# 

Mensuel - Mars-Avril 2006 - N° 295-296

# Les matériaux Carbonés Recherches et applications









En collaboration avec le GFEC



Édité par la Société Française de Chimie



#### Recherche en protection des cultures

Syngenta est un leader mondial de l'agro-industrie qui s'engage pour une agriculture durable par le biais de ses activités de recherche et de développement. La société est un leader dans le domaine de la protection des cultures et occupe le troisième rang sur le marché des semences commerciales à haute valeur ajoutée. Syngenta emploie quelque 20000 personnes dans plus de 90 pays.



www.syngenta.fr



#### RÉDACTION

Rédacteur en chef : Bernard Sillion Rédactrice en chef adjointe : Séverine Bléneau-Serdel Secrétaire de rédaction : Roselyne Messal Webmestre : Jérémie Meyer de Ville http://www.etage-13.com

#### Comité des rubriques :

Recherche et développement : Bernard Sillion, Industrie : Gilbert Schorsch, Enseignement et formation : Michel Boyer, TP : Nicolas Cheymol, Histoire de la chimie : Marika Blondel-Mégrelis, Comment ça marche ? : Véronique Nardello-Rataj, Informations générales : Séverine Bléneau-Serdel, Activités de la SFC et Manifestations : Roselyne Messal, Livres et médias : Yves Dubosc

#### Comité scientifique et de lecture :

P. Arpino, A. Audibert-Hayet, X. Bataille, H. Belhadj-Tahar, M. Blanchard-Desce, E. Bordes-Richard, D. Bouveresse, J. Buendia, J.-C. Daniel, R.-E. Eastes, E. Florentin, J.-P. Foulon, J. Fournier, J.-F. Lambert, A. Marquet, H. Méjean, N. Moreau, A. Ouali, P. Pichat, A. Picot, M. Poite, P. Rigny, F. Sécheresse, E. Soulié, H. This, M. Verdaguer, P. Vermeulin, C. Viel, D. Vivien

Journaliste scientifique : Émérence Marcoux Partenariat : CNRS, Fondation Internationale de la Maison de la Chimie, Institut National de la Santé et de la Recherche Médicale (Inserm)

L'Actualité Chimique bénéficie du soutien du Ministère de la Culture et de la Communication (Délégation générale à la langue française et aux langues de France)

Publication analysée ou indexée par : Chemical Abstracts, base de données PASCAL

#### ÉDITION

Société Française de Chimie 250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris Tél. : 01 40 46 71 64 - Fax : 01 40 46 71 61 Courriel : redaction@lactualitechimique.org http://www.lactualitechimique.org Directeur de la publication : Armand Lattes, président de la Société Française de Chimie Imprimerie : SPEI, BP 26, 54425 Pulnoy Maquette articles : e-Press, Casablanca Technopark, Route de Nouaceur, Casablanca (Maroc) Maquette hors articles : Mag Design

http://www.magdesign.info

#### ISSN 0151 9093

#### PUBLICITÉ

EDIF, Le Clemenceau, 102 avenue Georges Clemenceau, 94700 Maisons-Alfort Tél. : 01 43 53 64 00 - Fax : 01 43 53 48 00 edition@edif.fr, http://www.edif.fr Index des annonceurs : p. 2

© SFC 2006 - Tous droits réservés Dépôt légal : mars-avril 2006

Toute représentation ou reproduction, intégrale ou partielle, fait sans le consentement de l'auteur, ou des ayants droits, ou ayant cause, est illicite (loi du 11 mars 1957, alinéa 1er de l'article 40). Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait une contrefaçon sanctionnée par les articles 425 et suivants du Code pénal. La loi du 11 mars 1957 n'autorise, aux termes des alinéas 2 et 3 de l'articles 41, que les copies et les reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective d'une part, et, d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration.

#### TARIFS 2006 - L'ACTUALITÉ CHIMIQUE



## Fin d'un intérim

omment ne pas commencer cet éditorial sans rendre un hommage très ému à la mémoire de Pierre Potier? Nous publierons le mois prochain des témoignages du CNRS, des Académies et de la Maison de la Chimie, mais je voudrais simplement évoquer l'intervention qu'il fit à l'occasion d'un petit colloque intitulé « Chimie et bien-être » à Lyon, en octobre dernier, devant un auditoire de lycéens, de leurs professeurs et de jeunes étudiants, sur le thème « chimie et santé ». Son stupéfiant talent de communicateur faisait passer la salle du rire à l'émotion, et je suis convaincu que les jeunes auditeurs ont ressenti, grâce à lui, combien la recherche conduite à ce niveau était à la fois importante pour améliorer la vie quotidienne par ses résultats, mais cependant ludique dans sa démarche. Quoi de mieux pour susciter le goût des sciences, et je ne serais pas surpris que quelques vocations lycéennes aient été confirmées, voire initiées, par Pierre Potier à cette occasion. Nous ne saurions en outre oublier à la rédaction le soutien qu'il a apporté à la revue grâce à un partenariat mis en place voici deux ans.

Revenons à L'Actualité Chimique : un début de polémique a pris naissance en Rhône-Alpes suite à un débat au Comité de rédaction qui portait sur les publications de communications présentées dans le cadre de réunions des sections régionales de la SFC. Dans sa majorité, le Comité de rédaction a considéré que notre journal, magazine scientifique généraliste, devait proposer à ses lecteurs des articles de revue faisant le point sur un sujet ou un thème, articles qui devaient pouvoir être lus par l'ensemble de la communauté des chimistes, et qu'il fallait donc éviter la publication d'articles primaires, sans doute très intéressants, mais accessibles pour chacun d'entre eux uniquement par des populations très réduites...



Au niveau de la rédaction, nous devons prendre en compte le fait que nous avons à la SFC quinze sections régionales, et si chacune souhaite publier un cahier de quatre ou cinq publications par an après son colloque régional, on voit que rapidement le journal deviendra une revue primaire qui cessera d'être un outil de culture générale pour les chimistes. Il semble que cette position du Comité de rédaction soit contestée par nos amis de Rhône-Alpes. La controverse est-elle irréductible ? Certes non.

Si nous pensons que l'intérêt des compte rendus de colloques réside en fait dans l'analyse critique que peut en faire un participant qui mettra en perspective les nouveautés en soulignant les interventions remarquées, il reste cependant possible de publier les contributions primées sur le site du journal.

Ce numéro est consacré aux matériaux carbonés : simple par sa chimie, mais très complexe dans ses organisations, le carbone a donné naissance à des structures fascinantes. Ce dossier est un remarquable outil que les étudiants, mais aussi les professionnels, consulteront avec profit. La rédaction adresse ses remerciements aux coordinateurs : Guy Furdin, Pierre Delhaes et François Béguin.

Une dernière nouvelle : l'éditorial du prochain numéro sera signé par Paul Rigny, membre du Comité de rédaction depuis plusieurs années, qui a accepté de prendre en charge la fonction de rédacteur en chef. Je le remercie vivement et je suis convaincu du succès de ses actions pour le développement de *L'Actualité Chimique*.

> Bernard Sillion Rédacteur en chef « par intérim »

# Éditorial

### Éditorial

Fin d'un intérim, par B. Sillion

	LES MATÉRIAUX CARBONÉS En collaboration avec le Groupe Français d'Étude des Carbones 6-12 GGEGEGEGE Verture : © Marine Couderc (www.matheierearoulettes.com)	28
En direct de l'UIC	12	P
Informations générale	es 13	0
Livres et médias	13	2
Manifestations	13	4
Calendrier	1;	34

1

1

135

136

136

Activités de la SFC

Hommage

Jean Rigaudy (1921-2005), par J. Cossy

Index des annonceurs					
Agilent Technologies	p. 5	Maison de la Chimie	4 <sup>e</sup> de couv.		
ASC european master	encart	Nar-ex	p. 51		
Cognis France	p. 99	Resogaz	p. 81		
EDIF	p. 32	Serono	p. 41		
EDP Sciences	p. 128	Syngenta	2 <sup>e</sup> de couv.		
Étage 13	p. 123	TCI Europe	p. 27		
Glaxo Smith Kline	3° de couv.	UdPPC	p. 71		
Mag design	p. 66				

LES MATÉRIAUX CARBONÉS	6-128
	C 120
Introduction	0
Les matériaux carbonés au cœur des défis technologiques et environnementaux, par <b>G. Furdin</b> , <b>P. Delhaes</b> et <b>F. Béguin</b>	6
Carbones naturels et artificiels	7
Paléogenèse du pétrole et applications industrielles, par <b>A. Oberlin</b> et <b>S. Bonnamy</b> Formation de graphite et de nanodiamants par pyrolyse sous pression. Exemples d'applications en sciences de la Terre et de l'Univers, par <b>JN. Rouzaud</b> , <b>O. Beyssac</b> , <b>F. Brunet</b> , <b>C. Le Guillou</b> , <b>B. Goffé</b> ,	7
T. Cacciaguerra et JY. Laval	11
Le diamant et ses ressources, par <b>E. Bauer-Grosse</b> Graphites naturels et synthétiques pulvérulents : production et principales utilisations industrielles,	15
par HA. Wilhelm et J. L'Heureux	19
Les graphites pour les applications nucléaires, par JP. Bonal et L. Gosmain	23
Une nouvelle génération de noirs de carbone, par N. Probst, F. Fabry, E. Grivei et T.M. Gruenberger	28
Les reactions d'intercalation dans le graphite : une chimie bidimensionnelle, par C. Heroid et P. Lagrange	33
Caractérisation des matériaux carbonés au moyen de phonons et d'électrons, par JP. Issi	38
Composites thermostructuraux	42
Fibres de carbone et matériaux composites, par P. Delhaes et P. Olry	42
Les composites carbone/carbone, par <b>J. Thébault</b> et <b>P. Olry</b>	47
Densitication rapide par calefaction de materiaux composites carbones et ceramiques, par P. Deinaes, P. David et C. Robin-Brosse	52
La croissance des pyrocarbones, par X. Bourrat, JM. Vallerot, F. Langlais et G.L. Vignoles	57
La runture des graphites par D Boulty S Monchaux et B Tahon	62
La ruptare des graphices, par <b>D. Heaby</b> , <b>et meneraax</b> et <b>D. ranen</b>	02
Carbones pour l'énergie	67
Les matériaux carbonés utilisés dans l'industrie de l'aluminium : élaboration, applications et propriétés,	67
par <b>B. Analu</b> Matériaux carbonés pour la gestion thermique des procédés, par <b>X. Pv. V. Goetz</b> et <b>B. Olivès</b>	72
Charbons actifs pour le stockage de combustibles gazeux, par A. Celzard, P. David, V. Goetz	12
et JF. Marêché	77
Le stockage de l'hydrogène dans les carbones : modélisation et optimisation des performances,	
par R. JM. Pellenq, O. Maresca, F. Marinelli, L. Duclaux, P. Azais et J. Conard	82
Les carbones dans les systèmes de stockage electrochimique de l'energie, par F. Beguin et R. Yazami	80
Carbones pour la chimie et l'environnement	91
Importance de la chimie de surface des matériaux carbonés : méthodes de caractérisation, par P. Burg	0.1
et C. Vix-Guteri	91
Le contrôle de la microporosité des charbons actifs : méthodes expérimentales et modélisation,	95
par X. Py, B. Cagnon et A. Guillot	100
Nouveaux catalyseurs metalliques supportes sur tissus de carbone active a base de cellulose, par A. Perrard, JP. Joly, A. Bourane, P. Olry et P. Gallezot	104
Nouveaux carbones nanostructurés	109
Nanotubes et nanofilaments de carbone, par M. Monthioux	109
Les allotropes du carbone : une grande famille, par <b>JB. Donnet</b>	115
Les aérogels et les structures alvéolaires : deux exemples de mousses de carbone, par L. Kocon	
et T. Piquero	119
J. Parmentier et P. Delhaes	124



## Abonnement 2006

(11 numéros par an, numéros spéciaux inclus)

#### Cochez la case qui correspond à l'abonnement auquel vous voulez souscrire : Étranger

□ 95€	Particuliers
□ 110 €	Lycées

- ées
- 195€ Institutions

- □ 100 € □ 130 €
  - Lycées

Particuliers

205€ Institutions

# Complétez votre collection de numéros spéciaux

- Chimie et vie guotidienne (novembre 1999) : 15 €
- La chimie combinatoire (septembre 2000) : 15 €
- □ Nourrir les hommes, hier et demain. Apport de la chimie (novembre 2000) : 15 €
- La femtochimie (février 2001) : 15 €
- ☐ Magnétisme moléculaire. Un hommage à Olivier Kahn (juin 2001) : 15 €
- L'hydrogène, carburant propre ?

France

- Fabrication, stockage, conversion en énergie (décembre 2001) : 15 €
- Les matériaux. Du fondamental aux applications (mars 2002) : 15 €
- Quoi de neuf en catalyse ? (mai-juin 2002) : 15 €
- La catalyse enzymatique (août-sept. 2002) : 15 €
- La chimie des substances renouvelables (nov.-déc. 2002) : épuisé
- □ Quoi de neuf en chimie organique ? (avril-mai 2003) : 18 €
- □ Les isotopes stables (août-sept. 2003) : 18 €
- □ La chimie dans les sciences médicales (nov.-déc. 2003) : 18 €
- Chimie et environnement (août-sept. 2004 ) : 30 €
- Le chimiste et le profane. Partager, dialoguer, communiquer, vulgariser, enseigner... (nov.-déc. 2004) : 30 €
- Sciences chimiques et déchets radioactifs (avril-mai 2005) : 30 €
- □ Chimie moléculaire et nanosciences (oct.-nov. 2005) : 30 €
- Les matériaux carbonés (mars-avril 2006) : 32 €

### Achat à l'unité (hors numéros spéciaux)

11 € pour les numéros avant 2003 ; 18 € de 2003 à 2005 ; 20 € à partir de 2006

Les sommaires de tous les numéros peuvent être consultés sur notre site http://www.lactualitechimique.org

# Bon de commande

Nom		Pré	nom Fonction	
Adresse	(pour les partic	uliers, préciser l'adr	esse personnelle)	
		2 T	' '	
Code Po	ostal	Ville		Pavs
Tél		Fax		

Montant total de la commande :	€
Mode de règlement	
sur facturation (joindre obligatoirement le bon de commande)	
par chèque bancaire ou postal libellé à l'ordre de la SFC souhaite recevoir une facture acquitt	ée
par virement bancaire ou postal	
France Société Générale Paris Seine Amont, 03081/00037265820/87	
CCP Paris 30041 Compte 070786U020/90	
Étranger IBAN FR7630003030810003726582087 Swift.Sogefrpp	
par carte bancaire (Visa, Eurocard Mastercard)	Validité
Cryptogramme visuel (les trois derniers chiffres du numéro imprimé au dos)	

#### L'Actualité Chimique

SFC, service abonnements, 250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris. Tél. : 01 40 46 71 66 - Fax : 01 40 46 71 61. Courriel : adhesion@sfc.fr - Serveur : http://www.lactualitechimique.org



### Nous aurions pu l'appeler :

Système CPL ultra rapide à hyper résolution méga précis super dimensionnable...



### ...mais nous pensons que les chiffres valent mieux que les mots





Capacité > 600 pics

#### www.agilent.com/chem/1200RRE5

Les performances, ça se mesure. Ça tombe bien car ce qui est nouveau sur le nouveau système CPL Agilent série 1200 Rapid Resolution, ce sont justement les performances. En l'associant à la deuxième génération de colonnes CPL ZORBAX RRHT 1,8 µm Agilent, vous pouvez analyser des échantillons plus rapidement et avec une résolution plus élevée que jamais, sans aucun compromis sur la qualité des données – et exploiter quand même toute méthode CLHP traditionnelle. En outre, les services très souples et complets qui sont le gage d'un fonctionnement permanent à des performances maximales vous confortent dans votre choix. Après tout, la série Agilent 1200 capitalise sur la plate-forme de la série 1100 et s'appuie sur une fiabilité démontrée par plus de 60000 systèmes installés dans le monde entier.



### **Agilent Technologies**

# Les matériaux carbonés au cœur des défis technologiques et environnementaux

e carbone n'est pas l'élément le plus répandu sur Terre, cependant il y joue un rôle fondamental en étant à l'origine de la vie. Par ailleurs, c'est l'enfouissement progressif de la matière vivante qui est à l'origine de la formation du pétrole, des charbons, mais aussi des graphites et des diamants naturels. Pour donner à cet élément tout l'intérêt scientifique et technologique qui lui revient, il est utile d'associer la notion de matériau au caractère polymorphe du carbone solide. Cette association conduit alors à une très grande diversité d'applications.

Les applications liées à l'utilisation de matériaux à base de carbone sont apparues dans les civilisations les plus anciennes, comme en témoignent les peintures rupestres et l'encre de Chine. Toutefois, ce n'est qu'à partir de la révolution industrielle du début du XIX<sup>e</sup> siècle que de nombreuses applications nouvelles ont été proposées, avec entre autres le filament en carbone de la lampe Edison et les balais en céramiques noires pour les moteurs électriques. Par la suite, la révolution technologique de la seconde moitié du XX<sup>e</sup> siècle fut à l'origine d'un développement sans précédent de multiples variétés de matériaux nouveaux, ceux-ci devant satisfaire à des exigences techniques de plus en plus précises. Actuellement, les applications les plus nombreuses des matériaux carbonés sont liées aux transports, au stockage de l'énergie et à la protection de l'environnement. Enfin, le développement actuel des nanotechnologies trouve aussi des potentialités scientifiques avec les nouvelles variétés de carbone moléculaire (fullerènes, nanotubes...) ou par leur mise en forme spécifique (couches minces de diamant...).

Pour répondre aux exigences sociétales liées au développement durable, les recherches menées dans le domaine des matériaux carbonés font l'objet de travaux transdisciplinaires dans lesquels la frontière entre le fondamental et l'appliqué est très diffuse. C'est dans ce contexte qu'en France de nombreux laboratoires académiques et industriels sont réunis depuis plus de quarante ans dans le cadre du Groupe Français d'Étude des Carbones (GFEC) (voir *encadré*).

Ce sont quelques-unes des raisons évoquées ci-dessus qui nous ont conduit à proposer un numéro thématique donnant un aperçu des recherches francophones effectuées dans le domaine des matériaux associés à l'élément carbone. Cet aperçu peut se regrouper en deux axes majeurs qui sont basés d'une part sur les nouvelles familles de carbones moléculaires récemment découvertes et le riche polymorphisme ainsi développé, et d'autre part sur les matériaux d'applications, indispensables dans plusieurs secteurs clés de l'industrie. Cinq parties composent ce numéro :

La première est consacrée aux **carbones naturels et artificiels**. Elle évoque la très grande diversité des approches pouvant être effectuées tant au niveau des recherches académiques que du développement industriel.

#### Le Groupe Français d'Études des Carbones

C'est à l'intérieur d'une structure souple et ouverte que le Groupe Français d'Étude des Carbones (GFEC) poursuit son aventure dans le concert national et international en participant à l'élaboration et au transfert des acquis scientifiques et technologiques. Ce groupe, qui existe maintenant depuis plus de quarante ans, a toujours fait en sorte de servir de catalyseur pour développer un partenariat étroit entre les recherches académiques et les développements industriels. Récemment, il s'est enrichi de la participation de scientifiques et d'industriels belges et suisses.

Ses activités consistent essentiellement à mettre en rapport les acteurs francophones de la communauté du carbone, au travers de deux réunions annuelles, dont une au cours de laquelle une très grande place est donnée aux thésards et post-docs pour présenter leurs travaux. Le GFEC est membre de la Société Française de Chimie et de la Fédération Française des Matériaux, et participe à l'organisation de colloques dans le cadre des conférences Matériaux 2002 et 2006. Il est aussi organisateur d'ateliers avec des groupes étrangers (chinois en 2002 et 2005, coréen en 2005), de conférences internationales (NanoteC'04 à Batz-sur-Mer en octobre 2004, et CESEP'05, « Carbon for energy storage and environment protection », à Orléans en octobre 2005).

Les recherches et travaux industriels menés dans l'espace européen francophone sont internationalement reconnus. Les membres du GFEC occupent d'ailleurs une place de leader à l'échelle européenne et mondiale dans plusieurs thématiques. Le groupe est dynamique et dispose de fortes potentialités pour aborder les nouveaux défis technologiques du troisième millénaire.

#### François Béguin, président du GFEC

La seconde partie concerne les **matériaux thermostructurés**, matériaux pertinents au regard de leurs propriétés mécaniques remarquables. Au travers des exemples évoqués dans cette série d'articles, le lecteur aura une idée précise de la multiplicité des applications pour les véhicules terrestres ou spatiaux par exemple. Il appréciera également l'importance de la recherche « amont », toujours nécessaire pour améliorer et optimiser les performances de ce type de matériaux.

Les troisième et quatrième parties proposent une série d'articles démontrant l'intérêt des matériaux carbonés pour aborder et résoudre les problèmes liés d'une part à la gestion et au stockage de l'énergie, et d'autre part aux traitements de la pollution en phase liquide ou gazeuse.

Enfin, la dernière partie aborde le domaine des **nouveaux matériaux**. Elle propose quatre articles consacrés aux recherches menées sur les nouvelles formes de carbone, dans le cadre notamment des nanosciences.

A travers ce numéro thématique de *L'Actualité Chimique*, nous souhaitons ainsi montrer un instantané du panorama des recherches entreprises dans les pays francophones de la Communauté européenne. Bien que celles-ci ne couvrent pas tous les domaines explorés au niveau mondial, il apparaît cependant que les grands thèmes actuels sont présentés, en démontrant l'implication étroite des recherches académiques et industrielles.

#### Guy Furdin, Pierre Delhaes et François Béguin, coordinateurs du numéro

# Paléogenèse du pétrole et applications industrielles

#### Agnès Oberlin et Sylvie Bonnamy

**Résumé** Lorsque la matière organique s'enfouit dans les sédiments, elle subit le gradient géothermique et s'enrichit en carbone jusqu'à 90 % (houillification). Au-delà, le métamorphisme agit (anthracites : 98 % C, graphite : carbone pur). La matière dispersée (algues, plancton, pollens) produit les kérogènes, générateurs du pétrole, et la matière accumulée (plantes) produit les charbons. Tous les carbones industriels sont des dérivés de ce carbone biologique. Houillification (100-200 °C, > 10<sup>6</sup> ans) et carbonisation (~ 1 000 °C, quelques heures) suivent les mêmes étapes. Après ramollissement, des hydrocarbures de plus en plus légers se dégagent (formation du pétrole ou des charbons), puis des gaz. Des unités aromatiques (USB) se forment, puis s'orientent parallèlement en domaines (OML) dont la taille dépend de la composition élémentaire du précurseur (teneur en C, H, O, N, S variable). Au laboratoire, le carbone pur s'obtient vers 2 000 °C. Les différents degrés de graphitation maximum dépendent de la composition du précurseur. La compréhension de l'évolution des matériaux carbonés durant leur houillification et carbonisation a permis de progresser dans les domaines de la prospection pétrolière, de la valorisation des produits lourds pétroliers et de l'élaboration de carbones activés ou de fibres de carbone.

Mots-clés Kérogène, pétrole, carbonisation, houillification, unités structurales de base (USB).

#### Abstract Oil paleogenesis and industrial applications

All natural or industrial carbon products derive from biological carbon by progressive burial of organic matter. Carbonaceous geoprecursors (kerogens parent-rock of oils, coals and all their derivative industrial products) are classified into three types (I, II, III) according to their elemental composition (CHONS). In nature, thermal conversion under the geothermal gradient occurs (coalification). It is equivalent to carbonization performed in laboratory: removal of more and more light hydrocarbons (catagenesis: oil window), then of gases (metagenesis: gas window), correlatively the carbon content of the residue increases. The coalification and carbonization events are the BSU formation, then their self-associations into local molecular orientation of various sizes. At solidification, the carbon content is 80-90%. In the nature, subsequent evolutions to pure carbon lead to the formation of anthracites and graphite if subsequent metamorphism or tectonic stresses occur. When carbonaceous materials are heat treated, it is only after removal of defects at the boundaries between BSU that eventual graphitization occurs (3 000 °C). Understanding of coalification and carbonization mechanisms was of significant interest in fields such as petroleum prosperting, heavy oils hydroconversion, activated carbons synthesis, carbon fibers...

**Keywords** 

Kerogen, oil, carbonization, coalification, basic structural units (BSU).

ous les produits carbonés naturels ou industriels proviennent du carbone biologique par l'enfouissement progressif de la matière vivante [1-3]. Lorsqu'un être vivant meurt, il sédimente et s'enfouit progressivement, d'abord en milieu aérobie (fermentation), puis anaérobie. Le travail bactérien coupe les macromolécules organiques en fragments plus petits qui se recomposent en « géomacromolécules » comportant les mêmes atomes : C, H, O, N, S. Toutefois, les pourcentages atomiques relatifs de ces « géoprécurseurs » sont extrêmement variables selon les êtres vivants et leur habitat. On les divise en trois grands groupes (séries I, II et III) dans lesquels se retrouveront tous les produits de composition voisine. La série l contient les produits très riches en hydrogène (rapport atomique : H/Cat = 1,8-1,5) et pratiquement dépourvus d'oxygène (O/C\_{at}  $\leq$  0,1). Ils sont issus d'organismes d'eaux douces ou saumâtres (algues, pollens...). La série II correspond au milieu marin (algues, plancton...), H/C<sub>at</sub> reste élevé (1,6-1,2) et O/C<sub>at</sub> varie entre 0,1 et 0,3. Les organismes terrestres issus des plantes (série III) sont pauvres en hydrogène (H/C<sub>at</sub> = 0,9-1,2), mais très riches en oxygène (O/Cat = 0,2-0,4). Le soufre et l'azote sont ubiquistes. Partant de ces données, il est tout à fait possible de placer le point figuratif d'un échantillon quelconque, fut-il industriel, dans un diagramme  $H/C_{at} - O/C_{at}$  et/ou  $H/C_{at} - S/C_{at}$ , etc. (diagramme de van Krevelen [4]). Il est également possible de suivre ce point au fur et à mesure que sa composition élémentaire va changer (*figure 1*).

Parmi l'infinité de matières organiques initiales disponibles, on arrive finalement à des géoprécurseurs, soit en phase dispersée : ce sont les kérogènes générateurs du pétrole ; soit en phase accumulée : ce sont les charbons. On arrive aussi à tous les produits industriels secondaires, nécessairement dérivés des kérogènes et des charbons : produits pétroliers de toutes sortes, goudrons et brais excharbons, polymères organiques conduisant aux résines et aux différentes matières plastiques, etc.

#### Houillification et carbonisation

Le premier stade qui se produit dans la nature, dit immature, s'appelle « diagenèse » en géochimie. Ce stade, qui va fournir des macromolécules complexes, finit vers



Figure 1 - Diagramme de van Krevelen montrant les chemins d'évolution des principaux types de kérogènes (roches mères des pétroles) et domaines d'existence des charbons.

1 000 m de profondeur, avec 40-60 % de carbone et un  $\rm H/C_{at}$  de 1,4-0,9.

Lorsque le gradient géothermique (30 °C.km<sup>-1</sup>) se fait sentir, la conversion thermique qui s'ensuit s'opère de façon identique à la carbonisation primaire faite en laboratoire. Elle sera fonction de la pression, de la température et du temps. La conversion naturelle souvent appelée « houillification » correspond à la catagenèse. Elle se termine vers 1 500-3 000 m avec 80-90 % de carbone, au bout de quelques millions d'années. Effectuée en laboratoire, la carbonisation primaire se produit en quelques heures (généralement avec une vitesse de 4 °C.min<sup>-1</sup>) et se termine vers 600-800 °C.

Dans tous les cas, le processus est le même : le précurseur commence à perdre des hydrocarbures de plus en plus légers, puis des gaz non condensables, et s'enrichit en carbone (de 60 à 90 %). Son point figuratif se déplace dans le diagramme de van Krevelen (figure 1) vers le pôle carbone. Au départ, la macromolécule se coupe (ramollissement) et de petites unités polyaromatiques (unités structurales de base ou USB < 1 nm) se forment, en suspension dans les molécules les plus légères, qui ellesmêmes s'évacuent progressivement sous forme de volatiles (hydrocarbures). Le milieu suspensif se concentre et la vitesse de départ des hydrocarbures passe par un maximum (formation optimum du pétrole dans la nature). C'est à ce moment que les USB s'auto-associent en nuages orientés et des cristaux liquides démixent (orientations moléculaires locales ou OML). La démixtion des OML se produit pour un H/Cat voisin de 0,8-0,7. Ensuite, la production d'hydrocarbures (aussi bien dans la nature qu'en laboratoire) décroît puis s'annule, tandis que le liquide suspensif disparaît. Les OML croissent et envahissent toute la masse, et la matière carbonée, de moins en moins plastique, solidifie soudainement (H/Cat est alors toujours voisin de 0,5). Dans la nature, la carbonisation primaire s'appelle catagenèse (fenêtre à huile). Le pétrole produit a généralement migré vers un réservoir.

Si les USB sont sensiblement les mêmes, quel que soit le précurseur (naturel ou industriel), elles sont constituées d'un empilement de deux ou trois molécules de coronène (C24 H<sub>12</sub>), avec un encombrement stérique infiniment variable. En effet, à leur formation, elles ont saturé leurs liaisons de bord avec les groupes fonctionnels disponibles : CH aliphatique, CH aromatique, fonctions oxygénées, soufrées ou azotées. Leurs modes d'auto-association, et par conséguent la taille et la forme des cristaux liquides formant les OML, vont être extrêmement variables. On trouvera depuis des sphères (mésophases de Brooks et Taylor) de taille multimicrométrique jusqu'à des ellipsoïdes micrométriques, puis des domaines à contours digités nanométriques, dont la taille décroît de 200-300 nm à 5 nm. Cette dégradation est exclusivement due à la décroissance de H/Cat (liquide suspensif disponible au moment où se forme l'OML) et à l'augmentation du nombre de groupes réticulants fixés sur les bords des USB. En effet, l'oxygène (fonctions éthers par exemple), comme le soufre, peuvent ponter deux USB voisines et en diminuer la mobilité dans le liquide suspensif. L'auto-association étant ainsi limitée, l'OML décroît en taille et en plasticité (sphère, ellipsoïde, contours irréguliers). A la limite, lorsque la quantité initiale de réticulants est trop grande, le matériau reste constamment formé d'USB orientées au hasard et il est solide tout au long de sa transformation (oxychar [4]).

Si l'on considère, dans la *figure 1*, le déplacement de tous les précurseurs possibles, les chemins suivis sont rassemblés dans trois bandes spécifiques de chaque série. Que le précurseur soit un kérogène, un charbon ou un quelconque dérivé industriel, il suivra le chemin que lui impose la composition élémentaire initiale lors de sa houillification ou de sa carbonisation. Ceci est illustré dans la *figure 1* par les chemins d'évolution du cercle et du triangle plein qui représentent la carbonisation d'un échantillon naturel peu évolué, et par le chemin du triangle vide qui est la carbonisation d'une substance modèle. Il y a une complète gémellité entre houillification des USB, l'apparition de l'OML et la solidification.

C'est au cours de l'étape ultime vers le carbone pur que nature et industrie se séparent. Dans la nature, au stade de la métagenèse, que suivra le métamorphisme, le carbone pur n'existe pas, si ce n'est sous forme de graphite ou de « nouveaux carbones » d'origine indéterminée. La houillification s'arrête au niveau des anthracites ou des « semigraphites », vers 98 % de carbone et un H/C<sub>at</sub> de 0,3. C'est au cours de la métagenèse, et après, qu'interviennent toutes les anomalies responsables de la formation du graphite [5] (contraintes tectoniques de cisaillement), des cokes naturels, etc. S'ajoutent en effet au gradient géothermique les effets de température ou de pression anormales (volcanisme, intrusions magmatiques...) [6-7], etc.

Disons seulement qu'à la solidification, les USB ont perdu la plupart de leurs groupes fonctionnels, à l'exception des CH aromatiques dont le départ subséquent produira des liaisons pendantes (maximum de spins en RPE). A la solidification même, les USB sont encore assez flexibles pour qu'une réorganisation soit possible sous forme d'un rapprochement et d'une amélioration de l'orientation préférentielle. En même temps, la recombinaison progressive des liaisons pendantes permettra la soudure latérale des USB en couches aromatiques distordues, dont les derniers défauts s'élimineront soudainement vers 2 000 °C pour permettre la graphitation éventuelle vers 3 000 °C. Celle-ci sera d'autant plus prononcée que l'OML initiale sera plus grande. Cependant, elle n'est complète que dans le graphite naturel, et elle est nulle pour toutes les OML de taille inférieure à quelques nanomètres (voir détails dans [2-3, 8-9]).

#### **Applications industrielles**

La compréhension du mécanisme commun à la houillification et à la carbonisation a déterminé ou suggéré de nombreuses applications dont l'une des premières est la prospection pétrolière. La figure 2 montre deux kérogènes ayant atteint naturellement le stade d'OML. Le premier appartient à la série I (grandes OML), le second à la série III (petites OML). Le premier a fourni abondamment du pétrole qui a migré, pas le second. La figure 3 montre deux kérogènes immatures (figure 3a) qui ont été carbonisés dans les mêmes conditions. Celui de la figure 3b (OML de taille movenne) appartient à la série II et présente donc un bon potentiel pétrolier. Celui de la figure 3c est encore meilleur car il présente une OML de série I. Il faut noter que l'OML (démixtion des cristaux liquides) apparaissant lorsque toutes les bandes se recouvrent dans le diagramme de van Krevelen (figure 1), l'analyse élémentaire n'apporte aucune donnée utilisable.



Figure 2 - Kérogènes naturellement évolués. a) série I (grandes OML) ; b) série III (petites OML). Images de MET, fonds noirs 002 (voir *encadré*).



Carbones naturels et artificiels

Figure 3 - a) kérogène immature ; b) kérogène de série II après carbonisation : OML de taille « moyenne », donc bon potentiel pétrolier ; c) kérogène de série I après carbonisation : grandes OML, donc meilleur potentiel pétrolier. Images de MET, fonds noirs 002 (voir *encadré*).

#### La technique MET

Dans un microscope électronique par transmission (MET), les différents modes ne dépendent que de la lentille objectif. Le diagramme de diffraction électronique de l'objet se forme dans le plan focal de la lentille (plan d'Abbe) et l'image au plan de Gauss, de sorte que la première transformée de Fourier de l'objet est dans le plan d'Abbe (espace réciproque). La transformée de la transformée est dans le plan de Gauss (restitution de l'espace réel de l'objet). Il suffit de sélectionner un seul faisceau diffracté hkl dans le diagramme de diffraction électronique de l'objet à l'aide d'un petit diaphragme pour obtenir une image hkl brillante sur fond sombre de la région de l'objet qui a émis le faisceau hkl choisi. Si l'on sélectionne un faisceau 002 correspondant aux couches aromatiques sous l'angle de Bragg 002 (environ 0,3°), donc pratiquement vues sur la tranche, on obtiendra les images des figures 2 et 3.

La simulation thermique, comme la carbonisation contrôlée, est un outil ubiquiste car les raffineurs cherchent toujours à valoriser leurs produits lourds pour récupérer encore et toujours des produits légers plus onéreux, de même que les industries du carbone cherchent des matières premières de plus en plus sophistiquées pour des applications de plus en plus pointues.

Nous choisirons l'hydroconversion catalytique comme exemple du premier cas [10] et les carbones activés pour le second cas [9]. Le principe de l'hydroconversion est de produire, à partir d'un résidu de distillation du pétrole (qui a déjà donné de l'essence et divers produits légers) et à l'aide d'un catalyseur, un produit liquide contenant tout l'hydrogène encore disponible dans le résidu de distillation, et de rejeter un solide déshydrogéné, le « coke », définitivement irrécupérable. Puisque nous venons de montrer que l'étendue de l'OML, c'est-à-dire la taille des cristaux liquides démixés, est l'empreinte digitale du potentiel pétrolier, le catalyseur optimum fournira un produit liquide à taille d'OML maximum et un « coke » idéal dépourvu d'OML. C'est ce qui a été réalisé à partir d'un résidu de distillation sous vide de l'huile Safaniya et le catalyseur le plus efficace : le naphténate de molybdène, sous 7,5 MPa de pression d'hydrogène entre 400 et 500 °C. Le « coke » résiduel est dépourvu d'OML et contient tout le catalyseur. Après carbonisation, le produit liquide montre des OML d'étendue maximum (texture fibreuse grossière). Le rapport H/Cat passe de 1,5 pour le résidu initial à 1,6-1,7 pour le produit liquide.

Un carbone activé est un carbone microporeux [9] dont on a amélioré au maximum l'accessibilité des pores à divers gaz ou liquides. Lorsque l'on carbonise un précurseur, celui qui fournit de grandes OML est macroporeux. Plus la taille de l'OML décroît, plus les pores sont petits. Un matériau de série III par exemple, après traitement thermique (*figure 3a*) sera microporeux, un matériau de série II (*figure 3b*) sera mésoporeux et un brai sera macroporeux (pores millimétriques). On aura donc tendance à préparer des carbones activés à partir de précurseurs fortement oxygénés (tissus végétaux essentiellement).

#### Conclusion

On peut d'avance prévoir que la texture d'une matière carbonée, à tous les stades de son évolution naturelle ou industrielle, sera dépendante des capacités d'autoassociation des unités élémentaires qui la constituent. Si ces capacités sont réduites (abondance de réticulants O ou S), les OML seront très petites, le carbone final sera micro- ou nanoporeux, fragile mécaniquement, isolant thermique et électrique. Si l'on réussit par des contraintes appropriées à lui donner une symétrie axiale (filage), la fibre carbonisée aura une excellente résistance à la rupture et un module de Young médiocre (fibres dites « haute ténacité ») [11]. Au fur et à mesure de la croissance en taille des cristaux liquides formés, la taille des pores croîtra jusqu'à obtenir des lamelles, conductrices thermiquement et électriquement, et des fibres de très haut module.

Il résulte de toutes ces données que la matière organique, plus ou moins évoluée, qui dérive du cycle biologique de la nature, est tout à la fois omniprésente autour de nous comme constituant terrestre, mais aussi comme matière première et comme produit fini.

#### Références

- [1] Kerogen, B. Durand (ed), Éditions Technip, Paris, 1980, p. 519.
- [2] 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. 1-143.
- [3] Oberlin A., Bonnamy S., Rouxhet P.G., Colloidal and supramolecular aspects of carbon, *Chemistry and Physics of Carbon, vol. 26*, P.A. Thrower, L.R. Radovic (eds), Marcel Dekker, New York, **1999**, p. 1-148.
- 4] van Krevelen D.W., *Coal*, 3<sup>rd</sup> ed., Elsevier, Amsterdam, **1993**, p. 979.
- [5] Bonijoly M., Oberlin M., Oberlin A., A possible mechanism for natural graphite formation, *Int. J. Coal Geol.*, **1982**, *1*, p. 283.
- [6] De Fonton S., Oberlin A., Inagaki M., Characterization by electron microscopy of carbon phases in hard carbons when heat-treated under pressure, *J. Mater. Sci.*, **1980**, *15*, p. 909.
- [7] Donnet J.-B., Oberlin A., Chuan X.Y., Bonnamy S., Wang T.K., Cacciaguerra T., Pineau A., Bai Z.Q., Cui R.G., Vandenbroucke M., Natural carbonaceous matters and new carbons in high maturity geological samples, *Organic Geochemistry*, soumis, **2005**.
- [8] Boulmer J.L., Oberlin A., Rouzaud J.N., Villey M., Natural organic matters and carbonaceous materials: a preferential field of application for TEM, *Scanning electron microscopy, vol. IV*, SEM Inc., AMF O'Hare Chicago, 1982, p. 1523-1538.
- [9] Oberlin A., Microtextures et propriétés des matières carbonées, J. Microsc. Spectrosc. Electron., 1982, 7, p. 327. Le lecteur trouvera des compléments d'information sur les charbons actifs à la page 100 de ce numéro (article de X. Py, B. Cagnon et A. Guillot).
- [10] Lambert F., Études structurales et microtexturales de matériaux carbonés : application à l'hydroconversion catalytique, thèse de doctorat, Université d'Orléans, 1995.
- [11] Delhaes P., Olry P., Fibres de carbone et matériaux composites, L'Act. Chim., 2006, 295-296, p. 42.



#### Agnès Oberlin

est directeur de recherche CNRS\*.

**Sylvie Bonnamy** (*auteur correspondant*) est directeur de recherche CNRS au Centre de recherche sur la matière divisée<sup>\*\*</sup>.

A. Oberlin



- \* CNRS, Mas Andrieu, 34380 Argelliers.
  - Tél. : 04 67 57 40 18. Fax : 04 67 57 75 59. \*\* CRMD, CNRS-Université d'Orléans, 1B rue de la Férollerie, 45071 Orléans Cedex 2. Tél. : 02 38 25 53 66. Fax : 02 38 25 53 76. Courriel : sylvie.bonnamy@cnrs-orleans.fr

S. Bonnamy



ECC1 1<sup>st</sup> European Chemistry Congress 27-31 août 2006 à Budapest (Hongrie)

http://www.euchems-budapest2006.hu

# 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 C<sub>60</sub>, 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 (C<sub>60</sub> nanocrystals, carbon blacks, quasi-amorphous soot).

Keywords Graphite, diamond, temperature, pression, TEM.

J usqu'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 sp<sup>2</sup>. Le second cristallise dans le système cubique, les carbones étant hybridés sous la forme sp<sup>3</sup>. Les fullerènes, troisième forme de carbone cristallisé, ont été découverts en 1985 ; le plus abondant est le C<sub>60</sub>, molécule comportant 60 atomes de carbone hybridés sp<sup>2</sup>. A température et pression ambiantes, les sphères de C<sub>60</sub> 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  $\mu m^3$ ); de tels carbonisats sont issus de précurseurs dépourvus d'oxygène (films de carbone purs, coke d'anthracène) 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 10<sup>3</sup> nm<sup>3</sup>). 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 GPa, T  $\geq$  1 500 °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 tripériodique 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'orogenèse 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 (C<sub>60</sub>, 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 C<sub>60</sub>, noirs de carbone, suies). Dans le cas des nanocristaux de C<sub>60</sub> (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<sub>111</sub> = 0,206 nm), cf. zone cerclée de la

figure 4b) dans une matrice de carbone turbostratique  $(d_{002} > 0.35 \text{ nm}).$ 

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 structuralement 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  $C_{60}$  (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 multienclume du Geodynamics Research Center (Université d'Ehime, 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 polyédriser 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

- 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., Petitet 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., Plotianskaya G.A., Kashevarova L.S., Agafonov V., Ceolin R., Chemical modifications of C<sub>60</sub> under the influence of pressure and temperature: from cubic C<sub>60</sub> 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 C<sub>60</sub> 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.,
- [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. Cosmichim. Acta*, **1996**, *60*, p. 4853.



J.-N. Rouzaud

B. Goffé

O. Beyssac

F. Brunet

C. Le Guillou

ou T. Cacciaguerra

**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'ENS<sup>1</sup>. 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'ENS<sup>1</sup>, **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 Montpellier<sup>2</sup>.

Jean-Yves Laval est chargé de recherche CNRS au Laboratoire de physique du solide de l'ESPCI<sup>3</sup>.

- <sup>1</sup> 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
- <sup>2</sup> Courriel : Thomas.cacciaguerra@enscm.fr
- <sup>3</sup> Laboratoire de physique du solide, UPR5 CNRS-ESPCI, 10 rue Vauquelin, 75231 Paris Cedex 05. Courriel : Jean-Yves.Laval@espci.fr

J.-Y. Laval

# Le diamant et ses ressources

#### Elizabeth Bauer-Grosse

Résumé Cet article donne un rapide aperçu de l'état de l'art des connaissances concernant le diamant et conclut sur les tendances des futures applications liées au progrès de sa synthèse.
 Mots-clés Diamant, propriétés, applications, synthèse, matériau pour l'ingénieur.

Abstract Diamond and its resources

This paper gives a brief survey on the present status of the knowledge in the diamond field and concludes on the trends of the future applications in relationship with the progress of its synthesis.
 Keywords
 Diamond, properties, applications, synthesis, engineering material.

ous pouvons trouver des diamants naturels d'origine terrestre ou stellaire. Ils sont plutôt rares - dans une mine diamantifère, il faut retourner des dizaines de tonnes de roches pour un carat (0,2 g) -, plutôt coûteux, et leurs formations remontent à la nuit des temps. Nous pouvons aussi trouver, utiliser et consommer de plus en plus couramment dans notre vie des diamants synthétiques. Fabriqués par des industriels et des chercheurs depuis moins de 60 ans, ceux-ci sont très divers, et si leurs origines, âges, tailles, formes, puretés et couleurs varient, ils ont tous un point commun : celui d'être majoritairement composés de carbone en hybridation sp<sup>3</sup>. Dans cet état métastable pour nos conditions de température et de pression, les liaisons entre atomes sont covalentes et chacun d'eux est entouré de quatre voisins, distants d'environ 0,1547 nm et répartis aux sommets d'un tétraèdre régulier. De l'empilement de ces tétraèdres résultent différentes formes allotropiques dont la plus connue (et la plus recherchée dans le monde de la joaillerie) cristallise dans le mode faces centrées d'un système cubique (figure 1). C'est cette forme qui nous servira de référence dans la suite de cet article.

# Un « concentré » de propriétés assez extraordinaires...

Au cours du temps, nous avons appris que le diamant possédait de remarquables propriétés, tant volumiques que surfaciques. Parmi les plus connues [1] se référant à des monocristaux très purs, nous citerons une très grande dureté (100 GPa), un module d'Young extrêmement élevé (1 000 GPa), un faible coefficient d'expansion thermique (8.10<sup>-7</sup> K), et un coefficient de frottement pouvant être très réduit (0,05 dans l'air). Ce matériau figure parmi les meilleurs

#### Glossaire

CVD : Chemical Vapour Deposition. HFCVD : Hot Filament assisted CVD. HP-HT : Haute Température-Haute Pression. LSGS : Laboratoire de Science et Génie des Surfaces. MEB : Microscope Électronique à Balayage. MEMS : Micro Electro-Mecanical System. MPCVD : Microwave Plasma assisted CVD. NCD : Nano-Crystalline Diamond. NEMS : Nano Electro-Mecanical System. UNCD : Ultra Nano-Crystalline Diamond.



Figure 1 - La plus connue des formes allotropiques du diamant cristallise dans le mode faces centrées d'un système cubique de paramètre cristallin a = 0,3567 nm.

. Un plan parallèle à l'une des faces du cube est de type {100}, un plan contenant le triangle équilatéral formé par les diagonales de trois faces est de type {111}. Les directions qui leur sont normales sont respectivement de type <100> et de type <111>.

isolants électriques, possède une constante diélectrique faible (5,7 F.m<sup>-1</sup>) et une conductivité thermique exceptionnelle (20 W.cm<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>). La vitesse de propagation du son dans le diamant est considérable (17 500 m.s<sup>-1</sup> en volume, 10 000 m.s<sup>-1</sup> en surface). Il possède aussi un indice de réfraction élevé (n = 2,4) et est quasiment transparent aux ondes électromagnétiques depuis l'infrarouge jusqu'à l'ultraviolet (bande d'absorption modérée entre 2,5 et 7 µm). Il est inerte chimiquement jusqu'à 500 °C, biocompatible et très résistant aux radiations.

#### ...continuant à s'enrichir pour un champ d'applications qui ne cesse de croître

A lui seul, ce matériau suscite l'intérêt de nombreuses disciplines scientifiques et continue à dévoiler ses secrets.

Par exemple, une affinité électronique négative lui permet d'émettre des électrons sans aucune difficulté par les faces {111} à température ambiante. Les surfaces oxydées du diamant possèdent également une activité catalytique significative [2]. Dopé, il peut devenir un semi-conducteur extrêmement performant, associant une vitesse élevée de porteurs de charges (environ 2 400 cm<sup>2</sup>.V<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup> pour les électrons et 1 600 cm<sup>2</sup>.V<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup> pour les trous) à une large bande interdite (5,5 eV) et à une tension de claquage élevée. Dopé au bore en particulier (semi-conducteur de type p), il révèle une activité électrochimique importante et, pour une concentration donnée, est capable de devenir conducteur, voire supraconducteur [3]. Même les tous petits diamants (NCD pour « nanocrystalline diamonds » et UNCD pour « ultrananocrystalline diamonds ») nous livrent des propriétés qui permettent de fonctionnaliser leur surface.

Ces conjugaisons de propriétés « intenses » ont permis d'envisager un grand nombre d'applications (en dehors de celles - bien connues - de la joaillerie). Le tableau I en dresse un panorama dès 1989 [4]. Des domaines aussi variés que ceux de la mécanique (abrasifs, outils et revêtements d'outils), de la thermique (puits de chaleur ou drain thermique), de l'optique pour le visible et l'infrarouge (fenêtres), de l'acoustique (membranes de haut-parleur), de l'électronique (semi-conducteurs fonctionnant en conditions drastiques à haute température, composants de puissance...) et enfin des biomatériaux (instruments chirurgicaux, prothèses) étaient concernés. A l'époque, certaines de ces applications faisaient partie des réalités industrielles, d'autres étaient seulement potentielles. A titre d'exemples, les puits de chaleur furent commercialisés en 1991, les outils de coupe et les fenêtres optiques en 1992, et hormis son utilisation comme pierre précieuse. le diamant devenait un matériau pour l'ingénieur pouvant être disponible à prix abordable sous diverses formes (films, revêtements, poudres...).

Depuis, comme tant de valeurs contenues dans aussi peu de matière aiguisent sans cesse l'imagination, la liste des utilisateurs ne cesse de croître au fil du temps pour des



Tableau I - Quelques relations entre les propriétés du diamant

applications de plus en plus sophistiquées et miniaturisées dont certaines sont décrites dans la référence [5]. Parfois, il n'en faut qu'un soupçon pour augmenter prodigieusement les performances d'un dispositif existant. C'est le cas du diamant s'insérant en micropointes dans les écrans plats, en couche dans les téléphones portables (filtres à ondes acoustiques de surface), ou s'intégrant comme dissipateur thermique dans les puces électroniques de très forte puissance. Parfois, tout un dispositif est concerné, créant ainsi de nouvelles applications dans des domaines très divers. C'est le cas des détecteurs de rayonnements (UV, X) et de particules hautement énergétiques ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  et neutrons) utilisés actuellement dans les sondes spatiales, les accélérateurs de particules, les dosimètres pour applications médicales et l'industrie nucléaire. Récemment, des physiciens japonais ont montré qu'une jonction entre du diamant de type n (dopé au phosphore) et du diamant de type p (dopé au bore) pouvait émettre sous faible tension une lumière ultraviolette, réalisant ainsi une diode électroluminescente [6]. Cette découverte ouvre la voie à des diodes laser qui permettront de quadrupler dans un futur proche la capacité de stockage des informations dans les CD-Rom et DVD-Rom. Avec ces nouvelles perspectives, le diamant pourrait entrer ainsi dans l'ère de l'électronique active fonctionnant en conditions drastiques.

#### Des diamants de synthèse à la rescousse des diamants naturels...

Chacune de ces applications exige du diamant fait sur mesure, que l'on ne peut pas toujours trouver dans les ressources naturelles - dont par ailleurs environ 50 % sont réservées à la joaillerie. Heureusement, depuis plus de cinquante ans nous savons fabriquer du diamant de synthèse et les entreprises de fabrication se multiplient pour répondre à la demande des divers secteurs de l'industrie. Actuellement, la production de diamants synthétiques est quatre fois supérieure à celle des diamants naturels, et la production mondiale de diamants croît (693 millions de carats en 2003 contre 538 en 1999) [7].

Les deux moyens de synthèse les plus connus s'inspirent des conditions de formation naturelle du diamant d'origine terrestre (HP-HT : utilisation des hautes pressions et hautes températures), ou d'origine stellaire (CVD, « chemical vapour deposition » : utilisation des plasmas).

Né en 1955, le procédé HP-HT consiste à convertir un matériau carboné en diamant en se placant dans le domaine de stabilité de ce dernier comme le montre la figure contenue dans l'article de J.-B. Donnet [8]. Les diamants sont généralement obtenus sous forme de poudres ou de monocristaux satisfaisant un bon nombre d'applications courantes en mécanique (poudres submicroniques à millimétriques) et en thermique (monocristaux millimétriques). Des progrès considérables ont été réalisés ces dernières années dans l'élaboration des diamants de qualité gemme pouvant atteindre 3,5 carats (joaillerie, enclumes diamant, monocristaux dopés utilisés pour les diodes) et dans celle des NCD et UNCD promus certainement à un bel avenir dans le domaine des matériaux composites, des MEMS, des NEMS et des biomatériaux.

Breveté en 1956 par une équipe russe [9], le procédé dépôt chimique en phase vapeur (CVD) fait appel à des techniques mettant en œuvre des basses pressions [10] permettant d'élaborer des films de diamant dans le domaine de stabilité du graphite. Ce procédé s'est mondialement

développé vers 1980 grâce aux travaux d'une équipe américaine (Angus et al., référencé dans [5]) qui découvrit en 1968 que l'hydrogène atomique contenu dans la phase vapeur éliminait le graphite se co-déposant inévitablement avec le diamant. La phase vapeur est donc composée d'un mélange dilué d'hydrocarbures dans de l'hydrogène qui sera activé pour obtenir un milieu contenant des espèces carbonées réactives et surtout beaucoup d'hydrogène atomique. En chauffant le substrat pour activer les processus chimiques de surface, les espèces carbonées s'y condensent tandis que l'hydrogène atomique joue son rôle de stabilisateur de carbone en hybridation sp<sup>3</sup>. Le milieu énergétique peut être réalisé dans une torche plasma ou obtenu en activant le mélange gazeux par un filament chaud (HFCVD) ou par un plasma micro-onde (MPCVD). La figure 2 présente le schéma d'un réacteur utilisant ce dernier procédé et la figure 3, la photographie d'un échantillon de silicium monocristallin baigné dans un plasma micro-onde. Cette technique permet



Figure 2 - Représentation schématique d'un réacteur CVD à plasma micro-onde.



Figure 3 - Photographie montrant un échantillon de silicium baigné dans un plasma micro-onde.

La décharge se présente comme une sphère luminescente localisée sur le porte-substrat.

l'élaboration de films et de dépôts polycristallins dans des gammes de températures et de pressions raisonnables (500-1 000 °C, 20-40 hectopascals) sur des substrats de différentes natures présentant des surfaces plus ou moins complexes. Elle est également suffisamment souple pour « façonner » la microstructure et la rugosité des films à partir du contrôle de la densité, de la forme et de l'orientation des cristaux qui leur donnent naissance. En effet, pour obtenir un film de diamant, les cristaux doivent d'abord se former (germination) et croître individuellement jusqu'à leur jonction (étape de coalescence) pour former un dépôt qui s'épaissira par la suite, conduisant souvent à la formation de textures dues à la compétition entre cristaux lors de leur croissance mutuelle. Deux exemples de films texturés réalisés dans notre laboratoire sont présentés et commentés *figure 4*.



Figure 4 - Photographies obtenues par MEB de la surface (en haut) et de la section (en bas) de deux films texturés de diamant MPCVD synthétisés sur silicium monocristallin orienté <100> (LSGS). Le film de gauche présente une faible rugosité. Sa surface est principalement constituée de faces {100} carrées et son axe de fibre est proche de <100>. Le film de droite présente une rugosité plus accentuée. Sa surface est principalement constituée de faces {111} triangulaires et son axe de fibre est proche de <111>. La sélection naturelle des cristaux lors de l'épaississement des films est visible sur les photographies des sections.

Le procédé CVD est à l'origine de la commercialisation d'un certain nombre d'applications. Nous citerons les revêtements diamant pour outils de coupe (durée de vie multipliée par 10), les wafers autoportés de la taille d'une soucoupe (15 cm de diamètre et 1,5 mm d'épaisseur) pour applications optiques et thermiques, les détecteurs UV et les filtres à onde de surface représentant le plus gros marché du diamant CVD exploité dans le cadre de la téléphonie mobile et des télécommunications haute fréquence. Actuellement, pour les applications les plus courantes, le prix d'un carat de diamant CVD est estimé à moins d'un dollar [5].

#### ...avec des défis à relever...

Cependant, toutes les propriétés exceptionnelles du diamant ne sont pas conservées dans les couches minces polycristallines dont la qualité chimique est tributaire de la pureté des gaz alimentant le réacteur et de la technique utilisée pour leur activation chimique. De plus, certaines applications touchant l'électronique active et l'optoélectronique requièrent le dopage de type p ou n en cours de croissance. Pour que le diamant entre vraiment dans l'ère électronique, l'un des défis actuels consiste à fabriquer des films appropriés aux exigences



Figure 5 - Photographies obtenues par MEB (LSGS) : (a) d'un dépôt MPCVD montrant des cristaux de diamant formés en début de synthèse sur une surface {001} d'un monocristal de silicium. Un cubo-octahèdre (forme la plus simple des cristaux) est présenté en encart. Les cristaux en hétéro-épitaxie avec le silicium sont cerclés de rouge ; (b) de la surface d'un film épais (90 μm) de diamant hautement orienté obtenu après épaississement pour des conditions de synthèses identiques à celles du dépôt présenté en (a).

de ces applications et l'une des voies incontournables passe par la réalisation de films quasiment monocristallins. Il est déjà possible d'en réaliser sur des supports tels que le diamant lui-même, l'iridium et le platine ; mais il semble que dans un avenir proche, le silicium reste le support le plus adapté.

C'est dans cet axe que nous avons mené au LSGS dès 1993 une partie de nos recherches sur le diamant [11], en gardant le silicium monocristallin comme substrat pour deux raisons : son aptitude à avoir des relations d'épitaxie avec le diamant – relations mises en évidence pour la première fois par X. Jiang et C.P. Klages [12] – et son coût très raisonnable pour une exploitation technologique. L'obtention d'une orientation unique de tous les cristaux de diamant créés sur un substrat silicium monocristallin {100} à partir d'une germination intense offrirait la possibilité d'obtenir très rapidement un film de diamant hétéroépitaxié quasiment monocristallin.

A l'heure actuelle, l'optimisation du procédé couplée aux prétraitements du substrat et à des caractérisations de plus en plus fines des premiers stades de formation du diamant nous permet d'atteindre un taux d'épitaxie (défini comme le rapport entre le nombre de cristaux épitaxiés et le nombre total de cristaux créés) d'environ 25 % pour des densités de l'ordre de 10<sup>10</sup>-10<sup>11</sup> germes par cm<sup>2</sup> [13]. La *figure 5a* nous montre, cerclés de rouge, les cristaux de diamant épitaxiés qui subsisteront et contribueront à la fabrication d'un film hautement orienté tel que celui présenté *figure 5b*.

#### ...et des investissements en R & D

Depuis 1987, une recherche intensive est menée au Japon, aux États-Unis et en Europe dans le but de comprendre les mécanismes élémentaires de formation de ce matériau, et le panorama des productions et des applications n'a cessé de s'enrichir, soutenu par des programmes de R & D. En France, un certain nombre de laboratoires sont intégrés dans des groupes de recherche nationaux ou des projets européens, et certains travaux ont récemment fait l'objet d'un florilège dans un dossier spécial diamant [14]. Au Japon, le budget du METI (Ministry of Economy, Trade and Industry) pour le seul projet « Fonctionnalités extrêmes du diamant » dans les « Développements d'applications liées aux nanotechnologies » s'est élevé respectivement à 5,7 et 5,4 millions d'euros en 2003 et 2004.

Les procédés sont toujours en évolution, visant à produire des diamants industriels à l'air libre [15] ou à synthétiser des diamants de haute qualité à partir de dioxyde de carbone [16]. Le secteur R & D continue à imaginer des applications inédites, en particulier dans le domaine des puces actives. Le diamant est donc un matériau incontestablement en émergence qui n'a peut-être pas fini de dévoiler toutes ses ressources.

#### Remerciements

L'auteur remercie chaleureusement les membres de son équipe qui ont contribué à l'élaboration des cristaux et films de diamant et à la réalisation des figures présentées dans cet article.

#### Références

- Field J.E., The properties of natural and synthetic diamond, Academic Press, 1992.
- [2] Nakagawa K., Kajita C., Ikenaga N., Kobayashi T., Gamo M.N., Ando T., Suzuki T., Oxidized diamond: a novel support for catalytic dehydrogenation, *Chem. Lett.*, **2000**, *29*, p. 1100.
- 3] Ekimov E.L., Sidorov V.A., Bauer E.D., Mel'nik N.N., Curro N.J., Thompson J.D., Stishov S.M., Superconductivity in diamond, *Nature*, 2004, 428(6982), p. 542.
- [4] Spear K.E., Diamond-ceramic coating of the future, J. Am. Soc., 1989, 72(2), p. 171.
- [5] May P.W., Diamond thin films: a 21<sup>st</sup> century material, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, 2000, 358, p. 473.
- [6] Koizumi S., Watanabe K., Hasegawa M., Kanda H., Ultraviolet emission from a diamond pn junction, *Science*, 2001, 292(5523), p. 1899.
- [7] Olson D.W., Diamond, Industrial, U.S.G.S. Minerals Yearbook, 2003, p. 22.2.
- [8] Donnet J.-B., Les allotropes du carbone : une grande famille, L'Act. Chim., 2006, 295-296, p. 115.
- [9] Spitsyn B.V., Deriagyn B.V., A technique of diamond growth on diamond's face, *Inventor's certificate 339, 134 (URSS)*, **1956**.
- [10] Matsumoto S., Development of diamond synthesis techniques at low pressure, *Thin Solid Films*, **2000**, *368(2)*, p. 231.
- [11] Dieguez I., Bauer-Grosse E., Towards heteroepitaxial growth of diamond films, C. R. Acad. Sci. Paris, 1994, 318(II), p. 1607.
- [12] Jiang X., Klages C.P., Heteroepitaxial diamond growth on (100) silicon, Diamond Relat. Mater., 1992, 2, p. 1112.
- [13] Choi I.H., Barrat S., Bauer-Grosse E., Quantitative characterization of the true epitaxial ratio in the first stage of the MPCVD diamond synthesis, *Diamond Relat. Mater.*, 2003, 12, p. 362.
- [14] Les diamants : du cœur de la terre au cœur du pouvoir, Pour la Science, hors série avril/juin 2002.
- [15] Metev S., Brecht H., Schwartz J., Sepold G., New technology for high rate synthesis of PC-diamond coatings in air with photon plasmatron, *Diamond Relat. Mater.*, 2002, 11, p. 472.
- [16] Zhengsong L., Qianwang C., Yufeng Z., Wei W., Yitai Q., Diamond formation by reduction of carbon dioxide at low temperatures, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*(*31*), p. 9302.

#### Elizabeth Bauer-Grosse est professeur à l'École

est professeur à l'École des Mines de Nancy, et responsable d'équipe au Laboratoire de science et génie des surfaces\*.

LSGS-URA CNRS 1402, École des Mines, Parc de Saurupt, 54042 Nancy Cedex.

Tél. : 03 83 58 42 41. Fax : 03 83 53 47 64. Courriel : grosse@mines.inpl-nancy.fr

# Graphites naturels et synthétiques pulvérulents

# Production et principales utilisations industrielles

Henri-Albert Wilhelm et Jean L'Heureux

Résumé	D'importants tonnages de poudres de graphite naturel et synthétique sont utilisés chaque année à l'échelle mondiale pour des domaines aussi divers que les piles alcalines, les batteries à ion lithium, les réfractaires, les lubrifiants et les balais pour moteurs électriques Après une brève description des procédés conventionnels d'obtention de ces poudres, le rôle du graphite dans quelques applications choisies est détaillé.
Mots-clés	Graphite naturel, graphite synthétique primaire, poudres, applications.
Abstract	Natural and synthetic graphite powders: production and main industrial uses Large volumes of natural and synthetic graphite powders are yearly used worldwide in applications as different as alkaline and lithium-ion batteries, refractory, lubricant and carbon brushes for instance After a short description of the conventional processes used to obtain these powders, the role of graphite material into chosen applications is detailed.
Keywords	Natural graphite, primary synthetic graphite, powders, applications.

es poudres de graphites sont utilisées dans de nombreux domaines de l'industrie. Elles interviennent notamment dans la fabrication des piles et des batteries, des pièces pour l'industrie automobile (balais de moteurs électriques, joints d'étanchéité), dans l'industrie des lubrifiants, de la métallurgie des poudres ou des réfractaires. On distingue deux grandes familles de poudres commerciales : les graphites d'origine naturelle et les graphites synthétiques.

Le graphite naturel est produit par extraction puis concentration de minerais riches en graphite. Les « pâtes » de graphite obtenues peuvent présenter des tailles de grains et des puretés diverses. Une purification chimique ou thermique subséquente permet l'obtention des puretés les plus élevées. Le graphite synthétique, également appelé graphite artificiel, est obtenu par transformation d'un précurseur carboné en graphite lors d'une opération industrielle appelée graphitisation.

Après avoir brièvement rappelé les propriétés physiques et chimiques du graphite, nous décrirons les principales étapes industrielles conduisant aux produits finis, qu'ils soient d'origine naturelle ou synthétique. Nous montrerons ensuite comment ces grandes catégories de poudres interviennent dans différentes applications et décrirons leur mise en œuvre dans quelques applications choisies.

#### Le graphite, sa structure et ses propriétés

Le graphite est un solide cristallin de couleur noire à l'éclat métallique dont la structure, décrite par Hull [1], correspond à un empilement de plans d'atomes de carbone liés entre eux par des liaisons covalentes d'hybridation sp<sup>2</sup>. Dans un plan, les atomes sont arrangés suivant un « pavage » hexagonal et constituent ainsi ce que l'on nomme un « plan de graphène ». Dans ces feuillets bidimensionnels,

les électrons  $\pi$  délocalisés assurent une excellente conductibilité électrique. A titre d'exemple, un monocristal est caractérisé par une conductivité électrique transversale (suivant ses plans de graphène) proche de 25 000 S.cm [2].

Les interactions entre les plans de graphite sont en revanche faibles (forces de Van der Waals), facilitant ainsi le « glissement » des plans les uns sur les autres par application d'une contrainte mécanique. Cette faculté du graphite à se laisser aisément cliver lui confère entre autres ses propriétés lubrifiantes.

Avec des liaisons fortes dans les plans et des interactions faibles entre les plans, le graphite démontre une forte anisotropie de ses propriétés physiques (trois ordres de grandeur pour la conductibilité électrique).

L'organisation structurale suivant la direction de l'empilement des plans de graphène est de type ABAB. Cette structure correspond à la forme hexagonale du graphite. Notons qu'il est possible d'introduire par application de contraintes de cisaillement sur le cristal des fautes d'empilement de type ABC dans les domaines ABABAB : on parle de faute d'empilement de type rhomboédrique. Lorsque ces fautes se répètent un grand nombre de fois, elles forment une phase cristalline appelée phase rhomboédrique [3].

Le caractère fortement lamellaire du graphite combiné à sa structure de bande électronique particulière fait également de ce matériau un hôte idéal pour l'intercalation de certains métaux réducteurs (alcalins et alcalinoterreux) [4] ou des molécules acides ou oxydantes entre ses feuillets [5]. On parle alors de « composés d'intercalation » dans le premier cas et de « sels de graphite » dans le second. Le graphite est donc un matériau « amphotère » qui intercale aussi bien des donneurs que des accepteurs d'électrons entre ses plans graphitiques. Outre sa réactivité particulière avec les composés cités ci-dessus, le graphite est généralement très stable dans les milieux acides et alcalins. Le graphite présente d'autre part une bonne résistance à l'oxydation. Exposé à une forte température en atmosphère oxydante, il « brûle » essentiellement par ses bords de feuillets (sites les plus réactifs) [6].

#### Le graphite naturel : de la mine au produit fini

Le graphite naturel résulte de la transformation de dépôts de matières organiques soumis aux effets de très fortes pressions métamorphiques combinées à des températures élevées. Certains gisements, suffisamment riches, permettent une exploitation rentable.

Après localisation des zones riches, le minage sélectif débute. Des opérations de forage et de dynamitage peuvent être nécessaires à l'extraction du minerai dont la teneur en graphite varie généralement entre 3 et 20 %, selon le gisement.

Le minerai, concassé si nécessaire, est ensuite enrichi par des phases successives de broyage mécanique en phase humide. Cette étape a pour but de libérer la plus grande quantité possible de paillettes de graphite tout en tentant de préserver au mieux l'intégrité des paillettes de grandes dimensions dont la valeur est plus élevée.

Les paillettes ainsi libérées sont séparées des grains de gangue par flottation. Ce procédé, répété plusieurs fois, permet d'atteindre jusqu'à 99 % de pureté en carbone.

