. Toutefois, les informations recueillies à partir de celles-ci (morphologie, caractéristiques interfaciales, composition massique...) dépassent le cadre de cet article.

Approche « interactions de surface »

Dans cette approche, la surface du matériau carboné est décrite en termes d'interactions moléculaires. Dans ce cas, des méthodes d'investigations utilisant une ou plusieurs molécules sondes sont mises en œuvre. On peut citer, à titre d'exemple, les travaux basés sur des mesures d'angle de contact [19] et des analyses par chromatographie en phase gazeuse inverse ou CGI. Pour cette dernière, différentes approches ont été envisagées [19-20]. Elles consistent toutes à placer le matériau à étudier dans une colonne chromatographique. Des composés connus de natures chimiques différentes appelés sondes moléculaires sont injectés et traversent la colonne. La rétention relative des différentes sondes dépendra des propriétés de surface du matériau carboné étudié. L'exploitation des résultats permet d'accéder à des données telles que l'enthalpie et l'entropie d'adsorption, à la nature et à l'intensité des interactions moléculaires, ainsi qu'à la répartition des sites de plus hautes énergies. Ces techniques donnent des informations relatives au caractère acido-basique et hydrophile de la surface carbonée et permettent, entre autre, de prévoir l'énergie d'adsorption dans le cas de polluants gazeux [17, 19].

Conclusion

Compte tenu de la complexité des matériaux carbonés liée à la diversité des précurseurs et des procédés d'élaboration, l'analyse des propriétés de surface n'est pas simple et elle doit passer par une série de techniques d'investigation que le chercheur choisira complémentaires. Certaines techniques s'attachent à la caractérisation de la chimie de surface des matériaux carbonés, d'autres sont basées sur les notions d'accessibilité de sites ou considèrent la surface carbonée en termes d'interactions moléculaires. La combinaison de ces différentes approches permet d'établir des corrélations entre les caractéristiques des matériaux carbonés et leurs performances d'usage et de pouvoir agir, si nécessaire, sur les procédés de synthèse afin de modifier les propriétés des matériaux et *in fine* d'améliorer leurs performances.

