

PHASES ET MATÉRIAUX CARBONÉS

Cette nomenclature des phases et matériaux carbonés les plus courants repose sur des concepts qui ne sont pas définis ici. Ce sont essentiellement des définitions de thermodynamique phénoménologique, phases et états stables ou métastables, basés sur l'existence de liaisons chimiques covalentes (nombre de coordination d'un atome et état d'hybridation par mélange d'orbitales s et p). Beaucoup des définitions ont été prises dans les références citées à la fin de ce vade-mecum.

Le lecteur pardonnera quelques anglicismes, présents ici parce qu'ils sont le vocabulaire utilisé dans les métiers concernés.

1. Carbones cristallins et polymorphisme

1.1. Polymorphisme des phases solides atomiques

Polymorphisme : propriété d'un corps simple ou composé d'exister sous plusieurs formes cristallines sans changer de composition mais avec un caractère morphologique différent (d'après J.-B. Dumas en 1837). A noter que le terme *allotropie*, dans l'acception limitée aux seuls corps simples introduite par Berzélius en 1841, s'applique aussi.

Diagramme de phase thermodynamique (Figure 1) : En fonction des variables intensives température et pression (T, P), on peut trouver des phases solide, liquide et gaz, comportant en principe une infinité d'atomes.

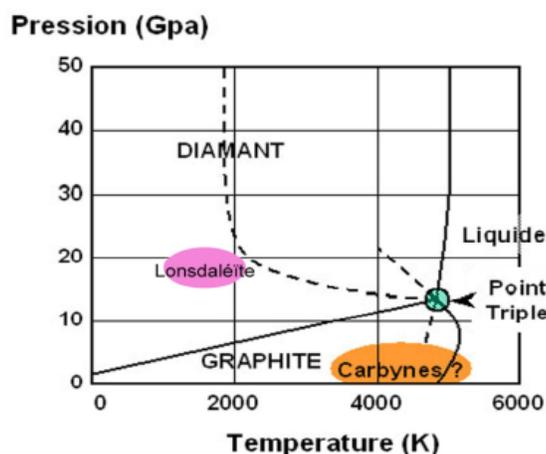


Figure 1 : Diagramme de phases du carbone

La phase solide présente plusieurs variétés allotropes correspondant à un état d'hybridation différent (Figure 2) :

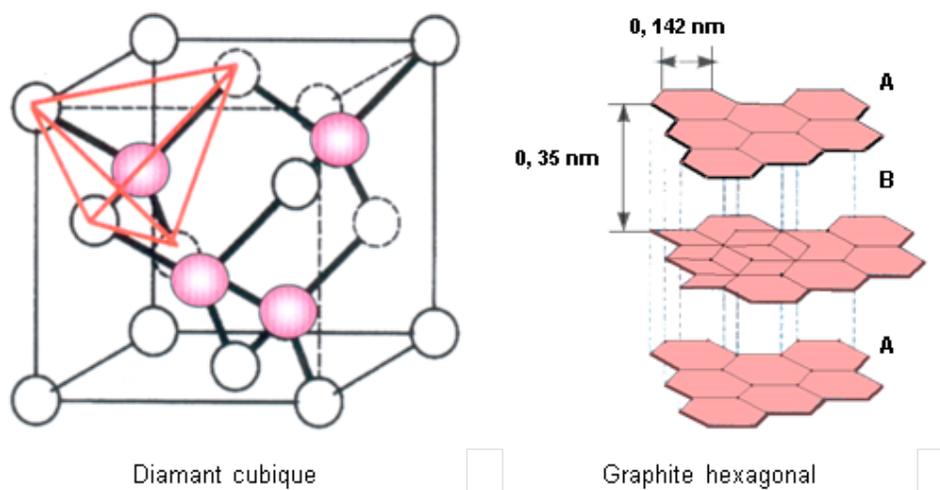


Figure 2 : Structures cristallographiques à température ambiante.

- **Diamant** : corps pur formé d'atomes de carbone tétra-coordonnés dans une structure cubique faces centrées (ou hexagonale : la Lonsdaléite) et existant à l'état métastable à T et P ordinaires. Sous arrangement différent mais toujours avec du carbone tétra-coordonné, la phase *clathrate* peut être formée sous haute pression d'après les calculs.

