



HAL
open science

Synthèse par infiltration chimique en phase vapeur de carbones microporeux moulés sur matériaux modèles : application aux électrodes de supercondensateurs

Sara Amar

► **To cite this version:**

Sara Amar. Synthèse par infiltration chimique en phase vapeur de carbones microporeux moulés sur matériaux modèles : application aux électrodes de supercondensateurs. Autre. Université de Bordeaux, 2022. Français. NNT : 2022BORD0298 . tel-04789813

HAL Id: tel-04789813

<https://theses.hal.science/tel-04789813v1>

Submitted on 19 Nov 2024

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE PRÉSENTÉE
POUR OBTENIR LE GRADE DE

**DOCTEUR DE
L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX**

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

SPÉCIALITÉ : PHYSICO-CHIMIE DE LA MATIÈRE CONDENSÉE

Par Sara AMAR

**Synthèse par infiltration chimique en phase vapeur
de carbones microporeux moulés sur matériaux
modèles : Application aux électrodes de
supercondensateurs**

Sous la direction de : Alain PENICAUD

Soutenue le 18/11/2022

Membres du jury :

Mme ZAKRI, Cécile
M. BRUN, Nicolas
Mme JOURNET-GAUTIER, Catherine
M. PELLENQ, Roland
M. PENICAUD, Alain
M. DERRE, Alain
M. BACKOV, Rénal

Professeure- Université de Bordeaux
Chargé de Recherche-CNRS
Professeure- Université de Lyon
Directeur de Recherche - CNRS
Directeur de Recherche - CNRS
Chargé de Recherche - CNRS
Professeur- Université de Bordeaux

Présidente
Rapporteur
Rapporteuse
Examineur
Directeur de Thèse
Examineur
Invité

« Je ne perds jamais : soit je gagne, soit j'apprends. »

Nelson Mandela

A la mémoire de F.F., qui comptait sur moi.

Titre : Synthèse de carbone microporeux pour électrodes de supercondensateur

Résumé :

L'infiltration chimique en phase vapeur (CVI) d'un hydrocarbure dans un tamis moléculaire est une technique de synthèse utilisée dans le but de générer une structure cristalline du carbone à ce jour purement théorique : la Schwarzite. Cette structure est en effet pressentie comme un matériau d'avenir pour les électrodes de supercondensateurs, mais de nombreux défis technologiques restent encore à relever pour démocratiser cette méthode de synthèse. Les tamis moléculaires, que l'on nomme ici « matériaux modèles », utilisés dans ce travail de thèse sont la zéolithe et les monolithes de silice, qui ont été choisis pour leurs remarquables propriétés d'adsorption. Les matériaux modèles servent ici de moule (« template ») : on cherche à en infiltrer les pores avec des atomes de carbone afin de générer un « négatif » de sa structure. L'idée est d'obtenir, après dissolution de la zéolithe (ou de la silice) à l'acide fluorhydrique, un matériau uniquement composé de carbone de porosité tridimensionnelle, avec une taille des pores nanométrique et une grande surface spécifique.

Mots clés : Carbone, zéolithe, supercondensateur, infiltration chimique en phase vapeur, monolithe de silice, Zeolite-Templated Carbon, micropores, combustion

Titre : Microporous carbon synthesis for supercapacitors applications

Abstract :

Chemical vapor infiltration (CVI) of a hydrocarbon in a molecular sieve is a synthesis technique used to generate a crystalline structure of carbon that remains up to now purely theoretical : Schwarzite. This structure has indeed been foreseen as a promising material to manufacture electrodes for supercapacitors. Nonetheless, many technological challenges still have to be overcome in order to make this synthesis technique more accessible. The molecular sieve, referred to as « model material », that were selected for this study are zeolite and silica monolith, for their extraordinary adsorption properties. The model materials are used as templates : the aim is to replicate its structure by infiltrating carbon atoms inside the nanopores. The idea is to obtain, after zeolite, or silica, dissolution by means of hydrofluoric acid treatment, a material that is exclusively composed of carbon, with a 3D porosity network consisting of nanometric pores and thus displaying a high specific surface.

Keywords : carbon, zeolite, supercapacitors, chemical vapor deposition, silica monoliths, Zeolite-Templated Carbon, micropores, combustion

**Centre de Recherche Paul Pascal (CRPP)
CNRS UMR-5031, Université de Bordeaux
115 Avenue du Dr. Albert Schweitzer, 33600 Pessac**

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier les membres de mon jury, pour avoir accepté d'évaluer mon travail de thèse.

Je remercie également Cécile Zakri, pour m'avoir accueillie au laboratoire et d'avoir participé à mon recrutement au sein du laboratoire grâce à un financement MESRI. Merci à l'Université de Bordeaux de m'avoir attribué mon financement de thèse.

Mes remerciements vont également à mes encadrants : tout d'abord je remercie Alain Penicaud pour avoir su me transmettre une partie de son optimisme sans faille et de sa confiance en l'avenir, en plus de sa démarche scientifique et de son réseau de collaborateurs. Merci pour ton empathie, ton écoute, ta tolérance et pour l'énergie déployée pour m'aider à résoudre les problèmes humains, scientifiques et organisationnels que j'ai pu rencontrer durant ces années éprouvantes. Merci aussi pour ta franchise pendant les corrections de ce manuscrit, qui ont permis d'améliorer grandement la qualité de ma thèse, écrite en partie pendant que j'étais malade du covid-19.

Merci également à Alain Derré, qui a été mon co-encadrant pendant les deux premières années de ma thèse, pour m'avoir appris l'aspect technique de l'infiltration chimique en phase vapeur, de l'analyse thermogravimétrique et autres machines. Merci de m'avoir appris à démonter, réparer, régler des problèmes techniques et acquérir de l'expertise technique à tel point qu'après ton départ du laboratoire, tout le monde me sollicitait pour ces manipulations !

Merci aussi à Rénal Backov, pour m'avoir appris les ficelles de l'enseignement de la thermodynamique aux étudiants de licence. Cette collaboration au niveau de l'enseignement a donné lieu à des travaux de recherche : Merci Rénal d'avoir émis l'idée, au détour d'un couloir, de mettre des Si(HIPE) dans le réacteur d'infiltration chimique en phase vapeur. Grâce à cette idée nous avons pu déposer un premier brevet et faire avancer la science dans le domaine du stockage d'énergie. Merci d'avoir aussi joué le rôle de co-encadrant sur la thématique des Si(HIPE) et d'avoir aussi corrigé le chapitre 5 de ce manuscrit.

Merci à Serge Ravaine de m'avoir également appris à enseigner la chimie des solutions.

Merci aux étudiants de licence de chimie et de physique-chimie à qui j'ai enseigné pendant ma thèse, pour m'avoir fourni un stock d'anecdotes, très drôles pour la plupart, à raconter à mes collègues pendant les pauses déjeuner. Merci pour les fous rires en cours, pour votre énergie communicative, pour m'avoir raconté vos parcours de vie et vos difficultés pour certains et pour m'avoir demandé conseil lorsque vous étiez dans l'incertitude.

Merci à Corinne Mathonière, Rodolphe Clérac et Mathieu Rouzières pour les mesures de conductivité au PPMS.

Merci à Emmanuel (Manu) Picheau et Ferdinand Hof pour m'avoir appris plein de choses sur la combustion et sur le travail en laboratoire en général. Merci pour votre patience et pour les fous rires pendant qu'on « cramait des trucs » ! Merci de m'avoir aidée à m'intégrer au laboratoire malgré un contexte difficile et mon manque de culture chimique. Merci d'avoir ri à mes blagues et d'avoir su contenir mon imagination débordante.

Merci à toute l'équipe NTG pour les group meeting et les sorties au Teich. Merci à Philippe Poulin, Chistèle Jaillet, Jinkai Yuan et tous les autres pour les discussions sur les résultats.

Merci aussi aux non-permanents de notre équipe : David, Massi, Maxime, Minh-Thanh, Junjin et tous les autres.

Merci à Patrice Simon et à Barbara Daffos du CIRIMAT à Toulouse, pour m'avoir accueillie au CIRIMAT pour faire les manip d'impédance électrique et de voltamétrie cyclique. Merci à Barbara d'avoir fait les manip lorsque je ne pouvais pas me rendre à Toulouse et merci à Patrice pour les discussions sur les résultats.

Merci à tous les ITA du labo, de m'avoir formée aux différentes manip : merci à Will Neri, Isabelle Ly, Stéphanie Exiga, Emmanuelle Hamon, Sébastien Gounel, Frédéric Louërat pour les traitements HF, Xavier Bril, Xavier Brilland, Béatrice Dupin, Evangéline Lounissi, Elysa Hortolland, Emilie Dagnaud, Lionel Chevalier, Stéphane Béchemin, Manu Texier, Eric Laurichesse, Joanna Giermanska et tous les autres pour votre aide au laboratoire.

Je remercie tout particulièrement Ahmed Bentaleb pour les rayons X, pour m'avoir aidée à réparer les machines, mais aussi pour nos longues discussions philosophiques sur l'actualité et pour les cours de karaté improvisés sur le parking ou dans le garage à vélo du labo !

Merci à Nathalie Touzé, pour avoir apporté encore plus de soleil dans mon séjour au labo ☺ .

Merci à la plateforme Placamat et notamment à Christine Labrugère-Sarroste, Nithavong Cam et Mélanie Vaudescal pour les mesures d'XPS et d'Auger.

Merci à Daniel Ferry pour la tomographie électronique et à Marc Monthieux pour les images en microscopie électronique à transmission haute résolution.

Merci à Carlos Larraya, Julie Simple et Marie Binz de la SATT Aquitaine ainsi qu'Aude Maguer du cabinet de brevet Becker pour les deux dépôts de brevets.

Merci aux doctorants et post-docs « internationaux », avec qui j'ai pu améliorer mon anglais : Alejandra, Indiana Jones (Quentin), Magdalena, Tatjana, Lachlan, Arantza, Laura, Simone, Fred, Rajam, David, Nathan, Flavia, Raj, Vincent, et tous les autres, pour nos sorties à la plage et nos discussions à la pause-café.

Merci à tous les non-permanents « francophones » : Lucas, Antoine, Elodie, Mathieu, T'choupi (euh pardon, Luc), Louise, Olympe, Audrey, Victoria, Ludovic, Auriane, Katia, et tous les autres pour nos discussions au CAES et au Central.

Merci à mes voisins de bureau successifs : Fernando, Cian, Xiaoyang, Ilies, Rémy, Lisa, Agathe et Marion, pour avoir contribué à la bonne humeur dans ce bureau que j'ai rempli de plantes et que tout le monde au laboratoire appelait « la jungle tropicale » (pour trouver ce bureau, suivez les kakatoès !). Merci à chacun d'avoir écouté mes histoires et de m'avoir remonté le moral lorsque ça n'allait pas, et lorsque ça allait aussi. Merci à tous d'avoir toléré le panneau accroché à la porte du bureau : « ici finit la France, ici commence l'Auvergne ! ».

Merci aux « Doctorants Brisés » pour les voyages à l'Île de Ré, La Rochelle, la Normandie, la Bretagne, pour nos nombreuses sorties en ville. Merci à Valentine, Ines, Claire, Florian, Ludmilla, Andréa et Luna.

Je remercie tout particulièrement Luna pour tout, nos discussions, nos voyages en conférence à Murol (dans mon pays !) et San Sebastian (« Txangurro ! ») et surtout pour tout le soutien apporté !

Merci aux gens de l'École des Mines de Douai (nouvellement l'IMT Lille Europe) : Lola, Laure & Victor, Nico, Tessa & Johann, Emmeline, Papy et les autres, pour m'avoir aidée à savoir ce que je voulais faire comme métier.

Merci aux gens que j'ai rencontrés pendant mes deux Erasmus en Ecosse et en Espagne, (bien avant que je commence ma thèse !) je comprends maintenant à quel point il est enrichissant d'aller à l'étranger.

Merci aux gens que j'ai rencontrés dans les différentes usines de production où j'ai été stagiaire : ce que vous m'avez appris m'a permis de mener à bien ces travaux de thèse. Grâce à vous, j'ai eu l'idée de déposer un des brevets évoqués dans cette thèse.

Merci à Claudine et Hervé Prononce, à M. Hostier et à la famille Renault d'avoir contribué à me dégager du temps pour que je puisse me consacrer à ma thèse.

Merci à Bertrand Laine, de m'avoir suggéré de faire une thèse alors que je ne savais même pas ce que c'était. C'était il y a six ans déjà et maintenant je suis enfin docteure !

Merci à Francis Rebillat, de m'avoir suggéré de postuler à ce financement de l'université de Bordeaux.

Merci à mes amis de la fac de psychologie : Marie, Camille, Claire, Eva, Lucie, Mervan, Jenifer, Janna, Nico, Clara, pour avoir écouté mes histoires de savants fous autour de plats de sushis ou d'un café de chez Tariq ! Merci à vous de m'avoir aidée pendant ces années, de m'avoir raconté vos histoires et partagé les contenus des cours de psychologie qui m'intéressent tant.

Merci aux gens de l'école de Karaté, de Krav Maga et de Yoga pour m'avoir appris à me défendre, et à me battre, au sens propre, pour atteindre mes objectifs. Merci pour le gain en confiance en soi qu'apportent les sports de combat. Merci d'avoir demandé des nouvelles de ma thèse lorsque je m'absentais du tatami pour l'écrire. Je remercie tout particulièrement Philippe, Aziz, Andry, Erwan, Mickaël, Dani, Fanny, Sylvain, Jérémie, Sophie, Cassandre, Carine et tous les autres pour ces moments passés sur le tatami.

Merci à Mme V. pour m'avoir aidée à me relever et à continuer la course.

Merci à mes amis de la diaspora Auvergnate, d'être une famille pour moi, de m'avoir aidée dans les moments difficiles et d'avoir été là pour partager les moments joyeux : merci à Arnaud & Mégane, Léa, Quentin, Charlotte, Mélanie & François, Franck, Manon, Elora, Jessica et Titi.

Merci à mes grands-parents, d'avoir fourni des quantités astronomiques de confiture à tout le laboratoire, d'avoir été là pour moi, et de m'avoir hébergée lorsque je ne pouvais pas

rédigier ma thèse sans ma dose d'air auvergnat. Merci de m'avoir laissé écrire le chapitre sur la combustion près de votre cheminée, je dois dire que ça aide bien à expliquer les choses !

Merci à la famille A. d'être repartie au Maroc, c'était de loin la meilleure chose à faire.

Merci à Seb & F.F. de m'avoir appris la résilience, à résister à l'adversité et à trouver des solutions quoi qu'il arrive : « celui qui survit, c'est celui qui s'adapte ! » (F.F.). Merci à Seb de m'avoir donné l'idée d'apprendre à réparer des trucs, ça m'a beaucoup servi pendant cette thèse. Merci à F.F. pour les grandes leçons de vie et les longues discussions autour d'une tasse d'eau chaude. Merci de m'avoir fait comprendre, d'une manière qui n'aurait vraiment pas dû être aussi dure et injuste, qu'il fallait profiter de chaque instant.

Merci à la famille Jouveau de m'avoir fait bon accueil !

Enfin, je remercie Séverin, pour tout l'amour et le soutien que tu me donnes chaque jour. Merci pour nos fous rires quotidiens, pour nos voyages en Espagne, en Finlande, en Estonie, en Belgique, pour nos entraînements de karaté et nos balades en forêt ou au bord de la mer. Merci d'être un puits de science qui m'en apprend un peu plus chaque jour. Merci d'avoir fait le nécessaire lorsque j'étais malade du covid-19 pendant la rédaction et que je ne pouvais même pas m'asseoir pour écrire. Merci pour tout, grâce à toi, j'ai pu tenir le choc jusqu'à la soutenance.

Table des matières

Remerciements	6
Liste des abréviations	2
Introduction générale.....	1
Chapitre 1 : Etat de l'art	3
Introduction.....	4
A) Les supercondensateurs.....	5
1°) Généralités.....	5
2°) <i>Principe de fonctionnement</i>	9
3°) <i>Charge/Décharge et Interface matière active/électrolyte</i>	12
4°) Influence de la taille des pores	15
5°) Conductivité de la matière active : hybridation du carbone	19
6°) Structure Schwarzsche	20
B) Une matière active prometteuse : les carbones moulés sur matériaux modèles	23
1°) Matériaux modèles	24
2°) L'infiltration Chimique en Phase Vapeur (CVI)	27
3°) Carbones microporeux moulés sur zéolithe : les Zeolite-Templated Carbon.....	28
c) <i>Autres applications possibles des ZTC</i>	30
Références	32
Chapitre 2 : Matériaux et Techniques expérimentales	36
Introduction.....	38
A) Synthèse	39
1°) Choix de la zéolithe : Faujasite Y.....	39
2°) Infiltration chimique en phase vapeur (CVI) : synthèse du composite Zéolithe/Carbone	41
a) Principe de l'infiltration chimique en phase vapeur (CVI).....	41
b) Paramètres expérimentaux d'infiltration chimique en phase vapeur	47
3°) Traitement HF : obtention de la ZTC.....	51
Paramètres expérimentaux : traitement HF	52
B) Caractérisation	53
1°) Analyse thermogravimétrique	53
a) Principe et appareillage.....	53
b) Détail du calcul de la masse de carbone par gramme de zéolithe.....	55
c) Tracé de la dérivée	56
2°) Raman	57
a) Raman du carbone	57
b) Paramètres expérimentaux : Spectroscopie Raman	58

3°) Diffraction des Rayons X	59
a) Rappels de cristallographie	59
b) Principe de la diffraction des rayons X.....	60
c) Matériel expérimental : diffraction des rayons X.....	61
4°) XPS : Spectroscopie d'électrons induits par rayons X.....	62
a) Principe de la méthode	62
b) Paramètres expérimentaux XPS.....	63
5°) Isothermes Brunner Emmet Teller.....	64
a) Phénomène d'Adsorption/Désorption.....	64
b) Matériel expérimental : mesures BET	69
6°) Voltamétrie cyclique et impédance électrique.....	70
a) Principe.....	70
b) Méthode de calcul de la capacitance	73
c) Paramètres expérimentaux : Voltamétrie Cyclique et Impédance électrique.....	75
Références.....	77
Chapitre 3 : Combustion sélective d'une Zeolite-Templated Carbon diphasique	83
I) Matériau initial : Zeolite-Templated Carbon diphasique	84
II) Synthèse d'un matériau uni-modal par combustion sélective du matériau bi-modal	85
A) Etat de l'art : la combustion du carbone	85
1°) Réaction de combustion	85
2°) Mécanismes de la combustion	87
3°) Les régimes de la réaction de combustion décrits par Walker et Rusinko.....	92
4°) Méthode des isothermes successives ³³	95
5°) La combustion sélective.....	98
B) Etude de la combustion de la Zeolite-Templated Carbon.....	99
1°) Etude des régimes chimiques et de diffusion interne sur la Zeolite-Templated Carbon diphasique à différentes fractions molaires d'oxygène	99
2°) Etude du régime diffusif de la Zeolite-Templated Carbon en réduisant au maximum le taux d'oxygène	103
C) Caractérisation du matériau obtenu par combustion diffusive	108
1°) Images MET.....	108
2°) Analyse BET et NLDFT	109
3°) Spectroscopie Raman à $\lambda=532\text{nm}$	111
4°) Diffraction des Rayons X ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$).....	115
5°) Analyse Thermogravimétrique	117
D) Application au stockage d'énergie	120

1°) XPS : Composition atomique.....	120
2°) XPS : Hybridation du carbone	122
3°) Impédance électrique et voltamétrie cyclique	124
Conclusion et Perspectives.....	126
Références.....	127
Chapitre 4 : Synthèse et caractérisation de ZTC monophasique	133
Introduction.....	134
A) Etude bibliographique	136
1°) Phénomène de diffusion.....	137
2°) Concentration en réactif au voisinage du substrat zéolitique.....	140
3°) Dépôt de carbone contre les parois de la zéolithe	142
4°) Formation d'un cristal de carbone sur les sites d'adsorption de la zéolithe	142
B) Synthèse d'un matériau monophasique par deux procédés différents.....	145
1°) Paramètres de synthèse	146
2°) Dissolution de la zéolithe à l'acide fluorhydrique (HF)	147
C) Caractérisation d'un matériau monophasique à partir de deux méthodes différentes	149
1°) Analyse thermogravimétrique	149
2°) Images MEB	151
3°) Images MET et Tomographie électronique.....	152
4°) Raman	155
5°) Diffraction des Rayons X ($\lambda=1.5418\text{\AA}$).....	158
D) Application au stockage d'énergie	162
1°) Isothermes BET et distribution de taille de pores	162
2°) Composition atomique	168
3°) Mesures de voltamétrie cyclique et d'impédance électrique	172
Conclusion et perspectives.....	175
Références.....	176
Chapitre 5 : Monolithes de carbone obtenus par dépôt chimique en phase vapeur sur des silices poreuses autosupportées.....	181
Introduction.....	182
A) Etude bibliographique	183
1°) Définition d'une émulsion	183
2°) Procédé sol-gel.....	184
3°) Monolithe de silice : Si(HIPE)	187
4°) Monolithe de carbone : Si(HIPE)-Templated Carbon.....	188
B) Méthode de synthèse.....	191

1°) Synthèse Si(HIPE)	191
2°) Synthèse de Si(HIPE)-Templated Carbon	193
C) Caractérisation des matériaux	195
1°) Propriétés mécaniques : test de compression.....	195
2°) Analyse thermogravimétrique	198
3°) Observations au MEB.....	200
4°) Observations au MET	201
5°) Observation au HRTEM.....	202
6°) Spectre Raman à $\lambda=532\text{nm}$	204
7°) Diffraction des rayons X à $\lambda=1.54\text{\AA}$	206
D) Application au stockage d'énergie	210
1°) Isothermes BET et distribution de taille de pores	210
2°) Porosimétrie au Mercure.....	213
3°) XPS : Composition atomique et Hybridation du carbone	218
4°) Mesure de conductivité au PPMS : comportement en température	221
5°) Impédance Electrique des Si(HIPE)-Templated Carbon.....	225
6°) Capacitance des Si(HIPE)-Templated Carbon	225
7°) Test de vieillissement 1000 cycles	227
Conclusions et Perspectives	236
Perspectives.....	236
Références.....	238
Conclusion Générale.....	243
Table des Illustrations	245
Figures	245
Tableaux	252

Liste des abréviations

ATG	Analyse Thermogravimétrique
BLF	Flux de Balance
C	Capacitance en Farad par gramme
CB	Noir de carbone
CEMES	Centre d'Elaboration des Matériaux et d'Etudes Structurales
CINAM	Centre Interdisciplinaire de Nanoscience de Marseille
CIRIMAT	Centre Interdisciplinaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux
CRPP	Centre de Recherche Paul Pascal
CVD	Dépôt chimique en phase vapeur
CVI	Infiltration chimique en phase vapeur (Chemical Vapor Infiltration)
DRX/XRD	Diffraction des rayons X
FAU	Faujacite
HF	Acide fluorhydrique
HIPE	High Internal Phase Emulsion
HOPG	Graphite pyrolytique hautement orienté
HRTEM	Microscope électronique en transmission à haute résolution
MEB/SEM	Microscope électronique à balayage
MET/TEM	Microscope électronique en transmission
MSF	Flux de masse
NTG	Nanotubes et Graphène (équipe du CRPP)
OA	Orbitale Atomique
OM	Orbitale Moléculaire
RBM	Mode(s) de respiration radial (radiaux)
ref	Référence
SIS	Programme des isothermes successives
TEOS	Orthosilicate de tétraéthyle
THF	Tétrahydrofurane

TOS	Time-On-Stream, temps durant lequel l'hydrocarbure s'écoule dans le réacteur
TTAB	Bromure de tétradécyl triméthylammonium
UCL	Université catholique de Louvain
XPS	Spectroscopie photoélectronique X
ZTC	Zeolite-Templated Carbon
ϕ	Module de Thiele

Introduction générale

Les matériaux carbonés sont extrêmement polyvalents. Ils sont utilisés pour une multitude d'applications, allant de la captation de CO₂ au stockage d'hydrogène, en passant par les applications aéronautiques et spatiales. C'est notamment grâce à la possibilité de générer des pores de très petites tailles de l'ordre du nanomètre (1nm=10⁻⁹m), que certaines structures carbonées sont capable d'emmagasiner de grandes quantités de molécules de gaz ou encore de charges électriques.

Les carbones microporeux apparaissent donc comme des matériaux d'avenir pour résoudre les problématiques environnementales actuelles, comme le stockage d'énergie électrique.

L'objectif de ces travaux de thèse était donc de réaliser un matériau idéal permettant un stockage d'énergie électrique optimal dans les supercondensateurs. L'approche que nous avons choisie est la synthèse par infiltration chimique en phase vapeur de carbones microporeux moulés sur matériaux modèles.

Ces travaux de thèse ont été effectués au Centre de Recherche Paul Pascal (CRPP) au sein de l'équipe NTG (Nanotubes et Graphène) sous la direction d'Alain Penicaud et Alain Derré. Des collaborations ont également été mises en place avec Patrice Simon et Barbara Daffos du laboratoire CIRIMAT de Toulouse pour les mesures électrochimiques ; avec l'équipe de Jean-Christophe Charlier de l'Université Catholique de Louvain, pour les calculs théoriques ; et avec Rénal Backov, du CRPP, pour le chapitre sur la synthèse de carbone moulé sur monolithes de silice.

Ce contrat doctoral a été financé par l'Université de Bordeaux avec un financement délivré par le Ministère de l'Enseignement Supérieur, de la Recherche et de l'Innovation (bourse MESRI).

Ce travail de thèse est présenté en cinq chapitres. Le premier chapitre est une étude bibliographique relatant les éléments à améliorer dans les supercondensateurs faits en carbone microporeux fonctionnant avec un électrolyte organique, ainsi qu'une solution technologique possible : les carbones moulés sur matériaux modèles. Dans un deuxième chapitre, les matériaux et techniques expérimentales utilisés pendant ce doctorat sont

exposés. Dans un troisième chapitre, une méthode de combustion diffusive visant à modifier les propriétés d'un carbone moulu sur zéolithe sera exposée, ainsi que les caractérisations des matériaux obtenus. Dans un quatrième chapitre l'influence de la modification des paramètres de l'infiltration chimique en phase vapeur ainsi que le caractère prédictif du comportement en combustion seront étudiés. De même, ce chapitre relatera les méthodes de synthèse et de caractérisation des matériaux obtenus. Enfin, un cinquième chapitre traitera de la synthèse et la caractérisation d'un monolithe de carbone autosupporté obtenu par moulage du carbone sur un monolithe de silice à haute porosité.

Chapitre 1 : Etat de l'art

Table des matières

Chapitre 1 : Etat de l'art	3
Introduction.....	4
A) Les supercondensateurs.....	5
1°) Généralités.....	5
2°) <i>Principe de fonctionnement</i>	9
3°) <i>Charge/Décharge et Interface matière active/électrolyte</i>	12
4°) Influence de la taille des pores	15
5°) Conductivité de la matière active : hybridation du carbone	19
6°) Structure Schwarzite.....	20
B) Une matière active prometteuse : les carbones moulés sur matériaux modèles	23
1°) Matériaux modèles	24
2°) L'infiltration Chimique en Phase Vapeur (CVI)	27
3°) Carbones microporeux moulés sur zéolithe : les Zeolite-Templated Carbon.....	28
c) <i>Autres applications possibles des ZTC</i>	30
Références.....	32

Introduction

Les supercondensateurs sont des dispositifs de stockage d'énergie permettant de délivrer une forte puissance avec un temps de charge et de décharge de l'ordre de la seconde. Ce sont des systèmes constitués de deux électrodes et d'un électrolyte. Les systèmes actuels les plus performants sont les supercondensateurs carbone/ carbone, utilisés dans des applications requérant un pic de puissance (démarrage de véhicules, ouverture d'urgence de portes d'avion, etc.).

Le matériau poreux actuellement utilisé pour de telles applications est le carbone activé par oxydation. Le carbone activé est amorphe, de surface spécifique élevée mais ses propriétés d'adsorption des ions pourraient être optimisées. Il présente en effet une distribution de taille de pores assez large, dont une partie n'est pas utilisable pour l'adsorption des ions. Par ailleurs, la présence d'atomes d'oxygène et de carbone hybridés sp^3 dans le carbone activé diminue la durée de vie et les performances des supercondensateurs.

Cette étude s'inscrit donc dans la recherche d'un matériau carboné idéal pour des électrodes de supercondensateur. On cherche ici à générer un matériau majoritairement hybridé sp^2 dépourvu d'atomes d'oxygène, ordonné, et dont la dimension des pores est de l'ordre du nanomètre. L'idée est de répliquer les propriétés de surface spécifique et d'adsorption de matériaux modèles.

Dans une première partie, une étude bibliographique résumera l'état de l'art actuel sur les supercondensateurs ainsi que sur la fabrication de carbones moulés sur matériaux modèles par l'infiltration chimique en phase vapeur.

A) Les supercondensateurs

1°) Généralités

Les supercondensateurs sont des dispositifs électrochimiques de stockage d'énergie. Ils se distinguent d'autres systèmes tels que les batteries par leur densité d'énergie, comme cela est représenté sur le diagramme de Ragone de la Figure 1.

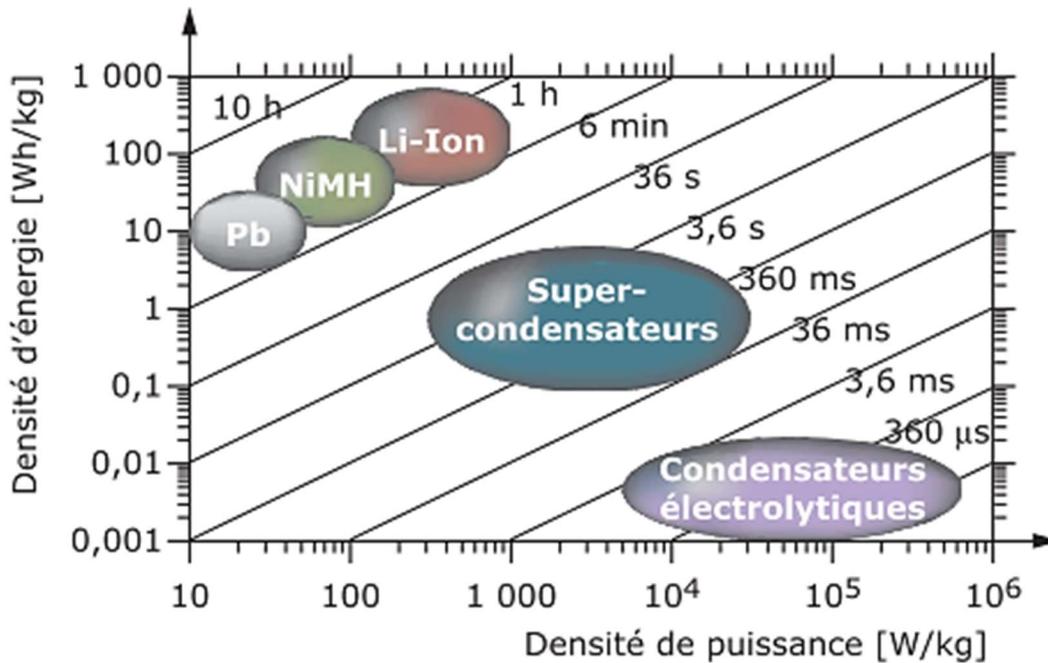


Figure 1 Diagramme de Ragone positionnant différentes sources de stockage d'énergie en fonction de leur densité d'énergie et de leur puissance, les durées inscrites sur les diagonales correspondent aux temps de charge-décharge, issu de la ref¹

On rappelle que l'énergie E (en J) stockée dans un supercondensateur est proportionnelle au carré de la tension électrique appliquée notée V en volt et de la capacitance notée C en Farad ref², comme décrit en Équation 1.

$$E = \frac{1}{2} CV^2$$

Équation 1 Energie stockée dans un supercondensateur²

De plus, la densité d'énergie est définie en Wh/kg par l'Équation 2, ref³ :

$$\text{Densité d'énergie} \left(\frac{Wh}{kg} \right) = \frac{1}{8} \left(\frac{F}{g} \right) \times \frac{V_0^2}{3.6}$$

Équation 2 Expression de la densité d'énergie, ref³

Où F/g est la capacitance spécifique en farad par gramme, la densité d'énergie en Watt-heure par kg et V_0 la différence de potentiel de la cellule en V. Cette différence de potentiel dépend principalement de la fenêtre de stabilité de l'électrolyte.

De même, la puissance P du supercondensateur en Watt correspond à la quantité d'énergie E en Watt-heure stockée pendant un cycle charge-décharge⁴ d'une durée t en heure, comme dans l'Équation 3

$$P = \frac{E}{t}$$

Équation 3 Expression de la puissance d'un supercondensateur, ref^A

Il vient que la densité de puissance est la puissance normalisée par la capacitance par gramme du supercondensateur.

D'après le diagramme de Ragone de la Figure 1, les supercondensateurs sont des systèmes ayant une densité de puissance supérieure à celle des batteries mais une densité d'énergie inférieure.

En effet, les batteries (ou accumulateurs) sont des sources d'énergie permettant de fournir de l'énergie pendant quelques minutes à quelques heures. On les trouve notamment dans les téléphones mobiles. Au contraire, les supercondensateurs sont capables de fournir de l'énergie pendant quelques millisecondes à quelques secondes¹, comme cela est explicité dans le Tableau 1. On appelle ces durées les cycles charge-décharge⁴.

Caractéristiques	Batteries Li-ion	SuperCondensateurs
Temps de décharge*	3-5 min.	~ 1s
Temps de charge*	> 6 min.	~ 1s
Durée de vie (cycles)	< 5000 (@C)	> 1 000 000 ●
Energie (Wh/kg)	100 - 150 ●	5
Puissance (kW/kg)	< 1**	> 10 ●
Fonctionnement (°C)	-20°C - +70°C	-40°C - +70°C ●
Rendement	70% - 95%	> 95%
Coût (€ par Wh)	0,8 - 1,5 ●	8 - 15
Coût (€ par kW)	60 - 120	20 - 40 ●

*Tableau 1 Comparaison des performances des batteries et des supercondensateurs, ref^{3,5,6}, les points rouges représentent les avantages d'une technologie par rapport à l'autre * pour récupérer la totalité de l'énergie stockée : ** temps minimal de décharge avec un rendement de 90%*

On en déduit que les supercondensateurs sont des dispositifs adaptés aux applications nécessitant une forte puissance sur un temps bref. On retrouve notamment ces systèmes dans les systèmes d'ouverture d'urgence des portes de l'avion Airbus A380, dans des trains, ou encore dans des voitures électriques, comme illustré en Figure 2.

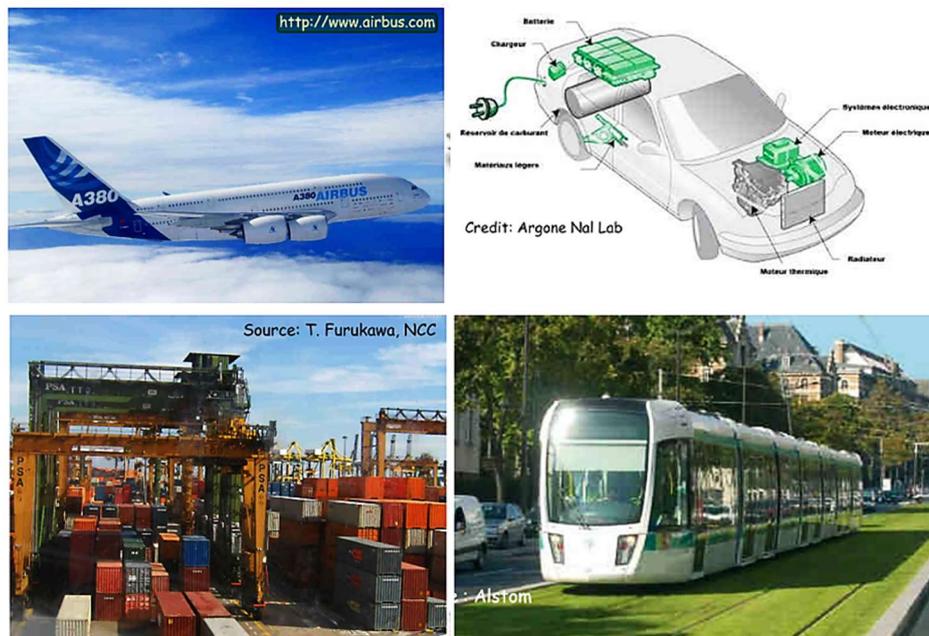


Figure 2 Exemples d'application des supercondensateurs : aéronautique, voiture électrique, tramway électrique et grue portuaire. Source des images : www.airbus.com, Argone Nal Lab, Alstom

Les carbones activés sont actuellement les matériaux les plus utilisés pour la fabrication d'électrodes de supercondensateurs. Ils permettent en effet d'atteindre une capacitance de 100 à 150F/g pour une surface spécifique de 1000 à 2000m²/g, ce qui est élevé, et ils ont une durée de vie de 10⁶ cycles⁶ car ils sont stables électrochimiquement. Ces notions seront détaillées plus loin.

Les carbones activés sont des matériaux poreux, dont les coûts sont faibles car issus le plus souvent de déchets organiques tels que les coques de noix de coco, comme cela est illustré en Figure 3. Le carbone obtenu est ensuite activé par oxydation, ce qui conduit à la production de dioxyde de carbone et de monoxyde de carbone.

Le Carbone activé

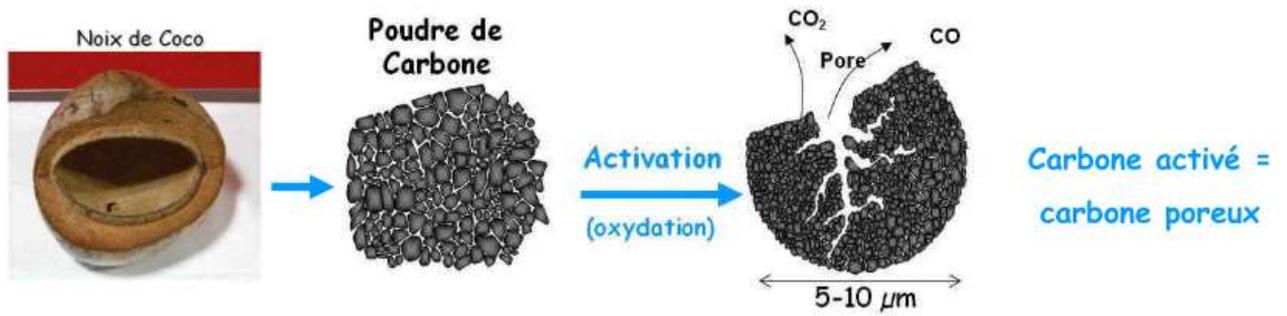


Figure 3 Carbone activé, issu de la ref⁶

Toutefois, les recherches actuelles visent à augmenter la densité d'énergie des supercondensateurs¹. Pour ce faire, différentes stratégies sont possibles, mais celle qui serait la plus directe serait la réduction de la taille de pores des carbones utilisés pour la fabrication des électrodes¹, comme cela sera explicité dans les paragraphes suivants.

2°) Principe de fonctionnement

Les supercondensateurs électrostatiques à double couche électrochimique sont des systèmes composés de deux plaques parallèles, les électrodes, séparées par un séparateur en cellulose, contenues dans un électrolyte et reliées au circuit électrique par un des collecteurs de courant en aluminium placés contre chaque électrode. On appelle matière active le matériau qui constitue les électrodes^{6,7}. La matière active est d'une importance capitale car elle conditionne la valeur de la capacitance de la cellule électrochimique. Tous ces éléments sont représentés en *Figure 4*.

Dans ce travail de thèse, on s'intéresse spécifiquement aux électrodes composées de carbone poreux contenues dans un électrolyte organique constitué d'un sel de tétraéthylammonium tétrafluoroborate dissout dans de l'acétonitrile, comme cela est représenté en *Figure 5*.

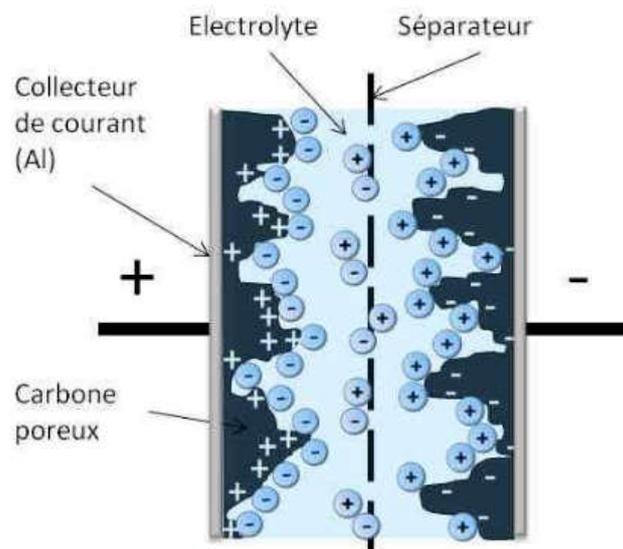


Figure 4 Schéma d'un supercondensateur, issu de la ref⁶

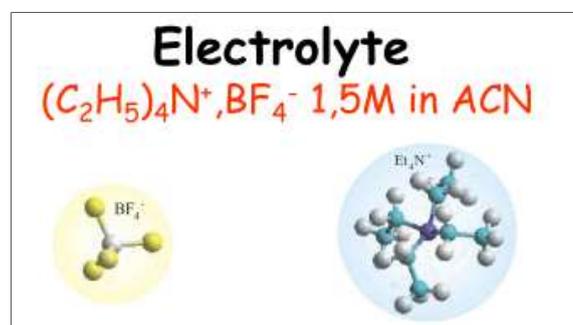


Figure 5 Electrolyte organique : tétraéthylammonium C_2H_5 tétrafluoroborate BF_4^- dissout dans l'acétonitrile (ACN), issu de la ref⁶

La capacitance surfacique C du supercondensateur est définie comme dans l'Équation 4, ref¹ :

$$Q = C \times V$$

Équation 4 Définition de la capacitance

Où Q est la charge en Coulomb, C est la capacitance en Farad/m² et V est la différence de potentiel en Volt. La tension appliquée va notamment dépendre de la fenêtre de stabilité de l'électrolyte. Cette fenêtre est typiquement comprise entre 0 et 2.7V pour les électrolytes organiques utilisés dans ce travail de thèse.

Les carbones contenus dans la matière active peuvent donc être assimilés à des sortes d'éponges capables d'emmagasiner des ions, et donc des charges électriques. La mise en contact entre ces espèces chimiques et la surface du carbone est le phénomène d'adsorption. Le processus inverse de l'adsorption est la désorption⁸. Des détails supplémentaires sur ces phénomènes physico-chimiques d'adsorption et de désorption seront exposés au chapitre 2 Matériaux et Techniques expérimentales.

La charge et la décharge des supercondensateurs sont basées sur des déplacements des espèces chimiques contenues dans l'électrolyte conduisant à l'adsorption et la désorption d'ions sur des électrodes. Cela signifie que lorsqu'on applique une tension électrique les ions contenus dans l'électrolyte se frayent un chemin dans le réseau poreux de l'électrode.

La capacitance de l'électrode est définie selon la surface des électrodes et la permittivité électrique du milieu séparant les deux électrodes parallèles, comme décrit en Équation 5, ref¹.

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{r_i}$$

Équation 5 Expression de la capacitance en fonction des permittivité

Où r_i en m est le rayon de l'ion solvaté, c'est-à-dire de l'ion entouré de molécules de solvant, comme cela est représenté en Figure 6. Il y a en effet 9 molécules d'acétonitrile pour un ion tétrafluoroborate et 7 molécules d'acétonitrile pour un ion tétraéthylammonium.

ϵ_0 est la permittivité diélectrique du vide, (8.85×10^{-12} F/m), ϵ_r est la permittivité relative de l'électrolyte. La permittivité diélectrique étant une grandeur qui définit la polarisation d'un matériau diélectrique, c'est à-dire l'apparition d'une mince couche de charges négatives sur une armature du supercondensateur, et d'une mince couche de charges positives sur l'autre

couche du supercondensateur⁹. La permittivité relative d'un matériau diélectrique est définie comme le ratio entre la capacitance d'un condensateur dans ce matériau notée C, divisé par la capacitance du même condensateur dans le vide notée C₀, comme cela est défini en Équation 6.

$$\frac{C}{C_0} = \epsilon_r$$

Équation 6 Définition de la permittivité relative d'un matériau diélectrique ref⁹

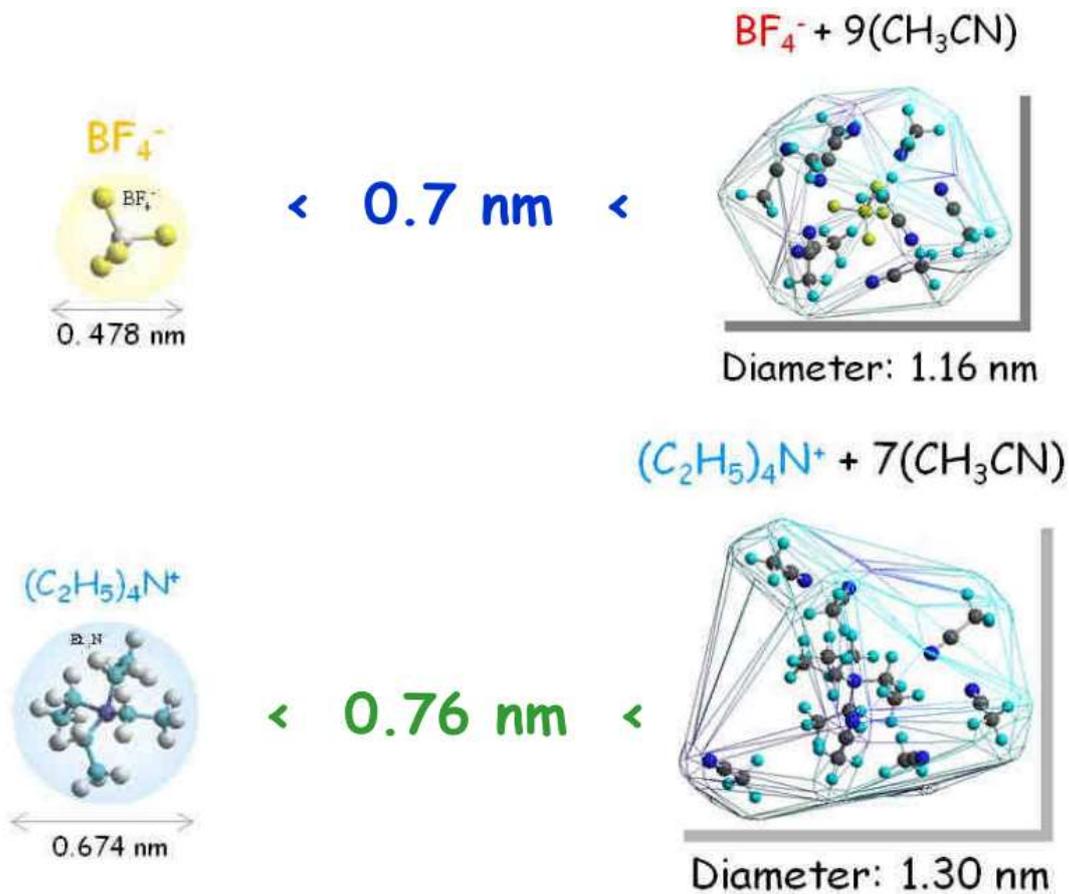


Figure 6 Taille des ions tétraéthylammonium et tétrafluoroborate avec et sans solvation à l'acétonitrile, ref^{6,10}

3°) Charge/Décharge et Interface matière active/électrolyte

Lors de la charge du supercondensateur, l'intensité I mesurée aux bornes de la cellule électrochimique est positive ($I > 0$) et lors de la décharge, l'intensité est négative ($I < 0$), comme cela est représenté Figure 7.

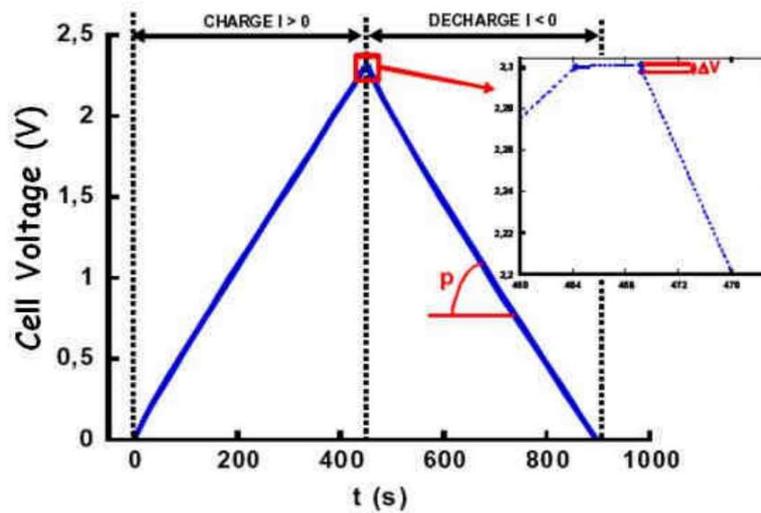


Figure 7 Charge et décharge d'un supercondensateur, issu de la ref⁶

L'expression de l'intensité dans la cellule électrochimique est donnée par l'Équation 7.

$$I = C \times \frac{dV}{dt}$$

Équation 7 Expression de l'intensité lors de l'application d'un potentiel dans une cellule électrochimique, ref²

Où I est l'intensité en ampères, dV/dt est la vitesse de balayage en V/s et C est la capacitance double couche.

A l'état chargé, les électrodes sont polarisées, c'est-à-dire que les cations se déposent sur l'électrode négative, et les anions se déposent sur l'électrode positive. La Figure 8 résume cela.

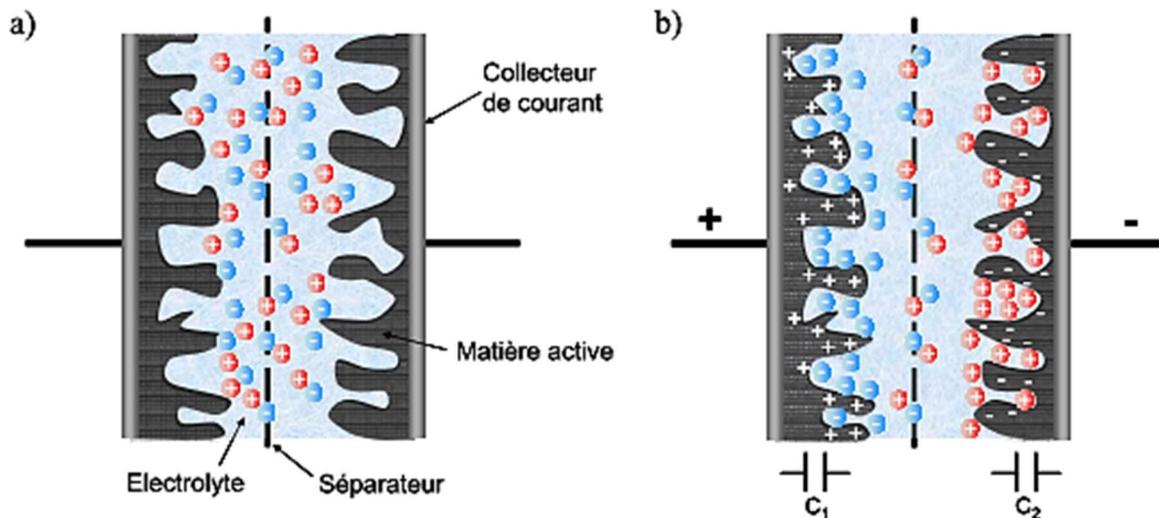


Figure 8 Schéma d'un supercondensateur à l'état déchargé (a) et à l'état chargé (b), image issue de la ref¹¹

Lorsque les ions sont en contact avec la matière active du supercondensateur, une double couche électrochimique se forme à l'interface entre la matière active et l'électrolyte. A ce moment-là, la cellule électrochimique complète (l'ensemble constitué des collecteurs de courants, électrodes et électrolyte) de capacitance C peut être modélisée par deux capacitances en série notées C_1 et C_2 , comme évoqué en Figure 8 (b) et décrit en Équation 8. La Figure 9 représente la double couche sur une électrode.

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2}$$

Équation 8 capacitance totale d'une cellule électrochimique

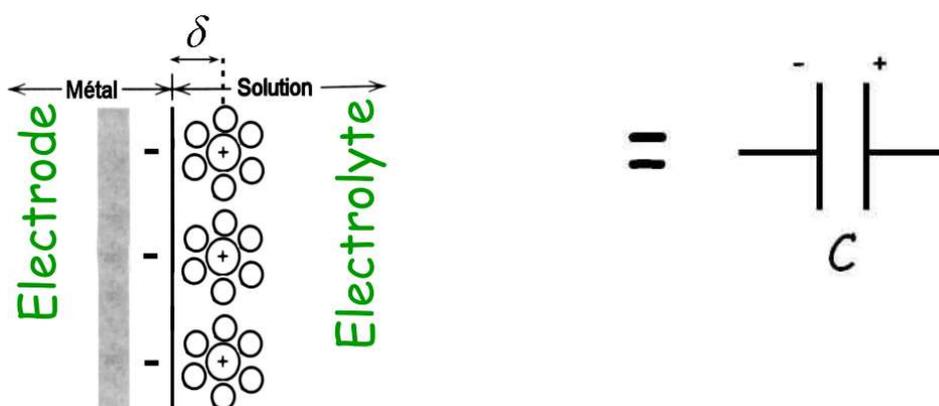
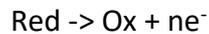


Figure 9 Capacité de double couche électrochimique, issu de la ref⁶, adapté

Il est à noter qu'à cette interface matière active/ électrolyte peuvent se produire des réactions d'oxydoréduction si la surface carbonée contient des hétéroatomes, par exemple des fonctions oxygénées. On rappelle qu'une réaction d'oxydation s'écrit sur la forme décrite en Équation 9, et la réaction de réduction est la réaction inverse.



Équation 9 Réaction d'oxydation

Ox étant l'oxydant, Red le réducteur, n un nombre entier et e⁻ un électron.

Ces réactions ont pour conséquence de diminuer la durée de vie des supercondensateurs en dégradant l'interface matière active/électrolyte¹². La Figure 10 montre les différentes fonctions oxygénées que l'on peut rencontrer sur la surface du carbone activé, un matériau communément utilisé pour la fabrication de supercondensateurs¹³.

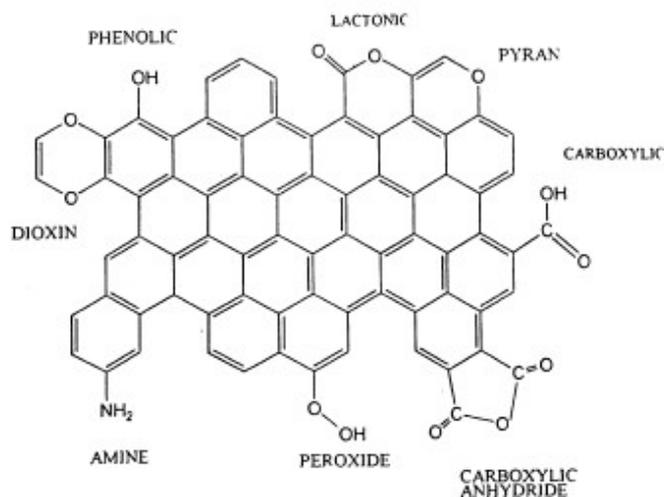


Figure 10 Hétéroatomes et fonctions communément présentes dans le carbone activé¹³

En effet, les réactions d'oxydoréduction entre la matière active et l'électrolyte ont pour conséquence de générer un caractère résistif, ce qui provoque la diminution de la capacitance au cours du temps, et la diminution de la durée de vie du supercondensateur^{12,14}.

Par conséquent, un matériau sans hétéroatomes, c'est-à-dire uniquement constitué de carbone, est préférable pour la fabrication d'électrodes de supercondensateurs afin d'éviter ces réactions néfastes d'oxydoréduction.

4°) Influence de la taille des pores

On appelle macropores les pores dont le diamètre est supérieur à 50nm, mésopores celles dont le diamètre est compris entre 2 et 50nm et micropores les pores dont le diamètre est inférieur à 2nm, ref⁶. Ces différentes tailles de pores sont représentées en Figure 11.

Il était par le passé communément admis que l'adsorption des ions dans les électrodes de supercondensateurs serait optimisée si la taille des pores du matériau carboné était comprise entre 2 et 50nm, comme l'illustre la Figure 12. On rappelle que $1\text{nm}=10^{-9}\text{m}$.

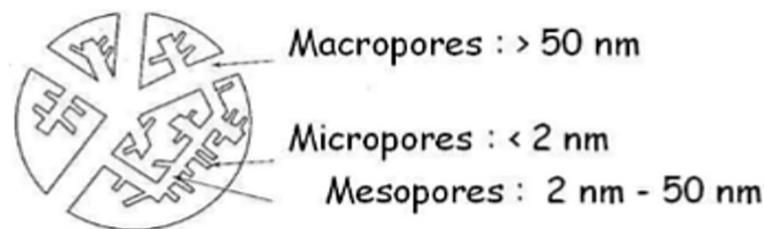


Figure 11 Distinction entre macropores, mésopores et micropores, ref⁶

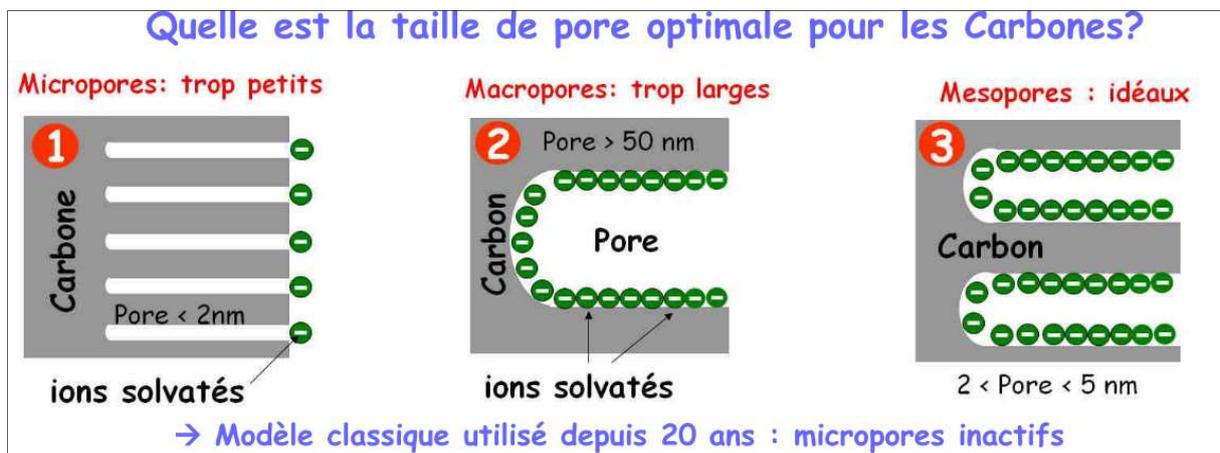


Figure 12 Modèle de l'adsorption d'ions dans les micropores, mésopores et macropores, issu de la ref⁶

Toutefois, une série d'études menées dans les années 2000 a montré que l'utilisation de pores plus petits que 2nm permettrait d'augmenter la capacitance¹⁶, comme cela est illustré en Figure 13. Ces résultats ont été obtenus avec du carbone issu de carbure comme matière active, qui est un carbone essentiellement microporeux.

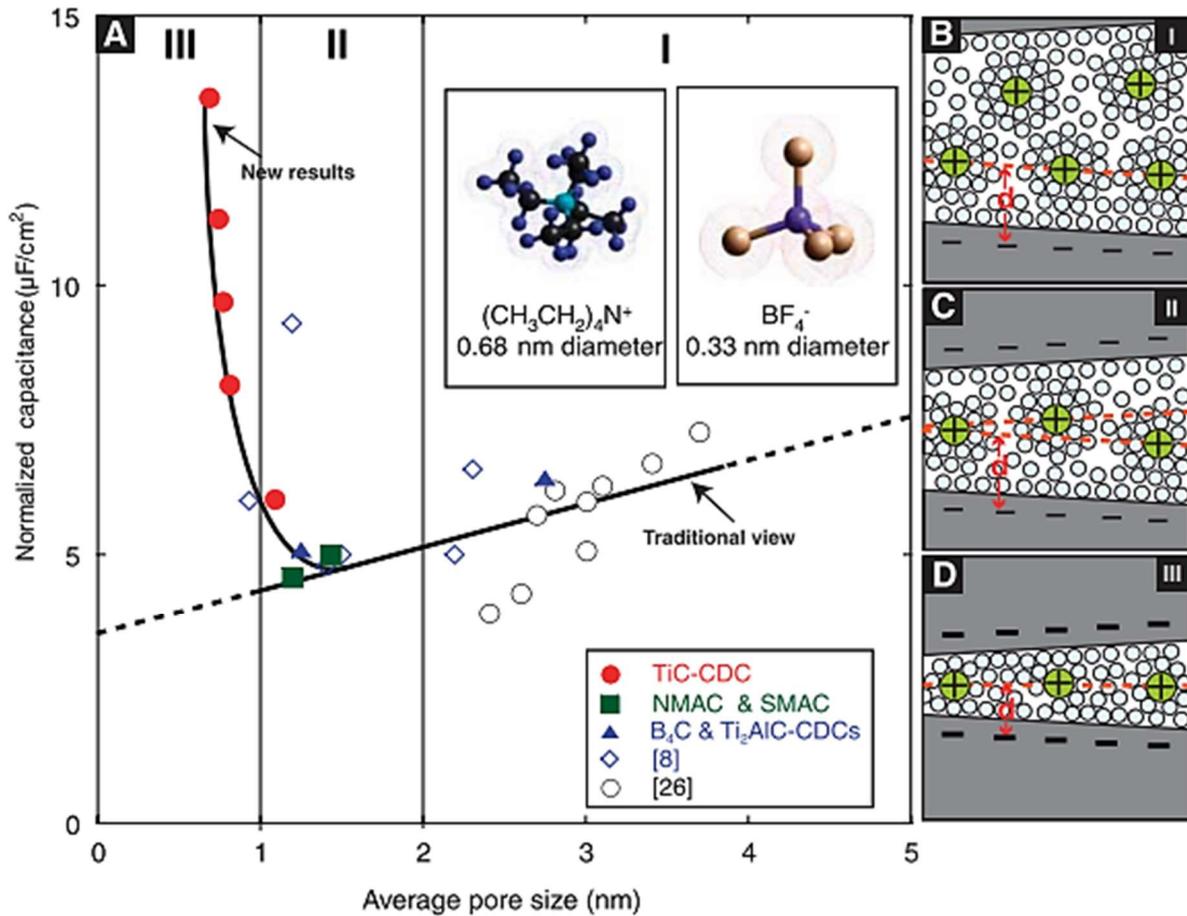


Figure 13 Capacitance spécifique en fonction de la taille de pores (A) Schémas d'ions solvatés confinés dans des pores avec des distances entre deux murs supérieures à 2nm (B), comprises entre 1 et 2nm (C) et plus petites que 1 nm (D), issu de la ref¹⁶

Toutefois, ces résultats admettent une limite. En effet, Chmiola et collaborateurs¹⁶ ont montré que des capacitances spécifiques comprises entre 110 et 170F/g pouvaient être atteintes pour une taille de pore comprise entre 0.7 et 1.1nm, comme le montre la Figure 14. Ces valeurs de capacitances sont équivalentes à ce que l'on trouve actuellement dans les supercondensateurs, le carbone activé permettant d'atteindre des capacitances de 100 à 150F/g, ref⁶.

Huang et collaborateurs¹⁷ ont proposé un modèle théorique permettant d'expliquer cette différence de comportement entre micropores et mésopores. L'idée est de distinguer la capacitance due aux pores dont la taille est supérieure à 2nm, donnée en Équation 10, et la capacitance due aux micropores de taille inférieure à 1nm, donnée en Équation 11, ref^{2,17}.

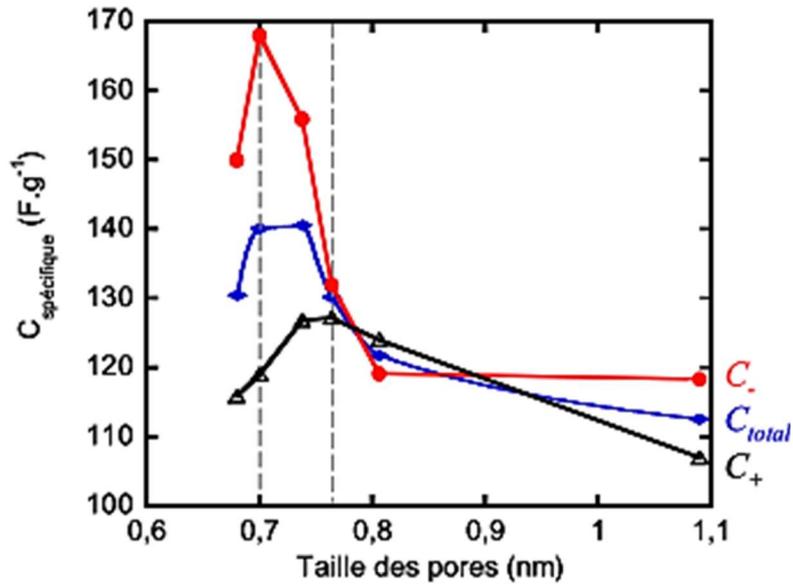


Figure 14 Capacité gravimétrique en fonction de la taille de pore, C_+ , C_- et C_{total} étant respectivement les capacités de l'électrode positive, de l'électrode négative, et de la cellule électrochimique, issu de la ref¹⁸

$$\frac{C}{A} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{b \ln\left(\frac{b}{b-d}\right)}$$

Équation 10 Capacité dans les mésopores (>2nm) selon le modèle de Huang et collaborateurs¹⁷

Où C est la capacitance en F, A est la surface de l'électrode en m², b est le rayon du pore en m et d est la distance à laquelle se trouve l'ion de la surface carbonée en m, ϵ_0 est la permittivité diélectrique du vide, (8.85×10^{-12} F/m), ϵ_r est la permittivité de l'électrolyte.

$$\frac{C}{A} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{b \ln\left(\frac{b}{a_0}\right)}$$

Équation 11 Capacité dans les micropores (<2nm) selon le modèle de Huang et collaborateurs¹⁷

Où a_0 est la taille effective de l'ion dessolvaté en m.

Ce modèle théorique prend en compte la taille de l'ion dessolvaté. En effet, comme démontré par Chmiola et collaborateurs¹⁸, la dessolvation des ions a pour conséquence d'augmenter la valeur de la capacitance des cellules électrochimiques. Cela pourrait également expliquer la différence de comportement des ions entre micropores et mésopores énoncée par Huang et collaborateurs¹⁷, comme cela est illustré en Figure 15.

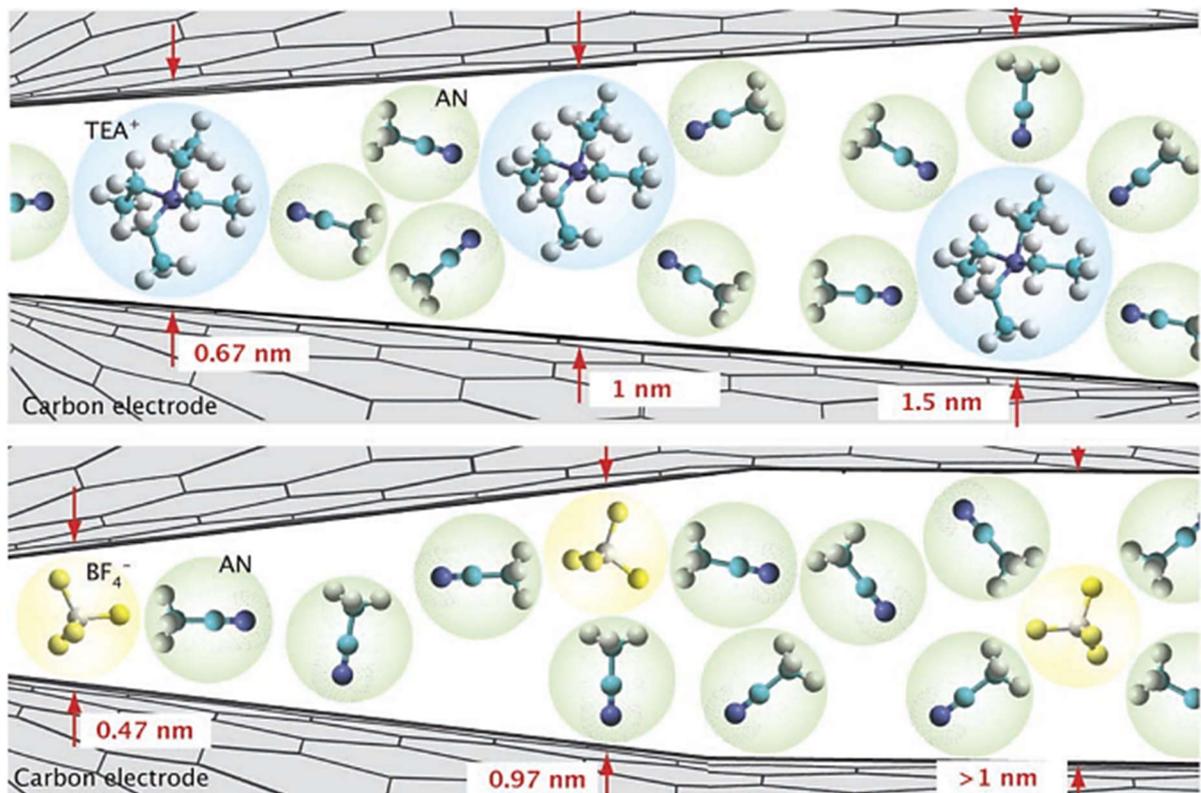


Figure 15 Confinement géométrique d'ions dans des pores extrêmement petits. Les anions et les cations entrent dans les pores sans molécules de solvant autour d'eux. Par conséquent, on peut affirmer que les ions entrent dans les pores après dessolvation partielle ou totale, (TEA= tétraéthylammonium, AN=acétonitrile) ref¹⁸

En effet, la taille du cation tétraéthylammonium non solvato étant de 0.68nm, et que celle de l'anion solvato BF_4^- est de 0.33nm ref¹⁶, la taille des micropores ne doit pas être inférieure à 0.68m pour permettre une adsorption optimale des ions dessolvato¹⁰. Il est donc important de ne pas réduire la taille de pore à l'extrême pour permettre aux deux électrodes d'être correctement chargées.

En conséquence, les carbones microporeux sont de bons candidats pour permettre d'augmenter la capacitance des supercondensateurs. Par ailleurs, ils permettent d'augmenter la durée de vie du supercondensateur ($>10^6$ cycles), rendre la vitesse de recharge aussi rapide que la vitesse de décharge¹.

5°) Conductivité de la matière active : hybridation du carbone

La théorie des orbitales hybrides permet d'expliquer le comportement du carbone face à l'application d'un champ électrique.

La configuration électronique du carbone ($1s^2 2s^2 2p^2$) et la proximité énergétique des orbitales atomiques 2s et 2p est la raison pour laquelle les électrons de valence de l'atome de carbone se répartissent sur les orbitales atomiques (OA) s, $2p_x$, $2p_y$ et $2p_z$. Ces OA vont se recouvrir et former des OA hybridées qui peuvent être de type sp^2 , sp^3 ou sp , comme le montre la Figure 16. Ces orbitales atomiques hybridées permettent la formation de liaisons covalentes par l'intermédiaires d'orbitales moléculaires.

En effet, comme le montre la Figure 16, les liaisons covalentes entre deux atomes de carbone peuvent prendre différentes formes, dues à l'hybridation initiale des atomes de carbone. On distingue par exemple la liaison simple C-C correspondant à une hybridation sp^3 du carbone. C'est le type de liaison que l'on retrouve dans la structure diamant, qui est un bon conducteur thermique mais un isolant électrique. Cette hybridation sp^3 du carbone est donc néfaste pour la conductivité du matériau.

En revanche, la liaison double C=C correspondant à une hybridation sp^2 du carbone, permet un transfert de charge électronique et donc une bonne conductivité électrique (mais aussi thermique). C'est notamment l'hybridation que l'on retrouve dans la structure graphite, qui est un empilement de plans polyaromatiques d'atomes de carbone, où les atomes de carbone sont trivalents.

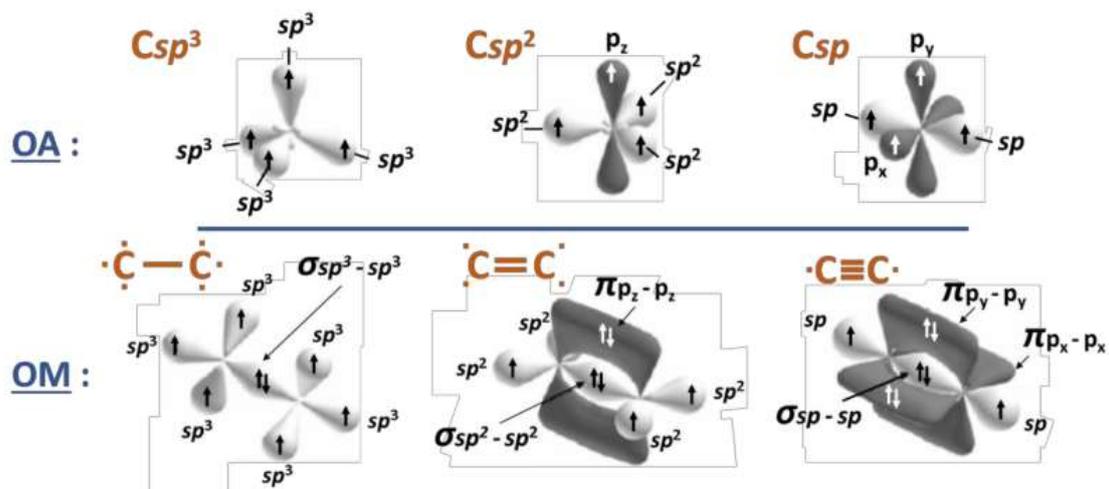


Figure 16 Représentation des orbitales atomiques (OA) du carbone (haut) et des orbitales moléculaires (OM) des liaisons carbone-carbone, image issue de la ref¹⁹

Dans les supercondensateurs au carbone actuels, constitués de carbone activé, on retrouve un mélange d'hybridation sp^2 et sp^3 , comme le montre la Figure 17. La présence de nombreux carbones hybridés sp^3 freine le transfert de charges électroniques entre l'électrolyte et le circuit électrique.

Par conséquent, nous chercherons, dans ce travail de thèse, à synthétiser un carbone sans hétéroatomes et sans défauts afin de garantir une bonne conductivité électronique.

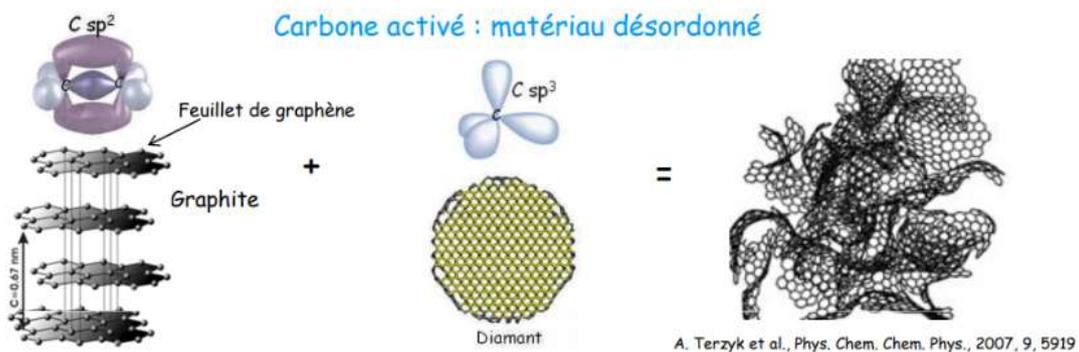


Figure 17 Description du carbone activé⁶

Une structure du carbone à ce jour purement théorique a été proposée pour aller vers un matériau idéal pour les électrodes de supercondensateurs : la structure Schwarzite.

6°) Structure Schwarzite

La Schwarzite a été décrite pour la première fois en 1991 par Mackay et Terrones²⁰. Cette première structure correspond à un réseau cristallin constitué de carbones trivalents (orbitales théoriquement sp^2) composé de 12 octogones et 200 hexagones carbonés. La maille élémentaire correspondrait à la surface minimale P de Schwarz, comme représenté en Figure 18.

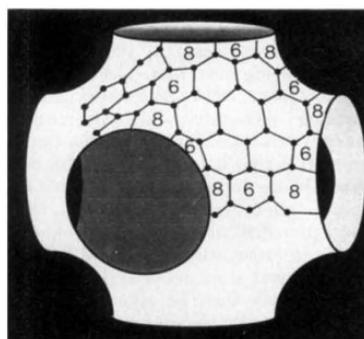


Figure 18 Structure Schwarzite décrite par McKay et Terrones en 1991. Les 8 écrits sur la figure sont les octogones de la structure tandis que les 6 sont les hexagones, ref²⁰

D'autres structures théoriquement stables ont également été modélisées par la suite, par exemple par Tagami et collaborateurs²¹.

Le paramètre de maille élémentaire du cristal de Mackay, ou Schwarzite, représenté en Figure 19 et Figure 20, est de 14,79Å. Cette maille est répétée par translation selon les trois directions dans tout le réseau cristallin. La Schwarzite décrite par Mackay et Terrones a la particularité d'avoir une courbure négative en raison de la présence d'octogones dans sa structure. Ce type de courbure est communément appelé « en selle de cheval »^{22,23}.

La structure Schwarzite peut également être vue comme la structure « inverse » des fullerenes. Les fullerènes sont des formes cristallines du carbone découvertes en 1985 par Kroto et collaborateurs²⁴, constituées de 60 atomes de carbone, organisés en hexagones reliés entre eux par 12 pentagones n'ayant pas de côtés en commun. Chaque atome de carbone est relié à trois autres atomes de carbone. L'allure générale d'un fullerene est similaire à celle d'un ballon de football²⁵, comme représenté Figure 21.

Il semble que l'hybridation des carbones constitutifs des fullerenes soit intermédiaire entre sp^2 et sp^3 , ref²⁶.

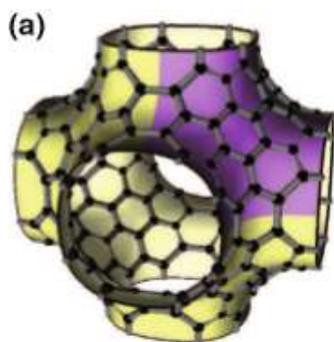


Figure 19 Maillage élémentaire du cristal de Mackay ou Schwarzite²¹



Figure 20 Empilement de plusieurs mailles élémentaires du cristal de Mackay ou Schwarzite²¹



Figure 21 Structure d'un fullerene C_{60} , ref²⁷

En raison de son réseau microporeux interconnecté et de ses atomes de carbone trigonaux (atomes à trois voisins), la Schwarzite est pressentie comme étant le matériau idéal pour les électrodes de supercondensateurs. Toutefois, cette structure n'a jamais été synthétisée, mais diverses pistes sont tout de même explorées à ce jour pour synthétiser une schwarzite mécaniquement stable.

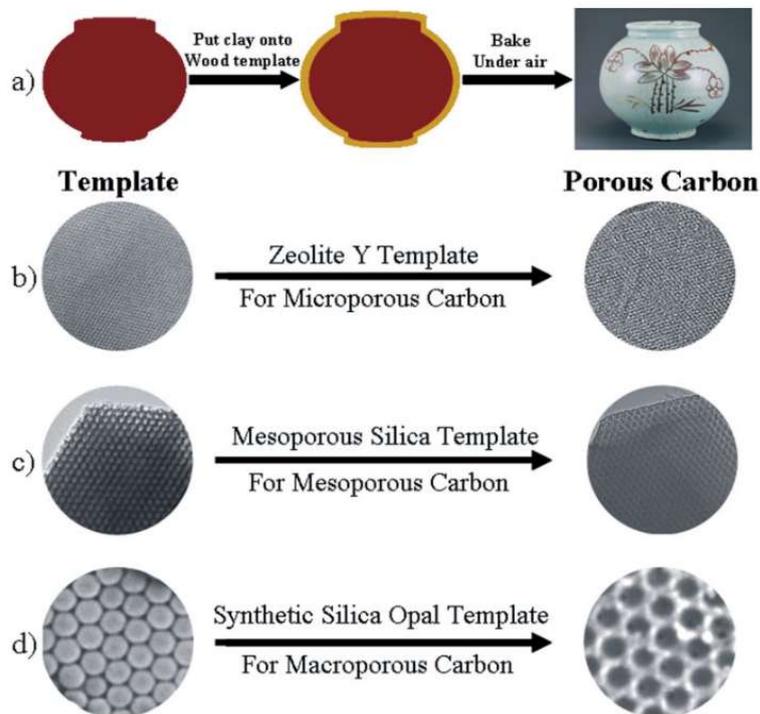
L'une des méthodes qui a été pressentie pour la synthèse de Schwarzite est le moulage de carbone sur matériaux modèles²⁸.

B) Une matière active prometteuse : les carbones moulés sur matériaux modèles

Les carbones poreux moulés sur matériaux modèles sont obtenus à partir de l'imprégnation ou de l'infiltration d'une matrice inorganique (silice, zéolithe, alumine) utilisée comme « template » ou « moule » par un précurseur carboné, tel qu'un gaz d'hydrocarbure, une résine polymère, ou autre^{29,30}.

S'ensuit une étape de pyrolyse, ou plus généralement un traitement à haute température, où la dégradation du précurseur carboné a lieu pour former du carbone solide à l'intérieur du réseau poreux du « template ». Un composite template/carbone est alors synthétisé. Enfin, un matériau uniquement composé de carbone est obtenu en dissolvant sélectivement le matériau modèle contenu dans le composite template/carbone, au moyen d'un traitement à l'acide fluorhydrique (HF) par exemple¹.

Ce procédé permet notamment de répliquer une structure intéressante et surtout d'obtenir un matériau à porosité contrôlée³¹, comme illustré en Figure 22, et à surface spécifique élevée³².



Dans ce travail de thèse, on s'intéressera particulièrement aux carbones moulés sur zéolithe, nommés Zeolite-Templated Carbon (ZTC) et aux carbones moulés sur silice. Plus précisément, nous nous intéresserons à l'introduction du précurseur carboné par infiltration chimique en phase vapeur, ou Chemical Vapor Infiltration (CVI).

1°) Matériaux modèles

a) Silice

Les informations de ce paragraphe sont issues de l'article de l'encyclopédie universalis se trouvant au lien suivant, consulté le 11/09/2022 :

<http://www.universalis-edu.com.docelec.u-bordeaux.fr/encyclopedie/silice/>

Les silices, ou dioxydes de silicium sont composés de tétraèdres SiO_4 liés entre eux par les différents atomes d'oxygènes, comme cela est représenté en Figure 23. De ce fait, la formule chimique globale du composé est SiO_2 . On trouve généralement ces matériaux sous forme de poudre, de billes, de verre, etc.

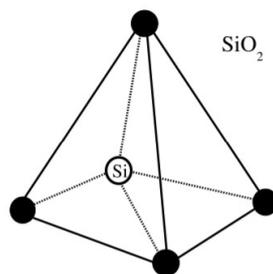


Figure 23 Tétraèdre de silice, image issue de la ref³³

La silice existe sous différentes formes, allant du verre (amorphe et transparent) à des poudres, des gels ou encore des monocristaux tels que le quartz, comme illustré Figure 24.

