

Formation de graphite et de nanodiamants par pyrolyse sous pression

Exemples d'applications en sciences de la Terre et de l'Univers

Jean-Noël Rouzaud, Olivier Beyssac, Fabrice Brunet, Corentin Le Guillou, Bruno Goffé, Thomas Cacciaguerra et Jean-Yves Laval

Résumé Sous pression ambiante, la synthèse de graphite requiert d'appliquer une température de 2 800 °C à des carbones de microtexture lamellaire (issus de précurseurs dépourvus d'oxygène). Dans le cas de précurseurs riches en oxygène, la microtexture des carbones reste poreuse et leur structure turbostratique, même à 3 000 °C. En revanche, une pyrolyse sous des pressions de quelques GPa permet d'obtenir du graphite, quelle que soit la microtexture du précurseur, et ce dès 1 000 °C. La formation du graphite naturel sous l'effet du métamorphisme résulte d'un processus analogue. Dans le cas de très hautes pressions (> 10 GPa), le diamant est la phase stable. Des nanodiamants ont été synthétisés ici par pyrolyse jusqu'à 1 900 °C, 15 GPa de nanoparticules de carbone (nanocristaux de C₆₀, noirs de carbone, suie quasi amorphe).

Mots-clés Graphite, diamant, température, pression, MET.

Abstract Graphite and nanodiamond formation by pyrolysis under pressure. Applications in Earth and Universe sciences

Under ambient pressure, graphite synthesis requires to apply a temperature of 2 800 °C to carbons characterized by a lamellar microtexture (obtained from oxygen-free precursors). With oxygen-rich precursors, the microtexture remains porous and the structure turbostratic, even at 3 000 °C. In contrast, pyrolysis carried out under pressures of a few GPa allows graphite formation, whatever the precursor microtexture, at temperatures as low as 1 000 °C. Formation of graphite in Nature under the metamorphism follows similar rules. With very high pressures (> 10 GPa), the diamond is the stable phase. Nanodiamonds were here synthesized by pyrolysis up to 1 900 °C, 15 GPa of carbon nanoparticles (C₆₀ nanocrystals, carbon blacks, quasi-amorphous soot).

Keywords Graphite, diamond, temperature, pressure, TEM.

Jusqu'à récemment, on ne connaissait que deux formes cristallines du carbone pur : le graphite, stable à basse pression, et le diamant, stable à haute pression. Le premier cristallise dans le système hexagonal et résulte de l'empilement tripériodique (ordre A-B) de feuillets polyaromatiques où les carbones sont hybridés sous la forme sp². Le second cristallise dans le système cubique, les carbones étant hybridés sous la forme sp³. Les fullerènes, troisième forme de carbone cristallisé, ont été découverts en 1985 ; le plus abondant est le C₆₀, molécule comportant 60 atomes de carbone hybridés sp². A température et pression ambiantes, les sphères de C₆₀ forment un réseau cubique.

Le mode classique de formation du graphite, utilisé dans les procédés industriels, s'opère sous le seul effet de la température et requiert deux conditions :

- que le précurseur soit un carbonisat de microtexture lamellaire (c'est-à-dire où de petits feuillets polyaromatiques sont pré-orientés en parallèle au sein de volumes de

- plusieurs μm³) ; de tels carbonisats sont issus de précurseurs dépourvus d'oxygène (films de carbone purs, coke d'antracène) ou très pauvres en cet élément (brais de houille, de pétrole) ;

- que le traitement thermique soit effectué jusque vers 2 800 °C. Ce mécanisme est illustré par les images a à d de la figure 1 obtenues sur des films de carbone chauffés de 800 à 2 650 °C [1-2]. Elles montrent le réarrangement des feuillets polyaromatiques dont le profil est directement visualisé par microscopie électronique par transmission (MET, voir encadré p. 9).

En revanche, les précurseurs riches en oxygène (bois, la plupart des charbons, résines phénoliques...) conduisent à des carbonisats où les feuillets polyaromatiques ne sont localement orientés en parallèle qu'au sein de volumes très petits (moins de 10³ nm³). Même après pyrolyse à 3 000 °C, le carbone reste poreux et de structure bipériodique (turbostratique). Ces carbones sont dits non graphitisables.

