

Le contrôle de la microporosité des charbons actifs

Méthodes expérimentales et modélisation

Xavier Py, Benoît Cagnon et André Guillot

- Résumé** Les charbons actifs sont des adsorbants couramment utilisés dans de nombreuses applications domestiques et industrielles. Les performances de ces procédés sont intimement liées aux propriétés texturales de ces matériaux (taille moyenne et distribution de taille de pore, volume poreux spécifique). L'objet de cet article est de présenter les techniques de contrôle de ces propriétés texturales et de les comparer.
- Mots-clés** **Charbons actifs, adsorption, porosité, activation.**
- Abstract** **Activated carbon pore-size tailoring: experimental methods and models**
Activated carbons are very current adsorbent extensively used in industrial processes as well as in domestic applications. The performances of those applications are linked to the textural properties of the material, namely its mean pore size and pore size distribution and its specific porous volume. In the present paper, the various ways to tailor this porosity are presented and compared together.
- Keywords** **Activated carbons, adsorption, porosity, activation.**

Les charbons actifs sont des matériaux carbonés poreux utilisés depuis des siècles dans des applications industrielles et domestiques très variées. Leurs principaux paramètres caractéristiques descriptifs sont la taille moyenne de pores L_o , les volumes spécifiques microporeux W_o et total W_t , la distribution de taille de pores, la surface spécifique. Cette gamme de porosité est usuellement décrite selon l'IUPAC par trois domaines distincts : la microporosité ($L_o < 20 \text{ \AA}$), la mésoporosité ($20 < L_o < 500 \text{ \AA}$) et la macroporosité ($L_o > 500 \text{ \AA}$). Les micropores sont principalement responsables de la capacité d'adsorption du matériau vis-à-vis de petites molécules comme les gaz ; la mésoporosité permet l'adsorption de molécules plus larges et participe avec la macroporosité au transport diffusif intraparticulaire des espèces vers les micropores. Ces différents domaines poreux sont caractérisés par des techniques de mesure complémentaires et normalisées [1]. Parmi les adsorbants existants, les charbons actifs ont la propriété d'être essentiellement micro- et mésoporeux, ce qui leur permet de stocker de très importantes quantités de gaz.

Pour chaque application mettant en œuvre un adsorbant, on peut définir une texture poreuse optimale pour laquelle les performances du procédé seront maximisées. Il est alors nécessaire de pouvoir répondre à cette attente en synthétisant des charbons actifs à texture contrôlée dans l'ensemble de la gamme demandée : du tamis moléculaire carboné (CMS) au super-adsorbant.

Une telle maîtrise de leur texture microporeuse peut être réalisée en intervenant à différents niveaux des étapes d'élaboration du matériau. Celle-ci dépend de la nature du précurseur, des conditions opératoires de l'éventuelle étape de carbonisation, du type d'activation et de son protocole, d'éventuels prétraitements chimiques ou physiques, ainsi que de possibles post-activations.

D'autres méthodes consistent à modifier la porosité d'un adsorbant existant par dépôt de matière sur les parois de ses pores ou au contraire par « usure » uniforme de cette même surface. Une méthode, plus récente, consiste à élaborer une réplique en négatif de la structure très ordonnée de matrices telles que les zéolithes [2].

Dans tous les cas, le but de l'opération est d'obtenir un adsorbant présentant une taille moyenne de pore adaptée à l'application envisagée avec une distribution de taille la plus étroite possible [3-4] et un volume poreux le plus important possible. Or, ces différents paramètres descriptifs de la porosité ne sont pas indépendants entre eux : la taille moyenne de pore et le volume microporeux sont intimement liés [5].

Le diagramme de la *figure 1* illustre cette relation pour des charbons actifs conventionnels. On observe ainsi que ces matériaux se regroupent en trois domaines caractéristiques : **I** propre aux carbonisats et tamis moléculaires, **II** rassemblant la majeure partie des charbons actifs courants et **III** pour les matériaux présentant des porosités mal développées. Il semble ainsi que la gamme de texture de charbon actif existante soit prédéterminée et qu'il soit difficile de s'écarter de ces domaines.

Modification texturale par dépôt de carbone

La porosité de charbons actifs existants peut être modifiée par restrictions sélectives des plus gros pores selon deux méthodes : les dépôts par réaction chimique en phase vapeur (CVD) et les dépôts de larges molécules en phase liquide (polymères organiques ou inorganiques...). Si la première technique a fait l'objet de nombreuses publications, la seconde est décrite exclusivement dans des brevets d'invention.