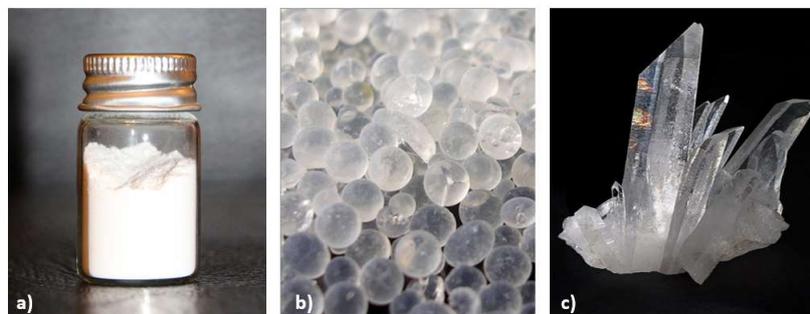


Figure 24 (a) Silice en poudre (b) billes de gel de silice (c) monolithes de quartz, source des images : Wikimedia Commons

L'ajout d'hétéroatomes, tels que l'aluminium par exemple, dans la structure silice peut conduire à la formation de divers cristaux tels que les zéolithes.

b) Zéolithes

La zéolithe, du grec « pierre qui bout », est un aluminosilicate pourvu d'un réseau poreux tridimensionnel capable d'adsorber la plupart des molécules organiques. Les zéolithes existent à l'état naturel dans certaines grottes, comme le minéral représenté en Figure 25 , mais il est également possible de les synthétiser en laboratoire.



Figure 25 Un exemple de zéolithe Faujasite trouvée à l'état naturel dans les carrières de Limberg en Allemagne, source de l'image : Wikimedia Commons

Il existe une multitude de zéolithes différentes, toutes rassemblées dans la base de données International Zeolite Association (<http://www.iza-structure.org/databases/>). Toutefois, dans ce travail de thèse, nous nous focaliserons sur la zéolithe Y dite Faujasite, notée FAU. Cette zéolithe a une composition chimique de SiO_2 et Al_2O_3 lorsqu'elle est synthétisée en laboratoire, mais des atomes de calcium, magnésium, hydrogène, sont parfois inclus dans la structure cristalline à l'état naturel.

Dans ce travail de thèse, nous utiliserons uniquement de la faujasite synthétisée en laboratoire.

La Figure 26 donne un aperçu de la maille élémentaire de la Faujasite, contenant plus de silicium que d'aluminium. Davantage de détails sur cette zéolithe seront donnés au Chapitre 2 Matériaux et Techniques expérimentales.

Il est à noter qu'à l'image de la Schwarzite, le réseau poreux de la Faujasite se définit selon deux axes perpendiculaires. La taille des pores est comprise entre 0.7 et 1.3nm. On a donc affaire à des micropores.

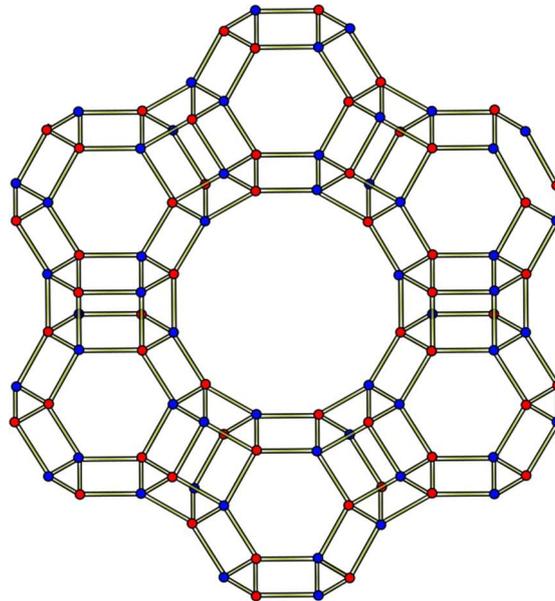


Figure 26 Maille élémentaire de la faujasite. Les atomes de silicium sont représentés en bleu et les atomes d'aluminium sont représentés en rouge, et l'oxygène n'est pas représenté. Source de l'image : Wikimedia Commons.

Par ailleurs, la zéolithe et la silice sont souvent utilisées en pétrochimie pour le craquage d'hydrocarbures en phase gazeuse³⁴⁻³⁶, ce qui conduit à la formation de carbone solide dans les pores de ces matériaux, appelé « coke ». De ce fait, nous avons choisi l'infiltration chimique en phase vapeur (CVI) pour utiliser de manière positive ce dépôt de carbone afin de synthétiser des carbones moulés sur matériaux modèles.

Dans ce chapitre, nous nous concentrerons sur l'état de l'art des carbones moulés sur zéolites, mais un chapitre sera consacré à la synthèse de carbone moulé sur monolithe de silice (Chapitre 5).

2°) L'infiltration Chimique en Phase Vapeur (CVI)

L'infiltration en phase vapeur est une technique de dépôt de carbone sur un substrat couramment utilisée dans l'industrie, notamment pour la fabrication de composites carbone/carbone pour des applications aéronautiques. C'est une technique complexe qui sera exposée de manière plus précise dans d'autres chapitres de ce manuscrit, notamment le chapitre 2 Matériaux et Techniques expérimentales. Toutefois, quelques éléments clés seront évoqués dans cette section.

L'infiltration chimique en phase vapeur, ou Chemical Vapor Infiltration, consiste en l'introduction d'un précurseur carboné (un hydrocarbure) dans un réacteur chauffé et maintenu à pression constante, véhiculé par un gaz vecteur, le plus souvent l'azote, l'hydrogène ou l'argon³⁷, comme cela est illustré en Figure 27. La réaction peut se faire sous vide ou à pression atmosphérique³⁸⁻⁴⁸.

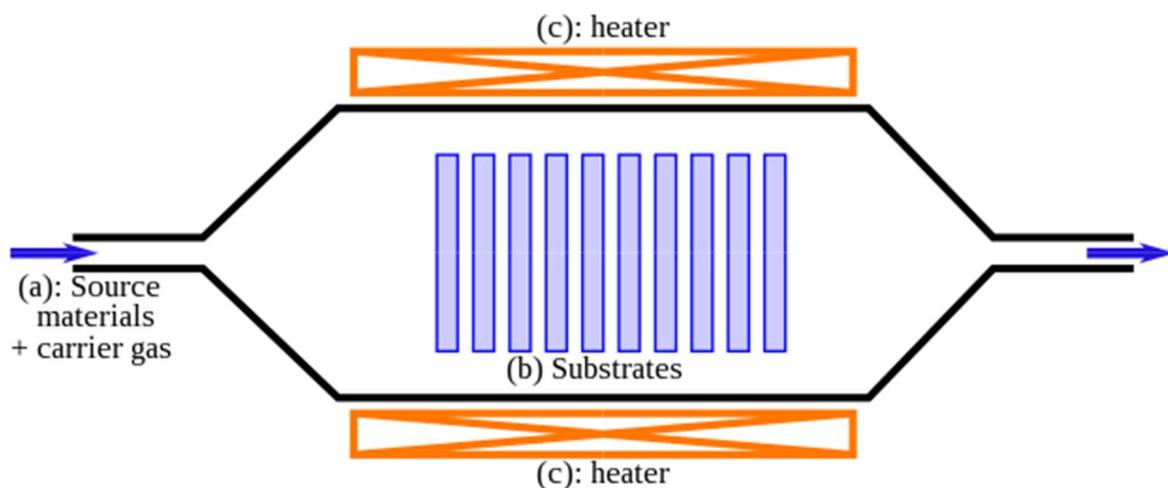


Figure 27 Schéma de l'infiltration chimique en phase vapeur (CVI), source : Wikimedia Commons

Dans le cas des carbones moulés sur zéolithe par exemple, les précurseurs carbonés les plus courants sont l'acétylène^{41,49}, éthylène⁴³, propylène⁴², butylène⁴⁴, benzène, méthane⁴⁵ et l'acétonitrile^{46,50}. D'autres mélanges de précurseurs tels que le mélange de divinylebenzène et le propylène ont été récemment rapportés dans la littérature⁵¹.

3°) Carbones microporeux moulés sur zéolithe : les Zeolite-Templated Carbon

a) Synthèse des ZTC

Nishihara et Kyotani²⁸ avancent qu'un matériau d'avenir pour les supercondensateurs, la Zéolite-Templated Carbon (ZTC) peut être obtenue en répliquant avec du carbone la structure de la zéolite Faujasite, en infiltrant à haute température un hydrocarbure pour former du carbone solide dans les pores de la zéolite. Afin d'obtenir un matériau uniquement composé de carbone, la zéolite est ensuite dissoute par traitement à l'acide fluorhydrique (HF). La Figure 28 résume ces étapes de fabrication.

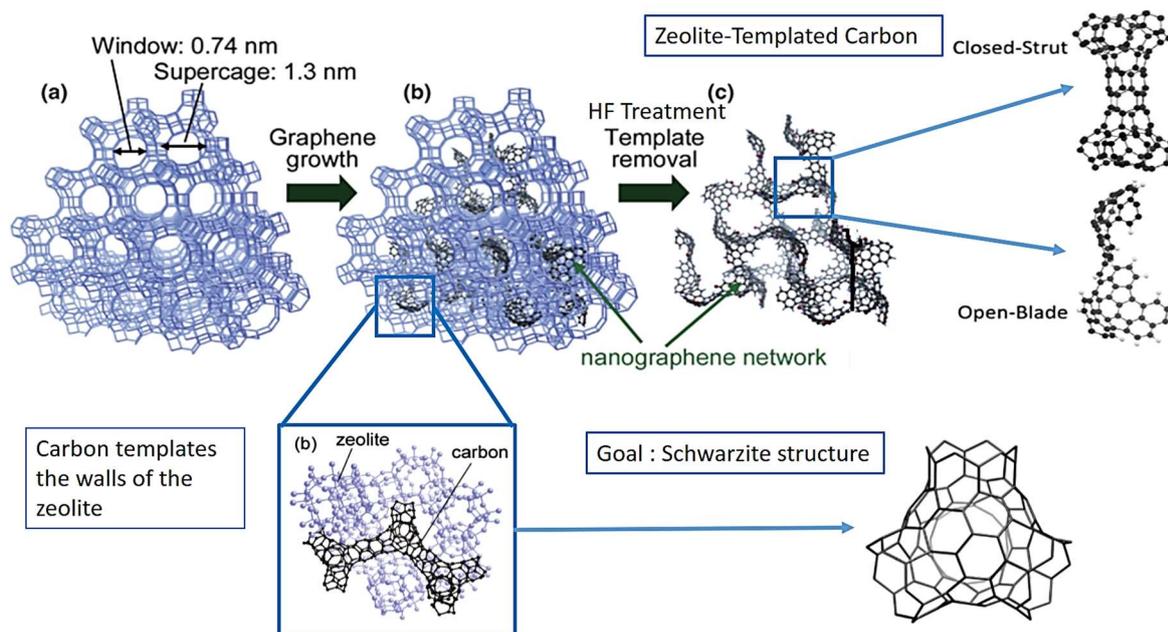


Figure 28 Schéma de la méthode de fabrication de la zeolite-templated carbon (ZTC) adapté des ref^{28,52,53}

Les Zeolite-Templated Carbon (ZTC) sont des matériaux relativement récents. Les premiers articles sur ce sujet ont été publiés vers 1998⁴¹ puis le nombre de publications s'est accru de manière exponentielle pendant les années 2000^{28,42}.

Les ZTC sont des structures polycycliques de carbone en 3D, théoriquement composées d'une seule couche de carbone, et développées dans le but de générer une structure microporeuse semblable à la Schwarzite⁵³, bien que cet objectif ne soit pas encore atteint.

D'autre part, l'optimisation des paramètres d'infiltration du précurseur carboné en phase gazeuse est également une voie prometteuse⁵⁴. C'est l'une des méthodes que nous détaillerons dans ce travail de thèse.

Jusqu'à présent, trois types de ZTC différentes ont été synthétisés (le type I, type II et type III)²⁸. Ces différents types sont classifiés selon leur structure cristalline, et leur surface spécifique²⁸.

Les ZTC de type I sont des matériaux ordonnés, sans empilement de plusieurs plans de graphène et ayant une surface spécifique élevée, entre 2100 et 4000m²/g^{28,51}. On remarque que ces valeurs de surface spécifique sont beaucoup plus élevées que celle du carbone active, qui est de l'ordre de 1700m²/g⁶.

Les ZTC de type II sont également des matériaux ordonnés, mais on constate un empilement graphitique visible aux rayons X ainsi qu'une surface spécifique relativement faible, c'est-à-dire inférieure à 2100m²/g.

Les ZTC de type III sont des matériaux complètement amorphes, dans lesquels la structure cristalline de la zeolite n'a pas été répliquée²⁸.

La Figure 29 résume les différents types de ZTC rapportés à ce jour dans la littérature.

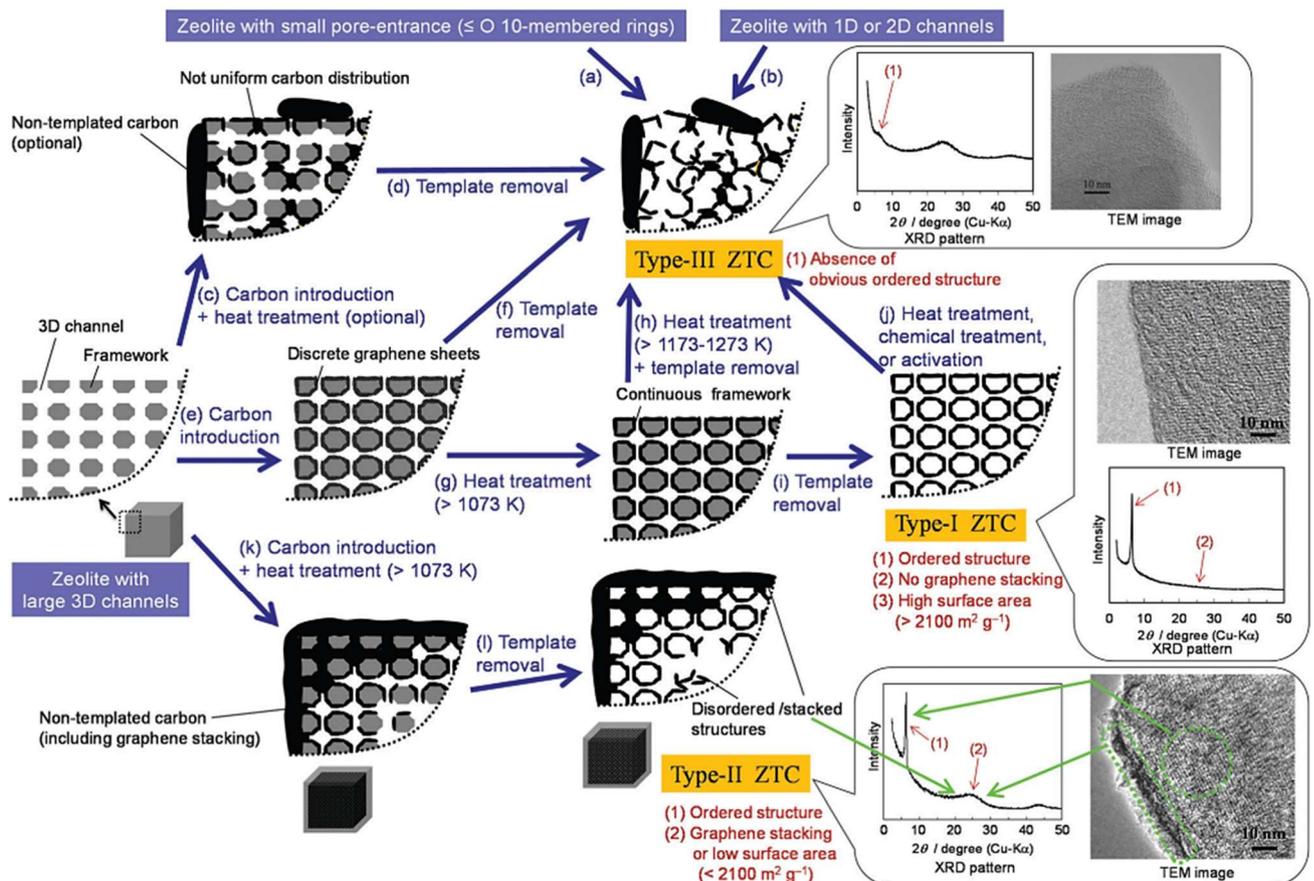


Figure 29 Caractéristiques des ZTC de type I, type II et type III²⁸

La présence d'hétéroatomes est également un paramètre crucial dans la caractérisation des ZTC, on mesure notamment le taux d'oxygène par XPS, et des taux de 3 à 5% d'oxygène sont généralement rapportés dans la littérature⁵⁰. Toutefois, Lee et ses collaborateurs⁵⁵ ont rapporté un pourcentage atomique de 2.2% dans une ZTC.

b) Capacitance des ZTC

Dans cette section, par souci de clarté et de concision, on s'intéresse spécifiquement aux carbones microporeux moulés sur zéolithes Faujasite par infiltration chimique en phase vapeur.

Les capacitances évoquées dans ce paragraphe ont été obtenues uniquement dans des électrolytes organiques composés de tétraéthylammonium tetrafluoborate dissous dans l'acétonitrile.

De manière générale, la distribution de taille de pores la plus étroite jamais rapportée sur une ZTC est centrée autour de 1.2nm pour une capacitance de 190F/g⁵⁶. La capacitance la plus importante obtenue sur une ZTC est de l'ordre de 500F/g^{28,57}. Toutefois, la capacitance couramment obtenue chez les ZTC se situe généralement entre 150 et 250F/g, ref^{49,50}.

c) Autres applications possibles des ZTC

Les propriétés d'adsorption et la surface spécifique élevée des Zeolite-Templated Carbon les rendent pertinentes pour diverses applications⁵⁸ telles que les batteries à l'aluminium⁵⁹, l'adsorption d'hydrocarbures^{60,61}, le stockage d'hydrogène^{62,63}, etc. Par ailleurs, des ZTC ayant une distribution de taille de pores hiérarchiques (micropores, mésopores, macropores) ont été rapportées par Aumond et ses collaborateurs⁶⁴, ce qui pourrait également avoir des applications dans la captation de CO₂⁶⁵

Conclusion

Les supercondensateurs au carbone sont des dispositifs de stockage d'énergie dont les performances peuvent être optimisées en réduisant la taille de pores des carbones poreux constituant leurs électrodes.

En effet, la dessolvation des ions de l'électrolyte cheminant dans les micropores de la matière active du supercondensateur permet d'augmenter la capacitance, et donc sa densité d'énergie.

Pour atteindre ce but, les carbones moulés sur matériaux modèles semblent être de bons candidats, car il est possible de contrôler leur porosité en ajustant les paramètres des méthodes de moulage. Dans ce travail de thèse, nous nous intéresserons donc à la synthèse et à la caractérisation de carbones moulés sur zéolithe et sur monolithe de silice.

Références

1. TABERNA, P.-L. & SIMON, P. Supercondensateurs carbone/ carbone à haute densité d'énergie - Apport des carbones microporeux. *Chim. verte* **33**, (2011).
2. Simon, P., Gogotsi, Y. & Simon, P. Materials for electrochemical capacitors. *Nat. Mater.* **7**, 845–854 (2008).
3. Burke, A. R&D considerations for the performance and application of electrochemical capacitors. *Electrochim. Acta* **53**, 1083–1091 (2007).
4. PINARD, M. Supercondensateurs et convertisseurs de puissance. *Convers. l'énergie électrique* **33**, (2012).
5. Miller, J. R. & Burke, A. F. Electrochemical capacitors: Challenges and opportunities for real-world applications. *Electrochem. Soc. Interface* **17**, 53–57 (2008).
6. Simon, P. Supercondensateurs : Principes et Evolutions. in *Collège de France* (2011).
7. Lassègues, J. Supercondensateurs. *Tech. l'ingénieur* **33**, (2001).
8. Trunschke, A. Surface area and pore size determination Modern Methods in Heterogeneous Catalysis Research. *Mod. Methods Heterog. Catal. Res.* **1**, (2002).
9. Fournié, R. & Coelho, R. Diélectriques - Bases théoriques Bases théoriques. **33**, 0–20 (2022).
10. Segalini, J., Iwama, E., Taberna, P. L., Gogotsi, Y. & Simon, P. Steric effects in adsorption of ions from mixed electrolytes into microporous carbon. *Electrochem. commun.* **15**, 63–65 (2012).
11. Segalini, J. Etude de l'adsorption des ions dans des carbones microporeux ; application aux supercondensateurs. *Thèse, Toulouse, Univ. Paul Sabatier* (2012).
12. Azais, P. Recherche des causes du vieillissement de supercondensateurs à électrolyte organique à base de carbones activés To cite this version : HAL Id : tel-00009304. (2005).
13. Brennan, J. K.; Bandoz, T. J.; Thomson, K. T.; Gubbins, K. E. Water in porous carbons. Colloids and surfaces. *Physico- Chem. Eng. Asp.* **187**, 187–188, 539–568 (2001).
14. Azais, P. *et al.* Causes of supercapacitors ageing in organic electrolyte. *J. Power Sources* **171**, 1046–1053 (2007).
15. Roucher, A. *et al.* Sol – gel process and complex fluids : sculpting porous matter at various lengths scales towards the Si (HIPE), Si (PHIPE), and SBA-15-Si (HIPE) series To cite this version : HAL Id : hal-01917584. (2020).
16. Chmiola, J. *et al.* Anomalous increase in carbon at pore sizes less than 1 nanometer. *Science (80-)*. **313**, 1760–1763 (2006).
17. Huang, J., Sumpter, B. G. & Meunier, V. Theoretical model for nanoporous carbon supercapacitors. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **47**, 520–524 (2008).
18. Chmiola, J., Largeot, C., Taberna, P. L., Simon, P. & Gogotsi, Y. Desolvation of ions in subnanometer pores and its effect on capacitance and double-layer theory. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **47**, 3392–3395 (2008).
19. Picheau, E. Étude sur le carbone : de la combustion au remplissage des cavités latérales de nanotubes aplatis. PhD Thesis, Bordeaux University. 289 (2020).

20. Mackay, A. & Terrones, H. Diamond from graphite. *Nature* **352**, 762 (1991).
21. Tagami, M., Liang, Y., Naito, H., Kawazoe, Y. & Kotani, M. Negatively curved cubic carbon crystals with octahedral symmetry. *Carbon N. Y.* **76**, 266–274 (2014).
22. Sakamoto, Y. & Suzuki, T. Tetrabenzo[8]circulene: Aromatic saddles from negatively curved graphene. *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 14074–14077 (2013).
23. Ma, J. *et al.* A Stable Saddle-Shaped Polycyclic Hydrocarbon with an Open-Shell Singlet Ground State. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **56**, 3280–3284 (2017).
24. Kroto, H. W., Heath, J. R., O'Brien, S. C., Curl, R. F. & Smalley, R. E. C₆₀: Buckminsterfullerene. *Nature* **318**, 162–163 (1985).
25. Krätschmer, W., Lamb, L. D., Fostiropoulos, K. & Huffman, D. R. Solid C₆₀: a new form of carbon. *Nature* **347**, 354–358 (1990).
26. Vasquez, R. P. *et al.* Epitaxial C₆₀ Film on Si (111) by XPS Epitaxial C₆₀ Film on. **242**, (1992).
27. Clancy, A. J. *et al.* Charged Carbon Nanomaterials: Redox Chemistries of Fullerenes, Carbon Nanotubes, and Graphenes. *Chem. Rev.* **118**, 7363–7408 (2018).
28. Nishihara, H. & Kyotani, T. Zeolite-templated carbons-three-dimensional microporous graphene frameworks. *Chem. Commun.* **54**, 5648–5673 (2018).
29. Fuertes, A. B., Lota, G., Centeno, T. A. & Frackowiak, E. Templated mesoporous carbons for supercapacitor application. *Electrochim. Acta* **50**, 2799–2805 (2005).
30. Fuertes, A. B. Template synthesis of mesoporous carbons with a controlled particle size. *J. Mater. Chem.* **13**, 3085–3088 (2003).
31. Lee, J., Kim, J. & Hyeon, T. Recent progress in the synthesis of porous carbon materials. *Adv. Mater.* **18**, 2073–2094 (2006).
32. Vix-Guterl, C. *et al.* Supercapacitor electrodes from new ordered porous carbon materials obtained by a templating procedure. *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* **108**, 148–155 (2004).
33. Kerrache, A. Etude des processus de vieillissement des matériaux amorphes hors d'équilibre. (2011).
34. Ngoye, F., Fernandez, C., Universités, P., Caen, E. De & Fernandez, C. Francis NGOYE LES "COQUES" DANS LES ZEOLITHES HIERARCHISEES (NATURE / LOCALISATION ET TOXICITE / REACTIVITE) Examineurs : (2014).
35. Rahimi, N. & Karimzadeh, R. Catalytic cracking of hydrocarbons over modified ZSM-5 zeolites to produce light olefins: A review. *Appl. Catal. A Gen.* **398**, 1–17 (2011).
36. Westermann, A. Élimination sélective d'un mélange d'hydrocarbures imbrûlés Diesel par adsorption sur des matériaux zéolithiques. (2013).
37. Reuge, N. MODELISATION GLOBALE DE L'INFILTRATION CHIMIQUE EN PHASE VAPEUR (CVI) ET ETUDE DE LA CHIMIE DU DEPOT DE PYROCARBONE EN CVD/CVI. (Université de Bordeaux, 2002).
38. Yin, T., Jiang, B., Su, Z., Fan, Z. & Huang, Q. Numerical simulation of carrier gas effects on flow field, species concentration and deposition rate in the chemical vapor deposition of carbon. *Xinxing Tan Cailiao/New Carbon Mater.* **33**, 357–363 (2018).

39. Pierson, H. O. *Handbook of Chemical Vapor Deposition : Principle, Technology and Application. Handbook of Chemical Vapor Deposition* (1992). doi:10.1016/b978-0-8155-1300-1.50009-x.
40. Becker, A. & Hüttinger, K. J. Chemistry and kinetics of chemical vapor deposition of pyrocarbon - III pyrocarbon deposition from propylene and benzene in the low temperature regime. *Carbon N. Y.* **36**, 201–211 (1998).
41. Rodriguez-Mirasol, J., Cordero, T., Radovic, L. R. & Rodriguez, J. J. Structural and Textural Properties of Pyrolytic Carbon Formed within a Microporous Zeolite Template. *Chem. Mater.* **10**, 550–558 (1998).
42. Kyotani, T., Ma, Z. & Tomita, A. Template synthesis of novel porous carbons using various types of zeolites. *Carbon N. Y.* **41**, 1451–1459 (2003).
43. Xia, Y., Walker, G. S., Grant, D. M. & Mokaya, R. Hydrogen storage in high surface area carbons: Experimental demonstration of the effects of nitrogen doping. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 16493–16499 (2009).
44. Chen, L., Singh, R. K. & Webley, P. Synthesis, characterization and hydrogen storage properties of microporous carbons templated by cation exchanged forms of zeolite Y with propylene and butylene as carbon precursors. *Microporous Mesoporous Mater.* **102**, 159–170 (2007).
45. Lv, Y. *et al.* Hierarchical mesoporous/microporous carbon with graphitized frameworks for high-performance lithium-ion batteries. *APL Mater.* **2**, (2014).
46. Yang, Z., Xia, Y. & Mokaya, R. Hollow shells of high surface area graphitic N-doped carbon composites nanocast using zeolite templates. *Microporous Mesoporous Mater.* **86**, 69–80 (2005).
47. Lallemand, A. Énergétique de la combustionÉnergétique de la combustion - Aspects fondamentaux. *Tech. l'ingénieur* **33**, 1–19 (2013).
48. Aribike, D. S. & Susu, A. A. Thermal cracking of n-butane and a light hydrocarbon mixture. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **14**, 37–48 (1988).
49. Moon, J. S., Kim, H., Lee, D.-C., Lee, J. T. & Yushin, G. Increasing Capacitance of Zeolite-Templated Carbons in Electric Double Layer Capacitors. *J. Electrochem. Soc.* **162**, A5070–A5076 (2015).
50. Portet, C. *et al.* Electrical Double-Layer Capacitance of Zeolite-Templated Carbon in Organic Electrolyte. *J. Electrochem. Soc.* **156**, A1 (2009).
51. Itoi, H. *et al.* Facile synthesis of high surface area zeolite-templated carbons using divinylbenzene and propylene as carbon sources. *Microporous Mesoporous Mater.* **326**, 111378 (2021).
52. Itoi, H. *et al.* Large pseudocapacitance in quinone-functionalized zeolite-templated carbon. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **87**, 250–257 (2014).
53. Taylor, E. E., Garman, K. & Stadie, N. P. Atomistic Structures of Zeolite-Templated Carbon. *Chem. Mater.* **32**, 2742–2752 (2020).
54. Liu, Y., Wang, J., Serageldin, M. A., Wang, T. & Pan, W. P. Carbon deposition mechanism and structural changes for zeolite-templated carbons. *Microporous Mesoporous Mater.* **324**, 111311 (2021).
55. Lee, H. *et al.* Extremely high electrical conductance of microporous 3D graphene-like zeolite-

- templated carbon framework. *Sci. Rep.* **7**, 1–9 (2017).
56. Itoi, H., Nishihara, H., Kogure, T. & Kyotani, T. Three-dimensionally arrayed and mutually connected 1.2-nm nanopores for high-performance electric double layer capacitor. *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 1165–1167 (2011).
 57. Choi, W. *et al.* Doping effect of zeolite-templated carbon on electrical conductance and supercapacitance properties. *Carbon N. Y.* **193**, 42–50 (2022).
 58. Miao, J. *et al.* Revival of Zeolite-Templated Nanocarbon Materials: Recent Advances in Energy Storage and Conversion. *Adv. Sci.* **7**, 1–32 (2020).
 59. Stadie, N. P., Wang, S., Kravchyk, K. V. & Kovalenko, M. V. Zeolite-Templated Carbon as an Ordered Microporous Electrode for Aluminum Batteries. *ACS Nano* **11**, 1911–1919 (2017).
 60. Stadie, N. P., Murialdo, M., Ahn, C. C. & Fultz, B. Unusual Entropy of Adsorbed Methane on Zeolite-Templated Carbon. *J. Phys. Chem. C* **119**, 26409–26421 (2015).
 61. Stadie, N. P., Murialdo, M., Ahn, C. C. & Fultz, B. Anomalous isosteric enthalpy of adsorption of methane on zeolite-templated carbon. *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 990–993 (2013).
 62. Yang, Z., Xia, Y., Sun, X. & Mokaya, R. Preparation and hydrogen storage properties of zeolite-templated carbon materials nanocast via chemical vapor deposition: Effect of the zeolite template and nitrogen doping. *J. Phys. Chem. B* **110**, 18424–18431 (2006).
 63. Nishihara, H. *et al.* High-Pressure Hydrogen Storage in Zeolite-Templated Carbon. 3189–3196 (2009).
 64. Aumond, T., Rousseau, J., Pouilloux, Y., Pinard, L. & Sachse, A. Synthesis of hierarchical zeolite templated carbons. *Carbon Trends* **2**, 100014 (2021).
 65. De Marco, M. *et al.* Cross-linked single-walled carbon nanotube aerogel electrodes: Via reductive coupling chemistry. *J. Mater. Chem. A* **4**, 5385–5389 (2016).

Chapitre 2 : Matériaux et Techniques expérimentales

Table des matières

Chapitre 2 : Matériaux et Techniques expérimentales	36
Introduction.....	38
A) Synthèse	39
1°) Choix de la zéolithe : Faujasite Y.....	39
2°) Infiltration chimique en phase vapeur (CVI) : synthèse du composite Zéolithe/Carbone	41
a) Principe de l'infiltration chimique en phase vapeur (CVI).....	41
b) Paramètres expérimentaux d'infiltration chimique en phase vapeur	47
3°) Traitement HF : obtention de la ZTC.....	51
Paramètres expérimentaux : traitement HF	52
B) Caractérisation	53
1°) Analyse thermogravimétrique	53
a) Principe et appareillage.....	53
b) Détail du calcul de la masse de carbone par gramme de zéolithe.....	55
c) Tracé de la dérivée	56
2°) Raman	57
a) Raman du carbone	57
b) Paramètres expérimentaux : Spectroscopie Raman	58
3°) Diffraction des Rayons X.....	59
a) Rappels de cristallographie	59
b) Principe de la diffraction des rayons X.....	60
c) Matériel expérimental : diffraction des rayons X.....	61
4°) XPS : Spectroscopie d'électrons induits par rayons X.....	62
a) Principe de la méthode	62
b) Paramètres expérimentaux XPS.....	63
5°) Isothermes Brunner Emmet Teller	64
a) Phénomène d'Adsorption/Désorption.....	64
b) Matériel expérimental : mesures BET	69
6°) Voltamétrie cyclique et impédance électrique.....	70
a) Principe.....	70
b) Méthode de calcul de la capacitance	73

c) Paramètres expérimentaux : Voltamétrie Cyclique et Impédance électrique.....	75
Références.....	77

Introduction

Dans ce chapitre, seront présentées les techniques expérimentales utilisées pour la synthèse et la caractérisation des différents matériaux synthétisés lors de ce travail de thèse.

Les principaux matériaux sont la zéolithe, le composite zéolithe/carbone obtenu après infiltration chimique en phase vapeur de la zéolithe, et la Zeolite-Templated Carbon finale, notée ZTC.

Les différentes étapes de la synthèse sont rappelées en Figure 30.

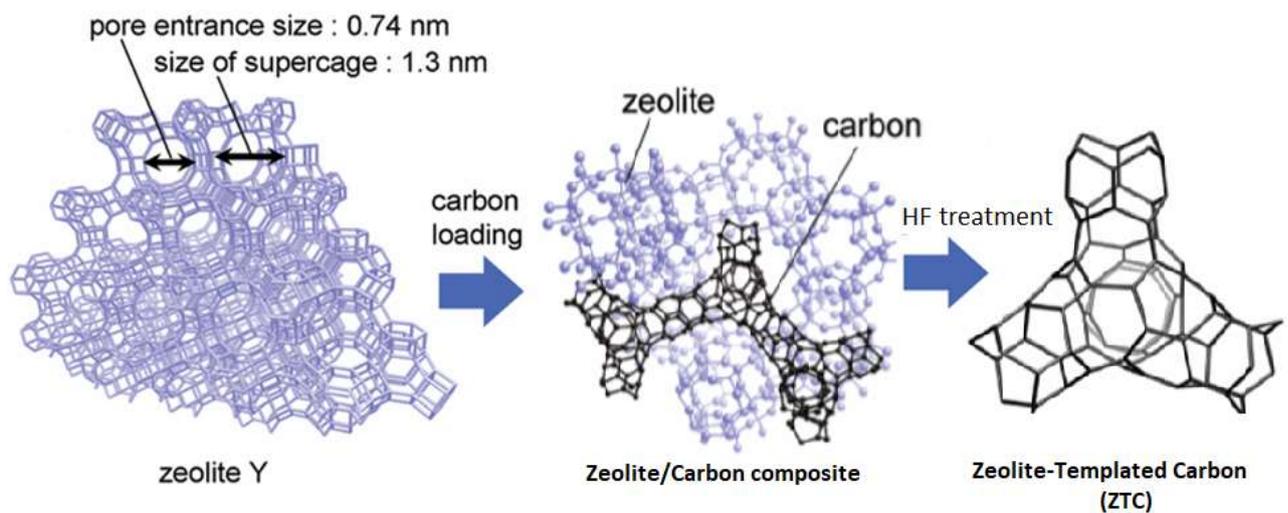


Figure 30 Schéma de Synthèse de la ZTC¹

A) Synthèse

1°) Choix de la zéolithe : Faujasite Y

La zéolithe utilisée dans le cette étude est la zéolithe Y dite « Faujasite » composée de SiO_2 et Al_2O_3 . Ce type de zéolithe est le plus largement utilisé dans pour la fabrication de ZTC¹. La zéolithe utilisée est une faujasite dopée H^+ fournie par Alfa Aesar.

La structure cristalline de la Faujasite peut être décrite de la manière suivante : on imagine une structure diamant dans laquelle les nœuds du réseau seraient occupés non pas par des atomes seuls mais par des cubes-octaèdres, qui constituent en réalité des pores², appelées cages sodalites et supercages, composés de tétraèdres $(\text{Si}, \text{Al}) \text{O}_4$, comme représenté en Figure 31. Chaque cube-octaèdre est relié à quatre de ses voisins par six atomes d'oxygène³. La maille élémentaire de la zéolithe est cubique⁴. Le réseau poreux se définit selon deux axes perpendiculaires. L'entrée des pores, la supercage², est formée d'un cercle à 12 branches, comme représenté Figure 31, dont la largeur est d'environ $7,4\text{\AA}$. La taille de cette fenêtre permet aux molécules d'eau et d'hydrocarbures de s'introduire dans les pores de la faujasite². La cavité intérieure, d'un diamètre d'environ 12\AA est entourée de dix cages sodalites⁵.

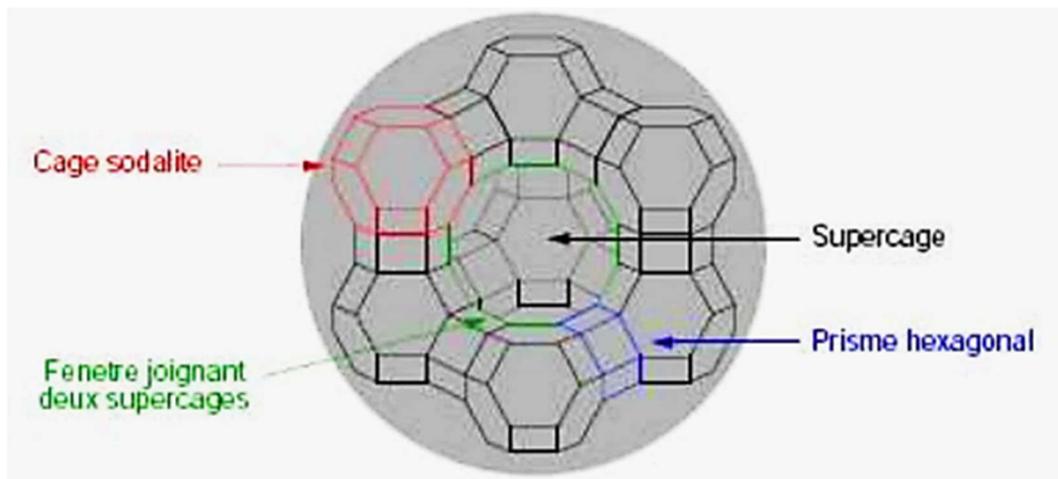


Figure 31 Représentation schématique de la charpente de la faujasite. Les cages sodalite, supercages, prismes hexagonaux et fenêtre dodécagonales sont surlignés en couleur, issu de la ref²

Une autre grandeur définissant la zéolithe est son ratio molaire, noté ν , entre Si et Al défini selon l'Équation 12⁷.

$$v = \frac{\text{nombre d'atomes de Si}}{\text{nombre d'atomes d'Al}}$$

Équation 12 ratio Si / Al

Dans le cas de la Faujasite, ce ratio est compris entre 4 et 6⁴. Les sites d'adsorption de la zéolithe sont soit des sites acides, soit des cations⁸. Cette valeur va être importante pour les propriétés d'adsorption et de diffusion ainsi que pour la dissolution à l'acide fluorhydrique. Les travaux de Hartman et collaborateurs⁹ ont montré que plus la quantité d'aluminium est élevée, plus la dissolution HF est efficace. En effet, un taux d'aluminium élevé favorise la présence de cations H⁺ ou Na⁺, en raison d'un mécanisme de compensation de charge, ce qui augmente le nombre de sites d'adsorption.

Les interactions entre les hydrocarbures et les zéolithes dépendent à la fois des cations extra-réseau présents dans la structure de la zéolithe (Na⁺, H⁺, etc) et du ratio Si/Al de la zéolithe.⁸ En effet, plus l'électronégativité des cations sur le site d'adsorption est élevée, plus le volume adsorbé sera important³.

2°) Infiltration chimique en phase vapeur (CVI) : synthèse du composite Zéolithe/Carbone

L'infiltration en phase vapeur est une technique de dépôt de carbone sur un substrat couramment utilisée dans l'industrie, notamment pour la fabrication de composites carbone/carbone pour des applications aéronautiques. Elle consiste en l'introduction d'un précurseur carboné dans un réacteur chauffé et maintenu à une certaine pression, véhiculé par un gaz vecteur, le plus souvent l'azote, l'hydrogène ou l'argon¹⁰. Les précurseurs carbonés sont le plus souvent des hydrocarbures, soit des gaz de formule chimique C_xH_y , x et y étant des nombres entiers.

a) Principe de l'infiltration chimique en phase vapeur (CVI)

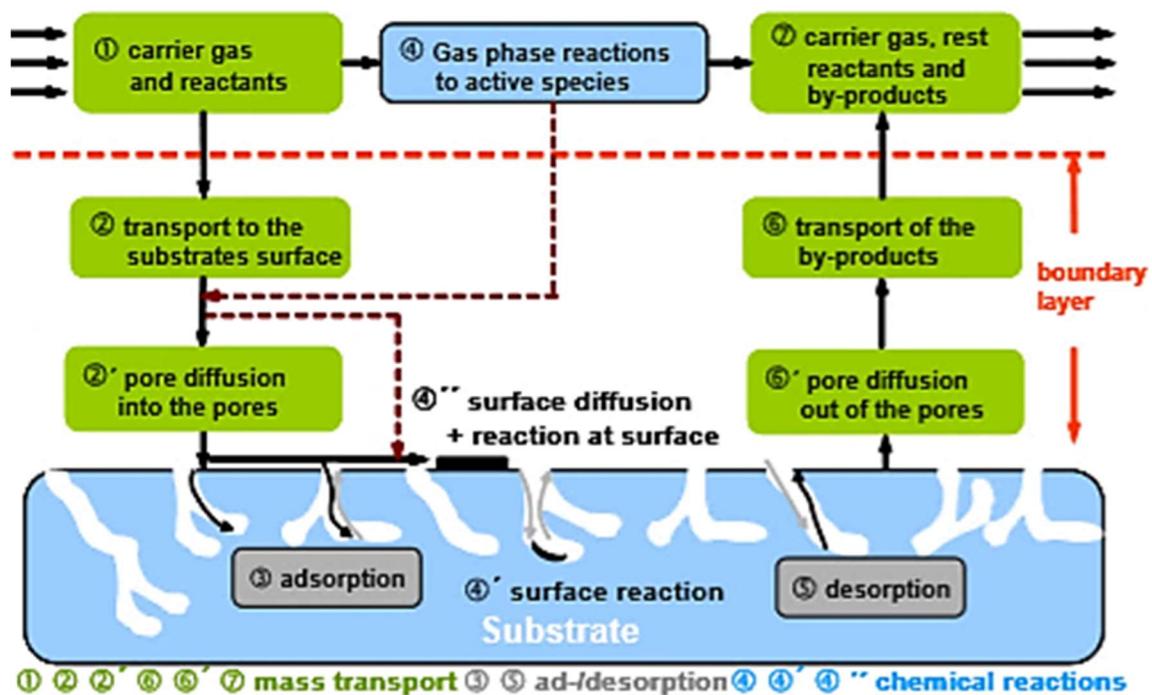


Figure 32 Phénomènes physico-chimiques ayant lieu dans un réacteur de CVI¹¹

Comme indiqué en Figure 32, les principales étapes de la CVI sont : le transport des gaz et des réactifs dans le réacteur, le transport de ces gaz dans la couche limite, l'adsorption, la diffusion et les réactions en surface de la zéolithe, la désorption des produits de ces réactions et le transport des gaz hors de la couche limite puis hors du réacteur¹¹. Ces phénomènes seront décrits dans les paragraphes suivants.

Transport des gaz dans le milieu libre

Le transport des gaz dans le milieu libre, c'est-à-dire hors de la zéolithe, dépend de différents paramètres, reliés entre eux par le nombre de Reynolds Re , exprimé dans l'Équation 13. Ce nombre est le ratio entre les forces inertielles et les forces de viscosité¹².

$$Re = \frac{\rho v D}{\eta} = \frac{v D}{\gamma}$$

Équation 13 Nombre de Reynolds

Où ρ est la masse volumique du gaz ($\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$), v est la vitesse des gaz (m/s), D le diamètre du réacteur (m), η la viscosité dynamique (Pa.s), et γ la viscosité cinématique (mm^2/s). La viscosité cinématique de l'azote est de l'ordre de $15.75 \text{ mm}^2/\text{s}$ ¹³.

Si le nombre de Reynolds est supérieur à 2100, on a affaire à un écoulement turbulent, s'il est inférieur à 2100, l'écoulement est laminaire¹². Des nombres de Reynolds inférieurs à 100 sont généralement utilisés pour la CVI et la CVD¹⁴.

Le profil de vitesse des gaz ainsi que le profil de concentration en réactifs dans le réacteur varient de façon similaire¹⁴. Les Figure 33 et Figure 34 montrent qu'à l'entrée du réacteur ($X=0$), les profils de vitesse et de concentration varient de façon homogène. Par la suite, on constate l'apparition d'une zone appelée « couche limite » à mesure qu'on s'éloigne de l'entrée du réacteur, dans laquelle le profil de vitesse/ concentration varie de façon significative¹².

L'Équation 14 donne l'expression de l'épaisseur de la couche limite Δ , qui dépend de la distance à partir de l'entrée du réacteur X en m et du nombre de Reynolds Re . Le symbole \propto signifie « proportionnel ».

$$\Delta \propto \sqrt{\frac{X}{Re}}$$

Équation 14 Expression de la couche limite¹²

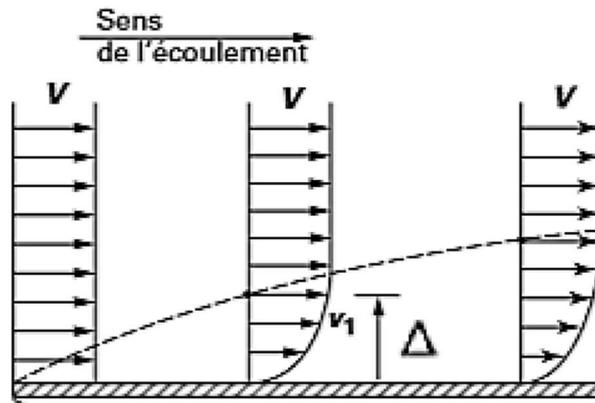


Figure 33 Profil de vitesse et couche limite¹²

Changes in reactant concentration

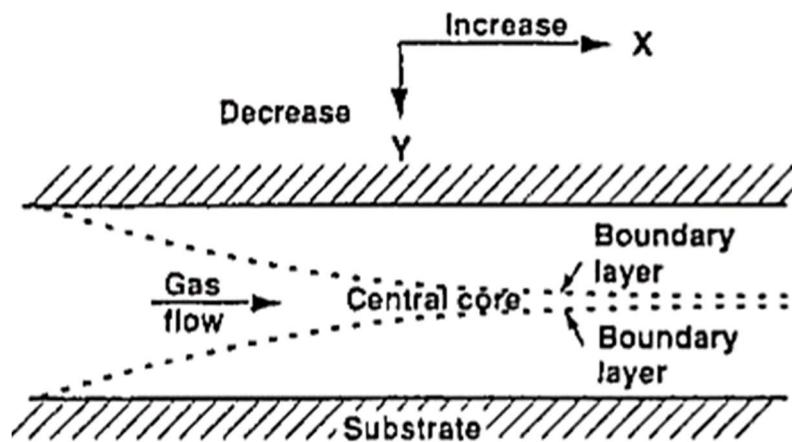


Figure 34 Profil de concentration des réactifs et couche limite¹⁴

Par ailleurs, afin de quantifier le temps passé par les gaz dans la zone chaude, on calcule le temps de séjour des molécules de gaz dans la zone chaude, défini par l'Équation 15:

$$t_s = \frac{V}{Q \frac{T P_0}{T_0 P}}$$

Équation 15 Expression du temps de séjour¹⁰

Où V est le volume de la zone chaude en m³, Q est le débit total des gaz en m³/s, exprimé à T₀=300K et P₀=1atm, T est la température moyenne dans la zone chaude et P est la pression totale. Cette valeur est utilisée pour étudier l'aspect cinétique de la CVI. On observe les réactions ayant lieu à temps de séjour, température et pression fixés.

Choix du précurseur carboné : le n-butane

Diverses études ont été menées sur l'influence du gaz inerte sur le taux de dépôt de carbone sur le substrat, les travaux de Yin et de ses collaborateurs¹³ ont montré que l'hydrogène a tendance à inhiber les réactions de dépôt (réactions hétérogènes), tandis que l'azote et l'argon conduisent à de meilleures performances. Les précurseurs carbonés couramment utilisés pour la fabrication de ZTC sont l'acétylène¹⁵, l'éthylène¹⁶, le propène¹⁷, le butylène¹⁸, le benzène, le méthane¹⁹ et l'acétonitrile²⁰.

Toutefois, cette étude bibliographique n'a pas permis de trouver des informations sur le butane comme précurseur carboné pour l'infiltration en phase vapeur de zéolithe. Il s'agira donc d'étudier la possibilité d'utiliser le butane comme précurseur carboné.

Réactions homogènes : craquage du n-butane dans la phase gazeuse

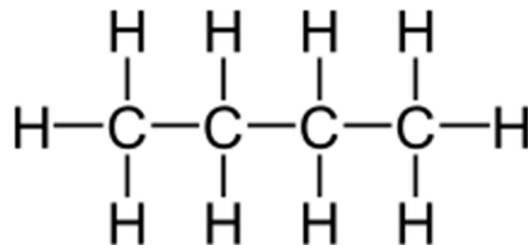


Figure 35 Molécule de n-butane, source de l'image : Wikimedia Commons

Le n-butane, de formule C_4H_{10} , représenté en Figure 35, a la particularité de se décomposer à $780^\circ C$ sous pression atmosphérique selon les réactions suivantes²¹ :



On en déduit que le butane n'est pas l'unique précurseur carboné intervenant dans le dépôt de pyrocarbone dans les pores de la zéolithe. Par ailleurs, la pyrolyse du butane a lieu à une température inférieure à la température de dégradation de la zéolithe, de l'ordre de $1000^\circ C$ ¹. On cherche alors à savoir quels sont les gaz majoritairement présents dans le milieu libre.

Le Tableau 2 donne les sélectivités, c'est-à-dire le nombre de moles de réactifs produits pour 100 moles de butane craquées, des différents produits de la pyrolyse du butane à $800^\circ C$.

<i>n</i> -Butane				
Temperature (°C)	780		800	
Space time (s)	0.50	0.87	0.60	0.87
Conversion (%)	8.65	14.36	14.78	22.77
Selectivities (moles per 100 moles HC cracked)				
CH ₄	33.53	36.14	35.86	37.20
C ₂ H ₄	60.35	61.14	62.45	67.72
C ₃ H ₆	78.73	77.16	75.03	71.76
C ₂ H ₆	4.97	5.64	7.04	5.89

Tableau 2 Sélectivités des produits de la pyrolyse du butane²²

D'après ce tableau, les produits majoritairement présents après craquage du butane à 800°C sont donc le propylène C₃H₆ et l'éthylène C₂H₄. On s'intéressera donc par la suite aux réactions hétérogènes (c'est-à-dire aux réactions de dépôt de pyrocarbone) de ces deux gaz.

Réactions hétérogènes : dépôt de pyrocarbone

Le butane se décomposant en plusieurs produits lors de sa pyrolyse, on en déduit que plusieurs réactions hétérogènes sont susceptibles de se produire.

La Figure 36 montre des schémas simplifiés des réactions de dépôt de carbone C_∞ pour le propylène et l'éthylène, les deux gaz majoritairement produits lors du craquage du butane, dont les réactions sont également représentées.

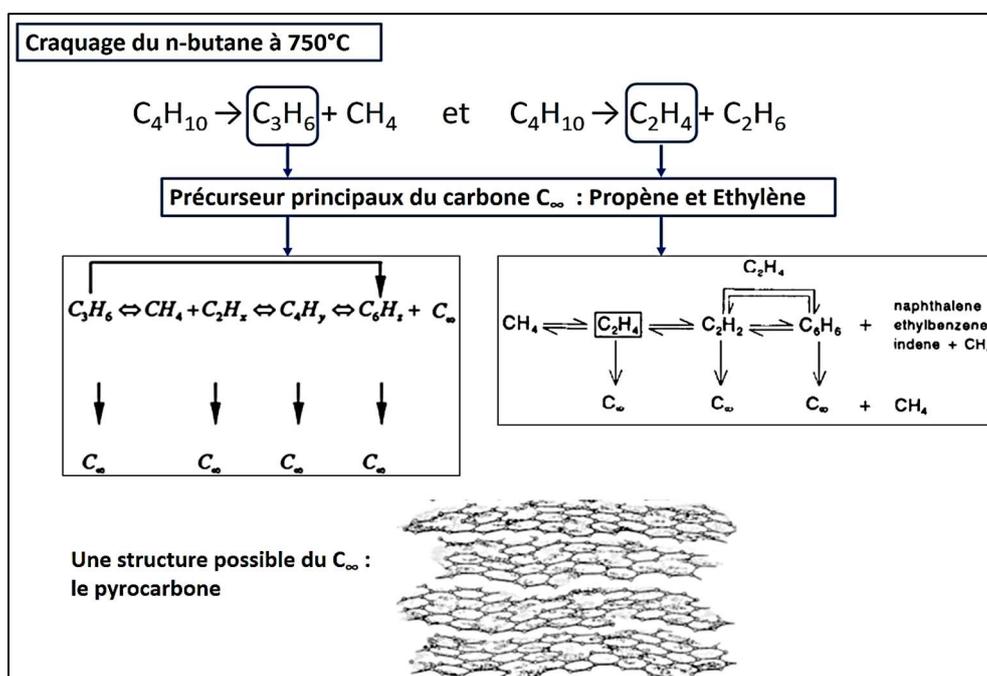


Figure 36 Craquage du *n*-butane à 750°C, d'après les ref^{10,16,17,19,22-26}

Le type de carbone que l'on rencontre usuellement en CVD/CVI est le pyrocarbone.

Le pyrocarbone est une structure du carbone similaire au graphite comportant donc un empilement de plans de graphène avec beaucoup plus de défauts tant au sein des plans que dans l'empilement des plans¹⁰. La formation de ce pyrocarbone suit les mêmes mécanismes que tout autre structure cristalline : nucléation, coalescence, croissance Selon Kaae²⁷, la nucléation peut aussi avoir lieu en phase gazeuse et pas uniquement en surface du substrat.

Les Figure 37 et Figure 38 montrent des exemples de diffractogrammes des rayons X et le spectre Raman du pyrocarbone. Des explications sur ces techniques de caractérisations seront données plus loin.

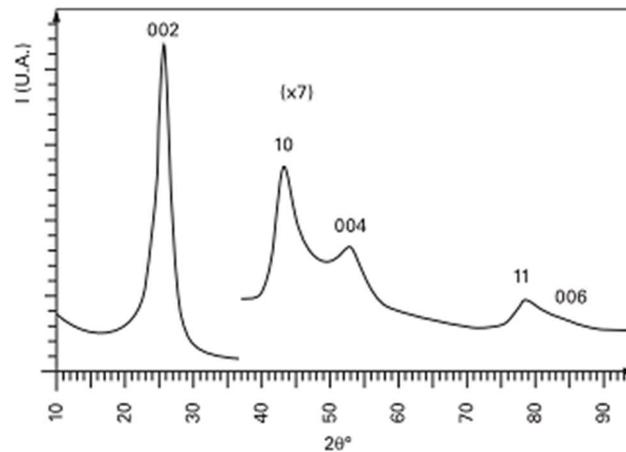


Figure 37 Diagramme de diffraction des rayons X ($\lambda=1.54\text{\AA}$) d'un pyrocarbone, « x7 » correspond au grossissement appliqué aux pics moins intenses afin de les rendre plus visible, issu de la ref²⁸

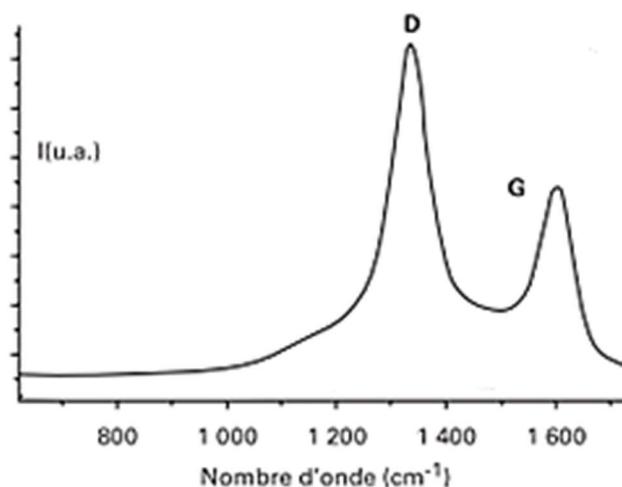


Figure 38 Exemple de spectre Raman du pyrocarbone, issu de la ref²⁸

b) Paramètres expérimentaux d'infiltration chimique en phase vapeur

Caractéristiques du four

La synthèse par CVI a été effectuée à l'aide d'un four horizontal cylindrique fabriqué au laboratoire d'un diamètre de 43 mm et d'une longueur de 410 mm. Le réacteur est en alumine et le chauffage est fait au moyen de résistances électriques. Le système de refroidissement est composé de colliers situés en entrée et en sortie du réacteur, reliés au circuit d'eau du laboratoire. Un vase d'expansion relié à une pompe à vide est également connecté en sortie du réacteur. La Figure 39 est un schéma de l'installation.

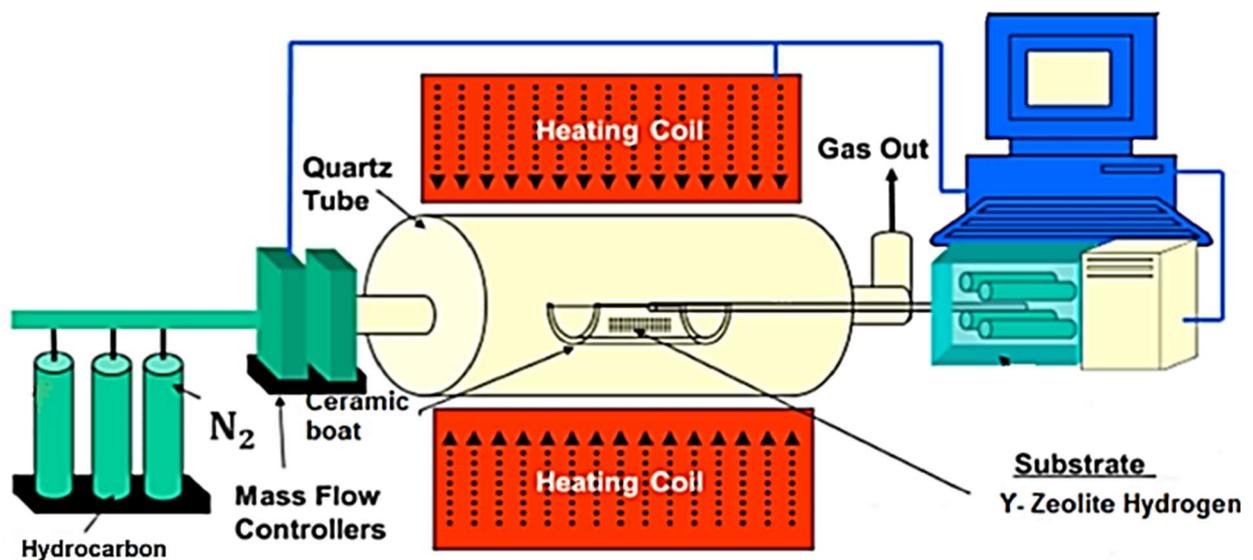


Figure 39 Schéma de l'installation, adapté de la ref²⁹

Creuset et zone chaude du four

Le creuset en alumine mesure 120mm de long pour 16mm de haut. Ces dimensions sont suffisantes pour générer une couche limite supplémentaire localement. La zéolithe est placée au fond du creuset en l'étalant avec une spatule. La Figure 40 représente la zéolithe dans le creuset avant insertion dans le four.



Figure 40 Zéolithe dans le creuset avant insertion dans le four

Le creuset est inséré de sorte qu'il se trouve dans la zone chaude du réacteur. La Figure 41 est le profil de température du four CVI. La taille du creuset correspond à la taille de la zone chaude (12cm). Il est à noter que le profil de température du four révèle une différence de 30°C entre la consigne du four et la température réellement vue par l'échantillon, ce qui doit être pris en compte. La température de consigne est de 780°C et la température vue par l'échantillon dans la zone chaude est de 750°C.

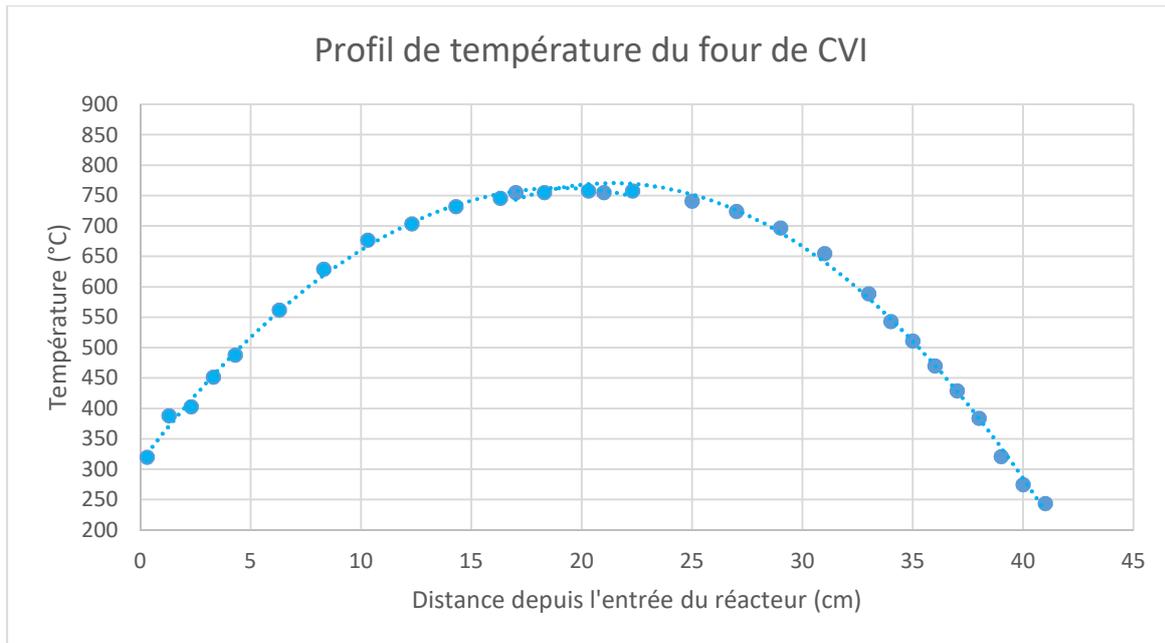


Figure 41 Profil de température du four de CVI, réalisé avec un thermocouple N et thermomètre de marque LS-83, les points bleus correspondent aux points expérimentaux et la courbe en pointillés à une courbe de tendance reliant les points entre eux.

Débits et pression

Afin d'optimiser le rendement des réactions de dépôt de pyrocarbone, on cherche à maximiser le temps passé par les gaz dans la zone chaude du réacteur, c'est-à-dire le temps de séjour. Pour cela, on travaille à pression atmosphérique. En ce qui concerne les débits, ils doivent être les plus faibles possible, afin de maximiser le temps de séjour et minimiser le nombre de Reynolds, ce qui permettra de conserver un écoulement laminaire.

Un paramètre important sera donc le ratio entre le débit de gaz vecteur et le débit du précurseur carboné. On cherche donc à avoir un débit de gaz inerte le plus important possible par rapport au précurseur, tout en gardant un nombre de Reynolds inférieur à 100. D'après

ces considérations, les réglages de la CVI ont été établis lors d'une précédente étude, réalisée par Nathanaël Bonpant lors de son stage au laboratoire. Le gaz vecteur utilisé est l'azote, à un débit de 95mL/min, et le précurseur carboné est le butane, introduit dans le réacteur à un débit de 11mL/min. La pression à l'intérieur du réacteur est la pression atmosphérique. Le vide a été fait dans le réacteur avant d'introduire l'azote. Avec ces débits et pressions, les pressions partielles des gaz sont les suivantes :

$$p_{N_2} = 90kPa \text{ et } p_{C_4H_{10}} = 10kPa$$

La pression partielle de l'azote étant la plus élevée, on en déduit que l'azote est le gaz prédominant dans le réacteur. Le temps de séjour du butane dans la zone chaude et le nombre de Reynolds sont :

$$t_s = 96s \text{ et } Re = 30$$

Le nombre de Reynolds est égal à 30, ce qui est très inférieur à 100, la valeur habituellement utilisée en CVI. Le nombre de Reynolds a été calculé en prenant uniquement en compte la viscosité cinématique de l'azote, le gaz prédominant. Cette valeur est donc un ordre de grandeur, suffisant pour affirmer que l'écoulement est laminaire.

Time-On-Stream

Le TOS (Time-On-Stream) est le temps durant lequel on laisse s'écouler l'hydrocarbure dans le réacteur, comme le montre la Figure 42. Ce temps est un paramètre important lors de la CVI de zéolithe, car il a une forte influence sur le taux de carbone par gramme de zéolithe, dans le matériau composite zéolithe/carbone, comme le montre la Figure 43.

En effet, plus le TOS est long, plus le taux de carbone par gramme de zéolithe est important. Toutefois, une masse de carbone par gramme de zéolithe supérieure à 0.3g entraîne un blocage des pores et la synthèse d'un matériau noté ZTC2 Diphasique, dont les propriétés seront détaillées plus loin dans d'autres sections. On remarque aussi que le taux de carbone par gramme de zéolithe varie selon une fonction logarithmique, qui permet de prédire le taux de carbone par gramme de zéolithe pour un temps d'infiltration donné.

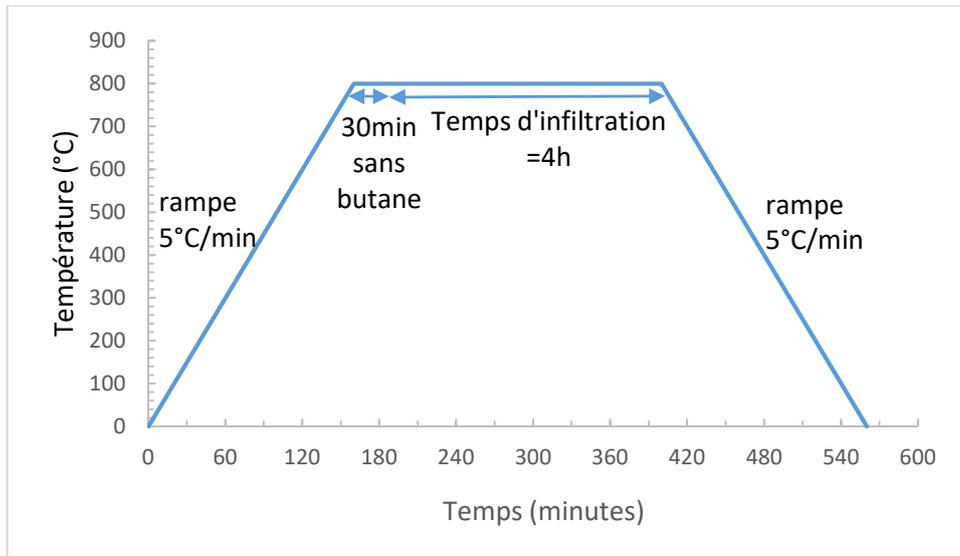


Figure 42 Variation de la température au cours du temps lors de la CVI

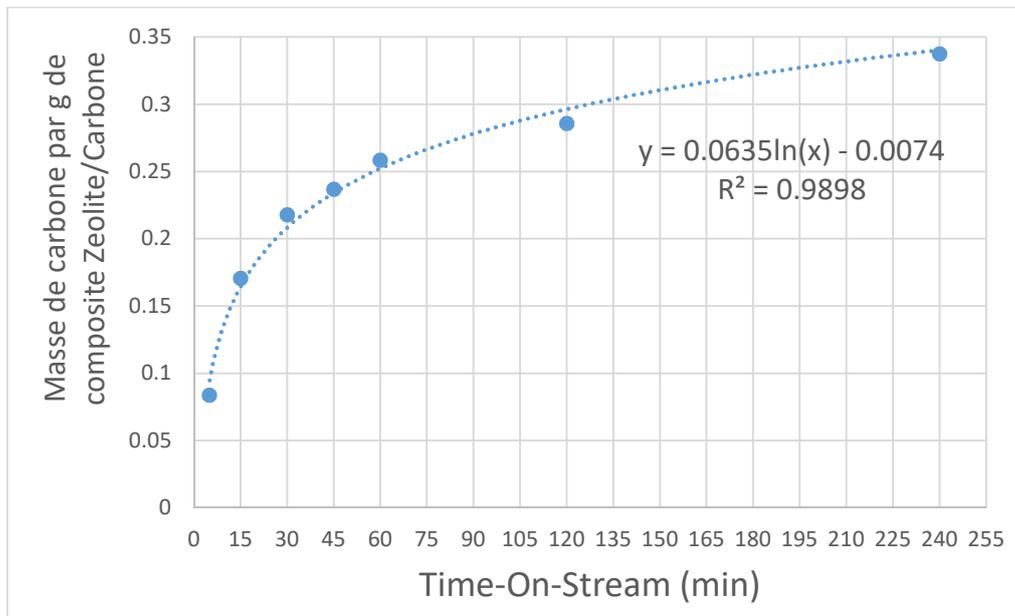


Figure 43 Masse de carbone par gramme de composite Zeolite/Carbone en fonction du TOS

Le taux de carbone par gramme de zéolithe est déterminé par analyse thermogravimétrique. Les réglages de cette technique seront explicités plus loin.

3°) Traitement HF : obtention de la ZTC

L'acide fluorhydrique (HF) est un acide faible de $pK_a=3.2$ qui est capable de dissoudre la silice mais qui est également efficace sur la zéolithe, de formule chimique $SiO_2Al_2O_3$. En effet, la forte concentration en ions H_3O^+ permet la déalumination de la zéolithe, comme représenté en Figure 44.

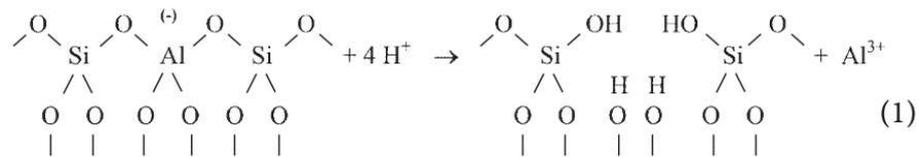


Figure 44 Réaction de déalumination de la zéolithe par traitement acide³⁰

Cette réaction de déalumination permet d'obtenir une structure principalement composée de silice, comme le montre la Figure 45.

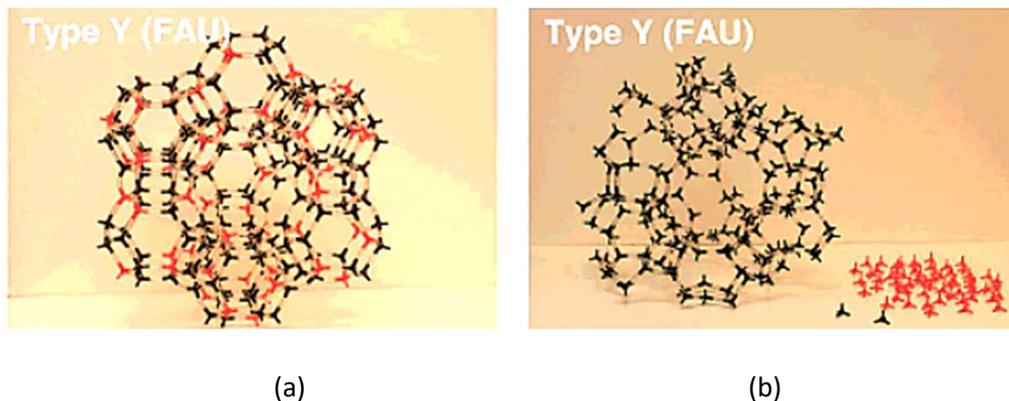
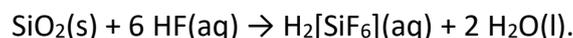


Figure 45 Représentation du réseau de la faujacite Y avant (a) et après (b) déalumination par traitement acide⁹ Les points noirs représentent les atomes de silicium et les points rouge les atomes d'aluminium. Par souci de clarté, l'oxygène n'est pas représenté

La dissolution de la silice a lieu selon la réaction suivante³¹:



La constante de réaction de cette dissolution est très élevée³² : $\beta_6 = 10^{30.6} \gg 100$. La dissolution de la silice par HF est donc une réaction quantitative.

Le taux de dissolution de la zéolithe à l'acide fluorhydrique dépend du nombre de sites d'adsorption libres⁹. Ce nombre dépend du ratio molaire $SiO_2-Al_2O_3$ décrit précédemment. Les

travaux de Hartman et ses collaborateurs⁹ ont montré que plus la quantité d'aluminium est élevée, plus la dissolution HF est efficace.

Paramètres expérimentaux : traitement HF

Les traitements HF ont été effectués en ajoutant 2mL de HF de concentration 50% massique à un mélange de 18mL d'eau distillée et de 0.65g de composite zéolithe/Carbone dans un pot en plastique ou en téflon. Le composite zéolithe/carbone est donc en présence de 20mL de solution HF 5% en masse. On laisse la réaction se faire pendant 24h sous hotte aspirante, puis on filtre à l'aide d'un papier filtre. On rince trois à quatre fois le carbone se trouvant dans le papier filtre à l'eau distillée puis on laisse sécher sous la hotte pendant une nuit. Les papiers filtres contenant les échantillons sont ensuite placés dans une étuve à 120°C pendant 24h sous pression atmosphérique.

L'analyse thermogravimétrique est ensuite utilisée pour déterminer le pourcentage en masse de zéolithe restante dans le matériau final.

B) Caractérisation

1°) Analyse thermogravimétrique

a) Principe et appareillage

L'analyse thermogravimétrie est un système qui allie balance de précision et four haute température. Le principe de cette analyse est de mesurer la perte de masse d'un échantillon à mesure que la température augmente, sous un flux de gaz donné. Le gaz injecté dans le réacteur peut être soit inerte (argon ou azote par exemple), soit contenir un oxydant (air synthétique ou CO₂ par exemple). Ces deux types d'expériences consistent respectivement à évaporer les composants et à étudier les phénomènes de combustion. La Figure 46 est un schéma légendé de l'installation utilisée, de marque TGA5500, durant ces travaux de thèse.

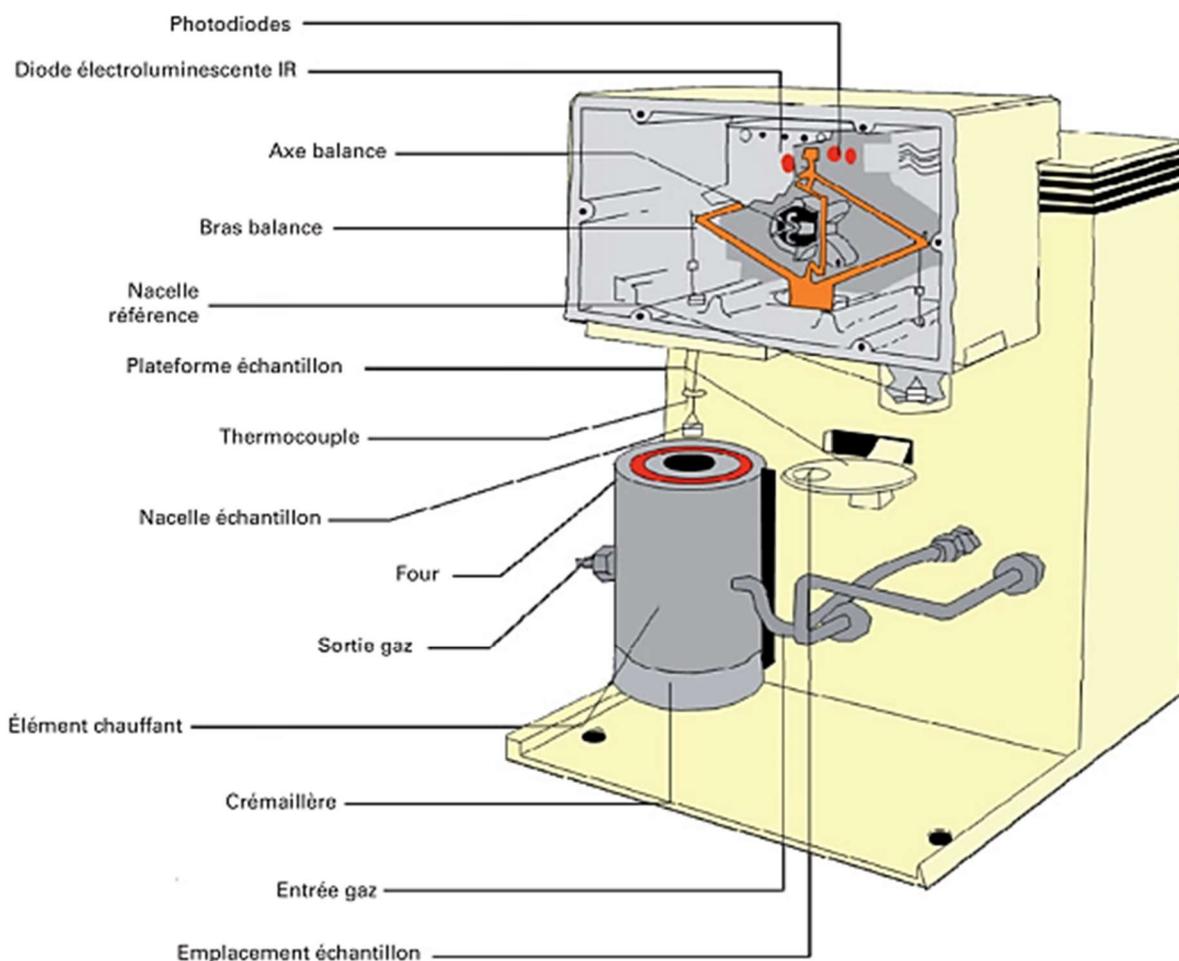


Figure 46 Installation d'analyse thermogravimétrique commercialisée par TA instrument ³³

La Figure 47 donne un schéma plus détaillé sur l'intérieur du four. L'échantillon se trouve en effet placé dans un creuset en platine adapté aux hautes températures.

Deux flux de gaz sont alors injectés dans le réacteur : le « balance flow » est un flux de gaz inerte injecté de haut en bas. Dans cette étude, nous avons réglé ce flux à 10mL/min d'azote pour les caractérisations en marche courante des échantillons.

Un second flux, noté « mass flow », est injecté de manière perpendiculaire au « balance flow ». Sauf indication contraire, dans la suite de ce manuscrit, le « mass flow » sera réglé à 25mL/min d'air synthétique afin d'obtenir une combustion du carbone.

Par ailleurs, la rampe de montée en température est de 5°C/min de la température ambiante jusqu'à 800°C. Le temps de pallier à 800°C est égal à 15min et la rampe de descente en température jusqu'à l'ambiante est de 30°C/min.

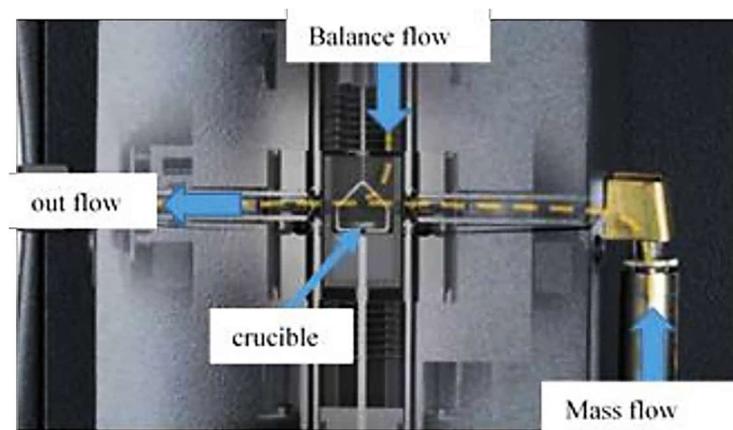


Figure 47 Schéma du four de l'ATG utilisé dans cette étude. D'après la documentation technique de TA instruments et la ref³⁴

L'utilisation de l'analyse thermogravimétrique permet notamment de calculer le taux de carbone infiltré par gramme de zéolithe dans le cas du composite Zéolithe/Carbone.

b) Détail du calcul de la masse de carbone par gramme de zéolithe

L'analyse thermogravimétrique du composite Zéolithe/Carbone permet d'estimer la masse de carbone adsorbée par la zéolithe. La Figure 48 précise les notations utilisées pour ce calcul.

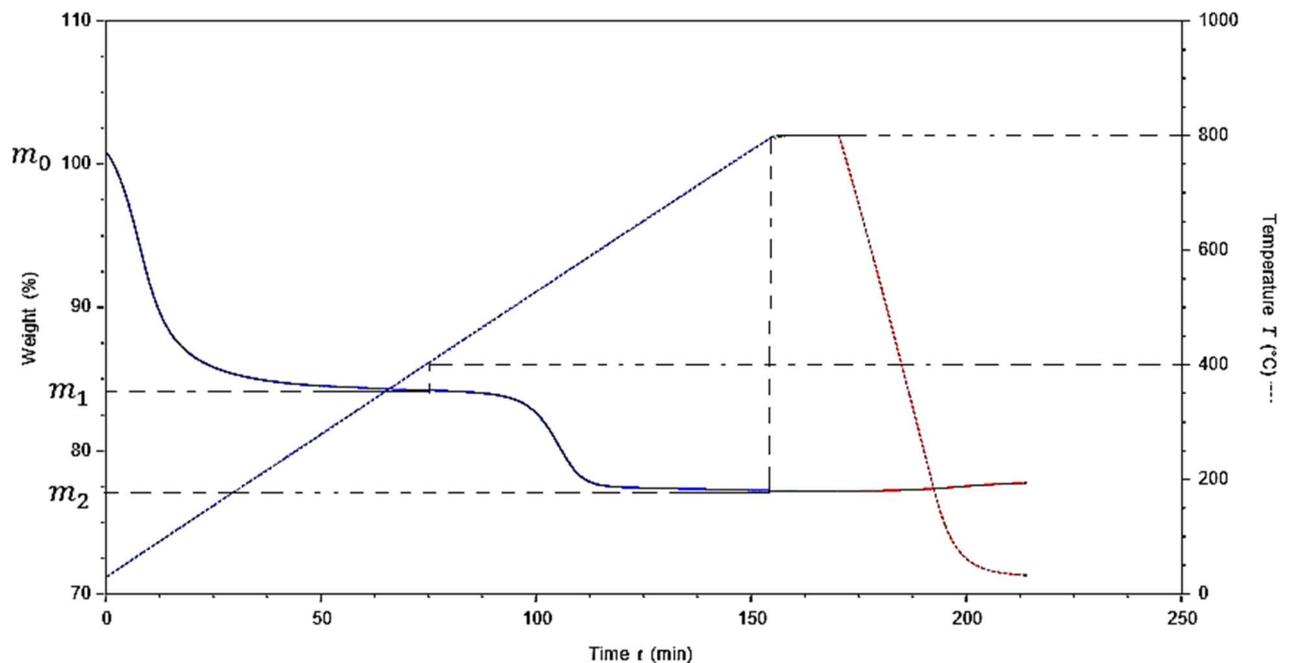


Figure 48 Exemple d'analyse thermogravimétrique sous air d'un composite Zéolithe/Carbone pour la détermination de la masse de carbone par gramme de zéolithe

Sur la Figure 48, m_0 est la masse initiale de l'échantillon, m_1 la masse de l'échantillon à 400°C après désorption complète de tous les composés organiques volatiles et autre vapeur d'eau de la zéolithe et m_2 est la masse de zéolithe restante à 800°C.