- **Graphite** : les atomes de carbone sont tri-coordonnés et arrangés en hexagones : ils forment une couche atomique polyaromatique plane et parfaite appelée *graphène* (attention, le terme est également utilisé dans un sens générique pour désigner les empilements de graphènes). Le graphite hexagonal est formé de l'empilement (séquence dite "AB") de graphènes translétés l'un par rapport à l'autre d'une longueur de liaison C-C dans des directions alternativement inverses ; c'est la phase thermodynamiquement stable du carbone. Il existe une variété métastable rhomboédrique (séquence d'empilement dite "ABC"), jamais isolée à l'état macroscopique pour laquelle les translations successives se produisent dans la même direction (ce qui a pour conséquence que le 4^{ème} graphène se retrouve superposé au graphène A).

- **Carbyne** : les atomes de carbone sont bi-coordonnés formant une chaîne présentant deux formes limites : polyine : $\text{C} = \text{C} = \text{C}$ et polycumulène : $\text{C} - \text{C} \equiv \text{C}$. C'est une phase très métastable, peu cristallisable, et dont l'obtention à l'état isolé reste un sujet de controverse, sauf sous forme d'une chaîne refermée en anneau dont l'existence a été démontrée sans ambiguïté.

1.2. Phases "moléculaires" du carbone

Les atomes de carbone tri-coordonnés sont inscrits dans un réseau hexagonal sur des surfaces atomiques plane (graphène monofeuillet) ou courbes (Figure 3). Ces dernières sont caractérisées par les courbures, moyenne et gaussienne (K : produit des deux rayons de courbure orthogonaux) du plan atomique considéré :

- **Fullerènes** : molécules de structure fermée composées d'hexagones en nombre pair et de douze pentagones isolés ; le composé le plus stable de la série (C_{60}) est constitué de 60 atomes de carbone avec 20 cycles hexagonaux.
- **Nanotubes monofeuillet** : ils sont constitués d'un graphène enroulé sur lui-même et formant un cylindre avec un diamètre de l'ordre du nanomètre, mais des longueurs pouvant atteindre plusieurs micromètres et plus ; ces nanotubes peuvent être ouverts ou fermés aux extrémités et présentent diverses hélicités avec des propriétés différentes.
- **Schwartzènes** : structures tri-périodiques infinies constituées de surfaces courbes incluant des cycles pentagonaux, hexagonaux et heptagonaux ; ces phases métastables n'ont pas été expérimentalement mises en évidence.

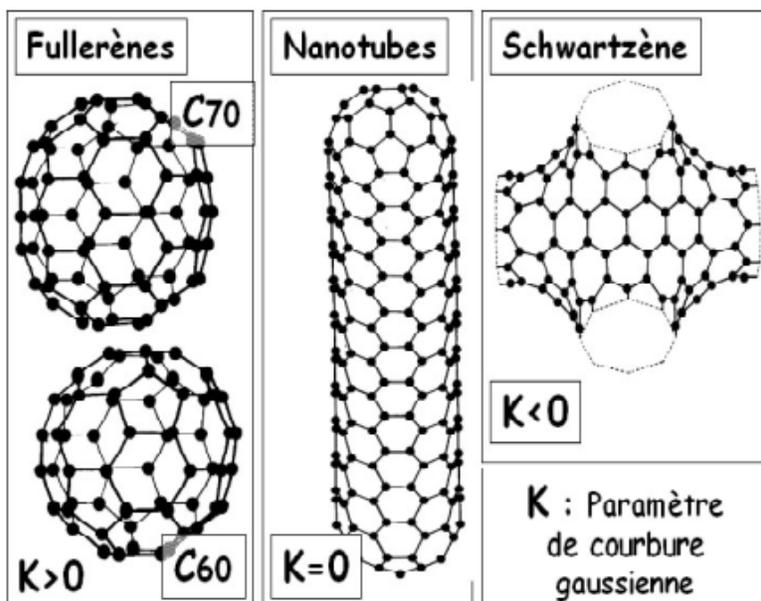


Figure 3 : Structures tri-coordonnées sur des surfaces courbes

2. Les carbones "graphéniques" (= polyaromatiques condensés)

Variétés constituées de graphènes de taille variable, de structure le plus souvent **turbostratique** (pas de relation d'orientation entre graphènes superposés, sinon des situations de commensurabilité ne donnant pas lieu à un ordre tridimensionnel à longue distance), obtenues à partir de composés organiques, naturels ou synthétiques, sous l'influence de la température et éventuellement de la pression (voir paragraphe 3 sur les précurseurs et traitements).

