
Pierre Delhaes

Science et technique des carbones

de l'énergie aux matériaux

- *Hermes*

Lavoisier

Science et technique des carbones

*A tous ceux qui me sont chers.
Pour mes petits-enfants, qu'ils vivent sur une planète hospitalière.*

© 2012, Lavoisier, Paris

www.hermes-science.com
www.editions.lavoisier.fr

ISBN 978-2-7462-4504-4

Le Code de la propriété intellectuelle n'autorisant, aux termes de l'article L. 122-5, d'une part, que les "copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective" et, d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration, "toute représentation ou reproduction intégrale, ou partielle, faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause, est illicite" (article L. 122-4). Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait donc une contrefaçon sanctionnée par les articles L. 335-2 et suivants du Code de la propriété intellectuelle.

Tous les noms de sociétés ou de produits cités dans cet ouvrage sont utilisés à des fins d'identification et sont des marques de leurs détenteurs respectifs.

Science et technique des carbones

de l'énergie aux matériaux

Pierre Delhaes

hermes
Science
—publications—

Lavoisier

Table des matières

Introduction	11
Chapitre 1. De l'élément chimique aux solides	17
1.1. Le carbone sur terre	17
1.2. Une petite histoire de la chimie du carbone	21
1.2.1. Les premières découvertes : feu, chaleur et métaux	25
1.2.2. L'exploitation des ressources minières	27
1.2.3. Usages des charbons dispersés	29
1.3. Présentation des solides carbonés	30
1.3.1. Comparaison des évolutions naturelles et artificielles	31
1.3.2. Production et valorisation des produits carbonés	33
1.4. Conclusion et perspectives	34
1.5. Bibliographie	35
Chapitre 2. Le polymorphisme du carbone	37
2.1. L'atome de carbone et ses liaisons chimiques	38
2.1.1. Liaisons chimiques et phases solides	38
2.1.2. Les isotopes du carbone	40
2.2. Approche thermodynamique	41
2.2.1. Quelques rappels de thermodynamique phénoménologique	41
2.2.2. Le diagramme des états d'équilibre du carbone	42
2.3. Les nouvelles phases moléculaires	44
2.4. Les carbonés non cristallins	46
2.4.1. Principales méthodes d'obtention	47
2.4.2. Evolution et caractérisations structurales	49
2.4.2.1. Les étapes de carbonisation	49

2.4.2.2. Le processus de graphitisation	50
2.4.3. Carbones massifs homogènes	53
2.4.4. Carbones poreux et dispersés	56
2.5. Des solides aux matériaux	57
2.6. Bibliographie	58
Chapitre 3. Charbons naturels : source d'énergie et carbochimie	61
3.1. Sources d'énergie primaire.	62
3.1.1. Les différentes formes d'énergie	62
3.1.2. Combustion des charbons naturels	66
3.1.2.1. Les réactions d'oxydation avec l'oxygène moléculaire	67
3.1.2.2. Considérations sur les cinétiques d'oxydation.	69
3.1.3. Fabrication des ciments	70
3.1.4. Procédés de gazéification et de liquéfaction	71
3.1.4.1. Les techniques de gazéification	71
3.1.4.2. Les techniques de liquéfaction	72
3.2. La carbochimie.	72
3.2.1. Produits intermédiaires : goudrons et brais de houille	73
3.2.2. Matières premières solides : cokes et graphites artificiels	77
3.3. L'utilisation des ressources en charbon	78
3.3.1. Source d'énergie primaire	78
3.3.1.1. Avantages et inconvénients du charbon comme source primaire d'énergie	79
3.3.1.2. Les nouvelles techniques de transformation et de stockage énergétique	80
3.3.2. Avenir de la carbochimie et des matériaux carbonés	81
3.4. Bilan et points essentiels	81
3.5. Bibliographie	82
Chapitre 4. Rôle du carbone en métallurgie	85
4.1. Principe et évolution de la sidérurgie.	86
4.1.1. Les procédés de fabrication des fontes et aciers	89
4.1.2. Les carbones en sidérurgie	90
4.2. La fabrication de l'aluminium	91
4.2.1. La cuve d'électrolyse.	91
4.2.2. Les carbones pour l'industrie de l'aluminium	93
4.3. La production de silicium	93
4.3.1. L'obtention du silicium métallurgique.	93
4.3.2. Les électrodes de carbone	94