$\Delta m = m_1 - m_2$ est donc la perte en masse correspondant à la dégradation du carbone.

$$\frac{\Delta m}{m_2} = \text{masse de carbone par gramme de zéolithe}$$

$\frac{\Delta m}{m_2}$ est le rapport de la perte de masse après dégradation du carbone sur la masse initiale de zéolithe. Avec cette valeur, on obtient donc le taux de carbone par gramme de zéolithe dans le matériau composite Zéolithe/Carbone.

c) Tracé de la dérivée

Afin d'analyser les thermogrammes, et notamment mieux distinguer les différentes étapes de la combustion, on utilise la dérivée de la courbe ATG, notée DTG. Grâce à cette méthode, un ensemble de températures de limite de stabilité peut être déterminé pour chaque type de matériaux dans le cas d'un matériau composite ou multiphasique, ou plus généralement chaque étape de la combustion. Des informations sur la cinétique de réaction peuvent donc être extraites de la courbe DTG³³. La Figure 49 est un exemple d'analyse thermogravimétrique d'une ZTC contenant deux phases, on remarque donc deux pics distincts sur la dérivée ATG ;

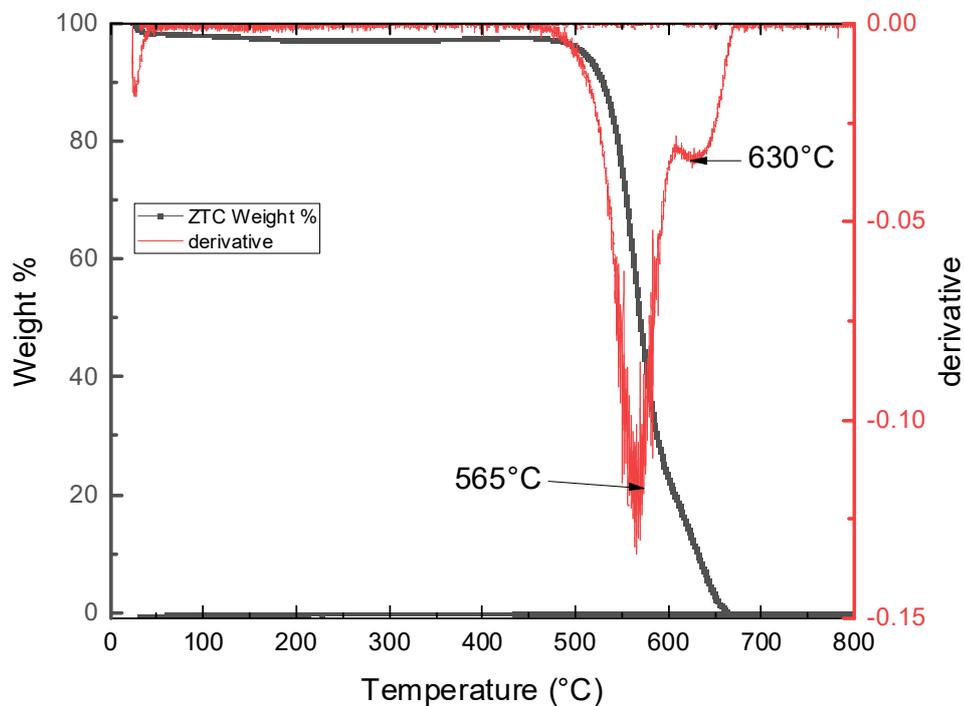


Figure 49 Analyse thermogravimétrique sous air du matériau initial présentant deux pics sur la dérivée ATG, rampe constante de 5°C/min

Cette figure, nécessaire à la compréhension de la démarche, sera reproduite en début de chapitre 4 et commentée plus en profondeur dans ce chapitre.

2°) Raman

La spectroscopie Raman consiste en l'excitation d'un échantillon à l'aide d'un laser d'une longueur d'onde donnée (par exemple 532nm, 638nm ou 785nm) puis en l'observation de la diffusion inélastique de la lumière, associée à l'émission d'un phonon (Stokes) ou l'absorption d'un phonon (anti-Stokes). En connaissant la différence d'énergie entre la lumière incidente et la lumière émise, il est possible de calculer le décalage Raman (cm^{-1}). Ainsi, il est possible d'obtenir la fréquence du phonon, ce qui permet d'étudier la structure du matériau.

a) Raman du carbone

Le spectre Raman du carbone graphitique hybridé sp^2 est classiquement constitué d'une bande G, située à un décalage Raman d'environ 1580cm^{-1} , qui existe pour tous les systèmes hybridés sp^2 C-C, y compris pour le carbone amorphe, les nanotubes, le graphite, le graphène, etc^{35,36}, comme le montre la Figure 50.

En revanche, la bande D apparaît à un décalage Raman d'environ 1350cm^{-1} pour une longueur d'onde de 532nm. Cette bande est associée à la perte locale de symétrie, c'est-à-dire à des atomes de carbone hybridé sp^3 , à des lacunes dans la structure carbonée, des joints de grains dans la structure cristalline, à des effets de bords³⁶, ou encore à une courbure sans défauts³⁷.

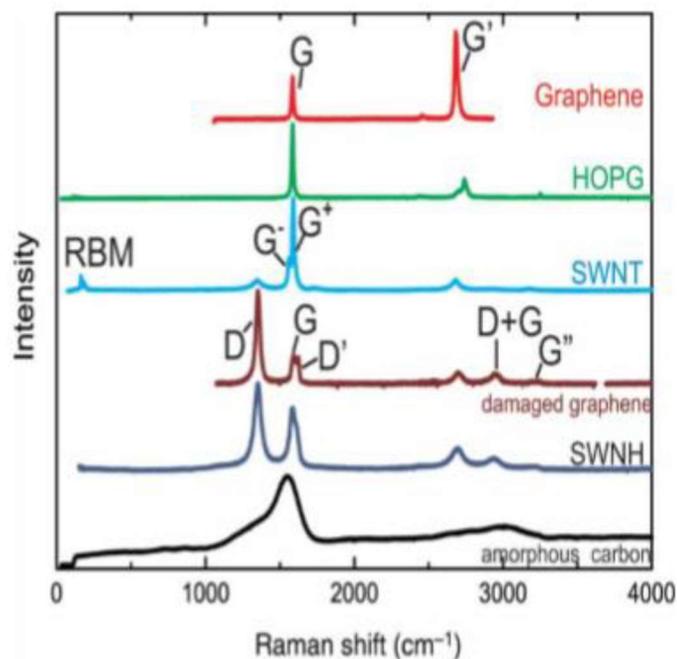


Figure 50 Spectres Raman de différents carbones hybridés sp^2 , ref³⁵

b) Paramètres expérimentaux : Spectroscopie Raman

L'analyse spectroscopique Raman a été réalisée avec un microscope Raman de marque Xplora Horiba Scientific. La longueur d'onde utilisée était de $\lambda = 532\text{nm}$ avec un spot laser de $1\mu\text{m}$ et une intensité de 10% (Olympus TH4-200). Le grossissement du microscope était $\times 50$. Pour chaque spectre, le temps d'acquisition était de 8x50s.

Avant la mesure, une calibration de l'appareil avec un échantillon de HOPG (highly oriented pyrolytic graphite) a été effectuée, la bande G de cet échantillon se trouvant à 1582cm^{-1} .

3°) Diffraction des Rayons X

a) Rappels de cristallographie

Afin de déterminer l'orientation et la position des plans du réseau cristallin, on a recours aux indices de Miller. Ces indices sont définis à partir de trois vecteurs unitaires notés \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} . Ces trois vecteurs définissent un système de coordonnées à partir desquelles on définit des directions, notées entre crochets comme par exemple [102], comme illustré sur la Figure 51.

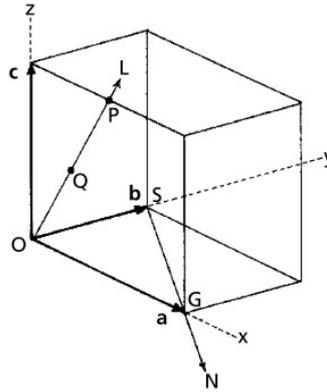


Figure 51 Maille élémentaire définie par les vecteurs unitaires \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} . OL et SN sont respectivement les directions [201] et [110], ref³⁸

A partir de ces directions, on définit par translation une famille de plans parallèles entre eux et perpendiculaires aux directions évoquées précédemment. Ces plans sont notés entre parenthèse grâce aux indices de Miller, notés (hkl), comme représenté sur la Figure 52.

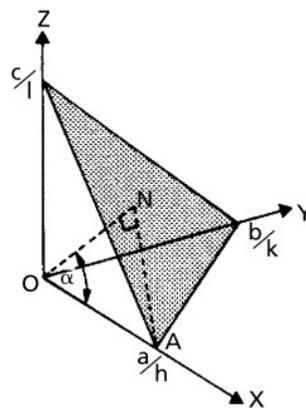


Figure 52 Intersection d'un plan réticulaire d'indice de Miller (hkl) et des vecteurs unitaires. $ON=d$ =distance interplanaire, ref³⁸

La distance entre ces plans réticulaires est déterminée par diffraction des rayons X.

b) Principe de la diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X consiste à envoyer un rayon de longueur d'onde λ à un angle incident θ en degrés, afin de déterminer la distance d entre les plans du réseau cristallin, comme cela est illustré en Figure 53.

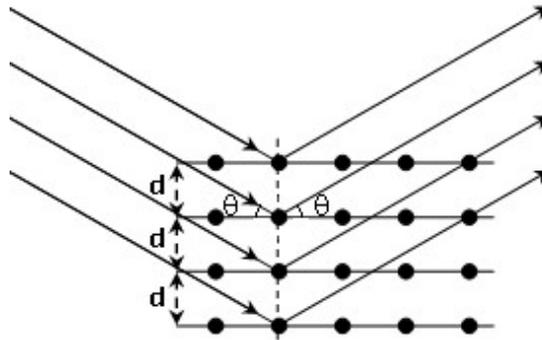


Figure 53 Principe de diffraction des rayons X, source de l'image: Wikimedia Commons

Le calcul de la distance interplanaire d se fait avec la loi de Bragg, rappelée dans l'Équation 16.

$$2d\sin(\theta) = n\lambda$$

Équation 16 Loi de Bragg

Où n est un entier non nul, θ est l'angle incident en degré, λ est la longueur d'onde du rayon incident en nm et d est la distance interplanaire en nm.

En complément, la loi de Scherrer, donnée en Équation 17, permet d'accéder à la taille des cristallites L_C à partir de la position des pics et de leur intensité par le biais de la largeur à mi-hauteur de ces-derniers.

$$L_C = \frac{K\lambda}{FWHM \cdot \cos(\theta)}$$

Équation 17 Loi de Scherrer

Où K est une constante égale à 0.89, λ est la longueur d'onde en nm, FWHM est la largeur à mi-hauteur du pic en radians, et θ est l'angle de diffraction en radians.

c) Matériel expérimental : diffraction des rayons X

Les spectres de diffraction des rayons X ont été obtenus à partir d'un générateur Rigaku Micromax HF007 avec une source XRF $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$. Les données sont collectées par un détecteur 2D MAR345 de Mar-research donnant accès à une gamme 2θ de 3° à 55° . Les mesures ont été effectuées en plaçant les échantillons dans des capillaires en verre de diamètre 1mm.

4°) XPS : Spectroscopie d'électrons induits par rayons X

a) Principe de la méthode

Les informations données dans cette section proviennent de la ref³⁹.

L'XPS est une méthode semi-quantitative d'analyse de surface qui consiste à envoyer des rayons X sur le matériau étudié. Les photons interagissent alors avec les atomes du matériau et provoquent l'émission d'électrons. On mesure alors une énergie de liaison, souvent notée « binding energy » et une intensité. L'énergie de liaison correspond à la différence d'énergie entre l'état final et l'état initial après que le photoélectron ait quitté l'atome. Les électrons émis ont une énergie cinétique KE mesurée donnée par l'Équation 18 :

$$KE = h\nu - BE - \Phi_S$$

Équation 18

Où $h\nu$ est l'énergie du photon, BE est l'énergie de liaison, Φ_S est une fonction d'onde caractéristique du spectromètre utilisé. Chaque terme est ici exprimé en électron-volt eV. A noter que l'on prend pour référence le niveau de Fermi, qui a une énergie de liaison égale à 0 eV. La Figure 54 donne le fonctionnement de l'XPS.

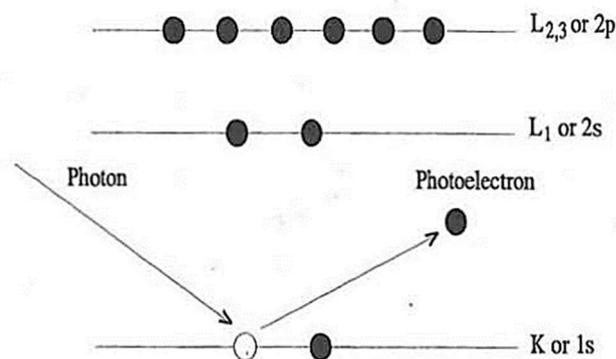


Figure 54 Emission en XPS : Un photon incident provoque l'émission d'un photoélectron, issu de la ref³⁹

Chaque élément ayant une énergie de liaison différente, on peut ainsi identifier les éléments présents en surface des matériaux et calculer leur pourcentage atomique au moyen de l'XPS. Par exemple, l'énergie de liaison du carbone C1s est à 285eV. On peut également identifier l'état chimique dans lequel se trouve l'élément, par exemple en discriminant le carbone sp^2 du carbone sp^3 pour les atomes de carbone. La Figure 55 montre un exemple de spectre C1s d'un édifice carboné.

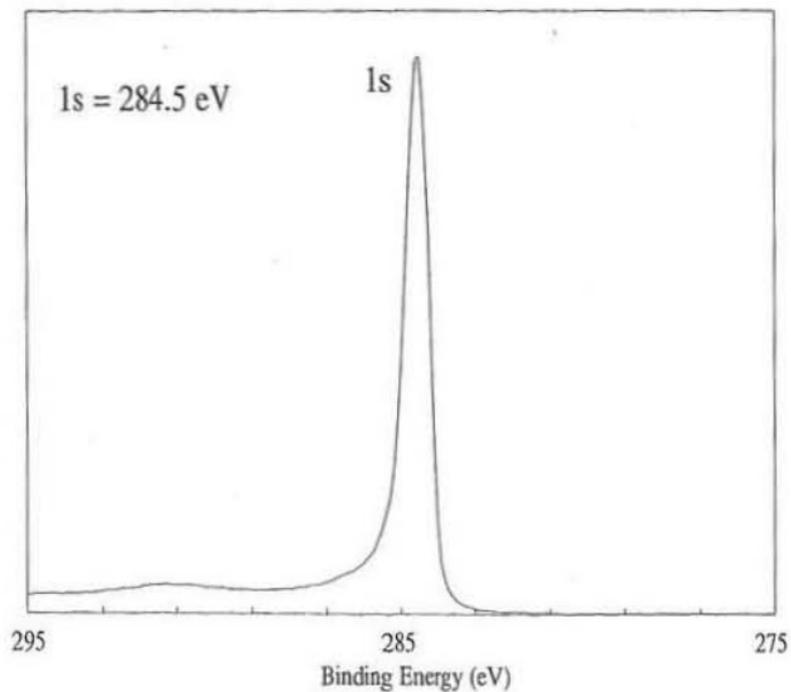


Figure 55 Exemple de spectre XPS d'une structure carbonée, issu de la ref³⁹

b) Paramètres expérimentaux XPS

Les mesures d'XPS ont été effectuées à la plateforme Placamat par Christine Labrugère-Sarroste. L'appareil utilisé est un spectromètre de marque K-Alpha ThermoFisher Scientific. La taille du spot de rayons X est de 400 μm . La source des rayons X est Al K-Alpha de longueur d'onde 1486.6 eV.

Les échantillons sous forme de poudre sont appliqués sur un support en indium puis mis sous ultravide avant observation.

5°) Isothermes Brunner Emmet Teller

a) Phénomène d'Adsorption/Désorption

L'adsorption correspond au phénomène d'adhésion d'atomes, d'ions ou de molécules de gaz ou de liquide sur une surface solide, comme cela est illustré en Figure 56. Le phénomène inverse de l'adsorption est la désorption³. Il existe deux types d'adsorption : l'adsorption physique qui est réversible et régie par des forces de Van der Waals et l'adsorption chimique, qui est irréversible et qui conduit à la formation d'une liaison covalente entre la molécule adsorbée et la surface.

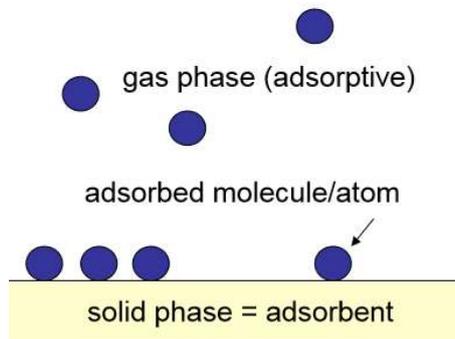


Figure 56 Principe de l'adsorption⁴⁰

Afin de quantifier le phénomène d'adsorption, on calcule le rapport entre le volume total de molécules adsorbées V et le volume d'une seule couche de molécules adsorbées V_m , que l'on note Θ . Ce rapport dépend de la pression à laquelle on réalise l'expérience P , de la pression de vapeur saturante du gaz P_0 et d'une constante notée C qui dépend de plusieurs grandeurs thermodynamiques⁴⁰, comme l'indique l'Équation 19.

$$\Theta = \frac{C \left(\frac{p}{p_0} \right)}{\left(1 - \frac{p}{p_0} \right) \left(1 - \frac{p}{p_0} + C \frac{p}{p_0} \right)} = \frac{V}{V_m}$$

Équation 19 Expression de Θ en fonction du volume adsorbé^{40,41}

Le calcul de Θ permet de tracer la droite BET (Brunauer Emmet Teller)⁴² comme décrit en Figure 57. L'expression de Θ peut être utilisée pour exprimer le volume total de molécule adsorbée en fonction du rapport P/P_0 . On obtient alors l'équation d'une droite dont la pente permet de calculer la surface spécifique comme décrit dans l'Équation 20.

$$\frac{P/P_0}{V(1-P/P_0)} = \frac{C-1}{V_m C} \cdot \frac{P}{P_0} + \frac{1}{V_m C} = A \cdot \frac{P}{P_0} + B$$

Équation 20 équation de la droite BET^{40,41}

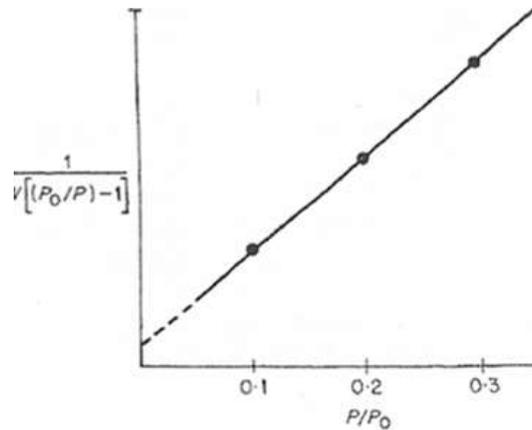


Figure 57 Droite BET⁴⁰

On définit la surface spécifique comme la section de la molécule adsorbée multiplié par le nombre de molécule adsorbées⁴⁰. La surface spécifique est définie par l'Équation 21:

$$S = \sigma_{ads} N_m$$

Équation 21

σ_{ads} : aire de la section de la molécule adsorbée (\AA^2), calculée en fonction de la masse moléculaire, du nombre d'Avogadro et de la densité de la phase condensée

N_m : nombre de molécules adsorbées.

L'aire de la section de la molécule adsorbée, notée σ_{ads} est calculée avec l'Équation 22, ref⁴³ :

$$\sigma = 3.464 \left(\frac{M}{4\sqrt{2}N\rho} \right)^{2/3}$$

Équation 22

M: masse moléculaire

N_A : nombre d'Avogadro

ρ : densité de la phase condensée (solide ou liquide)

Les adsorbats traditionnellement utilisés pour tracer les isothermes BET sont l'azote à 77K, le Krypton à 77K et le CO₂ à 273K⁴⁰. Plus la surface spécifique est élevée, meilleures sont les

propriétés d'adsorption. Mais il existe également une influence de la taille de pores sur les phénomènes d'adsorption des ions par exemple⁴⁴⁻⁴⁷. Le Tableau 3 donne des valeurs usuelles d'aire de section d'adsorbats couramment utilisés. L'adsorbat utilisé dans ces travaux de thèse est l'argon à 77K.

Adsorptive Temperature	Cross-sectional area (Å ²)[15]	Customary Value (Å ²)
Nitrogen 77.35 K	13.0 - 20.0	16.2
Argon 77.35 K	10.0 - 19.0	13.8
Argon 87.27 K	9.7 - 18.5	14.2
Krypton 77.35 K	17.6 - 22.8	20.2
Xenon 77.35 K	6.5 - 29.9	16.8
Carbon Dioxide	14 - 22.0	
195 K		19.5
273 K		21.0
Oxygen 77.35 K	13 - 20	14.1
Water 298.15 K	6 - 19	12.5
n-Butane 273.15 K	36 - 54	44.4
Benzene 293.15 K	73 - 49	43.0

Tableau 3 Valeurs usuelles d'aires de section d'adsorbats courants en BET ainsi que leurs températures d'adsorption⁴¹

En outre, les phénomènes d'adsorption dépendent fortement de la taille des pores.

Comme cela a été dit dans le Chapitre 1, on appelle macropores les pores dont le diamètre est supérieur à 50nm, mésopores ceux dont le diamètre est compris entre 2 et 50nm et micropores les pores dont le diamètre est inférieur à 2nm⁴⁸. On rappelle que 1nm=10⁻⁹m.

Par ailleurs, plus la taille des micropores est réduite, plus ils se remplissent à des pressions faibles⁵⁰ comme cela est illustré en Figure 58. A l'inverse, les mésopores se remplissent à pression plus élevée, proche de la pression atmosphérique. La Figure 58 montre un exemple d'isothermes BET, représentant le volume de gaz adsorbé en fonction de la pression relative P/P°, P° étant la pression atmosphérique.

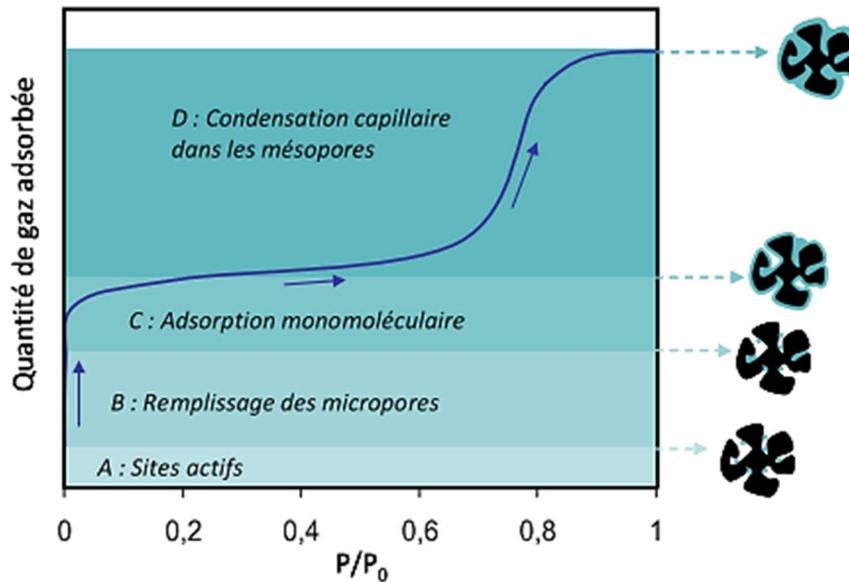


Figure 58 Schéma des étapes d'adsorption et de remplissage des pores d'une isotherme d'adsorption de type I et type IV, issu de la ref^{A7}

De même, la Figure 59 donne l'allure générale de différentes isothermes d'adsorption selon la classification de l'IUPAC^{51,52}. Ces isothermes donnent accès à différentes informations telles que la surface spécifique du matériau, ainsi que des indications sur la taille des pores. En pratique, les isothermes de types I, II et IV sont les plus courantes parmi les matériaux étudiés lors de ce travail de thèse. Nous nous concentrerons donc sur ces trois types d'isothermes uniquement.

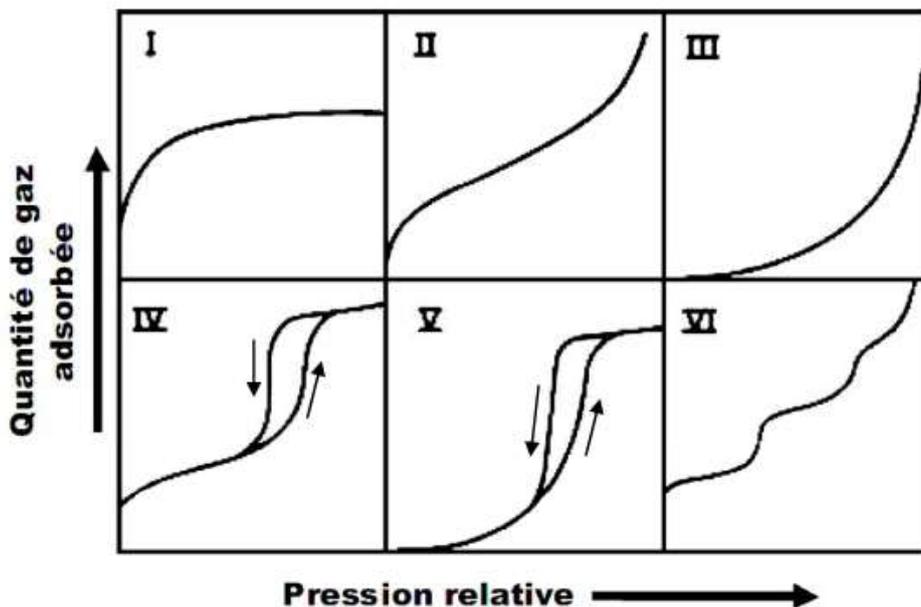


Figure 59 Les différentes isothermes d'adsorption selon l'IUPAC, issu de la ref⁵¹, modifié

Les isothermes réversibles de type I sont concaves par rapport à l'axe des pressions relatives (P/P°) et atteignent une valeur asymptotique lorsque P/P° tend vers 1. Ce type d'isotherme correspond à des solides microporeux tels que des carbones activés ou des zéolithes.

Les isothermes réversibles de type II sont celles que l'on observe habituellement chez les matériaux macroporeux ou ne contenant aucun pore. L'adsorption peut y être monocouche ou multicouche.

Les isothermes de type IV sont caractérisées par leur boucle d'hystérèse, qui est associée à la présence des mésopores. De plus, vers les pressions faibles, l'allure des isothermes de type IV est similaire à celle des types II, ce qui est usuellement interprété comme une adsorption multicouche. Les isothermes de types IV sont communes chez les matériaux mésoporeux.

Les mesures BET permettent également de calculer la distribution de taille de pores à partir des données obtenues lors de la désorption (qui correspond à un état thermodynamique plus stable que l'adsorption). On calcule alors le volume de gaz désorbé pour une taille de pores donnée, puis on utilise un modèle mathématique basé sur la géométrie des pores permettant de tracer la dérivée du volume désorbé en fonction de la taille de pores. Cette méthode de calcul se nomme la NLDFT : Non Linear Density Function Theory⁵³. La Figure 60 montre un exemple d'isotherme BET et de mesure de distribution de taille de pores pour l'adsorption du diazote à 77K sur de la silice. Récemment, Jagiello et collaborateurs⁵⁴ ont proposé une méthode NLDFT spécifiquement pour les ZTC.

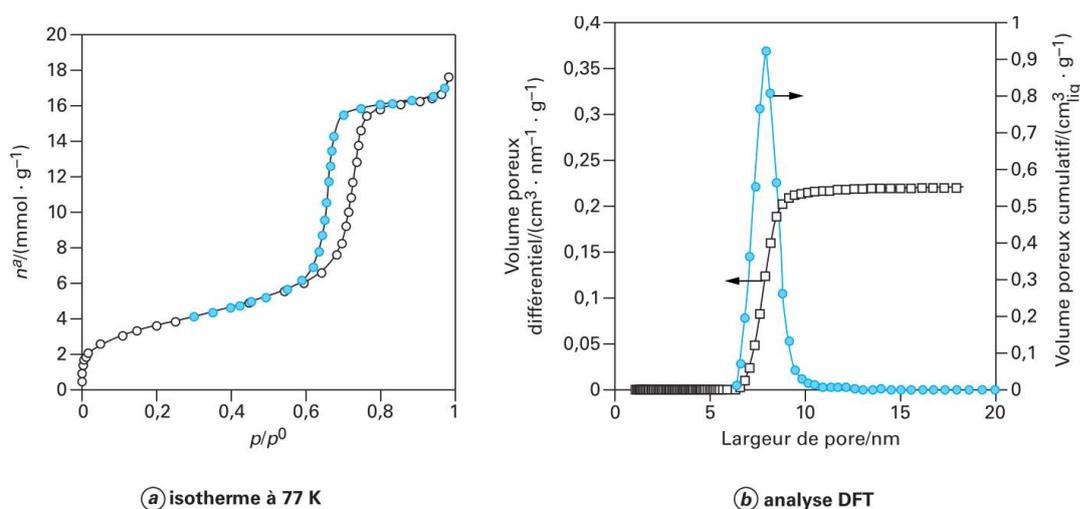


Figure 60 (a) Exemple d'isotherme BET et type IV et (b) d'analyse DFT pour l'adsorption du diazote à 77K sur une silice poreuse⁵³

b) Matériel expérimental : mesures BET

La machine utilisée est une ASAP 2020 de chez Micromeritics. Les mesures ont été effectuées par Barbara Daffos au laboratoire CIRIMAT de Toulouse. Le protocole de mesure est le suivant :

La première étape est le dégazage. On commence par introduire entre 10 et 15mg d'échantillon pour réaliser la mesure. Le premier dégazage dure 1h à 90°C, la rampe de montée en température est de 5°C/min. Le deuxième dégazage dure 12h à 300°C, la rampe de montée en température est de 2°C. La deuxième rampe de montée en température doit être beaucoup plus lente que la première. La seconde étape est l'analyse des résultats. Le programme utilisé pour l'analyse est Silica Alumina Isotherm Ar@77K. Pour le traitement des données, le logiciel SAIEUS a été utilisé. Pour le composite Zeolite/Carbone et la Zeolite-Templated Carbon, le modèle de calcul utilisé était « Carbon N2 77K 2D NLDFT Heterogeneous Surface ».

6°) Voltamétrie cyclique et impédance électrique

a) Principe

La voltamétrie cyclique est une technique électrochimique que l'on utilise ici pour évaluer le comportement capacitif d'un matériau. Il s'agit de mesurer la réponse en intensité du système face à l'application d'un potentiel variant en dents de scie en fonction du temps, comme cela est illustré en Figure 61. Dans notre cas, la tension variera entre 0 et 2.3V.

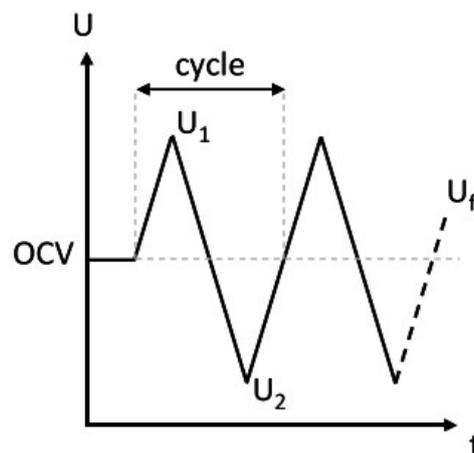


Figure 61 Evolution du potentiel de l'électrode en fonction du temps, issu de la ref⁴⁷

L'application d'un potentiel à différentes fréquences permet aussi d'étudier les réactions ayant lieu à l'interface carbone/électrolyte par le biais des mesures d'impédance électrique⁵⁵. Cette technique consiste à faire varier la fréquence du signal électrique envoyé sur la cellule électrique afin d'étudier la réponse du système. La Figure 62 est un schéma du dispositif de mesure d'impédance électrique.

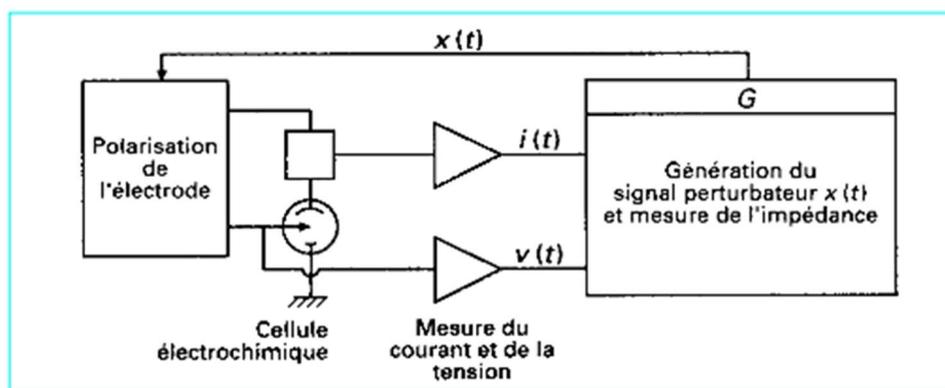


Figure 62 Principe du dispositif de mesure d'impédance électrique, issu de la ref⁵⁵

L'impédance électrique est un nombre complexe noté Z , composé d'une partie réelle notée Z' et d'une partie imaginaire notée Z'' , qui varie en fonction de la période de la tension U appliquée, notée ω . Cette mesure permet de tracer les diagrammes de Nyquist, qui donnent l'allure de la partie réelle en fonction de la partie imaginaire. L'allure du diagramme de Nyquist est un moyen d'évaluer si le système se comporte comme par exemple un condensateur de capacitance C , une résistance R , un circuit RC série ou un circuit RC parallèle, comme cela est montré en Figure 63. Il en est de même pour l'allure de la voltamétrie cyclique. Ces deux mesures sont usuellement effectuées en même temps.

On en déduit d'après cette figure que l'allure théorique de l'impédance électrique d'un supercondensateur idéal est une droite verticale. De même, la voltamétrie cyclique d'un supercondensateur idéal a une forme rectangulaire.

	Impédance électrique	Circuit équivalent	Diagramme de Nyquist	Voltamétrie Cyclique
Condensateur	$Z = Z'' = \frac{1}{jC\omega}$			
Circuit RC série	$Z = Z' + Z''$ $= R + \frac{1}{jC\omega}$			
Circuit RC Parallèle	$\frac{1}{Z} = \frac{1}{R} + jC\omega$			

Figure 63 Spectres d'Impédance et de voltamétrie cyclique de quelques circuits électriques⁵⁶

Les différents circuits représentés en Figure 63 servent à modéliser une cellule électrochimique, soit un supercondensateur, où les résistances des différents composants du système sont modélisées par une résistance en série et une résistance en parallèle de la capacitance du supercondensateur. Ce circuit équivalent est représenté en Figure 64.

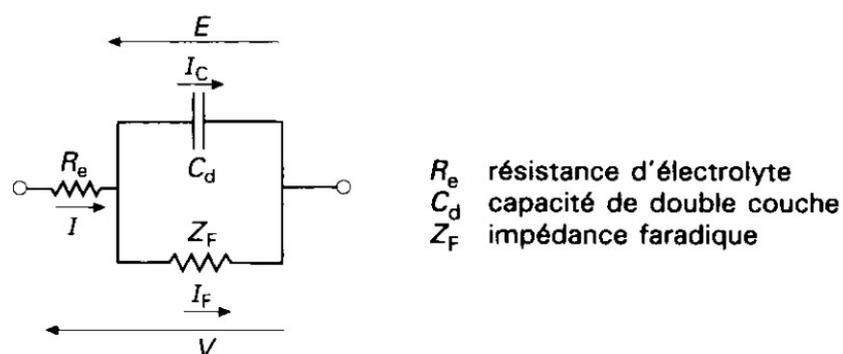


Figure 64 Circuit équivalent d'une cellule électrochimique⁵⁷

b) Méthode de calcul de la capacitance

La charge électrique contenue dans une électrode de condensateur est exprimée selon l'Équation 23 :

$$Q = C \times V$$

Équation 23

Q étant la charge en Coulomb par unité de volume, C étant la capacitance en Coulombs, et V étant la différence de potentiel en Volt.

Le calcul de la capacitance se fait à partir du voltampérogramme. On calcule l'aire correspondant à la décharge (partie négative de la voltamétrie cyclique, hachurée sur la Figure 65) car la décharge est toujours plus stable que la charge.

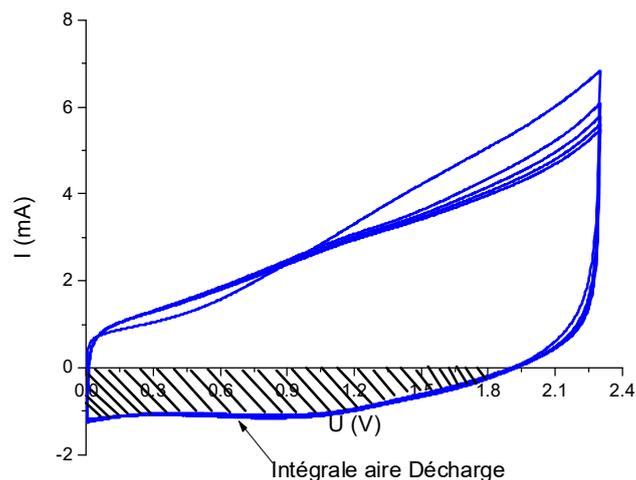


Figure 65 Un exemple de voltamétrie cyclique de ZTC

Une fois cette valeur de l'intégrale obtenue, on la divise par la vitesse de balayage exprimée en mV/s puis par la fenêtre de potentiel pour obtenir la capacitance totale en Farad (mA.s/V), comme cela est précisé en Équation 24. Pour les expériences réalisées, cette vitesse de balayage était de 5mV/s et la fenêtre de 2.3V.

$$\text{Capacitance totale} = \frac{\text{Intégrale décharge}}{\text{Vitesse de balayage} \times \text{Fenêtre de potentiel}}$$

Équation 24

Or, on cherche à exprimer la capacitance d'une seule électrode. On utilise alors l'Équation 25 :

$$\frac{1}{C_{cellule}} = \frac{1}{C_+} + \frac{1}{C_-}$$

Équation 25

Où $C_{cellule}$ est la capacitance totale de la cellule en Farad, C_+ est la capacitance de l'électrode positive en Farad, et C_- est la capacitance de l'électrode négative en Farad.

En supposant d'après l'Équation 26 que

$$C_- = C_+$$

Équation 26

On obtient l'Équation 27:

$$C_{1\text{ électrode}} = 2 \times C_{cellule}$$

Équation 27

Pour obtenir la capacitance massique, on fait la moyenne des masses des deux électrodes et on divise cette capacitance par cette masse moyenne.

Or, l'électrode est constituée d'un film 5%PTFE et donc à 95% de carbone. Il faut donc multiplier la masse moyenne des deux électrodes par 0.95 pour avoir la masse exacte de carbone dans les électrodes.

On obtient alors la capacitance massique avec Équation 28:

$$C = \frac{C_{1\text{ électrode}}}{0.95 \times \text{Masse moyenne des deux électrodes}}$$

Équation 28

c) Paramètres expérimentaux : Voltamétrie Cyclique et Impédance électrique

Fabrication d'électrodes sous forme de film

On prépare un film contenant 95% en masse de carbone et 5% en masse de PTFE en mélangeant dans une coupelle en verre le carbone et le PTFE et en ajoutant de l'éthanol.

Il faut ensuite travailler le film en le repliant sur lui-même puis en l'étalant avec un rouleau (tube de verre) et en ajoutant quelques gouttes d'éthanol lorsque le film s'effrite. Une fois que le film se tient, il faut le plier dans une feuille d'aluminium et le laisser 12h à l'étuve à 80°C.

Montage 2 électrodes 15mg/cm²

Pour les mesures de voltamétrie cyclique, on prépare un film contenant 5% en masse de PTFE à partir du carbone réduit en poudre et d'éthanol. Le film est ensuite laissé à l'étuve pendant 12h afin d'évaporer toute l'eau. On découpe ensuite deux électrodes à l'emporte-pièce de diamètre 8mm. La masse de référence pour ces mesures à 2 électrodes est de 15mg au total soit 7.5mg par électrode.

Les électrodes sont ensuite séchées en étuve à 80°C pendant 2h pour évacuer toute l'eau et les mettre dans la boîte à gants. Le montage Swagelok pour mesurer la capacitance se fait sous atmosphère inerte (argon) car l'électrolyte organique utilisé doit être conservé dans ces conditions.

L'étape suivante a lieu dans une boîte à gants sous argon. On effectue un montage swagelok 9mm dans lequel on introduit d'abord un connecteur de platine de diamètre 8mm, puis une des électrodes, puis un séparateur en cellulose de diamètre 9mm, puis la deuxième électrode, puis un autre connecteur de platine identique au premier.

On ajoute ensuite quelques mL d'électrolyte organique qui est un mélange d'acétonitrile et de tétraéthylammonium tétrafluoroborate de concentration 1.5mol/L.

Le montage swagelok est ensuite fermé par un écrou et un piston puis connecté à l'appareil de mesure. La Figure 66 montre un schéma de l'installation.

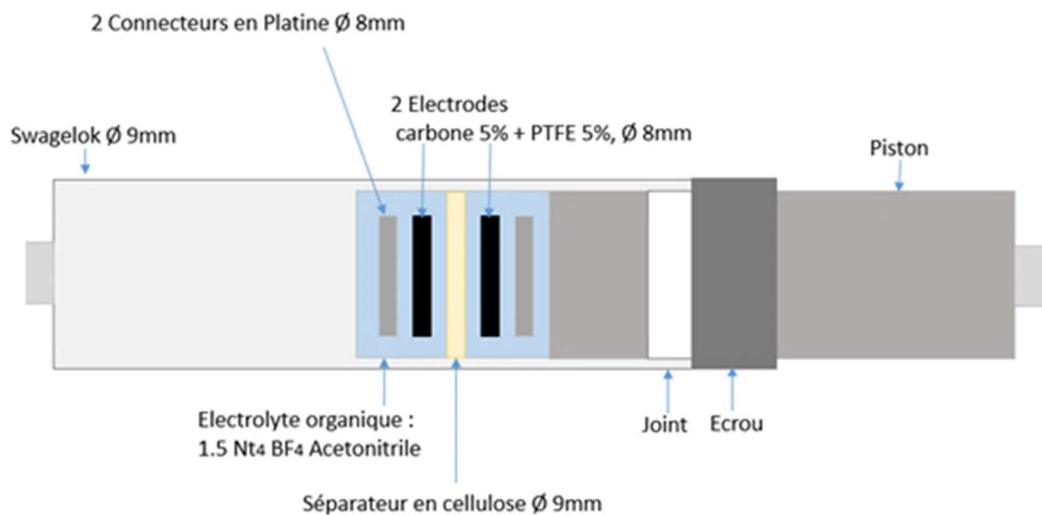


Figure 66 Montage Swagelok 9mm montage 2 électrodes 15mg/cm² avec séparateur en cellulose et électrolyte 1.5M tétraéthylammonium tétrafluoroborate

L'appareil de voltamétrie cyclique utilisé est de marque VSP300-1 ou SP200-4 et le logiciel utilisé est EC lab V11.36. La tension appliquée va de 0 à 2.3V à une vitesse de 5mV/s. 5 cycles sont effectués pour cette manipulation.

Pour l'impédance électrique, la fréquence variait entre $f_i=100\text{kHz}$ et $f_f=10\text{mHz}$.

Références

1. Nishihara, H. & Kyotani, T. Zeolite-templated carbons-three-dimensional microporous graphene frameworks. *Chem. Commun.* **54**, 5648–5673 (2018).
2. Jeffroy, M. Simulation moléculaire des propriétés des zéolithes cationiques : Propriétés thermodynamiques et propriétés structurales To cite this version : HAL Id : tel-00517043 Marie Jeffroy Simulation moléculaire des propriétés des zéolithes cationiques : Propriété. (2010).
3. E. Derouane, F. Lemos, C. Naccache, F. R. R. *Zeolite Microporous Solids : Synthesis, structure, and Reactivity.* (1992).
4. Damjanović, L. & Auroux, A. *Determination of acid/base properties by temperature programmed desorption (TPD) and adsorption calorimetry. Zeolite Characterization and Catalysis: A Tutorial* (2010). doi:10.1007/978-1-4020-9678-5_3.
5. Delfour, L., Supercondensateur, S. D. U. N. & Atomique, A. L. E. Simulation d'un supercondensateur a l'échelle atomique. (2011).
6. Medeiros Costa, I. C. Adsorption / diffusion interplay in hierarchical zeolites : understanding the role of external surface and additional porosity To cite this version : HAL Id : tel-02168674 Adsorption / diffusion interplay in hierarchical zeolites : Understanding the role. (Université de Lyon, 2019).
7. Hartman, R. L. & Fogler, H. S. Understanding the dissolution of zeolites. *Langmuir* **23**, 5477–5484 (2007).
8. Westermann, A. Élimination sélective d'un mélange d'hydrocarbures imbrûlés Diesel par adsorption sur des matériaux zéolithiques. (2013).
9. Hartman, R. L. & Fogler, H. S. Understanding the dissolution of zeolites. *Langmuir* **23**, 5477–5484 (2007).
10. Reuge, N. MODELISATION GLOBALE DE L'INFILTRATION CHIMIQUE EN PHASE VAPEUR (CVI) ET ETUDE DE LA CHIMIE DU DEPOT DE PYROCARBONE EN CVD/CVI. (Université de Bordeaux, 2002).
11. Streitwieser, D. A. Kinetic Investigation of the Chemical Vapor Infiltration and Reaction

- (CVI-R) Process for the Production of SiC and TiC Biomorphonic Ceramics from Paper Preforms. 301 (2004).
12. Lallemand, A. Écoulement des fluides Dynamique des fluides parfaits. *Tech. l'Ingénieur* **33**, 0–10 (2015).
 13. Yin, T., Jiang, B., Su, Z., Fan, Z. & Huang, Q. Numerical simulation of carrier gas effects on flow field, species concentration and deposition rate in the chemical vapor deposition of carbon. *Xinxing Tan Cailiao/New Carbon Mater.* **33**, 357–363 (2018).
 14. Pierson, H. O. *Handbook of Chemical Vapor Deposition : Principle, Technology and Application. Handbook of Chemical Vapor Deposition* (1992). doi:10.1016/b978-0-8155-1300-1.50009-x.
 15. Rodriguez-Mirasol, J., Cordero, T., Radovic, L. R. & Rodriguez, J. J. Structural and Textural Properties of Pyrolytic Carbon Formed within a Microporous Zeolite Template. *Chem. Mater.* **10**, 550–558 (1998).
 16. Xia, Y., Walker, G. S., Grant, D. M. & Mokaya, R. Hydrogen storage in high surface area carbons: Experimental demonstration of the effects of nitrogen doping. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 16493–16499 (2009).
 17. Kyotani, T., Ma, Z. & Tomita, A. Template synthesis of novel porous carbons using various types of zeolites. *Carbon N. Y.* **41**, 1451–1459 (2003).
 18. Chen, L., Singh, R. K. & Webley, P. Synthesis, characterization and hydrogen storage properties of microporous carbons templated by cation exchanged forms of zeolite Y with propylene and butylene as carbon precursors. *Microporous Mesoporous Mater.* **102**, 159–170 (2007).
 19. Lv, Y. *et al.* Hierarchical mesoporous/microporous carbon with graphitized frameworks for high-performance lithium-ion batteries. *APL Mater.* **2**, (2014).
 20. Yang, Z., Xia, Y. & Mokaya, R. Hollow shells of high surface area graphitic N-doped carbon composites nanocast using zeolite templates. *Microporous Mesoporous Mater.* **86**, 69–80 (2005).
 21. McKenney, D. J. & Laidler, K. J. Kinetics and Mechanisms of the Pyrolysis of Dimethyl

- Ether: I. the Uninhibited Reaction. *Can. J. Chem.* **41**, 1984–1992 (1963).
22. Aribike, D. S. & Susu, A. A. Thermal cracking of n-butane and a light hydrocarbon mixture. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **14**, 37–48 (1988).
 23. Mier, D., Aguayo, A. T., Gamero, M., Gayubo, A. G. & Bilbao, J. Kinetic modeling of n-butane cracking on HZSM-5 zeolite catalyst. *Ind. Eng. Chem. Res.* **49**, 8415–8423 (2010).
 24. Lu, C. Y., Cheng, L. F., Zhang, L. T. & Zhao, C. N. Gas products and carbon deposition kinetics in chemical vapor deposition from propylene. *Xinxing Tan Cailiao/ New Carbon Mater.* **25**, 35–40 (2010).
 25. Becker, A. & Hüttinger, K. J. Chemistry and kinetics of chemical vapor deposition of pyrocarbon - III pyrocarbon deposition from propylene and benzene in the low temperature regime. *Carbon N. Y.* **36**, 201–211 (1998).
 26. Reuge, N. *et al.* Modelling of pyrocarbon chemical vapor infiltration To cite this version : HAL Id : hal-00337422 MODELLING OF PYROCARBON CHEMICAL VAPOR INFILTRATION. 259–266 (2008).
 27. Kaae, J. L. The mechanism of the deposition of pyrolytic carbons. *Carbon N. Y.* **23**, 665–673 (1985).
 28. L. VIGNOLES, G., WEISBECKER, P., LEYSSALE, J.-M., JOUANNIGOT, S. & CHOLLON, G. Carbones pyrolytiques ou pyrocarbones : des matériaux multiéchelles et multiperformances. *Nanosci. nanotechnologies* **33**, (2015).
 29. Shanov, V. *Synthesis , Characterization and Application of Graphene. Lecture at the University of Bordeaux, France September 27, 2018* (2013).
 30. Beyer, H. K. Post-Synthesis Modification I. *Post-Synthesis Modif. I* **3**, (2002).
 31. Verhaverbeke, S. The Etching Mechanisms of SiO₂ in Hydrofluoric Acid. *J. Electrochem. Soc.* **141**, 2852 (1994).
 32. BARNES, C. E. R. and R. B. silica . This report also considers fluoride complexing with silicon in natural aqueous systems . Rees and Hudleston (1936) studied the

- decomposition of SiF₄ in alkaline solutions to form SiO₄²⁻ ions. They considered SiF₄ to be a short-lived intermediate. **21**, 239–256 (1978).
33. Wirth, E., Guitteny, F., Wirth, E., Setaram, K. E. P. T. & Setaram, K. E. P. T. Thermogravimétrie. **33**, (2014).
 34. Picheau, E. Étude sur le carbone : de la combustion au remplissage des cavités latérales de nanotubes aplatis. PhD Thesis, Bordeaux University. 289 (2020).
 35. Dresselhaus, M. S., Jorio, A., Hofmann, M., Dresselhaus, G. & Saito, R. Perspectives on carbon nanotubes and graphene Raman spectroscopy. *Nano Lett.* **10**, 751–758 (2010).
 36. Beams, R., Gustavo Cançado, L. & Novotny, L. Raman characterization of defects and dopants in graphene. *J. Phys. Condens. Matter* **27**, (2015).
 37. Picheau, E. *et al.* Intense Raman D Band without Disorder in Flattened Carbon Nanotubes. *ACS Nano* **15**, 596–603 (2021).
 38. Hammond, C. *The Basics of Crystallography and Diffraction*. (INTERNATIONAL UNION OF CRYSTALLOGRAPHY Oxford University Press, 2009).
 39. Briggs, D. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). *Handb. Adhes. Second Ed.* 621–622 (2005) doi:10.1002/0470014229.ch22.
 40. Trunschke, A. Surface area and pore size determination Modern Methods in Heterogeneous Catalysis Research. *Mod. Methods Heterog. Catal. Res.* **1**, (2002).
 41. Christmann, K. Adsorption: practical relevance of adsorption processes. *Mod. Methods Heterog. Catal. Res.* 1–39 (2011).
 42. Brunauer, S., Emmett, P. H. & Teller, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 309–319 (1938).
 43. Babaa, M. Contribution à l'étude de l'adsorption physique de gaz sur les nanotubes de carbone mono- et multiparois To cite this version : HAL Id : tel-01747687 soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr. (2004).
 44. Chmiola, J., Largeot, C., Taberna, P. L., Simon, P. & Gogotsi, Y. Desolvation of ions in

- subnanometer pores and its effect on capacitance and double-layer theory. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **47**, 3392–3395 (2008).
45. Chmiola, J. *et al.* Anomalous increase in carbon at pore sizes less than 1 nanometer. *Science (80-.)*. **313**, 1760–1763 (2006).
 46. Segalini, J., Iwama, E., Taberna, P. L., Gogotsi, Y. & Simon, P. Steric effects in adsorption of ions from mixed electrolytes into microporous carbon. *Electrochem. commun.* **15**, 63–65 (2012).
 47. Segalini, J. Etude de l'adsorption des ions dans des carbones microporeux ; application aux supercondensateurs. *Thèse, Toulouse, Univ. Paul Sabatier* (2012).
 48. Simon, P. Supercondensateurs : Principes et Evolutions. in *Collège de France* (2011).
 49. Roucher, A. *et al.* Sol – gel process and complex fluids : sculpting porous matter at various lengths scales towards the Si (HIPE), Si (PHIPE), and SBA-15-Si (HIPE) series
To cite this version : HAL Id : hal-01917584. (2020).
 50. Rouquerol, F. & Luciani, L. Texture des matériaux pulvérulents ou poreux. *Tech. l'Ingénieur P1050*, 1–24 (2003).
 51. ROUQUEROL, Jean, AVNIR, D. , FAIRBRIDGE, C.W., EVERETT, D. H., HAYNES, J. H., PERNICONE, N., RAMSAY, J. D. F., SING, K.S.W, UNGER, K. K. Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report). *Pure Appl. Chem.* **66**, 1739–1758 (1994).
 52. SIEMIENIEWSKA, K. S. W. S. D. H. E. R. A. W. H. L. M. R. A. P. J. R. T. REPORTING PHYSISORPTION DATA FOR GAS/SOLID SYSTEMS with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. *Int. UNION PURE Appl. Chem.* **57**, 603–619 (1985).
 53. ROUQUEROL, F., ROUQUEROL, J., BEURROIES, I., LLEWELLYN, P. & DENOYEL, R. Texture des matériaux divisés Taille de pores des matériaux nanoporeux par adsorption d'azote. *Tech. l'ingénieur Surfaces Struct. Fonct. base docum*, (2017).
 54. Jagiello, J., Kyotani, T. & Nishihara, H. Development of a simple NLDFT model for the analysis of adsorption isotherms on zeolite templated carbon (ZTC). *Carbon N. Y.* **169**,

205–213 (2020).

55. Gabrielli, C. Méthodes électrochimiques - Mesures d'impédances Méthodes électrochimiques Mesures d'impédances. **33**, (1994).
56. Azais, P. Recherche des causes du vieillissement de supercondensateurs à électrolyte organique à base de carbones activés To cite this version : HAL Id : tel-00009304. (2005).
57. Gabrielli, C. Méthodes électrochimiques - Mesures d'impédances. *Tech. l'Ingénieur* **33**, (1994).

Chapitre 3 : Combustion sélective d'une Zeolite-Templated Carbon diphasique

I) Matériau initial : Zeolite-Templated Carbon diphasique	84
II) Synthèse d'un matériau uni-modal par combustion sélective du matériau bi-modal	85
A) Etat de l'art : la combustion du carbone	85
1°) Réaction de combustion	85
2°) Mécanismes de la combustion	87
3°) Les régimes de la réaction de combustion décrits par Walker et Rusinko	92
4°) Méthode des isothermes successives ³³	95
5°) La combustion sélective.....	98
B) Etude de la combustion de la Zeolite-Templated Carbon.....	99
1°) Etude des régimes chimiques et de diffusion interne sur la Zeolite-Templated Carbon diphasique à différentes fractions molaires d'oxygène	99
2°) Etude du régime diffusif de la Zeolite-Templated Carbon en réduisant au maximum le taux d'oxygène	103
C) Caractérisation du matériau obtenu par combustion diffusive	108
1°) Images MET.....	108
2°) Analyse BET et NLDFT	109
3°) Spectroscopie Raman à $\lambda=532\text{nm}$	111
4°) Diffraction des Rayons X ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$)	115
5°) Analyse Thermogravimétrique	117
D) Application au stockage d'énergie	120
1°) XPS : Composition atomique	120
2°) XPS : Hybridation du carbone	122
3°) Impédance électrique et voltamétrie cyclique	124
Conclusion et Perspectives.....	126
Références.....	127

I) Matériau initial : Zeolite-Templated Carbon diphasique

Le matériau initial de ce travail de thèse est une Zeolite-Templated Carbon obtenue en introduisant 1g de zéolithe dans le réacteur CVI décrit au Chapitre 2 Matériaux et Techniques expérimentales en laissant le butane s'écouler pendant 4h dans le réacteur à 750°C. L'analyse thermogravimétrique de ce matériau a permis de démontrer qu'il comprenait deux phases se dégradant à deux gammes de températures différentes, comme le montre la Figure 67, qui représente la perte de masse ainsi que sa dérivée en fonction de la température.

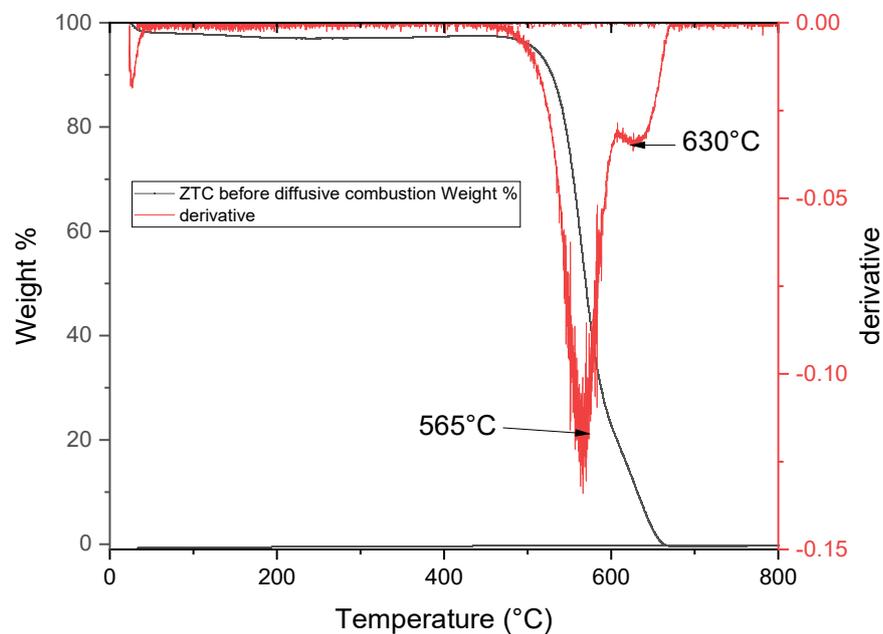


Figure 67 Analyse thermogravimétrique sous air du matériau initial présentant deux pics sur la dérivée ATG, rampe constante de 5°C/min

Il a en effet été rapporté dans la littérature que le craquage d'hydrocarbures dans la zéolithe pouvait conduire à l'apparition de carbone interne aux grains de zéolithe « inner carbon » et de carbone externe aux grains « outer carbon »¹⁻³. Dans ce chapitre, nous avons supposé que le fait que ce matériau soit diphasique affectait ses propriétés, notamment sa distribution de taille de pores, sa surface spécifique.

Nous avons donc choisi d'utiliser la combustion incomplète de ce carbone pour en modifier les propriétés. Ces travaux ont été réalisés sur la base d'une étude réalisée au sein du

laboratoire et récemment publiée dans *Angewandte Chemie*⁴. Certaines méthodes exposées dans ce chapitre sont directement issues de cet article.

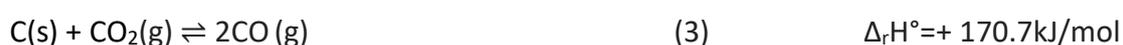
II) Synthèse d'un matériau uni-modal par combustion sélective du matériau bi-modal

A) Etat de l'art : la combustion du carbone

L'étude bibliographique présentée dans cette section est largement issue de l'écriture d'un article de revue publié dans *Chemistry-A European Journal* sur les mécanismes de combustion du carbone⁵.

1°) Réaction de combustion

La réaction de combustion du carbone est par définition une oxydation quantitative et exothermique d'une mole de carbone^{5,6}. En l'absence de catalyseur, la réaction de combustion du carbone se fait en présence d'atomes d'oxygène mis en jeu dans le dioxygène O₂ et le dioxyde de carbone CO₂. Dans cette section, on néglige la présence éventuelle d'atomes d'hydrogène. Les équilibres chimiques considérés seront donc les quatre suivants^{7,8} :



Les réactions de combustion du carbone à proprement parler sont donc les réactions notées (1), (2) et (3), qui sont quantitatives. En effet, la valeur de leur quotient de réaction, notées K, est définie dans l'Équation 29⁶ :

$$K = \exp\left(\frac{-\Delta_r G^\circ}{RT}\right) = \exp\left(\frac{-\Delta_r H^\circ}{RT} + \frac{\Delta_r S^\circ}{R}\right)$$

Équation 29 Expression du quotient de réaction d'après l'approximation d'Ellingham

Où K est le coefficient de la réaction étudiée (sans dimension), $\Delta_r G^\circ$ est l'enthalpie libre standard (ou énergie de Gibbs) de réaction en J.mol⁻¹, $\Delta_r H^\circ$ est l'enthalpie standard de réaction en J.mol⁻¹, $\Delta_r S^\circ$ est l'entropie standard de réaction en J.mol⁻¹.K⁻¹, R est la constante des gaz parfaits égale à 8.314 J.mol⁻¹.K⁻¹ et T est la température en Kelvin.

Pour chacune des réactions (1), (2) et (3), les valeurs de K en fonction de la température en Kelvin ont été tracées en Figure 68. On constate sur ce graphe que les réactions (1) et (2) mettant en jeu le O₂ comme apport d'oxygène principal à la réaction de combustion sont largement prépondérantes sur la réaction mettant en jeu le CO₂, étant donné que leurs quotients de réaction ont une différence de l'ordre de 10²⁰. Dans la plupart des cas, la réaction du carbone solide avec le CO₂ est donc négligée.

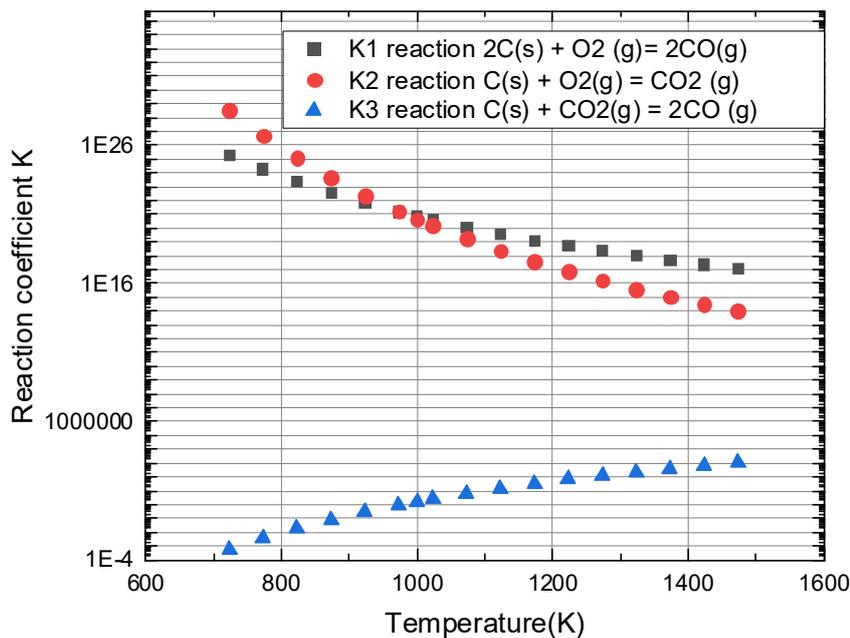


Figure 68 Quotient de réaction K en fonction de la température, d'après la ref⁶

Comme illustré en Figure 69, les réactions (1), (2), (3) et (4) peuvent avoir lieu soit en surface de la particule, soit dans la couche limite entourant la particule. Pour décrire ces phénomènes, les modèles dits « Single film model » et « Double film model » ont été développés^{5,9-11}. Ces modèles donnent l'évolution de la température et de la concentration en CO, CO₂ et O₂ en fonction de la distance à partir de la surface de la particule de carbone. Dans le cas du « Single Film Model », au niveau de la couche limite de gaz entourant la particule, la température ainsi que la concentration en CO et en CO₂ diminuent à mesure qu'on s'éloigne de la surface de la particule alors que la concentration en O₂ augmente. En revanche, dans le « Double Film Model », il existe deux couches limites. On considère dans ce modèle que le CO₂ est le réactif principal de la combustion (la réaction (3) n'est donc plus négligée) car il se trouve dans la

couche limite de gaz la plus proche de la particule de carbone qui ne contient pas de dioxygène. Toutefois, dans une seconde couche limite, plus éloignée de la surface de la particule, le dioxygène réagit avec le monoxyde de carbone pour générer du CO₂.

La pertinence de l'un ou l'autre de ces modèles dépend bien entendu des conditions opératoires de la combustion.

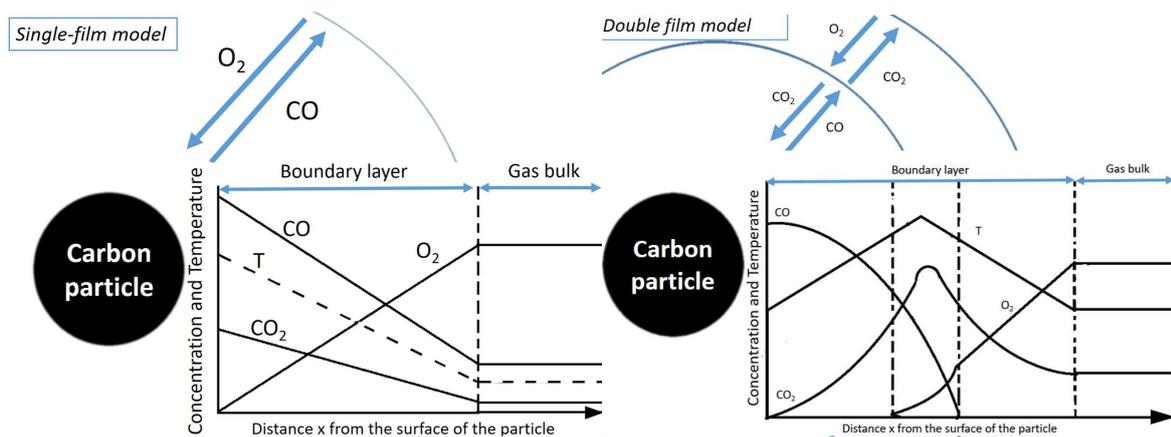


Figure 69 Schéma Single Film Model et Double Film Model, faits à partir des ref^{5,9-11}

2°) Mécanismes de la combustion

Les mécanismes de combustion d'un carbone solide se font selon trois étapes : initialisation, propagation, rupture. La rupture correspond au moment où la combustion cesse, en raison de la perte d'énergie des sites d'activation, le plus souvent à cause d'une diminution de la température¹²

Le paramètre-clé de la réaction de combustion est le contact de l'oxygène avec la surface carbonée, c'est-à-dire l'adsorption physique puis chimique de la molécule d'oxydant sur le carbone. Il vient que la surface spécifique active, c'est-à-dire la surface constituée de sites actifs pour la combustion (bord, défauts, etc¹³), est un paramètre entrant en jeu dans les réactions de combustion¹⁴. Gabe et ses collaborateurs¹⁵ ont proposé une méthode pour calculer la surface spécifique active notée ASA (Active Specific Area) par analyse thermogravimétrique. L'Équation 30 donne l'expression de l'ASA calculée avec cette méthode.

$$ASA = \frac{1}{w_0} \frac{A \times N_A \times (w_C - w_0)}{M_0}$$

Équation 30 Expression de la surface spécifique active ASA, ref¹⁴

Dans cette équation, A est la surface occupée par un seul atome d'oxygène, N_A est le nombre d'Avogadro en mol^{-1} , w_0 est la masse initiale du carbone, w_c est la masse de carbone après la chemisorption d'oxygène et M_o est la masse atomique de l'oxygène.

Pour atteindre la surface spécifique active du carbone, l'oxydant doit traverser une couche de gaz nommée couche limite se trouvant autour de la particule de carbone puis se frayer un chemin dans le réseau poreux de la structure carbonée. Annamalai et Ryan^{9,16,17} ont proposé un concept de résistance chimique R_{ch} et de résistance à la diffusion R_{diff} permettant de décrire les phénomènes que l'oxydant rencontre jusqu'à son arrivée sur la surface carbonée. La résistance chimique R_{ch} dépend de l'inverse de la constante de réaction de la combustion k_{O_2} et de la densité du matériau ρ , tandis que la résistance en diffusion R_{diff} dépend du coefficient de transfert de masse h_m . La Figure 70 et l'équation 1 illustrent ces concepts de résistances chimique et diffusive.

$$R_{diff} = \frac{1}{h_m} \text{ and } R_{ch} = \frac{1}{k_{O_2}\rho}$$

Équation 31

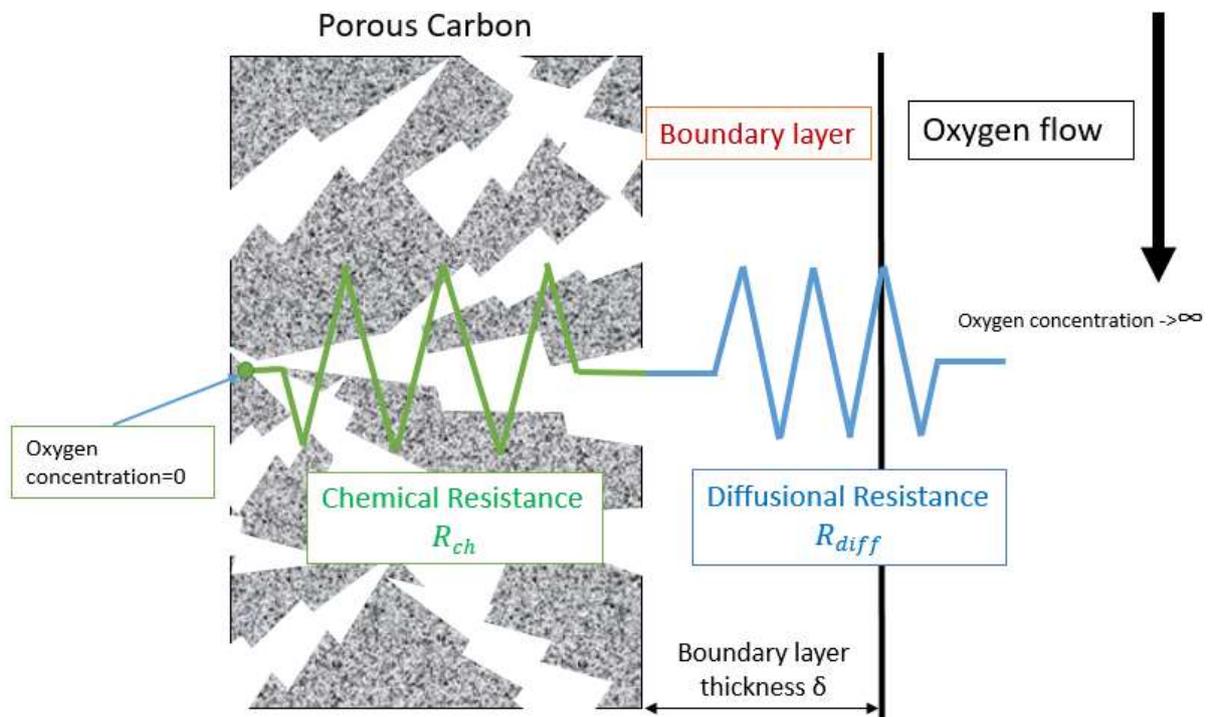


Figure 70 Concept des résistances chimiques et diffusives, d'après les ref^{14,18,19}

a) Diffusion de l'oxygène

Le transfert de masse, autrement dit le transfert d'oxygène gazeux dans le réseau poreux des particules de carbone, peut être limité par la géométrie de ce réseau poreux²⁰ car ce phénomène dépend fortement de la tortuosité du réseau poreux²¹. Dans les micropores et entre les pores, le flux molaire d'oxygène est régi par la loi de Fick^{20,21}. La diffusivité de Fick d'une molécule d'oxygène dans un réseau poreux est inversement proportionnelle à la tortuosité et proportionnelle au taux de porosité²¹. La concentration en oxygène, notée $C_{p,i}^*(x)$, diminue à mesure que l'on s'approche du centre de la particule²⁰. En revanche, le profil de concentration en gaz à l'intérieur du pore est quantifié par le module de Thiele²⁰, exprimé en Équation 32.

$$C_{p,i}^*(x) = C_s \frac{\cosh\left(\frac{\phi x}{L}\right)}{\cosh(\phi)} \quad \text{où } \phi = \sqrt{\frac{2k^{het} L^2}{RD}}$$

Équation 32 Expression du module de Thiele, d'après la ref²¹

Dans l'Équation 32, le module de Thiele est noté Φ (sans dimensions). k^{het} est la constante de vitesse de la réaction hétérogène, x est la distance depuis l'entrée du pore en m, R est le rayon du pore, D est le coefficient de diffusion de l'oxygène gazeux dans les pores du carbone en m^2/s , C_s est la concentration en oxygène à l'entrée du pore et L la longueur du pore supposé cylindrique. La Figure 71 montre les différents profils de concentration d'oxygène possible à l'intérieur du pore en fonction des valeurs du module de Thiele.

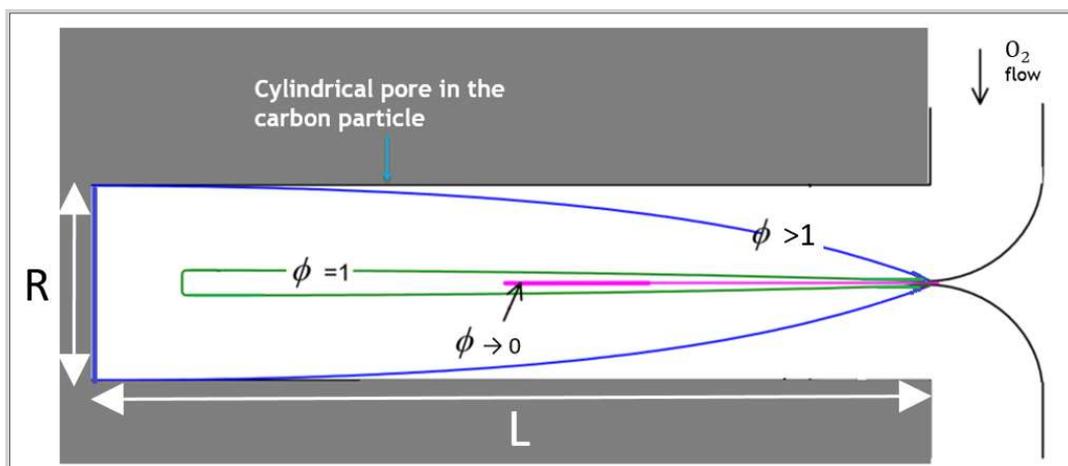


Figure 71 Profil de concentration en oxygène en fonction du module de Thiele, adapté de la ref²²

b) Transfert de chaleur

Les particules de carbone peuvent être modélisées par de nombreuses sphères en contact les unes avec les autres. Parmi ces zones de contact, seulement une petite partie se comporte comme des résistances thermiques²³. Le transfert thermique a donc lieu par vibration de phonons à l'intérieur de ces sphères de carbone²⁴. Ce mode de propagation est directement relié à la longueur du libre parcours moyen à parcourir par le phonon. Si cette longueur augmente, la diffusivité thermique augmente, ce qui favorise le transfert thermique. De même, la conductivité thermique du charbon augmente lorsque la température augmente pendant l'oxydation²⁴.

Lorsque la température du réacteur atteint une certaine valeur, appelée température d'ignition, la réaction de combustion commence. Cette température d'ignition correspond à l'énergie d'activation nécessaire pour débiter la combustion^{25,26}. De plus, Annamalai et ses collaborateurs ont rapporté que la température d'ignition se trouve en réalité dans un intervalle de température appelé le domaine d'inflammabilité, qui dépend de nombreux paramètres tels que les dimensions du réacteur et la concentration en oxygène^{9,16,17}. Ainsi, à la surface de la particule, un point d'ignition apparaît et se propage grâce à la conduction interne et la diffusion de l'oxygène à l'intérieur et à l'extérieur des grains (spot ignition model)²⁰. Selon Semenov, l'ignition commence lorsque la production de chaleur est supérieure ou égale à la perte de chaleur²⁰. La Figure 72 résume le spot ignition model.

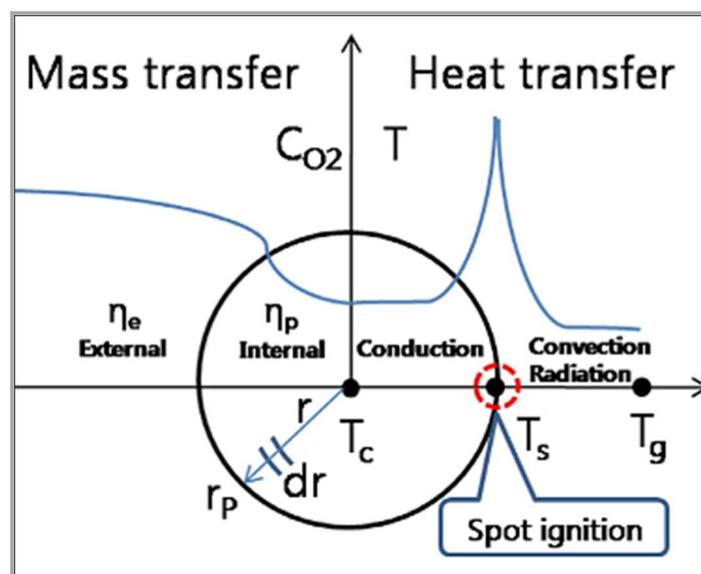


Figure 72 Schéma du modèle de spot ignition basé sur le transfert de masse et de chaleur²⁰

c) Les étapes de la combustion

Les étapes de la combustion ont été résumées en Figure 73. Tout commence par l'adsorption de l'oxygène sur la surface du carbone. En présence d'un site d'activation, c'est-à-dire un défaut de structure (lacune, fonction oxygénée, bord de plan graphénique²⁷, ou plus généralement des carbones non hybridés sp², ref²⁸). L'oxygène va se chémisorber (processus d'adsorption chimique) sur la surface carbonée, soit en restant sous forme de dioxygène²⁹ soit en se dissociant en deux atomes d'oxygène. Il s'ensuit alors une réaction chimique produisant du CO ou du CO₂, ou alors on assiste à une migration des atomes d'oxygène sur un autre site d'activation par « hopping »²⁹, ce qui permet la propagation de la combustion¹⁴. Les produits de la combustion peuvent également venir s'adsorber sur la surface carbonée pour alimenter la combustion, mais cela est moins susceptible d'arriver si des molécules de dioxygène sont déjà pré-adsorbées³⁰. La surface spécifique diminue à mesure que la propagation de la combustion avance¹⁴.

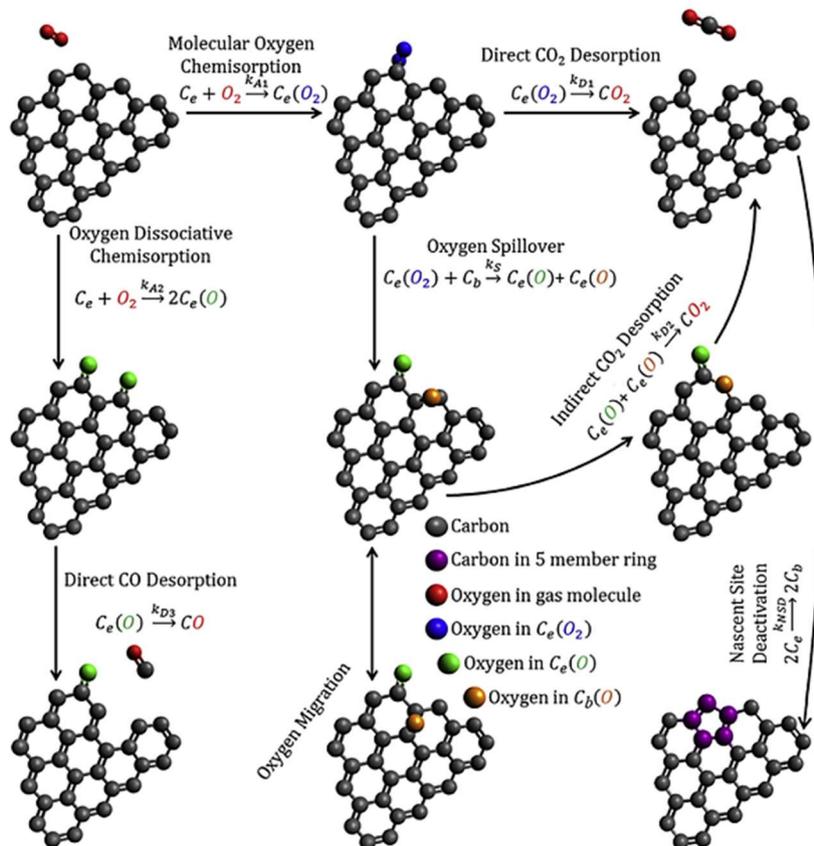


Figure 73 Mécanisme de réaction de combustion du graphite avec des molécules d'oxygène, issu de la ref¹⁴

3°) Les régimes de la réaction de combustion décrits par Walker et Rusinko

Il existe différents régimes pour la réaction de combustion. Walker et Rusinko ont en effet distingué trois régimes principaux lors de leurs travaux dans les années 1950 : le régime diffusif, le régime en diffusion interne et enfin le régime chimique⁷. Ces régimes se définissent par le taux de réaction en fonction de l'inverse de la température, comme cela est représenté en Figure 74.

Par ailleurs, ces différents régimes peuvent être distingués selon la valeur du module de Thiele, évoqué précédemment. Si le module de Thiele tend vers 0, un régime chimique est observé. S'il tend vers 1, un régime de transition est observé. S'il tend vers l'infini, c'est un régime diffusif que l'on observe¹⁴.

Le régime diffusif (zone III) correspond à une combustion se faisant à très haute température (vers 800°C-1000°C) avec un apport en oxygène faible⁷.

Si la température augmente jusqu'à ce que le régime diffusif soit atteint, la distance que l'oxygène doit parcourir pour pénétrer dans le réseau poreux avant qu'il soit consommé par la réaction d'oxydation diminue¹⁴.

Chaque atome d'oxygène arrivant sur la surface carbonée réagit instantanément. Le régime diffusif est régi par la diffusion physique de l'oxygène dans la structure poreuse du carbone. Le taux de réaction est constant lorsque la température augmente⁷.

Dans le cas de la combustion en régime diffusif d'ordre 1, Blyholder et collaborateurs³¹ ont montré que le taux de réaction dépendait fortement du rayon des pores de la structure carbonée. Comme le montre l'Équation 33 en régime diffusif, plus la taille de pore et la concentration en gaz sont élevées, plus le taux de réaction augmente.

$$r = 2\pi R\sqrt{RDk_1C_0}$$

Équation 33 Taux de réaction en fonction de la taille de pore R, du coefficient de diffusion D et de la concentration en oxygène C₀, ref³⁰

Dans cette équation, r est le taux de réaction en molécules par pore par seconde, R est rayon des pores en cm, D est le coefficient de diffusion en cm²/s, k₁ est la réactivité intrinsèque sur

la surface, exprimée en molécule de O_2 par cm^2 , et C_0 est la concentration de gaz à l'extérieur de la particule en molécules/ cm^3 .

Le régime de **diffusion interne (zone II)** correspond au cas où la concentration en oxygène est élevée en surface de la particule mais diminue à mesure que l'on s'approche du centre de la particule^{5,7,8}. La gamme de température pour laquelle ce régime est observé est comprise entre 600 et 800°C dans le cas du graphite³².

En revanche, **le régime chimique (zone I)** correspond à une combustion faite à « basse » température, aux alentours des 500°C, avec une forte concentration d'oxygène. Durant ce régime chimique, le taux de réaction est beaucoup plus faible, la réaction se fait donc plus lentement. Toutefois, ce taux de réaction augmente lorsque la température augmente. Il est également possible de déterminer l'énergie d'activation lorsqu'on se place en régime chimique. Cette énergie peut, entre autres, être déterminée par analyse thermogravimétrique en utilisant la méthode des quasi-isothermes, comme cela a été montré par Picheau, Hof et al⁴.