Les paillettes recueillies sont filtrées, puis séchées et séparées en classes granulométriques selon les besoins des différentes applications. Pour atteindre un degré de pureté supérieur, des traitements de purification chimique sont nécessaires. Les deux méthodes utilisées sont la lixiviation à l'acide fluorhydrique et à l'acide chlorhydrique, ou l'hydratation du graphite par la soude caustique suivie d'une lixiviation à l'acide chlorhydrique. Notons qu'un traitement thermique à haute température permet également la purification du graphite naturel.

Il existe des dénominations différentes pour désigner certains types de graphites naturels : par exemple, le graphite microcristallin (faussement connu sous le nom de graphite amorphe) correspond à un produit dont les flocons sont de relativement petite taille. Le « vein » graphite, appelé aussi « lump » graphite, est une appellation strictement réservée au graphite de provenance du Sri Lanka.

# Le graphite synthétique : graphitisation et conditionnement des poudres

Le graphite peut être obtenu par synthèse grâce à un traitement à haute température appelée « graphitisation » de matériaux carbonés dits « graphitisables ». Cette transformation de précurseurs choisis (tels que des cokes tendres de pétrole, de brai...) en graphite polycristallin est réalisée industriellement dans des fours de grandes dimensions selon un procédé breveté par E.G. Acheson à la fin du XIX<sup>e</sup> siècle. Ces fours sont constitués de deux électrodes entre lesquelles est chargé le précurseur à graphitiser, ce dernier étant ensuite recouvert d'un matériau réfractaire assurant l'isolation thermique mais aussi une protection contre l'oxydation. La graphitisation s'effectue par le passage d'un courant électrique à travers le précurseur chauffé jusqu'à 3 000°C par effet Joule.

Intéressons-nous à l'évolution structurale du précurseur lors de sa graphitisation. Les cokes tendres présentent un certain niveau d'organisation structurale correspondant à des unités structurales de base dont les surfaces latérales ont coalescé. Ce sont de grandes entités moléculaires constituées essentiellement de cycles aromatiques, empilées de manière turbostratique (couches espacées de 0,345 nm et désorientées les unes par rapport aux autres). Lors du traitement thermique et à partir de 1 600 °C, ces entités commencent à s'organiser suivant la direction normale à leurs couches et l'on peut alors définir un taux de graphitisation [7-8]. L'ordre tridimensionnel est totalement établi pour des températures de traitement supérieures à 2 800 °C.

Une fois ces transformations structurales réalisées, la phase de refroidissement du barreau de graphite massif obtenu peut alors commencer comme l'illustrent les *figures 1a* et *b* correspondant respectivement au début (retrait du matériau réfractaire) et à la fin du refroidissement. Ce matériau polycristallin est caractérisé par une haute pureté. On parle de graphite synthétique primaire, par opposition aux graphites synthétiques secondaires obtenus par broyage d'électrodes (ou de morceaux d'électrodes) de graphites destinés à la fabrication de l'aluminium (dont la « qualité » est beaucoup plus sujette à fluctuation).



Figure 1 - a) Début et b) fin de la phase de refroidissement suivant le traitement de graphitisation.

Le graphite massif, déchargé, échantillonné puis analysé, est ensuite réduit en poudre suivant une technique de broyage appropriée.

De par la solidité des liaisons covalentes, le graphite est un solide difficile à diviser malgré une valeur de dureté peu élevée (0,5-1 sur l'échelle de Mohs) [9]. Le choix du broyeur se doit d'être judicieux et sera fait suivant la distribution de



Figure 2 - Grains de graphite a) synthétique et b) naturel.

tailles des grains recherchée, la pureté ou même la forme de grain désirée. Parmi les techniques utilisées, on distingue : - le broyage à jet d'air où les particules se divisent suite à des collisions, soit les unes contre les autres (broyage autogène), soit contre une cible ;

- le broyage à marteau faisant intervenir des chocs entre des particules et des organes de broyage de formes diverses animés d'un mouvement de rotation ;

- le broyage à boulet permettant la réduction en taille des particules grâce à l'énergie fournie par la chute des boulets lors de la rotation d'un caisson cylindrique les contenant.

#### Poudres de graphites et champs d'application

Nous avons classé les principales applications par « familles » : applications liées à « l'énergie portable » (piles, batteries rechargeables et piles à combustible), au domaine de l'automobile, à la tribologie, à la métallurgie.

#### Applications liées à « l'énergie portable »

• *Piles alcalines* : le graphite est utilisé comme additif dans la formulation des cathodes dont la matière électro-active est généralement du dioxyde de manganèse électrolytique en poudre (EMD). Ce dernier étant un mauvais conducteur des charges électriques, il est nécessaire d'y ajouter du graphite en quantité suffisante pour former un réseau percolant du courant électrique à travers toute la masse cathodique. On préfère évidemment des poudres très cristallines, très conductrices, et de haute pureté pour éviter des réactions parasites indésirables. L'électrolyte utilisé étant de la potasse très concentrée, la stabilité chimique du graphite est également primordiale dans cette application.

Pour cette application, on utilise aussi bien des graphites synthétiques que naturels (*figure 2*). La dernière évolution technologique date du milieu des années 1990 et préconise l'utilisation d'un graphite dit « expansé » [10-11]. Pour fabriquer ce matériau, on utilise généralement un graphite naturel contenant un intercalat de type acide oxydant. On fait alors subir à ce « sel de graphite » un violent choc thermique produisant une vaporisation des molécules d'acide contenues entre les plans graphitiques. Leur départ violent des espaces interplanaires écarte les feuillets au point de les désolidariser les uns des autres. La poudre résultante a l'aspect d'une mousse et présente un très grand volume apparent. Ses grains, de forme vermiculaire, lorsqu'ils sont observés au microscope, révèlent une structure en accordéon constituée de paquets de plans atomiques, comme l'illustre la *figure 3*.



Figure 3 - «Vermicules » de graphite expansé.

Pris individuellement, ces paquets de plans ont une forme très anisométrique (grand rapport diamètre sur épaisseur) qui leur permet, lorsqu'ils sont mélangés de manière homogène au dioxyde de manganèse, de former le réseau percolant à une concentration bien plus faible que lorsqu'on utilise une poudre de graphite non expansée. L'obtention d'un mélange homogène EMD/graphite expansé est très difficile à réaliser (car les deux poudres ont des densités apparentes très différentes) sans altérer la « qualité » des grains de graphite expansé. Pour éviter ce problème, il est possible d'utiliser des « composites » graphite expansé/graphite non expansé dans lesquels l'intégrité des grains de graphite expansé est préservée lors de l'étape de mélange [12].

• Batteries rechargeables à ion lithium : le graphite est largement utilisé comme matériau électro-actif, constituant majoritaire de l'électrode négative. La poudre doit démontrer une capacité d'intercalation et de désintercalation du lithium élevée ainsi que des propriétés telles que, par exemple, une



Figure 4 - Particules de graphite synthétique « arrondies ».

densité apparente élevée permettant un empilement compact des grains dans l'électrode, favorable à la fabrication de batteries à haute densité d'énergie. De telles densités peuvent être obtenues en « arrondissant » des grains de graphites naturel ou synthétique (figure 4) [13].

• Piles à combustible : certaines plaques bipolaires sont fabriquées par compaction d'un mélange poudre de graphite/résine liante, traité thermiquement par la suite. La plaque obtenue est étanche au gaz alimentant la pile à combustible et possède une bonne conductivité électronique. Notons que cette application pourrait être également classée dans la section suivante.

#### Applications liées à l'automobile

• Pièces de friction : le graphite est utilisé dans la fabrication des revêtements de pièces de frein (sabots et plaquettes des automobiles) et des garnitures d'embrayage. Le choix du type de graphite utilisé permet d'ajuster le coefficient de frottement, la dissipation de l'énergie et la résistance à l'usure.

• Balais électriques : le graphite, composant majoritaire des balais employés dans les moteurs électriques, permet d'ajuster leur pouvoir lubrifiant, leur compressibilité, leur usure et leur conductivité électrique.

• Joints d'étanchéité en graphite : le graphite expansé est utilisé depuis longtemps pour la réalisation de joints d'étanchéité sous forme de feuilles pressées ou de plaques laminées en rouleaux. Ces feuilles d'épaisseurs variables servent à la fabrication des joints de culasse dans l'industrie automobile et de joints de soupapes et de brides dans l'industrie chimique. Les avantages des joints en graphite sont leur stabilité chimique et thermique, leur flexibilité et leur résistance au vieillissement.

#### Applications liées à la tribologie

• Lubrifiant : le graphite peut être utilisé comme lubrifiant en poudre solide. A titre d'exemple, il est aggloméré en pains pour la lubrification des roues de train. Son pouvoir lubrifiant est également exploité dans les suspensions à bases d'huiles et de graisses. Dispersé dans l'eau en présence de divers additifs (surfactants), il assure la lubrification haute température des mandrins lors de la production de tubes métalliques sans soudure. Mélangé comme additif aux boues de forage, il permet de rendre étanche la paroi des puits, diminuant ainsi les pertes des boues pompées à la base du puits pour évacuer les débris. Cela permet aussi une réduction de l'usure du trépan et des tiges de forage.

#### Applications liées à l'industrie métallurgique

L'industrie réfractaire est probablement la plus grande consommatrice de graphite naturel, devenu au fil des ans un additif essentiel grâce à son caractère d'excellent conducteur thermique, lubrifiant, et de matériau inerte et hydrophobe. L'addition de graphite dans certains produits réfractaires augmente de facon notable la résistance aux chocs thermiques et à la corrosion. En sidérurgie, l'application la plus répandue est sans doute celle des briques magnésie-carbone résistantes à la corrosion causée par la couche d'impuretés flottant à la surface du bain d'acier (lignes de laitier).

Enfin, le graphite est utilisé comme couche protectrice lors de la fusion du cuivre et d'autres alliages non ferreux. Il isole le bain de fusion du contact avec l'air ambiant, évitant ainsi l'oxydation des métaux très réactifs.

La liste des applications évoquées ci-dessus et dans lesquelles interviennent les poudres de graphites n'est pas exhaustive (il faudrait citer le crayon de papier, la métallurgie des poudres...). Cependant, elle permet de prendre conscience de la diversité des marchés desservis, chacun imposant son « cahier des charges » technique et économique. Le fabricant de graphite se doit donc, en tout temps, de respecter ces contingences et de toujours viser à développer des produits pour des applications technologiques à forte valeur ajoutée. C'est seulement en proposant aux marchés des produits performants et des solutions innovantes et rentables qu'il pourra assurer sa pérennité.

#### Références

- [1] Hull A.W., A new method of X-ray crystal analysis, Phys. Rev., 1917, 10, p. 661.
- Primak W., Fuchs L.H., Electrical conductivities of natural graphite [2] crystals, Phys. Rev., 1954, 95, p. 22.
- Lipson H., Stokes A.R., A new structure of carbon, Nature, 1942, 149, [3] p. 328.
- Hérold A., Recherche sur les composés d'insertion du graphite, Bull. Soc. [4] Chim., 1955, 187, p. 999.
- [5] Thiele H., The swelling of graphite at the anode and the mechanical disintegration of carbon anodes, Z. Elektrochem., 1934, 40, p. 26.
- [6] Bonnetain L., Hoynant G., Les Carbones, tome 2, Masson et Cie, 1965, chap. XVII, p. 298-306.
- Méring J., Maire J., Le processus de la graphitation, J. Chim. Phys. Fr., [7] 1960, 97, p. 803.
- Oberlin A., Terrière G., Graphitizability of carbonaceous materials as [8]
- studied by TEM and X-ray diffraction, *J. of Microscopy*, **1973**, *18*, p. 247. *Handbook of Chemistry & Physics*, Weast R.C. (ed.), 70<sup>th</sup> ed., CRC [9] Press. 1989-1990.
- [10] Mototani Y., Asaoka J., Tanaka H., Alkaline manganese battery, Brevet EP 0'675'556, Matsushita Electric Ind. Co Ltd., 1995.
- [11] Furdin G., Marêché J.-F., Hérold A., Flat micronic graphite, process for its preparation and its applications, brevet WO 93/08123, 1993
- [12] Spahr M.E., Wilhelm H., Electrochemical cell, brevet WO 03/032415, Timcal Ltd., 2003.
- [13] Spahr M.E., Cattaneo D., Streb K., Method for producing graphite powder with an increased bulk density, brevet WO 01/38220, Timcal Ltd., 2001.

#### Henri-Albert Wilhelm

est chef de projets « Applications électrochimiques » chez TIMCAL Graphite & Carbon\*.





J. L'Heureux

- TIMCAL Graphite & Carbon. Via Industriale 1. Bodio. CH-6743 Suisse Tél. : + 41 91 873 20 10. Fax : + 41 91 873 20 09. Couriel : h.wilhelm@ch.timcal.com
- TIMCAL Graphite & Carbon, 990 rue Fernand-Poitras, Terrebonne (Québec), Canada J6Y 1V1
  - Tél. : + 1 450 622 9191. Fax : + 1 450 622 8692.

H.-A. Wilhelm

# Les graphites pour les applications nucléaires

Jean-Pierre Bonal et Lionel Gosmain

Résumé Étant un excellent modérateur neutronique, le graphite est utilisé comme matériau de structure dans de nombreuses filières de réacteur nucléaire. A la fin des années 50, le développement de la filière française « Uranium Naturel Graphite Gaz » (UNGG) a nécessité la fabrication de graphite de qualité nucléaire. Son irradiation peut conduire à une accumulation d'énergie emmagasinée, des variations dimensionnelles et des modifications de leurs propriétés physiques. De plus, la corrosion radiolytique due au caloporteur (CO<sub>2</sub>) peut engendrer une chute des propriétés mécaniques. Aujourd'hui, les réacteurs UNGG sont tous dans leur phase de démantèlement, ce qui implique de connaître l'inventaire radiologique du graphite irradié. Dans le futur, le graphite sera le matériau modérateur indispensable des réacteurs à haute température à spectre de neutrons thermiques destinés à la production d'hydrogène et d'électricité.

Mots-clés Graphites nucléaires, fabrication, propriétés physiques, comportement sous irradiation, inventaire radiologique.

#### Abstract Graphites for nuclear applications

Being an excellent neutron moderator, graphite is used as a structural material in many nuclear reactor types. By the end of the 50's, the French gas-cooled reactor development needed manufacturing of a nuclear-grade graphite. Graphite irradiation can lead to in-lattice energy accumulation, dimensional changes and physical properties modification. Moreover, the radiolytical corrosion induced by the coolant (CO<sub>2</sub>) may generate mechanical properties degradation. Today, French gas-cooled reactors are all in their decommissioning phase that requires the knowledge of the radiological inventory of the irradiated graphites. At present time, graphite is still foreseen as a future material for hydrogen production by high temperature gas cooled nuclear plants. In the future, graphite will be the necessary moderator material for high temperature reactors with thermal neutron spectrum dedicated to hydrogen and electricity production.

Keywords Nuclear graphites, manufacturing, physical properties, behaviour radiation, radiological inventory.

# Un matériau fondamental des réacteurs nucléaires

Un modérateur neutronique\* a deux fonctions : ralentir les neutrons de fission (2 MeV) vers leur énergie « thermique » (0,025 eV) avec la plus grande efficacité et éviter leur absorption. Le graphite est un bon modérateur à condition d'être suffisamment pur, c'est-à-dire contenir le moins d'impuretés ayant une grande section efficace\* d'absorption neutronique. Les graphites polycristallins artificiels de pureté nucléaire qui permettent l'utilisation d'uranium naturel comme combustible nucléaire sont donc des matériaux modérateurs et/ou de structure de choix dans de nombreuses filières (premières piles atomiques, réacteurs plutonigènes, réacteurs électrogènes à caloporteur CO<sub>2</sub>, ou eau et réacteurs à haute température à caloporteur hélium). Au total, 125 réacteurs dans le monde ont été ou sont modérés au graphite, ce qui représente une masse de 230 000 tonnes.

#### Les graphites nucléaires des réacteurs UNGG

#### Fabrication du graphite des empilements

Les empilements des six réacteurs UNGG\* français (Chinon A1, A2 et A3, Saint-Laurent A1 et A2 et Bugey 1) ont

tous été élaborés par la société Pechiney/SERS (Société des Électrodes Réfractaires de Savoie) [1]. Ces graphites polycristallins sont fabriqués à partir de cokes de pétrole anisotropes dont la forme des grains est allongée (coke Lockport L et M, coke Lima). L'anisotropie de ces cokes est définie par le rapport des coefficients de dilatation thermique entre 25 et 525 °C mesurés respectivement dans les sens long et transverse des grains. Ces cokes sont calcinés, puis broyés et tamisés. Le mélange de coke est en général malaxé avec un brai de houille, mis en forme par filage, puis cuit pendant trois à cinq semaines à une température d'environ 800 °C. Le produit subit ensuite une imprégnation qui a pour but d'augmenter la densité et les propriétés mécaniques, avant d'être graphité entre 2 500 et 3 000 °C (figure 1). Cette graphitation se fait en présence d'agents d'épuration qui permettent d'obtenir de faibles teneurs en impuretés (tableau I). En général, on utilise MgF2 qui forme en se décomposant des fluorures avec les impuretés métalliques du graphite. La nature du coke utilisé et la technique de mise en forme déterminent les propriétés macroscopiques du graphite (tableau II) et leurs évolutions sous irradiation.

#### Comportement du graphite dans les réacteurs UNGG

Lors de l'irradiation neutronique, les neutrons vont déplacer les atomes de carbone qui composent le graphite.

#### Glossaire

Les mots suivis d'un astérisque\* dans cet article sont définis ci-dessous.

Andra : Agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs. Becquerel (Bq) : unité d'activité d'une quantité de nucléide radioactif pour laquelle le nombre de transitions nucléaires spontanées par seconde est égale à 1 : 1 Bq = 1 désintégration.s<sup>-1</sup>. Effet Wigner : accumulation de défauts isolés (interstitiels, lacunes) et/ou étendus (boucles d'interstitiels et de lacunes) du fait du déplacement d'atomes de carbone hors de leur site cristallin par les neutrons rapides. Cette accumulation de défauts conduit notamment à des variations dimensionnelles du graphite ainsi qu'à une augmentation de son énergie interne (énergie Wigner).

Énergie Wigner : énergie libérée lors du retour des atomes de carbone en position interstitielle dans leur site d'origine de la maille cristalline (minimisation de l'énergie interne) (voir effet Wigner).

Fluence (E > 0,1 MeV) : fluence neutronique définie pour des neutrons dont l'énergie est supérieure à 0,1 MeV.

Fluence neutronique : elle définit le nombre de neutrons qui traversent un matériau par unité de surface et se mesure en neutrons par cm<sup>2</sup>.

 $K_{IC}$ : facteur d'intensité de contrainte, exprimé en MPa.m<sup>1/2</sup>: grandeur caractérisant la résistance d'un matériau à la propagation brutale des fissures (ténacité).

Modérateur neutronique : matériau destiné à ralentir les neutrons issus de la fission.

Section efficace : aire équivalente d'interaction caractérisant la probabilité d'interaction entre un neutron et une particule cible, qui se mesure en barn (1 barn =  $10^{-24}$  cm<sup>2</sup>). UNGG : Uranium Naturel Graphite Gaz.



Figure 1 - Fabrication du graphite.

Tableau I - Impuretés et sections efficaces aux neutrons thermiques des graphites UNGG.						
Réacteur	Nature du coke	Coefficient d'anisotropie du coke	Cendres (ppm)	Bore (ppm)	Lithium (ppm)	Section efficace (mbarn)
Chinon A1	Lockport L	1,40	178	0,137	0,15	3,86
Chinon A2	Lockport L	1,40	106	0,118	0,03	3,75
Chinon A3	Lockport L	1,40	107	0,110		3,75
Chinon A3 (fin de campagne)	Lockport M	1,75	121	0,103		3,74
Saint-Laurent A1	Lockport M	1,75	80	0,091	0,08	3,69
Saint-Laurent A2	Lima	1,50	98	0,110	0,07	3,76
Bugey 1	Lima	1,50	98	0,110	0,10	3,74

Si l'énergie de ces neutrons est suffisamment importante (E > 100 eV), les atomes de carbone sont éjectés hors de leur position d'équilibre et viennent se loger entre les plans cristallins du graphite, d'où la création de défauts dans le cristal (interstitiels, lacunes). Pour une température inférieure à la température ambiante, les défauts restent isolés et leur taux s'accroît avec la fluence\*. Entre l'ambiante et 200 °C, les interstitiels diffusent pour former des amas inorganisés entre deux plans cristallins. Lors de leur migration, certains interstitiels peuvent se recombiner avec les lacunes qui restent immobiles. Entre 200 et 500 °C, les amas d'interstitiels migrent et se recombinent en partie avec des lacunes immobiles. Au-delà de 500 °C, amas d'interstitiels et lacunes s'organisent en boucles et conduisent à l'apparition de lignes de dislocations. A ce stade, le taux de défauts ne s'accroît plus avec la fluence et seules les dimensions des boucles augmentent. Les conséquences de l'apparition de ces défauts sont l'accumulation d'énergie emmagasinée (énergie Wigner\*), l'évolution dimensionnelle du graphite et les modifications de ses propriétés physiques.

L'énergie « Wigner » peut atteindre 2 000 J.g<sup>-1</sup> et sa libération spontanée permettrait d'élever la température du graphite de l'ambiante à 1 200 °C. Cette accumulation d'énergie constitue un danger potentiel d'incendie pour les réacteurs fonctionnant à basse température. Le remède consiste en des recuits périodiques dont les températures doivent être toujours inférieures à la température de déclenchement ( $\theta_D$ ), sous peine de risquer un accident.

Quand la température d'irradiation est inférieure à 120 °C, l'énergie emmagasinée s'accumule rapidement. Les défauts peuvent être guéris par élévation de la température, leur recombinaison s'accompagnant d'un dégagement de chaleur représenté par un « pic » d'enthalpie différentielle (dH/d0) situé vers 200 °C et qui peut dépasser la chaleur spécifique (Cp) du graphite non irradié [2]. Un graphite irradié est énergétiquement stable si pour toute température, l'enthalpie différentielle est inférieure au Cp du graphite non irradié. L'énergie commence à se libérer à partir de la température de seuil ( $\theta_S$ ). Dès que la température  $\theta_D$  est atteinte (figure 2), elle s'élève de manière adiabatique, provoquant un dégagement de chaleur spontané, jusqu'à une température finale ( $\theta_f$ ), telle que l'équation (1) soit vérifiée,  $\theta_1$  représentant la température à laquelle (dH/d $\theta$ ) devient inférieur au Cp :

$$\int_{\Theta_{D}}^{\Theta_{1}} \left(\frac{dH}{d\Theta}\right) d\Theta - \int_{\Theta_{D}}^{\Theta_{1}} Cp(\Theta) d\Theta = \int_{\Theta_{1}}^{\Theta_{f}} Cp(\Theta) d\Theta - \int_{\Theta_{1}}^{\Theta_{f}} \left(\frac{dH}{d\Theta}\right) d\Theta \quad (1)$$

Pour qu'il y ait instabilité thermique du graphite, il faut que la double condition suivante soit remplie :

- température d'irradiation < 115 °C,

- fluence neutronique >  $1,5.10^{20}$  n.cm<sup>-2</sup> (E > 0,1 MeV).

L'importance du « pic » à 200 °C décroît quand la température d'irradiation augmente. Quand elle est supérieure à 170 °C, le « pic » d'énergie disparaît. L'enthalpie totale due à l'énergie Wigner ( $\Delta$ Ht : différence entre la chaleur de combustion du graphite irradié et non irradié) devient quasiment nulle dès que la température d'irradiation est supérieure à 300 °C.

La présence de défauts dans le graphite conduit aussi à une déformation de

#### Tableau L. Impuratée et ecotione officeese aux neutrone thermiquee des graphites LINCC

#### Tableau II - Propriétés des graphites UNGG.

(a) Coefficient de dilatation thermique linéaire moyen mesuré entre 25 et 525 °C dans la direction parallèle à l'axe de filage ; (b) Résistance mécanique en compression mesurée dans la direction parallèle à l'axe de filage ; (c) Conductivité thermique à 25 °C mesurée dans la direction perpendiculaire à l'axe de filage ; (d) Rapport d'anisotropie des conductivités thermiques mesurées respectivement dans les directions parallèle et perpendiculaire au filage.

Réacteur	Densité (g.cm <sup>-3</sup> )	<sup>仅</sup> (//)(25-525 °C) (10 <sup>-6</sup> .K <sup>-1</sup> ) (a)	Coefficient d'anisotropie du graphite	R <sub>comp(//)</sub> (MPa) (b)	K <sub>(⊥)</sub> à 25 °C (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ) (c)	K <sub>(//)</sub> /K <sub>(⊥)</sub> (d)
Chinon A1	1,696	3,11	1,3	40	138	1,20
Chinon A2	1,671	2,92	1,3	36,5	148	1,18
Chinon A3	1,700	2,92	1,4	40,1	135	1,24
Chinon A3 (fin de campagne)	1,669	2,21	1,7	35,6	133	1,35
Saint-Laurent A1	1,683	1,95	1,7	38,5	133	1,35
Saint-Laurent A2	1,684	2,41	1,6	43,7	138	1,30
Bugey 1	1,685	2,52	1,6	40,6	138	1,30



Figure 2 - Spectre d'énergie Wigner d'un graphite irradié à 60 °C et  $1,66.10^{20}$  n.cm<sup>-2</sup> (E > 0,1 MeV).

la maille cristalline. Le paramètre de maille (a) diminue et le paramètre de maille (c) augmente. Ces déformations s'amplifient avec la fluence neutronique\* jusqu'à une valeur seuil au-delà de laquelle les paramètres de maille restent constants (saturation du taux de défauts qui intervient d'autant plus vite que la température d'irradiation est élevée). Les déformations des cristallites vont alors se répercuter au niveau des grains, qui se contractent et se dilatent respectivement dans les directions parallèle et perpendiculaire aux plans de graphène [3]. Les grains de coke s'orientant selon l'axe de filage, les variations dimensionnelles dues à l'irradiation sont différentes selon cet axe (direction //) ou perpendiculairement à cet axe (direction 1). Les températures de fonctionnement des UNGG s'étendent entre 180 et 550 °C. Dans cette plage, le graphite se contracte dans la direction // avec des courbes de déformation qui présentent un minimum de contraction, puis une dilatation aux fortes fluences. Jusqu'à environ 350 °C, le niveau ainsi que les vitesses de déformation sont d'autant plus faibles que la température d'irradiation est élevée (figure 3). Dans la direction perpendiculaire, le graphite présente, à faibles températures, une dilatation importante. Au-dessus de 200 °C, elle est remplacée par une contraction dont la vitesse de déformation décroît jusqu'à 350 °C, puis augmente au-delà. Les déformations dans la direction ⊥ sont toujours plus faibles que dans la direction //.

Lors de l'irradiation, la plupart des propriétés physiques du graphite sont modifiées, notamment la conductivité





Les déformations ( $\Delta L/L$ ) des échantillons sont mesurées en fonction de la fluence pour les directions parallèles et perpendiculaires à la direction de filage du graphite.

thermique qui est liée à la propagation des phonons dans les cristallites. La présence de défauts conduit à diffuser les phonons hors des plans de graphène, d'où une chute de la conductivité thermique d'autant plus importante que le taux de défauts est élevé [4]. Ainsi, la dégradation de cette propriété apparaît dès les très faibles fluences ( $10^{18}$  n.cm<sup>-2</sup> (E > 0,1 MeV)) [5]. A une température donnée, la conductivité thermique décroît de façon monotone avec la fluence et ce à une vitesse qui diminue quand la fluence augmente (*figure 4*). La conductivité thermique finit par se stabiliser du fait de la saturation du taux de défauts dans les cristallites. A fluence donnée, la dégradation de la conductivité thermique est d'autant plus faible que la température d'irradiation est élevée.

#### Gestion du graphite irradié

Aujourd'hui, les réacteurs d'EDF sont tous dans leur phase de démantèlement. La masse de graphite irradié à gérer est de l'ordre de 20 000 tonnes. Pour mener à bien les opérations de démantèlement, les caractéristiques en fin de vie du graphite irradié devront être connues, notamment la densité et les propriétés mécaniques qui diminuent du fait de la corrosion



Figure 4 - Évolution de la conductivité thermique en fonction de l'irradiation (fluence), pour des échantillons de graphite à base de coke Lima irradiés à différentes températures d'irradiation (200 à 335 °C).

radiolytique par le CO<sub>2</sub>. Cependant, c'est l'inventaire radiologique qui constitue la caractéristique primordiale pour la définition du stockage du graphite irradié. Les principaux radioéléments concernés sont <sup>14</sup>C, <sup>3</sup>H, <sup>60</sup>Co, <sup>63</sup>Ni et <sup>36</sup>Cl. Ils ont été produits par l'interaction des neutrons avec les impuretés du graphite (azote, lithium, cobalt, nickel, chlore...) selon les réactions nucléaires : <sup>14</sup>/<sub>7</sub>N + <sup>1</sup>/<sub>0</sub>n  $\rightarrow$  <sup>1</sup>/<sub>1</sub>H + <sup>14</sup>/<sub>6</sub>C, <sup>6</sup>/<sub>3</sub>Li + <sup>1</sup>/<sub>0</sub>n  $\rightarrow$  <sup>4</sup>/<sub>2</sub>He + <sup>3</sup>/<sub>1</sub>H, <sup>59</sup>/<sub>27</sub>Co + <sup>1</sup>/<sub>0</sub>n  $\rightarrow$  <sup>60</sup>/<sub>27</sub>Co, <sup>62</sup>/<sub>28</sub>Ni + <sup>1</sup>/<sub>0</sub>n  $\rightarrow$  <sup>63</sup>/<sub>28</sub>Ni et <sup>35</sup>/<sub>17</sub>Cl + <sup>1</sup>/<sub>0</sub>n  $\rightarrow$  <sup>36</sup>/<sub>17</sub>Cl. L'activité spécifique des graphites UNGG est de l'ordre de

L'activité spécifique des graphites UNGG est de l'ordre de 5 MBq.g<sup>-1</sup> après cinq ans de refroidissement. Les calculs d'activation relatifs au graphite de Bugey 1 [6] ont permis d'estimer une activité spécifique de 2,3 MBq.g<sup>-1</sup> et 0,2 MBq.g<sup>-1</sup> après respectivement 20 ans et 120 ans de refroidissement. Les radioéléments les plus pénalisants du point de vue du stockage sont le <sup>14</sup>C (90 % de l'activité spécifique totale après 120 ans de refroidissement) et le <sup>36</sup>Cl qui, bien qu'ayant une faible activité spécifique, possède une période de 300 000 ans et a une faible rétention dans les milieux géologiques. En tout état de cause, le graphite irradié n'aura pas comme exutoire le stockage de surface du Centre de stockage de l'Aube de l'Andra\*. L'option envisagée sera très probablement un stockage dédié du graphite en site de sub-surface.

#### Perspectives : les réacteurs à haute température

Sept réacteurs à haute température ont été construits dans le monde, dont deux fonctionnent actuellement : le HTTR (« High Temperature Test Reactor ») japonais et le HTR-10 chinois. Néanmoins, un regain d'activité apparaît autour de cette filière avec deux projets : le NGNP (« Next Generation Nuclear Plant ») aux États-Unis et le PBMR (« Pebble Bed Modular Reactor ») en Afrique du Sud.

Dans le concept NGNP, le graphite est irradié entre 500 et 1 200 °C avec une fluence maximale de l'ordre de  $5.10^{21}\,n.cm^{-2}$  (E > 0,1 MeV). Les graphites de nouvelle génération envisageables pour cette filière sont quasi isotropes et/ou isotropes. Les principaux avantages de ces nuances sont des propriétés mécaniques accrues et de faibles teneurs en impuretés. En général, plus la température d'irradiation est élevée, moins l'évolution des propriétés du graphite est importante, comme c'est le cas pour le module d'Young (figure 5). Un comportement similaire est observé pour la résistance à la rupture (traction, flexion et compression) et pour le facteur d'intensité de contrainte (KIC\*). L'équation (2) permet de relier l'évolution sous irradiation du module d'Young aux résistances en traction et flexion [7] ; cette relation a également été vérifiée pour le KIC entre 500 et 900 °C :

$$\frac{K_{IC}^{*}}{K_{IC}} \cong \frac{R^{*}}{R} = \left(\frac{E^{*}}{E}\right)^{n}$$
(2)

avec n = 0.5 pour  $500 < T_{irr} < 900$  °C, n = 1 pour  $T_{irr} > 900$  °C et (\*) : propriété après irradiation.

Alors que le fluage thermique n'apparaît qu'à partir de 2 000 °C; le fluage sous irradiation intervient dès 100 °C et devient véritablement conséquent au-delà de 500 °C. Toutes choses étant égales par ailleurs, il peut être dix fois supérieur à celui obtenu hors irradiation et s'écrire comme l'équation (3) [8] :

$$\varepsilon_{f} = \underbrace{\frac{\sigma}{E} (1 - e^{-b\gamma})}_{(\varepsilon_{f_{D}})} + \underbrace{\kappa \sigma \gamma}_{(\varepsilon_{f_{S}})}$$
(3)

où γ est la fluence neutronique

Le fluage « primaire » ( $\epsilon_{fp}$ ) n'intervient qu'aux faibles fluences avec une vitesse de déformation qui décroît continûment avec la fluence. La constante de fluage (*b*) croît avec la température d'irradiation. Le fluage « secondaire » ( $\epsilon_{fs}$ ) se caractérise par une vitesse de déformation constante avec la fluence. Pour des températures d'irradiation comprises



Figure 5 - Évolution du module d'Young en fonction de l'irradiation (fluence), pour des échantillons de graphite irradiés à différentes températures d'irradiation (500 à 1 200 °C).

entre 500 et 1 400 °C, la constante de fluage (k) augmente avec la température d'irradiation.

Dans le cadre du développement de la filière à haute température, l'irradiation en réacteurs expérimentaux des nouvelles nuances de graphite disponibles et l'étude de leurs propriétés mécaniques et thermiques après irradiation sont actuellement en cours au niveau international.

#### Références

- Cornuault P., Modérateurs graphite, Techniques de l'ingénieur, Dossier Génie nucléaire, 1981, B 3680, p. 1.
- [2] Rappeneau J., Bocquet M., Micaud G., Fillatre A., Effets de l'irradiation sur les propriétés physiques du graphite, *Carbon*, **1964**, *1*, p. 97.
- [3] Simmons J.H.W. Radiation damage in graphite, International Series of Monographs in Nuclear Energy, Pergamon Press, 1965, 102(6), p. 66.
- Taylor R., Kelly B.T., Gilchrist K.E., The thermal conductivity of fast neutron irradiated graphite, *J. Phys. Chem. Solids*, **1969**, *30*, p. 2251.
   Wu C.H., Bonal J.-P., Thiele B., Thermal conductivity changes in
- [5] Wu C.H., Bonal J.-P., Thele B., Thermal conductivity changes in graphites and carbon/carbon materials induced by low neutron damages, *J. Nucl. Mat.*, **1994**, *212-215*, p. 1168.
- [6] Brésard I., Nimal J.C., Imbard G., Marcel F., Messaoudi M., Betsch G., Parizé J.M., Radiological characterization of nuclear, calculations and measurements comparisons, reactors structures, Proceedings of the international conference on « Dismantling of nuclear facilities. Project feed back experience », Avignon, 15-18 mars 1998.
- [7] Everett M.R., Ridealgh F., The stress-strength characteristics of nonirradiated and irradiated nuclear graphites, Carbon Conference, Baden-Baden, 25-30 juin 1972.
- [8] Kelly B.T., Brocklehurst J.E., UKAEA reactor group studies of irradiation induced creep in graphite, J. Nucl. Mat., 1977, 65, p. 79.



Jean-Pierre Bonal<sup>1</sup> et Lionel Gosmain<sup>2</sup> sont ingénieurs au CEA, dans le Laboratoire de microscopie et d'études de l'endommagement à Saclay\*.



J.-P. Bonal

- \* CEA/DEN/SAC/DMN/SEMI/Laboratoire de microscopie et d'études de l'endommagement, CEA/Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette Cedex.
- <sup>1</sup> Tél. : 01 69 08 50 58. Fax 01 69 08 90 73. Courriel : jean-pierre.bonal@cea.fr
- <sup>2</sup> Tél. : 01 69 08 36 06. Fax 01 69 08 90 73. Courriel : lionel.gosmain@cea.fr

Pour tous nos clients en Europe!

# Nous livrons tous nos produits <u>directement de</u> LA BELGIQUE.



# TCI Catalogue 2006 - 2007 en Euros

- 18 000 produits chimiques organiques
- 1 000 nouveaux produits
- encore plus de propriétés physiques
- encore plus de structures chimiques

.... et DES PRIX PLUS BAS pour beaucoup d'articles!

### Demandez aujourd'hui votre exemplaire!



# Une nouvelle génération de noirs de carbone

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

**Résumé** L'industrie du nouveau siècle exige de nouveaux matériaux produits par des procédés flexibles et écologiques. De nouveaux matériaux peuvent être produits par l'addition de nouvelles propriétés et dimensionnalités. Des procédés de production écologiques performants peuvent être également créés par une nouvelle approche industrielle des techniques existantes. L'utilisation du plasma pour la production des nanoparticules de carbone est un exemple d'une nouvelle technologie innovatrice ayant la flexibilité de la matière première (tout type d'hydrocarbure, comme les huiles végétales), et permettant une production sans émission de CO<sub>2</sub>. D'autre part, dans le domaine des nouveaux matériaux, le noir de carbone décoré avec des métaux ferromagnétiques ouvre de nouvelles perspectives : le contrôle du module d'élasticité par l'intensité et la direction d'un champ magnétique. Les applications de ces matériaux peuvent être : des systèmes d'antivibration pour les voitures, les avions et les prothèses, des dispositifs médicaux et antisismiques.

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

Abstract A new generation of carbon blacks

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

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

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

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

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

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

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



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

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

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

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

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

$$C_xH_v + (x+y/4) O_2 \rightarrow x CO_2 + y/2 H_2O + énergie$$
 (1)

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

$$C_xH_v$$
+ énergie  $\rightarrow C_xH_z$  + (y-z)/2 H<sub>2</sub> (2)

pour aboutir finalement à la synthèse du noir de carbone :

$$C_{x}H_{z} \rightarrow x C + z/2 H_{2}$$
(3)

Dans ce groupe, on peut inclure le procédé *au four*, le procédé *de flamme*, le procédé *channel* et le procédé *Timcal* (précédemment MMM). Les trois étapes présentées cidessus ont lieu en même temps et dans la même enceinte. Le procédé *thermal* fait aussi partie de ce groupe, il a la particularité de séparer dans le temps la phase combustion et la phase de craquage/synthèse. Le seul vrai procédé de synthèse est celui donnant le *noir* d'acétylène. La décomposition exothermique de l'acétylène donne le noir d'acétylène et de l'hydrogène :

$$n C_2 H_2 \rightarrow 2 nC + n H_2 \tag{4}$$

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

#### Le procédé plasma

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

$$C_xH_y$$
+ énergie électrique  $\rightarrow C_xH_z$ +(y-z)/2 H<sub>2</sub> (5)  
 $C_xH_z \rightarrow x C + z/2 H_2$ 

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

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



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



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

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

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

Le développement de la technologie plasma à courant alternatif pour la synthèse de nanostructures de carbone, et tout particulièrement de noirs de carbone, constitue une voie de substitution prometteuse par rapport aux procédés conventionnels qui sont essentiellement basés sur la combustion incomplète d'hydrocarbures. Ces derniers nécessitent l'utilisation d'hydrocarbures spécifiques donnant un compromis spécifique entre les enthalpies de combustion et de craquage, limitant ainsi les conditions de synthèse à la thermodynamique de la réaction.

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

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



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

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

De nombreuses conditions opératoires ont été étudiées telles que la nature et le débit du gaz plasma, le type de précurseur carboné introduit (solide : noir de carbone, graphite; gazeux : éthylène, liquide), le type de catalyseur (Ni, Co, Y...), la position de l'extraction, le temps de séjour, la vitesse de trempe, etc.

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

mécanique. Ces nouveaux matériaux seraient utilisés dans l'industrie automobile, l'aéronautique, en médecine, dans des systèmes antisismiques, etc.



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

# Noir de carbone recouvert de métal ferromagnétique [10]

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

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

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



Figure 6 - Effet du champ magnétique sur le module d'élasticité G<sup>\*</sup> d'un caoutchouc renforcé avec du noir de carbone décoré avec des particules de Fe. Les graphiques présentent la réaction du module pour chaque configuration. Les mesures ont été réalisées à une fréquence de 25 Hz.

#### Conclusions

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

#### Notes et références

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

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



E. Grivei

Nicolas Probst<sup>1</sup> est senior vice-president Research & Development de Timcal Graphite & Carbon Ltd\*. Frédéric Fabry<sup>2</sup>, Eusebiu Grivei<sup>3</sup> et Thomas M. **Gruenberger**<sup>4</sup> sont project manager de Timcal Graphite & Carbon Belgium\*.

broek, Belgique.



T.M. Gruenberger

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

Timcal Graphite & Carbon Ltd., CH-6743 Bodio, Suisse

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

### Depuis 1988 Les Editions D'Ile de France

# Expérience, a différence

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

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

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

Régisseur exclusif de la Revue l'ACTUALITE CHIMIQUE

PUBLICATION

FINANCEMENT

RÉGIE PUBLICITAIRE

#### Editions D'lle de France

102, avenue Georges Clémenceau • 94700 Maisons-Alfort Tél. : 33 1 43 53 64 00 • Fax : 33 1 43 53 48 00 e-mail : edition@edif.fr



# Les réactions d'intercalation dans le graphite Une chimie bidimensionnelle

Claire Hérold et Philippe Lagrange

Résumé La structure lamellaire du graphite, associée à son double caractère oxydant et réducteur, le conduit à accueillir dans ses gaps de Van der Waals de nombreuses espèces chimiques, très diverses, mais nécessairement oxydantes ou réductrices. Les composés d'intercalation du graphite renferment ainsi des plans de graphène qui sont systématiquement réduits ou oxydés. Une vue d'ensemble de la chimie d'intercalation dans le graphite des espèces donneurs d'électrons est présentée dans cet article : métaux alcalins, alcalino-terreux, lanthanoïdes, alliages métalliques, composés ioniques tels que les halogénures, chalcogénures et hydroxydes alcalins. La cristallochimie de ces composés met bien en lumière le « souvenir » qu'ont les feuillets intercalés de la structure 3D des espèces dont ils sont issus. Enfin, quelques-unes de leurs principales propriétés électroniques de transport sont décrites.
 Mots-clés

#### Abstract Intercalation reactions into graphite: a two-dimensional chemistry

The lamellar structure of graphite and its oxidizing and reducing double nature lead this material to accommodate in its Van der Waals's gaps numerous and largely various chemical species, necessarily oxidizing or reducing. Thus the graphite intercalation compounds contain graphene planes, systematically reduced or oxidized. An overview on the graphite intercalation chemistry with electron donor species is presented in this paper: alkali, alkaline-earth metals, lanthanids, metallic alloys, ionic compounds like alkaline halides, chalcogenides and hydroxides. The crystal chemistry of these compounds brings the « memory » out, that possess the intercalated sheets of the 3D structure of the initial species. Lastly, several of their electronic properties are given.

#### Keywords Graphite, intercalation, electropositive metals, crystal chemistry, electronic properties.

e graphite présente une structure lamellaire très fortement anisotrope, puisque tous les atomes de carbone y sont hybridés en sp<sup>2</sup> et que, de ce fait, ils forment des structures planes de symétrie hexagonale extrêmement stables (liaisons fortes de nature covalente). Par contre, les différents plans s'empilent les uns sur les autres au moyen de forces graphitiques chargés et les feuillets d'insérat adjacents eux-mêmes chargés. En d'autres termes, il se produit un échange électronique entre la structure d'accueil et l'insérat, ou si l'on préfère, la réaction d'intercalation apparaît systématiquement comme une réaction d'oxydoréduction. D'autre part, le caractère amphotère du graphite lui permet

de Van der Waals considérablement plus faibles (figure 1). Cette anisotropie structurale s'accompagne évidemment d'une anisotropie importante des propriétés physiques ; c'est le cas par exemple de ses propriétés électroniques de transport ou de ses propriétés mécaniques. Mais elle génère également une anisotropie remarguable de ses propriétés chimiques. Nombre de réactifs sont en effet capables d'écarter les plans de graphène, dont la structure interne ne subit quasiment pas de modification, de manière à venir s'intercaler dans les intervalles ainsi dilatés [1]. Toutefois, compte tenu de la neutralité électrique originelle des plans de graphène, ceux-ci doivent se charger électriquement afin que l'édifice « composé d'intercalation » puisse être stable. Cette stabilité est obtenue grâce aux interactions électrostatiques échangées entre ces plans



Figure 1 - Schéma représentant le graphite et deux composés d'intercalation de stades respectifs 2 et 1.

de jouer aussi bien le rôle d'oxydant que celui de réducteur, de sorte qu'il aura la possibilité de réagir tant avec les donneurs qu'avec les accepteurs d'électrons. Avec les premiers, il subira une réduction, tandis qu'avec les seconds, il sera oxydé.

Par ailleurs, lors d'une telle réaction, le phénomène d'intercalation peut se manifester dans certains des intervalles graphitiques (dénommés également gaps de Van der Waals), tout en laissant d'autres intervalles complètement libres. Lorsque le cas se présente, la répartition, le long de l'axe **c**, des intervalles occupés et des intervalles libres est parfaitement ordonnée et périodique, de sorte qu'un composé pourra se caractériser par son stade, qui sera un nombre entier parfaitement bien défini. Il représente en effet le nombre de plans de graphène compris entre deux feuillets intercalés successifs (*figure 1*). C'est ainsi qu'un composé de stade 1 renferme des feuillets insérés dans tous ses gaps de Van der Waals. On connaît des composés d'intercalation dont le stade peut atteindre la valeur de 10.

#### Composés d'intercalation binaires obtenus avec les métaux les plus électropositifs

Dans ce qui suit, nous allons nous intéresser à la structure d'accueil carbonée en tant qu'elle apparaît chimiquement comme oxydante. La réaction se manifeste donc avec des espèces réactives très nettement réductrices, dont un exemple type sera bien évidemment les métaux alcalins [2]. Ceux-ci s'insèrent en effet très aisément dans la structure graphitique en conduisant à des composés d'intercalation de stades variés. Les composés les plus riches (stade 1) sont préparés avec le lithium, le potassium, le rubidium et le césium (figure 2). Particulièrement plus petit que les trois autres, l'atome de lithium écarte très faiblement les plans graphitiques (l'espace interplanaire croît de 335 à 370 pm seulement) et il est capable simultanément de générer des feuillets intercalés dont la densité en atomes est importante, puisque le composé répond à la formule chimique  $LiC_6$ . Le feuillet intercalé est positionné de manière épitaxique par rapport aux plans graphitiques. Dans le cas des métaux alcalins lourds, non seulement l'espace interplanaire est beaucoup plus dilaté, mais de plus, les ions présents dans

Encadré 1

#### Utilisation du composé LiC<sub>6</sub> dans la construction des batteries lithium-ion

La batterie lithium-ion schématisée sur la figure comporte des matériaux d'électrode qui sont respectivement LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> de structure spinelle à la positive et LiC<sub>6</sub> à la négative, l'électrolyte étant le sel LiPF<sub>6</sub> dissous dans un solvant organique anhydre. Les réactions d'oxydoréduction mises en jeu dans ce montage sont les réactions d'insertion/désinsertion suivantes aux électrodes positive et négative respectivement :

$$LiMn_2O_4 \rightleftharpoons Li_{1-x}Mn_2O_4 + x Li^+ + x e^-$$

$$6 \text{ C} + \text{x Li}^+ + \text{x e}^- \rightleftharpoons \text{Li}_{\text{x}} \text{C}_6$$

A l'électrode négative, le graphite fixe réversiblement le lithium à un potentiel proche de 90 mV. La capacité réversible de cette électrode atteint 372 mAh/g. Néanmoins, l'utilisation de carbones durs (désordonnés) au lieu de graphite permet d'accroître de façon très sensible cette capacité, qui peut alors s'élever à 450-500 milliampère-heure par gramme (mAh/g).

un même feuillet inséré sont nettement plus éloignés les uns des autres que dans le cas précédent. La formule chimique des phases correspondantes s'écrit  $MC_8$  (*figure 2*), le feuillet inséré demeurant néanmoins épitaxique. Une anisotropie nettement moins importante que celle du graphite vierge caractérise ces phases binaires. Cependant, les composés de stade supérieur à 1 deviennent progressivement toujours plus anisotropes.



Figure 2 - Représentation de la structure du composé d'intercalation binaire graphite-potassium de premier stade de formule  $KC_8$ .

Le composé LiC<sub>6</sub> a trouvé une application remarquable en tant que matériau d'électrode dans les batteries lithiumion [3], qui équipent différents systèmes dans les domaines de la photographie numérique, de la téléphonie cellulaire, de la microinformatique portable, etc. Il en constitue l'électrode négative, en permettant des cycles réversibles d'intercalation/désintercalation du lithium dans la structure d'accueil carbonée (*encadré 1*).

Il existe quelques autres éléments suffisamment électropositifs pour s'intercaler également dans le graphite, bien qu'un peu plus difficilement. Ce sont les éléments alcalinoterreux (Ca, Sr et Ba) et quelques lanthanoïdes, essentiellement l'europium et l'ytterbium. Comme le composé LiC<sub>6</sub>, les phases binaires de premier stade ainsi obtenues répondent à une formule générale MC<sub>6</sub>. L'arrangement structural 2D






Figure 3 - Profils de densité électronique selon l'axe **c** expérimental et calculé relatifs au composé ternaire de premier stade  $KTI_{1,5}C_4$  (trait rouge : expérience ; trait bleu : modèle).

des couches insérées est bien sûr le même que celui observé dans  ${\rm LiC}_6.$ 

### Les métaux alcalins, moteurs de la co-intercalation des métaux non insérables

Les autres éléments métalliques s'avèrent trop peu réducteurs pour céder des électrons aux plans de graphène et par conséquent pour avoir la possibilité de s'insérer. Toutefois, on pouvait imaginer que les métaux alcalins lourds, forts de leur capacité remarquable à ouvrir les gaps de Van der Waals du graphite, pourraient aider d'autres éléments à pénétrer dans ses intervalles [4]. C'est ainsi que nous avons pu réaliser l'intercalation d'éléments de moyenne électroné-

gativité : mercure, thallium, arsenic, antimoine et bismuth. Cependant, dans les composés d'intercalation ainsi obtenus, le métal alcalin est largement présent et participe de manière indispensable à la stabilité de l'édifice, qui apparaît en définitive comme une phase ternaire.

Compte tenu de l'importante différence d'électronégativité entre le métal alcalin et l'élément qui lui est associé, le feuillet inséré ne peut plus être constitué d'une seule couche atomique. Le donneur d'électrons, véritable promoteur de l'intercalation, se positionne donc selon deux couches placées au contact des plans de graphène, qu'il vient de charger négativement, afin d'encadrer une (rarement plusieurs) couche d'atomes de l'élément associé, ellemême partiellement chargée de façon négative par l'alcalin. L'édifice ainsi constitué apparaît en définitive comme un empilement tridimensionnel de plans atomiques alternativement positifs (cations alcalins) et négatifs (plans carbonés et couches de tiers élément).

Dans ces composés ternaires, les feuillets intercalés sont donc généralement tri-couches. Des

exemples de cas un peu plus complexes apparaissent avec les systèmes graphite-potassium-thallium et graphite-rubidium-thallium, pour lesquels les feuillets deviennent pentacouches. Dans cette dernière configuration, les deux plans d'ions alcalins encadrent une triple couche de thallium (*figure 3*). Dans tous les cas, la nature polycouche des feuillets intercalés conduit à une forte dilatation de l'espace interplanaire. C'est ainsi que les composés ternaires à feuillets tri-couches présentent des distances interplanaires voisines de 800 à 900 pm. Et pour les feuillets penta-couches, elles peuvent atteindre des valeurs qui dépassent 1 300 pm (ce qui correspond à un quadruplement de la distance caractéristique du graphite vierge).

### Intercalation de composés ioniques assistée par un métal alcalin

Nous venons de voir que, grâce à son caractère fortement réducteur, le métal alcalin apparaît comme un outil de choix pour forcer l'ouverture des gaps de Van der Waals du graphite. Une fois ce travail accompli, il pénètre bien sûr dans les intervalles ouverts, mais il entraîne avec lui le tiers élément présent qui, lui, est faiblement électropositif. La question suivante se pose alors : le métal alcalin peut-il, dans des conditions analogues, provoquer l'intercalation d'un élément véritablement électronégatif ? En raison de sa très forte électronégativité, l'oxygène a été choisi pour tenter de répondre à cette question [5]. C'est ainsi qu'ont pu être synthétisés de manière simple des composés graphite-alcalinoxygène. Les feuillets insérés y sont tri-couches, deux plans alcalins encadrant une couche centrale d'oxygène, de sorte que, de nouveau, apparaît le long de l'axe c une alternance régulière de plans positifs et de plans négatifs. D'une manière similaire, les autres éléments chalcogènes (S, Se et Te) ont également permis de préparer des composés d'intercalation ternaires du graphite (figure 4). En raison des très importantes différences d'électronégativité entre les éléments co-intercalés, ces phases, aux feuillets insérés tricouches, nous font découvrir de véritables espèces ioniques donneurs d'électrons intercalées entre des feuillets de graphène.



Figure 4 - Représentation de la structure de K<sub>2</sub>S selon une vue qui fait apparaître l'empilement de sandwichs K-S-K dans la direction [111] (figure de gauche) et représentation de celle du composé ternaire de premier stade  $KS_{0,25}C_4$  (figure de droite).

Les boules rouges représentent les atomes de potassium et les boules jaunes les atomes de soufre.

Il ne s'agit pas là d'un phénomène isolé, puisque de nombreux autres composés ioniques « réducteurs » se sont également montrés aptes à l'intercalation. Nous n'en citerons ici que quelques exemples : les hydrures alcalins, l'hydroxyde de sodium, le peroxyde de sodium, divers halogénures alcalins, etc.

### Encadré 2

### Les propriétés de tamis moléculaire du composé KC<sub>24</sub> : physisorption de l'hydrogène

Les composés binaires graphite-alcalin lourd de stade supérieur à 1 possèdent systématiquement des feuillets insérés non compacts, dont la structure s'apparente à celle d'un liquide à température ambiante. Leur formule chimique s'écrit sous la forme MC<sub>12s</sub> (s : stade du composé). Aux basses températures, les feuillets s'organisent en ménageant des cavités, que les molécules H<sub>2</sub>, grâce à leur petite taille, peuvent venir aisément occuper en mettant en jeu des interactions de London. Il s'agit d'une physisorption non dissociative de cinétique extrêmement rapide. La figure présente un réseau d'isothermes de sorption obtenues dans le cas du composé KC24. Elle montre que la saturation est atteinte pour un rapport H<sub>2</sub>/K proche de 2 et qu'à 77 K (point d'ébullition de l'azote), la pression de saturation est déjà particulièrement faible (inférieure à 50 mm Hg).



Réseau d'isothermes de sorption de H<sub>2</sub> dans KC<sub>24</sub> : (1) 85,4 K, (2) 90,6 K, (3) 93,2 K, (4) 102,0 K, (5) 106,6 K, (6) 109,0 K, (7) 112,4 K, (8) 117,6 K, (9) 123,0 K.

### Cristallochimie des composés d'intercalation

Sur le plan structural, il est intéressant d'observer que, dans de nombreux cas, les feuillets insérés dans ces composés ternaires ont conservé la mémoire de la structure cristalline des espèces binaires correspondantes dans leur état libre. C'est ainsi que le composé KHgC<sub>4</sub> présente des feuillets tri-couches, dont la géométrie est très voisine de celle de tranches d'amalgame convenablement découpées dans le composé défini KHg<sub>2</sub> [6]. De même, les feuillets insérés tri-couches du ternaire KS<sub>0,25</sub>C<sub>3</sub> sont quasiment des tranches découpées perpendiculairement à la direction [111] du composé ionique K<sub>2</sub>S (figure 4) de structure antifluorine [7]. Un autre exemple est celui du composé NaO<sub>0.5</sub>C<sub>6</sub>, dont les feuillets penta-couches apparaissent également comme des tranches du peroxyde libre Na2O2 [8]. Ce résultat a d'ailleurs été confirmé par des mesures XPS (« X-ray photoelectron spectroscopy »), qui indiquent clairement la présence massive d'ions  $O_2^{2^\circ}\,$  dans un échantillon de ce composé, tandis que les ions O2- y sont presque absents. Enfin, dernier exemple, le composé d'intercalation de la soude dans le graphite contient des feuillets insérés bi-couches, qui apparaissent de nouveau comme des tranches 2D d'hydroxyde de sodium de structure quadratique [9].

Compte tenu de ces observations, on peut aisément comprendre que la commensurabilité entre plans de graphène et feuillets insérés a bien des chances de ne pas être toujours assurée. En effet, même si généralement le feuillet intercalé apparaît comme plus ou moins distordu lorsqu'on le compare à la tranche de binaire correspondant, il n'a pas toujours la capacité de se déformer suffisamment afin de conduire à la commensurabilité. Aussi rencontre-t-on les deux cas de figures, selon la nature des espèces insérées. De façon très générale, on peut remarquer que les feuillets tri-couches conduisent assez souvent à la commensurabilité, tandis que les feuillets plus épais, donc plus rigides, se développent assez régulièrement sans subir aussi fortement la contrainte géométrique 2D des plans de graphène.

### Propriétés physico-chimiques et électroniques

Les composés de second stade graphite-alcalin lourd possèdent des feuillets intercalés très sensiblement moins denses que ceux contenus dans les phases correspondantes de premier stade. Dans ces composés, en effet, on ne trouve plus qu'un atome de métal pour douze atomes de carbone (par rapport au plan graphitique adjacent), au lieu d'un pour huit dans le premier stade. La belle épitaxie cristalline que l'on observait alors disparaît et l'état de la couche insérée se rapproche de celui d'un liquide bidimensionnel [10]. Néanmoins, à basse température, une organisation 2D se manifeste qui, cependant, reste non épitaxique. Cette moindre densité libère des espaces vides qui, dès 90 K, per-

mettent une physisorption de petites molécules, dont le dihydrogène constitue un exemple type [11-12] (encadré 2).

L'ensemble des phases décrites ici présente, dans les directions parallèles aux plans de graphène, un comportement de type métallique (*figure 5*) en ce qui concerne leurs propriétés de transport électronique [13-14]. La conductivité électrique correspondante est en fait toujours supérieure à celle du graphite vierge. Dans la direction perpendiculaire, par contre, cette conductivité est beaucoup plus faible, mais



Figure 5 - Évolution en fonction de la température de la résistivité électrique mesurée parallèlement aux feuillets de graphène des composés ternaires graphite-potassium-bismuth de stades 4 et 5.



Figure 6 - Évolution de la susceptibilité magnétique en fonction de la température du composé CaC<sub>6</sub>.

l'anisotropie de conductivité peut être tantôt supérieure à celle du graphite, tantôt inférieure. Par ailleurs, cette dernière croît de manière très sensible lorsque décroît la température. Aussi n'est-il pas rare de rencontrer des anisotropies qui atteignent des valeurs de  $10^5$  à  $10^6$  aux températures proches de 4,2 K.

Certaines phases, binaires ou ternaires, deviennent supraconductrices à basse température [13]. Jusqu'ici, les températures critiques les plus élevées – celles des composés ternaires – atteignaient des valeurs toujours inférieures à 3 K. Très récemment [15], nous avons pu observer, sur un échantillon massif de CaC<sub>6</sub>, que ce composé présentait une température de transition de 11,5 K (*figure 6*), alors que ni le graphite ni le calcium ne sont eux-mêmes supraconducteurs. D'autres phases binaires ou ternaires pourraient, semble-t-il, présenter des performances encore meilleures.

### Intercalation par étapes successives

Nous nous sommes contentés dans cet exposé d'aborder l'étude de l'intercalation dans le graphite des espèces réductrices. Il existe bien sûr toute une chimie de l'intercalation des espèces oxydantes. La richesse de l'une et de l'autre met en parfaite lumière le caractère typiquement amphotère du graphite [2, 13]. En l'absence de transfert de charge (dans un sens ou dans l'autre), le matériau graphite reste totalement inapte à se comporter en structure d'accueil vis-à-vis des espèces chimiques qui l'approchent.

Toutefois, lorsque les plans de graphène sont chargés (il s'agit donc de feuillets appartenant à un composé d'intercalation), la possibilité d'introduire une nouvelle espèce se manifeste fréquemment : on parle alors de phénomène de ternarisation ou de bi-intercalation selon les cas [2].

Dans le premier cas, l'intercalation se produit dans les intervalles déjà occupés, de sorte que la nouvelle espèce peut parfaitement n'être ni oxydante ni réductrice : elle peut, par exemple, venir simplement solvater le cation préalablement inséré (solvatation des cations K<sup>+</sup> par le benzène ou par un alcane). Au cours de cette opération, il arrive fréquemment qu'il se produise un changement de stade.

Dans l'autre cas de figure, l'intercalation se fait dans les intervalles libres d'un composé non saturé, donc de stade supérieur à 1. Nous signalerons à titre d'illustration l'intercalation d'un alcalin lourd dans la phase de second stade  $KH_{2/3}C_8$ : les feuillets insérés sont alternativement mono-couches (alcalin) et tri-couches (K-H-K).

### Conclusion

Nous pressentons l'extrême richesse de cette chimie à deux dimensions, dont on ne connaît sans doute actuellement qu'une partie réduite. Pour une bonne part, cette richesse est également liée au fait que la troisième dimension n'est pas totalement absente, puisque l'espace concerné ne reste pas strictement confiné, mais adapte, au contraire, de manière remarquablement souple, son écartement à l'espèce qui s'y installe.

### Références

- Hérold A., Chemical Physics of Intercalation, A.P. Legrand, S. Flandrois (eds), NATO ASI Series, Series B Physics, vol. 172, Plenum Press, New York et Londres, 1987, p. 1.
- [2] Hérold A., Materials Science and Engineering, 1977, 31, p. 1.
- [3] Tarascon J.-M., L'Act. Chim., mars 2002, p. 130.
- [4] Lagrange P., Chemical Physics of Intercalation II, P. Bernier, J.E. Fisher, S. Roth, S.A. Solin (eds), NATO ASI Series, Series B Physics, vol. 305, Plenum Press, New York et Londres, 1993, p. 303.
- [5] Hérold C., Hérold A., Lagrange P., Solid State Sciences, 2004, 6, p. 125.
  [6] Lagrange P., El Makrini M., Hérold A., Revue de Chimie Minérale, 1983,
- 20, p. 229.
   Goutfer-Wurmser F., Hérold C., Lagrange P., Ann. Chim. Sci. Mat., 2000,
- 25, p. 101.
  [8] El Gadi M., Hérold A., Hérold C., Marêché J.-F., Lagrange P., J. Solid State Chem. 1997. 131, p. 282.
- [9] Hérold A., Lelaurain M., Marêché J.-F., C.R. Acad. Sci. Paris, 1991, 312 série II, p. 361.
- [10] Rousseaux F., Moret R., Guérard D., Lagrange P., Phys. Rev. B, 1990, 42, p. 725.
- [11] Watanabe K., Soma M., Onishi T., Tamaru K., *Nature Physical Science*, **1971**, 233, p. 160.
- [12] Lagrange P., Métrot A., Hérold A., C.R. Acad. Sci. Paris, **1972**, série C, p. 765.
- [13] Enoki T., Suzuki M., Endo M., Graphite Intercalation Compounds and Applications, Oxford University Press, Oxford, 2003.
- [14] Dresselhaus M.S., Dresselhaus, G., Advances in Physics, 1981, 30, p. 139.
- [15] Emery N., Hérold C., d'Astuto M., Garcia V., Bellin C., Marêché J.-F., Lagrange P., Loupias G., Phys. Rev. Lett., 2005, 95, p. 087003.



### Claire Hérold

de Lorraine<sup>1, 2</sup>.

est chargée de recherche au CNRS au Laboratoire de chimie du solide minéral, Nancy 1<sup>1</sup>. **Philippe Lagrange** est professeur à l'Institut National Polytechnique



P. Lagrange

- <sup>1</sup> Laboratoire de chimie du solide minéral-UMR 7555, Université Henri Poincaré Nancy 1, BP 239, 54506 Vandœuvre-lès-Nancy Cedex.
  - Tél. : 03 83 68 48 84.
- Courriel : Claire.Herold@lcsm.uhp-nancy.fr
- <sup>2</sup> École Européenne d'Ingénieurs en Génie des Matériaux, Institut National Polytechnique de Lorraine, 6 rue Bastien Lepage, BP 630, 54010 Nancy Cedex. Tél. : 03 83 36 83 02.
  - Courriel : Philippe.Lagrange@eeigm.inpl-nancy.fr

# Caractérisation des matériaux carbonés au moyen de phonons et d'électrons

Jean-Paul Issi

**Résumé** Cet article montre comment des mesures de variation thermique des conductivités thermique et électrique ont été utilisées avec succès comme outils globaux de caractérisation sur des matériaux carbonés. La variation en température de la conductivité thermique de réseau permet de calculer directement la longueur de cohérence dans le plan, ainsi que la densité de défauts ponctuels et le module de cisaillement. La résistivité électrique à champ nul, fort sensible à la présence de défauts à basse température, permet de comparer la perfection cristalline d'échantillons différents.

Mots-clés Caractérisation, carbones, conductivité électrique, conductivité thermique, défauts.

Abstract Characterization of carbon materials by means of phonons and electrons This paper showns in how the measurement of the temperature variation of the thermal and electrical conductivities was successfully used as global tools to characterize carbonaceous materials. The temperature variation of the lattice thermal conductivity allows to compute directly the in-plane coherence length as well as the density of point defects and the shear modulus. The zero-field resistivity, which is very sensitive to the presence of lattice defects at low temperature, allows to compare samples of different structural perfections.

Keywords Characterization, carbons, electrical conductivity, thermal conductivity, defects.

A ssociées à l'évolution de la connaissance fondamentale de la matière, la finesse et la puissance d'outils développés ces dernières décennies ont bouleversé la notion de caractérisation en science des matériaux. Il subsiste néanmoins une place non négligeable réservée aux méthodes moins sophistiquées, souvent utilisées conjointement.

L'étude des propriétés de transport, telles les conductivités électrique et thermique, permet d'accéder à une meilleure connaissance physique des solides [1-4], y compris les matériaux carbonés [5-9]. De même, bien qu'elles ne soient pas généralement considérées comme des méthodes de caractérisation au sens strict du terme, ces propriétés peuvent aussi servir à cette fin. On dispose en fait de sondes internes,

### Glossaire

Les mots suivis d'un astérisque\* sont définis ci-dessous.

**Effet Hall** : apparition d'un champ électrique transverse qui est due à l'application d'un champ magnétique perpendiculaire à un conducteur parcouru par un courant électrique longitudinal.

Localisation faible : phénomène qui se manifeste à basse température sous la forme d'interférences quantiques dans le système électronique, donnant lieu à une modification de la résistivité électrique.

Magnétorésistance : augmentation de la résistance électrique due à l'application d'un champ magnétique à un conducteur parcouru par un courant.

Phonons : particules associées aux vibrations quantifiées du réseau cristallin.

**Résistivité résiduelle** : composante de la résistivité électrique, indépendante de la température, qui domine à basse température et qui est due aux imperfections cristallines.

les électrons et les phonons<sup>\*</sup>, que l'on peut perturber au moyen de champs externes (électriques, thermiques, magnétiques...), puis observer la réponse à la perturbation. Ceci suppose que l'on dispose d'un modèle pour la structure électronique du matériau : la structure des bandes et la distribution des électrons et des trous. Il en est de même pour les phonons, dont on doit au moins connaître la température de Debye, si ce n'est le spectre détaillé [3]. Il se trouve donc dans le matériau des quasi-particules dont on connaît les distributions en énergie et en quantité de mouvement à toute température. Avec des champs externes, il est possible de « percuter » au moyen de ces quasi-particules les défauts cristallins pour en révéler l'origine et la concentration et ainsi contribuer à la caractérisation du solide. C'est le cas pour les matériaux carbonés [10-13].

Du fait qu'elles s'étendent à l'ensemble d'un échantillon macroscopique, les méthodes électriques et thermiques complètent avantageusement les techniques microscopiques, qui sont de par leur nature fort localisées et sondent une région très peu étendue. Nous allons montrer que c'est le cas pour les matériaux carbonés.

### La conductivité thermique

Dans les HOPG (« highly oriented pyrolytic graphite ») vierges, la conductivité thermique élevée dans le plan est uniquement assurée par les vibrations thermiques du réseau, les phonons, pour des températures supérieures à 10 K [4-5]. Dans la direction perpendiculaire aux plans de graphite, l'intensité des forces interatomiques est de deux ordres de grandeur inférieure à celle dans le plan, et l'on observe à température ambiante une conductivité thermique de deux ordres de grandeur inférieure suivant l'axe c.