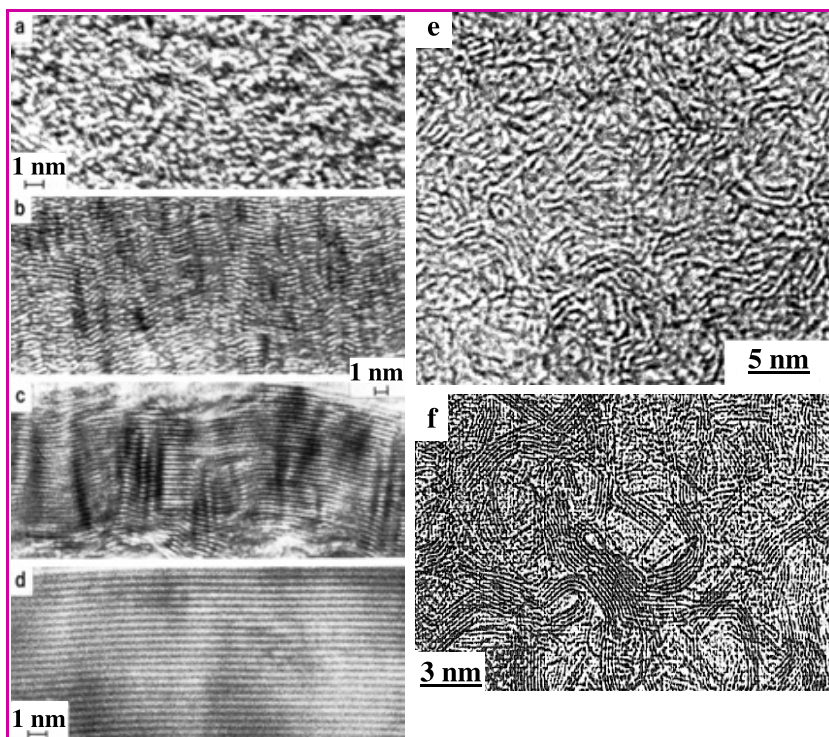


Figure 1 - Pyrolyses à pression ambiante.

a à d : films de carbone lamellaires graphitisables, a : 500 °C, b : 1 500 °C, c : 1 800 °C, d : 2 650 °C ; e et f : cokes de saccharose non graphitisables, e : 1 000 °C, f : 3 000 °C.

Ceci est illustré par les clichés e et f de la *figure 1* obtenus sur des cokes de saccharose chauffés respectivement à 1 000 et 3 000 °C [2]. Peu modifiée par un traitement thermique à pression atmosphérique, la microtexture est le paramètre limitant l'amplitude de l'évolution structurale, et donc le degré de graphitisation.

Ce n'est pas par ce mécanisme que se forme le graphite naturel. En effet, les températures mises en jeu dans le métamorphisme terrestre excèdent rarement 1 000 °C, et les précurseurs naturels sont souvent riches en oxygène. En revanche, on peut obtenir du graphite en laboratoire à des températures beaucoup plus basses (dès 1 700 °C), à partir de cokes de saccharose, à condition que le traitement thermique s'opère sous une pression de 0,5 GPa [1, 3]. Le mécanisme avancé diffère complètement de la graphitisation progressive des carbones graphitisables et fut attribué à des « changements de phases ». Pour mieux comprendre la formation du graphite naturel, nous nous sommes intéressés à l'évolution de carbones microporeux non graphitisables sous le seul effet de la température, représentatifs de précurseurs carbonés naturels ; nous les avons soumis à des conditions thermo-barométriques plausibles pour le métamorphisme terrestre (pressions de quelques GPa, températures de l'ordre de 1 000 °C). Puis, nous les avons comparés à ceux impliqués dans la formation du graphite naturel ; pour ce faire, nous avons choisi une série de matières organiques issues d'algues et soumises à un métamorphisme croissant. Nous avons ensuite étudié des carbones obtenus lors de pyrolyses effectuées à plus hautes pressions et températures ($P = 15 \text{ GPa}$, $T \geq 1 500 \text{ °C}$), où le diamant est la phase thermodynamiquement stable. Nous nous

sommes focalisés sur la formation de ces nanocristaux en prenant pour précurseurs des nanoparticules de carbone (C_{60} , noirs de carbone, suies). Les résultats obtenus en MET font l'objet du présent article.