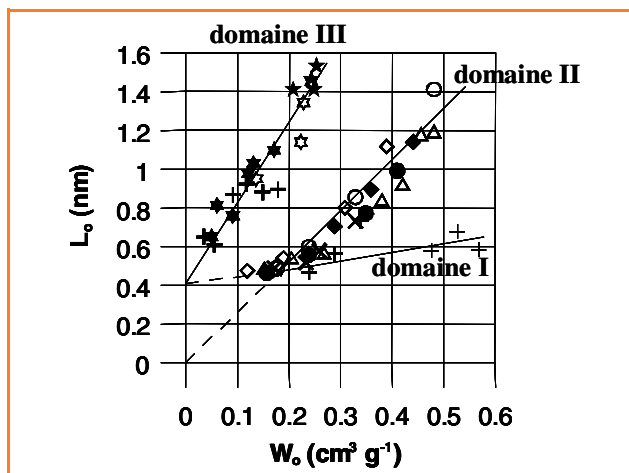


Figure 1 - Diagramme textural des charbons actifs conventionnels.

Restriction sélective par CVD

De tels traitements permettent d'élaborer des matériaux capables de séparer des molécules de tailles très semblables à l'aide d'une molécule de taille intermédiaire. La méthode de type CVD consiste tout d'abord à adsorber une espèce présente sous forme diluée en phase gaz dans la porosité accessible à la molécule considérée. La molécule adsorbée est alors carbonisée pour former un dépôt de carbone isotrope. Ce dépôt induit une restriction progressive du diamètre de pore. Les mécanismes d'adsorption et de carbonisation s'effectuent de manière simultanée et concurrentielle, auxquels s'ajoutent les mécanismes de transfert extraparticulaire et de diffusion intraparticulaire. Les conditions opératoires ainsi que la texture initiale de l'adsorbant et la nature de la molécule adsorbée vont donc influencer l'interaction entre ces phénomènes couplés. L'optimisation du procédé en vue de la maîtrise de la qualité d'un dépôt sélectif est donc très pointue et doit être gérée au cas par cas.

Ainsi, si les conditions opératoires sont telles que le dépôt ne se fait pas sur la surface externe de la particule mais bien dans les pores, le procédé s'arrête automatiquement dès lors que la restriction du diamètre des pores est telle que la molécule utilisée est elle-même exclue par effet tamis.

Différentes molécules organiques ont été testées : le benzène est la plus utilisée et semble la plus efficace. En général, la molécule est fortement diluée dans un gaz vecteur inerte alimenté à fort débit.

La texture initiale de l'adsorbant est un paramètre très sensible [6-8]. Kawabuchi *et al.* [6-7] ont étudié le cas du dépôt du benzène sur quatre types de charbons actifs les plus caractéristiques. Ils ont montré ainsi que le procédé CVD est surtout efficace sur les adsorbants microporeux à distribution de taille de pores étroite.

Restriction sélective par dépôt en phase liquide

Ces techniques sont utilisées industriellement pour élaborer des tamis moléculaires carbonés destinés à la séparation des constituants de l'air, en particulier l'oxygène et l'azote.

On peut utiliser des composés organiques [9] (fractions de fuel ou de brais, paraffines, huiles de lubrification, etc.) mis en solution dans un solvant approprié (éther de pétrole,

CCl_4 , acétone, benzène, cyclohexane, etc.). Le tamis carboné à modifier est imprégné par immersion dans la solution diluée, filtré et séché sous vide, puis étuvé. Il n'est pas forcément nécessaire d'effectuer une pyrolyse du tamis traité. Par ailleurs, si un premier traitement s'avère insuffisant, plusieurs dépôts successifs peuvent être réalisés.

Sutt et Robert montrent qu'en utilisant un polymère de taille moléculaire suffisante, seuls les macropores sont concernés par le traitement et l'on conserve donc intact le volume microporeux de l'adsorbant [10]. Néanmoins, pour obtenir cette sélectivité, il est nécessaire de limiter la teneur en polymère de 0,001 à 20 % en poids dans la solution d'imprégnation. Les auteurs recensent de nombreux polymères organiques ou inorganiques qui peuvent être utilisés séparément, simultanément ou séquentiellement.