Ce sont des matériaux **multi-échelles** avec trois niveaux essentiels de description :

- sub-nanométrique et nanométrique : structure atomique locale définie par l'ordre à courte distance, le type de coordination des atomes de carbone, et les déformations des angles de liaison. C'est le niveau du volume cohérent élémentaire (ou **crystallite**), parfois encore hérité des petites molécules polyaromatiques primitives, les **unités structurales de base** (USB).
- sub-micronique et micronique : distribution spatiale et agencement mutuel ("nanotexture") des volumes cohérents élémentaires précédents, pouvant impliquer une organisation à longue distance (correspondant à un **domaine anisotrope**) héritée des **orientations moléculaires locales** (OML) acquises au cours de la carbonisation. L'agencement des domaines anisotropes ("texture") entre eux définit éventuellement des éléments de symétrie globale : plan, axe ou point de symétrie (Figure 4).
- macroscopique : apparence visuelle (morphologie) du matériau supposé homogène.

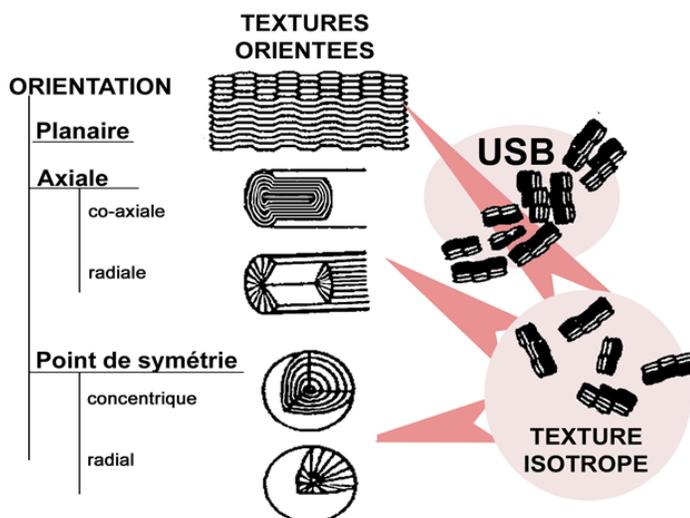


Figure 4 : Morphologies et éléments de symétrie

2.1. Carbones graphéniques à texture isotrope

Ce sont des matériaux monolithiques de texture **statistiquement** isotrope constitués de grains et de pores de tailles variables et distribués de façon aléatoire dans le solide. Ces grains se sont développés naturellement, en même temps que les pores dont ils constituent les parois, lors de la carbonisation primaire (voir ci-dessous), et correspondent à des domaines anisotropes dont les dimensions augmentent avec la graphitabilité du précurseur. Tout au long de ce continuum textural, l'isotropie statistique a besoin d'impliquer un volume de matériau de plus en plus grand pour s'exprimer. Vers l'extrémité basse de ce continuum se trouvent les **carbones "vitreux"**, issus de résines non graphitables, improprement dénommés ainsi du fait de leur aspect et de leur comportement mécanique qui laissent supposer une structure amorphe de verre, alors que ces caractéristiques sont essentiellement dues à la répartition et l'orientation globalement isotrope de cristallites graphéniques turbostratiques de taille nanométrique. A l'autre extrémité se trouvent les matériaux issus de précurseurs graphitables, comme certains coques de brai.

2.2. Carbones pyrolytiques : Pyrocarbones et pyrographites

Ce sont des solides monolithiques obtenus par dépôt en phase vapeur à haute température (1000°-2500°C) à partir du craquage thermique d'un précurseur gazeux hydrocarboné sur un substrat. Différents types de textures existent, au sein de deux grandes classes appelées "isotrope" et "lamellaire". Sous les contraintes conjuguées de la température et de la pression ils peuvent donner un pyrographite (**Highly Oriented Pyrolytic Graphite - HOPG**) qui présente une structure polycristalline dont toutes les cristallites sont désorientées dans un même plan mais ont leur axe c orienté perpendiculairement à ce plan (structure qualifiée de "mosaïque" par les cristallographes).