Graphitisation expérimentale sous pression (1 000 °C, 2 GPa, 95 heures)

Nous avons étudié les effets de différents paramètres (nature du précurseur, température, pression) à l'aide d'expériences effectuées sous pression hydrostatique (jusqu'à 4 GPa et 1 000 °C, pendant 95 heures) [4]. L'application d'une pression de 2 GPa permet d'obtenir du graphite dès 1 000 °C, et ce quel que soit le précurseur, qu'il soit graphitisable ou non, sous le seul effet de la température. Ceci est illustré par la *figure 2* montrant la graphitisation sous pression du carbonisat de saccharose. Le mécanisme est complètement différent de celui suivi lors de la synthèse du graphite industriel (cf. *figure 1*, a à e). La formation du graphite est ici rendue possible par des évolutions progressives de la microtexture poreuse turbostratique de départ à une microtexture lamellaire graphitisée. Le graphite se forme ainsi dans les parois de pores de plus en plus grands, au sein desquelles l'ordre tri-périodique peut se développer (cf. les diagrammes de diffraction électronique placés en encarts dans les images de la *figure 2* : modulation des bandes 11 (flèche sur le diagramme c) et les réflexions hkl (flèches sur le diagramme d)). La nature du précurseur ne semble pas jouer de rôle significatif. Lors des pyrolyses sous pression, les carbonisats lamellaires conservent leur microtexture, mais ne se graphitisent pas plus facilement.

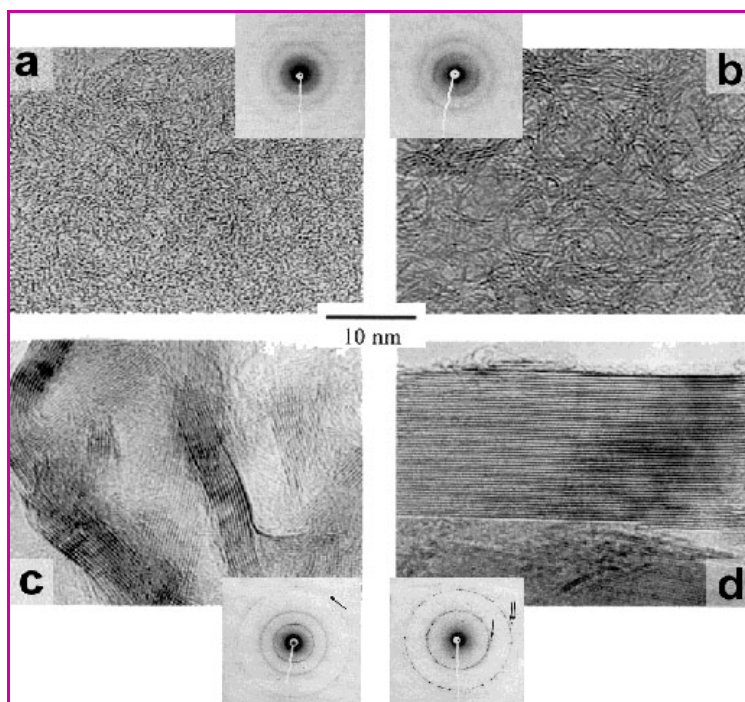


Figure 2 - Carbonisats de saccharose chauffés à 1 000 °C pendant 95 h sous pression. En encarts : diagrammes de diffraction. a : 0,1 MPa, b : 0,1 GPa, c : 1 GPa, d : 2 GPa [4].