4.4. Les carbures métalliques	95
4.4.1. Synthèse de l'acétylène	95
4.4.2. Les carbures réfractaires	95
4.5. Conclusion et bilan	96
4.6. Bibliographie	97
Chapitre 5. Céramiques noires et blanches	99
5.1. Les graphites et carbones isotropes	100
5.1.1. Fabrication des graphites artificiels	100
5.1.2. Propriétés physiques globales	101
5.1.3. Les carbones vitreux	104
5.1.4. Les grands domaines d'applications	105
5.1.4.1. Utilisations en chimie	106
5.1.4.2. Dispositifs électriques et électroniques	106
5.1.4.3. Energie nucléaire	106
5.1.4.4. Caractéristiques thermomécaniques	107
5.2. Les pyrocarbones et pyrographites	108
5.2.1. Obtention des pyrocarbones (Pyc) par dépôt chimique en phase vapeur	108
5.2.2. Caractéristiques texturales et physiques	109
5.2.3. Pyrographites et analogues	112
5.3. Les couches de diamant	113
5.3.1. Procédés de dépôts en couches minces	113
5.3.2. Propriétés et domaines d'utilisation	115
5.4. Conclusion et bilan	116
5.5. Bibliographie	117
Chapitre 6. Carbones disperses et poreux	119
6.1. Les noirs de carbone	120
6.1.1. Mécanismes de formation et procédés industriels	120
6.1.2. Classement et caractéristiques	122
6.1.3. Autres particules carbonées	123
6.2. Mise en forme et champs d'application	124
6.2.1. Rappel sur les milieux hétérogènes	124
6.2.2. Les principaux domaines d'exploitation	127
6.2.2.1. Renfort mécanique dans les élastomères	127
6.2.2.2. Pigment noir dans les encres et peintures	128
6.2.2.3. Revêtements conducteurs de l'électricité	128
6.2.2.4. Support de catalyse hétérogène	129

6.2.2.5. Stockage électrochimique de l'énergie	129
6.3. Carbones poreux et adsorbants	130
6.3.1. Définitions générales	130
6.3.2. Les charbons actifs	134
6.3.3. Purification et transport en phase gazeuse	136
6.3.3.1. Piégeage des composés organiques volatils (COV).	136
6.3.3.2. Stockage de combustibles gazeux	137
6.3.3.3. Séparation de mélanges gazeux	137
6.3.4. Usages en phase liquide	137
6.3.4.1. Traitement des eaux usées	138
6.3.4.2. Fabrication de l'eau potable et industrie alimentaire	138
6.3.4.3. Adsorption de liquides organiques	138
6.3.4.4. Adsorption d'espèces métalliques	139
6.3.4.5. Support de catalyseurs	139
6.4. Conclusion et bilan	139
6.5. Bibliographie	140
Chapitre 7. Fibres et composites	143
7.1. Les filaments de carbone	144
7.1.1. Présentation historique des grandes familles	144
7.1.1.1. Les nanofilaments obtenus à partir d'une phase vapeur	144
7.1.1.2. Les fibres de carbone classiques	146
7.1.2. Caractéristiques texturales et propriétés physiques	148
7.2. Les matériaux composites	151
7.2.1. L'interface fibre-matrice	152
7.2.2. Les grandes classes de composites et nanocomposites	155
7.2.3. Fabrication des composites carbone-carbone	157
7.2.3.1. Procédé d'infiltration par voie gazeuse	157
7.2.3.2. Densification rapide par la technique de caléfaction	158
7.2.3.3. Imprégnation par voie liquide	158
7.2.3.4. Préparation par voie mixte	158
7.2.4. Applications des composites carbone-carbone	160
7.3. Conclusion et bilan	163
7.4. Bibliographie	164
Chapitre 8. Carbones moléculaires et nanocarbones	167
8.1. Synthèse et production	168
8.1.1. Synthèse et caractérisation des fullerènes	168
8.1.2. Formation et identification des nanotubes	169