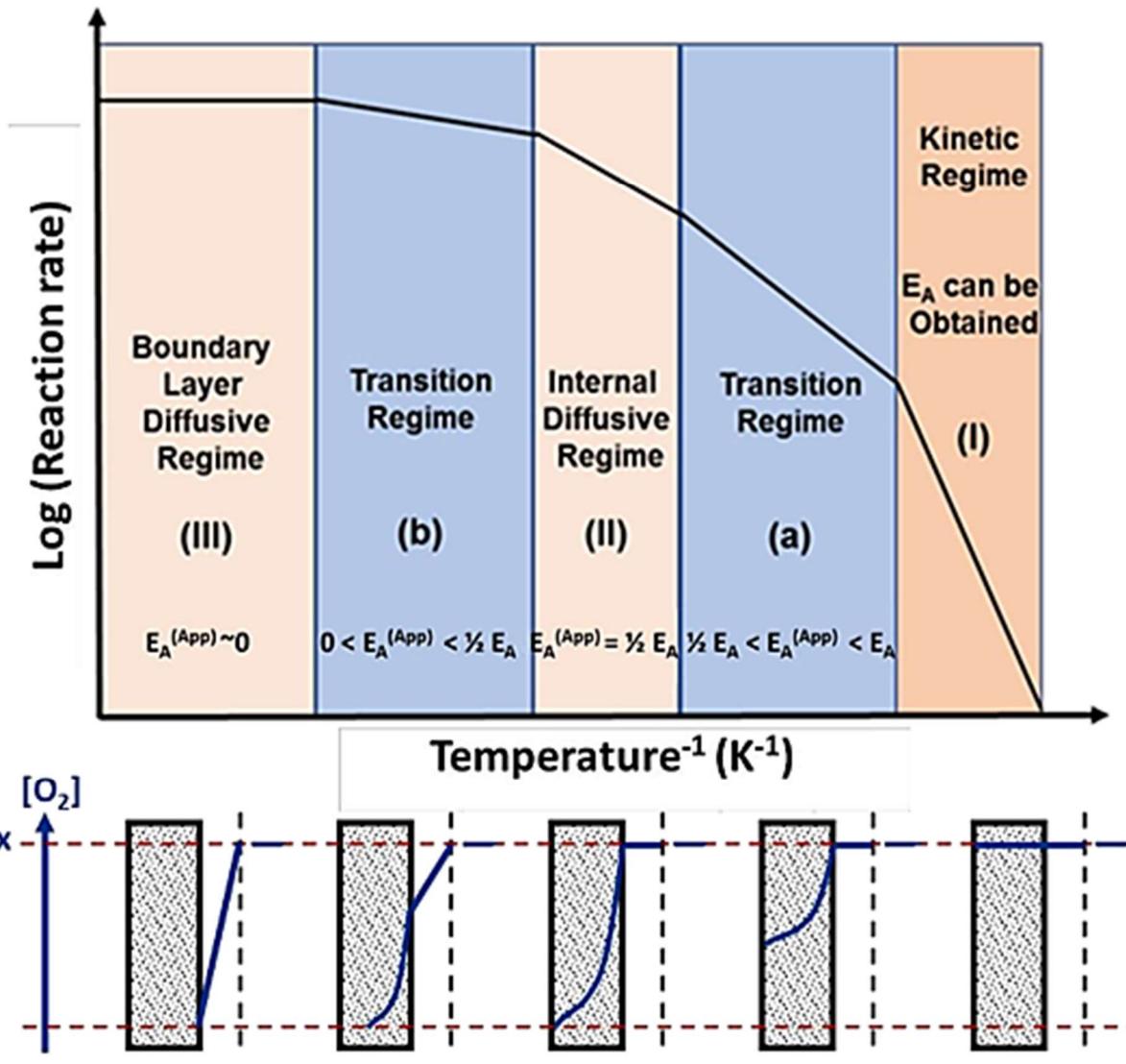
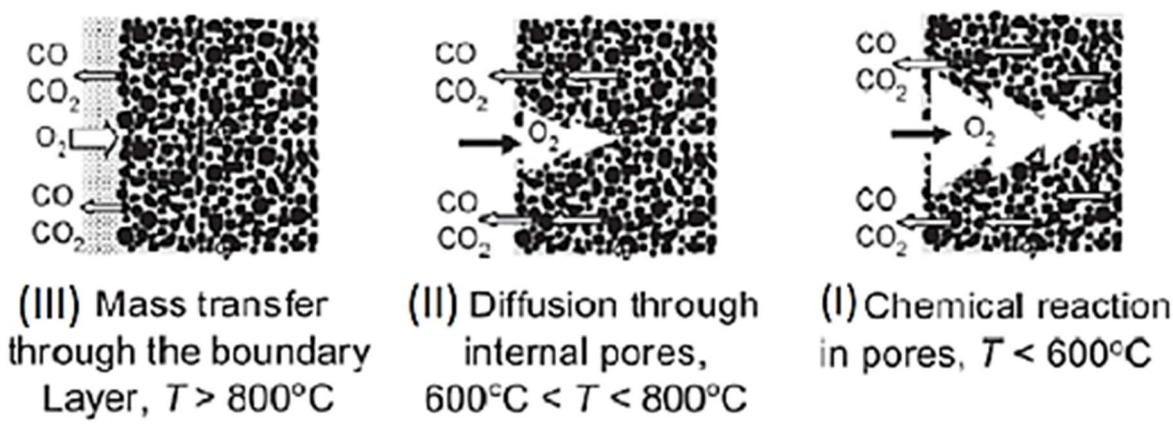


Figure 74 Diagramme d'Arrhénius représentant les différents régimes de la réaction de combustion, les gammes de températures explicitées en haut de l'image s'appliquent au graphite. D'après les ref^{7,8,14,32} et adapté en partie par Ferdinand Hof

4°) Méthode des isothermes successives ³³

a) *Modèle de Langmuir-Hinshelwood*

De manière générale, le taux de réaction de la combustion est défini par l'équation de Langmuir-Hinshelwood³⁴. Le modèle de Langmuir-Hinshelwood prend en compte les phénomènes d'adsorption et de désorption des réactifs à la surface du carbone dans le calcul de la vitesse de réaction de combustion^{4,8}. La compétition entre l'adsorption et la désorption^{35,36} est prise en compte pour formuler l'expression de la vitesse de réaction globale R_{global} de la réaction^{8,37}.

$$R_{global} = \frac{K_d K_a P_{O_2, surface}}{K_d + K_a P_{O_2, surface}}$$

Équation 34 Modèle de Langmuir-Hinshelwood : Vitesse globale de réaction

K_a et K_d étant les constantes de vitesse d'adsorption et de désorption. Ces constantes suivent une loi d'Arrhénius. $P_{O_2, surface}$ est la pression partielle d'oxygène à la surface de la particule.

En faisant varier les valeurs prises par K_a et K_d , on s'aperçoit qu'il existe deux cas extrêmes où l'un des deux phénomènes prime sur l'autre, ce qui a une influence sur l'ordre global de réaction^{8,33,37}. Si la constante de vitesse de l'adsorption est très supérieure à celle de désorption, l'ordre global de réaction est de 0. Si au contraire, c'est la constante de désorption qui est très supérieure à celle d'adsorption, l'ordre global de réaction est de 1.

Le modèle de rétrécissement de la particule, ou « shrinking core model » en anglais, a été proposé par Morin et al³⁷. Ce modèle a été choisi dans l'étude de Picheau, Hof et al³³ pour analyser les données de leurs mesures. Dans ce modèle, on considère que la réaction a lieu sur la surface externe d'une particule non poreuse dont le rétrécissement est provoqué par la réaction de combustion. Dans le cas d'une particule sphérique, l'Équation 35 résume ce modèle.

$$\frac{d\alpha}{dt} = A_{SCM} \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) P_{O_2}^n (1 - \alpha)^{\frac{2}{3}}$$

Équation 35 Shrinking core Model

Où A_{SCM} est une constante contenant le facteur préexponentiel, la surface spécifique initiale de la particule et d'autres paramètres physique du carbone tels que la densité. L'intégration

de l'Équation 35 permet d'introduire le paramètre K_{GM} contenant l'énergie d'activation apparente et l'ordre apparent de la réaction.

$$1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}} = K_{GM} \cdot t$$

Équation 36

$$\text{Avec } K_{GM} = A_{SCM} \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) P_{O_2}^n$$

Équation 37

Dans ce chapitre, nous nous intéresserons à ce qui se passe à de très faibles concentrations en oxygène. Le Tableau 4 donne quelques valeurs d'énergies d'activation pour différents matériaux carbonés. D'après ce tableau, les valeurs d'énergie d'activation à des concentrations d'oxygène sont très faibles (de l'ordre de 0.5 % volumique), et vont de 17kJ/mol pour le charbon à 291kJ/mol pour les nanotubes multi-parois.

Matériau	% volumique en O ₂	Energie d'activation apparente (kJ/mol)	Ordre de la réaction pour O ₂	Référence
Charbon	0.2 - 2	17	1	ref ³⁸
Coke	0 – 4.8	87	0.5	Ref ³⁹
Noir de carbone	0.5 – 8	122 -140	0.64- 0.72	ref ⁴⁰
Graphite	0.5	265	constant	ref ⁴¹
MWCNT	0.5	291	constant	ref ⁴¹

Tableau 4 Valeurs d'énergies d'activation pour des pressions partielles faibles en oxygène issues de la littérature

Les paramètres nécessaires à l'étude cinétique de la réaction de combustion ont été calculés par Picheau, Hof et al³³ à l'aide d'un programme Matlab et de la méthode des isothermes successives, notée SIS (Successive Isothermal Step).

b) Méthode des Successives Isothermal Steps

La méthode SIS (successive isothermal step) consiste à augmenter très rapidement la température dans le réacteur de l'ATG jusqu'à une valeur où la combustion du matériau est susceptible de commencer (par exemple 480°C) puis à rester à cette température pendant 20min. Lorsque ce pallier est terminé, la température est augmentée de 10°C, puis un autre pallier de 20min a lieu, et ainsi de suite jusqu'à atteindre 650 à 700°C suivant le matériau

étudié. La Figure 75 résume les étapes de cette méthode interprétées avec le shrinking core model.

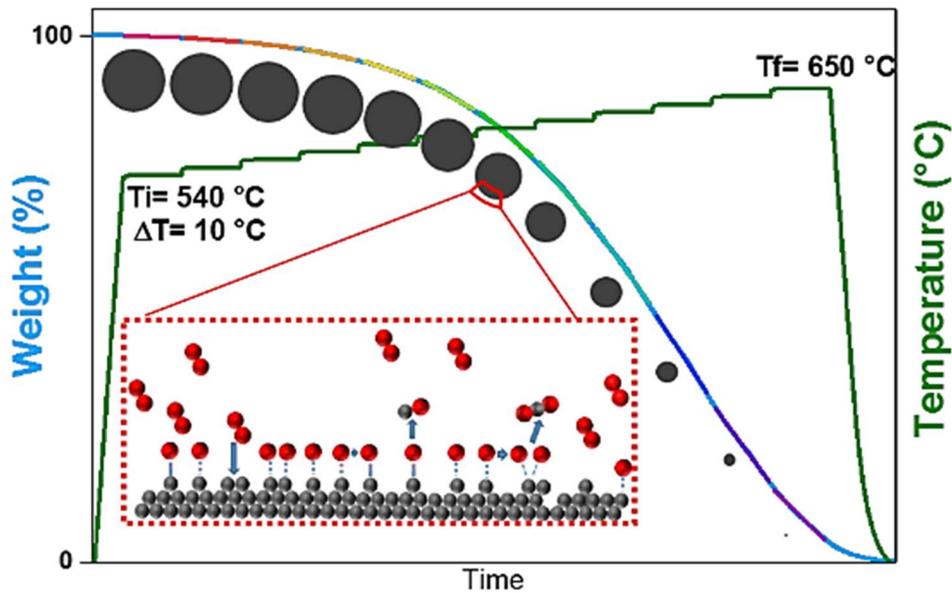


Figure 75 Schéma représentant le shrinking core model et le mécanisme de Langmuir-Hinshelwood ainsi que le principe de la méthode des isothermes successives (SIS) par analyse thermogravimétrique ref⁴

A partir de cette méthode des SIS et du modèle de Langmuir-Hinshelwood, la constante K_{GM} est calculée pour chaque température, comme représenté en Figure 76.

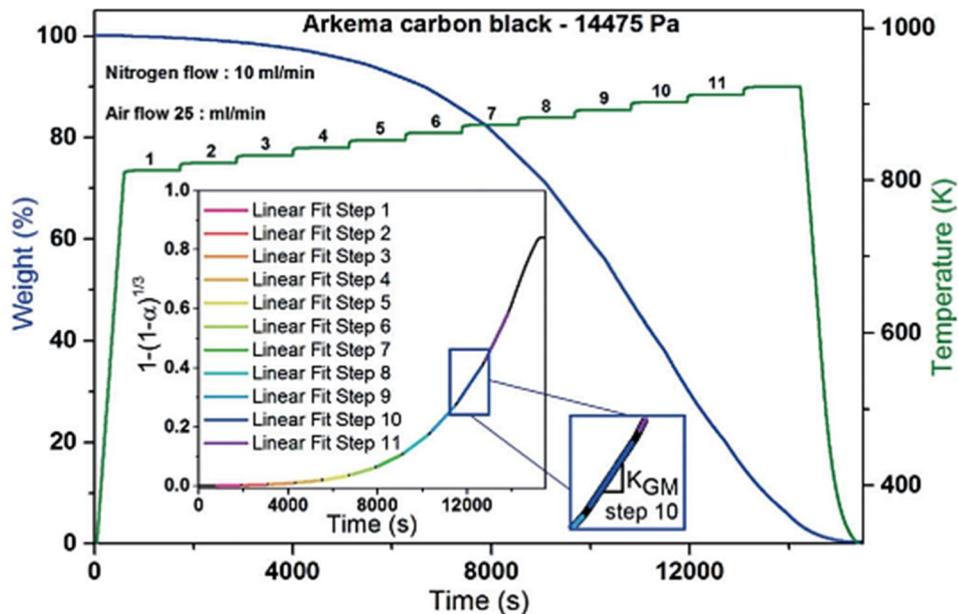


Figure 76 Exemple de mesure SIS avec des palliers de 20 min espacés de 10°C d'un noir de carbone à une pression partielle en oxygène de 14475Pa et, en insert, analyse de données exploitant le shrinking core model pour remonter à K_{GM} ref³³

Par cette méthode, les énergies d'activation à différentes pressions partielles d'oxygène et à différentes températures ont été calculées pour des noirs de carbone, des nanotubes et des graphites. Les résultats de ces calculs sont rassemblés en Figure 77.

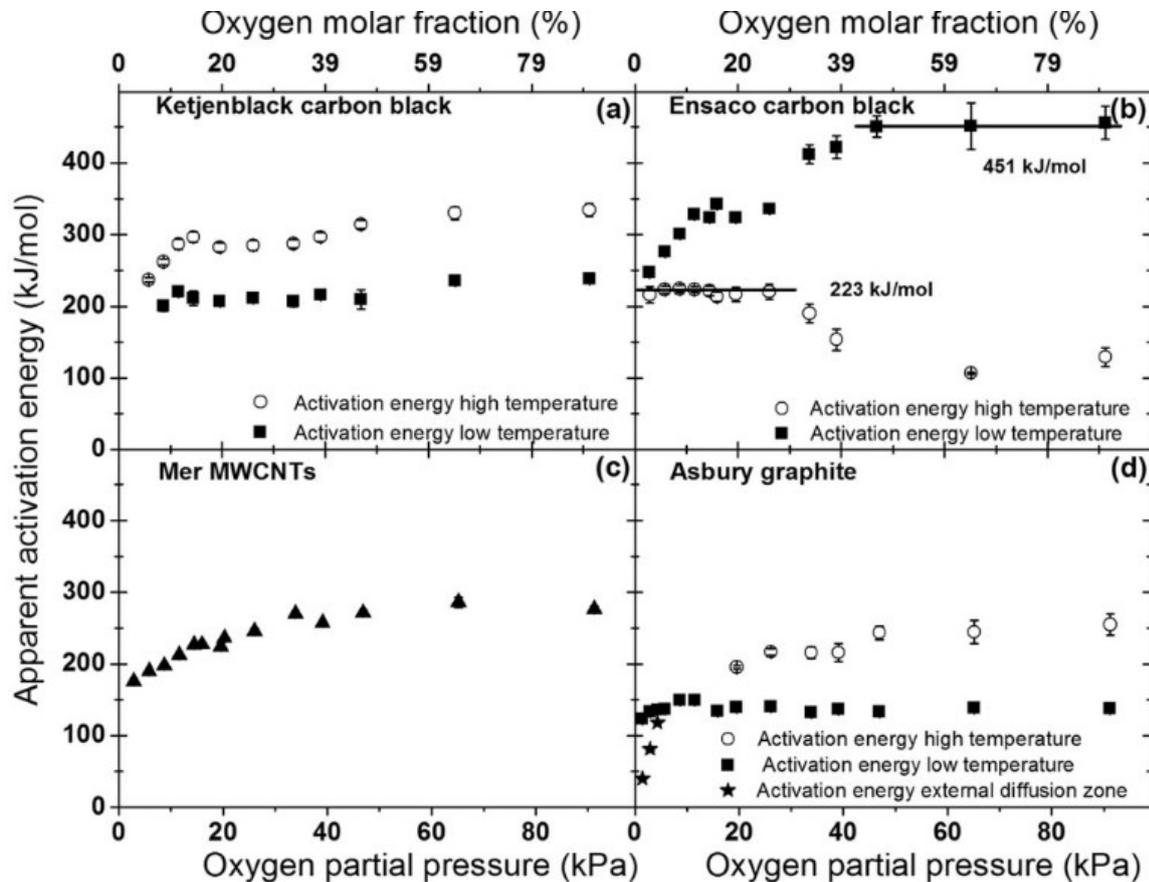


Figure 77 Evolution de l'énergie d'activation en fonction de la pression partielle d'oxygène pour les hautes et basses températures, a) pour le noir de carbone Ketjenlack, b) pour le noir de carbone Ensaco, c) pour les nanotubes multiparois Mer et d) pour le graphite Asbury, ref³³

Dans cette étude, une distinction a été faite entre l'énergie d'activation à haute température et l'énergie d'activation à basse température. On définit ces gammes de températures à partir du point d'inflexion du diagramme d'Arrhénius, sachant que les énergies d'activation calculées aux basses températures correspondent au régime chimique.

5°) La combustion sélective

En plus de nombreuses applications à différents domaines⁵, la combustion a récemment été utilisée pour purifier des matériaux carbonés par combustion sélective⁴².

De même, une méthode pour la purification d'un mélange noir de carbone graphite en régime diffusif a été découverte par Picheau, Hof, Derré, Amar et al (article en préparation).

B) Etude de la combustion de la Zeolite-Templated Carbon

1°) Etude des régimes chimiques et de diffusion interne sur la Zeolite-Templated Carbon diphasique à différentes fractions molaires d'oxygène

a) *Successive Isothermal Step*

Un premier jeu d'expériences a été réalisé par analyse thermogravimétrique, d'après la méthode SIS (Successive Isothermal Step) développée par Picheau, Hof, et al.⁴ consistant à déterminer l'énergie d'activation en fonction de l'inverse de la température pour différentes fractions molaires par isothermes successives illustré en Figure 78.

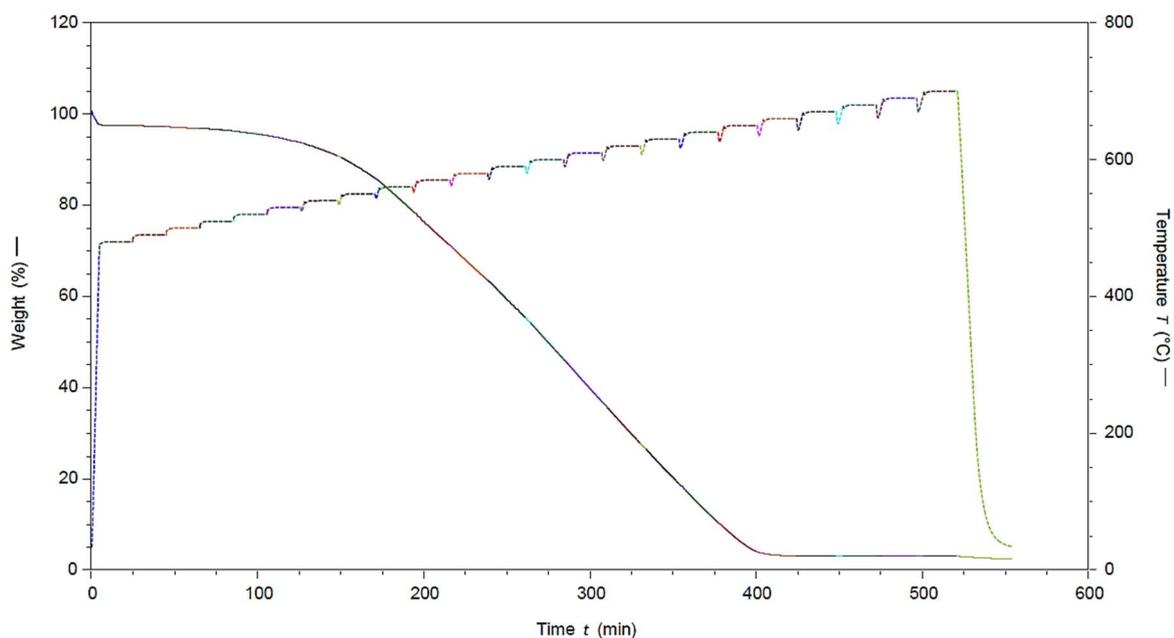


Figure 78 *Successive Isothermal Step* sur un échantillon de ZTC diphasique

b) *Détermination de l'énergie d'activation*

La Figure 79 montre le diagramme d'Arrhénius réalisé pour la ZTC diphasique. Les courbes ont été obtenues pour une rampe de température de 10°C/min avec différents paliers de températures allant de 480°C à 700°C. Les fractions molaires en oxygènes utilisées vont de 1.4% à 5.7% en O₂. Ces fractions molaires ont été obtenues en faisant varier les débits du mélange azote/air introduit dans l'ATG, en sachant que l'air synthétique introduit dans l'ATG contient environ 20% d'oxygène et 80% d'azote.

On remarque sur la Figure 79 que le taux de réaction augmente lorsque la température augmente pour des températures comprises entre 480° et 560°C, ce qui correspond au régime chimique évoqué précédemment.

Par ailleurs, on constate qu'entre 570° et 700°C, l'augmentation du taux de réaction se fait plus lentement qu'au régime précédent, ce qui pourrait correspondre à un régime de diffusion interne ou à un régime de transition entre régime chimique et diffusion interne.

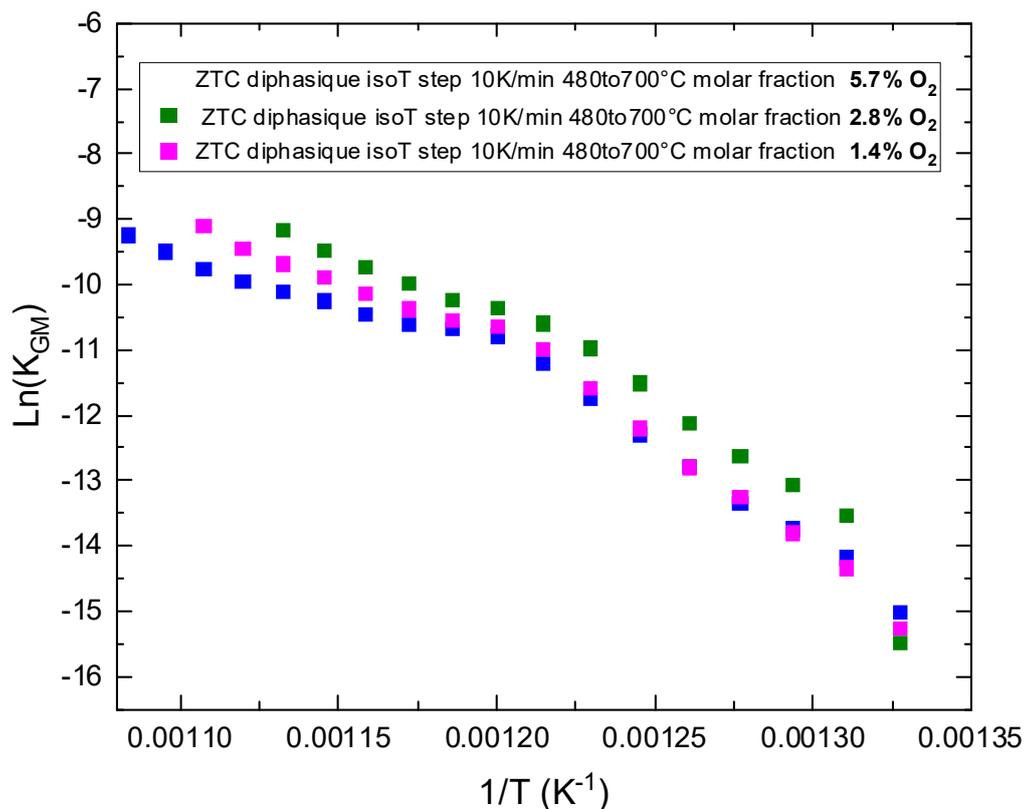


Figure 79 Diagramme d'Arrhenius de la Zeolite-Templated Carbon réalisé selon le modèle de Walker et Rusinko avec la méthode développée par Picheau, Hof, et al.⁴

A partir de ces résultats, et toujours avec la méthode développée par Picheau, Hof, et al.⁴, les énergies d'activation en fonction des fractions molaires d'oxygène ont été calculées avec une distinction entre les basses températures (entre 480 et 560°C) et les hautes températures (entre 570 et 700°C). Il est à noter que l'énergie d'activation correspond à la pente calculée sur le diagramme d'Arrhenius multipliée par la constante des gaz parfaits R. Ces résultats sont rassemblés en Figure 80.

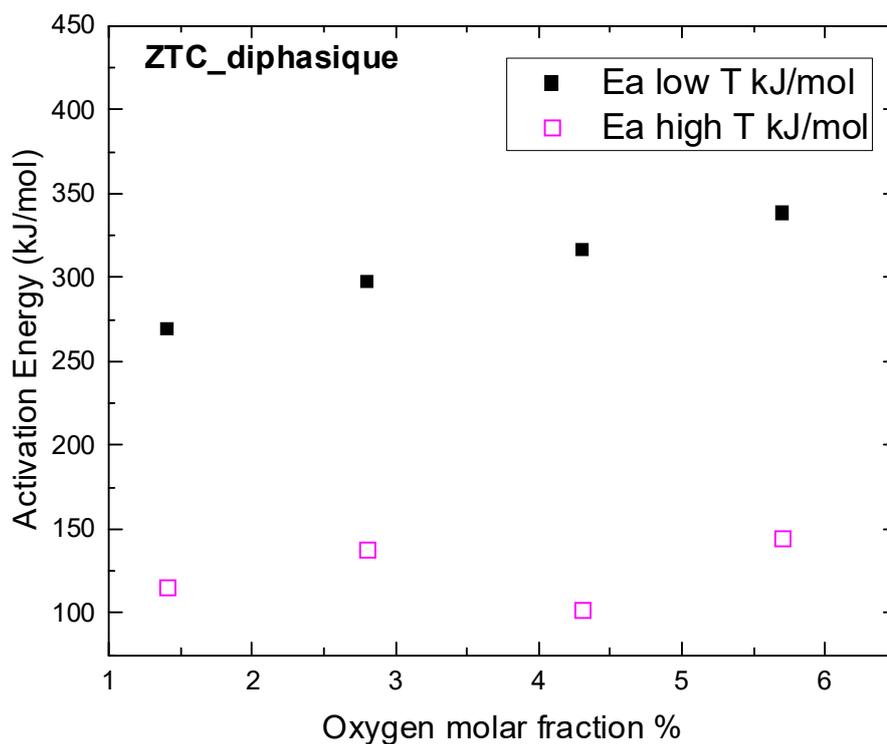


Figure 80 Energie d'activation en fonction de la fraction molaire d'oxygène de la ZTC diphasique, les basses températures sont comprises entre 480 et 560°C et les hautes températures sont comprises entre 570 et 700°C

Comme le montre la Figure 80, dans le cas des basses températures comprises entre 480°C et 560°C, l'énergie d'activation augmente lorsque la fraction molaire en oxygène augmente, allant de 275kJ/mol à 350kJ/mol. Ces valeurs sont très élevées pour des pressions partielles en oxygène aussi faibles. En effet, à basse température, il a été rapporté par Picheau, Hof et collaborateurs⁴ que l'énergie d'activation du noir de carbone est de l'ordre de 200kJ/mol à pression partielle en oxygène faible. Celle du graphite est de l'ordre de 100kJ/mol dans les mêmes conditions.

En revanche, dans le cas des hautes températures, comprises entre 570 et 700°C, l'énergie d'activation reste constante en fonction de la fraction molaire d'oxygène, de l'ordre de 125kJ/mol. Cette valeur d'énergie d'activation est similaire à ce qui a été observé par Picheau, Hof et al⁴ pour le graphite Asbury à haute température, de l'ordre de 125kJ/mol à des pressions partielles en oxygène faibles. Toutefois, et toujours d'après les données récoltées

par Picheau, Hof et al, l'énergie d'activation du noir de carbone à haute température et à faible pression partielle en oxygène est de l'ordre de 200kJ/mol.

On en déduit que la combustion a lieu à ces températures même à des fractions molaires d'oxygène de 1.4%, ce qui est la plus petite fraction molaire que l'on peut obtenir avec cet appareil d'ATG.

De plus, dans le cas des ZTC diphasiques, on constate une différence de plus de 150kJ/mol entre les valeurs d'énergies d'activation à haute et basse température, ce qui n'a pas été observé pour le noir de carbone et le graphite. Ceci est un autre argument pour avancer que la ZTC est véritablement composée de deux phases différentes ayant des comportements significativement différents dans les deux gammes de températures explorées.

Enfin, il est à noter qu'à la fin de toutes ces isothermes quelle que soit la fraction molaire d'oxygène, il ne restait plus de ZTC après avoir atteint 700°C, soit 0% en masse, et ce avant même que le régime diffusif soit atteint.

L'étude en régime diffusif n'était donc pas réalisable dans ces conditions car tout le matériau était consommé avant que ce régime ne soit atteint. Une méthode a donc été développée pour arriver à la combustion en régime diffusif, qui sera décrite dans le paragraphe suivant.

2°) Etude du régime diffusif de la Zeolite-Templated Carbon en réduisant au maximum le taux d'oxygène

Les expériences décrites au paragraphe précédent nous ont montré que la présence d'air et composés organiques volatiles adsorbés sur la surface carbonée et dans les pores de la ZTC rendait difficile l'accès au régime diffusif, car même à une fraction molaire en oxygène de 1.4%, le matériau se dégradait entièrement à 700°C.

Un protocole expérimental pour diminuer au maximum le taux d'atomes d'oxygène adsorbé sur la ZTC a donc été mis en place dans le but de modifier les propriétés en combustion de la ZTC diphasique.

a) Diminution de la quantité d'oxygène initialement présente dans la Zeolite-Templated Carbon

L'idée est de « vider » le réseau poreux de la ZTC diphasique de l'air qu'il contient, comme représenté en Figure 81, pour ensuite le stocker sous atmosphère dépourvue d'air dans la boîte à gants, donc sous argon. L'échantillon est ensuite sorti de la boîte à gants et introduit dans l'ATG sous azote qui se trouve dans la pièce voisine. Le temps passé en dehors d'une atmosphère inerte est de 2 minutes, ce qui laisse donc le temps à l'échantillon d'adsorber un peu d'air.

Ce passage sous vide puis ce stockage en boîte à gants ont pour but de faire en sorte que la combustion soit uniquement due à de l'air adsorbé par l'échantillon entre sa sortie de la boîte à gants et son entrée dans le four.

Zeolite-Templated Carbon Glovebox : Argon atmosphere Thermogravimetric Analysis : Nitrogen atmosphere

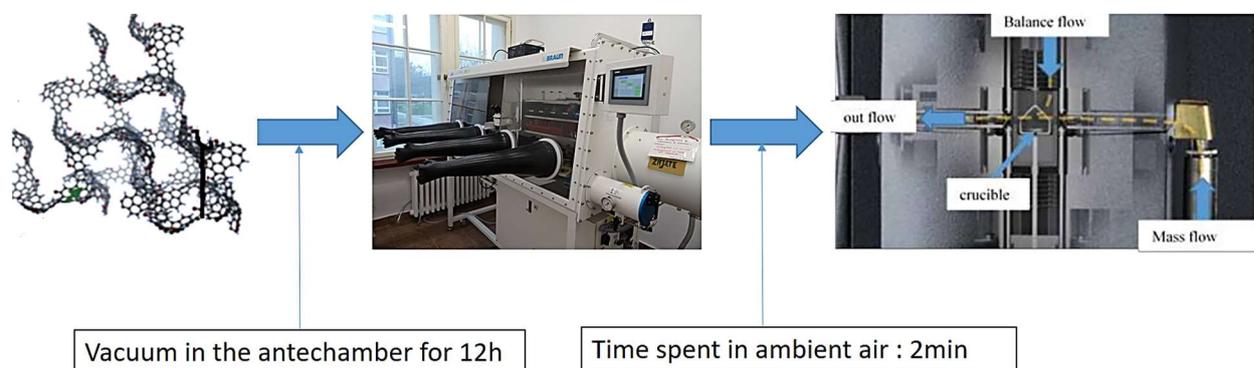


Figure 81 Schéma de la méthode de combustion sélective utilisée, d'après Wikimedia Commons, la documentation technique de TA instrument, et les ref^{8,43}

Or, nous avons vu dans le chapitre 2 Matériaux et Techniques expérimentales qu'à pression atmosphérique, les mésopores adsorbent les gaz en premier, tandis que les micropores se remplissent en dernier dans ces conditions. Par ailleurs, cette même étude bibliographique nous a permis de voir que la température d'adsorption de l'argon et de l'azote était la même (77K), ce qui signifie que l'argon a difficilement pu être adsorbé sur la ZTC pendant son séjour dans la boîte à gants. Toutefois, le CO₂ et l'eau en phase vapeur peuvent s'adsorber à température ambiante.

b) Combustion partielle sur la ZTC diphasique

Dans cette section, l'idée sera d'augmenter rapidement la température (20 °C/min) jusqu'à 1000°C afin d'entrer en combustion diffusive, et ce en n'apportant pas d'oxygène dans le réacteur de l'ATG. Le but de cette expérience est de favoriser la combustion des mésopores, qui adsorbent l'oxydant en premier, afin d'augmenter le volume microporeux.

Importance de la désorption d'eau préalable à la combustion

Afin de pouvoir négliger la présence d'atomes d'hydrogène éventuels dus à l'eau adsorbée sur la ZTC, un pallier de 2h à 150°C a été effectué avant de commencer la combustion diffusive pour désorber l'eau. La Figure 82 montre le résultat de Successive Isothermal Step par analyse thermogravimétrique de la ZTC diphasique avec et sans purge sous N₂ préalable.

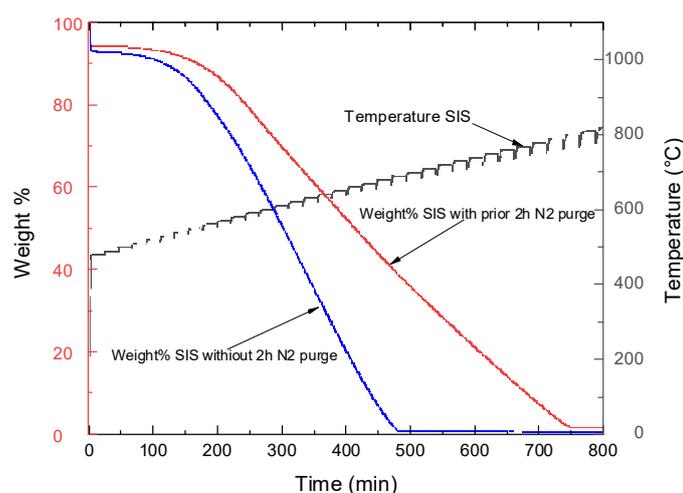


Figure 82 Méthode SIS sans injecter d'air (pur azote) appliquée sur la ZTC diphasique sortie de la boîte à gants avec et sans pallier de 2h à 150°C sous azote pour désorber l'eau

D'après la Figure 82, le fait de désorber l'eau du matériau sorti de la boîte à gants sous azote pendant 2h à 150°C avant de débiter la méthode des SIS permet d'augmenter significativement la température du dernier pallier de température avant combustion complète de la ZTC diphasique. Cette température passe en effet de 700°C, sans purge à l'azote à 150°C, à 800°C avec purge préalable.

Cette méthode de stockage sous atmosphère inerte permet donc de retarder la température à laquelle a lieu la combustion complète de 100°C.

Remarque : Etant donné que l'on n'injecte que de l'azote dans l'ATG, la pression partielle en oxygène introduite dans l'ATG n'est pas quantifiée dans cette expérience. Il n'a donc pas été possible d'utiliser le programme Matlab issu de l'étude de Picheau, Hof et al.³³ pour calculer l'énergie d'activation et le taux de réaction K_{GM} . Il n'est donc pas possible de tracer le diagramme d'Arrhénius et de déterminer le régime dans lequel s'effectue la combustion lorsqu'on dépasse les 700°C sans injecter d'air dans l'ATG.

De ce fait, la température de 1000°C sera utilisée par la suite pour s'approcher au maximum du régime diffusif pour lequel l'énergie d'activation est nulle.

Combustion sélective

Dans le programme de l'ATG, après le pallier de désorption d'eau mentionné précédemment, une montée rapide en température (20°C/min) jusqu'à 1000°C permettait d'atteindre rapidement les conditions expérimentales d'un régime diffusif.

Une commande du programme faisant ensuite cesser le plateau à 1000°C dès que la masse de l'échantillon est égale à 80% de la masse initiale introduite (10mg), ce qui permet de réduire la température rapidement (30°C/min) jusqu'à la température ambiante. Il est à noter que le seul gaz introduit dans le réacteur était l'azote. La Figure 83 résume les étapes du traitement thermique ainsi que la perte de masse de la ZTC diphasique. Le résidu de ce traitement thermique est récupéré à la fin de l'analyse thermogravimétrique et sera appelé par la suite « ZTC après combustion diffusive ».

Le but de cette combustion diffusive serait de brûler en majorité les mésopores et peu de micropores, du fait que l'air serait adsorbé en premier sur les mésopores à pression atmosphérique, ce qui conduira à leur combustion.

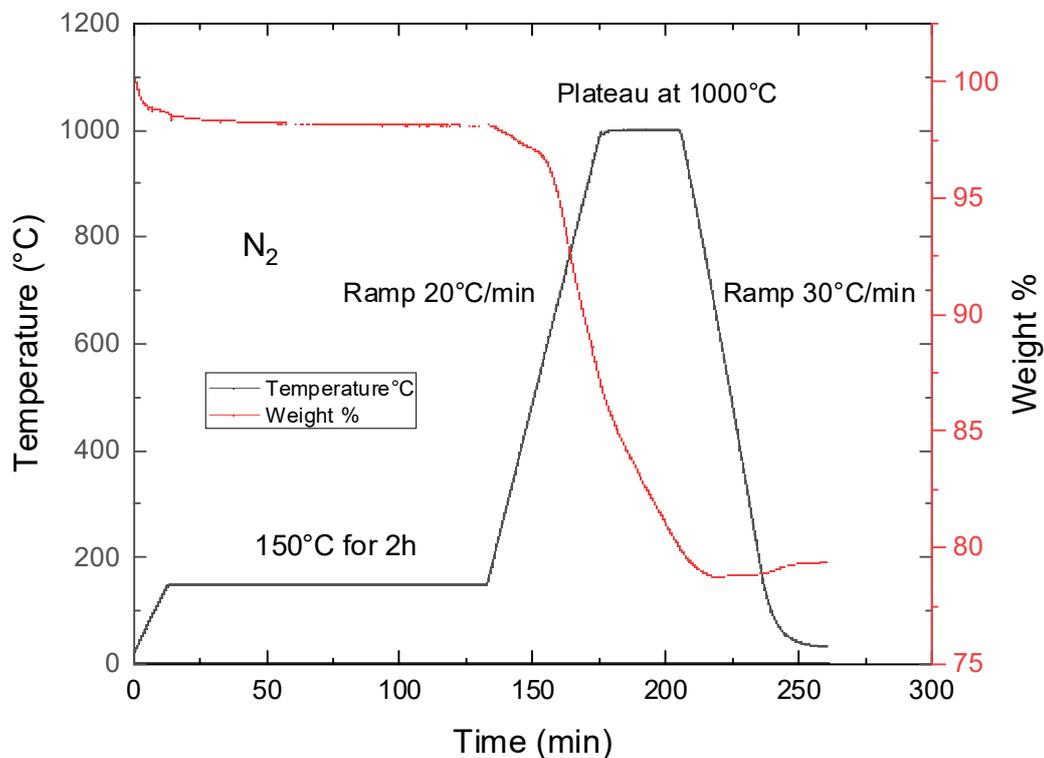


Figure 83 Traitement thermique de la ZTC par combustion diffusive dans l'ATG

Sur la Figure 83 une première perte en masse de quelques % est constatée vers 350°C, ce qui pourrait correspondre à une désorption de composés organiques volatiles, qui a usuellement lieu dans cette gamme de température.

Par la suite, une autre perte de masse est constatée vers les 650°C avec une certaine pente, jusqu'à l'arrivée au plateau à 1000°C, où une pente moins importante est constatée.

Enfin, on remarque sur la Figure 83 que lorsque la descente en température est amorcée à la fin du plateau à 1000°C, la perte en masse constatée pendant cette descente est très faible. La masse finale correspond en effet à 79.5% de la masse initiale alors que la consigne était de s'arrêter à 80%. Cette très faible inertie constatée est un argument pour avancer que l'apport

en oxygène de la combustion ne vient pas d'une fuite au niveau de l'ATG mais d'atomes d'oxygène adsorbés dans les pores de la structure carbonée.

Le fait que l'apport en air a été minimisé par le stockage en boîte à gant et la désorption d'eau permet d'avancer l'hypothèse que la combustion serait éventuellement due à une oxydation du carbone par du CO₂ adsorbé sur la surface carbonée. Cela permettrait d'utiliser le « double film model » évoqué en bibliographie, pour décrire ce qui se passe dans le réacteur. Il est en effet connu que certaines ZTC sont des bons candidats à l'adsorption de CO₂, ref⁴⁴.

La combustion incomplète de la ZTC diphasique (20% de la masse initiale a été consommée) nous a permis de récupérer un matériau issu de ce traitement thermique (donc les 80% en masse restant). Dans les paragraphes suivants, les caractérisations faites sur la ZTC avant et après combustion diffusive seront exposées.

C) Caractérisation du matériau obtenu par combustion diffusive

1°) Images MET

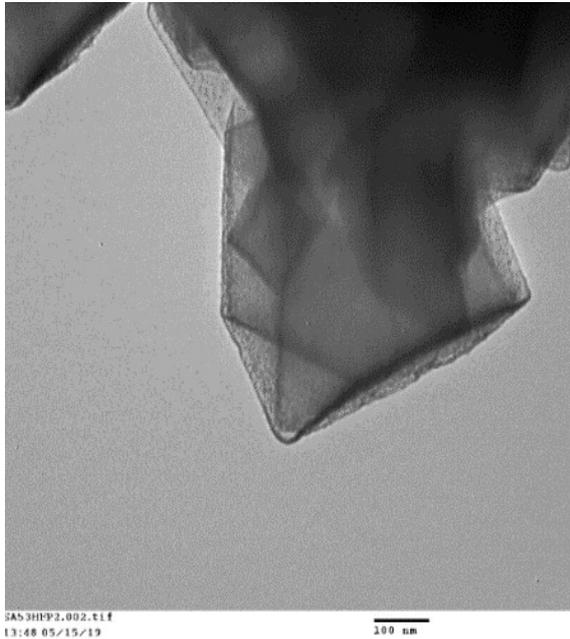


Figure 84 Images TEM de la ZTC avant combustion diffusive

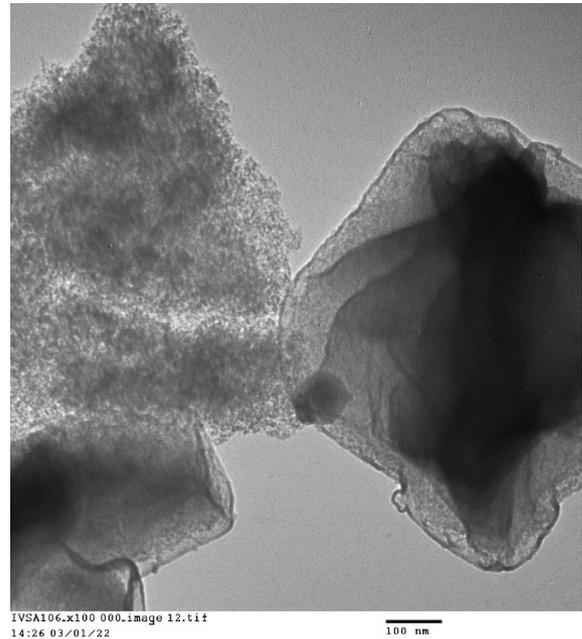


Figure 85 Image TEM de la ZTC après combustion diffusive

Les images de TEM représentées en Figure 84 et en Figure 85 montrent la structure en grain des ZTC avant et après combustion diffusive. On observe dans les deux cas des polygones contenant des polygones plus petits. Un contraste plus foncé est visible autour des grains, et ce que ce soit avant ou après combustion diffusive.

Toutefois, certains grains de la ZTC après combustion diffusive semblent avoir été « déchiquetés » par la combustion diffusive comme on peut le voir en Figure 85 où le grain de gauche est très différents du grain de droite. Cela peut être dû à la propagation progressive de la réaction de combustion due à la création de fonctions oxygénées à différents endroits de la surface carbonée.

Le fait qu'une partie des grains soit épargnée par ce « déchiquetage » peut être dû à un transfert thermique ralenti entre les grains du fait de leur empilement. En effet, les zones de contacts entre les grains font office de résistances thermiques, ce qui pourrait ralentir le transfert de chaleur d'un grain à l'autre et donc la combustion. Un taux de carbonés hybridés sp^3 élevé serait une explication éventuelle à ce transfert thermique ralenti.

2°) Analyse BET et NLDFT

	Zéolithe initiale	ZTC AVANT combustion diffusive	ZTC APRES combustion diffusive
Surface BET	574m²/g	760m²/g	1188m²/g
Volume total	0.35cc/g	0.43cc/g	0.72cc/g
Volume microporeux	0.28cc/g	0.23cc/g	0.41cc/g

Tableau 5 Tableau récapitulant les résultats de BET et NLDFT avant et après combustion diffusive

D'après le Tableau 5, les analyses NLDFT ont montré que le volume microporeux avant combustion diffusive était de 0.23cc/g et de 0.41cc/g après combustion diffusive. Le volume microporeux a donc été doublé par la combustion diffusive, ce qui va dans le sens d'une diminution du volume mésoporeux. De plus, on remarque que le volume microporeux de la ZTC après combustion diffusive est également beaucoup plus important que celui de la zéolithe initiale, qui était de 0.28cc/g. La combustion diffusive a donc permis d'augmenter significativement le volume microporeux de la ZTC, de même que son volume total.

La distribution de taille de pores, représentée en Figure 86, montre que dans le cas de la ZTC après combustion diffusive, la distribution de taille de pores est centrée à 1nm avec un pic beaucoup plus intense et étroit que dans le cas de la ZTC avant combustion diffusive. Toutefois, on remarque que la ZTC avant combustion diffusive a une distribution de taille de pore beaucoup plus large qu'après combustion diffusive.

Cette diminution significative de la taille de pore après combustion diffusive peut être reliée au modèle de Blyholder et al évoqué en bibliographie spécifiant qu'en régime diffusif, plus le diamètre des pores augmente, plus le taux de réaction sera important.

Les résultats des isothermes BET, représentés en Figure 87 ont montré que la surface spécifique de la ZTC passait de 760m²/g avant combustion diffusive à 1188m²/g après combustion diffusive. La surface spécifique a donc été multipliée par 1.5 par la combustion diffusive. Par ailleurs, comme le montre la Figure 87, l'allure des isothermes change également : on passe d'une isotherme de type I avant combustion à une isotherme de type II après combustion diffusive.

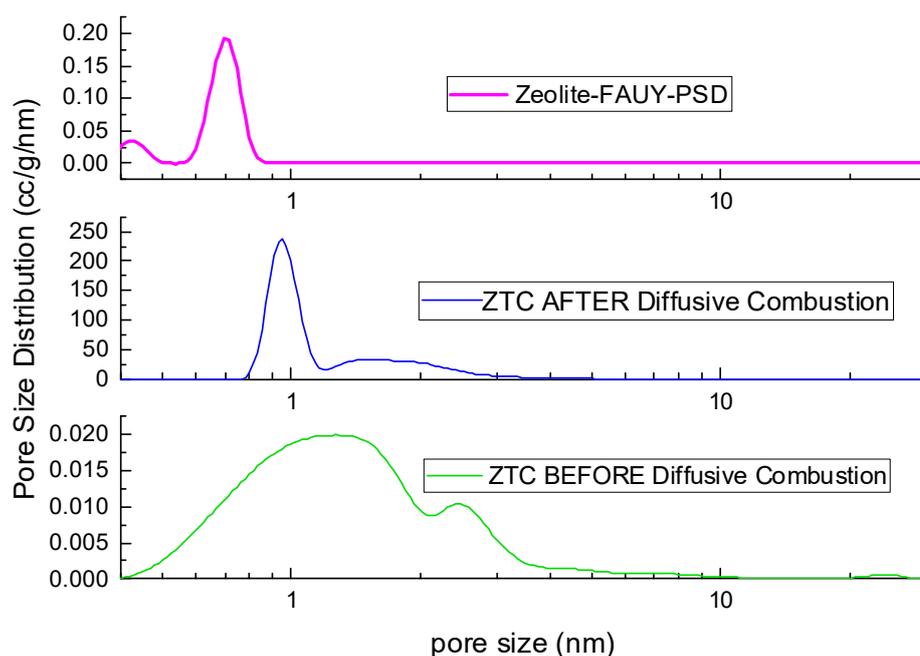


Figure 86 Distribution de taille de pores de la zéolithe et des ZTC avant et après combustion diffusive

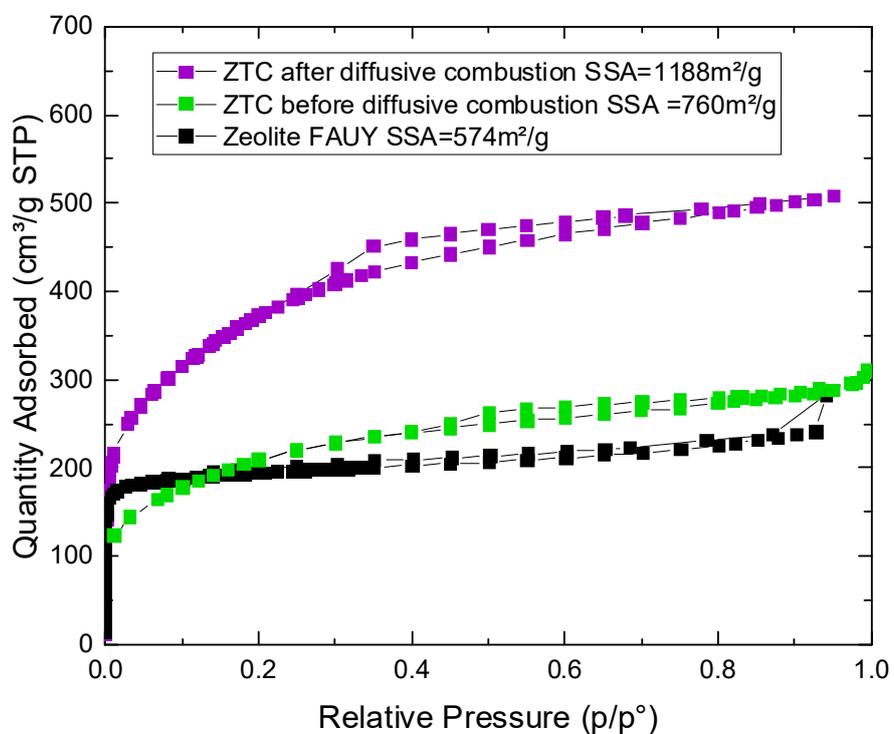


Figure 87 Isothermes BET de la zéolithe et des ZTC avant et après combustion diffusive

3°) Spectroscopie Raman à $\lambda=532\text{nm}$

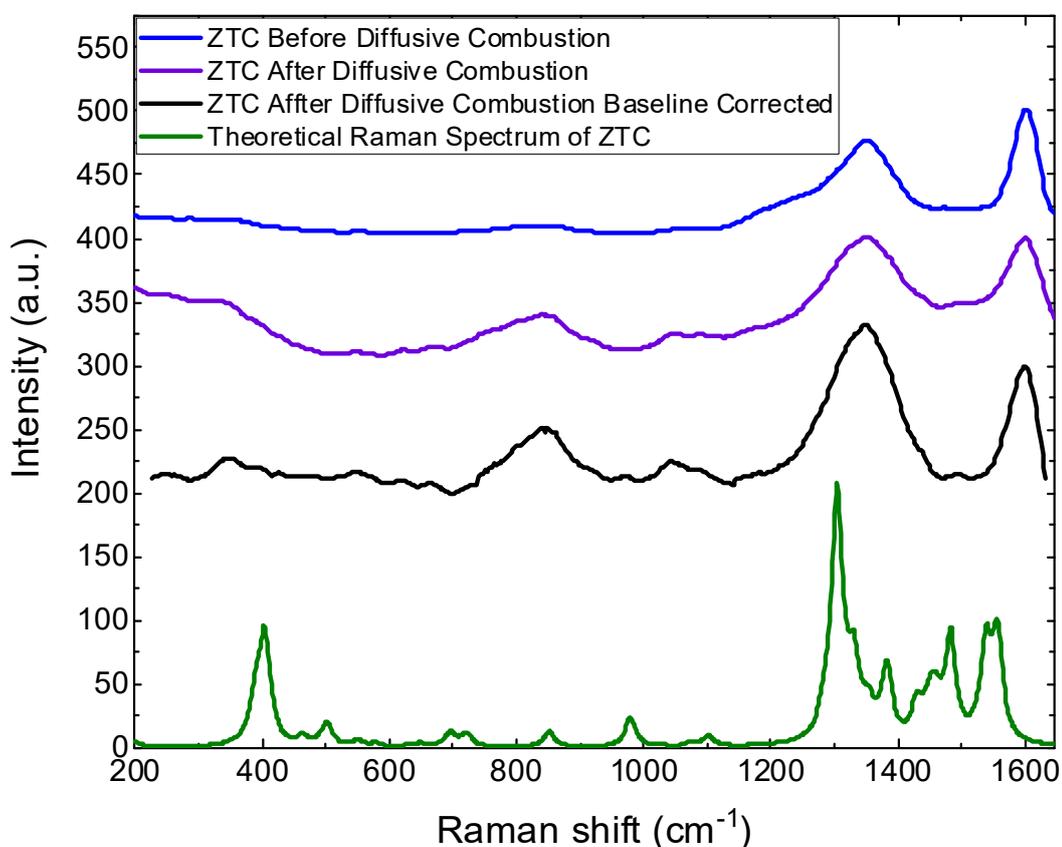


Figure 88 Spectre Raman à 532nm de la ZTC avant combustion diffusive, de la ZTC après combustion diffusive, de la ZTC après combustion diffusive corrigée par une ligne de base, et le spectre Raman théorique de la Schwarzite obtenue à partir de la Faujasite (spectre théorique obtenu par l'équipe de Jean-Christophe Charlier de l'université de Louvain)

La Figure 88 montre différents spectres Raman obtenus à une longueur d'onde de 532nm.

Le spectre Raman théorique de la structure Schwarzite (voir Chapitre 1 Etat de l'art) obtenue à partir de zéolithe Faujasite comporte des modes à basses fréquences (notamment vers 400cm^{-1} , puis on constate quelques pics de moindre intensité entre 700 et 1000cm^{-1} . De plus, entre 1250 et 1500cm^{-1} plusieurs modes d'intensités variables sont visibles à l'emplacement de la bande D. Un autre pic à 1600cm^{-1} , ce qui correspondrait à l'emplacement de la bande G du carbone, est également visible sur ce spectre théorique obtenu par simulation.

En ce qui concerne les ZTC, on constate qu'avant et après combustion diffusive, une bande D composite constituée de plusieurs modes se trouve vers 1350cm^{-1} , et une bande G plus intense et plus étroite que la bande D est située à 1590cm^{-1} .

Toutefois, on remarque qu'avant combustion diffusive, aucun pic n'est visible à basse fréquence tandis qu'après combustion diffusive, deux massifs apparaissent à 800cm^{-1} et à 300cm^{-1} . Un autre massif, moins intense, est visible vers 1000cm^{-1} . Ces massifs supplémentaires observés sur la ZTC après combustion diffusive vont dans le sens d'une restructuration de la ZTC par combustion incomplète, qui pourrait éventuellement se rapprocher d'une structure Schwarzite, comme cela a été évoqué plus haut.

La présence de la bande D est usuellement interprétée comme synonyme de défauts dans la structure carbonée^{45,46}. Des travaux plus récents ont toutefois montré que la bande D pouvait apparaître lorsqu'il existe une courbure dans la structure, sans pour autant qu'il y ait de défauts⁴⁷. L'existence éventuelle de cette courbure matérialisée par la bande D composite serait un argument en faveur de la courbure négative de la Schwarzite.

En revanche, une bande G intense et étroite est habituellement synonyme d'empilement graphitique, d'ordre, et d'une forte proportion de carbone hybridé sp^2 , comme l'ont montré divers travaux sur le Raman du carbone^{46,48-50}. Les similitudes avec le spectre de la Schwarzite sont un argument pour interpréter cette bande G comme synonyme d'un fort taux d'hybridation sp^2 .

Par ailleurs, on remarque des similitudes entre le spectre de la ZTC après combustion diffusive corrigée d'une ligne de base et le spectre théorique de la structure Schwarzite obtenue à partir de zéolithe Faujasite.

Toutefois, un massif supplémentaire à environ 800cm^{-1} apparaît dans le cas de la ZTC après combustion diffusive, et dans une moindre mesure pour la ZTC avant combustion diffusive.

Afin d'étudier plus en détail les différents modes évoqués, nous avons réalisé des courbes d'ajustement sur le spectre Raman de la ZTC après combustion diffusive (Figure 89) et comparé ces ajustements avec le spectre théorique de la structure Schwarzite obtenue à partir de la zéolithe Faujasite Y, représenté en Figure 90.

Tout d'abord, on remarque qu'il existe un point commun entre ces deux spectres, à savoir le mode présent aux alentours de 850cm^{-1} . Ce mode est à 837cm^{-1} dans le cas de ZTC après combustion diffusive et à 850cm^{-1} pour le spectre théorique.

On remarque également que la bande D à 1350cm^{-1} est composite en plusieurs modes. On en dénombre trois pour la ZTC après combustion diffusive : vers 1054cm^{-1} , vers 1347cm^{-1} et vers 1434cm^{-1} . Ces bandes D sont synonymes de rupture de symétrie dans la structure carbonée³⁶, ce qui est usuellement vu comme une présence de défauts³⁵. Cependant, on retrouve encore davantage de modes d'intensités variables autour de 1350cm^{-1} dans le cas de la Schwarzite (en Figure 90), notamment vers 1304cm^{-1} , 1330cm^{-1} , 1352cm^{-1} , 1382cm^{-1} , 1429cm^{-1} , 1454cm^{-1} , 1482cm^{-1} , 1538cm^{-1} etc. Cette bande D composite chez les ZTC pourrait donc être corrélée à une courbure³⁷ et non pas uniquement à la présence de défauts.

Picheau et collaborateurs³⁷ ont montré que la courbure d'un réseau graphitique pouvait être à l'origine d'une bande D. Il est possible qu'ici aussi, la bande D composite proviennent en partie de la courbure, et pas seulement des défauts.

De plus, sur la Figure 89, on remarque que dans le cas du matériau ZTC après combustion diffusive des modes supplémentaires aux pics larges et peu intenses apparaissent aux basses fréquences, c'est-à-dire vers 239cm^{-1} . Ces pics à basses fréquences pourraient s'apparenter aux modes de respiration observés chez les nanotubes, qui correspondent à une dilatation/constriction des structures concentriques³⁵.

Néanmoins, la bande G vers 1600cm^{-1} constatée sur les ZTC n'apparaît pas sur le spectre théorique de la Schwarzite (Figure 90). Il est à noter que pour les ZTC, la bande G est beaucoup plus étroite et intense que la bande D composite, ce qui va dans le sens d'une structure ordonnée.

Les points communs observés entre les spectres Raman de la ZTC après combustion diffusive et le spectre théorique permettent d'avancer que la combustion incomplète du matériau donne lieu à une restructuration complète de l'édifice carboné de la ZTC. La diffraction des rayons X nous fournira davantage d'informations sur cette structure.

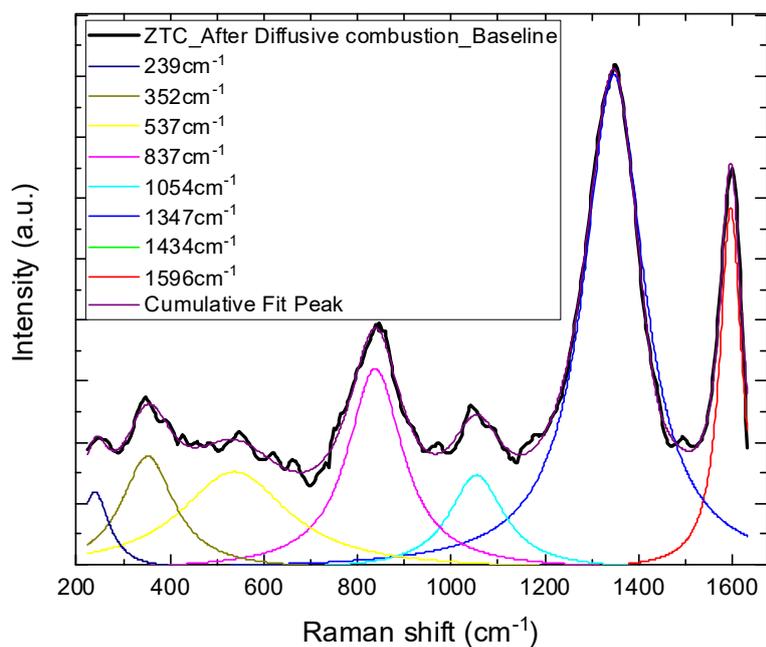


Figure 89 Ajustement du spectre Raman à 532nm de l'échantillon de ZTC après combustion diffusive. Le spectre Raman a été corrigé avec une ligne de base

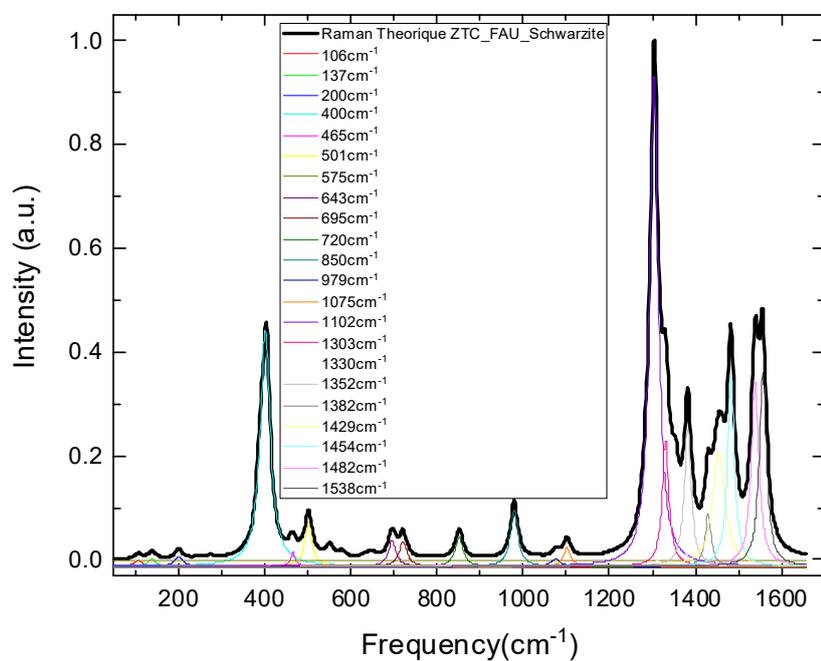


Figure 90 Spectre Raman théorique de la Schwarzite obtenue à partir de Zéolithe Faujasite, calculs réalisés par Jean-Christophe Charlier et Gian-Marco Riganese à l'Université Catholique de Louvain

4°) Diffraction des Rayons X ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$)

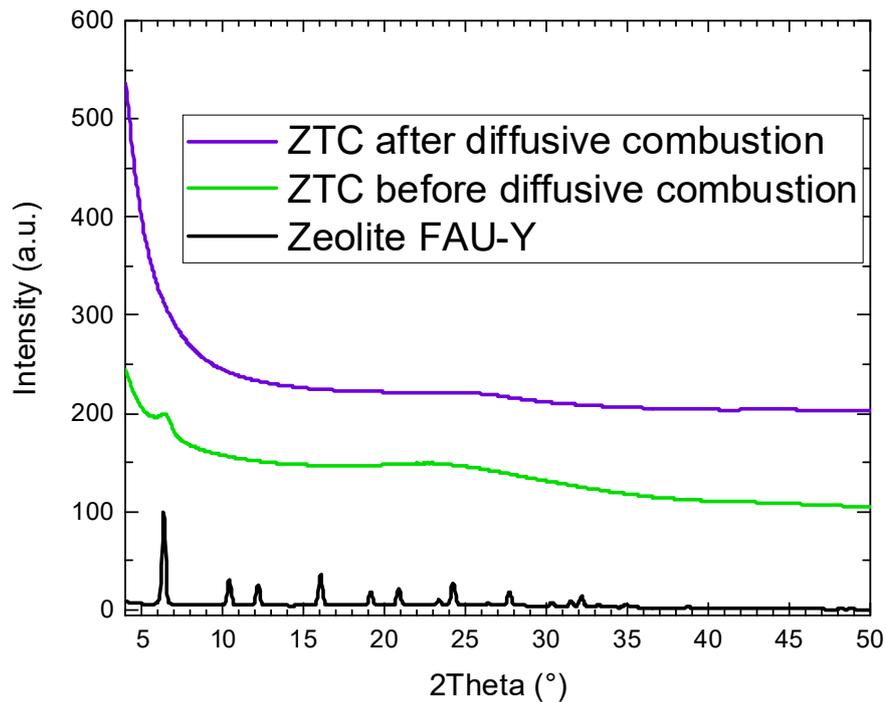


Figure 91 Diffraction des rayons X ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) de la zéolithe initiale, de la ZTC avant combustion diffusive et de la ZTC après combustion diffusive

Le diagramme de diffraction des rayons X représenté en Figure 91 montre que d'une part la ZTC avant combustion diffusive conserve le pic de diffraction principal de la zéolithe (à $2\theta=6.3^\circ$ soit une distance de $14,2\text{\AA}$), et d'autre part elle perd les autres pics de la zéolithe, tout en conservant un pic large et peu intense vers $2\theta=23^\circ$, ce qui pourrait correspondre soit au pic de la silice, soit à un empilement graphitique légèrement décalé vers les petits angles.

Ces résultats ne sont plus du tout visibles dans le cas de la ZTC après combustion diffusive, qui semble perdre toute structure cristalline. Seul un léger pic très large est visible à $2\theta=26^\circ$, ce qui correspondrait à un empilement graphitique, lié à l'ordre entre les plans, et dont la dimension serait très réduite au vu de la faible intensité et de la largeur importante du pic. Cela rejoint les résultats obtenus à l'analyse thermogravimétrique, qui laissait présager un matériau graphitique du fait de sa température de dégradation élevée liée à l'ordre dans le plan.

On peut donc avancer que la combustion diffusive modifie la structure cristalline de la ZTC diphasique, en l'occurrence en la rendant amorphe. Cela paraît contre-intuitif, car le traitement thermique à 1000°C devrait favoriser la migration des défauts structuraux tels que les joints de grains et le matériau devrait donc avoir une meilleure cristallinité. Le contraire semble se produire : tout se passe comme si on assistait à un effondrement de la structure qui viendrait se réorganiser en carbone amorphe, ce qui est peu cohérent avec l'augmentation de surface spécifique, la répartition de taille de pores autour de 1nm et les spectres Raman évoqués aux paragraphes précédents.

Ce sont en effet des caractéristiques que l'on peut retrouver chez d'autres matériaux carbonés amorphes, tels que le carbone vitreux par exemple⁵¹⁻⁵⁴.

5°) Analyse Thermogravimétrique

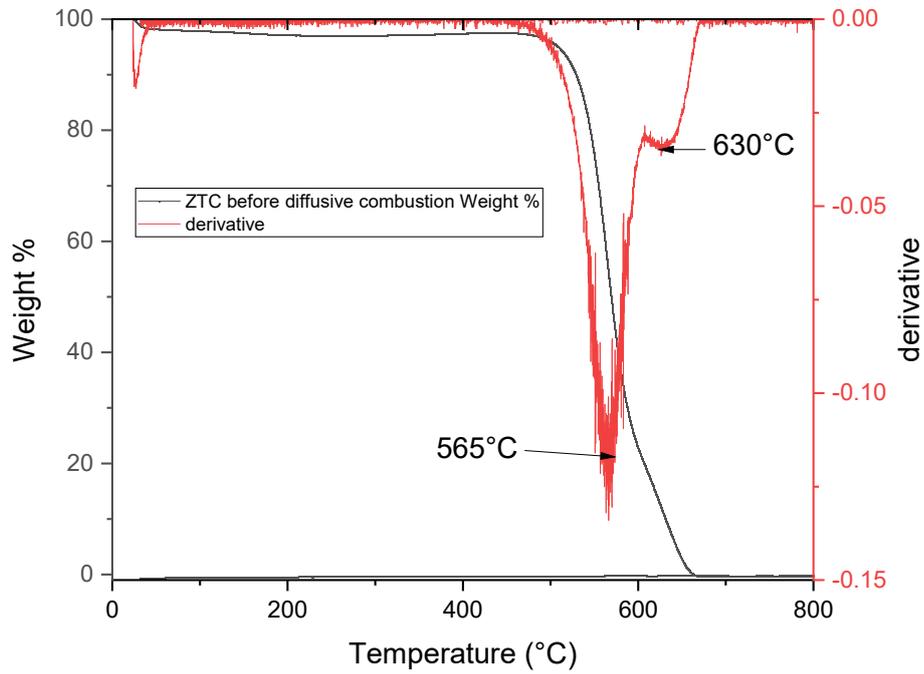


Figure 92 Analyse thermogravimétrique sous air de la ZTC diphasique avant combustion diffusive

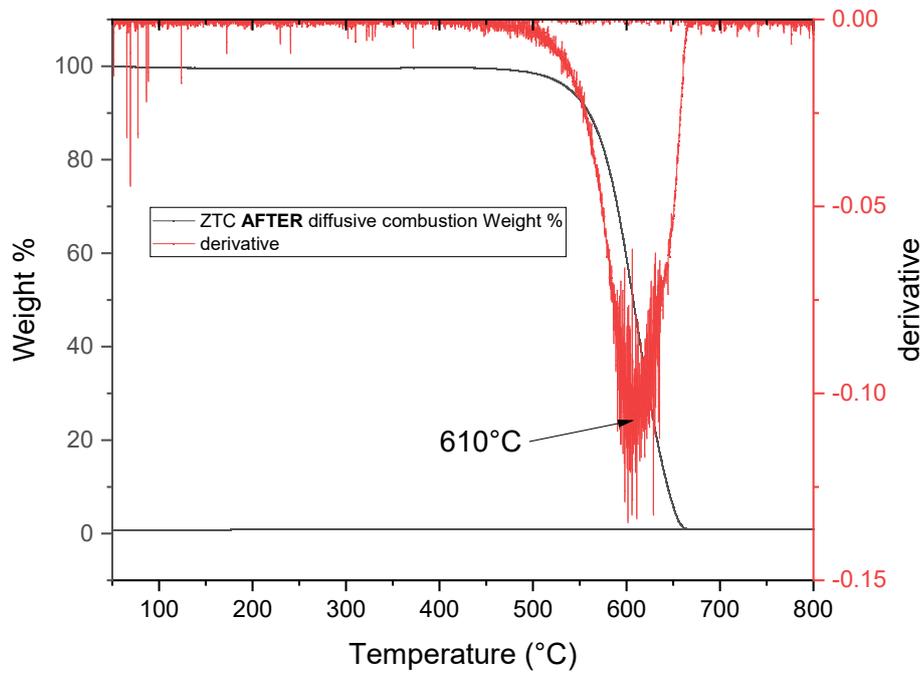


Figure 93 Analyse thermogravimétrique sous air de la ZTC après combustion diffusive

L'analyse thermogravimétrique sous air de la ZTC avant combustion diffusive, représentée en Figure 92, montre que le matériau se dégrade en deux temps, soit sur deux gammes de températures différentes. Ces deux composés peuvent être modélisés par le tracé de la dérivée de la mesure d'ATG, qui présente deux pics centrés à 570°C et à 630°C. Le pic centré à 570°C correspond au pic basse température tandis que celui centré à 630°C correspond au matériau se dégradant à haute température.

Après combustion diffusive, on observe en Figure 93 que la dérivée de la courbe ATG de la ZTC comporte un seul pic asymétrique centré à 610°C. Cela peut être vu comme une superposition des deux pics mentionnés précédemment, ou en tout cas comme une restructuration du matériau due à la combustion incomplète. Le fait que le pic soit décalé vers les hautes températures laisse supposer qu'on assiste à une graphitisation de la ZTC. En effet, le graphite se dégrade typiquement vers 650-700°C sous air^{4,8}. Toutefois, d'autres matériaux tels que le carbone vitreux, qui serait cette fois amorphe, se dégradent également à haute température⁵¹⁻⁵⁴.

Les caractérisations évoquées dans les paragraphes précédents nous ont permis d'émettre l'hypothèse de la création de fonction oxygénées sur la surface carbonée, ce qui modifierait la structure et les propriétés de la ZTC. Pour tester cette hypothèse, nous avons refait l'analyse thermogravimétrique dans des conditions de combustion diffusive, toujours en injectant uniquement de l'azote dans l'ATG et pas d'air, mais sans ajouter de condition d'arrêt du plateau à 1000°C. En d'autres termes, nous avons tenté de savoir quelle serait le matériau que l'on récupère après une isotherme de 650min à 1000°C sous flux continu d'azote.

La Figure 94 montre le résultat de cette analyse. On constate sur cette figure que la ZTC continue de brûler à une vitesse constante jusqu'à ce qu'il reste 0% en masse de ZTC.

Une explication à cela serait la formation de fonctions oxygénées non consommées par la combustion en début de réaction ainsi que le confinement de CO₂ produit par la combustion dans les micropores, ce qui alimenterait la combustion jusqu'à la consommation totale du carbone.

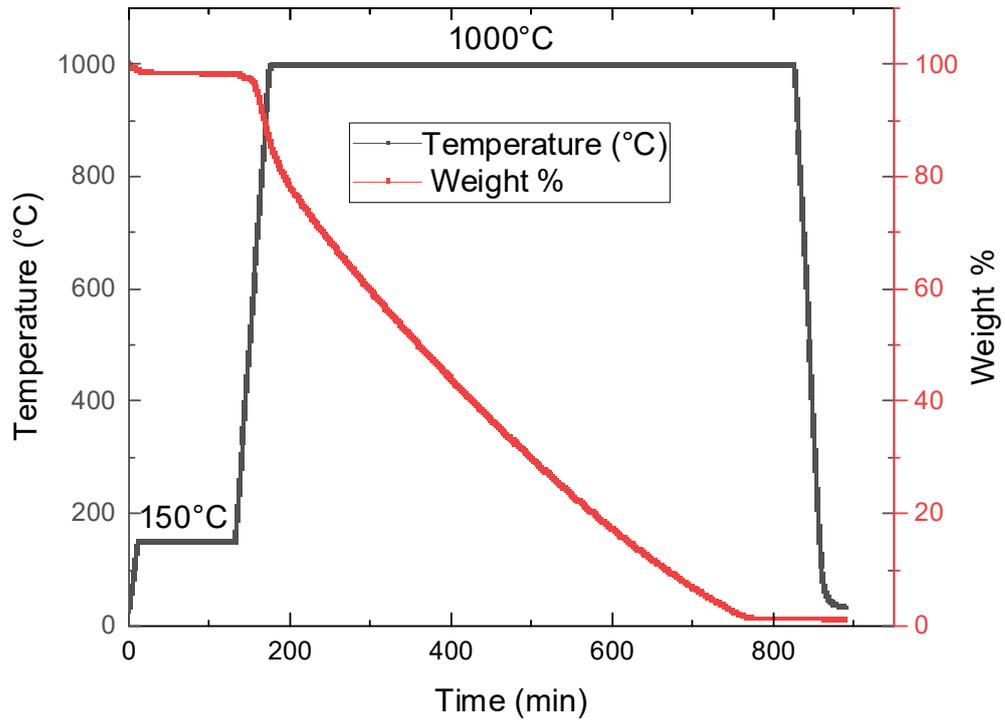


Figure 94 ATG plateau à 1000°C sous azote

D) Application au stockage d'énergie

1°) XPS : Composition atomique

Le Tableau 6 rassemble les résultats XPS de composition atomique des ZTC avant et après combustion diffusive en extrême surface (0s de décapage) tandis que le Tableau 7 correspond aux résultats obtenus dans la masse du matériau (60s de décapage).

Extrême surface 0s de décapage	Pourcentage atomique (%) C1s	Pourcentage atomique (%) O1s	Pourcentage atomique (%) Si 2p	Pourcentage atomique (%) In 3d ⁵	Pourcentage atomique (%) Na 1s
ZTC AVANT combustion diffusive	98.61	1.03	0	0.36	0
ZTC APRES Combustion Diffusive	97.61	1.82	0.12	0.15	0.29

Tableau 6 Composition atomique en extrême surface (temps de décapage 0s) déterminée par XPS des échantillons de ZTC avant et après combustion diffusive

Masse 60s de décapage	Pourcentage atomique (%) C1s	Pourcentage atomique (%) O1s	Pourcentage atomique (%) Si 2p	Pourcentage atomique (%) In 3d ⁵	Pourcentage atomique (%) Na 1s
ZTC AVANT combustion diffusive	98.97	0.60	0	0.44	0
ZTC APRES Combustion Diffusive	97.6	1.79	0.13	0.17	0.31

Tableau 7 Composition atomique dans le massif du matériau (temps de décapage 60s) déterminée par XPS des échantillons de ZTC avant et après combustion diffusive

En premier lieu, on remarque dans les Tableau 6 et Tableau 7 que les valeurs de composition atomique en extrême surface (0s de décapage) et dans le massif (60s de décapage) sont très similaires. Les deux matériaux sont donc homogènes et on peut faire l'hypothèse qu'il y a autant d'espèces adsorbées en surface que dans le réseau poreux des deux matériaux.

On constate également dans les deux tableaux que le carbone est l'élément majoritaire (pratiquement 99% pour la ZTC avant combustion diffusive et 97.6% pour la ZTC après combustion diffusive), que ce soit en extrême surface ou dans la masse.

De plus, on remarque que le taux d'oxygène a légèrement augmenté après combustion diffusive (1.8% après combustion diffusive et moins de 1% d'oxygène après combustion diffusive). Cela va dans le sens de l'apparition de quelques fonctions oxygénées dues à la combustion incomplète du carbone, comme cela est illustré en Figure 73.

Enfin, on constate la présence à l'état de trace de silicium (0.13%) et de sodium (0.3%) dans la ZTC après combustion diffusive. Cela peut être dû à des contaminations ayant eu lieu dans la boîte à gants, qui contient de la silice et du sodium. Les traces d'indium viennent du support sur lequel l'échantillon est placé pour faire la mesure XPS.

2°) XPS : Hybridation du carbone

Par souci de clarté et de concision, on ne s'intéressera qu'à l'hybridation des atomes de carbone et pas aux autres liaisons.

Le Tableau 8 rassemble les positions des pics XPS ainsi que le pourcentage de carbones hybridés sp^2 et sp^3 .

	Position des pics	ZTC	ZTC
		Avant combustion diffusive	Après combustion diffusive
C sp^2	284,4eV	62%	63%
C sp^3	285.1eV	38%	37%

Tableau 8 Position des pics et pourcentage de carbone C sp^2 et C sp^3 dans les ZTC avant et après combustion diffusive, pour les spectres XPS C1s en extrême surface (temps de décapage 0s)

D'après le Tableau 8 et les Figure 95 et Figure 96, le ratio entre carbone sp^2 et carbone sp^3 est le même avant combustion diffusive (62% - 38%) et après combustion diffusive (63% - 37%). Il vient que la combustion incomplète de la structure carbonée ne semble pas affecter ni l'hybridation du carbone, ni la courbure du matériau.

Des comparaisons entre la ZTC et d'autres allotropes du carbone tels que les fullerènes et le graphite seront présentées au chapitre 4.

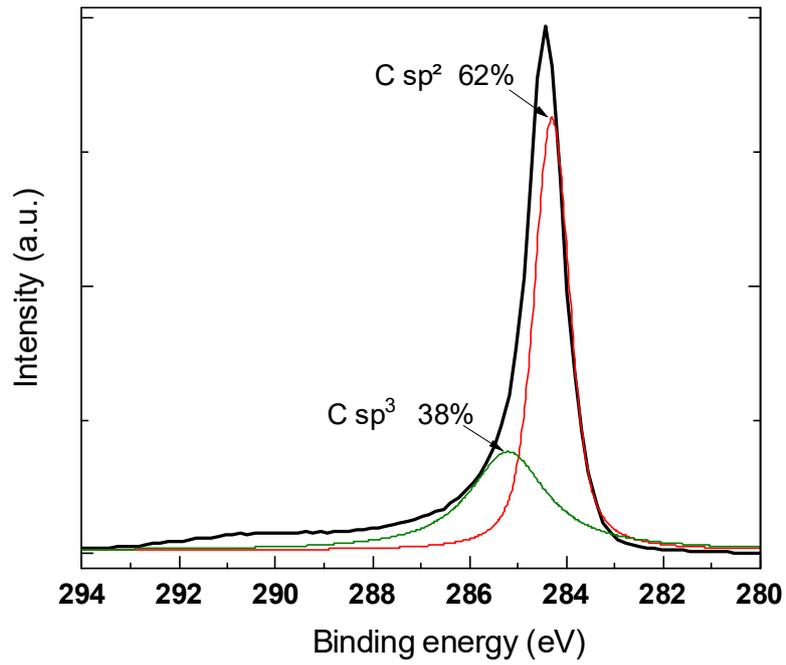


Figure 95 Spectre XPS C1s de ZTC avant combustion diffusive, mesure réalisée par Christine Labrugère-Sarroste à Placamat

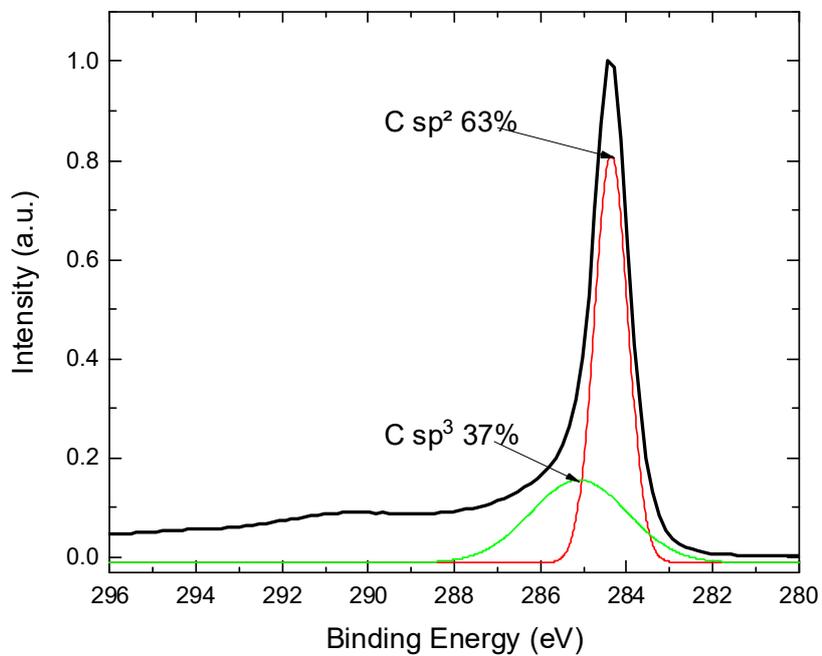


Figure 96 Spectre XPS C1s de ZTC après combustion diffusive, mesure réalisée par Christine Labrugère-Sarroste à Placamat

3°) Impédance électrique et voltamétrie cyclique

Les Figure 97 et Figure 98 montrent l'impédance électrique et la voltamétrie cyclique des ZTC avant et après combustion diffusive, ainsi que sur le carbone activé, qui est le matériau de référence pour ces mesures.