Sur la *figure 1* est représentée schématiquement la variation de la conductivité thermique du graphite dans le plan des feuillets. Au-dessus de la température de l'hélium liquide, on observe un comportement typique de conductivité par phonons. A haute température, au-delà du maximum (zone a), la conductivité thermique est limitée essentiellement par les interactions phonon-phonon de type « umklapp » [4-5]. Ce processus étant intrinsèque au matériau, tous les carbones et graphites devraient en principe tendre, à très haute température, vers les mêmes valeurs de conductivité thermique. Cette région de température, qui est importante pour les applications, ne nous intéressera donc pas aux fins de caractérisation.



Figure 1 - Représentation, en coordonnées logarithmiques, de la conductivité thermique d'un graphite dans le plan des feuillets montrant les mécanismes dominants de diffusion des phonons dans différentes régions de température.

A plus basse température, la conductivité thermique est limitée par les imperfections cristallines. D'abord, en deçà du maximum, les phonons sont essentiellement diffusés par les joints de grains (zone b). A plus haute température, au voisinage du maximum (zone c), les défauts cristallins de plus petites dimensions (défauts ponctuels, dislocations...) limitent principalement la conduction de la chaleur. Le changement de pente dans l'allure de la courbe apparaissant au-dessous de 10 K (zone d) est dû à une contribution de la composante électronique qui varie linéairement avec la température dans ce domaine.

Dans la zone b, on peut exprimer la variation en température, T, de conductivité de réseau des graphites bien orientés sous la forme [5] :

$$\kappa_{\sigma} = \alpha l_{\rm B} T^{2.3} \tag{1}$$

où  $\alpha$  est une constante qui prend approximativement la même valeur pour tous les échantillons étudiés, et  $l_{\rm B}$  est le libre parcours moyen des phonons pour la diffusion aux joints de grains.

Kelly [5] a développé une théorie permettant d'estimer  $I_B$ , la densité de défauts ponctuels, et le module de cisaillement entre plans,  $C_{44}$ , dans les graphites. En utilisant cette théorie, ces paramètres ont pu être déterminés expérimentalement [11] et les libres parcours moyens,  $I_B$ , ont été comparés aux valeurs obtenues par diffraction de rayons X sur les mêmes échantillons (*figure 2*).



Figure 2 - Représentation, en coordonnées semi-logarithmiques, des dimensions des cristallites en fonction de  $d_{002}$ , la distance interplanaire [11].

Ces dimensions correspondent aux libres parcours moyens des phonons,  $I_{\rm B}$ , obtenus à partir de la conductivité thermique, qui sont comparés aux valeurs des longueurs de cohérence dans le plan,  $L_{\rm a}$ , et suivant l'axe c,  $L_{\rm a\perp}$ , obtenues par diffraction de rayons X sur les mêmes échantillons.

Sur la *figure 2*, nous avons représenté les tailles de cristallites dans le plan pour une série de fibres de carbone [11], déterminées par diffraction de rayons X et par la mesure de la conductivité thermique, en fonction de  $d_{002}$ , la distance interplanaire. On voit que la taille des cristallites augmente lorsque la distance interplanaire moyenne diminue, c'est-àdire lorsque le taux de graphitisation augmente.

On observe aussi que le libre parcours moyen des phonons dans le plan pour la diffusion aux joints de grains,  $I_{\rm B}$ , est pratiquement égal à la longueur de cohérence dans le plan,  $L_{\rm a}$ , déterminée par l'analyse de la largeur des pics de diffraction des rayons X. La mesure de la conductivité thermique permet donc de déterminer exactement la taille des cristallites. De plus, alors que la détermination de  $L_{\rm a}$  par rayons X est limitée aux faibles valeurs (< 100 nm), les mesures de conductivité thermique n'ont pas de limite de résolution.

Nous disposons donc d'un outil pour caractériser le matériau en sondant au moyen des phonons sa structure microscopique. La conductivité thermique du graphite et des carbones à basse température étant liée à leur perfection cristalline, cette méthode a été utilisée avec succès pour caractériser des fibres de carbone d'origines différentes et ayant subi des traitements divers [8-11]. Elle a aussi permis d'étudier l'effet de l'insertion sur la conductivité thermique du graphite [12] (figure 3). La figure 3 montre que les défauts cristallins introduits par l'insertion réduisent la conductivité thermique de réseau,  $\kappa_{\text{q}}.$  Toutefois, le transfert de charge important résultant de l'insertion prenant le pas sur la réduction de mobilité électronique due aux défauts cristallins, on observe une augmentation de la conductivité thermique électronique, κ<sub>E</sub>. Le résultat global est une augmentation de la conductivité thermique totale à basse température et une diminution à haute température.

Alors que la détermination de la taille exacte des cristallites nécessite en principe l'analyse de la courbe de



Figure 3 - Représentation schématique, en coordonnées logarithmiques, de l'effet de l'insertion sur la conductivité thermique d'un graphite.

conductivité thermique en fonction de la température jusqu'à la température de l'hélium liquide, une bonne estimation de  $L_a$  peut cependant être obtenue à partir d'une mesure à la seule température de l'azote liquide.

Le paramètre important qui détermine la conductivité thermique, même à température ambiante, est bien le degré de cristallinité. La conductivité augmentant avec celui-ci, c'est donc ce paramètre qu'il faut avant tout chercher à améliorer lorsque l'on désire obtenir de bons conducteurs de chaleur. Notons qu'actuellement des fibres de carbone sont utilisées afin de réaliser des matériaux composites à haute conductivité thermique [8].

Ajoutons que, grâce au modèle de Kelly, on a pu confirmer que pour un même précurseur, la concentration en



Figure 4 - Ordres de grandeur des résistivités électriques de différentes formes de matériaux carbonés à température ambiante.

défauts ponctuels diminue lorsque le taux de graphitisation augmente [8-11].

### La résistivité électrique

La résistivité électrique des matériaux carbonés dépend de la nature du précurseur et de la température de traitement thermique (HTT) (*figure 4*). La résistivité résiduelle\*, qui domine à basse température et ne varie pas avec celle-ci, est déterminée par les défauts statiques du réseau qui diffusent les électrons, lorsque l'agitation thermique est réduite.

La mesure de la résistivité à basse température permet donc de se faire une première idée sur la perfection cristalline du matériau. Pour un matériau isotrope contenant un seul type de porteurs, la conductivité électrique s'exprime selon :

$$\sigma = \frac{e^2 N \tau}{m^*} \tag{2}$$

*e* étant la charge électronique, *N* sa densité,  $\tau$  le temps de relaxation, qui est inversement proportionnel à la fréquence des collisions, et  $m^*$  la masse effective.

La résistivité électrique des graphites n'est pas aisée à interpréter quantitativement, du fait qu'on a généralement affaire à deux types de porteurs dont la densité est aussi sensible aux défauts cristallins [8]. On doit alors tenir compte, non seulement de l'effet des défauts sur  $\tau$ , mais aussi sur N. Toutefois, la résistivité étant fort sensible aux défauts, elle nous permet de déterminer des différences de perfection cristalline d'un échantillon à l'autre, sans toutefois révéler nécessairement l'origine exacte des défauts présents (*figure 5*).

Des mesures de résistivité à haute résolution effectuées à basse température permettent d'obtenir une information additionnelle sur les défauts par le biais du phénomène de localisation faible\* [8, 13-14].

En ce qui concerne les composés d'insertion du graphite

de type accepteur, la situation est plus claire. Pour le stade 1, on a affaire à un seul type de porteurs dont la densité est élevée et une analyse relativement simple permet d'accéder aux défauts dominants, les limites des domaines de Daumas-Hérold [8]. Pour les stades 2, l'analyse est un peu plus complexe, mais réalisable [8].

L'application d'un champ externe, le champ magnétique, s'ajoutant au champ électrique permet de recueillir des informations complémentaires. Pour un système à un seul type de porteurs, une mesure d'effet Hall\* et la détermination de son coefficient :

$$R_H = \pm \frac{1}{eN} \tag{3}$$

permettent d'accéder directement à N ainsi qu'au signe des porteurs majoritaires. En combinant les relations (2) et (3), on peut estimer le temps de relaxation.

La magnétorésistance\* classique résultant de la force de Lorentz, dite « magnétorésistance positive », dépend essentiellement de la mobilité des porteurs, ou de  $\tau$ . De même, la « magnétorésistance négative », qui détruit les interférences provoquant la localisation faible, est aussi fort sensible aux défauts





Figure 5 - Résistivité électrique en fonction de la longueur de cohérence dans le plan,  $L_a$ , de diverses fibres de carbone dérivées du brai à température ambiante (en coordonnées logarithmiques). On voit que la résistivité diminue lorsque la longueur de cohérence augmente, comme c'est le cas pour la résistivité thermique (*figure 2*).

cristallins [8, 13-14]. En effet, ce sont les défauts cristallins qui induisent le désordre responsable de la localisation faible [14]. Le grand avantage de la magnétorésistance est, qu'étant une grandeur relative, elle ne nécessite pas la connaissance des dimensions géométriques de l'échantillon dont la mesure est souvent une source majeure d'erreur.

### Conclusions

La conductivité thermique révèle la microstructure des graphites en accédant directement à la longueur de cohérence  $L_a$  ou la taille des cristallites, ainsi qu'à la densité de défauts ponctuels et au module de cisaillement  $C_{44}$ . La résistivité électrique, qui est fort sensible à la présence de défauts à basse température, permet de comparer la perfection cristalline d'échantillons différents.

### **Références**

- [1] Ziman J.M., Electrons and Phonons, Clarendon Press, Oxford, 1960.
- [2] Blatt F.J., Physics of Electronic Conduction in Solids, McGraw-Hill, New York, 1968.
   [3] Description of Conduction in Octide Observation Conduction in Conduction Conductin Conduction Conduction Conductin Conduction Conduction Conducti
- [3] Berman R., *Thermal Conduction in Solids*, Clarendon Press, Oxford, 1976.
  [4] Gerl M., Issi J.-P., Physique des Matériaux, *Traité des Matériaux VIII*,
- Presses Polytechniques Romandes, Lausanne, **1997**. [5] Kelly B.T., *Physics of Graphite*, Applied Science Publishers, Londres,
- 1981.[6] Spain I.L., Electronic transport properties of graphite, carbons, and related materials, *Chemistry and Physics of Carbon*, P.L. Walker Jr.,
- P.A. Thrower (eds), Marcel Dekker, New York, **1981**, *13*, p. 119.
  [7] Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Sugihara K., Spain I.L., Goldberg H.A., Graphite fibers and filaments, *Springer Series in Materials Science 5*, Springer-Verlag, **1988**.
- [8] Issi J.-P., Nysten B., Electrical and thermal transport properties in carbon fibers, *Carbon Fibers*, J.-B. Donnet, S. Rebouillat, T.K. Wang, J.C.M. Peng (eds), Marcel Dekker, New-York, **1998**.
- [9] Issi J.-P., Electrical and thermal conduction in carbon fibres, World of Carbon, P. Delhaes (ed), Gordon and Breach, Royaume-Uni, 2003.
- [10] Issi J.-P., Nysten B., Piraux L., Electrons and phonons as tools to characterise carbon fibers, J. of Phys. D: Appl. Phys., 1987, 20, p. 257.
- [11] Nysten B., Issi J.-P., Barton Jr. R., Boyington D.R., Lavin J.G., Determination of lattice defects in carbon fibers by means of thermal conductivity measurements, *Phys. Rev.*, **1991**, *B44*, p. 2142.
- [12] Issi J.-P., Heremans J., Dresselhaus M.S., Thermal conductivity: an old method and new tool to investigate intercalation compounds, *Physics of Intercalation Compounds*, L. Pietronero, E. Tosatti (eds), Springer-Verlag, Berlin, **1981**, p. 310.
   [13] Nysten B., Issi J.-P., Barton Jr. R., Boyington D.R., Lavin J.G.,
- [13] Nysten B., Issi J.-P., Barton Jr. R., Boyington D.R., Lavin J.G., Microstructure and negative magnetoresistance in pitch-derived carbon fibres, *J. of Phys. D: Appl. Phys.*, **1991**, *24*, p. 714.
- [14] Piraux L., J. Mater. Res., 1990, 5, p. 1285.

### Jean-Paul Issi



est professeur émérite à l'Unité de physicochimie et de physique des matériaux de l'Université Catholique de Louvain\*.

\* Unité de physico-chimie et de physique des matériaux, Université Catholique de Louvain,

1 place Croix du Sud, B-1348 Louvain-la-Neuve, Belgique. Tél. : +32 2 649 28 17.

Courriel : issi@pcpm.ucl.ac.be



www.serono.com

### We constantly challenge ourselves.

Serono offers the opportunity to work in the Serono Pharmaceutical Research Institute in Geneva, which is part of the Research organization and home to an integrated multi-national team of 200 scientists. At SPRI, we focus on early steps of drug discovery with the aim to discover new medicines in Neurological and Inflammatory diseases by building on an in-depth understanding of disease mechanisms and using innovative science at the interface of disciplines such as biology, genetics, protein sciences, chemistry, biotechnology, scientific computing and pharmacology.

#### Serono is offering 2 Postdoctoral Fellowships in Synthetic Chemistry

Responsibilities include following up on hits from Serono's Tropical Disease screens, using modern technologies of synthetic Medicinal and Combinatorial Chemistry; developing pharmaceutically interesting chemical scaffolds into primary and focused combinatorial libraries; and interfacing with the scientists of medicinal chemistry, analytical chemistry, combinatorial chemistry and of the structure-based design group through meetings, reports or internal communications. These new positions are funded by TDR, the Special Programme for Research and Training in Tropical Diseases at WHO. Contracts are limited to one year and may be renewed with possible additional extensions.

Qualifications for these positions include a PhD in Organic Chemistry and fluency in English (French is an asset). Experience in multi-steps synthesis is essential; experience in solid-phase chemistry is an asset.

Please note an online application is the quickest and most effective way to send your resume to Serono Use the Job Code 0600004 to locate this vacancy online at www.serono.com/career.

Because life is worth working for.™



# Fibres de carbone et matériaux composites

Pierre Delhaes et Pierre Olry

**Résumé** Les différents types de fibres de carbone produites industriellement ou au laboratoire sont présentés. Ces fibres issues de divers précurseurs sont ensuite classées en fonction de leurs propriétés physiques. Dans la seconde partie de cet article, les propriétés interfaciales de ces fibres sont analysées en considérant leur adhésion et les traitements de surface qui permettent de contrôler le comportement des composites élaborés.

Mots-clés Fibres de carbone, module d'élasticité, interface fibre-matrice, adhésion, traitement de surface.

# AbstractCarbon fibers and composite materials<br/>The different types of carbon fibers produced on either an industrial or a pilot scale are reviewed; then these<br/>fibers, issued from several precursors, are classified according to their physical properties. In a second part,<br/>the interfacial properties are analyzed considering their adhesion properties and surface treatments<br/>necessary to control the final composite achievement.KeywordsCarbon fibers, elasticity modulus, fiber-matrix interface, adhesion, surface treatments.

e concept de matériau composite répondant à une sollicitation mécanique soulève deux questions fondamentales : d'une part la nature fibreuse du renfort, et d'autre part son interaction physique et chimique avec la matrice sélectionnée. Le choix d'un filament présentant une grande anisotropie de forme correspond à une optimisation opérationnelle que l'on trouve déjà dans les milieux naturels. En effet, aussi bien le fil de soie dans le domaine animal, que les fibres de cellulose, constituant des composites bois et papiers, dans le domaine végétal, sont des exemples significatifs. Leurs remarquables propriétés mécaniques sont essentiellement dues à plusieurs facteurs allant de l'échelle moléculaire des chaînes polymères orientées vers des structures hiérarchisées complexes à base de fibrilles. Cette observation a conduit les chercheurs à tenter de réaliser des matériaux artificiels en s'en inspirant par biomimétisme [1].

Une approche historique des fibres de carbone montre qu'elles n'étaient pas très connues il y a une quarantaine d'années alors que plusieurs autres formes de carbones graphitiques, massives ou pulvérulentes, étaient déjà largement utilisées [2]. Les premiers travaux pour réaliser des fibres de carbone avec des caractéristiques thermomécaniques prometteuses sont inspirés de fibres naturelles ex-cellulose, ou synthétiques ex-polyacrylonitrile (PAN), transformées par traitement thermique contrôlé [3]. L'intérêt majeur des fibres de carbone a été de présenter d'excellentes propriétés mécaniques avec une valeur élevée du module de Young (E) défini comme la force de traction par unité de surface divisée par l'allongement relatif sous la contrainte. En effet, la résistance à la fracture provient à l'échelle moléculaire de la rupture des liaisons chimiques covalentes dans un plan de graphène; l'énergie de liaison entre deux atomes de carbone étant élevée, celle-ci peut s'allonger de 10 ou 20 % avant de rompre et présenter une résistance à la traction importante [4]. De plus, un plan de graphène idéal est un genre de macromolécule bidimensionnelle qui va s'orienter préférentiellement le long de l'axe de la fibre ; son développement et son organisation vont conditionner une texture, paramètre déterminant lié au type de précurseur et aux conditions de fabrication [5].

Le choix du type de filament est prépondérant, son diamètre et sa forme pouvant varier de l'échelle nanométrique (les nanotubes de carbone) à l'échelle micrométrique plus classique pour former ensuite des arrangements et architectures textiles : ces notions sont résumées dans l'*encadr*é et introduites dans la première partie. Dans la deuxième partie, seront présentées les avancées concernant les différentes gammes de fibres, de plus en plus spécialisées en fonction de leur application finale. Ceci a entraîné une caractérisation physique plus sophistiquée des différentes fibres, en particulier à haute température dans les conditions opérationnelles pour des composites réfractaires. Un problème fondamental sera ensuite abordé : l'interaction fibre/matrice, en considérant l'affinité chimique et l'interaction physique entre la surface d'une fibre et celle d'une matrice en contact.

### Les fibres de carbone

### Présentation des grandes familles

Pour les procédés de fabrication développés ensuite, il est commode de classer les fibres de carbone en deux grandes classes : celles issues d'un précurseur à l'état condensé, liquide ou solide, et celles provenant d'un cracking en phase vapeur.

Les premières résultent des précurseurs polymères déjà cités et également des résidus à haut poids moléculaire que sont des brais de houille et de pétrole. Ils peuvent présenter une phase liquide isotrope ou bien une mésophase, sorte de phase cristal liquide dont l'apparition et la texture dépendent des conditions de pyrolyse et de carbonisation [5].

Les secondes sont issues d'une décomposition thermique d'un gaz hydrocarboné avec dépôt orienté en phase vapeur. Sous l'action d'un catalyseur métallique, des filaments de carbone de diamètres variables sont obtenus (voir

### Les formes filamentaires du carbone et leur utilisation

Les fibres de carbone sont à la base des variétés de textiles artificiels comportant aussi des filaments ou fibres discontinues, des fils et des tissus<sup>1</sup>. Leurs techniques de fabrication découlent des recherches classiques sur les fibres et tissus naturels qui ont une origine lointaine avec la création des premiers vêtements humains. Pour ce qui concerne ces matériaux carbonés, voici les principaux types de carbones filamentaires, caractérisés par un rapport d'anisotropie (longueur/diamètre) très grand, puis leurs assemblages et architectures possibles : Les filaments de carbone

Les récents travaux de recherche ont permis de réaliser des filaments de diamètre variant du nanomètre à la dizaine de microns par croissance catalytique en phase vapeur. Un simple plan atomique de graphène recourbé sur lui-même donne un nanotube monofeuillet d'environ 1 nm de diamètre ; ensuite plusieurs plans enroulés concentriquement les uns autour des autres vont fournir une morphologie idéale de nanotubes multifeuillets, il existe également d'autres morphologies de croissance plus complexes. Si les conditions de dépôt en phase vapeur sont modifiées, il est alors possible de fabriquer des filaments de diamètres plus conséquents en fonction de la couche de pyrocarbone déposée.

#### · Les assemblages de fibres de carbone

Les fibres fabriquées en continu à partir d'une phase condensée (ex-PAN par exemple) utilisent les techniques de filature habituelles. Ces filaments unitaires sont filés ensemble et forment des fils ou des torons qui en comprennent quelques milliers (nombre variable selon le fabriquant). A l'heure actuelle, des câbles comprenant jusqu'à 320 000 filaments sont fabriqués industriellement.

Ces fibres industrielles sont ensimées ; à la sortie du bain de fabrication, le filament est enrobé par mouillage dynamique d'une fine pellicule protectrice, en général un polymère, pour faciliter les opérations ultérieures. Dans l'industrie textile, le Tex (masse par unité de longueur) est l'unité standard de caractérisation dimensionnelle de ces fils.

### Les architectures textiles

On peut assembler les fibres en nappes unidirectionnelles étalées et nappées multiaxialement. Le choix d'une architecture fibreuse est conditionné par les modes de sollicitation mécanique et la forme de la structure composite finale. La création de directions de renforcement peut se faire avec des fibres distribuées au hasard (des fibres courtes formant des mats) ou orientées dans une, deux ou les trois directions de l'espace. En général, ce sont les techniques classiques de tissage ou de tressage qui sont utilisées industriellement<sup>2</sup>. Nous citerons un seul exemple basé sur une technique d'aiguillage qui permet de réaliser des plaques épaisses ou des pièces de révolution : le procédé Novoltex<sup>3</sup>, à la base de la fabrication des disques de freins d'avion en composite carbone-carbone (fabrication Messier-Bugatti du groupe Safran).

<sup>1</sup>Tervoot T., Smith P., Pour la Science, **1999**, 266, p. 20. <sup>2</sup>Némoz G., Fibres et textiles, *L'Act. Chim.*, mars **2002**, p. 36.
 <sup>3</sup>Olry P., Brevets français n° 2584 106 et 2584 107, **1976**.

encadré). Leurs avantages et inconvénients résultent des principales avancées dans les procédés de fabrication, liées en particulier à la plus haute température de traitement atteinte (HTT). Pour cela, nous avons choisi des fibres types, représentatives de ces familles, présentées en coupe transverse sur la figure 1.

### Les fibres ex-PAN

Depuis les premières études dans les années 60 [6], le procédé, assez complexe, a considérablement évolué, avec notamment l'emploi de co-monomères, un filage par voie humide et le contrôle des différentes étapes thermiques nécessaires [7]. A l'heure actuelle, toute une gamme de fibres ex-PAN est commercialisée. Pour l'essentiel, deux types génériques de filaments sont fabriqués, appelés à haut module de Young après traitement thermique, ou à haute résistance quand l'allongement à la rupture est plus important (voir figure 2). Les fibres continues de ce type, arrangées en fils, trames ou tissus, sont utilisées comme renforts. Cette utilisation correspond à plus de 95 % de la production mondiale qui atteindra 25 000 tonnes/an en 2005 avec une croissance annuelle de 20 % et un coût de 10 à 20 euros/kg.

### • Les fibres ex-brais

Les brais naturels sont des résidus aromatiques de la distillation du pétrole ou des distillats du charbon. Leur valorisation a conduit les chercheurs à fabriquer des fibres par filage à haute température d'une phase liquide isotrope ou d'une mésophase avec un traitement thermique ultérieur [5]. Des fibres fabriquées à partir d'un brai isotrope, peu coûteuses mais peu performantes du point de vue mécanique, avaient été initialement développées aux charbonnages de France dans les années 1970. Celles réalisées à partir d'une mésophase chimiquement contrôlée présentent un module de



Figure 1 - Sections transverses de différentes fibres continues (voir tableau I). (a) : fibre ex-cellulose FC2 ; (b) : fibre ex-brai isotrope XN05 ; (c) : fibre ex-PAN Panex 33 ; (d) : fibre ex- brai mésophase P100.

Young très élevé, après graphitation vers 3 000 °C sous traction, ce qui les rapproche des propriétés du monocristal de graphite.

### • Les fibres ex-cellulose

Ces fibres, historiquement les premières (à partir de l'invention de la lampe à filament de coton carbonisé par Edison en 1879), ont été très étudiées en jouant sur la matière première, des polysaccharides. Ainsi, les travaux à la



Figure 2 - Comportement mécanique de quelques variétés de fibres commerciales.

Les traits pointillés représentent les valeurs en % de l'allongement à la rupture pour différentes situations et les flèches donnent les évolutions en fonction de HTT dans une famille donnée. Les fibres Dupont, Amoco, Mitsubishi-Kasei sont de type ex-brai mésophase, et les fibres Toray-Soficar et Hercules sont ex-PAN [10].

Snecma ont permis de montrer l'importance d'adjuvants comme des composés organosiliciés avant les traitements thermiques sous traction [8]. De nouvelles fibres et tissus ont été créés pour des applications comme matériaux d'ablation ou comme fibres activées après traitement chimique adéquat.

### • Les fibres vapodéposées (VGCF : « vapor grown carbon fibers »)

Ces filaments discontinus sont fabriqués par croissance catalytique en phase vapeur à partir d'un précurseur tel que le benzène ou le méthane ; des études très approfondies ont été réalisées, en particulier en France, pour contrôler les mécanismes de croissance qui peuvent conduire à des nanotubes [9]. De longueurs finies mais très graphitables, elles sont valables pour des applications particulières liées à leur grande conductivité, tant électrique que thermique.

### Caractérisations physiques et structurales

D'un diamètre moyen d'une dizaine de microns, leur faible densité leur procure des caractéristiques physiques intéressantes par comparaison aux composés minéraux plus traditionnels. Plusieurs travaux ont démontré que leurs propriétés physiques sont étroitement liées à la texture transverse et à la morphologie radiale associée. La présence de rubans de graphène, leur distribution et interpénétration observées dans une section de fibre ainsi que leur orientation axiale pour en faire une texture continue en sont les paramètres structuraux fondamentaux [5, 10].

L'examen du *tableau l* conduit à remarquer que toutes les valeurs des propriétés physiques, d'origine électronique, thermique et mécanique, varient considérablement. En effet, suivant le précurseur et le procédé choisis, incluant ou pas une étape de graphitation, des changements de plusieurs ordres de grandeur sont observés. Des travaux détaillés [13] sur plusieurs séries de fibres ont démontré que ces propriétés sont reliées au développement des ensembles polyaromatiques plans constituant des cristallites.

Pour les propriétés mécaniques, le module de Young E et la résistance à la rupture  $\alpha$  sont reliés par l'allongement relatif possible de l'ordre de 1 % seulement, notablement inférieur aux prévisions théoriques (voir *figure 2*). Comme nous l'avons indiqué, les fibres sont arbitrairement divisées en deux classes : « haute ténacité » et « haut module », mais beaucoup de comportements intermédiaires existent, rendant cette séparation obsolète.

Enfin, de grands progrès ont été réalisés ces dernières années concernant leur caractérisation physique, en particulier à haute température afin d'optimiser leur utilisation. Citons les études morphologiques par diffraction optique de type Fraunhofer qui permettent d'étudier la section des fibres et l'utilisation des nouvelles microscopies à champ proche (STM et AFM) [14] pour fournir des images de leur état de surface. L'étude de leurs caractéristiques thermiques (chaleur spécifique, diffusion thermique) et thermomécaniques (dilatation sous traction) sur des monofilaments portés *in situ* jusqu'à

Tableau I - Principales caractéristiques physiques à 295 K de différents filaments de carbone (avec la température de traitement thermique subie, HTT en °C) [11-12].

Type de fibres de carbone	HTT	Diamètre filaments	Densité	Résistivité électrique	Conductivité thermique	E : module d'élasticité	α : résistance à la rupture
	°C	μm		µohms.m	W/m.K	GPa	MPa
Ex-PAN Zoltek (Panex33) Toray (T1000)	1 350 1 600	7 5	1,80 1,85	15 14	20 32	235 300	3 100 6 500
Ex-brai : isotrope Nippon graphite fiber (XN05)	1 800	10	1,65	20	4	50	1 300
P100	2 500	12	2,10	3	500	690	2 100
Ex-cellulose : Snecma TC2 FC2	1 200 2 100	6,5 6,0	2,0* 1,6	50 5	3 nd	35 70	1 200 2 100
Fibres vapodéposées**: Ex-benzène	2 700	10-15	2,0	10	1 000	7	50

2 500 °C ont permis de quantifier ces comportements. Enfin, des travaux en microspectroscopie Raman, technique extrêmement sensible pour caractériser ces matériaux, ont été d'un apport considérable [12].

### Interfaces fibre/matrice et composites

Le transfert des sollicitations mécaniques est conditionné par l'interface fibre/matrice et par la nature de la matrice choisie qui est fonction de l'application souhaitée. Les études sur leur comportement mécanique optimal ont montré que cette liaison entre fibre et matrice doit être contrôlée pour obtenir une contrainte à la rupture satisfaisante. Nous allons d'abord examiner les problèmes fondamentaux d'interfaces pour lesquels des avancées significatives ont été accomplies ces dernières années. Schématiquement, une interface fibre/matrice dépend de deux sortes de paramètres : soit d'origine physique, essentiellement les coefficients de dilatation thermique qui peuvent être très différents et anisotropes, soit d'origine chimique, avec une réactivité de surface à contrôler et des problèmes de mouillage et d'adhésion, fondamentaux pour optimiser les interactions présentes. Nous allons décrire ces derniers en les associant aux techniques de traitement des surfaces.

#### Les propriétés interfaciales

Le mouillage d'une surface solide par un adsorbat et le phénomène d'adhésion entre deux solides sont régis par la nature des interactions moléculaires présentes [15]. Les différents mécanismes d'origine physique sont :

- les interactions faibles de type Van der Waals et dipolaires, à la base de la physisorption,
- les interactions électrostatiques formant une double couche ionique,
- les interactions purement mécaniques dues à la rugosité de la surface initiale et à la pénétration partielle de l'adsorbat dans les cavités accessibles (l'effet Lotus).

Il faut y ajouter les réactions avec formation de liaisons chimiques fortes qui peuvent donner une chimisorption par la formation de liaisons covalentes fournissant une grande énergie d'interaction ou des mécanismes d'interdiffusion d'espèces mobiles entre les deux surfaces avec d'éventuelles réactions.

Tous ces mécanismes peuvent agir simultanément et sont expliqués par des modèles d'adhésion plus ou moins complexes. Nous allons détailler le cas d'une surface graphitique en présence de différentes matrices, notamment des polymères thermoplastiques ou thermodurcissables. Un plan de graphène idéal est une surface de basse énergie, comportant une composante polaire et une autre dispersive, avec un fort caractère hydrophobe pour le mouillage [16]. Les défauts de réseau et toutes les imperfections cristallines sur les faces prismatiques, estimées par la taille des cristallites, vont donner lieu à des sites actifs et des fonctions de surface avec une augmentation de l'énergie moyenne de surface. Le concept de densité de sites actifs de surface [17] permet de quantifier le mécanisme de formation possible des liaisons covalentes.

Des travaux sur les mécanismes et modèles d'adhésion entre fibres de carbone et matrices polymères ont permis d'établir une relation entre la résistance au cisaillement interfacial ( $\tau$ ), mesurée par un test de fragmentation sur composite monofilamentaire, et l'énergie réversible d'adhésion [18]. Cette énergie réversible (W) est de nature physique, c'est la somme des interactions dispersives et de type donneuraccepteur électronique à l'interface.



Figure 3 - Résistance au cisaillement d'un microcomposite en fonction de l'énergie réversible d'adhésion pour trois couples fibres de carbone ex-PAN/matrices polymères : 1 et 2 avec des matrices époxy thermodurcissables, 3 avec une matrice thermoplastique PEEK (« polyether-ether-keton ») [18].

La relation  $\tau$ .(Ef/Em)<sup>1/2</sup> = W/ $\lambda$ , présentée sur la *figure 3* pour trois séries de résultats, montre que la résistance au cisaillement normalisée par les modules d'élasticité de la fibre et de la matrice (Ef et Em) est proportionnelle à l'énergie d'adhésion thermodynamique divisée par une distance intermoléculaire caractéristique ( $\lambda$ ) de l'ordre de 0,5 nm. Cette relation permet d'estimer les propriétés micromécaniques des composites en l'absence de liaisons chimiques de surface qui donnent un caractère irréversible au phénomène d'adhésion. Des travaux complémentaires ont montré que le transfert des contraintes peut être optimisé grâce au contrôle des sites actifs de surface et à la formation de liaisons covalentes.

#### Les traitements de surface

Deux grandes familles de traitements chimiques existent, par voie sèche ou par voie humide. Outre des traitements mécaniques comme l'abrasion [15], les procédés d'oxydation modifient l'état de surface et créent des fonctions chimiques spécifiques. Parmi les nombreuses études accomplies [19], nous retiendrons pour les traitements en phase gazeuse, les combustions contrôlées par l'oxygène ou les gaz oxydants et les traitements par divers plasmas réactifs. Pour les attaques par voie humide, l'utilisation d'acides ou de bases est concluante, mais il faut minimiser la perte de masse afin de ne pas détériorer les propriétés intrinsèques des fibres. Les méthodes électrochimiques (traitements d'oxydation anodique) sont également développées car elles peuvent être plus spécifiques pour sélectionner certains groupements chimiques adéquats. A côté de ces procédés de gravure, il existe aussi la possibilité d'ajouter de la matière par dépôt pour modifier l'interface, comme par exemple la croissance de « whiskers » (trichites), le dépôt de polymères par électropolymérisation ou par ensimage, ou encore une couche d'adaptation par dépôt en phase vapeur.

La tendance actuelle est de passer des modèles macroscopiques de l'adhésion à des aspects locaux, voire moléculaires, dans ce problème multiéchelles. Un exemple de faciès après rupture par décohésion entre fibre et matrice de



Figure 4 - Exemple de faciès à la rupture sous traction d'un composite fibres de carbone ex-cellulose/matrice brai de houille imprégné sous autoclave et graphité à HTT = 2 800 °C, montrant la croissance d'un « whisker » de type « Bacon », dans une fibre désorganisée (P. Olry, communication privée).

carbone est présenté sur la *figure 4* où dans une fibre ex-cellulose désorganisée, un nanofilament de type « whisker » est visible. Le développement de nouvelles techniques expérimentales permet une meilleure compréhension des phénomènes ; c'est le cas de la microscopie Raman, permettant d'analyser les contraintes interfaciales dans un carbonecarbone. A l'échelle nanométrique, les microscopies à effet tunnel ou à force atomique associées à des mesures de friction ou d'indentation sont prometteuses. En effet, l'étude des nanocomposites, nanofilaments et nanotubes de carbone dans des matrices polymères montre que le rôle des interfaces est amplifié et que leur analyse est cruciale pour améliorer les caractéristiques de ces nouveaux matériaux [20].

### Conclusion

Depuis plus de trente ans, nous avons assisté à une évolution permanente des fibres de carbone. Le premier critère de choix demeure le très bon rapport performance mécanique/poids, qui est supérieur à celui des autres fibres textiles ou céramiques. Dans ce contexte, de nombreuses études fondamentales ont été menées, en France notamment, qui ont permis une caractérisation approfondie de ces fibres en liaison avec leur structure et leur texture. De plus, les études sur les propriétés interfaciales ont permis de mieux comprendre les paramètres importants de l'adhésion fibre/matrice, clés de l'optimisation de la fabrication de ces matériaux et fonction du type d'application et de matrice choisies. Enfin, le rôle de renfort structural est finalisé par des études de comportement mécanique à la rupture, sujet qui n'a pas été abordé ici.

Ainsi, de nouveaux développements voient le jour dans le domaine des matériaux de structure pour lesquels les aspects durabilité et environnement sont de plus en plus pris en compte. Un autre aspect est une utilisation plus fonctionnelle des fibres entrant dans les protections plastiques conductrices ou adsorbantes qui ouvrent de nouvelles voies pour l'emploi des nanofilaments de carbone.

### Références

- 1] Mann S., Biomimetic Materials Chemistry, VCH, 1996.
- Les Carbones vol. I et II, ouvrage collectif du Groupe Français d'Étude des Carbones, Masson, Paris, **1963** et **1965**.
   Bacon R., *Chemistry and Physics of Carbon*, P.L. Walker (ed),
- [3] Bacon R., Chemistry and Physics of Carbon, P.L. Walker (ed), Marcel Dekker, New York, **1973**, 9, p. 1-102.
   [4] Salvetat-Delmotte J.-P., Rubio A., Mechanical properties of
- [4] Salvetat-Delmotte J.-P., Rubio A., Mechanical properties of carbon nanotubes: a fiber digest for beginners, *Carbon*, 2002, 40, p. 1729.
- [5] Oberlin A., Bonnamy S., Lafdi K., Carbon Fibers (3<sup>rd</sup> ed), J.-B. Donnet, T.K. Wang, S. Rebouillat, J.C.M. Peng (eds), Marcel Dekker Inc., **1998**, chap. 2, p. 85-159.
- [6] Watt W., Johnson W., High temperature resistant fibers form organic polymers, J. Preston (ed), *Appl. Polymer Symp.*, **1969**, 9, p. 229.
- [7] Eddie D., Fibers and composites, series World of Carbon, P. Delhaes (ed), Taylor et Françis, Londres, 2003, chap. 2, p. 24.
- [8] Plaisantin H., Étude de la carbonisation de fibres cellulosiques, thèse de doctorat, Université Bordeaux 1, 1999; Soumaille C., thèse de doctorat, Université Bordeaux 1, 2004.
- [9] Audier M., Oberlin A., Oberlin M., Coulon M., Bonnetain L., Morphology and cristalline order in catalytic carbons, *Carbon*, **1981**, *19*, p. 217.
  [10] Bourrat X., Sciences of Carbon Materials, H. Marsh,
- [10] Bourrat X., Sciences of Carbon Materials, H. Marsh, F. Rodriguez-Reinoso (eds), Publicaciones Universidad de Alicante, 2000, chap. 1, p. 1-97.
- [11] Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Sugihara K., Spain I.L., Goldberg H.A., Graphite fibers and filaments, Springer-Verlag, New York, 1988.
- [12] Pradère C., Caractérisation thermique et thermomécanique de fibres de carbone et céramique, thèse de doctorat, Université Bordeaux 1, 2004 ; Sauder C., Relation microstructure-propriétés à haute température dans les fibres et matrices de carbone, thèse de doctorat, Université Bordeaux 1, 2001.
- [13] Issi J.-P., Nysten B., Carbon Fibers (3<sup>rd</sup> ed), J.-B. Donnet, T.K. Wang, S. Rebouillat, J.C. Peng (eds), Marcel Dekker Inc., **1998**, chap. 6, p. 371-461.
- [14] Bouchard E., Étude par microscopie champ proche de la surface des fibres de carbone et de leur interface avec des matrices de pyrocarbone, thèse de doctorat, Université Bordeaux 1, 1999.
- [15] Baldan A., Adhesively bonded joints and repairs in metallic alloys, polymers and composite materials, *J. of Materials Science*, **2004**, 39, p. 1.
- [16] Wang T.K., Donnet J.-B., Peng J.C.M., Rebouillat S., Carbon Fibers (3<sup>rd</sup> ed), J.-B. Donnet, T.K. Wang, S. Rebouillat, J.C.M. Peng (eds), Marcel Dekker Inc., **1998**, chap. 4, p. 231-310.
- [17] Vix-Guterl C., Ehrburger P., Fibers and composites, série World of Carbon, 2003, chap. 9, p. 188-218.
- [18] Nardin M., Schultz J., Relationship between fibre-matrix adhesion and the interfacial shear strength in polymer-based composites, *Composite Interfaces*, **1993**, 1, p. 177.
- [19] Peng J.C., Donnet J.-B., Wang T.K., Rebouillat S., Carbon Fibers (3<sup>rd</sup> ed), J.-B. Donnet, T.K. Wang, S. Rebouillat, J.C.M. Peng (eds), Marcel Dekker Inc., **1998**, chap. 3, p. 85-160.
- [20] Pecastaings G., Delhaes P., Derré A., Saddaoui H., Carmona F., Cui S., Role of interfacial effects in carbon nanotube/epoxy nanocomposites behaviour, *J. of Nanoscience and Nanotechnology*, **2004**, *4(7)*, p. 838.



est directeur de recherche au Centre de recherche Paul Pascal\*.

**Pierre Olry** 

est ingénieur expert émérite, consultant à la Snecma\*.



P. Olry

P. Delhaes

\_\_\_\_\_

- Centre de recherche Paul Pascal, CNRS et Université Bordeaux 1, 115 avenue du Dr Albert Schweitzer, 33600 Pessac. Courriel : delhaes@crpp-bordeaux.cnrs.fr
- \*\* Snecma Propulsion Solide, 33187 Le Haillan. Courriel : pierre.olry@neuf.fr

# Les composites carbone/carbone

Jacques Thébault et Pierre Olry

Résumé	Les composites carbone/carbone sont des matériaux originaux tant du point de vue de leur constitution, de leurs modes d'élaboration que de leurs caractéristiques. Cet article donne un éclairage global sur les différentes particularités de ces matériaux, ainsi que des exemples d'utilisation qui en font maintenant des composites d'usage courant.						
Mots-clés	Composites, fibre de carbone, matrice de carbone, utilisation des carbone/carbone.						
Abstract	<b>Carbon/carbon composite materials</b> Carbon/carbon composites are singular materials from their components, their manufacturing process as well as their characteristics. This paper gives a global overview of these particularities and applications which make them now daily used composites.						

Keywords Composite, carbon fiber, carbon matrix, carbon/carbon applications.

Dans les matériaux composites à renfort fibreux, la fibre et la matrice liante jouent des rôles différents ; elles doivent donc avoir des caractéristiques et propriétés différentes, et par conséquent sont habituellement de nature chimique différente (exemple : fibre de verre/matrice résine époxy).

Les composites carbone/carbone (C/C) sont des matériaux particuliers, originaux, en ce sens que la fibre et la matrice sont de même nature chimique. L'obtention de l'effet composite (résistance mécanique, non-fragilité, résistance à la fatigue, etc.) est due au fait que l'élément carbone peut générer des structures nanométriques conduisant à des caractéristiques macroscopiques très différentes. Ceci a été montré à l'échelle des fibres de carbone dans l'article précédent [1-2].

Cet article montre les caractéristiques plus spécifiques des matrices carbonées et de leur association avec les fibres de carbone, pour conduire aux composites C/C dont certaines propriétés seront décrites à travers des exemples d'utilisation.

### Les différents types de composites carbone/carbone

### Les architectures fibreuses (dites « textures »)

Les fibres de carbone doivent être arrangées suivant une architecture qui assure à la pièce les propriétés requises dans des directions déterminées. Cette architecture fibreuse doit en outre être réalisable par des moyens mécaniques utilisés dans l'industrie textile ou du moins qui en dérivent.

Ces fibres peuvent être organisées en fils continus ou discontinus, qui peuvent être tissés suivant deux directions perpendiculaires ou suivant trois directions de l'espace (tissu 3D). Une architecture tridimensionnelle confère au composite une résistance au cisaillement remarquable suivant les différents plans ainsi qu'une bonne résistance aux chocs. A côté de la technique de tissage, toutes les autres techniques de l'industrie textile peuvent être utilisées : le tressage 2D ou 3D sur mandrin, le tricotage. On peut également mentionner le bobinage filamentaire et l'existence d'arrangements très spécifiques comme la texture « 4D » (baguettes de carbone selon les quatre diagonales principales du cube), très performante en ablation (*figure 1*).

### Les procédés d'élaboration de la matrice

Les processus d'élaboration de la matrice ont pour but de combler la porosité de l'architecture fibreuse par un



Figure 1 - Col de tuyère 4D brai pour les applications défense.

réseau de matière carbonée le plus continu et compact possible. On distingue trois grandes méthodes de densification basées sur les caractéristiques physicochimiques des précurseurs utilisés.

### • La « voie liquide »

Dans ce cas, le précurseur est une résine organique que l'on fait pénétrer à l'état liquide dans la porosité ; puis elle est polymérisée et réticulée *in situ* avant d'être carbonisée ( $\approx$  900 °C, atmosphère neutre). On utilise des résines thermodurcissables de type phénoliques, furaniques...

Le carbone matriciel obtenu est appelé coke de résine. Il est caractérisé par une faible densité ( $\approx$  1,5), une faible conductivité thermique et une faible évolution thermostructurale à haute température. On choisira ce type de matrice pour réaliser des composites C/C à caractéristiques orientées vers l'isolation thermique et/ou de coût réduit.

### • La voie brai

Dans ce cas, le précurseur est un polymère organique thermoplastique, les plus courants étant les brais. Il existe différentes variétés de brais selon leur origine (houille, pétrole) et leurs caractéristiques (isotropes, anisotropes, cf. cristaux liquides de mésophase). Il s'agit en fait de la transposition partielle des méthodes d'élaboration des graphites polycristallins. Le carbone ainsi obtenu est appelé coke de brai. D'une façon générale, on utilise cette voie pour obtenir des matériaux bons conducteurs thermiques et de faible porosité finale.

### • La voie gazeuse

Dans ce cas, le précurseur hydrocarboné est un gaz qui diffuse dans la porosité avant d'être décomposé en carbone qui se dépose à la surface des fibres. Ce carbone est appelé « pyrocarbone ».

Lorsque le procédé est conduit à température modérée ( $\approx 1\,000\,^{\circ}$ C) et sous pression réduite pour favoriser la diffusion des espèces gazeuses, on parle d'infiltration chimique en phase vapeur (CVI).

Selon les procédés, différents pyrocarbones peuvent être obtenus. Ce mode d'élaboration est privilégié pour obtenir un équilibre de caractéristiques thermomécaniques.

### • Les voies mixtes

D'une façon générale, il n'est pas possible de densifier la porosité d'une texture ou d'un matériau en une seule opération. On est donc amené à réaliser plusieurs opérations successives de densification. A cette occasion, on peut mixer les voies et obtenir ainsi des assemblages de matrices et par la suite des composites avec des caractéristiques intermédiaires.

### • Le traitement thermique

Les carbones matriciels sont tous obtenus par carbonisation vers 900-1 000 °C d'un précurseur hydrocarboné. A ce stade, il s'agit d'un carbone turbostratique mal organisé.

Sous l'effet d'un traitement thermique à température supérieure à 2 000 °C, certains carbones peuvent évoluer vers des structures plus organisées, se rapprochant du graphite. Ce faisant, leurs caractéristiques thermomécaniques évoluent. Un tel traitement (souvent dit de « graphitation ») est également un paramètre que l'on va utiliser pour faire varier les caractéristiques d'un carbone/carbone.

En conclusion, les méthodes de densification sont très variées, chacune conduisant à des types de « carbones » ayant des caractéristiques particulières, ce qui permet – au même titre que *via* le choix des fibres de carbone – d'orienter les caractéristiques finales dans le sens le plus favorable à l'application visée (*tableau I*).

### Propriétés et applications des composites carbone/carbone

### Caractéristiques générales

Constitués en très grande majorité d'atomes de carbone hybridés sp<sup>2</sup> – type graphitique –, les C/C en conservent la faible densité (< 2,2) et la réfractarité (T*f* > 3 300 K). De plus, l'effet composite permet d'associer la résistance mécanique apportée par les fibres à un comportement non fragile apporté par la matrice *via* la liaison fibre/matrice [3].

Ces matériaux ont en final une exceptionnelle résistance à la fatigue thermique et mécanique, que nous allons illustrer par des exemples.

Par contre, ils ont deux caractéristiques limitantes qui sont une porosité résiduelle et une oxydabilité. Des traitements spécifiques permettent dans bien des cas de limiter fortement ces inconvénients.

### Pièces pour moteurs fusée à propergols solides et liquides

Dans les moteurs fusée, les gaz chauds produits dans la chambre de combustion doivent être canalisés par une tuyère pour créer et contrôler la poussée. On recherchera donc des matériaux réfractaires, légers, résistants aux chocs thermiques et reproductibles en terme de performance.

Tableau I - Exemples de propriétés de C/C selon le type d'application.						
Types d'applications	Densité	Module GPa (direction)	Résistance à la traction MPa	Résistance au cisaillement interlaminaire MPa	Conductivité thermique W/m.K	
Col de tuyère	1,9	35	80	Sans objet	50	
Thermiques	1,75	25	50-75	25-50	140-220	
Structurales	1,85	45	180	25-50	20	
Tribologiques	1,77	27 (XY)	66 (XY)	10	23 (XY)	
Nucléaires (fusion)	1,9	100 (X) 15 (Y) 10 (Z)	130 (X) 30 (Y) 20 (Z)	9-15	350 (X) 120 (Y) 110 (Z)	

### Cols de tuyères

Dans un moteur fusée à propergol solide, les gaz très chauds ( $\approx 3000$  °K) sont canalisés par une pièce appelée « col de tuyère». C'est en résistant à ces ambiances extrêmes que les composites C/C ont trouvé leurs premières applications.

Il existe de nombreuses variantes. Par exemple, la *figure 1* montre un col haute performance réalisé avec un renforcement selon les quatre diagonales du cube et une densification brai pour favoriser la haute conductivité.



Figure 2 - Col de tuyère des boosters du lanceur Ariane V.

La *figure 2* montre un col de grande taille (Booster du lanceur Ariane V) à partir d'une texture fibreuse tridimensionnelle aiguilletée, densifiée par voie gazeuse.

### • Divergents pour moteurs à propergols liquides

Actuellement, l'essentiel des divergents de moteurs pour fusée à propergols liquides sont de conception métallique, à double paroi refroidie par la circulation du carburant. Le poids, le coût et la complexité technologique de tels matériels ont rendu concurrentiel leur remplacement par un divergent mince en C/C non refroidi.

Le C/C conserve également ses caractéristiques à très basse température (H2 liq.), en particulier il n'est pas rendu fragile. Le matériau supporte ainsi un fort gradient thermique entre l'entrée du divergent en contact avec la chambre de combustion refroidie à l'hydrogène liquide et le corps du divergent lui-même, non refroidi et soumis aux flux thermiques des gaz de combustion.

Par suite, un divergent en C/C de 3 mm d'épaisseur pour près de 3 m de haut a été conçu, testé et fabriqué en série pour équiper le moteur américain RL10 (Pratt et Whitney) de l'étage supérieur de la fusée Delta 4 (*figure 3*). Son utilisation a permis un gain sur la charge satellisable de près de 500 kg.

### Disques de freins d'avion

La réalisation des disques de frein des avions civils est aujourd'hui l'application majeure des C/C, tant en termes de masse qu'en termes de montants financiers.

Le marché mondial actuel est de l'ordre de 1 200 tonnes/ an. Parler en tonnes pour un tel produit léger et high tech est significatif de la place incontournable qu'a pris le C/C dans le freinage.

Pour réaliser de telles quantités de matière à des coûts de fabrication et d'utilisation acceptables, des technologies nouvelles ont été mises en œuvre. On utilise une texture 3D aiguilletée, isotrope dans le plan et densifiée par voie gazeuse (*figure 4*).



Figure 3 - Divergent déployable du moteur du deuxième étage du lanceur américain Delta 4.



Figure 4 - Disques de freins d'avion (rotor et stator) de diamètre extérieur  $\approx 20$  pouces.

D'un point de vue tribologique, les freins d'avion doivent satisfaire à deux grandes spécifications :

- en service normal, ils doivent freiner régulièrement et s'user peu par atterrissage ( $\Rightarrow$  aspect économique) ;

 en freinage d'urgence, le frein doit être capable d'arrêter un avion à pleine charge et lancé à vitesse de décollage (⇒ aspect sécurité).

Si initialement (cas du Concorde), c'est le gain de masse (environ 600 kg/avion) qui a été l'élément décisif pour l'utilisation des disques en C/C, c'est l'aspect sécurité qui est devenu l'élément décisif par la suite, et l'usage du C/C pour les freins d'avion s'est alors rapidement et universellement imposé.

### Pièces pour l'industrie

L'usage de composites C/C permet de réaliser des pièces minces et non fragiles, résistantes à la fatigue thermique et mécanique.

### • Soles de four

Dans les fours de traitements thermiques, on utilise des plateaux (appelés soles) sur lesquels les pièces sont placées lors du traitement (de recuit, de brasage...). Ces plateaux ne doivent pas se déformer lors des cycles et être stables au cours de nombreux cycles de façon à éviter que les pièces chargées ne se déforment. Le C/C est particulièrement bien adapté à ce type d'utilisation (*figure 5*).



Figure 5 - Soles support de pièces pour traitement thermique.

### • Creusets pour fabrication des monocristaux de silicium

L'application concerne le tirage de monocristaux de silicium pour l'industrie électronique. Ces monocristaux sont de taille croissante et imposent de fondre des volumes importants de silicium.

La taille des creusets augmentant ( $\Phi \approx 1$  m) et n'étant plus compatible (technologie, économie) avec l'usinage dans un bloc de graphite, l'usage de creusets en C/C est devenu attrayant. Le C/C utilisé est réalisé par bobinage filamentaire (*figure 6*).

### Matériaux pour l'industrie nucléaire

Les réacteurs de fusion les plus avancés sont de type « Tokamak » dans lesquels la matière réactive constitue un plasma de forte énergie confiné par un champ magnétique. En cas de contact accidentel de ce plasma avec la paroi, des énergies considérables sont transférées.



Figure 6 - Creuset pour la fabrication des monocristaux de SiC (diamètre  $\cong$  800 mm).

Le matériau doit être fortement conducteur thermique dans la direction de l'épaisseur pour transmettre la chaleur dégagée, et doit être suffisamment résistant dans les autres directions pour résister aux contraintes provenant du brasage métallique (*figure 7*) sur une structure métallique refroidie.

Des composites C/C spécifiques ont donc été élaborés : ils sont caractérisés par l'utilisation d'une fibre de carbone ex-brai très conductrice, dans l'épaisseur, associée à une texture tridimensionnelle aiguilletée qui assure cohésion et non fragilité.

Dans les centrales nucléaires (fission) du futur, il est possible que des pièces en C/C permettent d'assurer des fonctions majeures, dans des conditions d'environnement sévères (température, irradiation) dans lesquelles les métaux montrent leurs limites.

### Conclusion

L'usage des composites carbone/carbone est innovant dans de nombreux domaines [4]. Au minimum, ils remplacent le graphite car ils apportent deux caractéristiques majeures :



Figure 7 - Paroi du tokamak Tore Supra revêtue de briquettes en carbone/carbone.

la résilience (non fragilité) et la résistance mécanique. Cela permet d'exploiter au mieux des propriétés particulières telles que les caractéristiques tribologiques et une forte capacité thermique massique à chaud. La fabrication en grande série des disques de frein a montré que dans ce type de conditions, le niveau du coût était comparable à celui de certains graphites.

L'intérêt technico-économique de l'utilisation de pièces en composites C/C nécessite une étude complète du système dans lequel il est impliqué, car bien souvent ce sont des effets secondaires induits qui font la rentabilité. Il faut analyser tous les aspects du coût de l'usage de la pièce en C/C et ne pas rester au niveau du prix au kilo comparé à un métal.

Pour des usages à haute température et atmosphère oxydante, il faut adjoindre une protection anti-oxydation. Pour les plus hautes températures, on utilise des dépôts de SiC, en particulier du SiC déposé à cœur par infiltration chimique en phase vapeur. Cet axe a ouvert la voie aux matériaux composites à matrice céramique (CMC).

### **Références**

- Delhaes P., Olry P., Fibres de carbone et matériaux composites, L'Act. Chim., 295-296, p. 42.
   Research into Structural Carbons, M.A. Wright (ed), Carbondale,
- [2] Research into Structural Carbons, M.A. Wright (ed), Carbondale Southern Illinois University, 1994.
- [3] Savage G., Carbon/Carbon Composites, Chapman et Hall, 1993.
- [4] Schmidt D.L., Davidson K.E., Theibert L.S., Unique applications of carbon/carbon composite materials, *Sampe Journal*, **1999**, *vol.* 35 : Part 1, n° 3, p. 27-39 ; Part 2, n° 4, p. 51-63 ; Part 3, n° 5, p. 47-55.



Significant cost and time savings
 Co-processing with Multifunctional Excipients
 Smooth Adaptation to Existing Process Equipmen

Nar-ex

- Increased content uniformity
- Ready-mixed coating agents : Aquapolish<sup>®</sup> for IR and SR
   Multifunctional excipients with associated technology

### Professional Services

#### Chemical and Pharmaceutical Development

- Strategic Consultancy
  - Guidelines
     Synthesis and Process Optimization
     Audit of Production Facilities
     Audit of Production Facilities
     NAR-EX is worldwords Consultant and Partner of JRS
     Pharma, a leading exclusion goodcore
- Drug Development in Key Therapeutic Areas:
   Pain Management
   Drug Addition
  - · Cancer (gral bosage forms)
  - Complex API's and Controlled Substances

J. Thébault

Jacques Thébault est ingénieur chimiste, docteur es sciences, expert senior en matériaux composites thermostructuraux chez Snecma Propulsion Solide\*. Pierre Olry



est ingénieur expert émérite, consultant à la Snecma\*.

\* Snecma Propulsion Solide (Groupe SAFRAN), 33187 Le Haillan. Courriel : Jacques.thebault@snecma.fr



Nar-ex -2 rue des Rosiers 21220 Fixin Tél. : 03 80 54 38 03 - Fax : 03 80 54 38 04

www.nar-ex.com

### Densification rapide par caléfaction de matériaux composites carbones et céramiques

Pierre Delhaes, Patrick David et Christian Robin-Brosse

Résumé Après une brève présentation générale des différents procédés d'obtention de composites carbone-carbone par infiltration en voie gazeuse, l'article décrit une nouvelle méthode utilisant un précurseur liquide, appelée « ébullition d'un film mince » ou « procédé de caléfaction », qui est ensuite comparée aux techniques usuelles. Les points forts de cette méthode tels qu'un raccourcissement important des durées de fabrication ainsi qu'un meilleur rendement en carbone sont mis en évidence, avec l'analyse des paramètres pertinents du procédé permettant d'évaluer les avantages et inconvénients en vue d'une industrialisation future.
 Mots-clés

### Abstract Fast densification processes for carbon and ceramic composites

A general introduction of the different vapour infiltration processes developed to prepare carbon-carbon composites is presented. Then a novel method with a liquid precursor, called film boiling or calefaction technique is described and compared with the usual ones. It is shown how this technique is very attractive to prepare carbon and ceramic composites within a short processing time together with a higher carbon yield. Finally the pertinent parameters of this process to evaluate its advantages and drawbacks for a further industrial development are analysed.

Keywords Carbon/carbon composites, chemical vapor deposition and infiltration, pyrocarbons.

es développements technologiques contemporains ont conduit à l'éclosion d'une science des matériaux de plus en plus finalisée et complexe. Un pas décisif a été franchi il y a environ un demi-siècle avec le passage de pièces monolithes à des composites qui reposent sur la complémentarité d'un système biphasique constitué de fibres et de matrices [1]. Parmi ces matériaux composites, notre intérêt porte sur les composites à matrice céramique (CMC) incluant le carbone comme élément constitutif des fibres et des matrices. Comme dans toutes les structures composites, la nature et l'architecture des renforts fibreux formant une préforme poreuse est un paramètre essentiel avec un remplissage optimal des espaces entre les fibres. Pour ce faire, les améliorations technologiques associées à l'optimisation des procédés d'élaboration et de mise en œuvre sont des verrous à franchir pour améliorer et étendre l'usage de ces nouveaux matériaux tels que les composites carbone/carbone (C/C). C'est dans ce contexte que l'amélioration des procédés de fabrication a été développée à partir d'une technique originale proposée par le CEA en 1981 [2]. Ce procédé repose sur la densification à haute température d'une préforme poreuse plongée dans un hydrocarbure liquide, ainsi que son extension possible à des matrices céramiques diverses [3].

Nous allons rappeler ci-après les principaux procédés d'élaboration incluant un bilan des études accomplies en France durant ces dernières années pour comprendre et améliorer le procédé de densification par caléfaction, et terminer par les possibilités d'industrialisation du procédé et ses domaines potentiels d'applications.

### Principaux procédés d'élaboration

La fabrication des composites C/C repose sur deux voies essentielles : d'une part l'imprégnation d'une préforme par un liquide précurseur, et d'autre part son infiltration par voie gazeuse, la seule technique présentée ici.

### Rappels sur les procédés d'infiltration par voie gazeuse

Le procédé de dépôt chimique en phase vapeur, ou « CVD » (« chemical vapor deposition »), est défini comme résultant de l'obtention d'un dépôt solide sur une surface chaude, massive et inerte (le substrat), par décomposition thermique d'un ou plusieurs précurseurs gazeux. De manière similaire, un dépôt réalisé au sein de fibres ou de tissus est appelé procédé d'infiltration, « CVI » ; il doit aussi prendre en compte la diffusion moléculaire des espèces chimiques dans les pores avec le rôle du rapport géométrique surface/ volume [4].

De nombreux travaux ont porté sur les dépôts de pyrocarbones à l'état massif ou comme matrice d'un composite ; deux points essentiels sont à rappeler [5] :

• Les mécanismes de décomposition thermique de précurseurs hydrocarbonés gazeux et la formation résultante d'un film de carbone : des études complexes avec différents précurseurs (aliphatiques saturés ou pas et aromatiques) ont permis de mettre en évidence un comportement global basé sur des mécanismes radicalaires. Il faut distinguer principalement entre les nombreuses réactions chimiques en phase gazeuse et les réactions de surface, dissociation et recombinaison, conduisant à différents dépôts de pyrocarbone. Comme l'ont montré des études récentes [6], cette combinaison complexe de réactions en régime « CVD » peut être étendue en « CVI » et reliée aux différentes textures observées.

• Les mécanismes de formation des pyrocarbones et leurs caractérisations : de nombreux modèles de nucléation et de croissance ont été proposés [7] car les structures et textures formées sont multiples. En effet, ce sont des carbones de types graphitiques, partiellement cristallisés, qui sont caractérisés comme des matériaux multiéchelles. Dans les dépôts de pyrocarbones anisotropes, les différentes études ont permis de distinguer entre les textures dites laminaire lisse (LL) peu

graphitables, laminaire rugueuse (LR) et laminaire régénéré (LRe) fonctions du type de nucléation et croissance, toutes deux graphitables à haute température. Ces derniers types sont recherchés pour les applications industrielles car ils présentent des densités intrinsèques optimales avec les meilleures caractéristiques physiques souhaitables.

### Comparaison des différents procédés

Un réacteur chimique est un système thermodynamique ouvert qui peut présenter différentes configurations avec un lit fixe ou fluidisé pour le substrat. Habituellement, on distingue deux types de réacteurs alimentés électriquement :

- les fours à parois chaudes, où les substrats sont placés dans une zone réactionnelle isotherme car les gaz et les parois sont à la même température ;

- les fours à parois froides, où seul le substrat est porté à haute température et la majeure partie des gaz réactionnels est non réactive.

Une représentation simplifiée des différents types de réacteurs est montrée sur la figure 1 : tout d'abord le cas d'un four à parois chaudes (figure 1a) où les gaz sont en régime isotherme et isobare avec un débit contrôlé. Les autres possibilités, associées à des parois froides (figures 1b et 1c), sont à gradients thermiques ou (et) de pression avec éventuellement une circulation forcée des gaz. Ces dernières méthodes d'infiltration présentent des efficacités accrues par rapport au procédé isotherme-isobare standard. Celui-ci permet un bon contrôle des paramètres expérimentaux mais avec un faible rendement en dépôt de carbone et un temps de fabrication de plusieurs centaines d'heures. Ces procédés offrent des avantages et des inconvénients associés à différents niveaux de compréhension et de maturité technologique nécessaires pour un développement industriel [8]. Ainsi dans le cas des systèmes à forts gradients, il va exister un front de dépôt qui va se propager vers l'extérieur dans la préforme à densifier. Ces nouveaux procédés à front de densification rapide sont réalisés à partir d'une phase gazeuse ou bien liquide : c'est le cas du procédé de caléfaction (figure 1d) examiné ci-après.



Figure 1 - Les principaux types de réacteurs CVI à chauffage par induction HF [5].

### Procédé de densification par caléfaction

Le procédé original, inventé et développé au CEA [2] et connu sous le nom de « Kalamazoo », repose sur le phénomène de caléfaction qui apparaît lorsqu'un liquide est au contact d'une paroi solide chauffée à une température supérieure à sa température d'ébullition. Les définitions associées à la caléfaction, dans un milieu libre ou confiné, sont résumées dans l'encadré en page 55. Le schéma de principe d'une installation type, avec un réacteur vertical de forme cylindrique, est présenté sur la figure 2 où la partie centrale de la pièce est portée dans une gamme de température allant de 800 à 1 300 °C grâce à un système inductif d'alimentation électrique transférant son énergie sur un suscepteur en graphite massif. Les vapeurs du liquide, par exemple du cyclohexane porté à ébullition, sont craquées dans les parties les plus chaudes de la préforme entourant le suscepteur, et transformées par pyrolyse en carbone. Enfin, une partie des vapeurs qui ne subit pas de décomposition thermique est recondensée dans la zone haute du réacteur et seuls les gaz légers issus des réactions sont évacués au sommet de la colonne.

### Gradients thermiques et front de densification

Il faut d'abord indiquer que le procédé dépend de plusieurs séries de paramètres de fonctionnement :

- le type et les dimensions des réacteurs présentant une symétrie axiale avec un chauffage inductif (voir *figure 2*) ou résistif à l'échelle du laboratoire ;



Figure 2 - Schéma de principe d'un réacteur de densification rapide [3].

- le précurseur hydrocarboné, en général un liquide à température ambiante, non toxique avec un point d'ébullition pas trop élevé (ex. : cyclohexane) ;

- la préforme fibreuse, qui dans les expériences de laboratoire est un feutre constitué de fibres de carbone exviscose désordonnées (densité apparente d'environ 0,1 seulement), ou bien une préforme ex-PAN aiguilletée « Novoltex »® plus dense.

La première étude systématique a permis de montrer la présence d'un fort gradient thermique radial avec un saut de température important dans la zone de densification, contrôlé au centre de la pièce par l'énergie délivrée, et à l'extérieur par la température d'ébullition du précurseur (80 °C pour le cyclohexane). Les études cinétiques, effectuées entre 900 et 1 350 °C, ont montré une densification homogène jusqu'à 1 200 °C avec une énergie apparente d'activation de 220 kJ/mole. La qualité du dépôt de pyrocarbone laminaire apparaît assez analogue à celle obtenue par la méthode classique ; le résultat le plus marguant est une vitesse d'avancée du front de densification allant de 1 à 15 mm/h avec un rendement en carbone pouvant presque atteindre 50 % quand la température de dépôt croît [9]. Ainsi, le procédé apparaît 50 à 100 fois plus rapide que la technique CVI isotherme réalisée dans des conditions similaires (voir tableau I).

de densification donne une matrice homogène, avec la présence résiduelle de pores qui n'excède pas 10 % de la fraction volumique finale.

### Étude des paramètres chimiques

Plusieurs travaux ont été entrepris pour mieux comprendre l'influence de la nature du précurseur organique. Ce sont des hydrocarbures voisins du cyclohexane tels que le cyclohexène ou le cyclooctane [10], des aromatiques et leurs dérivés halogénés [11]. Dans ces études fondamentales, les analyses chimiques montrent un ensemble complexe de réactions difficiles à classer mais offrant des analogies avec les réactions en phase vapeur existantes en régime isotherme [6]; les réactions hétérogènes de surface sont favorisées et sont responsables du meilleur rendement en carbone obtenu. Ainsi, une cinétique de dépôt avec un rendement plus élevé est observée pour les molécules aromatiques et pour leurs dérivés halogénés mettant en évidence le rôle des polyaromatiques dans le mécanisme de dépôt.

L'influence de quelques % de ferrocène mélangé au cyclohexane a permis de montrer un effet catalytique important [11]. En effet, la vitesse de dépôt à une température plus basse est accrue, mais c'est une matrice de pyrocarbone

isotrope qui est infiltrée présentant des propriétés mécaniques insuffisantes.

Tableau I - Comparaison des avantages et inconvénients des deux procédés.					
Caractéristiques	Procédés				
Odractenstiques	CVI isotherme et isobare	Densification rapide			
1) Type	Grandes dimensions	Dimensions réduites			
de réacteurs	Parois chaudes	Parois froides			
	(jusqu'à un millier de préformes)	(une dizaine de préformes sur un support)			
2) Paramètres du procédé					
<ul> <li>pièces produites</li> </ul>	Minces, grande taille possible	Épaisses, de géométrie simple			
<ul> <li>précurseurs</li> </ul>	Gaz naturel	Liquide (cyclohexane)			
- durée d'infiltration	Plusieurs jours	Quelques heures			
- rendement en C	Quelques %	Quelques dizaines de %			
3) Caractéristiques de la matrice carbonée					
<ul> <li>vitesse de dépôt</li> </ul>	0,1 μm/h	Jusqu'à 20 μm/h			
- type de texture	Homogène et dense (graphitable)	Porosité résiduelle et contrôle de la texture plus délicate			

Analyse des paramètres physiques

Une autre série de travaux a permis de mettre en évidence le rôle essentiel des transferts de masse et de chaleur dans ces milieux poreux évolutifs. Pour ce faire, des mesures *in situ* de la température en divers points de la préforme ont été effectuées [9, 12] en fonction de la présence ou pas d'une membrane semi-perméable autour de la préforme fibreuse et du

Les travaux suivants ont permis l'étude détaillée du front de densification sur une coupe de composite par microscopie optique en lumière polarisée (voir *figure 3*) montrant l'épaisseur du dépôt sur chaque fibre en fonction de la profondeur dans la préforme. L'avancée régulière du front étroit choix de sa morphologie. Différentes observations ont montré que les conditions de dépôt pour optimiser le procédé en terme énergétique, mais également en contrôlant la texture du pyrocarbone obtenu, dépendent fortement de ces paramètres.