8.1.3. Fabrication et stabilisation de rubans de graphène.	172
8.2. Propriétés de transport et nanoélectronique	174
8.2.1. Transport électronique dans les nanotubes monofeuillets et les rubans de graphène	176
8.2.2. Transistors moléculaires et circuits logiques	178
8.2.3. Phénomènes quantiques associés	180
8.3. Physico-chimie d'interface et capteurs.	180
8.3.1. Fonctionnalisation chimique des surfaces.	181
8.3.1.1. Les fullerènes	181
8.3.1.2. Les nanotubes	182
8.3.1.3. Le graphène	184
8.3.2. Capteurs, biocapteurs et actionneurs.	185
8.3.3. Commentaire sur la compatibilité biologique	186
8.4. Conclusion	187
8.5. Bibliographie.	188
Chapitre 9. Technique et innovation dans les carbones.	191
9.1. Evolution des matériaux carbonés	192
9.1.1. Les différentes générations de matériaux carbonés	192
9.1.2. Classement par finalité et domaines d'activité	194
9.1.3. Rôle dans les problèmes énergétiques	196
9.2. Aspects socio-économiques	199
9.2.1. A propos de bilans économiques	199
9.2.2. Transitions et cycles économiques	201
9.3. Epilogue.	203
9.4. Bibliographie.	204
Lexique chimique	207
Index	215

Introduction

Le rôle-clé de l'atome de carbone sur Terre, où il occupe une place singulière, a été décrit par P. Levi [1]. En effet, il peut former plusieurs types de liaisons chimiques avec d'autres atomes mais également s'auto-associer pour donner un squelette carboné, caractéristiques qui sont à la base de la chimie organique, de la biochimie et de la vie. Cette aptitude à se lier de différentes façons est également source d'une grande flexibilité et de richesse dans les solides formés uniquement de carbone tant naturel qu'artificiel. Les solides carbonés ont été utilisés par les hommes depuis la préhistoire, initialement comme source de chaleur puis pour différents usages : ils peuvent être considérés comme des marqueurs des différentes civilisations. C'est ce que nous allons montrer en nous appuyant sur l'histoire des sciences et des techniques et en rappelant d'abord quelques définitions générales.

La science, au sens actuel du terme, fait partie de la représentation d'un ensemble de connaissances qui souhaite répondre à la question : pourquoi ? La technique matérielle associée, elle tend à répondre à la question : comment faire ? Cette confrontation, appelée de façon équivalente découverte et invention en est la clé de voûte : une découverte scientifique est l'établissement raisonné à partir d'un phénomène expérimental ou d'un concept alors qu'une invention est l'action de créer une machine, un dispositif ingénieux ou un nouveau procédé de fabrication. La première va être une science cognitive et la seconde qualifiée de productiviste va comprendre des applications et des innovations lorsqu'il y a création de choses et d'activités nouvelles.

Un rappel historique des époques significatives permet de préciser ces évolutions incluant les définitions des termes utilisés par la suite en s'inspirant des travaux de J. Ellul sur la notion évolutive des techniques [2] :

– la préhistoire : l'activité technique est une caractéristique constante de l'humanité ; le développement d'outils simples est fondamental chez « l'homofaber ». La maîtrise du feu est sans aucun doute une étape-clé dans cette évolution ;

– l'Antiquité est la période où, avec l'invention de l'écriture, en Grèce une activité scientifique cohérente voit le jour présentant une première distinction entre les techniques et les sciences mathématiques et physiques, celles-ci étant associées à la naissance de la philosophie. Déjà de grandes civilisations, égyptiennes et chinoises entre autres, se développaient à partir d'applications techniques caractérisant leur évolution ;

– le Moyen Age tardif et la Renaissance : cette période voit le renouveau scientifique apporté par la civilisation arabe et une éclosion aux XV^e et XVI^e siècles en Europe dans les arts et les techniques. Un cas exemplaire est celui de L. De Vinci. A la suite d'observations approfondies des phénomènes naturels il a été un extraordinaire inventeur de machines. La transmission des connaissances, qui est amplifiée grâce à l'invention de l'imprimerie, devient alors un facteur décisif ;

– la première révolution industrielle fin XVIII^e et début XIX^e siècles est précédée par la naissance de l'expérimentation scientifique et de découvertes créant les bases des sciences physiques. Avec un développement industriel important, c'est le règne des machines et de leur combinaison pour réaliser des ensembles cohérents et complexes qualifiés alors de technologiques ;

– la période actuelle démarrée au cours du XX^e siècle voit une explosion de cette complémentarité entre découvertes scientifiques et inventions technologiques présentant une imbrication de plus en plus étroite. C'est la technoscience comme l'a analysé B. Bensaude-Vincent [3] où la société de la connaissance et son économie sont intimement mêlées et considérées comme le fondement essentiel de la société et le moteur de l'économie : le mot-clé est alors innovation.