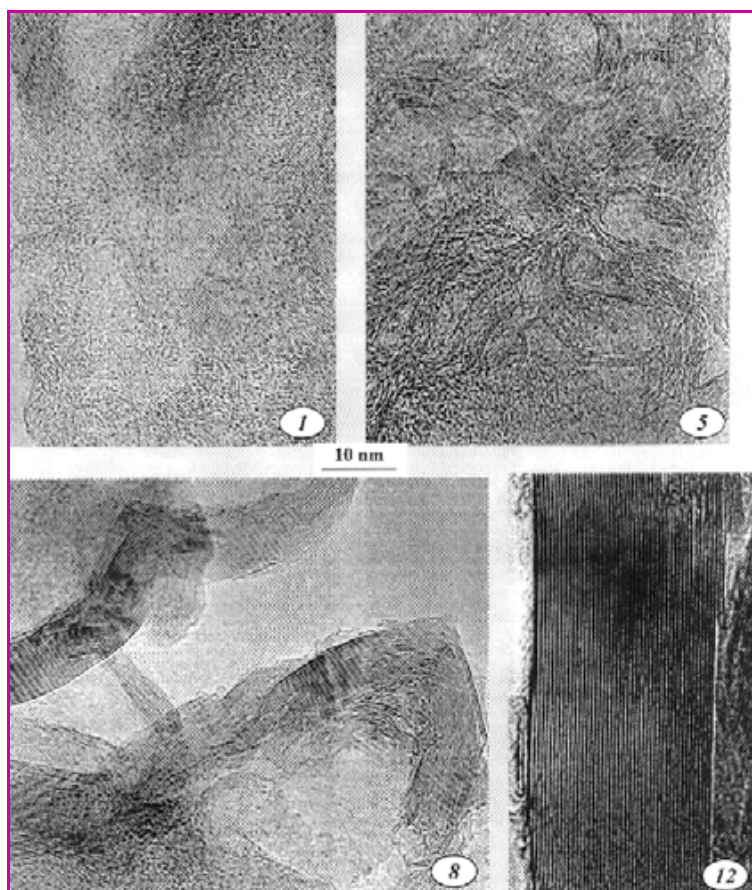


Figure 3 - Carbones issus d'algues soumis à un métamorphisme croissant. 1 : 1,3 GPa, 330 °C ; 5 : 1,7 GPa, 350 °C ; 8 : 1,9 GPa, 380 °C ; 12 : 2 GPa, 500 °C [5].

Graphitisation naturelle (500 °C, 2 GPa, appliquées à l'échelle des temps géologiques)

Une série de carbones naturels soumis à un métamorphisme croissant a été comparée à ces carbones expérimentaux synthétisés sous pression [5]. Nous avons échantillonné dans les Alpes une série de métasédiments ayant subi des températures variant de 350 à 500 °C et des pressions de 0,3 à plus de 2 GPa lors de l'orogénèse alpine, et ce pendant plusieurs millions d'années. Les carbones qu'ils contiennent (kérogènes issus d'algues) sont issus d'un même précurseur non graphitisable en l'absence de pression. La comparaison des images de MET de la figure 2 (carbones expérimentaux) et celles de la figure 3, enregistrées sur des carbones naturels, montre que les mécanismes de graphitisation sont très semblables. Qu'il s'agisse de métamorphisme naturel ou de pyrolyse sous pression, ce sont les modifications microtexturales permises par la pression qui permettent la graphitisation de carbonisats non graphitisables sous le seul effet de la température.

Formation de diamant par traitement thermique de nanoparticules de carbone (C₆₀, noirs de carbone, suies) sous très haute pression (15 GPa)

Dans le cas de très hautes pressions (> 10 GPa), c'est le diamant qui devient la phase carbonée stable. Nous avons étudié la formation de ce cristal à partir de différentes nanoparticules de carbone (nanocristaux de C₆₀, noirs de carbone, suies). Dans le cas des nanocristaux de C₆₀ (d'une taille de quelques dizaines de nanomètres), traités sous 15 GPa à des températures supérieures à 800 °C, la diffraction des rayons X et la microspectrométrie Raman avaient détecté du carbone décrit comme amorphe entre 1 200 et 1 500 °C, puis du diamant à 1 600 °C, qui devient la seule phase détectable à 1 900 °C [6]. La MET nous a permis de visualiser directement ces transformations. Les échantillons, préparés dans la presse à enclume de diamant de Clermont-Ferrand, ont été fournis par Viatcheslav Agafonov (PIMIR, Université de Tours) ; ils ont fait l'objet du DEA d'A. El Morabit préparé au CRMD (CNRS-Université d'Orléans). Nous avons montré que la transition entre les cristaux de C₆₀ et le diamant passait, entre 1 200 et 1 500 °C, par des phases graphitiques turbostratiques dotées d'une microtexture « en empreinte digitale » [7] (figure 4a) ; ce carbone correspond à la phase abusivement décrite comme amorphe en diffraction des rayons X. A 1 500 °C, nous avons pu visualiser des nanocristaux de diamant (repérés par leurs plans 111 ($d_{111} = 0,206$ nm), cf. zone cerclée de la figure 4b) dans une matrice de carbone turbostratique ($d_{002} > 0,35$ nm).

