

Les matériaux carbonés

Pierre Delhaès* directeur de recherche au CNRS et président du Groupe Français d'Étude des Carbones

Summary : *The carbon materials*

A short presentation of the French carbon group (GFEC) and his activities is drawn. During these last years, a change about research and development of carbon materials has been observed which is based on the increasing role played by the surface properties compared to the bulk ones. It appears indeed that the new forms of carbon recently discovered, as fullerenes and nanotubes, have lead to new research fields as for example in molecular chemistry and nanotechnologies.

Mots clés : *Carbone, graphite, diamant, fullerènes, nanotubes.*

Key-words : *Carbon, graphite, diamond, fullerenes, nanotubes.*

L'élément carbone de la classification périodique peut donner naissance à une grande variété de matériaux présentant des propriétés diverses et variées qui conduisent à utiliser le « pluriel » quand nous les désignons.

Ces matériaux offrent un grand nombre de propriétés et d'applications industrielles, traditionnelles ou récentes, qui font l'objet de l'activité du Groupe Français d'Étude des Carbones (GFEC), groupe thématique rattaché à la Société Française de Chimie.

Cet article est une présentation succincte de l'activité de ce groupe et de son évolution récente. En effet, il y a une vingtaine d'années, une présentation des produits carbonés fabriqués et utilisés en France et dans le monde avait permis de montrer leur importance industrielle [1]. Durant les deux dernières décennies, des évolutions significatives ont eu lieu tant en recherche fondamentale que finalisée : c'est ce que nous allons montrer après une brève présentation de l'activité du GFEC.

Le Groupe Français d'Étude du Carbone (GFEC) a été fondé en 1960 sous l'impulsion de MM. les professeurs M. Letort et A. Pacault par un groupe comprenant à la fois des univer-

sitaires et des industriels. La vocation essentielle de ce groupe est de favoriser la communication entre ses différents membres, principalement à l'occasion de réunions annuelles où se rassemble l'ensemble des scientifiques intéressés par les problèmes fondamentaux et appliqués touchant aux matériaux carbonés. Une équipe ou un laboratoire organise tous les ans un séminaire, au mois de septembre, centré sur un thème spécifique et comprenant des exposés pédagogiques généraux et de mise au point, et des communications spécifiques données souvent par les étudiants en cours de thèse. Cette démarche a également pour but d'encourager l'interaction entre recherche fondamentale et recherche finalisée par l'intermédiaire d'échanges informels.

Actuellement, une vingtaine de laboratoires universitaires et CNRS sont membres actifs notamment à Bordeaux (Centre de Recherche Paul Pascal, Laboratoire des composites thermostructuraux), Clermont-Ferrand (Laboratoire de chimie des matériaux inorganiques), Grenoble (École Nationale Supérieure d'Électrochimie), Louvain (Unité de physico-chimie et physique des matériaux), Lyon-Villeurbanne (INSA et université C. Bernard), Montpellier (groupe de Dynamique des Phases Condensées), Mulhouse (Institut de Chimie des Surfaces et Interfaces et Laboratoire de gestion des risques et environnement), Nancy (Laboratoire de

chimie du solide minéral), Orléans (Centre de Recherche sur la Matière Divisée), Paris (Laboratoire de physique quantique/ESPCI, Laboratoire d'optique des solides, université P. et M. Curie), Perpignan (Institut des Sciences et Génie Matériaux et des Procédés), Toulouse (Centre d'Élaboration des Matériaux et Études Structurales).

Les laboratoires industriels participant régulièrement sont localisés à Forbach (Centre de pyrolyse de Marienau, HDG SA), Genevilliers (Le Carbone-Lorraine), Gif-Sur-Yvette (CEA, Laboratoire matériaux absorbants), Monts (CEA/DAM, département Matériaux), Passy (SGL Carbon SA), Saint-Jean de Maurienne (Aluminium-Pechiney), Saint-Médard en Jalles (Aérospatiale-Matra-Lanceurs), Le Haillan (SNECMA), Vénissieux (Carbone Savoie), Vierzon (Charbons actifs PICA), Villeurbanne (SNECMA-Messier Bugatti-Carbone industrie).