2.3. Carbones filamenteux

Ils sont caractérisés par un rapport d'aspect élevé (rapport longueur sur diamètre très grand) ; ces filaments avec un axe de symétrie, présentent des diamètres variant du nanomètre à la dizaine de microns en fonction des conditions d'obtention. Les formes de diamètres nanométriques à sub-micrométriques (nanotubes, nanofibres) ont des longueurs finies (du micromètre à la dizaine de centimètres) et sont généralement formées par le craquage thermique de précurseurs carbonés en présence d'un catalyseur, alors que les formes de diamètres micrométriques (fibres) peuvent avoir des longueurs infinies et sont généralement issues de méthodes de filage textile à partir de différents précurseurs à l'état plastique (à l'exception des "VGCFs") :

- Les **nanotubes multifeuillets** constitués de plusieurs nanotubes *monofeuillet* de diamètre croissant agencés concentriquement, ménageant une cavité interne centrale. D'autres dispositions texturales sont possibles et pour certaines très fréquentes, pour lesquelles les graphènes ne sont pas nécessairement parallèles à l'axe, et la cavité centrale pas nécessairement continue : "arête de hareng" ("herringbone"), "bambou", etc. La littérature n'est cependant pas encore consensuelle à

Société Francophone d'Etude des Carbones

Association loi 1901

cet égard, et certains auteurs n'appliquent le vocable de "nanotubes" qu'aux seuls nanofilaments possédant une cavité centrale continue, toutes les autres formes de nanofilaments étant considérées comme des nanofibres.

- **Nanofibres** : sont issues des mêmes mécanismes généraux de formation que les nanotubes, cependant sans que se soit développée une quelconque cavité interne. La même variété de dispositions texturales que précédemment existe, à laquelle s'ajoute la disposition en "pile d'assiettes" ("platelet") pour laquelle les graphènes sont orientés perpendiculairement à l'axe de la nanofibre. Voir ci-dessus une variante de la définition de ce que peuvent être les nanofibres dans la littérature.
- **Fibres de carbone pyrolytique ("Vapour-Grown Carbon Fibres")** : Littéralement, cette appellation devrait s'appliquer aux nanofibres et nanotubes, puisque leur mode de formation inclut les mêmes mécanismes de croissance thermocatalytique. Cependant, pour des raisons historiques, elle s'applique à des filaments de diamètres micrométriques, dont les larges diamètres résultent d'une phase d'épaississement des nanofilaments initiaux par dépôt ultérieur de carbone pyrolytique (voir paragraphe 2.2).
- **Fibres** : fabriquées en continu à partir d'une phase plastique d'un précurseur de carbone (polyacrylonitrile (PAN), brai, rayonne, pour les plus fréquents) soumis à des techniques de filage textile ("melt-spinning", "wet-spinning"), pour lesquelles des milliers de ces fibres d'une dizaine de µm de diamètre sont formées en même temps puis rassemblées en **fils** ou **torons** bobinables et tissables. Les **fibres de carbone haute résistance** sont issues du PAN, alors que les **fibres de carbone haut module** (et également de haute conductivité thermique et électrique, par rapport aux fibres ex-PAN) sont issues de brais dits anisotropes.
Les mêmes précurseurs peuvent être utilisés pour obtenir des fibres de carbone micrométriques par des techniques de filage différentes ("electro-spinning", "blow-spinning") qui ne permettent pas de les assembler en mèches unidirectionnelles mais sous forme de nappes de **feutre de carbone** .

2.4. Carbones aciniformes

Ils correspondent à des morphologies de carbone à faible rapport d'aspect, voire égal à 1 (sphériques) et de tailles variables, avec un point de symétrie le cas échéant. On distingue en particulier :

- Les **suies** : particules solides de carbone à texture aléatoire, peu dense, résultant de la combustion incomplète et non maîtrisée d'un produit organique sous forme gazeuse ou d' **aérosol** (mise en suspension d'un liquide précurseur dans un gaz)
- Les **noirs de carbone** : particules sphériques individuelles à texture généralement à tendance concentrique, souvent associées en agrégats, et résultant du craquage en phase homogène de précurseurs gazeux hydrocarbures, éventuellement en présence d'air. Ils sont de tailles moyennes

Société Francophone d'Etude des Carbones

Association loi 1901

variant de quelques dizaines de nanomètres à plus du micromètre en fonction du procédé de fabrication. Du point de vue industriel, on distingue les noirs au four, les noirs thermiques, les noirs de fumée, et les noirs d'acétylène.