Notes et références

- (1) Une teneur en sites actifs (ne dépassant pas 0,1 % de la surface totale) indique que le matériau présente un degré d'organisation structural élevé qui se rapproche de celui du graphite. La teneur en sites actifs peut également être diminuée par traitement thermique à haute température (1 000 < T < 2 500 °C) du carbone, ce qui conduit à l'élimination des défauts de structure et favorise le développement des plans graphitiques, et par conséquent à la fermeture plus ou moins importante de la porosité. Au contraire, les traitements comme l'oxydation sous air ou l'oxydation chimique (ex : HNO₃) conduisent à la formation de défauts de structure et donc à une augmentation de la teneur en sites actifs.
- (2) Des solutions aqueuses telles que H₂O₂, NaOCl, HNO₃ peuvent être utilisées.
- (3) Un traitement du matériau carboné par de l'acide nitrique concentré rendra sa surface hydrophile. De nombreuses propriétés des matériaux carbonés, en particulier leur comportement en adsorption ou leur mouillabilité, sont influencées par la présence d'oxygène chimisorbé.
- [1] Leon y Leon C.A., Radovic L.R., Radovic L.R., Interfacial chemistry and electrochemistry of carbon surfaces, *Chemistry and Physics of Carbon*, P.A. Thrower (ed), Marcel Dekker, New York, **1994**, 24, p. 213.
- [2] Laine N.R., Vastola F.J., Walker P.L. Jr., The importance of active surface area in the carbon-oxygen reaction, *J. Phys. Chem.*, **1963**, 67, p. 2030.
- [3] Vix-Guterl C., Ehrburger P., Role of chemistry in advanced carbon-based composites, *World of Carbon*, P. Delhaes (ed), Taylor and Francis, Londres, **2003**, 2, p. 188.
- [4] Vix-Guterl C., Couzi M., Dentzer J., Delhaes P., Surface characterizations of carbon multiwall nanotubes: comparison between surface active sites and Raman spectroscopy, *J. Phys. Chem. B.*, **2004**, 108, p. 19361.
- [5] Fundamental issues in control of carbon gasification reactivity, *Applied Science, Series E*, J. Lahaye, P. Ehrburger (eds), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **1991**, 192, p. 461.
- [6] Vix-Guterl C., Bekri G., Dentzer J., Manocha S., Manocha L.M., Ehrburger P., Reactivity in wet air of carbon-carbon composites with treated pitches, *J. An. Appl. Pyrolysis*, **2003**, 67(2), p. 341
- [7] Béguin F., Chevallier, C., Vix-Guterl C., Saadallah S., Bertagna V., Letellier M., Rouzaud J.-N., Frackowiak E., A better understanding of the irreversible lithium insertion mechanisms in disordered carbons, *J. Phys. Chem. Solids*, **2004**, 65(2-3), p. 211.
- [8] Radovic L., Proceedings of the 6th international conference on nanotechnology in carbon, Batz-sur-Mer, 10-13 octobre **2004**, Cd-rom.
- [9] Boehm H.P., *World of Carbon*, P. Delhaes (ed), Taylor and Francis, Londres, **2003**, 1, p. 141-178.
- [10] Wang T.K., Donnet J.-B., Peng J.M.C., *Carbon fibers*, 3rd ed., J.-B. Donnet, T.K. Wang, S. Rebouillat, J.C.M. Peng (eds), Marcel Dekker, New York, **1998**, p. 231.
- [11] Morlay C., Laidin I., Chesneau M., Joly J.-P., Charbons actifs et traitement des eaux, *L'Act. Chim.*, **2006**, 295-296, p. 95.
- [12] Lopez-Ramon M.V., Stoeckli F., Moreno-Castilla C., Carrasco-Marin F., On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques, *Carbon*, **1999**, 37, p. 1215.
- [13] Figueredo J.L., Pereira M.F.R., Freitas M.M.A., Orfao J.J.M., Modification of the surface chemistry of activated carbons, *Carbon*, **1999**, 37, p. 1379.
- [14] Salame I., Bandoz T.J., Study of water adsorption on activated carbons with different degrees of surface oxidation, *J. Colloid Interf. Sci.*, **1999**, 210, p. 367.
- [15] Thomasson J., Coin C., Kahraman H., Fredericks P.M., Attenuated total reflectance IR micro-spectroscopy of coal, *Fuel*, **2000**, 79, p. 685.
- [16] Murata S., Hosokawa M., Kiden K., Nomura M., Analysis of oxygen-functional groups in brown coals, *Fuel Proc. Technol.*, **2003**, 67, p. 231.
- [17] Burg P., Fydrych P., Cagniant D., Nansé G., Bimer J., Jankowska A., The characterization of nitrogen-enriched activated carbons by IR, XPS and LSER methods, *Carbon*, **2002**, 40(9), p. 1521.
- [18] Menendez J.A., On the use of calorimetric techniques for the characterization of carbons. A brief review, *Thermochim. Acta*, **1998**, 312, p. 79.
- [19] Burg P., Abraham M.H., Cagniant D., Methods of determining polar and non-polar sites on carbonaceous adsorbents. The contribution of the linear solvation energy relationship approach, *Carbon*, **2003**, 41, p. 867.
- [20] Papirer E., Brendle E., Ozil F., Balard H., Comparison of the surface properties of graphite, carbon black and fullerene samples, measured by inverse gas chromatography, *Carbon*, **1999**, 37, p. 1265.



P. Burg

Philippe Burg (auteur correspondant)

est maître de conférences habilité à diriger des recherches au Laboratoire de Chimie et Applications de l'Université Paul Verlaine de Metz*.



C. Vix-Guterl

Cathie Vix-Guterl

est chercheur CNRS à l'Institut de Chimie des Surface et Interfaces (ICSI) de Mulhouse ; elle y est responsable de l'équipe « Carbones et céramiques »**.

* Laboratoire de Chimie et Applications, 1 boulevard Arago, Université Paul Verlaine, UFR Sciences, Technopôle Metz 2000, 57078 Metz Cedex 3.

Tél. : 03 87 54 74 35. Fax : 03 87 54 74 62.

Courriel : burg@univ-metz.fr

** ICSI, UPR CNRS 9069, 15 rue Jean Starcky, BP 2488, 68057 Mulhouse Cedex.

Tél. : 03 89 60 87 45. Fax : 03 89 60 87 99.

Courriel : Cathie.Vix@uha.fr