Dans le cadre européen et mondial, nous organisons des journées thématiques avec d'autres groupes nationaux, ces dernières années avec la Grande-Bretagne, le Japon et l'Espagne. Nous avons également organisé avec nos collègues allemands une conférence internationale à Strasbourg (juillet 1998) et constitué une association avec les autres groupes européens : ECA (European Carbon Association).

* Centre de Recherche Paul Pascal, CNRS, Université de Bordeaux I, avenue A. Schweitzer, 33600 Pessac. Tél. : 05.56.84.56.02. Fax : 05.56.84.56.00. E-mail : delhaes@crpp.u-bordeaux.fr

Principaux thèmes de recherche

Le carbone à l'état condensé présente un diagramme de phase à l'équilibre thermodynamique très riche (figure 1). Différentes variétés allotropiques existent à partir de l'état thermodynamique stable à température et pression ambiantes, le graphite hexagonal. En effet, d'autres variétés peuvent exister à l'état métastable tel le graphite rhomboédrique ou l'ensemble des carbones prégraphitiques, solides partiellement cristallisés. L'exemple le plus connu d'état métastable est celui du diamant cubique, mais il existe aussi un diamant hexagonal (la lonsdaléite) et des phases mal cristallisées ou adamantines. Une dernière variété de solide décelée mais mal connue car peu stable est appelée carbyne ; c'est un polymère d'atomes de carbone [2].

Outre ces solides présentant un nombre de coordination variable, une nouvelle famille de composés à été découverte. Ce sont des structures carbonées tricoordonnées de type graphène sur une surface courbe finie : les fullères et les nanotubes. Notons qu'en présence d'une surface avec une courbure convexe et non plus concave, une dernière famille, appelée schwarzène, a été prévue théoriquement mais pas encore trouvée expérimentalement (figure 2).

Prenant en compte les anciens et les nouveaux carbones, les principaux sujets de recherche actuellement développés sont respectivement les suivants :

1) Les propriétés de surface avec les études sur les réactivités chimiques et électrochimiques et des utilisations en catalyse hétérogène. Ce sont également les processus de dopage (modification par introduction d'atomes variés B, N ou Si), de formation de solutions solides, d'oxydation (talon d'Achille des carbones par ailleurs chimiquement inertes) ou d'insertion (nombreux composés d'intercalation).

2) Les transformations physico-chimiques : dans le cas des matériaux de type graphitiques, ce sont les étapes thermiques de pyrolyse, de carbonisation et de graphitisation. Elles sont importantes pour les carbones industriels, mais elles existent dans le cas des charbons naturels, domaine de la géo-

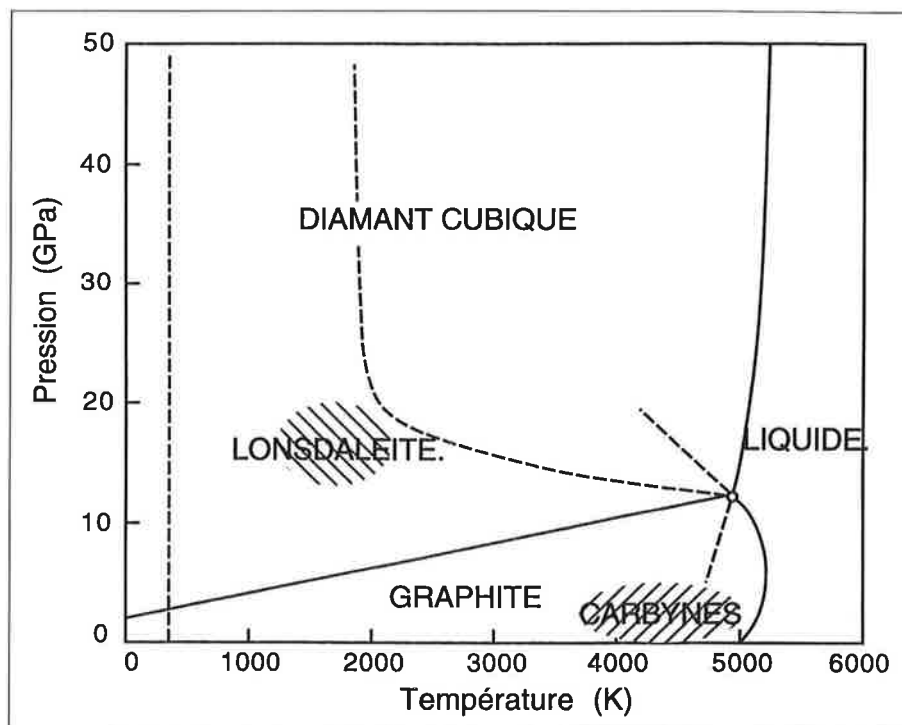


Figure 1 - Diagramme d'état (pression, température) des phases carbonées classiques.