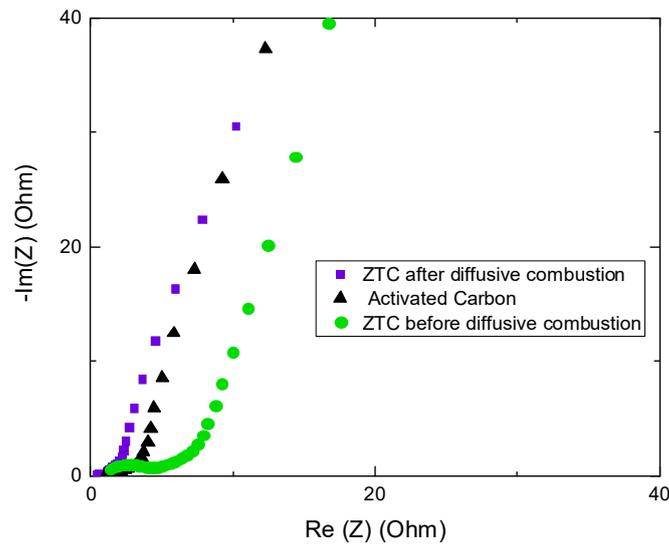


Figure 97 Impédance électrique du carbone activé, de la ZTC avant combustion diffusive et de la ZTC après combustion diffusive

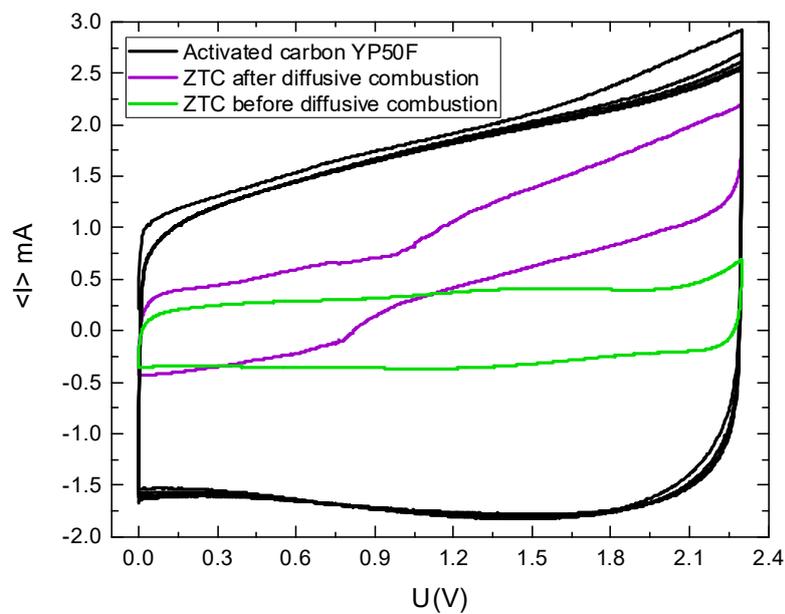


Figure 98 Voltamétrie cyclique du carbone activé, de la ZTC avant combustion diffusive ($C=20F/g$) et de la ZTC après combustion diffusive ($C=20F/g$)

D'après les mesures d'impédance électrique représentées en Figure 97, le comportement des ZTC, que ce soit avant ou après combustion diffusive, reste capacitif. En effet, une pente verticale de l'impédance électrique dans un repère orthonormé correspond à un comportement capacitif, tandis qu'un arc de cercle correspond à un comportement résistif.

De plus, la Figure 98 montre que le voltammogramme de la ZTC après combustion diffusive est déformé sur la diagonale, ce qui ne correspond plus à un supercondensateur parfait, comme ce qu'on observe pour le carbone activé YP50F, mais à une résistance montée en parallèle de la capacitance (voir Chapitre 2 Matériaux et techniques expérimentales). De plus, on observe des pics correspondant à des réactions d'oxydo-réduction sur ZTC après combustion diffusive, ce qui est cohérent avec l'augmentation du pourcentage atomique d'oxygène détecté à l'XPS (environ 2% après combustion diffusive).

Toutefois, la valeur de la capacitance reste inchangée après combustion diffusive, c'est-à-dire égale à 20F/g, ce qui est une valeur faible face à celle du carbone activé qui est de 100F/g. Il vient que la quantité de charge adsorbée sur les ZTC pour une tension donnée reste la même, malgré les réactions redox observées précédemment, ce qui doit être lié à l'augmentation de la surface spécifique (voir mesures BET). En effet, la surface spécifique de la ZTC après combustion diffusive (1188m²/g) est plus importante que celle de la ZTC avant combustion diffusive (760m²/g). Cette surface spécifique plus élevée après combustion diffusive doit permettre en quelque sorte de compenser la présence de fonctions oxygénées pour atteindre la même capacitance chez les deux ZTC.

On en déduit que la ZTC après combustion diffusive n'est pas un matériau pertinent pour la fabrication d'électrodes de supercondensateur.

Conclusion et Perspectives

La combustion diffusive de la ZTC diphasique a permis une augmentation significative du volume microporeux ainsi que de la surface spécifique. Toutefois, la combustion diffusive semble avoir drastiquement modifié la structure de la ZTC. Comme cela a été constaté aux rayons X, le pic principal de la zéolithe que l'on retrouvait chez la ZTC avant combustion diffusive a disparu après combustion diffusive. Par ailleurs, le spectre Raman de la ZTC a été drastiquement modifié par la combustion diffusive, puisque d'autres modes sont apparus à basse fréquence, faisant ainsi penser au spectre théorique de la Schwarzite. De plus, l'analyse thermogravimétrique sous air a montré qu'après combustion diffusive, la réponse du matériau à la combustion était différente d'avant combustion diffusive.

Tous ces résultats font non seulement penser à une restructuration vers une forme amorphe du carbone, pouvant éventuellement ressembler au carbone vitreux. Par ailleurs, il est possible que des fonctions oxygénées aient été générées sur la surface carbonée en raison de la combustion incomplète du matériau.

Ces résultats laissent présager d'une utilisation possible de la ZTC après combustion diffusive pour la captation de CO₂. En effet, la captation de CO₂ est un enjeu environnemental important pour les années à venir, dans la mesure où ce gaz est tenu pour responsable de 85% des émissions de gaz à effet de serre d'origine humaine⁴⁴. De plus, des travaux récents ont montré qu'un bon candidat pour la captation de CO₂ serait donc un matériau dont la surface spécifique et le volume microporeux sont élevés, et comportant des fonctions oxygénées dans la structure carbonée^{44,57}.

Références

1. Pater, J. *et al.* Alkylation of isobutane with 2-butene over a HFAU zeolite. Composition of coke and deactivating effect. *Ind. Eng. Chem. Res.* **38**, 3822–3829 (1999).
2. Wang, T., Chen, M., Liu, X., Zhang, Z. G. & Xu, Y. Distinguishing external and internal coke depositions on micron-sized HZSM-5: Via catalyst-assisted temperature-programmed oxidation. *New J. Chem.* **43**, 13938–13946 (2019).
3. Devaraj, A. *et al.* Discerning the Location and Nature of Coke Deposition from Surface to Massif of Spent Zeolite Catalysts. *Sci. Rep.* **6**, 1–11 (2016).
4. Picheau, E., Hof, F., Derré, A., Daffos, B. & Pénicaud, A. Thermal Oxidation of Carbonaceous Nanomaterials Revisited: Evidence of Mechanism Changes. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **58**, 16013–16017 (2019).
5. Picheau, E., Amar, S., Derré, A., Penicaud, A. & Hof, F. An Introduction to the Combustion of Carbon Materials. *Chem. Eur. J.* Under review. *Chem. - A Eur. J.* **18** (2022) doi:10.1002/chem.202200117.
6. Backov, R. *Chapitre 4 Thermochimie (bilans associés aux réactions chimiques). Cours de Licence 2 : Thermochimie (bilans associés aux réactions chimiques) à l'Université de Bordeaux* (2019).
7. Walker, P. L., Rusinko, F. & Austin, L. G. Gas_reactions_of_carbon_AdvCatal.pdf. *Adv. Catal. Volume 11*, 133–221 (1959).
8. Picheau, E. Étude sur le carbone : de la combustion au remplissage des cavités latérales de nanotubes aplatis. PhD Thesis, Bordeaux University. 289 (2020).
9. Annamalai, K. & Ryan, W. Interactive processes in gasification and combustion-II. Isolated carbon, coal and porous char particles. *Prog. Energy Combust. Sci.* **19**, 383–446 (1993).
10. Caram, H. S. & Amundson, N. R. Diffusion and Reaction in a Stagnant Boundary Layer about a Carbon Particle. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **16**, 171–181 (1977).
11. Calleja, G., Sarofim, A. F. & Georgakis, C. Effect of char gasification reaction order on bounding solutions for char combustion. *Chem. Eng. Sci.* **36**, 919–929 (1981).

12. Lallemand, A. Énergétique de la combustion - Aspects fondamentaux. *Tech. l'ingénieur* **33**, 1–19 (2013).
13. Picheau, E., Amar, S., Derré, A., Penicaud, A. & Hof, F. An Introduction to the Combustion of Carbon Materials. *Chem. Eur. J.* Under review. **18** (2022).
14. Kane, J. J., Contescu, C. I., Smith, R. E., Strydom, G. & Windes, W. E. Understanding the reaction of nuclear graphite with molecular oxygen: Kinetics, transport, and structural evolution. *J. Nucl. Mater.* **493**, 343–367 (2017).
15. Gabe, A., Ruiz-Rosas, R., Morallón, E. & Cazorla-Amorós, D. Understanding of oxygen reduction reaction by examining carbon-oxygen gasification reaction and carbon active sites on metal and heteroatoms free carbon materials of different porosities and structures. *Carbon N. Y.* **148**, 430–440 (2019).
16. Annamalai, K. & Ryan, W. Interactive processes in gasification and combustion. Part I: Liquid drop arrays and clouds. *Prog. Energy Combust. Sci.* **18**, 221–295 (1992).
17. Annamalai, K. & Ryan, W. Pergamon INTERACTIVE PROCESSES IN GASIFICATION AND COMBUSTION - - PART III : COAL / CHAR PARTICLE ARRAYS , STREAMS AND CLOUDS. **1285**, (1994).
18. Annamalai, K. & Ryan, W. Interactive processes in gasification and combustion-II. Isolated carbon, coal and porous char particles. *Prog. Energy Combust. Sci.* **19**, 383–446 (1993).
19. Walker, P. L., Rakszawski, J. F. & Imperial, G. R. Carbon formation from carbon monoxide-hydrogen mixtures over iron catalysts. II. Rates of carbon formation. *J. Phys. Chem.* **63**, 140–149 (1959).
20. Kim, R. G. & Jeon, C. H. Intrinsic reaction kinetics of coal char combustion by direct measurement of ignition temperature. *Appl. Therm. Eng.* **63**, 565–576 (2014).
21. Zouaoui, N. *et al.* Study of experimental and theoretical procedures when using thermogravimetric analysis to determine kinetic parameters of carbon black oxidation. *J. Therm. Anal. Calorim.* **102**, 837–849 (2010).
22. Reuge, N. MODELISATION GLOBALE DE L'INFILTRATION CHIMIQUE EN PHASE VAPEUR

- (CVI) ET ETUDE DE LA CHIMIE DU DEPOT DE PYROCARBONE EN CVD/CVI. (Université de Bordeaux, 2002).
23. Ollero, P., Serrera, A., Arjona, R. & Alcantarilla, S. Diffusional effects in TGA gasification experiments for kinetic determination. *Fuel* **81**, 1989–2000 (2002).
 24. Deng, J., Li, Q. W., Xiao, Y. & Shu, C. M. Experimental study on the thermal properties of coal during pyrolysis, oxidation, and re-oxidation. *Appl. Therm. Eng.* **110**, 1137–1152 (2017).
 25. Lallemand, A. Énergétique de la combustion Énergétique de la combustion - Aspects fondamentaux. *Tech. l'ingénieur* **33**, 1–19 (2013).
 26. Lallemand, A. Énergétique de la combustion - Caractéristiques techniques Énergétique de la combustion Caractéristiques techniques. *Tech. l'ingénieur* **33**, (2013).
 27. Radovic, L. R., Suarez, A., Vallejos-Burgos, F. & Sofo, J. O. Oxygen migration on the graphene surface. 2. Thermochemistry of basal-plane diffusion (hopping). *Carbon N. Y.* **49**, 4226–4238 (2011).
 28. Tang, C. & Zhang, Q. Nanocarbon for Oxygen Reduction Electrocatalysis: Dopants, Edges, and Defects. *Adv. Mater.* **29**, 1604103 (2017).
 29. Radovic, L. R. Active sites in graphene and the mechanism of CO₂ formation in carbon oxidation. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 17166–17175 (2009).
 30. Montoya, A., Truong, T. T. T., Mondragón, F. & Truong, T. N. CO desorption from oxygen species on carbonaceous surface: 1. Effects of the local structure of the active site and the surface coverage. *J. Phys. Chem. A* **105**, 6757–6764 (2001).
 31. Blyholder, G. & Eyring, H. Kinetics of graphite oxidation. *J. Phys. Chem.* **61**, 682–688 (1957).
 32. El-Genk, M. S. & Tournier, J.-M. P. Development and validation of a model for the chemical kinetics of graphite oxidation. *J. Nucl. Mater.* **411**, 193–207 (2011).
 33. Picheau, E., Hof, F., Derré, A., Daffos, B. & Pénicaud, A. Thermal Oxidation of Carbonaceous Nanomaterials Revisited: Evidence of Mechanism Changes. *Angew.*

- Chemie - Int. Ed.* **58**, 16013–16017 (2019).
34. Förtsch, D., Schnell, U., Hein, K. R. G. & Essenhigh, R. H. The mass transfer coefficient for the combustion of pulverized carbon particles. *Combust. Flame* **126**, 1662–1668 (2001).
 35. Murphy, J. J. & Shaddix, C. R. Combustion kinetics of coal chars in oxygen-enriched environments. *Combust. Flame* **144**, 710–729 (2006).
 36. Essenhigh, R. H. & Mescher, A. M. Influence of pressure on the combustion rate of carbon. *Symp. Combust.* **26**, 3085–3094 (1996).
 37. Morin, M., Pécate, S., Masi, E. & Hémati, M. Kinetic study and modelling of char combustion in TGA in isothermal conditions. *Fuel* **203**, 522–536 (2017).
 38. Dutta, S. & Wen, Y. Reactivity of Coal and Char. 2. In Oxygen-Nitrogen Atmosphere. *Ind Eng Chem Process Des Dev.* **16**, 31–37 (1977).
 39. Mitchell, R. E. & Mclean, W. J. Pulverized Fuels. 1113–1122 (1982).
 40. Wang-Hansen, C., Kamp, C. J., Skoglundh, M., Andersson, B. & Carlsson, P. A. Experimental method for kinetic studies of gas-solid reactions: Oxidation of carbonaceous matter. *J. Phys. Chem. C* **115**, 16098–16108 (2011).
 41. Brukh, R. & Mitra, S. Kinetics of carbon nanotube oxidation. *J. Mater. Chem.* **17**, 619–623 (2007).
 42. Picheau, E. *et al.* Burn Them Right ! Determining the Optimal Temperature for the Purification of Carbon Materials by Combustion. *J. Carbon Res.* **8**, (2022).
 43. Itoi, H. *et al.* Large pseudocapacitance in quinone-functionalized zeolite-templated carbon. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **87**, 250–257 (2014).
 44. Bermeo, M., Vega, L. F., Abu-Zahra, M. R. M. & Khaleel, M. Critical assessment of the performance of next-generation carbon-based adsorbents for CO₂ capture focused on their structural properties. *Sci. Total Environ.* **810**, 151720 (2022).
 45. Saito, R., Hofmann, M., Dresselhaus, G., Jorio, A. & Dresselhaus, M. S. Raman spectroscopy of graphene and carbon nanotubes. *Adv. Phys.* **60**, 413–550 (2011).

46. Pimenta, M. A. *et al.* Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9**, 1276–1291 (2007).
47. Picheau, E. *et al.* Intense Raman D Band without Disorder in Flattened Carbon Nanotubes. *ACS Nano* **15**, 596–603 (2021).
48. Puech *et al.* Analyzing the Raman Spectra of Graphenic Carbon Materials from Kerogens to Nanotubes: What Type of Information Can Be Extracted from Defect Bands? *C — J. Carbon Res.* **5**, 69 (2019).
49. Tuinstra, F. & Koenig, J. L. Raman Spectrum of Graphite. *J. Chem. Phys.* **53**, 1126–1130 (1970).
50. Ferrari, A. & Robertson, J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **61**, 14095–14107 (2000).
51. Celzard, A. & Fierro, V. “Green”, innovative, versatile and efficient carbon materials from polyphenolic plant extracts. *Carbon N. Y.* **167**, 792–815 (2020).
52. Encalada, J. *et al.* Combined Effect of Porosity and Surface Chemistry on the Electrochemical Reduction of Oxygen on Cellular Vitreous Carbon Foam Catalyst. *ACS Catal.* **7**, 7466–7478 (2017).
53. Jana, P., Fierro, V., Pizzi, A. & Celzard, A. Thermal conductivity improvement of composite carbon foams based on tannin-based disordered carbon matrix and graphite fillers. *Mater. Des.* **83**, 635–643 (2015).
54. Jana, P., Fierro, V. & Celzard, A. Ultralow cost reticulated carbon foams from household cleaning pad wastes. *Carbon N. Y.* **62**, 517–520 (2013).
55. Bosch-Navarro, C. *et al.* Influence of the covalent grafting of organic radicals to graphene on its magnetoresistance. *J. Mater. Chem. C* **1**, 4590–4598 (2013).
56. Vasquez, R. P. *et al.* Epitaxial C 60 Film on Si (111) by XPS Epitaxial C60 Film on. **242**, (1992).
57. Bahamon, D., Abu-Zahra, M. R. M. & Vega, L. F. Molecular simulations of carbon-

based materials for selected CO₂ separation and water treatment processes. *Fluid Phase Equilib.* **492**, 10–25 (2019).

Chapitre 4 : Synthèse et caractérisation de ZTC monophasique

Table des matières

Chapitre 4 : Synthèse et caractérisation de ZTC monophasique	133
Introduction.....	134
A) Etude bibliographique	136
1°) Phénomène de diffusion.....	137
2°) Concentration en réactif au voisinage du substrat zéolithe.....	140
3°) Dépôt de carbone contre les parois de la zéolithe	142
4°) Formation d'un cristal de carbone sur les sites d'adsorption de la zéolithe	142
B) Synthèse d'un matériau monophasique par deux procédés différents.....	145
1°) Paramètres de synthèse	146
2°) Dissolution de la zéolithe à l'acide fluorhydrique (HF)	147
C) Caractérisation d'un matériau monophasique à partir de deux méthodes différentes	149
1°) Analyse thermogravimétrique	149
2°) Images MEB	151
3°) Images MET et Tomographie électronique	152
4°) Raman	155
5°) Diffraction des Rayons X ($\lambda=1.5418\text{\AA}$).....	158
D) Application au stockage d'énergie	162
1°) Isothermes BET et distribution de taille de pores	162
2°) Composition atomique	168
3°) Mesures de voltamétrie cyclique et d'impédance électrique	172
Conclusion et perspectives.....	175
Références.....	176

Introduction

Lors de la synthèse de ZTC par infiltration chimique en phase vapeur, il est possible d'assister à la formation de deux types de carbones, visibles à l'ATG¹⁻³, à l'intérieur des grains et à l'extérieur des grains de la zéolithe. La présence de ce deuxième type de carbones, a d'ailleurs une influence sur les propriétés de la ZTC finale⁴, notamment sur sa surface spécifique et sa capacité.

Or, comme cela a été démontré par Liu et collaborateurs⁴, une modification des paramètres de CVI induit un changement dans les mécanismes de formation du carbone à l'intérieur de la zéolithe suivi d'un changement de structure dans la ZTC finale. Par exemple, le fait de réduire la taille des particules de zéolithe permet d'avoir une diffusion uniforme dans la particule et ainsi de réduire la quantité de carbone extérieure aux grains⁵, comme cela est illustré en Figure 99. De plus, les températures de dégradation donnent une idée de la structure de la ZTC finale. Plus la température de dégradation sous air est élevée (supérieure à 500°C), plus on s'attend à obtenir une structure de ZTC ordonnée.

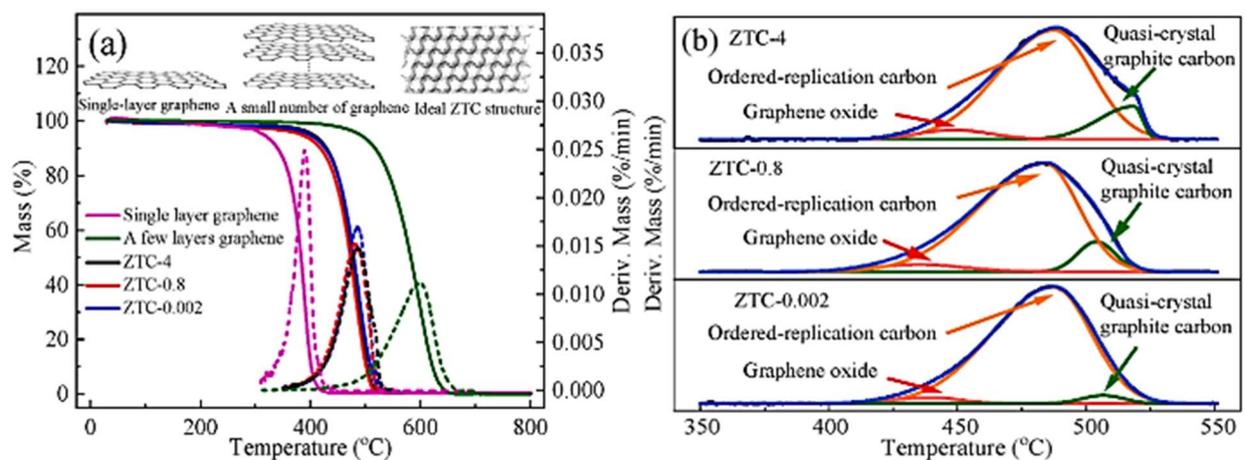


Figure 99 Analyse thermogravimétrique et dérivée de ZTC obtenues à partir de différents paramètres, extrait de la ref⁵

Nous avons donc dans un premier temps supposé que les propriétés de la ZTC pouvaient être améliorées en travaillant sur leur comportement en combustion sous air. Notre hypothèse est qu'un matériau dont la dérivée de la courbe ATG ne présente qu'un seul pic sera plus homogène que si la dérivée de la courbe ATG présente deux pics à deux gammes de températures différentes.

Yin et ses collaborateurs⁶ ont en effet démontré que plus la concentration en précurseur carboné était importante dans le réacteur CVI/CVD, plus le taux de dépôt de carbone augmentait. De ce fait, nous avons axé notre démarche sur la réduction de la concentration en précurseur carboné au voisinage de la zéolithe.

Un premier axe est évidemment la réduction du débit de précurseur carboné, que nous avons choisi afin de diminuer la concentration globale en réactif dans le four CVI. Par ailleurs, Choi et ses collaborateurs⁷ ont mené une étude dans le but d'amener la synthèse de ZTC jusqu'à une production industrielle et ont montré que le fait d'augmenter la masse de zéolithe introduite dans le réacteur pouvait permettre d'obtenir des ZTC à surface spécifique élevée et dépourvues de carbone déposé à l'extérieur des grains de zéolithe^{7,8}. Dans ce cas, la diminution de la concentration en réactif par gramme de zéolithe se fait en augmentant le nombre de sites actifs de la zéolithe en augmentant la masse introduite dans le réacteur.

Par conséquent, les travaux présentés dans ce chapitre portent sur l'optimisation des paramètres de l'infiltration chimique en phase vapeur (CVI) dans le but d'obtenir un matériau monophasique à partir de la zéolithe Faujasite Y et du n-butane comme précurseur carboné. Notre approche consiste à modifier la concentration en hydrocarbures à proximité de la surface de la zéolithe lors de l'infiltration chimique en phase vapeur. Deux matériaux ont ainsi été obtenus en modifiant soit la masse de zéolithe introduite dans le réacteur CVI, soit les débits des gaz vecteur et hydrocarbure. Ces matériaux sont respectivement notés ZTC1 Masse Zéolithe et ZTC1 Débits Gaz. Les expérimentations décrites dans ce chapitre ont donné lieu à un dépôt de brevet sous la référence : demande de brevet n°FR2211449 (2022) - (B3826FR00), déposé en France le 03/11/2022.

Dans une première partie, nous exposerons une brève étude bibliographique sur les phénomènes intervenant lors de l'infiltration chimique en phase vapeur d'hydrocarbures dans les pores de la zéolithe ainsi que la formation d'un cristal de carbone dans cette zéolithe. Dans une deuxième partie, nous détaillerons le procédé de synthèse des matériaux ZTC1 Masse Zéolithe et ZTC1 Débits Gaz. Dans une troisième partie, seront exposées les caractérisations de ces matériaux. Enfin, dans une quatrième partie, nous nous intéresserons aux applications potentielles de ces matériaux au stockage d'énergie.

A) Etude bibliographique

De multiples phénomènes interviennent dans l'infiltration chimique en phase vapeur dans les zéolithes. On assiste en effet au transport des réactifs en phase gazeuse (où ont lieu des premières réactions homogènes de craquage des hydrocarbures), à la diffusion à travers la couche limite de gaz au voisinage de la zéolithe, puis à l'adsorption sur les sites actifs de la zéolithe, et enfin à la diffusion dans les pores. Une fois les molécules de gaz chimisorbées sur la surface de la zéolithe, on assiste au craquage des hydrocarbures en carbone solide, puis à la désorption des divers produits de la réaction, au retour dans la couche limite puis dans la phase gazeuse du réacteur^{9,10}.

Le schéma représenté en Figure 100 montre ces différentes étapes. Ce schéma est aussi bien valable pour les zéolithes que pour d'autres catalyseurs poreux tels que les monolithes de silice¹¹. On remarque que la diffusion est un phénomène d'une importance majeure dans ces mécanismes de dépôt de carbone.

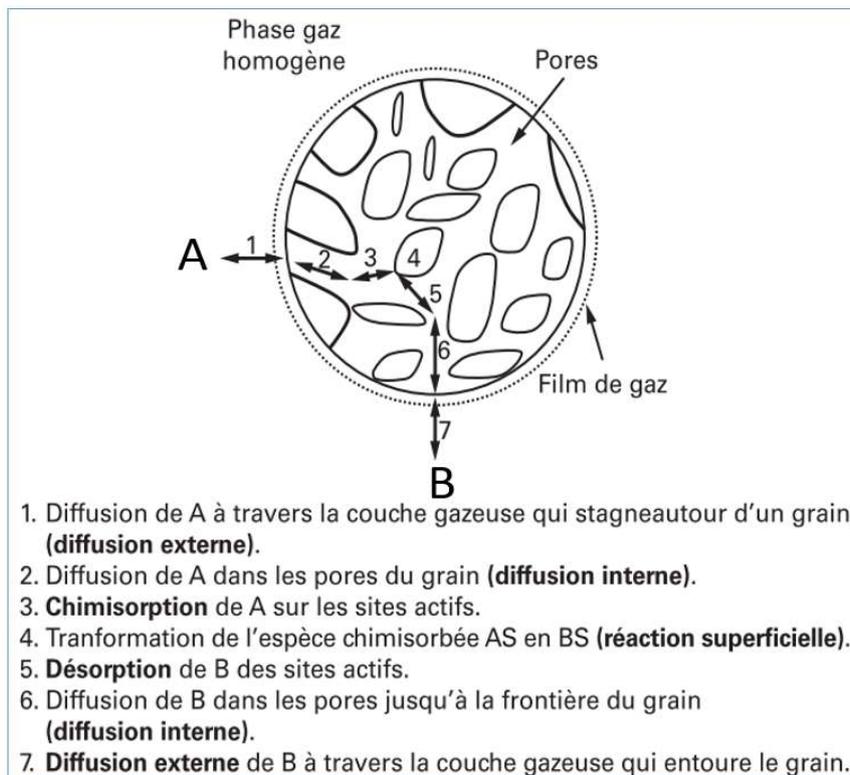


Figure 100 étapes chimiques du réarrangement de la molécule A (réactif) et la molécule B (produit) sur un grain de catalyseur poreux, adapté de la ref¹⁰

1°) Phénomène de diffusion

Lors de l'infiltration chimique en phase vapeur, les mécanismes de diffusion des hydrocarbures de la couche limite à la surface de la zéolithe sont régis par la loi de Fick, décrite en Équation 38.

$$J = -D_{1-2} \cdot \frac{dC_i}{dx}$$

Équation 38 Loi de Fick et taux de dépôt¹²

Où J est le flux diffusif en mol/m.s, C_i est la concentration de l'espèce i en mol/m³, D_{1-2} est le coefficient de diffusion de l'espèce 1 dans 2 en m²/s.

Le signe négatif présent dans cette équation signifie que la diffusion se fait des hautes concentrations vers les basses concentrations de réactifs^{13,14}. Par ailleurs, plus le coefficient de diffusion est élevé, moins la résistance à la diffusion est importante et donc plus l'écoulement se fait facilement.

Le coefficient de diffusion D_{1-2} dépend à la fois de la molécule qui diffuse dans le réseau poreux et de la structure du réseau. Dans le cas de la zéolithe, où les phénomènes de diffusion sont complexes, la présence de ces sites d'adsorption matérialisés par des cations influe sur les propriétés de diffusion des molécules dans la zéolithe. Il s'agit ici pour la molécule adsorbée de « sauter » d'un site d'adsorption à l'autre, ce qui requiert une certaine énergie cinétique pour passer au travers des barrières de diffusion. De ce fait, le phénomène de diffusion dans les zéolithes est assez lent et nécessite une énergie d'activation. Des valeurs de D_{1-2} de l'ordre de 10⁻¹⁴m²/s sont rapportées dans la littérature dans le cas d'hydrocarbures tels que le benzène se diffusant dans de la zéolithe¹⁵.

Il existe différents régimes de diffusion dans les zéolithes qui dépendent notamment de la taille de pores^{13,14}, comme cela est illustré en Figure 101. D'après cette figure, un gaz se diffusant dans un réseau poreux dont la taille de pores est comprise entre 1 et 100nm suit un régime de diffusion de Knudsen. La diffusion de Knudsen est un mécanisme de diffusion où la résistance au transport de masse est due aux nombreuses collisions entre la molécule de gaz et les parois du milieu poreux¹⁶, comme illustré en Figure 102.

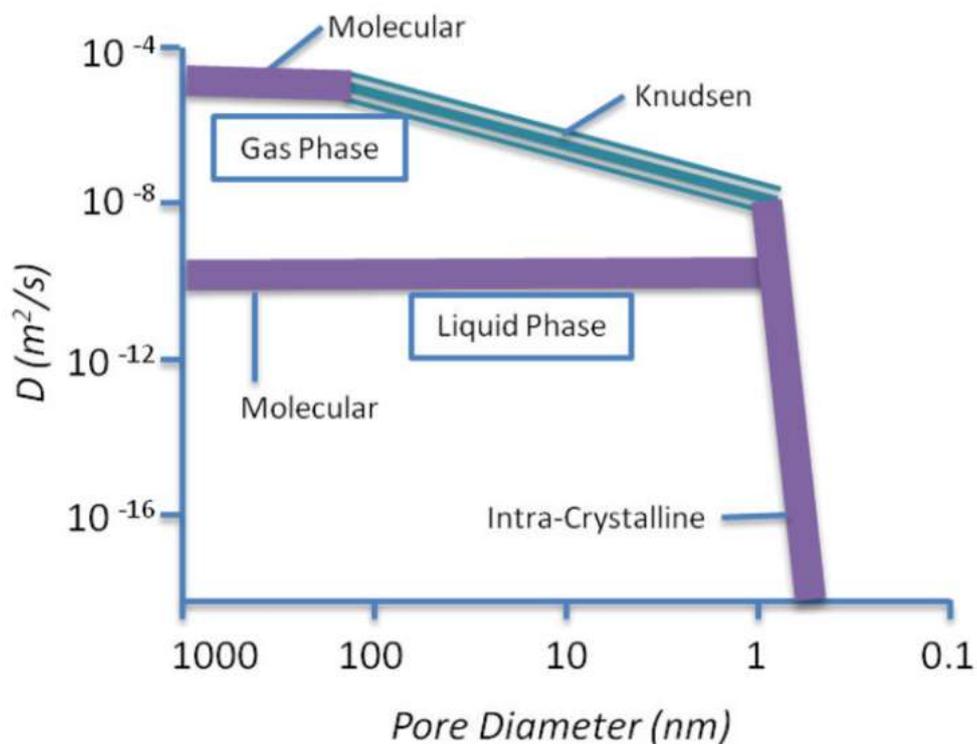


Figure 101 Effet de la taille de pores sur la diffusivité, issu des ref^{13,14,17}

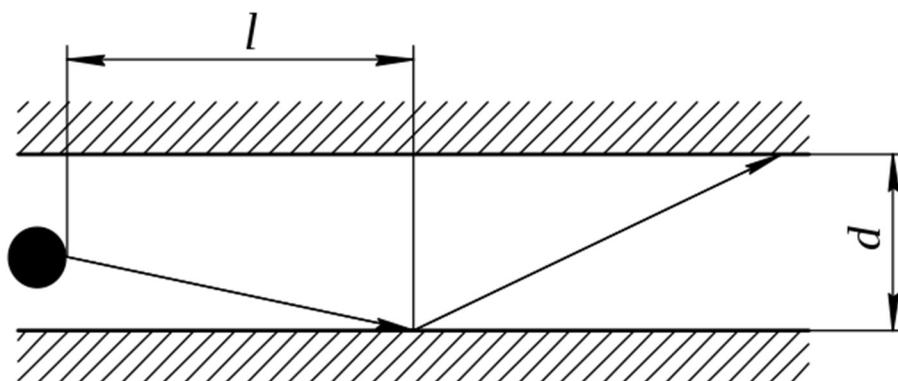
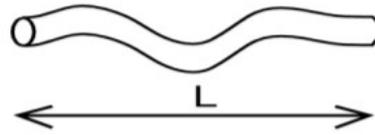


Figure 102 Diffusion de Knudsen d'une molécule de gaz des un milieu poreux par collision contre les parois du matériau poreux, où d est le diamètre du pore et l le libre parcours moyen de la molécule de gaz. Source de l'image : Wikimedia Commons

A haute concentration en molécules d'hydrocarbure, l'écoulement et donc les phénomènes de diffusion de Knudsen peuvent être perturbés par un nombre de collisions excessif¹⁶. Donc dans les zéolithes, il est préférable de diminuer la concentration de butane dans le réacteur afin de diminuer la probabilité de collisions entre les molécules. Dans les phénomènes de diffusion de Knudsen, les notions de tortuosité et de libre parcours moyen interviennent.

La tortuosité est une grandeur qui permet de rendre compte de la complexité du chemin qu'un fluide parcourt dans un milieu poreux. Pour un échantillon de longueur L, le chemin à parcourir le long d'un canal tortueux qui le traverse de longueur L_c est généralement plus long que la longueur L. La tortuosité s'exprime alors par l'Équation 39.



$$T = \frac{L_c}{L}$$

Équation 39 Expression de la tortuosité¹⁸

Plus le chemin à parcourir par le fluide sera long et sinueux, plus la tortuosité sera élevée, et plus il sera difficile pour un fluide de s'écouler dans le milieu poreux, et donc plus les collisions de Knudsen seront nombreuses contre les parois de la zéolithe.

Par ailleurs, il est communément admis que dans les zéolithes, les phénomènes de diffusion sont aussi des diffusions de surface¹⁹ qui dépendent à la fois de la concentration en gaz C_{gaz} , (en nombre de molécules par cm^3 de volume poreux) et du nombre de molécules déjà adsorbées sur la surface de la zéolithe n_{ads} (en nombre de molécules par cm^2 de parois), comme indiqué en Équation 40.

$$D_s^* = D_s \frac{d \ln(C_{gaz})}{d \ln(n_{ads})}$$

Équation 40 Coefficient de diffusion apparente en fonction de la concentration en gaz et du nombre de molécules adsorbées sur les parois de la zéolithe

Où D_s^* est le coefficient de diffusion apparent, D_s une constante de proportionnalité entre D_s^* et $\frac{d \ln(C)}{d \ln(n_{ads})}$ que l'on calcule à l'aide des isothermes d'adsorption.

Cette diffusion de surface ayant lieu en même temps que les nombreuses collisions de Knudsen, il est donc préférable de limiter le nombre de molécules déjà adsorbée sur les parois pour maximiser le coefficient de diffusion.

2°) Concentration en réactif au voisinage du substrat zéolitique

La concentration en réactif i se déplaçant dans les pores de la zéolithe $C_{p,i}^*$ prend la forme d'un cosinus hyperbolique et varie selon l'Équation 41:

$$C_{p,i}^*(x) = C_s \frac{\cosh\left(\frac{\phi x}{L}\right)}{\cosh(\phi)} \quad \text{où } \phi = \sqrt{\frac{2k^{het}L^2}{RD_{1-2}}}$$

Équation 41 Concentration en réactifs à la surface des pores et module de Thiele²⁰

Où ϕ est le module de Thiele²¹, k^{het} est la constante de vitesse de la réaction hétérogène, sans dimension, x la distance à partir de l'entrée du pore en m, R le rayon du pore en m, D_{1-2} le coefficient de diffusion du réactif gazeux dans le pore en m^2/s , C_s la concentration de ce réactif à l'entrée du pore et L la longueur du pore en m. A partir du module de Thiele, on définit le facteur d'efficacité η , comme décrit dans l'Équation 42.

$$\eta = \frac{\text{taux de réaction avec une résistance à la diffusion dans les pores}}{\text{taux de réaction en surface (sans diffusion)}} = \frac{\tan(\phi)}{\phi}$$

Équation 42 Facteur d'efficacité, issu de la ref²²

D'après l'Équation 42, lorsque le module de Thiele $\phi \rightarrow 0$, le facteur d'efficacité $\eta \rightarrow 1$, ce qui veut dire que l'écoulement du gaz ne rencontre pas de résistance dans le réseau poreux. Inversement, lorsque $\phi \rightarrow +\infty$, $\eta \rightarrow 0$, c'est-à-dire que la réaction se fait en surface et pas dans les pores.

On peut donc tracer la concentration en réactif le long du pore en fonction du module de Thiele, comme illustré en Figure 103. D'après cette figure, plus le module de Thiele ϕ est faible, plus le profil de concentration en réactif le long du pore sera « aplati », c'est-à-dire que la valeur de la concentration en réactif le long du pore sera proche de la valeur de la concentration en entrée du pore ; et donc plus les réactions seront susceptibles d'avoir lieu loin dans le pore. Cela signifie que les molécules de gaz infiltreront une plus grande partie du réseau poreux.

A l'inverse, plus le module de Thiele est élevé, plus il y aura de la résistance à la diffusion.

On cherche donc à minimiser le module de Thiele pour optimiser la diffusion dans le pore. Il s'agit donc de diminuer la résistance à la diffusion du réactif dans le réseau poreux et donc

d'augmenter le coefficient de diffusion. Pour ce faire, nous pouvons diminuer la concentration en réactif principal c'est-à-dire en hydrocarbure, comme cela a été expliqué précédemment.

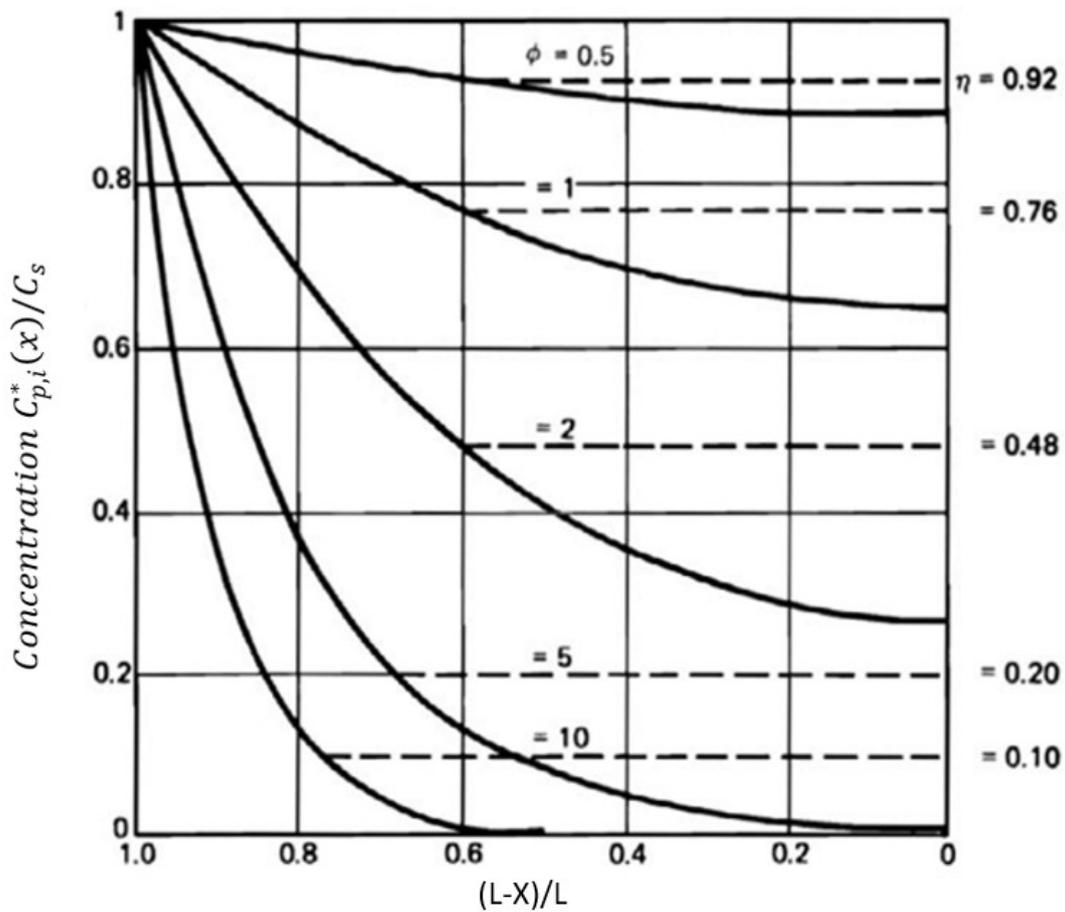


Figure 103 Ratio entre la concentration en réactif à l'entrée du pore C_s et en x $C_{p,i}^*(x)$ en fonction de la distance X à partir de l'entrée du pore de longueur L pour différentes valeurs du module de Thiele ϕ et différentes valeurs du facteur d'efficacité η , adapté de la ref²²

Une fois les phénomènes d'adsorption et de diffusion terminés, on assiste à la formation de carbone solide.

3°) Dépôt de carbone contre les parois de la zéolithe

Après s'être déposée sur les sites d'adsorption de la zéolithe, la molécule d'hydrocarbure sera craquée en hydrocarbures plus petits, puis en carbone solide^{23,24}. Ledit carbone solide est organisé en carbone polyaromatique semblable à des feuilles de graphène plaquées sur les parois de la zéolithe²⁵, comme illustré en Figure 104.

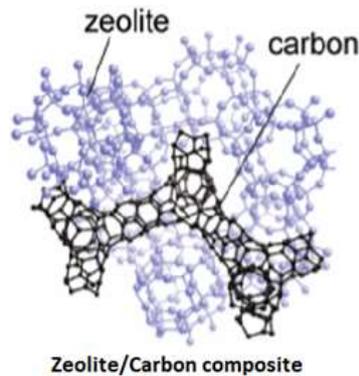


Figure 104 Composite Zéolithe/Carbone : feuillet de graphène plaqué sur les parois de la zéolithe, adapté de la ref²⁶

Le carbone solide ainsi formé sur la zéolithe va donc petit à petit neutraliser les sites d'adsorption et former une structure carbonée à l'intérieur du réseau poreux de la zéolithe²⁷. En catalyse hétérogène, on parle d'ailleurs de « toxicité » de ce carbone formé sur le catalyseur, car il diminue l'activité catalytique en bloquant l'accès aux pores et aux sites d'adsorption²⁷. Les mécanismes de formation de ce carbone sont similaires: ils correspondent à ceux de la formation d'un cristal.

4°) Formation d'un cristal de carbone sur les sites d'adsorption de la zéolithe

La formation d'un cristal se fait selon les étapes suivantes : nucléation, croissance, coalescence. Il s'agit de former un matériau stable et ordonné²⁸ à partir de sites de nucléation, c'est-à-dire des amas de particules (des atomes, des molécules ou des ions) qui se regroupent entre eux pour former une première maille élémentaire. L'étape de croissance^{28,29} consiste à faire grossir ces sites de nucléation par addition de plusieurs mailles élémentaires, appelés grains³⁰, orientés dans une direction donnée, jusqu'à ce que ces mailles soient en contact les unes avec les autres. Vient ensuite l'étape de coalescence, qui consiste en la fusion de ces grains et donc en la formation d'un cristal. Il est à noter que la coalescence a lieu une fois que la densité de sites de nucléation est suffisamment importante dans un espace donné, un grain de zéolithe par exemple, comme cela est expliqué en Figure 105.

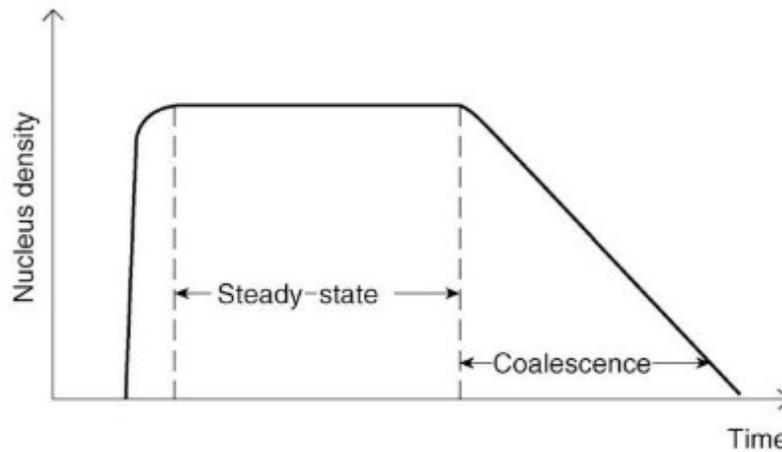


Figure 105 Densité de sites de nucléation en fonction du temps, issu de la ref³¹

Les cristaux sont en effet composés d'une multitude de petits cristaux appelés grains³⁰, qui sont en réalité des monocristaux. On parle d'un monocristal si tous les grains sont dans la même direction et d'un polycristal si les grains sont orientés dans des directions différentes. Dans le cas d'un polycristal, on observe souvent l'apparition de joints de grains.

On appelle joints de grains des défauts de structure dans un cristal, qui apparaissent lors de la jonction de deux grains issus de sites de nucléation différents lors de la croissance du cristal, et qui ont donc des orientations différentes. Le joint de grain est une surface qui délimite deux éléments d'orientation différentes³⁰. La Figure 106 montre un exemple de défaut de structure au niveau d'un joint de grain et la Figure 107 montre les différents types de joints de grain (joints de flexion, de torsion et asymétrique)³².

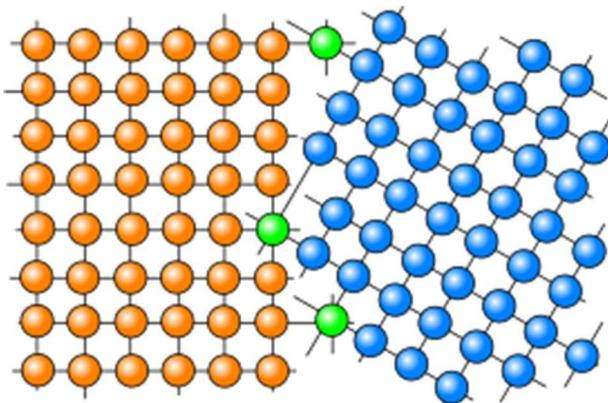


Figure 106 Illustration d'un joint de grain entre deux cristallites (Image issue de Wikimedia Commons)

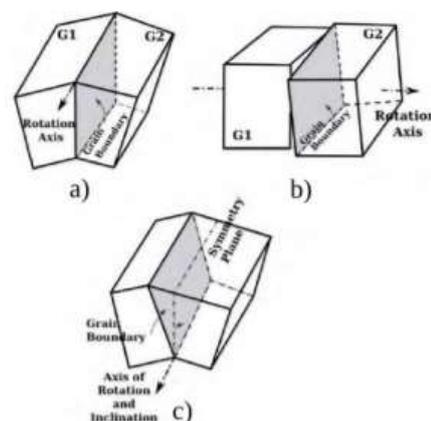


Figure 107 Classification des joints de grains a) Joint de flexion pure b) joint de torsion pure c) Joint asymétrique³²

Tous ces mécanismes conduisent à la formation de grains de ZTC, à l'image de la structure de la zéolithe initiale. On remarque en effet dans la littérature que les images MEB des ZTC finales, dont un exemple est représenté en Figure 109, sont très similaires à la structure en grains micrométriques de la zéolithe initiale représentée en Figure 108. Ceci laisse présager d'une structure au moins partiellement cristalline de la ZTC finale.

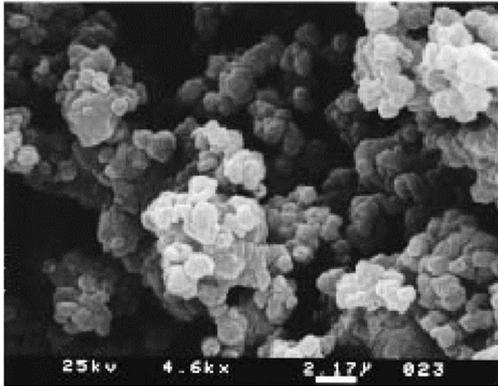


Figure 108 Image MEB de zéolithe avant infiltration au carbone, issue de la ref³³

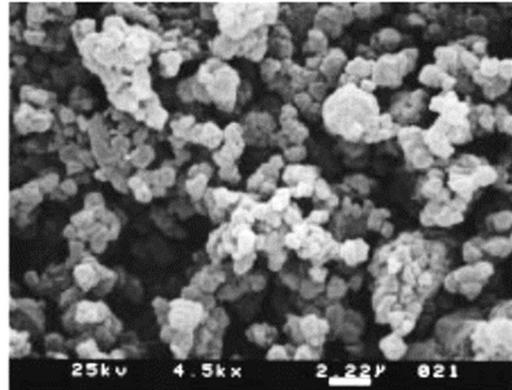


Figure 109 Image MEB de ZTC, issue de la ref³³

Les grains obtenus sont des matériaux poreux constitués d'une multitude de cristallites de directions différentes. Lors de l'adsorption des ions durant la charge ou la décharge d'un supercondensateur, intervient alors la notion de tortuosité.

B) Synthèse d'un matériau monophasique par deux procédés différents

L'étude bibliographique nous a permis de montrer que pour favoriser une diffusion des molécules de butane le plus loin possible dans le réseau poreux, il fallait d'une part minimiser le module de Thiele, d'autre part maximiser le coefficient de diffusion. Toutefois, il faut prendre en compte la diffusion de surface dans les zéolithes, qui dépend du nombre de molécules déjà adsorbées sur les parois de la zéolithe, ainsi que les collisions de Knudsen ayant lieu dans les micropores.

Il vient que pour optimiser la diffusion du butane dans la zéolithe, il convient de diminuer la concentration en butane par unité de surface de zéolithe.

Pour ce faire, il y a deux possibilités : soit on augmente la surface de zéolithe accessible en augmentant la quantité de zéolithe dans le réacteur CVI (et donc la masse de zéolithe) ; soit on diminue la concentration en butane dans le réacteur.

Or, en milieu gazeux, les concentrations s'expriment à l'aide des pressions partielles. Chaque pression partielle (et totale) peut s'exprimer avec la loi des gaz parfaits décrite selon l'équation

$$p_i = \frac{nRT}{V} = [C]RT$$

Équation 43 Loi des Gaz parfaits

Où V est le volume en m^3 , T la température en Kelvin R est la constante des gaz parfaits et où n est la quantité de matière en mol, et donc $[C]$ la concentration en mol/m^3 .

Il vient que pour modifier la concentration en gaz dans le réacteur, on peut également modifier les pressions partielles en modifiant les débits de gaz.

Les deux méthodes (augmentation de la masse de zéolithe et diminution des débits de gaz) seront explorées dans ce chapitre.

1°) Paramètres de synthèse

	ZTC2 Diphasique	ZTC1 Masse Zéolithe	ZTC1 Débits Gaz
Masse de Zéolithe introduite	1g	3g	1g
Débit Azote	95mL/min	95mL/min	32mL/min
Débit Butane	11mL/min	11mL/min	3.7mL/min
Ratio Débit Azote/Débit Butane	8.6	8.6	8.6
Température vue par l'échantillon	750°C	750°C	750°C
Dégazage dans l'eau avant traitement HF	Non	Oui	Oui

Tableau 9 Paramètres de synthèse pour les matériaux ZTC2 Diphasique, ZTC1 Masse Zéolithe, et ZTC2 Débits Gaz

Le Tableau 9 rassemble tous les paramètres de synthèse des matériaux ZTC2 Diphasique, ZTC1 Masse Zéolithe et ZTC2 Débits Gaz. Le matériau de référence est ZTC2 Diphasique, que l'on nomme ainsi car la dérivée de sa courbe d'analyse thermogravimétrique sous air présente deux pics, laissant présager d'une structure en deux types de carbone.

Le matériau noté ZTC1 Masse Zéolithe est réalisé en introduisant 3g de zéolithe dans le réacteur CVI, soit trois fois plus que dans le cas du matériau de référence ZTC2 Diphasique, pour lequel on avait introduit 1g de zéolithe dans le réacteur. Toutefois, les débits de gaz sont les mêmes que pour le matériau de référence ZTC2 Diphasique.

Dans la même logique, le matériau ZTC1 Débits Gaz est réalisé en diminuant les débits des gaz vecteur et précurseur carboné (azote et butane), plus précisément en divisant par 3 les débits utilisés pour le matériau de référence ZTC2 Diphasique. Le débits d'azote et de butane sont respectivement de 32mL/min et de 3.7mL/min pour ZTC1 Débits Gaz tandis qu'ils étaient de 95mL/min et 11mL/min pour ZTC2 Diphasique. Néanmoins, le ratio entre débits d'azote et débit de butane est le même pour ZTC2 Diphasique et ZTC1 Débits Gaz. Ce ratio est égal à 8.6. En revanche, la même masse de zéolithe a été introduite dans le réacteur pour ZTC2 Diphasique, et ZTC1 Débits Gaz soit 1g.

L'idée de cette multiplication par 3 de la masse de zéolithe et de la division par 3 des débits de gaz est de diminuer de manière similaire la concentration en précurseur carboné (hydrocarbure) à proximité de la zéolithe lors de la CVI. On devrait alors obtenir le même matériau par deux méthodes similaires.

Le ratio entre les débits de gaz vecteur et de précurseur carboné ainsi que la température d'infiltration ont été maintenus constants pour les trois expériences, ce qui permet de conserver le même coefficient de diffusion dans la zéolithe, comme cela a été expliqué en étude bibliographique.

2°) Dissolution de la zéolithe à l'acide fluorhydrique (HF)

Dégazage préalable

Le dégazage consiste à faire sortir l'air du réseau poreux du composite Zéolithe/Carbone afin d'y introduire l'eau. L'idée est de faciliter l'accès aux molécules de HF aux sites d'adsorption de la zéolithe afin de faciliter la dissolution de la silice. Cette étape est essentielle.

Les meilleurs résultats ont été obtenus avec le jeu de paramètres suivant :

Il s'agit d'introduire 0.65g de composite Zéolithe/Carbone dans un pot en plastique, puis de verser 18mL d'eau distillée. A ce stade, on obtient une dispersion noire comme représentée en Figure 110. Pour cette quantité de composite Zéolithe/Carbone, le diamètre du pot en plastique utilisé pour le dégazage doit être d'au moins 5.5cm pour un dégazage optimal.

Un couvercle est ensuite placé sur le pot en le vissant très légèrement de façon à ce qu'il soit entr'ouvert, puis le pot est placé dans un dessiccateur dans lequel on applique un vide primaire à l'aide d'une pompe, puis on laisse sous vide statique pendant 24h. L'air s'échappe alors des pores des composites Zéolithe/Carbone et est remplacé par une phase aqueuse, il y a alors effervescence, et la poudre finit par rester collée au fond du pot. On voit alors de grosses bulles d'air s'échapper de la poudre lorsqu'on casse le vide au bout de 24h, comme représenté Figure 111. On sort alors le pot du dessiccateur pour procéder au traitement HF.

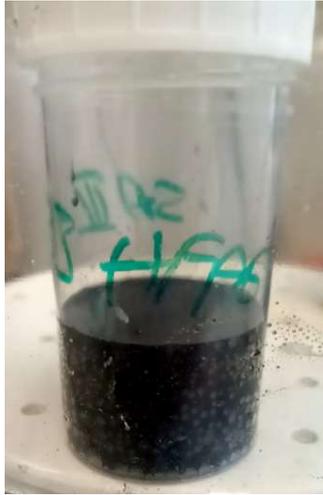


Figure 110 Début du dégazage, image réalisée par Sara AMAR©



Figure 111 Fin du dégazage : apparition de bulles et matériau collé au fond du pot, image réalisée par Sara AMAR©

Traitement HF

L'utilisation de l'acide fluorhydrique est dangereuse et soumise à une habilitation. La manipulation de cet acide a été effectuée par Frédéric Louërat, ingénieur de recherche au CRPP.

Afin de dissoudre la zéolithe dans les 0.65g de composite zéolithe/carbone, 2mL d'acide fluorhydrique de concentration 50% sont ajoutés aux 18mL d'eau. Les 0.65g de composite Si(HIPE)/Carbon sont donc dans 20mL de solution de HF de concentration 5%. Au bout de 24h dans cette solution, on filtre avec un entonnoir en plastique et du papier filtre et on rince trois à quatre fois avec de l'eau distillée. On laisse ensuite sécher sous la hotte aspirante pendant une nuit. Les papiers filtres sont alors placés dans une étuve à 120°C sous pression atmosphérique pendant 24h, et on obtient une ZTC.

Il est à noter que cette nécessité de dégazer doit venir de la taille de pores réduite dans les échantillons, ce qui génère un confinement de l'air dans les micropores et rend difficile l'accès à la zéolithe pour les molécules de HF.

C) Caractérisation d'un matériau monophasique à partir de deux méthodes différentes

1°) Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique finale sous air est une méthode qui permet de mesurer le taux de zéolithe après traitement HF. On remarque en premier lieu que ce taux de zéolithe résiduelle est égal à 0% massique pour les trois matériaux, comme indiqué en Figure 112, Figure 113 et Figure 114. Le dégazage et le traitement HF sont donc efficaces.

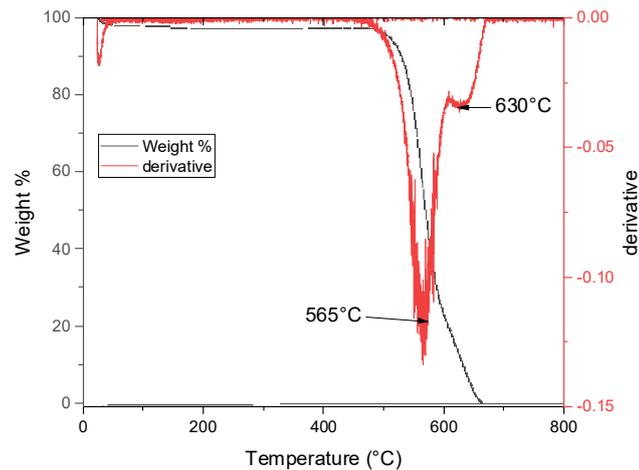


Figure 112 Analyse thermogravimétrique sous air du matériau ZTC2 Diphasique

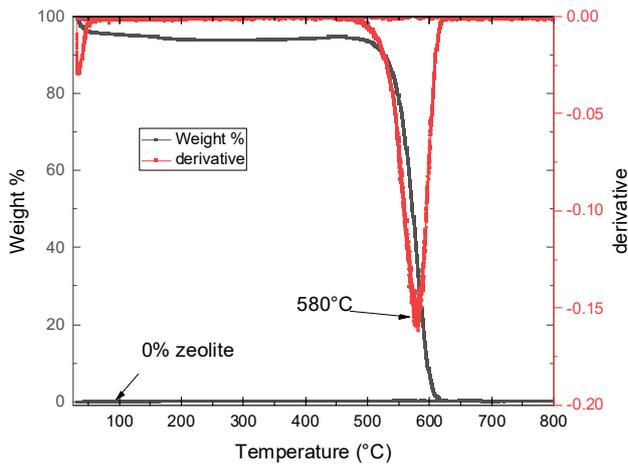


Figure 113 Analyse Thermogravimétrique sous air de la ZTC1 Débits Gaz

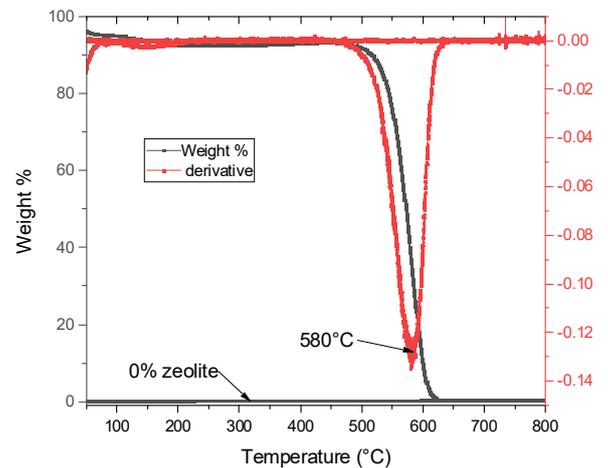


Figure 114 Analyse Thermogravimétrique sous air de la ZTC1 Masse Zéolithe

D'autre part, on remarque sur les Figure 113 et Figure 114 que les courbes dérivées de la perte de masse de ZTC1 Masse Zéolithe et ZTC1 Débits Gaz ne présentent qu'un seul pic centré à

580°C au lieu de deux (centrés à 565 et 630°C) comme on pouvait le voir en Figure 112 pour le matériau ZTC2 Diphasique. L'objectif de synthétiser un matériau avec un seul pic a donc été atteint de deux manières différentes : par l'augmentation de la masse de zéolithe ou par la diminution des débits de gaz.

Par ailleurs on remarque que les trois ZTC se dégradent à des températures élevées. C'est-à-dire à partir de 450-500°C. En effet, d'après la courbe dérivée (Figure 113 et Figure 114), les gammes de températures auxquelles se dégradent les échantillons ZTC1 Masse Zéolithe et ZTC1 Débits Gaz sont toutes les deux centrées à 580°C avec un pic assez étroit d'une largeur à mi-hauteur de 45°C pour ZTC1 Débits Gaz et de 56°C pour ZTC1 Masse Zéolithe. Les gammes de températures de dégradation sont donc relativement restreintes, ce qui laisse présager d'une certaine homogénéité des matériaux.

En outre, ces températures sont relativement élevées en comparaison avec ce qui a été rapporté dans la littérature, où l'on parle de température de dégradation centrées autour de 500°C pour une ZTC dite ordonnée⁵. Ces températures élevées laissent donc présager d'une structure de ZTC très ordonnée. En effet, des températures de dégradation supérieures ou égales à 600°C sont usuellement observées pour le graphite³⁴.

L'analyse thermogravimétrique permet donc de noter de nombreuses similitudes entre ZTC1 Débits Gaz et ZTC1 Masse Zéolithe. Reste à savoir si ces matériaux sont identiques par ailleurs. Pour ce faire, d'autres techniques de caractérisation seront montrées par la suite, comme par exemple la microscopie électronique.

2°) Images MEB

Nous avons cherché à comparer la structure en grain des matériaux obtenus. La Figure 115 est une image MEB de la zéolithe initiale et les Figure 116, Figure 117, Figure 118 sont des images MEB au même grossissement des échantillons ZTC2 Diphasique, ZTC1 Débits Gaz et ZTC1 Masse Zéolithe.

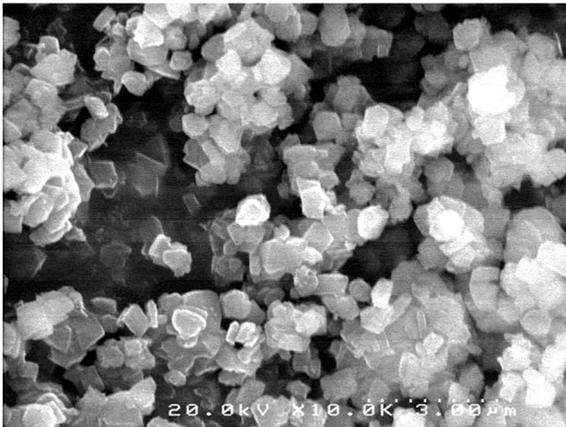


Figure 115 Image MEB de la Zéolithe Faujasite Initiale

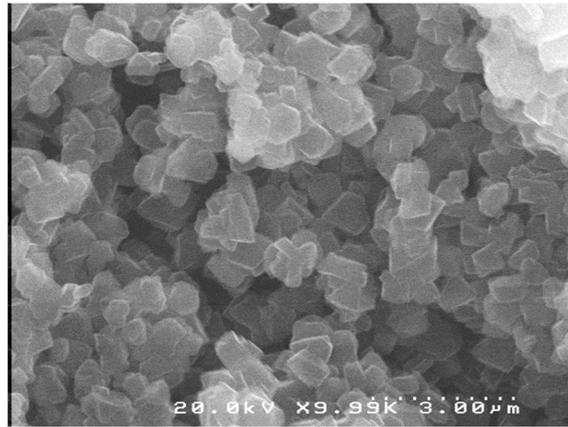


Figure 116 Image MEB de ZTC2 Diphasique

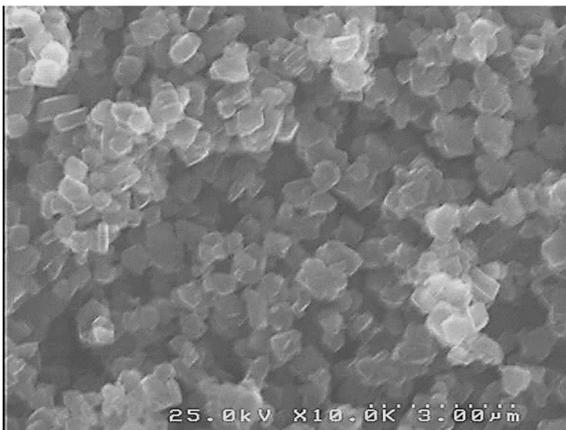


Figure 117 Image MEB de ZTC1 Débits Gaz

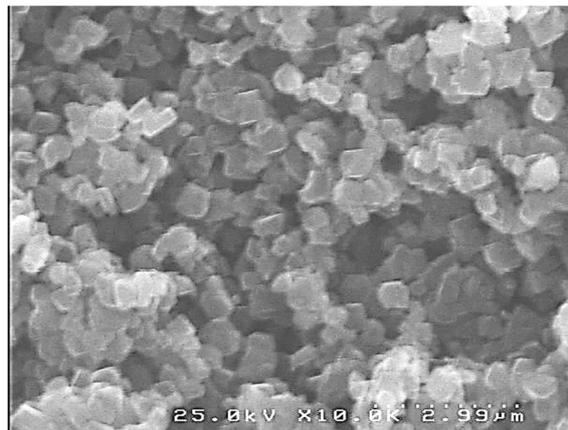


Figure 118 Image MEB de ZTC1 Masse Zéolithe

On constate sur les Figure 115, Figure 116, Figure 117, Figure 118 que la structure en grains micrométriques est la même pour la zéolithe initiale et les trois ZTC produites, qu'elle soit diphasique ou monophasique. Cette observation est un argument dans le sens d'un moulage au moins partiellement réussi du carbone sur la zéolithe modèle avec les jeux de paramètres CVI utilisés.

Le MEB ne permet donc pas de voir les différences entre les trois ZTC. Pour avoir accès à ces différences, nous avons donc eu recours au MET et à la tomographie électronique.

3°) Images MET et Tomographie électronique

Les Figure 119, Figure 120, Figure 123 sont des images MET de grains des trois ZTC. Dans les trois cas, on observe des grains polygonaux qui semblent imbriqués les uns dans les autres.

On remarque sur la Figure 119, représentant des grains de ZTC2 Diphasique, qu'un contraste plus foncé apparaît autour des grains. Ce contraste pourrait être le carbone déposé autour des grains de la zéolithe lors de la CVI, qui correspondrait au second pic situé à haute température observé sur la dérivée ATG de cet échantillon, représentée en Figure 112.

En revanche on constate sur les Figure 120 et Figure 123 qui correspondent respectivement à ZTC1 Débits Gaz et ZTC1 Masse Zéolithe l'absence du contraste plus foncé autour des grains, contrairement à ce qui avait été observé pour ZTC2 Diphasique. Cette absence de contraste pourrait être interprétée comme une absence de carbone externe aux grains, ce qui serait cohérent avec le pic unique des dérivées ATG de ces échantillons, représentées en Figure 113 et Figure 114.

Afin d'observer plus finement la structure des grains, une analyse par tomographie électronique a été réalisée sur l'échantillon ZTC1 Débits Gaz au laboratoire CINAM par Daniel Ferry, et représentée en Figure 121 et Figure 122. Cette reconstruction d'un grain en image 3D, faite sans aucun filtrage (Figure 122), montre que le contour du grain semble « lisse » tandis que l'intérieur du grain semble « rugueux ». La partie lisse du grain pourrait être moins poreuse que la partie rugueuse. ZTC1 Débits Gaz aurait donc deux structures de carbone différentes malgré son caractère monophasique observé à l'ATG.

Dans le cas de ZTC1 Masse Zéolithe, il était plus difficile d'isoler un seul grain, car tous les grains semblaient se regrouper en amas, comme le montre la Figure 123. Nous avons donc modifié la préparation de la grille de TEM en plongeant 3mg de ZTC dans 10mL d'éthanol et en plaçant le flacon dans un bain à ultrasons pendant 1min à température ambiante à une fréquence de 80kHz. A la fin de la sonication, on obtient une dispersion noire stable dans le temps, que l'on dépose à l'aide d'une pipette Pasteur sur une grille holey carbon et que l'on laisse sécher sous la hotte pendant 1h. On observe alors sur la Figure 124 que même après une minute dans un bain à ultrasons, la ZTC1 Masse Zéolithe reste sous forme d'agrégats de grains.

Les grains de ZTC1 Masse Zéolithe sont donc peut-être liés chimiquement entre eux. Lorsque le cristal carboné croît dans la structure de la zéolithe, il est possible que plusieurs grains de ZTC se retrouvent dans la même structure, ce qui expliquerait ces amas de grains difficiles à séparer et la zéolithe difficile à dissoudre dans le composite Zéolithe/Carbone sans dégazage.

Cette liaison entre les grains de ZTC1 Masse Zéolithe pourrait augmenter la tortuosité dans le matériau, ce qui expliquerait la nécessité de dégazer longuement le matériau avant de procéder au traitement HF pour dissoudre la zéolithe.

Afin d'en apprendre davantage sur la structure de ces matériaux, nous avons procédé à une spectroscopie Raman.

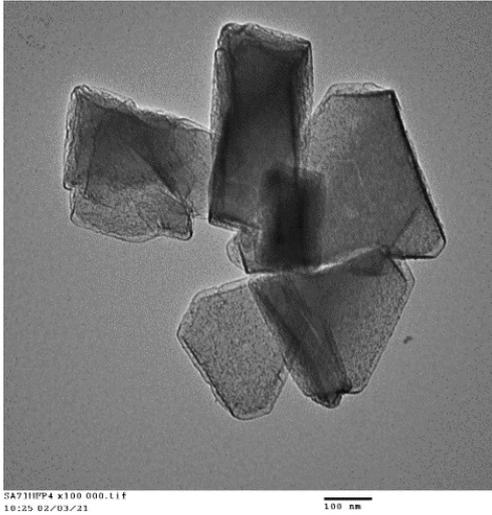


Figure 119 Image MET de ZTC2 Diphasique

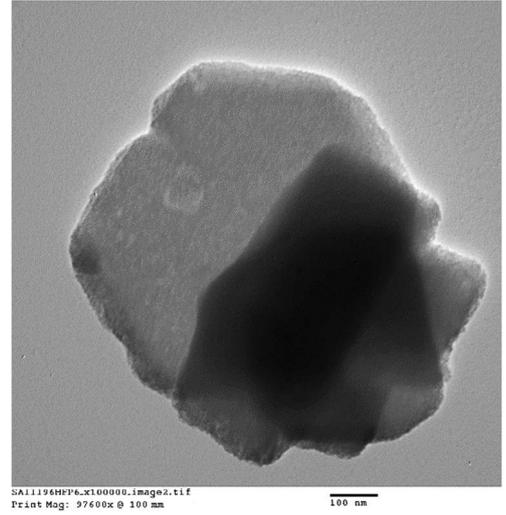


Figure 120 Image MET de ZTC1 Débits Gaz

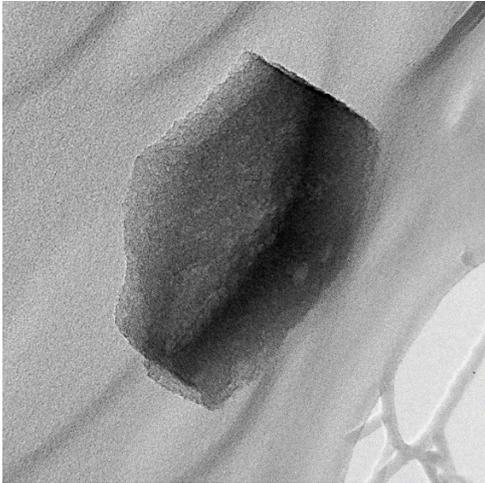


Figure 121 Image TEM de ZTC1 Débits Gaz pour la tomographie électronique, image réalisée par Daniel Ferry au CINAM

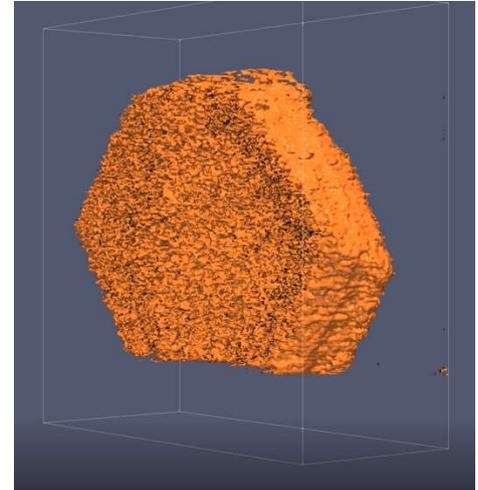


Figure 122 Reconstitution du grain de ZTC1 Débits Gaz de la Figure 121 par tomographie électronique, image réalisée par Daniel Ferry au CINAM

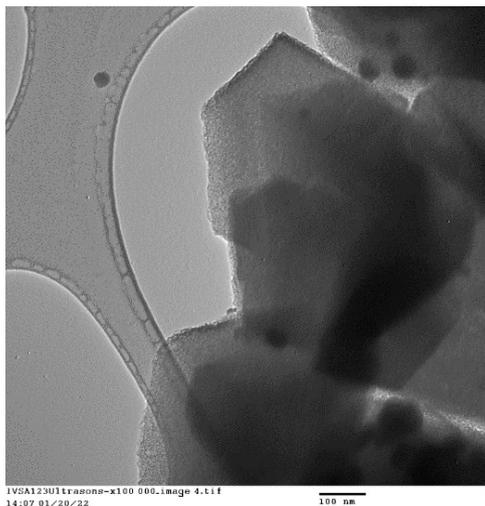


Figure 123 Image MET de la ZTC1 Masse Zéolithe

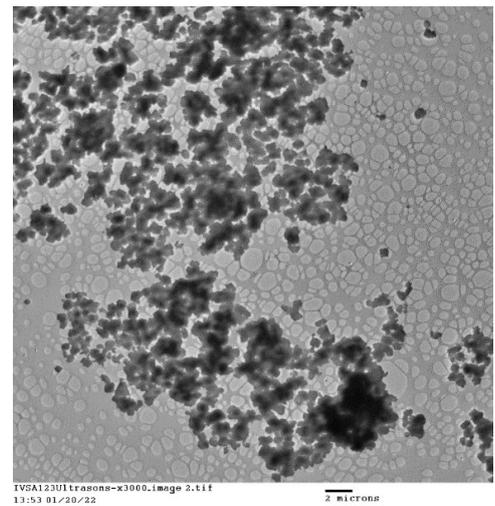


Figure 124 Image TEM à faible grossissement de ZTC1 Masse Zéolithe

4°) Raman

La Figure 125 rassemble les spectres Raman à 532nm des trois échantillons ZTC2 Diphasique, ZTC1 Débits Gaz et ZTC1 Masse Zéolithe. Ces trois spectres présentent une bande D et une bande G, comme la plupart des structures carbonées³⁵.

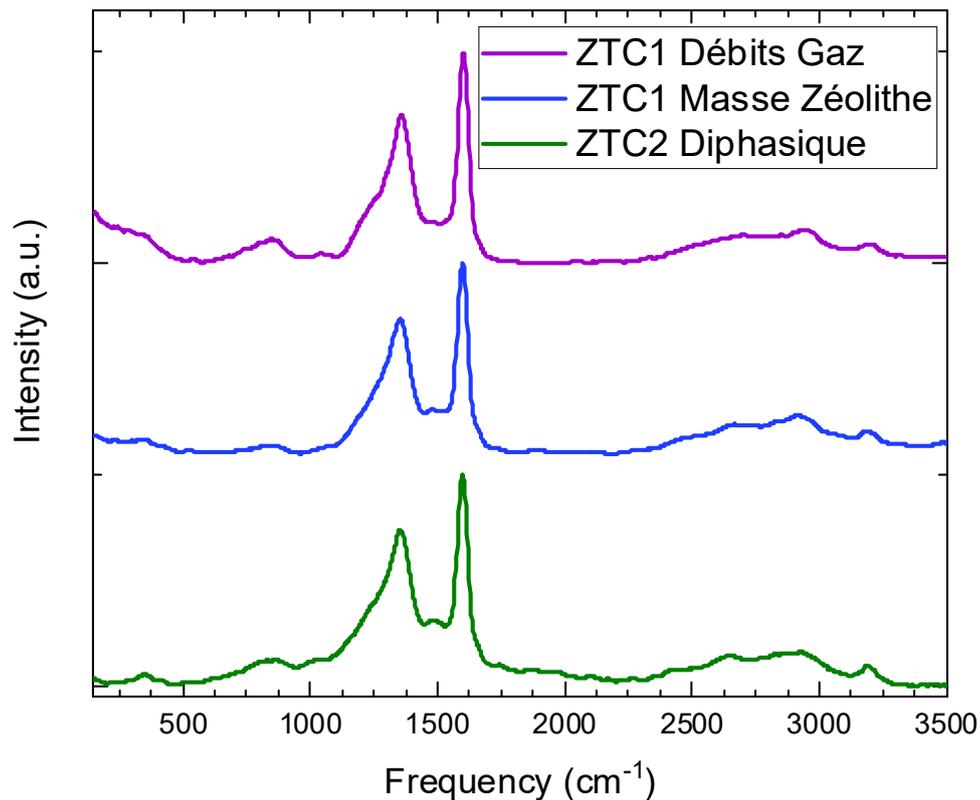


Figure 125 Spectre Raman à 532nm des matériaux ZTC2 Diphasique, ZTC1 Masse Zéolithe et ZTC1 Débits Gaz

On remarque sur la Figure 125 que les bandes D des trois ZTC, centrées vers 1350cm^{-1} , sont en réalité constituées de plusieurs modes. De même, la bande G est la même pour les trois échantillons, située vers un décalage Raman de 1600cm^{-1} .

Toutefois, un massif supplémentaire à 800cm^{-1} apparaît dans le cas de ZTC2 Diphasique et ZTC1 Débit Gaz, et dans une moindre mesure pour ZTC1 Masse Zéolithe.

Afin d'étudier plus en détail les différents modes évoqués, nous avons réalisé des courbes d'ajustement sur les spectres Raman (Figure 126, Figure 127 et Figure 128) et comparé ces

ajustements avec le spectre théorique de la structure Schwarzite obtenue à partir de la zéolithe Faujasite Y, représenté Figure 90, représentée au Chapitre 3.

Tout d'abord, on remarque qu'il existe un point commun entre ces quatre spectres, à savoir le mode présent aux alentours de 850cm^{-1} . Ce mode est plus intense dans le cas de ZTC1 Débits Gaz que pour les autres échantillons.

On remarque également que la bande D à 1350cm^{-1} est composite en plusieurs modes. On en dénombre trois pour les ZTC : vers 1250cm^{-1} , vers 1350cm^{-1} et vers 1500cm^{-1} . Ces bandes D sont synonymes de rupture de symétrie dans la structure carbonée³⁶, ce qui est usuellement vu comme une présence de défauts³⁵. Cependant, on retrouve encore davantage de modes d'intensités variables autour de 1350cm^{-1} dans le cas de la Schwarzite (en Figure 90), notamment vers 1304cm^{-1} , 1330cm^{-1} , 1352cm^{-1} , 1382cm^{-1} , 1429cm^{-1} , 1454cm^{-1} , 1482cm^{-1} , 1538cm^{-1} etc. Cette bande D composite chez les ZTC pourrait donc être corrélée à une courbure³⁷ et non pas uniquement à la présence de défauts, comme cela a été évoqué au Chapitre 3.

De plus, sur la Figure 125, on remarque que dans le cas du matériau ZTC1 Débits Gaz, des modes supplémentaires aux pics larges et peu intenses apparaissent aux basses fréquences, c'est-à-dire vers 200cm^{-1} . Ces pics à basses fréquences pourraient s'apparenter aux modes RBM³⁵, comme évoqué au chapitre 3.

Néanmoins, la bande G vers 1600cm^{-1} constatée sur les trois ZTC n'apparaît pas sur le spectre théorique de la Schwarzite (Figure 90). Il est à noter que pour les trois ZTC, la bande G est beaucoup plus étroite et intense que la bande D composite, ce qui va dans le sens d'une structure ordonnée. La diffraction des rayons X nous fournira davantage d'informations sur cette structure.