### Le phénomène de caléfaction

La définition simple du mot caléfaction est l'action de chauffer un liquide par une surface. Le phénomène a été analysé pour la première fois en 1756 par J.G. Leidenfrost qui a étudié les vitesses d'évaporation d'une goutte d'eau sur une plaque chauffée au-delà de la température d'ébullition. Si celle-ci est chauffée modérément, la goutte s'étale, forme un film avec une pellicule de vapeur et s'évapore rapidement. Néanmoins, sur une surface très chaude, la goutte reste sphérique, danse sur la plaque et s'évapore lentement, montrant ainsi un changement de régime d'évaporation. A partir de cette observation et des études postérieures, nous retiendrons les deux points suivants :

### • La courbe de Nukiyama

En 1934, cet auteur fournit une explication à ce phénomène en étudiant l'immersion d'un fil de platine chauffé électriquement dans l'eau. Il note le flux thermique q en fonction de la surchauffe  $\Delta T$  entre la température du fil et celle de l'eau et trace la courbe portée sur la figure

ci-contre. L'allure de la courbe met en évidence l'existence de quatre régimes thermiques différents avec un phénomène d'hystérésis sur la branche CD instable (traits pointillés). Elle montre en particulier que le coefficient d'échange de chaleur  $h = q/\Delta T$  est beaucoup plus élevé en régime nucléé qu'en convection naturelle pour ensuite diminuer en régime transitoire, puis reprendre. Des modèles théoriques de ces différents régimes d'ébullition en milieu homogène décrivent complètement ces échanges.

### • L'ébullition en milieu poreux

Le transfert de chaleur en milieu poreux va dépendre de plusieurs paramètres liés également au squelette et à la nature du matériau poreux. D'une manière générale, un milieu poreux au contact d'une surface chauffée améliore le coefficient d'échange de chaleur lors de l'ébullition nucléée (régime II), augmente le flux critique et déplace les courbes d'ébullition de transition et d'ébullition en film vers les surchauffes élevées. En outre, en fonction de la forme et de la taille des pores, des zones biphasiques quasiment isothermes, avec coexistence de liquide et de gaz, seront présentes et importantes dans les processus de transferts thermiques.



Les zones représentées sont : I la convection en phase liquide, Il l'ébullition nucléée, III l'ébullition transitoire et IV l'ébullition en film de caléfaction.

### • Rôle d'un tissu en polytétrafluoroéthylène d'une épaisseur de 0,2 mm et stable jusqu'à 300 °C (« Goretex »®)

La présence de cette membrane entourant la préforme permet de repousser à l'extérieur la zone biphasique gaz et liquide, définie dans les modèles de caléfaction (voir *encadré*); seules les vapeurs pénètrent à l'intérieur du poreux, ce qui modifie le gradient de température et diminue la puissance électrique consommée pour faire fonctionner le réacteur [13].

### • Influence de la morphologie de la préforme fibreuse

L'utilisation d'une préforme aiguilletée « Novoltex » fabriqué par Snecma conduit à des conditions d'infiltration très différentes avec un gradient thermique en présence de « Goretex » très aplati, sans front réel, mettant en évidence le rôle d'échangeur thermique joué par la préforme. Une étude détaillée des échanges thermiques et de la puissance électrique nécessaire confirme que la puissance par unité de masse de carbone déposée est diminuée de 50 à 30 % en présence du tissu de « Goretex » [12].

### Caractérisation des matrices de pyrocarbone

Comme nous l'avons vu, différentes sortes de dépôts peuvent être obtenus en fonction du procédé employé et du jeu de paramètres utilisé. A partir de mesures pycnométriques, d'observations de microscopie optique en lumière polarisée, d'études plus fines en microscopie électronique ou en microspectroscopie Raman [12], différentes « phases » peuvent être caractérisées. L'obtention des différentes textures laminaires dépend en partie du type de précurseur employé ; cependant, les paramètres physiques comme la pression ou le type de préforme [14] favorisent l'apparition des phases graphitables. Il est ainsi essentiel de contrôler *in situ* les paramètres évolutifs du procédé régissant les phénomènes de transport, masse et chaleur, pour obtenir une matrice homogène et présentant une porosité résiduelle minimale.

### Modélisation et optimisation du procédé

Dans ce type de réacteur à parois froides, il existe une séparation spatiale entre la zone de transport des réactifs vaporisés à travers la préforme et le front réactionnel mobile. L'étude de la dynamique de ce front, que l'on rencontre également dans les phénomènes d'ablation ou de tribologie [5], a été comparée au front de combustion d'une flamme [10]. Une approche phénoménologique est basée sur les couplages entre quatre paramètres : l'apport énergétique, les transferts de chaleur, l'ébullition dans les poreux et la compétition locale réaction/diffusion. L'analyse du front de densification a permis de montrer l'importance du flux de chaleur comme paramètre de contrôle du front qui, associé au flux de masse, doit conduire à une optimisation du procédé [15].

### Généralisation et industrialisation du procédé

### Composites à matrices céramiques

Le principe du procédé impose un suscepteur conducteur de l'électricité pour recueillir la puissance électrique nécessaire et fonctionne bien avec une préforme constituée de fibres de carbone, mais la matrice peut être électriquement isolante. Plusieurs céramiques ont été réalisées telles que le carbure de silicium (SiC) et le nitrure de bore (BN) [16]. Le paramètre important est de sélectionner le précurseur de départ [9] ; il doit en effet remplir les critères déjà énoncés pour obtenir un dépôt avec la stœchiométrie finale désirée. Ce type de composites peut également être fabriqué en lit fluidisé [17] qui offre de futures possibilités à exploiter.

### Industrialisation du procédé

Ce procédé efficace a suscité l'intérêt de plusieurs industriels. Un transfert de technologie sous licence a été réalisé à partir de 1988 avec la société américaine Textron, conforté par la mise en place d'un pilote industriel au centre du CEA Le Ripault (Tours) pour étudier le procédé en dimensions réelles. A l'issu d'une phase d'évaluation en 1995, un accord cadre de développement a été signé avec la Snecma pour la mise au point de la densification de disques de freins d'avions et de véhicules terrestres. Ces études ont été accompagnées de l'analyse des propriétés des composites élaborés, avec en particulier leur comportement en friction et en usure.

Ce procédé a montré des avantages de souplesse et d'efficacité avec néanmoins des obstacles à éliminer pour une utilisation à grande échelle (voir *tableau I*). La comparaison doit également prendre en compte le coût énergétique et celui des matières premières pour fabriquer une pièce, ainsi que les conditions de fiabilité et de sécurité des procédés.

### Conclusion

Cette méthode de densification rapide par caléfaction à partir d'un liquide en ébullition et développée avec succès durant ces vingt dernières années, nous conduit à conclure sur deux points essentiels. Tout d'abord du point de vue fondamental, c'est une nouvelle classe de procédé qui a été étudiée avec la propagation d'un fort gradient thermique évolutif à l'intérieur d'un matériau poreux et l'existence d'un front réactionnel allant vers l'extérieur de la préforme. Les transferts de masse et de chaleur contrôlent les mécanismes de dépôts ; ils sont associés au phénomène de caléfaction que nous avons rappelé en encadré. Nous avons démontré que la maîtrise des paramètres opérationnels est nécessaire pour obtenir des matrices de pyrocarbones de textures définies homogènes. Ces pyrocarbones obtenus présentent des textures analogues à celles du procédé CVI classique, montrant ainsi que ces matrices constituent des phases métastables reproductibles dans ces systèmes hors équilibre thermodynamique [18].

Ce nouveau procédé offre des perspectives de développement industriel, notamment pour fabriquer des disques de freins d'avion. Cependant, il semble que son développement puisse s'effectuer plutôt pour de petites séries spécifiques. Deux directions apparaissent prometteuses : l'une est la réalisation de composites ou de revêtements à matrices céramiques comme avec le carbure de silicium, l'autre est le dépôt de pyrocarbone sur un substrat massif en utilisant par exemple la technique du lit fluidisé [19]. Cette approche est intéressante pour des biomatériaux ou éventuellement pour des revêtements de combustibles nucléaires.

### Références

- [1] Delhaes P., Olry P., L'Act. Chim., 2006, 295-296, p. 42.
- [2] Houdayer M., Spitz J., Tran Van D., Brevet français CEA n° 81 221163, 26 nov. 1981.
- [3] Blein J., Bruneton E., David P., Damamme G., Houdayer M., Densification of C/C composites, *Chacs*, CEA-DAM, **2000**, p. 72.
- [4] a) Huttinger K.J., CVD in hot wall reactors: the interaction between homogeneous gas-phase and heterogeneous surface reactors, Adv. Mater. CVD, 1998, 4, p. 151; b) Fibers and Composites, série « World of Carbons », P. Delhaes (ed), Taylor & Francis, Londres, 2003, chap. 4, p. 75.
- [5] Delhaes P., Chemical vapor deposition and infiltration processes of carbon materials, *Carbon*, **2002**, *40*, p. 641.
- [6] a) Le Poche H., Mécanismes chimiques de CVD/CVI de pyrocarbones laminaires issus du propane, thèse de doctorat, Université Bordeaux 1, 2003; b) Mouchon A., Mécanisme de pyrolyse des hydrocarbures et de dépôt de carbone par CVD/CVI, thèse de doctorat, Université Bordeaux 1, 2004.
- [7] a) Bourrat X., *Fibers and composites*, série « World of Carbon », P. Delhaes (ed), Taylor & Francis, Londres, **2003**, chap. 8, p. 159;
   b) Bourrat X. et coll., Regenerative laminar carbons, *Carbon*, **2002**, 40,
   p. 2931; c) Bourrat X., *L'Act. Chim.*, **2006**, 295-296, p. 57.
- [8] Golecki I., Fibers and composites, série « World of Carbon », P. Delhaes (ed), Taylor & Francis, Londres, 2003, chap. 6, p. 112.
- [9] a) Bruneton E., Narcy B., Oberlin A., C/C composites prepared by a rapid densification process, *Carbon*, **1997**, *35*, p. 1593-1598 et 1599-1611;
   b) Narcy B., thèse de doctorat, Université de Lyon, **1996**.
- [10] a) Rovillain D., Trinquecoste M., Bruneton E., Derré A., David P., Delhaes P., Carbon, 2001, 39, p. 1355; b) Rovillain D., Procédé de densification rapide et caractérisation de composites C/C, thèse de doctorat, Université Bordeaux 1, 1999.
- [11] Okuno H., Trinquecoste M., Monthioux M., Delhaes P., J. of Materials Research, 2002, 17, p. 1904.
- [12] Delhaes P., Trinquecoste M., Lines J.-F., Coscululluela A., Goyhénèche J.-M., Couzi M., CVI of C/C composites: fast densification processes and matrix characterization, *Carbon*, **2005**, *43*, p. 681.
- [13] David P., Rovillain D., Malon F., Delhaes P., Derré A., Trinquecoste M., Brevet français nº 0013921-2000.
- [14] Belorgey-Deaugrand S., Étude du procédé de densification rapide par caléfaction pour l'élaboration de composites C/C, thèse de doctorat, Université d'Orléans, 2000.
- [15] Lines J.-F., Modélisation et optimisation du procédé de densification de composites C/C, thèse de doctorat, Université Bordeaux 1, 2003.
- [16] David P., Benazet J.D., Narcy B., Brevet français CEA n° 93 14182, 26 nov. 1993.
  [17] Lackey W.J., Liquid fluidized bed coating process, *Carbon*, 1996, 34,
- [17] Lackey W.S., English Induzed bed coaling process, Carbon, 1996, 94, p. 1299.
   [18] Delhaes P., Attempts to CVI pyrocarbons: evidence for a spatial
- bistability, Carbon, 2003, 43, p. 1093.
   control a spatial bistability, Carbon, 2003, 43, p. 1093.
- [19] Jiang M.X., Lackey W.J., More K., Liquid reagent CVD of carbon. I-Processing and microstructure, Carbon, 2004, 42, p. 1895.







C. Robin-Brosse

#### ......

**Pierre Delhaes** 

est directeur de recherche au Centre de recherche Paul Pascal de Bordeaux<sup>1</sup>.

### **Christian Robin-Brosse**

est ingénieur de recherche à la Snecma<sup>2</sup>.

#### Patrick David

est ingénieur de recherche au CEA, Centre du Ripault<sup>3</sup>.

- <sup>1</sup> CNRS-Université Bordeaux 1, 115 avenue du Dr Albert Schweitzer, 33600 Pessac.
  - Tél. : 05 56 84 56 94.
  - Courriel : delhaes@crpp.u-bordeaux1.fr
- <sup>2</sup> Laboratoire des composites thermo-structuraux, 3 allée de La Boétie, 33600 Pessac.
- <sup>3</sup> Département « Matériaux », CEA-DAM, Centre du Ripault, 37260 Monts.

# La croissance des pyrocarbones

Xavier Bourrat, Jean-Marie Vallerot, Francis Langlais et Gérard L. Vignoles

Résumé
 Cet article fait la synthèse des recherches récentes dans le domaine des pyrocarbones. Ce sont les formes solides de carbone qui se déposent sur une surface chaude par craquage d'hydrocarbures liquides ou gazeux au-delà de 900 °C. Les applications touchent les matériaux composites, les biomatériaux ou les applications nucléaires. Très récemment, une étape importante a été franchie dans la connaissance de ces carbones grâce à une démarche pluridisciplinaire. Il en résulte une classification basée sur les mesures des défauts de réseau et d'anisotropie par spectroscopie Raman. Elle permet de relier de façon satisfaisante les mécanismes de croissance, les structures et les propriétés des pyrocarbones de basse température.
 Mots-clés

### Abstract Growth of pyrocarbons

This article is a synthetic survey of the recent researches in the field of pyrocarbons. They are the forms of carbon which deposit on hot surfaces above 900°C by cracking of hydrocarbons. Applications are in the fields of composite materials, nuclear reactors or biomaterials. Very recently, an important step was reached concerning the understanding of the growth processes. A classification of the low temperature pyrocarbons based on the measure of carbon defects and anisotropy using Raman spectroscopy provides a comprehensive relationship between the growth mechanisms, structures and properties of low temperature pyrocarbons.

Keywords Pyrocarbon, Raman, anisotropy, transmission electron microscopy (TEM).

### Le dépôt chimique en phase vapeur des pyrocarbones

Si l'on porte un gaz carboné dans des conditions de température et de pression où il est hors d'équilibre, il se forme soit une espèce de carbone pulvérulent dans le gaz - les noirs de carbone -, soit un dépôt compact sur les parois chaudes - le pyrocarbone -, soit les deux simultanément. Il y a une certaine analogie avec les phénomènes plus familiers de la formation de la neige (nucléation en phase gazeuse) et du givre (nucléation et croissance sur le support). Les pyrocarbones sont déposés jusqu'à des températures de plus de 2 000 °C [1] pour les revêtements de surface. On parle de CVD (ou de CVI) pour « chemical vapor deposition » (infiltration) [2]. En CVI, les réactions de craquage sont conduites de manière à éviter la production de « noirs » en baissant la pression (1 à 10 kPa) et la température (environ 1 000 °C), ce qui favorise également le transfert de masse et le dépôt homogène dans toute la porosité [3].

### Intérêt de l'industrie pour les pyrocarbones

Aujourd'hui, les pyrocarbones intéressent essentiellement trois industries. La première en tonnage concerne les composites carbone/carbone (C/C) [4], des matériaux qui résistent aux sollicitations mécaniques à très haute température. Ce sont les disques de freins d'avion (Messier Bugatti), les cols de tuyère pour les moteurs de fusée (Snecma Propulsion Solide), ou les corps de rentrée atmosphérique, etc. Pour ce faire, les fibres de carbone mises en forme (ou préformes) sont densifiées par CVI (~ 1 000 °C) comme le montre la *figure 1*. La France est un des leaders mondiaux dans le domaine des composites C/C (Groupe Snecma).



Figure 1 - Composite carbone/carbone : matrice de pyrocarbone renforcée par les fibres de carbone (image de microscopie électronique à balayage sur un faciès de rupture).

L'autre secteur, à très haute valeur ajoutée, concerne les revêtements de valves cardiaques (*figure 2a*) ou des petites prothèses osseuses (*figure 2b*) (Société Bioprofile en France). Le pyrocarbone est biocompatible : il forme un revêtement extrêmement étanche et antithrombose qui assure un excellent contact avec le sang. Ce pyrocarbone est obtenu par CVD en lit fluidisé à une température un peu plus élevée (~ 1 300 °C) avec des mélanges plus réactifs (acétylène/propylène au lieu de gaz naturel).



Figure 2 - a) Valve cardiaque en graphite revêtue de pyrocarbone isotrope ; b) Petite prothèse d'articulation interphalangienne. Le pyrocarbone isotrope a un excellent contact sur le cartilage et l'os arthrosé.

Enfin, la troisième application concerne les réacteurs nucléaires du futur : les générateurs dits à haute température (HTR) utiliseront également ces revêtements de pyrocarbone isotrope [5]. Le pyrocarbone joue alors le rôle de barrière de confinement, étanche aux radioéléments de fission, associé au carbure de silicium, comme le montre la *figure 3*.



Figure 3 - Bille de combustible nucléaire (diamètre de 400 à 600 µm) entourée d'une multicouche de pyrocarbone et de carbure de silicium.

### La recherche sur les pyrocarbones

Dans le monde, cette recherche suit deux voies. La première concerne le génie chimique et la mise au point de procédés nouveaux comme le procédé de caléfaction du CEA [6], la CVI pulsée en pression du Laboratoire des composites thermo-structuraux (LCTS) [7] ou le flux forcé aux États-Unis [8]. La deuxième voie de recherche concerne la compréhension et la modélisation des processus. Elle a lieu essentiellement en France et en Allemagne [9]. En France, l'essentiel des recherches se fait au LCTS, ainsi qu'au Laboratoire de combustion et systèmes réactifs d'Orléans. Le LCTS est un laboratoire mixte du CNRS et de l'Université Bordeaux 1 avec la Snecma et le CEA, où sont regroupés les spécialistes de différentes disciplines : chimie expérimentale, chimie théorique, approche structurale et mécanique de ces matériaux.

### Modélisation des réactions lors de la pyrolyse

La modélisation des réactions mises en jeu lors de la pyrolyse des hydrocarbures est très proche de celle qui est développée pour les combustions incomplètes étudiées dans les contextes d'environnement (e.g. Département de chimie physique des réactions de l'Institut national polytechnique de Lorraine à Nancy). Dans un premier temps, on procède à une compilation la plus exhaustive possible des réactions élémentaires. Ensuite, l'examen des sensibilités permet d'éliminer les réactions et espèces intermédiaires qui ont peu d'importance dans les conditions considérées. On arrive alors à un mécanisme comprenant encore une cinquantaine d'espèces et 185 réactions. Celui-ci est validé directement par rapport aux mesures expérimentales (cf. encadré 1); de plus, il permet d'établir une « histoire de la maturation », comme illustrée à la figure 4, dans différentes conditions de pression de température et d'espèces sources pour des temps de résidence croissants.



Figure 4 - Suites réactionnelles de déshydrogénation et de condensation lors du craquage du propane pour des temps de résidence de plus en plus grands aboutissant au mécanisme HACA (« hydrogen abstraction, condensation of acetylene »).

La modélisation s'intéresse également au transport en milieu libre et au couplage avec la diffusion au sein des préformes fibreuses. Le but est de modéliser la prise de masse dans la préforme fibreuse (fabrication d'un composite C/C pour disque de frein par exemple). Ces modèles sont validés par l'expérimentation.

### Structure multiéchelle des pyrocarbones

La classification présentée ici propose de discriminer deux composantes dans l'organisation de ces matériaux paracristallins : *les défauts de structure du réseau graphitique*, et *l'anisotropie de la texture (figure 5*). Ces deux mesures sont effectuées par spectroscopie Raman comme le détaille l'*encadré 2*. L'abscisse du diagramme représente l'anisotropie de la texture, R<sub>A</sub>, qui varie entre 2,2 pour les pyrocarbones isotropes et plus de 8 pour les pyrocarbones les plus anisotropes. L'ordonnée disperse les matériaux en fonction des défauts de réseau (FWHM<sub>D</sub>).

### Encadré 1

### Un réacteur instrumenté pour établir les diagrammes d'existence des structures, les compositions gazeuses et les cinétiques chimiques de dépôt

La complexité des processus à étudier a nécessité le développement d'un appareillage instrumenté. Le réacteur est de type piston à paroi chaude. L'alimentation en gaz se fait par le haut, tandis que les gaz de réaction sont pompés après passage dans un système régulant la pression. Les réactions se font en effet à basse pression totale, entre 0,5 et 10 kPa.

Le réacteur peut être couplé à une microbalance (*figure A*) pour les études cinétiques : on peut ainsi enregistrer la prise de masse en fonction du temps dans des conditions de dépôt variées. Le même réacteur peut être instrumenté avec un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) pour l'analyse de la phase gazeuse en espèces légères (*figure B*). Il possède une zone de prélèvement vers un chromatographe (CPG). On utilise également des prélèvements sur plaques pour les espèces les plus lourdes. De cette manière, on peut connaître la composition de la phase gazeuse en fonction du temps de séjour dans la zone chaude. Enfin, la structure des dépôts peut être directement analysée par microscopie électronique en transmission en utilisant une grille de carbone comme substrat.





Figure 5 - Classification des pyrocarbones de basse température. FWHM<sub>D</sub> : largeur de la bande D en Raman en fonction de R<sub>A</sub>, facteur d'anisotropie (la flèche indique la maturation croissante de la phase gazeuse). Les trois mécanismes principaux sont illustrés par la structure des pyrocarbones en diffraction électronique et haute résolution.

Les trois mécanismes de croissance (de basse température) qui sont connus à l'heure actuelle occupent chacun une zone de ce diagramme de la classification (*figure 5*). En fonction de la maturation du gaz source, ils conduisent aux trois formes suivantes : laminaire rugueux, laminaire sombre et laminaire régénéré [10].

• Le laminaire rugueux (LR) est très anisotrope (figure 6). Il se forme en CVI pour les temps de séjour très courts. Ce pyrocarbone est issu d'un mécanisme de croissance hétérogène. Dans ce cas, les espèces intermédiaires issues de la molécule source sont de petite taille et probablement de type radicalaire. Ce mécanisme, qui impliquerait chimisorption et déshydrogénation au cours de la réaction, forme un réseau de couches droites et bien empilées. La quantité de défauts résiduels due à ce mécanisme de croissance est faible.

• Le laminaire régénéré (LRe) a été découvert récemment [11] (figure 6). C'est également un pyrocarbone très anisotrope (R<sub>A</sub> élevé) avec un réseau comprenant par contre les plus fortes concentrations de défauts mesurées. La microscopie électronique montre effectivement que les couches sont très bien orientées, mais qu'elles possèdent de nombreuses distorsions qu'il est possible maintenant de quantifier de façon relative par l'élargissement des pics de diffusion Raman : FWHM<sub>D</sub>. Le laminaire régénéré se forme par un mécanisme de croissance homogène. Les temps de séjour sont élevés. La phase gazeuse produit de grosses molécules, les HAP (hydrocarbures aromatiques polycycliques), qui se déposent par physisorption sur la surface de croissance. Les faibles diffusivité et réactivité de ces molécules en surface expliquent le piégeage de beaucoup de défauts et d'hydrogène dans le réseau.

• Les laminaires sombres (LS) occupent la gauche de ce diagramme. Ils sont faiblement anisotropes, donc avec les valeurs de  $R_A$  les plus faibles (*figure 6*). On constate que ces pyrocarbones possèdent des valeurs intermédiaires dans l'échelle des ordonnées. On a montré que la chute d'anisotropie de ces pyrocarbones est liée à une croissance



Figure 6 - Les trois grandes familles de pyrocarbones vues en microscopie optique au sein de composites. De gauche à droite : laminaire rugueux, laminaire sombre et laminaire régénéré.



Un spectre Raman du premier ordre d'un carbone graphitique présente principalement deux bandes intenses : la bande G (mode  $E_{2g}$  de vibration du graphite) et la bande D. Les deux modes correspondent au même phonon optique, LO, et sont polarisés parallèlement aux plans de graphènes. Le rayonnement diffusé Raman est lui aussi polarisé parallèlement aux plans. En utilisant un analyseur croisé, il est possible d'enregistrer la diffusion des plans désorientés par rapport à la direction d'anisotropie. Le rapport des intensités, sans et avec analyseur (courbe bleue et rouge respectivement) entre 800 et 1 850 cm<sup>-1</sup> permet de définir le facteur R<sub>A</sub> qui caractérise l'anisotropie de la texture du pyrocarbone (*figure A*).

L'origine physique de la bande D des défauts est aujourd'hui expliquée grâce à la théorie de la double résonance [14-15]; elle est depuis longtemps expérimentalement reliée à la présence de défauts. Nous proposons de quantifier les défauts des graphènes en mesurant l'élargissement des bandes correspondant au phonon LO. On choisit la bande D car elle est aisément déconvoluable; sa largeur est inversement proportionnelle à la durée de vie du phonon. Cette durée de vie est d'autant plus courte que la densité de défauts dans les graphènes est grande. Ainsi FWHM<sub>D</sub> diminue-t-il avec le balayage des défauts de réseau du carbone, par exemple lors d'un recuit à 2 000 °C comme l'illustrent les schémas de la *figure B*.

Entre ces trois groupes, des transitions apparaissent : la nature des espèces formées dans la phase gazeuse contrôle le (ou les) mécanisme(s) de croissance (pyrocarbones granulaires, G, ou laminaires lisses, LL).

### **Conclusion et perspectives**

Les pyrocarbones regroupent une famille de carbones contenant jusqu'à 5 % d'hydrogène, déposés par des mécanismes variés, avec des structures très diverses qui reflètent une palette étendue de propriétés quelquefois antagonistes [13] : étanches ou poreux, avec des densités de 1 à 2,2, des conductivités ou des modules élastiques très variables, etc.

L'exploitation du spectre Raman apporte un progrès significatif dans la compréhension des mécanismes de croissance et de la formation des structures paracristallines de ces carbones graphitiques.

La recherche dans ce domaine est pluridisciplinaire. Les progrès se font grâce à des collaborations et des efforts prolongés (neuf thèses soutenues par l'industrie et le CNRS au cours de ce projet).

### Remerciements

Les auteurs remercient le Conseil régional d'Aquitaine pour son soutien à travers divers contrats tout au long de ce projet, ainsi que Georges Chollon, Roger Naslain, René Pailler et Jacques Thébault pour leur contribution à divers aspects au cours de ces travaux. Que tous les doctorants et stagiaires qui ont participé à cette thématique soient associés ici, nommément : Cédric Descamps, Pascal Dupel, Olivier Féron, Damien Feuillu, Jérôme Lavenac, Hélène Le Poche, Arnaud Mouchon, Nicolas Reuge, Béatrice Trouvat et Jean-Marie Vallerot.

### Références

- [1] Tombrel F., Rappeneau F., Préparation et structure des pyrocarbones, Les Carbones, A. Pacault (ed), Masson Paris, 1965, p. 783.
- Vignoles G.L., Langlais F., Descamps C., Mouchon A., Le Poche H., Reuge N., Bertrand N., CVD and CVI of pyrocarbon from various precursors, *Surface and Coatings Technology*, **2004**, *188-189*, p. 241. [2]
- [3] Delhaes P., Chemical vapor deposition and infiltration processes of carbon materials, Carbon, 2002, 40, p. 641.
- [4] Thébault J., Olry P., Les composites carbone/carbone, L'Act. Chim., 2006, 295-296, p. 47.
- [5] Bokros J.C., Deposition structure and properties of pyrolytic carbon, Chemistry and Physics of Carbon, P.L. Walker Jr. (ed), 1969, 5, p. 1.

- [6] Houdayer M., Spitz J., Trau Van D., Increasing the density of a porous structure, Brevet français 81 22163, 1981.
- Dupel P., Pailler R., Bourrat X., Structure of pyrocarbon infiltrated by pulse-CVI, Carbon, **1995**, *33*, p. 1193. [7]
- Golecki I., Industrial carbon chemical vapor infiltration (CVI) processes, [8] World of Carbon, P. Delhaes (ed), Taylor and Francis, 2003, 2, p. 112. Hüttinger K.J., Fundamentals of chemical vapor deposition in hot wall [9]
- reactors, World of Carbon, P. Delhaes (ed), Taylor and Francis, 2003, 2, p. 75.
- [10] Bourrat X., Structure of pyrocarbons, World of Carbon, P. Delhaes (ed), Taylor and Francis, 2003, 2, p. 159. [11] Bourrat X., Fillion A., Naslain R., Chollon G., Brendlé M., Regenerative
- [11] Donitat X., Lavenac J., Langlais F., Naslain R., The role of pentagons in
- the growth of laminar pyrocarbon, Carbon, 2001, 39, p. 2376.
- [13] Bourrat X., Structure in carbons and carbon artifacts, Science of Carbon Materials, H. Marsh, F. Rodriguez-Reinoso (eds), Universidad de Alicante, 2000, Chap. 1.
- [14] Thomsen C., Reich S., Double resonant Raman scattering in graphite, *Physical Review*, **1999**, *B59(10)*, p. 6585.
- [15] Saito R., Jorio A., Souza-Filho A.GT., Grueneis A., Pimenta M.A., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S., Dispersive Raman spectra observed in graphite and single wall carbon nanotubes, Physica, 2002, B323(1-4), p. 100.

### Xavier Bourrat

est chargé de recherche CNRS à l'Institut des Sciences de la Terre d'Orléans\*.

Jean-Marie Vallerot est post-doctorant CEA\*\*1.

### Francis Langlais

est chargé de recherche CNRS au LCTS\*\*2. Gérard L. Vignoles est professeur de l'Université Bordeaux 1\*\*3.

G.L. Vianoles

- Institut des Sciences de la Terre d'Orléans, Géosciences, BP 6759, 45067 Orléans Cedex 2.
  - Courriel : Xavier.Bourrat@univ-orleans.fr
- Laboratoire des composites thermo-structuraux (LCTS), 3 rue la Boétie, 33600 Pessac.
- Tél. : 05 56 84 47 16. Courriel : vallerot@lcts.u-bordeaux1.fr

X. Bourrat

F. Langlais

L'Actualité Chimique vous invite à découvrir son nouveau site web

Retrouvez la revue dès maintenant sur http://www.lactualitechimique.org Découvrez les sciences chimiques à l'interface des sciences de la vie et de la physique. Consultez les brèves et archives en ligne.

- Tél. : 05 56 84 47 28.
- Courriel : langlais@lcts.u-bordeaux1.fr 3 Tél.: 05 56 84 47 34.
- Courriel : vinhola@lcts.u-bordeaux1.fr





# La rupture des graphites

Dominique Rouby, Stéphanie Monchaux et Bernard Tahon

**Résumé** Lorsque les graphites industriels polygranulaires subissent une sollicitation mécanique, leur comportement est globalement fragile : une fissure s'amorce sur un défaut préexistant qui devient critique et elle se propage ensuite de façon plus ou moins catastrophique. Ceci a plusieurs implications qui sont décrites dans cet article. Tout d'abord, comme la rupture est amorcée par un défaut critique, la contrainte ultime est dispersée et n'est pas intrinsèque au matériau. Cet effet est décrit par la statistique de Weibull. Ensuite, le procédé d'élaboration du matériau introduit une anisotropie de la microstructure qui intervient directement sur la dispersion de la contrainte ultime. Enfin, la propagation de la fissure est contrôlée par un mécanisme de pontage qui dépend de la microstructure. Cet effet est décrit par la courbe de résistance à la propagation appelée « courbe R ».

Mots-clés Graphite, fissure, statistique de Weibull, anisotropie, courbe R.

### Abstract The fracture of graphite

By mechanical loading, the behaviour of polygranular graphites for industrial uses is globally brittle: when a pre-existing flaw becomes critical a crack initiates and then propagates more or less catastrophically. This scheme implies several features which are described in the present paper. First, as the crack will be initiated at a critical flaw, the ultimate stress appears as largely dispersed and the strength is not an intrinsic material's parameter. Secondly, the processing route introduces in the material some microstructure anisotropy, largely influencing the strength dispersion. Finally, the crack propagation is controlled by a bridging mechanism of the lips which depends on the microstructure. This effect can be described by the so-called crack growth resistance curve: the R-curve.

Keywords Graphite, crack, Weibull's statistics, anisotropy, R-curve.

### La mécanique de la rupture ne doit pas faire peur...

Les graphites artificiels produits industriellement sont utilisés dans de nombreuses applications thermomécaniques : électrodes de fours à arc d'aciérie, cathodes dans les cuves d'électrolyse pour la fabrication de l'aluminium [1], modérateurs neutroniques de centrales nucléaires [2], récipients pour la chimie à chaud, etc.

Ces matériaux sont polygranulaires et présentent un comportement mécanique relativement fragile car leur rupture est due à l'amorçage et à la propagation d'une fissure. L'objet de



Figure 1 - Schéma de l'anisotropie de la microstructure et de la découpe des barreaux testés.

cet article est d'illustrer ce comportement et de décrire les essais mécaniques qui permettent de le caractériser. Pour ce faire, nous nous basons sur des résultats obtenus avec des graphites standards produits par la société SGL Carbon.

Ces matériaux sont constitués de particules dont l'empilement granulométrique est contrôlé et dont la cohésion est assurée par un liant. La première étape de l'élaboration consiste à mélanger, à température modérée, les grains de coke ou de graphite avec un brai. Cette pâte est ensuite mise en forme par filage ou pressage, soit encore par vibrotassage. Le produit cru ainsi obtenu subit alors un premier traitement thermique de carbonisation à une température de 800 à 1 000 °C pour éliminer tous les volatils qui sont présents dans le brai. La structure carbonée est ensuite portée à très haute température (3 000 °C) pour assurer sa graphitation. Il est important de souligner que les opérations de mise en forme et de carbonisation déterminent la microstructure du matériau, que ce soit en termes d'orientation des particules initiales que de porosité. Cette dernière est elle-même plus ou moins orientée. Le produit final présente donc une certaine anisotropie des propriétés, qu'elles soient physiques ou mécaniques.

Pour illustrer le comportement à la rupture, nous considérons deux nuances de graphites. La première contient des grains de 1,6 mm de taille maximale (notée gros grains), alors qu'elle est de 0,15 mm dans la seconde nuance (notée grains fins). Nous considérons aussi les deux directions d'anisotropie (cf. *figure 1*).

Dans ce qui suit, nous présentons une démarche progressive de l'approche du comportement à la rupture de ce type de matériaux. Le texte comprend un certain nombre d'équations, celles-ci ne sont données qu'à titre d'illustration des outils dont dispose le spécialiste de ce domaine.

### L'essai de rupture est très simple, mais pas parlant

Pour caractériser le comportement à la rupture, l'essai le plus simple à mettre en œuvre est l'essai de flexion. L'essai de traction a l'avantage d'être plus facile à analyser, mais il a l'inconvénient majeur d'être très sensible aux défauts d'alignement et les éprouvettes sont aussi nettement plus difficiles à usiner. Dans le cas de l'essai de flexion sur un barreau (de section B x W, *figure 2*), la contrainte à rupture,  $\sigma^{R}$ , est déduite de la force maximale,  $P_{max}$ , par l'expression classique suivante (où B est la largeur du barreau) :

$$\sigma^{\mathsf{R}} = \frac{3}{2} \frac{\mathsf{P}_{\mathsf{max}} \left(\mathsf{S} - \mathsf{S}'\right)}{\mathsf{B} \mathsf{W}^2} \tag{1}$$



Figure 2 - Essai de flexion 4 points. On fait croître la force appliquée P jusqu'à P<sub>max</sub> où le barreau se rompt, le plus souvent brutalement.

La figure 3 montre les histogrammes des contraintes ultimes mesurées dans le sens fort (cf. figure 1) pour les deux nuances. On constate que les contraintes ultimes sont très dispersées et cela illustre le fait que la rupture est amorcée sur un défaut préexistant qui varie d'une éprouvette à l'autre. On voit aussi que la microstructure à gros grains conduit à une résistance mécanique plus faible. Comme nous le verrons plus loin, ceci provient du fait que les défauts initiaux associés à une microstructure à gros grains sont de plus grande taille et deviennent critiques plus vite.

Pour analyser plus finement ce genre de résultats, on utilise la statistique de Weibull [3]. Cette statistique est basée sur l'hypothèse du maillon le plus faible : si un élément local (un maillon) dans le solide considéré se rompt, l'ensemble du solide est réputé rompu. Dans ces conditions, la probabilité de survie  $P_S$  et la probabilité de rupture  $P_R$  s'écrivent comme suit :

$$P_{S} = 1 - P_{R} = \exp\left[-\int_{V} \left(\frac{\sigma}{\sigma_{0}}\right)^{III} dV\right]$$
(2)

avec V : volume du solide,  $\sigma_0$  : facteur d'échelle et m : module de Weibull.

Le module de Weibull rend compte de la largeur de la distribution : plus m est grand, plus la distribution est resserrée. En résumé, le coefficient de variation (écart-type/ moyenne) varie comme l'inverse de m. Dans le cas d'un chargement en traction où la contrainte est uniforme dans tout le volume, l'équation (2) s'écrit :

$$P_{S} = 1 - P_{R} = \exp\left[-V\left(\frac{\sigma}{\sigma_{0}}\right)^{m}\right]$$
(3)

et la contrainte ultime moyenne est donnée par :

$$<\sigma^{\mathsf{R}}>_{\mathsf{traction}} = \frac{\sigma_{0}}{\sqrt{\frac{1}{\mathsf{m}}}} \Gamma\left(1 + \frac{1}{\mathsf{m}}\right)$$
 (4)

avec  $\Gamma(y)$ : fonction gamma.

La statistique de Weibull rend compte d'un effet de volume : la résistance mécanique d'un solide est d'autant plus grande que le volume sollicité est petit. Dans le cas de la flexion, l'intégration de l'équation (2) conduit à une résistance ultime moyenne plus grande (flexion avec S = 2 S') :

$$<\sigma^{R}>_{flexion} = <\sigma^{R}>_{traction} \left[\frac{4(m+1)^{2}}{m+2}\right]^{\frac{1}{m}}$$
 (5)

La résistance en flexion est donc plus grande que celle en traction. Il s'agit encore de l'effet de taille : en flexion, la zone où la contrainte est suffisamment grande pour conduire à la rupture est bien plus petite que le volume du barreau sollicité en traction où la contrainte est uniforme dans tout le volume (V = S B W).

Dans la pratique, on teste N éprouvettes identiques. Si n éprouvettes sont rompues à la contrainte  $\sigma$ , on utilise usuellement l'estimateur (n-0,5)/N pour évaluer P<sub>R</sub>( $\sigma$ ). Conformément à l'équation (3), le tracé de ln(ln(1/P<sub>S</sub>) en fonction de ln( $\sigma$ ) donne une droite de pente m : c'est le diagramme de Weibull. La *figure 4* montre les diagrammes de Weibull obtenus pour les deux nuances testées suivant les directions forte et faible.

On retrouve la différence de la *figure 3* entre les grains fins et les gros grains. On constate également l'effet de l'anisotropie sur les positions des distributions entre la direction forte et la direction faible (cf. *figure 1*). Dans la direction faible, les défauts préexistants sont de plus grande taille et celle-ci est plus dispersée (module de Weibull plus petit). C'est particulièrement net dans le cas des gros grains.



Figure 3 - Histogrammes des contraintes ultimes obtenues en flexion 4 points, pour un graphite à grains fins et un graphite à gros grains dans le sens fort.

La fréquence correspond au nombre de ruptures entre  $\sigma$  - 1 MPa et  $\sigma$  + 1 MPa, où  $\sigma$  est la contrainte spécifiée en abscisse.



Figure 4 - Diagrammes de Weibull obtenus pour des graphites à grains fins (à gauche) et à gros grains (à droite).

Les positions respectives des courbes illustrent la différence entre les sens faible et fort. La pente de chaque alignement illustre la largeur de la distribution : si la distribution est large, le module de Weibull est petit.

L'analyse de la contrainte ultime via la statistique de Weibull donne des informations extrêmement utiles à l'élaborateur sur la taille et l'orientation des défauts introduits lors des étapes de fabrication et d'usinage, et donc sur la qualité du produit. En revanche, nous n'avons pas d'information intrinsèque au matériau quant aux conditions d'amorçage et de propagation d'une fissure.

### Comment maîtriser le défaut pour caractériser l'amorçage ?

Pour étudier ces conditions d'amorçage, on introduit dans l'éprouvette une entaille dont on connaît les dimensions. La figure 5 montre une éprouvette entaillée testée en flexion (éprouvette SENB, « single edge notched beam »). L'entaille subit alors un mode de chargement d'ouverture, dit mode l (les modes II et III sont des modes en cisaillement).



Figure 5 - Schéma de l'éprouvette SENB en flexion 3 points. Un capteur de déplacement mesure la flèche et donc le déplacement du point d'application de la force.

En fond d'entaille, dont le rayon est supposé tendre vers zéro, la concentration de contrainte est déterminée par un facteur d'intensité de contrainte K<sub>I</sub> (mode I). Dans le cas d'un matériau fragile, la rupture a lieu lorsque K<sub>I</sub> = K<sub>Ic</sub>, où K<sub>Ic</sub> est le facteur d'intensité critique en mode I, la ténacité du solide, donné par l'expression suivante [4-5] (*figure* 5 : S' = 0) :

$$K_{lc} = \frac{3}{2} \frac{P_{max} (S - S')}{B W^2} Y \sqrt{a_0}$$
(6)

Y est un facteur géométrique qui dépend du type de flexion et de S/W et a<sub>0</sub>/W. Pour un solide parfaitement fragile,

la ténacité mesurée ne dépend pas de la taille de la fissure. Dans ce cas, une fois amorcée, la fissure se propage de façon instable, conduisant à une rupture brutale.

On peut aussi définir le paramètre  $G_{lc}$ : l'énergie unitaire de propagation de la fissure (appelée souvent de façon ambiguë taux de restitution d'énergie critique). Comme précédemment, la rupture a lieu si  $G_l = G_{lc}$  ( $G_l$  est l'énergie potentielle disponible ou la force motrice). Les grandeurs  $G_l$ ,  $K_l$  ou  $G_{lc}$ ,  $K_{lc}$  rendent compte du même concept et pour un barreau épais, elles sont reliées entre elles par :

 $G_{I} = \frac{K_{I}}{E} \left(1 - \nu^{2}\right) \quad \text{ou} \quad G_{Ic} = \frac{K_{Ic}}{E} \left(1 - \nu^{2}\right) \quad (7)$ 

avec E, le module d'élasticité (module d'Young) et v, le coefficient de Poisson.

### Lorsque la fissure progresse, elle rencontre une résistance croissante

Un exemple de courbe force/déplacement obtenue avec le graphite à gros grains est donné *figure 6*. L'amorçage de la fissure se traduit par un écart à la linéarité. La fissure se propage ensuite de façon stable, ce qui porte à penser que la résistance à la propagation de la fissure croît à mesure qu'elle augmente en taille. La ténacité n'est donc pas constante et on a l'habitude d'utiliser les paramètres de résistance à la propagation R et K<sub>R</sub> (propagation si G<sub>I</sub> = R ou, ce qui est équivalent, si K<sub>I</sub> = K<sub>R</sub>).



Figure 6 - Courbe force/déplacement obtenue avec  $a_0/W = 0.62$  pour le graphite à gros grains.

A mesure que la fissure se propage, la complaisance du barreau (C = U/P) augmente. Sous condition de déplacement imposé, l'énergie de propagation provient de la relaxation de l'énergie élastique stockée dans le barreau. Sous charge imposée, le travail de la force appliquée sert pour moitié à accroître l'énergie élastique et pour moitié à fournir l'énergie nécessaire à la propagation. Cette énergie correspond à l'aire triangulaire grisée sur la *figure 6*, si la fissure voit son aire

augmenter de B.da (la complaisance augmente alors de dC). Dans ces conditions, la résistance à la propagation s'écrit :

$$R = \frac{P^2}{2B} \frac{dC}{da}$$
(8)

On fait l'hypothèse ici que le comportement du barreau fissuré est parfaitement élastique : le déplacement rémanent est nul après décharge. Dans la pratique, on observe un déplacement résiduel dont une grande partie est due à un empêchement de fermeture des lèvres de la fissure à cause de débris, frottements locaux, plastification. L'hypothèse élastique conduit à sous-estimer l'énergie de propagation mesurée, ce qui dans une optique de dimensionnement correspond à une option conservative.

Une courbe R consiste à tracer la résistance à la propagation de la fissure en fonction de son incrément,  $\Delta a = a - a_0$ [5-6] (*figure 7*). Cette courbe, qui ne dépend pas de la taille  $a_0$  de l'entaille initiale, rend compte de la progression d'une fissure à partir du fond de l'entaille. Sur la *figure 7*, relative aux deux graphites, on constate que la résistance à la propagation croît à partir d'une valeur d'amorçage R<sub>0</sub>, pour atteindre un plateau. Cet accroissement est nettement plus marqué dans le cas du graphite à gros grains. Pour les nuances étudiées ici, les sens fort et faible ne montrent pas de différence nettement significative de niveau du plateau, que les grains soient gros ou fins.

L'accroissement de résistance entre l'amorçage en fond d'entaille et le plateau traduit l'existence d'un mécanisme de renforcement qui opère en fond de la fissure naturelle et qui est absent en fond d'entaille [7]. Dans les graphites, ce mécanisme est associé à la tortuosité de la fissure naturelle qui génère une interaction mécanique entre les lèvres de la fissure. Ce mécanisme est très schématique-

ment décrit dans la *figure 8*. L'entaille étant usinée, on ne peut pas de

ce fait considérer que le rayon en fond de l'entaille macroscopique soit nul (condition pour définir un facteur d'intensité de contrainte K). Néanmoins, des défauts préexistants (pores, microfissures) qui remplissent cette condition sont présents en fond d'entaille. Compte tenu de l'entaille, ces défauts ont une taille effective très peu différente de a<sub>0</sub>. L'amorçage de la fissure se fait lorsque la force motrice atteint K<sub>0</sub> ou R<sub>0</sub> (ces deux grandeurs sont reliées par une expression analogue à l'équation (7)). Dans ces conditions, K<sub>0</sub> représente la ténacité intrinsèque du squelette grains plus liant. Pour les graphites testés ici, elle est de l'ordre de 1 MPa√m. Notons que l'amorçage est difficile à estimer avec précision car il se traduit expérimentalement par l'apparition très progressive d'une non-linéarité.

A mesure que la fissure progresse et devient plus tortueuse, par exemple par contournement des grains, la force motrice est écrantée : le facteur d'intensité de contrainte en fond de fissure est inférieur à celui induit par la force appliquée. Il en résulte donc une augmentation de la résistance à la propagation (*figure 8*, au milieu). Ce phénomène est essentiellement induit par des forces de frottement entre grains en regard qui se déchaussent dans la zone de pontage.



Figure 7 - Exemples de courbes R. Les éprouvettes sont prélevées suivant la direction forte avec une entaille telle que  $a_n/W = 0.5$ .

Pour une ouverture de fissure donnée, les grains en regard ne sont plus en contact et cela définit une dimension limite de la zone pontée, qui se déplace alors derrière le fond de fissure de façon stationnaire (*figure 8*, à droite). Dans cette situation, la résistance à la propagation est constante, c'est le plateau. On conçoit aisément dans ce schéma que le pontage et donc le niveau du plateau sont d'autant plus importants que la taille des grains est grande. Dans le cas des gros grains, cet effet de renforcement revient à multiplier par trois la ténacité d'amorçage.

La figure 9 montre une fissure amorcée à partir du fond d'entaille. La fissure est rendue observable en déposant avant



Figure 8 - Schéma du mécanisme de renforcement donnant lieu à l'effet de courbe R, de l'amorçage (à gauche) à la propagation stationnaire de la fissure (à droite).



Figure 9 - Exemples de fissures observées sur le chant du barreau entaillé. A gauche : grains fins ; à droite : gros grains. Avec les gros grains, la fissure demande une plus grande énergie pour se propager.

essai du correcteur blanc liquide de type Tippex. On constate que la fissure est nettement plus tortueuse dans le cas de la microstructure à gros grains. On conçoit aisément que les lèvres de la fissure puissent interagir mécaniquement comme schématisé dans la *figure 8*.

### **Quelle microstructure faut-il choisir ?**

Nous avons donc le dilemme suivant pour optimiser une microstructure : des grains fins donnent une résistance à l'amorçage élevée car les défauts préexistants sont petits, mais en cas de surcharge, la fissure rencontre une faible résistance pour se propager. C'est l'inverse avec les gros grains : l'amorçage est très facile, mais la fissure résultante peut se stabiliser. Notons enfin que le renforcement dû au pontage peut être réduit à long terme par la dégradation du mécanisme de pontage, soit sous l'effet de l'oxydation, soit par effet d'usure aux contacts sous sollicitation cyclique de fatigue. Cela conditionne donc la durée de vie de la structure, mais c'est une autre histoire...

### Références

- Allard B., Les matériaux carbonés utilisés dans l'industrie de l'aluminium : élaboration, applications et propriétés, L'Act. Chim., 2006, 295-296, p. 67.
- [2] Bonal J.-P., Gosmain L., Les graphites pour les applications nucléaires, L'Act. Chim., 2006, 295-296, p. 23.
- [3] Weibull W., A statistical distribution function of wide applicability, J. Appl. Mech., 1951, 18, p. 93.
- [4] Munz D., Fett T., Ceramics. Mechanical Properties, Failure Behaviour, Materials Selection, Springer, 1999.

- [5] Broek D., Elementary Engineering Fracture Mechanics, Martinus Nijhoff, La Hague, 1986.
- [6] Steinbrech R.W., R-curve behavior of ceramics, *Fracture Mechanics of Ceramics*, Vol. 9, R.C. Bradt et al. (eds), Plenum Press, New York, **1992**, p. 187-205.
- [7] Steinbrech R.W., Toughening mechanisms for ceramic materials, J. Eur. Ceram. Soc., 1992, 10, p. 131.



### Dominique Rouby

(auteur correspondant) est professeur au Groupe d'études de métallurgie physique et de physique des matériaux, INSA Lyon<sup>1</sup>. **Stéphanie Monchaux** 

est étudiante au départe-

ment Science et génie des



S. Monchaux

matériaux de l'INSA de Lyon<sup>2</sup>.

### **Bernard Tahon**

est directeur du laboratoire SGL Carbon SAS<sup>3</sup>.

B. Tahon

<sup>1</sup> GEMPPM UMR CNRS 5510, INSA de Lyon, Bâtiment Blaise Pascal, 69621 Villeurbanne Cedex.

Tél. : 04 72 43 80 64. Fax : 04 72 43 85 28.

- Courriel : dominique.rouby@insa-lyon.fr Département Science et génie des matériaux, INSA de Lyon, Bâtiment Blaise Pascal, 69621 Villeurbanne Cedex.
- <sup>3</sup> SGL Carbon SAS, 131 Place Aristide Berges, Chedde, 74190 Passy.





conception graphique pour l'édition et le web

Mag Design - www.magdesign.info - magdesign@cegetel.net - 06 12 96 20 25

### Les matériaux carbonés utilisés dans l'industrie de l'aluminium Élaboration, applications et propriétés

### Bénédicte Allard

**Résumé** La gamme de matériaux carbonés utilisés dans les cuves d'électrolyse de l'aluminium s'est fortement élargie dans les vingt dernières années, pour répondre à des sollicitations de plus en plus sévères. Cet article décrit le principe de fabrication de ces produits, leurs applications aux cuves d'électrolyse de l'aluminium et leurs propriétés principales.

Mots-clés Anode, cathode, cuve d'électrolyse de l'aluminium, fabrication, propriétés.

Abstract
 Carbon products used in the aluminium industry: manufacturing process, applications and properties
 The range of carbon products used in the aluminium electrolysis pots has been strongly widened during the last twenty years, due to more and more severe stresses. The manufacturing process of these products, their applications in the aluminium electrolysis pots and their main properties are described.
 Keywords

industrie de l'aluminium est un secteur fortement consommateur de produits carbonés, pour les anodes et la partie inférieure de la cuve. Cette industrie est répartie sur tous les continents (cf. *encadré*), et sa technologie évolue en permanence afin d'augmenter la production de métal en limitant la consommation d'énergie.

Les matériaux carbonés utilisés dans les cuves ont donc été amenés à se diversifier afin de répondre aux sollicitations de plus en plus sévères rencontrées lors de leur utilisation.

### Les matériaux carbonés utilisés dans l'industrie de l'aluminium

Les matériaux carbonés qui sont utilisés dans les cuves d'électrolyse de l'aluminium sont des produits réfractaires que l'on peut qualifier de céramiques à gros grains. Il faut distinguer deux familles de produits carbonés : une famille que l'on désignera par le terme général « carbones », et l'autre famille communément appelée « graphites ». Ces familles se distinguent par leurs matières premières, leur température de traitement thermique et l'évolution de leurs propriétés en température.

La matière première principale des carbones est l'anthracite, charbon de haut rang, que l'on va calciner à des températures voisines de 1 200 °C dans le cas de la calcination gaz, ou autour de 1 600 °C dans le cas des calcinations électriques. Cette calcination a pour but de rendre l'anthracite conducteur électrique, plus stable dimensionnellement et plus inerte chimiquement. Selon le type de calcination choisie (gaz ou électrique), la réactivité de l'anthracite sera très différente : plus la température de traitement est élevée, plus la réactivité de l'anthracite vis-à-vis notamment du sodium, un des éléments présents dans la cuve d'électrolyse de l'aluminium, sera faible [1].

Les grains d'anthracite calciné sont broyés et tamisés de façon à obtenir l'empilement granulométrique souhaité. Généralement, les produits carbones présentent des tailles de grains pouvant aller jusqu'à 15 mm.

### Production mondiale d'aluminium

La production mondiale d'aluminium primaire est d'environ 31 millions de tonnes en 2004. Les usines d'aluminium sont réparties partout dans le monde : Chine, Amérique du Sud, Canada, Amérique du Nord, Islande, Europe, Afrique, Inde, Moyen-Orient, Russie, Australie et Nouvelle-Zélande...



Ainsi que décrit dans le schéma de fabrication (*figure 1*), des grains de graphite artificiel, dont nous verrons la fabrication ultérieurement, peuvent être introduits en complément des grains d'anthracite, selon le niveau recherché des propriétés.

L'ensemble des grains est malaxé vers 150 °C avec un liant brai de houille (résidu de la distillation de la houille). A l'issue de ce malaxage, on obtient une pâte crue, qui peut être utilisée telle quelle dans la cuve (il s'agit de la pâte de brasque). Si l'on poursuit la fabrication, la pâte va alors être extrudée dans une presse à filer aux dimensions souhaitées, ou mise en forme par vibrotassage, puis cuite vers 1 100 °C dans des fours à chambres, dans lesquels les pièces sont placées verticalement.

Dans le cas de la fabrication des graphites artificiels, le principe est le même que pour les carbones, aux deux différences suivantes près (*figure 2*) :

- la matière de corps est du coke de pétrole (ou du coke de brai) calciné vers 1 100-1 300  $^\circ\text{C}$  ;

- à la suite de la cuisson, les pièces sont traitées thermiquement vers 2 800 °C (c'est le traitement de graphitation). Elles peuvent également suivre un traitement d'imprégnation qui permettra de tapisser la porosité.

Les propriétés des carbones et graphites sont bien sûr différentes, avec notamment pour les graphites une résistivité électrique plus faible et une conductivité thermique plus forte, mais elles évoluent aussi de façon différente avec la température : le graphite voit sa conductivité thermique diminuer avec la température, alors que pour le carbone, elle augmente ou reste stable.

A l'échelle du microscope optique, la microstructure de ces produits carbonés montre une porosité importante. Les grains d'anthracite calciné, qui sont très anisotropes, se distinguent bien de la matrice, alors que les grains de graphite ont leur contour moins marqué (*figure 3*). L'aspect du graphite diffère selon le type de coke utilisé (*figure 4*). Il existe en effet une large variété de cokes dont la structure peut être aussi bien très anisotrope (coke dit à aiguille), qu'isotrope, avec la possibilité de structure intermédiaire. Le coefficient



Figure 1 - Fabrication des carbones.



Figure 2 - Fabrication des graphites.



Figure 3 - Microstructure d'un carbone.

de dilatation thermique de ces cokes passe typiquement de  $0,1 \ge 5.10^{-6}$ /°C en allant du coke aiguille au coke isotrope.

### La cuve d'électrolyse de l'aluminium

Depuis l'invention du procédé Hall-Héroult en 1886, les cuves d'électrolyse de l'aluminium ont beaucoup évolué : le courant utilisé est passé de 4 kA à 350 kA, et les dimensions

des cuves ont augmenté en conséquence. La *figure 5* montre un schéma en coupe et une vue de dessus d'une cuve.

L'aluminium se forme par électrolyse de l'alumine, mise en solution dans un bain cryolithique Na3AIF6, à environ 980 °C, et la réaction consomme le carbone des anodes :

### $\begin{array}{r} 2 \; \text{Al}_2\text{O}_{3(\text{solution,sel fondu})} + 3 \; \text{C}_{(\text{solide, anode})} \\ \rightarrow \; 4 \; \text{Al}_{(\text{liquide})} + 3 \; \text{CO}_{2(\text{gaz})} \end{array}$

Le métal obtenu se dépose à la surface des blocs cathodiques et est régulièrement pompé dans des poches de coulée.

Les anodes sont des matériaux carbonés consommables, qui vont fonctionner environ trois semaines. Elles sont à base de grains de coke de pétrole liés par du brai, vibrotassées et cuites vers 1 200 °C. La production d'une tonne d'aluminium consomme globalement 450 kg d'anode.

Les matériaux carbonés dans la partie inférieure de la cuve : cathodes, dalles et pâte de brasque (cf. *figure 5*), sont eux censés fonctionner pendant toute la durée de vie de la cuve, soit six à dix ans. Cathodes et dalles sont des produits carbones cuits ou des graphites. La pâte de brasque est fournie crue, et va cuire pendant la montée en température de la cuve jusqu'à 980 °C.

Les blocs cathodiques servent en fait d'amenées de courant avec les barres d'acier qui sont scellées à l'intérieur des blocs. Les dalles qui sont mises sur les côtés de la cuve jouent un rôle important dans l'équilibre thermique de celle-ci. Enfin, la pâte de brasque doit assurer l'étanchéité de la partie inférieure de la cuve vis-à-vis de l'aluminium liquide ou du bain. En effet, si le métal atteint les barres d'amenée de courant en acier, il va attaquer ces barres et la teneur en fer de l'aluminium va devenir trop forte. De même, si le métal atteint les briques réfractaires qui sont situées tout en fond de cuve, on peut retrouver une concentration importante en silicium dans l'aluminium, ce qui va aussi nuire à sa pureté.

### Propriétés requises pour les matériaux carbonés

On demande essentiellement aux anodes carbonées de résister au choc thermique (puisqu'elles vont être plongées dans le bain vers 980 °C), et d'avoir une réactivité chimique limitée.

Pour les produits carbonés utilisés dans la partie inférieure de la cuve, à savoir cathodes, dalles et pâtes de brasque, les sollicitations sont variées [2], depuis l'ambiante à 980 °C, et couplent des effets aussi bien électrochimiques que thermomécaniques (cf. *figure 6*).

De fait, on leur demande des propriétés diverses, dont l'importance est résumée dans le *tableau I*.

Ces différentes propriétés sont mesurées à l'ambiante, mais aussi le plus possible dans les conditions de la cuve : donc vers 1 000 °C et sous électrolyse [3]. Il faut aussi tenir compte de l'anisotropie du produit liée à sa mise en forme et à ses matières premières, et donc mesurer les propriétés dans différentes directions.

La figure 7 illustre la gamme de conductivité thermique que l'on peut obtenir selon le type de cathodes choisies : soit carbone avec dans les grains un mélange d'anthracite calciné et de graphite (produit dit « semi-graphitique »), soit carbone avec 100 % des grains en graphite (produit dit « graphitique »), soit graphite (qui a donc vu un traitement thermique jusqu'à environ 2 800 °C). Ainsi que mentionné précédemment, les différences de conductivité thermique entre produits s'estompent à haute température.

En ce qui concerne les essais à chaud et sous électrolyse, l'un des plus utilisés est celui qui permet de suivre la dilatation macroscopique des cathodes sous l'effet de l'insertion électrochimique du sodium présent dans le bain. Cette insertion [4] est d'autant plus faible que le taux de graphite du produit augmente (cf. *figure 8*). Ce type de test se fait sur des éprouvettes (diamètre 40 mm, hauteur 150 mm) qui sont plongées dans le bain d'électrolyse à 980 °C et sous une densité de courant fixée.

Il existe aussi des tests mécaniques sous électrolyse (exemple de la flexion, *figure 9*) pour mieux prédire le comportement en service. La comparaison de produits en terme de résistance à la flexion est différente selon qu'elle utilise les mesures à l'ambiante, à 1 000 °C ou sous électrolyse (cf. *figure 10*). Par conséquent, il est important de développer des moyens de mesure sous électrolyse. De plus, les produits carbonés étudiés ici présentent généralement un comportement à la rupture élasto-plastique, et en parallèle avec les mesures classiques de résistance à la flexion et à la compression, il faut mettre en œuvre des tests plus délicats pour déterminer leur résistance à la propagation de fissure [5-6].



Figure 4 - Microstructure de graphites utilisant différentes variétés de coke.



Figure 5 - Schéma en coupe d'une cuve d'électrolyse et vue de dessus d'une cuve industrielle.



Figure 6 - Sollicitations sur la partie inférieure de la cuve.

### Conclusion

Les matériaux carbonés utilisés dans les cuves d'électrolyse de l'aluminium sont des produits de matières premières et traitements thermiques divers, ce qui conduit à un large panel de propriétés. Les sollicitations en cuve de ces produits sont d'origine aussi bien électrochimiques que thermomécaniques, et cela implique de pouvoir caractériser les produits le plus possible à chaud et sous électrolyse. Tableau I - Importance de diverses propriétés sur le comportement en service des cathodes, dalles et pâtes (de + à +++, le degré d'importance augmente).

	Thermiques	Électriques	Mécaniques	Choc thermique	Oxydation	Insertion du sodium	Érosion	Dilatation en cuve
Cathodes	+++	+++	+++	+++	+	+++	+++ (graphite)	++ (graphite)
Dalles	+++		+		+++		++	
Pâtes	+	+	+++		+	+	+	+++



Figure 7 - Variation de la conductivité thermique en température de diverses variétés de cathodes.

La mesure est effectuée dans le sens H (horizontalement par rapport à la position de la cathode en cuve).



Figure 8 - Variation de l'indice de gonflement (exprimé en pour 1 000) dû à l'insertion du sodium, en fonction de la durée d'électrolyse.

### Références

- Allard B., Dumas D., Joncourt L., Sodium reactivity with carbons, J. Phys. Chem. Solids, 1996, 57(6-8), p. 877.
- [2] Dumas D., Cathodes and sidewalls failure modes: thermal and thermomechanical aspects, 4<sup>th</sup> Australasian Aluminium Smelting Workshop, 1992, p. 511.
- [3] Allard B., Dreyfus J.-M., Lenclud M., Evolution of thermal, electrical and mechanical properties of graphitised cathode blocks for aluminium electrolysis cells with temperature, *Light Metals*, **2000**, p. 515.
- [4] Hérold C., Lagrange P., Les réactions d'intercalation dans le graphite : une chimie bidimensionnelle, L'Act. Chim., 2006, 295-296, p. 33.
- [5] Allard B., Dumas D., Fantozzi G., Rouby D., Fracture behaviour of carbon materials, *Carbon*, **1991**, *29*(3), p. 457.
- [6] Allard B., Dumas D., Durand F., Fantozzi G., Rouby D., Characterization of the high temperature mechanical behaviour of carbon materials, *Carbon*, **1994**, *32(5)*, p. 857.



Figure 9 - Schéma de principe du test de flexion sous électrolyse.



Figure 10 - Résistance à la flexion (en MPa) à 20 °C, à 1 000 °C et sous électrolyse de différents produits carbonés.



Bénédicte Allard

est ingénieur R & D chez Carbone Savoie\*.

\* Carbone Savoie, 30 rue Louis Jouvet, BP 16, 69631 Vénissieux Cedex.

Tél. : 04 78 77 08 06. Fax : 04 78 77 08 20. Courriel : benedicte.allard@graftech.com

B. Allard
CHEMICAL SCIENCES - BUILDING THE EUROPE OF KNOWLEDGE - PROMOTING INNOVATION AND ECONOMIC GROWTH

A conference focusing on frontiers in chemical and molecular sciences supported by all the national chemical sciences organisations of Europe.

# Europ www.euchems-budapest2006.hu **istry** Co



# 27-31 August 2006 Budapest, Hunga

• Over 100 top-level lectures and 100 short oral communications • Extensive poster sessions • Topics on education, history and the senses • Large exhibition and a job fair for young scientists

One- and two-day special topics symposia: New Frontiers in Organic Synthesis Chemistry, Food and Health

GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

- New Frontiers in Medicinal Chemistry
- Materials and Nano-materials for Devices
- Hot Topics in Nuclear & Radiochemistry
- Frontiers in Supramolecular Chemistry
- 3D Chemical Imaging in Analysis

- Novel Multifunctional Ligands in Structure & Function of Biomolecules
- Polymer Architecture from Structure to

- Functional Control New Concepts and Methods in Catalysis Green & Sustainable Chemistry & Processes
- Teaching Chemistry Past, Present & Future
- New Developments in Theoretical and
- Computational Chemistry

### Plenary Lectures by Nobel Laureates:

Paul J. Crutzen, Jean-Marie Lehn, George A. Olah, Sir John Walker, Kurt Wüthrich, Ahmed H. Zewail

### Keynote Lectures by:

Annette Beck-Sickinger, David C. Clary, François Diederich, Malcolm L. H. Green, Walter Leitner, Steven V. Ley, Klaus Müllen, Pierre Potier, Jan Reedijk, Manfred Reetz

**Congress organization:** EuCheMS\* executive committee: Gábor Náray-Szabó (chair), György Horvai (local chair) Congress host: Hungarian Chemical Society Scientific programme committee: Jean-Marie Lehn (chair), E. Peter Kündig (co-chair)

\*EuCheMS, the European Association for Chemical and Molecular Sciences incorporates 50 member societies which in total represent some 150,000 individual chemists in academia, industry and government in over 35 countries across Europe

# Matériaux carbonés pour la gestion thermique des procédés

Xavier Py, Vincent Goetz et Régis Olivès

Résumé Mots-clés	Dans un objectif global de recherche du meilleur accord entre les conditions de fonctionnement de divers procédés et les caractéristiques des matériaux carbonés utilisés, il est nécessaire de développer différentes méthodes de préparation. En ce sens, le graphite naturel expansé (GNE) présente plusieurs avantages. C'est un matériau qui s'avère être bien adapté comme support pour plusieurs types de solides utilisés dans des procédés comme le stockage d'énergie, le stockage et la séparation de gaz, tout en permettant une augmentation importante des propriétés de transfert de chaleur. Dans cet article, plusieurs exemples de matériaux carbonés basés sur l'utilisation de GNE sont présentés. <b>Stockage, énergie thermique, adsorption, procédé, graphite.</b>
Abstract	<b>Carbonaceous materials for processes thermal management</b> With the global objective to find the best fit between the working modes of processes and the carbon materials involved, it is necessary to develop different methods of preparation. Accordingly, the expanded natural graphite (ENG) has several advantages. It is well-adapted as a support for different kinds of solid used in processes like energy storage, gas storage and separation, allowing a large increase of the thermal properties. In this paper, several examples of carbon materials based on the use of ENG are presented.

De très nombreux procédés industriels ou au stade de recherche et développement utilisent des processus physico-chimiques impliquant une phase solide et d'importants flux de chaleur. Dans le cas du stockage de l'énergie thermique, les flux de chaleur mis en jeu sont à la base du fonctionnement du système et correspondent à la finalité de l'application [1]. Dans le cas du traitement de l'air, des procédés de séparation de gaz par sorption solide ou encore du stockage de gaz par adsorption, les flux de chaleur nécessairement engendrés lors du fonctionnement du procédé [2-4] sont la plupart du temps une source de limitation des performances. Dans tous les cas, la gestion des transferts de chaleur représente un enjeu important pour la maîtrise et l'optimisation de ces procédés.