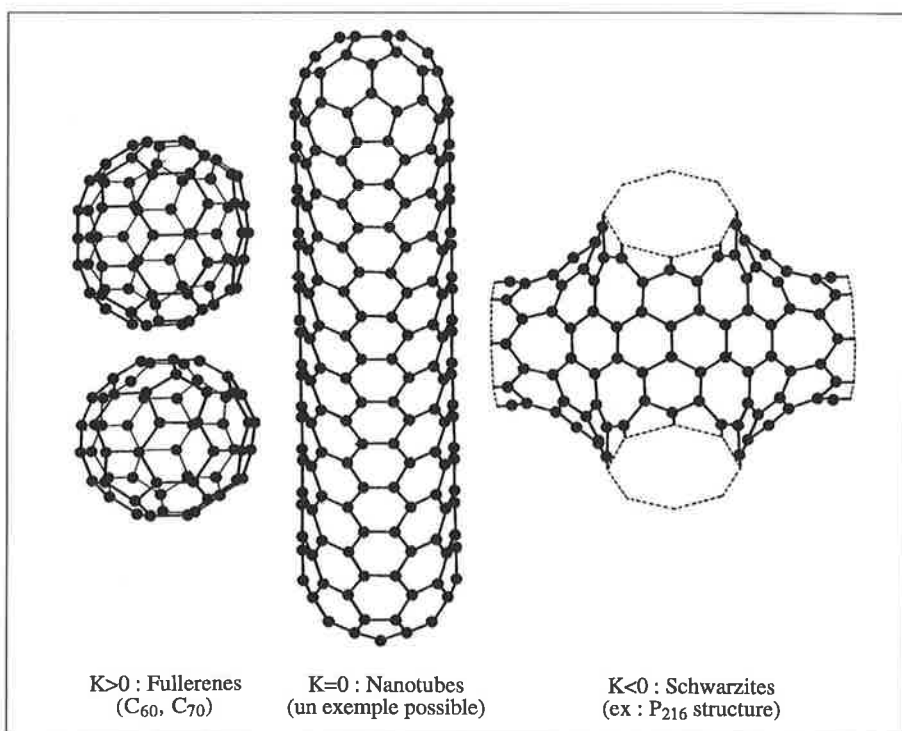


Figure 2 - Exemples de structures graphènes courbes, classées en fonction de leur courbure gaussienne K .

chimie, et dans les milieux interstellaires où l'on trouve également de petites particules carbonées. L'origine naturelle ou artificielle des diamants et l'étude de leur formation et transformation en graphites sont également des domaines actifs de recherche.

3) Les nouveaux types de nanoparticules, en particulier par nucléation et

croissance en phase vapeur, ou par catalyse : outre la formation déjà connue des suies, on fabrique des fullerènes de différentes masses moléculaires et des nanotubes de diamètres variés, mono- ou multifeuilletés de graphène. Ainsi, leur séparation et leur purification constituent un point clé pour un futur développement technologique.

Les principaux secteurs d'applications

Les propriétés chimiques et physiques des carbones à l'état solide (graphites et diamants) sont très intéressantes ; ils sont inertes, chimiquement légers et résistants, et présentent un caractère réfractaire, de bonnes propriétés thermiques et électriques (pour le graphite seulement).

Cet ensemble de caractéristiques exceptionnelles a été exploité dès la deuxième partie du XIX^e siècle avec les premières applications de l'électricité, et notamment le développement de l'électrometallurgie. Les grands domaines d'applications des graphites peuvent être schématiquement présentés en deux parties [3] :

1) Les matériaux monolithiques

- Les anodes d'électrolyse pour l'aluminium et l'acier,
- Les balais de machines électriques, d'axes électriques,
- Les creusets moules et résistors,
- Les échangeurs thermiques, les modérateurs neutroniques,
- Les biomatériaux (prothèses).