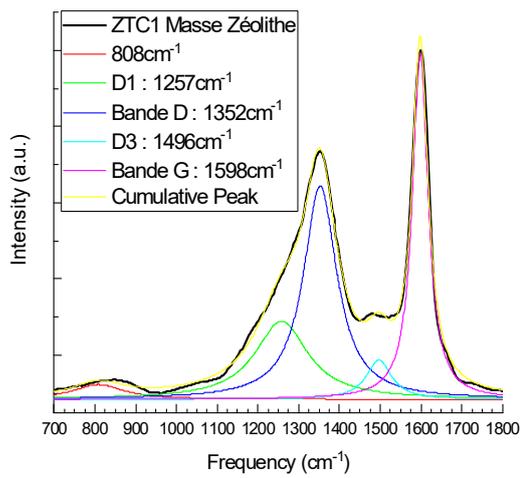


Figure 126 Ajustement du spectre Raman à 532nm de l'échantillon ZTC1 Masse Zéolithe

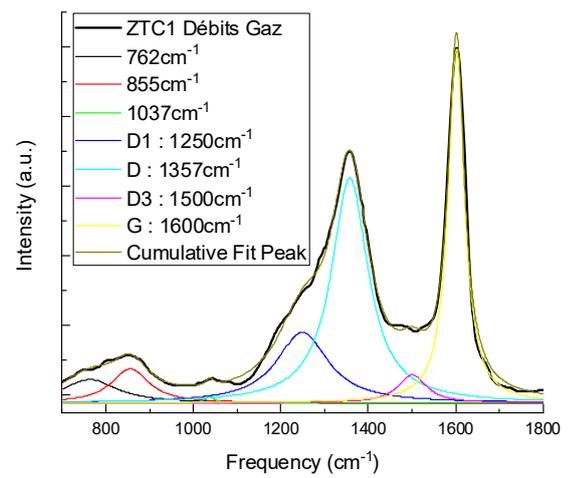


Figure 127 Ajustement du spectre Raman à 532nm de l'échantillon ZTC1 Débits Gaz

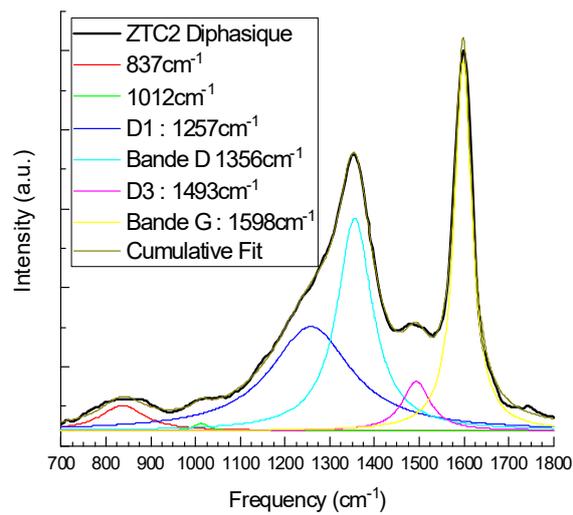


Figure 128 Ajustement du spectre Raman à 532nm de l'échantillon ZTC2 Diphasique

5°) Diffraction des Rayons X ($\lambda=1.5418\text{\AA}$)

La Figure 129 représente les spectres de diffraction des rayons X de la zéolithe initiale et des échantillons ZTC2 Diphasique, ZTC1 Débits Gaz, et ZTC1 Masse Zéolithe.

Tout d'abord, le spectre de la zéolithe Faujasite Y présente un pic principal à $2\theta=6.3^\circ$ et d'autres pics beaucoup moins intenses à $2\theta=10^\circ$; 11° ; 15° ; 17° ; 20° ; 23° ; 24° ; 27° ; 31° , etc. La structure de la zéolithe semble parfaitement cristalline et aucune partie amorphe n'est constatée. Toutefois, on remarque que dans le cas des trois ZTC, le pic principal vers $2\theta=6.3^\circ$ apparaît, bien qu'étant plus large que le pic de la zéolithe initiale ; tandis que les pics secondaires ne sont pas répliqués.

De plus, sur les trois ZTC, on remarque que le spectre de diffraction des rayons X semble diverger aux petits angles alors que ce n'est pas le cas pour la zéolithe. Nous avons donc réalisé une diffraction des rayons X sous air en faisant varier l'angle entre $2\theta=0^\circ$ et $2\theta=10^\circ$, comme cela est représenté en Figure 130. Cette mesure montre que la diffraction des rayons X aux petits angles ne révèle pas de pic supplémentaire entre $2\theta=0^\circ$ et $2\theta=6.3^\circ$.

Par ailleurs, on remarque sur la Figure 129 qu'un pic supplémentaire, large et peu intense, est présent vers $2\theta=23^\circ$ dans le cas de l'échantillon ZTC1 Débits Gaz. Nous avons fait l'hypothèse que ce pic était dû à la silice du capillaire de verre contenant l'échantillon lors de la mesure. Afin de vérifier cette hypothèse, des mesures de diffraction des rayons X sans capillaire ont été effectuées à l'ICMCB par Eric Lebraud dont les résultats sont rassemblés en Figure 131. Nous pouvons constater sur cette figure dans le cas de la ZTC1 Débits Gaz, que d'une part le pic principal à $2\theta=6.3^\circ$ persiste et que d'autre part le pic large et peu intense est conservé à $2\theta=23^\circ$, mais aussi qu'un pic à $2\theta=42^\circ$ est visible. Nous pouvons donc avancer que la présence du pic à $2\theta=23^\circ$ est indépendante de la présence du capillaire en verre et est donc intrinsèque au matériau.

La présence de ce pic à $2\theta=23^\circ$ dans le matériau ZTC1 Débits Gaz va donc dans le sens d'un empilement graphitique mal compacté, c'est-à-dire de distance interplanaire plus grande que 3.35\AA et donc situé à un angle de diffraction plus petit que $2\theta=26^\circ$. En revanche, le pic à $2\theta=43^\circ$ peut être interprété comme correspondant au plan de réticulation (100) du graphite. Néanmoins il est à noter que ce pic à $2\theta=23^\circ$ n'est pas visible dans le cas de ZTC1 Masse

Zéolithe, ce qui va dans le sens d'un unique plan de graphène tapissant les parois de la zéolithe lors de l'infiltration chimique en phase vapeur.

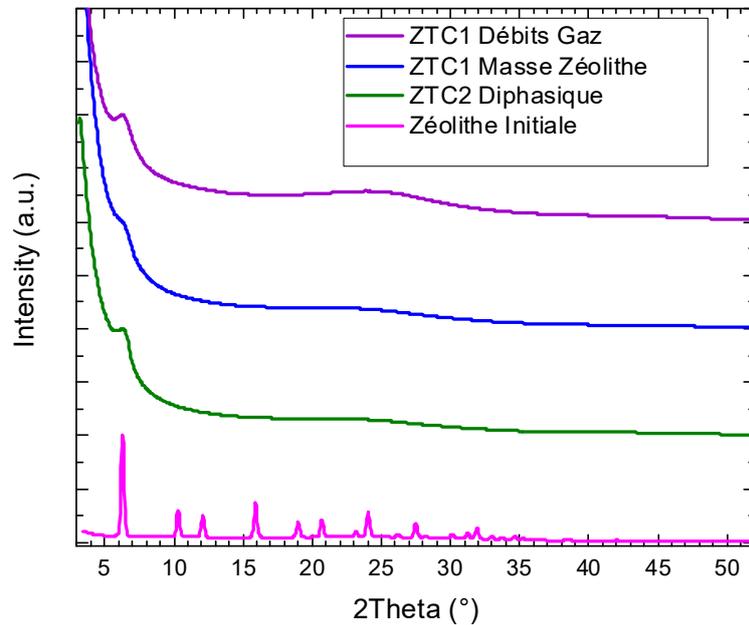


Figure 129 Diffraction des Rayons X à $\lambda = 1.5418\text{\AA}$ de la zéolithe initiale, des matériaux ZTC2 Diphasique, ZTC1 Masse Zéolithe et ZTC1 Débits Gaz, mesure réalisée par Ahmed Bentaleb

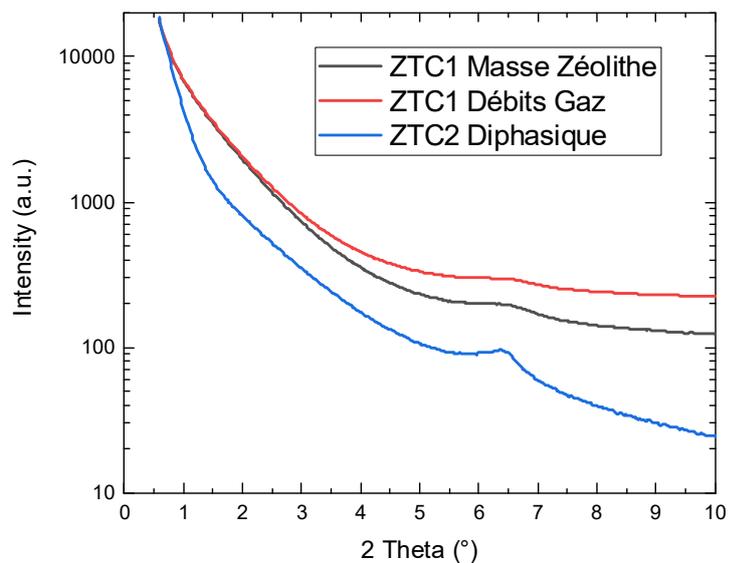


Figure 130 Diffraction des Rayons X à $\lambda = 1.54\text{\AA}$ aux petits angles sous air des matériaux ZTC2 Diphasique, ZTC1 Masse Zéolithe et ZTC1 Débits Gaz, mesure réalisée par Ahmed Bentaleb

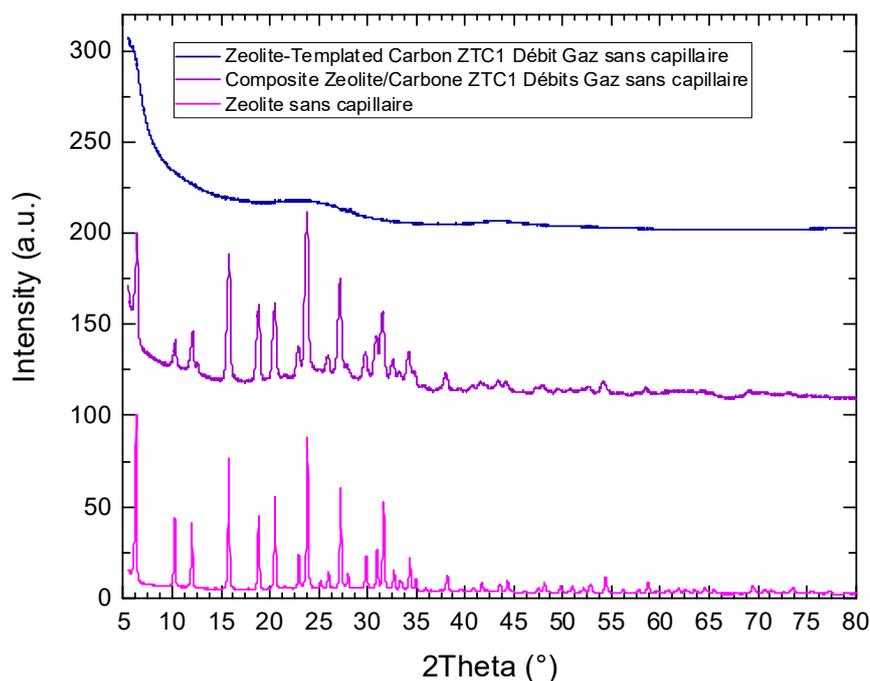


Figure 131 Diffraction des Rayons X de l'échantillon ZTC1 Débits Gaz effectuée sans capillaire, mesure réalisée par Eric Lebraud à l'ICMCB

	2θ (°)	Largeur à mi-hauteur FWHM (°)	Taille des cristallites L _c (nm)	Distance interplanaire d (nm)	Nombre de plans réticulaires moyen
Zéolithe	6.3	0.253	31	1.40	22.2
ZTC2 Diphasique	6.6	0.805	10	1.34	7.3
ZTC1 Masse Zéolithe	6.8	1.276	6	1.30	4.7
ZTC1 Débits Gaz	6.6	1.022	8	1.34	5.7
	23	9.96	1	0.38	2
	42	5.60	2	0.22	6.8

Tableau 10 Paramètres structuraux de la zéolithe initiale et des échantillons ZTC2 Diphasique, ZTC1 Masse Zéolithe et ZTC1 Débits Gaz déterminés par les lois de Bragg et de Scherrer

Le Tableau 10 donne les tailles de cristallites, les distances interplanaires et le nombre de plans réticulaires moyen de la zéolithe initiale, de ZTC2 Diphasique, de ZTC1 Masse Zéolithe et de ZTC1 Débits Gaz, obtenus à l'aide des lois de Bragg et de Scherrer. On remarque dans ce

tableau que les tailles de cristallites des ZTC sont significativement inférieures à celles de la zéolithe. En effet, les tailles de cristallites des ZTC varient de 6nm pour ZTC1 Masse Zéolithe, à 10nm pour ZTC2 Diphasique en passant par 8nm pour ZTC1 Débits Gaz, tandis que celle de la zéolithe est de 31nm. Il existe donc un facteur compris entre trois et quatre entre la taille des cristallites de la zéolithe initiale et celle des ZTC, c'est-à-dire qu'on retrouve de la cristallinité mais les distances entre les plans réticulaires sont plus courtes.

Il est donc possible que les sites de nucléation de la ZTC se fixent à différents endroits de la zéolithe lors de la CVI et croissent à divers endroits des grains de zéolithe dans de multiples directions, ce qui expliquerait la taille réduite des cristallites de ZTC par rapport à la zéolithe initiale.

Enfin, le pic à $2\theta=23^\circ$ observé pour ZTC1 Débits Gaz correspondant à un empilement de 2 plans réticulaires peut être interprété comme une réplique du pic à 23° de la zéolithe. De même, on constate qu'il existe dans cet échantillon en moyenne 6.8 plans réticulaires pour $2\theta=42^\circ$, ce qui correspond aux plans (100) du graphite. On aurait donc bien un caractère graphénique dans cet échantillon, ce qui n'est pas le cas pour ZTC1 Masse Zéolithe. Cela est cohérent avec les observations faites en tomographie électronique.

Ces résultats laissent également présager d'une porosité plus « bouchée » et moins accessible dans le cas de ZTC1 Débits Gaz.

La diffraction des rayons X permet donc de conclure que malgré les comportements en ATG similaires de ZTC1 Débits Gaz et ZTC1 Masse Zéolithe, ces matériaux ont des empilements cristallins différents. L'échantillon ZTC1 Masse Zéolithe est en effet constitué d'un seul plan de graphène initialement déposé sur la zéolithe tandis que ZTC1 Débits Gaz est constitué d'un empilement de plusieurs plans. On en déduit que le matériau ZTC1 Masse Zéolithe est un carbone moulé sur zéolithe de meilleure qualité que ZTC1 Débits Gaz.

A présent, restent à étudier les possibles applications de ces matériaux au stockage d'énergie.

D) Application au stockage d'énergie

1°) Isothermes BET et distribution de taille de pores

La Figure 132 représente les isothermes BET réalisées sous Argon à 77K de la zéolithe initiale, de ZTC2 Diphasique, de ZTC1 Débits Gaz et de ZTC1 Masse Zéolithe.

On remarque sur la Figure 132 que les isothermes des quatre matériaux sont des isothermes de type I selon la classification IUPAC, qui sont caractéristiques des matériaux microporeux, donc contenant de nombreux pores de taille inférieure à 2nm. Les trois techniques de synthèse de ZTC permettent donc d'obtenir du carbone microporeux.

En outre, les surfaces spécifiques des trois ZTC sont toutes supérieures à la surface spécifique de la zéolithe initiale ($574\text{m}^2/\text{g}$) : la surface spécifique de ZTC2 Diphasique est de $760\text{m}^2/\text{g}$, celle de ZTC1 Débits Gaz est de $1283\text{m}^2/\text{g}$ et celle de ZTC1 Masse Zéolithe est de $1692\text{m}^2/\text{g}$. Il existe un facteur 2 entre la surface spécifique de la zéolithe initiale et celle de ZTC1 Débits Gaz et un facteur 3 avec celle de ZTC1 Masse Zéolithe. Cela constitue un argument en faveur d'une réplification réussie de la zéolithe, car nous avons donc réussi à tapisser les parois de la zéolithe avec du carbone, ce qui a permis d'augmenter la surface spécifique des ZTC. On note également une différence de surface spécifique entre ZTC1 Débits Gaz et ZTC1 Masse Zéolithe, qui sont pourtant tous les deux monophasiques.

Toutefois, le fait de passer d'un matériau diphasique à un matériau monophasique permet d'augmenter significativement la surface spécifique de la ZTC finale.

D'après le Tableau 11, le volume microporeux de ZTC2 Diphasique ($0.28\text{cc}/\text{g}$) est quasiment identique à celui de la zéolithe initiale ($0.28\text{cc}/\text{g}$). Cependant, le volume microporeux de ZTC1 Masse Zéolithe ($0.63\text{cc}/\text{g}$) est trois fois plus élevé que le volume microporeux de ZTC2 Diphasique ($0.23\text{cc}/\text{g}$). De même, le volume microporeux de ZTC1 Débits Gaz ($0.49\text{cc}/\text{g}$) est deux fois plus élevé que celui de ZTC2 Diphasique ($0.23\text{cc}/\text{g}$).

On en déduit que l'augmentation de la masse de zéolithe dans le réacteur de CVI ainsi que la réduction des débits de gaz vecteur et précurseur sont des paramètres permettant d'augmenter significativement le volume microporeux par gramme des ZTC. Cela pourrait s'expliquer par le fait qu'une concentration moindre en précurseur carboné au voisinage de

la zéolithe permette de diminuer l'agglomération de couche carbonée à un même endroit, ce qui contribuerait à réduire la taille de pores.

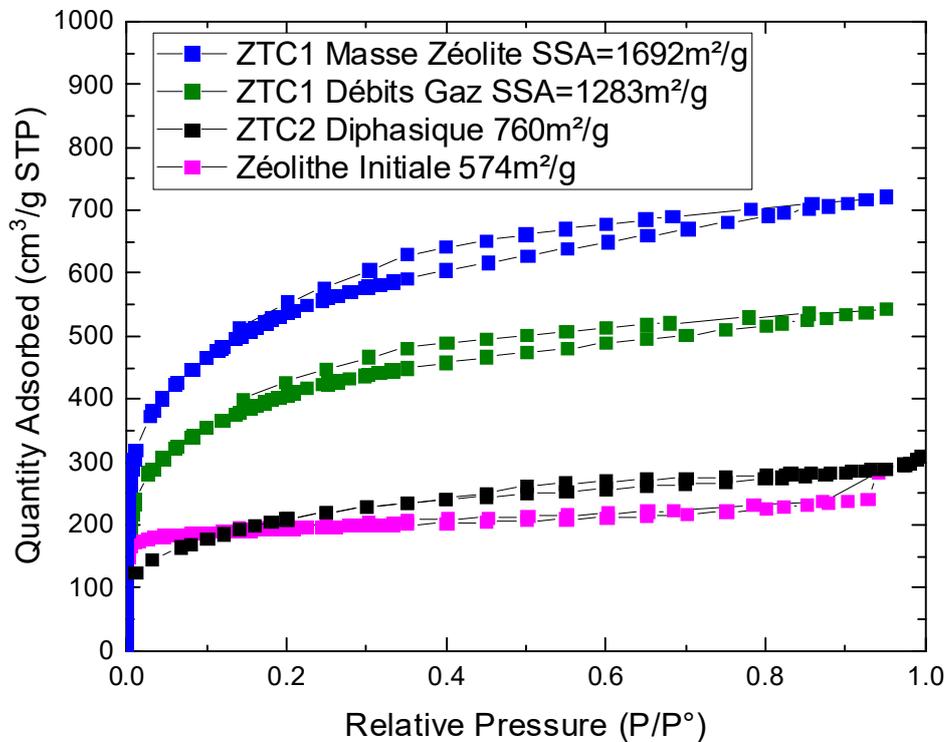


Figure 132 Isothermes BET réalisées sous argon 77K de la zéolithe initiale, de la ZTC monophasique obtenue en diminuant les débits de gaz, de la ZTC monophasique obtenue en augmentant la masse de zéolithe et de la ZTC diphasique, mesures réalisées par Barbara Daffos au CIRIMAT

	Zéolithe Initiale	ZTC2 Diphasique	ZTC1 Débits Gaz	ZTC1 Masse zéolithe
Surface BET	574m²/g	760m²/g	1283m²/g	1692m²/g
Volume microporeux (NLDFT)	0.28cc/g	0.23cc/g	0.49cc/g	0.63cc/g

Tableau 11 Tableau récapitulant les résultats de BET et de NLDFT de la Zéolithe initiale, de ZTC2 Diphasique, de ZTC1 Débits Gaz et de ZTC1 Masse Zéolithe, mesures réalisées par Barbara Daffos au CIRIMAT

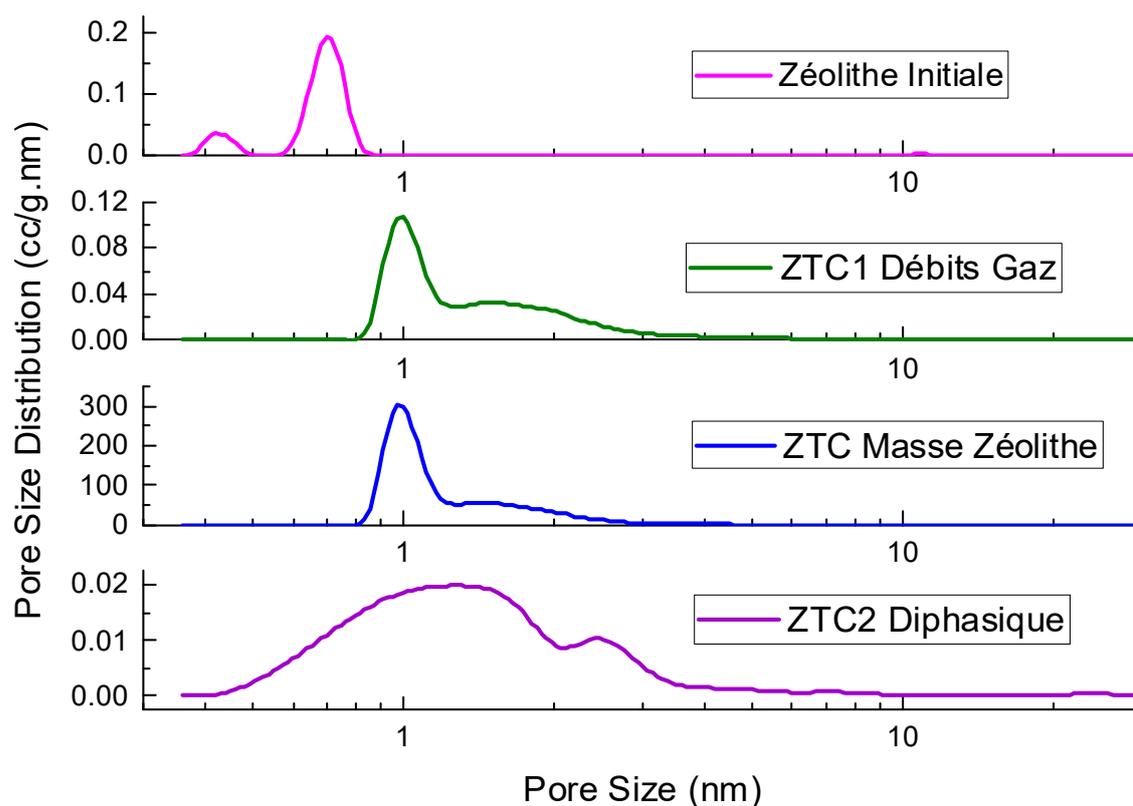


Figure 133 Distribution de taille de pores de la zéolithe initiale, de la ZTC monophasique obtenue en diminuant les débits de gaz, de la ZTC monophasique obtenue en augmentant la masse de zéolithe et de la ZTC diphasique, mesures réalisées par Barbara Daffos au CIRIMAT

D'après la Figure 133, ZTC1 Masse Zéolithe et ZTC1 Débits Gaz ont des distributions de taille de pores similaires. On peut donc avancer que le fait de diminuer la concentration en précurseur carboné, que ce soit par une méthode ou par une autre, entraîne des effets similaires sur la distribution de taille de pores.

Comme cela a été montré précédemment, d'après la Figure 133, la répartition de tailles de pore est beaucoup plus étroite et centrée autour de 1nm pour les échantillons ZTC1 Masse Zéolithe et ZTC1 Débits Gaz que pour l'échantillon ZTC2 Diphasique, où l'on observait une distribution beaucoup plus large, bien que centrée autour de 1nm. On y observe des tailles de pores allant de 0.4 à 3nm.

De plus, les pics principaux des répartitions de taille de pores de ZTC1 Masse Zéolithe et ZTC1 Débits gaz semblent être décalés de 0.3nm vers les grands pores par rapport à ce qu'on observait sur la zéolithe.

En effet, la zéolithe présente un pic principal à 0.7nm et un pic moins intense à 0.4nm tandis que pour ZTC1 Masse Zéolithe et ZTC1 Débits Gaz le pic principal est à 1nm et les autres pics sont situés entre 1.5 et 2nm.

Il vient que les deux méthodes utilisées, à savoir l'augmentation de la masse de zéolithe dans le réacteur et la diminution des débits de gaz, semblent être toutes les deux efficaces pour restreindre la distribution de taille de pores autour de 1nm de la ZTC.

On pourrait expliquer cela par une meilleure diffusion de l'hydrocarbure dans les pores de la zéolithe lors de l'infiltration, qui permettrait de recouvrir autant de sites actifs que possible, en reproduisant donc les supercages de la zéolithe. Nous pouvons donc avancer que ces méthodes de synthèse pourraient constituer une avancée vers la synthèse de Schwarzite à partir de zéolithe Faujasite et donc vers un matériau pertinent pour le stockage d'énergie.

De plus, le Tableau 11 et la Figure 133 montrent que le volume microporeux de ZTC1 Masse Zéolithe (0.63cc/g) est plus important que le volume microporeux de ZTC1 Débits Gaz (0.49cc/g), ce qui montre encore une fois que ZTC1 Masse Zéolithe est de meilleure qualité que ZTC1 Débits Gaz. C'est également cohérent avec le pic à $2\theta=23^\circ$ (empilement graphitique) qui avait été observé aux rayons X pour ZTC1 Débits Gaz mais qui était quasiment absent pour ZTC1 Masse Zéolithe.

Curieusement, le spectre Raman de ZTC1 Masse Zéolithe a un spectre plus lisse aux bas nombres d'ondes. On n'observe peut-être pas de « respiration du réseau » malgré la distribution de taille de pores et la cristallinité optimisées par rapport à ZTC1 Débits Gaz.

2°) Hybridation du carbone : XPS

Le Tableau 12 rassemble les positions des pics attribués au carbone C sp² et C sp³ ainsi que les pourcentages de chacun de ces types de carbones dans les trois ZTC déterminés par XPS. On remarque que le carbone C sp² est majoritaire (de l'ordre de 60%) dans les trois ZTC. La méthode de synthèse utilisée ne semble donc pas affecter de manière significative la proportion de carbone sp² dans les ZTC.

Par souci de clarté et de simplification, nous nous sommes uniquement intéressé à l'hybridation du carbone et pas aux autres liaisons possibles.

	Position des pics	ZTC2 Diphastique	ZTC1 Débits Gaz	ZTC1 Masse Zéolithe
C sp²	284,4eV	62%	62%	58%
C sp³	285.1eV	38%	38%	42%

Tableau 12 Position des pics et pourcentage de carbone C sp² et C sp³ dans les matériaux ZTC2 Diphastique, ZTC1 Débits Gaz et ZTC1 Masse Zéolithe pour les spectres XPS C1s

Les Figure 134, Figure 136, Figure 138 montrent les spectres XPS C1s des trois ZTC ainsi que leurs courbes d'ajustement correspondant aux différentes hybridations du carbone. Si l'on compare ces spectres avec des fullerènes C₆₀ (Figure 135), ou encore avec du graphite (Figure 137) ; on s'aperçoit que dans le cas du graphite le taux de carbone sp² est de 95%³⁸ et dans le cas des fullerènes C₆₀, le taux de carbone sp² est de 81%³⁹.

Par conséquent, les ZTC, dont la proportion entre carbone sp² et carbone sp³ s'approche de 60%-40%, n'ont pas la même hybridation que les fullerènes C₆₀ et le graphite. Ce taux de carbone sp² relativement peu élevé doit être dû à la courbure du réseau carboné. En effet, dans une ZTC, un carbone trigonal ne peut pas être dans un plan mais dans un rayon de courbure, ce qui génère un angle de liaison différent de 120°, ce que l'on retrouve dans le graphite par exemple.

Il est donc possible que nous ayons affaire à une hybridation du carbone qui soit intermédiaire entre sp² et sp³. C'est-à-dire que l'angle de liaison soit compris entre 120° (sp² dans un plan) et 109° (sp³, carbone à deux voisins), comme suggéré par R. Haddon⁴⁰ et illustré Figure 139.

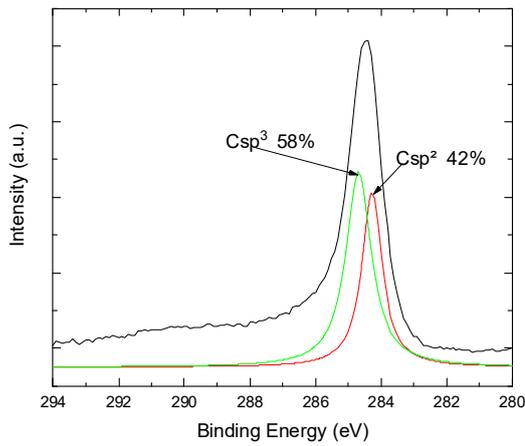


Figure 134 Spectre XPS C1s de ZTC1 Masse Zéolithe

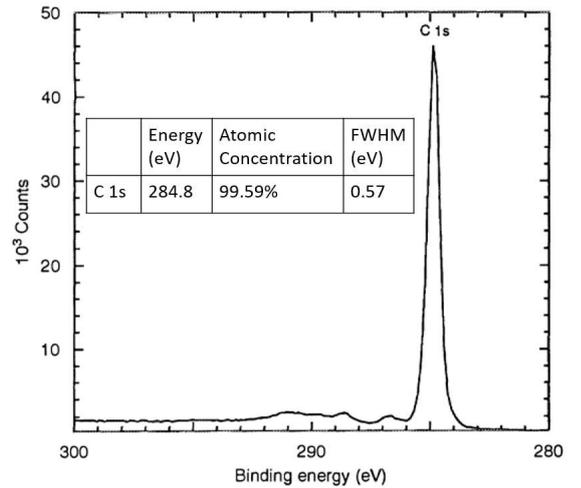


Figure 135 Spectre XPS C1s du fullerene C60, extrait de la ref⁴¹, modifié

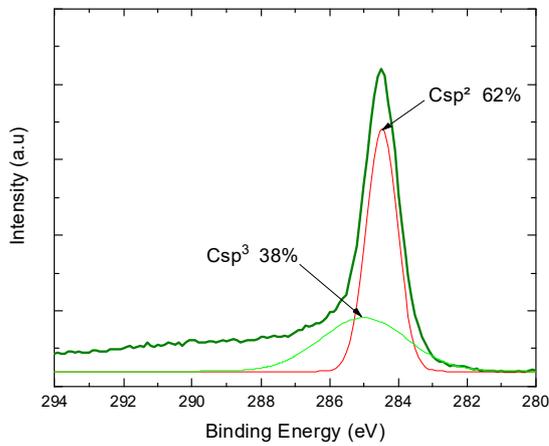


Figure 136 Spectre XPS C1s de ZTC1 Débits Gaz

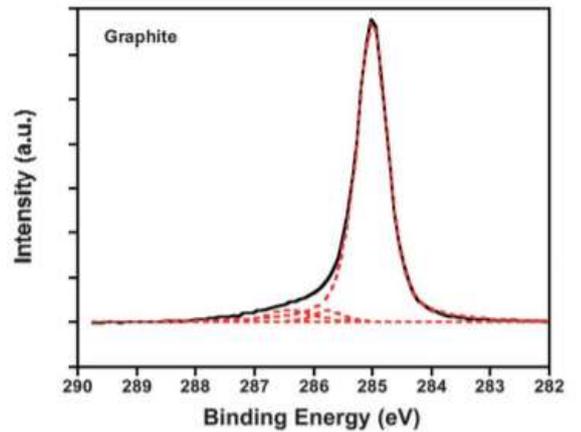


Figure 137 Spectre XPS C1s du graphite, extrait de la ref⁴²

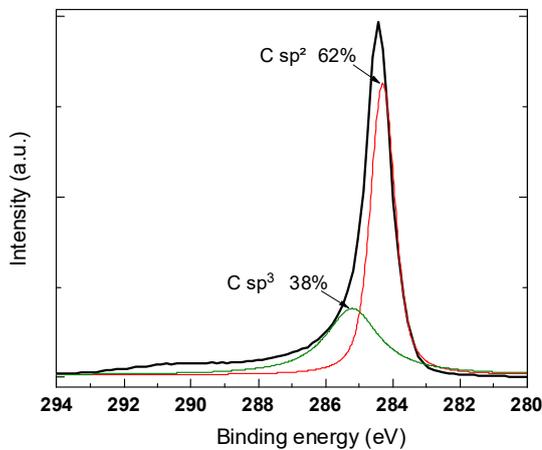


Figure 138 Spectre XPS C1s de ZTC2 Diphasique

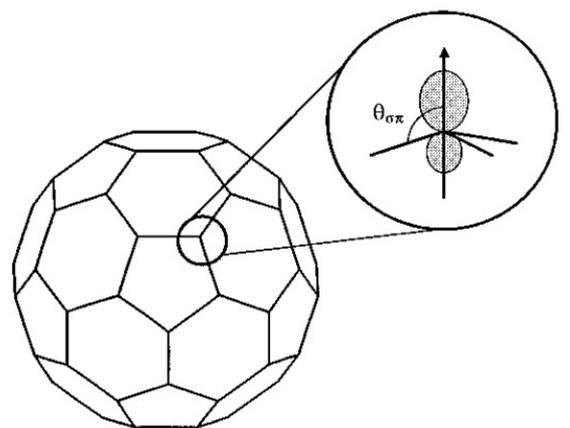


Figure 139 Pyramidalisation de l'angle de liaison dans un fullerene, issu de la ref⁴⁰

3°) Composition atomique

XPS

La composition atomique des trois ZTC a été déterminée par XPS pour deux temps de décapage différents. Le temps de décapage de 0s, dont les résultats sont rassemblés en Tableau 13 correspond aux atomes présents en extrême surface des matériaux. En revanche, le temps de décapage de 60s, dont les résultats sont présentés en Tableau 14 correspond au cœur du matériau.

En premier lieu, on observe, d'après le Tableau 13, que pour les trois ZTC, le carbone C1s est le composant majoritaire. Le pourcentage atomique varie en effet entre 92.63% pour ZTC1 Débits Gaz à 98.61% pour ZTC2 Diphasique en passant par 96.04% pour ZTC1 Masse Zéolithe.

On retrouve approximativement les mêmes valeurs dans le cœur du matériau, comme cela est explicité en Tableau 14. Nous pouvons donc en déduire que les ZTC synthétisées sont des matériaux relativement homogènes dans leur composition atomique.

Extrême surface 0s de décapage	Pourcentage atomique (%) C1s	Pourcentage atomique (%) O1s	Pourcentage atomique (%) Si 2p	Pourcentage atomique (%) F1s	Pourcentage atomique (%) In 3d ⁵
ZTC2 Diphasique	98.61	1.03	0	0	0.36
ZTC1 Débits Gaz	92.63	6.73	0.53	0.11	0
ZTC1 Masse Zéolithe	96.04	3.39	0.57	0	0

Tableau 13 Composition atomique en extrême surface (temps de décapage 0s) déterminée par XPS des échantillons ZTC2 Diphasique, ZTC1 Débits Gaz et ZTC1 Masse Zéolithe

Masse, 60s de décapage	Pourcentage atomique (%) C1s	Pourcentage atomique (%) O1s	Pourcentage atomique (%) Si 2p	Pourcentage atomique (%) F1s	Pourcentage atomique (%) In 3d ⁵
ZTC2 Diphasique	98.97	0.60	0	0	0.44
ZTC1 Débits Gaz	93.64	5.76	0.49	0.11	0
ZTC1 Masse Zéolithe	96.93	2.97	0	0	0

Tableau 14 Composition atomique dans la masse des matériaux (temps de décapage 60s) déterminée par XPS des échantillons ZTC2 Diphasique, ZTC1 Débits Gaz et ZTC1 Masse Zéolithe

De plus, on remarque la présence d'atomes de silicium (0.53%) et de fluor (0.11%) dans la ZTC1 Débits Gaz, ce qui pourrait être expliqué par un problème de rinçage lors du traitement HF, laissant des atomes de fluor issus du HF et de silicium issus de la zéolithe. Une autre explication serait l'existence de porosité fermée dans ce matériaux, ce qui rendrait difficile l'évacuation de ces hétéroatomes.

En revanche, l'échantillon ZTC1 Masse Zéolithe ne contient pas d'atomes de fluor mais quelques atomes de silicium (0.57%), probablement dus également à un problème de rinçage lors du traitement HF.

Néanmoins, le taux d'hétéroatomes varie fortement d'un échantillon à l'autre. Le taux d'oxygène varie entre 1.03% pour ZTC2 Diphasique et 6.73% pour ZTC1 Débits Gaz, en passant par 3.39% pour ZTC1 Masse Zéolithe. On en déduit que la méthode de synthèse de ZTC2 Diphasique est celle qui permet d'obtenir le matériau contenant le moins d'atomes d'oxygène. A contrario, la méthode de syntnhèse pour obtenir ZTC1 Débits Gaz est celle qui génère le plus d'hétéroatomes d'oxygène (6.73%).

ZTC1 Masse Zéolithe a donc un taux d'oxygène optimisé par rapport à ZTC1 Débits Gaz.

Toutefois, nous avons émis l'hypothèse que les atomes d'oxygène surnuméraires présents dans ZTC1 Débits Gaz et ZTC1 Masse Zéolithe étaient dus à une adsorption importante de l'air ambiant et autres composés organiques volatiles sur la surface carbonée. Pour tester cette hypothèse, nous avons eu recours à la spectroscopie Auger et à un dégazage sous vide secondaire.

Spectroscopie Auger

L'idée du dégazage est de retirer l'oxygène adsorbé en surface et dans le réseau poreux des ZTC. L'échantillon a été placé sous vide secondaire pendant 24h dans un tube. La pompe turbomoléculaire DCU utilisée génère un vide de l'ordre de 10^{-6} mbar. Après ces 24h sous vide secondaire, le tube est refermé et l'échantillon est immédiatement stocké en boîte à gants.

On suppose alors que l'argon présent dans la boîte à gants va s'adsorber dans le réseau poreux à la place de l'oxygène, de l'air et autres composés organiques volatiles adsorbés dans la ZTC.

La Figure 140 montre que d'après la spectroscopie Auger, le taux d'oxygène obtenu en surface de ZTC1 Masse Zéolithe ne diffère pas que l'échantillon ait subi un dégazage sous vide secondaire ou non. (3.5% sans dégazage versus 3% avec dégazage, ce qui correspond également au résultat obtenu avec l'XPS). Toutefois, le taux d'oxygène diminue significativement à mesure que l'on infiltre le matériau. La valeur moyenne est de 1.5% d'oxygène sans dégazage et de 0.5% avec dégazage.

Il vient que le dégazage sous vide secondaire et le stockage en boîte à gants permettent de réduire significativement la proportion d'oxygène dans l'échantillon ZTC1 Masse Zéolithe. Néanmoins, il y aurait des fonctions oxygénées en extrême surface du matériau mais pas dans le cœur du matériau. L'homogénéité dans la composition atomique constatée au paragraphe précédent viendrait donc d'une adsorption de l'air et autres composés organiques volatiles en profondeur dans le réseau poreux des ZTC.

De même, la Figure 141 montre que le pourcentage d'oxygène obtenu en extrême surface de ZTC1 Débits Gaz est de 5% sans dégazage et de 9% avec dégazage. En revanche, les deux taux retombent à environ 1% à mesure que l'on avance au cœur du matériau. Le dégazage sous vide secondaire et le stockage en boîte à gants ne permettraient donc pas de modifier significativement la proportion d'oxygène dans la ZTC1 Débits Gaz. Nous en déduisons que ce matériau comporte de nombreuses fonctions oxygénées, liées chimiquement à la surface carbonée.

ZTC1 Masse Zéolithe a donc un taux d'oxygène résiduel très faible et correspond donc au but recherché d'un réseau carboné exempt d'hétéroatomes.

Afin de déterminer l'impact de ces fonctions oxygénées sur les possibilités d'application au stockage d'énergie, nous avons effectué des mesures de voltamétrie cyclique et d'impédance électrique décrites au paragraphe suivant.

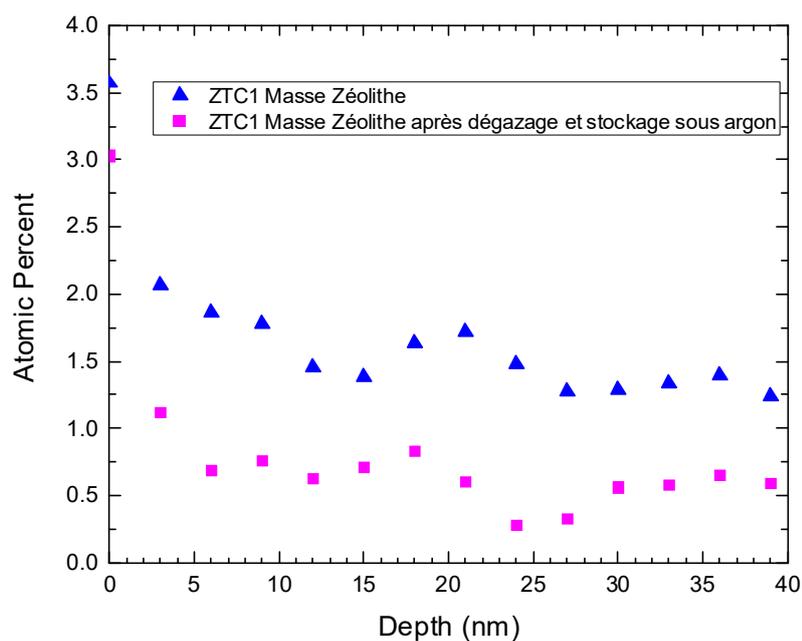


Figure 140 Pourcentage atomique d'oxygène en fonction de la profondeur de décapage obtenu par spectroscopie Auger pour l'échantillon ZTC1 Masse Zéolithe, mesure réalisée par Nithavong Cam et Mélanie Vaudesca à Placamat

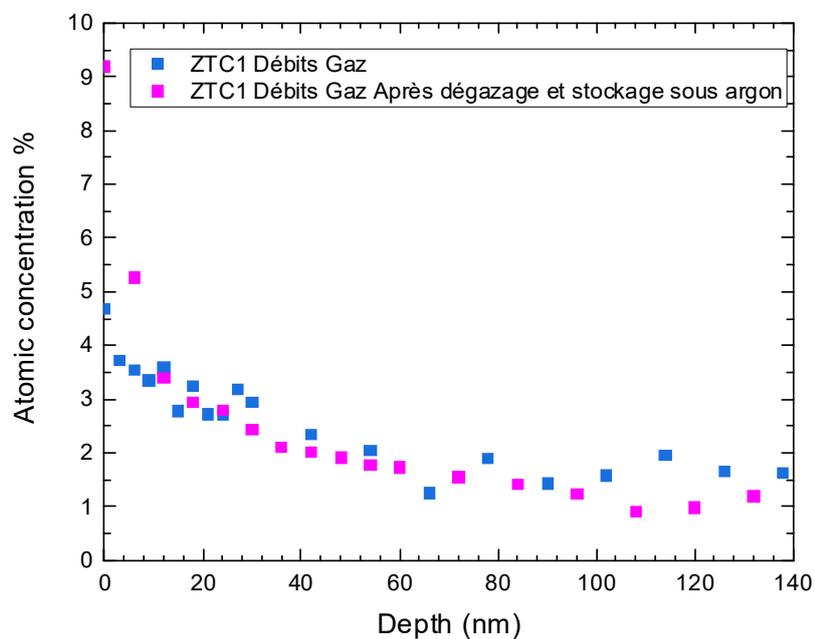


Figure 141 Pourcentage atomique d'oxygène en fonction de la profondeur de décapage obtenu par spectroscopie Auger pour l'échantillon ZTC1 Débits Gaz, mesure réalisée par Nithavong Cam et Mélanie Vaudesca à Placamat

4°) Mesures de voltamétrie cyclique et d'impédance électrique

La Figure 142 rassemble les mesures de voltamétrie cyclique des échantillons ZTC2 Diphasique, ZTC1 Masse Zéolithe, ZTC1 Débits Gaz et du carbone activé de référence YP50F. Le carbone activé YP50F est le matériau usuellement utilisé pour les électrodes de supercondensateur. Il présente un voltammogramme rectangulaire, symétrique, d'une capacitance de 100F/g. Cela correspond approximativement à l'allure d'un voltammogramme d'un supercondensateur théorique, c'est-à-dire que l'aire correspondant à la charge (aire positive sous la courbe) est égale à l'aire correspondant à la décharge (aire négative sous la courbe). Cette symétrie est synonyme de l'absence d'hétéroatomes dans la structure carbonée, ce qui empêche les phénomènes d'oxydoréduction de se produire lors de la charge et de la décharge.

Par ailleurs, bien que la distribution de taille de pore soit pratiquement la même pour ZTC1 Débits Gaz et ZTC1 Masse Zéolithe (cf Figure 133) la réponse des deux matériaux en voltamétrie cyclique est très différente, d'après ce que l'on observe en Figure 142. D'une part, les valeurs de capacitance gravimétrique sont différentes : celle de ZTC1 Débits Gaz est de 80F/g tandis que celle de ZTC1 Masse Zéolithe est de 120F/g. Il est à noter que ces valeurs de capacitances sont du même ordre de grandeur que celles du carbone activé de référence (100F/g). Nous avons donc obtenu des matériaux dont les performances sont comparables à ce qui est actuellement utilisé dans l'industrie. De plus, les capacitances de ZTC1 Débits Gaz(80F/g) et ZTC1 Masse Zéolithe(120F/g) sont beaucoup plus élevées que celle de ZTC2 Diphasique (20F/g), les modifications de paramètres de CVI ont donc permis d'augmenter drastiquement la capacitance du matériau.

D'autre part, on constate une asymétrie de la courbe de voltamétrie cyclique dans le cas de ZTC1 Débits Gaz, tandis que la courbe de voltamétrie cyclique de ZTC1 Masse Zéolithe est beaucoup plus symétrique. La forme asymétrique du voltammogramme de ZTC1 Débit Gaz pourrait être due à des phénomènes d'oxydation irréversible générés par des fonctions oxygénées présentes sur la surface carbonée. Ce résultat est cohérent avec ce qui a été observé à l'XPS (Figure 140, Figure 141). En effet, ZTC1 Débits Gaz a un pourcentage atomique d'oxygène élevé, d'après ce qui a été observé à l'XPS et à la spectroscopie Auger (de l'ordre de 6%) ce qui pourrait suffire à perturber la mesure de voltamétrie cyclique.

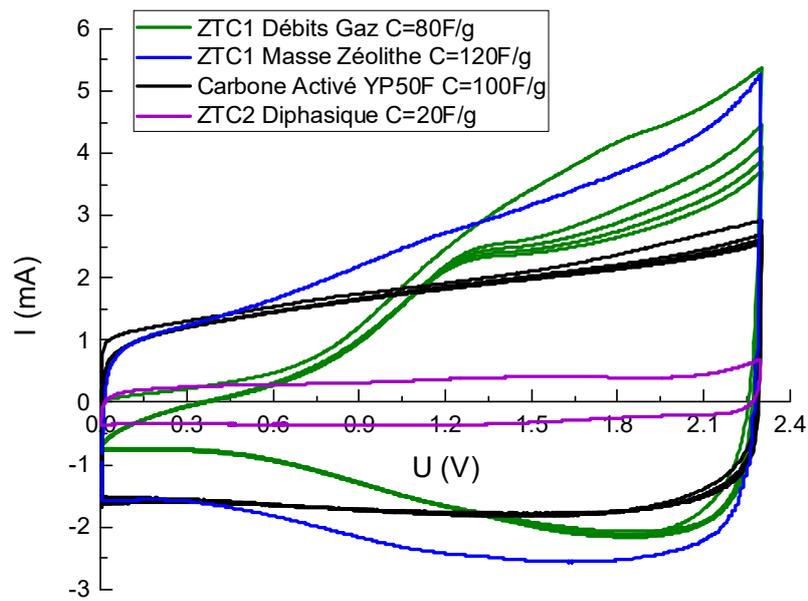


Figure 142 Mesure de voltamétrie cyclique du carbone activé YP50F, de ZTC2 Diphasique, de ZTC1 Masse Zéolithe et de ZTC1 Débits Gaz, mesures réalisées par Barbara Daffos au CIRIMAT

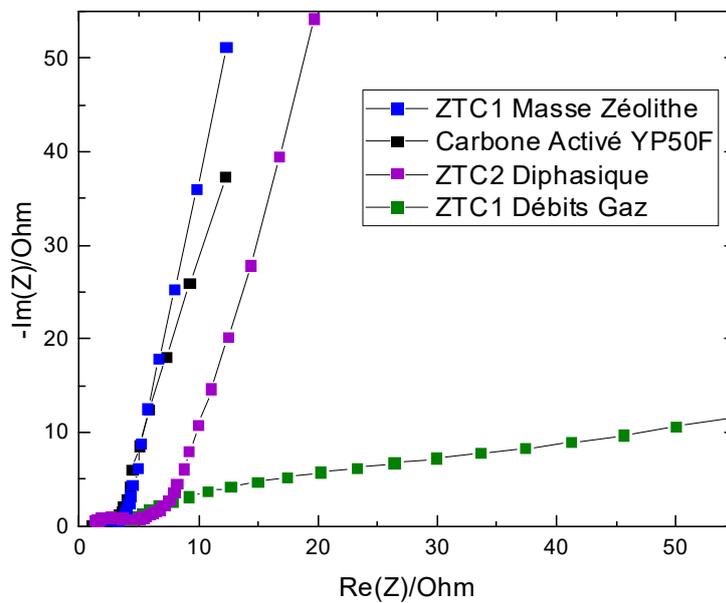


Figure 143 Mesure d'impédance électrique du carbone activé YP50F, de ZTC2 Diphasique, de ZTC1 Masse Zéolithe et de ZTC1 Débits Gaz, mesures réalisées par Barbara Daffos au CIRIMAT

La Figure 143 rassemble les mesures d'impédance électrique des échantillons ZTC2 Diphasique, ZTC1 Masse Zéolithe, ZTC1 Débits Gaz et du carbone activé de référence YP50F.

On remarque sur cette figure que les impédances électriques de ZTC2 Diphasique et ZTC1 Masse Zéolithe sont semblables à celle du carbone activé YP50F, c'est-à-dire qu'elles sont pratiquement à la verticale, ce qui est synonyme d'un comportement capacitif. Ces trois mesures d'impédance sont cohérentes avec la voltamétrie cyclique, où l'on constatait des voltamogrammes rectangulaires pour ces trois échantillons.

Cependant, dans le cas de ZTC Débits Gaz, on remarque que la pente de la droite d'impédance électrique est très inférieure à celle des trois autres échantillons. Cela pourrait s'apparenter à une impédance de Warburg qui est due à un problème d'accessibilité des pores aux cations de l'électrolyte. Ce problème d'accessibilité ne devrait pas venir de la taille des pores mais d'un arrangement des atomes de carbone différent des autres échantillons générant une tortuosité importante et/ou une porosité fermée, ce qui serait cohérent avec les observations faites au MET, DRX et Raman.

Notre interprétation est que les cations restent bloqués dans des étranglements ou porosités fermées de ZTC1 Débits Gaz, ce qui contribuerait à réduire la capacité accessible au cours des cycles^{43,44}, comme cela est représenté en Figure 144.

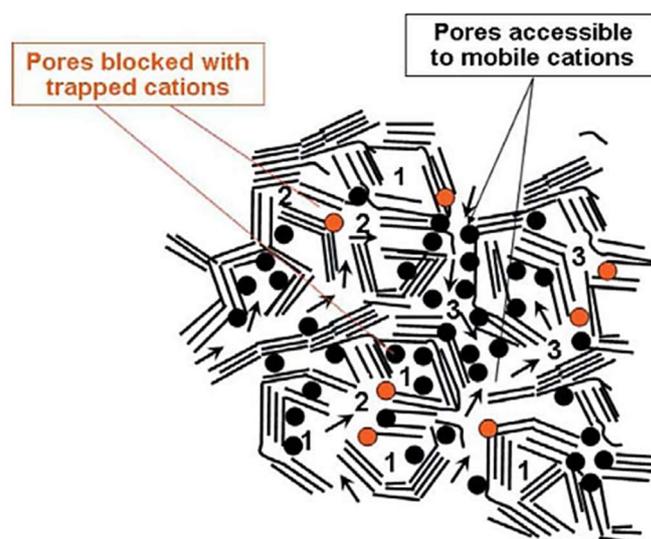


Figure 144 Schéma simplifié de particule de carbone. Les points noirs représentent les cations adsorbés contribuant à la capacité de l'électrode et les points rouges indiquent les cations spécifiquement adsorbés et piégés dans un étranglement formé par les particules de carbone. Extrait de la ref^{43,44}

Conclusion et perspectives

Pour conclure, nous avons montré qu'un matériau ZTC dont la dérivée de la courbe ATG ne présente qu'un seul pic a une surface spécifique ainsi qu'une capacitance plus élevée qu'un matériau dont la dérivée de la courbe ATG présente deux pics. En effet, le matériau ZTC2 Diphasique a une surface spécifique de $760\text{m}^2/\text{g}$ et une capacitance de $20\text{F}/\text{g}$ tandis que celle de ZTC1 Débits Gaz est de $1283\text{m}^2/\text{g}$ pour une capacitance de $80\text{F}/\text{g}$ et un volume microporeux de $0.49\text{cc}/\text{g}$ et celle de ZTC1 Masse Zéolithe est de $1692\text{m}^2/\text{g}$ pour une capacitance de $120\text{F}/\text{g}$ et un volume microporeux de $0.63\text{cc}/\text{g}$.

Cependant, le fait d'obtenir deux matériaux réagissant de manière similaire à l'ATG sous air ne garantit pas l'obtention de matériaux identiques : ZTC1 Débits Gaz et ZTC1 Masse Zéolithe ont des propriétés très différentes : ZTC1 Masse Zéolithe est de meilleure qualité que ZTC1 Débits Gaz.

En effet, les compositions atomiques de ZTC1 Débits Gaz et de ZTC1 Masse Zéolithe sont différentes. ZTC1 Débits Gaz est l'échantillon qui contient le plus d'hétéroatomes, notamment d'oxygène (environ 6% contre 3% pour ZTC1 Masse Zéolithe). Cette présence de nombreux hétéroatomes chez ZTC1 Débits Gaz est corrélée à la forme asymétrique de son voltammogramme, ce qui présage d'une cyclabilité insuffisante de ce matériau pour une utilisation comme électrode de supercondensateur. Cela doit être dû non seulement aux fonctions oxygénées mais aussi à une tortuosité importante et probablement à une porosité fermée.

Bien que son spectre Raman ne permetent pas de détecter des modes de respiration aux bas nombres d'ondes, le matériau monophasique ZTC1 Masse Zéolithe a des performances très supérieures à celles de ZTC1 Débits Gaz et comparables à celle du carbone activé que l'on retrouve le plus souvent dans l'industrie des supercondensateurs, il est donc pertinent pour le stockage d'énergie. Cela n'est pas le cas pour ZTC1 Débits Gaz, mais on pourrait imaginer que la présence de fonctions oxygénées dans ce matériau le rend pertinent pour la captation de CO_2 , ref⁴⁵.

Références

1. Pater, J. *et al.* Alkylation of isobutane with 2-butene over a HFAU zeolite. Composition of coke and deactivating effect. *Ind. Eng. Chem. Res.* **38**, 3822–3829 (1999).
2. Wang, T., Chen, M., Liu, X., Zhang, Z. G. & Xu, Y. Distinguishing external and internal coke depositions on micron-sized HZSM-5: Via catalyst-assisted temperature-programmed oxidation. *New J. Chem.* **43**, 13938–13946 (2019).
3. Devaraj, A. *et al.* Discerning the Location and Nature of Coke Deposition from Surface to Massif of Spent Zeolite Catalysts. *Sci. Rep.* **6**, 1–11 (2016).
4. Liu, Y., Wang, J., Serageldin, M. A., Wang, T. & Pan, W. P. Carbon deposition mechanism and structural changes for zeolite-templated carbons. *Microporous Mesoporous Mater.* **324**, 111311 (2021).
5. Liu, Y., Wang, T., Wang, J. & Pan, W. P. Enhancing inward and outward mass transport during chemical vapor deposition of pyrolytic carbon for better synthesis of ZTC. *Microporous Mesoporous Mater.* **334**, 111775 (2022).
6. Yin, T., Jiang, B., Su, Z., Fan, Z. & Huang, Q. Numerical simulation of carrier gas effects on flow field, species concentration and deposition rate in the chemical vapor deposition of carbon. *Xinxing Tan Cailiao/New Carbon Mater.* **33**, 357–363 (2018).
7. Choi, S. *et al.* Large-scale synthesis of high-quality zeolite-templated carbons without depositing external carbon layers. *Chem. Eng. J.* **280**, 597–605 (2015).
8. Kwon, H. C., Choi, S., Wang, Y., Othman, R. & Choi, M. Scalable synthesis of zeolite-templated ordered microporous carbons without external carbon deposition for capacitive energy storage. *Microporous Mesoporous Mater.* **307**, 110481 (2020).
9. De Chimie, J., Paristech, E.-X.-E. & Marceau, E. Catalyse hétérogène: une affaire de surface(s).
10. Guisnet, M., Naccache, C. & Cnrs, D. É. Catalyse hétérogène - Mode d' action des catalyseurs Catalyse hétérogène Mode d' action des catalyseurs. *Tech. l'Ingénieur* **33**, 1–13 (2013).

11. Carn, F. *et al.* Three-dimensional opal-like silica foams. *Langmuir* **22**, 5469–5475 (2006).
12. Streitwieser, D. A. Kinetic Investigation of the Chemical Vapor Infiltration and Reaction (CVI-R) Process for the Production of SiC and TiC Biomorphous Ceramics from Paper Preforms. 301 (2004).
13. Ruthven, D. M. Chapter 21 Diffusion in zeolite molecular sieves. in *Studies in Surface Science and Catalysis* (eds. Cejka, J., van Bekkum, H., Corma, A. & Schüth, F.) vol. 168 737–785 (Elsevier B.V, 2007).
14. Ruthven, D. M. & Post, M. F. M. Chapter 12 D I F F U S I O N I N Z E O L I T E M O L E C U L A R S I E V E S. 525–576 (2001).
15. Damjanović, L. & Auroux, A. *Determination of acid/base properties by temperature programmed desorption (TPD) and adsorption calorimetry. Zeolite Characterization and Catalysis: A Tutorial* (2010). doi:10.1007/978-1-4020-9678-5_3.
16. Xiao, J. & Wei, J. Diffusion mechanisms of hydrocarbons in zeolites - I. Theory. *Chem. Eng. Sci.* **47**, 1123–1141 (1992).
17. Medeiros Costa, I. C. Adsorption / diffusion interplay in hierarchical zeolites : understanding the role of external surface and additional porosity To cite this version : HAL Id : tel-02168674 Adsorption / diffusion interplay in hierarchical zeolites : Understanding the role. (Université de Lyon, 2019).
18. Oukhlef, A. Détermination de la distribution de tailles de pores d ' un milieu poreux. (Arts et Métiers ParisTech, 2011).
19. Reyes, S. C., Sinfelt, J. H. & DeMartin, G. J. Diffusion in porous solids: The parallel contribution of gas and surface diffusion processes in pores extending from the mesoporous region into the microporous region. *J. Phys. Chem. B* **104**, 5750–5761 (2000).
20. Reuge, N. MODELISATION GLOBALE DE L'INFILTRATION CHIMIQUE EN PHASE VAPEUR (CVI) ET ETUDE DE LA CHIMIE DU DEPOT DE PYROCARBONE EN CVD/CVI. (Université de Bordeaux, 2002).

21. Thiele, E. W. Relation between Catalytic Activity and Size of Particle. *Ind. Eng. Chem.* **31**, 916–920 (1939).
22. Froment, G. F., Bischoff, K. B. & De Wilde, J. *Chemical Reactor Analysis and Design*. (John Wiley & Sons, Inc., 2009).
23. Lu, C. Y., Cheng, L. F., Zhang, L. T. & Zhao, C. N. Gas products and carbon deposition kinetics in chemical vapor deposition from propylene. *Xinxing Tan Cailiao/ New Carbon Mater.* **25**, 35–40 (2010).
24. Becker, A. & Hüttinger, K. J. Chemistry and kinetics of chemical vapor deposition of pyrocarbon - III pyrocarbon deposition from propylene and benzene in the low temperature regime. *Carbon N. Y.* **36**, 201–211 (1998).
25. Aumond, T. *et al.* How do zeolite-templated carbons grow ? To cite this version : HAL Id : hal-03729398. (2022).
26. Nishihara, H. & Kyotani, T. Zeolite-templated carbons-three-dimensional microporous graphene frameworks. *Chem. Commun.* **54**, 5648–5673 (2018).
27. Ngoye, F., Fernandez, C., Universités, P., Caen, E. De & Fernandez, C. Francis NGOYE LES " COKES " DANS LES ZEOLITHES HIERARCHISEES (NATURE / LOCALISATION ET TOXICITE / REACTIVITE) Examineurs : (2014).
28. Galimzyanov, B. N., Ladyanov, V. I. & Mokshin, A. V. Remarkable nuances of crystallization: From ordinary crystal nucleation to rival mechanisms of crystallite coalescence. *J. Cryst. Growth* **526**, 125214 (2019).
29. Weinberg, M. C., Poisl, W. H. & Granasy, L. Crystal Growth and Nucleation Theory. *C. R. Chim.* **5**, 765–771 (2002).
30. Huang, W. Contribution à l'analyse par diffractométrie X des déformations et des contraintes à l'échelle des grains Wenjun Huang To cite this version : HAL Id : pastel-00002480. 7–145 (2007).
31. Carlsson, J. O. & Martin, P. M. *Chemical Vapor Deposition. Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings* (Elsevier Ltd., 2010). doi:10.1016/B978-0-8155-2031-3.00007-7.

32. Momprou, F. Mécanisme élémentaires de la migration de joints de grains couplée au cisaillement. 1–2 (2020).
33. Rodriguez-Mirasol, J., Cordero, T., Radovic, L. R. & Rodriguez, J. J. Structural and Textural Properties of Pyrolytic Carbon Formed within a Microporous Zeolite Template. *Chem. Mater.* **10**, 550–558 (1998).
34. Picheau, E., Amar, S., Derré, A., Pénicaud, A. & Hof, F. An Introduction to the Combustion of Carbon Materials. *Chem. – A Eur. J.* (2022) doi:10.1002/chem.202200117.
35. Dresselhaus, M. S., Jorio, A., Hofmann, M., Dresselhaus, G. & Saito, R. Perspectives on carbon nanotubes and graphene Raman spectroscopy. *Nano Lett.* **10**, 751–758 (2010).
36. Pimenta, M. A. *et al.* Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9**, 1276–1291 (2007).
37. Picheau, E. *et al.* Intense Raman D Band without Disorder in Flattened Carbon Nanotubes. *ACS Nano* **15**, 596–603 (2021).
38. Fujimoto, A., Yamada, Y., Koinuma, M. & Sato, S. Origins of sp³C peaks in C1s X-ray Photoelectron Spectra of Carbon Materials. *Anal. Chem.* **88**, 6110–6114 (2016).
39. Kumar, A. *et al.* X-ray photoelectron and X-ray Auger electron spectroscopy studies of heavy ion irradiated C 60 films. *Appl. Surf. Sci.* **254**, 7280–7284 (2008).
40. Haddon, R. C. C 60 : Sphere or Polyhedron ? **7863**, 5198–5199 (1997).
41. Vasquez, R. P. *et al.* Epitaxial C 60 Film on Si (111) by XPS Epitaxial C60 Film on. **242**, (1992).
42. Bosch-Navarro, C. *et al.* Influence of the covalent grafting of organic radicals to graphene on its magnetoresistance. *J. Mater. Chem. C* **1**, 4590–4598 (2013).
43. Segalini, J. Etude de l'adsorption des ions dans des carbones microporeux ; application aux supercondensateurs. *Thèse, Toulouse, Univ. Paul Sabatier* (2012).
44. Aurbach, D. *et al.* Cation Trapping in Highly Porous Carbon Electrodes for EDLC Cells. *J. Electrochem. Soc.* **155**, A745 (2008).

45. Bermeo, M., Vega, L. F., Abu-Zahra, M. R. M. & Khaleel, M. Critical assessment of the performance of next-generation carbon-based adsorbents for CO₂ capture focused on their structural properties. *Sci. Total Environ.* **810**, 151720 (2022).

Chapitre 5 : Monolithes de carbone obtenus par dépôt chimique en phase vapeur sur des silices poreuses autosupportées

Table des matières

Chapitre 5 : Monolithes de carbone obtenus par dépôt chimique en phase vapeur sur des silices poreuses autosupportées 181

Introduction.....	182
A) Etude bibliographique	183
1°) Définition d'une émulsion	183
2°) Procédé sol-gel.....	184
3°) Monolithe de silice : Si(HIPE)	187
4°) Monolithe de carbone : Si(HIPE)-Templated Carbon.....	188
B) Méthode de synthèse.....	191
1°) Synthèse Si(HIPE)	191
2°) Synthèse de Si(HIPE)-Templated Carbon.....	193
C) Caractérisation des matériaux	195
1°) Propriétés mécaniques : test de compression.....	195
2°) Analyse thermogravimétrique	198
3°) Observations au MEB.....	200
4°) Observations au MET	201
5°) Observation au HRTEM.....	202
6°) Spectre Raman à $\lambda=532\text{nm}$	204
7°) Diffraction des rayons X à $\lambda=1.54\text{\AA}$	206
D) Application au stockage d'énergie	210
1°) Isothermes BET et distribution de taille de pores	210
2°) Porosimétrie au Mercure.....	213
3°) XPS : Composition atomique et Hybridation du carbone	218
4°) Mesure de conductivité au PPMS : comportement en température	221
5°) Impédance Electrique des Si(HIPE)-Templated Carbon.....	225
6°) Capacitance des Si(HIPE)-Templated Carbon	225
7°) Test de vieillissement 1000 cycles	227
Conclusions et Perspectives	236

Introduction

Dans ce chapitre, une nouvelle méthode de synthèse d'un matériau carboné moulé sur des monolithes de silice à porosité hiérarchique est exposée. Le matériau carboné obtenu, également poreux, est un monolithe de carbone nommé « Si(HIPE)-Templated Carbon ». La méthode de synthèse de ces matériaux a fait l'objet d'un brevet : *Demande de Brevet n°FR2206952 déposée le 7 juillet 2022 en France.*

Les matériaux décrits dans ce chapitre sont obtenus à partir de Si(HIPE). Les Si(HIPE) sont des monolithes de silice poreux développés dans les années 2000 par Backov, Carn, et al^{1,2}. L'acronyme HIPE signifie High Internal Phase Emulsion. Pour expliciter ce terme, quelques éléments de définition d'une émulsion et du procédé sol-gel et de la caractérisation des Si(HIPE) seront donnés dans une première partie, de même qu'un bref état de l'art sur les matériaux carbonés synthétisés par infiltration de monolithes de HIPE. Dans une deuxième partie, la méthode de synthèse des Si(HIPE) et des Si(HIPE)-Templated Carbon par infiltration chimique en phase vapeur d'un précurseur carboné sous forme d'hydrocarbure, puis par dissolution de la silice par traitement à l'acide fluorhydrique HF sera détaillée. Dans une troisième partie, la caractérisation des matériaux par différentes techniques sera exposée. Enfin, dans une dernière partie, les possibilités d'applications au stockage d'énergie pour les Si(HIPE)-Templated Carbon seront évaluées.

A) Etude bibliographique

1°) Définition d'une émulsion

Une émulsion est un système métastable consistant en une dispersion de gouttes liquides de deux (voire davantage) liquides non miscibles³. L'exemple le plus couramment utilisé pour illustrer cela est le mélange huile/eau dans lequel on peut trouver des gouttes d'huile dispersées dans l'eau, ce qui correspond à une émulsion directe. Il existe également des émulsions inverses dans lesquelles on trouve des gouttes d'eau dispersées dans l'huile. De tels mélanges immiscibles sont obtenus par ajout progressif d'un liquide dans l'autre tout en agitant. La Figure 145 décrit des émulsions directe et inverse. Les émulsions étant des systèmes métastables, l'usage de stabilisants à l'interface entre les liquides immiscibles, appelés surfactants, est nécessaire pour augmenter la stabilité à long terme du système.

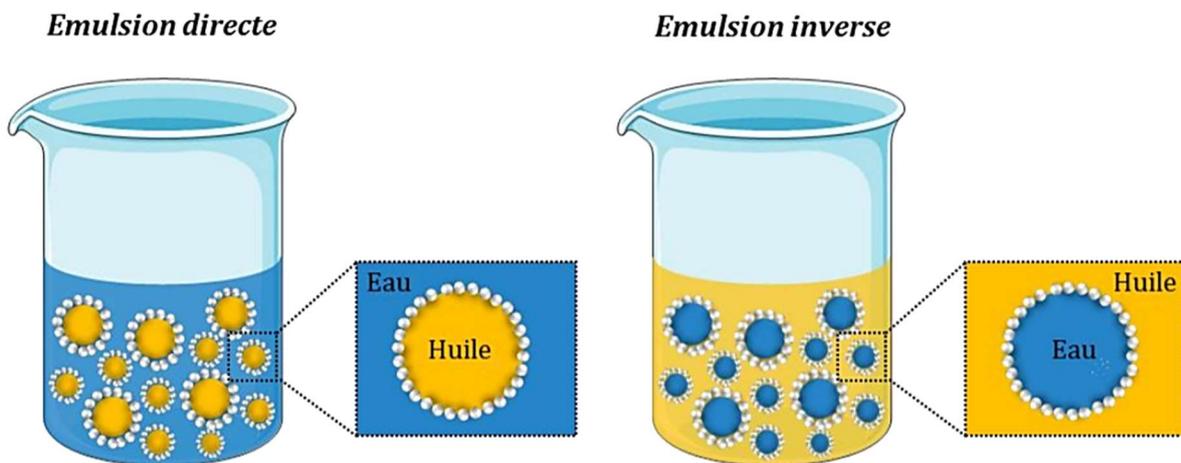


Figure 145 Illustration d'une émulsion directe huile/eau à gauche, et d'une émulsion inverse eau/huile à droite Ref^A

Les émulsions peuvent être utilisées pour la préparation de matériaux poreux par l'intermédiaire du procédé sol-gel, décrit dans le paragraphe suivant.

2°) Procédé sol-gel

Le procédé sol-gel est une méthodologie de synthèse chimique permettant la fabrication d'un gel à partir de précurseurs moléculaires dissous dans une des deux phases d'une suspension colloïdale, par exemple une émulsion. La chimie sol-gel est une polymérisation inorganique en solution^{5,6}.

On appelle « sol » une suspension colloïdale de particules solides dans un liquide⁵. Un colloïde est une suspension dans laquelle la taille des particules dans la phase dispersée est tellement réduite (1-1000nm soit entre 1nm et 1µm) que les forces gravitationnelles sont négligeables (car compensées par le mouvement brownien) et que les interactions entre les particules sont régies par les forces de Van der Waals et les charges de surface⁵.

On appelle « gel » un système dilué qui ne présente pas d'écoulement laminaire⁷, c'est-à-dire se comportant comme un solide alors qu'il est constitué de liquide, car il ne présente pas de viscosité au niveau macroscopique⁸ : c'est un système bi-continu. Par exemple, un gel polymère (organique ou inorganique) est une solution dans laquelle les macromolécules sont réticulées en un réseau tridimensionnel interconnectées avec une phase aqueuse : le solvant. Dans notre cas, le gel de silice est un réseau d'oxydes de silicium contenant du solvant dont les chaînes présentent une certaine cohésion mécanique grâce à des liaisons chimiques^{1,2,8,9}.

La Figure 146 montre les différentes étapes du procédé sol-gel utilisé dans cette section. Les étapes du procédé sol-gel sont l'hydrolyse, la condensation et l'évaporation du solvant⁵. L'étape d'évaporation du solvant conduit soit à l'apparition d'un aérogel si le séchage a été fait en condition supercritique, soit à l'apparition d'un xérogel si le gel a été séché à température ambiante¹⁰. Les xérogels et les aérogels sont des gels qui conservent leurs structures poreuses après le séchage^{5,10}. Dans ce chapitre, nous travaillons à température ambiante, le gel obtenu est donc un xérogel.

L'intérêt de l'utilisation du procédé sol-gel est qu'il est possible de façonner le gel sous différentes géométries (cylindres, pastilles, sphères, etc), suivant les applications visées pour les matériaux synthétisés^{5,10}.

Metal precursor (often metal alkoxide),
H₂O–alcohol, catalyst (acid or base)

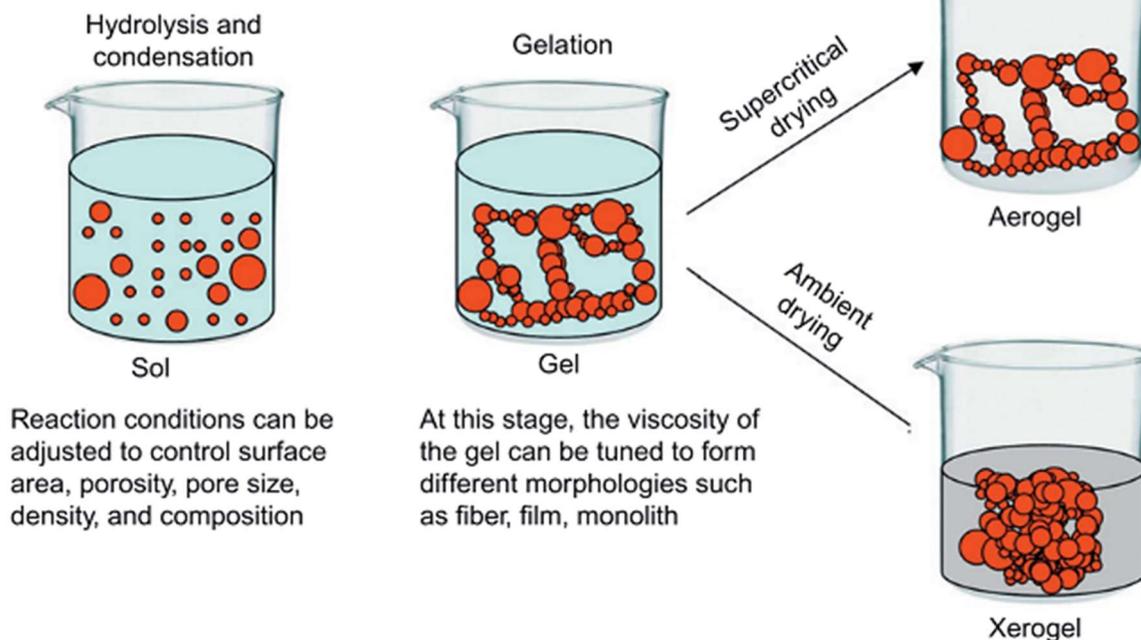


Figure 146 Procédé sol-gel, issu de la ref¹⁰

Dans le procédé sol-gel, les précurseurs sont des métaux entourés de plusieurs ligands ne comportant pas d'atomes métalliques, on nomme ces précurseurs alcoxydes⁵. Dans cette section, nous nous intéresserons aux alcoxydes de silicium, obtenus à partir d'orthosilicate de tétraéthyle (TEOS), représenté en Figure 147, comme précurseur du silicium.

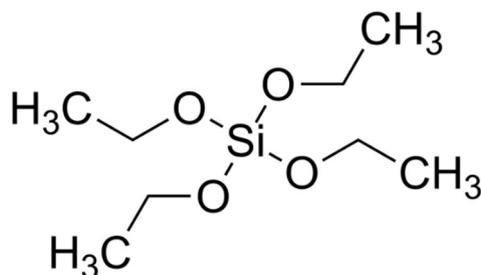
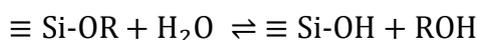


Figure 147 Molécule de TEOS, source : Wikimedia Commons

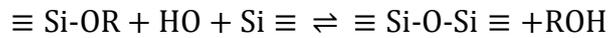
Les gels de silice sont ici obtenus par hydrolyse de précurseurs alcoxydes de silicium en utilisant l'acide chlorhydrique comme catalyseur de la réaction. La réaction d'hydrolyse s'écrit comme suit⁵ :



Équation 44 : réaction d'hydrolyse

Les radicaux notés R font référence à un groupe alkyl C_xH_{2x+1} . La réaction d'hydrolyse substitue un groupe alcoxyde (OR) par un groupe hydroxyle (OH).

La deuxième étape est une réaction de condensation qui s'écrit comme suit :



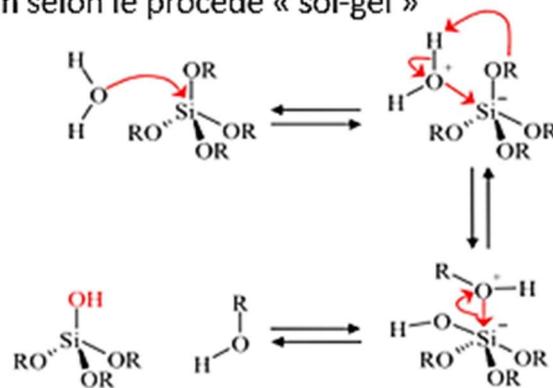
Équation 45 : réaction de condensation par oxolation

La réaction de condensation produit des liaisons siloxane (Si-O-Si) ainsi qu'un alcool (R-OH).

La Figure 148 illustre les mécanismes des deux réactions chimiques précédemment décrites.

Étape 1 :

Mécanisme d'hydrolyse d'un alcoxyde de silicium selon le procédé « sol-gel »



Étape 2 :

Mécanisme de condensation



Figure 148 Mécanisme d'hydrolyse et de condensation d'un alcoxyde de silicium, adapté de la ref¹¹

Ces réactions conduisent à la formation d'un gel de silice duquel il faudra extraire le solvant par évaporation puis calciner pour obtenir des monolithes de silice, notés Si(HIPE).

3°) Monolithe de silice : Si(HIPE)

La méthode de synthèse par voie sol-gel des Si(HIPE) permet la formation d'un matériau diphasique dans lequel coexistent une phase gaz et une phase solide, soit un matériau poreux¹². Pour décrire un tel matériau, on utilise le taux de porosité¹³ usuellement noté Φ , qui dépend à la fois du volume occupé par le solide V_s et du volume occupé par les pores V_p comme cela est mentionné dans l'Équation 46. Lorsque ce taux Φ est supérieur à 70%, on parle de High Internal Phase Emulsion (HIPE)¹⁴.

$$\Phi = \frac{V_p}{V_s + V_p} = \frac{\text{Volume des pores}}{\text{Volume total}}$$

Équation 46 : Expression du taux de porosité

Comme le montre la Figure 149, les Si(HIPE) sont des monolithes de silice autosupportés (c'est-à-dire que la plus petite dimension du gel obtenu est supérieure à 1mm) constitués de sphérulites de silices interconnectées dans lesquelles différentes tailles de pores sont observables : micropores, mésopores, macropores. Un fort taux de porosité, de l'ordre de 90%, est constaté dans ces matériaux^{1,2,9}. Différentes applications industrielles ont été testées pour ce matériau, notamment la catalyse hétérogène. Cette méthode de fabrication de Si(HIPE) par voie sol-gel a fait l'objet d'un brevet : *Brevet français 2003, n° de dépôt FR03-03774. Extension Internationale, 2004 : PCT/FR04/00589.*

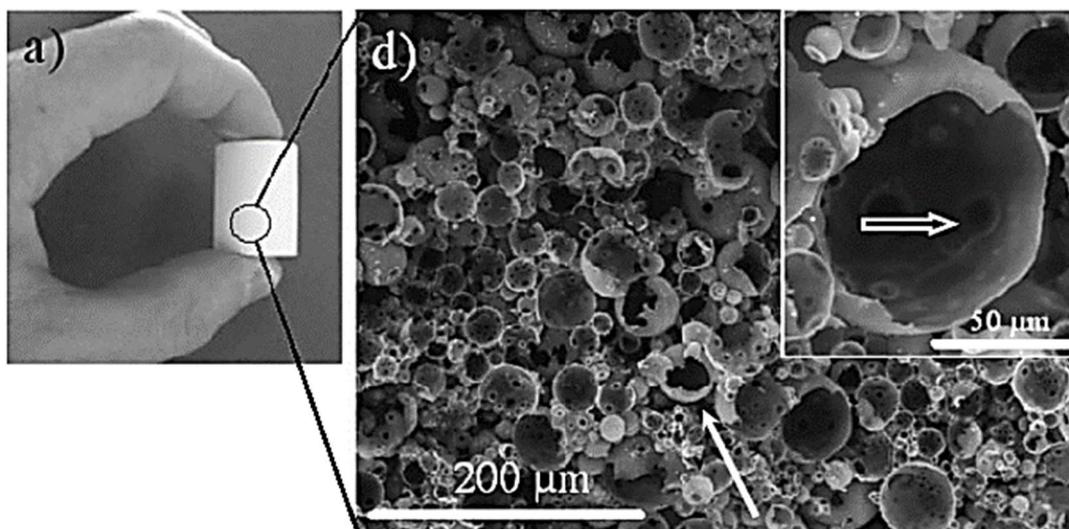


Figure 149 Monolithe Si(HIPE) (a) et image MEB correspondante (d), adapté de la ref¹⁵

4°) Monolithe de carbone : Si(HIPE)-Templated Carbon

Il est possible d'infiltrer le renfort poreux des Si(HIPE) avec un précurseur carboné afin d'en répliquer la structure, à l'image de ce qui a été fait avec des zéolites dans les précédents chapitres.

Toutefois, étant donné que les Si(HIPE) sont des monolithes autosupportés et non des poudres, il est possible d'obtenir un monolithe de carbone en infiltrant un monolithe de silice autosupporté ayant un réseau de pores interconnectés à l'échelle macroscopique. La Figure 150 illustre le fait que si les pores ne sont pas interconnectés ou si le taux de carbone infiltré n'est pas suffisant, alors la structure s'effondre. Au contraire, si les pores sont interconnectés et que le taux de carbone est suffisant, alors on obtient une structure de carbone autosupportée ¹⁶.

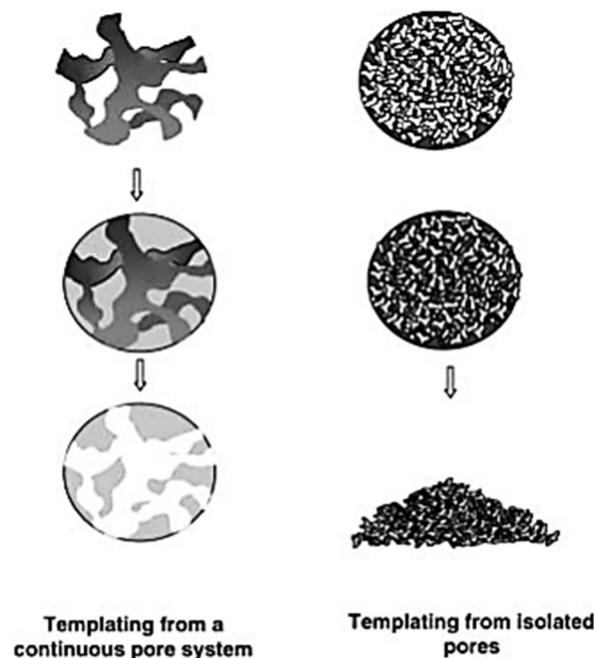


Figure 150 Deux prototypes de réplification de structure poreuse pour l'obtention d'un matériau carboné. A gauche : si le réseau poreux est continu et si un taux élevé de carbone infiltré est atteint, alors un solide poreux correspondant au matériau initial est obtenu. A droite : si les pores du matériau initial ne sont pas interconnectés ou si le taux de carbone infiltré n'est pas suffisant, alors la structure carbonée s'effondre, ref¹⁶.