Ce rapide aperçu des époques successives montre que l'histoire des sciences et des techniques est conditionnée par les moyens de transmission du savoir. L'écriture dans l'Antiquité puis l'invention de l'imprimerie à la Renaissance, enfin la révolution numérique de la fin du siècle dernier,

sont les périodes charnières. C'est l'apparition en Europe, à partir de la Renaissance, de protections industrielles et commerciales concomitantes avec celles de livres et articles scientifiques.

La transmission de l'information devient usuelle avec la reconnaissance d'une protection commerciale dès le XV^e siècle à Venise, également à Londres ou à Paris avec l'octroi de monopoles par des lettres patentes. Ce sont les ancêtres des brevets d'invention codifiés à partir du XVIII^e siècle en Europe puis aux Etats-Unis avec ensuite la création d'offices de dépôt de brevets. Les premiers journaux scientifiques, rendant compte de résultats de recherche fondamentale, apparaissent un peu plus tard. Cette presse scientifique apparaît en 1665 en Angleterre avec « The Philosophical transactions of the Royal Society » et en France avec « Le journal des savants ». A cette époque des cercles de savants se constituent avec la fondation de la « Royal society » en Angleterre et l'Académie des Sciences en France traduisant une reconnaissance sociologique de cette activité. Comme le montre l'encyclopédie, dictionnaire raisonné des sciences des arts et des métiers, éditée par D. Diderot et J. Le Rond D'Alembert (1751-1771) le développement global des techniques s'est effectué avec une influence croissante sur l'économie globale et l'évolution de la société. La multiplication exponentielle des publications scientifiques durant ces deux derniers siècles témoigne de l'accroissement des connaissances. Enfin, la notion juridique récente de propriété intellectuelle dans un cadre industriel et commercial en pleine évolution devient un élément majeur dans la société contemporaine.

Au travers du prisme de l'élément carbone, héritier de techniques archaïques et se développant constamment jusqu'à la création de matériaux ultramodernes, un cas d'école peut être analysé. L'explosion scientifique et technologique durant ces deux derniers siècles pose le problème de l'antériorité éventuelle de la découverte et son influence sur l'invention en y associant la question de sa pérennité. En effet, l'examen des prix Nobel récents en chimie et en physique le montre avec les découvertes de W.F. Libby en 1961 pour la datation isotopique du carbone 14, de R.F. Curl, R.E. Smalley et H.W. Kroto en 1996 pour la découverte des fullerènes, enfin A. Geim et K.S. Novolesov pour celle du graphène en 2010. Cet éclairage met en exergue l'existence de variétés inédites de carbone entraînant de nouvelles propriétés et des innovations qui posent le problème de la durée de vie d'une invention associée à une évolution technologique de plus en plus rapide.

Pour ce faire, nous avons choisi de reprendre les principaux domaines de la chimie et de la physique où le carbone joue un rôle central en suivant un ordre plus ou moins chronologique. Le premier chapitre concernera les charbons à l'état naturel, employés comme source d'énergie suivi de leur utilisation et transformation en produits industriels. Cette première étape sera située dans le cadre de l'histoire de l'alchimie puis placée dans l'établissement du *corpus* de la chimie moderne.

Le deuxième chapitre complétera cette introduction avec un bilan des connaissances actuelles concernant les différentes variétés de carbones : en effet, c'est l'élément qui présente la plus grande variété de formes solides identifiées, une demi-douzaine environ incluant le graphite, le diamant et les nouvelles formes moléculaires [4]. De fait, notre approche dans les chapitres suivants se fera à partir des connaissances scientifiques modernes. A ce propos, il faut noter que les publications primaires ne seront pas données mais que l'essentiel des références renverra à des ouvrages et articles de vulgarisation ou de revue comme points d'entrée bibliographique. Pour aider à la compréhension du texte les mots chimiques les plus couramment utilisés et basés sur les normes internationales (IUPAC), sont rassemblés dans un lexique. Les définitions essentielles du langage chimique sont admises dans leur sens courant avec les notions se trouvant dans les encyclopédies numériques comme Wikipedia ou *Encyclopedia Britannica* par exemple.