Les matériaux solides utilisés pour ces différentes applications présentent de manière générale de faibles conductivités thermiques équivalentes  $\lambda$  à l'échelle macroscopique. Pour le stockage d'énergie par chaleur latente utilisant des



Figure 1 - (a) Vermicule de graphite naturel expansé, GNE ; (b) matrice de GNE après compression uniaxiale.

paraffines comme dans le cas des cycles à sorption par réaction chimique, c'est la valeur intrinsèque de la conductivité thermique du solide qui limite la capacité à transférer la chaleur. Pour les procédés utilisant des solides microporeux comme des grains de charbon actif, c'est essentiellement la mauvaise qualité des contacts entre les particules solides qui entraîne une faible valeur de  $\lambda$  [5].

L'importance des limitations des performances d'un procédé dues au transfert de chaleur dépend fortement de l'application visée, des dimensions de l'installation et de ses conditions dynamiques de fonctionnement. Néanmoins, il apparaît que le développement de matériau solide présentant une propriété d'usage (comme le stockage d'énergie thermique ou la faculté d'adsorber un ou plusieurs gaz) associée à une propriété de transfert thermique élevée relève d'une problématique relativement générale et couvre de nombreux champs d'application.

L'objectif de cet article est de présenter les différentes solutions développées pour gérer efficacement les effets thermiques. Plus particulièrement, plusieurs méthodes de réalisation de composites carbonés basées sur l'utilisation de graphite naturel expansé (GNE) associé à un solide actif seront détaillées.

### Le graphite naturel expansé comme matériau support

Le graphite naturel expansé (*figure 1a*) est obtenu à partir d'un choc thermique appliqué au composé d'insertion du graphite (CIG). L'ordre de grandeur des densités apparentes du GNE est de quelques unités à plusieurs dizaines de kg.m<sup>-3</sup>, valeurs à comparer avec la masse volumique réelle du graphite de 2 250 kg.m<sup>-3</sup>. La compression uniaxiale de GNE dans un moule conduit à l'obtention de matrices consolidées anisotropes (*figure 1b*) qui présentent deux propriétés essentielles : une conductivité thermique particulièrement élevée dans la direction perpendiculaire à la direction de compression, et une porosité importante qui assure une fraction volumique disponible maximum pour un solide actif lors de la réalisation de composites. C'est véritablement l'association de ces deux propriétés qui permet au GNE d'être un liant thermique performant tout en préservant les capacités de stockage (d'énergie thermique ou de gaz) massique et/ou volumique du composite.

Comme cela sera le cas pour l'ensemble des composites présentés par la suite, la conductivité thermique des matrices de GNE a été déterminée à partir d'un banc de mesure [6] basé sur le principe du fluxmètre. L'échantillon de forme parallélépipédique ou cylindrique est placé en série avec un étalon de conductivité thermique parfaitement connue. Deux échangeurs à plaque à température contrôlée et placés aux extrémités permettent de générer un flux de chaleur. Une fois le régime permanent atteint, la conductivité de l'échantillon est déterminée par application de la loi de Fourier. La *figure 2* met en évidence le caractère anisotropique des matrices de GNE ainsi que la possibilité d'obtenir des valeurs de  $\lambda$  très élevées dans une gamme de densité apparente assurant une porosité qui dans tous les cas reste supérieure à 0,9.



Figure 2 - Évolution des conductivités thermiques équivalentes dans le sens radial (▲, ●) et axial (△, ○) de matrices de graphite en fonction de la densité apparente. Matrices seules : traits pleins ; composites de GNE et de paraffines : symboles.

La perméabilité des matrices est déterminée à partir d'un montage expérimental fonctionnant également en régime permanent [7]. Un débit constant de gaz pur (l'azote) est appliqué à travers le matériau. Le gradient de pression correspondant sur la longueur totale de l'échantillon est obtenu par des capteurs de pressions placés en amont et en aval. La perméabilité de l'échantillon (*figure 3*) est déterminée à partir de la loi de Darcy. De manière cohérente, on obtient une influence très prononcée de la densité apparente des matrices sur les valeurs de perméabilité.

### Composites carbonés pour le stockage et la revalorisation thermique

Le stockage d'énergie regroupe un très grand nombre d'applications et couvre un domaine très étendu de tempé-



Figure 3 - Perméabilités axiales ( $\Diamond$ ) et radiales ( $\bigcirc$ ) de matrices de GNE ; cellule pour la mesure des perméabilités axiale (1) et radiale (2).

rature. Il constitue très souvent un point clé qui conditionne la faisabilité d'un procédé.

Les paraffines permettent un stockage de l'énergie sur une plage de température allant de - 3 °C jusqu'à + 100 °C pour des capacités de l'ordre de 200 kJ.kg<sup>-1</sup> et des conduc-tivités thermiques d'environ 0,25 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>. Comparées à la chaleur sensible, elles présentent donc des propriétés de stockage très importantes tout en étant stables, non corrosives et peu coûteuses. Cependant, leur très faible conductivité thermique les rend inexploitable dans des procédés industriels ou domestiques. La réalisation de composites de ces paraffines avec du graphite [8] s'effectue par simple imprégnation de matrices de GNE plongées dans le matériau en phase liquide. La grande affinité de la paraffine pour le graphite permet une imprégnation à pression atmosphérique par simple capillarité. Dans toute la gamme de densités apparentes des matrices de GNE testées (figure 2), on obtient un taux d'imprégnation égal à 1, toute la porosité initialement présente étant occupée par la paraffine. De plus, la conductivité thermique qui est assurée par la structure continue de la matrice de GNE n'est pas modifiée et les valeurs de  $\lambda$ restent uniquement fonction de la densité apparente de graphite pour atteindre des valeurs jusqu'à 70 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>. La figure 4 illustre sur un exemple type, l'intérêt de tels matériaux qui sont potentiellement capables de délivrer un niveau de puissance constant durant toute la durée de la phase de déstockage.



Figure 4 - Évolution de la puissance linéique d'un nodule cylindrique de stockage avec la teneur en graphite du composite.

Le stockage d'énergie thermique à des températures supérieures à 100 °C peut être réalisé à l'aide d'autres matériaux comme des eutectiques et des sels purs, binaires ou ternaires. Les programmes de recherche et de développement actuels portent cette gamme de température de fonctionnement jusqu'à 600 °C. Les matériaux composites correspondants font appel à des méthodes de mise en œuvre différentes de celles des paraffines. Le graphite peut être dispersé dans le matériau à changement de phase à l'état liquide ; on est alors limité en conductivité par la quantité maximale de graphite incorporable. On peut par ailleurs réaliser un mélange de poudres des deux constituants, sel et graphite, que l'on comprime sous presse pour éliminer à froid toute porosité et obtenir un composite massif. Cette dernière voie permet d'obtenir de meilleurs matériaux en terme de conductivité. Cependant, l'action mécanique des grains de sel sur les feuillets de graphite inhibe partiellement sa conductivité. Les conductivités effectives des composites sont ainsi inférieures à celle de la matrice de GNE seule ou des composites à base de paraffine, mais peuvent atteindre des valeurs d'environ 10 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>, très supérieures à celles des sels purs (de l'ordre de 0,8 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>).

D'une manière générale, les matériaux composites à chaleur latente contenant du graphite permettent de résoudre les deux principaux défauts des procédés de stockage. Des puissances de stockage et de déstockage importantes peuvent être envisagées. On peut ainsi revaloriser une énergie thermique à bas niveau de puissance en la stockant telle quelle et en la restituant en un temps beaucoup plus court, mais à un niveau de puissance beaucoup plus élevé. Cet effet est particulièrement intéressant pour les énergies renouvelables comme la géothermie ou le solaire thermique. De plus, le graphite permet de s'affranchir de la dérive de puissance usuellement observée dans les procédés à chaleur latente car la résistance thermique due à l'accumulation du matériau ayant déjà changé d'état devient négligeable. Les puissances des deux étapes de stockage et de déstockage sont alors importantes et constantes dans le temps. Les procédés d'application peuvent enfin répondre aux critères de performance et de stabilité exigés dans l'industrie ou dans les domaines énergétiques. Ces matériaux répondent aussi à l'attente de nombreuses problématiques de protection thermique. On peut ainsi absorber de fortes quantités de chaleur délivrées sur des périodes de temps très courtes et qui pourraient être à l'origine du disfonctionnement ou de la dégradation d'un procédé. La protection des



Figure 5 - Évolution de la perméabilité (a) et de la conductivité radiale (b) en fonction des paramètres de mise œuvre  $\rho_{CA}$ , densité apparente du charbon actif, et  $w_{GNE}$ , pourcentage massique de GNE. Sur la figure b : ( $\bigcirc$ )  $\rho_{CA}$  = 540 kg.m<sup>-3</sup>, ( $\bullet$ ) 608, (+) 668.

électroniques à forte puissance ou des circuits intégrés d'ordinateurs en sont de bons exemples.

### Composites carbonés pour la gestion de la thermicité des phénomènes de sorption

Avec un charbon actif préexistant, l'utilisation simultanée d'un liant mécanique de type thermoplastique et de GNE permet d'aboutir à des composites à propriétés contrôlées. La procédure consiste à mélanger une suspension de particules de charbon actif avec une solution aqueuse contenant le thermoplastique. L'ensemble est chauffé jusqu'à évaporation du solvant. Dans un second temps [9], les particules de charbon actif enrobées sont mélangées avec le GNE. Le mélange est ensuite comprimé à chaud au-delà de la température de fusion du thermoplastique, puis refroidi à la température ambiante, en étant toujours maintenu sous pression. La solidification du thermoplastique assure la bonne cohésion du composite. Cette procédure a été testée pour différents types de charbons actifs et il a été vérifié que pour un taux massique de thermoplastique de l'ordre de 2 %, les capacités de stockage par unité de masse de charbon actif ne sont pas altérées. La pression de compression ainsi que le pourcentage massique de GNE présent dans le composite permettent de moduler les propriétés de transfert du matériau adsorbant. Sur l'exemple retenu (figure 5) qui correspond à un charbon actif commercial et dans la gamme de densités testées, l'évolution de la conductivité thermique est essentiellement fixée par le pourcentage massique w1 de GNE présent. Les valeurs élevées de conductivité thermiques représentent l'intérêt essentiel de cette préparation en comparaison d'autres modes de réalisation de blocs adsorbants [10-12]. On observe une très nette décroissance de la perméabilité (k) lorsque la densité du composite est augmentée, traduisant la forte diminution de la porosité interparticulaire qui intervient lors du processus de compression mécanique. De même pour une densité de charbon actif donnée, si le transfert de chaleur est nettement amélioré par le GNE, celui-ci contribue à une diminution non négligeable de k.

De ces résultats présentés sur un cas particulier, mais dont les tendances ont un caractère très général, il ressort que la recherche d'un matériau adsorbant optimal relève d'un compromis qui ne peut être défini qu'à partir des conditions de fonctionnement du matériau dans le procédé

> envisagé : recherche d'une capacité de stockage volumique maximum impliquant une augmentation de la densité, nécessité ou pas d'utiliser pour le bon fonctionnement du procédé, un matériau présentant des propriétés de transfert de masse suffisamment élevées. S'il n'existe pas de matériau adsorbant universel, seul le développement de méthodes assurant une modularité de ses propriétés, et notamment ses propriétés de transfert, permet d'envisager réellement une bonne adéquation entre matériau et procédé.

> Ces composites sont ainsi basés sur l'utilisation d'un charbon actif existant. Une autre technique a été développée et consiste à élaborer simultanément l'adsorbant et le composite [13]. En effet, lors de l'activation d'un précurseur de charbon actif, des matières volatiles se dégagent et forment des goudrons. Si cette activation est effectuée dans la porosité d'une matrice de GNE, ces goudrons se

déposent entre le futur adsorbant et le graphite pour former un liant carboné naturel. Le contact mécanique et thermique entre la phase adsorbante et le graphite conducteur est ainsi particulièrement efficace, réduisant la résistance thermique entre la source des effets thermiques de sorption et le matériau dissipateur.

Ce principe a été appliqué avec succès à divers précurseurs (brais, bois de pin, noix de coco, coque d'amande), ainsi qu'à divers agents activants physiques (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O) et chimiques (KOH, ZnCl<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>). Les textures poreuses de ces adsorbants activés *in situ* sont équivalentes à celles des charbons actifs activés de manière conventionnelle et couvrent l'ensemble des textures poreuses d'intérêt commercial (*figure 6*), du tamis moléculaire au super-adsorbant [13].



Figure 6 - Volume microporeux (Wo) fonction de la taille moyenne de pore (Lo) pour les composites de GNE et de charbons actifs activés *in situ*.

Les conductivités thermiques de ces composites sont contrôlées par le taux de graphite mis en œuvre pour une gamme de valeurs comprises entre 1 et  $30 \text{ W.m}^{-1}$ .K<sup>-1</sup>. De plus, la mise en forme du composite permet d'obtenir des géométries adaptées aux diverses applications, de manière à intensifier les transferts externes avec les fluides de travail. On peut ainsi, à titre d'exemple, élaborer des cylindres multicanaux ou des feuilles plissées pour mélangeurs statiques (*figure 7*).

Ces matériaux composites sont ainsi optimisés et leurs propriétés intensifiées, sur l'ensemble des échelles concernées : à l'échelle nanométrique de la porosité de l'adsorbant, à l'échelle micrométrique des transferts internes dans la matrice de GNE, et à l'échelle centimétrique des transferts externes entre le garnissage et les fluides. Leurs performances ont été testées et comparées à celles d'un lit fixe d'adsorbant conventionnel. pilote en colonne d'adsorption pour le stockage de gaz et la séparation de mélanges gazeux [14]. La conductivité thermique du composite permet de gérer les effets thermiques de sorption de manière très efficace et d'effectuer les étapes de stockage et déstockage de manière quasi isotherme en milieu adiabatique. On peut ainsi augmenter la capacité de stockage d'une colonne, réduire les temps caractéristiques d'un cycle PSA (« pressure swing adsorption »), effectuer des régénérations de type TSA (« temperature swing adsorption »), ou s'affranchir de points chauds à l'origine d'inflammations possibles du lit.

### Conclusion

Il n'existe pas de matériau universel qui soit à même de répondre aux exigences de fonctionnement du grand nombre de procédés qui demandent de maîtriser les flux de chaleur et de masse comme le stockage d'énergie et/ou de gaz et la séparation de gaz. Aussi, et afin de tenter d'adapter au mieux contraintes de fonctionnement du procédé et matériaux utilisés, il est nécessaire de développer différentes méthodes de préparation de matériaux carbonés développant des propriétés de stockage d'énergie et/ou d'adsorption de gaz. Dans cette optique, le graphite naturel expansé s'avère être un matériau support très intéressant qui peut très facilement s'adapter à différents types de solide comme les paraffines, les eutectiques, les sels fondus, les charbons actifs ou les précurseurs de charbons actifs. De manière générale, il permet de conserver les propriétés intrinsèques du solide actif telles que sa capacité de stockage d'énergie ou d'adsorption du charbon actif, tout en apportant des propriétés originales notamment en terme de conduction de la chaleur. En ce sens, il permet d'apporter des solutions innovantes à la gestion de la thermique d'un nombre potentiellement important de procédés impliquant des processus physico-chimiques entre un solide et un gaz ou un mélange de gaz.

### **Références**

- Farid M.M., Kudhair A.M., Razack S.A., Al-Hallaj S., A review on phase change energy storage: materials and applications, *Energy Conversion Management*, 2004, 45, p. 1597.
- [2] Warmuzinski K., Tanczyk M., Multicomponent pressure swing adsorption. Part 1: Modelling of large-scale PSA installations, *Chem. Eng. Proc.*, **1997**, 36, p. 89.
- [3] Lin W., Farooq S., Tien C., Estimation of overall effective coefficient of heat transfer for non isothermal fixed-bed adsorption, *Chem. Eng. Sci.*, 1999, 54, p. 4031.
- [4] Biloé S., Goetz V., Mauran S., Dynamic discharges and performances of a new composite for natural gas storage, *AIChE J.*, 2001, 47, p. 2819.
- [5] Goldstein R.J., Eckert E.R.G., Ibele W.E., Patankar S.V. et al., Heat transfer - a review of 2001 literature, *IJHMT*, 2003, 46, p. 1887.
- [6] Olivès R., Mauran S., A Highly conductive porous medium for solid-gas reactions: effect of the dispersed phase on the thermal tortuosity, *Transport in Porous Media*, 2001, 43, p. 377.



Figure 7 - Mises en forme fonctionnalisées de composites de GNE et de charbons actifs activés in situ.

- [7] Biloé S., Mauran S., Gas flow through highly porous graphite matrices, Carbon, 2003, 41, p. 525.
- [8] Py X., Olivès R., Mauran S., Paraffin-porous graphite matrix composite as a high and constant power thermal storage material, Int. J. of Heat and Mass Transfer, 2001, 44, p. 2727.
- [9] Biloé S., Goetz V., Mauran S., Caracterization of adsorption compositeblock for methane storage, Carbon, 2001, 39, p. 1653.
- [10] Takeuchi T., Kameno M., Moldable compositions of activated carbon and molded particles produced therefrom, US Patent 5043310, 1991.
- [11] Vilaplana-Ortego E., Alcaniz-Monge J., Carzola-Amoros D., Linares-Solano A., Activated carbon fibre monoliths, Fuel Processing Technology, 2002, 77-78, p. 445.
- [12] Burchell T.D., Rogers M.R., Judkins R.R., Gas storage with enhanced thermal conductivity, US Patent 6090477, 2000.
- [13] Py X., Daguerre E., Menard D., Composites of expanded natural graphite and in situ prepared activated carbon, Carbon, 2002, 40, p. 1255
- [14] Menard D., Py X., Mazet N., Activated carbon monolith of high thermal conductivity for adsorption processes improvement. Part A: Adsorption step, Chem. Eng Pro., 2005, 44, p. 1029.



Xavier Py (auteur correspondant) et Régis Olivès sont maîtres de conférences et Vincent Goetz est chargé de recherche à l'Université de Perpignan, Laboratoire Procédés, matériaux et énergie solaire\*.



R. Olivès



Laboratoire CNRS-PROMES (UPR 8521), Rambla de la thermodynamique, Tecnosud, 66100 Perpignan. Tél. : 04 68 68 22 22. Fax : 04 68 68 22 13. Courriels : goetz@univ-perp.fr ; olives@univ-perp.fr ; py@univ-perp.fr

V. Goetz



### Matériaux 2006

### 13-17 novembre 2006 - Dijon

Le rendez-vous incontournable des spécialistes des matériaux issus de l'université, de la recherche ou de l'industrie

### **Appel à communications**

Nano-. microet biomatériaux, techniques d'assemblage et mise en forme, surfaces et interfaces, analyse, environnement, expertise...

Date limite de soumission : 1<sup>er</sup> mai 2006

http://www.materiaux2006.net

# Charbons actifs pour le stockage de combustibles gazeux

Alain Celzard, Patrick David, Vincent Goetz et Jean-François Marêché

# Résumé Les conditions nécessaires au stockage efficace et réversible des combustibles gazeux que sont le méthane et l'hydrogène sont détaillées, et les valeurs cibles à atteindre sont rappelées pour chaque cas. La préparation d'un matériau convenable pour le stockage du méthane par adsorption est décrite, alors que les systèmes pour densifier l'hydrogène sont passés en revue. Finalement, les problèmes liés au remplissage et à la vidange de réservoirs d'adsorption sont discutés. Mots-clés Méthane, gaz naturel, hydrogène, charbons actifs, adsorption, stockage. Abstract Active carbons for the storage of gaseous fuels Requirements for storing efficiently alternative gaseous fuels like methane and hydrogen are detailed, and the target to be reached is recalled in each case. The preparation of a suitable material for methane storage by adsorption is described, while systems for densifying hydrogen are reviewed. Engineering problems for

Keywords Methane, natural gas, hydrogen, active carbons, adsorption, storage.

filling and emptying adsorptive storage vessels are finally discussed.

A l'heure où les réserves pétrolières traditionnelles sont estimées tout au plus à une quarantaine d'années, et que le cours du baril fluctue au gré des événements politiques, un intérêt croissant est porté à deux gaz qui, moyennant la levée de certains verrous technologiques, pourraient se substituer au pétrole et à ses dérivés [1-2]. Il s'agit du méthane, principal constituant du gaz naturel, abondant et beaucoup moins polluant que les carburants traditionnels, et de l'hydrogène, seul combustible à ne produire aucune émission, et dont la combustion est extrêmement énergétique. Ces deux gaz ont une très faible densité, d'où la nécessité de les condenser au maximum afin d'en optimiser le stockage.

Les différents moyens de densification qui peuvent être envisagés – compression, liquéfaction, hydrates de gaz – présentent chacun leurs désavantages. Par contre, l'adsorption<sup>(1)</sup> sur matériaux microporeux met en jeu des pressions beaucoup plus faibles que dans le cas de la compression, et des températures supérieures à celles requises par la liquéfaction et la formation d'hydrates. Il en résulte des réservoirs de forme ajustable et plus légers. Un certain nombre d'arguments plaident en faveur de l'utilisation des matériaux carbonés pour le stockage des gaz par adsorption.

# Adsorbants carbonés pour le stockage de gaz

Méthane et hydrogène étant surcritiques à température ambiante, leur adsorption ne conduit pas à une phase condensée et nécessite la présence d'une porosité très étroite. Les matériaux carbonés, en particulier les charbons actifs, peuvent être préparés de manière à satisfaire cette caractéristique. Dans le cas de l'adsorption du méthane, des simulations numériques ont montré que les pores en fente, présents en grande quantité dans les charbons actifs, ont la géométrie optimale pour cette application [3]. Leurs surfaces sont généralement hydrophobes et apolaires, et la bonne conductivité thermique du carbone favorise les échanges de chaleur lors de l'adsorption (exothermique) et de la désorption (endothermique). Les charbons actifs présentent également des surfaces spécifiques et des volumes microporeux très supérieurs à la plupart des autres matériaux, donnant lieu à des capacités de stockage par adsorption parmi les plus élevées que l'on connaisse. Leur mode d'élaboration (choix du précurseur carboné et du type d'activation) permet en outre d'ajuster le type de porosité recherché, et ainsi de l'optimiser. Enfin, ces matériaux sont relativement bon marché, faciles à mettre en œuvre et sans danger pour la santé et l'environnement.

### Le stockage du méthane

Pour une utilisation viable du méthane dans des véhicules, le Département Américain à l'Énergie (US DOE) a évalué la capacité délivrable d'un réservoir rempli sous 35 bars et fonctionnant à 25 °C à 150 V/V (volumes de gaz TPN<sup>(2)</sup> par volume de réservoir) [4]. Pour atteindre cet objectif, de nombreux adsorbants carbonés ont été étudiés, et il ressort que ceux qui ont le plus d'atouts (haute densité, pureté, faible coût) sont les anthracites. Ils sont facilement activés et donnent des charbons essentiellement microporeux par action de la soude vers 750 °C. Après lavage, les matériaux obtenus ont des surfaces spécifiques comprises entre 2 000 et 3 000 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, un volume microporeux supérieur à 1 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>, et un taux de cendres inférieur à 1 % massique. Enfin, les distributions de tailles de micropores (voir figure 1) sont centrées sur la largeur de pore optimale, voisine de 0,8 nm [5]. Les matériaux ainsi préparés semblent donc optimisés pour le stockage du méthane et de remarquables capacités d'adsorption sont en effet atteintes, jusqu'à 15 moles de méthane par kg de matériau [6].

Cependant, en raison de leur microporosité, les grains d'adsorbant ont une densité faible, et la densité du matériau pulvérulent est plus faible encore. Les propriétés de



Figure 1 - Distributions de tailles de pores selon le rapport massigue soude/carbone, *R*, utilisé lors de l'activation.

stockage, maintenant exprimées en volumes de gaz par volume de réservoir, sont alors très moyennes, de l'ordre de 100 V/V [6].

Pour améliorer la capacité volumique des adsorbants, on peut préparer des matériaux monolithiques en utilisant un liant organique qui sera pyrolysé et activé [2, 7], ou densifier mécaniquement la poudre d'adsorbant. Les monolithes ont une densité élevée ; cependant, l'obstruction d'une partie de la porosité par le liant provoque invariablement d'importantes pertes de capacité d'adsorption. Les poudres peuvent quant à elles être densifiées spectaculairement (densité mul-



Figure 2 - Effets de la pression appliquée à une poudre d'anthracite activée (R = 2).

tipliée par deux), à condition d'avoir préparé un mélange de grains de taille uniforme et de particules beaucoup plus petites [8]. Une force pressante appliquée à de petites quantités de matériau successivement introduites dans le réservoir permet d'atteindre des densités de l'ordre de 0,7 g.cm<sup>-3</sup> [9].

Il existe une pression pour laquelle le produit densité × capacité d'adsorption est optimal. La *figure 2* montre ainsi clairement que de remarquables performances, 193 V/V stockés et 163 V/V délivrés à 20 °C, sont atteintes par la poudre bimodale sous 100 kg.cm<sup>-2</sup>. A notre connaissance, ces valeurs sont les plus élevées jamais atteintes avec des



Figure 3 - Succession de choix de matériaux, de méthodes de préparation et de modes de mise en œuvre, et leurs justifications, ayant permis de franchir la cible des 150 V/V délivrables.



Figure 4 - Réservoir cryogénique sous pression avec un adsorbant.



Figure 5 - Influence de la pression sur la capacité de stockage de  $H_2$  de charbons actifs industriels (PICA, NORIT, CECA) ou prototypes (Maxsorb 30, échantillon CEA).

matériaux carbonés, excédant donc la cible des 150 V/V, et ouvrant ainsi la voie à une application commerciale du méthane en tant que carburant automobile.

La *figure 3* résume la stratégie préparative mise en œuvre pour obtenir des charbons actifs optimisés pour le stockage du méthane.

### Le stockage de l'hydrogène

Le principal frein au développement de l'hydrogène comme source d'énergie, utilisable en combustion directe ou au sein de piles à combustibles (PAC), est son stockage. En effet, le réservoir doit posséder une capacité de stockage de 6,5 % en masse et de 60 kg.m<sup>-3</sup> ; cette dernière valeur correspond soit à l'hydrogène liquide (20 K à la pression atmosphérique), soit à une pression de 1 300 bars à température ambiante (à comparer aux 35 bars fixés pour le méthane). L'une des solutions possibles étudiée par le CEA dans le cadre de son programme des « Nouvelles technologies pour l'énergie » repose sur l'utilisation de matériaux adsorbants. Le système envisagé est en fait un intermédiaire entre les deux solutions précédentes : le réservoir serait rempli de matériau carboné adsorbant, et fonctionnerait à une température de 77 K sous une dizaine de bars (*figure 4*).

Des travaux préliminaires menés au CEA ayant montré que les charbons actifs étaient les plus performants, un projet plus important a été engagé (projet CASH, labellisé par le réseau PaCo et subventionné par le Ministère de la Recherche, en partenariat avec la société PICA et l'École des Mines de Nantes). Les études ont porté sur des matériaux super-adsorbants (surface BET<sup>(3)</sup> et volume poreux élevés) de référence (AX21 et 31), soit industriels ou semi-industriels, soit synthétisés par activation de différents précurseurs (noix de coco, bois, coke de pétrole), ou encore sur des charbons actifs dopés par des métaux.

Les textures poreuses et les capacités de stockage à 77 K (*figure 5*) ont été déterminées pour l'ensemble des matériaux. Les meilleurs résultats sont obtenus pour le matériau Maxsorb 30 (6 % en masse stocké à 10 bars), qui possède la surface BET et le volume poreux les plus élevés. Le deuxième matériau est le charbon CEA activé à la potasse (5,5 % en masse), bien qu'il n'arrive qu'en cinquième position pour la surface BET et le

volume poreux. En fait, comme le montre la *figure 6*, la quantité d'hydrogène adsorbé (77 K, 10 bars) est proportionnelle au volume de pores de diamètre inférieur à 1 nm, et non pas à la surface spécifique ni au volume poreux total [10].

Le phénomène d'adsorption étant prédominant à ces pressions par rapport à la compression, la capacité de stockage global suit celle de l'adsorption. Comme dans le cas du méthane, l'optimisation des capacités volumiques nécessite le compactage des matériaux. La valeur la plus élevée, 30 kg.m<sup>-3</sup> de H<sub>2</sub> (77 K, 10 bars), a été obtenue avec l'échantillon CEA M10, possédant le maximum de porosité « efficace » (pores < 10 Å).

Les objectifs fixés par l'US DOE ne sont pas encore atteints, d'autant plus que le système de stockage cryogénique sous pression (77 K et 10 ou 15 bars) serait pénalisant d'au moins 30 % sur le poids et le volume. Cependant, les résultats obtenus sont importants car la caractéristique matériau qu'il faut viser (microporosité) est maintenant connue. Ils expliquent par ailleurs les valeurs plus faibles obtenues avec les nanotubes de carbone, ceux-ci possédant de moindres volumes microporeux.



Figure 6 - Corrélation entre capacité d'adsorption et volume ultramicroporeux (diamètre de pore < 10 Å).

La capacité d'adsorption ne prend pas en compte  $\rm H_2$  comprimé dans la porosité intergranulaire.



Figure 7 - Influence des transferts au cours d'une phase de déchargement.

 $T_{o}$  : température ambiante,  $Q_{ds}$  : quantité de gaz délivrée en statique,  $Q_{dd}$  : quantité délivrée en dynamique.

### Systèmes et procédés pour le stockage de gaz

Les réservoirs de stockage de l'hydrogène ou du méthane doivent être capables de répondre efficacement à des sollicitations dynamiques. En effet, les flux de chaleur et de masse inhérents aux processus physiques d'adsorption ou de désorption au sein du lit d'adsorbant limitent très souvent les performances. Ainsi, la désorption endothermique entraîne une chute de température qui diminue la quantité de gaz délivrée (*figure 7*). L'importance de cet effet est directement lié : (i) à la taille du réservoir et à ses conditions d'utilisation ; (ii) à la conductivité thermique  $\lambda$  du lit d'adsorbant ; (iii) au coefficient d'échange à la paroi du réservoir entre l'adsorbant et le milieu environnant. De manière similaire, la densification des lits de charbon actif,

1 b a 0.95 0.9 Efficacité  $\eta$  (-) Efficacité **n** (-) 0.9 0.9 0.85 0.85 ACB ACB ACB ACB 0.8 0.8 8 9 10 2 3 4 5 6 7 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10  $(L_{STP}.min^{-1})$ Débit de chargement Débit de déchargement  $(L_{STP}.min^{-1})$ 

Figure 8 - Performances expérimentales (symboles) et simulées (lignes continue et pointillée) d'un réservoir de deux litres en fonction d'une consigne de débit en phase de chargement (a) et déchargement (b). L'efficacité est définie comme le rapport  $Q_{dd}/Q_{ds}$ ,  $Q_{ds}$  est identique pour les deux matériaux. ACB<sub>k</sub> composite adsorbant de conductivité  $\lambda = 7,3$  W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> et de perméabilité  $k = 10^{-14}$ .m<sup>2</sup> ; ACB<sub>k</sub> composite adsorbant perméable,  $\lambda = 0,37$  W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> et  $k = 10^{-12}$ .m<sup>2</sup> [18].

incontournable pour atteindre des quantités de gaz délivrables suffisamment élevées, implique nécessairement une diminution de la porosité intergranulaire qui peut également entraîner des limitations par transfert de masse lors d'un fonctionnement dynamique (*figure 7*).

On mesure ainsi expérimentalement, dans le cas de l'hydrogène, des gradients de température pouvant atteindre 35 °C au cours du remplissage [11]. De même, pour le méthane, le chargement en condition adiabatique d'un réservoir rempli d'AX 21 densifié conduit à une élévation de température de 70 °C, diminuant la capacité de stockage de plus de 35 % [12]. Et la décharge d'un réservoir de 35 litres de particules de charbon actif conduit, pour une consigne de débit élevée, à une diminution de la quantité de méthane délivrée qui peut atteindre 22 % [13]. Ces exemples démontrent que la conception d'un réservoir performant nécessite une bonne adéquation entre les propriétés de transfert du matériau et les conditions réelles de fonctionnement (figure 8). En général, un adsorbant performant pour le stockage de gaz est basé sur : (i) un matériau présentant de très bonnes qualités intrinsèques d'adsorption, connues par les isothermes d'adsorption (par définition à l'équilibre thermodynamique); (ii) une mise en forme/mise en œuvre optimisant les échanges de masse et de chaleur [14].

Après la phase indispensable de validation, les modèles de simulation dynamique qui prennent en compte le couplage entre les transferts à l'échelle macroscopique et les phénomènes d'adsorption [11, 15-16] constituent un outil efficace d'optimisation. Ils permettent d'intégrer les conditions de fonctionnement du réservoir (*figure 8*), d'estimer les propriétés de transfert nécessaires pour obtenir un matériau adsorbant fonctionnel, et de dégager un compromis assurant de bonnes performances pour les étapes de charge et décharge. Afin d'être pertinente, cette démarche doit prendre en compte l'évolution des grandeurs caractéristiques des transferts qui dépendent de la mise en œuvre retenue.

C'est dans le cadre de l'utilisation du gaz naturel pour les véhicules que l'opération de démonstration la plus finalisée a été menée [4]. Celle-ci a mis en évidence la nécessité de développer un dispositif en amont du réservoir afin de piéger les hydrocarbures plus lourds que le méthane, et ainsi éviter une saturation progressive du charbon actif [17].

### Conclusion

Le passage de combustibles liquides à des combustibles gazeux implique le développement de nouvelles technologies. Actuellement, concevoir des réservoirs de stockage répondant à des exigences de sécurité, de coût de fabrication et de coût énergétique de remplissage, constitue un enjeu important. Dans ce cadre, l'adsorption des gaz sur charbons actifs est une voie à explorer. L'optimisation des réservoirs de stockage nécessite plusieurs types de caractérisations, de l'échelle nanoscopique (texture du solide adsorbant) à l'échelle macroscopique (propriétés de transfert). La réalisation d'un procédé de stockage performant implique en effet de prendre en considération l'ensemble de la chaîne de conception qui va du choix du précurseur du charbon actif au dimensionnement du réservoir de stockage. Dans le cas du méthane, les charbons actifs obtenus par activation chimique constituent les matériaux les plus performants en terme de capacité de stockage. Ils permettent a priori d'envisager la réalisation de réservoirs répondant au critère de quantité de gaz délivrée. Dans le cas de l'hydrogène, les charbons actifs comme l'ensemble des solides adsorbants identifiés à ce jour ne développent pas à température ambiante des propriétés d'adsorption suffisamment élevées. L'abaissement de la température de stockage, réalisé au détriment de la simplicité et de la facilité d'utilisation du système complet, conduit néanmoins à une très nette amélioration des performances.

### Notes et références

- Adsorption physique (ou physisorption) : fixation réversible de molécules (1) de gaz à la surface d'un solide.
- (2)TPN : température et pression normales
- (3) Surface BET : surface spécifique mesurée par la méthode classique de Brunauer, Emett et Teller.
- [1] Cannon J.S., Hydrogen vehicle programs in the USA., Int. J. Hydrogen Energy, 1994, 19, p. 905.
- [2] Cook T.L., Komodromos C., Quinn D.F., Adsorbent storage for natural gas vehicles, Carbon Mater. Adv. Technol., T. Burchell (ed), Pergamon, Oxford, 1999, p. 269.
- [3] Cracknell R.F., Gordon P., Gubbins K.E., Influence of pore geometry on the design of microporous materials for methane storage, J. Phys. Chem., 1993, 97, p. 494.
- Atlanta Gas Light Adsorbent Reseach Group (AGLARG), Report to US [4] Dept. of Energy, Contract 466590, **1997**. [5] Matranga K.R., Myers A.L., Gland E.D., Storage of natural gas by
- adsorption on activated carbon, Chem. Eng. Sci., 1992, 47, p. 1569.
- [6] Perrin A., Celzard A., Albiniak A., Kaczmarczyk J., Marêché J.-F., Furdin G., NaOH activation of anthracites: effect of temperature on pore textures and methane storage ability, Carbon, 2004, 42, p. 2855.
- [7] Lozano-Castelló D., Alcañiz-Monge J., de la Casa-Lillo M.A., Cazorla-Amorós D., Linares-Solano A., Advances in the study of methane storage in porous carbonaceous materials, Fuel, 2002, 81, p. 1777.
- [8] Talu O, An overview of adsorptive storage of natural gas, Fundamentals of Adsorption, M. Suzuki (ed), Elsevier, Amsterdam, 1993, 80, p. 655.
- [9] Celzard A., Albiniak A., Jasienko-Halat M., Marêché J.-F., Furdin G., Methane storage capacities and pore textures of active carbons undergoing mechanical densification, Carbon, 2005, 43, p. 1990.
- [10] Texier-Mandoki N., Piquero T., David P., Vix-Guterl C., Dentzer J., Saadallah S., Hydrogen storage in activated carbon materials: role of the nanoporous texture, Carbon, 2004, 42, p. 2744.
- [11] Lamari M., Aoufi A., Malbrunot P., Thermal effects in dynamic storage of hydrogen by adsorption, AIChE J., 2000, 46, p. 632.
- [12] Jasionowski W.J., Tiller A.J., Fata J.A., Arnold J.M., Gauthier S.W., Shiraki Y.A., Charge/discharge characteristics of high-capacity methane adsorption storage systems, IGRC Conf., Tokyo, 1989, p. 1192.

- storage cylinders during discharge, Appl. Therm. Eng., 1996, 16, p. 359. [14] Biloé S., Goetz V., Mauran S., Characterization of adsorbent composite
- blocks for methane storage, *Carbon*, **2001**, *39*, p. 1653. [15] Biloé S., Goetz V., Mauran S., Dynamic discharge and performance
- of a new adsorbent for natural gas storage, *AIChE J.*, **2001**, *47*, p. 2819. [16] Mota J.P.B., Rodrigues A.E., Saatdjian E., Tondeur D., Dynamics of natural gas adsorption storage systems employing activated carbon,
- *Carbon*, **1997**, *35*, p. 1259. [17] Pupier O., Goetz V., Guillot A., Effect of cycling operations on an adsorbed natural gas storage, Chem. Eng. Proc., 2005, 44, p. 71.
- [18] Goetz V., Biloé S., Efficient dynamic charge and discharge of an adsorbed natural gas storage system, Chem. Eng. Com., 2005, 192, p. 876.



A. Celzard

P. David

Alain Celzard<sup>1</sup> est professeur et Jean-François Marêché<sup>2</sup> est chargé de recherches CNRS au Laboratoire de chimie du solide minéral de l'Université Henri Poincaré\*.



Carbones et énergie

J.-F. Marêché

Patrick David est chef du Laboratoire Carbone et composites au Commissariat à l'Énergie Atomique sur le site du Vincent Goetz est chargé

de recherche CNRS au V. Goetz Procédés,

matériaux et énergie solaire de Perpignan\*\*\*. Laboratoire de chimie du solide minéral,

- Université Henri Poincaré-Nancy 1, UMR-CNRS 7555, BP 239, 54506 Vandoeuvre-lès-Nancy Cedex.
- 1 Tél. : 03 83 68 40 00 (poste 81051). Fax : 03 83 68 46 19. Courriel : Alain.Celzard@lcsm.uhp-nancy.fr
- 2 Tél. : 03 83 68 46 28. Fax : 03 83 68 46 19. Courriel : Jean-Francois.Mareche@lcsm.uhp-nancy.fr

Ripault\*\*.

Laboratoire

- CEA Le Ripault, Le Ripault, BP 16, 37260 Monts. Tél. : 02 47 34 48 44. Fax : 02 47 34 51 83.
- Courriel : patrick.david@cea.fr \*\*\* PROMES-CNRS, UPR 85-21, Rambla de la Thermodynamique, Tecnosud, 66100 Perpignan Cedex. Tél. : 04 68 68 22 36. Fax : 04 68 68 22 13. Courriel : goetz@univ-perp.fr



Maintenance des installations - Formation continue - Vente de matériel d'oxygénothérapie

21a route de la Wantzenau - 67800 HOENHEIM - Tél. 03 88 33 31 33 - Fax 03 88 33 31 40 resogaz@wanadoo.fr

# Le stockage de l'hydrogène dans les carbones Modélisation et optimisation des performances

# Roland J.-M. Pellenq, Olivier Maresca, Francis Marinelli, Laurent Duclaux, Philippe Azais et Jacques Conard

- Résumé
   Cet article a pour objectif de dégager par calcul *ab initio* quelques pistes pour un stockage d'hydrogène efficace par adsorption sur des substrats carbonés, en vue de la conception d'un réservoir pour le moteur électrochimique dans le domaine du transport terrestre. Quelques résultats concernant l'influence de la courbure du substrat pour la chimisorption de H° sont donnés. Il est ensuite montré que le dopage du substrat par des éléments électrodonneurs (Li, K) donne lieu à une physisorption forte de H<sub>2</sub> et permet d'envisager un stockage efficace à température ambiante et sous pression modérée.
   Mots-clés
- Abstract Hydrogen storage in porous carbons: modeling and performance improvements In this work, we aim at exploring using *ab initio* calculations, the various ways allowing for an efficient hydrogen docking in carbon porous materials. Firstly, the influence of surface curvature on the chemisoption of atomic hydrogen is considered. Then it is shown that electro-donnor elements such as lithium or potassium used as dopent of the carbon substrate induce a strong physisorption for H<sub>2</sub>, allowing its storage at ambient temperature under moderate pressure.

Keywords Hydrogen storage, adsorption, dopent, *ab initio* calculations.

Dans nos premières publications [1-2], nous avons présenté la problématique du stockage de l'hydrogène sur le carbone accompagnée d'un examen critique des publications existantes en 2001. Il en ressort que beaucoup d'équipes se sont lancées précipitamment dans le sujet avec l'idée simpliste que les carbones poreux sont des adsorbants à grande surface spécifique (~ 2 500 m²/g), mais sans prendre garde au fait que l'hydrogène moléculaire, du fait de son faible moment quadrupolaire et de sa petite polarisabilité électronique, ne peut se physisorber efficacement à température ambiante.

Le carbone, adsorbant léger, paraît plus favorable que les hydrures de métaux lourds pour une application embarquée. L'objectif d'environ 6,5 % en masse proposé comme quantité suffisante pour assurer une autonomie de 500 km environ, correspond presque à un H par atome de carbone. Le problème est ainsi clairement posé : il s'agit de trouver les conditions d'un accrochage intermédiaire (et réversible) entre une physisorption naturelle, nécessairement faible, et une liaison chimique C-H trop forte qui, à supposer qu'on l'obtienne après dissociation de H<sub>2</sub>, devrait casser le caractère aromatique et rendre l'accrochage irréversible.

Aussi, la publication d'un résultat de 65  $%_{M}$  d'H<sub>2</sub> stocké en masse dans des fibres coniques de carbone a-t-elle fait sensation en 1998, rendant incrédules les autres chercheurs qui avaient des résultats compris entre 0,1 et 1,5  $%_{M}$  [3]. L'équipe qui avait trouvé ces valeurs, non reproductibles, vient de publier, sur des fibres « améliorées », des valeurs entre 0,72 et 3,80 %, plus crédibles [4]. De plus, des expériences montrent qu'après adsorption d'hydrogène sous pression de ~ 100 bars, certains carbones poreux retiennent à la détente environ un quart de l'hydrogène qui reste piégé de façon métastable et s'élimine soit en chauffant, soit lentement à température ambiante en 24 heures [1-3].

Dans les années 80, des astrophysiciens ont montré que la recombinaison 2 H  $\rightarrow$  H<sub>2</sub> est possible à basse température et à la surface de particules de graphite par un abaisse-

ment de la barrière d'énergie d'activation [5]. La diffusion inélastique de neutrons avait montré qu'une population d'hydrogène pouvait circuler librement entre les feuillets de carbone d'un composé intercalaire du graphite [6].

### Les carbones poreux

Par la modélisation à l'échelle atomique de la structure des matériaux poreux carbonés effectuée en collaboration avec le groupe de K. Gubbins (North Carolina State University, E.-U.), nous avons montré que ce type de matériaux avait une structure complètement connectée et constituée localement de petites unités plus ou moins planes (voir *figure 1*) [7]. La taille moyenne de pore calculée sur un modèle de coke de saccharose est de 5 Å.



Figure 1 - Fragment d'un coke de saccharose à 1 000 °C. Les bâtons représentent les liaisons C-C, les sphères blanches : les atomes d'hydrogène qui saturent les liaisons pendantes. Le volume de la boîte de simulation périodique est de 25 nm<sup>3</sup>. Notre expérience de la modélisation de l'adsorption de l'hydrogène dans des matériaux carbonés amorphes part donc du constat que les pores d'un matériau carboné ne peuvent pas être considérés comme l'espace compris entre deux plans de graphite infinis. Cette remarque a une conséquence fondamentale au niveau de la répartition des électrons dans une structure carbonée : les effets de bords, dus à la petite taille des domaines de carbones en vis-à-vis et délimitant l'espace poral, induisent une localisation forte des charges provenant des hétérogroupes (O, N, OH, H, etc.) nécessairement présents sur les bords des domaines précédemment décrits. Cette répartition des charges sur la matrice carbonée influencera nécessairement l'adsorption d'hydrogène.

### Calculs ab initio de la chimisorption de H°

Dans un premier temps, nous avons étudié l'interaction de l'hydrogène atomique en fonction de la courbure locale du support carboné. Pour couvrir un grand domaine de courbure, nous avons choisi différents modèles : deux coronènes, (modèle /1/), deux coupelles graphitiques inversées à base pentagonale (modèle /2/) et deux « nanotubes monoparoi » (modèle /3/) de longueur finie et de diamètre 6 Å. Le but de ce travail est de comprendre comment la courbure d'une couche carbonée (sp<sup>2</sup>  $\rightarrow$  sp<sup>3</sup>) influence l'énergie d'adsorption (chimique) de l'hydrogène atomique.

L'approche DFT (B3LYP) a été choisie (voir les articles parus dans *L'Actualité Chimique* pour un tour d'horizon des méthodes de chimie quantique [8]). Toutes les liaisons pendantes ont été saturées par des atomes d'hydrogène. Une optimisation de la géométrie des atomes du substrat et de l'hydrogène adsorbé a été faite afin de déterminer la conformation stable de l'adsorbat ainsi que la déformation du substrat résultant de l'adsorption de H.

# Adsorption d'un atome d'hydrogène entre deux coronènes

Dans une première approche dans laquelle seule est optimisée la position de l'atome d'hydrogène à adsorber, nous avons montré [2] l'existence d'un puits de potentiel métastable entre les deux coronènes et situé entre deux carbones en vis-à-vis appartenant chacun à des plans adjacents pour une distance interplans de 2,25 Å (*i.e.* inférieure au diamètre de van der Waals des atomes de carbone qui conditionne la distance entre feuillets de graphite).

Dans un deuxième temps, nous avons optimisé tous les degrés de liberté du système. Nous avons alors observé que l'atome d'hydrogène se chimisorbe sur un des carbones portés par un deux coronènes (voir *figure 2*). La longueur de la distance C-H est de 1,12 Å. La courbe donnant l'énergie d'adsorption en fonction de la distance entre les deux entités planes montre un minimum à - 53 kJ/mol pour une distance interplans de 4,2 Å (voir *figure 2*). Le carbone qui porte l'atome d'hydrogène chimisorbé est maintenant en configuration presque sp<sup>3</sup> et il n'y a plus de recouvrement des sphères de van der Waals des carbones. Ce deuxième calcul montre donc l'importance de l'effet d'optimisation de tous les degrés de liberté du système.

# Adsorption d'un atome d'hydrogène entre deux nanotubes de carbone

La surface minimale en vis-à-vis entre deux nanotubes de carbone simple-paroi se réduit à deux génératrices. Il est connu dans la chimie des solides carbonés, depuis l'avène-



Figure 2 - Configuration d'équilibre d'un atome d'hydrogène entre deux coronènes à 0 K.

ment des molécules de fullerène, que la courbure des surfaces de carbone permet de localiser des charges (fraction d'électron) qui favorisent l'adsorption de l'hydrogène jusqu'à ~ C60H36. Notons que nos résultats expérimentaux de diffraction des neutrons [9], en accord avec la littérature [10], montrent que l'hydrogène s'adsorbe dans l'espace interstitiel existant entre les nanotubes de carbone monoparoi en fagot. Le résultat de notre calcul DFT est que l'atome d'hydrogène entre les deux nanotubes se chimisorbe sur un seul des deux tubes. La conséquence de cette chimisorption est la perte du caractère sp<sup>2</sup> de l'atome de carbone d'accueil, sur lequel se fait la chimisorption, au profit d'une situation partiellement sp<sup>3</sup> (figure 3) indépendamment de la distance intertube ; la liaison chimique C-H ainsi formée a une longueur de 1,10 Å. L'énergie d'adsorption montre un minimum de - 148 kJ/mol pour une distance intertube (de surface à surface) de 3,8 Å. La courbure de la surface du substrat renforce l'énergie de chimisorption.

# Adsorption d'un atome d'hydrogène entre deux coupelles de carbone

Nous avons également étudié l'adsorption d'un atome d'hydrogène entre deux coupelles de carbone. Notons que le fond de chaque coupelle est constitué d'un cycle à cinq atomes de carbone permettant de « sortir » du plan (voir



Figure 3 - Configuration d'équilibre pour une distance intertubes de H = 3 Å.

figure 4). Les coupelles sont des exemples de défauts effectivement rencontrés dans les reconstructions 3D de carbones microporeux. Le résultat du calcul DFT est que l'atome d'hydrogène entre les deux coupelles se chimisorbe sur une seule des ces entités, indépendamment de la distance intertube. La liaison chimique C-H ainsi formée a une longueur de 1,10 Å. L'énergie d'adsorption montre un minimum de - 146 kJ/mol pour une distance intercoupelles (de surface à surface) de 4 Å – situation très comparable au cas des nanotubes.



Figure 4 - Position d'équilibre de H° entre deux coupelles à 0 K pour une distance intercoupelles de 5 .

### Calcul *ab initio* pour l'adsorption d'hydrogène moléculaire dans des carbones dopés au lithium et au potassium

L'idée que des charges transférées par des éléments dopants puissent être utiles pour l'adsorption physique (réversible) de la molécule H<sub>2</sub> dans des carbones microporeux part de notre expérience en matière d'adsorption de molécules faiblement polaires comme l'azote ou l'oxygène dans les zéolithes cationiques dans lesquelles les interactions adsorbat/contre-ion sont le moteur essentiel de l'adsorption [11]. Dans le cas des carbones, on sait insérer des ions (Li, K...) qui donnent lieu à un transfert de charge électrique vers la phase carbone. On pourrait donc retrouver pour le stockage de l'hydrogène dans les carbones poreux, une situation similaire à celle de l'adsorption dans les zéolithes cationiques. Cette piste a été explorée pour le système H<sub>2</sub>/dopant/coronène par calcul DFT (B3LYP) pour diverses positions de H<sub>2</sub> avec une concentration en lithium et en potassium correspondant aux composés LiC<sub>6</sub> et KC<sub>8</sub> respectivement. Il s'agit de déterminer l'énergie d'adsorption (à 0 K) de la molécule d'hydrogène confinée entre deux plans de coronène en relaxant toutes les espèces dans l'espace poral (Li, K et H<sub>2</sub>). Tous les résultats présentés ci-après sont corrigés des effets de superposition de bases atomiques.

Dans le cas du système sans élément dopant, la courbe énergie d'adsorption d'une molécule d'hydrogène *versus* la distance interplans montre un très faible puits de potentiel (~ - 1 kJ/mol) à une distance interplans de 7,5 Å (voir insert, *figure 5*). Cette valeur sous-estime sérieusement celle mesurée pour H<sub>2</sub> confiné dans les pores d'un carbone désordonné et démontre la faiblesse intrinsèque des approches DFT pour le calcul des interactions dispersives. Un moyen de remédier à cela est de considérer un calcul Hartree-Fock (sans calcul des intégrales de corrélation électronique) et de rajouter *ad* 



Figure 5 - Énergie d'adsorption en fonction de la distance interplans dans le cas du système constitué de deux plans de coronène dopés par trois atomes de Li. Insert : idem sans lithium.

*hoc* l'énergie dispersive obtenue à partir de la théorie des perturbations et reposant sur un développement multipolaire [12] de l'hamiltonien électronique. L'ajout des interactions dispersives sur les points Hartree-Fock permet de prédire que la molécule  $H_2$  se physisorbe entre les plans de coronène avec un puits d'attraction de l'ordre de - 5 kJ/mol à une distance interfeuillet de 7,25 Å (soit à 3,75 Å de chaque plan de carbone). Il est intéressant de noter que la courbe isotherme d'adsorption mesurée à 23 K pour  $D_2$  adsorbé dans des carbones microporeux est décrite par une équation de type Langmuir avec une énergie d'adsorption caractéristique de - 4,7 kJ/mol en bon accord avec nos calculs [13]. Cette valeur d'énergie d'adsorption ne permet pas d'envisager un stockage efficace de  $H_2$  dans les carbones poreux ou dans les nanotubes de carbone à température ambiante.

Par minimisation globale de la position des atomes de lithium et de la molécule d'hydrogène, un site stable (d'énergie d'adsorption négative) a été identifié pour une quantité de Li correspondant à la stœchiométrie LiC<sub>6</sub>; la molécule d'hydrogène demeurant stable (non dissociée) et librant (presque) à la perpendiculaire du centre des hexagones de carbones. Ce puits d'énergie potentielle (voir figure 5) a lieu à une distance interplans de 5,2 Å et est de - 21 kJ/mol. Notons que la distance interplans pour laquelle on obtient le minimum d'énergie d'adsorption correspond tout à fait à la taille caractéristique des pores mesurée dans les reconstructions 3D de carbones poreux. Le dopage induit une physisorption forte avec une valeur de l'énergie caractéristique d'environ la moitié de celle de la chimisorption de H° entre deux coronènes et quatre fois celle de la physisorption de H<sub>2</sub> sans présence de dopant. Il est intéressant de noter que ce résultat est vérifié quelles que soient les méthodes de calcul utilisées (Hartree-Fock pur et DFT) [14]. Le principe de transfert de charge vers les carbones peut être généralisé vers n'importe quel groupement chimique de bord et n'importe quel dopant électrodonneur vis-à-vis du carbone. Ainsi, dans le cas du dopage par le potassium (composé KC<sub>8</sub>), le transfert de charge persiste, permettant d'adsorber H<sub>2</sub> avec une énergie caractéristique de - 11 kJ/mol.

### Conclusion

Nous avons montré que la physisorption simple de l'hydrogène moléculaire dans un pore constitué de deux

plans de carbone aromatique ne peut être efficace qu'à des températures cryogéniques et n'est donc pas intéressante pour une application dans le domaine de stockage des gaz à température ambiante. Nous avons également montré l'influence de la courbure du substrat carboné qui amplifie la chimisorption de H° : la courbure a pour effet de faire apparaître une orbitale du carbone partiellement sp<sup>3</sup>. Ceci favorise la chimisorption sur la surface externe des nanotubes en accord avec les résultats de diffraction de neutrons sur les nanotubes. Entre deux nanotubes ou deux feuillets, on trouve la possibilité d'un pont hydrogène asymétrique; l'accrochage de H° ne se faisant que sur une seule des deux surfaces du substrat en la déformant localement. L'énergie de chimisorption dépend alors du diamètre des nanotubes et de leur distance. A la lumière de résultats expérimentaux récents [15] sur la dissociation spontanée de H<sub>2</sub> à la surface d'un nanotube à température ambiante, le stockage de l'hydrogène atomique chimisorbé sur une surface de carbone courbée apparaît comme une piste intéressante ; la distinction entre H° et H2 n'est alors plus importante pour l'introduction du gaz car la surface du carbone aromatique catalyse l'équilibre 2  $H^{\circ} \leftrightarrow H_2.$  Les données théoriques fournies par les astrophysiciens [5] indiquent par ailleurs que la recombinaison de 2 H° en H<sub>2</sub> est un processus faiblement activé. Enfin, la molécule H2 peut aussi être également fortement physisorbée, avec une énergie caractéristique suffisante pour maintenir l'adsorption à température ambiante en considérant le dopage chimique du substrat par des éléments électrodonneurs comme le lithium ou le potassium. Ce dopage vise à augmenter la charge nette du carbone qui aura une tendance naturelle à se localiser sur les bords des amas aromatiques de carbone et à accroître l'énergie d'induction (ou de polarisation) du potentiel d'interaction H<sub>2</sub>/substrat. Dans ces conditions, la molécule H<sub>2</sub> insérée n'a pas tendance à se dissocier, ni le lithium à se regrouper en amas; nous avons ainsi trouvé les conditions d'une super-physisorption pour H<sub>2</sub> permettant de dégager une piste pour l'amélioration des systèmes de stockage.

### Références

- [1] Conard J., Hydrogen storage on solid carbons, Ann. Chim., Sci. Mat.,
- 2001, 26, p. 107. Marinelli F., Pellenq R. J.-M., Conard J., New Trends in Intercalation [2] Compounds for Energy Storage, C. Julien (ed), Kluwer Acad. Pub. Neth., 2002
- a) Dresselhaus M.S., Electronic application of nanotubes NATO-ASI, 2000, *L*6, p. 29 ; b) Dresselhaus M.S., Williams K.A., Eklund P.C., Hydrogen adsorption in carbon materials, *MRS Bulletin*, **1999**, *24*, p. 45.
- Lueking A.D., Yang R.T., Rodriguez N.M., Baker R.T.K., Hydrogen [4] storage in graphite nanofibers: effect of synthesis catalyst and pretreatment conditions, Langmuir, 2004, 20, p. 714.
- [5] Gough S., Schermann C., Pichou F., Landau M., Cadez I., Hall R.I., The formation of vibrationally excited hydrogen molecules on carbon surfaces, Astron. Astrophys. **1996**, 305, p. 687.
- Fillaux F., Menu S., Conard J., Fuzellier H., Parker S.W., Hanon A.C., [6] Tomkinson J., Inelastic neutron scattering study of the proton dynamics in HNO3 graphite intercalation compounds, Chem. Phys., 1999, 242, p. 273.
- Pikunic J., Clinard C., Cohaut N., Gubbins K.E., Guet J.-M., Pelleng R. J.-M., Rannou I., Rouzaud J.-N., Structural modeling of porous carbons: constrained reverse Monte Carlo method, Langmuir, 2003, 9, c8565
- [8] a) Massobrio C., Celino M., Structure des matériaux désordonnés à l'échelle atomique : vers une compréhension de l'ordre à moyenne portée par les méthodes de simulation numérique, L'Act. Chim., oct. 2002, p. 19 ; b) Sautet P., La modélisation théorique : un nouvel outil pour la catalyse hétérogène, L'Act. Chim., mai-juin 2002, p. 73 ; c) Vallet V., Chimie quantique et relativité : exploration des propriétés physiques et chimiques des complexes d'atomes lourds, L'Act. Chim., janvier 2003, p. 3.
- Challet S., Azais P., Pellenq R. J.-M., Duclaux L.,  $\mathsf{D}_2$  adsorption in potassium-doped single-wall carbon nanotubes: a neutron diffraction and isotherms study, Chem. Phys. Letters, 2003, 377, p. 544.
- [10] Liu C., Fan Y.Y., Liu M., Cong H.T., Cheng H.M., Dresselhaus M.S., Hydrogen storage in single-walled carbon nanotubes at room temperature, Science, 1999, 286, p. 1127.
- [11] Nicholson D., Pellenq R. J.-M., Adsorption in zeolites: intermolecular interactions and computer simulation, Advances in Colloid and Interface Science, 1998, 76-77, p. 179.
- [12] Pelleng R. J.-M., Nicholson D., A simple method to calculate dispersion coefficients for isolated and condensed-phase species, Mol. Phys., 1998, 95, p. 549.
- [13] Bienfait M., Zeppenfeld P., Dupont-Pavlovsky N., Palmari J.-P., Johnson M.R., Wilson T., DePies M., Vilches O.E., Adsorption of argon on carbon nanotube bundles and its influence on the bundle lattice parameter, Phys. Rev. Letters, 2003, 9103(3), p. 5503.
- [14] Maresca O., Pelleng R. J.-M., Marinelli F., Conard J., A search for a strong physisorption site for H<sub>2</sub> in Li-doped porous carbons, J. Chem. Phys., 2004, 121, p. 12548.
- [15] Chiarello G., Maccallini E., Agostino R.G., Caruso T., Formoso V., Papagno L., Colavita E., Goldoni A., Larciprete R., Lizzit S., Petaccia L. Vibrational and electronic properties of hydrogen adsorbed on single-wall carbon nanotubes, Phys. Rev. B, 2004, 69, p. 3409.



F. Marinelli

Courriel : P.AZAIS@elexience.fr

6 Centre de recherches sur la matière divisée, CNRS et Université d'Orléans, 45071 Orléans Cedex 02. Courriel : jacques.conard@free.fr





J. Conard

# Les carbones dans les systèmes de stockage électrochimique de l'énergie

François Béguin et Rachid Yazami

**Résumé** De par leur inertie chimique, leur bonne conductivité électrique et leur coût relativement faible, les carbones trouvent de nombreuses applications dans les systèmes de stockage électrochimique de l'énergie. On les utilise comme matériau d'électrode négative de batterie au lithium afin de s'affranchir de la formation de dendrites au cours des cycles de charge/décharge. A l'heure actuelle, le graphite semble être le meilleur matériau, car il offre une très faible variation de potentiel au cours de la décharge. Dans les condensateurs à double couche électrochimique, on recherche au contraire des carbones présentant un nombre important de nanopores accessibles dans lesquels les ions viennent se fixer au cours de la charge. L'énergie stockée peut être accrue par une contribution pseudo-faradique en incorporant des hétéroatomes dans le réseau carboné.

Mots-clés Graphite, carbones nanoporeux, batteries au lithium, supercondensateurs, pseudocapacité.

### Abstract Carbons for electrochemical energy storage Due to their chemical inertness, good electrical conductivity and relatively low cost, carbons are widely used for electrochemical energy storage. They are introduced for the realization of the negative electrode of lithium batteries in order to prevent the formation of dendrites during cycling. Graphite, with a flat discharge plateau, in a narrow potential range, is presently the optimal material. By contrast, carbons with a large number of nanopores in which ions may be trapped during charging are applied in electrochemical double layer capacitors. The stored energy can be enhanced by pseudo-faradaic properties introduced by heteroatoms in the carbon network.

Keywords Graphite, nanoporous carbons, lithium batteries, supercapacitors, pseudocapacitance.

e par leurs propriétés exceptionnelles et la diversité de leurs formes, les matériaux carbonés trouvent de nombreuses applications dans les systèmes de stockage électrochimique de l'énergie, qu'il s'agisse de piles, de batteries ou de supercondensateurs. Les propriétés recherchées des carbones dans ces systèmes sont la conductivité électrique, la stabilité chimique et thermique, la possibilité de les obtenir avec une grande surface spécifique, et l'aptitude de certaines formes à donner des composés d'intercalation. Ils peuvent être utilisés comme additif pour améliorer la conductivité des électrodes, mais aussi comme matériau actif dans le cas de la batterie lithium-ion. Dans les piles au lithium à « cathode liquide » (Li/SOCl<sub>2</sub>, Li/SO<sub>2</sub>...), le carbone constitue l'essentiel de l'électrode sur laquelle la réduction cathodique a lieu lors de la décharge. Dans les piles à combustible fonctionnant à température modérée, le carbone est utilisé pour les plaques bipolaires et comme support de catalyseur pour les électrodes à gaz. Dans les supercondensateurs, les électrodes sont constituées de carbones activés de grande surface spécifique.

Les besoins en sources d'énergie autonomes et d'utilisation souple, en particulier dans les matériels électroniques portables et les véhicules automobiles, conduisent à favoriser les systèmes rechargeables comme les batteries et les supercondensateurs, plutôt que les piles. Cet article illustre deux applications commerciales en plein essor où les carbones jouent un rôle clé : les batteries lithium-ion et les supercondensateurs.

### Les batteries lithium-ion

Depuis l'introduction des piles au lithium au début des années 70, des travaux de recherche considérables ont été

menés afin de réaliser un système rechargeable de rendement correct au cours des cycles de charge/décharge, et non dangereux en milieu organique. Le remplacement du métal alcalin par du carbone, dans lequel le lithium est inséré réversiblement, a constitué un tournant technologique. Le système est commercialisé depuis 1991 sous l'appellation batterie « lithium-ion » [1].

Le principe de fonctionnement de la batterie lithium-ion est illustré dans la *figure 1*. Il repose sur le transfert réversible du lithium à travers l'électrolyte entre deux électrodes constituées de composés d'intercalation : l'une à base d'oxyde d'un métal (M = Co, Ni, Mn...), constituant le pôle positif, l'autre à base de carbone (pôle négatif). La réaction de la cellule peut être schématisée par l'équation (1) :

$$\label{eq:limbolic} \begin{split} \text{LiMO}_2 + 6 \ \text{C} &\leftrightarrow \text{Li}_{1-x}\text{MO}_2 + \text{Li}_x\text{C}_6 \end{split} \tag{1}$$
 (état déchargé) (état chargé)

La différence d'activité chimique du lithium dans l'oxyde de métal et dans le carbone est à l'origine de la différence de potentiel entre les électrodes (ou force électromotrice, fem). Celle-ci est de l'ordre de 3,6 V, environ trois fois supérieure à celle des générateurs alcalins. La *figure 2* montre quelques modèles commerciaux de la batterie lithium-ion.

# Le carbone comme matériau d'électrode négative

L'insertion chimique du lithium dans le graphite est connue depuis le milieu des années 50 [2], et a été étudiée dans d'autres formes de carbone une vingtaine d'années plus tard [3]. L'idée d'utiliser ces matériaux dans un système rechargeable au lithium a été présentée pour la première fois en France au début des années 80 [4]. Le problème de la co-intercalation du solvant est critique dans le fonctionnement des électrodes en graphite du fait du gonflement, voire de l'exfoliation qu'il entraîne, conduisant à une dégradation des caractéristiques recherchées, à savoir la cyclabilité et la tenue mécanique [5]. La solution a été trouvée grâce à l'utilisation de carbones non graphitisés en présence de carbonate de propylène comme solvant de l'électrolyte, ou de graphite en présence de carbonate d'éthylène [6].

### Les carbones non graphitisés

Les premières batteries commercialisées au Japon par Sony étaient à base de carbones durs ou de cokes [1]. La particularité de ces matériaux est qu'ils permettent d'utiliser le carbonate de propylène, solvant



Figure 1 - Schéma du principe de fonctionnement de la batterie lithium-ion.



Figure 2 - Quelques modèles de batteries lithium-ion commerciales (Saft-France).

très polaire, relativement peu coûteux, stable, et utilisable sur une très grande gamme de température. En outre, leur potentiel de fonctionnement est suffisamment élevé pour éviter la formation de lithium métallique lors de la charge, assurant ainsi une grande sécurité à la batterie. La nanotexture désordonnée de ces carbones offre plusieurs possibilités de sites pour le stockage du lithium : intercalation entre les couches bidimensionnelles imparfaites [7], formation d'agrégats métalliques [8] et chimisorption [9]. De ce fait, certains de ces carbones affichent une capacité de stockage bien supérieure à la valeur théorique de 372 mAh/g correspondant à la formation de LiC<sub>6</sub>. La courbe thermodynamique potentiel/composition de la figure 3a, obtenue avec un coke de pétrole traité à 1 100 °C, ne montre pas de plateau. Ceci est dû à la dispersion des niveaux d'énergie associés aux différents sites de stockage du lithium [10]. La formation d'agrégats métalliques à un potentiel voisin de celui du lithium métallique a été montrée par résonance magnétique nucléaire du lithium [11]. A cause de limitations thermodynamigues (réactions irréversibles, sites devenus inaccessibles) et cinétiques (énergie d'activation), la capacité de cyclage pratique de ces carbones n'excède pas 300 mAh/g. Graduellement, ils ont été abandonnés dans les batteries commerciales au profit du graphite. C'est d'ailleurs pourquoi des études fondamentales sont poursuivies sur ces matériaux dans le but de les optimiser.

### • Le graphite naturel et artificiel

Lorsque le lithium est intercalé par voie électrochimique entre les feuillets du graphite, la stœchiométrie peut aller jusqu'à x = 1 dans  $Li_xC_6$ . Contrairement aux cokes, la courbe galvanostatique obtenue lors de l'insertion du lithium dans le graphite présente des plateaux associés à la formation de stades successifs (figure 3b). La notion de stade est introduite dans l'article de C. Hérold et P. Lagrange [12]. Successivement, on observe le stade l' dilué (pour x < -0,1), dans lequel le lithium est présent de manière aléatoire entre toutes les couches, puis les stades IV, III, IIL, II et I, caractérisés par une périodicité particulière de l'empilement des couches de lithium et de carbone. Le composé de stade IIL correspond à une composition Li<sub>1/3</sub>C<sub>6</sub> et comprend une couche désordonnée (« liquide ») de lithium séparée par deux couches de carbone. Dans les composés de stade II et I, de compositions respectives Li1/2C6 et LiC6, la couche de lithium est en épitaxie avec le réseau hexagonal du graphite et forme une structure dite « hexale » [3]. La courbe de voltamétrie cyclique présentée dans la figure 4 traduit la succession



Figure 3 - Courbes potentiel/composition lors de l'insertion électrochimique du lithium à courant constant dans un coke (a) et dans le graphite naturel (b).