2) Les matériaux granulaires et filamentaires

- Noirs de carbone pour pneumatiques, piles électriques classiques,
- Fibres de carbone dans des composites divers pour des applications thermosturales allant des moyens de transport spatiaux, aériens, terrestres et maritimes aux articles de sports et de loisirs.

Cette industrie du carbone, à laquelle il faut ajouter la fabrication synthétique du diamant, représente une production d'une vingtaine de millions de tonnes par an, pour un marché de plusieurs milliards d'euros ou dollars US.

L'émergence de nouveaux matériaux carbonés ces dernières années est venue de la combinaison entre des propriétés de volume déjà mentionnées et des fonctionnalités de surface spécifiques, chimiques ou électrochimiques, physico-chimiques (énergie de surface) et état géométrique (rugosité). En effet, une feuille monoatomique de graphène présente une surface spécifique de $2\,630\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, mais n'a plus « d'atomes de volume », c'est l'opposé d'un graphite monolithique caractérisé par un

volume avec une surface négligeable. Toute application spécifique va combiner un rapport surface-volume fonction des combinaisons souhaitées et les carbones sont des matériaux parfaitement ajustables en jouant sur leur symétrie extérieure de forme et la distribution en taille de leur porosité ouverte ou fermée. Pour ce faire, les techniques de fabrication sont essentielles et ce sont elles qui ont permis de créer les nouveaux matériaux actuels.

Procédés de fabrication et domaines d'activités

L'ensemble des procédés qui ont été développés sont essentiellement fonction de deux paramètres : la nature de la phase initiale et la technique expérimentale qui va associer la transformation chimique ou physique par un apport énergétique. La phase résultante est métastable, présentant un excès d'énergie ou d'enthalpie libre [4].

Un synoptique de ces procédés est donné dans le *tableau I*. Deux points significatifs peuvent en être extraits :

- D'une part, ce sont les techniques de dépôts chimiques en phase vapeur (DCPV), très performantes notamment pour les revêtements de films minces et les techniques d'infiltration associées, beaucoup développées ces dernières années pour gagner en efficacité et compétitivité dans la fabrication de ces composites.

- D'autre part, ce sont toutes les techniques d'évaporation par plasma ou par laser de puissance à partir d'un carbone pur. Dans cette technique, en

contrôlant les paramètres expérimentaux, il est possible de fabriquer aussi bien les carbones massifs (graphites, diamants), pulvérulents (noirs de carbone) que les carbones surfaciques (fullerènes, nanotubes).

En outre, du point de vue économique, il est important de noter parmi les précurseurs l'importance des produits naturels comme le bois, mais aussi ceux dérivés de la houille ou du pétrole [3].

Enfin, pour terminer, nous avons rassemblé dans le *tableau II* les principaux thèmes de recherche actuels avec, d'une part, les composites filamentaires et, d'autre part, les matériaux poreux ou granulaires. L'ensemble de ces applications concerne des domaines touchant à l'énergie ou à l'environnement. Elles résultent d'une combinaison entre des propriétés volumiques intrinsèques des carbones que nous avons déjà signalées et des caractéristiques spécifiques de leurs surfaces ou interfaces. Deux exemples peuvent être cités : le premier est relatif aux composites C/C utilisés pour les freins d'avions ou de voitures de course. Dans ce cas, il faut combiner des problèmes tribologiques associés à des phénomènes d'oxydation de surface avec de bonnes propriétés thermiques de volume pour évacuer la chaleur. Un autre exemple concerne les phénomènes d'absorption dans les charbons poreux et les nanotubes qui peuvent être utilisés pour stocker un gaz (H_2 , CH_4) ou conduire à une perméabilité sélective de certains gaz ou encore à la micro-infiltration en phase liquide, à condition de les exploiter dans un milieu support adapté mécaniquement.

Tableau I - Principaux procédés de mise en forme des matériaux carbonés.