De nombreux travaux ont montré que de tels monolithes de carbone peuvent être élaborés à partir de précurseurs tels que des polymères, des particules inorganiques, etc. ¹⁷⁻²⁵ Une des méthodes les plus courantes est la carbonisation à haute température (800 – 1000°C) d'un polymère infiltré dans une émulsion^{17,25}, comme cela est illustré en Figure 151. Ces méthodes

ont montré que l'on pouvait obtenir des surfaces spécifiques comprises entre $593\text{m}^2/\text{g}$ et $1820\text{m}^2/\text{g}$, ref¹⁷.

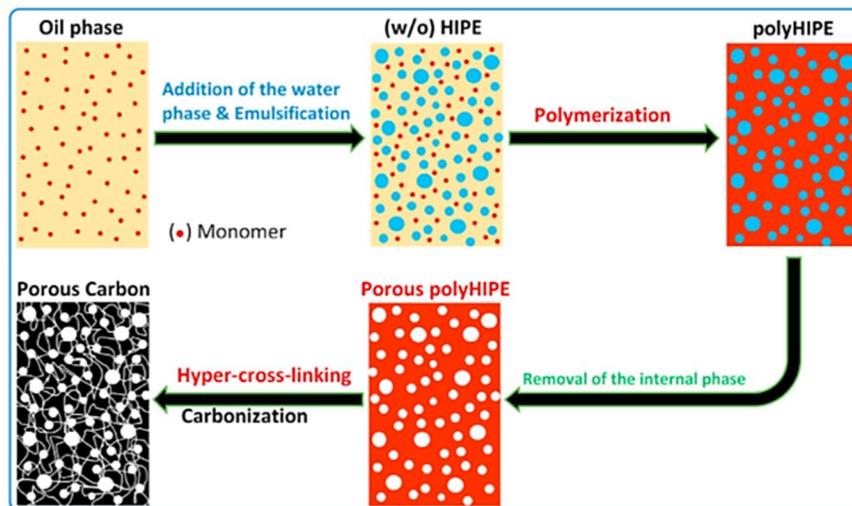


Figure 151 Schéma de synthèse de carbone poreux à partir de la carbonisation de polyHIPE¹⁷

Les monolithes de carbones sont des matériaux pertinents pour la fabrication d'électrodes^{26,27}. En effet, ces matériaux présentent l'avantage d'être facilement manipulables et mis en œuvre car ils ne sont pas pulvérulents, contrairement au carbone activé, qui est usuellement utilisé pour la fabrication d'électrodes de supercondensateurs par exemple²⁸.

C'est notamment dans cette optique d'application au stockage et conversion d'énergie que Nicolas Brun et collaborateurs¹⁵ ont développé une méthode de synthèse de Si(HIPE)-Templated Carbon, par infiltration des monolithes de Si(HIPE) avec une résine phénolique (resorcinol-formaldehyde), suivi d'une pyrolyse et d'un traitement HF pour éliminer la silice, comme cela est illustré en Figure 152. Le matériau obtenu est une mousse de carbone constituant un monolithe autosupporté dont la surface spécifique est de $600\text{m}^2/\text{g}$, la conductivité de 20 S/cm et la capacitance est située entre 10 et 30F/g suivant la vitesse de balayage.

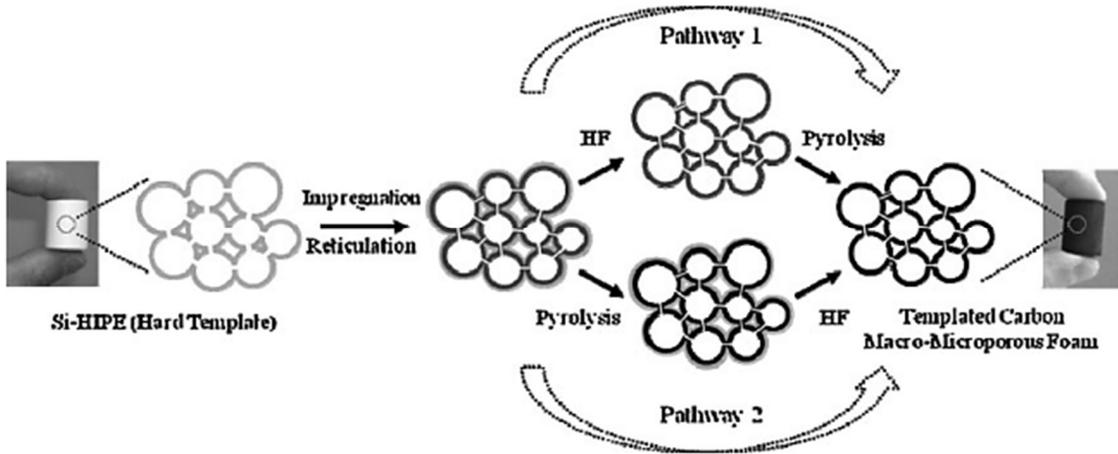


Figure 152 Méthode de synthèse pour générer une mousse de carbone macromoléculaire à partir de Si(HIPE) développée par N. Brun et collaborateurs¹⁵

De même que les Si(HIPE) initiaux, les monolithes de carbone sont autosupportés et constitués de sphérulites interconnectées, comme le montre la Figure 153.

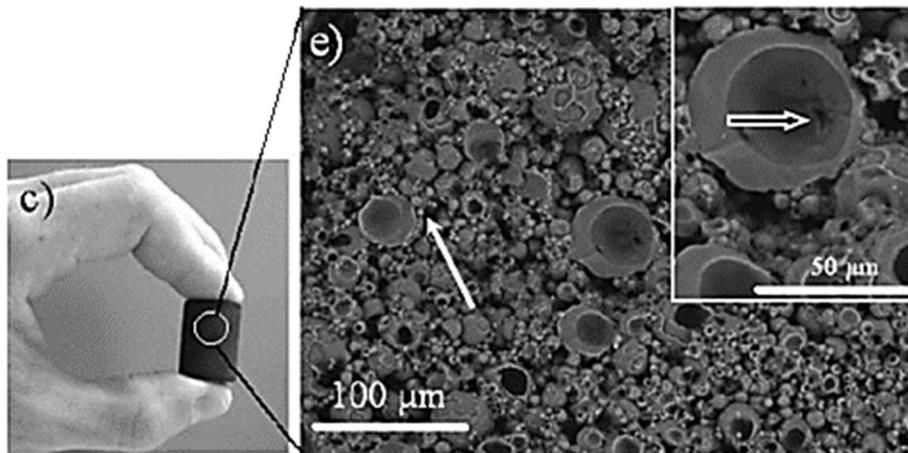


Figure 153 Monolithe de carbone (c) et image MEB correspondante (e) obtenu par N. Brun et ses collaborateurs à partir de Si(HIPE), ref¹⁵

Cependant, il n'a à notre connaissance pas été rapporté dans la littérature de méthode de synthèse de Si(HIPE)-Templated Carbon mettant en jeu l'infiltration chimique en phase vapeur. En effet, la CVI est une technique qui ne requiert pas l'utilisation de résine phénolique, qui présente l'inconvénient d'être reprotoxique. L'infiltration se fait dans un four fermé où les gaz sont évacués par un système d'échappement, l'opérateur n'est donc pas directement exposé à des substances toxiques.

Dans cette section, une nouvelle méthode de synthèse de ces matériaux par infiltration chimique en phase vapeur sera exposée.

B) Méthode de synthèse

1°) Synthèse Si(HIPE)

La méthode de synthèse de Si(HIPE) énoncée décrite ci-après est directement issue des travaux de Backov, Carn et collaborateurs.^{1,2,9}. Les étapes de fabrication des Si(HIPE) sont résumées en Figure 154 et sont détaillées par la suite.

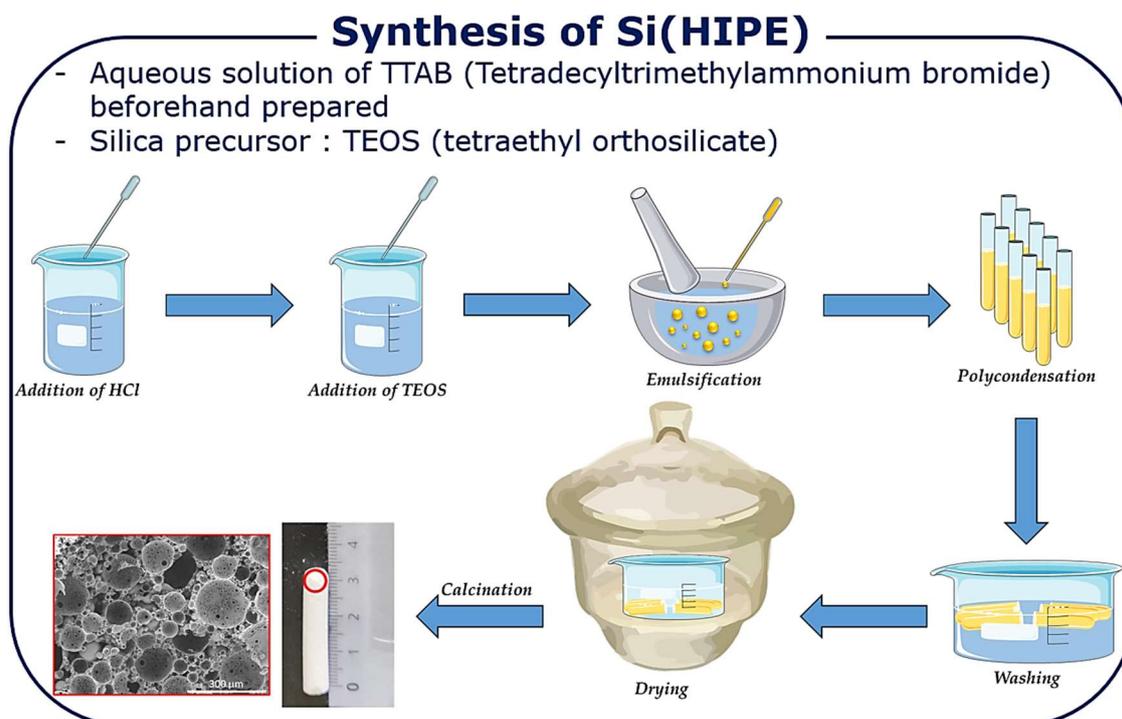


Figure 154 Schéma de synthèse des Si(HIPE), image réalisée par Antoine Vardon©

Etape 1 : Emulsion huile-eau

Un premier mélange est constitué de 16g de TTAB (tetradecyltrimethylammonium bromide) à 35% massique et de 5g d'acide chlorhydrique 37%. Le mélange est agité pendant 10min dans un bécher avec un agitateur magnétique. On ajoute ensuite 5g de TEOS (tetraethoxysilane 99%) et on remet à agiter.

Lorsque le mélange est homogène (le TEOS s'hydrolyse en $\text{Si}(\text{OH})_4$), il est versé dans un mortier en agate pour réaliser l'émulsion. En ajoutant progressivement (goutte à goutte) 37g de dodécane 99% tout en agitant, on obtient une émulsion directe huile/eau.

Une fois l'émulsion obtenue, elle est versée dans des tubes en plastique sans les remplir complètement. Ces tubes sont fermés avec des bouchons en plastique pour éviter une évaporation de l'eau et du dodécane

Etape 2 : Polycondensation

Les tubes sont ensuite placés à la verticale dans un bécher contenant un fond d'eau distillée. Le bécher est refermé avec du parafilm et on laisse polycondenser l'émulsion pendant une semaine.

Etape 3 : rinçage au THF (tétrahydrofurane)

Après une semaine de polycondensation, l'émulsion gélifiée est sortie des tubes en les tapotant sur une feuille de papier absorbant. L'opération se fait sous hotte aspirante. On observe alors deux phases dans les tubes : un gel au-dessus et un bloc de silice en dessous. Il ne faut récupérer que les cylindres de gel.

Un cristalliseur contenant du THF (tétrahydrofurane) est ensuite placé dans un dessiccateur et on introduit les cylindres de gel dans ce THF, puis on referme le dessiccateur en le laissant sous la hotte. Les cylindres de gel sont laissés dans le THF pendant 4 jours sous pression atmosphérique et à température ambiante.

Etape 4 : séchage / évaporation du solvant

L'étape de séchage consiste à vider le THF des cristalliseurs et à laisser les cylindres de gel à l'intérieur du dessiccateur en plaçant des feuilles de papier absorbant entre le couvercle et le récipient pour laisser circuler l'air. Le dessiccateur est ainsi laissé sous la hotte pendant deux jours afin de finir d'évaporer le THF et les Si(HIPE) deviennent alors blancs. On les laisse ensuite sécher à l'air hors de la hotte pendant minimum 3 jours. L'étape de séchage doit être suffisamment lente pour éviter les fissures dans la structure des Si(HIPE) induits par des forces de capillarité.

Etape 5 : calcination

L'étape de calcination a été effectuée sous air dans un four de marque Nabertherm. On programme le four de telle sorte que la première rampe de montée en température dure 1h20 pour atteindre 180°C. Ce premier pallier à 180°C dure 3h. Un deuxième pallier à 700°C est atteint en 8h20, de manière très lente afin d'éviter de fissurer les Si(HIPE). Ce deuxième pallier à 700°C dure 7h. La descente en température jusqu'à la température ambiante se fait selon l'inertie du four, sans donner de consigne particulière.

2°) Synthèse de Si(HIPE)-Templated Carbon

Les Si(HIPE)-Templated Carbon sont fabriqués en introduisant des Si(HIPE) dans un four d'infiltration chimique en phase vapeur, ce qui permet de recouvrir de carbone les parois internes et externes des monolithes et d'obtenir un composite Si(HIPE)/Carbone. Ce composite Si(HIPE)/Carbone subit ensuite un traitement à l'acide fluorhydrique (HF) qui vise à retirer la silice par dissolution et à obtenir un monolithe pur carbone. La fabrication de HIPE-Templated Carbon est résumée en Figure 155 :

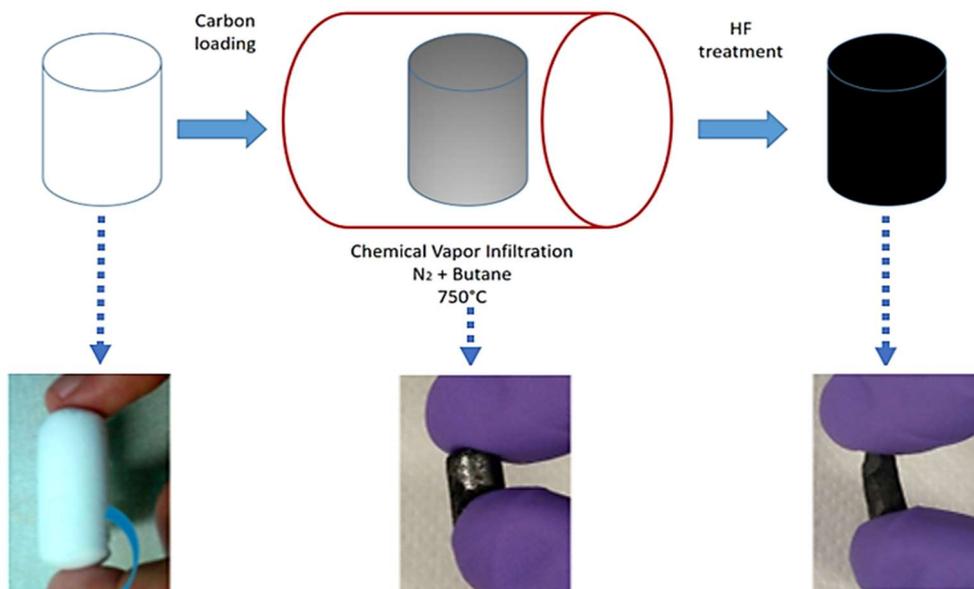


Figure 155 Schéma de synthèse de HIPE-Templated Carbon

a) Paramètres de l'Infiltration Chimique en Phase Vapeur (CVI) :

La synthèse par CVI a été effectuée à l'aide d'un four horizontal cylindrique décrit dans le chapitre 2 Matériaux et Techniques expérimentales

Un creuset en alumine contenant les Si(HIPE) est placé au centre de la zone chaude du four. Ce creuset en alumine mesure 120mm de long pour 16mm de haut. 0.85g de Si(HIPE) découpés de sorte que la longueur des cylindres soit environ égale à leur diamètre et disposés dans le creuset. Dans cette section, les diamètres et longueur des Si(HIPE) étaient compris entre 5 et 7mm.

Le gaz vecteur utilisé est l'azote, à un débit de 95mL/min, et le précurseur carboné est le butane, introduit dans le réacteur à un débit de 11mL/min. La pression à l'intérieur du réacteur est la pression atmosphérique. Le vide a été fait dans le réacteur avant d'introduire l'azote.

La rampe de montée en température est de 5°C/min, la température du pallier vue par l'échantillon doit être de 750°C en tenant compte de la différence entre consigne et température réelle du four ; et la rampe de descente en température est de 5°C/min.

Le temps de pallier est de 4h30. Pendant les premières 30 minutes, la température se stabilise jusqu'à atteindre la température de consigne, donc le butane n'est pas injecté et seul l'azote s'écoule dans le réacteur. Lorsque ces 30 minutes sans hydrocarbure sont écoulées et que la température du four est stabilisée, le butane est introduit pendant 4 heures (le Time-On-Stream est donc de 4h). A la fin de ces 4h, on cesse d'injecter du butane et la température diminue immédiatement jusqu'à atteindre la température ambiante.

b) Dissolution de la silice par traitement HF

Dégazage préalable : 0.65g de composites Si(HIPE)/Carbon sont d'abord introduits dans un pot **en plastique**, puis 18mL d'eau distillée sont ensuite versés. A ce stade, les composites Si(HIPE)/Carbon flottent sur l'eau car ils sont remplis d'air. Un couvercle est placé sur le pot en le vissant très légèrement de façon à ce qu'il soit entr'ouvert, puis le pot est placé dans un dessiccateur dans lequel on applique un vide primaire à l'aide d'une pompe. L'air s'échappe alors des pores des composites Si(HIPE)/Carbon et est remplacé par une phase aqueuse, il y a alors effervescence, et les monolithes finissent par couler au fond du pot. On sort alors le pot du dessiccateur pour procéder au traitement HF.

Traitement HF : 2mL d'acide fluorhydrique de concentration 50% sont ajoutés aux 18mL d'eau. Les 0.65g de composite Si(HIPE)/Carbon sont donc dans 20mL de solution de HF de concentration 5%. Au bout de 24h dans cette solution, on filtre avec un entonnoir en plastique et du papier filtre et on rince trois à quatre fois avec de l'eau distillée. On laisse ensuite sécher sous la hotte aspirante pendant une nuit. Les papiers filtres sont alors placés dans une étuve à 120°C sous pression atmosphérique pendant 24h.

Dans les paragraphes suivants, on s'intéressera à la fois aux propriétés du matériau composite Si(HIPE)/Carbone (avant traitement HF) et au matériau pur carbone après traitement HF, le Si(HIPE)-Templated Carbon.

C) Caractérisation des matériaux

Dans cette partie seront présentés, lorsque cela est possible et pertinent, les caractérisations des matériaux aux trois étapes du procédé de synthèse, c'est-à-dire les Si(HIPE) initiaux, le matériau intermédiaire composite Si(HIPE)/Carbone, et le monolithe de carbone final Si(HIPE)-Templated Carbon.

1°) Propriétés mécaniques : test de compression

Les monolithes obtenus à partir des Si(HIPE) sont autosupportés, dans la mesure où il est possible de les tenir en main comme cela a été montré sur les photos du paragraphe précédent. Cependant, nous avons cherché à savoir quelles étaient les propriétés mécaniques en compression de ces matériaux.

Principe de la méthode et paramètres expérimentaux

Les tests en compression uniaxiale sur les Si(HIPE)-Templated Carbon ont été effectués sur un appareillage Zwick Z2S avec un capteur de force de 10 et 100 N. La vitesse d'essai est de 6 mm.min⁻¹. La Figure 156 montre un schéma de l'installation où deux plaques appuient sur le matériau cylindrique.

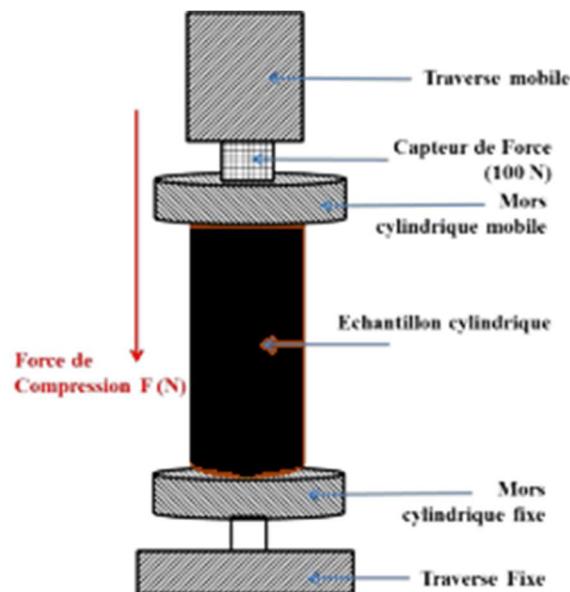


Figure 156 Schéma du dispositif de mesure en compression, d'après la ref²⁹, modifié

Les tests de compression permettent de mesurer une contrainte à la rupture ainsi qu'une limite d'élasticité, le module d'Young. On rappelle que le module d'Young est une constante d'élasticité qui relie la contrainte à la déformation par la loi de Hooke, décrite en Équation 47 :

$$\sigma_{\text{contrainte}} = E\varepsilon$$

Équation 47 Loi de Hooke

Où E est le module d'Young en unité de pression, ε est la déformation (sans dimension, $\varepsilon = \frac{l-l_0}{l_0}$ où l est la longueur l'échantillon, en m et l_0 est la longueur initiale de l'échantillon en m). Le module d'Young correspond à la pente initiale de la courbe de compression (ou en traction).

Résultats

La Figure 157 regroupe les résultats des tests réalisés en compression sur les Si(HIPE), le composite Si(HIPE)/Carbone et le monolithe de carbone Si(HIPE)-Templated Carbon.

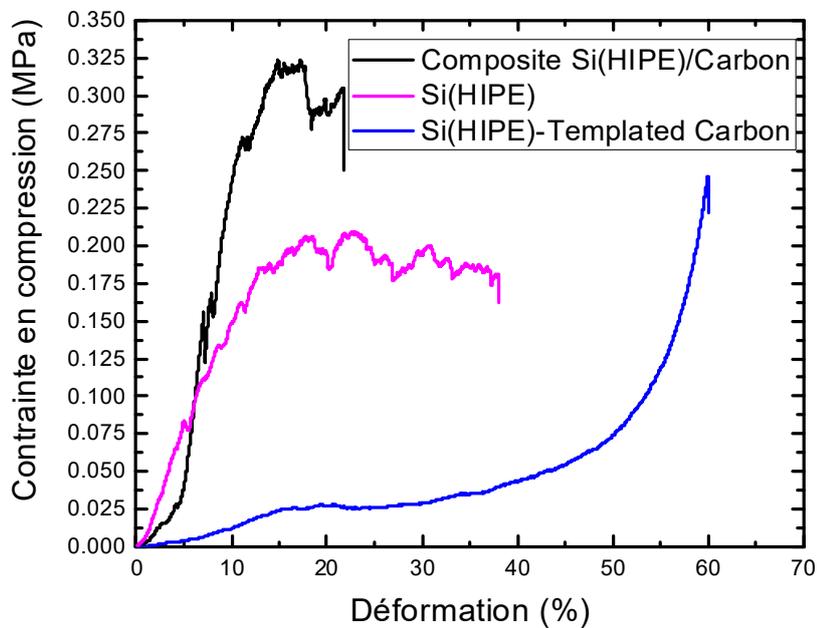


Figure 157 Mesure en compression du Si(HIPE), du composite Si(HIPE)/Carbone et du monolithe Si(HIPE)-Templated Carbon.

Ces résultats montrent que la contrainte à la rupture en compression est de 0,25MPa pour le monolithe de carbone et du même ordre de grandeur pour le composite Si(HIPE)/Carbone, tandis que les Si(HIPE) initiaux ont une contrainte à la rupture d'environ 0,20MPa. Par ailleurs, on voit que des fissures apparaissent bien avant la rupture complète du matériau.

En effet, la déformation à la rupture arrive très tôt pour le Si(HIPE). Les fissures commencent vers 5%, puis d'autres fissures apparaissent régulièrement, tous les 5% environ jusqu'à un

écrasement complet vers 40% de déformation. En revanche, les monolithes de carbone Si(HIPE)-Templated Carbon ont un comportement très différent en compression : aucune fissure n'est observable avant 60% de déformation. Le monolithe de carbone Si(HIPE)-Templated Carbon se déforme donc moins rapidement que le Si(HIPE) initial. De plus, le monolithe de carbone est capable de supporter à peu près les mêmes contraintes à la rupture que le Si(HIPE) initial. Cela confirme que le monolithe de carbone est autosupporté au même titre que la silice initiale, ce qui leur permet notamment d'être manipulés.

A la fin du test mécanique, les matériaux sont tous réduits en poudre à cause des nombreuses fissures apparues. Ces matériaux ne sont pas facilement déformables et ne reviennent pas à leur forme initiale après compression. Leurs limites d'élasticité semblent donc faibles, comme le montre le Tableau 15 qui rassemble les valeurs des modules d'Young des trois matériaux.

Module de Young (MPa)	
Si(HIPE)	0.0180
Composite Si(HIPE)/Carbone	0.0074
Si(HIPE)-Templated Carbon	0.0015

Tableau 15 Module de Young du Si(HIPE), du composite Si(HIPE)/Carbone et du monolithe de carbone Si(HIPE)-Templated Carbon

De manière globale, la rigidité de ces matériaux est très faible. A titre comparatif, le module d'Young d'une mousse polyuréthane par exemple est d'environ 0.08–0.93 MPa, ref³⁰, que qui est beaucoup plus élevé que les résultats du Tableau 15.

D'autre part, on remarque sur le Tableau 15 qu'il existe un facteur 10 entre le module d'Young du Si(HIPE) initial (0.018MPa) et le monolithe de carbone final (0.0015MPa). On perd donc en élasticité en moulant le carbone sur la silice modèle.

En revanche, le composite Si(HIPE)-Carbone a un bien meilleur module d'Young (0.0074MPa), ce qui est supérieur à ce qu'on obtient pour les deux autres matériaux. De plus, sa contrainte à la rupture est d'environ 0.30MPa pour une déformation de 30%. On pourrait donc imaginer des applications nécessitant une certaine tenue mécanique pour ce matériau (dépollution de l'eau sous un flux, par exemple).

2°) Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique sous air du matériau composite Si(HIPE)/Carbone représentée en Figure 158 montre que le taux de carbone est de 0.3g de carbone par gramme de silice. Comme nous l'avons vu auparavant ce taux de carbone est suffisant pour que le matériau final soit autosupporté. La dérivée de la courbe ATG de la Figure 158 montre également que le carbone obtenu se dégrade à relativement haute température, autour de 635°C, ce qui est une température de dégradation élevée, comparable à celle du graphite. Par ailleurs, la dérivée de la courbe ATG n'a qu'un seul pic, ce qui laisse présager d'un matériau ne contenant qu'un seul type de carbone.

De plus, l'analyse thermogravimétrique du monolithe de carbone après traitement HF représentée en Figure 159 montre que d'une part, le matériau se dégrade toujours à des températures élevées, autour de 615°C, et que d'autre part la dérivée de la courbe ATG ne présente qu'un seul pic. On peut en déduire que le matériau ne semble pas être constitué de plusieurs phases distinctes mais d'une seule phase homogène. En outre, cette température de dégradation élevée comparable à celle du graphite est le signe d'une bonne stabilité en température.

Il est également à noter que le taux de silice après traitement HF est égal à 0% en masse, ce qui montre l'efficacité du traitement HF utilisé pour la dissolution de Si(HIPE).

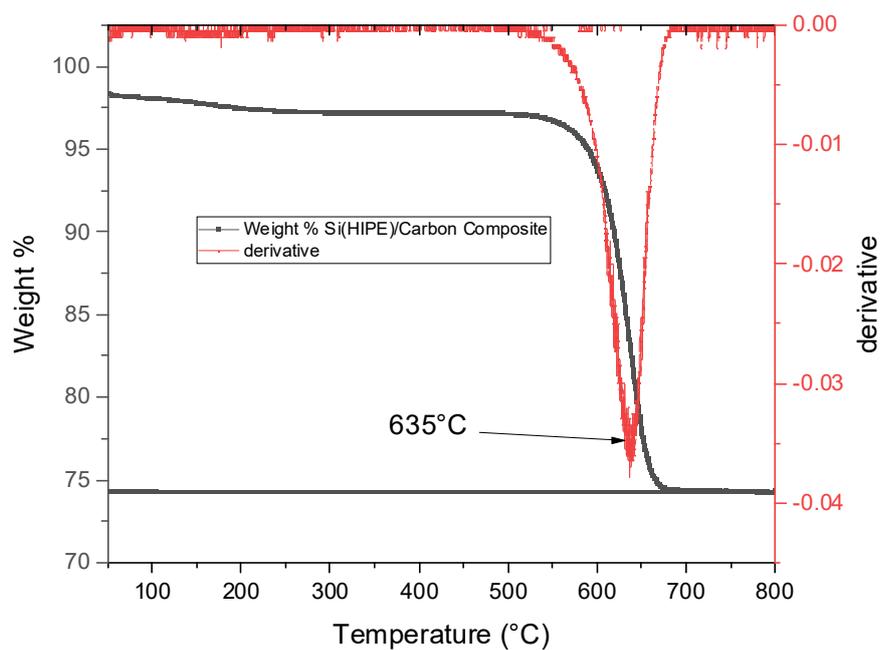


Figure 158 Analyse thermogravimétrique sous air du composite Si(HIPE)/Carbon avant traitement HF

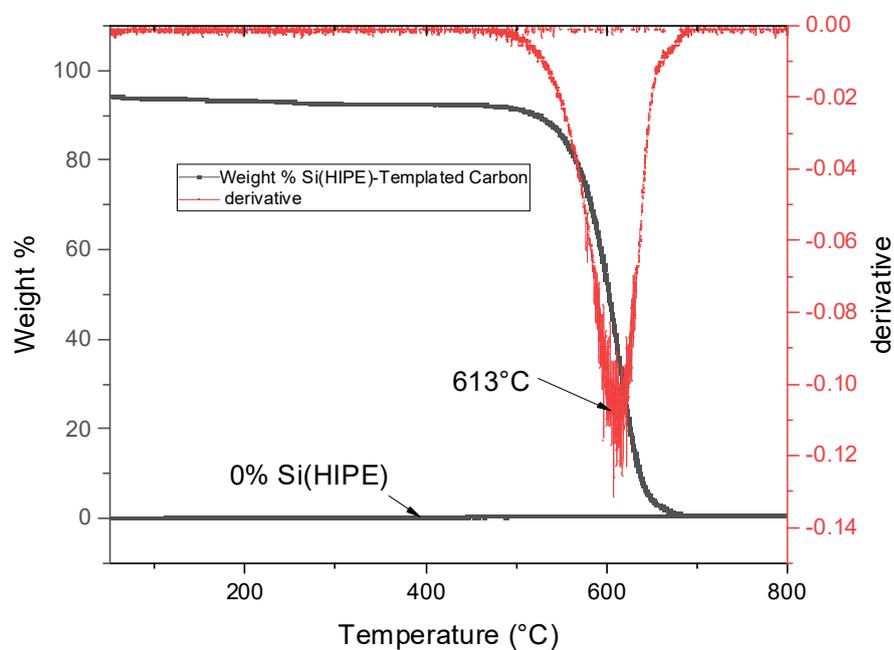


Figure 159 Analyse thermogravimétrique sous air du monolithe de carbone Si(HIPE)-Templated Carbon après traitement HF

3°) Observations au MEB

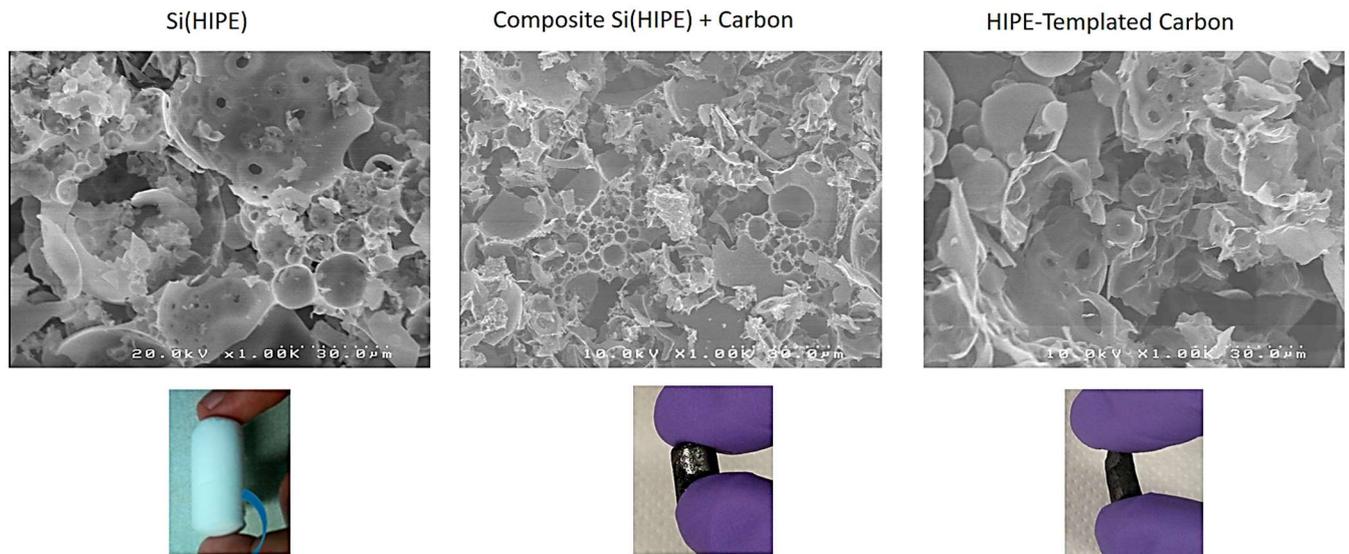
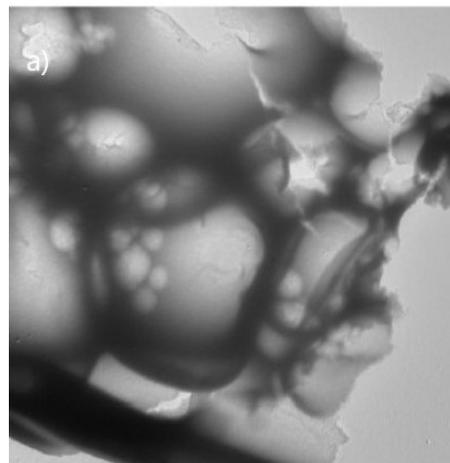


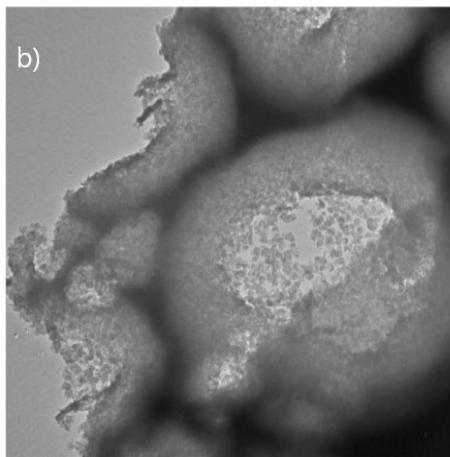
Figure 160 De gauche à droite : Images au Microscope Electronique à Balayage du Si(HIPE), du composite Si(HIPE)/Carbone, et du HIPE-Templated Carbon. En bas : les photos macroscopiques des trois monolithes

La Figure 160 montre les images MEB des trois matériaux : le Si(HIPE) initial, le composite Si(HIPE)/Carbone et le monolithe de carbone final. On voit sur ces images (à la même échelle) que ces trois matériaux ont une structure interne constituée de sphères percées et connectées entre elles par un réseau poreux. Ces trois images sont très similaires, ce qui permet d'avancer que la méthode de synthèse utilisée pour répliquer la structure à porosité hiérarchique du Si(HIPE) initial a été efficace. De plus, de manière surprenante, nous avons pu répliquer la cohésion du matériau initial en générant un monolithe de carbone autosupporté bien que majoritairement constitué de pores.

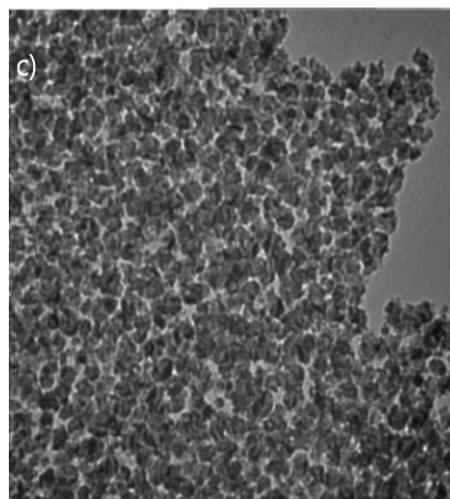
4°) Observations au MET



2 microns



500 nm



100 nm

Figure 161 Image TEM des Si(HIPE)-Templated Carbon (a) à faible grossissement (b) à grossissement moyen en zoomant sur une sphère de carbone (c) à fort grossissement en zoomant sur les grains constitutifs des sphères de carbone

On remarque sur les images MET de la Figure 161 qu'à faible grossissement et à grossissement moyen (Figure 161 (a) et (b)), la structure en sphères du Si(HIPE) initial est encore visible sur la structure carbonée. On distingue très clairement les murs des sphères creuses reliées entre elles par des pores plus petits. Ces murs apparaissent avec un contraste plus foncé au MET. On distingue également plusieurs tailles de pores, allant de quelques microns (macropores) à des tailles de l'ordre de 50nm (mésopores potentiels). Ces estimations devront être confirmées par d'autres mesures telles que la porosimétrie au mercure et les mesures d'adsorption BET.

La Figure 161 (c), qui correspond à une image réalisée à plus fort grossissement, montre que les sphères décrites précédemment ont en réalité une structure granulaire dans laquelle on distingue des espaces entre les grains, apparaissant plus clairs au MET. Cela laisse présager de la présence de microporosité dans ces monolithes de carbone.

Afin de proposer une analyse plus fine de ce matériau, des photos au MET à haute résolution ont été réalisées (HRTEM).

5°) Observation au HRTEM

Des observations au HRTEM (haute résolution) ont été effectuées par l'équipe de Marc Monthieux au laboratoire CEMES de Toulouse. L'appareil utilisé est un microscope FEI TECNAI F20 à une tension d'accélération de 100kV. Les échantillons ont été observés sur une grille lacey carbon 300 mesh. L'échantillon carboné a été pilé dans un mortier en agate puis mis en dispersion dans l'éthanol avant d'être placé sur la grille d'observation. Cette méthode provoque un effondrement de la structure en sphères observée au MET classique mais cela permet d'avoir accès aux structures constitutives des sphérulites de carbone.

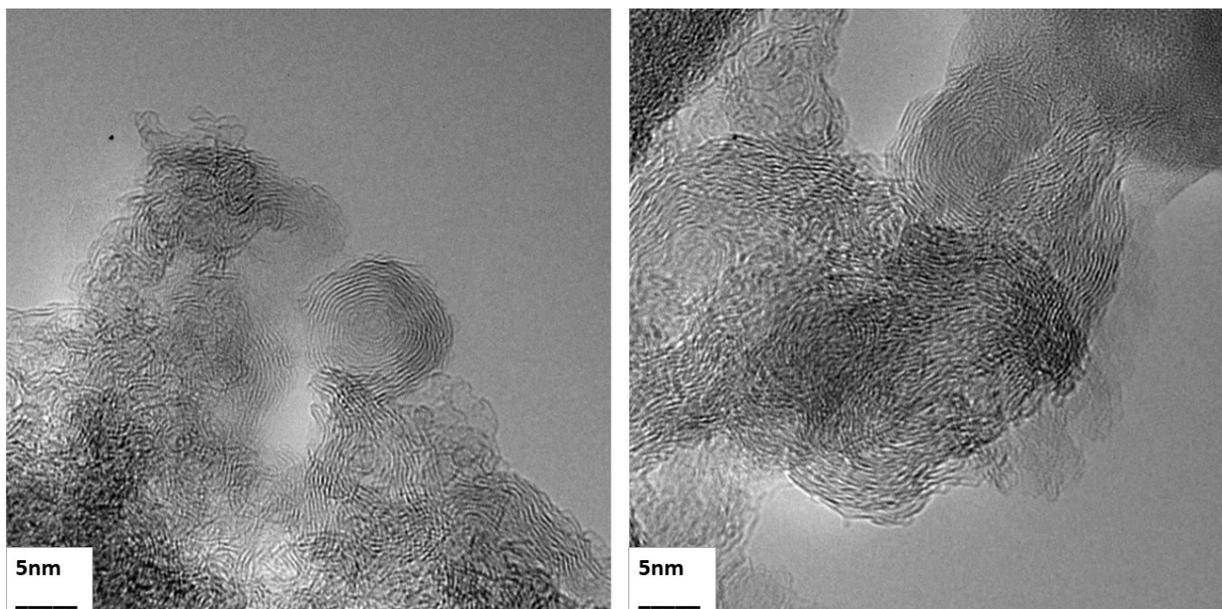


Figure 162 Images HRTEM du Si(HIPE)-Templated Carbon, réalisées au laboratoire CEMES par l'équipe de Marc Monthieux

Ces images, rassemblées en Figure 162, montrent que le Si(HIPE)-Templated Carbon a une structure granulaire poreuse, comme cela a été observé sur les images du MET classique. De manière générale, le matériau semble être constitué d'empilements désordonnés d'une dizaine de plans de graphène avec une taille de cristallites très faible $L_a < 2\text{nm}$ organisés selon des structures concentriques incurvées ressemblant à des coquilles et pouvant faire penser à certains noirs de carbone. Le diamètre le plus grand de ces structures concentriques est de l'ordre de 2 à 5nm. Les pores de différentes tailles apparaissent distinctement au HRTEM et les plans graphéniques sont orientés de façon parallèle aux murs des pores.

Les centres des structures concentriques observés sur ces images pourraient être issus des sites de nucléation du carbone solide qui apparaissent sur des sites d'adsorption de la silice lors de l'infiltration chimique en phase vapeur. De plus, les espaces entre les grains observés au MET pourraient venir de la coalescence incomplète de ces structures concentriques, qui pourraient éventuellement donner lieu à des joints de grains, qui sont des résistances électriques locales. On s'attend donc à ce que la conductivité globale du matériau soit diminuée par ces joints de grains et à ce que l'on trouve de nombreux micropores dans ces matériaux.

6°) Spectre Raman à $\lambda=532\text{nm}$

La Figure 163 rassemble les spectres Raman du composite Si(HIPE)/Carbone et du monolithe de carbone Si(HIPE)-Templated Carbon.

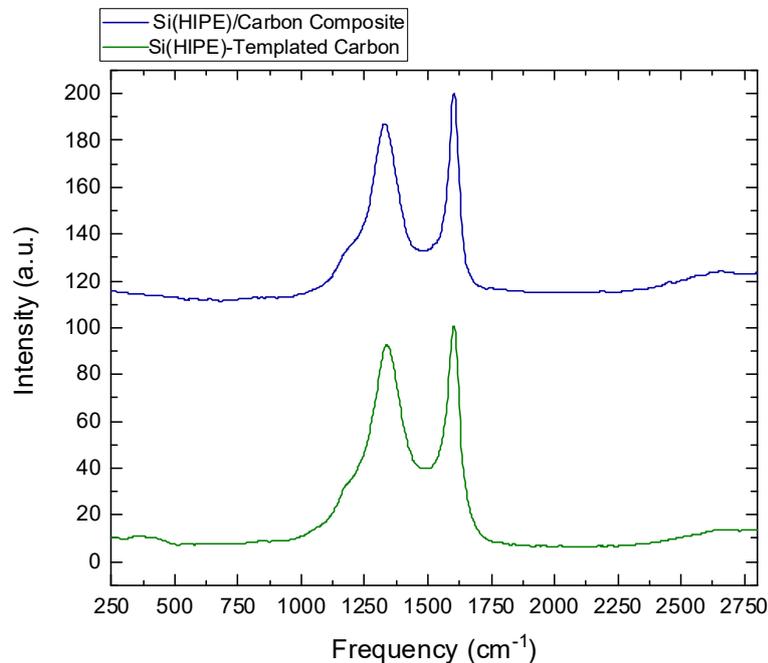


Figure 163 Spectres Raman du composite Si(HIPE)/ Carbone et du Si(HIPE)-Templated carbone pour une longueur d'onde de 532nm

D'après la Figure 163, pour les deux matériaux, une bande D et une bande G sont observées. La bande G, située vers 1598cm^{-1} , est beaucoup plus intense et étroite que la bande D. Une fois encore, cette bande G graphitique est cohérente avec les observations faites précédemment et s'ajoute à la liste des points communs entre la structure de ce matériau et un empilement graphitique.

La bande D quant à elle, située à 1330 cm^{-1} , est composée de plusieurs modes situés de part et d'autres du mode principal. Cette bande D est usuellement attribuée à la présence de défauts dans la structure, mais on peut aussi l'interpréter comme un synonyme de courbure³¹, ce qui serait également cohérent avec la structure en sphères creuses évoquée plus haut.

Enfin, on remarque la présence de modes de respiration aux basses fréquences chez les monolithes de carbone Si(HIPE)-Templated Carbon, qui sont habituellement observés dans

des structures cylindriques telles que les nanotubes de carbone³². Ces modes sont toutefois absents dans le cas du composite Si(HIPE)/Carbone.

Afin d'affiner l'analyse de ces spectres, nous avons réalisé des courbes d'ajustement sur le spectre Raman du monolithe de carbone, représenté en Figure 164. Nous avons également comparé cela avec le spectre Raman théorique de la Schwarzite, représenté en Figure 90, dans le chapitre 3. .

On constate en premier lieu que dans les deux spectres des Figure 164 et Figure 90 , le mode à 200cm^{-1} apparaît, ce qui va bien dans le sens d'un mode de respiration observé chez les nanotubes. Cela est cohérent avec les structures concentriques observées au HRTEM (voir Figure 162) qui pourraient permettre ces mouvements de dilatation-constriction.

En outre, la bande D du Si(HIPE)-Templated Carbon est composée de trois bandes, comme le montre la Figure 164. Ces bandes sont situées à 1183 cm^{-1} , 1339 cm^{-1} et 1529cm^{-1} . Sur le spectre de la Schwarzite, on observe dans cette gamme de fréquences des pics à 1102 cm^{-1} , 1330 cm^{-1} et 1538 cm^{-1} (entre autres). Ces trois pics repérés sur le spectre des monolithes de carbone sont donc à des positions existantes (à quelques cm^{-1} près) dans le spectre théorique de la Schwarzite. Ces points communs avec le spectre de la Schwarzite peuvent venir du fait que les monolithes de carbone sont composés de sphères creuses, comme le montrent les images MET (cf Figure 161), ce qui pourrait être associée à de la courbure, et pas nécessairement à des défauts dans la structure carbonée. En effet, Picheau et collaborateur³¹, ont montré qu'on pouvait observer une bande D intense dans un matériau courbé sans pour autant avoir de défauts dans la structure carbonée.

Afin d'avoir une caractérisation plus fine de la structure cristalline des matériaux, nous avons eu recours à la diffraction des rayons X.

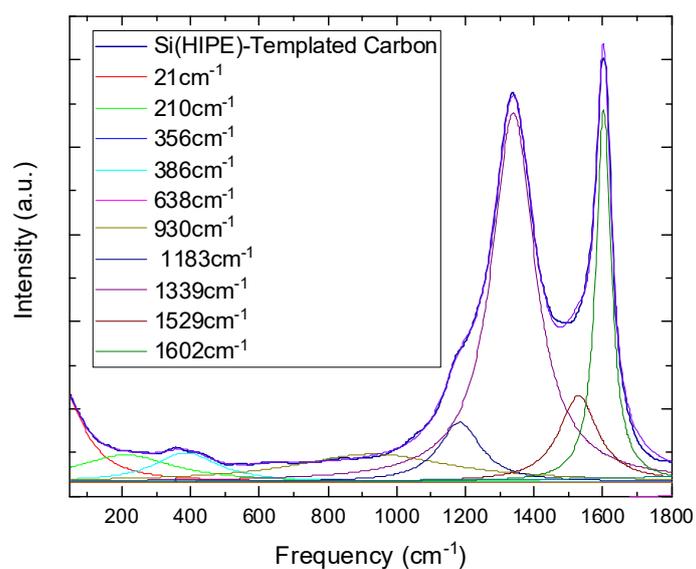


Figure 164 Courbes d'ajustement du spectre Raman du Si(HIPE)-Templated Carbon

7°) Diffraction des rayons X à $\lambda=1.54\text{\AA}$

La Figure 165 représente le diagramme de diffraction des rayons X du Si(HIPE) initial, du composite Si(HIPE)/Carbone et du monolithe final le Si(HIPE)-Templated Carbon et le Tableau 16 les paramètres structuraux des échantillons.

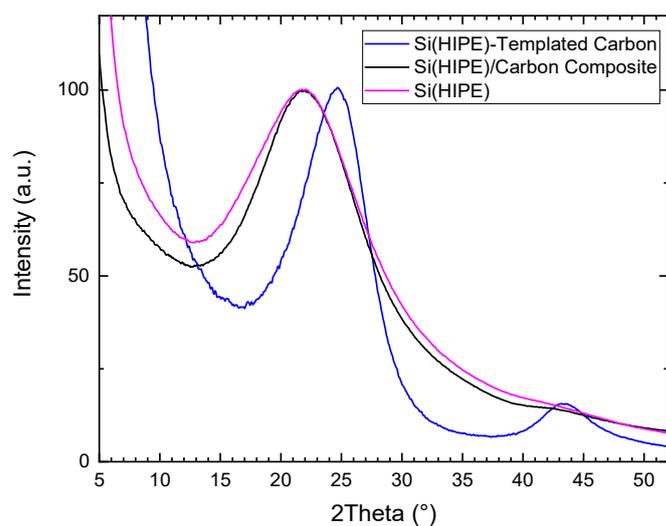


Figure 165 Diffraction des rayons X ($\lambda=1.54\text{\AA}$) des HIPE-Templated Carbone, du composite Si(HIPE)/ Carbone et du Si(HIPE) initial

	2 θ (°)	Largeur à mi-hauteur FWHM (°)	Taille des cristallites L _c (nm)	Distance interplanaire d (nm)	Nombre de plans réticulaires moyen
Si(HIPE)	23	9.4	0.85nm	0.4	2.2
Composite	23	8.5	0.95nm	0.4	2.5
Si(HIPE)/Carbone	43	4.5	1.88nm	0.2	9
Si(HIPE)-Templated	26	5.9	1.36nm	0.4	3
Carbon	43	5.7	1.48nm	0.2	7

Tableau 16 Paramètres structuraux obtenus par diffraction des rayons X sur les Si(HIPE), le composite Si(HIPE)/Carbone et les monolithes de carbone Si(HIPE)-Templated Carbon

D'après la Figure 165, le Si(HIPE) et le composite Si(HIPE)/Carbone ont des diagrammes de diffraction quasiment identiques, avec un pic principal très intense et large situé à $2\theta=23^\circ$. Ce pic à 23° est attribué à la silice. Toutefois, un léger pic à $2\theta=43^\circ$ est observé dans le cas du composite Si(HIPE)/Carbone.

En revanche, le diagramme de diffraction des rayons X change drastiquement après dissolution de la silice par traitement HF. Dans le cas du monolithe de Si(HIPE)-Templated Carbon, on assiste en effet à un décalage vers les grands angles du pic principal qui était initialement attribué à la silice. Ce pic se trouve maintenant à $2\theta=26^\circ$, ce qui correspond à un pic que l'on retrouve dans un empilement graphitique. De plus, un autre pic, environ dix fois moins intense que le premier, apparaît à $2\theta=43^\circ$.

Comme indiqué dans le Tableau 16, les distances interplanaires sont les mêmes pour les Si(HIPE), le composite Si(HIPE)-Carbone et le monolithe de carbone Si(HIPE)-Templated Carbon ($d=0.4\text{nm}$). On en déduit que le moulage du carbone sur les parois des Si(HIPE) n'entraîne pas de contraction à l'échelle de la cristallite, bien qu'à l'échelle macroscopique on constate une diminution de diamètre des monolithes.

De plus, la taille des cristallites est d'environ 1nm, d'après l'équation de Scherrer, pour les trois matériaux, ce qui est tout à fait cohérent avec les observations faites au TEM haute résolution (voir Figure 162). Cela va également dans le sens d'un moulage de qualité de la structure initiale des Si(HIPE).

Le pic à $2\theta=43^\circ$ est également présent pour le composite Si(HIPE)/Carbone après correction par une ligne de base. On constate dans le Tableau 16 que les distances interplanaires sont les mêmes pour le composite Si(HIPE)/Carbone et le monolithe de carbone Si(HIPE)-Templated Carbon (0.4nm pour le pic à 23° et 26° et 0.2nm pour le pic à 43°). De plus, le nombre de plans réticulaires est du même ordre de grandeur pour ces deux matériaux pour $2\theta=43^\circ$: 9 plans réticulaires pour le composite Si(HIPE)/Carbone et 7 plans réticulaires pour le monolithe de carbone final Si(HIPE)-Templated Carbon. Ces résultats vont dans le sens d'un empilement multicouche de plans graphéniques sur les parois des Si(HIPE) lors de la CVI et non pas d'une monocouche de graphène comme attendu. De plus, ce résultat est cohérent avec ce qui avait été observé au HRTEM (voir Figure 162).

Ces pics caractéristiques à $2\theta=26^\circ$ et $2\theta=43^\circ$ d'un empilement graphitique sont cohérents avec ce qui a été observé à l'ATG et au HRTEM, c'est-à-dire que bien que constitués de sphérulites poreux, le Si(HIPE)-Templated Carbon est constitué d'unités se comportant comme des empilements graphitiques.

La Figure 166 est le diagramme de diffraction des rayons X réalisé aux petits angles, c'est-à-dire entre $2\theta=0^\circ$ et $2\theta=3.25^\circ$.

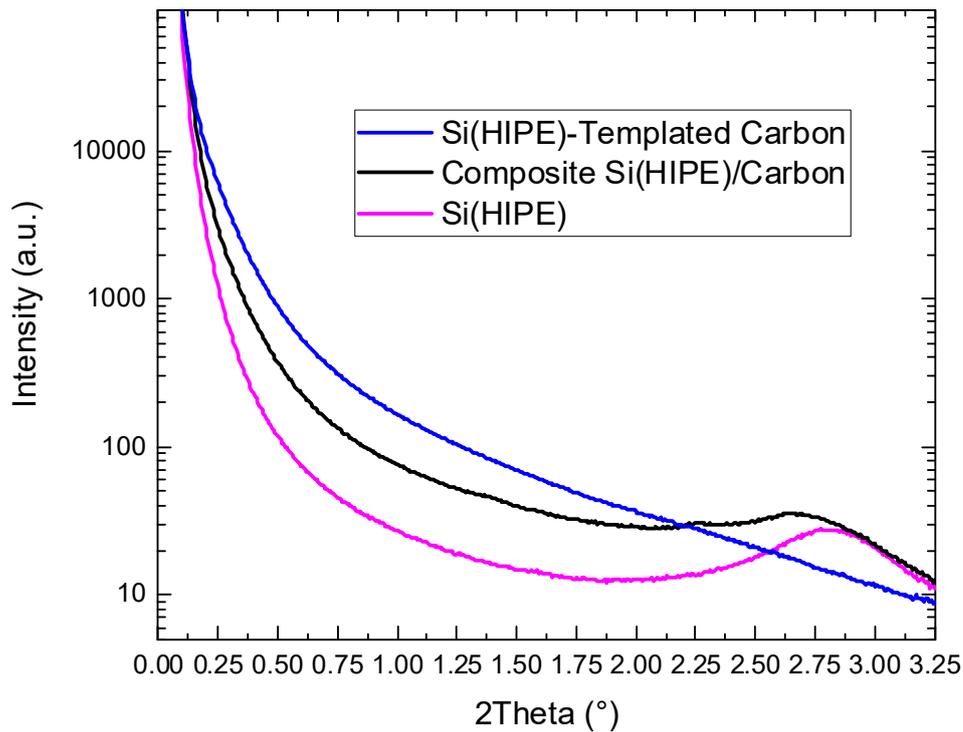


Figure 166 Diffraction des rayons X aux petits angles ($\lambda=1.54\text{\AA}$) des HIPE-Templated Carbone, du composite Si(HIPE)/ Carbone et du Si(HIPE) initial

D'après la Figure 166, dans le cas des Si(HIPE) initiaux et du composite Si(HIPE)/Carbone, un pic large et peu intense apparaît vers $2\theta=3^\circ$. On suppose que ce pic est dû aux tétraèdres SiO_4 de la silice.

Toutefois, il n'y a pas de pic de diffraction supplémentaire observable aux petits angles dans le cas du monolithe de carbone Si(HIPE)-Templated Carbon. Ce pic n'a donc pas été répliqué par CVI.

D) Application au stockage d'énergie

Dans ce paragraphe, les propriétés pertinentes pour des applications au stockage d'énergie sont évaluées.

1°) Isothermes BET et distribution de taille de pores

Le Tableau 17 rassemble les données de surface spécifique et de volume microporeux obtenues par mesures BET sur les trois matériaux : les Si(HIPE) initiaux, le composite Si(HIPE)/Carbone et le monolithe de carbone Si(HIPE)-Templated Carbon.

	Si(HIPE) initiale	Composite Si(HIPE)/Carbone	Si(HIPE)-Templated Carbon
Surface BET	800m ² /g	173m ² /g	921m ² /g
Volume microporeux (NLDFT)	0.27cc/g	0.06cc/g	0.28cc/g

Tableau 17 Tableau récapitulant les résultats de BET et de NLDFT des Si(HIPE), du composite Si(HIPE)/Carbone et du Si(HIPE)-Templated Carbon

On constate d'après le Tableau 17 que la surface spécifique des monolithes de carbone est de 921m²/g, ce qui est relativement élevé et similaire à celle du monolithe de silice initial (800m²/g). Par ailleurs, le volume microporeux est le même chez les Si(HIPE) initiaux (0.27cc/g) et le monolithe de carbone Si(HIPE)-Templated Carbon (0.28cc/g).

Il vient que l'infiltration chimique en phase vapeur permet de reproduire assez fidèlement les propriétés de surface spécifique et volume microporeux du Si(HIPE) initial chez le carbone moulé final, tout en ayant drastiquement changé la nature du matériau.

Par ailleurs, la Figure 167 montre les isothermes BET réalisées sous argon à 77K des trois matériaux. On constate que les Si(HIPE) initiaux et les monolithes de carbone Si(HIPE)-Templated Carbon présentent une isotherme de type II selon les normes IUPAC, ce qui correspond aux matériaux microporeux classiques. Cela est cohérent avec le volume microporeux évoqué précédemment.

Toutefois, on remarque une hystérèse sur l'isotherme BET du monolithe de carbone Si(HIPE)-Templated Carbon, ce qui laisse présager de la présence de mésopores. Nous confirmerons cela ultérieurement avec une mesure de porosité au mercure.

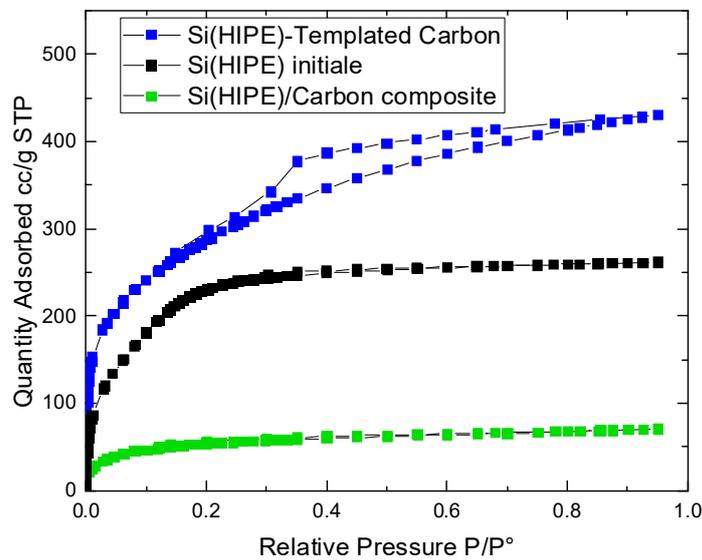


Figure 167 Isotherme BET du Si(HIPE), du composite Si(HIPE)/Carbon et du Si(HIPE)-Templated Carbon, mesure réalisée par Barbara Daffos au CIRIMAT

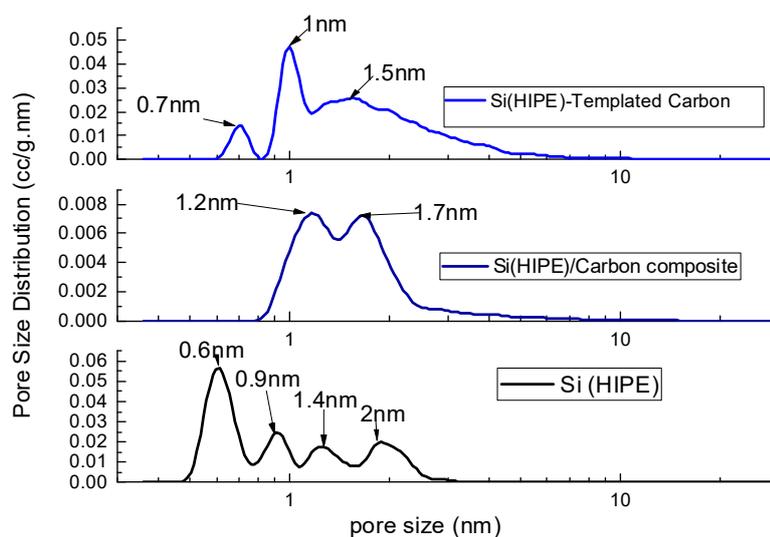


Figure 168 Distribution de taille de pore du Si(HIPE), du composite Si(HIPE)/ Carbone et du Si(HIPE)-Templated Carbon, mesure réalisée par Barbara Daffos au CIRIMAT

Si on s'intéresse à la distribution de taille de pores, présentée en Figure 168, des Si(HIPE) initiaux, on s'aperçoit que de nombreux pics à 0.6 ; 0.9 ; 1.4 et 2nm apparaissent, tandis que pour le monolithe de carbone la distribution de taille de pores présente des pics intenses compris entre 0.7 et 2nm, dont un pic principal centré sur 1nm.

Dans les deux cas, les micropores sont nombreux et on constate la présence de mésopores. Néanmoins la distribution de tailles de pores a une allure très différente avant et après moulage du carbone sur la silice. La CVI ne permet donc pas de copier la distribution exacte de taille de pores du matériau modèle, mais nous obtenons tout de même un matériau microporeux.

Dans le cas du composite Si(HIPE)/carbone, la surface spécifique et le volume microporeux sont faibles (respectivement $173\text{m}^2/\text{g}$ et $0.06\text{cc}/\text{g}$), mais la distribution de taille de pores présente deux pics à 1.2 et 1.7nm. Ce matériau est donc essentiellement microporeux.

Ces mesures sur le composite nous apprennent d'une part que lorsque l'infiltration chimique en phase vapeur est terminée, la surface spécifique accessible à l'argon est très restreinte. Cela doit venir d'un accès à la porosité obstrué par la silice et le carbone mis en contact. Toutefois, cette porosité semble ouverte car il a été possible de dissoudre toute la silice par traitement HF, comme le montre l'analyse thermogravimétrique de la Figure 159. Les propriétés de ce matériau composite Si(HIPE)/Carbone pourraient donc servir à des applications de captation de CO_2 par exemple, mais une surface spécifique aussi faible ne le rendrait a priori pas pertinent pour le stockage d'énergie.

Par la suite, on s'intéressera donc au monolithe de carbone final et nous évaluerons ses propriétés pertinentes pour le stockage d'énergie, en commençant par la porosimétrie au mercure.

2°) Porosimétrie au Mercure

Principe de la technique

La porosimétrie au mercure, ou intrusion au mercure, consiste à introduire un fluide très peu mouillant dans un milieu poreux. L'angle de contact du mercure avec le solide est en effet supérieur à 90° (entre 130 et 140°). Le principe de la mesure de l'angle de contact est rappelé en Figure 169.

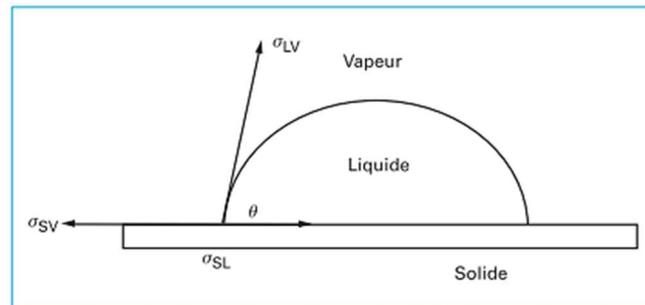


Figure 169 Angle de contact liquide/solide, issu de la ref³³

L'idée est d'injecter le mercure en augmentant graduellement la pression pour remplir les pores³³. Dans cette technique, à l'inverse de la BET, ce sont les pores les plus larges qui sont remplis en premier puis les pores les plus petits. Cette invasion des pores par le mercure se fait selon la loi de Washburn³³, décrite en Équation 48, qui permet de quantifier la pression nécessaire à contrebalancer les forces capillaires qui s'opposent à l'intrusion du mercure dans le milieu poreux.

$$P = \frac{f \sigma_{LV} \cos(\theta_{\text{contact}})}{r}$$

Équation 48 Loi de Washburn

Où r est le diamètre du pore en m, σ_{LV} est la tension de surface entre le mercure et l'air avec $\sigma_{LV} = 0.48\text{N/m}$, $\theta_{\text{contact}} = 140^\circ$ est l'angle de contact entre le solide et le liquide, P est la pression appliquée sur le liquide et f est un facteur de correction géométrique. Pour des pores cylindriques, $f=2$. La Figure 170 illustre le principe de l'intrusion au mercure dans un pore cylindrique.

Cette technique permet de remplir des pores dont le diamètre est supérieur au μm , ce qui ne donne pas accès aux micropores par exemple, contrairement à la BET, mais uniquement à la macro et à la mésoporosité. Il est également possible de tracer la distribution de taille de pore

en calculant la dérivée du volume introduit par rapport à la pression pour une taille de pore donnée. Pour calculer ce volume, on commence par faire le vide dans la cellule dans laquelle se trouve l'échantillon puis on mesure le volume injecté dans la cellule.

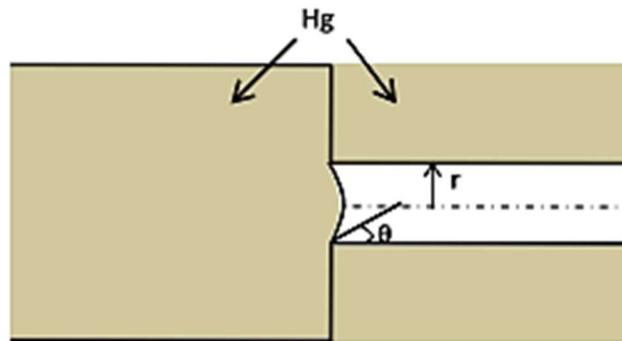


Figure 170 Principe de la porosimétrie au mercure, issu de la ref³⁴

On peut également déterminer la masse volumique apparente du matériau poreux grâce à l'intrusion au mercure. Cette méthode de calcul est basée sur le fait qu'à basse pression, les pores internes ne sont pas remplis par le mercure mais uniquement les interstices³³. En effet, un solide poreux contient différents types de pores, comme le montre la Figure 171.

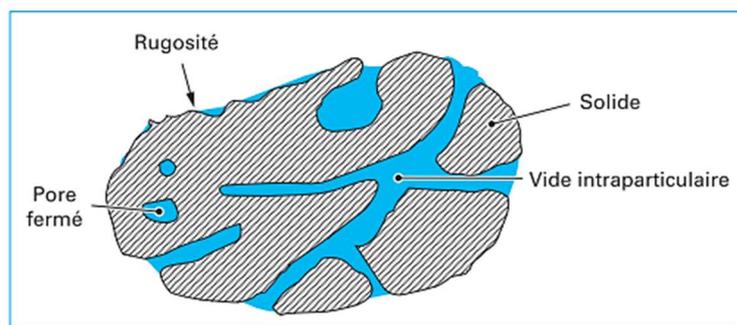


Figure 171 Porosité et différentes formes de pores, issu de la ref³³

Cette méthode donne également accès au taux de porosité de l'échantillon.

Néanmoins, une des limites de cette technique est qu'elle peut mener à la destruction de l'échantillon si la pression appliquée est trop importante³⁵. Par ailleurs, les calculs faits à l'aide de la loi de Washburn sont basés sur le fait que tous les pores les plus grands sont nécessairement les plus accessibles car les plus proches des interstices, ce qui n'est pas toujours le cas en pratique. De plus, les pores de forme irréguliers ne sont pas pris en compte dans le modèle, ce qui peut fausser certains calculs, notamment en surestimant la taille de pores³³.

Paramètres expérimentaux

La porosimétrie au mercure a été réalisée avec un équipement de marque MICROMERITICS INSTRUMENT CORPORATION AutoPore IV 9500 V1.09 par Marie-Anne Dourges au laboratoire ISM. Les paramètres expérimentaux pertinents pour cette mesure sont résumés en Figure 172.

Summary Report			
Penetrometer parameters			
Penetrometer:	937 - (14) 3 Bulb, 0.412 Stem, Powder		
Pen. Constant:	11.117 $\mu\text{L/pF}$	Pen. Weight:	63.3898 g
Stem Volume:	0.4120 mL	Max. Head Pressure:	0.032267 MPa
Pen. Volume:	3.1419 mL	Assembly Weight:	101.1510 g
Hg Parameters			
Adv. Contact Angle:	130.000 degrees	Rec. Contact Angle:	130.000 degrees
Hg Surface Tension:	485.000 dynes/cm	Hg Density:	13.5413 g/mL
User Parameters			
Param 1:	22.000	Param 2:	N/A
		Param 3:	N/A
Low Pressure:			
	Evacuation Pressure:		50 μmHg
	Evacuation Time:		7 mins
	Mercury Filling Pressure:		0.0033 MPa
	Equilibration Time:		10 secs
High Pressure:			
	Equilibration Time:		10 secs
No Blank Correction			
(From Pressure 0.0040 to 124.0000 MPa)			

Figure 172 Paramètres de la porosimétrie au mercure

Résultats

La Figure 173, représentant le volume de mercure introduit dans le réseau poreux en fonction de la taille de pores, montre que des pores de dimensions comprises entre 0.1 et 200 μm se trouvent dans le monolithe de carbone Si(HIPE)-Templated Carbon.

Ces tailles de pores mentionnées sur la Figure 173 correspondent non pas à la taille de pore réelle mais à la taille des fenêtré de jonction entre les sphères. Les mesures de porosimétrie au mercure confirment donc la présence de macropores dans le monolithe final.

Le Tableau 18 rassemble les résultats obtenus en porosimétrie au mercure et au pycnomètre à hélium. On rappelle que la pycnométrie à hélium est une technique qui donne accès à une mesure exacte de la densité, c'est-à-dire en comptant les micropores, car l'hélium est un gaz monoatomique de taille très réduite capable de s'infiltrer dans toutes les tailles de pores.

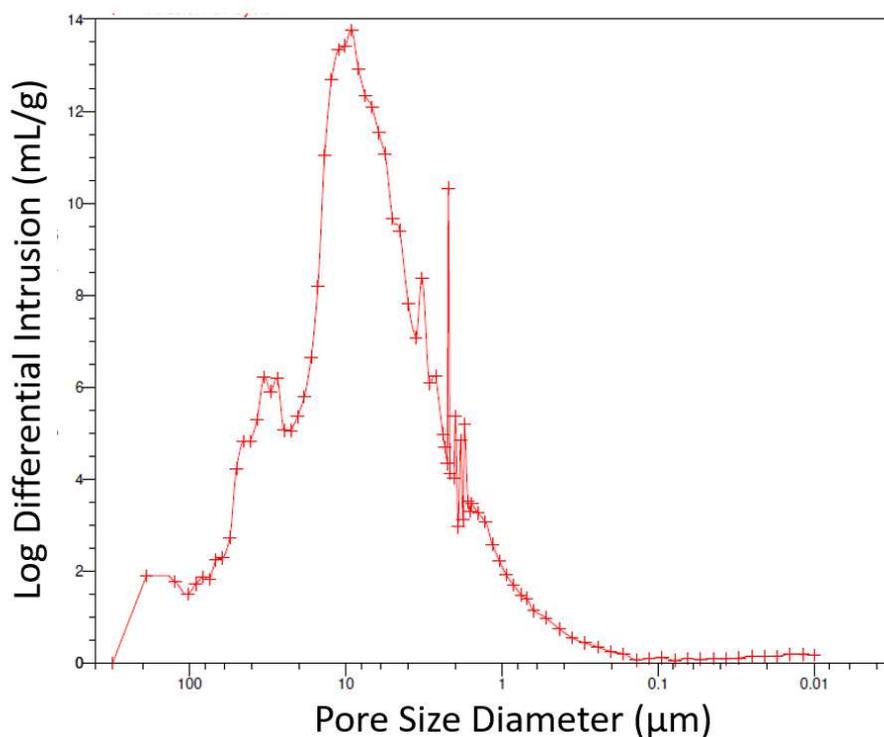


Figure 173 Intrusion différentielle en fonction de la taille de pore sur un échantillon de Si(HIPE)-Templated Carbon par porosimétrie au mercure (mesures réalisées par Marie-Anne Dourges à l'ISM)

Matériau	Volume de mercure introduit (cc/g)	Porosité (%)	Densité Apparente (g/cc)	Densité de squelette (g/cc) Porosimétrie Mercure	Densité de squelette (g/cc) Pycnomètre Hélium
Si(HIPE)	10.90	92	0.08	0.98	1.98
Si(HIPE)-Templated Carbon	14.76	90	0.06	0.57	2.05

Tableau 18 Données obtenues par porosimétrie au mercure et par pycnométrie Hélium sur le Si(HIPE) et Si(HIPE)-Templated Carbon. NB : les données de porosimétrie au mercure des Si(HIPE) sont extraites des ref^{2,15}

D'après le Tableau 18, le volume de mercure injecté est plus important pour Si(HIPE)-Templated Carbon (14.76cc/g) que pour Si(HIPE) (10.90cc/g) alors que le volume microporeux est quasiment le même (cf BET). On en déduit que le volume macro et mésoporeux (donc

accessible au mercure) est plus important pour le monolithe de carbone Si(HIPE)-Templated Carbon que pour le Si(HIPE) initial.

De plus, si on compare la densité de squelette du monolithe de carbone Si(HIPE)-Templated Carbon obtenue à l'intrusion de mercure (0.57g/cc) et celle obtenue grâce au pycnomètre à hélium (2.05cc/g), on constate qu'il existe un facteur 3.5 entre les deux. Cela confirme qu'une grande partie du volume microporeux observé à la BET n'est pas accessible au mercure. Malgré cela, le taux de porosité mesuré est de 90%, ce qui est déjà très élevé. Ce taux est donc peut-être sous-estimé.

Ce taux de porosité de 90% confirme d'une part que le monolithe de carbone peut être défini comme un HIPE (High Internal Phase Emulsion) de carbone, puisque son taux de porosité est supérieur à 70%. D'autre part, cela confirme également que la porosité est ouverte, donc qu'un fluide peut traverser le monolithe de part en part. Ceci est cohérent avec l'effervescence observée lors du dégazage préalable au traitement HF (voir b) Dissolution de la silice par traitement HF).

Enfin, nous pouvons également conclure que l'infiltration chimique en phase vapeur permet également de copier le taux de porosité du monolithe de silice initial. On retrouve en effet le même taux de porosité chez le monolithe de silice (92%) que chez le monolithe de carbone (90%). Ce taux de porosité sera donc probablement un atout pour la circulation d'ions dans une électrode de supercondensateur.

Afin de quantifier le pourcentage d'hétéroatomes et de carbone hybridé sp^2 , nous avons procédé à des mesures d'XPS.

3°) XPS : Composition atomique et Hybridation du carbone

Le Tableau 19 donne la composition atomique du monolithe de carbone Si(HIPE)-Templated Carbon.

Temps de décapage (s)	Si 2p Pourcentage atomique (%)	C 1s Pourcentage atomique (%)	O 1s Pourcentage atomique (%)	F 1s Pourcentage atomique (%)
0	0.18	97	2.51	0.31
60	0.2	97.36	2.14	0.3
120	0.19	97.53	2.08	0.2
180	0.19	97.63	1.97	0.21

Tableau 19 Composition atomique de l'échantillon Si(HIPE)-Templated Carbon mesuré par XPS à différents temps de décapage, mesures réalisées par Christine Labrugère-Sarroste à Placamat

D'après les mesures d'XPS du Tableau 19, la composition atomique des SI(HIPE)-Templated Carbon n'est pas uniquement faite de carbone mais aussi d'atomes de silicium (~0.2%), d'oxygène (~2%), et de fluor (~0.3%). La détection de ces hétéroatomes ne peut pas être négligée ou assimilée au bruit de l'appareil car l'XPS détecte la présence d'atomes dès lors que leur concentration dépasse les 1000ppm. La présence de ces atomes de silicium sous forme de trace est probablement due à un résidu de zéolithe non détectable à l'ATG.

Il est probable que la présence d'atomes de silicium et de fluor soit due au traitement HF. Il faudrait donc trouver une meilleure méthode de rinçage du matériau après le traitement HF que le simple rinçage répété à l'eau distillée car la présence de ces hétéroatomes pourrait potentiellement avoir un impact sur les propriétés du matériau.

De même, le pourcentage d'oxygène après décapage, est de l'ordre de 2%, ce qui peut être dû à des fonctions oxygénées ou à des composés organiques volatiles adsorbés.

Le carbone reste toutefois l'élément largement majoritaire : son pourcentage atomique est de 97%, que ce soit en extrême surface ou après 180s de décapage. Le monolithe de carbone reste donc un matériau pertinent pour des applications de stockage et conversion d'énergie. Reste à évaluer l'hybridation des atomes de carbone qui le composent.

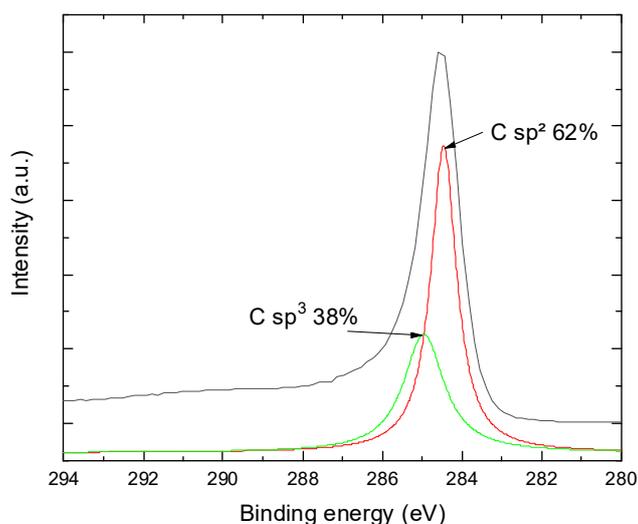


Figure 174 Spectre XPS C1s du monolithe de carbone Si(HIPE)-Templated Carbon dans la masse (temps de décapage 60s), mesure réalisée par Chrisine Labrugère-Sarroste

C1s extrême surface, temps de décapage 0s	Position des pics	Pourcentage (%)
C sp²	284.4eV	62%
C sp³	285eV	38%

Tableau 20 Hybridation du carbone du monolithe de carbone Si(HIPE)-Templated Carbon pour les spectres XPS C1s

La Figure 174 est un spectre XPS dans la masse du matériau (temps de décapage 60s) du monolithe de carbone Si(HIPE)-Templated Carbon. On remarque que l'on rencontre dans ce matériau des carbones hybridés sp^2 (62%) et des carbones hybridés sp^3 (38%), comme indiqué dans le Tableau 20. De manière surprenante, cette proportion sp^2/sp^3 est la même que ce qui a été observé pour les ZTC réalisées pendant ce travail de thèse. On pourrait donc émettre l'hypothèse que l'on obtient une courbure dans les deux matériaux, la ZTC et les monolithes de carbone, ce qui peut être à l'origine de l'hybridation du carbone détectée à l'XPS.

Si l'on compare le spectre XPS des monolithes de carbone avec celui des fullerènes C_{60} , on constate que d'après la Figure 135, représentée au Chapitre 4, les fullerènes C_{60} présentent une hybridation intermédiaire entre le $C sp^2$ et $C sp^3$, le pic principal étant situé à une énergie de liaison de 284.8eV, ce qui ne correspond ni au 284.4eV du carbone sp^2 ni au 285.1eV du carbone sp^3 . Toutefois, il n'a pas été possible de faire une courbe d'ajustement convenable

sur le spectre du monolithe de carbone en imposant un pic à 284.8eV, comme ce qui a été fait pour le spectre des fullerènes. Il semble donc que l'hybridation des monolithes de carbone soit difficilement comparable à celle des fullerènes, malgré les structures circulaires et concentriques observées au TEM et HRTEM.

En revanche, si l'on compare au spectre XPS du graphite, représenté en Figure 137, au Chapitre 4, on voit que ce type de carbone contient 95% de carbone hybridé sp^2 , du fait de sa planéité. Ce taux est très supérieur aux 59% observés pour le monolithe de carbone. Cette différence doit venir du fait que les plans graphéniques des monolithes de carbone sont recourbés sur eux-mêmes, ce qui diminue le taux de carbone hybridé sp^2 . Cela serait cohérent avec les observations sur la bande D du spectre Raman (voir Figure 164).

Reste à savoir quel est l'impact de cette hybridation sur les autres propriétés du matériau, telles que la conductivité.

4°) Mesure de conductivité au PPMS : comportement en température

Paramètres expérimentaux

Les mesures de conductivité en fonction de la température ont été effectuées avec un appareillage PPMS (physical properties measurement system) de marque Quantum Design Model 6000 avec une gamme de températures allant de 2 à 400K et à un courant alternatif de $100\mu\text{A}$ sur plusieurs cycles. Le champ magnétique appliqué était maintenu constant à -0.074Oe . L'échantillon était plongé dans un cryostat contenant de l'hélium à quelques mbar, qui est contenu dans un aimant supraconducteur. La tension appliquée était de 95mV pour une puissance de $100\mu\text{W}$. La Figure 175 est un schéma de l'installation.