Figure 4 - Cyclovoltammogramme (0,5  $\mu V.s^{-1})$  d'une cellule Li/EC-DMC-LiPF<sub>6</sub>/graphite.

Les pics correspondent aux transitions de stades d'intercalation indiquées en chiffres romains.

des stades d'insertion dans le graphite, chaque pic correspondant à une transition entre deux stades. D'un point de vue appliqué, la *figure 3b* démontre l'avantage du graphite comme matériau d'électrode, puisque la majeure partie du processus d'intercalation/désintercalation se déroule à un potentiel quasi constant et proche de celui du lithium métallique.

### Les condensateurs électrochimiques

Les condensateurs électrochimiques (que l'on appelle aussi supercondensateurs) sont généralement utilisés en complément d'une batterie ou d'une pile à combustible comme source de puissance, notamment lors des phases d'accélération d'un véhicule électrique.

Un condensateur électrochimique est constitué de deux électrodes polarisées plongeant dans un électrolyte (*figure 5*). Les charges sont accumulées dans la double couche électrochimique qui se forme à l'interface électrode/ électrolyte. La capacité de chacune des électrodes est donnée par la relation (2) :





Figure 5 - Représentation schématique d'un condensateur électrochimique.

Les cations (rouges) et anions (bleus) de l'électrolyte sont attirés respectivement par les électrodes polarisées négativement et positivement.

où  $\varepsilon$  est la constante diélectrique de la solution, S est l'aire de l'interface électrode/électrolyte, et *d* est l'épaisseur de la double couche électrochimique. Comme *d* est généralement inférieure à 1 nm, on atteint facilement avec ces systèmes des capacités spécifiques de l'ordre de 0,1 F/m<sup>2</sup>. Si les ions sont adsorbés sur des électrodes en carbone activé de grande surface spécifique, les capacités obtenues sont considérables. Par exemple, pour une capacité spécifique de 0,1 F/m<sup>2</sup> et une surface spécifique de l'ordre de 1 000 m<sup>2</sup>/g, la capacité obtenue est de 100 F par gramme de carbone.

L'énergie électrique stockée dans un supercondensateur est liée à la capacité C et à la tension U, suivant la formule (3) :

$$W = \frac{1}{2}CU^2 \tag{3}$$

La capacité *C* dépend principalement du matériau d'électrode, alors que la tension de fonctionnement est déterminée par la fenêtre de stabilité de l'électrolyte. En milieu organique, les condensateurs peuvent fonctionner à  $\sim 2,5$  V, alors qu'en milieu aqueux, il faut généralement opérer en dessous de 1 V. La densité d'énergie d'un condensateur symétrique est donc plus élevée d'environ un ordre de grandeur en milieu organique que dans un électrolyte aqueux.

A l'inverse d'un accumulateur, dans un condensateur électrochimique à double couche, il n'y a pas de transformation de phase des électrodes. Comme il s'agit d'un phénomène de surface, la dynamique de propagation des charges est très élevée, ce qui permet d'échanger très rapidement l'énergie, donc de développer une puissance élevée. La puissance P d'un supercondensateur est donnée par l'équation (4) :

$$P = \frac{U^2}{4R_S} \tag{4}$$

où  $R_S$  est la résistance interne que l'on appelle aussi résistance série.  $R_S$  est la somme des résistances de l'ensemble des matériels entre les contacts externes, c'est-à-dire le substrat, le carbone, le liant, le séparateur et l'électrolyte. Comme les supercondensateurs sont destinés à des applications de haute puissance, il est essentiel d'abaisser le plus possible  $R_S$  en utilisant notamment des additifs conducteurs dans les électrodes.

Les condensateurs électrochimiques peuvent être de deux types, suivant la nature du mécanisme de stockage des charges. Dans les condensateurs électrochimiques à double couche (« electrochemical double layer capacitors », EDLC), les électrodes sont en carbone activé, et le phénomène fondamental est une attraction électrostatique entre les ions et la surface des électrodes. La capacité des carbones activés est limitée par leur capacité spécifique, de l'ordre de 0,1 F/m<sup>2</sup> [13], et par leur surface spécifique qui ne peut excéder 2 500-3 000 m<sup>2</sup>/g.

Dans le second type de condensateurs, appelés aussi pseudo-condensateurs, des réactions redox rapides ont lieu avec les matériaux de cathode ou/et d'anode [14]. Dans ce cas, à l'inverse d'une batterie, la charge transférée est proportionnelle à la tension, comme dans un condensateur réel, et on parle de pseudo-capacité. Les matériaux d'électrode présentant des propriétés de pseudo-capacité sont généralement des oxydes métalliques à valences multiples (RuO<sub>2</sub>, MnO<sub>2</sub>...) [15-16] ou des polymères conducteurs [17]. Un exemple de réaction pseudo-faradique est illustré par l'équation (5) pour l'oxyde de ruthénium :

$$RuO_{a}(OH)_{b} + \delta H^{+} + \delta e^{-} \leftrightarrow RuO_{a-\delta}(OH)_{b+\delta}$$
(5)

Les carbones dopés par des hétéroatomes, notamment l'oxygène et l'azote, peuvent aussi présenter des propriétés de pseudo-capacité qui mettent en jeu des réactions redox avec les fonctions de surface [18].

### Les carbones pour les condensateurs électrochimiques à double couche (EDLC)

### • Les carbones activés

En général, il est admis que le carbone activé doit posséder une surface spécifique très développée, afin de pouvoir piéger un nombre important d'ions à l'interface électrode/ électrolyte [14]. Cependant, cette surface doit être électrochimiquement accessible aux ions. C'est pourquoi, en plus d'une quantité importante de micropores (pores de diamètre inférieur à 2 nm), où les ions seront adsorbés pour former la double couche électrochimique, la présence de mésopores (diamètre de 2 à 50 nm) est essentielle pour un déplacement rapide des ions jusqu'aux sites microporeux où ils sont piégés. L'activation par KOH semble être la plus adaptée pour donner des carbones de porosité très développée, avec des micropores qui contribuent efficacement à la capacité [19].

### • Les carbones poreux préparés par les techniques de réplique (« template »)

La dynamique de propagation des charges et la quantité stockée dépendent dans une large mesure de la manière dont les pores sont connectés entre eux. La solution idéale serait de disposer d'un carbone de grande surface spécifique dans lequel les micropores (jouant le même rôle que les pièces d'un bâtiment) sont connectés à un réseau régulier de mésopores (les couloirs d'accès aux pièces). Les carbones synthétisés dans des matrices en silice mésoporeuse, jouant le rôle de gabarit (« template ») [20], satisfont en grande partie ce critère. Les méthodes de préparation de ces matériaux ainsi que leurs caractéristiques nanotexturales sont décrites dans l'article de C. Vix-Guterl *et al.* [21].

Une relation de proportionnalité a été trouvée entre la capacité d'une série de carbones « template », en milieu aqueux ou organique, et le volume de micropores déterminé par adsorption de  $CO_2$  à 273 K (*figure 6*) [22]. Avec ce type de carbones, les ions sont donc essentiellement piégés dans les ultramicropores (< 0,7 nm). Dans un carbone activé, au contraire, nombre d'ultramicropores sont inutilisés car le trajet des ions jusqu'à la surface active est très long et sinueux, avec un nombre considérable de goulots d'étranglement.



Figure 6 - Relation entre la capacité de carbones nanotexturés préparés par la technique de réplique et leur volume de micropores déterminé par adsorption de CO<sub>2</sub>.

Électrolyte organique : solution molaire de  $N(C_2H_5)_4$  BF<sub>4</sub> dans l'acétonitrile. Électrolyte aqueux : solution molaire de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Bien que les carbones « template » soient relativement chers et difficiles à préparer, ce sont des matériaux très intéressants sur le plan fondamental, car ils permettent d'obtenir des informations précieuses sur les effets de taille de pores dans le phénomène de formation de la double couche avec un matériau poreux.

### Les carbones dans les pseudo-condensateurs

Une solution élégante pour accroître la capacité des carbones consiste à les doper par des hétéroatomes qui introduisent des propriétés pseudo-faradiques. Jusqu'à maintenant, l'azote est le principal dopant [23] qui a été considéré pour modifier les propriétés électrochimiques des carbones. Il peut être soit substitué au carbone (« azote dans le réseau »), soit lié aux atomes de carbone au bord des feuillets (« azote chimique »).

La figure 7 montre des courbes de voltamétrie cyclique obtenues avec un carbone activé préparé à partir de polyacrylonitrile (PAN) et contenant de l'ordre de 7 % d'azote [18]. On observe que ces courbes présentent la forme rectangulaire typique attendue pour un condensateur. Les courbes de charge/décharge galvanostatique du matériau azoté préparé à partir de la poly(4-vinylpyridine) (PVPox), et qui contient environ trois fois moins d'azote que le PAN, montrent une bonne relation de proportionnalité entre la tension et la charge, même sous une densité de courant aussi intense que 1 000 mA/g (figure 8). En milieu  $H_2SO_4$ , la capacité de







Figure 8 - Charge/décharge galvanostatique à 500 et 1 000 mA/g d'un condensateur dans lequel les électrodes sont constituées d'un carbone activé préparé à partir de poly(4-vinylpyridine) (électrolyte : 1 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

carbones de nanotexture comparable (S<sub>BFT</sub>  $\approx$  800 m<sup>2</sup>/g) est proportionnelle à la quantité d'azote [24]. Les valeurs de capacité obtenues avec ces matériaux résultent d'une synergie de la nanotexture et des effets pseudo-faradiques dus aux hétéroatomes. De tels carbones ouvrent donc de nouvelles perspectives pour le développement de supercondensateurs de haute performance.

### Conclusion

Cet article ne constitue pas une présentation exhaustive des applications des carbones dans les systèmes de stockage électrochimique de l'énergie. En revanche, au travers des quelques exemples présentés, il est clair que le matériau carbone est très versatile et présente de fortes potentialités pour des développements futurs. Parmi les travaux en cours sur les anodes pour batteries lithium-ion, on peut mentionner notamment les études sur des électrodes composites carbone/silicium, carbone/étain... ou encore l'utilisation des nanotubes comme percolants d'électrodes. Pour les supercondensateurs, le champ des possibilités est probablement encore plus vaste. Un grand nombre d'études sont consacrées à l'utilisation de nanotubes comme support d'oxydes à propriétés pseudo-capacitives. Les phases actives carbonées peuvent encore être améliorées, notamment en adaptant la taille des pores à celle des ions de l'électrolyte. A ce point de vue, les liquides ioniques constituent une famille très prometteuse d'électrolytes pour cette application. Les carbones à propriétés pseudo-capacitives sont probablement aussi une solution d'avenir, car ils sont faciles à préparer, peu onéreux, et pourraient assurer de meilleures performances au cours du vieillissement des systèmes.

Enfin, il faut souligner que dans le cas des piles à combustible, il conviendra de s'intéresser un peu plus aux effets des carbones. L'électrodécomposition de l'eau avec une électrode en carbone semble aussi un bon moyen de stocker l'hydrogène, permettant de développer un stockage électrochimique en milieu aqueux.

### Références

- Nagaura T., Progress in Batteries & Batteries Materials, 1991, 10, p. 218. [1]
- Hérold A., Bul. Soc. Chim. France, 1955, 187, p. 999. [2]
- Guérard D., Hérold A., Carbon, 1975, 13, p. 337
- i4] Yazami R., Touzain P., J. Power Sources, 1983, 9, p. 365.
- [5] Besenhard J.O., Carbon, 1976, 14, p. 111.
- Sekai K., Azuma H., Omaru A., Fujita S., Imoto H., Endo T., Yamaura K., [6] Nishi Y., Mashiko S., Yokogawa M., J. Power Sources, 1993, 43, p. 241.

- [7] Mabuchi A., Tokumitsu K., Fujimoto H., Kasuh T., J. Electrochem. Soc., 1995, 142, p. 1041.
- [8] Chevallier F., Letellier M., Morcrette M., Tarascon J.-M., Frackowiak E. Rouzaud J.-N., Béguin F., Electrochem. Solid State Lett., 2003, 6, p. A225.
- Deschamps M., Yazami R., J. Power Sources, 1997, 68, p. 236.
- [10] Reynier Y.F., Yazami R., Fultz B., J. Electrochem. Soc., 2004, 151, p. A422
- [11] Letellier M., Chevallier F., Clinard C., Frackowiak E., Rouzaud J.-N., Béguin F., *Chem. Phys.*, **2003**, *118*, p. 6038. [12] Hérold C., Lagrange P., *L'Act. Chim.*, **2006**, *295-296*, p. 33.
- [13] Conway B.E., Electrochemical supercapacitors scientific fundamentals and technological applications, Kluwer Academic/Plenum, New York, 1999.
- [14] Frackowiak E., Béguin F., Carbon, 2001, 39, p. 937.
- [15] Miller J.M., Dunn B., Tran T.D., Pekala R.W., Langmuir, 1999, 15, p. 799. [16] Raymundo-Piñero E., Khomenko V., Frackowiak E., Béguin F., J. Electrochem. Soc., **2005**, 152, p. A229.
- [17] Laforgue A., Simon P., Sarrazin C., Fauvarque J.-F., J. Power Sourc., 1999, 80, p. 142.
- [18] Lota G., Grzyb B., Machnikowska H., Machnikowski J., Frackowiak E., Chem. Phys. Lett., 2005, 404, p. 53
- [19] Lozano-Castelló D., Cazorla-Amorós D., Linares-Solano A., Shiraishi S., Kurihara H., Oya A., Carbon, 2003, 41, p. 1765.
- [20] Ryoo R., Joo S.H., Kruk M., Jaroniec M., Adv. Mater., 2001, 13, p. 677.
   [21] Vix-Guterl C., Parmentier J., Delhaes P., L'Act. Chim., 2006, 295-296,
- p. 124. [22] Vix-Guterl C., Frackowiak E., Jurewicz K., Friebe M., Parmentier J., Béguin F., Carbon, 2005, 43, p. 1293.
- [23] Kaptein F., Moulijn J.A., Matzner S., Boëhm H.P., Carbon, 1999, 37, p. 1143.
- [24] Frackowiak E., Lota G., Machnikowski J., Vix-Guterl C., Béguin F., Electrochim. Acta, 2006, 51, p. 2209.



Francois Béguin est professeur à l'université d'Orléans, Centre de Recherche sur la Matière Divisée\*. **Rachid Yazami** 



R. Yazami

est directeur de recherche F. Béquin CNRS au California Institute of Technology\*\*.

Centre de Recherche sur la Matière Divisée, UMR 6619, CNRS-Université d'Orléans, 1B rue de la Férollerie, 45071 Orléans Cedex 02

Tél. : 02 38 25 53 75. Fax : 02 38 63 37 96.

Courriel : beguin@cnrs-orleans.fr

\*\* LIA, CNRS-Caltech, Matériaux pour l'énergétique électrochimique, California Institute of Technology, MC 138-78, Pasadena, CA 91125 (États-Unis).

### **Programme Matériaux et Procédés** Appel à projets ANR 2006

Les projets de recherche en partenariat entre le milieu académique et l'industrie devront s'inscrire dans l'un des trois thèmes suivants :

- Renforcement des performances des matériaux
- Matériaux et procédés respectueux du développement durable
- Ingénierie et simulation numérique du comportement des matériaux et des procédés d'élaboration et de mise en oeuvre

Date limite de soumission des dossiers : 12 mai 2006

# 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	<b>Importance of the carbon surface chemistry: methods of characterization</b> 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.
Kevwords	Carbon materials, surface chemistry, methods of characterization.

n général, les matériaux carbonés constituent une source inexhaustible 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 l).

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 guantitative 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<sup>(1)</sup>. 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, guinone 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<sup>(2)</sup>. 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<sup>(3)</sup>.

Le matériau carboné présente un caractère acidobasique lié notamment à la présence d'hétéroéléments ; 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



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  $\pi$  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 HCI) 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 <sup>13</sup>C permet d'identifier les différentes formes d'oxygène liées aux atomes de carbone [16]. La RMN de <sup>15</sup>N, 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 C1s 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 déclinerons 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 carbones 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 O<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, NO, SO<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub> 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 : HNO<sub>3</sub>) conduisent à la formation de défauts de structure et da la teneur en sites actifs.
- (2) Des solutions aqueuses telles que H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, NaOCI, HNO<sub>3</sub> 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.
- Leon y Leon C.A., 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.
- 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.
- 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.,
- [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 6<sup>th</sup> international conference on nanotechnology in carbon, Batz-sur-Mer, 10-13 octobe 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, 3<sup>rd</sup> 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] Figuieredo J.L., Pereira M.F.R., Freitas M.M.A., Orfao J.J.M.,
- [13] Figuieredo 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., Bandosz 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., Kidena K., Nomura M., Analysis of oxygenfunctional groups in brown coals, *Fuel Proc. Technol.*, 2000, 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\*.

### **Cathie Vix-Guterl**



C. Vix-Guterl

des Surface et Interfaces (ICSI) de Mulhouse; elle y est responsable de l'équipe « Carbones et céramiques »\*\*.

est chercheur CNRS à l'Institut de Chimie

\* 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

94 l'actualité chimique - mars-avril 2006 - n° 295-296

# Charbons actifs et traitement des eaux

Catherine Morlay, Isabelle Laidin, Manuel Chesneau et Jean-Pierre Joly

**Résumé** Les exigences croissantes relatives à la qualité des eaux, et en particulier à celle des eaux destinées à la consommation humaine, impliquent une large utilisation des charbons actifs dans des applications présentes et à venir. Le défi à relever consiste à adapter les propriétés de texture et de chimie de surface de ces matériaux à la résolution de nouveaux problèmes, tout en baissant leur coût de fabrication. Ce défi stimule une recherche active, tant appliquée que fondamentale, incluant la possibilité d'utiliser de nouveaux précurseurs, la compréhension des mécanismes de carbonisation, d'activation, d'adsorption et de régénération.

Mots-clés Charbons actifs, traitement des eaux, adsorption.

### Abstract Activated carbons in water treatment

Growing demand for water quality, in particular that of clean drinking water, guarantees that activated carbons have numerous current and future applications. The challenge consists in adapting their textural and surface chemistry properties to the resolution of new problems, while decreasing their manufacturing cost. This motivates active research, both applied and fundamental: the possibility of using new precursors, the understanding of the mechanisms of carbonization, activation, adsorption and regeneration.
 Keywords

La place des charbons actifs dans le traitement des eaux

Les charbons actifs (CA), bien qu'utilisés depuis longtemps [1], continuent à être développés, en particulier en raison de la demande croissante d'eaux de qualité. En 2002, leur consommation mondiale (toutes applications confondues) était estimée à 750 000 t/an, avec une prévision de croissance de 4 %/an jusqu'à environ 840 000 t/an en 2005. Le domaine du traitement des eaux représente le marché le plus important, avec plus de 35 % de cette consommation mondiale (soit environ 270 000 t en 2002). En 2002, le marché mondial du CA utilisé pour le traitement des eaux représentait environ 470 millions de dollars. L'application principale, et celle présentant la plus forte croissance, concerne la production d'eau destinée à la consommation humaine [2].

### Intérêts et rôles du charbon actif

Dans l'industrie du traitement des eaux, les CA sont utilisés principalement en tant que très bons adsorbants de la matière organique (MO). En effet, ce sont d'une part des adsorbants à très large spectre, et la plupart des molécules organiques se fixent à leur surface, et d'autre part, ils permettent l'élimination de composés présents à l'état de traces (concentrations de l'ordre du  $\mu$ g.L<sup>-1</sup>). Pour cette dernière raison, l'adsorption sur CA est très généralement mise en œuvre en fin de filière, les traitements plus « grossiers » situés en amont ayant pour but d'éviter que le CA ne soit trop rapidement saturé par la MO [3].

En production d'eau potable ou d'eaux de très grande pureté (eaux ultra-pures pour les laboratoires d'analyse ou pour l'industrie pharmaceutique ou électronique), le traitement d'affinage sur CA a pour but d'éliminer la matière organique naturelle (MON) qui contient des macromolécules naturelles, des composés responsables de la couleur, de goûts et odeurs, des précurseurs de trihalométhanes (THM), du carbone organique dissous biodégradable (CODB), mais aussi des micropolluants organiques d'origine anthropogénique, comme des pesticides et leurs résidus de dégradation, des phénols, des composés organohalogénés, des colorants, des hydrocarbures, des tensioactifs...

En traitement tertiaire des eaux résiduaires urbaines ou industrielles, le CA permet, soit de retenir les composés organiques dissous réfractaires au traitement biologique situé en amont, soit de parfaire l'élimination de la MO avant rejet.

Certains CA sont également capables d'adsorber des composés minéraux et en particulier des métaux toxiques (cadmium, cuivre, plomb, zinc, mercure...) présents à l'état de traces dans les eaux. Par ailleurs, des CA macroporeux peuvent être utilisés comme supports de bactéries ; dans ce cas, ces dernières dégradent une fraction de la MO adsorbée et opèrent ainsi une régénération partielle *in situ* de l'adsorbant.

Il faut également signaler leur action catalytique sur la réaction de réduction du chlore libre, action qui peut être mise à profit pour éliminer l'excès de chlore contenu dans une eau (déchloration) :

$$\mathrm{Cl}_2 + \mathrm{H}_2\mathrm{O} \rightarrow 2 \ \mathrm{HCl} + \frac{1}{2} \ \mathrm{O}_2$$

Enfin, un autre intérêt majeur du traitement de l'eau par adsorption sur CA est de ne pas générer de sous-produits, contrairement aux nombreux traitements d'oxydation  $\begin{array}{l} \mathsf{CA}: \mathsf{charbon} \ \mathsf{actif}.\\ \mathsf{CAG}: \mathsf{charbon} \ \mathsf{actif} \ \mathsf{en} \ \mathsf{grains}.\\ \mathsf{CAP}: \mathsf{charbon} \ \mathsf{actif} \ \mathsf{en} \ \mathsf{poudre}.\\ \mathsf{MO}: \mathsf{matière} \ \mathsf{organique}.\\ \mathsf{MON}: \mathsf{matière} \ \mathsf{organique} \ \mathsf{naturelle}.\\ \mathsf{pH}_{\mathsf{PCN}}: \mathsf{pH} \ \mathsf{de} \ \mathsf{point} \ \mathsf{de} \ \mathsf{charge} \ \mathsf{nulle}.\\ \mathsf{PNP}: \mathsf{paranitrophénol}. \end{array}$ 



Figure 1 - Places du charbon actif dans la filière de production d'eau potable.

qui peuvent être utilisés, en particulier pour détruire les micropolluants organiques lors de la production d'eau potable [3].

### Mises en œuvre industrielles

# Production d'eau destinée à la consommation humaine

Dans la filière de potabilisation d'une eau, deux formes de CA peuvent être mises en œuvre [3] (*figure 1*) :

- le charbon actif en poudre (CAP) : en tête de filière, pour traiter les pollutions accidentelles ou saisonnières de la ressource en eau ;

- le charbon actif en grains (CAG) : en remplacement d'un filtre à sable ou en 2<sup>e</sup> étage de filtration, pour l'affinage de la qualité de l'eau.

Au niveau de l'affinage, certains CAG macroporeux, dits « biologiques », permettent la « sédentarisation » de bactéries et offrent ainsi le double avantage d'assurer l'adsorption de la MO et de favoriser son élimination biologique. A l'heure actuelle, ce procédé est mis en place sous forme du couplage ozone-CAG qui en améliore les performances (procédé Ozocarb® des sociétés Pica, Sabla et Trailigaz). Il en résulte une plus longue durée de vie du CAG (jusqu'à huit ans).

Pour l'élimination des micropolluants organiques, il est possible de recirculer en continu le CAP afin d'optimiser son utilisation, ou de coupler adsorption sur CAP et filtration sur membrane (procédé Opaline® de la société Veolia Waters Solutions & Technologies, procédé Cristal® de la Société Lyonnaise des Eaux).

### Traitement des eaux de process et des eaux résiduaires urbaines ou industrielles

Les CA interviennent dans l'industrie pour la production et le recyclage des eaux de process et pour le traitement des eaux avant rejet. Ainsi, en éliminant le chlore libre et la MO,

Tableau I - Différentes familles de charbons actifs utilisés en traitement des eaux.

bois

bois

noix de coco

houille bitumineuse

PICAZINE

PICASORB

PICACTIF

PICACARB

le CA permet de protéger les procédés de purification situés en aval (membranes, résines échangeuses d'ions...).

### Utilisation du charbon actif chez le particulier

L'intérêt croissant du public pour la qualité de l'eau potable distribuée a stimulé la demande en CA pour des filtres domestiques, dans le but d'éliminer le chlore résiduel, les composés responsables de goûts et odeurs, les pesticides et autres micropolluants organiques ou inorganiques [4]. Ces filtres domestiques peuvent être placés :

- au « point d'utilisation » : carafe filtrante ou cartouche à placer sur le robinet ;

- au « point d'entrée » de l'habitation : systèmes installés sur la canalisation d'arrivée d'eau.

### Préparation

### et caractérisation des charbons actifs

L'utilisation des CA en traitement des eaux fait appel à plusieurs qualités de produits pour répondre aux différentes applications [1]. Ces qualités varient selon la matière première (noix de coco, bois, houille bitumineuse, tourbe), les conditions de carbonisation et le mode d'activation (physique ou chimique) utilisés.

L'activation chimique correspond à une déshydratation en milieu acide (avec l'acide phosphorique par exemple) vers 500 °C. L'activation physique, réalisée après carbonisation de la matière première, consiste en une oxydation partielle par  $CO_2$  ou la vapeur d'eau vers 800-900 °C. Ces traitements d'activation ont pour but de développer et de moduler la structure poreuse du CA obtenu et conduisent à une très forte augmentation de sa surface spécifique (jusqu'à 2 000 m<sup>2</sup>/g). Le *tableau I* présente, pour différentes familles de CA, le précurseur, le mode d'activation, le type de porosité et le domaine d'aires spécifiques, montrant ainsi que les CA d'une même gamme peuvent présenter des caractéristiques textu-

> rales différentes. En fait, les CA sont des matériaux complexes pouvant être décrits par diverses caractéristiques physiques et chimiques dont les principales sont rappelées dans le *tableau II*; on y trouve également les valeurs correspondantes pour deux CA utilisés en traitement des eaux.

Les CA sont ensuite mis sous forme de poudre (taille de particules :  $D < 180 \ \mu m$ ), de grains (180  $\mu m < D <$  quelques mm) ou de granulés extrudés (utilisation d'un liant). Dans le cadre de

*μ : microporosité (tai	lle des pores d < 2 nm) ; m : i	mésoporosité (2 < d < 50 r	nm) ; M : macro	oporosité (d > 50 nm) [5].
Nom	Matière première	Mode d'activation	Type de pores*	Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)
PICABIOL	h a ia	abimimus (ULDO)		1 000 } 1 000

chimique (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)

physique (H<sub>2</sub>O)

physique (H<sub>2</sub>O)

physique (H<sub>2</sub>O)

µ, m et M

μ et m

m

µ et m

1 000 à 1 800

900 à 1 200

900 à 2 000

900 à 1 400

l'actualité chimique - mars-avril 2006 - n° 295-296

la production d'eau potable, il faut s'assurer que les CA utilisés ne relarguent pas de composés toxiques ou indésirables (hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) ou certaines espèces métalliques) [3].

### Régénération des charbons actifs

La nécessité de régénérer les CA répond à un besoin technique (saturation) et économique [1]. La régénération par voie thermique est la plus employée. Elle consiste à chauffer le CA usé au-dessus de 750 °C et sous vapeur d'eau pour libérer la porosité par désorption et décomposition de la MO. Des traitements de lavage aqueux pour diminuer les cendres accumulées peuvent compléter cette régénération. Après de multiples régénérations, le CA en fin de vie est géré comme un déchet et il est incinéré.

### Avancées de la recherche fondamentale

### Mécanismes de l'adsorption en phase aqueuse

En phase liquide, les solutés et le solvant sont en compétition pour l'adsorption sur le solide. De plus, le phénomène d'adsorption liquide-solide doit être considéré comme un partage du soluté entre la solution et l'adsorbant. Dans le cas des composés organiques, le soluté peut s'adsorber non seulement parce qu'il est attiré par le solide mais aussi parce que la solution peut le rejeter en raison de son hydrophobicité. Le phénomène d'adsorption dépend donc des caractéristiques de l'adsorbant et de celles de l'adsorbat et de la solution [6-7].

Les caractéristiques de l'adsorbant à considérer sont sa structure poreuse et sa chimie de surface. Ainsi, de petites molécules comme le phénol ont accès à la plupart des micropores, la MON peut accéder aux mésopores et les bactéries ne pénètrent que dans les macropores. Par ailleurs, les micropores étroits, lorsqu'ils sont accessibles, peuvent favoriser une interaction physique forte entre adsorbat et adsorbant [8].

L'analyse de la littérature fait apparaître un large consensus selon lequel la connaissance de la chimie de surface de l'adsorbant est essentielle à la compréhension du processus d'adsorption [6-7]. Il est maintenant établi que les CA sont constitués de feuillets graphitiques enchevêtrés (modèle du « papier froissé » [9]) dont les bords portent des hétéroatomes (principalement oxygène et azote) formant de nombreux groupements fonctionnels à caractère acide ou basique (ces groupements sont décrits en détail par ailleurs [10-12]). En solution aqueuse, ceux-ci sont susceptibles de se protonner ou de se déprotonner en fonction de la valeur du pH de la solution, faisant ainsi apparaître des charges, comme par exemple :

 $\begin{array}{rcl} (CA)-COOH + H_2O & & (CA)-COO^- + H_3O^+ \\ (CA)-NH_2 + H_3O^+ & & (CA)-NH_3^+ + H_2O \end{array}$ 

Ceci est à l'origine du caractère amphotère des CA. Le pH pour lequel la charge nette de la surface est nulle est appelé « pH de point de charge nulle », pH<sub>PCN</sub>. Si pH<sub>solution</sub> < pH<sub>PCN</sub>, alors la surface du CA est globalement chargée positivement, et inversement.

De récents efforts de synthèse des travaux réalisés depuis plusieurs décennies ont permis de dégager un schéma géné-

Tableau II - Principales caractéristiques texturales et physico-chimiques de deux charbons actifs utilisés en traitement des eaux. (1) titrage par NaOH ; (2) titrage par HCI.

Caractéristiques	PICABIOL	PICACARB
Surface spécifique (m²/g)	1 500	1 100
Volume microporeux (cm <sup>3</sup> /g)	0,7	0,4
Volume mésoporeux (cm <sup>3</sup> /g)	0,3	0,15
Densité apparente (g/cm <sup>3</sup> )	0,22	0,50
Teneur en cendres (%)	5	8
Teneur en carbone (%)	75	96
Teneur en oxygène (%)	20	2
Point de charge nulle (pH <sub>PCN</sub> )	3	9
Fonctions de surface de type acide (méq/g) <sup>(1)</sup>	2	0,5
Fonctions de surface de type basique (méq/g) <sup>(2)</sup>	0,2	0,5

ral d'interprétation du phénomène d'adsorption selon lequel les interactions adsorbat-adsorbant peuvent être de deux types : ionique ou non ionique [6-7]. On entend par interactions ioniques, les forces coulombiennes agissant entre les ions en solution et les charges à la surface du CA. Les interactions non ioniques regroupent quant à elles les forces de van der Waals, les liaisons hydrogène et les interactions  $\pi$ - $\pi$ .

D'autre part, les groupements fonctionnels pouvant être donneurs ou accepteurs d'électrons, ils modifient la densité électronique des feuillets graphitiques qui les portent ; par exemple, les groupements carboxyliques diminuent cette densité [6].

### Adsorption de composés inorganiques

L'adsorption des composés inorganiques est essentiellement due à des interactions de nature ionique [6]. Il est donc indispensable de prendre en compte la spéciation de l'adsorbat, c'est-à-dire les différentes formes sous lesquelles il est présent en solution, pour déterminer la charge électrique qu'il porte.

La figure 2 présente l'adsorption à pH 6,5 et à 25 °C du cation  $Cd^{2+}$  (seule forme du cadmium à ce pH) sur des CA caractérisés par différentes valeurs de pH<sub>PCN</sub> mesurées par la méthode de Noh et Shwarz [13]. Il apparaît clairement que l'adsorption de  $Cd^{2+}$  est plus importante sur les CA dont le pH<sub>PCN</sub> est inférieur au pH de la solution, c'est-à-dire sur les CA dont la charge nette de surface est négative au pH de travail.

### Adsorption de composés organiques

L'adsorption des composés organiques peut faire intervenir des interactions ioniques ou non ioniques. Cependant, si l'adsorbat est ionisé, les premières sont généralement prépondérantes (sauf si le pH de la solution est égal au pH<sub>PCN</sub>). Dans le cas contraire, seules des interactions non ioniques sont possibles. En particulier, les solutés aromatiques ont une grande affinité pour les feuillets graphitiques des CA en raison d'une possible interaction  $\pi$ - $\pi$  [6-7].

La *figure 3* présente les isothermes d'adsorption du paranitrophénol (PNP) à pH 6 et à 25 °C sur un CA diversement oxydé par HNO<sub>3</sub>. A ce pH, seule la forme neutre du PNP existe en solution. On observe que l'introduction de groupes oxygénés variés provoque une diminution de la quantité de PNP adsorbée, alors qu'un traitement thermique subséquent,



Figure 2 - Isothermes d'adsorption de l'ion  $Cd^{2+}$  sur des charbons actifs caractérisés par différentes valeurs de pH<sub>PCN</sub> (pH 6,5 et  $\mu$  = 0,1 mol.L<sup>-1</sup>).





éliminant les groupes carboxyliques, permet de retrouver sa valeur initiale. La chute de la quantité de PNP adsorbée sur CA oxydé est due à la diminution de la densité électronique des feuillets graphitiques sous l'effet attracteur des groupements carboxyliques [8].

### Régénération des charbons actifs

La régénération purement thermique est généralement incomplète car la désorption de la matière organique s'accompagne de réactions de dégradation superficielles laissant un résidu carboné qui obstrue les pores du CA. L'emploi de la vapeur d'eau (ou d'un autre gaz activant) permet de gazéifier en partie ce carbone, mais l'ensemble de la texture du CA se trouve dégradée. La recherche fondamentale porte sur l'élucidation des mécanismes de dégradation thermique des adsorbats afin de mieux contrôler le procédé de régénération [14]. Des voies nouvelles concernant des moyens de chauffage par micro-ondes [15] ou des procédés non thermiques sont également explorées. Ainsi, il est intéressant de noter les excellents rendements de désorption qui ont été obtenus par régénération avec de l'eau à 300 °C, sous 150 atm [16].

### Recherche de nouveaux précurseurs

Une grande partie des efforts de recherche actuels porte sur la possibilité d'utiliser de nouveaux précurseurs de CA correspondant à des résidus agricoles tels que les coquilles d'amandes, les noyaux d'olives ou de fruits, la bagasse de canne à sucre... Par ailleurs, des travaux sont consacrés à la calcination et à l'activation du polyéthylènetéréphtalate (PET) provenant du recyclage des bouteilles [17].

### Conclusion

Avec l'émergence de nouveaux polluants présents à l'état de traces, comme par exemple les perturbateurs endocriniens, les résidus de médicaments... dans la ressource utilisée pour la production d'eau potable, il est justifié de penser que l'utilisation des charbons actifs en traitement des eaux a de beaux jours devant elle.

La R & D dans le domaine des CA destinés au traitement des eaux doit pouvoir conduire à moyen terme au développement de produits adsorbants carbonés meilleur marché et parfaitement adaptés à la résolution de problématiques particulières (structure poreuse et chimie de surface), qu'il s'agisse de répondre à des exigences nouvelles en termes de traitement (exigences réglementaires ou d'élimination de nouveaux types de polluants), ou de faciliter leur mise en œuvre en exploitation.

### Références

- Bansal R.C., Donnet J.-B., Stoeckli F., Active Carbon, Marcel Dekker, New York, 1988.
- [2] Rapport The Economics of Activated Carbon, Roskill Information Services, Londres, 2003, p. 193.
- [3] Degrémont, *Mémento technique de l'eau*, Lavoisier, Technique et documentation, Paris, **1989**.
- [4] Chesnais E., Pergrale C., Filtres à eau, Que choisir, octobre 2003, 408, p. 22.
- [5] Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W., Moscou L., Pierotti R.A., Rouquerol J., Siemieniewska T., Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity, IUPAC, *Pure and Appl. Chem.*, **1985**, 57, p. 603.
- [6] Radovic L.R., Moreno-Castilla C., Rivera-Utrilla J., Carbon materials as adsorbents in aqueous solutions, *Chemistry and Physics of Carbon*, Radovic L.R. (ed), Marcel Dekker, New York, **2000**, 27, p. 227.
- [7] Moreno-Castilla C., Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials, *Carbon*, 2004, 42, p. 83.
- [8] Haydar S., Ferro-Garcia M.A., Rivera-Utrilla J., Joly J.-P., Adsorption of *p*-nitrophenol on an activated carbon with different oxidations, *Carbon*, 2003, 41, p. 387.
- [9] Oberlin A., Carbonization and graphitization, Carbon, 1984, 22, p. 521.
- [10] Burg P., Vix-Guterl C., Importance de la chimie de surface des matériaux carbonés : méthodes de caractérisation, L'Act. Chim., 2006, 295-296, p. 91.
- [11] Figueiredo 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.
- [12] Raymundo-Pinero E., Cazorla-Amoros D., Linares-Solano A., The role of different nitrogen functional groups on the removal of SO<sub>2</sub> from flue gases by N-doped activated carbon powders and fibres, *Carbon*, **2003**, *41*, p. 1925.
- [13] Noh J.S., Schwarz J.A., Estimation of the point of zero charge of simple oxides by mass titration, J. Colloid Interface Sci., 1989, 130, p. 157.
- [14] Moreno-Castilla C., Rivera-Utrilla J., Joly J.-P., Lopez-Ramon M.V., Ferro-Garcia M.A., Carrasco-Marin F., Thermal regeneration of an activated carbon exhausted with different substituted phenols, *Carbon*, **1995**, 33, p. 1417.
- [15] Ania C.O., Menendez J.A., Parra J.B., Pis J.J., Microwave-induced regeneration of activated carbons polluted with phenol. A comparison with conventional thermal regeneration, *Carbon*, **2004**, *42*, p. 1383.
- [16] Rivera-Utrilla J., Ferro-Garcia M.A., Bautista-Toledo I., Sanchez-Jimenez C., Salvador F., Merchan M.D., Regeneration of *ortho*-chlorophenol-exhausted activated carbons with liquid water at high pressure and temperature, *Wat. Res.*, **2003**, *37*, p. 1905.
- [17] Parra J.B., Ania C.O., Arenillas A., Rubiera F., Pis J.J., High value carbon materials from PET recycling, *Appl. Surf. Sci.*, 2004, 238, p. 304.



Catherine Morlay (auteur correspondant) est maître de conférences à l'Université Claude Bernard Lyon 1 et membre du Laboratoire d'application de la chimie à l'environnement (LACE)\*. **Isabelle Laidin** est ingénieur technico-commercial Eau et Environnement à la société PICA (du groupe Veolia Water Solutions & Technologies)\*\*. **Manuel Chesneau** est directeur technique à la société PICA\*\*. Jean-Pierre Jolv est professeur à l'Université Claude Bernard Lyon 1 et membre du LACE\*.



M. Chesneau

LACE, UMR CNRS 5634, bâtiment Jules Raulin, domaine scientifique de La Doua, 43 boulevard du 11 Novembre 1918, 69622 Villeurbanne Cedex. Tél. : 04 72 44 85 60.

Tél. : 01 45 11 54 00. Courriels : ilaidin@pica.fr ; mchesneau@pica.fr









Nous utilisons des matières premières renouvelables issues de la nature et les transformons en produits ultra-performants dans le plus grand respect de l'environnement.



nondial de premier plan teur de la chimie de spécialités, Cognis axe sa démarche sur des tendances internationales comme le bien-être et le développement lurable. Avec nos produits, nos concepts mar keting et nos solutions personnalisées, nous apportons des impulsions nouvelles sur de nombreux marchés industriels : cosmétiques. oins corporels, détergents et lessives, denrées alimentaires, nutrition et santé, vernis et eintures, lubrifiants, textiles, phytosanitaire ou extraction pétrolière.

Tous les sites de Cognis sont soumis aux mêmes exigences très strictes en terme de qua-lité, environnement, santé, social et sécurité. Nous apportons la même attention à tous : collabo-rateurs, clients, toutes person-nes directement concernées par nos activités.

En 2000, Cognis devient la pre-mière entreprise de chimie à recevoir deux certifications mon-diales, ISO 14001 et ISO 9001 pour ses cycles de gestion qua-lité et environnement







**Cognis France** 185 avenue de Fontainebleau F-77310 Saint Fargeau Ponthierry TEL: +33 1 60 65 21 00 FAX: +33 1 60 65 21 01 http://www.cognis.com

Courriels : Catherine.Morlay@univ-lyon1.fr ; Jean-Pierre.Joly@univ-lyon1.fr PICA, 1 place Montgolfier, 94417 Saint-Maurice.

# 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-CIES	Charbons actifs, adsorption, porosite, 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.

es 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 Lo, les volumes spécifiques microporeux Wo et total W<sub>t</sub>, 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  $(L_o < 20 \text{ Å})$ , la mésoporosité (20 <  $L_o < 500 \text{ Å})$  et la macroporosité (Lo > 500 Å). 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 diffusionnel 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<sub>4</sub>, 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 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 CO<sub>2</sub>. 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 interfeuillets).

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 interfeuillets) 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 interfeuillets).

### 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.
- 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.
- 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.
- Biloé S., Goetz V., Guillot A., Optimal design of an activated carbon for [4] an adsorbed natural gas storage system, Carbon, 2002, 40, p. 1295.
- Stoeckli F., Daguerre E., Guillot A., The development of micropore [5] volumes and widths during physical activation of various precursors, Carbon, 1999, 37, p. 2075
- Kawabuchi Y., Kawano S., Mochida I., Molecular sieving selectivity of [6] active carbons and active carbon fibers improved by chemical vapour deposition of benzene, Carbon, 1996, 34, p. 711.
- Kawabuchi Y., Oka H., Kawano S., Mochida I., Yoshizawa N., The modi-[7] fication of pore size in activated carbon fibers by chemical vapor deposition and its effects on molecular sieve selectivity, Carbon, 1998, 36, p. 377.
- Verma S.K., Development of molecular sieving properties in microporous [8] carbons. Carbon. 1991. 29. p. 793.
- Munzner H., Heimbach H., Korbacher W., 1976, U.S. Patent 3,962,129. [9] [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: а 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.



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



André Guillot

- B. Cagnon est ingénieur de recherche CNRS au PROMES\*.

X. Py

A. Guillot

Courriel : py@univ-perp.fr IUT d'Orléans, Rue d'Issoudun, BP 6929, 45067 Orléans Tél. : 02 38 49 44 31.

Courriel : benoit.cagnon@univ-orleans.fr

PROMES, UPR CNRS 8521, Rambla de la

Thermodynamique, Tecnosud, 66100 Perpignan. Tél. : 04 68 68 22 64. Fax : 04 68 68 22 13.

# Nouveaux catalyseurs métalliques supportés sur tissus de carbone activé à base de cellulose

Alain Perrard, Jean-Pierre Joly, Abdennour Bourane, Pierre Olry et Pierre Gallezot

Résumé	Le développement des tissus de carbone activé (TCA) conduit à la conception de nouveaux catalyseurs métalliques supportés qui présentent certains av antages par rapport aux catalyseurs conventionnels déposés sur charbons actifs. Cet article décrit la préparation, à partir de cellulose, de tissus de carbone activé et donne des exemples de dépôts de différents métaux et d'applications à des hydrogénations catalytiques dans les domaines de la chimie fine et de l'environnement.
Mots-clés	Tissu de carbone activé, cellulose, catalyseurs métalliques supportés, hydrogénation.
Abstract	<b>New metallic catalysts supported on cellulose-based activated carbon cloths</b> The development of activated carbon cloths (ACC) leads to the design of new supported metal catalysts showing a number of advantages compared with conventional catalysts deposited on activated carbons. This paper describes the preparation of ACC from cellulose precursor and gives some examples of metal deposition and of applications to catalytic hydrogenation reactions in the fields of fine chemistry and environment.
Keywords	Activated carbon cloth cellulose supported metal catalysts hydrogenation

es catalyseurs à base de métaux précieux supportés sur matériaux carbonés de grande surface spécifique, en forme de poudre, grains ou extrudés, sont bien connus et employés à l'échelle industrielle [1-2], l'utilisation du support « charbon actif » remontant à quelque 70 ans [3]. Les tissus de carbone modernes datent des années 1950, époque à laquelle des fibres de carbone de qualité acceptable ont été obtenues par pyrolyse de fibres de rayonne (cellulose régénérée). Dans les années 60-70, les développements ultérieurs portèrent sur les fibres acryliques (polyacrylonitrile) et les fibres obtenues par filage de brais, isotrope ou anisotrope, issus de houille ou de pétrole. De par leurs excellentes propriétés mécaniques, ces tissus de carbone sont utilisés comme renfort dans les matériaux composites à multiples applications [4]. Plus récemment, les fibres de carbone après activation ont été proposées comme supports de catalyseurs métalliques [5-10]. Les tissus de carbone activé (TCA) ex-cellulose donnés en exemple ont permis d'élaborer des catalyseurs métalliques supportés de forme nouvelle, aux propriétés intéressantes en hydrogénation.

# Préparation et caractérisation des tissus de carbone activé ex-cellulose

### Précurseur

Le précurseur de ces tissus de carbone est la rayonne, cellulose régénérée par le procédé viscose. La cellulose est constituée par l'enchaînement d'un motif principal, correspondant à la structure du cellobiose, répété n fois (*figure 1*). Les fibres de cellulose, rassemblées sous forme de fils de grosseur (ou titre) déterminée, peuvent être tissées suivant différentes armures (toile, satin, sergé). Une autre possibilité est l'obtention de feutres plus ou moins denses, à porosité déterminée, après coupe, cardage, nappage et aiguilletage des fibres non filées.

### **Pyrolyse**

Ces différentes étoffes sont ensuite carbonisées sous gaz neutre jusqu'à 700-900 °C. Au cours de cette opération, la cellulose est dégradée en polycellobioses, oligomères semi-cristallins de structure en fibrilles. Ceux-ci subissent des réactions de déshydratation, décarbonylation et déshydrogénation thermiques conduisant à la formation d'un réseau carbone hexagonal très distordu. Le carbone « turbostratique » résultant, très désorganisé, présente de nombreux pores internes et de surface. Après une nouvelle pyrolyse à 1 300 °C, les pores de surface se referment. Le taux de matières minérales (c'est-à-dire non carbonées) final est de 0,1 %.



Figure 1 - Cellulose.

### Activation ou oxydation ménagée

Cette opération est indispensable au développement des propriétés texturales – aire spécifique et système poreux – du carbone destiné à supporter le métal catalyseur. Il existe deux grands types de procédés d'activation : l'activation physique et l'activation chimique. L'activation physique peut être réalisée, après carbonisation, par l'action de  $CO_2$  à 900 °C ou celle de la vapeur d'eau à 800 °C. Dans le premier cas, se développe une microporosité (inférieure à 2 nm) qui s'étend vers le cœur de la fibre. Dans le cas de l'activation à la vapeur d'eau, se développe plutôt une mésoporosité (entre 2 et 50 nm) n'intéressant que la surface. L'activation chimique est effectuée directement par traitement thermique de la rayonne en présence d'un agent déshydratant (acide phosphorique à 500 °C par exemple).

### **Texture**

L'aire spécifique des TCA ex-cellulose peut atteindre 2 000 m<sup>2</sup>/g. La *figure* 2 présente, à titre d'exemple, une micrographie obtenue par microscopie électronique à balayage (MEB) d'un tissu de carbone ex-rayonne carbonisé à 1 200 °C sous azote, puis activé à 900 °C sous CO<sub>2</sub> jusqu'à un taux d'usure de 50 %. Le matériau ainsi obtenu [11] est dénommé TCA<sub>Phys</sub>; il ne comporte que des micropores et présente une aire spécifique BET<sup>(1)</sup> de 1 300 m<sup>2</sup>/g. Les fils tissés de carbone sont constitués de fibres à section lobée d'environ 8 µm.



Figure 2 - Micrographie en MEB d'un tissu de carbone ex-cellulose activé à 900 °C sous CO<sub>2</sub>.

### Propriétés mécaniques

Les étoffes de carbone activé ex-cellulose sont souples et résistantes. Dans le cas de l'activation par  $CO_2$ , la qualité du carbone de départ est conservée dans une certaine mesure par l'emploi d'additifs organosiliciés en cours de carbonisation. Ainsi, la résistance à la traction du TCA<sub>Phys</sub> décrit ci-dessus reste égale à 400 MPa.

### Chimie de surface

La chimie de surface ressemble beaucoup à celle de tous les autres matériaux constitués de feuillets graphitiques tels que les charbons actifs par exemple [12]. Ces matériaux sont amphotères [13] : en solution aqueuse, leur charge nette de surface dépend du pH de la solution. Le pH pour lequel cette charge est nulle est appelé pH de point de charge nulle, pH<sub>PCN</sub>. Il est d'ailleurs possible de faire varier la valeur du pHPCN par des traitements chimiques appropriés du carbone. Ainsi par exemple, les pHPCN - déterminés par la méthode de Noh et Schwarz [14] - avant et après l'oxydation du TCA<sub>Phys</sub> par NaOCI sont égaux à 8,30 et 2,90 respectivement. Un deuxième exemple concerne un tissu dénommé TCA<sub>Chim</sub> [15] obtenu par activation chimique de la matière première : imprégnation avec H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, pyrolyse en l'absence d'O2 entre 400 et 700 °C et enfin élimination de l'agent activant. Le pH<sub>PCN</sub> du matériau ainsi préparé est égal à 2,80.

### Dépôt de métaux

### Principe

Parmi les techniques classiques de dépôt de métaux [16], citons l'imprégnation à sec, l'échange cationique et l'adsorption anionique. La première consiste en une précipitation du sel précurseur sur le support. Les deux dernières sont les plus utilisées pour obtenir une grande dispersion finale de la phase métallique [17]. Elles impliquent une interaction ionique entre le précurseur et des sites adéquats en surface du support. Celle-ci est régie par la position relative du pH de la solution du sel précurseur et du pHPCN du carbone. Si le pH de la solution est supérieur au  $\text{pH}_{\text{PCN}}$ , alors la charge nette de surface est négative et on observe l'échange du contre-ion positif de surface avec le cation précurseur (échange cationique). Inversement, si le pH de la solution est inférieur au pH<sub>PCN</sub>, alors la charge nette de surface est positive et on observe l'adsorption de l'anion précurseur sur les groupes portant ces charges (adsorption anionique). Ces considérations sont illustrées par les deux exemples de préparation d'un catalyseur bimétallique Pt-Ru/TCAPhys présentés ci-après.

Pour assurer un bon contact solide/liquide pendant les étapes d'oxydation et de charge en métal, le tissu a été fixé sur un support prismatique hexagonal en verre, placé entre l'ancre de l'agitateur et la paroi intérieure du réacteur (figure 3).

### Échange cationique

Le TCA est oxydé par une solution de NaOCI pour augmenter la concentration en groupements carboxyliques superficiels [18]. Ensuite, la solution ammoniacale des sels précurseurs des deux métaux est mise en contact avec le tissu afin de réaliser le coéchange cationique du contre-ion  $NH_4^+$  par les cations  $Pt(NH_3)_4^{2+}$  et  $Ru(NH_3)_6^{2+}$ . Enfin, les complexes cationiques en surface sont décomposés et réduits thermiquement sous  $H_2$ , puis le catalyseur est passivé sous  $O_2$  très dilué dans  $N_2$ .

### Adsorption anionique

Les deux métaux peuvent également être déposés par coadsorption anionique des anions précurseurs PtCl<sub>6</sub><sup>2-</sup> et RuCl<sub>4</sub><sup>-</sup> en milieu hydrochlorhydrique, suivie d'une réduction en phase liquide et milieu alcalin (HCHO/KOH).



Figure 3 - Tissu de carbone fixé sur son support de verre.

### Évolution des caractéristiques texturales du tissu de carbone au cours de la préparation du catalyseur

Le *tableau I* rassemble les résultats texturaux [19] obtenus lors des étapes de préparation par échange cationique d'un catalyseur chargé à 10 % de platine sur TCA<sub>Phys</sub>. L'oxydation par NaOCI réduit l'aire spécifique et le volume microporeux, et une nouvelle diminution de ces caractéristiques est observée pour le catalyseur fini. La surface spécifique finale reste cependant importante et la taille des micropores n'est pas modifiée.



Figure 4 - Micrographie en MET montrant la répartition du métal pour un catalyseur à 10 % de platine sur tissu de carbone activé.

métalliques bien moins élevées que pour ce catalyseur destiné à des électrodes de piles à combustible. Des catalyseurs préparés dans cet objectif avec une teneur en platine de 1 à 3 % en poids présentent des particules de 1 à 2 nm.

### **Applications à la catalyse**

### Chimie fine

Un premier exemple concerne l'hydrogénation du glucose en sorbitol. Industriellement, cette réaction est menée à bien en autoclave sur catalyseurs nickel de Raney. Le sous-produit principal est le mannitol. Le sorbitol, dont la production mondiale est estimée à un million de tonnes/an en 2005, trouve de nombreuses applications dans les domaines alimentaire, cosmétique et pharmaceutique.

A l'échelle du laboratoire, cette réaction a été menée à

100 °C sous 80 atm  $H_2$  dans un autoclave [9]. La charge était une solution aqueuse de glucose à 40 % et le catalyseur, préparé par adsorption anionique sur TCA<sub>Chim</sub>, présentait une teneur en ruthénium de 0,39 %. La conversion du glucose atteint 100 % au bout de 30 heures et la sélectivité en sorbitol reste supérieure à 99 %. L'activité obtenue, ramenée au gramme

Tableau I - Evolution	des caractér	ristiques te:	xturales au o	cours de l'éla	boration, par	échange cationique
d'un catalyseur à 10	% de platine	sur un tissı	u de carbone	activé physic	quement (TCA	Phys).
Échontillon	S (BET)	S (α <sub>S</sub> )	V <sub>P</sub> (α <sub>S</sub> )	V <sub>P</sub> (DR)	d <sub>P</sub> (DR)	2 V <sub>P</sub> (α <sub>S</sub> )/S (BET)

Échantillon	5 (BET) (m <sup>2</sup> /g)	S (0 <sub>S</sub> ) (m²/g)	v <sub>P</sub> (0 <sub>S</sub> ) (cm <sup>3</sup> /g)	v <sub>P</sub> (DR) (cm <sup>3</sup> /g)	(nm)	$2 V_{P} (O_{S})/S (BET)$ (nm)
TCA <sub>Phys</sub>	1 300	1 630	0,57	0,54	1,1	0,9
TCA <sub>Phys</sub> + NaOCI	680	780	0,30	0,26	1,1	0,9
10 % Pt/TCA <sub>Phys</sub>	580	620	0,26	0,22	1,4	0,9

La figure 4 montre la micrographie en microscopie électronique à transmission (MET) d'une coupe obtenue au moyen d'un ultramicrotome de ce catalyseur. La taille moyenne des cristallites, uniformément réparties dans tout le volume de la fibre, est estimée à 5 nm, ce qui conduit à une dispersion de 25 % en supposant ces cristallites en forme de cubo-octaèdres : le quart des atomes de platine sont sur la surface du métal. La catalyse appliquée à la chimie fine ou à l'environnement nécessite généralement des teneurs de Ru, est le double de celle d'un catalyseur à 5 % de ruthénium déposé sur un charbon actif pulvérulent. D'autres préparations de catalyseurs Ru/TCA<sub>Phys</sub> par les deux techniques d'échange cationique et d'adsorption anionique se sont également révélées très actives et sélectives [9].

L'hydrogénation de la glucosone en fructose est une réaction apparentée dans la chimie des carbohydrates. Les sous-produits principaux sont le glucose, le mannose et des déoxyhexoses. Cette réaction a été menée à 80 °C sous
80 bars H<sub>2</sub> sur un catalyseur à 2,5 % de palladium sur TCA<sub>Chim</sub> préparé par adsorption anionique. La sélectivité en fructose, de 70 %, et l'activité du catalyseur sont comparables à celles obtenues avec un catalyseur à 1 % de palladium sur charbon actif pulvérulent. La séparation en fin de réaction n'est néanmoins pas nécessaire avec le tissu [9].

Un troisième exemple concerne l'étude cinétique de l'hydrogénation de l'*ortho*-Crésol en deux stéréoisomères cis et trans du 2-méthylcyclohexanol.

La figure 5 montre l'évolution des rendements en 2-méthylcyclohexanone et en 2-méthylcyclohexanols en fonction de l'avancement de la réaction menée à 80 °C et sous 85 atm sur un catalyseur à 2,2 % de ruthénium déposé par échange cationique sur TCA<sub>Phys</sub>. L'allure des courbes obtenues est typique d'un schéma réactionnel formel triangulaire (*figure 6*). Un mécanisme plus détaillé de ces transformations a été donné par Takagi *et al.* [20].



Figure 5 - Hydrogénation de l'*ortho*-Crésol à 80 °C, sous 85 atm d'hydrogène en présence de catalyseur (Ru dispersé sur TCA<sub>Phys</sub>). Rendements en produits :  $\blacktriangle$  : 2-m : 2-m : 2-m : 2-m : 2-m : (*E*)-2-méthylcyclohexanol;  $\bigoplus$  : (*Z*)-2-méthylcyclohexanol.



Figure 6 - Schéma réactionnel formel de l'hydrogénation de l'ortho-Crésol.

#### Environnement

L'hydrogénation catalytique a été proposée pour résoudre le délicat problème de l'élimination sélective de traces de nitrites et de nitrates présents dans l'eau potable :

$$2 \text{ NO}_2^- + 3 \text{ H}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 2 \text{ OH}^- + 2 \text{ H}_2\text{O}$$
(1)

$$2 \text{ NO}_3^- + 5 \text{ H}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 2 \text{ OH}^- + 4 \text{ H}_2\text{O}$$
 (2)

Des catalyseurs à base de palladium dopé au cuivre et supportés sur alumine ou silice semblent prometteurs pour cette application. Le rapport atomique Pd/Cu doit être ajusté à environ 4/1 [21]. Des essais d'élimination de 250 ppm de nitrates dans l'eau ont été réalisés à température ambiante et pression atmosphérique avec un réacteur semi-statique. Les catalyseurs étaient du palladium déposé sur TCA<sub>Phys</sub> à 1,8 % d'une part et à 1,3 % d'autre part, ce dernier étant dopé à 0,8 % en cuivre. Le premier catalyseur a été préparé par échange cationique, ainsi que le deuxième avant sa recharge en cuivre par imprégnation à sec. Les résultats ont montré que le catalyseur non dopé est efficace pour la réaction (1) à condition que le pH de l'eau reste voisin de 6 (*figure 7*). Le cuivre est apparu nécessaire pour mener à bien



Figure 7 - Évolution de la concentration en ions nitrites au cours de l'hydrogénation à température ambiante avec un catalyseur au palladium déposé sur tissu de carbone activé. O : à pH non contrôlé, □ : à pH régulé à 6.

la réaction (2) (*figure* 8). Ainsi, le support « tissu de carbone » est un candidat intéressant pour la fabrication de ce type de catalyseur.

#### Conclusion

Les catalyseurs métalliques supportés sur tissus de carbone ex-cellulose présentent un certain nombre d'avantages par rapport aux catalyseurs conventionnels : une vitesse de transfert de masse élevée, même en phase liquide, due à leur porosité ouverte vers l'extérieur, une facilité de recyclage évidente ne nécessitant aucune décantation ou filtration contrairement aux poudres, une grande flexibilité permettant d'adapter leur forme à la géométrie particulière des réacteurs et une bonne tenue mécanique. L'utilisation de ces catalyseurs en réacteur agité fermé ou continu nécessite une charpente de géométrie bien étudiée pour les soutenir fixement et optimiser l'occupation du volume disponible. Enfin, le prix de ces tissus de carbone, activés de façon chimique ou physique, est beaucoup plus élevé que celui des extrudés de



Figure 8 - Hydrogénation des nitrates à température ambiante et à pH = 6.

O : nitrate sur 1,8 % Pd/TCA<sub>Phys</sub>, ▲ : nitrate sur 1,3 % Pd-0,8 %Cu/TCA<sub>Phys</sub>, □ : nitrite produit sur 1,3 % Pd-0,8 %Cu/TCA<sub>Phys</sub>.

charbon actif. Bien que le prix du catalyseur ne représente généralement qu'une part modique du coût du procédé, un effort devrait cependant être envisagé pour diminuer le coût de fabrication des tissus de carbone activé ex-cellulose.

#### Note et références

- Aire spécifique BET : aire de la surface développée totale par unité de masse, déterminée par la méthode d'usage très courant proposée par Brunauer, Emmet et Teller.
- Auer E., Freund A., Pietsch J., Tacke T., Carbons as supports for industrial precious metal catalysts, *Appl. Catal. A: General*, **1998**, *173*, p. 259.
- [2] Radovic L.R., Rodríguez-Reinoso F., Carbon materials in catalysis, *Chemistry and Physics of Carbon*, P.A. Thrower (ed), Marcel Dekker, New York, **1997**, 25, p. 243-363.

- [3] Dunkel M., Dorrer E., Breuers W., brevet US 1965956, 10/07/1934.
- Delhaes P., Olry P., Fibres de carbone et matériaux composites, L'Act. Chim., 2006, 295-296, p. 42.
- [5] Macías Pérez M.C., Salinas Martínez de Lecea C., Linares Solano A., Platinum supported on activated carbon cloths as catalyst for nitobenzene hydrogenation, *Appl. Catal. A: General*, **1997**, *151*, p. 461.
- [6] Schindler Y., Matatov-Meytal Y., Sheintuch M., Wet hydrodechlorination of *p*-chlorophenol using Pd supported on activated carbon cloth, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2001, 40, p. 3301.
- [7] Joannet E., Horny C., Kiwi-Minsker L., Renken A., Palladium supported on filamentous active carbon as effective catalyst for liquid-phase hydrogenation of 2-butyne-1,4-diol to 2-butene-1,4-diol, *Chem. Eng. Sci.*, 2002, 57, p. 3453.
- [8] Matatov-Meytal Y., Schindler Y., Sheintuch M., Cloth catalysts in water denitrification III. pH inhibition of nitrite hydrogenation over Pd/ACC, *Appl. Catal. B: Environmental*, **2003**, *45*, p. 127.
- [9] Perrard A., Gallezot P., Highly efficient metal catalysts supported on activated carbon cloths, *Catalysis of Organic Reactions*, J.R. Sowa (ed), Taylor & Francis, New York, **2005**, p. 53-57.
- [10] Parmentier P., Joly J.-P., Perrard A., brevet WO 9926721, Messier-Bugatti, France, 24/11/1998.
- [11] Loison S., Olry P., brevet FR 2664624, Société Européenne de Propulsion, France, 13/07/1990.
- [12] Radovic L.R., Moreno-Castilla C., Rivera-Utrilla J., Carbon materials as adsorbents in aqueous solutions, *Chemistry and Physics of Carbon*, L.R. Radovic (ed), Marcel Dekker, New York, **2000**, 27, p. 227-405.
- [13] Morlay C., Laidin I., Chesneau M., Joly J.-P., Charbons actifs et traitement des eaux, L'Act. Chim., 2006, 295-296, p. 95.
- [14] Noh J.S., Schwarz J.A., Effect of HNO<sub>3</sub> treatment on the surface acidity of activated carbons, *Carbon*, **1990**, 28, p. 675.
- [15] Parmentier P., Fontarnou V., Ouvry L., brevet WO 9841678, Messier-Bugatti, France, 12/03/1998.
- [16] Marcilly C., Préparation des catalyseurs métalliques supportés, Catalyse par les métaux, B. Imelik, G.A. Martin, A.J. Renouprez (eds), CNRS, Paris, **1984**, p. 121-150.
- [17] Gallezot P., Giroir-Fendler A., Richard D., Selectivity control in cinnamaldehyde hydrogenation by metal catalysts of precise structure and morphology, *Catalysis of Organic Reactions*, W.E. Pascoe (ed), Marcel Dekker, New York, **1992**, *47*, p. 1-17.
  [18] Donnet J.-B., Hueber F., Reitzer C., Oddoux J., Riess G., Étude de
- [18] Donnet J.-B., Hueber F., Reitzer C., Oddoux J., Riess G., Etude de l'action chimique des oxydants sur le noir de carbone, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1962**, *294*, p. 1727.
- [19] Py X., Cagnon B., Guillot A., Le contrôle de la microporosité des charbons actifs : méthodes expérimentales et modélisation, L'Act. Chim., 2006, 295-296, p. 100.
- [20] Takagi Y., Nishimura S., Taya K., Hirota K., The hydrogenation of o-, mand p-cresols with a rhodium catalyst, J. Catal., 1967, 8, p. 100.
- [21] Hörold S., Vorlop K.D., Tacke T., Sell M., Development of catalysts for a selective nitrate and nitrite removal from drinking water, *Catal. Today*, **1993**, *17*, p. 21.







J.-P. Joly

Alain Perrard\* (auteur correspondant)

est chargé de recherche à l'Institut de Recherches sur la Catalyse (IRC)<sup>1</sup>.

Jean-Pierre Joly

est professeur à l'Université Claude Bernard-Lyon 1 (UCBL)<sup>2</sup>.

#### Abdennour Bourane

est post-doctorant au Kansas State University, Department of Chemical Engineering (États-Unis)<sup>3</sup>.

Pierre Olry

est expert émérite en fibres et textures au sein du Groupe technique de l'établissement de Bordeaux-Le Haillan de Snecma Moteurs<sup>4</sup>. **Pierre Gallezot**\*\*

est directeur de recherche à l'IRC<sup>1</sup>.

- <sup>1</sup> IRC, UPR CNRS 5401, 2 avenue Albert Einstein, 69626 Villeurbanne Cedex.
- \* Tél. : 04 72 44 53 85. Fax : 04 72 44 53 99. Courriel : alain.perrard@catalyse.cnrs.fr
- \*\* Courriel : pierre.gallezot@catalyse.cnrs.fr
- <sup>2</sup> Laboratoire d'application de la chimie à l'environnement (LACE), UMR 5634, UCBL, 43 boulevard du 11 Novembre 1918, 69622 Villeurbanne Cedex. Courriel : jean-pierre.joly@univ-lyon1.fr
- <sup>3</sup> Courriel : abourane@ksu.edu
- <sup>4</sup> Snecma Moteurs, Les 5 Chemins, 33185 Le Haillan. Courriel : pierre.olry@snecma.fr



P. Olry



P. Gallezot

# Nanotubes et nanofilaments de carbone

Marc Monthioux

**Résumé** Après un bref historique de la découverte des nanotubes de carbone, leurs caractéristiques structurales, leurs propriétés, leurs applications actuelles et potentielles et leurs perspectives sont rapidement données et illustrées. Il se confirme que les nanotubes sont vraisemblablement appelés à prendre une grande place dans notre futur quotidien.

Mots-clés Nanotube, performance, record, futur.

#### Abstract Carbon nanotubes and nanofilaments

After a quick reminder on the history related to carbon nanotubes, their structures, properties, current and forthcoming applications and perspectives are briefly provided and illustrated. It is confirmed that carbon nanotubes are likely to hold a large place in our future daily life.

Keywords Nanotube, performance, record, future.