Modifications texturales par oxydations ménagées cycliques

Les méthodes d'activation classiques mettent en jeu divers mécanismes de transferts et de réactions en compétition, aboutissant à une texture radialement hétérogène. Pour s'affranchir de cet effet, il est possible de découpler les étapes correspondant à l'apport d'agent activant sur la surface active et les mécanismes responsables du départ de matière. On bénéficie alors en outre d'une évolution graduelle de la porosité et d'une large famille de matériaux disponibles.

Le procédé d'activation ménagée à l'oxygène de l'air est composé de deux étapes distinctes : une chimisorption de l'oxygène moléculaire sur la surface à basse température, puis une carbonisation sous atmosphère inerte pour décomposer les groupes formés en consommant les atomes de carbone superficiels engagés.

Les étapes de chimisorption et de décomposition thermique sont alors répétées autant de fois que nécessaire pour obtenir le niveau d'activation désiré. La maîtrise du protocole de la première étape doit permettre de s'assurer que l'agent activant est réparti uniformément sur toute la surface disponible jusqu'au cœur de la particule, gage d'une distribution de taille de pores étroite.

De nombreuses études ont été publiées concernant la nature des groupements fonctionnels oxygénés présents à la surface de matériaux carbonés et les techniques mises en œuvre pour les caractériser [5-6]. Ces groupes se fixent quasi exclusivement sur les atomes de carbone des bords de plans de graphène présents dans les charbons actifs. Ainsi, chaque cycle correspond au départ d'une série de carbones périphériques de bord de plan disponibles dans le matériau. On obtient donc une érosion graduelle de la structure et une famille de charbons actifs de nature strictement identique, de même chimie de surface et uniquement différenciés par leur texture poreuse. De telles familles d'adsorbants présentent un grand intérêt pour l'étude expérimentale de l'influence de la texture poreuse des adsorbants sur les performances d'un procédé, ainsi que pour la mise au point des techniques de caractérisation ou la modélisation de ces matériaux.

Cette technique a été appliquée à divers charbons actifs [11] dont l'évolution de la taille moyenne de pores au cours des cycles est illustrée sur la figure 2. On constate ainsi que selon la nature du matériau, sa taille moyenne de pores varie de 1 Å (CTPKN) ou 2 Å (TA90) par cycle ou semble ne pas

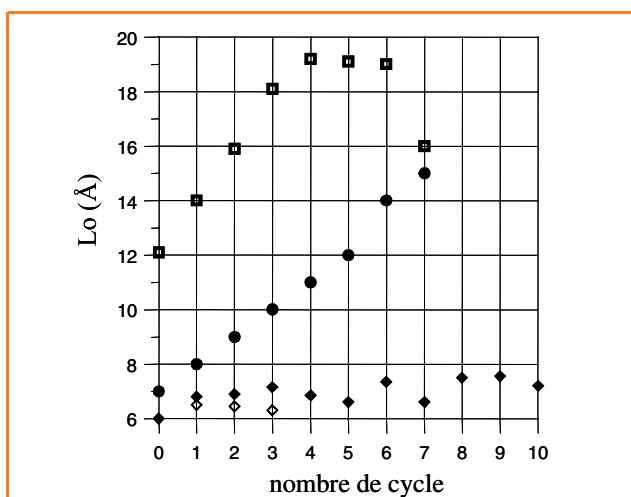


Figure 2 - Évolution de la taille moyenne de pores de divers charbons actifs par oxydation cyclique à l'air. TA90 (■), CTPKN (●), CMS5A (◆), CMS5Ap (◇).

être modifiée par le traitement (CMS5A). Lorsque la texture poreuse est trop érodée, on assiste alors à son effondrement comme illustré par la courbe du TA90.

Le CMS5A est un tamis moléculaire carboné qui présente un effet de porte à l'entrée de sa porosité non modifiée par le traitement cyclique. Sa taille de pore moyenne apparente est donc pratiquement constante alors que son volume microporeux (et donc sa capacité de stockage) est augmentée de 25 %. Ce résultat est particulièrement intéressant si l'on considère que le principal défaut des tamis moléculaires réside dans leur faible capacité de stockage.

Le volume microporeux des deux autres adsorbants testés est augmenté à chaque cycle (jusqu'à 4 %/cycle) au profit de leur capacité de stockage.

Cette technique de modification texturale permet ainsi de contrôler la taille de pore à l'angström près tout en se déplaçant en dehors des domaines linéaires de la figure 1, comme illustré sur la figure 3.