Les chapitres suivants seront développés en passant en revue l'emploi traditionnel des charbons naturels comme source d'énergie fossile et base de la carbochimie allant ensuite vers des matériaux de plus en plus sophistiqués. Un rappel sur le concept abstrait et protéiforme de l'énergie dans le cadre de la thermodynamique sera abordé à propos des charbons naturels. Ensuite, leur rôle essentiel en métallurgie avec le phénomène de carboréduction donnant naissance aux métaux et semi-conducteurs sera abordé puis complété au chapitre suivant. En examinant leur inertie thermochimique, ces matériaux présentent un caractère réfractaire de céramiques noires ou blanches.

Les aspects plus contemporains seront liés à la notion de solides à l'état divisé allant jusqu'aux nouvelles phases de nature plus moléculaire. Ce sont tout d'abord les noirs de carbone qui sont des matériaux traditionnels et les charbons actifs plus techniques liés essentiellement à la lutte contre la pollution. Les filaments, fibres et nanotubes, utilisés dans les matériaux

composites et dérivés, les nouvelles formes récemment découvertes et les nanotechnologies associées seront présentées dans les chapitres 7 et 8. Leur apport sur un plan économique comme source primaire d'énergie et dans divers types de matériaux touchant à des secteurs industriels variés sera finalement résumé dans le dernier chapitre.

Cette approche permettra de montrer comment les générations successives de solides carbonés comme matériaux de transformation puis dédiés à une utilisation structurale ou fonctionnelle se sont progressivement imposées et ont influé sur les évolutions économiques et sociétales. La description ethnologique de C. Lévi-Strauss [5] a proposé le jeu du hasard et l'aspect cumulatif d'inventions successives orientées dans un certain sens pour expliquer les mutations culturelles successives. Une réflexion technico-économique sera proposée dans ce sens. Ces transformations ont conduit à la révolution néolithique, puis à la révolution industrielle et actuellement la révolution numérique, étapes que nous avons rappelées dans ce panorama historique et dans lesquelles le matériau carbone joue un rôle essentiel.

Bibliographie

- [1] P. LEVI, *The periodic table*, Schocke, Books, New York, 1984.
- [2] J. ELLUL, *La technique ou l'enjeu du siècle*, Economica, Paris, 1980.
- [3] B. BENSUADE-VINCENT, *Le vertige de la technoscience. Façonner le monde atome par atome*, La Découverte, collection Science et Société, Paris, 2009.
- [4] P. DELHAES, *Solides et matériaux carbonés*, Hermès-Lavoisier, Paris, 2009.
- [5] C. LÉVI-STRAUSS, *Race et histoire*, Edition Unesco, 1952.

L'atome de carbone a un rôle clé. Il peut former plusieurs types de liaisons chimiques mais également s'auto-associer pour donner un squelette carboné, caractéristiques qui sont à la base de la chimie organique, de la biochimie et de la vie.

Science et technique des carbonés présente la progression des connaissances dans les solides carbonés à partir des découvertes et inventions successives depuis la préhistoire. Le rôle essentiel joué par l'exploitation des mines de charbon au moment de la première révolution industrielle comme source d'énergie primaire est un point crucial. L'importance du carbone s'est accrue par le développement de la carbochimie pour créer des matériaux artificiels. Leurs utilisations comme matériaux traditionnels de transformation en sidérurgie et comme céramiques particulières, puis technologiques (charbons actifs, fibres de carbone...), sont successivement décrites. La découverte récente des carbonés moléculaires, fleurons de la nanotechnologie, met en exergue l'avènement de la technoscience.

Finalement, leur impact économique et sociétal est analysé en exposant l'existence de grandes transitions énergétiques associées aux cycles macro-économiques.

L' auteur

Ancien directeur de recherche au CNRS au Centre de recherche Paul Pascal de Bordeaux et ex-président du Groupe Français d'Etudes du Carbone, Pierre Delhaes est spécialiste des propriétés physiques des matériaux carbonés et des composites carbone-carbone.

Hermes
Science
— publications —

www.hermes-science.com

978-2-7462-4504-4