2.5. Carbones graphéniques hétérogènes

Outre les carbones obtenus à partir d'un précurseur unique sous différents états physiques (gaz, liquide) décrits ci-dessus, une large gamme de matériaux de texture et de propriétés variées peut être obtenue en associant différents précurseurs sous des états différents, l'un jouant souvent le rôle de phase dispersée, l'autre de phase dispersante. Ainsi, l'association d'une charge solide (noirs de carbone, microcristaux de graphite, grains de coke) avec un précurseur thermoplastique (brai ou polymère jouant le rôle de matrice d'imprégnation) constitue le moyen de former, par traitements thermiques, des **carbones polygranulaires** (pour électrodes par exemple) comme le **graphite isostatique**, dont la charge est constituée de grains ultrafins dans le but d'obtenir un matériau aux propriétés les plus isotropes possible. Quand la phase "dispersée" solide est constituée d'une préforme (tissus de fibres de carbone), et que la matrice carbone est issue d'un précurseur thermoplastique d'imprégnation ou d'un précurseur gazeux (matrice d'infiltration) on forme des **composites** dits "**carbone/carbone**" (C/C, à vocation structurale par exemple). De même, associer un précurseur liquide et une phase gazeuse permet de former des **mousses** et **aérogels de carbone** par exemple, qui sont des solides cellulaires caractérisés par une surface spécifique beaucoup plus développée que dans les matériaux massifs et qui joue un rôle primordial dans leur utilisation.

3. Précurseurs et Traitements.

L'obtention des différents matériaux carbonés dépend essentiellement des traitements successifs imposés et de la nature et de la composition chimique des précurseurs.

3.1. Les précurseurs

Ces précurseurs peuvent être d'origine naturelle ou de synthèse, qu'ils soient des hydrocarbures gazeux (méthane, éthylène, acétylène, ...), des hydrocarbures liquides (benzène, coupes pétrolières), des phases plastiques intermédiaires (goudrons, brais), ou des carbones solides (certains charbons, houille, graphite, carbonisats divers). Dans cette dernière classe, très répandue, la matière organique immature sédimentaire, qu'elle soit sous forme dispersée dans les formations géologiques (**kérogènes**) ou concentrée (**tourbe**, **lignite**, et certains **charbons**), a peu d'intérêt pratique, au contraire des précurseurs synthétiques. Bien que ces derniers soient de ce point de vue traditionnellement distingués de façon dichotomique entre précurseurs graphitables et non graphitables, ils se répartissent en fait tout au long d'un **continuum de graphitabilité** par le jeu de leur composition chimique initiale, aux extrémités duquel on trouve :

Société Francophone d'Etude des Carbones

Association loi 1901

- Les précurseurs **non graphitables**, également communément appelé **carbones durs**, caractérisés par des taux d'hétéroatomes (O, N, S) élevés, tels que les **résines** (phénolique, furfurylique, ...) qui sont des précurseurs des **carbones vitreux**, les **sucres** (glucose, saccharose, ...), etc., qui connaissent une température de ramollissement imperceptible au cours de la carbonisation primaire (voir ci-dessous).
- Les précurseurs **graphitables**, essentiellement composés de carbone et d'hydrogène, tels que les **brais**, qui sont des phases colloïdales complexes, fractionnables par des solvants organiques, et peuvent présenter un véritable point de fusion ; ils sont des résidus de la distillation de pétroles ou de goudrons de houille (*brais de houille* ou *brais de pétrole*). Pour certains brais, la carbonisation primaire (voir ci-dessous) y développe la **mésophase carbonée**, composante graphitable du brai, essentiellement constituée d'USBs en agencement anisotrope et présentant un comportement de type cristal liquide (ex : sphères de mésophase de Brooks et Taylor). Certains, dont les précurseurs sont parmi les plus hydrogénés, pourront développer la structure cristalline du graphite et être transformés en **graphite synthétique** en leur appliquant le traitement thermique adéquat (voir ci-après).