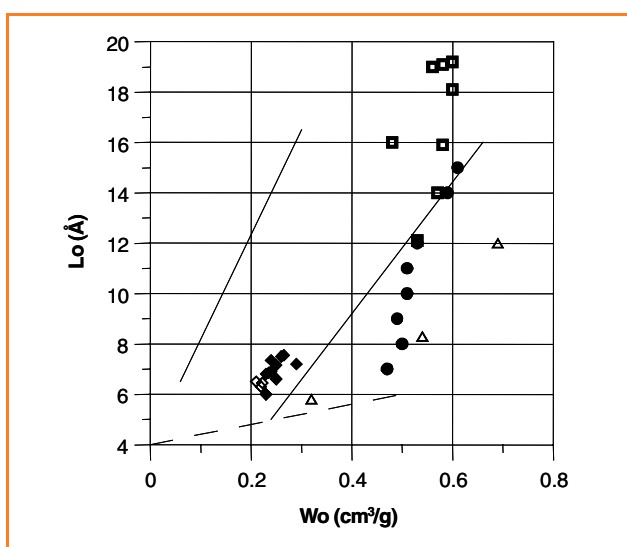


Figure 3 - Domaine textural obtenu par activations cycliques à l'air. TA90 (■), CTPKN (●), CMS5A (◆), CMS5Ap (◇), brai activé à KOH (Δ).

Modélisation de la porosité des charbons actifs

La porosité des charbons actifs est constituée d'un réseau de pores interconnectés dont la géométrie complexe est encore à l'étude [12]. Un premier modèle morphologique assez réaliste a été proposé par Mme Oberlin [13], représentant l'adsorbant carboné comme une feuille de papier froissée, la feuille étant formée de plans étendus de graphène et la porosité par les espaces libres laissés entre les plis. Ce modèle, largement adopté depuis, présente l'intérêt majeur de s'affranchir de l'image simpliste de pores cylindriques au profit d'une nature de porosité dite « en fente ». En effet, les techniques modernes de caractérisation des adsorbants confirment en bonne partie cette nature « en fente » qui, par ailleurs, rend bien compte de l'énergie potentielle d'adsorption observée sur les molécules d'adsorbat.

Cependant, l'étendue de ces plans de graphène est limitée à quelques couronnes benzéniques et les effets de bord sur l'adsorption sont aussi à considérer.

Parmi les études les plus récentes, celles basées sur les résultats de mesures aux rayons X [14] ont démontré que ces matériaux seraient composés d'un arrangement aléatoire d'unités structurales de base (« USB ») assimilables à des disques constitués d'empilements d'empilements de deux ou trois plans de graphène de 10 à 40 Å de diamètre. La présence de ces USB est reconnue depuis les années 40 [15], mais ce n'est que depuis peu qu'elle retrouve l'intérêt de la communauté scientifique.

On peut ainsi imaginer le réseau poreux comme étant constitué par l'espace libre inter-USB que l'on aurait dans un empilement aléatoire de ces nanostructures.

Cette approche a été testée [16] en appliquant les paramètres géométriques moyens mesurés de ces USB aux corrélations de lits fixes macroscopiques de disques mises au point en génie des procédés [17]. Les volumes de porosité estimés par ces corrélations sont en parfait accord avec les volumes spécifiques mesurés sur les carbonisats ou les CMS par isothermes à l'azote ou au CO₂. On peut ainsi conclure que le modèle d'empilement désordonné d'USB peut permettre de décrire la microporosité des charbons actifs.

Ce modèle peut alors être confronté aux résultats obtenus lors des modifications texturales par oxydation cyclique. En effet, lors de ces traitements, les USB sont progressivement érodées à chaque cycle par retrait des atomes de carbone de bord de plan.

Un modèle mathématique simple a été ainsi testé [16], considérant un empilement théorique d'USB de même taille et réduites à de simples disques [18].

Différents types de pores sont alors considérés selon la nature des parois engagées [19-20]. En effet, l'énergie potentielle d'adsorption d'une face d'USB constituée d'un plan de graphène est très supérieure à son côté constitué de bords de plans. On peut donc considérer statistiquement trois grandes classes de pores par ordre décroissant d'énergie potentielle d'adsorption : ceux formés entre deux faces d'USB (pore en fente), ceux formés entre un bord et une face (bord à face), et ceux formés uniquement entre des bords d'USB (bord à bord).