## Le nanotube de carbone : à la fois nano-objet et macromolécule

Après plus d'un siècle d'études passées à révéler et explorer la versatilité du carbone, la science pensait avoir fait le tour de ses possibilités structurales et texturales, unique dans le tableau de Mendeleïev. C'était sous-estimer l'inventivité de la Nature : une nouvelle famille de molécules de carbone pur, les fullerènes<sup>(1)</sup>, dont l'empilement compact constitue de nouvelles formes allotropiques du carbone, les fullerites, fut synthétisée en 1985. Le choc fut grand au sein de la communauté scientifique qui s'attela aussitôt à en étudier toutes les perspectives physiques et chimiques et récompensa les auteurs [1] de cette belle émotion par un prix Nobel de chimie en 1996. A peine commençait-elle d'y voir un peu plus clair dans la réalité des diverses propriétés et potentialités d'applications que l'on prêtait à ces fascinantes molécules - parfois un peu rapidement, enthousiasme oblige –, que la même communauté scientifique fut soumise à un second choc, dont les effets se font ressentir encore aujourd'hui : la « découverte » des nanotubes de carbone de type multicouches (ou MWNT<sup>(2)</sup> : « multi-walled nanotube »), c'est-à-dire dont la paroi est constituée de plusieurs graphènes<sup>(3)</sup>, en l'occurrence en disposition concentrique [2]. Ces nanotubes, qui furent trouvés pour se former systématiquement au sein du dépôt de carbone croissant sur la cathode lors de la synthèse standard de fullerènes par arc électrique, attirèrent immédiatement l'attention des physiciens qui voyaient en eux des objets nanométriques mieux adaptés que les fullerènes à leur intérêt récent et grandissant pour la nanophysique.

Le lecteur attentif aura noté les guillemets encadrant cidessus le mot « découverte ». C'est que ces nanotubes multiparois ne sont rien moins qu'un cas particulier de ce qui avait été appelé jusqu'alors « filaments de carbone » (sans même lui adjoindre le préfixe « nano », aujourd'hui de rigueur) par la communauté scientifique impliquée dans l'étude des matériaux carbonés. Des images de microscopie élec-

tronique à transmission (TEM) de nanofilaments de carbone peuvent en effet être trouvées dès 1958 [3], où l'aspect tubulaire et multicouches est démontré sans ambiguïté, même si la résolution ne permettait pas, à l'époque, de déterminer la disposition des graphènes relativement à l'axe d'élongation. Dès que la résolution des TEM fut suffisante [4], la typologie des MWNT apparut dans sa diversité<sup>(4)</sup> (figure 1). Tous ces MWNT étaient, et sont encore aujourd'hui pour l'essentiel, préparés selon le même procédé dit de « dépôt chimique en phase vapeur assisté par catalyse » (CCVD), dont le principe consiste à faire craquer thermiquement (800 < T < 1 300 K) un gaz hydrocarbure en présence d'un catalyseur (un métal de transition, typiquement Ni, Co ou Fe). Et c'est bien là que réside la seule et véritable originalité de la publication de 1991 [2], qui constitue la première démonstration, d'ailleurs fortuite, de ce que des MWNT pouvaient le cas échéant se former en l'absence de catalyseur métallique. Et ce n'est déjà pas si mal.

Une séquelle de la publication de 1991 qui constitua le troisième (et dernier ?) choc devant secouer la communauté scientifique fut la découverte, véritable cette fois, des premiers nanotubes de carbone monocouches (SWNT, « single walled nanotube ») en 1993 [5-6], formés spontanément lors de synthèses par arc électrique mettant en jeu des éléments métalliques de transition. Les SWNT sont étroitement apparentés aux fullerènes en ce sens qu'ils peuvent être considérés comme des fullerènes géants et allongés, puisque manifestement constitués de deux demi-fullerènes joints par un graphène enroulé en cylindre (figure 2). Il en est de même pour les MWNT de type concentrique (la parenté apparaît moins évidente pour les MWNT de textures autres), qui peuvent être vus comme des SWNT de diamètres croissants emboîtés les uns dans les autres ainsi que des « matriochka » russes. Puisque constitués de graphènes individuels, les SWNT tendent à s'associer entre eux en développant des liaisons électrostatiques de type van der Waals pour satisfaire leurs électrons  $\pi$ , de même que les graphènes s'empilent dans le graphite. L'apparence spontanée des SWNT est donc d'être



#### Figure 1 - Exemples de textures de nanotubes de carbone multicouches (MWNT).

a : type concentrique ; b : type concentrique, associé à une texture « bambou » (modifié de Harris [10]) ; c et d : type « arête de poisson » (clichés H. Allouche, CEMES-CNRS) ; e : type « arête de poisson », associé à une texture « bambou » (emprunté à Y. Saito [11]) ; f et g : exemples de filament de carbone à texture de type « pile d'assiettes » (« platelet ») (clichés L. Noé, CEMES-CNRS).

Il existe un continuum de textures possibles entre les types a et f-g, en fonction de l'angle d'orientation des graphènes variant de 0 à 90° par rapport à l'axe du nanofilament, de même qu'il existe un continuum pour la fréquence des graphènes en disposition perpendiculaire à l'axe pour la texture « bambou », ceux-ci pouvant aller d'inexistants à systématiques. De façon évidente, les propriétés des MWNT dépendront étroitement de leur texture (orientation générale des graphènes par rapport à l'axe) et de leur nanotexture (qualité de l'orientation mutuelle des graphènes au sein d'un ensemble de graphènes de même orientation générale).

rassemblés en faisceaux enchevêtrés de ~ 10-100 nm de diamètre au sein desquels, si leur distribution en diamètres est suffisamment étroite, ils s'ordonnent selon un empilement hexagonal compact (*figure 3*). Cette tendance à s'associer en faisceaux décroît très rapidement avec le nombre de graphènes croissant, et les MWNT apparaissent systématiquement comme des entités isolées dès que leurs parois sont constituées d'au moins trois graphènes.

#### Une source de carbone, une source d'énergie et un catalyseur

Voilà les trois ingrédients de base pour fabriquer à (presque) coup sûr des nanotubes de carbone, mono- ou multicouches (à l'exception des MWNT de cathode d'arc et ceux obtenus par « templating »<sup>(5)</sup> qui se forment sans l'aide d'un catalyseur). Sur ce principe, les chercheurs ont un temps rivalisé d'imagination pour tenter de trouver une méthode alternative à la synthèse par plasma d'arc électrique, en particulier qui puisse assurer une production de masse propre (i.e. dépourvue de sous-produits : résidus de catalyseurs, phases carbonées non tubulaires) et sélective : pulvérisation laser ou solaire, électrochimie... A ce jour, les méthodes principalement utilisées restent la CCVD dans de multiples variantes (lit fixe, lit fluidisé, et d'autres méthodes apparentées comme la dismutation de CO) et l'arc électrique. Bien que discontinue, la méthode de l'arc produit facilement des SWNT en bonnes proportions (40-60 %) alors que la première produit plus aisément et de façon contrôlée des MWNT de tous types, en jouant sur des paramètres tels que la nature du catalyseur, la proportion d'hydrogène dans la phase gazeuse, etc. La synthèse de SWNT par CCVD, bien qu'effective, reste par contre problématique car elle implique de maîtriser la taille des particules de catalyseur iusqu'à des dimensions de l'ordre du nanomètre.

Bien que les ingrédients (carbone, catalyseur, énergie) et le principe général (de type vapeur-liquide-solide, ou VLS<sup>(6)</sup>) de la croissance des nanotubes – SWNT et MWNT – soient généralement les mêmes (hors les méthodes sans catalyseur), les détails du mécanisme de croissance et les caractéristiques obtenues varient notablement en fonction des conditions utilisées (*tableau I*).

#### Un nano-objet de tous les records

Bien que les atomes de carbone y soient engagés dans des cycles aromatiques (à cinq ou six atomes), les petits rayons de courbure mis en jeu tant dans les fullerènes que dans les nanotubes contraignent les angles de liaisons au point que, celles-ci n'étant plus dans un même plan pour un même atome, l'hybridation de ce dernier perd une partie de son caractère sp<sup>2</sup> au profit d'un caractère sp<sup>3</sup>, dans une proportion qui décroît en

raison inverse du rayon de courbure. A titre d'exemple, pour une molécule de fullerènes C<sub>60</sub> de rayon 0,35 nm, la proportion de caractère sp<sup>3</sup> est de ~ 10 %. Pour les nanotubes, on conçoit bien que cette courbure des graphènes n'est pas sans conséquence sur les aspects de stabilité énergétique, réactivité, adsorption de surface... De façon moins intuitive, elle en a également sur les propriétés de transport électronique du fait des recouvrements partiels d'orbitales qu'elle autorise, et pour un diamètre équivalent (pourvu qu'il soit inférieur à ~ 15 nm), deux nanotubes d'hélicité différente peuvent avoir des comportements aussi différents que celui d'un métal (cas des nanotubes « armchair », voir figure 2) et celui d'un semi-conducteur à grand gap (cas d'une fraction des nanotubes « zigzag » et chiraux). C'est ce constat de versatilité étonnante, initialement théorique, qui est en grande partie à l'origine de l'engouement général pour ces nanostructures, et qui se traduit, encore aujourd'hui, par le rythme annuel tout à fait inhabituel de plusieurs milliers de publications touchant aux nanotubes de carbone.

#### Les nanotubes de carbone en France et en Europe

En perpétuant une tradition bien ancrée de recherche sur les matériaux en carbone, comme en témoigne l'existence du Groupe Français d'Étude des Carbones (GFEC) depuis près d'un demi-siècle<sup>(a)</sup>, la recherche sur les nanotubes de carbone en France est très active. Une quarantaine de laboratoires, essentiellement académiques et accompagnés de quelques industriels, travaillent dans tous les domaines touchant aux nanotubes de carbone, rassemblés au sein d'un Groupement de Recherche du CNRS créé en 1998. En proportion des quelques 200 laboratoires européens (sur 25 pays) impliqués dans le domaine, recensés lors d'une tentative (échouée) de création de Réseau d'excellence européen lors du premier appel d'offres du 6<sup>e</sup> Programme-cadre en 2002, la France apparaît comme le poids lourd de l'Europe sur le sujet, du moins en moyens humains sinon en moyens budgétaires alloués (palme largement remportée par l'Allemagne, au niveau des nanotechnologies dans leur ensemble). Depuis 2004, sous l'impulsion du CNRS, les laboratoires français évoluent désormais dans une structure de Groupement de Recherche similaire, mais ouverte cette fois à tous les partenaires européens qui le souhaitent, tant universitaires qu'industriels (GdR-E n° 2756 CNRS *NANO-E*<sup>(b)</sup>).

Paradoxalement, les programmes européens en cours focalisés sur les nanotubes de carbone sont rares, révélant en cela une frilosité des industriels européens – et en particulier français – dont le partenariat a fait défaut de façon fatale aux tentatives de projets qui auraient pu être proposés à Bruxelles. Cette frilosité, que l'on ne rencontre guère aux États-Unis ou au Japon (verrait-on en France une société se créer autour d'un projet d'ascenseur spatial (voir note (7)) ?), est cause que les rares entreprises impliquées dans la fabrication et la commercialisation des nanotubes sont des émanations (« spin-offs ») de laboratoires publics (Nanoledge à Montpellier, Nanocyl à Namur...). De tous les campus de France, celui de Toulouse présente sans doute la « task force » (pardonnez l'anglicisme) la plus importante, avec quelques 45 chercheurs (permanents, doctorants, post-doctorants) répartis sur huit laboratoires aux activités très complémentaires (synthèse, caractérisation, transformation, propriétés, transfert d'échelle) qui se retrouvent dans un Réseau Nanotube toulousain<sup>(c)</sup>. Auteur de quelques belles premières (croissance *in situ*, nanotubes hybrides...), la recherche toulousaine abrite également la genèse d'un réacteur pilote de synthèse en masse de nanotubes (multicouches pour l'instant) sous partenariat avec Arkema (ex-Atofina), déjà capable de produire plus d'un kg/jour<sup>(d)</sup>, et sur la base duquel une unité de production de 10 t/an a été bâtie à Lacq (Pyrénées-Atlantique). Une telle capacité de production est unique en Europe, et l'une des rares dans le monde.

(a) François Béguin, CMRD-CNRS, Orléans. Courriel : beguin@cnrs-orleans.fr

- (b) Annick Loiseau, LEM-ONERA, Châtillon. Courriel : annick.loiseau@onera.fr
- <sup>(c)</sup> Marc Monthioux, CEMES-CNRS, Toulouse. Courriel : marc.monthioux@cemes.fr
- <sup>(d)</sup> Philippe Serp, LCCFP-ENSIACET. Courriel : Philippe.Serp@ensiacet.fr

Mais l'électronique n'est pas le seul domaine où les caractéristiques ou le comportement des nanotubes de carbone sont remarguables. Le tableau II en fournit un état non exhaustif, et s'il ne fallait donner qu'un exemple comparatif, celui des propriétés mécaniques parle de lui-même (figure 4). Néanmoins, comme souvent, les propriétés record mentionnées dans le tableau II ne valent que pour les nanotubes ayant les caractéristiques idéalement adéquates. Ainsi, la surface spécifique ultime de  $\sim 2700 \text{ m}^2/\text{g}$ ne sera atteinte que pour des SWNT isolés (non en faisceaux) et ouverts, les propriétés mécanique, thermique ou électronique ultimes ne seront atteintes que pour des tubes de l'hélicité appropriée, et/ou exempts de défauts structuraux, d'impuretés adsorbées, etc. C'est pourquoi une grande attention est portée aux recherches sur la synthèse et les méthodes de post-traitement de sélection, de purification, de fonctionnalisation...

#### Une mode passagère, ou les prémices d'une ère du carbone ?

L'exemple récent des fullerènes – tant de magnifiques travaux de recherche, tant d'investissement à travers le monde, et si peu d'applications effectives au bout du compte – a déjà pu faire craindre ici ou là qu'il puisse en être de même pour les nanotubes de carbone. C'est oublier que les nanotubes présentent des facteurs de forme et un foisonnement de textures et de structures qui sont sans commune mesure avec ceux des fullerènes. Pourtant, si nous sommes encore loin de l'ascenseur spatial évoqué par certains journaux scientifico-médiatiques<sup>(7)</sup>, les réalisations commerciales ou prototypes de systèmes incorporant des nanotubes de carbone émergent de tous côtés. Bien sûr, les applications concernées sont celles qui s'accommodent de l'état d'avancement actuel dans la qualité du matériau et de sa production, et de son coût. Typiquement, ce sont les applications concernant les MWNT de préférence aux SWNT, et/ou celles nécessitant



# Figure 2 - Les trois types de structures de nanotubes de carbone monocouches (modifiés de Dresselhaus *et al.* [12]).

La notion de nanotexture telle que définie pour les MWNT (figure 1) n'ayant plus guère de sens, les propriétés des SWNT dépendent de leur qualité structurale (présence éventuelle de défauts dans le réseau hexagonal), de leur diamètre et de leur hélicité (disposition des rangées d'hexagones par rapport à l'axe). La nomenclature à deux indices (universellement adoptée), qui correspond aux coordonnées, dans le graphène plan et selon les deux axes de la maille du réseau, du premier hexagone devant se superposer à un hexagone-origine pour donner le tube considéré, est due à Hamada [13]. En a et b, les deux nanotubes possèdent un plan de symétrie et sont donc achiraux. Le type de nanotube (« armchair » et « zigzag ») fait référence à la disposition des atomes dans la section du nanotube. Tableau I - Essai de tableau synoptique de corrélations entre diverses conditions de la formation/croissance de nanotubes (et nanofilaments) de carbone et certaines caractéristiques morphologiques et texturales de ceux-ci.

(a) cas de la CCVD par exemple ; (b) cas du plasma d'arc par exemple ; (c) la texture « platelet » nécessite généralement des tailles de particules > 50 nm ; (d) la présence du substrat agit ici à travers son interaction vis-à-vis des particules, supposée forte pour des tailles nanométriques (< 3 nm), et donc capable de les empêcher de quitter la surface du substrat.

		Temp et état	érature croissante physique du cata	Substrat (pour catalyseur à l'état solide ou fondu)		Gradient thermique		
		solide (cristallisé) (a)	ide (cristallisé) liquide (a) (nanoparticules (co fondues) (a) d'		oui (d) non		faible	fort
Taille des particules de catalyseur	< ~ 3 nm	SWNT	SWNT	?	Croissance par la base	Croissance	Tubes T longs c	Tubes
	> ~ 3 nm	MWNT (tous types) nanofibre « platelet » <i>(c)</i>	c-MWNT (concentrique)	SWNT	Croissance par le sommet	par le sommet		courts
Diamètres des nanotubes		homogènes ou (imposés par la taille	hétérogènes e des catalyseurs)	homogènes (indépendants de la taille des catalyseurs)				
Nanotube/particule		un nanotube p	oar particule	plusieurs SWNT par particule				

#### Tableau II - Quelques propriétés des nanotubes.

Les chiffres et texte en caractères droits se rapportent aux SWNT (S), ceux en italique se rapportent aux MWNT (M). Les données entre crochets sont calculées, les autres sont mesurées (pour des nanotubes isolés, sauf indications contraires). L'auteur tient à disposition des lecteurs les références d'où sont tirées les différentes valeurs.

Propriétés	Valeurs mesurées ou [calculées]	Commentaires		
Diamètre <b>S</b> externe <b>M</b>	0,4 < 1,4 nm < [2,5] > 1,3 nm	. Nano-objet ou macromolécule ?		
Longueur S ~ μm M ~ μm au cm		. Facteurs de forme <b>record</b> , de 10 <sup>3</sup> à 10 <sup>5</sup>		
Surface <b>S</b> spécifique <b>M</b>	[~ 2 700 m <sup>2</sup> /g] <i>&lt; 1 300 m<sup>2</sup>/g</i>	. Record (pour les SWNT ouverts, où les surfaces internes et externes son accessibles)		
Résistance <b>S</b> (tension <b>M</b>	~ 45 GPa ~ 150 GPa	. Record . Pour des MWNT concentriques parfaits		
Module S (tension) M	1-1,3 TPa ~ <i>1 TPa</i>	<b>. Record</b> (indépendant du diamètre quand > 1 nm)		
Déformation         S         [> 40 %]           à rupture         M         ?		. Record (procure la plus haute résilience)		
Module         S         [20 keV.Å]           (flexion)         M         de 1,2 TPa           à 0,2 TPa         3-30 GPa		. Pour un SWNT (10,10) . Pour diamètre < 8 nm . Pour diamètre > 30 nm . Pour MWNT à défauts		
Stabilité S thermique M	< ~ 2 100 K > ~ 3 200 K	. En fonction des conditions de pression . <i>Record</i>		
Résistivité         S         10 <sup>-3</sup> -10 <sup>-4</sup> Ωcm           électrique         ~10 Ωcm           M         10 <sup>-4</sup> Ωcm		. SWNT métalliques. Un <b>record</b> pour une molécule unique. . SWNT semi-conducteur . <i>En fonction de la structure, de la texture</i>		
ConductanceS?électrique $M$ $10^{-9} k\Omega^{1}$		. Balistique (SWNT métalliques) = indépendante de la longueur . Balistique (pour MWNT parfaits)		
Supra- S Oui conductivité <i>M Non</i> ?		. SWNT métallique. Dépend du type de contact, de la température, de la longueur		
Émission <b>S</b> électronique <b>M</b>	10 <sup>7</sup> A/cm <sup>2</sup> 10 <sup>6</sup> A/cm <sup>2</sup> à 10 <sup>8</sup> A/cm <sup>2</sup>	<ul> <li>Pour des films de SWNT. Record (&gt; cuivre)</li> <li>MWNT parfaits, concentriques, alignés, ouverts</li> <li>MWNT parfaits, concentriques, alignés, fermés</li> </ul>		
Magnéto- S résistance M	Positive ou négative	. Dépend du courant, de la température, et du champ magnétique		
Conductivité <b>S</b> thermique <b>M</b>	~ 6 000 W/mK ≤ 2 000 W/mK	. <b>Record</b> ~ deux fois plus que le diamant . <i>≤ graphite</i>		

peu de produits et pour lesquelles une forte valeur ajoutée peut absorber le surcoût de post-traitements (sonde pour microscope à force atomique, capteurs chimiques, source électronique pour microscopes, fils chirurgicaux), celles pour lesquelles la présence d'impuretés et les défauts structuraux n'ont qu'un effet limité (cathodes de générateurs portables de rayons X, écrans plats...), celles pour lesquelles la fabri-



Figure 3 - **Exemples de SWNT individuel (flèche) et en faisceaux**, ceux-ci étant vus transversalement (a) ou longitudinalement (b) (clichés TEM). Le cliché en (c), à faible grandissement, illustre la multiplicité des phases rencontrées dans les échantillons bruts de synthèse par arc (faisceaux de nanotubes, coques polyaromatiques de carbone, carbone amorphe, particules de catalyseur...).



# Figure 4 - Graphe des propriétés mécaniques en traction pour les principales fibres existantes, tous matériaux confondus.

Entre les meilleures résistances à rupture, détenues par les fibres de carbone ex-polyacrilonitrile (symboles ronds rouges), et les meilleurs modules de raideur atteints par les fibres de carbone ex-brais anisotropes (triangles verts), seuls les nanotubes offrent les deux propriétés à la fois, tout en atteignant des performances record.

cation de masse pour un certain type de nanotube est déjà ou est en passe d'être maîtrisée (supports de catalyseur, charges de polymères pour peinture électrostatique...). Des dizaines d'autres n'en sont encore qu'au stade de l'étude, parmi lesquelles on peut raisonnablement escompter des applications à terme : renfort de composites à matrices diverses, composants de nano-électroniques (transistors,

diodes, commutateurs...) et d'électrodes (piles, super-condensateurs...)... Beaucoup sont en fait en butte au coût encore prohibitif des nanotubes (~ 50 000 /kg pour des SWNT bruts, et ~ 300 000 /kg pour des SWNT purifiés, à opposer à seulement ~ 55 \$/kg pour certains MWNT<sup>(8)</sup>), ou à certaines caractéristiques rédhibitoires (mélange de SWNT d'hélicités diverses, présence d'impuretés difficilement éliminables, faible réactivité de surface nuisible à la qualité du contact matriciel...).

#### Et après ?

L'Homme étant inventif par nature, de nouvelles perspectives pour de nouvelles applications vont certainement continuer de se déclarer. L'accès à certaines applications jusqu'alors interdites deviendra possible grâce aux avancées réalisées. Elles seront aidées en cela par une amélioration de la qualité des produits, de leur spécificité, et une baisse inéluctable des coûts. En cing ans, le prix de vente des nanotubes bruts de type SWNT a diminué d'un facteur ~ 10. Cette tendance devrait se poursuivre, voire s'accentuer, compte tenu des efforts réalisés de par le monde vers la production de masse. L'élargissement des possibilités se poursuivra également par un recours à des nanotubes « de deuxième génération » : nanotubes double-couche, dont la synthèse préférentielle est déjà possible à l'échelle du laboratoire [7] et qui pourrait offrir le meilleur compromis aux nécessités des composites, en permettant une fonctionnalisation du tube externe favorable à une adhésion adéquate à la matrice tout en gardant l'intégrité structurale du tube interne; nanotubes hybrides, pour lesquels des phases étrangères sont insérées dans la cavité [8] ; nanotubes hétérogènes, dont tout ou partie des atomes de carbone du réseau graphénique sont substitués par des hétéroatomes (tels que N, B...) [9]. Pour ces derniers, par l'interaction entre le tube et l'hétérophase qu'il contient, ou par la modification de structure électronique induite par les hétéroatomes de substitution, des propriétés exacerbées voire nouvelles (supraconductivité, magnétisme...) peuvent être rêvées, ce qui ouvre en définitive un champ d'actions et de perspectives qui a de quoi étourdir le scientifique le plus blasé.

Un fait, un seul, cependant pourrait venir perturber profondément cette dynamique, qui serait la démonstration de la toxicité des nanotubes de carbone pour la santé humaine ou l'environnement. Les travaux afférents sont en cours, et il est encore trop tôt pour prêter une oreille complaisante aux quelques rapports alarmistes et manichéens qui circulent déjà sur les dangers des nanomatériaux en général. Les nanotubes de carbone, au moins, partent avec l'avantage d'une certaine biocompatibilité chimique. Restent les effets de leur facteur de forme, de leur fonctionnalisation éventuelle...

#### Pour en savoir plus

- Materials Today, numéros d'octobre et novembre 2004.
- Numéro spécial Advances in Carbon Nanotubes, Materials Research Society Bulletin, 2004, 29(4).
- Handbook of Nanotechnology, Bhushan (ed), Springer Verlag, Berlin, 2004.
- Numéro spécial Carbon Nanotubes: the Present State, Carbon, 2002, 40(10).
- Numéro spécial Carbon Nanotubes, Accounts of Chemical Research, **2002**, 35(13).
- Dossier « Les nanotubes », Pour la Science, février 2001.
- Carbon Nanotubes and Related Structures, P.J.F. Harris (ed), Cambridge University Press, **1999**.
- Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes, M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P.C. Eklund (eds), Academic Press, **1996**.

Certes, tous les espoirs mis dans les nanotubes de carbone ne seront pas satisfaits. Mais rappelons ici ce que disait Fontenelle : « *Il est vrai que l'on ne peut trouver la Pierre Philosophale. Mais en la cherchant, on trouve de forts beaux secrets que l'on ne cherchait pas.* »<sup>(9)</sup> C'est justement ainsi qu'ont été formés et découverts les premiers nanotubes monocouches [5-6], au cours d'expériences visant initialement à remplir des nanotubes multicouches de métaux de transition. Le carbone pourrait donc bien réserver encore quelques surprises.

#### Notes

- (1) Voir la figure 5 de l'article de J.-B. Donnet, p. 116 dans ce numéro.
- (2) Tous les acronymes seront donnés dans leur version anglaise, pour référence plus aisée à la littérature scientifique essentiellement anglophone.
- (3) Graphène : nom donné au feuillet individuel d'épaisseur mono-atomique constitutif du graphite, que les physiciens voient comme un pavage hexagonal d'atomes de carbone d'hybridation électronique sp<sup>2</sup>, et que les chimistes voient comme une couche polyaromatique plane.
- (4) Le mot « nanotube » est utilisé ici dans son expression la plus large pour désigner un filament creux, qu'il y ait ou non des graphènes transverses obturant de loin en loin la cavité (comme dans la texture bambou, cf. figure 1).
- (5) Cf. l'article de C. Vix-Guterl et al., p. 124. Cette méthode consiste à obtenir des nanotubes en recouvrant de carbone par CVD les parois des pores en canaux d'une préforme généralement inorganique. La méthode produit des nanotubes purs et ouverts, mais ne pourra jamais prétendre à la production de masse.
- (6) La croissance VLS implique la coexistence d'une phase vapeur au sens large (l'hydrocarbure source dans le cas de la CCVD, le plasma en cours de condensation pour l'arc électrique), d'une phase plus ou moins liquide (le catalyseur, qui doit notamment être capable de « solubiliser » des atomes de carbone dans la zone chaude du réacteur, puis de les

expulser, par exemple lorsque le gradient thermique décroissant fait diminuer la solubilité du carbone dans le métal), et d'une phase solide (le nanotube en construction).

- (7) En effet, seuls les nanotubes de carbone possèdent potentiellement la résistance suffisante pour constituer un câble capable de ne pas se rompre sous son propre poids pour des longueurs allant de la surface de la Terre à une station orbitale. Cette vision semble relever du domaine de la science-fiction, ce qui n'a pas empêché la création d'une société ayant fait de ce projet son fer de lance (LiftPort Carbon Inc., Washington, E.-U.).
- (8) Exemples de prix de vente pris respectivement chez Nanoledge (France), Nanocarblab (Russie) et Applied Sciences Inc. (Ohio, États-Unis).
- (9) Les Dialogues d'Artémise, Bernard de Fontenelle (1657-1757).

#### Références

- 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.
- [2] Iijima S., Helical microtubules of graphite carbon, Nature, 1991, 354, p. 56.
- [3] Hillert M., Lange N., The structure of graphite filaments, *Zeitschr. Kristall.*, 1958, 111, p. 24.
- [4] Oberlin A., Endo M., Koyama T., Filamentous growth of carbon through benzene decomposition, J. Cryst. Growth, 1976, 32, p. 335.
- [5] lijima S., Ichihashi T., Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter, *Nature*, 1993, 363, p. 603.
- [6] Bethune D.S., Kiang C.H., deVries M.S., Gorman G., Savoy R., Vazquez J., Bayers R., Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single atomic layers, *Nature*, **1993**, *363*, p. 605.
- [7] Flahaut E., Laurent C., Peigney A., Double-walled carbon nanotubes in composite powders, J. Nanosci. Nanotechnol., 2003, 3, p. 151.
- [8] Monthioux M., Filling single-walled carbon nanotubes, Carbon, 2002, 40, p. 1802.
- [9] Lee R.S., Gavillet J., Lamy de la Chapelle M., Loiseau A., Cochon J.-L., Pigache D., Thibault J., Willaime F., Catalyst-free synthesis of boron nitride single wall nanotubes with a preferred zig-zag configuration, *Phys. Rev. B*, **2001**, *64*, p. 121405.1.
- [10] Carbon Nanotubes and Related Structures, P.J.F. Harris (ed), Cambridge University Press, 1999.
- [11] Saito R., Nanoparticles and filled nanocapsules, *Carbon*, **1995**, *33*, p. 979.
- [12] Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes, M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P.C. Eklund (eds), Academic Press, 1996.
- [13] Hamada N., Sawada S.I., Oshiyama A., New one-dimensional conductor, graphite microtubules, *Phys. Rev. Lett.*, **1992**, 68, p. 1579.



#### **Marc Monthioux**

est directeur de recherche CNRS au CEMES<sup>\*</sup>, consultant et éditeur de la revue *Carbon* (Elsevier).

\* Centre d'élaboration des matériaux et d'études structurales (CEMES), Groupe NanoMat, BP 94347, 31055 Toulouse Cedex 4.

Tél. : 05 62 25 78 86. Fax : 05 62 25 79 99.

Courriel : marc.monthioux@cemes.fr

#### « Comment ça marche ? »

Agroalimentaire, carburants, colles, cosmétiques, matériaux, peintures, pharmacie, produits d'entretien...

# La rubrique de *L'Actualité Chimique* qui répond à vos questions sur la chimie de votre quotidien.

Proposez-nous vos sujets, vos projets d'articles... Coordinatrice de la rubrique : Véronique Nardello-Rataj (Université de Lille) Courriel : veronique.rataj@univ-lille1.fr - Tél./fax : 03 20 33 63 69.



# Les allotropes du carbone : une grande famille

Jean-Baptiste Donnet

Résumé L'évolution récente a montré la fécondité du domaine de recherche consacré aux variétés de carbones solides. Les résultats acquis durant ces vingt dernières années laissent augurer de nouvelles connaissances tant en ce qui concerne les structures que les propriétés des composés du carbone.
 Mots-clés Allotropisme, flamme, précurseur.

AbstractCarbons allotrops: a large family<br/>The recent discoveries in the « solid carbons » field have enlarged our knowledge of possible forms and<br/>binding mechanisms. There is little doubt that there is still more to be discovered.KeywordsAllotropism, flame, precursor.

a structure et les propriétés des carbones solides « allotropes » sont généralement présentées en individualisant les formes cristallines qui résultent de liaisons chimiques bien identifiées entre atomes de carbones. On distinguait ainsi, jusqu'aux années 1970, le diamant formé par

des liaisons sp<sup>3</sup> et le graphite formé de liaisons sp<sup>2</sup> (*figure 1*). C'est sur la base de cette classification simple que l'ouvrage « *Les Carbones* », publié en 1965 et rédigé par le Groupe Français des Carbones (GFEC) sous la direction de M. Letort et A. Pacault [1], présentait une véritable somme des connaissances de l'époque.

Si les structures limites et parfaites du diamant et du graphite étaient bien identifiées, tant par la spectrographie des rayons X que par d'autres techniques, notamment la diffraction et la microscopie électronique, on ne pouvait

manquer d'observer, déjà à l'époque, que dans le cas du diamant et surtout du graphite, il était possible d'observer des écarts à ces structures, écarts que les « puristes » avaient du mal à admettre sinon à interpréter.

C'est ainsi que les carbones obtenus par carbonisation et graphitisation progressive des brais ainsi que les noirs de carbones [2] obtenus par combustion incomplète d'hydrocarbures ou par décharge à l'arc électrique donnent une très grande variété de structures de types sp<sup>2</sup>, loin de l'état cristallin parfait graphitique avec par exemple des « nappes » de « structures graphène » (*figure 2*) ou des « écailles » du type graphites comme mis en évidence dans les années 80 suite à des observations en microscopie à champ proche pour les noirs de carbone [3] (*figure 3*).

Ces structures ont fait l'objet de discussions animées dans les années 70-80 au GFEC. Certains cristallographes admettaient certes les « vacances » atomiques dans des plans graphites et les « interstitiels », atomes situés entre ces plans et résultant par exemple de leur insertion expérimentalement prouvée, mais considéraient les déformations dans l'espace des nappes graphites, tant dans les carbones de haute température qu'a *fortiori* dans des carbones tels que les noirs de carbone, avec les plus extrêmes réserves.



Figure 1 - Structures cristallines du diamant et du graphite.



Figure 2 - **Nappes de graphite.** (a) vue au microscope électronique à transmission ; (b) cliché MET (thèse X. Bourrat, 1987).



Figure 3 - Noir de carbone.

(a) vu au microscope à effet tunnel (STM); (b) particule élémentaire modèle en écailles (F. Cusdodéro/J.-B. Donnet)



Figure 4 - Carbynes : structure et cristaux au MET (a) modèle de structure ; (b) observation de cristaux au MET. Clichés CHP/ ENSCMU-F. Fousson

[6], provoquèrent pendant plus de vingt ans une véritable polémique alors que présentées par l'école russe puis par des auteurs américains, leur existence même demeurait controversée. Un colloque récent a cependant permis de comparer des résultats expérimentaux établis, et nous en avons montré la possibilité de synthèse tant à partir d'explosifs (figure 4) que dans la flamme oxyacétylénique. Ainsi, on disposait déjà dans les années 80 d'une vaste famille de carbones, utilisés industriellement à des échelles variant de quelques dizaines de milliers de tonnes pour les charbons actifs à plusieurs millions de tonnes pour les noirs de carbones.

#### Les fullerènes

Et puis, dès 1985, sont apparus les « fullerènes » [7] (figure 5), une véritable famille, de  $C_{32}$  à  $C_{540}$ , avec des

structures dans lesquelles il fallait bien admettre non seulement la liaison planaire sp<sup>2</sup>, mais aussi d'autres modes de liaison entre atomes de carbones.

Nous avons par ailleurs mis en évidence au laboratoire. dans les années 1996-1997, la présence de structures fullerèniques sur les noirs de carbone préparés industriellement par la méthode au four (« furnace process ») (figure 6) [8]. Cette observation fut rapidement recoupée par Jack Howard [9] qui montrait l'évidente possibilité de formation des fullerènes dans un milieu réactionnel tel que celui des fours à combustion d'hydrocarbures servant à préparer les noirs de carbone, mais il avait déjà été vu lors de la découverte des fullerènes préparés dans l'arc électrique qu'ils étaient accompagnés de noirs de carbones qui constituaient l'essentiel du carbone solide obtenu.

La synthèse des microdiamants par CVD



Figure 5 - Fullerène : modèle du C<sub>60</sub> et structure de quelques membres de la famille.

## Les fibres de carbone

A la même époque, par le traitement thermique et mécanique (filage) de précurseurs polymériques, polyacrylonitrile, cellulose, etc., il était démontré la possibilité d'une grande variété de structures carbonées : les fibres de carbones [4] montraient une grande aptitude à la séparation des constituants de phases liquides ou gaz et à jouer le rôle de supports de catalyseurs [5], alors que les charbons actifs préparés par pyrolyse de précurseurs végétaux ou de charbons naturels et traitement chimique (oxydation par exemple) présentaient des surfaces spécifiques de quelques dizaines à plus de mille m<sup>2</sup>/g. Enfin, il faut rappeler que des structures formées par des liaisons carbone avec une hybridation sp, les carbynes



Figure 6 - Structures type fullerène dans les noirs de carbone au four.



Figure 7 - **Microdiamants déposés par le procédé flamme**. Cliché MEB-CHP/ENSCMu-Thang H.O. Le Huu.

pressure high temperature »), découverte en 1955, ou sous choc dynamique [12], complète l'éventail des méthodes de synthèse de l'époque.

Et c'est en 1988 que Hirose et Kondoh ont montré expérimentalement la formation de microdiamants dans la flamme [13], qui n'est en fait qu'un plasma sous air. La grande simplicité de cette technique lui a assuré un développement rapide. La *figure 7* montre un exemple de dépôt de microdiamants par la flamme oxyacétylénique.

#### Les nanotubes de carbone

Mais en 1991, les observations d'Ijima [14] allaient amener une véritable révolution chez les spécialistes des carbones en attirant l'attention sur la présence, mêlée à des suies (noirs de carbone), de nanotubes de carbone obtenus à partir de décharges sous vide à l'arc électrique entre électrodes de carbone. On a montré ensuite que l'on pouvait les obtenir en atmosphère d'hydrogène, éthane, etc., puis par la méthode CVD (en présence de catalyseurs), devenue la plus courante. Des études approfondies en MET ont permis d'identifier des nanotubes monoparois (« SWNT ») ou multiparois (« MWNT »). L'intérêt de ce sujet est manifesté par les quelques 2 387 publications publiées en 2002 et les quelques 6 425 brevets « nanotechnologies » déposés la même année ! Une excellente bibliographie du sujet avec quelques 200 références a été publiée en 2004 [15].

Très récemment, il a été montré que des nanotubes monoparois peuvent être obtenus dans la flamme [16]. Nous avons nous-mêmes observé (figure 8) que des nanotubes multiparois peuvent également être obtenus dans les mêmes conditions avec dans tous les cas, comme il avait été observé en synthèse CVD, un effet catalytique des métaux de la série du fer et un mode de croissance rappelant ce qui avait été observé dans les années 50-60 pour les VGCF (« vapour grown carbon fibers »), les fibres préparées en phase gazeuse [17] qui avaient à l'époque soulevé un intérêt considérable sans trouver de débouchés. On remarque que la méthode initiale à l'arc électrique donne, comme dans le cas des fullerènes, des rendements extrêmement faibles et manque de souplesse. En fait, on



Figure 8 - **Nanotubes obtenus par le procédé flamme.** Cliché MEB-CHP/ENSCMu-Thang H.O. Le Huu.

produit maintenant les fullerènes en fours dérivés des fours utilisés pour la fabrication des noirs de carbone et il en sera sans doute de même pour les nanotubes, dans un avenir plus ou moins proche. Il faut noter que la découverte d'Ijima est antériorisée par des travaux de 1976 concernant les VGCF [18] qui avaient déjà rapporté l'observation de « microtubes » de carbone sans leur donner l'appellation médiatique « nanotubes » !

Enfin, il faut signaler encore l'existence de carbones type « oignons » [19] que l'on peut former (réversiblement) (*figure 9*) à partir de nanodiamants, et l'on conçoit que la diversité des formes structurales des carbones solides est bien éloignée de la simplicité pédagogique du premier diagramme d'équilibre du carbone tel qu'enseigné avant 1970.

Un diagramme thermodynamique (d'équilibre ?) a été publié par l'IUPAC en 1993 [20] (*figure 10*) ; il comporte cependant des zones de « métastabilité » et omet les nano-tubes que l'on trouverait dans la partie gauche, basse pression, du diagramme.

#### **En conclusion**

Finalement, il nous faut admettre que de même que l'atome de carbone se révèle capable en chimie organique, biologique et en biologie elle-même, d'une immense « versatilité », (comme le disent nos collègues de langue anglaise)



Figure 9 - Structure « oignon » et ses transformations.



Figure 10 - Diagramme d'équilibre des carbones.

dans ses modes de liaison, de même lorsqu'il se lie avec luimême pour donner des carbones solides purs ou voisins de la pureté, il est aussi capable de diversifier ses structures, présentant en fait un « allotropisme » qui met à profit ses différents modes de liaison interatomiques avec une très grande souplesse.

Devant cette « exubérance », ce foisonnement, on peut se poser la question du mode de formation : y a-t-il un ou des précurseurs conduisant au solide « carbone » sous l'une ou l'autre des variétés allotropiques que nous avons sommairement décrites ?

C'est une question posée au laboratoire depuis des années et qui, depuis que nous avons observé que ces différentes formes **peuvent toutes être obtenues dans la flamme**, m'amène à avancer une hypothèse.

L'étude des flammes, depuis cinquante ans, a montré avec l'enrichissement des méthodes d'analyse, leur complexité reflétée dans les centaines de publications et revues de ces dernières années. Cependant, l'ubiquité de l'espèce radicalaire  $|C_2|$ , sa très grande réactivité me conduisent à la proposer comme **précurseur** essentiel des différents carbones solides sans proposer ici de chemin réactionnel vers l'une ou l'autre des variétés de carbone solide, selon les paramètres de réaction ou les espèces catalytiques présentes dans le milieu réactionnel. Devant la fertilité du domaine de recherche et d'applications des carbones que souligne la multiplication actuelle de publications, on peut penser qu'il reste encore beaucoup à découvrir.

L'auteur remercie le Dr Thang Le Huu pour la préparation du texte et des figures.

#### Références

- [1] Les Carbones, A. Pacault (ed), Masson, 1965, tomes I et II.
- [2] Donnet J.-B., Voet A., Carbon Black, Physics, Chemistry and Elastomer Reinforcement, M. Dekker, 1975.
- [3] Custodero E., Donnet J.-B., Bansal R.C., Wang M.J., *Carbon Black Science and Technology*, 2<sup>e</sup> éd., M. Dekker, **1993**.
   [4] a) Donnet J.-B., Bansal R.C., *Carbon*
- [4] a) Donnet J.-B., Bansal R.C., Carbon Fibers, M. Dekker, **1984**; b) Donnet J.-B., Wang T.K., Rebouillat S., Peng J.C.M., Carbon Fibers, 3<sup>e</sup> éd., M. Dekker, **1998**.
- [5] Bansal R.C., Donnet J.-B., Stoeckli F., Active Carbons, M. Dekker, 1988.
- [6] Heiman R.B., Evsynkov S.E., Kavan L., Carbyne and Carbynoid Structures, Kluwer, 1999.
- [7] Kroto H.W, Heath J.R., O'Brien J.C., Curl R.F., Smalley R.E., C<sub>60</sub> Buckmunsterfullerene, Nature, **1985**, *318*, p. 162.
- [8] Donnet J.-B., Johnson M.P., Norman D.T., Wang T.K., Fullerenic carbon in carbon black furnaces, *Carbon*, **2000**, *38*, p. 1885.
- [9] Goel A., Heygen P., Vander Sande J.B., Howard J.B., Combustion synthesis of fullerenes and fullerenic nanostructures, *Carbon*, **2002**, *40*, p. 177.
   [10] a) Spitsyn B.V., Bouilov L.L., Derjaguin
- [10] a) Spitsyn B.V., Bouilov L.L., Derjaguin B.V., J. Crystal Growth, 1997, 52, p. 219;

b) Derjaguin B.V., Fedoseev D.V., Growth of diamond from the gas phase, Akad. Nank, **1981**.

- [11] Matsumoto S., Sato Y., Tsutsumi M., Sekata N., J. Mat. Science, 1982, 17, p. 3106.
- [12] a) Donnet J.-B., Fousson E., Wang T.K., Samirant M., Baras C., Pontier-Johnson M., Dynamic synthesis of diamonds, *Diamonds and Related Materials*, 2000, 9, p. 887; b) *The Diamond Makers*, R.M. Hazen (ed), Cambridge Univ. Press, 1999.
  [13] a) Hirose Y., Kondoh N., 35<sup>th</sup> Meeting Japanese Sco. Appli. Physics,
- [13] a) Hirose Y., Kondoh N., 35<sup>th</sup> Meeting Japanese Sco. Appli. Physics, Tokyo, **1988**, p. 343; b) Hirose Y., Science and Technology of New Diamond, S. Saito, O. Fukumage, M. Yoshikawa (eds), KTK Science, Tokyo, **1990**.
- [14] Ijima S., Helical microtubules of graphitic carbon, Nature, 1991, 354, p. 56.
- [15] Laurent C., Perigney A., Encyclopédia of Nanoscience and Nanotechnology, 2004, vol. I, p. 635.
  [16] Height M.J., Howard J.B., Tester J.W., Vander Sande J.B., Flame
- [16] Height M.J., Howard J.B., Tester J.W., Vander Sande J.B., Flame synthesis of single-walled carbon nanotubes, Carbon, 2004, 42, p. 2295.
- [17] Bahl O.P., She Z., Lanvin J.G., Ross R.A., Carbon Fibers, 3<sup>rd</sup> ed., J.-B. Donnet et coll. (eds), M. Dekker, **1998**, p. 64-69.
- [18] a) Oberlin A., Endo M., Koyama T., Filamentous growth of carbon through benzene decomposition, *J. of Crystal Growth*, **1976**, *32*, p. 335; b) Audier M., Oberlin A., Oberlin M., Coulon M., Bonnetain L., Morphology and crystalline order in catalytic carbons, *Carbon*, **1981**, *19*, p. 217.
- [19] Ugarte D., Curling and closure of graphitic networks under electron-beam irradiation, *Nature*, **1992**, 359, p. 707.
- [20] Shivashankar S.A., C.N.R Rao-IUPAC-Blackwell Scientific Publications, 1993.

#### Jean-Baptiste Donnet



ancien président du Groupe Français d'Étude des Carbones et de la Société Française de Chimie, est professeur émérite à l'École Nationale Supérieure de Chimie, Université de Haute-Alsace\*.

J.-B. Donnet

ENSCM, 3 rue Alfred Werner, 68093 Mulhouse Cedex. Tél./fax : 03 89 33 68 45. Courriel : jb.donnet@uha.fr

L'Actualité Chimique vous invite à découvrir son nouveau site web

**Retrouvez la revue dès maintenant sur http://www.lactualitechimique.org** Découvrez les sciences chimiques à l'interface des sciences de la vie et de la physique. Consultez les brèves et archives en ligne.

# Les aérogels et les structures alvéolaires Deux exemples de mousses de carbone

Laurent Kocon et Thierry Piquero

**Résumé** Deux exemples de mousses de carbone sont évoqués dans cet article. Il s'agit de matériaux à porosité ouverte, présentant des tailles de cellules qui s'échelonnent sur plusieurs ordres de grandeur, du nanomètre au micromètre pour les aérogels de carbone, et de la dizaine de micromètres au millimètre pour les structures alvéolaires. Le procédé d'élaboration mis en œuvre module les tailles de pores mais également les caractéristiques microtexturales et macroscopiques telles que les propriétés mécaniques de ces matériaux. La pyrolyse d'aérogels organiques conduit à des aérogels de carbone de microtextures variées. Les structures alvéolaires de carbone vitreux se distinguent par un comportement mécanique original en compression de type fragile qui peut être amélioré grâce à un renfort de pyrocarbone élaboré par CVD et par caléfaction.

Mots-clés Carbone, mousse, aérogel, porosité, élaboration.

#### Abstract Aerogels and opened-cell structures: two examples of carbon foams

Two examples of carbon foams are exposed herein. They are very lightweight materials with an exceptionally open porosity high volume. Cells size varies from nanometer to micrometer for aerogels, and from micrometer to millimeter for opened cell carbon foams. Elaboration process conditions allow to adjust pore sizes as well as microtextural characteristics and macroscopical mechanical properties. Carbon aerogels are synthetized by organic aerogels pyolysis leading to a large variety of microtextures. Opened cell carbon foams present an original mechanical behavior, brittle type, which can be enhanced by CVD or calefaction pyrocarbon reinforcement.

Keywords Carbon, foam, aerogel, porosity, elaboration.

es chercheurs et industriels des domaines tels que ceux de l'aéronautique, du spatial ou de l'automobile, tentent de mettre au point des matériaux alliant légèreté et rigidité, à l'image de ceux existant à l'état naturel (éponges, pierre ponce, liège, balsa par exemple) : il s'agit des mousses solides [1]. Elles répondent à certains critères : structure poreuse, structure permanente ou stable durant leur temps d'utilisation, rôle structurant de la matrice contenant un minimum de gaz (50 % volume). La nature des mousses solides est aussi variée que celle des matériaux massifs : mousses polymères, métalliques, céramiques ou minérales. Leur production est entrée en phase industrielle et leur potentiel d'utilisation est en accroissement permanent : le pourcentage annuel moyen est de l'ordre de 20 % [2].

Cet article est consacré aux mousses de carbone. Elles peuvent être envisagées comme support pour réaliser des matériaux thermostructuraux à structure poreuse, comme amortisseur d'impact, comme isolant haute température et matériaux d'électrodes. Suivant leurs modes d'obtention, on peut les classer en différentes familles :

- les mousses issues du matériau massif dans lequel on a créé des pores : mousses à base de porogène, mousses obtenues à partir d'un bullage suivi d'une solidification ;

- les mousses syntactiques, issues de l'incorporation dans la matrice de corps creux ou moins denses, tels que des microsphères ;

- les mousses dont la porosité est entièrement ouverte et les cavités poreuses interconnectées, dont font partie les mousses alvéolaires réticulées et les aérogels de carbone abordés plus particulièrement dans cet article. Le *tableau I* montre quelques caractéristiques mécaniques en compression et des caractéristiques thermiques de mousses de carbone industrielles comparées à celles de matériaux isolants en carbone de type cloisonnés et feutres. Les mousses PocoFoam [3] sont des mousses de graphite ex-brai, de structure microcellulaire. Les mousses Ultramet et ERG [3] sont des mousses alvéolaires de carbone vitreux dont la taille des cellules varie de la dizaine de micromètres au millimètre. Les mousses d'aérogels de carbone présentent quant à elles des tailles de pores de l'ordre du nanomètre au micromètre.

La taille des cellules ou des pores de ces matériaux en mousses s'échelonne donc sur plusieurs ordres de grandeur, et dépend du procédé d'élaboration mis en œuvre. Ce dernier module également les caractéristiques microtexturales et les caractéristiques mécaniques macroscopiques de ces matériaux ; celles-ci seront décrites respectivement pour les aérogels de carbone et les mousses alvéolaires.

#### Les aérogels de carbone

L'aérogel est une mousse issue du « séchage supercritique » d'un gel, termes qu'il convient de redéfinir afin de mieux comprendre les spécificités de ce matériau.

Par définition, le gel est constitué d'une phase liquide dans laquelle un réseau solide a pu se former, emprisonnant ainsi tout le liquide non pas par encapsulation mais par effet capillaire, grâce en particulier à une texture très fine submicronique. Le terme xérogel (du grec *xeros* : sec) s'applique aux gels ayant subi un traitement de séchage classique, Tableau I - Quelques caractéristiques de mousses de carbone comparées à celles de matériaux isolants. \* : la densité du carbone vitreux massif est de 1,5 ; \*\* : la densité du carbone graphite massif est de 2,25 ; \*\*\*ppi : pores par pouce ; en gras : mesures thermiques effectuées par Goyhénèche [21].

Famille de matériaux carbonés	Densité	Porosité ouverte (%)	Taille de la cellule unitaire (microns)	Contrainte mécanique à rupture en compression (MPa)	Module d'Young en compression (MPa)	Conductivité thermique (W/m.K)	
Mousses type aérogels	0,03 à 1	Fonction de la densité	1 nm à 1 μm			> 0,05 (20 °C) 0,1 (2 000 °C)	
Mousse de carbone vitreux* (source Ultramet)	0,04	98	Variable, fonction du ppi***	0,76 (20 °C) 0,63 (1 000 °C)	?	0,039 (100 °C) mousses 65 et 100 ppi 0,045 (200 °C) mousses 100 ppi 0,050 (200 °C) mousses 65 ppi 0,10 (500 °C) mousses 100 ppi 0,12 (500 °C) mousses 65 ppi 0,085 (200 °C) données fabricant 0,252 (500 °C) données fabricant	
Mousses syntactiques	0,35 0,44			3-6,5 (20 °C) 1,1 (3 100 °C) 7 (20 °C) 1,6 (3 100 °C)	600-900 (20 °C) 31 (3 100 °C) 1 000 (20 °C) 36 (3 100 °C)	0,4 (20 °C) 10 (3 100 °C) 0,5 (20 °C)	
Mousse de graphite** (source ORNL)	0,57 0,70	98 ?	350 375	2,1 (20 °C) 5,1 (20 °C)	0,144 (20 °C) 0,413 (20 °C)	175 (20 °C) 170 (20 °C)	
Matériau cloisonné	0,19			5,4 (20 °C) 0,7 (3 100 °C)	525 (20 °C) 15 (3 100 °C)	0,27 (20 °C)	
Feutre de carbone	0,4			1,25 (20 °C) 0,11 (3 100 °C)	90 (20 °C) 1,6 (3 100 °C)		

c'est-à-dire correspondant à une simple évaporation plus ou moins contrôlée de son solvant avec en général une forte densification du matériau et par conséquent une diminution importante de la porosité.

A l'inverse, les aérogels présentent un taux de porosité très important pouvant dans certains cas dépasser 99,85 %. Lors du séchage particulier utilisé pour les élaborer – séchage supercritique –, les retraits peuvent devenir négligeables de sorte que l'aérogel présente pratiquement le volume du gel, mais avec une masse moindre en raison de la disparition de la phase liquide.

En raison de son procédé de synthèse, l'aérogel présente donc la même texture que le gel dont il est issu. Elle s'apparente à un réseau 3D aux contours plus ou moins définis en fonction de la nature du réseau, polymérique ou colloïdale. Cette texture est responsable de la forte perméabilité des aérogels au gaz, des retraits excessifs lors d'un séchage classique, des surfaces spécifiques élevées comprises entre 100 et 1 000 m<sup>2</sup>/g et de l'aspect parfaitement homogène du matériau à l'échelle macroscopique.

Les aérogels de carbone sont obtenus par pyrolyse d'aérogels organiques constitués d'un matériau organique réputé pour être pyrolysable. Ainsi, les matériaux dérivés des précurseurs ou résines de type hydroxybenzène, des polyuréthanes [4] voire du PVC [5], des aminoplastes présentant des fonctions amines [6-10], peuvent être pyrolysés et ainsi transformés en aérogels de carbone.

Cette pyrolyse s'effectue sous atmosphère inerte (N<sub>2</sub> ou Ar) à des températures supérieures à 600 °C, température de début de carbonisation. Ses effets sur les aérogels dépendent de la nature du précurseur organique. Elle s'accompagne d'une perte de masse, de modifications de la structure, et d'une évolution plus ou moins prononcée de la microtexture ou de la texture provoquant des retraits géométriques. Pour la majorité des aérogels, qu'ils soient de type phénolique, polyuréthane ou PVC, les pertes de masse sont de l'ordre de 50 % et surviennent principalement entre 400 et 600 °C. Elles se poursuivent généralement jusqu'à des températures de 800 à 1 000 °C. Ainsi pour la plupart des aérogels, les températures dites de pyrolyse sont généralement supérieures à 1 000 °C et sont atteintes au moyen de rampes de l'ordre de quelques degrés par heure.

La texture de l'aérogel évolue durant toute l'étape de pyrolyse avec parfois une modification profonde de cette dernière à cause de la fusion partielle du réseau qui peut survenir avant la carbonisation totale du matériau. C'est en particulier le cas des aérogels de polyuréthane dont la densité triple tandis que la surface spécifique décroît d'environ 300 à 77 m<sup>2</sup>/g suite à un traitement thermigue à 800 °C. Ce phénomène ne se produit pas lorsque l'aérogel est issu de précurseurs de type résorcinol-formaldéhyde (RF) ou de type PVC stabilisé, c'est-à-dire ayant subi des traitements favorisant la réticulation des chaînes polymères entre elles. Lors de traitements thermiques jusqu'à 1 000 °C, on observe généralement une diminution du volume macroporeux [11], de la taille des mésopores [12], et l'apparition d'une microporosité dans des proportions qui peuvent être considérables en fonction du type d'aérogel. Par exemple, dans le cas d'aérogel de RF synthétisé avec un rapport molaire entre le précurseur et le catalyseur R/C de 1 500, la surface spécifique du matériau peut être de l'ordre de 100 à 200 m<sup>2</sup>/g avant pyrolyse et atteindre 800 à 900 m<sup>2</sup>/g après traitement, avec une contribution de la microporosité estimée à  $600 \text{ m}^2/\text{g}$ . Pour ce faire, la température du traitement ne doit pas être excessive, 1 050 °C pour les aérogels de type RF, 600 °C pour le PVC, puisqu'il est montré qu'au-delà, la microporosité ouverte tend à se refermer. Lors de traitements à plus haute température, la structure carbonée se réorganise mais



Figure 1 - Images MET haute résolution d'aérogels de carbone après traitement à différentes températures : 1 300 °C (a), 1 700 °C (b) et 2 600 °C (c).

Ces aérogels sont issus de la pyrolyse d'aérogels organiques de type résorcinol/formaldéhyde synthétisés en catalyse basique (NaOH) avec un rapport résorcinol/catalyseur = 300.

reste similaire à celle d'un carbone vitreux. En particulier, les aérogels de type RF sont non graphitisables, même après des traitements jusqu'à 2 800 °C [13]. La *figure 1* et le *tableau II* [14] montrent un exemple possible d'évolution de la texture du squelette carboné constituant les aérogels suite à différents traitements thermiques. Si la microtexture reste pratiquement inchangée avec des tailles de nodules similaires, la structure de ces nodules, par contre, se réorganise avec en particulier un allongement des feuillets aromatiques qui se rigidifient, s'ordonnent et s'empilent de mieux en mieux. Ce phénomène s'accompagne d'une diminution de la microporosité et de la surface spécifique.

Tableau II - Surface spécifique (Sp) BET et volumes poreux (V<sub>DR</sub> : volume microporeux calculé à partir du modèle d'équilibre Dubinin Radushkevich) d'aérogels de carbone ayant subi des traitements thermiques à différentes températures.

Les volumes poreux sont déduits des isothermes d'adsorption d'azote et de CO<sub>2</sub>. Ces aérogels sont issus de la pyrolyse d'aérogels organiques de type résorcinol/formaldéhyde synthétisés en catalyse basique (NaOH) avec un rapport résorcinol/catalyseur = 300.

Traitement thermique (°C)		Sp BET (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>DR-CO2</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>DR-N2</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>méso</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	
	1 050	633	0,27	0,29	0,08	
	1 300	456	0,31	0,21	0,10	
	1 700	304	0,08	0,13	0,09	
1	2 000	261	0,05	0,11	0,1	
2 600		237	0,05	0,11	0,09	

#### Les structures alvéolaires de carbone

Les structures alvéolaires de carbone sont décrites par un nombre de pores par pouce : 10 à 100 ppi (cf. *tableau l*). Le nombre de pores par pouce correspond au nombre de pores traversés par un segment d'un pouce de longueur sur une section plane. Les pores, appelés également alvéoles, ont une taille supérieure à celle des pores des aérogels de carbone, variant de la dizaine de micromètres au millimètre. Les alvéoles sont délimitées par des ligaments (*figure 2*) composés en général de carbone vitreux. Le matériau présenté ici est élaboré au CEA par un procédé propre à partir de précurseurs organiques [15]. Sa surface spécifique est



Figure 2 - Visualisation de la structure alvéolaire d'une mousse de carbone par cliché MEB (microscopie électronique à balayage).

beaucoup plus faible que celle des aérogels : 1,6 m<sup>2</sup>/g. Les caractéristiques de ces mousses peuvent être modulées selon le précurseur, les conditions d'élaborations ou le traitement thermique [16]. Cependant, l'inconvénient majeur de ce type de matériau demeure sa fragilité. Un renfort peut être envisagé en déposant de manière uniforme sur les ligaments un revêtement présentant de bonnes caractéristiques mécaniques.

Pour réaliser un revêtement de pyrocarbone dans des mousses de carbone, différents procédés sont mis en œuvre. On peut citer la technique de dépôt chimique à partir d'une phase vapeur (CVD-CVI : « chemical vapor deposition » ou « chemical vapor infiltration ») [17] et la technique de caléfaction [18] qui sont utilisées au CEA. Ces deux méthodes sont décrites dans ce numéro [19-20]. La *figure 3* permet de visualiser la morphologie d'un revêtement de pyrocarbone, élaboré par CVD à partir d'hydrocarbures gazeux, sur les ligaments d'une mousse de carbone. La densité de la mousse est égale dans ce cas à 0,5. Des essais de densification par caléfaction à partir d'un hydrocarbure liquide ont pu être réalisés avec succès au CEA : les densités des mousses de carbone, telles que celle présentée sur la *figure 4*, atteignent 1,6.



Figure 3 - Morphologie du dépôt de pyrocarbone autour des ligaments (cliché MEB).

Densité de la mousse initiale : 0,04 g/cm^3 ; densité de la mousse renforcée : 0,35 g/cm^3.



Figure 4 - Cliché de microscopie optique d'une mousse de carbone de densité 1,6 : visualisation de la porosité ouverte.

Concernant l'étude des propriétés mécaniques en compression des mousses de carbone, il est intéressant de montrer dans un premier temps le comportement original en compression d'une mousse non revêtue. Son comportement est de type élastique fragile à température ambiante. La réponse contrainte ( $\sigma$ )-déformation ( $\epsilon$ ) donnée sur la *figure 5* met en évidence une déformation élastique linéaire, dont la pente donne le module d'Young, suivie d'une rupture sans déformation plastique, c'est-à-dire d'une rupture catastro-



Figure 5 - Courbe de compression présentant la contrainte en fonction de la déformation.

phique. Elle correspond à la rupture locale des ligaments situés dans les premières couches de la mousse en contact avec les plateaux de compression. L'aspect saccadé de la courbe  $\sigma/\epsilon$  provient du relâchement de la charge consécutive à la rupture de ces couches, puis du rechargement des couches suivantes. La contrainte à la rupture  $\sigma_r$  n'est plus fonction de la déformation, ce qui différencie le comportement d'un matériau cellulaire du comportement général des matériaux massifs.

L'effet de la densité de la mousse sur les valeurs de contraintes à la rupture en compression  $\sigma_r$  et du module d'Young E a été étudié à différentes températures [17]. Il en ressort que pour les essais réalisés à température ambiante, les valeurs  $\sigma_r$  et E augmentent nettement avec la densité. Les meilleures valeurs sont mesurées sur des mousses dont les densités sont supérieures à 0,25. La contrainte à la rupture et le module d'Young atteignent des valeurs de l'ordre de 10 et 1 000 MPa pour des mousses de densité 0,35. Ce comportement, qui est conservé pour des densités plus élevées de mousses (*figure 6*), est intéressant pour l'absorption de chocs.



Figure 6 - Effet de la densité de mousses de carbone vitreux sur la résistance et le module en compression.

Les propriétés de mousses de graphite (source Oak Ridge National Laboratory) sont données à titre de comparaison.

• • : résistance et module en compression de mousses de graphite (source ORNL).

#### Conclusion

Les mousses de carbone peuvent être obtenues par des méthodes variées et présentent des aspects très divers.

Les aérogels de carbone sont issus de la pyrolyse d'aérogels organiques. Les structures de carbone alvéolaires se distinguent par un comportement mécanique original en compression, de type fragile. Le renfort pyrocarbone permet d'améliorer nettement le comportement en compression des mousses à température ambiante et son effet est d'autant plus net que l'épaisseur déposée est élevée et que la densité de la mousse obtenue est grande.

Par ailleurs, il apparaît clairement que les diverses méthodes de fabrication permettent d'orienter les caractéristiques spécifiques des mousses de carbone (porosité ouverte ou fermée, taille des pores, densité et nombre de pores, caractéristiques microtexturales et mécaniques) afin de répondre au mieux aux usages visés.

#### Références

- Les matériaux en mousse et leurs applications industrielles, Innovations 128, Techtendances, Études Technologiques, Paris, 1997.
- [2] Composites International, JEC (ed), février 2003, n° 55.
- a) POCO Oak Ridge National (www.poco.com); b) ERG Material and Aerospace Corp. (http://ergaerospace.com/rvc.htm); c) Ultramet (www.ultramet.com).
- [4] Biesmans G., Mertens A., Duffours L., Woignier T., Phalippou J., Polyurethane based organic aerogels and their transformation into carbon aerogels, *J. Non-Cryst. Solids*, **1998**, 225, p. 64.

- [5] Yamashita J., Ojima T., Shioya M., Hatori H., Yamada Y., Organic and carbon aerogels derived from poly(vinyl chloride), *Carbon*, **2003**, *41*, p. 285.
- [6] Wencui L., Shucai G., Preparation of low-density carbon aerogels from cresol/formaldehyde mixture, *Carbon*, **2000**, *38*, p. 1499.
- [7] Hair L.M., Pekala R.W., Stone R.E., Chen C., Buckley S.R., Low density resorcinol-formaldehyde aerogels for direct-drive laser inertial confinement fusion targets, *J. Vac. Sci. Technol.*, **1988**, *A6(4)*, p. 2559.
- [8] Pajonk G.M., Materials and natural products ISASF, Proceedings of the 5<sup>th</sup> Meeting on supercritical fluids, M. Perrut, P. Subra (eds), **1998**, p. 21.
- [9] Guotong Q., Shucai G., Preparation of RF organic aerogels and carbon aerogels by alcoholic sol-gel process, *Carbon*, 2001, 39, p. 1929.
- [10] Alviso C.T., Pekala R.W., Melamine formaldehyde aerogels, *Polym. Prepr.*, **1991**, *32*, p. 242.
   [11] Tamon H., Ishizaka H., Porous characterization of carbon, *Carbon*, **1998**,
- [11] Tarihori H., Islitzaka H., Porous characterization of carbon, Carbon, 1996, 36(9), p. 1397.
   [12] Bock V., Emmerling A., Fricke J., Influence of monomer and catalyst
- [12] Bock V., Emmerling A., Fricke J., Influence of monomer and catalyst concentration on RF and carbon aerogel structure, *J. Non-Cryst. Solids*, **1998**, 225, p. 9.
- [13] Hanzawa Y., Hatori H., Yoshizawa N., Yamada Y., Structural changes in carbon aerogels with high temperature treatment, *Carbon*, **2002**, *40*, p. 575.
- [14] Théry A., Relation entre l'organisation multi échelles des aérogels de carbone et leurs propriétés de stockage électrochimique de l'hydrogène, thèse, Université d'Orléans, 03/12/2004.
- [15] Naze L., Élaboration de matériaux isolants en carbone, note interne CEA, 1993.
- [16] Gibson L.J., Ashby M.F., Cellular solids structure & properties, Int. Series on Mat. Sc. & Techn., 1988.

- [17] Sourdiaucourt P., Derré A., David P., Delhaes P., Cosculluela A., Piquero T., Effects of processing conditions on properties of carbon foam, Provide and Conference on Conferenc
- Proceedings Carbon 2003, an international conference on carbon, 2003.
  [18] Houdayer M., Spitz J., Van D.T., Procédé de densification d'une structure poreuse, US Patent n° 4 472 454, 18/09/1984.
- Bourrat X., Vallerot J.-M., Langlais F., Vignoles G.L., La croissance des pyrocarbones, L'Act. Chim., 2006, 295-296, p. 57.
   Delhaes P., David P., Robin-Brosse C., Densification rapide par
- [20] Delhaes P., David P., Robin-Brosse C., Densification rapide par caléfaction de matériaux composites, L'Act. Chim., 2006, 295-296, p. 52.
- [21] Goyhénèche J.-M., Modélisation et caractérisation thermique à très haute température de matériaux poreux en carbone destinés à l'isolation des corps de rentrée dans l'atmosphère, thèse n° 97ISAL0043, Université Lyon 1, **1997**.

#### Laurent Kocon et Thierry Piquero

sont ingénieurs-chercheurs au CEA Le Ripault\*.

\* CEA Le Ripault, Département des Matériaux, Service Recherche Céramiques et Composites, BP 16, 37260 Monts. Tél. : 02 47 34 40 00.

Courriels : laurent.kocon@cea.fr ; thierry.piquero@cea.fr



# Nouveau concept d'élaboration de matériaux carbonés poreux La synthèse par réplique

Cathie Vix-Guterl, Julien Parmentier et Pierre Delhaes

**Résumé** Contrôler la porosité dans un matériau carboné nécessite de développer de nouveaux concepts de synthèse. C'est dans ce contexte que le procédé de synthèse par réplique a été adapté à la préparation de matériaux carbonés à porosité organisée, en élaborant le matériau carboné dans la porosité d'un matériau hôte ultérieurement éliminé par un traitement chimique sélectif. Par un choix judicieux du matériau hôte, du précurseur carboné et des conditions de synthèse, il est possible de contrôler les caractéristiques texturales et structurales des répliques carbonées. Les propriétés de ces nouveaux matériaux peuvent être adaptées en fonction des applications potentielles visées comme l'adsorption sélective de gaz, le stockage d'énergie, l'utilisation comme matériau hôte pour la synthèse de céramiques ou d'oxydes.

Mots-clés Réplique carbonée, porosité organisée, microporosité, mésoporosité, silice mésoporeuse.

#### Abstract New concept to develop porous carbon materials: the templating synthesis

The control of the porosity in carbon materials requires to develop new synthesis strategies. In this frame, the templating approach has been adapted to prepare ordered porous carbon materials for which both the structure and the texture can be controlled. This preparation route consists to synthesize the carbon material inside the porosity of a selected host material. The final carbon is recovered after removal of the silica by acid treatment. By a judicious choice of the silica template, the carbon precursor and the impregnation route (liquid or gas phase route), it is possible to prepare ordered porous carbon replica which display controlled structural and textural characteristics. These properties are very attractive for various potential applications such as selective adsorption of gas, energy storage, use of the carbon as a host material to prepare new ceramic and oxide materials.