Paradoxalement, les **graphites naturels** ne sont pas nécessairement issus de précurseurs graphitables, car ceux-ci sont plus rares dans la nature que les précurseurs non-graphitables (ex. : origine humique). C'est parce qu'au jeu des paramètres thermodynamiques temps et température s'est ajouté celui de la pression lithostatique, qui a rendu anisotrope les matériaux dont la composition chimique initiale ne leur aurait pas permis de le devenir.

3.2. Traitements thermiques

L'état physique des précurseurs définit deux grandes familles de procédés :

- Pour les précurseurs gazeux et liquides vaporisables : les procédés de type **dépôt chimique en phase vapeur** (DCPV) sur des surfaces diverses (ou **infiltration** – ICPV - en présence d'un substrat poreux), et les techniques de **plasma réactif** obtenu par ionisation d'un gaz et conduisant à la formation d'un dépôt carboné (éventuellement adamantin). Ces procédés peuvent être éventuellement assistés par catalyse.
- Pour les précurseurs thermoplastiques : les procédés de carbonisation en atmosphère inerte. Pour ceux-ci, l'influence de la température est évidemment primordiale, mais des contraintes mécaniques (pression, cisaillement ...) peuvent également être appliquées. On distingue usuellement les étapes suivantes en fonction de la plus haute température de traitement (HTT) :
 - La **carbonisation primaire** ou pyrolyse : $HTT < \sim 600^{\circ}\text{C}$: Ensemble de phénomènes physico-chimiques avec départ d'une partie des hétéro-atomes (H, O, N ...) conduisant à la formation des USB, des OML, et de la texture générale, et résultant en un solide cassant irréversible ("semi-coke" pour certains métiers), insoluble dans les solvants organiques lourds. La structure cristallographique est turbostratique.

Société Francophone d'Etude des Carbones

Association loi 1901

- La **carbonisation secondaire** : $1000^{\circ}\text{C} < \text{HTT} < 2000^{\circ}\text{C}$: Ensemble de phénomènes physico-chimiques avec élimination des derniers hétéroatomes conduisant à un carbone pur ("coke", pour certains métiers). La structure reste turbostratique.
- La **graphitisation** : $2000^{\circ}\text{C} < \text{HTT} < 3000^{\circ}\text{C}$: Apparition de l'ordre cristallographique plus ou moins approché de celui, tridimensionnel, du graphite, suivant que le précurseur est plus ou moins graphitable.

3.3. Autres traitements

Des traitements divers peuvent être appliqués pour obtenir des carbones aux propriétés particulières.

L'*exfoliation* est pratiquée sur des particules de graphites par intercalation (ex. : H_2SO_4) puis désintercalation brutale par voie thermique, afin que le cristal initial, dont les feuillets de graphènes ont été écartés par l'intercalat, ne puisse pas se reconstituer. On obtient ainsi un graphite exfolié, fait de paillettes de quelques graphènes d'épaisseur. Ce **graphite exfolié** sert notamment de précurseur au graphite souple connu sous différentes appellations commerciales (Papiex®, Grafoil®).

L'*activation* est un traitement de fonctionnalisation à base d'agent chimiques liquide (ex. : KOH) ou gazeux (ex. : CO_2) que l'on peut appliquer à des carbonisats variés. Le but étant généralement d'obtenir des matériaux capables d'une grande capacité d'interaction et de rétention vis-à-vis de molécules extérieures, les **carbones activés** sont issus de carbonisats choisis pour les caractéristiques de porosité (nombre, dimensions, forme) et de surface spécifique appropriées aux applications envisagées (filtration, purification...).

Sources francophones :

- 1) Comité International pour la Caractérisation et la Terminologie du Carbone. "Publication de 14 définitions", A. Marchand, Carbon 24, 775-777, 1986.
- 2) "Le Carbone dans tous ses états" glossaire p.551-556, édité par P. Bernier et S. Lefrant (Gordon and Breach Science Publishers, Amsterdam), 1997.
- 3) L'Actualité Chimique : "Les Matériaux Carbonés", n° 215-216, mars-avril 2006
- 4) "Solides et Matériaux Carbonés", P. Delhaès (Hermès, Paris), 2009.
- 5) "Science et Technique des Carbones", P. Delhaès (Hermès, Paris), 2012.



Société Francophone d'Etude des Carbones

Association loi 1901

P. Delhaès, M. Monthieux
pour la *Société Francophone d'Etude des Carbones (SFEC)*

Mis à jour le 18 octobre 2021



is a member of the European Carbon Association