Si à chaque cycle oxydant, une rangée d'atomes de carbone périphériques est retirée, on peut calculer la variation de taille de pore et de volume microporeux correspondant à ces trois classes.

Ces calculs montrent que la porosité majoritaire des charbons actifs élaborés par voies conventionnelles est de

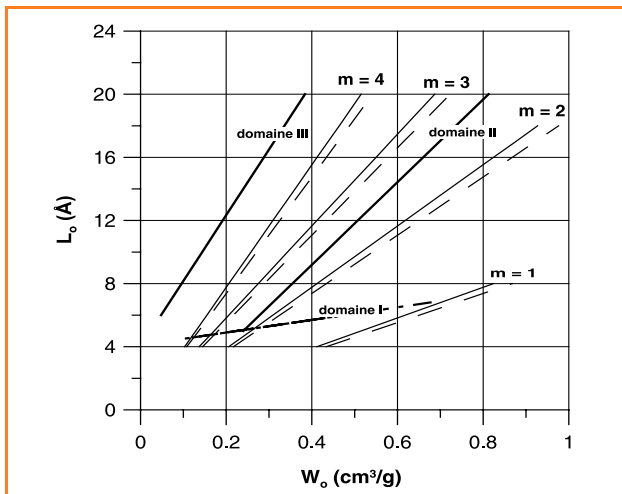


Figure 4 - Confrontation du modèle de pores « en fente » aux domaines de porosité des charbons actifs conventionnels (m : nombre de distances interfeuillet).

type « pore en fente » [16], c'est-à-dire formée entre deux faces adjacentes d'USB. Comme l'illustre la figure 4, les courbes théoriques du modèle pour des USB constituées de trois ou quatre plans (soit deux à trois distances interfeuillet) encadrent la droite du domaine II. Ceci est en parfait accord avec les observations de microscopie faites sur ce type de matériaux [19].

Ce même modèle de « pores en fente » ne peut mathématiquement pas rendre compte des courbes texturales expérimentales obtenues par cyclage oxydant pour lesquelles les pentes sont très élevées. Par contre, comme l'illustre le graphe de la figure 5, les modèles de pores engageant au moins un bord d'USB rendent parfaitement compte de ces résultats [17]. On peut donc considérer que les trois types de pores existent bien dans les charbons actifs. Cependant, les pores « en fente » étant les plus actifs vis-à-vis de l'adsorption, ils apparaissent comme majoritaires lors de caractérisations par mesures d'isothermes.

Les deux autres classes de pores sont cependant bien mises en évidence par les méthodes de modification texturales responsables de l'érosion des bords d'USB.

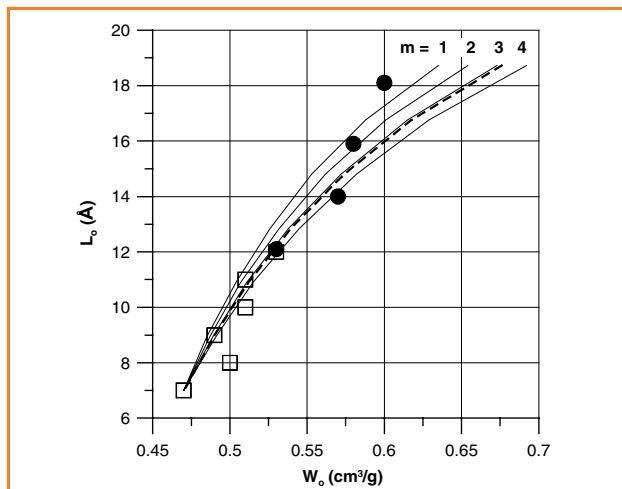


Figure 5 - Confrontation du modèle de pores « bord à face » aux domaines de porosité des charbons actifs modifiés par cycles oxydants (m : nombre de distances interfeuillet).

Conclusion

Les charbons actifs sont des matériaux poreux encore mal maîtrisés malgré la grande diversité de leurs applications industrielles et domestiques. De nouveaux modes d'élaboration ou de modification texturale permettent de produire des textures microporeuses originales laissant encore à ce jour des champs d'investigation à explorer. L'apparition de nouvelles variétés de « charbons actifs » comme les nanofibres ou les nanotubes activés laissent aussi présager de vastes développements à venir, notamment dans le domaine des nanotechnologies. Les charbons actifs dans leur ensemble sont à ce jour au centre d'enjeux stratégiques importants comme le stockage de vecteurs énergétiques ou au cœur du fonctionnement de procédés nouveaux.