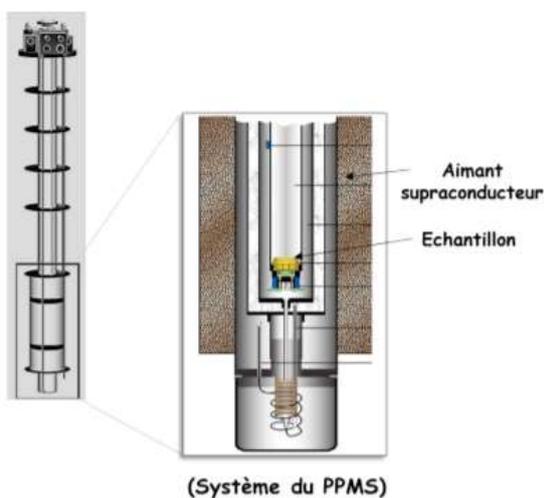


Figure 175 Système du PPMS, image adaptée des ref^{38,39}

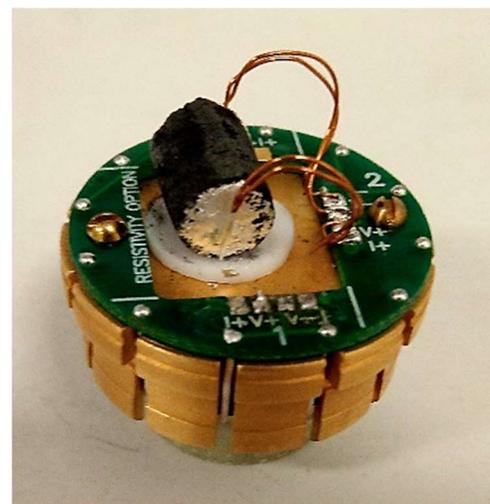


Figure 176 Montage faux quatre points de mesure de conductivité pour le PPMS,

La Figure 176 montre une photographie du montage « faux 4 points » réalisé pour effectuer ces mesures sur le composite et sur le Si(HIPE)-Templated Carbon. De la laque d'argent a été appliquée sur chacune des extrémités du cylindre afin d'assurer le contact électrique avec les quatre fils de cuivre.

Résultats

Les résultats de ces mesures sur le composite Si(HIPE)/Carbone et le monolithe de carbone en fonction de la température sont représentés en Figure 177.

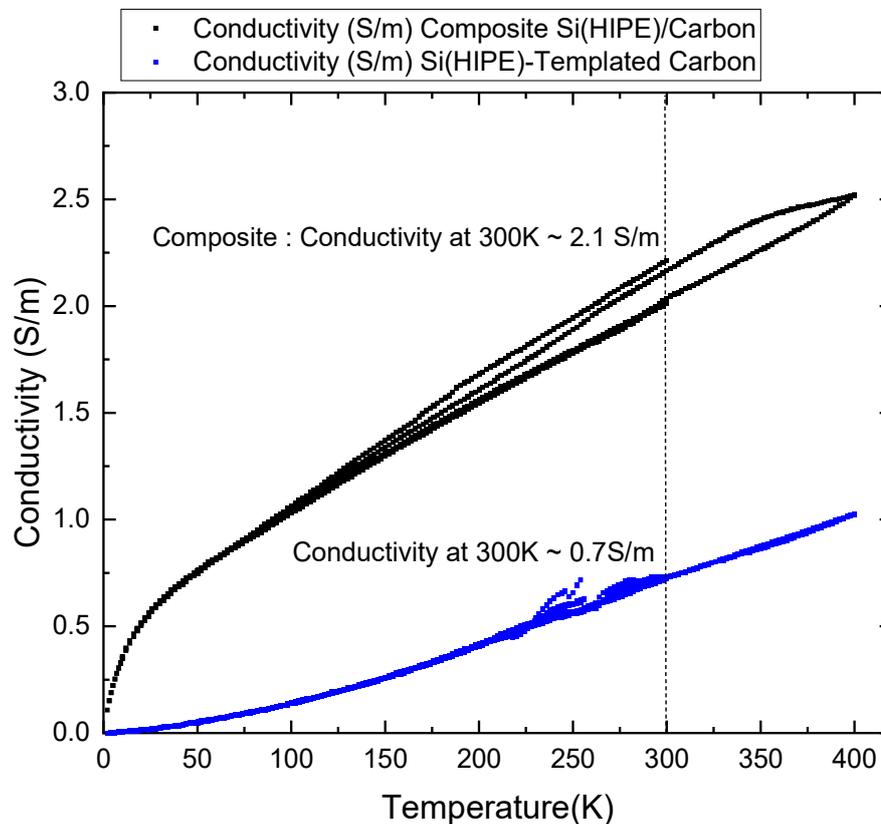


Figure 177 Conductivité en fonction de la température du composite Si(HIPE)/Carbone et du Si(HIPE)-Templated Carbon final, mesures réalisées par Mathieu Rouzières

Les matériaux restent intacts même après plusieurs cycles de 2 à 400K, ils ont donc une bonne tenue en température. D'après la Figure 177, la conductivité du composite Si(HIPE)/Carbone et monolithe de carbone Si(HIPE)-Templated Carbon, augmente lorsque la température augmente. Les deux matériaux sont donc des semi-conducteurs.

La conductivité du composite Si(HIPE)/Carbon (2 S/m) est plus élevée que la conductivité du Si(HIPE)-Templated Carbon (0.7S/m), ce qui est un résultat inattendu. On s'attendait au contraire à ce que la conductivité du matériau pur carbone soit supérieure à celle du composite. Nous pouvons donc faire l'hypothèse d'un effet structurant de la silice sur le

carbone dans le cas du composite Si(HIPE)/Carbone, ce qui apporte de l'ordre dans la structure carbonée et augmente la conductivité.

En effet, on a vu lors de la diffraction des rayons X (Tableau 16) que les distances interplanaires étaient les mêmes pour le composite Si(HIPE)/Carbone et le monolithe de carbone Si(HIPE)-Templated Carbon. Cette différence de conductivité peut donc difficilement être expliquée par une différence de distance entre deux atomes de carbone par exemple.

Avec les données de la Figure 177, il est possible d'aller plus loin dans l'étude de conductivité en utilisant la loi d'Arrhénius^{41,42}, décrite en Équation 49.

$$\sigma = \sigma_0 e^{\frac{-E_a}{RT}}$$

Équation 49 loi d'Arrhénius pour la conductivité

Où σ est la conductivité en S, σ_0 est un facteur pré-exponentiel, E_a l'énergie d'activation, R la constante des gaz parfaits en $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ et T la température en kelvin. Si l'on prend le logarithme népérien de l'Équation 49, on obtient l'équation d'une droite, comme décrite en Équation 50.

$$\ln(\sigma) = \ln(\sigma_0) - \frac{E_a}{RT}$$

Équation 50

Nous avons donc tracé le logarithme de la conductivité en fonction de l'inverse de la température, comme le montre la Figure 178.

On remarque sur la Figure 178 que la relation entre le logarithme de la conductivité et l'inverse de la température n'est pas linéaire ni pour le composite Si(HIPE)/Carbone, ni pour le monolithe de carbone Si(HIPE)-Templated Carbon. Un comportement de type semi-conducteur n'est donc pas suffisant pour expliquer la conductivité du matériau.

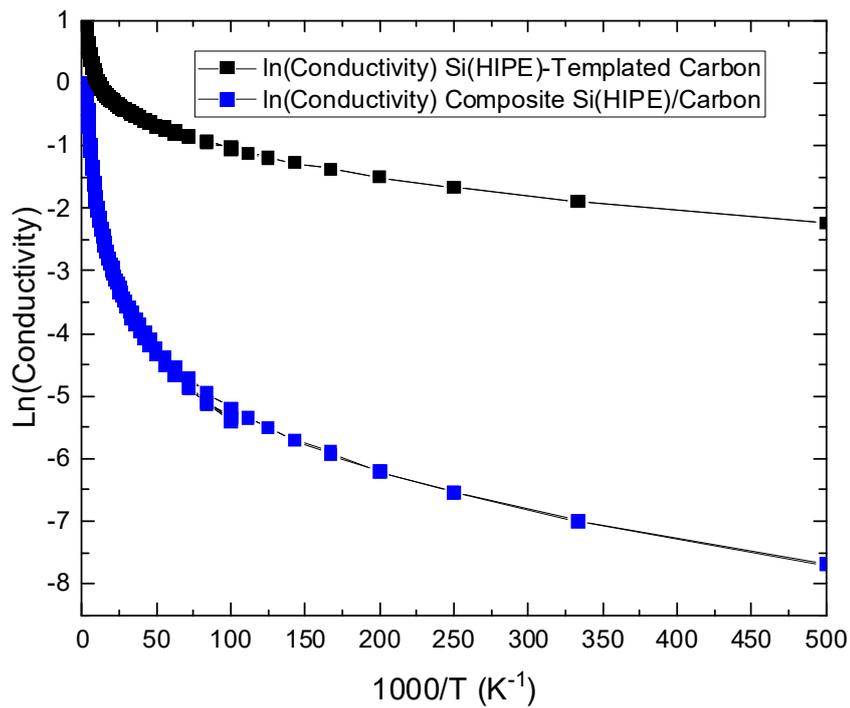


Figure 178 Loi d'Arrhénius appliquée à la conductivité des échantillons Composite Si(HIPE)/Carbone et Si(HIPE)-Templated Carbon

Les matériaux composites Si(HIPE)/Carbone et le monolithe de carbone ont donc tous deux des mesures de conductivité intéressantes. Nous avons donc réalisé des mesures d'impédance électrique et de voltamétrie cyclique sur les deux matériaux.

5°) Impédance Electrique des Si(HIPE)-Templated Carbon

La Figure 179 rassemble les résultats d'impédance électrique réalisés au CIRIMAT par Barbara Daffos sur un montage à deux électrodes fait à partir d'un film PTFE 5%, l'électrolyte utilisé est 1.5M tetraethylammonium tetrafluoroborate dans de l'acétonitrile.

D'après la Figure 179, le matériau composite Si(HIPE)/Carbone et le monolithe de carbone Si(HIPE)-Templated Carbon ont tous les deux un comportement capacitif et non résistif. Néanmoins, on remarque que la pente observée sur le monolithe de carbone est quasiment à la verticale, tandis que celle du composite est plus importante. Cela laisse présager d'une meilleure performance du monolithe de carbone en tant qu'électrode de supercondensateur. En effet, une impédance électrique à la verticale correspond à celle d'un supercondensateur idéal⁴⁴.

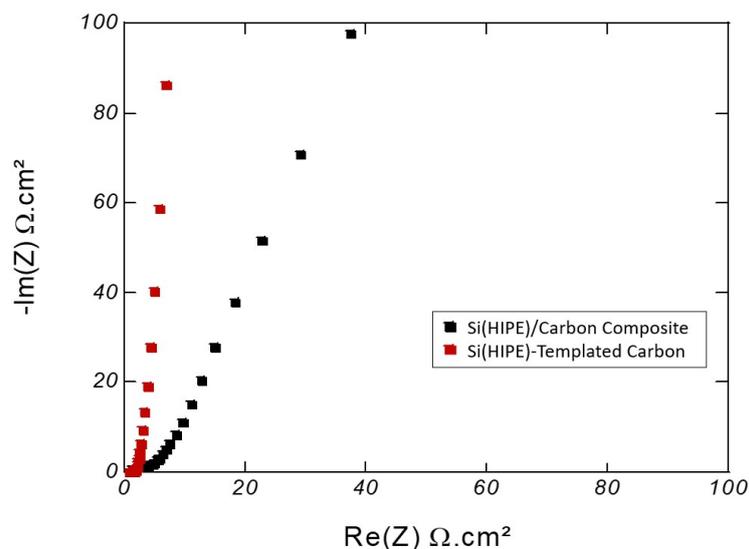


Figure 179 Impédance électrique, du composite Si(HIPE)/Carbone, et du monolithe de carbone Si(HIPE)-Templated Carbon, mesure réalisées au CIRIMAT par Barbara Daffos à partir d'un film PTFE 5%

6°) Capacitance des Si(HIPE)-Templated Carbon

La Figure 180 rassemble les résultats de voltamétrie cyclique réalisés au CIRIMAT par Barbara Daffos sur un montage à deux électrodes fait à partir d'un fil PTFE 5%, l'électrolyte utilisé est 1.5M tetraethylammonium tetrafluoroborate dans de l'acétonitrile.

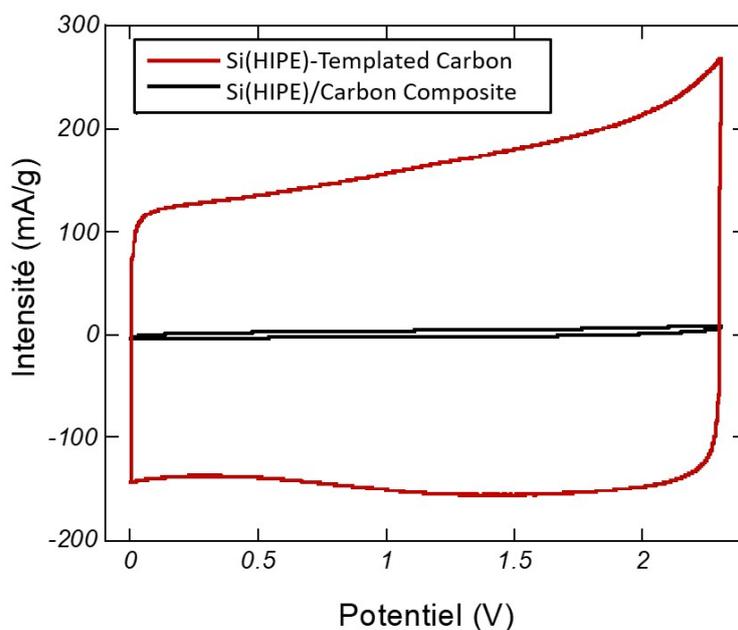


Figure 180 Voltamétrie Cyclique du composite Si(HIPE)/Carbone et du monolithe de carbone Si(HIPE)-Templated Carbon, mesure réalisées au CIRIMAT par Barbara Daffos à partir d'un film PTFE 5%

La Figure 180 montre que le composite Si(HIPE)/Carbone présente une capacitance très faible de 1F/g, et ce malgré le comportement capacitif observé lors de la mesure d'impédance électrique (Figure 179). Le matériau composite Si(HIPE)/Carbone n'est donc pas pertinent pour être utilisé comme électrode de supercondensateur.

En revanche, le monolithe de carbone Si(HIPE)-Templated Carbon présente une capacitance de 58F/g, ainsi qu'une forme de voltamétrie cyclique s'approchant du rectangle, ce qui est la forme théorique de la voltamétrie cyclique d'un supercondensateur idéal⁴⁴. On en déduit que le monolithe de carbone Si(HIPE)-Templated carbon est un matériau pertinent pour les électrodes de supercondensateurs.

De plus, étant donné que les résultats d'XPS ont révélé la présence d'hétéroatomes d'oxygène, il est possible que cela affecte le comportement du matériau après un nombre de cycles importants. Des tests de vieillissement ont donc été réalisés.

7°) Test de vieillissement 1000 cycles

Afin de tester la robustesse du monolithe de carbone Si(HIPE)-Templated Carbon, nous avons procédé à des tests de vieillissement, qui consistent non pas à faire 5 cycles lors de la voltamétrie cyclique, mais à en faire 1000. Cela permet d'observer la stabilité temporelle du matériau après plusieurs utilisations. Nous avons donc commencé par effectuer ces tests sur le même montage à deux électrodes que précédemment.

Montage 2 électrodes

La Figure 181 montre les 1000 cycles de voltampérométrie cyclique réalisés sur le monolithe de carbone avec un montage à deux électrodes.

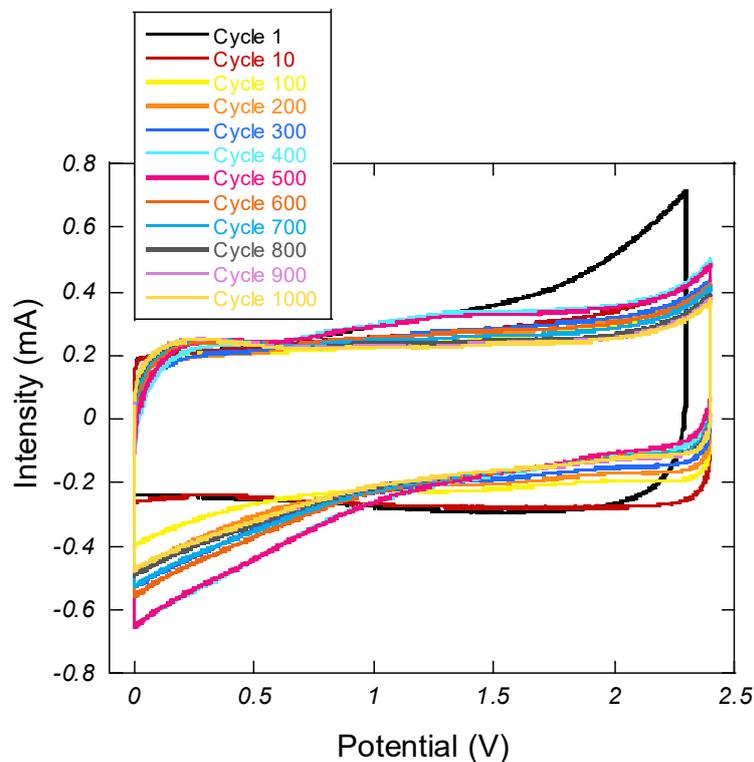


Figure 181 Voltamétrie cyclique 1000 cycles avec montage à deux électrodes du monolithe de carbone Si(HIPE)-Templated Carbon, mesure réalisée par Barbara Daffos

Les résultats de la Figure 181 montrent tout d'abord que la capacitance mesurée lors du premier cycle est de 55F/g et que la capacitance du millième cycle est de 49F/g. Il y a donc une légère diminution de la capacitance au cours du cyclage qui laisse présager d'une modification du comportement du matériau, par exemple au niveau de l'interaction carbone-électrolyte.

En effet, on remarque que le matériau est stable jusqu'au dixième cycle (le voltamogramme reste sous forme rectangulaire), puis on constate une distorsion du voltamogramme vers les bas potentiels entre 0 et 1V, ce qui correspond à la fin de la décharge. Cette distorsion pourrait être due à une réaction de réduction.

Afin d'étudier plus en détail ce changement de comportement, d'autres mesures avec un montage à trois électrodes ont été effectuées.

Montage 3 électrodes

Principe de la technique

Un montage de voltamétrie cyclique à trois électrodes est constitué d'une électrode de travail ou électrode indicatrice, qui peut être contrôlée avec une électrode de référence, et d'une contre-électrode. Ces trois électrodes sont connectées à un potentiostat qui permet d'imposer la tension. Le potentiel est imposé entre l'électrode de référence et l'électrode de travail. Le rôle de la contre-électrode est de maintenir égale à sa valeur de consigne la tension entre l'électrode de référence et l'électrode de travail.

L'électrode de travail est celle où ont lieu les réactions d'oxydo-réduction.

On appelle la cathode, ou électrode positive, l'électrode traversée par le courant dans le sens de la réduction et l'anode, ou électrode négative, l'électrode traversée par le courant dans le sens de l'oxydation⁴⁵. Il est possible d'invertir le rôle des deux électrodes en inversant le sens du courant dans le circuit.

Le principe de ce montage à trois électrodes est illustré en Figure 182.

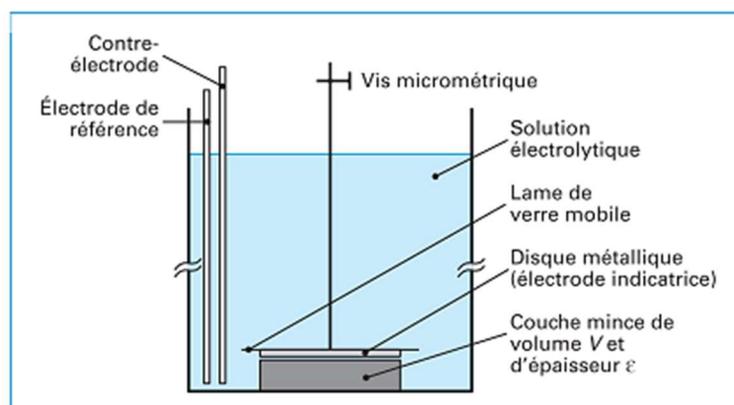
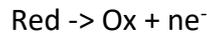


Figure 182 Principe d'une cellule électrochimique en couche mince à électrode indicatrice disque plan, issu de la ref⁴⁶

La voltamétrie cyclique à trois électrodes permet de déterminer la concentration des espèces oxydables ou réductibles présentes dans la matière active⁴⁵. On rappelle qu'une réaction d'oxydation s'écrit sur la forme décrite en Équation 51



Équation 51 Réaction d'oxydation

Ox étant l'oxydant, Red le réducteur, n un nombre entier et e⁻ un électron.

En effet, les concentrations en espèces oxydables ou réductibles à la surface de l'électrode indicatrice obéissent à la loi de Nernst⁴⁶, décrite en Équation 52. La limite de Nernst correspond à un transfert d'électrons rapide et à une réponse réversible :

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{c_{\text{Ox}}^*}{c_{\text{Red}}^*} \right)$$

Équation 52 Loi de Nernst

Où E est le potentiel en Volt, E⁰ est le potentiel standard en Volt soit le potentiel de l'électrode de référence, F est la constante de Faraday (96484,5 C /mol), R est la constante des gaz parfaits, T est la température en Kelvin, n est le nombre d'électrons échangés dans la réaction redox, c_{Ox}^{*} est la concentration en espèces oxydables à la surface de l'électrode indicatrice et c_{Red}^{*} est la concentration en espèces réductrices à la surface de l'électrodes indicatrice⁴⁶.

De ce fait, en utilisant la loi de Nernst, et sachant que d'après Équation 53:

$$c_{\text{Ox}}^* + c_{\text{Red}}^* = c_0 = \text{cste}$$

Équation 53

on arrive à remonter la concentration en espèces réductrices par l'Équation 54 :

$$c_{\text{Red}}^* = \frac{c_0}{1 + \exp \left(\frac{nF}{RT} (E - E^0) \right)}$$

Équation 54

Et que l'intensité du courant est proportionnelle à la quantité d'espèces réduites disparues par unité de temps, comme indiqué en Équation 55 :

$$I = -nF \frac{dc_{\text{Red}}^*}{dt}$$

Équation 55

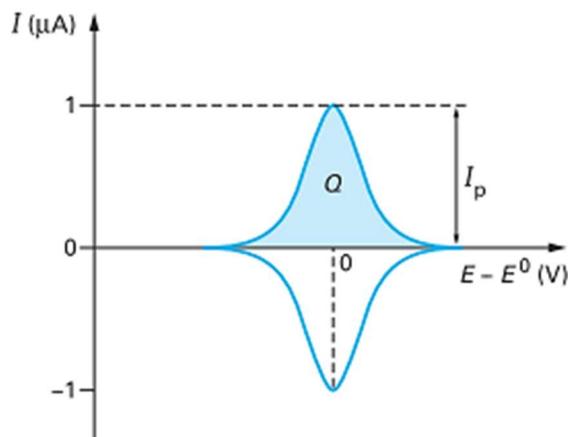
On obtient alors, à partir de l'Équation 54 et Équation 55, l'expression de l'intensité en fonction du potentiel appliqué :

$$I = \left(\frac{n^2 F^2 V c_0 \mu}{RT} \right) \frac{\exp\left(\frac{nF}{RT} (E-E^0)\right)}{\left(1 + \exp\left(\frac{nF}{RT} (E-E^0)\right)\right)^2}$$

Équation 56

μ étant la vitesse de balayage de potentiel en V/s.

D'après l'Équation 56, le tracé de l'intensité en fonction de la différence entre le potentiel appliqué et le potentiel de l'électrode de référence ($E-E^0$) est donc symétrique par rapport à l'axe des abscisses. Le courant de réduction est compté négativement tandis que le courant d'oxydation est compté positivement et les pics correspondants ont la même forme, comme résumé en Figure 183.



Concentration 1 mM de Ox en solution
 Volume de la couche mince = 1 μ l
 Nombre d'électrons échangés = 1
 Vitesse de balayage de potentiel = 1 mV/s
 T = 298 K

Figure 183 Courbe intensité-potentiel théorique pour une voltamétrie cyclique à trois électrodes, ref⁴⁶. Dans la pratique, on observe un voltamogramme déformé (voir Figure 187)

De plus, l'intensité atteint son maximum pour $E=E^0$, dont la valeur I_p est explicitée en Équation 57.

$$I_p = \frac{n^2 F^2 V_{C_0} \mu}{RT} = 9.73 n Q V$$

Équation 57

Par ailleurs, cela donne accès à la charge Q en coulomb nécessaire pour transformer toutes les substances électroactives (oxydantes ou réductrices) présentes initialement dans le matériau. On a donc accès au nombre d'électrons échangés n , exprimé en Équation 58.

$$n = \frac{I_p}{9.73 n Q V}$$

Équation 58

Paramètres expérimentaux

Dans notre cas, l'électrode de référence est une électrode en argent. Le montage est représenté en Figure 184. Les 1000 cycles ont été effectués avec une fenêtre de potentiel entre 0 et 2.4V, avec une vitesse de balayage de 5mV/s, toujours avec un électrolyte 1.5M tétraéthylammonium tétrafluoroorate dans l'acétonitrile.

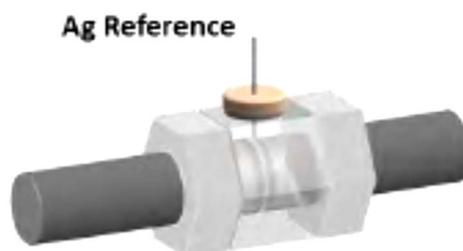


Figure 184 Montage 3 électrodes avec une électrode de référence Ag, image réalisée par Barbara Daffos

Résultats

La Figure 185 montre l'impédance électrique du Si(HiPE)-Templated Carbon avant et après les 1000 cycles.

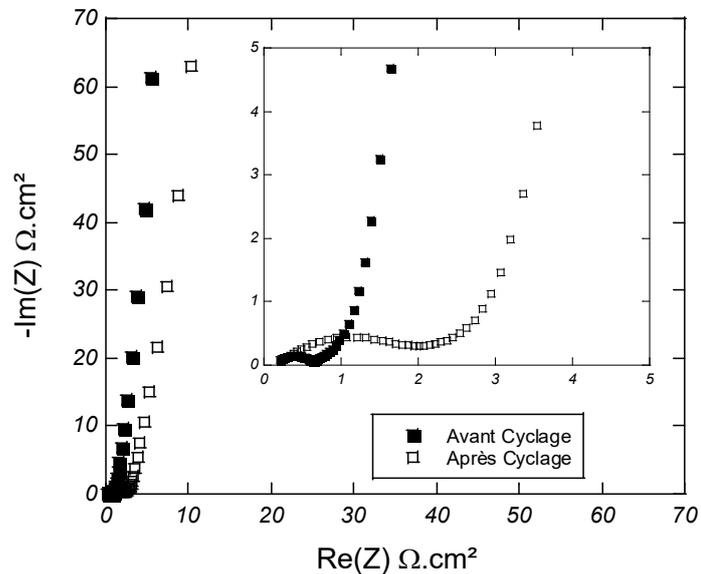


Figure 185 Impédance électrique du Si(HiPE)-Templated Carbon avant et après cyclage, mesure réalisée par Barbara Daffos

On remarque sur la Figure 185 qu'une composante en demi-cercle est présente sur le diagramme de Nyquist de l'échantillon avant et après les 1000 cycles. Ce demi-cercle correspond à une résistance électrique dans le matériau. Toutefois, on remarque que le diamètre de cette composante en demi-cercle est plus important après les 1000 cycles qu'avant les 1000 cycles. Il vient que les 1000 cycles provoquent l'apparition d'une résistance supplémentaire dans le matériau carboné, qui correspondrait à l'ajout d'une résistance en parallèle sur le circuit équivalent de la cellule électrochimique étudiée, comme représenté en Figure 186.

Les 1000 cycles provoquent donc une modification des propriétés du matériau.

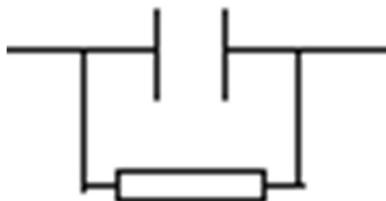


Figure 186 Circuit RC en dérivation

On s'attend alors, du fait de l'apparition de cette résistance, à ce que la capacitance diminue après les 1000 cycles.

La Figure 187 montre la voltamétrie cyclique sur un montage à trois électrodes. Dans ce montage, les courants traversant les électrodes positive et négative sont les mêmes. Ils sont imposés grâce au potentiostat.

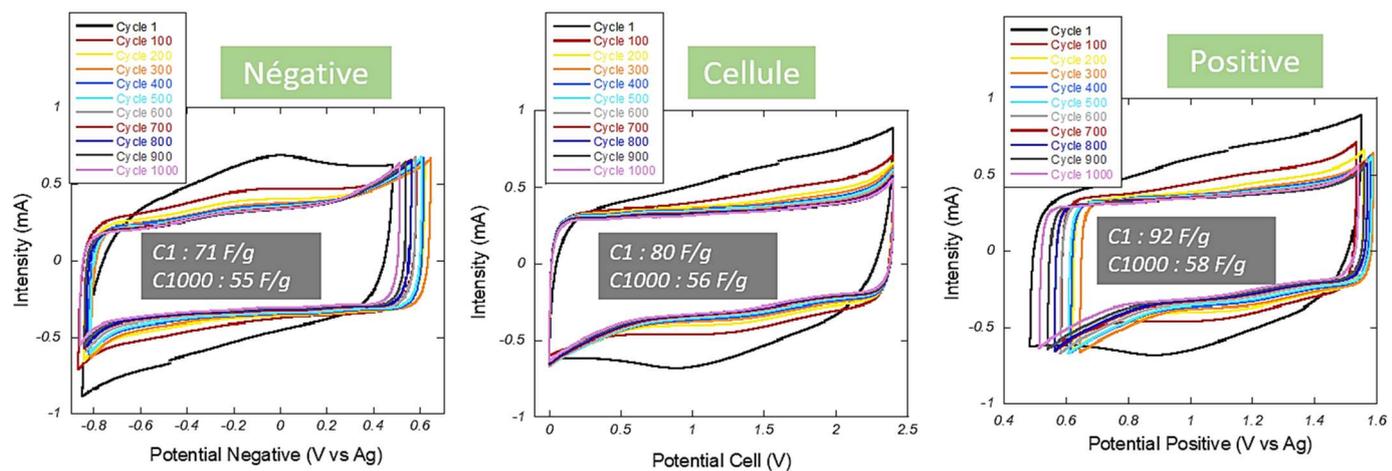


Figure 187 Voltamétrie cyclique sur 1000 cycles avec montage en trois électrodes. De gauche à droite : l'électrode négative, la cellule contenant les Si(HIPE)-Templated Carbon et l'électrode positive, mesure réalisée par Barbara Daffos

Il apparaît sur la Figure 187 que dans le cas de l'électrode positive, c'est-à-dire l'électrode de travail, le cycle se fait entre +0.4 et +1.6V. De même, on constate que vers les bas potentiels (vers +0.4V/Ag), le voltammogramme a tendance à se décaler vers les hauts potentiels avec un pic négatif qui s'amplifie aux alentours de 0.8V, ce qui signifie qu'une réaction de réduction a lieu, comme ce que l'on observait en fin de décharge sur le montage à deux électrodes.

De manière complémentaire, dans le cas de l'électrode négative c'est-à-dire la contre-électrode, le cycle se fait entre -0.8 et +0.4V/Ag. Par ailleurs, on constate que vers les hauts potentiels (vers +0.4V/Ag), le voltammogramme a tendance à se décaler vers les hauts potentiels avec un pic positif, ce qui signifie qu'une réaction d'oxydation a lieu, comme ce que l'on observait en fin de décharge sur le montage à trois électrodes. Le voltammogramme de l'électrode négative est obtenu en soustrayant le signal de l'électrode positive à celui de la cellule.

On en déduit que ce qui s'oxyde sur l'électrode négative se réduit sur l'électrode positive. On assiste à une dégradation de l'électrolyte et donc de l'interface entre carbone et électrolyte.

En effet, les espèces générées par les réactions d'oxydoréduction viennent s'adsorber sur la surface carbonée, ce qui génère des résistances supplémentaires en surface, comme le suggérerait le diagramme de Nyquist de la Figure 185, et alimentent l'oxydoréduction.

En effet, comme le montre la Figure 188, l'interface carbone-électrolyte peut être modélisée par une succession de circuits RC dérivation montés en série les uns à la suite des autres. Le diagramme de Nyquist correspondant est coudé par ces résistances, c'est-à-dire que l'impédance électrique a une pente à 45° vers les hautes fréquences puis devient verticale vers les basses fréquences.

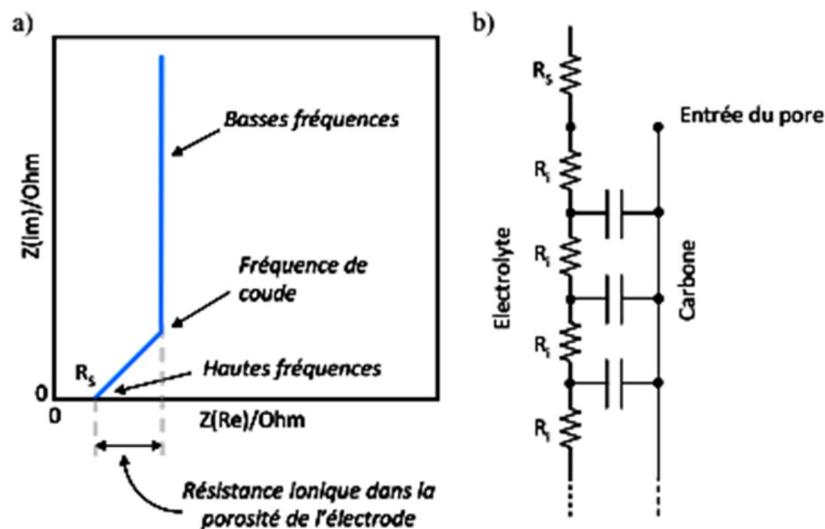


Figure 188 Diagramme de Nyquist d'une électrode poreuse de carbone d'un supercondensateur (a) et circuit équivalent d'un pore imprégné d'électrolyte composé d'un réseau de résistances R_i et de capacités (b), issu de la ref^{A7}

Il vient que l'ajout de ces résistances supplémentaires dues à l'oxydation puis à la dégradation de l'interface électrolyte/carbone devrait diminuer la capacité totale de la cellule électrochimique.

En effet, avec ce montage à trois électrodes, on remarque sur le voltammogramme de la cellule électrochimique complète (Figure 187) que la capacité mesurée au premier cycle est égale à 80F/g tandis que la capacité mesurée au millième cycle est de 56F/g. On assiste donc à une diminution de la capacité totale, comme le laissait présager le diagramme de Nyquist de la Figure 185. Cela est également cohérent avec ce que l'on observait sur le montage à deux électrodes de la Figure 181.

De plus, une autre mesure de voltamétrie cyclique à trois électrode a été effectuée en n'imposant un potentiel qu'à l'électrode positive, comme représenté Figure 189.

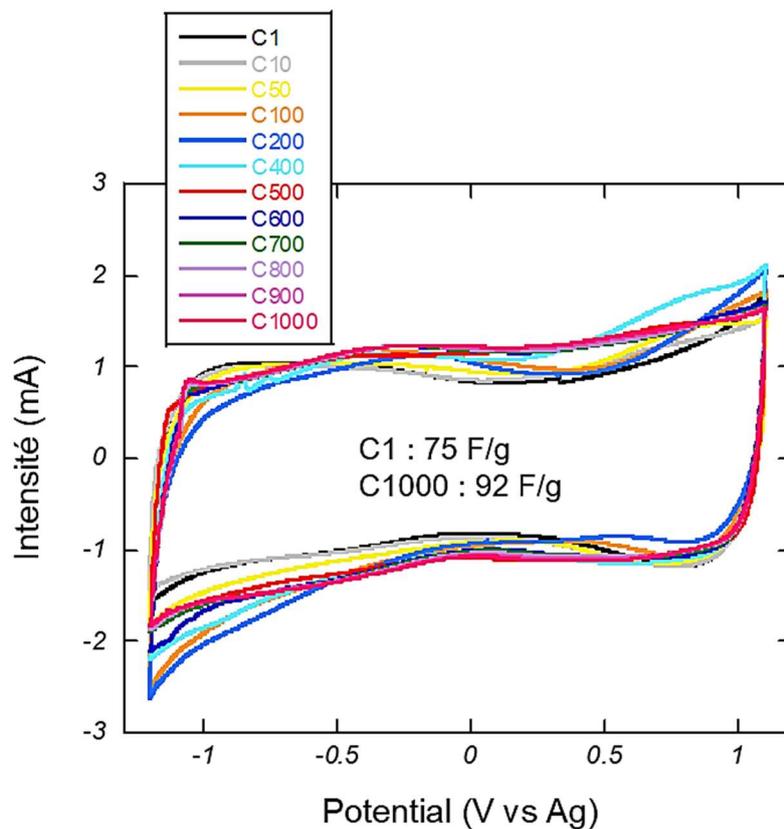


Figure 189 Voltamétrie cyclique de l'électrode positive montage 3 électrode avec référence Ag réalisée en ne contrôlant que l'électrode positive, mesure réalisée par Barbara Daffos

Sur la Figure 189, l'électrode positive ne cycle que jusqu'à 1.1V/Ag pour éviter la dégradation de l'électrolyte que l'on observait à 1.6V. Les phénomènes de réduction sont donc bien moindres que ce que l'on observait précédemment en Figure 188.

On constate toutefois une légère réduction vers -1.2V/Ag et non pas vers -0.8V/Ag comme sur la Figure 187.

Par ailleurs, on constate que la fenêtre de stabilité de l'électrolyte se situe entre 0.4 et 0.8V/Ag car il n'y a aucun pic redox dans cette fenêtre de potentiel. On obtiendrait donc un supercondensateur idéal (parfaitement rectangulaire) si on ne faisait la mesure que dans cette gamme de potentiel.

Conclusions et Perspectives

Des monolithes de carbone autosupportés contenant des micropores, mésopores et macropores ont été synthétisés à partir de monolithe de silice poreux, les Si(HIPE). Leurs propriétés mécaniques leur permettent d'être tenus en main et ce sont des matériaux non pulvérulents.

De plus, les observations au MET et HRTEM ont montré que les monolithes de carbone étaient constitués de sphères de carbone interconnectée par un réseau poreux tridimensionnel, à l'image des sphères de silice présentes dans le Si(HIPE) initial. Le fort taux de porosité (90%) du matériau final ainsi que le fait que le réseau poreux soit interconnecté en trois dimensions permettent la cohésion mécanique des monolithes. Ce matériau a également une bonne stabilité en température, car les résultats d'ATG sous air montrent qu'il faut atteindre une température supérieure à 600°C pour dégrader le monolithe de carbone.

Les données extraites des isothermes BET et de la distribution de taille de pores ont montré que l'infiltration chimique en phase vapeur était une méthode efficace pour obtenir un matériau carboné microporeux (avec un volume microporeux de 0.28cc/g) et ayant une surface spécifique élevée (921m²/g) à partir d'un monolithe de silice poreux Si(HIPE).

Par ailleurs, les mesures de voltamétrie cyclique et d'impédance électrique ont montré le caractère capacitif de ce matériau dont la capacitance est de 58F/g. De même les mesures de conductivité effectuées ont permis de démontrer le caractère semi-conducteur du monolithe de carbone.

Perspectives

Il est possible que les propriétés mécaniques soient améliorées par un recuit à haute température sous atmosphère inerte (800-1000°C), ce qui pourrait également améliorer la conductivité ainsi que la capacitance.

En revanche, la présence d'hétéroatomes de silicium, de fluor et d'oxygène pourrait potentiellement avoir un impact sur les propriétés du matériau. En effet, les tests de vieillissement en voltamétrie cyclique ont montré que des réactions d'oxydo-réduction apparaissaient au bout de quelques cycles, ce qui diminue la valeur de la capacitance et affecte le comportement capacitif du matériau. Il faudrait donc trouver une meilleure méthode de

rinçage du matériau après la dissolution de la silice à l'acide fluorhydrique que le simple rinçage répété à l'eau distillée.

Par ailleurs, les propriétés du composite Si(HIPE)/carbone ne permettent pas de l'utiliser pour le stockage d'énergie, mais nous pouvons imaginer d'autres applications telles que la dépollution de l'eau ou la captation de CO₂ du fait des nombreux micropores qu'il contient et de sa tenue mécanique. De même, sa conductivité plus élevée que celle du monolithe de carbone pourrait le rendre pertinent pour certaines applications électriques ne nécessitant pas d'avoir une capacitance élevée.

Références

1. Carn, F. *et al.* Three-dimensional opal-like silica foams. *Langmuir* **22**, 5469–5475 (2006).
2. Carn, F. *et al.* Inorganic monoliths hierarchically textured via concentrated direct emulsion and micellar templates. *J. Mater. Chem.* **14**, 1370–1376 (2004).
3. Leal-Calderon, F., Bibette, J. & Schmitt, V. *Emulsification Basic Principles. Emulsion Science* (2007).
4. Tatry, M. Emulsions de Pickering stimulables stabilisées par des microgels : des interfaces modèles aux propriétés des émulsions To cite this version : HAL Id : tel-02457104 DOCTEUR DE L ' UNIVERSITÉ DE BORDEAUX Par Marie-Charlotte TATRY Emulsions de Pickering stim. (2020).
5. C.J. Brinker; G. W. Scherer. Sol-Gel Science : The Physics and The Chemistry of Sol-Gel Processing. 462 (1990) doi:10.1016/S0254-0584(02)00315-2.
6. Livage, J., Henry, M. & Sanchez, C. Sol-gel chemistry of transition metal oxides. *Prog. Solid State Chem.* **18**, 259–341 (1988).
7. Ferry, J. D. *Viscoelastic Properties of Polymers.* (1980).
8. Audebert, P. & Miomandre, F. Procédé sol-gel de polymérisation Procédé sol-gel de polymérisation. **33**, (2016).
9. Carn, F. Intégration entre chimie douce et fluides complexes pour la genèse d ' architectures poreuses hiérarchisées : synthèses , caractérisations et application. (2006).
10. Tüysüz, H. & Schüth, F. *Ordered Mesoporous Materials as Catalysts. Advances in Catalysis* vol. 55 (2012).
11. Brun, N. Chimie intégrative pour la conception de matériaux poreux fonctionnels avancés et applications. *Thèse, Univ. Bordeaux 1* 1–309 (2010).
12. Gibson, L. J. & Ashby, M. F. *The structure of cellular solids. Cellular Solids* (2014). doi:10.1017/cbo9781139878326.004.

13. Ferdi Schiith & Kenneth S. W. Sing, W. J. *Handbook of Porous Solids*. (WILEY-VCH Verlag GmbH, 69469, 2002). doi:10.1002/9783527618286.
14. Lissant, K. J. & Mayhan, K. G. A study of medium and high internal phase ratio water/polymer emulsions. *J. Colloid Interface Sci.* **42**, 201–208 (1973).
15. Brun, N. *et al.* Hard macrocellular silica Si(HIPE) foams templating micro/macroporous carbonaceous monoliths: applications as lithium ion battery negative electrodes and electrochemical capacitors. *Adv. Funct. Mater.* **19**, 3136–3145 (2009).
16. Schüth, F. Endo- and Exotemplating to Create High-Surface-Area Inorganic Materials. *Angew. Chemie* **42**, 3604–3622 (2003).
17. Díez, N., Sevilla, M. & Fuertes, A. B. Synthesis strategies of templated porous carbons beyond the silica nanocasting technique. *Carbon N. Y.* **178**, 451–476 (2021).
18. Cohen, N. & Silverstein, M. S. Synthesis of emulsion-templated porous polyacrylonitrile and its pyrolysis to porous carbon monoliths. *Polymer (Guildf)*. **52**, 282–287 (2011).
19. Kapilov-Buchman, K. *et al.* Hierarchically porous carbons from an emulsionlated, urea-based deep eutectic. *J. Mater. Chem. A* **5**, 16376–16385 (2017).
20. Woodward, R. T., De Luca, F., Roberts, A. D. & Bismarck, A. High-surface-area, emulsion-templated carbon foams by activation of polyhipes derived from pickering emulsions. *Materials (Basel)*. **9**, (2016).
21. Woodward, R. T. *et al.* Carbon foams from emulsion-templated reduced graphene oxide polymer composites: Electrodes for supercapacitor devices. *J. Mater. Chem. A* **6**, 1840–1849 (2018).
22. Woodward, R. T. *et al.* Hypercrosslinked polyHIPEs as precursors to designable, hierarchically porous carbon foams. *Polymer (Guildf)*. **115**, 146–153 (2017).
23. Gross, A. F. & Nowak, A. P. Hierarchical carbon foams with independently tunable mesopore and macropore size distributions. *Langmuir* **26**, 11378–11383 (2010).
24. Israel, S., Gurevitch, I. & Silverstein, M. S. Carbons with a hierarchical porous structure

- through the pyrolysis of hypercrosslinked emulsion-templated polymers. *Polymer (Guildf)*. **72**, 453–463 (2015).
25. Horowitz, A., Shaul, G. & Silverstein, M. S. One-pot emulsion templating for simultaneous hydrothermal carbonization and hydrogel synthesis: porous structures, nitrogen contents and activation. *Polym. Int.* **70**, 1404–1412 (2021).
 26. Lee, K. T., Lytle, J. C., Ergang, N. S., Oh, S. M. & Stein, A. Synthesis and rate performance of monolithic macroporous carbon electrodes for lithium-ion secondary batteries. *Adv. Funct. Mater.* **15**, 547–556 (2005).
 27. Lai, C. Z., Fierke, M. A., Stein, A. & Bühlmann, P. Ion-selective electrodes with three-dimensionally ordered macroporous carbon as the solid contact. *Anal. Chem.* **79**, 4621–4626 (2007).
 28. Simon, P. Supercondensateurs : Principes et Evolutions. in *Collège de France* (2011).
 29. Roman, J. & Roman, J. Mise en forme de matériaux carbonés biosourcés par voie liquide To cite this version : HAL Id : tel-02456468 L ' UNIVERSITÉ DE BORDEAUX Mise en forme de matériaux carbonés biosourcés par voie liquide. (2020).
 30. Patel, P. S. D., Shepherd, D. E. T. & Hukins, D. W. L. Compressive properties of commercially available polyurethane foams as mechanical models for osteoporotic human cancellous bone. *BMC Musculoskelet. Disord.* **9**, 5–11 (2008).
 31. Picheau, E. *et al.* Intense Raman D Band without Disorder in Flattened Carbon Nanotubes. *ACS Nano* **15**, 596–603 (2021).
 32. Dresselhaus, M. S., Jorio, A., Hofmann, M., Dresselhaus, G. & Saito, R. Perspectives on carbon nanotubes and graphene Raman spectroscopy. *Nano Lett.* **10**, 751–758 (2010).
 33. Saleh, K. & Guigon, P. Caractérisation et analyse des poudres - Propriétés comportementales des solides divisés. *Tech. l'Ingénieur J2251*, 1–16 (2009).
 34. Oukhlef, A. Détermination de la distribution de tailles de pores d ' un milieu poreux. (Arts et Métiers ParisTech, 2011).
 35. Valette, S. Techniques de caractérisation des céramiques Techniques de

- caractérisation des céramiques. *Tech. l'ingénieur* **33**, (2015).
36. Vasquez, R. P. *et al.* Epitaxial C 60 Film on Si (111) by XPS Epitaxial C60 Film on. **242**, (1992).
 37. Bosch-Navarro, C. *et al.* Influence of the covalent grafting of organic radicals to graphene on its magnetoresistance. *J. Mater. Chem. C* **1**, 4590–4598 (2013).
 38. Sakly, N. Investigations structurale et physique du système d'oxydes à chaînes de spins Ising (Sr , Ca) 1 + xCoxMn1-xO3 Nahed Sakly To cite this version : HAL Id : tel-03153489 chaînes de spins Ising (Sr , Ca) 1 + xCoxMn1-xO3. (2021).
 39. Design, Q. Magnetic Property Measurement System MPMS 3 User's Manual. *Measurement* **56** (2016).
 40. Mathieu, H. & Fanet, H. *Physique des semiconducteurs et des composants électroniques*. (Dunod Sciences Sup, 2009).
 41. Arrhenius, S. Über die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Inversion von Rohrzucker durch Säuren. *Zeitschrift für Phys. Chemie* **4U**, 226–248 (1889).
 42. Maury, R. Conductibilité électrique des tectosilicates. II. Discussion des résultats. *Bull. la Société française Minéralogie Cristallogr.* **91**, 355–366 (1968).
 43. Lacorre, P., Goutenoire, F., Bohnke, O., Retoux, R. & Laligant, Y. Designing fast oxide-ion conductors. *Nature* **404**, 9–11 (2000).
 44. Lassègues, J. Supercondensateurs. *Tech. l'ingénieur* **33**, (2001).
 45. Bedioui, F. Voltampérométrie sur électrode solide - Introduction Voltampérométrie sur électrode solide. **33**, (2008).
 46. Bedioui, F. & Griveau, S. Voltampérométrie sur électrode solide - Diverses géométries d'électrode. *trie Voltampe lectrode solide sur e.* **33**, (2009).
 47. Segalini, J. Etude de l'adsorption des ions dans des carbones microporeux ; application aux supercondensateurs. *Thèse, Toulouse, Univ. Paul Sabatier* (2012).

Conclusion Générale

Dans ce travail de thèse, cinq matériaux carbonés ont été synthétisés par infiltration chimique en phase vapeur et testés pour des applications au stockage d'énergie dans des électrodes de supercondensateurs. Quatre de ces matériaux sont des carbones moulés sur zéolithe, et le cinquième est un carbone moulé sur monolithe de silice. Ce-dernier a fait l'objet d'un dépôt de brevet. Le but de ces travaux était d'obtenir un matériau ayant le plus de micropores possibles (de taille inférieure à 2nm) et une surface spécifique élevée tout en maximisant sa capacitance.

Le matériau initial, noté ZTC2 Diphasique, est un carbone microporeux moulé sur zéolithe composé de deux types de carbone distincts détectables à l'analyse thermogravimétrique sous air. Ce matériau présente un comportement capacitif mais une faible capacitance (20F/g) et une faible surface spécifique (760m²/g) et un volume microporeux de 0.28cc/g. Les travaux réalisés sur les carbones moulés sur zéolithe consistaient à améliorer les performances de ce matériau initial, soit en le modifiant par combustion incomplète après synthèse, soit en modifiant les paramètres de l'infiltration chimique en phase vapeur.

Le chapitre 3 sur la combustion diffusive expose une méthode permettant de modifier la structure et surtout d'augmenter la surface spécifique (qui passe à 1188m²/g) ainsi que le volume microporeux de ZTC2 Diphasique. On obtient ainsi un matériau noté ZTC après combustion diffusive. Toutefois, cette combustion incomplète n'a pas permis d'améliorer la capacitance du matériau, qui reste à 20F/g, et a provoqué l'apparition de fonctions oxygénées sur la surface carbonée, ce qui rend ce matériau non pertinent pour des électrodes de supercondensateur.

Le chapitre 4 sur la synthèse de ZTC monophasique expose deux méthodes différentes permettant de synthétiser des carbones moulés sur zéolithe ne contenant qu'une seule phase visible à l'analyse thermogravimétrique sous air. La première méthode consiste à augmenter la masse de zéolithe dans le réacteur d'infiltration chimique en phase vapeur tout en gardant les mêmes débits et température que le matériau initial ZTC2 Diphasique. Ce matériau est noté ZTC1 Masse Zéolithe. La seconde méthode consiste à diminuer les débits de gaz vecteur et hydrocarbure tout en gardant la même température d'infiltration que ZTC2 Diphasique. Ce

matériau est noté ZTC1 Débits Gaz. Les caractérisations réalisées ont permis de conclure que ZTC1 Masse Zéolithe était le plus adéquat pour le stockage d'énergie, tant en termes de capacitance (120F/g), surface spécifique (1692m²/g) que de volume microporeux (0.63cc/g).

Enfin, le chapitre 5 sur la synthèse d'un monolithe de carbone microporeux autosupporté à partir d'un monolithe de silice nous a permis de démontrer qu'il était possible de répliquer la cohésion d'un matériau par infiltration chimique en phase vapeur. Ce matériau est noté Si(HIPE)-Templated Carbon. On obtient donc un matériau non pulvérulent, ce qui diminue les risques de l'inhaler et donc sa dangerosité, ce qui le rend pertinent pour des applications industrielles. Ce monolithe de carbone est notamment pertinent pour le stockage d'énergie, puisque la capacitance obtenue est de 58F/g, sa surface spécifique de 921m²/g et son volume microporeux de 0.28cc/g.

En résumé, ces travaux de thèse ont montré qu'effectivement, les carbones moulés sur matériaux modèles (zéolithe ou monolithes de silice) sont pertinents pour le stockage d'énergie dans les électrodes de supercondensateur.

Toutefois, ce sont des matériaux dont la synthèse nécessite des fours à haute température ainsi qu'un traitement à l'acide fluorhydrique ; ce qui est contraignant en termes de coût et de dangerosité. On ne peut pas non plus obtenir ces matériaux à partir de déchets organiques, contrairement au carbone activé.

Une application industrielle de ces travaux serait donc la valorisation de déchets industriels, à savoir les catalyseurs cokés dans l'industrie pétrochimique pour le craquage d'hydrocarbures. Ainsi, une des perspectives de ce travail de thèse serait d'élargir cette étude à d'autres types de zéolithes et autres catalyseurs à base de silice, pour voir si tous les catalyseurs industriels cokés seraient recyclables en carbone moulé sur matériau modèle.

Par ailleurs, on pourrait explorer les autres utilisations possibles pour les matériaux synthétisés, notamment la dépollution de l'eau, la captation de CO₂, ou encore le stockage d'hydrogène.

Table des Illustrations

Figures

Figure 1 Diagramme de Ragone positionnant différentes sources de stockage d'énergie en fonction de leur densité d'énergie et de leur puissance, les durées inscrites sur les diagonales correspondent aux temps de charge-décharge, issu de la ref ¹	5
Figure 2 Exemples d'application des supercondensateurs : aéronautique, voiture électrique, tramway électrique et grue portuaire. Source des images : www.airbus.com, Argone Nal Lab, Alstom	7
Figure 3 Carbone activé, issu de la ref ⁶	8
Figure 4 Schéma d'un supercondensateur, issu de la ref ⁶	9
Figure 5 Electrolyte organique : tétraéthylammonium C ₂ H ₅ tétrafluoroborate BF ₄ ⁻ dissout dans l'acétonitrile (ACN), issu de la ref ⁶	9
Figure 6 Taille des ions tétraéthylammonium et tétrafluoroborate avec et sans solvation à l'acétonitrile, ref ^{6,10}	11
Figure 7 Charge et décharge d'un supercondensateur, issu de la ref ⁶	12
Figure 8 Schéma d'un supercondensateur à l'état déchargé (a) et à l'état chargé (b), image issue de la ref ¹¹	13
Figure 9 Capacité de double couche électrochimique, issu de la ref ⁶ , adapté	13
Figure 10 Hétéroatomes et fonctions communément présentes dans le carbone activé ¹³	14
Figure 11 Distinction entre macropores, mésopores et micropores, ref ⁴⁶	15
Figure 12 Modèle de l'adsorption d'ions dans les micropores, mésopores et macropores, issu de la ref ⁶	15
Figure 13 Capacitance spécifique en fonction de la taille de pores (A) Schémas d'ions solvatés confinés dans des pores avec des distances entre deux murs supérieures à 2nm (B), comprises entre 1 et 2nm (C) et plus petites que 1 nm (D), issu de la ref ¹⁶	16
Figure 14 Capacité gravimétrique en fonction de la taille de pore, C ₊ , C ₋ et C _{total} étant respectivement les capacités de l'électrode positive, de l'électrode négative, et de la cellule électrochimique, issu de la ref ¹⁸	17
Figure 15 Confinement géométrique d'ions dans des pores extrêmement petits. Les anions et les cations entrent dans les pores sans molécules de solvant autour d'eux. Par conséquent, on peut affirmer que les ions entrent dans les pores après dessolvation partielle ou totale, (TEA= tétraéthylammonium, AN=acétonitrile) ref ¹⁸	18
Figure 16 Représentation des orbitales atomiques (OA) du carbone (haut) et des orbitales moléculaires (OM) des liaisons carbone-carbone, image issue de la ref ¹⁹	19
Figure 17 Description du carbone activé ⁶	20
Figure 18 Structure Schwarzite décrite par McKay et Terrones en 1991. Les 8 écrits sur la figure sont les octogones de la structure tandis que les 6 sont les hexagones, ref ²⁰	20
Figure 19 Maille élémentaire du cristal de Mackay ou Schwarzite ²¹	21
Figure 20 Empilement de plusieurs mailles élémentaires du cristal de Mackay ou Schwarzite ²¹	21
Figure 21 Structure d'un fullerene C ₆₀ , ref ²⁷	21
Figure 22 (a) Schéma résumant la méthode de fabrication de carbone poreux moulé sur matériau modèle (b) cas du matériau microporeux (c) matériau mésoporeux (d) macroporeux, issu de la ref ³¹ , modifié	23
Figure 23 Tétraèdre de silice, image issue de la ref ³³	24
Figure 24 (a) Silice en poudre (b) billes de gel de silice (c) monolithes de quartz, source des images : Wikimedia Commons	24

Figure 25 Un exemple de zéolithe Faujasite trouvée à l'état naturel dans les carrières de Limberg en Allemagne, source de l'image : Wikimedia Commons	25
Figure 26 Maille élémentaire de la faujasite. Les atomes de silicium sont représentés en bleu et les atomes d'aluminium sont représentés en rouge, et l'oxygène n'est pas représenté. Source de l'image : Wikimedia Commons.....	26
Figure 27 Schéma de l'infiltration chimique en phase vapeur (CVI), source : Wikimedia Commons ...	27
Figure 28 Schéma de la méthode de fabrication de la zeolite-templated carbon (ZTC) adapté des ref 28,52,53	28
Figure 29 Caractéristiques des ZTC de type I, type II et type III ²⁸	29
Figure 30 Schéma de Synthèse de la ZTC ¹	38
Figure 31 Représentation schématique de la charpente de la faujasite. Les cages sodalite, supercages, prismes hexagonaux et fenêtre dodécagonales sont surlignées en couleur, issu de la ref ²	39
Figure 32 Phénomènes physico-chimiques ayant lieu dans un réacteur de CVI ¹¹	41
Figure 33 Profil de vitesse et couche limite ¹²	43
Figure 34 Profil de concentration des réactifs et couche limite ¹⁴	43
Figure 35 Molécule de n-butane, source de l'image : Wikimedia Commons	44
Figure 36 Craquage du n-butane à 750°C, d'après les ref ^{10,16,17,19,22-26}	45
Figure 37 Diagramme de diffraction des rayons X ($\lambda=1.54\text{\AA}$) d'un pyrocarbone, « x7 » correspond au grossissement appliqué aux pics moins intenses afin de les rendre plus visible, issu de la ref ²⁸	46
Figure 38 Exemple de spectre Raman du pyrocarbone, issu de la ref ²⁸	46
Figure 39 Schéma de l'installation, adapté de la ref ²⁹	47
Figure 40 Zéolithe dans le creuset avant insertion dans le four	47
Figure 41 Profil de température du four de CVI, réalisé avec un thermocouple N et thermomètre de marque LS-83, les points bleus correspondent aux points expérimentaux et la courbe en pointillés à une courbe de tendance reliant les points entre eux.	48
Figure 42 Variation de la température au cours du temps lors de la CVI	50
Figure 43 Masse de carbone par gramme de composite Zeolite/Carbone en fonction du TOS.....	50
Figure 44 Réaction de déalumination de la zéolithe par traitement acide ³⁰	51
Figure 45 Représentation du réseau de la faujasite Y avant (a) et après (b) déalumination par traitement acide ⁹ Les points noirs représentent les atomes de silicium et les points rouge les atomes d'aluminium. Par souci de clarté, l'oxygène n'est pas représenté	51
Figure 46 Installation d'analyse thermogravimétrique commercialisée par TA instrument ³³	53
Figure 47 Schéma du four de l'ATG utilisé dans cette étude. D'après la documentation technique de TA instruments et la ref ³⁴	54
Figure 48 Exemple d'analyse thermogravimétrique sous air d'un composite Zéolithe/Carbone pour la détermination de la masse de carbone par gramme de zéolithe	55
Figure 49 Analyse thermogravimétrique sous air du matériau initial présentant deux pics sur la dérivée ATG, rampe constante de 5°C/min	56
Figure 50 Spectres Raman de différents carbone hybridés sp ² , ref ³⁵	57
Figure 51 Maille élémentaire définie par les vecteurs unitaires <i>a</i> , <i>b</i> et <i>c</i> . OL et SN sont respectivement les directions [201] et [110], ref ³⁸	59
Figure 52 Intersection d'un plan réticulaire d'indice de Miller (hkl) et des vecteurs unitaires. ON=d=distance interplanaire, ref ³⁸	59
Figure 53 Principe de diffraction des rayons X, source de l'image: Wikimedia Commons.....	60
Figure 54 Emission en XPS : Un photon incident provoque l'émission d'un photoélectron, issu de la ref ³⁹	62
Figure 55 Exemple de spectre XPS d'une structure carbonée, issu de la ref ³⁹	63

Figure 56 Principe de l'adsorption ⁴⁰	64
Figure 57 Droite BET ⁴⁰	65
Figure 58 Schéma des étapes d'adsorption et de remplissage des pores d'une isotherme d'adsorption de type I et type IV, issu de la ref ⁴⁷	67
Figure 59 Les différentes isothermes d'adsorption selon l'IUPAC, issu de la ref ⁵¹ , modifié	67
Figure 60 (a) Exemple d'isotherme BET et type IV et (b) d'analyse DFT pour l'adsorption du diazote à 77K sur une silice poreuse ⁵³	68
Figure 61 Evolution du potentiel de l'électrode en fonction du temps, issu de la ref ⁴⁷	70
Figure 62 Principe du dispositif de mesure d'impédance électrique, issu de la ref ⁵⁵	70
Figure 63 Spectres d'Impédance et de voltamétrie cyclique de quelques circuits électriques ⁵⁶	72
Figure 64 Circuit équivalent d'une cellule électrochimique ⁵⁷	72
Figure 65 Un exemple de voltamétrie cyclique de ZTC.....	73
Figure 66 Montage Swagelok 9mm montage 2 électrodes 15mg/cm ² avec séparateur en cellulose et électrolyte 1.5M tétraéthylammonium tétrafluoroborate.....	76
Figure 67 Analyse thermogravimétrique sous air du matériau initial présentant deux pics sur la dérivée ATG, rampe constante de 5°C/min	84
Figure 68 Quotient de réaction K en fonction de la température, d'après la ref ⁶	86
Figure 69 Schéma Single Film Model et Double Film Model, faits à partir des ref ^{5,9-11}	87
Figure 70 Concept des résistances chimiques et diffusives, d'après les ref ^{14,18,19}	88
Figure 71 Profil de concentration en oxygène en fonction du module de Thiele, adapté de la ref ²² ...	89
Figure 72 Schéma du modèle de spot ignition basé sur le transfert de masse et de chaleur ²⁰	90
Figure 73 Mécanisme de réaction de combustion du graphite avec des molécules d'oxygène, issu de la ref ¹⁴	91
Figure 74 Diagramme d'Arrhénius représentant les différents régimes de la réaction de combustion, les gammes de températures explicitées en haut de l'image s'appliquent au graphite. D'après les ref ^{7,8,14,32} et adapté en partie par Ferdinand Hof	94
Figure 75 Schéma représentant le shrinking core model et le mécanisme de Langmuir-Hinshelwood ainsi que le principe de la méthode des isothermes successives (SIS) par analyse thermogravimétrique ref ⁴	97
Figure 76 Exemple de mesure SIS avec des palliers de 20 min espacés de 10°C d'un noir de carbone à une pression partielle en oxygène de 14475Pa et, en insert, analyse de données exploitant le shrinking core model pour remonter à K _{GM} ref ³³	97
Figure 77 Evolution de l'énergie d'activation en fonction de la pression partielle d'oxygène pour les hautes et basses température, a) pour le noir de carbone Ketjenlack, b) pour le noir de carbone Ensaco, c) pour les nanotubes multiparois Mer et d) pour le graphite Asbury, ref ³³	98
Figure 78 Successive Isothermal Step sur un échantillon de ZTC diphasique.....	99
Figure 79 Diagramme d'Arrhénius de la Zeolite-Templated Carbon réalisé selon le modèle de Walker et Rusinko avec la méthode développée par Picheau, Hof, et al. ⁴	100
Figure 80 Energie d'activation en fonction de la fraction molaire d'oxygène de la ZTC diphasique, les basses températures sont comprises entre 480 et 560°C et les hautes températures sont comprises entre 570 et 700°C	101
Figure 81 Schéma de la méthode de combustion sélective utilisée, d'après Wikimedia Commons, la documentation technique de TA instrument, et les ref ^{8,43}	103
Figure 82 Méthode SIS sans injecter d'air (pur azote) appliquée sur la ZTC diphasique sortie de la boîte à gants avec et sans pallier de 2h à 150°C sous azote pour désorber l'eau	104
Figure 83 Traitement thermique de la ZTC par combustion diffuse dans l'ATG	106
Figure 84 Images TEM de la ZTC avant combustion diffuse.....	108

Figure 85 Image TEM de la ZTC après combustion diffusive.....	108
Figure 86 Distribution de taille de pores de la zéolithe et des ZTC avant et après combustion diffusive	110
Figure 87 Isothermes BET de la zéolithe et des ZTC avant et après combustion diffusive.....	110
Figure 88 Spectre Raman à 532nm de la ZTC avant combustion diffusive, de la ZTC après combustion diffusive, de la ZTC après combustion diffusive corrigée par une ligne de base, et le spectre Raman théorique de la Schwarzite obtenue à partir de la Faujasite (spectre théorique obtenu par l'équipe de Jean-Christophe Charlier de l'université de Louvain).....	111
Figure 89 Ajustement du spectre Raman à 532nm de l'échantillon de ZTC après combustion diffusive. Le spectre Raman a été corrigé avec une ligne de base	114
Figure 90 Spectre Raman théorique de la Schwarzite obtenue à partir de Zéolithe Faujasite, calculs réalisés par Jean-Christophe Charlier et Gian-Marco Riganese à l'Université Catholique de Louvain	114
Figure 91 Diffraction des rayons X ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) de la zéolithe initiale, de la ZTC avant combustion diffusive et de la ZTC après combustion diffusive.....	115
Figure 92 Analyse thermogravimétrique sous air de la ZTC diphasique avant combustion diffusive	117
Figure 93 Analyse thermogravimétrique sous air de la ZTC après combustion diffusive	117
Figure 94 ATG plateau à 1000°C sous azote.....	119
Figure 95 Spectre XPS C1s de ZTC avant combustion diffusive, mesure réalisée par Christine Labrugère-Sarroste à Placamat	123
Figure 96 Spectre XPS C1s de ZTC après combustion diffusive, mesure réalisée par Christine Labrugère-Sarroste à Placamat	123
Figure 97 Impédance électrique du carbone activé, de la ZTC avant combustion diffusive et de la ZTC après combustion diffusive	124
Figure 98 Voltamétrie cyclique du carbone activé, de la ZTC avant combustion diffusive (C=20F/g) et de la ZTC après combustion diffusive (C=20F/g).....	124
Figure 99 Analyse thermogravimétrique et dérivée de ZTC obtenues à partir de différents paramètres, extrait de la ref ⁵	134
Figure 100 étapes chimiques du réarrangement de la molécule A (réactif) et la molécule B (produit) sur un grain de catalyseur poreux, adapté de la ref ¹⁰	136
Figure 101 Effet de la taille de pores sur la diffusivité, issu des ref ^{13,14,17}	138
Figure 102 Diffusion de Knudsen d'une molécule de gaz des un milieu poreux par collision contre les parois du matériau poreux, où d est le diamètre du pore et l le libre parcours moyen de la molécule de gaz. Source de l'image : Wikimedia Commons.....	138
Figure 103 Ratio entre la concentration en réactif à l'entrée du pore C_s et en $x C_p, i * x$ en fonction de la distance X à partir de l'entrée du pore de longueur L pour différentes valeurs du module de Thiele ϕ et différentes valeurs du facteur d'efficacité η , adapté de la ref ²²	141
Figure 104 Composite Zéolithe/Carbone : feuillet de graphène plaqué sur les parois de la zéolithe, adapté de la ref ²⁶	142
Figure 105 Densité de sites de nucléation en fonction du temps, issu de la ref ³¹	143
Figure 106 Illustration d'un joint de grain entre deux cristallites (Image issue de Wikimedia Commons)	143
Figure 107 Classification des joints de grains a) Joint de flexion pure b) joint de torsion pure c) Joint asymétrique ³²	143
Figure 108 Image MEB de zéolithe avant infiltration au carbone, issue de la ref ³³	144
Figure 109 Image MEB de ZTC, issue de la ref ³³	144
Figure 110 Début du dégazage, image réalisée par Sara AMAR©	148

Figure 111 Fin du dégazage : apparition de bulles et matériau collé au fond du pot, image réalisée par Sara AMAR©	148
Figure 112 Analyse thermogravimétrique sous air du matériau ZTC2 Diphasique.....	149
Figure 113 Analyse Thermogravimétrique sous air de la ZTC1 Débits Gaz.....	149
Figure 114 Analyse Thermogravimétrique sous air de la ZTC1 Masse Zéolithe.....	149
Figure 115 Image MEB de la Zéolithe Faujasite Initiale	151
Figure 116 Image MEB de ZTC2 Diphasique.....	151
Figure 117 Image MEB de ZTC1 Débits Gaz.....	151
Figure 118 Image MEB de ZTC1 Masse Zéolithe	151
Figure 119 Image MET de ZTC2 Diphasique	154
Figure 120 Image MET de ZTC1 Débits Gaz.....	154
Figure 121 Image TEM de ZTC1 Débits Gaz pour la tomographie électronique, image réalisée par Daniel Ferry au CINAM	154
Figure 122 Reconstitution du grain de ZTC1 Débits Gaz de la Figure 121 par tomographie électronique, image réalisée par Daniel Ferry au CINAM	154
Figure 123 Image MET de la ZTC1 Masse Zéolithe.....	154
Figure 124 Image TEM à faible grossissement de ZTC1 Masse Zéolithe.....	154
Figure 125 Spectre Raman à 532nm des matériaux ZTC2 Diphasique, ZTC1 Masse Zéolithe et ZTC1 Débits Gaz.....	155
Figure 126 Ajustement du spectre Raman à 532nm de l'échantillon ZTC1 Masse Zéolithe	157
Figure 127 Ajustement du spectre Raman à 532nm de l'échantillon ZTC1 Débits Gaz	157
Figure 128 Ajustement du spectre Raman à 532nm de l'échantillon ZTC2 Diphasique	157
Figure 129 Diffraction des Rayons X à $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ de la zéolithe initiale, des matériaux ZTC2 Diphasique, ZTC1 Masse Zéolithe et ZTC1 Débits Gaz, mesure réalisée par Ahmed Bentaleb	159
Figure 130 Diffraction des Rayons X à $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ aux petits angles sous air des matériaux ZTC2 Diphasique, ZTC1 Masse Zéolithe et ZTC1 Débits Gaz, mesure réalisée par Ahmed Bentaleb	159
Figure 131 Diffraction des Rayons X de l'échantillon ZTC1 Débits Gaz effectuée sans capillaire, mesure réalisée par Eric Lebraud à l'ICMCB.....	160
Figure 132 Isothermes BET réalisées sous argon 77K de la zéolithe initiale, de la ZTC monophasique obtenue en diminuant les débits de gaz, de la ZTC monophasique obtenue en augmentant la masse de zéolithe et de la ZTC diphasique, mesures réalisées par Barbara Daffos au CIRIMAT.....	163
Figure 133 Distribution de taille de pores de la zéolithe initiale, de la ZTC monophasique obtenue en diminuant les débits de gaz, de la ZTC monophasique obtenue en augmentant la masse de zéolithe et de la ZTC diphasique, mesures réalisées par Barbara Daffos au CIRIMAT.....	164
Figure 134 Spectre XPS C1s de ZTC1 Masse Zéolithe.....	167
Figure 135 Spectre XPS C1s du fullerene C60, extrait de la ref ^{f41} , modifié.....	167
Figure 136 Spectre XPS C1s de ZTC1 Débits Gaz	167
Figure 137 Spectre XPS C1s du graphite, extrait de la ref ^{f42}	167
Figure 138 Spectre XPS C1s de ZTC2 Diphasique	167
Figure 139 Pyramidalisation de l'angle de liaison dans un fullerene, issu de la ref ^{f40}	167
Figure 140 Pourcentage atomique d'oxygène en fonction de la profondeur de décapage obtenu par spectroscopie Auger pour l'échantillon ZTC1 Masse Zéolithe, mesure réalisée par Nithavong Cam et Mélanie Vaudescaal à Placamat.....	171
Figure 141 Pourcentage atomique d'oxygène en fonction de la profondeur de décapage obtenu par spectroscopie Auger pour l'échantillon ZTC1 Débits Gaz, mesure réalisée par Nithavong Cam et Mélanie Vaudescaal à Placamat.....	171

Figure 142 Mesure de voltamétrie cyclique du carbone activé YP50F, de ZTC2 Diphasique, de ZTC1 Masse Zéolithe et de ZTC1 Débits Gaz, mesures réalisées par Barbara Daffos au CIRIMAT	173
Figure 143 Mesure d'impédance électrique du carbone activé YP50F, de ZTC2 Diphasique, de ZTC1 Masse Zéolithe et de ZTC1 Débits Gaz, mesures réalisées par Barbara Daffos au CIRIMAT	173
Figure 144 Schéma simplifié de particule de carbone. Les points noirs représentent les cations adsorbés contribuant à la capacité de l'électrode et les points rouges indiquent les cations spécifiquement adsorbés et piégés dans un étranglement formé par les particules de carbone. Extrait de la ref ^{43,44}	174
Figure 145 Illustration d'une émulsion directe huile/eau à gauche, et d'une émulsion inverse eau/huile à droite Ref ⁴	183
Figure 146 Procédé sol-gel, issu de la ref ¹⁰	185
Figure 147 Molécule de TEOS, source : Wikimedia Commons	185
Figure 148 Mécanisme d'hydrolyse et de condensation d'un alcoxyde de silicium, adapté de la ref ¹¹	186
Figure 149 Monolithe Si(HIPE) (a) et image MEB correspondante (d), adapté de la ref ¹⁵	187
Figure 150 Deux prototypes de réplification de structure poreuse pour l'obtention d'un matériau carboné. A gauche : si le réseau poreux est continu et si un taux élevé de carbone infiltré est atteint, alors un solide poreux correspondant au matériau initial est obtenu. A droite : si les pores du matériau initial ne sont pas interconnectés ou si le taux de carbone infiltré n'est pas suffisant, alors la structure carbonée s'effondre, ref ¹⁶	188
Figure 151 Schéma de synthèse de carbone poreux à partir de la carbonisation de polyHIPE ¹⁷	189
Figure 152 Méthode de synthèse pour générer une mousse de carbone macromoléculaire à partir de Si(HIPE) développée par N. Brun et collaborateurs ¹⁵	190
Figure 153 Monolithe de carbone (c) et image MEB correspondante (e) obtenu par N. Brun et ses collaborateurs à partir de Si(HIPE), ref ¹⁵	190
Figure 154 Schéma de synthèse des Si(HIPE), image réalisée par Antoine Vardon©	191
Figure 155 Schéma de synthèse de HIPE-Templated Carbon	193
Figure 156 Schéma du dispositif de mesure en compression, d'après la ref ²⁹ , modifié	195
Figure 157 Mesure en compression du Si(HIPE), du composite Si(HIPE)/Carbone et du monolithe Si(HIPE)-Templated Carbon.	196
Figure 158 Analyse thermogravimétrique sous air du composite Si(HIPE)/Carbone avant traitement HF	199
Figure 159 Analyse thermogravimétrique sous air du monolithe de carbone Si(HIPE)-Templated Carbon après traitement HF.....	199
Figure 160 De gauche à droite : Images au Microscope Electronique à Balayage du Si(HIPE), du composite Si(HIPE)/Carbone, et du HIPE-Templated Carbon. En bas : les photos macroscopiques des trois monolithes	200
Figure 161 Image TEM des Si(HIPE)-Templated Carbon (a) à faible grossissement (b) à grossissement moyen en zoomant sur une sphère de carbone (c) à fort grossissement en zoomant sur les grains constitutifs des sphères de carbone	201
Figure 162 Images HRTEM du Si(HIPE)-Templated Carbon, réalisées au laboratoire CEMES par l'équipe de Marc Monthieux.....	203
Figure 163 Spectres Raman du composite Si(HIPE)/ Carbone et du Si(HIPE)-Templated carbone pour une longueur d'onde de 532nm.....	204
Figure 164 Courbes d'ajustement du spectre Raman du Si(HIPE)-Templated Carbon	206
Figure 165 Diffraction des rayons X ($\lambda=1.54\text{\AA}$) des HIPE-Templated Carbone, du composite Si(HIPE)/ Carbone et du Si(HIPE) initial	206

Figure 166 Diffraction des rayons X aux petits angles ($\lambda=1.54\text{\AA}$) des HIPE-Templated Carbone, du composite Si(HIPE)/ Carbone et du Si(HIPE) initial	209
Figure 167 Isotherme BET du Si(HIPE), du composite SI(HIPE)/Carbon et du Si(HIPE)-Templated Carbon, mesure réalisée par Barbara Daffos au CIRIMAT	211
Figure 168 Distribution de taille de pore du Si(HIPE), du composite Si(HIPE)/ Carbone et du Si(HIPE)-Templated Carbon, mesure réalisée par Barbara Daffos au CIRIMAT	211
Figure 169 Angle de contact liquide/solide, issu de la ref ^{f33}	213
Figure 170 Principe de la porosimétrie au mercure, issu de la ref ^{f34}	214
Figure 171 Porosité et différentes formes de pores, issu de la ref ^{f33}	214
Figure 172 Paramètres de la porosimétrie au mercure	215
Figure 173 Intrusion différentielle en fonction de la taille de pore sur un échantillon de Si(HIPE)-Templated Carbon par porosimétrie au mercure (mesures réalisées par Marie-Anne Dourges à l'ISM)	216
Figure 174 Spectre XPS C1s du monolithe de carbone Si(HIPE)-Templated Carbon dans la masse (temps de décapage 60s), mesure réalisée par Chrisine Labrugère-Sarroste	219
Figure 175 Système du PPMS, image adaptée des ref ^{f38,39}	221
Figure 176 Montage faux quatre points de mesure de conductivité pour le PPMS,	221
Figure 177 Conductivité en fonction de la température du composite Si(HIPE)/Carbone et du Si(HIPE)-Templated Carbon final, mesures réalisées par Mathieu Rouzières.....	222
Figure 178 Loi d'Arrhénius appliquée à la conductivité des échantillons Composite Si(HIPE)/Carbone et Si(HIPE)-Templated Carbon.....	224
Figure 179 Impédance électrique, du composite Si(HIPE)/Carbone, et du monolithe de carbone Si(HIPE)-Templated Carbon, mesure réalisées au CIRIMAT par Barbara Daffos à partir d'un film PTFE 5%.....	225
Figure 180 Voltamétrie Cyclique du composite Si(HIPE)/Carbone et du monolithe de carbone Si(HIPE)-Templated Carbon, mesure réalisées au CIRIMAT par Barbara Daffos à partir d'un film PTFE 5%.....	226
Figure 181 Voltamétrie cyclique 1000 cycles avec montage à deux électrodes du monolithe de carbone Si(HIPE)-Templated Carbon, mesure réalisée par Barbara Daffos.....	227
Figure 182 Principe d'une cellule électrochimique en couche mince à électrode indicatrice disque plan, issu de la ref ^{f46}	228
Figure 183 Courbe intensité-potentiel théorique pour une voltamétrie cyclique à trois électrodes, ref ^{f46} . Dans la pratique, on observe un voltamogramme déformé (voir Figure 187)	230
Figure 184 Montage 3 électrodes avec une électrode de référence Ag, image réalisée par Barbara Daffos	231
Figure 185 Impédance électrique du Si(HIPE)-Templated Carbon avant et après cyclage, mesure réalisée par Barbara Daffos.....	232
Figure 186 Circuit RC en dérivation.....	232
Figure 187 Voltamétrie cyclique sur 1000 cycles avec montage en trois électrodes. De gauche à droite : l'électrode négative, la cellule contenant les Si(HIPE)-Templated Carbon et l'électrode positive, mesure réalisée par Barbara Daffos.....	233
Figure 188 Diagramme de Nyquist d'une électrode poreuse de carbone d'un supercondensateur (a) et circuit équivalent d'un pore imprégné d'électrolyte composé d'un réseau de résistances R_i et de capacités (b), issu de la ref ^{f47}	234
Figure 189 Voltamétrie cyclique de l'électrode positive montage 3 électrode avec référence Ag réalisée en ne contrôlant que l'électrode positive, mesure réalisée par Barbara Daffos.....	235

Tableaux

Tableau 1 Comparaison des performances des batteries et des supercondensateurs, ref ^{3,5,6} , les points rouges représentent les avantages d'une technologie par rapport à l'autre * pour récupérer la totalité de l'énergie stockée : ** temps minimal de décharge avec un rendement de 90%.....	6
Tableau 2 Sélectivités des produits de la pyrolyse du butane ²²	45
Tableau 3 Valeurs usuelles d'aires de section d'adsorbats courants en BET ainsi que leurs températures d'adsorption ⁴¹	66
Tableau 4 Valeurs d'énergies d'activation pour des pressions partielles faibles en oxygène issues de la littérature	96
Tableau 5 Tableau récapitulant les résultats de BET et NLDFT avant et après combustion diffusive	109
Tableau 6 Composition atomique en extrême surface (temps de décapage 0s) déterminée par XPS des échantillons de ZTC avant et après combustion diffusive	120
Tableau 7 Composition atomique dans le massif du matériau (temps de décapage 60s) déterminée par XPS des échantillons de ZTC avant et après combustion diffusive	120
Tableau 8 Position des pics et pourcentage de carbone C sp ² et C sp ³ dans les ZTC avant et après combustion diffusive, pour les spectres XPS C1s en extrême surface (temps de décapage 0s).....	122
Tableau 9 Paramètres de synthèse pour les matériaux ZTC2 Diphasique, ZTC1 Masse Zéolithe, et ZTC2 Débits Gaz.....	146
Tableau 10 Paramètres structuraux de la zéolithe initiale et des échantillons ZTC2 Diphasique, ZTC1 Masse Zéolithe et ZTC1 Débits Gaz déterminés par les lois de Bragg et de Scherrer.....	160
Tableau 11 Tableau récapitulant les résultats de BET et de NLDFT de la Zéolithe initiale, de ZTC2 Diphasique, de ZTC1 Débits Gaz et de ZTC1 Masse Zéolithe, mesures réalisées par Barbara Daffos au CIRIMAT	163
Tableau 12 Position des pics et pourcentage de carbone C sp ² et C sp ³ dans les matériaux ZTC2 Diphasique, ZTC1 Débits Gaz et ZTC1 Masse Zéolithe pour les spectres XPS C1s	166
Tableau 13 Composition atomique en extrême surface (temps de décapage 0s) déterminée par XPS des échantillons ZTC2 Diphasique, ZTC1 Débits Gaz et ZTC1 Masse Zéolithe	168
Tableau 14 Composition atomique dans la masse des matériaux (temps de décapage 60s) déterminée par XPS des échantillons ZTC2 Diphasique, ZTC1 Débits Gaz et ZTC1 Masse Zéolithe	168
Tableau 15 Module de Young du Si(HIPE), du composite Si(HIPE)/Carbone et du monolithe de carbone Si(HIPE)-Templated Carbon.....	197
Tableau 16 Paramètres structuraux obtenus par diffraction des rayons X sur les Si(HIPE), le composite Si(HIPE)/Carbone et les monolithes de carbone Si(HIPE)-Templated Carbon	207
Tableau 17 Tableau récapitulant les résultats de BET et de NLDFT des Si(HIPE), du composite Si(HIPE)/Carbone et du Si(HIPE)-Templated Carbon.....	210
Tableau 18 Données obtenues par porosimétrie au mercure et par pycnométrie Hélium sur le Si(HIPE) et Si(HIPE)-Templated Carbon. NB : les données de porosimétrie au mercure des Si(HIPE) sont extraites des ref ^{2,15}	216
Tableau 19 Composition atomique de l'échantillon Si(HIPE)-Templated Carbon mesuré par XPS à différents temps de décapage, mesures réalisées par Christine Labrugère-Sarroste à Placamat.....	218
Tableau 20 Hybridation du carbone du monolithe de carbone Si(HIPE)-Templated Carbon pour les spectres XPS C1s.....	219