Une deuxième série d'échantillons a été obtenue à partir de noirs de carbone (Printex P25). Il s'agit de nanoparticules sphériques (diamètre 30-100 nm) de microtexture concentrique (« en pelure d'oignon ») et de structure turbostratique. Nous les avons sélectionnées comme étant assez proches structurellement et microtexturalement de celles supposées

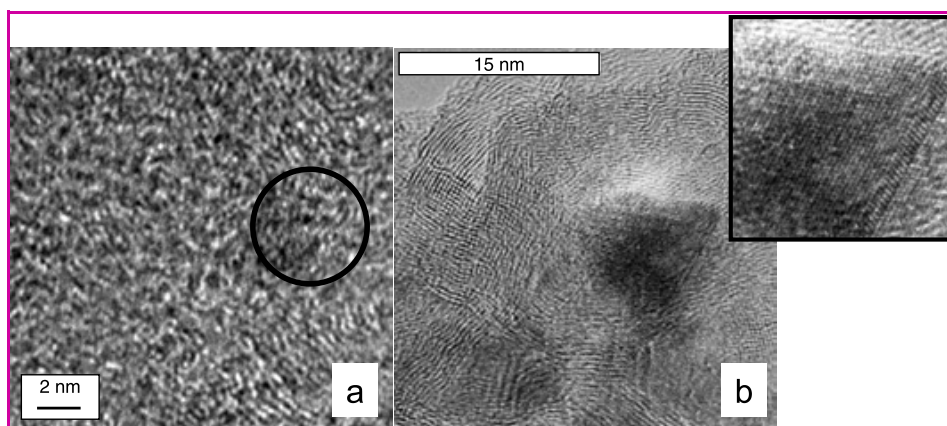


Figure 4 - Formation de nanocristaux de diamant ($d_{111} = 0,206$ nm) lors de pyrolyses à 1 500 °C, 15 GPa. a : dans une matrice de carbone turbostratique ($d_{002} > 0,35$ nm) issue de C₆₀ (un nanodiamant est cerclé) ; b : dans un noir de carbone.

former les poussières carbonées interstellaires [8]. Ces noirs ont été pyrolysés sous pression dans la presse multi-enclume du Geodynamics Research Center (Université d'Éhime, Matsuyama, Japon) dirigé par le professeur Tetsuo Irifune. Le traitement thermique de noirs en l'absence de pression conduit à un carbone polyédrique partiellement graphitisé [1]. Sous l'effet de la pression, dès 1 500 °C, 15 GPa, des nanocristaux de diamant apparaissent au cœur des noirs (*figure 4b*), dont la partie externe tend à se polyédriciser sans que le stade graphite soit atteint [9]. La transformation en diamant est quasi complète à 1 900 °C comme en attestent la diffraction des rayons X et la microspectrométrie Raman. Avec des suies quasi amorphes, la transformation en nanodiamant est plus rapide ; elle est presque complète dès 1 500 °C au bout de 15 min, alors qu'elle ne concerne que 20 % d'un graphite de référence [9]. Les cristaux de nanodiamants ainsi obtenus sont généralement maclés. La morphologie de ces macles (macles « linéaires », « en étoile ») est une signature des conditions de leur formation (dépôt chimique en phase gazeuse, synthèse sous pression à l'état solide, détonation...) et devrait permettre de discuter de l'origine des nanodiamants contenus dans certaines météorites [10].

Conclusion

La pyrolyse sous pression de différents carbones permet de compléter le diagramme de stabilité des carbones dans le domaine des hautes pressions et de simuler la formation de certains carbones naturels. Avec des pressions de quelques GPa, on obtient du graphite à partir de tous les précurseurs, qu'ils soient graphitisables ou non, sous le seul effet de la température. La température de graphitisation est alors fortement abaissée par rapport à celle requise pour les procédés industriels (1 000 °C au lieu de 2 800 °C). Le rôle clé de la microtexture sur la graphitisation a été confirmé.

Les pyrolyses à 1 000 °C sous des pressions de quelques GPa simulent correctement la formation du graphite naturel sous l'effet du métamorphisme. Sous l'effet de pressions et de températures plus élevées (15 GPa, > 1 500 °C), on forme du diamant. En partant de nanoparticules de carbone (noirs de carbone, suies), la transformation est plus rapide, et ce d'autant plus que le précurseur est désordonné. On obtient ainsi des nanodiamants d'organisations comparables à ceux des météorites.