Références

- [1] McEnaney B., Mays T.J., Rouquérol J., Rodriguez-Reinoso F., Sing K.S.W., Unger K.K., *Characterization of Porous Solids*, The Royal Society of Chemistry, 1997.
- [2] Vix-Guterl C., Parmentier J., Delhaes P., Nouveau concept d'élaboration de matériaux carbonés poreux : la synthèse par réplique, *L'Act. Chim.*, 2006, 295-296, p. 124.
- [3] Follin S., Goetz V., Guillot A., Influence of microporous characteristics of activated carbons on the performances of an adsorption cycle for refrigeration, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1996, 35, p. 2632.
- [4] Bilé S., Goetz V., Guillot A., Optimal design of an activated carbon for an adsorbed natural gas storage system, *Carbon*, 2002, 40, p. 1295.
- [5] Stoekli F., Daguerre E., Guillot A., The development of micropore volumes and widths during physical activation of various precursors, *Carbon*, 1999, 37, p. 2075.
- [6] Kawabuchi Y., Kawano S., Mochida I., Molecular sieving selectivity of active carbons and active carbon fibers improved by chemical vapour deposition of benzene, *Carbon*, 1996, 34, p. 711.
- [7] Kawabuchi Y., Oka H., Kawano S., Mochida I., Yoshizawa N., The modification of pore size in activated carbon fibers by chemical vapor deposition and its effects on molecular sieve selectivity, *Carbon*, 1998, 36, p. 377.
- [8] Verma S.K., Development of molecular sieving properties in microporous carbons, *Carbon*, 1991, 29, p. 793.
- [9] Munzner H., Heimbach H., Korbacher W., 1976, U.S. Patent 3,962,129.
- [10] Sutt Jr., Robert F., 1986, U.S. Patent 4,629,476.
- [11] Py X., Guillot A., Cagnon B., Activated carbon porosity tailoring by cyclic sorption/decomposition of molecular oxygen, *Carbon*, 2003, 41, p. 1533.
- [12] Medek J., Weishauptova Z., The microporous phase of carbonaceous substances and its fractal dimension, *Fuel*, 2000, 79, p. 1621.
- [13] Oberlin A., Carbonization and graphitization, *Carbon*, 1984, 22, p. 521.
- [14] Dahn J.R., Xing W., Gao Y., The falling card model for the structure of microporous carbons, *Carbon*, 1997, 35, p. 825.
- [15] Van Krevelen B.W., *Coal*, Elsevier, Amsterdam, 1993.
- [16] Py X., Guillot A., Cagnon B., Nanomorphology of activated carbon porosity: geometrical models confronted to experimental facts, *Carbon*, 2004, 42, p. 1743.
- [17] Zou R.P., Yu A.B., Evaluation of the packing characteristics of monosized non spherical particles, *Powder Technology*, 1996, 88, p. 71.
- [18] Yang S., Hu H., Chen G., Preparation of carbon adsorbents with high surface area and a model for calculating surface area, *Carbon*, 2002, 40, p. 277.
- [19] Rouzaud J.-N., Clinard C., Quantitative high-resolution transmission electron microscopy: a promising tool for carbon materials characterization, *Fuel Proc. Tech.*, 2002, 77-78, p. 229.
- [20] Kaneko K., Ishii C., Ruike M., Kuwabara H., Origin of superhigh surface area and microcrystalline graphitic structures of activated carbons, *Carbon*, 1992, 30, p. 1075.



X. Py

Xavier Py (auteur correspondant) est maître de conférences à l'Université de Perpignan, Laboratoire Procédés, matériaux et énergie solaire (PROMES)*.

Benoît Cagnon est maître de conférences à l'Université d'Orléans**.



B. Cagnon

André Guillot est ingénieur de recherche CNRS au PROMES*.



A. Guillot

* PROMES, UPR CNRS 8521, Rambla de la Thermodynamique, Tecnosud, 66100 Perpignan. Tél. : 04 68 68 22 64. Fax : 04 68 68 22 13. Courriel : py@univ-perp.fr

** IUT d'Orléans, Rue d'Issoudun, BP 6929, 45067 Orléans Cedex. Tél. : 02 38 49 44 31. Courriel : benoit.cagnon@univ-orleans.fr