Keywords Ordered porous carbons, templating synthesis, microporosity, mesoporosity, mesoporous silica.

a première exploitation connue de solides poreux concerne le matériau carbone et remonte à l'Égypte ancienne. Datant de cette époque, des papyrus font référence au charbon utilisé comme adsorbant pour les applications médicales. L'intérêt pour ce type de matériau n'a cessé de croître au fil des siècles et encore actuellement, la recherche centrée autour de la synthèse et de la caractérisation de matériaux inorganiques poreux reste très active [1]. Ce fort engouement ne provient pas seulement de l'intérêt industriel pour ces matériaux, mais également de leur intérêt scientifique lié à la compréhension des mécanismes de formation, à la détermination de leurs propriétés et à leur mise en œuvre.

Les applications potentielles des matériaux carbonés poreux visent des domaines aussi variés que la catalyse hétérogène, la séparation sélective de gaz, la purification de l'eau, le stockage énergétique... Les enjeux économiques dans ces domaines sont importants et la levée de certains verrous technologiques doit passer par le développement de nouveaux matériaux pour lesquels il sera possible de contrôler d'une part, les propriétés nano/microscopiques (taille de pores, forme de pores, connectivité entre pores assurant une porosité ouverte, caractéristiques de surface...) et d'autre part, la morphologie à l'échelle macroscopique pour préparer des formes diverses (fibres, films minces, monolithes...). Pour atteindre ces objectifs, les concepts de synthèse retenus doivent permettre de développer la texture du matériau à l'échelle nanométrique. L'activation physique ou chimique de précurseurs carbonés naturels ou synthétiques en est un excellent exemple. La maîtrise de la porosité finale est toutefois difficile si elle doit être contrôlée par seulement un procédé d'activation. Ce problème a poussé la communauté scientifique à proposer de nouvelles solutions pour passer de systèmes poreux non continus et désordonnés à des systèmes poreux organisés et interconnectés favorables pour des transferts de matières efficaces.

Les différents concepts et techniques de synthèse envisagés dans la littérature pour préparer des carbones microet mésoporeux à porosité contrôlée sont regroupés dans le *tableau I*. De manière générale, ces voies de synthèse permettent soit de modifier de manière contrôlée la texture déjà existante du carbone [2], soit de préparer des matériaux qui présentent une distribution poreuse assez large.

C'est donc dans l'objectif de pouvoir contrôler simultanément dès l'étape de synthèse les propriétés structurales et texturales du carbone et d'obtenir une distribution en taille des pores la plus étroite possible que le concept de synthèse par réplique (souvent intitulé en anglais « templating synthesis », « exotemplating synthesis » ou « nanocasting ») a été introduit. Ce concept conduit soit à une réplique de la Tableau I - Résumé non exhaustif de concepts et techniques de synthèse utilisés pour la préparation de carbones micro- et mésoporeux à porosité contrôlée.

Concepts et techniques de synthèse	Matériaux obtenus			
<i>Méthode directe par carbonisation</i> <i>d'un précurseur organique</i> (ex : alcool furfurylique, résine phénolique, polyimide, copolymère acrylonitrile, méthacrylate de méthyle)	Tamis moléculaire carboné (MSC : « molecular sieving carbon ») sous forme de particules ou de fibres (taille de pores < 1 nm). Il existe plus de 300 références (incluant les brevets) sur les MSC Tamis moléculaire carboné sous forme de film mince Carbone mésoporeux obtenus par : - carbonisation en présence de catalyseur - carbonisation d'un mélange de polymères dont l'un est thermiquement instable			
<i>Modification de la porosité existante d'un carbone poreux</i> par dépôt chimique en phase vapeur (DCPV) ou oxydation ménagée	Tamis moléculaire carboné Carbone micro- et mésoporeux			
Carbonisation de gels organiques préparés par des procédés « sol-gel »	Aérogels de carbone, matériaux monolithiques, de surface spécifique élevée (micro, méso et macroporosité), de faible densité, et conducteurs électriques			
<b>Techniques de répliques</b> à partir de zéolithes et de solides mésoporeux à porosité organisée et de différents précurseurs carbonés	Répliques carbonées microporeuses à porosité organisée préparées à partir de zéolithe, d'alcool furfurylique et de propylène. Surface spécifique et volume poreux élevés, distribution poreuse étroite Répliques carbonées mésoporeuses à porosité organisée préparées à partir de solides mésoporeux (MCM-48, SBA-15, MSU) et de précurseurs carbonés très variés (sucrose, brai, propylène, divynilbenzène, alcool furfurylique, résorcinol- formaldéhyde)			

texture poreuse à l'échelle nanométrique, soit à une réplique de la morphologie à l'échelle micrométrique. Nous nous limiterons, dans cet article, au premier aspect. Le procédé de synthèse par réplique est schématisé sur la figure 1 : un précurseur carboné est introduit sous forme liquide ou gazeuse dans la porosité d'un matériau hôte, ce précurseur est ensuite transformé en carbone par carbonisation ou pyrolyse. Le matériau carboné est récupéré après élimination du matériau hôte par un traitement sélectif. Une réplique négative du matériau hôte est attendue puisque les « parois » et les « pores » de ce matériau hôte deviennent respectivement les « pores » et les « parois » du matériau carboné. Les matériaux hôtes les plus appropriés pour obtenir des matériaux carbonés à porosité organisée et interconnectée sont les zéolithes et les solides mésoporeux [3]. A partir de zéolithes, des matériaux carbonés exclusivement microporeux ont pu être préparés [4]. Des répliques carbonées mésoporeuses ont été synthétisées simultanément par plusieurs équipes dès 1999 suite à la découverte de silices mésoporeuses à porosité organisée. La première publication concernait un matériau carboné à porosité organisée préparé à partir d'une silice de type MCM-48 imprégnée par une solution de sucrose ultérieurement carbonisée [5].

Depuis, de nombreux travaux se sont succédés avec l'utilisation de différentes silices mésoporeuses (SBA-15, SBA-16, SBA-1, MSU-X...) et de précurseurs carbonés variés (propylène, brai, alcool furfurylique, divinylbenzène, polypyrole, polyacrylonitrile, acétonitrile, phénol...) [6-7]. Ces répliques

carbonées ont été caractérisées par des techniques multi-échelles (DRX, adsorption de gaz (N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>), SAXS, XPS, thermodésorption programmée...) [8-11] et testées pour différentes applications brièvement présentées dans le dernier paragraphe.

# Exemples de matériaux carbonés à porosité organisée

A titre d'exemple, nous présentons dans cet article des matériaux carbonés préparés suivant le procédé schématisé en *figure 1* et obtenus à partir des silices mésoporeuses MCM-48 et SBA-15 et de trois précurseurs carbonés (propylène, sucrose et brai de pétrole) [5, 12-13]. Pour un matériau hôte donné, la quantité de carbone qui peut être introduite dans sa porosité dépend de la nature du précurseur carboné et de la voie d'imprégnation choisie. L'infiltration par voie gazeuse permet un remplissage de la porosité totale de la silice qui peut être ajusté entre 20 et 60 % exprimé en volume. Un taux de remplissage minimum de 20 % en volume est nécessaire pour maintenir la cohésion du matériau carboné après élimination de la silice et observer une organisation de la porosité [11]. Un remplissage total de la porosité n'est toutefois pas possible sans avoir un dépôt de carbone sur la surface externe de la silice. Des informations sur les conditions de préparation et les caractéristiques des répliques carbonées obtenues sont données dans le tableau II. Ces répliques présentent les caractéristiques générales suivantes :

- une morphologie à l'échelle microscopique similaire à celle du matériau hôte silicique,

- une structure cristallographique identique à celle de la silice,

- une organisation de la porosité montrée sur la figure 2,
- un ordre structural faible à l'échelle atomique,
- une densité du squelette carbonée proche de 2,
- une surface spécifique et un volume poreux élevés,
- une distribution poreuse constituée de mésopores (2 < D < 50 nm), micropores (D < 2 nm) incluant des supermicropores (0,7 < D < 2 nm).



Figure 1 - Représentation schématique du procédé de synthèse de réplique à l'échelle nanométrique.

Un matériau silicique à mésoporosité organisée (SBA-15, structure hexagonale) est imprégné par un précurseur carboné carbonisé ou pyrolysé. Une réplique carbonée mésoporeuse à porosité organisée est obtenue après dissolution de la silice dans HF ou NaOH. Tableau II - Conditions de synthèse et caractérisations de répliques carbonées préparées à partir des solides mésoporeux MCM-48 et SBA-15 et des précurseurs carbonés sucrose, brai et propylène.

a : paramètre de maille calculé à partir des diffractogrammes de rayons X ; Ssp : surface spécifique des matériaux mesurée par adsorption d'azote à 77 K par la méthode BET; Vp : volume poreux total déterminé à partir des isothermes d'adsorption pour P/Po = 0,95 ; Vmicro : volume microporeux mesuré par adsorption de CO<sub>2</sub> à 273 K en appliquant la relation de Dubinin-Radushkevitch.

Matériaux		Structure	a (nm)	Ssp (m²/g)	V <sub>p</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	Taille des pores	
Matériaux	MCM-48	cubique	8,6	1 340	1,1	2,6 nm	
hôtes	SBA-15	hexagonale	11,3	807	1,0	5,2 nm	
	Matériau hôte	Précurseur carboné	a (nm)	Ssp (m²/g)	V <sub>p</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	Vmicro (cm <sup>3</sup> /g)	Conditions de synthèse
	MCM-48	Propylène	8,4	850	0,6	0,11	
Répliques		Brai	7,6	1 300	0,7	0,24	L'infiltration du propylène se fait par
carbonées		Sucrose	7,4	2 000	1,1	0,34	à 700 °C, l'imprégnation du brai et du
		Propylène	10,5	720	0,6	0,10	sucrose par voie liquide (solution de
	SBA-15 Brai Sucrose	Brai	10,3	930	0,6	0,19	carbonisation à 950 °C.
		Sucrose	9,4	1 500	1,1	0,34	

Quels que soient le matériau, le précurseur carboné et la voie d'imprégnation choisis, il faut toujours bien avoir à l'esprit que la porosité du matériau carboné final a trois origines :

- la porosité issue de la dissolution des parois siliciques,

- la porosité due au remplissage partiel de la porosité de la silice ou la porosité générée lors de la carbonisation,

- la porosité résultante dans les parois carbonées liée au mécanisme de carbonisation, éventuellement de graphitation.

Cette situation rend la caractérisation texturale du carbone complexe. L'ensemble des études que nous avons menées sur ces matériaux montre que le matériau carboné n'est pas une réplique parfaite du matériau hôte. Les caractérisations multi-échelles de ces matériaux ont mis en évidence que des modifications structurales et texturales peuvent alors lieu lors de la synthèse ou des traitements thermiques ultérieurs, modifications qui ne dépendent pas seulement du matériau hôte mais qui sont également influencées par la nature du précurseur carboné et de la méthode d'imprégnation.

A titre d'exemple, une contraction importante du paramètre de maille et une augmentation très significative de la surface spécifique avec la formation d'une microporosité additionnelle sont observées lorsque le sucrose est utilisé

comme précurseur carboné (voir tableau II). La surface des carbones issus du sucrose présente également un caractère moins hydrophobe que les matériaux préparés à partir des précurseurs propylène et brai. L'équilibre hydrophobe/hydrophile dépend de la teneur en surface de sites actifs. Cette teneur peut être déterminée par des méthodes chimiques de surface (chimisorption d'oxygène, XPS) et spectroscopique (diffusion Raman) [14]. Le matériau carboné obtenu à partir du brai de pétrole Ashland 204 présente des propriétés texturales intermédiaires entre celles des matériaux préparés avec le sucrose et le propylène. La cohésion du matériau carboné préparé à partir de la silice SBA-15 est assurée par la présence d'un réseau microporeux qui forme des ponts entre les canaux cylindriques (voir figure 1), ce qui explique le caractère micro/mésoporeux de la réplique carbonée. La taille des pores du matériau hôte SBA-15 peut être ajustée entre 2 et 10 nm en modifiant les conditions de synthèse de la silice, ce qui permet de préparer des carbones avec des tailles de pores variables. Des travaux récents sur l'imprégnation de la SBA-15 avec de l'alcool furfurylique ont montré qu'il est possible de contrôler la porosité due au remplissage partiel en faisant varier la teneur en alcool furfurylique introduite [7]. En résumé, même si le concept d'élaboration de ces matériaux « à la carte » est simple, l'obtention d'une réplique



Figure 2 - Images caractéristiques en microscopie électronique en transmission de répliques carbonées. (a) Carbone obtenu à partir du propylène et de la silice SBA-15 ; (b) carbone traité à 1 200 °C obtenu à partir du brai et de la silice SBA-15 ; (c) carbone préparé à partir du sucrose et de la silice MCM-48.

parfaite reste complexe. Néanmoins, il est possible de préparer des matériaux carbonés avec des propriétés texturales et structurales contrôlées et modulées.

# Stabilité thermique des répliques carbonées

Les répliques carbonées sont préparées à des températures inférieures à 1 000 °C. Sachant que l'ordre structural d'un carbone prégraphitique peut être considérablement amélioré par traitement thermique, on peut donc se poser la question suivante : est-il possible de synthétiser un matériau carboné avec une structure poreuse organisée et des parois carbonées graphitisées ? Les résultats de nos travaux montrent que l'organisation de la porosité est maintenue jusqu'à 1 500 °C. Au-delà de cette température, la texture poreuse s'effondre progressivement. Toutefois, des surfaces spécifiques comprises entre 100 et 250 m<sup>2</sup>/g sont mesurées après traitement à 2 500 °C.

Deux observations marquantes sont à signaler. La première concerne l'évolution structurale des répliques carbonées qui est différente de celle des carbones massiques de même nature. Par exemple, le sucrose, connu pour être un précurseur non graphitisable, conduit à une réplique carbonée avec un ordre structural proche de celui du graphite [15]. L'effet inverse est observé pour le brai ; il est attribué à un effet de confinement lié à la porosité de la silice qui empêche une orientation à longue distance de la mésophase initiale. Ainsi, le milieu confiné délimité par la porosité du matériau hôte influence donc fortement le mécanisme de formation des répliques carbonées nanostructurées.

La deuxième observation marquante concerne les valeurs de densité réelle des répliques carbonées. Indépendamment du matériau hôte et du précurseur carboné, une densité de l'ordre de 1,4 est mesurée après traitement thermique à 2 500 °C. Cette valeur est souvent significative de la présence d'une microporosité fermée dans un carbone non graphitable. Nos résultats nous laissent penser qu'une fraction de la microporosité initialement présente dans la réplique carbonée s'est fermée au cours du traitement thermique.

En conclusion, le traitement thermique conduit à la formation de répliques carbonées microporeuses avec des murs partiellement graphitisés pour lesquelles le mécanisme de formation est fortement influencé par le confinement imposé par la porosité du matériau hôte.

#### **Applications potentielles**

Les répliques carbonées ainsi obtenues ont été testées pour diverses applications. Le carbone lui-même a été utilisé comme matériau hôte pour préparer des matériaux oxydes à porosité organisée ou du carbure de silicium à surface spécifique élevée (> 100 m<sup>2</sup>/g) [16-17]. Les répliques carbonées ont également été testées comme électrodes dans les supercondensateurs en milieux aqueux et organique et comme élément poreux de stockage de l'hydrogène par voie gazeuse ou électrochimique [18-20]. Les performances des répliques carbonées étant largement supérieures à celles des carbones massiques préparés à partir des mêmes précurseurs carbonés, les propriétés particulières obtenues par la synthèse en milieu confiné sont donc tout à fait bénéfiques pour les applications envisagées.

Ces matériaux, pour lesquels il est possible de contrôler et d'ajuster les propriétés structurales et texturales, nous ont également permis d'avancer de manière considérable dans la compréhension des mécanismes de stockage de l'énergie. Nous avons ainsi pu montrer expérimentalement le rôle fondamental joué par la microporosité lors du stockage de l'hydrogène [19-20] ou par la mésoporosité existante lors de la charge de la double couche électrique dans un supercondensateur [18].

Il apparaît qu'un choix judicieux du rapport micro/mésoporosité permet d'améliorer les performances des matériaux carbonés faisant intervenir le transport de matière. L'étude du mouillage par les liquides ou celle du mécanisme d'adsorption par les gaz, associée à des mesures de perméabilité dans ces matériaux, sont des problèmes fondamentaux pour la plupart des futures applications.

#### Conclusion

Des matériaux carbonés à porosité organisée et à surface spécifique élevée peuvent donc être préparés par une technique de réplique. Leurs caractéristiques physico-chimiques sont alors contrôlées par un choix judicieux du matériau hôte et du précurseur carboné.

Ce concept de synthèse dépasse toutefois largement le cas des matériaux carbonés et est actuellement très utilisé pour la synthèse d'un très grand nombre de solides inorganiques poreux. Cet essor est en partie lié au développement de matériaux hôtes originaux et à la possibilité d'obtenir des matériaux à porosité hiérarchisée englobant des tailles allant du nanomètre à l'échelle macroscopique.

Ces travaux se sont largement inscrits dans le cadre de programmes nationaux soutenus par le CNRS, le Ministère de la Recherche et la Région Alsace que les auteurs remercient tout particulièrement.

#### Notes et références

- [1] Le terme poreux fait référence à la nomenclature IUPAC qui définit les micropores comme des pores de taille inférieure à 2 nm, les mésopores comme des pores de taille comprise entre 2 et 50 nm, et les macropores comme des pores de taille supérieure à 50 nm. Le terme nanoporeux est également souvent employé; il n'est toutefois pas clairement défini et se réfère à des matériaux poreux avec des pores de taille nanométrique.
- [2] Py X., Guillot A., Cagnon B., Activated carbon porosity tailoring by cyclic sorption/decomposition of molecular oxygen, *Carbon*, **2003**, *41*, p. 1533.
- Les zéolithes constituent une classe d'aluminosilicates cristallisés formés [3] par un squelette rigide anionique comportant des canaux et/ou des cavités bien définis. Les cavités contiennent des cations métalliques échangeables (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, etc.) et des molécules « invitées » échangeables (ex : l'eau dans les zéolithes naturelles). Environ 40 zéolithes naturelles existent et plus de 130 nouveaux types structuraux ont été synthétisés. La découverte par les chercheurs de Mobil Oil de la synthèse de silices mésoporeuses organisées a permis de développer un grand nombre d'autres matrices siliciques à mésoporosité organisée avec des tailles de pores aiustables entre 2 et 10 nm et des surfaces spécifiques de l'ordre de 1 000 m<sup>2</sup>/g. Ces matériaux sont préparés à partir d'un précurseur silicique, d'un tensioactif et d'autres réactifs servant à contrôler le pH et la force ionique de la solution. Une fois le gel bien séché et réticulé, la phase contenant le tensioactif est éliminée (Patarin J., Lebeau B., Zana R., Current Opinion in Colloid and Interface Science, 2002, 7, p. 107).
- [4] Ma Z., Kyotani T., Tomita., Synthesis methods for preparing microporous carbons with a structural regularity of zeolite Y, *Carbon*, **2002**, *40*, p. 2367.
- [5] Ryoo R., Joo S.H., Jun S., Synthesis of highly ordered carbon molecular Sieves via template-mediated structural transformation, *J. Phys. Chem. B*, **1999**, *103*, p. 7743.
- [6] Lee J., Han S., Hyeon T., Synthesis of new nanoporous carbon materials using nanostructured silica materials as template, *J. Chem. Mat.*, 2004, 14, p. 478.
- [7] Schüth F., Endo- and exotemplating to create high surface area inorganic materials, Angew. Chem. Int. Ed., 2003, 42, p. 3604.
- [8] Kaneda, M., Tsubakiyama T., Carlsson A., Sakamoto Y., Ohsunu T., Terasaki O., Structural study of mesoporous MCM-48 and carbon networks synthesized in the spaces of MCM-48 by electron crystallography, *J. Phys. Chem. B*, **2002**, *10*6, p. 1256.
- [9] Kruk M., Jaroniec, M., Kim T.W., Ryoo R., Synthesis and characterization of hexagonally ordered carbon nanopipes, *Chem. Mater.*, **2003**, *15*, p. 2815.

- [10] Darmstadt H., Roy C., Kaliaguine S., Kim T.W., Ryoo R., Surface and pore structures of CMK-5 ordered mesoporous carbons by adsorption and surface spectroscopy, *Chem. Mater.*, **2003**, *15*, p. 3300.
- [11] Ehrburger-Dolle F., Morfin I., Geissler E., Bley F., Livet F., Vix-Guterl C., Saadallah S., Parmentier J., Reda M., Patarin J., Small-angle X-Ray scattering and electron microscopy investigation of silica and replicas with ordered porosity, *Langmuir*, 2003, *19*, p. 4303.
   [12] Gadiou R., Vix-Guterl C., Properties of carbon materials synthetized
- [12] Gadiou R., Vix-Guterl C., Properties of carbon materials synthetized inside a confined space, *Annales de Chimie-Physique Science des Matériaux*, 2005, 30, p. 4.
- [13] Vix-Guterl C., Saadallah S., Vidal L., Reda M., Parmentier J., Patarin J., Template synthesis of a new type of ordered carbon structure from pitch, *J. Mat. Chem.*, **2003**, *13*, p. 2535.
- [14] Vix-Guterl C., Couzi M., Trinquecoste M., Dentzer J., Delhaes P., Surface characterization of carbon multiwall nanotubes: comparison between surface active sites and Raman spectroscopy, J. Phys. Chem. B, 2004, 108, p. 19361.
- [15] Vix-Guterl C., Didion A., Saadallah S., Couzi M., Rouzaud J.-N., Gadiou R., Delhaes P., Graphitization of porous carbon synthetized in a confined medium, *Carbon*, **2006**, à paraître.
- [16] Parmentier J., Vix-Guterl C., Saadallah S., Reda M., Illescu M., Werckmann J., Patarin J., Organised mesoporous silica synthesised by a nanoscale duplication of an ordered mesoporous carbon material using a one-step gas phase process, *Chem. Lett.*, **2003**, *32*(3), p. 262.
- [17] Parmentier J., Dentzer J., Vix-Guterl C., Patarin J., Formation of SiC via carbothermal reduction of mesoporous MCM-48 silica phase: a new route to produce SiC with high surface area SiC, *Ceramics International*, 2002, 28, p. 1.
- [18] Jurewicz K., Vix-Guterl C., Frackowiak E., Saadallah S., Reda M., Parmentier J., Patarin J., Béguin F., Capacitance properties of ordered porous carbon materials prepared by a templating procedure, *J. Phys. Chem. Solids*, **2004**, 65, p. 287.
- [19] Vix-Guterl C., Frackowiak E., Jurewicz K., Friebe M., Parmentier J., Béguin F., Electrochemical energy storage in ordered porous carbon materials, *Carbon*, **2005**, *43(12)*, p. 2160.
- [20] Gadiou R., Saadallah S., Piquero T., David P., Parmentier J., Vix-Guterl C., The influence of textural properties on the adsorption of hydrogen on ordered nanostructured carbons, *Micro. Meso. Mat.*, 2005, 79, p. 121.



#### **Cathie Vix-Guterl**

est chercheur CNRS à l'Institut de Chimie des Surfaces et Interfaces (ICSI) de Mulhouse<sup>1</sup> ; elle y est responsable de l'équipe « Carbones et Céramiques ».



#### **Julien Parmentier**

est maître de conférences à l'Université de Haute Alsace et mène ses recherches au Laboratoire de matériaux à porosité contrôlée (LMPC)<sup>2</sup>.

#### Pierre Delhaes

P. Delhaes

est directeur de recherche émérite du CNRS au Centre de Recherches Paul Pascal de Bordeaux<sup>3</sup>.

- 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
- <sup>2</sup> LMPC, UMR CNRS 7016, 3 rue Alfred Werner, 68093 Mulhouse. Tél. : 03.89.33.68.87. Courriel : J.Parmentier@uha.fr
- <sup>3</sup> Centre de Recherche Paul Pascal, UPR CNRS 8641, Avenue Albert Schweitzer, 33600 Pessac.
  - Tél. : 05 56 84 56 94. Courriel : delhaes@crpp-bordeaux.cnrs.fr





## L'industrie chimique s'engage volontairement plus fort dans la gestion responsable de ses produits

A l'occasion de la conférence internationale de Dubaï, l'International Council of Chemicals Associations (ICCA) a annoncé le lancement de son initiative « Responsible care - Global Charter », charte mondiale de l'Engagement de Progrès. Cette dernière a pour but d'amplifier l'engagement volontaire des entreprises de la chimie dans les domaines de l'environnement, de la santé et de la sécurité, en mettant tout particulièrement l'accent sur le management des produits tout au long du cycle de vie (« product stewardship »).

Cette démarche répond notamment aux objectifs de l'Approche stratégique sur la gestion internationale des produits chimiques (ASGIPC)\* qui vient d'être adoptée à Dubaï. La charte mondiale de l'Engagement de Progrès dépasse les éléments développés à l'origine, en particulier en matière de développement durable et de prise en compte des parties prenantes. Elle s'appuie sur une meilleure connaissance des produits tout au long du cycle de vie, permettant ainsi d'améliorer la transmission des informations entre les producteurs et les utilisateurs de produits chimiques.

L'Union des Industries Chimiques (UIC) a participé aux travaux préalables ayant abouti à cette déclaration de Dubaï et à l'élaboration de la charte mondiale de l'Engagement de Progrès. Dans les prochains mois, elle aidera les industriels de la chimie en France à mettre en œuvre les principes de cette charte. Les résultats de l'enquête annuelle Engagement de Progrès permettent de suivre l'évolution des performances de l'industrie chimique en France et de confirmer, année après année, les progrès considérables réalisés en matière d'impact environnemental.

\*« Strategic approach to international chemicals management » (SAICM).

## Une nouvelle plate-forme Internet pour les métiers de la chimie



www.lesmetiersdelachimie.com

L'UIC vient de lancer :

www.lesmetiersdelachimie.com, une plate-forme dédiée aux métiers de la chimie.

Ce site s'adresse en particulier aux jeunes, et est à la fois un outil d'orientation mais aussi un outil d'information. Faire connaître les métiers de la chimie, attirer les jeunes vers l'industrie, tels sont les enjeux poursuivis par l'UIC.

# Orientation professionnelle à la carte

Choisir une formation ou un métier, c'est comme chercher son chemin, et il y a toujours plusieurs chemins possibles. C'est en s'appuyant sur ces constats simples que l'UIC, en partenariat avec le Ministère de l'Éducation nationale, a conçu ce nouveau site.

Les internautes, jeunes et moins jeunes, peuvent ainsi construire leur propre parcours d'orientation. Différents tests permettent de déterminer les centres d'intérêts professionnels (recherche, fabrication, logistique, vente, marketing...) et visualisent tous les itinéraires possibles comme sur une carte routière. Plus que de simples indications. les utilisateurs découvrent tous les diplômes et les formations recommandées par la profession, les écoles qui les préparent, ainsi que les débouchés. Ils peuvent ainsi choisir en toute connaissance de cause la « route » correspondant le mieux à leur profil.

A chaque étape, ils accèdent à des fiches métiers, des exemples d'offres d'emploi, des documents et des liens Internet utiles. Ils ne sont donc pas noyés dans l'information, à laquelle ils accèdent uniquement lorsqu'ils en ont besoin.

#### Découverte de l'industrie chimique

Parce qu'un métier s'exerce aussi dans un environnement, il est indispensable de bien identifier ce dernier. C'est pour cette raison que le site met en exergue une information à la fois claire et ludique sur l'univers de l'industrie chimique. L'internaute part à la découverte de l'industrie chimique et prend conscience que la chimie est notre alliée au quotidien.

Il peut aussi accéder et télécharger les différentes brochures éditées par l'UIC, notamment la dernière née : *L'essentiel des métiers dans les industries chimiques.* 

Enfin, un espace spécifique est réservé aux enseignants leur permettant de découvrir les actions de promotion de la chimie que l'UIC mène depuis de nombreuses années auprès des jeunes : les Olympiades nationales de la chimie, les conférences dans les collèges et lycées, le Village de la Chimie...

#### Changement climatique : le 2° Plan national d'allocation de quotas

Dans le cadre du programme de lutte contre le changement climatique institué par le protocole de Kyoto, l'Union européenne s'est dotée d'une directive (2003/87/CE) établissant un système d'échange de quotas d'émission de gaz à effet de serre dans la Communauté. Cette directive a déterminé deux périodes : 2005-2007, puis 2008-2012, pour lesquelles les États devaient établir des Plans nationaux d'allocation de quotas (PNAQ).

Un an après l'ouverture du marché de quotas de  $CO_2$ , fondé sur le PNAQ 1 (2005-2007), la France doit élaborer le PNAQ 2 pour la période 2008-2012, qui conclut la période couverte par le protocole de Kyoto. Afin d'assurer aux entreprises une vision claire des exigences de ces plans, il convient de les déterminer suffisamment tôt de manière à permettre les investissements nécessaires à leur réalisation et garantir la stabilité réglementaire.

Conformément à la directive, les plans nationaux doivent être publiés et notifiés à la Commission avant le 30 juin 2006. Considérant que l'amélioration de l'efficacité énergétique permettait de compenser les effets de la croissance, la Commission suggère de réduire globalement l'allocation PNAQ 2 de 6 % par rapport au PNAQ 1 ; cependant, la France étant l'un des quatre pays de l'Europe des quinze dont les émissions sont déjà inférieures à son engagement de Kyoto, elle pourra donc allouer un volume de quotas au moins égal à celui du PNAQ 1.

Par ailleurs, la Commission a souhaité, pour des raisons de cohérence et de concurrence supranationales, préciser son interprétation du champ d'application de la directive ; ainsi a-t-elle indiqué que les craqueurs, la production de noir de carbone, les torches. les fours et les aciéries intégrées devaient être inclus dans les PNAQ 2 de tous les États membres. Pour ce qui concerne la chimie, ces dispositions doivent maintenant être discutées entre l'administration, l'UIC et ses svndicats sectoriels concernés, pour apprécier l'élargissement demandé et explorer les modes d'allocation des quotas correspondants, tout en restant conforme au texte de la directive.

#### Nominations, distinctions

#### Gilberte Chambaud, nouvelle directrice du département Chimie



Gilberte Chambaud, professeur des universités, a été nommée directrice du département scientifique Chimie du CNRS le 2 février dernier. Spécialiste de chimie

quantique, incluant structure électronique et spectroscopie, elle a participé notamment à la rédaction de plus de 100 publications dans des périodiques d'audience internationale. Entre autres responsabilités, elle a été chargée de mission depuis février 2003 au département Chimie de la Mission scientifique technique et pédagogique du Ministère chargé de l'Enseignement supérieur et de la Recherche. Elle a également créé le Laboratoire de Chimie théorique de l'Université de Marne-la-Vallée, qu'elle dirige depuis janvier 2006.

Gilberte Chambaud a par ailleurs participé activement à la vie de la Société Française de Chimie, où elle a présidé la division Enseignement de 2000 à 2004 et a fait partie du Comité de rédaction de *L'Actualité Chimique*.

Parmi les directeurs scientifiques adjoints, on retrouve un autre membre du Comité de rédaction, **Francis Sécheresse**, qui a été nommé à cette fonction le 17 février dernier, en même temps que **Marie-Claire Lasne** et **Patrick Hemery**.

La rédaction de *L'Actualité Chimique* souhaite une entière réussite dans ses projets à la nouvelle équipe de direction.

#### Reto Battaglia honoré par l'EuCheMS



Le Dr Reto Battaglia, directeur du Swiss Quality Testing Services, recevra « l'Award for Service » de l'EuCheMS lors du 1<sup>er</sup> Congrès européen de chimie qui aura lieu à Budapest du 27

au 31 août prochains. L'ancien président de l'EuCheMS (1999 à 2002) reçoit cette distinction en reconnaissance du rôle significatif qu'il a joué dans la transformation de la FECS (Federation of European Chemical Societies) en EuCheMS (European Association for Chemical and Molecular Sciences).

Rappelons que cette association internationale, sans but lucratif et régie par les lois belges, a été fondée en 1970 et regroupe actuellement 50 sociétés chimiques de 36 pays d'Europe et leurs 150 000 membres.

#### Marie-Florence Grenier-Loustalot reçoit la Légion d'honneur



Marie-Florence Grenier-Loustalot, directrice de recherche de classe exceptionnelle, a reçu le 10 janvier dernier les insignes de Chevalier de la Légion d'honneur

des mains de Bernard Larrouturou, directeur général du CNRS. Cette distinction récompense une brillante carrière de chercheur effectuée tout d'abord dans le domaine de la physico-chimie des polymères à l'Université de Pau et des pays de l'Adour, puis actuellement comme directrice du Service central d'analyse (SCA) du CNRS à Solaize.

La rédaction de *L'Actualité Chimique* présente ses chaleureuses félicitations à notre collègue.

#### Industrie

# Une unité pilote de nanotubes de carbone en Aquitaine

Le 30 janvier dernier, Arkema a inauguré la première unité européenne capable de produire près de 10 t/an de nanotubes de carbone, sur son centre de recherche de Lacq en Aquitaine. Ce pilote, basé sur un procédé catalytique breveté, s'inscrit dans le projet R & D de la société et portant sur les nanomatériaux. A cette occasion, Arkema et le Conseil régional d'Aquitaine ont exprimé leur intention de collaborer étroitement au développement de cette filière dans la région. Cette production à moindre coût que la fabrication en laboratoire permet à l'entreprise d'envisager un véritable développement commercial dans le secteur des thermoplastiques, des époxy, des élastomères et des revêtements. Des avancées sont aussi attendues dans le domaine de l'énergie avec la fabrication de batteries et piles à combustible faiblement consommatrices d'énergie.

#### Journée en hommage à Pierre Potier

Le **12 mai 2006**, sous la présidence de Jean-Yves Lallemand, directeur de l'ICSN, hommage sera rendu à Pierre Potier à la Maison de la Chimie. La séance sera ouverte par Édouard Brézin et Jean-François Bach, respectivement président et secrétaire perpétuel de l'Académie des sciences.

Pierre Potier, le découvreur, l'académicien, le médaillé d'or du CNRS, le directeur de l'ICSN, le président de la Fondation de la Maison de la Chimie, le savant international, l'homme au service de la communauté scientifique, le haut responsable de la politique de recherche française, sera honoré tout au long de cette journée par de nombreuses personnalités, industriels, collègues et amis que nous ne pouvons tous citer: Bernard Bigot (Haut Commissaire à l'Énergie atomique), Catherine Bréchignac (présidente du CNRS), Gilberte Chambaud (directrice du Département des Sciences chimiques du CNRS), François Fillon (ancien ministre de l'Éducation nationale), Jean-Marie Lehn (prix Nobel de chimie)... et François Loos, ministre délégué à l'Industrie, qui clôturera cette journée.

Guy Ourisson, membre de l'Institut, administrateur de la Fondation de la Maison de la Chimie, remettra le Grand Prix de la Fondation aux professeurs Jerrold Meinwald et Thomas Eisner (Cornell University, Ithaca, NY, États-Unis).

presidence@maisondelachimie.com
 http://www.maisondelachimie.asso.fr

#### Enseignement et formation

#### Envie de vous initier à la vulgarisation scientifique ?

A partir de mars 2006, le Département d'études cognitives (DEC) de l'École Normale Supérieure répond à votre demande en organisant un cours-séminaire de formation à la vulgarisation scientifique, intitulé « Médiation et communications scientifiques : une approche théorique et pratique ».

Coordonnée par Richard-Emmanuel Eastes, chargé de mission au DEC et président des Atomes Crochus, cette série de cours est destinée aux élèves et chercheurs, aussi bien littéraires que

# Informations générales

scientifiques. Elle est également ouverte à tous ceux, journalistes, médiateurs scientifiques, enseignants et curieux, qui souhaitent approfondir et/ou débattre de leur conception du partage de la culture scientifique.

Elle sera construite de manière à préserver l'équilibre entre les approches théorique et pratique de la vulgarisation scientifique, s'enrichissant largement des récentes avancées en sciences cognitives et étendant ses champs de réflexion à la médiation et à la communication de toutes les disciplines, notamment de la philosophie.

http://cognition.ens.fr/traces

#### Internet et l'enseignement des polymères

En vue de la constitution et de la mise à disposition, sur le site du Groupe Français d'Études et d'Applications des Polymères, d'une banque de ressources pédagogiques numériques de qualité, la commission enseignement du GFP recense tous les sites Internet présentant un intérêt pour l'enseignement des polymères : cours en ligne, bases de données technico-économiques à jour et fiables, animations, images... Vous êtes invités à envoyer les adresses Internet que vous considérez comme intéressantes (avec vos commentaires, éventuellement) à Laurent Fontaine.

De même, pour établir une liste commentée des meilleurs logiciels de création d'animations, en termes d'efficacité et de convivialité, vous êtes invités à partager votre expérience dans ce domaine.

· laurent.fontaine@univ-lemans.fr http://www.gfp.asso.fr/

#### **Textiles techniques** et fonctionnels

L'Institut Textile et Chimique de Lyon (ITECH Lyon) va créer une formation post-premier cycle « Textiles techniques et fonctionnels » en septembre 2006. D'une durée d'un an et accessible après un bac + 2 scientifique, elle préparera à des postes de techniciens dans toutes les filières fabricantes ou distributrices de textiles techniques et fonctionnels tels que assistants de développement R & D, agents de maîtrise de production, technico-commerciaux... et ce dans des secteurs aussi divers que l'aéronautique, l'automobile ou les textiles médicaux. De nombreux industriels ont participé à l'élaboration de cette formation et pourront accueillir dès la prochaine rentrée des jeunes en contrat de professionnalisation.

Pour rappel, les textiles techniques et fonctionnels représentent 35 % des débouchés textiles mondiaux, la France se situant au 4° rang mondial de cette production, avec plus de deux cents entreprises en Rhône-Alpes.

• Tél. : 04 72 18 04 80. http://www.itech.fr

#### La chimie au quotidien

#### « La chimie au lycée »

La photothèque du CNRS a réalisé un dossier en ligne sur « La chimie au lycée ». Autour de neuf thèmes (matière, énergie, chimie organique, acidité/basicité, cinétique, oxydoréduction, piles, électrolyse et catalyse), les grandes notions y sont expliquées. Les internautes peuvent également accéder à de brèves notices sur les grands scientifiques ayant marqué l'histoire et

#### Le chimiste inconnu : l'enquête continue

Nos historiens de la chimie continuent l'enquête. D'après la proposition d'identification faite par Gérard Emptoz, dont nous avons rendu compte dans notre numéro de février, notre chimiste serait Henry Debray. Yves Noël, professeur émérite de l'Université de Caen, ancien caïman (agrégé préparateur) de la rue d'Ulm, président de la Société Linnéenne de Normandie, ne partage pas cet avis : notre inconnu serait



Edmond Hébert (1812-1890). A l'ENS, Edmond Hébert (promotion 1833) est préparateur de chimie en 1838-39, puis sous-directeur du laboratoire à partir de 1841 et devient maître de conférences de géologie de 1853. Il est nommé en 1858 professeur de géologie à la Sorbonne, élu académicien en 1877, désigné doyen de la faculté des sciences en 1886. Il figure sur le tableau commémoratif de la création de l'Université de Paris dans le grand salon de la Sorbonne. Pour l'identification, nous n'avons que les photos : il n'y a pas de buste à son nom dans la riche collection de l'Institut et sa ville natale, Villerfargeau dans l'Yonne, ne lui a pas dressé de monument. Au lecteur donc de comparer les photos. Si c'est bien notre homme, et c'est très probable, nous devons constater que notre chimiste ne l'est pas resté longtemps. Il a abandonné la chimie pour aller féconder la géologie. Les chimistes de l'ENS de l'époque auraient-ils vécu cet abandon comme une infidélité, voire une trahison ? Cela pourrait expliquer qu'Edmond Hébert se soit retrouvé à la cave, puis, par accident, dans une poubelle. Heureusement, nos chimistes d'aujourd'hui sont à l'abri de tels sentiments.

**Pierre Vermeulin** 



 http://www.cnrs.fr/diffusion/phototheque/ chimieaulycee/

#### La photothèque du CNRS fait image neuve

La photothèque du CNRS a mis en ligne la nouvelle interface de sa banque d'images. Elle vous propose une interface plus conviviale avec une recherche facilitée des images, ainsi qu'une présentation de lots thématiques sur des sujets d'actualité. La création d'un compte vous permet de réaliser des commandes en ligne et de conserver vos paniers d'une connexion à l'autre. Sinon, vous pouvez vous y promener librement pour le plaisir des yeux. http://phototheque.cnrs.fr

#### Erratum



Dans l'article « L'abeille, la mite et les insecticides » d'Armand Lattes et Bernard Sillion paru en janvier dernier, nous avons introduit deux erreurs, d'une part en ajoutant des notes : ppb

signifie bien évidemment partie par milliard (1/109) car il est dérivé de l'anglais « part per billion », et d'autre part en modifiant la formule du Fipronil lors de sa retranscription (voir la bonne formule sur la figure). Nos excuses aux auteurs et aux lecteurs.

# Livres et médias

Livres



L'âge du plastique Découvertes et utilisations C. Marais Préface de P.-G. de Gennes 234 p., 20,50 € Éditions L'Harmattan, 2005

Avec mes amis de la commission « Chimie et Société » de la Fondation Internationale de la Maison de la Chimie, nous évoquons fréquemment les voies et moyens qui pourraient être efficaces pour rendre les questions qui touchent à la science plus accessibles à un large public. Je pense que le livre de Christian Marais est une excellente contribution pour atteindre cet objectif. Si l'on veut parler des polymères en termes strictement scientifiques, il faut faire appel à quatre disciplines « dures » : la chimie, la physique, la physico-chimie et la mécanique ; des livres couvrant ces aspects existent, mais ils ne sont pas à la portée de tous et ignorent de plus l'aspect sociétal, à savoir la relation du public avec le sujet traité.

La démarche de l'auteur part du public vivant dans un monde dans lequel les matériaux polymères ont pris une place désormais irremplaçable depuis la Seconde Guerre mondiale, et comme il le fait remarquer : si le public fait assez facilement la différence entre les métaux (fer, acier, fonte, aluminium, nickel...) et peut arriver (quelquefois !) à dire pour quels usages spécifiques ils sont utilisés, ce n'est pas le cas des polymères ! Le « plastique » est encore une espèce mystérieuse, et parfois inquiétante (ne brûle-t-il pas ?).

C. Marais nous rappelle tout d'abord, et c'est très bien, que l'industrie des plastiques, ce n'est pas uniquement une partie de l'industrie chimique mais que l'industrie mécanique est fortement impliquée, car c'est elle qui fournit les machines de transformation de plus en plus complexes et performantes. Cela est raconté avec des références historiques sur les techniques de moulage et d'extrusion (la confection des nouilles chez les Romains !).

L'auteur évoque ensuite le développement des premiers matériaux polymères dérivés de substances naturelles. Tout cela naît du besoin de réaliser des objets de consommation courante : peignes, manches d'outils, bijoux, boules de billard (et oui, la boule de billard synthétique a joué un rôle important pour la survie de nombreux éléphants avant l'intervention de WWF... !!), et l'on voit se développer une chimie un peu empirique - mais pas tant que cela - sur le caoutchouc, la cellulose et le lait pour produire le celluloïd, la rayonne, la cellophane, l'acétate de cellulose et la galalithe. Ces pages se lisent comme un roman d'aventures et chaque aventurier se voit rendre hommage ; j'ai appris pendant cette lecture la part de deux Français sous les règnes de Louis XIII et Louis XIV pour l'observation des propriétés du caoutchouc.

Les chapitres suivants traitent des polymères complètement synthétiques. Le premier est évidemment la bakélite, industrialisée en 1909. Je ferai sans doute ici un reproche à l'auteur : en effet à ce moment, la vraie nature des polymères n'était pas connue, et peutêtre eût-il été bon pour une raison pédagogique de classer la bakélite dans la catégorie des polymères issus des substances naturelles modifiées par des réactions chimiques. Ce n'est en effet qu'à propos du polystyrène que l'on voit apparaître la notion de polymère, introduite par Staudinger en 1926. On peut comprendre le choix de C. Marais qui propose une initiation à la connaissance des différentes familles de polymères, mais la démonstration de l'existence des molécules géantes est fondamentale et a été une telle révolution dans la conception des futurs polymères que cela aurait mérité un chapitre spécial.

L'auteur a choisi de présenter les familles sous le nom générique ou commercial connu du public, mais pour chaque polymère présenté : « plexi », polyester, PVC, polystyrène, polyéthylène, nylon, téflon, araldite, « polypro », silicones, le lecteur trouvera une histoire, les noms des personnages importants, des informations sur la préparation, sur les propriétés, et bien entendu sur les applications, de telle sorte qu'il pourra mettre un nom sur certains objets qui l'entourent. Il est difficile pour le rédacteur de cette note de ne pas citer l'anecdote rapportée par C. Marais de la découverte par Grégoire, stimulé par sa femme excédée par le nettoyage des poêles, de la célèbre TEFAL !

Dans un livre tel que celui-là, c'est une bonne idée d'avoir traité les mousses dans le même chapitre, indépendamment de la famille chimique, et le lecteur pourra – puisque ce chapitre est l'avant-dernier – mieux comprendre pourquoi l'on utilise telle famille de mousses plutôt que telle autre pour une application donnée.

Pour conclure, je rejoindrai mon propos initial : Christian Marais a écrit un livre pour un large public et il a atteint son but car ce livre est instructif et distrayant, et s'il ne prétend pas être un outil d'enseignement, je gage que les professeurs trouveront des points d'histoire et des anecdotes pour illustrer leurs cours.

#### **Bernard Sillion**



Physique de la vie quotidienne F. Graner 37,87 € Springer, 2003

Le titre de ce livre est trompeur. On pourrait penser qu'il s'agit d'un ouvrage de vulgarisation s'adressant à un large public poussé par la curiosité. La lecture de sa présentation en dernière page de couverture permet une clarification : ce livre s'adresse avant tout aux étudiants de classe préparatoire et à ceux qui préparent les concours d'enseignement. Il s'agit en fait d'un recueil d'exercices corrigés posés au concours d'entrée des Écoles Normales Supérieures. L'ouvrage s'inscrit d'ailleurs dans la continuité des « Petits problèmes de physique » déjà publiés dans la même collection.

La démarche suivie par l'auteur est intéressante. Elle consiste à passer progressivement d'un problème issu en général de la vie quotidienne à un énoncé de plus en plus précis de sa formulation physique et mathématique, et conduit le lecteur à pratiquer d'abord l'analyse gualitative, avec manipulation de lois d'échelle et évaluation des ordres de grandeurs pertinents, avant de se confronter à la mise en équations et, quand c'est possible, à la résolution quantitative détaillée. Les annexes regroupant les données numériques quotidiennes en fin d'ouvrage sont à ce titre fort utiles. Par ailleurs, les références données en fin de corrigé pour chaque problème permettent une

ouverture supplémentaire et un approfondissement de chacun des sujets proposés et seront fort utiles aux enseignants.

Le choix des sujets couvre des domaines variés de la physique : mécanique, optique, thermodynamique, électromagnétisme... tout autant que de la vie quotidienne : comment reculer avec une remorque, cuire un œuf en soixante-cinq secondes, s'enrouler avec une balançoire, ou comprendre les halos solaires... Les thèmes abordés sont toutefois de difficulté et d'intérêt inégaux : certains sont très classiques, comme le yoyo ou les miroirs liquides paraboliques ; d'autres, heureusement peu nombreux, s'écartent franchement de la vie quotidienne comme l'évaluation du champ magnétique créé par des contours fermés en forme de fleur plane !

Mis à part ces quelques restrictions, ce livre peut figurer en bonne place dans la bibliothèque d'un enseignant ou candidat enseignant qui y trouvera de nombreuses ouvertures pour enrichir ses cours ou proposer à ses étudiants des problèmes originaux privilégiant la réflexion qualitative et une bonne initiation à la démarche scientifique, plutôt que le bachotage systématique et sclérosant que l'on retrouve trop souvent dans des ouvrages d'exercices corrigés.

#### Rémi Barbet-Massin



Sur les chemins de la découverte N. Farouki (coord.) 241 p., 29 € Presses Universitaires de France, 2006

Les quinze jeunes lauréats du prix *Le Monde de la recherche universitaire 2005* prennent la plume dans un livre destiné à un lectorat scientifique. Au cours de son exposé, chaque auteur, récompensé pour « *sa thèse de doctorat dans les domaines des sciences de la nature, des techniques ou des sciences médicales* », emmène le lecteur dans son laboratoire pour lui faire découvrir son sujet. Les jeunes chercheurs répondent ainsi à l'objectif défini dans l'introduction par Nayla Farouki, philosophe et historienne des sciences, qui a aidé les auteurs dans leur travail de vulgarisation et coordonné le projet : « *De jeunes scientifiques, ayant accompli leur premier exercice de recherche, exposent au lecteur les résultats d'un travail en acte et non ceux d'une recherche achevée, aboutie et construite pour donner cette impression d'universalité et de désincarnation si spécifique aux écrits scientifiques.* »

Les différents chapitres laissent entrevoir que l'exercice de vulgarisation n'a pas représenté la même difficulté pour tous les auteurs. On plonge ainsi dans certains exposés avec une facilité déconcertante. D'autres demandent cependant un peu plus de concentration. Les sujets, rangés en quatre catégories, tournent autour des thèmes de l'environnement, de l'informatique, de la physique et de la chimie. Le seul lien existant entre les différents exposés est peut-être ce classement, ce qui permet de les lire dans l'ordre ou le désordre, de s'attarder sur certains...

Le lecteur part ainsi « sur les chemins de la découverte ». Grâce à certains auteurs, il partage les doutes et les incertitudes qui ont ponctué leur travail de recherche. Il peut aussi prendre conscience de ce travail et de l'importance de la recherche fondamentale. Comme l'écrit Alexis Casner : « Si l'on ne finançait que des projets à finalité déterminée, la recherche se résumerait à du développement technologique, nécessaire certes mais par le biais duquel on n'aboutit pas aux révolutions technologiques véritables porteuses de progrès et de croissance économique. Il serait prétentieux de dire que les résultats de nos travaux auront un jour une véritable application concrète. Au moins, auront-ils permis de soulever de nouvelles questions [...]. »

#### A signaler

# Carbon nanotubes: basic concepts and physical properties

S. Reich, C. Thomsen, J. Maultzsch 220 p., 105 € Wiley Europe, 2004

#### La chimie verte

P. Colonna (coord) 560 p., 120 € Éditions Tec & Doc, 2005

#### L'année de la recherche 2006

J. Fossey (ed) 330 p., 20 € L'Archipel, 2006

Regroupant plus de 50 articles, cette publication retrace une chronologie des événements qui ont marqué l'année. Ce bilan se veut également un outil d'analyse et de prospective sur l'évolution de la recherche, ses transformations et ses attentes, et présente différentes propositions d'évolution de notre modèle d'organisation de la politique scientifique.

Les mathématiques dans le monde scientifique contemporain Académie des Sciences 356 p., 65 €

Éditions Tec & Doc, 2005

Si les relations avec l'astronomie, la physique et la chimie sont, de longue date, extrêmement fructueuses, l'explosion récente de l'informatique a créé un nouvel outil, commun à tous et fondé sur des mathématiques. Les interactions entre les mathématiques et l'ensemble des autres disciplines sont étudiées dans cet ouvrage qui cherche à déterminer comment cette approche et ce langage communs conduisent toutes les sciences à collaborer entre elles.

**Aurélie Dureuil** 

#### Bulletin de l'Union des professeurs de physique et de chimie (le « Bup »)

La rédaction de L'Actualité Chimique a sélectionné pour vous quelques articles.



#### N° 882 (1) (mars 2006)

- Poussières radioactives, par J.-P. Roux.
- Bromation des alcènes : entre améliorations chimiques et pédagogique, par J.-F. Le Maréchal.
- Réflexions sur le « postulat identité thermodynamique », par F. Bancel.

#### N° 882 (2) (mars 2006)

- Corrigés des concours 2005 : agrégation de sciences physiques, CAPES de sciences physiques (concours externes et internes).

• Sommaires complets, résumés des articles et modalités d'achat sur http://www.udppc.asso.fr/

# Manifestations

#### 16 mai 2006

FDA Centennial 1906-2006 The past, present and future of regulating foods, drugs, medical devices and nutritional supplements Philadelphie (États-Unis) • http://www.chemheritage.org

#### 16-19 mai 2006 22<sup>e</sup> JIREC

Polymères organiques : du monomère à l'objet (voir L'Act. Chim., 294, p. 67) Strasbourg • http://www.ics.u-strasbg.fr/sitanex/JIREC2006/

# 22-24 mai 2006 **Sfc** *3<sup>e</sup> Rencontres*

# franco-italiennes de chimie

Turin (Italie) (voir L'Act. Chim., 294, p. 67) • http://www.gifc2006.unito.it/

#### 28-31 mai 2006 4<sup>th</sup> ISDNP

International conference on natural products

Leysin (Suisse) • http://www.unige.ch/isdnp2006

# 29 mai-1<sup>er</sup> juin 2006 **Sfc** *Réunion annuelle du GECat*

Mittelwhir (voir *L'Act. Chim.*, 293, p. 59) • http://catalyse.univ-lyon1.fr/GECAT/

#### 31 mai-1<sup>er</sup> juin 2006 *Électrochimie*

#### dans les nanosciences

Paris (voir *L'Act. Chim.*, 294, p. 67) • savall@chimie.ups-tlse.fr

#### 7-10 juin 2006 *MOLMAT 2006*

International symposium on molecular materials based on coordination and organometallic chemistry

Lyon • http://molmat2006.univ-lyon1.fr/index.html

#### 14-16 juin 2006 NanoBio-Europe 2006

Grenoble • http://www.minatec.com/nanobio2006/index.htm

#### Calendrier

17-18 juin 2006 Workshop on neurotoxic metals Lead, manganese and mercury: from research to prevention Brescia (Italie) • http://www.ntoxmet.it

#### 25-29 juin 2006 BOS 2006

sfc

sfc

Block 2000 Balticum organicum syntheticum 4<sup>th</sup> International conference on organic synthesis Tallinn (Estonie) • http://www.BOS06.ttu.ee

#### 2-6 juillet 2006 ISRIR 2006 20<sup>th</sup> International symposium

*on radical ion reactivity* Rome (Italie) • http://isrir2006.uniroma2.it

# 3-8 juillet 2006 2<sup>nd</sup> Symposium on carbon for catalysis & 7<sup>th</sup> International conference Mechanisms of catalytic reactions

St Petersbourg (Russie) • http://www-sbras.nsc.ru/ws/MCR-VII-2006/ circ-eng.html

# 5-7 juillet 2006 *42<sup>e</sup> Rencontres internationales de chimie thérapeutique*

Marseille Avec la participation du professeur Jean-Marie Lehn **Date limite de soumission : 28 avril 2006** • http://www.atout-org.com/rict2006/

#### 10-13 juillet 2006 AFC 2006

Colloque de l'Association Française de Cristallographie Toulouse • http://www.afc2006-toulouse.org

#### 24-29 juillet 2006 12<sup>th</sup> ISSP

International symposium on solubility phenomena and related equilibrium processes

Freiberg (Allemagne)

http://www.iupac.org/symposia/2006.html

## 30 juillet-4 août 2006 ISFC 2006 18<sup>th</sup> International symposium

on fluorine chemistry

Bremen (Allemagne) Date limite de soumission : 1<sup>er</sup> mai 2006 • http://www.gdch.de/vas/tagungen/tg/isfc2006.htm

# 12-17 août 2006 *19<sup>th</sup> ICCE*

## International conference

on chemical education

Seoul (Corée) • http://www.19icce.org/19thICCE/ 19ICCEindexF3.htm

## 20-25 août 2006 *ICPOC-18*

International conference on physical organic chemistry Varsovie (Pologne) • http://www.science24.com/icpoc18

# 20-25 août 2006

# ISHC 15

International symposium on homogeneous catalysis Sun City (Afrique du Sud) • http://www.ishc15.co.za/conference.html

# 27-31 août 2006 ECC 1

1<sup>st</sup> European Chemistry Congress Budapest (Hongrie)

Budapest (Hongrie) (voir *L'Act. Chim.*, 294, p. 67) • http://www.euchems-budapest2006.hu

## 29 août-1<sup>er</sup> septembre 2006 ECCM 12

Conférence européenne sur les matériaux composites Biarritz • http://www.fe.up.pt/ECCM12

# 13-17 novembre 2006 *Matériaux 2006*

sfc

sfc

Dijon Date limite de soumission : 1er mai 2006 • http://www.materiaux2006.net

Vous trouverez d'autres manifestations sur le site de la SFC : http://www.sfc.fr, rubrique Manifestations.

#### Appel à candidatures pour les prix SFC 2006

#### Grands prix Le Bel et Süe

Attribués chaque année par le Conseil d'administration, ces prix récompensent des travaux reconnus au niveau international s'inscrivant dans le cadre des activités de la SFC. Ce sont les divisions et sections régionales qui transmettent leurs propositions au secrétariat de la SFC.

#### **Prix binationaux**

Cette année, la SFC décernera deux prix :

- Le prix franco-allemand « Georg Wittig-Victor Grignard » avec la Gesellschaft Deutscher Chemiker ;

- Le prix franco-espagnol avec la Real Sociedad Española de Química.

Ces prix récompensent des travaux reconnus, au niveau international, de personnalités qui entretiennent aussi des relations fortes avec des équipes de recherche françaises. La procédure d'attribution est identique à celle des Grands prix.

#### Date limite de réception des dossiers : 15 avril 2006

• Pour en savoir plus : http://www.sfc.fr/Prix/prix1.prix.htm

#### Prix des divisions 2005

#### **Chimie Physique**

#### Prix de thèse : Damien Alcor

Damien Alcor, 26 ans, a effectué ses études supérieures à l'École Normale Supérieure de Paris. Après le DEA de matière condensée à l'Université Pierre et Marie Curie, il a poursuivi en thèse dans le Laboratoire des systèmes moléculaires organisés à l'ENS de Paris sous la direction de Ludovic Jullien. Son travail a été articulé autour de deux axes : i) l'élaboration d'une méthode de séparation basée sur des critères de cinétique chimique de réaction mettant en œuvre un phénomène de résonance stochastique résultant d'un couplage entre une réaction chimique et une force extérieure modulée dans le temps; ii) la mesure de constantes cinétiques de réaction par spectroscopie de corrélation de fluorescence après excitation biphotonique, projet au cours duquel cette méthode a été réévaluée quant à son cadre d'application en chimie. Cette thèse a donné lieu à plusieurs publications (PNAS, JACS, Angewandte Chemie, J. Phys. Chem. B, Chemistry). Ses travaux l'ont amené à aborder des concepts variés tels que les phénomènes de dispersion en chromatographie et la relaxation des fluctuations dans des systèmes chimiques dynamiques. Il s'est investi dans des thématiques diverses telles que l'élaboration d'une nouvelle technique de séparation, la mesure de constantes cinétiques de réactions chimiques rapides, ainsi que la caractérisation de sondes fluorescentes pour la mesure ratiométrique du pH après excitation biphotonique.

Damien Alcor s'intéresse aujourd'hui tout particulièrement à l'étude de systèmes

réactionnels complexes tels que ceux impliqués dans la régulation de l'activité enzymatique. Il est actuellement dans l'équipe de Banafshé Larijani (London Research Institute, Cancer Research UK), où il travaille sur le développement de nouvelles techniques pour l'étude des mécanismes d'activation de protéines « in-cell ». Ce travail se veut fortement pluridisciplinaire puisqu'il met notamment en œuvre les techniques issues de la biologie moléculaire ainsi que des techniques spectroscopiques telles que l'imagerie par mesure de temps de vie de fluorescence.

#### • Prix Jeune chercheur : Franck Artzner

Franck Artzner (36 ans) est chargé de recherche dans le groupe Matière condensée et matériaux (UMR CNRS 6626, Rennes 1). Après des études d'ingénieur à l'ESPCI et l'agrégation de chimie, il a obtenu une thèse en chimie organique sous la direction de Michèle Veber au Laboratoire de physique des solides à l'Université Paris 11. Son stage post-doctoral à Munich sur les complexes d'ADN et de lipides, sous la direction de Joachim Rädler, l'a ensuite conduit à la faculté de pharmacie de Paris 11 dans le laboratoire de Patrick Couvreur, avant de rejoindre l'équipe biophysique d'Anne Renault à Rennes. Ce prix vient récompenser ses travaux sur le contrôle de processus d'autoassemblages biomimétiques. La nature développant de nombreuses stratégies pour fabriquer et mettre en forme des matériaux aux propriétés physiques très variées, c'est en se servant de la diversité des molécules biologiques et en s'inspirant des procédés issus de la biologie, que son équipe développe de nouveaux matériaux composites se formant spontanément en conditions biocompatibles (eau à pH neutre). L'originalité de ces assemblages est de résulter de plusieurs réactions d'autoassemblages simultanées. Le contrôle cinétique des réactions assurant non seulement la formation des autoassemblages mais aussi les interactions entre ces auto-assemblages met en jeu des interactions intermoléculaires très variées, ainsi que des liaisons covalentes.

A travers de nombreuses collaborations, Franck Artzner a abordé de nombreuses réactions, allant de la polymérisation de protéines d'actine avec François Amblard à la polymérisation de précurseur de silice, en passant par la formation de nanotubes à base de peptides avec Maïté Paternostre. La caractérisation de ces matériaux est essentiellement réalisée par diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) en laboratoire et bientôt sur SOLEIL.

#### Sections

#### Nord-Pas de Calais-Picardie

13-14 avril 2006 Journées nord-ouest européennes des jeunes chercheurs Villeneuve d'Ascq

Ces journées où sont conviés jeunes chercheurs anglais, belges et français se dérouleront à la Maison des activités culturelles et des colloques (MACC), avec l'intervention d'Yves Chauvin, prix Nobel de chimie 2005, et de Stéphane Carpentier (Direction de la recherche, Gaz de France).

Les communications orales sont réservées aux jeunes doctorants ; sur les communications par affiche, doit figurer le nom d'au moins un étudiant en cours de master ou de thèse.

Didier.Barbry@univ-lille1.fr

http://www.univ-lille1.fr/sfc-npdc/congres/

# Jean Rigaudy (1921-2005)



e professeur Jean Rigaudy est décédé le 10 décembre 2005 à Bourg-La-Reine des suites d'une longue maladie. Il était connu pour ses travaux sur l'oxydation photochimique de composés aromatiques, auxquels il a formé de nombreux étudiants.

Né à Paris dans le XV<sup>e</sup> arrondissement en 1921, il devient ingénieur de l'École Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles de la Ville de Paris (ESPCI, 58<sup>e</sup> promotion), et en 1942, il commence sa carrière universitaire à l'ESPCI comme sous-chef de travaux pratiques sous la direction du professeur Charles Dufraisse (« Mon Maître », comme il aimait dire). Après avoir soutenu sa thèse en 1949, il part effectuer un stage postdoctoral chez le professeur Fieser à l'Université de Harvard pendant deux ans.

En 1956, il est nommé professeur de chimie organique à l'ESPCI et y enseigne jusqu'en 1990. De 1969 à 1984, il assure également la responsabilité de l'équipe de recherche associée au CNRS. En 1961, il est nommé maître de conférences à l'Université Pierre et Marie Curie, et en 1965, promu professeur titulaire à titre personnel. Malgré ses charges d'enseignement importantes, le professeur Jean Rigaudy mène de front sa recherche et travaille avec son équipe sur des réactions photochimiques permettant d'obtenir l'oxygène excité à l'état singulet. Il travaille sur la mise au point de transformations chimiques et photochimiques de peroxydes. Le succès de ses recherches a valu à Jean Rigaudy trois prix décernés par l'Académie des sciences et deux prix décernés par la Société Chimique de France, ainsi que la Médaille d'argent du CNRS en 1966. Il est le co-auteur de plus de 175 publications.

Jean Rigaudy s'est également impliqué dans de nombreuses sociétés et commissions scientifiques, en particulier dans la Commission de nomenclature en chimie organique de l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC), où il est nommé membre associé en 1963, puis successivement membre titulaire, vice-président et enfin président de 1977 à 1981. Par ailleurs, il siège pendant vingt ans au sein du Comité national de la chimie. Enfin, avec Xavier Bohy et Robert Panico, il conseille le professeur Jean-Claude Richer (Université de Montréal, Canada) dans la préparation de sa version française du *Compendium de terminologie chimique* ; ce groupe est d'ailleurs à l'origine de la Commission ministérielle de terminologie chimique dont Jean Rigaudy a été le président-fondateur, fonction qu'il a assuré jusqu'à son décès. Il a été l'initiateur de divers fascicules de terminologie pour les *Techniques de l'Ingénieur* – dont l'un a été distribué aux Journées de chimie organique (JCO) 2004 – et de la mise à jour du fascicule sur les propriétés physiques des composés organiques purs. Jean Rigaudy a également été l'un des fondateurs des Journées du Groupe Français de Photochimie.

Pendant sa retraite, prise en 1990, il fréquentait régulièrement le Laboratoire de chimie organique de l'ESPCI et est resté actif dans le domaine de la photochimie, de la nomenclature et de la terminologie jusqu'en 2005.

Jean Rigaudy était un homme de qualité, charmant, de contact facile, modeste, doté d'un grand sens de l'humour et toujours de bon conseil. Il aimait sa famille et était particulièrement fier de ses huit petits enfants qui auront certainement des souvenirs inoubliables de leur « Bon-Papa ».

A toute sa famille, nous pouvons dire qu'elle peut être fière de lui.

Janine Cossy Professeur de chimie organique à l'ESPCI (Paris)

La SFC et la rédaction de L'Actualité Chimique s'associent à la peine de sa famille, de ses collègues et amis.

# Advancing your career can help improve the lives of others.

G laxoSmithKline is a world leading research-based pharmaceutical company that consistently delivers strong growth in a rapidly changing healthcare market. Our mission is to improve the quality of human life by enabling people to live longer, feel better and do more. To reach this goal, we combine the individual talents of professionals like you with the extensive technical resources readily available in a global organisation such as ours.

## Senior Process Engineer Reg ID: 29630/31721

Tonbridge

As a senior member of the active pharmaceutical ingredients project team, you'll lead the chemical engineering input into late phase development projects, facilitating seamless process transfer within the R&D pilot plant network and to final manufacturing sites. Having point accountability for the process engineering design to achieve predictive scale-up, you'll identify potential process engineering opportunities as early as possible to allow the delivery of appropriate work packages - using your own handson skills and tapping into existing knowledge networks within Chemical Development in Europe and the USA. You will also lead the environmental and separations engineering support to the local project portfolio, designing distillation and extraction processes, calculating mass balances, characterising waste streams, and identifying treatment and recycling options.

Gifted with outstanding interpersonal and organisational skills, you will act as a coach to your colleagues and mentor junior engineers in a matrix team environment.

You will require a chemical engineering degree with four years or more of industrial experience in pharmaceuticals or fine chemicals. Possessing expert knowledge in reaction engineering, plant unit operations, separation technologies, and environmental engineering, you will have a track record of successfully leading and delivering projects. Using your sound grasp of organic chemistry, you'll be very proficient in the practical application of state-of-the-art engineering tools to overcome process design and development issues.

## Process Engineers Stevenage Engineering Reg ID: 29890/30946/31720

Working with the development project team, you'll make key contributions to the process engineering design for the production of active pharmaceutical ingredients and the technology transfer to pilot plant and to final manufacturing sites. As well as providing proactive solutions for the design and scale-up of novel chemical processes, you'll evaluate and implement new technologies and ways of working.

By performing hands-on laboratory experiments in a multi-disciplinary environment and using state-of-theart modelling tools, you'll maximise the potential of the chemistry through enhancing the performance of plant unit operations. Able to handle multiple projects in different stages of development at the same time, you'll use your initiative and imagination to meet agreed objectives and timelines.

Both roles require a chemical engineering degree with two years' practical scale-up or plant operation experience. In addition to a working knowledge of organic chemistry, you'll be competent in the application of state-of-the-art engineering tools to solve practical problems. You'll also have a proven track record in at least three of the following technical areas: reaction engineering, separation technologies, isolation and drying, novel chemical processes and equipment design, process modelling and fluid dynamics.

We actively support chemical engineers to develop and enhance their expertise base on a broad skills and experiences basis so that they can achieve a rewarding career, including attainment of Chartered status with their relevant professional body.

To apply online, please visit www.gsk.com quoting the appropriate Req ID.

Closing date: 17th March 2006.

All data is processed in accordance with the provisions of the Data Protection Act.



GSK is proud to promote an open culture, encouraging people to be themselves and giving their ideas a chance to flourish. GSK is an equal opportunity employer.

Together we can make life better.