Références

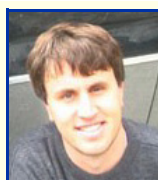
- [1] Oberlin A., High-Resolution TEM studies of carbonization and graphitization, *Chemistry and Physics of Carbon*, vol. 22, P.A. Thrower (ed), Marcel Dekker, New York, 1989, p. 1.
- [2] Rouzaud J.-N., Oberlin A., Structure, microtexture and optical properties of anthracene and saccharose-based carbons, *Carbon*, 1989, 27, p. 517.
- [3] de Fonton S., Oberlin A., Inagaki M., Characterization by electron microscopy of carbon phases (intermediate turbostratic phase and graphite) in hard carbons when heat-treated under pressure, *J. Material Science*, 1980, 15, p. 909.
- [4] Beyssac O., Brunet F., Petitot J.-P., Goffé B., Rouzaud J.-N., Experimental study of the microtextural and structural transformations of carbonaceous materials under pressure and temperature, *Eur. J. Mineral.*, 2003, 15, p. 937.
- [5] Beyssac O., Rouzaud J.-N., Goffé B., Brunet F., Chopin C., Graphitization in a high-pressure, low-temperature metamorphic gradient: a Raman microspectrometry and HRTEM study, *Contrib. Mineral. Petrol.*, 2002, 143, p. 19.
- [6] Szwarc H., Davydov V.A., Plotnianskaya G.A., Kashevarova L.S., Agafonov V., Ceolin R., Chemical modifications of C₆₀ under the influence of pressure and temperature: from cubic C₆₀ to diamond, *Synthetic Metals*, 1996, 77, p. 272.
- [7] Rouzaud J.-N., Cacciaguerra T., El Morabit A., Clinard C., Bény J.-M., Agafonov V., Davydov V., Diamond formation from C₆₀ crystals heated under high pressure, *Extended Abstracts Carbon 2003 Conference*, 2003.
- [8] Galvez A., Herlin-Boime N., Reynaud C., Clinard C., Rouzaud J.-N., Carbon nanoparticles from laser pyrolysis, *Carbon*, 2002, 40, p. 2775.
- [9] Le Guillou C., Rouzaud J.-N., Brunet F., Irifune T., Ohfuji H., Laval J.-Y., Goffé B., *Extended Abstracts Carbon 2005 Conference*, 2005.
- [10] Daulton T.L., Eisenhour D.D., Bernatowicz T.J., Lewis R.S., Buseck P.R., Genesis of presolar diamond: comparative HRTEM study of meteoritic and terrestrial nanodiamonds, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1996, 60, p. 4853.



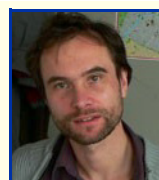
J.-N. Rouzaud



B. Goffé



O. Beyssac



F. Brunet



C. Le Guillou



T. Cacciaguerra



J.-Y. Laval

Jean-Noël Rouzaud (*auteur correspondant*) est directeur de recherche au CNRS, responsable de l'équipe « Matériaux géologiques et environnement » au Laboratoire de géologie de l'ENS¹. Sa thèse d'État, soutenue en 1984, a porté sur la graphitisation. Il a encadré depuis neuf thèses sur ce sujet, et s'est spécialisé sur l'étude des carbones naturels terrestres et extraterrestres et sur leurs analogues élaborés en laboratoire.

Bruno Goffé est directeur de recherche CNRS et directeur du Laboratoire de géologie de l'ENS¹, **Olivier Beyssac** et **Fabrice Brunet** y sont chargés de recherche CNRS et **Corentin Le Guillou** y effectue sa thèse.

Thomas Cacciaguerra est assistant-ingénieur CNRS à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier².

Jean-Yves Laval est chargé de recherche CNRS au Laboratoire de physique du solide de l'ESPCI³.

¹ Laboratoire de géologie de l'École Normale Supérieure de Paris, 24 rue Lhomond, 75231 Paris Cedex 5.
Tél. : 01 44 32 22 19.

Courriels : rouzaud@geologie.ens.fr, goffe@geologie.ens.fr, beyssac@geologie.ens.fr, brunet@geologie.ens.fr, cleguill@clipper.ens.fr

² Courriel : Thomas.cacciaguerra@enscm.fr

³ Laboratoire de physique du solide, UPR5 CNRS-ESPCI, 10 rue Vauquelin, 75231 Paris Cedex 05.
Courriel : Jean-Yves.Laval@espci.fr