Nature de la phase initiale	Procédé expérimental (excès d'énergie / enthalpie)	Phase résultante métastable
- gazeuse : hydrocarbures	DCPV DCPV assisté par plasma réactif Infiltration de substrats poreux	Noirs de carbone Films minces (pyrocarbones, diamants) Composites C/C
- liquide : brais (houille, pétrole) goudrons, aromatiques	Pyrolyse - carbonisation (sous pression, catalyseurs ...)	Graphites polycristallins Composites C/C (par imprégnation) Charbons actifs
- solide : carbone pur (ou solution solide/mélange) polymères synthétiques ou naturels (bois...)	Evaporation thermique Ion - plasma (décharges) Faisceaux électrons ou photons Pyrolyse - carbonisation	Films minces graphitiques et adamantins Agréats, fullerènes et nanotubes Pyrocarbones et diamants Films minces et poudres carbonées Fibres (ex-polyacrylonitrile) Aérogels

Tableau II - Principaux pôles d'activités actuels.

Matériaux	Propriétés de surface et d'interface	Applications
1 - Composites filamenteux		
Fibres de carbone / matrice de carbone	Mouillage (nucléation et croissance) Ablation Tribologie (frottement, lubrification)	Matériaux thermostructuraux (avions, fusées...) Freinage de véhicules
Fibres de carbone / matrice polymère	Adhésion, interactions Fibres (<i>nanotubes</i>) / matrice	Conteneurs pour fluides cryogéniques, sport et loisirs
2 - Milieux granulaires et poreux		
Noirs de carbone et graphites expansés	Résistances thermiques et électriques Réactivité chimique	Isolants thermiques Support de catalyse
Charbons actifs et nanoparticules	Adsorption gazeuse (sélectivité, réversibilité)	Traitement des gaz Stockage H ₂ , CH ₄ (piles à combustibles)
Carbones à porosité contrôlée	Interactions électrochimiques Transformations thermochimiques	Batteries ion-lithium supercondensateurs (véhicules électriques)
Particules et tissus actifs	Adsorption liquide	Purification de l'eau Traitement des composés volatils

Conclusion

Les matériaux carbonés sont divers et variés car cet élément « caméléon » peut prendre plusieurs formes structu-

rales et texturales. Dans les applications industrielles classiques, c'est un matériau de grande diffusion comme le verre, le ciment ou l'acier, indispensable dans beaucoup de secteurs depuis

plus d'un siècle. Après la découverte des fibres de carbone et des composites, il y a plus de trente ans, un développement plus technologique a eu lieu qui s'est amplifié ces dernières années avec les découvertes des fullerènes et des nanotubes. Les applications actuelles mettant en jeu des propriétés interfaciales sont ainsi tournées vers des produits sophistiqués, à haute valeur ajoutée, mais sans gros tonnage. Elles couvrent des domaines variés allant jusqu'aux nouvelles nanotechnologies en plein essor.

Références

- [1] Bonnetain L., *Informations chimie*, octobre 1981, 218, p. 3-7.
- [2] Bernier P., Lefrant S., *Le carbone dans tous ses états* (chapitres 1 et 2), Ed. Gordon and Breach, 1997.
- [3] Legendre A., *Le matériau carbone*, Ed. Eyrolles, 1992.
- [4] Delhaès P., Carmona F., *Chemistry and Physics of Carbon*, Ed. P.L. Walker, P.A. Thrower, 1981, 17, p. 89-174.

La Société de Secours aux Ingénieurs Chimistes

Créée en 1937, la Société de Secours aux Ingénieurs Chimistes a pour but de venir en aide à des ingénieurs chimistes ou à leur famille dans le besoin. Elle peut attribuer un secours non remboursable ou un prêt sans intérêt jusqu'à 20 000 francs sur une période de deux à trois ans.

La présentation de la demande est faite de préférence par l'intermédiaire de l'association des anciens élèves de l'école de chimie de l'intéressé.

Conditions d'obtention d'un secours ou d'un prêt sans intérêt :

- être de nationalité française,
- avoir exercé pendant plusieurs années la profession d'ingénieur chimiste ou de chimiste,
- être privé d'emploi ou traverser une période difficile, souhaiter développer ou créer une activité nouvelle même en dehors de la chimie,
- ou être dans le besoin pour d'autres raisons.

Vous pouvez aider la Société de Secours :

- en la faisant connaître à des camarades en difficulté (les demandes sont étudiées avec la plus grande discrétion) ;
- en y adhérant. La cotisation annuelle minimale est de 150 francs (un reçu fiscal est envoyé).

Société de Secours aux Ingénieurs Chimistes, Maison de la Chimie, 28, rue Saint-Dominique, 75007 Paris.
<http://www.sfc.fr/Services.htm>